

UNIVERSITATEA POLITEHNICA BUCUREȘTI
Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie

Nr. Decizie Senat 124 din 19.07.2017

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Studii electrochimice și spectrale asupra unor pirolopirimidine

Spectral and electrochemical studies of several
pyrrolopyrimidines

Autor: Ing. Marian Laurențiu TATU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr.Ing. Teodor VISAN	de la	Universitatea Politehnica din București
Conducător de doctorat	Prof. Dr.Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr.Chim, Elena DIACU	de la	Universitatea Politehnica din București
Referent	Prof. Dr.Ing. Farm. Gabriela STANCIU	de la	Universitatea Ovidius din Constanta
Referent	Prof. Dr.Chim. Lucia MUTIHAC	de la	Universitatea din București

BUCUREȘTI

- 2017 -

CUPRINS

CUPRINS	3
LISTĂ DE SIMBOLURI ȘI ABREVIERI	6
MULȚUMIRI	7
INTRODUCERE	8
I. RAPORT DE LITERATURĂ	
CAPITOL 1. DERIVAȚI DE PIROLO[1,2-<i>c</i>]PIRIMIDINĂ	11
1.1. PROPRIETAȚI ALE PIROLO[1,2- <i>c</i>]PIRIMIDINELOR.....	11
1.2. SINTEZE DE PIROLO[1,2- <i>c</i>]PIRIMIDINE.....	14
CAPITOL 2. METODELE SPECTRALE UTILIZATE ÎN STUDIUL COMPUȘILOR ORGANICI	15
2.1. SPECTROMETRIE UV-VIS.....	15
2.2. SPECTROMETRIE DE FLUORESCENȚĂ.....	21
2.3. EFECTUL SOLVENTULUI ASUPRA SPECTRELOR DE ABSORBȚIE ȘI EMISIE.....	27
CAPITOL 3. METODELE ELECTROCHIMICE UTILIZATE ÎN STUDIUL COMPUȘILOR ORGANICI	29
3.1. VOLTAMETRIE CICLICĂ (CV).....	29
3.2. VOLTAMETRIE PULS DIFERENȚIALĂ (DPV).....	32
3.3. ELECTROD DISC ROTATOR (RDE).....	34
3.4. ELECTROLIZĂ LA POTENȚIAL CONTROLAT (EPC).....	37
II. REZULTATE ORIGINALE	
CAPITOL 4. PARTEA EXPERIMENTALĂ	38
4.1. REACTIVI.....	38
4.1.1. Reactivi utilizați pentru sinteze.....	38
4.1.2. Reactivi utilizați pentru studiile spectrale.....	38
4.1.3. Reactivi utilizați pentru studiile electrochimice.....	38
4.2. INSTALAȚII EXPERIMENTALE ȘI APARATURĂ.....	38
4.2.1. Instalații și aparatură pentru sintezele pirolopirimidinelor.....	38
4.2.2. Instalații și aparatură pentru studiile spectrale.....	39
4.2.3. Instalații și aparatură pentru studiile electrochimice.....	39
4.3. PROCEDURILE DE LUCRU PENTRU STUDIILE EFECTUATE.....	40
4.3.1. Procedura de lucru pentru sinteza pirolopirimidinelor.....	40
4.3.2. Procedura de lucru pentru studiile spectrale.....	41
4.3.3. Procedura de lucru pentru studiile electrochimice.....	41
CAPITOL 5. SINTEZE DE PIROLOPIRIMIDINE	42
5.1. SINTEZE DE DERIVAȚI DE 3-BIFENILPIROLO[1,2- <i>c</i>]PIRIMIDINĂ.....	42
5.2. SINTEZE DE DERIVAȚI DE 3-FENILPIROLO[1,2- <i>c</i>]PIRIMIDINĂ.....	46
CAPITOL 6. STUDII SPECTRALE ALE UNOR PIROLOPIRIMIDINE	49
6.1. STUDII SPECTRALE PENTRU 3-BIFENILPIROLO[1,2- <i>c</i>]PIRIMIDINE.....	49

6.1.1. Studiul absorbanței la derivați de 3-bifenilpirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină.....	49
6.1.2. Studiul fluorescenței la derivați de 3-bifenilpirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină.....	51
6.2. STUDII SPECTRALE PENTRU 3-FENILPIROLO[1,2- <i>c</i>]PIRIMIDINE.....	55
6.2.1. Studiul absorbanței la derivați de 3-fenilpirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină.....	55
6.2.2. Studiul fluorescenței la derivați de 3-fenilpirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină.....	56
6.2.3. Studii de solvatocromie.....	59
CAPITOL 7. STUDII ELECTROCHIMICE ALE UNOR PIROLOPIRIMIDINE.....	65
7.1. CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR PIROLOPIRIMIDINE.....	65
7.1.1. Caracterizare electrochimică pentru dietil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P311).....	65
7.1.2. Caracterizare electrochimică pentru dimetil 3-(2-metoxifenil)-7-benzoilpirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P319).....	70
7.1.3. Caracterizare electrochimică pentru dietil 3-(3-metoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P335).....	74
7.1.4. Caracterizare electrochimică pentru dimetil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(4-bromobenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P338).....	79
7.1.5. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-fluorobenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5-carboxilat (P376).....	83
7.1.6. Caracterizare electrochimică pentru dimetil 3-(3,4,5-trimetoxifenil)-7-benzoil pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P417).....	86
7.1.7. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5-carboxilat (P543).....	89
7.1.8. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2-naftoil)-pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5-carboxilat (P545).....	93
7.1.9. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5-carboxilat (P552).....	96
7.1.10. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(2-naftoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5-carboxilat (P557).....	100
7.1.11. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5-carboxilat (P563).....	104
7.1.12. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(3-metilfenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5-carboxilat (P565).....	107
7.1.13. Caracterizare electrochimică pentru dimetil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2- <i>c</i>]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P585).....	112
7.2. COMPARAȚII ÎNTRE COMPORTĂRILE ELECTROCHIMICE ALE PIROLOPIRIMIDINELOR.....	116
7.2.1. Comparații între compușii P545 și P552.....	122
7.2.2. Comparații între compușii P557 și P563.....	123
CAPITOL 8. OBȚINEREA DE ELECTROZI MODIFICAȚI CU PIROLOPIRIMIDINE.....	125
8.1. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P311.....	125
8.2. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P319.....	126
8.3. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P335.....	128
8.4. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P338.....	130
8.5. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P376.....	131

8.6. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P417	132
8.7. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P543	134
8.8. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P545	135
8.9. ELECTROZI MODIFICAȚI CU P552	137
8.10. ELECTROZI MODIFICAȚI CUP 557	139
8.11. ELECTROZI MODIFICAȚI CUP 563	141
8.12. ELECTROZI MODIFICAȚI CUP 565	143
8.13. ELECTROZI MODIFICAȚI CUP 585	144
8.14. COMPARAȚIE ÎNTRE ELECTROZII MODIFICAȚI CU POLIPIROLOPIRIMIDINE.....	145
8.14.1. Comparație între electrozii modificați cu P545 și cei modificați cu P552	145
8.14.2. Comparație între electrozii modificați cu P557 și cei modificați cu P563	146
CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE	147
C.1 CONCLUZII GENERALE.....	147
C.2 DISEMINAREA REZULTATELOR ORIGINALE.....	147
C.3 PERSPECTIVE DE CONTINUARE A STUDIILOR.....	148
ANEXE	150
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE ÎN PERIOADA STAGIULUI DOCTORAL.....	150
LISTA COMUNICĂRILOR ÎN PERIOADA STAGIULUI DOCTORAL.....	150
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....	151
LUCRĂRI PUBLICATE ÎN <i>EXTENSO</i>	169

MULȚUMIRI

Pe întreaga durată a stagiului de doctorat am avut onoarea de a fi îndrumat de persoane cu excepționale calități umane și pedagogice, căroara aș vrea să le adresez mulțumirile mele.

În primul rând aș dori să îi mulțumesc coordonatorului de doctorat, doamnei Prof. Dr. Ing Eleonora-Mihaela UNGUREANU, pentru toată susținerea și înțelegera pe care mi-a oferit-o pe tot parcursul acestor ani. Aș vrea să îi mai mulțumesc doamnei profesoare pentru tot profesionalismul cu care m-a îndrumat și m-a ajutat să ajung până în acest moment.

Aș vrea să mai aduc mulțumiri profesorilor din comisia de îndrumare Prof. Dr. Chim Ioana DEMETRESCU, Prof. emerit Teodor VIȘAN, și S.L. Dr. Ing. George Octavian BUICĂ pentru tot ajutorul și sprijinul pe care mi l-au oferit ori de câte ori am avut nevoie de el pe întreaga durată a elaborării tezei de doctorat.

Aș vrea să adresez sincere mulțumiri membrilor comisiei de doctorat: Prof. Dr. Ing. Teodor VISAN, Prof. Dr. Chim. Lucia MUTIHAC, Prof. Dr. Ing. Farm. Gabriela STANCIU, Prof. Dr. Chim, Elena DIACU pentru solitudinea cu care au analizat lucrarea mea.

Mulțumiri speciale aș vrea să aduc și colaburatorilor, Dr. Ing. Emilian GEORGESCU de la Oltchim Râmnicu Vâlcea și Dr. Ing. Marcel POPA de la Centrul de Chimie Organică “Constantin D. Nenițescu” al Academiei Române pentru colaborarea la sinteza și analizele RMN și FTIR ale noilor compuși, precum și domnului Conf. Dr. Ing. Cristian BOSCORNEA de la Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Universitatea Politehnica din București pentru ajutorul acordat la analizarea din punct de vedere luminescent al compușilor, precum și pentru tot sprijinul pe care mi l-a acordat la interpretarea datelor experimentale obținute.

Mulțumiri speciale aș vrea să aduc și tuturor colegilor din cadrul Laboratorului de *Procese electrochimice în solvenți organici* pentru tot sprijinul pe care aceștia mi l-au acordat pentru a îndeplini toate obiectivele pe care le-am avut de atins pe întreg parcursul al stagiului doctoral.

Aduc sincere mulțumiri pentru sprijinul financiar primit prin intermediul contractului de cercetare “*Senzori pentru metale bazați pe electrozi modificați cu azulene pentru controlul calității apei*”, contract nr. 236/2014, coordonat de doamna Prof. Dr. Ing Eleonora-Mihaela UNGUREANU.

În încheiere, dar nu în ultimul rând aș vrea să mulțumesc familiei mele care m-a susținut pe toată durata pregătirii și elaborării tezei de doctorat.

Autorul

INTRODUCERE

Teza de doctorat intitulată **STUDII ELECTROCHIMICE ȘI SPECTRALE ASUPRA UNOR PIROLOPIRIMIDINE (SPECTRAL AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF SEVERAL PYRROLOPYRIMIDINES)** se înscrie în preocupările colectivului de cercetare al Laboratorului de Procese Electrochimice în Solvenți Organici (PESO) din Universitatea POLITEHNICA din București (UPB), Facultatea Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie-Fizică și Electrochimie.

Teza a fost elaborată în cadrul Facultății de Chimie Aplicată și Știința Materialelor din UPB și conține contribuții originale [1-5] în domeniul caracterizării unor materiale avansate pe baza de derivați de pirolpirimidine. Teza se înscrie în preocupările colectivului PESO de a investiga noi derivați prin metode spectrale și electrochimice avansate și deschide noi direcții de cercetare în domeniul materialelor fluorescente. Preocupările colectivului de cercetare în care s-a elaborat teza sunt legate de cercetările întreprinse la Centrul de Cercetare OLTCHIM Râmnicu Vâlcea, în domeniul cărora colectivul condus de dl C. S. 1 Dr. Ing. Emilian Georgescu are o contribuție de pionierat, în care s-au realizat sintezele compușilor pirolpirimidinici. De asemenea, cercetarile desfășurate în cadrul acestei teze au beneficiat de sprijinul și colaborarea cu dl. C. S. Dr. Ing. Marcel-Mirel Popa de la Centrul de Chimie Organică al Academiei Române C. D. *Nenitescu*, împreună cu care s-au realizat cercetările în vederea caracterizării derivaților de pirolpirimidine sintetizați prin RMN și FTIR. În cadrul PESO au fost studiați din punct de vedere spectral și electrochimic până în prezent peste 50 de compuși pirolpirimidinici, cu care s-a constituit deja o bază de date legată de reactivitatea electrochimică a acestor compuși. În această teză, pe lângă aspectele originale legate de caracterizarea electrochimică a acestor compuși este abordat în premieră studiul unei proprietăți deosebit de importantă a acestor compuși și anume fluorescența. Studiul acestor compuși este important deoarece fluorescența heterociclicilor prezintă un interes deosebit datorită potențialelor aplicații, de la aplicații medicale [6-8] datorate proprietăților biologice precum: activitatea anti-microbiană, anti-tuberculoasă, anti-fungică, anti-cancer [9], la materiale de înaltă tehnologie, precum diodele emițătoare de lumină (OLED) [10-12]. Datorită proprietăților fluorescente remarcabile heterociclii care conțin azot – în special pirolloazinele [13-15] sau pirolodiazinele [16-20] - au fost utilizați pentru obținerea de senzori chimici fluorescenți [21-22], bioprobe [23], coloranți pentru celule solare (DSSCs) [24-26] sau coloranți pentru LASER [27].

Derivații de pirololo[1,2-*c*]pirimidină studiați (Tabelul 1) fac parte din sistemele heteroaromatice biciclice formate din două cicluri condensate [28], având un ciclu cu 5 atomi condensat cu un ciclu cu 6 atomi, cu un atom de azot pe joncțiune și încă un atom de azot grefat pe ciclul de 6 atomi. În literatură nu exista până în prezent date despre studii de fluorescență ale

acestor compuși, ceea ce justifică interesul de a investiga proprietățile luminescente ale acestora. De asemenea, investigarea proprietăților electrochimice a fost abordată pentru un număr mic de compuși din această clasă în studii electrochimice desfășurate în colectivul laboratorului PESO.

Tabel 1. Structura compușilor pirolo[1,2-*c*]pirimidinici investigați

Cod	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Lucrare publicată
4a	4-fenil	4-Cl-fenil	COMe	H	[1]
4b	4-fenil	3-NO ₂ -fenil	COMe	H	[1]
4c	4-fenil	4-F-fenil	CO ₂ Et	H	[1]
4d	4-fenil	4-Br-fenil	CO ₂ Et	H	[1]
4e	4-fenil	4-NO ₂ -fenil	CO ₂ Et	H	[1]
4f	4-fenil	3,4-diMeO-fenil	CO ₂ Et	H	[1]
4g	4-fenil	4-NO ₂ -fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	[1]
4h	4-fenil	4-bifenil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	[1]
4i	4-fenil	2-naftil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	[1]
4j	4-fenil	4-NO ₂ -fenil	COMe	H	[2]
P311	3,4-diMeO	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	[4]
P319	2-MeO	fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	[4]
P335	3-MeO	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	[4]
P338	2,4-diMeO	4-Br-fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	[4]
P376	3,4-diMeO	4-F-fenil	CO ₂ Et	H	[4]
P417	3,4,5-triMeO	fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	-
P543	3,4-diMeO	4-Me-fenil	CO ₂ Et	H	[4]
P545	3,4-diMeO	2-naftil	CO ₂ Et	H	[3]
P552	3,4-diMeO	2,4-diMeO-fenil	CO ₂ Et	H	[3, 4]
P557	2,4-diMeO	2-naftil	CO ₂ Et	H	[5]
P563	2,4-diMeO	4-Me-fenil	CO ₂ Et	H	[4, 5]
P565	3-Me	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	[4]
P585	3,4-diMeO	2,4-diMeO-fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	[4]

Prima direcție de cercetare este legată de sinteza și caracterizarea prin RMN și FTIR a unor compuși noi sintetizați ce aparțin clasei de pirolopirimidine. Tabelul 1 conține structura derivaților de pirolo[1,2-*c*]pirimidină studiați precum și referințele de literatură în care au fost publicate o parte din rezultatele originale obținute în cadrul tezei.

A doua direcție de cercetare abordată în teză este legată de caracterizarea spectrală a noilor compuși sintetizați aparținând clasei pirolopirimidinelor. S-au realizat studii de spectroscopie (absorbantă, fluorescență) în diferiți solvenți organici (cloroform, clorură de metilen, acetonitril (CH₃CN) și dimetil sulfo oxid (DMSO)).

A treia direcție de cercetare din teză este legată de caracterizarea electrochimică a noilor compuși sintetizați aparținând clasei pirolopirimidinelor. S-au realizat studii electrochimice prin metodele: voltametrie ciclică, voltametrie puls-diferențială, electrod disc rotitor și s-au obținut electrozii modificați cu pirolopirimidine prin baleiaj sau prin electroliză la potențial controlat în CH₃CN conținând perclorat de tetrabutilamoniu.

Prima parte a tezei intitulată **RAPORT DE LITERATURA** (capitolele 1-3) prezintă datele de literatură cu privire la stadiul actual al cunoașterii în domeniul: derivaților de pirol[1,2-c]pirimidină, metodelor spectrale utilizate în studiul compușilor organici, precum și o scurtă prezentare a principalelor metode electrochimice utilizate în studiul compușilor organici, folosite în cadrul acestei teze.

Capitolul 1 intitulat “Derivați de pirol[1,2-c]pirimidină” prezintă principalele proprietăți ale acestei clase de compuși precum și principalele metode de sinteză prezente în literatură, precum și date privitoare la electrochimia acestei clase de compuși.

Capitolul 2 intitulat “Metode spectrale utilizate în studiul compușilor organici” se referă la principiile de bază ale tehnicilor spectrale utilizate pentru determinarea proprietăților luminescente ale compușilor.

Capitolul 3 intitulat “Metode electrochimice utilizate în studiul compușilor organici” prezintă metodele electrochimice folosite: voltametrie ciclică (CV), voltametrie puls diferențială (DPV), electrod disc rotitor (RDE) și electroliză la potențial controlat (EPC).

Partea a doua a tezei intitulată **REZULTATE ORIGINALE** (capitolele 4-8) prezintă contribuțiile originale aduse de teză fiind împărțită în 5 capitole.

Capitolul 4 intitulat “Parte experimentală” aduce în atenție informații despre reactivii folosiți, instalații precum și despre modul de lucru.

Capitolul 5 intitulat “Sinteze de Pirolpirimidine” se referă la sinteza propriu-zisă a compușilor studiați, precum și la analizele RMN și FTIR efectuate pentru confirmarea structurilor chimice nou obținute.

Capitolul 6 intitulat “Studii spectrale ale unor pirolpirimidine” se referă la caracterizarea din punct de vedere luminescent al seriei de compuși investigați.

Capitolul 7 intitulat “Studii electrochimice ale unor pirolpirimidine” se referă la caracterizarea din punct de vedere electrochimic a unor pirolpirimidine.

Capitolul 8 intitulat “Obținerea de electrozi modificați cu pirolpirimidine” prezintă rezultatele experimentelor de obținere a electrozilor modificați cu pirolpirimidine prin ciclări succesive și prin electroliză la potențial controlat.

Teza se încheie cu un capitol de Bibliografie conținând 360 referințe bibliografice, cu lista lucrărilor publicate și a conferințelor în care s-au diseminat rezultatele cercetărilor efectuate în timpul stagiului de doctorat și cu anexarea lucrărilor publicate in extenso.

II. REZULTATE ORIGINALE

CAPITOL 4. PARTEA EXPERIMENTALĂ

4.1. REACTIVI

4.1.1. Reactivi utilizați pentru sinteze

Pentru obținerea derivaților de pirol[1,2-c]pirimidină s-au folosit 4-bifenilprimidină, 4-fenilpirimidine substituie, bromuri de fenacil substituie și alchine activate (3-butin-2-ona, propiolat de etil, acetilendicarboxilat de metil și acetilendicarboxilat de etil). Bromurile de fenacil substituie, 1,2-epoxibutan și solvenții folosiți în sinteze (chloroform, metanol și eter etilic) s-au obținut de la Sigma Aldrich. Derivații de 4-fenilpirimidină au fost furnizați de către colegii de la Centrul de Cercetari Olchim Ramnicu Valcea. 4-Bifenilpirimidina s-a obținut din 4-acetilbifenil și trisformilaminometan conform metodei raportate în literatură pentru sinteza 4-fenilpirimidinei [348]. Sinteza 4-bifenilpirimidinei este prezentată în cap. 4.3.1.

4.1.2. Reactivi utilizați pentru studiile spectrale

Pentru studiile spectrale ca solvenți s-au folosit acetonitril (CH_3CN), cloroform (CH_3Cl), diclorometan (CH_2Cl_2), dimetilsulfoxid (DMSO) și acid sulfuric (H_2SO_4) concentrat (de la Fluka).

Pentru determinarea randamentului cuantic s-a folosit ca standard sulfatul de chinină (Buchler), iar pentru stingerea de fluorescență ca stingător a fost utilizată 1,4 benzochinona (Sigma).

4.1.3. Reactivi utilizați pentru studiile electrochimice

Compușii pirolopirimidinici au fost sintetizați conform procedurii descrise în Capitolul 5. Determinările electrochimice s-au efectuat sub atmosferă de argon la temperatura de 20°C folosind ca solvent acetonitril și ca sare de fond perclorat de tetrabutilamoniu (TBAP) de puritate analitică de la Fluka. Electrocul de referință Ag/AgNO₃ 10 mM în 0.1M TBAP, CH₃CN s-a preparat din AgNO₃ (Riedel).

4.2. INSTALAȚII EXPERIMENTALE ȘI APARATURĂ

4.2.1. Instalații și aparatură pentru sintezele pirolopirimidinelor

Sinteza 4-bifenilpirimidinei s-a realizat într-un balon de 500 mL cu fund rotund, plasat într-un cuib de încălzire și echipat cu un refrigerent ascendent legat la o trompă de apă pentru realizarea unui vid slab, capilară și termometru.

Structurile compușilor obținuți au fost investigate prin RMN de carbon și RMN de hidrogen utilizând un instrument Varian Gemini 300 BB. Analiza elementară s-a realizat cu un aparat COSTECH Instruments EAS32. Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrometru Nicolet Impact 410, iar punctul de topire s-a determinat utilizând un microscop Boëtius.

4.2.2. Instalații și aparatură pentru studiile spectrale

Spectrele de absorbantă ale compușilor investigați au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru JASCO V550 la temperatura camerei. În aceleași condiții au fost înregistrate și spectrele de fluorescență, dar utilizând un spectrofluorimetru JASCO FP 6500, care face citirea la un unghi de 90°. Indicii de refracție ai soluțiilor care au fost supuse determinărilor de luminescență s-au măsurat cu refractometru Abbe de la CETI Belgium.

4.2.3. Instalații și aparatură pentru studiile electrochimice

Determinările electrochimice ale derivaților de pirol[1,2-*c*]pimidină s-au realizat cu un potențostat PGSTAT 12 AUTOLAB. Celula electrochimică utilizată a fost o celulă convențională cu trei electrozi: un electrod de lucru - disc de carbon vitros (diametrul 3 mm), un electrod de referință Ag/AgNO₃ 10 mM în 0.1M TBAP și un contra electrod - un fir de platină.

4.3. PROCEDURILE DE LUCRU PENTRU STUDIILE EFECTUATE

4.3.1. Procedura de lucru pentru sinteza pirolopirimidinelor

- *Mod de lucru pentru sinteza 4-bifenilpirimidinei*

Într-un balon de 500 mL echipat în modul prezentat în cap. 4.2.1 s-au introdus 120 mL (3 moli) formamidă și 28,5 mL (0,3 moli) dimetilsulfat. Amestecul s-a încălzit la 85-90 °C, sub vid și s-a menținut la această temperatură timp de două ore. S-a intrerupt vidul, s-a îndepărtat capilara și s-au adăugat în balon 28 g (0,15 moli) 4-acetilbifenil și 0,7 g acid *p*-toluensulfonic. Amestecul de reacție s-a încălzit încet la 155-160 °C și s-a menținut opt ore la această temperatură. Amestecul s-a răcit, s-au adăugat 100 mL soluție de NaOH 1N și s-a extras cu 3 x 250 mL chloroform. Extractele cloroformice combinate s-au uscat pe Na₂SO₄ anh., s-a eliminat sub vid solventul și apoi s-a distilat produsul sub vid (3-5 mm Hg, 180-190 °C). S-au obținut 23,6 g (68 %) solid alb-gălbui cu pt = 193-196 °C.

4.3.2. Procedura de lucru pentru studiile spectrale

Pentru studiile de luminescență s-au preparat soluții stoc (în amestec acetonitril:cloroform 1:1) de concentrație cunoscută. Prin diluții succesive s-au obținut concentrațiile utilizate. Din spectrele de absorbantă s-au identificat lungimile de undă de absorbție maxime, care ulterior s-au folosit în studiile de fluorescență. Curbele de emisie au fost înregistrate la lungimea de undă

corespunzătoare lungimilor maxime de absorbție. Calculul randamentului cuantic s-a făcut față de un standard, liber ales, al cărui randament cuantic este cunoscut. - o soluție de sulfat de chinină 10^{-6} mol/L în 0,5 M H_2SO_4 . Stingerea de fluorescență s-a făcut în prezența stingătorului 1,4-benzochinona care s-a adăugat treptat dintr-o soluție stoc la soluția de compus a cărui fluorescență a fost testată (10^{-6} M), înregistrându-se spectrul de emisie după fiecare adaos. Prelucrările spectrelor de fluorescență în vederea calculului parametrilor de fluorescență sunt descrise în detaliu în continuare în Capitolul 6 al tezei.

4.3.3. Procedura de lucru pentru studiile electrochimice

Experimentele electrochimice folosite în caracterizarea noilor compuși au fost: voltametria ciclică (CV) cu viteza de baleiaj 0,1 V/s, sau la viteze diferite de baleiaj (0,2; 0,3; 0,5; 1 V/s) în cazul studiului influenței acestui parametru, voltametria puls diferențială (DPV) cu viteza de baleiaj de 0,01 V/s, voltametrie pe electrod disc rotitor (RDE) cu viteza de baleiaj de 0,01 V/s la viteze de rotație a electrodului de 500 – 2000 rpm.

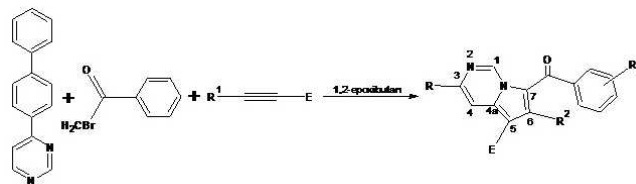
În cazul studiilor electrochimice au fost preparate soluții ale derivaților studiați (0,75 mM), prin dizolvarea acestora în electrolitul suport. După înregistrarea curbelor CV, DPV și RDE, prin diluție, s-a obținut următoarea concentrație (0,5 mM) pentru care s-au efectuat studiul influenței vitezei de baleiaj, influenței domeniului de baleiaj și pentru care s-au obținut electrozi modificați (prin ciclări succesive la diferite potențiale și prin EPC). Electrocul de lucru s-a curățat prin șlefuire pe pâslă cu pastă diamantată (0,25 μ m) înaintea fiecărei înregistrări.

CAPITOLUL 5

SINTEZE DE PIROLOPIRIMIDINE

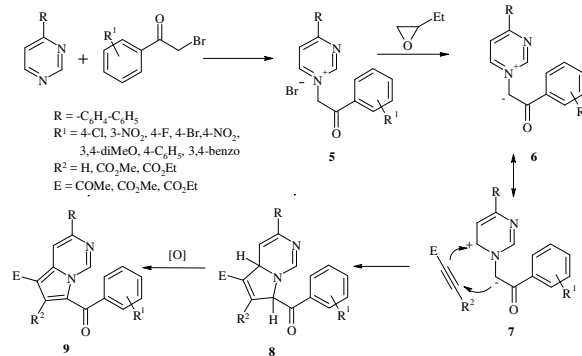
5.1. SINTEZA DERIVAȚILOR DE 3-BIFENILPIROLO[1,2-c]PIRIMIDINĂ

Au fost sintetizați noi derivați de 3-bifenilpirolo[1,2-c]pirimidină (Tabelul 5.1) în conformitate cu metodele raportate în literatură [59-60]. Metoda aleasă pentru sinteză a fost “*one-pot tree components*” care are ca scop obținerea într-o singură etapă, în același balon, a unor noi compuși complecși pornind de la materii prime simple, acestea regăsindu-se ca elemente constituente în structura noilor compuși [59-60]. Această metodă presupune reacția de cicloadiție 1,3 dipolară dintre 4-bifenilpirimidină și o alchină deficitară de electroni în 1,2-epoxibutan, la reflux. Avantajul acestei reacții (Schema 5,1) îl reprezintă formarea directă a 3-bifenilpirolo[1,2-c]pirimidinei, fără a se forma produși de inactivare și cu randamente bune [1, 2, 59, 60, 349].



Schema 5.1. Sinteza derivaților de 3-bifenilpirolo[1,2-c]pirimidină (R = bifenil)

În schema 5.2 este prezentat mecanismul reacției de obținere a noilor compuși. Acesta presupune formarea unui alcoxid foarte reactiv datorită atacului ionului bromură al bromurii de pirimidiniu (5) asupra inelului 1,2-epoxibutanului. Alcoxidul extrage un proton din bromura de pirimidiniu (5) conducând la pirimidinium-N-ilida (6) care mai departe reacționează ca un 1,3 dipol mesomeric. În ultima etapă are loc o reacție de cicloadiție 1,3 dipolară între pirimidinium-N-ilida 6 și alchina activată care conduce la formarea cicloaductului (8), care prin oxidare în condițiile de reacție conduce la obținerea compusului aromatic final [1, 2, 350, 351].



Schema 5.2. Mecanismul de obținere al derivaților de 3-bifenilpirolo[1,2-*c*]pirimidină
Tabelul 5.1. Structurile, punctele de topire și randamentul de sinteză pentru noi pirolo[1,2-*c*]pirimidină

Compus	R ¹	R ²	E	Mp (°C)	Yield (%)
4a	4-Cl	H	COMe	234-235	53
4b	3-NO ₂	H	COMe	286-288	49
4c	4-F	H	CO ₂ Et	222-224	58
4d	4-Br	H	CO ₂ Et	234-235	53
4e	4-NO ₂	H	CO ₂ Et	267-269	47
4f	3,4-diMeO	H	CO ₂ Et	216-218	55
4g	4-NO ₂	CO ₂ Me	CO ₂ Me	286-288	62
4h	4-C ₆ H ₅	CO ₂ Et	CO ₂ Et	216-218	51
4i	3,4-benzo	CO ₂ Et	CO ₂ Et	215-217	44
4j	4-NO ₂	H	COMe	295-297	65

Structura compușilor nou obținuți a fost stabilită prin spectroscopie FTIR, RMN și analiză elementală. Toate datele experimentale sunt în concordanță cu structurile propuse

3-(4-Bifenil)-5-acetil-7-(4-clorobenzoil)pirolo[1,2-*c*]pirimidină (4a). Cristale galbene. FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3096, 1667, 1610, 1513, 1467, 1328, 1219, 1194; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, δ): 2.56 (s, 3H, CH₃); 7.38-7.41 (m, 2H, 2H-Ph); 7.46-7.51 (m, 1H, 1H-Ph); 7.70 (s, 1H, H-6); 7.67-7.69 (m, 2H, 2H-Ph); 7.55, 7.82 (2d, *J* = 8.4 Hz, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''); 7.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.93 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-4); 10.62 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-1). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, δ): 28.1 (Me); 109.3 (C-4); 115.4 (C-5); 127.7, 127.9, 128.9, 129.5, 130.3, (C-2'', C-3'', C-5'', C-6'', 5C-Ph); 121.9, 135.2, 137.4, 138.6, 140.2, 140.8, 143.1, 151.2 (C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', C-1'', C-4'' Cq-Ph); 127.1, 127.5 (C-2', C-3', C-4', C-6'); 129.0 (C-6); 140.7(C-1); 183.9 (COAr), 193.01 (COMe); Anal. calcd. C₂₈H₁₉ClN₂O₂ (450.91): C 74.58; H 4.25; N 6.21. Found: C 74.64, H 4.29, N 6.17.

3-(4-Bifenil)-5-acetil-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-*c*]pirimidină (4b). Cristale galben-muștar. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3085, 1664, 1617, 1600, 1530, 1515, 1481, 1416, 1350, 1329, 1219, 1196, 1110, 1006. ¹H-NMR (CDCl₃+TFA, 300 MHz, δ): 2.76 (s, 3H, CH₃); 7.44-7.54 (m, 4H, H-5'', 3H-Ph); 7.66-7.70 (m, 2H, 2H-Ph); 7.89 (s, 1H, H-6); 7.86-7.90 (m, 2H, H-3', H-5'); 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.23-8.25 (m, 1H, H-4''); 8.57-8.60 (m, 1H, H-6''); 8.72 (t, *J* = 1.9 Hz, 1H, H-2''); 8.06 (d, *J* = 8.4, 2H, H-2', H-6'); 9.01 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-4); 11.25 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-1). ¹³C-NMR (CDCl₃+TFA, 75 MHz, δ): 27.5 (Me); 112.0 (C-4); 116.4 (C-5); 123.9

(C-2'') 127.3, 127.8, 128.1, 128.5, 128.6, 129.1, 132.7, 134.7 (C-2', C-3', C-5', C-6', C-4'', C-5'', C-6'', 5C-Ph); 123.3, 138.6, 139.3, 141.0, 143.5, 145.5, 148.4 (C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', C-1'', C-3'', Cq-Ph); 130.7 (C-6); 141.0 (C-1); 184.9 (COAr), 197.3 (COMe); Anal. calcd. C₂₈H₁₉N₃O₄ (461.47): C 72.88; H 4.15; N 9.10. Found: C 72.93, H 4.18, N 9.03.

Etil 3-(4-Bifenil)-7-(4-fluorobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (4c) Cristale galbene. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3068, 2976, 1700, 1616, 1523, 1470, 1416, 1330, 1230, 1199, 1154, 1085, 1052. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ): 1.45 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃); 4.43 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂); 7.21 (t, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-3'', H-5''); 7.35-7.49 (m, 3H, 3H-Ph); 7.63-7.70 (m, 2H, 2H-Ph); 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-3', H-5'); 7.75 (s, 1H, H-6); 7.86-7.88 (m, 2H, H-2'', H-6''); 8.21 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.62 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-4); 10.54 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-1); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, δ): 14.7 (Me); 60.8 (CH₂); 107.2 (C-5); 108.5 (C-4); 115.9 (*J* = 21.8 Hz, C-3'', C-5''); 122.2, 135.3, 135.5, 140.3, 140.9, 142.9, 149.6 (C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', C-1'', Cq-Ph); 127.2, 129.0 (C-2', C-3', C-5', C-6'); 129.8 (C-6); 127.4, 127.7, 128.0 (5C-Ph); 131.5 (*J* = 8.9 Hz, C-2'', C-6''); 140.8 (C-1); 165.2 (*J* = 263.4 Hz, C-4''); 163.7 (CO); 183.8 (COAr); Anal. calcd. C₂₉H₂₁FN₂O₃ (464.50): C 74.99; H 4.56; N 6.03. Found: C 75.05, H 4.52, N 5.99.

Etil 3-(4-Bifenil)-7-(4-bromobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (4d). Cristale galbene. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3108, 3054, 2985, 1698, 1620, 1600, 1521, 1472, 1430, 1351, 1327, 1300, 1253, 1202, 1087, 1048; ¹H-NMR (CDCl₃+TFA, 300 MHz, δ): 1.49 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃); 4.50 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂); 7.41-7.53 (m, 3H, 3H-Ph); 7.66-7.69 (m, 2H, 2H-Ph); 7.73-7.74 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''); 7.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.04 (s, 1H, H-6); 8.69 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-4); 11.08 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-1); Anal. calcd. C₂₉H₂₁BrN₂O₃ (525.39): C 66.29; H 4.03; N 5.33. Found: C 66.36, H 4.10, N 5.28.

Etil 3-(4-Bifenil)-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (4e). Cristale portocalii. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2983, 1701, 1617, 1591, 1523, 1471, 1415, 1347, 1327, 1254, 1203, 1089, 1053. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ): 1.45 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃); 4.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂); 7.40-7.52 (m, 3H, 3H-Ph); 7.67-7.70 (m, 2H, 2H-Ph); 7.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-3', H-5''); 7.78 (s, 1H, H-6); 8.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-3'', H-5''); 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.41 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H-2'', H-6''); 8.71 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-4); 10.64 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-1); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, δ): 27.7 (Me); 60.6 (CH₂); 107.7 (C-5); 108.4 (C-4); 123.8, (C-3'', C-5''); 121.5, 135.0, 140.0, 141.4, 143.0, 144.2, 149.6, 150.3 (C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', C-1'', C-4'', Cq-Ph); 130.2 (C-6); 127.0, 127.3, 127.6, 127.8, 128.9, 129.7 (C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-6'', 5C-Ph); 140.6 (C-1); 163.2 (CO); 184.9 (COAr); Anal. calcd. C₂₉H₂₁N₃O₅ (491.49): C 70.87; H 4.31; N 8.55. Found: C 70.82, H 4.28, N 8.61.

Etil 3-(4-Bifenil)-7-(3,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (4f). Cristale galbene. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2935, 2839, 1706, 1619, 1602, 1516, 1475, 1416, 1328, 1266, 1198, 1172, 1140, 1091, 1050, 1024. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ): 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃); 3.90 (s, 3H, OMe); 3.91 (s, 3H, OMe); 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂); 6.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, H-5''); 7.30-7.48 (m, 5H, H-2'', H-6'', 3H-Ph); 7.58-7.60 (m, 2H, 2H-Ph); 7.68 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-3', H-5''); 7.78 (s, 1H, H-6); 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, H-2', H-6'); 8.57 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-4); 10.46 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, H-1); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, δ): 14.6 (Me); 56.1 (2OMe); 60.5 (CH₂); 106.8 (C-5); 108.4 (C-4); 110.2, 111.6, 123.6 (C-2'', C-5'', C-6''); 122.4, 131.6, 135.5, 140.3, 140.6, 142.7, 149.2 (C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', C-1'', Cq-Ph); 127.2, 127.3 (C-2', C-3', C-5', C-6'); 129.3 (C-6); 127.1, 127.6, 128.9 (5C-Ph); 140.8 (C-1); 149.3, 152.8 (C-3'', C-4''); 163.7 (CO); 184.0 (COAr); Anal. calcd. C₃₁H₂₆N₂O₅ (506.55): C 73.50; H 5.17; N 5.53. Found: C 73.61, H 5.22, N 5.49.

Dimetil 3-(4-Bifenil)-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (4g). Cristale portocalii. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3072, 2957, 1739, 1697, 1619, 1601, 1529, 1508, 1497, 1445, 1387, 1350, 1337, 1251, 1205, 1176, 1106. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 +TFA, 300 MHz, δ): 3.47 (s, 3H, CH_3); 4.03 (s, 3H, CH_3); 7.43-7.54 (m, 3H, 3H-Ph); 7.55-7.66 (m, 2H, 2H-Ph); 7.84-8.02 (m, 6H, H-2', H-3', H-5', H-6', H-2'', H-6''); 8.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-3'', H-5''); 8.69 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-4); 10.96 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 +TFA, 75 MHz, δ): 53.4, 53.9 (2 CH_3); 107.0 (C-5); 111.4 (C-4); 121.0, 131.2, 135.3, 139.4, 142.6, 143.6, 145.1, 148.0, 150.4 (C-6, C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', C-1'', C-4'', Cq-Ph); 127.3, 128.0, 128.5, 128.6, 129.2 (C-2', C-3', C-5', C-6', 5C-Ph); 123.9, 129.9 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''); 139.4 (C-1); 163.3, 165.0 (2CO); 185.0 (COAr); Anal. calcd. $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7$ (535.50): C 67.29; H 3.95; N 7.85. Found: C 67.35, H 3.99, N 7.81.

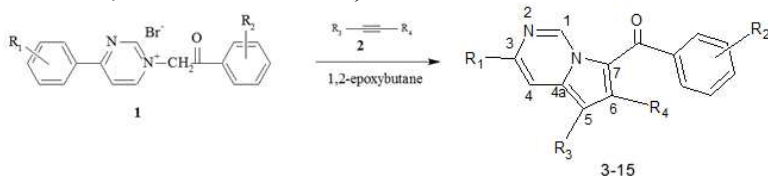
Dietil 3-(4-Bifenil)-7-(4fenilbenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (4h). cristale galbene. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2972, 1734, 1700, 1611, 1605, 1490, 1431, 1395, 1371, 1333, 1243, 1196, 1103. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 1.04 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); 1.38 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); 3.74 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2); 4.38 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, 2 CH_2); 7.38-7.51 (m, 6H, 6H-Ph); 7.62-7.84 (m, 10H, H-2', H-6', H-2'', H-3'', H-5'', H-6'' 4H-Ph); 8.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-3', H-5'); 8.67 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-4); 10.29 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 13.6, 14.3 (2Me); 60.8, 62.0 (2 CH_2); 104.9 (C-5); 108.5 (C-4); 120.4, 132.8, 135.2, 137.6, 139.6, 139.8, 140.9, 143.0, 145.3, 149.6 (C-6, C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', C-1'', C-4'', 2Cq-Ph); 127.3, 127.4, 129.1, 129.5 (C-2', C-3', C-5', C-6', C-2'', C-3'', C-5'', C-6''); 126.9, 127.1, 127.7, 127.9, 128.3, 128.9 (10C-Ph); 140.4 (C-1); 162.7, 164.2 (2CO); 186.0 (COAr); Anal. calcd. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$ (594.65): C 76.75; H 5.08; N 4.71. Found: C 76.80, H 5.11, N 4.66.

Dietil 3-(4-Bifenil)-7-(2-naftil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (4i). Cristale galbene. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2979, 1739, 1697, 1619, 1508, 1489, 1431, 1383, 1334, 1245, 1200, 1183, 1128, 1093. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, δ): 0.9 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); 1.39 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3); 3.40 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2); 4.41 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2); 7.38-7.56 (m, 3H, 3H-Ph); 7.57-7.77 (m, 7H, H-2', H-6', 2H-Ph, 4H-Naphthoyl); 7.90-7.98 (m, 2H, 2H-Naphthoyl); 8.26 (br s, 1H, 1H-Naphthoyl); 8.27 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, H-3', H-5'); 8.72 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-4); 10.35 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-1); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, δ): 13.1, 14.1 (2Me); 60.6, 60.7 (2 CH_2); 104.8 (C-1); 108.3 (C-8); 120.4, 130.3, 131.7, 132.8, 135.0, 135.8, 139.5, 140.1, 142.2, 149.2 (C-6, C-7, C-4a, C-3, C-1', C-4', 1Cq-Ph, 3Cq-Naphthoyl); 127.2, 129.1 (C-2', C-3', C-5', C-6'); 124.4, 126.8, 126.9, 127.4, 127.5, 127.7, 128.2, 128.4, 128.7, 130.3 (5C-Ph, 7C-Naphthoyl); 140.2 (C-1); 162.5, 164.0 (2CO); 186.0 (COAr); Anal. calcd. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$ (568.62): C 76.04; H 4.96; N 4.93. Found: C 75.99, H 4.92, N 4.89.

3-(4-Bifenil)-5-acetil-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină (4j). Cristale portocalii. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3094, 3066, 1654, 1623, 1599, 1515, 1485, 1472, 1419, 1346, 1332, 1222, 1194, 1090. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 +TFA, 300 MHz, δ): 2.76 (s, 3H, CH_3); 7.45-7.54 (m, 3H, 3H-Ph); 7.67-7.70 (m, 2H, 2H-Ph); 7.87-8.09 (m, 7H, H-2, H-2', H-3', H-5', H-6', H-2'', H-6''); 8.47 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H-3'', H-5''); 9.04 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, H-8); 11.32 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, H-5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 +TFA, 75 MHz, δ): 27.7 (Me); 112.5 (C-8); 116.7 (C-1); 124.6, 127.3, 128.1, 128.7, 128.8, 130.1, 133.6 (C-2'', C-4'', C-5'', C-6'', C-2', C-3', C-5', C-6', 5C-Ph); 123.8, 133.6, 139.3, 142.3, 143.9, 145.9, 150.5, 153.2 (C-3, C-8a, C-7, C-1', C-4', C-1'', C-4'', Cq-Ph); 130.5 (C-2); 140.7 (C-5); 184.6 (COAr), 197.9 (COMe); Anal. calcd. $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (461.47): C 72.88; H 4.15; N 9.10. Found: C 72.83, H 4.20, N 9.13.

5.2. SINTEZE DE DERIVAȚI DE 3-FENILPIROLO[1,2-c]PIRIMIDINĂ

Pirololo[1,2-*c*]pirimidinele 3-15 (Tabelul 5.2) au fost sintetizate prin reacția de cicloadiție 1,3-dipolară a bromurii de pirimidiniu cu un alchine dipolarofil în 1,2-epoxibutan, utilizat ca acid acceptor și solvent de reacție (Schema 5.3), așa cum s-a descris mai înainte [1, 2, 350, 351].



Schema 5.3. Sinteza derivaților de 3-fenilpirolo[1,2-*c*]pirimidină

Tabelul 5.2. Structurile derivaților de 3-fenilpirolo[1,2-*c*]pirimidină

Compus	Cod	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	m.p. (°C)
3	P319	2-MeO	fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	180-182
4	P335	3-MeO	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	209-211
5	P338	2,4-diMeO	4-Br-fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	197-199
6	P563	2,4-diMeO	4-Me-fenil	CO ₂ Et	H	106-108
7	P376	3,4-diMeO	4-F	CO ₂ Et	H	223-225
8	P543	3,4-diMeO	4-Me-fenil	CO ₂ Et	H	221-223
9	P311	3,4-diMeO	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	166-168
10	P552	3,4-diMeO	2,4-diMeO-fenil	CO ₂ Et	H	237-239
11	P585	3,4-diMeO	2,4-diMeO-fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	163-164 ^[60]
12	P565	3-Me	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	195-199 ^[60]
13	P417	3,4,5-triMeO	fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	193-195 ^[60]
14	P545	3,4-diMeO	2-naftil	CO ₂ Et	H	238-241
15	P557	2,4-diMeO	2-naftil	CO ₂ Et	H	230-231

Dimetil 3-(2-metoxifenil)-7-benzoil-pirololo[1,2-*c*]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P319): cristale galbene; 0.43 g (39%). IR (cm⁻¹): 2945, 1746, 1697, 1626, 1518, 1490, 1448, 1382, 1344, 1303, 1265, 1202, 1167, 1108. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.34, 3.91, 3.99 (3s, 6H, 3MeO); 7.06 (dd, 1H, *J* = 8.3, 1.1 Hz, H-3'); 7.13 (td, 1H, *J* = 7.8, 1.1 Hz, H-5'); 7.41-7.61 (2m, 4H, H-4', H-3'', H-4'', H-5''); 7.71-7.74 (m, 2H, H-2'', H-6''); 8.18 (dd, 1H, *J* = 7.8, 1.8 Hz, H-6'); 8.95 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-4); 10.30 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-1). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 51.7, 52.3, 55.6 (3MeO); 104.7 (C-5); 111.5 (C-3'); 113.5 (C-4); 120.2 (C-7); 121.1, 130.9, 131.0 (C-4', C-5', C-6'); 128.1, 128.6, 132.1 (C-2'', C-3'', C-4'', C-5'', C-6''); 125.5, 132.8, 138.9, 139.0 (C-4a, C-6, C-1', C-1''); 139.7 (C-1); 147.9 (C-3); 157.9 (C-2'); 162.9, 164.5 (2COO); 186.3 (COAr). Anal. Calcd. for C₂₅H₂₀N₂O₆ (444.44): C 67.56, H 4.54, N 6.30. Found C 67.63, H 4.61, N 6.22.

Dietil 3-(3-metoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirololo[1,2-*c*]pirimidină-5,6-carboxilat (P335): cristale galbene; 0.66 g (51%). IR (cm⁻¹): 2986, 1732, 1707, 1619, 1530, 1493, 1439, 1340, 1224, 1197, 1118. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 1.09, 1.38 (2t, 6H, *J* = 7.1 Hz, 2CH₃); 3.92 (s, 3H, MeO); 3.75, 4.40 (2q, 4H, *J* = 7.1 Hz, 2CH₂); 7.02-7.06 (m, 1H, H-4'); 7.44 (t, 1H, *J* = 7.8 Hz, H-5'); 7.66-7.76 (m, 3H, H-2', H-6', H-5''); 8.04-8.07 (m, 1H, H-6''); 8.42-8.46 (m, 1H, H-4''); 8.57 (t, 1H, *J* = 1.8 Hz, H-2''); 8.65 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-4); 10.37 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-

1). Anal. Calcd. for $C_{27}H_{23}N_3O_8$ (517.49): C 62.66, H 4.48, N 8.12. Found C 62.74, H 4.52, N 8.03.

Dimetil **3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(4-bromobenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5,6-dicarboxilat (P338)**: cristale galbene; 0.57 g (41%). IR (cm^{-1}): 2945, 1739, 1704, 1605, 1502, 1446, 1386, 1292, 1261, 1201, 1177, 1106. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.41, 3.89, 3.91, 3.98 (2s, 6H, 2MeO); 6.58 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, H-3'); 6.66 (dd, 1H, $J = 8.2, 2.5$ Hz, H-5'); 7.57 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, H-2'', H-6''); 7.62 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, H-3'', H-5''); 8.24 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, H-6'); 8.93 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-4); 10.25 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-1). Anal. Calcd. for $C_{26}H_{21}BrN_2O_7$ (553.36): C 56.43, H 3.82, N 5.06. Found C 56.38, H 3.76, N 5.11.

Etil **3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (P563)**: cristale galbene; 0.53 g (48 %). IR (cm^{-1}): 2985, 1686, 1612, 1572, 1523, 1472, 1408, 1349, 1327, 1299, 1257, 1206, 1087. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.44 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, CH_3); 2.46 (s, 3H, CH_3); 3.87, 3.97 (2s, 6H, 2MeO); 4.40 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz, CH_2); 6.57 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, H-3'); 6.64 (dd, 1H, $J = 8.2, 2.5$ Hz, H-5'); 7.33 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz, H-2'', H-6''); 7.76 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz, H-3'', H-5''); 7.83 (s, 1H, H-6); 8.22 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, H-6'); 8.90 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-4); 10.52 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-1). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.7 (CH_3); 21.7 (CH_3); 55.6, 55.7 (2MeO); 60.4 (CH_2); 99.0 (C-3'); 105.3 (C-5'); 106.6 (C-5); 112.2 (C-4); 118.8 (C-1'); 122.2 (C-7); 129.5 (C-6, C-3'', C-5''); 130.1 (C-2'', C-6''); 132.3 (C-6'); 140.3 (C-1); 136.6, 140.6, 142.6, (C-4a, C-1'', C-4''); 147.5 (C-3); 159.4, 162.2 (C-2', C-4'); 163.9 (COO); 185.0 (COAr). Anal. Calcd. for $C_{26}H_{24}N_2O_5$ (444.48): C 70.26, H 5.44, N 6.30. Found C 70.37, H 5.53, N 6.22.

Etil **3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-fluorobenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (P376)**: cristale galbene; 0.56 g (50 %). IR (cm^{-1}): 2949, 1697, 1618, 1597, 1505, 1476, 1411, 1330, 1270, 1229, 1197, 1151, 1084. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.43 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, Me); 3.95, 4.01 (2s, 6H, 2MeO); 4.41 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz, CH_2); 6.96 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, H-5'); 7.21 (t, 2H, $J = 8.5$ Hz, H-3'', H-5''); 7.70 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, H-2'); 7.73-7.76 (m, 3H, H-6', H-6); 7.85-7.90 (m, 2H, H-2'', H-6''); 8.50 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-4); 10.49 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-1); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.6 (Me); 56.1 (2MeO); 60.6 (CH_2); 106.7 (C-5); 107.4 (C-4); 109.8 (C-2'); 111.3 (C-5'); 115.7 ($J = 22.0$ Hz, C-3'', C-5''); 119.9 (C-6'); 122.0 (C-7); 129.4 (C-1'); 129.9 (C-6); 131.5 ($J = 8.1$ Hz, C-2'', C-6''); 140.7 (C-1); 135.3, 141.2, 149.4, 149.8, 151.1 (C-3, C-4a, C-3', C-4', C-1''); 165.1 ($J = 251.9$ Hz, C-4''); 163.7 (CO₂Et); 183.7 (COAr). Anal. Calcd. for $C_{25}H_{21}FN_2O_5$ (448.44): C 66.96, H 4.72, N 6.25. Found C 66.89, H 4.67, N 6.31.

Dietyl **3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5,6-dicarboxilat (P311)**: cristale galbene; 0.57 g (43 %). IR (cm^{-1}): 2991, 1731, 1689, 1617, 1531, 1504, 1435, 1401, 1384, 1348, 1331, 1256, 1222, 1200. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.09, 1.38 (2t, 6H, $J = 7.1$ Hz, 2 CH_3); 3.98, 4.04 (2s, 6H, 2MeO); 3.70, 4.39 (2q, 4H, $J = 7.1$ Hz, 2 CH_2); 7.00 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, H-5'); 7.70 (t, 1H, $J = 8.00$ Hz, H-5''); 7.71-7.78 (m, 2H, H-2', H-6'); 8.08-8.10, 8.45-8.47 (2m, 2H, H-4'', H-6''); 8.59 (t, 1H, $J = 1.1$ Hz, H-2''); 8.60 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-4); 10.40 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-1); Anal. Calcd. for $C_{28}H_{25}N_3O_8$ (531.51): C 63.27, H 4.74, N 7.91. Found C 63.38, H 4.68, N 7.82.

Etil **3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (P552)**: cristale galbene; 0.57 g (47 %). IR (cm^{-1}): 1692, 1619, 1599, 1476, 1329, 1266, 1200. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.42 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, Me); 3.84, 3.96, 4.00, 4.03 (4s, 12H, 4MeO); 4.40 (q, 2H, $J = 7.1$ Hz, CH_2); 6.57 (s, 1H, H-3''); 6.99 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz, H-5'); 7.73 (d, 1H, $J = 2.1$ Hz, H-2'); 7.76-7.79 (m, 3H, H-6', H-5''); 7.53 (s, 1H, H-6); 8.46 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-4); 10.52 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-1); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 14.5 (Me); 56.0, 56.1, 56.2, 56.4 (4MeO); 60.4 (CH_2); 96.7 (C-3''); 106.6 (C-5); 107.4 (C-4); 109.8 (C-2'); 111.2 (C-5');

119.9 (C-6'):122.5 (C-7); 130.2, 133.7 (C-6, C-5'', C-6'');140.7 (C-1);101.9, 129.4, 141.0, 149.3, 149.8, 150.9, 158.1, 158.6 (C-3, C-4a, C-1', C-3', C-4', C-1'', C-2'', C-4''); 163.7 (CO₂Et);182.5 (COAr). Anal. Calcd. for C₂₇H₂₆N₂O₇ (490.50): C 66.11, H 5.34, N 5.71. Found C 66.20, H 5.39, N 5.60.

Dimetil 3-(3,4,5-trimetoxifenil)-7-benzoilpirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilate (P417). cristale galbene; 0.47 g (47 %). IR (cm⁻¹): 2950, 1737, 1708, 1622, 1587, 1503, 1453, 1383, 1341, 1264, 1212, 1176, 1126, 1108. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.33, 3.90, 3.94, 4.00, 4.03 (5s, 15H, 5MeO); 7.41 (s, 2H, H-2', H-6'); 7.42-7.62 (m, 3H, H-3'', H-4'', H-5''); 7.71-7.73 (m, 2H, H-2'', H-6''); 8.52 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-4); 10.27 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-1). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 52.0, 52.5, 56.5, 56.6, 61.1 (3MeO); 104.4 (C-2', C-6');107.3 (C-5);108.1 (C-4);120.5 (C-7);128.4, 128.7 (C-2'', C-3'', C-5'', C-6''); 132.4 (C-4'');127.6, 131.7, 132.8, 138.9, 139.6, 147.6, 149.8, 153.8 (C-3, C-4a, C-6, C-3', C-4', C-5', C-1', C-1'');140.3 (C-1);163.1, 164.5 (2COO);186.5 (COAr).Anal. Calcd. for C₂₇H₂₄N₂O₈ (504.49): C 64.28, H 4.79, N 5.55. Found C 64.33, H 4.85, N 5.47.

Dimetil 3-(3-metilfenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (P565): cristale galbene; 0.52 g (44 %). IR (cm⁻¹): 2955, 1747, 1709, 1620, 1600, 1530, 1496, 1447, 1424, 1387, 1339, 1248, 1209, 1119. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.47 (s, 3H, Me); 3.92 (s, 6H, 2MeO); 7.31-7.33 (m, 1H, H-4'); 7.42 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz, H-5'); 7.70 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, H-3'');7.95-7.99 (m, 3H, H-2', H-6');8.03-8.06 (m, 1H, H-6''); 8.43-8.46 (m, 1H, H-4'');8.56 (t, 1H, *J* = 1.8 Hz, H-2''); 8.61 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-4); 10.38 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz, H-1). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 21.5 (Me); 52.0, 52.5 (2MeO); 105.3 (C-5); 108.6 (C-4); 123.5, 124.2 (C-4', C-4''); 126.4, 131.1, 134.2 (C-2'', C-5'', C-6''); 127.7, 129.0, 129.5 (C-2', C-5', C-6'); 119.1, 133.6, 136.0, 138.9, 140.2, 140.3, 151.3 (C-4a, C-6, C-7, C-1', C-1'', C-3', C-3'');140.1 (C-1);147.7 (C-3);162.6, 164.3 (2COO); 183.4 (COAr).Anal. Calcd. for C₂₅H₁₉N₃O₇ (473.43): C 63.42, H 4.05, N 8.87. Found C 63.35, H 4.13, N 8.76.

CAPITOLUL 6

STUDII SPECTRALE ALE UNOR PIROLOPIRIMIDINE

6.1. STUDII SPECTRALE PENTRU 3-BIFENILPIROLO[1,2-c]PIRIMIDINE

6.1.1. Studiul absorbantei la derivați de 3-bifenilpirolo[1,2-c]pirimidină

Pentru înregistrarea spectrele de absorbție UV-VIS ale derivaților de 3-bifenilpirolo[1,2-c]pirimidină (tabelul 5.1) s-a folosit un spectrofotometru JASCO V550. Toate înregistrările s-au făcut la temperatura de 20⁰C ± 2⁰C. Acestea au fost înregistrate pentru determinarea lungimii de undă de excitație a fiecărui compus, necesară pentru studiile de fluorescență. Solventul găsit a fi adecvat pentru aceste determinări a fost amestecul 1:1 acetonitril:cloroform [350, 351].

În Figura 6.1A sunt prezentate spectrele de absorbție pentru compusul **4d** în acetonitril:cloroform (1:1) pentru concentrații crescătoare, iar în Figura 6.1B se pot vedea dependențele lineare ale absorbantei în funcție de concentrație pentru cele două lungimi de undă corespunzătoare celor două maxime de absorbție $\lambda_{\max 1} = 268 \text{ nm}$ și $\lambda_{\max 2} = 384 \text{ nm}$. Se poate observa că absorbanta este direct proporțională cu concentrația, aceasta crește odată cu creșterea concentrației. Din panta dreptelor de dependență ale absorbantei funcție de concentrație s-au calculat coeficienții molari de extincție (ϵ_1 ϵ_2) pentru cele două lungimi de undă ($\lambda_{\max 1}$, $\lambda_{\max 2}$)

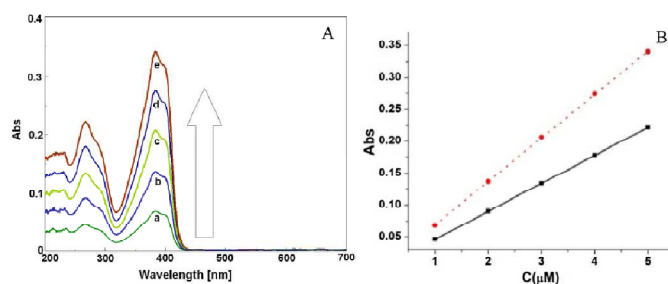


Figura 6.1. A Spectrele de absorbție ale compusului **4d** pentru concentrații crescătoare (μM): a-1, b-2, c-3, d-4, e-5; B Dependența absorbției în funcție de concentrație pentru **4d** pentru lungimile de undă maxime $\lambda_{\text{max}1} = 268 \text{ nm}$ (linie solidă) și $\lambda_{\text{max}2} = 384 \text{ nm}$ (linie punctată)

Spectrele de absorbție ale tuturor compușilor studiați **4a-j** la concentrația de $5 \mu\text{mol/L}$ sunt prezentate în Figura 6.2. Spectrele prezintă două maxime de absorbție $\lambda_{\text{max}1}$, în intervalul 262-280 nm, și $\lambda_{\text{max}2}$, în intervalul 366-398 nm. În Figura 6.2 se mai poate observa de asemenea că valorile maxime ale absorbției variază foarte mult în funcție de structura compusului între valorile 0.1-0.8.

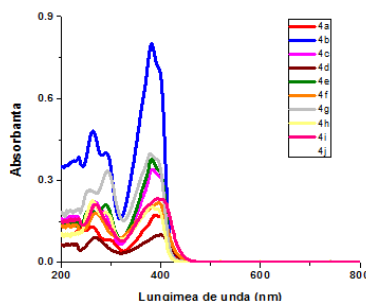


Figura 6.2. Spectrele de absorbție în acetonitril:cloroform (1:1) pentru compușii **4a-j** la concentrația $5 \mu\text{mol/L}$

Pentru fiecare compus s-au calculat coeficienții molari de extincție din pantele dreptelor de dependență ale absorbției în funcție de concentrație (Figura 6.1B), aceștia sunt prezentați în tabelul 6.1, unde sunt prezentate și ecuațiile dependențelor lineare ale absorbției cu concentrația [I]

Tabelul 6.1. Caracteristicile spectrelor de absorbției în acetonitril:cloroform (1:1) pentru compușii **4a-j** [350-351]

Compus	$\lambda_{\text{max}1}$ (nm)	ϵ_{\square} L/(mol*cm)	Ecuația $A_{\lambda_{\text{max}1}}$ vs [I], *(R^2)	$\lambda_{\text{max}2}$ (nm)	ϵ_{\square} L/(mol*cm)	Ecuația $A_{\lambda_{\text{max}2}}$ vs [I], *(R^2)
4a	293	49337	$49337*[I] + 0.004$ $R^2 = 0.9994$	386	105456	$105456*[I] + 0.002$ $R^2 = 0.9999$
4b	263	25640	$25640*[I] + 0.001$ $R^2 = 0.9991$	389	34200	$34200*[I] + 0.001$ $R^2 = 0.9992$
4c	262	87480	$87480*[I] + 0.044$ $R^2 = 0.9935$	381	144430	$14443*[I] + 0.078$ $R^2 = 0.9914$
4d	266	43920	$43290*[I] + 0.02$ $R^2 = 0.9999$	384	68180	$68180*[I]$ $R^2 = 0.9999$
4e	270	18880	$18880*[I] + 0.003$ $R^2 = 0.9953$	399	20706	$20706*[I] + 0.004$ $R^2 = 0.9943$
4f	290	38272	$38272*[I] - 0.004$ $R^2 = 0.9833$	383	68795	$68795*[I] - 0.01$ $R^2 = 0.979$
4g	268	34200	$34200*[I] + 0.013$	398	44780	$44780*[I] + 0.003$

4h	262	65250	$R^2 = 0.984$ $65250*[I] + 0.005$ $R^2 = 0.998$	380	77820	$R^2 = 0.9842$ $77820*[I] + 0.005$ $R^2 = 0.9979$
4i	292	39784	$39784*[I] - 0.003$ $R^2 = 0.9994$	380	34836	$34836*[I] + 0.003$ $R^2 = 0.9999$
4j	260	40740	$40740*[I] + 0.0155$ $R^2 = 0.987$	381	44950	$44950*[I] + 0.0131$ $R^2 = 0.9885$

Conform datelor prezentate în tabelul 6.1 și Figura 6.2 putem spune că structura (natura radicalului R) are influențe asupra, lungimii de undă la care compusul absoarbe, intensitățile absorbției și a coeficientului molar de extincție. Se poate observa o deplasare batocromică, spre valori mai mari ale lungimi de undă, în cazul compușilor **4a**, **4c** și **4d** datorită electronegativității diferite a radicalului R. Tot odată comparând comușii **4h** și **4i** se poate observa că maximum de absorbție prezintă o schimbare hipsocromică pentru compusul **4h**, acest lucru fiind cauzat de întreruperea conjugării datorită abaterii de coplanitate a celor două inele aromatice impuse de împiedicarea sterică. Comparând compușii **4b** și **4j** în cazul cărora diferă doar poziția radicalului R putem observa mici diferențe, ne semnificative, în lungimile de undă la care absorb cei doi compuși.

6.1.2. Studiul fluorescenței la derivați de 3-bifenilpirolo[1,2-c]pirimidină

Spectrele de emisie ale derivaților de pirol[1,2-c] pirimidină **4a-j** au fost înregistrate, în soluție 1:1 cloroform:acetonitril, la lungimile de undă maxime corespunzătoare, $\lambda_{\max 1}$ și $\lambda_{\max 2}$ (tabelul 6.1). Spectrele de emisie obținute în urma excitării la $\lambda_{\max 1}$ au intensități mult mai mici decât spectrele obținute pentru $\lambda_{\max 2}$ (Figura 6.3). Toți compușii prezintă o singură bandă de emisie în domeniului albastru (430-465 nm), așa cum se poate observa și în tabelul 6.2. Spectrele de emisie prezentate în Figura 6.4 au fost grupate în 3 categorii (A, B, C), în acord cu structura compușilor: **4c-f** (A), **4g-i** (B), **4a**, **4b** and **4j** (C). Au fost efectuate studii privind caracteristicile lor de fluorescență (deplasarea Stokes, randamentul cuantic și stingerea de fluorescență) [351].

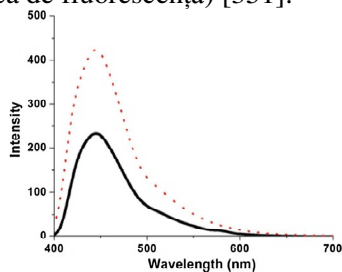


Figura 6.3. Spectrele de emisie pentru compusul **4f** la $\lambda_{\max 1} = 290$ nm (linie solidă) și $\lambda_{\max 2} = 380$ nm (linie punctată) în soluție (10^{-6} mol/L) în acetonitril:cloroform (1:1).

Atunci când se compară compușii **4c**, **4d**, **4e** și **4f** din grupa A (în care R este un radical fenil substituit în poziția 4 cu F, Br, NO_2 și respectiv $(\text{MeO})_2$), se poate observa că fluorescența lor variază astfel: **4f** > **4c** > **4d** > **4e**; această ordine corespunde influenței următorilor substituenți: $\text{MeO} > \text{F} > \text{Br} > \text{NO}_2$. Compusul **4f** are cea mai mare intensitate a fluorescenței, care poate fi atribuită prezenței celor două grupări metoxi respingătoare de electroni. Compusul **4c** prezintă un grad mai scăzut de fluorescență apoi **4d** datorită volumului mai mic al atomului de fluor (în compusul **4c**), în comparație cu atomul de brom (în compusul **4d**). Acesta este un exemplu al *efectului de atom greu* (Guilbault, 1973), ceea ce sugerează că probabilitatea trecerii intersistem crește cu mărimea moleculei. Prezența unui atom de brom (compus **4d**), conduce la o pierdere de energie de excitare în urma unei coliziuni între molecule datorită volumului său mare, care este consecința scăderii intensității fluorescenței [351].

A

B

C

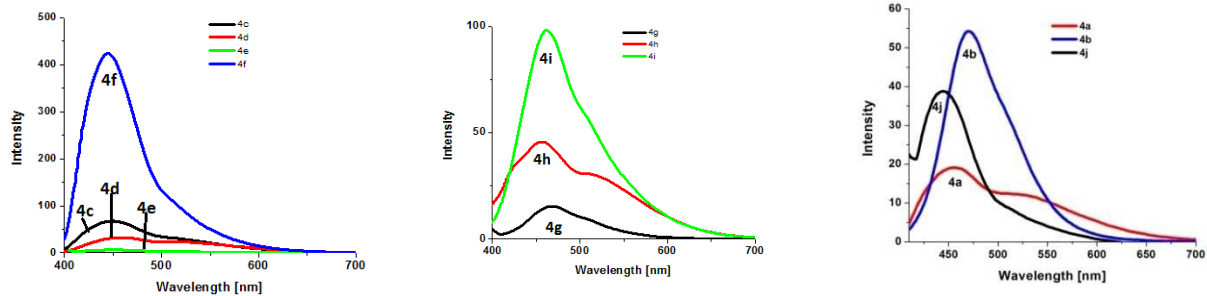
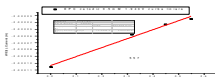


Figura 6.4. Spectru de emisie ale compușilor **4c-f** (A), **4g-i** (B), **4a, 4b, 4j** (C) în soluție (10^{-6} mol/L) în acetonitril:cloroform (1:1);

În grupa B, **4i**, **4h** și **4g** care au ca substituent R bifenil, 2-naftil și 4-nitrofenil și $R^1 = R^2$, compusul **4g** prezintă cea mai mică intensitate de fluorescență. Acest lucru ar putea duce la concluzia că fragmentele care prezintă un grad extins de conjugare, cum ar fi naftil și bifenil induc un grad înalt de fluorescență. Diferența dintre **4i** și **4h** ar putea fi explicată prin rotirea liberă a celor două inele fenil în **4h**, care pot plasa cei doi fenili afară din plan, reducând astfel gradul de conjugare și conducând la o scădere a fluorescenței. Fluorescența mică a lui **4g**, comparativ cu cea a celorlalte două structuri analoge ale compușilor **4i** și **4h** poate fi atribuită tendinței crescute de agrega în soluție, datorită prezenței grupei nitro (structura polarizată a grupării nitro favorizează apariția structurii compacte supramoleculare) [351]. Compușii **4a**, **4b** și **4j** ale grupului C, prezintă intensități ale fluorescență reduse datorită prezenței substituenților atrăgători de electroni, cum ar fi NO_2 și Cl.

Deplasarea Stokes

Deplasarea Stokes (Figura 6.5) este o caracteristică importantă pentru aplicațiile practice. Deplasările Stokes au fost calculate pentru toți compușii (la aceeași concentrație 10^{-6} mol/L) la fiecare lungime de undă pe baza spectrelor de excitație și de emisie utilizând ecuația 6.1. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 6.2.



(6.1)

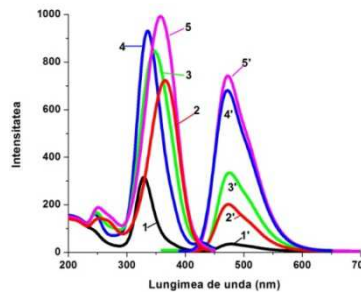


Figura 6.5 Spectrele de excitație (1-5) și spectru de emisie (1'-5') pentru compusul **4a** în acetonitril:cloroform (1:1) la diferite concentrații (mol/L): 10^{-6} (1-1'), 8×10^{-7} (2-2'), 6×10^{-7} (3-3'), 2×10^{-7} (4-4'), 10^{-7} (5-5').

Tabel 6.2. Lungimele de undă maxime de absorbție ($\lambda_{\text{max,exc}}$) și emisie ($\lambda_{\text{max,em}}$) și deplasările Stokes corespunzătoare ($\Delta \bar{\nu}_1$, $\Delta \bar{\nu}_2$) pentru compușii **4a-j** (10^{-6} mol/L) în acetonitril:cloroform(1:1).

Grupa	Compus	$\lambda_{\text{max,exc1}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max,em1}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max,exc2}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max,em2}}$ (nm)	$\Delta \bar{\nu}_1$ (cm^{-1})	$\Delta \bar{\nu}_2$ (cm^{-1})
A	4a	268	453	383	454	15.238	4083
	4b	262	459	354	466	16.381	6789
	4j	262	458	329	478	16.338	9860
B	4c	262	462	381	463	16.552	4648
	4d	268	462	389	466	15.668	4536

	4e	270	457	400	462	15.155	3354
	4f	290	435	380	446	11.494	3894
C	4g	262	451	360	463	15.994	6179
	4h	263	430	380	460	14.767	4576
	4i	264	455	380	464	15.900	4764

Se poate observa că intensitatea fluorescenței, precum și deplasarea Stokes sunt influențate de concentrația soluției. Intensitatea fluorescenței crește o dată cu scăderea concentrației [350].

Randamentul cuantic

Randamentul cuantic de fluorescența (QY) este una dintre caracteristicile importante ale fluorescenței fiind definit ca randamentul unui fluorofor de a transforma lumina absorbită în fluorescență. QY a fost calculat (Tabelul 6.3) pentru toți compușii **4a-j** folosind ecuația (6.2), QY a fost măsurat pentru soluții diluate de acetonitril: cloroform (1: 1) ($3.5 \cdot 10^{-6}$ mol / L), utilizând sulfat de chinină ca standard. În (2), QY, A, I, și n sunt randamentul cuantic, valoarea maximă a absorbantei de emisie la lungime de undă $\lambda_{max, em2}$, aria picului de emisie și indicele de refracție pentru soluția compusului investigat, și QY_{ref} , A_{ref} , I_{ref} , n_{ref} sunt valorile corespunzătoare pentru soluția etalon. Valori: $n = 1.3942$, $I_{ref} = 16,463$; $n_{ref} = 1.339$ sunt constante, iar $QY_{ref} = 0,6$ (pentru soluția etalon sulfatul de chinină).

$$QY = QY_{ref} \cdot \frac{I}{A} \cdot \frac{A_{ref}}{I_{ref}} \cdot \frac{n}{n_{ref}} \tag{6.2}$$

Stingerea de fluorescență

Stingerea de fluorescență, a noilor derivați de pirolo[1,2-c]pirimidină, a fost investigată în prezența 1,4-benzochinonei (BQ). Spectrele de emisie ale compușilor **4a-j** în prezența BQ au fost înregistrate. În Figura 6.6 sunt prezentate spectrele de emisie pentru compusul **4j** în prezența concentrațiilor crescătoare de BQ. Se poate observa că o dată cu creșterea concentrației de stingător (BQ) intensitatea fluorescenței scade.

Schimbările care au loc în intensitatea fluorescenței o dată cu creșterea concentrației de BQ sunt exprimate de ecuația Stern-Volmer (6.3) în care: F_0 = intensitatea fluorescenței în absența stingătorului; F = intensitatea fluorescenței în prezența stingătorului; K_{SV} = constanta Stern-Volmer; $[BQ]$ = concentrația stingătorului (1,4-benzochinonă).

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot [BQ] \tag{6.3}$$

Rapoartul F_0 / F a fost calculat pentru fiecare compus și reprezentat grafic (Figura 6.7) în funcție de concentrația stingătorului. Constantele Stern-Volmer (K_{SV}) au fost determinate în din pantele dreptelor (Tabelul 6.3).

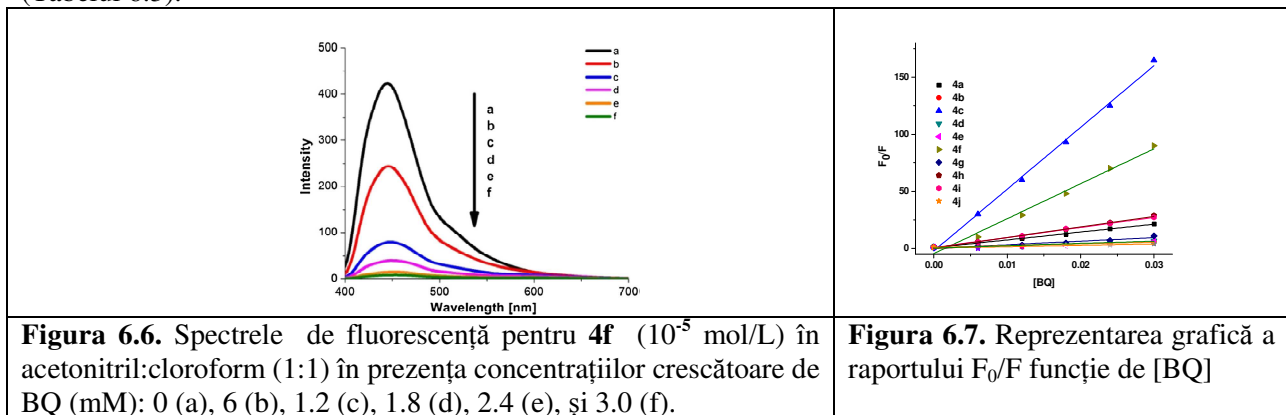
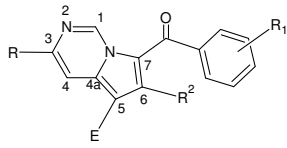


Figura 6.6. Spectrele de fluorescență pentru **4f** (10^{-5} mol/L) în acetonitril:cloroform (1:1) în prezența concentrațiilor crescătoare de BQ (mM): 0 (a), 6 (b), 1.2 (c), 1.8 (d), 2.4 (e), și 3.0 (f).

Figura 6.7. Reprezentarea grafică a raportului F_0/F funcție de $[BQ]$

Tabel 6.3 Parametrii de absorbantă și fluorescență pentru compușii **4a-j** în soluție acetonitril:cloroform (1:1) ($3.5 \cdot 10^{-7}$ mol/L) folosind ca standard sulfat de chinină pentru calculul QY.

									
Grupa	Compus	R ¹	R ²	E	A	I	A _{ref}	QY (%)	K _{SV} (M ⁻¹)
A	4a	4-Cl	H	COMe	0,052	2146	0,03	4,64	637
	4b	3-NO ₂	H	COMe	0,059	4025	0,025	6,42	223
	4j	4-NO ₂	H	CO ₂ Et	0,069	10784	0,02	11,07	820
B	4c	4-F	H	CO ₂ Et	0,049	6479	0,038	19,02	5748
	4d	4-Br	H	CO ₂ Et	0,086	3750	0,038	6,35	206
	4e	4NO ₂	H	CO ₂ Et	0,069	166	0,02	0,18	202
	4f	3,4-diMeO	H	CO ₂ Me	0,079	29,73	0,039	55,27	2942
C	4g	4-NO ₂	CO ₂ Me	CO ₂ Et	0,032	989	0,029	3,47	249
	4h	4-C ₆ H ₅	CO ₂ Et	CO ₂ Et	0,06	3380	0,042	8,91	749
	4i	3,4-benzo	CO ₂ Et	COMe	0,084	8152	0,042	15,37	987

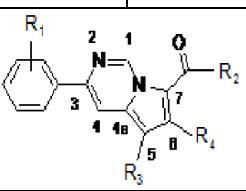
Analizând valorile din tabelul 6.3, se poate observa că doi dintre compușii (**4c** și **4f**) au valori mai mari ale QY și K_{SV} (valorile lor sunt evidențiate cu cifre îngroșate în tabelul 6.3). Aceste valori mai mari ale QY și K_{SV} ar putea fi rezultatul sistemului de conjugare al electronilor π pentru acești compus. Această presupunere este confirmată de valorile ridicate ale randamentului cuantic de fluorescență pentru cei doi compuși.

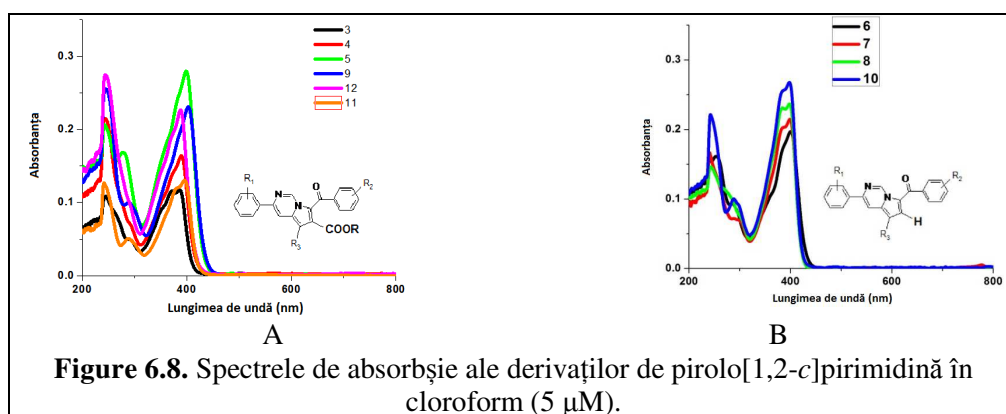
6.2. STUDII SPECTRALE PENTRU 3-FENILPIROLO[1,2-c]PIRIMIDINE

6.2.1. Studiul absorbției la derivați de 3-fenilpirolo[1,2-c]pirimidină

Proprietățile luminescente ale compușilor **3-12** (Tabelul 6.4) au fost investigate prin spectrometrie de absorbție și fluorescență. Compușii au fost grupați în 2 categorii (A, B) în concordanță cu structura; R₄ este un ester (COOMe sau COOEt) în cazul compușilor din grupa A, și R₄ = H pentru compușii din grupa B. Toate spectrele de absorbție, în cloroform, prezintă două maxime de absorbție, λ_{abs1} în domeniul 241-275 nm și λ_{abs2} în domeniul 390 - 405 nm (Figura 6.8), corespunzătoare tranziției $n \rightarrow \pi^*$ și respectiv $\pi \rightarrow \pi^*$. Intensitatea absorbției variază între 0,17 și 0,34. Diferențele din specrele de excitație sunt induse de natura radicalilor R₁ și R₂ grefați pe structura pirolo[1,2-c]pirimidinei.

Tabelul 6.4. The investigated pyrolo[1,2-c]pyrimidine derivatives

Cod	Compus	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	m.p. (°C)
						
3	P319	2-MeO	fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	180-182
4	P335	3-MeO	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	209-211
5	P338	2,4-diMeO	4-Br-fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	197-199
6	P563	2,4-diMeO	4-Me-fenil	CO ₂ Et	H	106-108
7	P376	3,4-diMeO	4-F	CO ₂ Et	H	223-225
8	P543	3,4-diMeO	4-Me-fenil	CO ₂ Et	H	221-223
9	P311	3,4-diMeO	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Et	CO ₂ Et	166-168
10	P552	3,4-diMeO	2,4-diMeO-fenil	CO ₂ Et	H	237-239
11	P585	3,4-diMeO	2,4-diMeO-fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	163-164 ^[60]
12	P565	3-Me	3-NO ₂ -fenil	CO ₂ Me	CO ₂ Me	195-199 ^[60]



Comparând compușii **8** și **10** se poate observa o modificare a lungimilor maxime de absorbție, acestea sunt induse de radicalii R_1 și R_2 . Compușii **8** și **10** posedă grupări care pot ceda electroni prezintă o deplasare a benzilor de absorbție spre roșu, energii mai scăzute. Acest lucru poate fi atribuit transferului de sarcină intramoleculară (TIC). Grupările metoxi (în compusul **10**) pot ceda foarte repede electroni, facilitând astfel delocalizarea sarcinii și tranzițiile $\pi \rightarrow \pi^*$ și $n \rightarrow \pi^*$; prin urmare absorbția va avea loc la lungimi de undă mai mari. În cazul compușilor **5** și **7** înlocuirea atomului de fluor (compusul **7**) cu un atom de brom (**5**) induce o deplasare spre albastru a celor două lungimi maxime de absorbție λ_{abs1} și λ_{abs2} ; acest lucru se datorează electronegativității atomilor. Prin compararea compusului **4** ($R_2 = 3\text{-NO}_2$, $R_3 = \text{CO}_2\text{Et}$) cu **12** ($R_2 = 3\text{-NO}_2$, $R_3 = \text{CO}_2\text{Me}$), se poate concluziona că natura substituenților R_2 și R_3 (COOEt în cazul compusului **4** și COOMe în cazul compusului **12**) are o mică influență asupra benzilor maxime de absorbție.

6.2.2. Studiul fluorescenței la derivați de 3-fenilpirolo[1,2-*c*]pirimidină

Spectrele de emisie pentru această clasă de compuși au fost înregistrate în soluții diluate de cloroform (Figura 6.9) la maximele de absorbție corespunzătoare λ_{abs1} și λ_{abs2} (tabelul 6.5). Spectrele de emisie obținute prin excitarea probei la valoarea primului maxim de absorbție λ_{abs1} , prezintă intensități mult mai mici decât spectrele obținute prin excitarea probei la valoarea celei de-a doua lungime de undă de absorbție (mai mult de 50%). Spectrele de emisie, pentru toți compușii, obținute la aceeași concentrație și prin excitarea la λ_{abs2} sunt prezentate în Figura 6.9. Toți compușii prezintă o singură bandă de emisie în domeniul albastru 430-465 nm și în domeniul verde 490-570 nm. Intensitatea fluorescenței, forma spectrului de emisie și lungimea de undă la care compușii emit sunt influențate de structură, de natura radicalilor. Prezența grupărilor donoare sau acceptoare de electroni pot influența foarte mult proprietățile optice ale fluoroforilor organici, am investigat efectul inductiv al diferitelor grupări grefate pe pirolo[1,2-*c*]pirimidină.

Tabel 6.5. Caracteristicile spectrale ale compușilor 3-12 în cloroform (5 μM)

Groupa	Compus	λ_{abs1} (nm)	ϵ_1^* L/(mol*cm)	λ_{abs2} (nm)	ϵ_2^* L/(mol*cm)	λ_{em} (nm)	$\Delta\tilde{\nu}_1$ (cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}_2$ (cm^{-1})	QY (%)	K_{sv}
A	3	261	44620	386	46960	463	19193	6786	11.04	307
	4	252	39520	390	50630	539	22263	6945	2.64	160
	5	242	42770	392	57930	440	22769	6510	6.63	287
	9	250	61060	395	65910	456	18070	2946	2.93	79
	11	242	25600	396	27850	450	19100	3030	27.46	644
	12	268	56200	388	47200	436	18656	7116	3.24	242
B	6	268	23300	396	39100	462	14326	3608	51.77	928
	7	265	25200	400	36800	462	16090	3418	38.26	367
	8	275	29090	397	47900	458	14529	3355	61.35	638
	10	258	42300	405	53800	437	15876	2306	11.70	232

Atunci când se compară rezultatele obținute pentru compușii din grupa A ($R_4 = \text{CO}_2\text{Me}$, CO_2Et) cu compușii din grupa B ($R_4 = \text{H}$), se poate concluziona că prezența unui ester atașat la C-6 al pirolului (în cazul lui A) induce o scădere bruscă a intensității fluorescenței (Figura 6.10). Aceasta conduce la scăderea randamentelor cuantice ale compușilor din grupa A în ceea ce privește compușii din grupa B (în tabelul 6.4 compușii de tipul A sunt colorați roz, iar cei de tip B în albastru). Același comportament a fost observat în toți solvenții (tabelul 6.5) unde valorile QY sunt mai mari pentru compușii din grupa B decât pentru compușii din grupa A. Acest lucru este explicat prin împiedicarea sterică dată de gruparea esterică care influențează conjugarea dintre miezul pirolpirimidinic și fragmentul benzoil la C-3 prin legătura carbonilică conducând la o descreștere a delocalizării electronilor reducând influența substituenților asupra porțiunii benzoil).

Datele din Tabelul 6.4 arată că schimbarea substituenților R_1 , R_2 și R_3 induce diferențe semnificative în valorile caracteristicilor luminescente precum λ_{abs} , λ_{em} , ϵ , QY și K_{SV} .

Pentru a evalua influența substituentului R_2 asupra valorilor QY au fost comparați compușii **7** și **8**, care au aceiași substituenți R_1 , R_3 , R_4 , dar R_2 diferiți. Din compararea rezultatelor obținute pentru acești compuși, efectul substituentului R_2 asupra QY poate fi apreciat. Înlocuirea atomului de fluor (4-F în **7**) cu o grupare metil (4-Me în **8**) conduce la dublarea randamentului cuantic de fluorescență. Dacă R_2 este 4-Me (efect inductiv donar de electroni $+I_s$), se produce o creștere a conjugării datorită fluoroforului F2, ceea ce duce la o valoare mai mare a QY pentru **8** (61,35) față de **7** (38,26), unde R_2 este 4-F, cu un efect inductiv puternic de atragere a electronului $-I_s$ este și, de asemenea, un efect electromeric, $+E_s$. Explicația este confirmată și de comparația compușilor **10** și **8**, deoarece în compusul 10 cele două grupări OMe au un efect donator mai pronunțat decât cel al grupării Me.

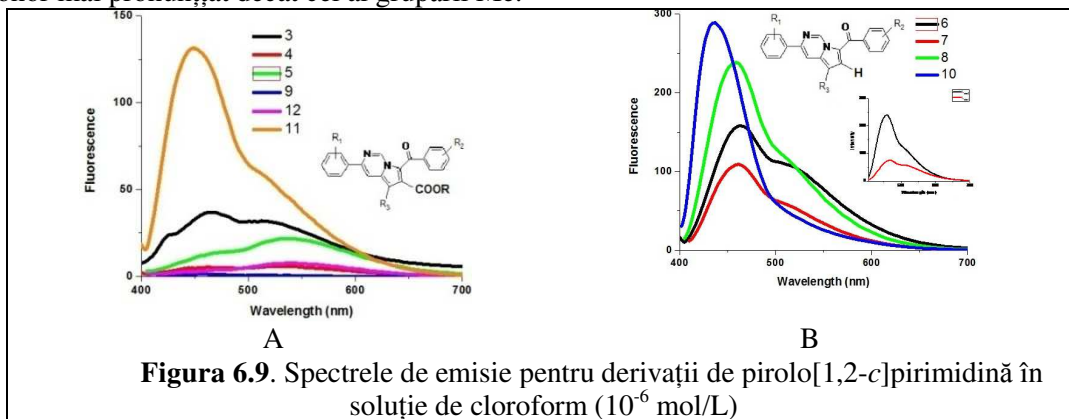


Figura 6.9. Spectrele de emisie pentru derivații de pirolo[1,2-c]pirimidină în soluție de cloroform (10^{-6} mol/L)

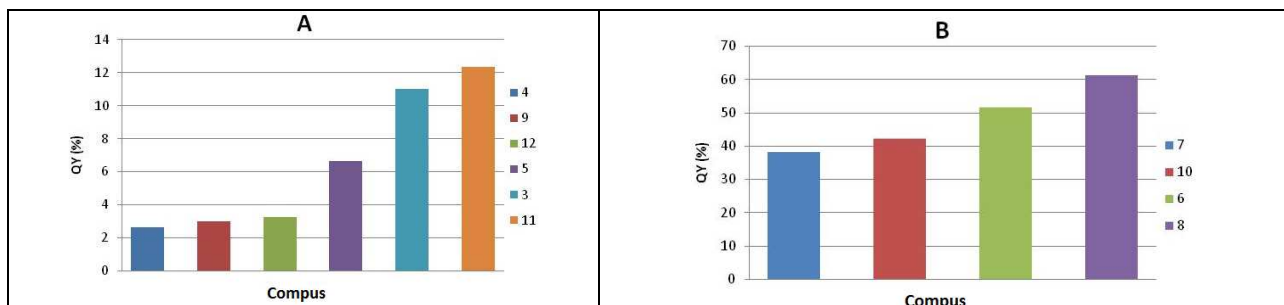


Figura 6.10. Comparație între randamentele cuantice ale compușilor 3-12

Din compararea compușilor **11** și **12** (cu același $R_3 = \text{COMe}$), dar cu R_1 și R_2 diferite, există o diferență mare între valorile pentru QY: 29,46% pentru **11** și 3,24% pentru **12**.

Prin introducerea celei de-a doua grupare OMe la poziția 4 a inelului fenil (atașat la inelul heterociclic) în compusul **9** în comparație cu compusul **4** cu 3-MeO, conjugarea pe fluoroforul F1 este

favorizată, fiind de așteptat o creștere a fluorescenței, deoarece lungimea sistemului conjugat crește: 2,64% (pentru **4**) și 2,99% (pentru **9**).

Schimbarea poziției substituentului R_1 pe ciclul fenil (atașată la inelul heterociclic din poziția 3) produce variații importante de fluorescență. Scăderea valorii QY pentru **6** (51,77%) față de **8** (61,35%) poate fi explicată prin constrângerea sterică care diminuează conjugarea fluoroforului F1 datorită grupului OMe din poziția 2. Având în vedere că influența substituentului R_3 (COOMe și COOEt) este mică, așa cum s-a arătat mai sus, compararea compușilor **9** și **11** care au același R_1 , dar R_2 diferit, arată că efectul substituentului R_2 este foarte important. Astfel, pentru compusul **11** în care R_2 are un efect de donator de electroni ($R_2 = 2,4\text{-diMeO}$), QY este 27,46% și pentru **9** ($R_2 = 3\text{-N02}$) QY este 2,99%. Acest lucru confirmă faptul că un substituent atrăgător de electroni duce la o scădere a fluorescenței, în timp ce un substituent donator de electroni duce la o creștere a fluorescenței

Stingerea de fluorescență a noilor derivați de pirolo[1,2-c]pirimidină s-a realizat în prezența 1,4-benzochinonei (BQ), ca stingător de fluorescență. Aceasta este o proprietate foarte importantă a unui cromofor specific care este legat de aplicații interesante în investigarea ansamblurilor supramoleculare. Au fost înregistrate curbele de stingere a fluorescenței pentru compușii 3-12 în prezența BQ. Fluorescența scade în intensitate în prezența concentrațiilor crescătoare de benzochinonă [BQ], așa cum s-a arătat, de exemplu, pentru compusul 10. S-a obținut un grafic liniar Stern-Volmer pentru 10 și pentru toți ceilalți compuși investigați. Obținerea unui grafic liniar Stern-Volmer dovedește că a stingerea de fluorescență este una dinamică sau colizionară.

6.2.3. Studii de solvatocromie

Proprietățile solvenților, cum ar fi polaritatea, sunt cunoscute pentru influența pe care o pot avea asupra fotoluminescenței fluoroforilor organici în soluții. Astfel, spectrele de absorbție și de emisie ale derivaților de pirolo[1,2-c]pirimidină s-au înregistrat în solvenți cu polaritate diferită (având o constantă dielectrică ϵ diferită) și indice de refracție (n): cloroform, diclormetan, acetonitril și DMSO. În Figura 6.11 este prezentată influența polarității solventului asupra poziției, intensității și formei benzilor de absorbție și fluorescență ale unui compus reprezentativ 5, acest compus prezintă cea mai mare deplasare spre roșu atunci când polaritatea solventului crește (de la 440 nm în cloroform până la 557 nm în DMSO pentru 5). Parametrii spectrali ai compușilor studiați în diferiți solvenți sunt prezentați în Tabelul 6.5.

Randamentul cuantic calculat pentru toți compușii în soluții de diferite polarități variază între 0,14% și 87,26%.

Derivații de pirolo[1,2-c]pirimidină studiați prezintă o deplasare bathochromică a maximelor de emisie cuprinsă între 5 și 117 nm atunci când crește polaritatea solventului. Acesta este un comportament solvatocromic tipic pentru compușii care suferă un transfer intramolecular al sarcinii (ICT internal charge transfer) la excitație, conducând la o stare de emisie foarte polară, separată de sarcină, stabilizată, de solvenți polari. Deplasarea bathochromică a maximelor de emisie, văzută atunci când polaritatea solvenților crește, poate sugera că ICT pentru starea excitat este polar, cu un moment mare de dipol, datorită unei redistribuiri substanțiale a sarcinii. Prin urmare, este mai stabilizat în solvenți mai polari. Pe măsură ce polaritatea solvenților crește, spectrele de absorbție au prezentat schimbări minore ale formei, intensității și lungimilor de undă de absorbție, datorită interacțiunilor intramoleculare nesemnificative între donator și acceptor în starea fundamentală, în timp ce spectrele de fluorescență prezintă schimbări majore. Spectrele de fluorescență și-au schimbat formă, intensitate și au fost examinate deplasările Stokes. Creșterea polarității conduce la o deplasare spre roșie a picurilor de emisie, ceea ce sugerează că momentul de dipol este mai în stare excitat [352].

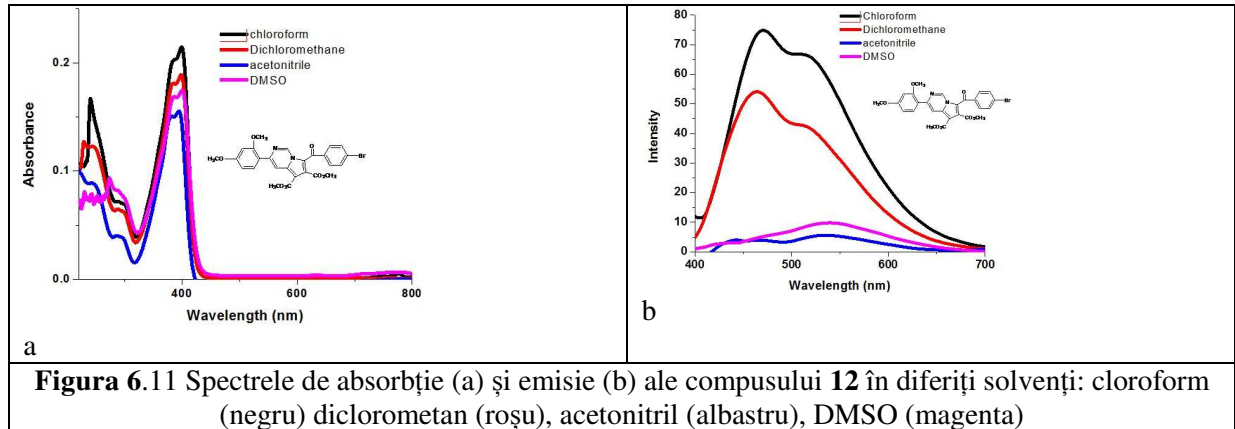


Figura 6.11 Spectrele de absorbție (a) și emisie (b) ale compusului **12** în diferiți solvenți: cloroform (negru) diclorometan (roșu), acetonitril (albastru), DMSO (magenta)

Variațiile deplasării Stokes sunt corelate linear cu modificările momentului dipol al moleculelor între starea fundamentală și starea excitată; relația lor este exprimată prin funcția de polaritate a solvenților, cum ar fi Lippert-Mataga (eq.6.9) [353-355].

$$\Delta \bar{\nu}_{st} = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \Delta f + Const. \quad (6.1)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (6.2)$$

unde $\Delta \bar{\nu}_{st}$ este deplasarea Stoke în număr de undă (cm^{-1}), h este constanta lui Planck, c este viteza luminii în vid, a este raza cavității Onsager, ϵ și n sunt constanta dielectrică și indicele de refracție al solventului μ_e și μ_g sunt momentele de dipol în stare excitat și respectiv fundamentală și Δf este polarizabilitatea. Modificările care apar în momentul de dipol s-au calculat cu metod Lippert-Mataga [353-355]. Diferența dintre momentele de dipol ($\Delta\mu$) a fost calculată din panta dependențelor liniare dintre deplasările Stokes cu funcția de polaritate a solventului Δf . În Figura 6.12 sunt prezentate valorile pentru compusul **8**. A fost selectată ca reprezentativ deoarece prezintă cea mai mici valori a diferenței în momentul dipolului. Diferențe din monte de dipol sunt prezentate în Tabelul 6.6 împreună cu momentele de dipol în starea fundamentală (μ_g) și cea excitată (μ_e)

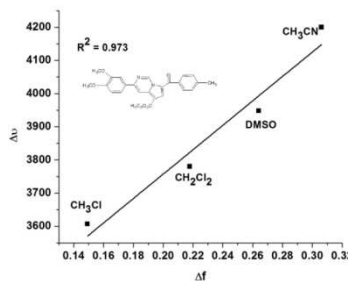


Figura 6.12. Reprezentarea grafică a deplasării Stokes funcție de polarizabilitate

Pentru calculul momentelor de dipol în starea fundamentală și starea excitată s-au folosit ecuațiile Bakhshiev și Kawski-Chamma-Viallet. S-au făcut reprezentările grafice ale funcțiilor de polaritate a solventului F_1 vs deplasarea Stokes (Figura 6.13) și F_2 vs media maximelor emisie-absorbție (Figura 6.14). Formula lui Bakhshiev este dată în ecuația:

$$\tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{em} = S_1 F_1(\epsilon, n) + const. \quad (6.3)$$

unde $\tilde{\nu}_{abs}$ și $\tilde{\nu}_{em}$ maximele de absorbție și emisie în număr de undă (cm^{-1}), F_1 (funcția de polaritate a solventului); F_1 și S_1 sunt definite în cele ce urmează:

$$F_1(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (6.4)$$

$$S_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (6.5)$$

Formula Kowski – Chamma – Vaillet este dată de ecuația

$$\frac{\tilde{\nu}_{abs} + \tilde{\nu}_{em}}{2} = -S_2 F_2(\epsilon, n) + const. \quad (6.6)$$

F_2 și S_2 sunt definite ca:

$$F_2(\epsilon, n) = \frac{1}{2} F_1(\epsilon, n) + \frac{3}{2} \left(\frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \right) \quad (6.7)$$

$$S_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \quad (6.8)$$

Figura 6.14 prezintă dependența liniară a polaritatea solventului (F_2) funcție de $\tilde{\nu}_{abs} + \tilde{\nu}_{em}$ pentru compusul 8, utilizând ecuația Kowski-Chamma-Viallet. Coeficienții de corelație ($R^2 = 0,614$) obținuți sunt mici. Un motiv pentru această valoare poate fi atribuit interacțiunii specifice solute/solvenți. Când momentul dizolvat-dipol în stare excitat este mai mare decât în starea de bază, înseamnă că starea excitat este stabilizată mai bine față de starea de bază într-un solvent mai polar.

Efectul general al solventului asupra spectrelor de absorbție și de emisie ale derivaților de pirolo[1,2-c]pirimidină a fost analizat prin ecuația solvatocromică Kamlet-Taft [356-359] (Ecuația 6.9):

$$\nu = \nu_0 + s \cdot \pi^* + b \cdot \beta + a \cdot \alpha \quad (6.9)$$

unde π^* este o măsură a dipolarității / polarizabilității solvenților, β este bazicitatea acceptorului legăturii de hidrogen (HBA), α este aciditatea donorului de legături de hidrogen (HBD), coeficienții de regresie s, b și a măsoară influența relativă a proprietății dizolvate dependente de solvent coeficienții de regresie s, b și a sunt constante caracteristice ale substanței dizolvate (mărimea și semnul lor reflectă influența relativă a interacțiunilor solvent-solut corespunzătoare asupra energiei de tranziție electronică), ν și ν_0 reprezintă proprietatea dependentă de solvent în studiu, de exemplu valoarea λ_{max} în spectrul UV-vis.

Tabelul 6.6. Momentele de dipol calculate pentru compușii 3-12 folosind metoda Lippert-Mataga method ecuațiile Bakhshiev's și Kowski-Chamma-Viallet

Groupa	Compus	$\Delta\mu$ (D)	μ_g (D)	μ_e (D)
A	3	10.24	3	13.24
	4	0.82	4.06	4.89
	5	11.84	4.35	16.17
	9	5.32	4.15	9.48
	12	4.88	2.63	7.52
	11	9.27	0.2	9.68
B	6	3.64	2.83	6.47
	7	5.21	2.42	7.64
	8	0.38	4.32	4.7
	10	2.08	3.11	5.16

Tabelul 6.8. Regresia multiplă a parametrilor solvatocromici pentru deplasările Stokes ale derivaților de pirolo[1,2-c]pirimidină

Groupa	Compus	ν_0 (10^3 cm^{-1})	s (10^3 cm^{-1})	b (10^3 cm^{-1})	a (10^3 cm^{-1})
A	3	11.18	10.72	-3.66	4.55
	4	14.95	5.38	-2.05	1.56

	5	1.65	29.07	-12.37	6.93
	9	19.66	3.12	-2.39	1.78
	12	19.01	-0.50	0.47	-0.29
	11	47.41	-34.48	11.58	-12.80
B	6	32.41	-14.63	4.72	-5.71
	7	31.64	-13.62	4.29	-5.13
	8	44.87	-34.41	10.66	-13.28
	10	11.18	10.72	-3.66	4.55

Rezultatele obținute utilizând modelul Kamlet-Taft indică faptul că efectele solvenților asupra spectrelor de fluorescență a derivaților de pirolo[1,2-c]pirimidină sunt foarte complexe. Datele obținute din regresia multiplă liniară sunt în acord cu datele experimentale. Derivații cu coeficienți pozitivi s și a , prezintă solvatochromism pozitiv, schimbare bathocromică, atunci când polaritatea solventului crește. Aceasta înseamnă o stabilizare a stării electronice excitate față de starea de bază. Semnul negativ al coeficientului b indică o schimbare hipsocromică care sugerează stabilizarea stării de bază față de starea excitată. Procentul parametrilor solvatochromici este prezentat în Tabelul 6.9.

Valorile obținute indică faptul că solvatochromismul este mai mult influențat de dipolaritatea/polarizabilitatea solventului (P_{π^*}). Aciditatea sau bazicitatea legăturii de hidrogen a solvenților prezintă mici influențe asupra proprietăților solvato-chimice ale compușilor 3-12. Gradul de corelație între (Eq.6.9) și datele experimentale este prezentat în Figura 6.15. Pentru toți compușii investigați s-a obținut corelație bună ($R^2 = 0,9963$) între valoarea calculată și cea experimentală a lui ν .

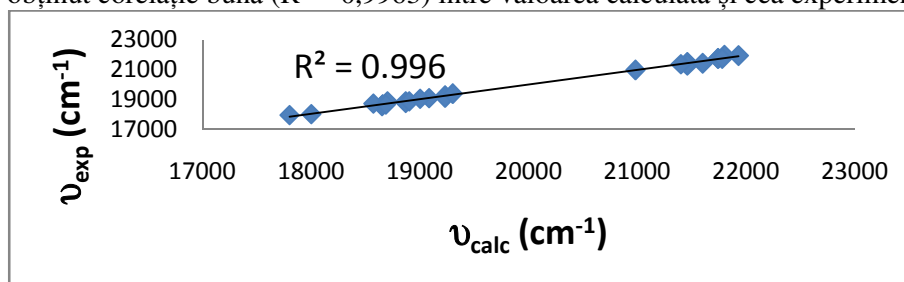


Figura 6.15. Valorile experimentale vs. calculate ale lui ν din Ec. (6.9)

Tabel 6.5. Caracteristicile spectrale ale compușilor studiați în diferiți solvenți

Groupa	Compus	CH ₂ Cl ₂					CH ₃ CN					DMSO				
		λ_{abs} nm	ϵ L/(mol*cm)	λ_{em} nm	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	QY %	λ_{abs} nm	ϵ L/(mol*cm)	λ_{em} nm	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	QY %	λ_{abs} nm	ϵ L/(mol*cm)	λ_{em} nm	$\Delta\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	QY %
A	3	242 394	36900 39200	470	19392 3007	0.8	248 375	21500 24800	525	21347 7691	2.88	291 378	15600 25000	457	12482 4573	4.66
	4	246 386	22900 17700	437	17767 3023	0.84	246 380	81600 59500	428	17285 2951	1.74	290 390	19600 25500	435	11494 2652	0.8
	5	245 388	21000 29800	459	19029 3986	10.07	277 391	64100 85600	555	18083 7557	0.5	290 395	18400 22400	557	16529 7363	5.64
	9	245 394	40100 37400	460	18886 3007	0.14	244 390	47300 38600	465	20019 4352	2.29	290 388	26400 44900	455	19688 34672	0.6
	12	245 387	50300 42100	457	18934 3957	1.29	245 382	43200 33600	520	21585 6947	1.64	290 385	23400 27600	536	15826 7317	2.03
	11	245 394	27800 32500	460	19927 3836	12.33	240 391	44000 38700	468	20299 4207	8.84	270 396	46300 49700	470	15760 3513	6.8
B	6	246 397	24300 43000	466	19191 3729	25.98	270 390	43400 29700	468	15669 4273	29.8	289 395	15500 31800	468	13234 3948	51.51
	7	244 398	122800 197100	466	19524 3666	5.67	244 395	17600 27600	469	19661 3994	10.7	290 390	14000 31600	470	20390 4364	21.74
	8	266 397	89000 148600	468	16226 3821	20.99	266 393	20900 39600	481	16226 4077	52.6	292 390	25000 49300	492	12833 4227	87.26
	10	240 402	34100 44100	438	18835 2284	17.9	252 400	44300 83100	439	16903 2666	3.89	295 395	13200 40300	467	11476 3219	40.16

Tabelul 6.9. Percentage contribution of solvatochromic parameters (Eq. (6.9))

Group	Compound	P_{π^*} (%)	P_{β} (%)	P_{α} (%)
A	3	56.64	19.31	24.04
	4	59.83	22.85	17.30
	5	60.10	25.56	14.32
	9	42.80	32.74	24.45
	12	39.87	37.34	22.78
	11	58.57	19.67	21.74
B	6	58.38	18.84	22.77
	7	59.12	18.60	22.26
	8	58.98	18.26	22.75
	10	60.80	21.14	18.04

CAPITOLUL 7

STUDII ELECTROCHIMICE ALE UNOR PIROLOPIRIMIDINE

7.1. CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR PIROLOPIRIMIDINE

Metodele electrochimice folosite în caracterizarea electrochimică sunt: voltametria ciclică (CV), voltametrie puls diferențială (DPV), voltametrie pe electrod disc rotitor (RDE). Curbele anodice și catodice au fost înregistrate la diferite concentrații pentru fiecare compus. S-au obținut picuri atât în domeniul anodic, cât și în domeniul catodic care au fost citite și ulterior identificate și atribuite unor procese electrochimice specifice grupărilor din structurile compușilor pirolopirimidinici.

7.1.8. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2-napthoil)-pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**P545**)

Figura 7.50 prezintă structura aza-pirolopirimidinei (**P545**)

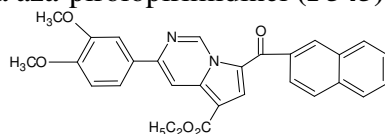


Figura 7.50. Structura aza-pirolopirimidinei **P545**

Figura 7.51 prezintă curbele CV și DPV la diferite concentrații în 0,1 M TBAP, CH₃CN. Concentrațiile au fost obținute prin diluție din soluția inițială de 0,75 mM, care este cea mai mare concentrație de **P545** din această caracterizare. Curbele anodice și catodice au fost înregistrate pornind de la potențialul staționar.

Curbele DPV obținute la diferite concentrații prezintă cinci picuri de oxidare (numerotate a1 - a5 în Figura 7.51) și patru picuri de reducere (denumite c1 - c4), în ordinea apariției lor în baleierile anodice și catodice. Pe curbele CV, doar un pic anodic (a1) este evident, celelalte picuri apar ca umerii. Cele trei picuri catodice c1-c3 din DPV sunt văzute ca umeri în CV. Notarea picurilor din curbele DPV a fost păstrată pentru toate procesele care au loc la potențialele corespunzătoare din celelalte metode. Curenții CV și DPV sunt direct proporționali cu concentrația. Dependența liniară a curenților de pic din CV și DPV în funcție de concentrația **P545** este inserată în Figura 7.51 pentru toate picurile prezente în DPV și pentru a1, c1, c2, c3 în CV. Ecuatiile lor și coeficienții lor de corelație sunt prezentați în tabelul 7.18 care conține picurile cu cei mai buni coeficienți de corelație pentru CV și DPV.

Se poate observa că primul pic anodic (a1) și toate picurile din domeniul catodic prezintă coeficienți de corelație buni pentru DPV. Celelalte picuri prezintă coeficienți de corelație mai mici. Acest comportament poate fi explicat datorită proceselor chimice și electrochimice

ireversibile paralele. Panta picului a1 este mare, atât în DPC cât și în CV, acest process fiind atribuit formării radicalului cation.

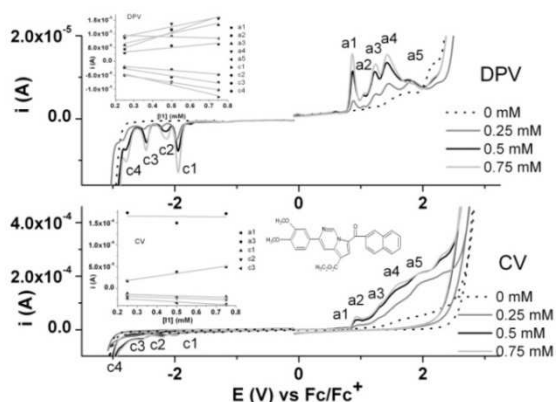


Figura 7.51. Curbele CV și DPV anodice și catodice la diferite concentrații de **P545** pe electrod de carbon vitros (diametru 3 mm) în 0,1M TBAP/CH₃CN; inserat dependențele liniare ale curenților de pic în funcție de concentrație

Tabelul 7.18. Ecuatiile dreptelor și coeficienții de corelație pentru curbele CV și DPV

Metoda	Ecuatia*	Coeficient de corelație
DPV	$i_{\text{peak a1}} = -0,82 \cdot 10^{-6} + 22,67 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,95636
	$i_{\text{peak a3}} = 2,87 \cdot 10^{-6} + 14,53 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,84782
	$i_{\text{peak a4}} = 5,50 \cdot 10^{-6} + 13,98 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,87285
	$i_{\text{peak c1}} = -0,65 \cdot 10^{-6} - 15,76 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,93869
	$i_{\text{peak c2}} = -4,89 \cdot 10^{-6} - 5,57 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,94141
	$i_{\text{peak c3}} = -0,075 \cdot 10^{-6} - 10,40 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,95433
	$i_{\text{peak c4}} = -2,39 \cdot 10^{-6} - 10,52 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,99556
CV	$i_{\text{peak a1}} = 1,999 \cdot 10^{-6} + 65,16 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,95169
	$i_{\text{peak c2}} = -14,11 \cdot 10^{-6} - 16,29 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,99976
	$i_{\text{peak c3}} = -18,32 \cdot 10^{-6} - 25,64 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P545}]$	0,85887

*în ecuațiile prezentate i este dat în A, iar [P545] în mmol/L (mM)

Figura 7.53 prezintă curbele RDE anodice și catodice la diferite viteze de rotație. Pentru a stabili o corespondență între procesele observate în curbele RDE și procesele de pic observate în DPV, curbele RDE anodice și catodice au fost puse împreună cu curba DPV (pentru aceeași concentrație). Curbele RDE catodice obținute pentru **P545** în 0,1 M, TBAP CH₃CN la diferite viteze de rotație sunt normale. La nivel global, sunt observate două picuri în domeniul anodic, apoi curenții coboară brusc după atingerea potențialului picului a4. Forma curbelor RDE confirmă acoperirea electrodului cu un strat izolator, în domeniul potențialelor anodice (la potențiale mai pozitive decât a4).

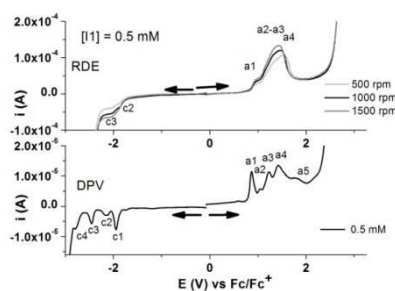


Figura 7.53. Curbele RDE la diferite rotații (500–1500 rpm) și DPV la concentrația 0.5 mM pe electrodul de carbon vitros (diametru 3 mm) în 0.1M TBAP/CH₃CN

Curenții cresc cu viteza de rotație a RDE. Se observă un punct isobestic pentru curbele RDE la potențial de 1.547 V, ceea ce corespunde unei inversări a valorilor curente obținute la diferite viteze de rotație. Pornind de la acest potențial (care corespunde picului a4 în DPV), curentul devine mai mic până la valori foarte mici și rămâne constant peste un interval de potențial de aproximativ 1 V.

Pentru a studia reversibilitatea proceselor, curbele CV s-au înregistrat la diferite viteze de baleiaj (0,1 - 1 Vs⁻¹) pentru primul pic anodic a1 și pentru primul pic catodic c1 (Figura 7.54). Picurile catodice au devenit mai evidente cu creșterea vitezei de baleiaj. Toate valorile curenților cresc cu viteza de baleiaj. Dependența liniară a curenților de pic în funcție de rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj este obținută pentru a1, c1 și c2 cu pantele date în Figura 7.54B.

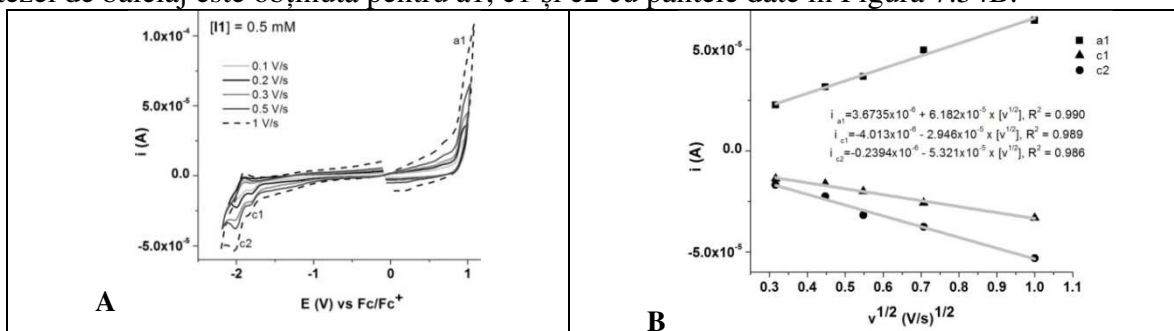


Figura 7.54. Curbe CV (0.1 Vs⁻¹) la diferite viteze de baleiaj pentru P545 (0,5 mM) în 0.1M TBAP CH₃CN pentru primul pic anodic și catodic pe electrod de carbon vitros (diametru 3mm) (A) și dependențele liniare ale curenților de pic în funcție de radicalul vitezei de baleiaj (B)

Figura 7.55 prezintă curbele CV (0,1 Vs⁻¹) obținute pe diferite domenii de potențiale. Procesele anodice sunt ireversibile, în timp ce procesele catodice sunt în principal cvasi-reversibile (Tabelul 7.19) [349].

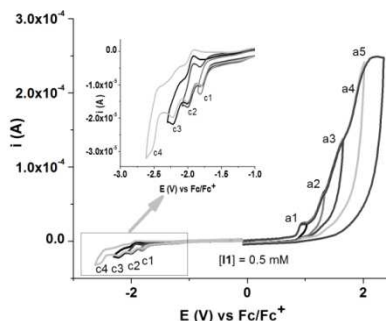


Figura 7.55. Curbele CV (0.1 V/s) diferite domenii pentru L (0.5 mM) pe electrodul de carbon vitros (diametru 3 mm) în 0.1M TBAP/CH₃CN

Tabelul 7.19. Potențialele (V) picurilor anodice și catodice pentru curbele CV și DPV (0.5 mM) vs Fc/Fc⁺ și procesele asociate din curbele obținute la influența domeniilor

Pic	Metoda		Procesul asociat*
	DPV	CV	
a1	0,867	0,931	ireversibil
a2	1,044	-	ireversibil
a3	1,226	1,293	ireversibil
a4	1,418	1,587	-
a5	1,829	1,943	-
c1	-1,947	-1,992	cvasi reversibil
c2	-2,144	-2,207	cvasi reversibil
c3	-2,456	-2,518	cvasi reversibil
c4	-2,794	-	-

7.1.9. Caracterizare electrochimică pentru etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimethoxybenzoi)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (P552)

Figura 7.56 prezintă structura aza-pirolopirimidinei (P552).

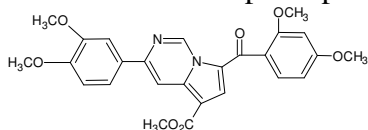


Figura 7.56. Structura aza-pirolopirimidinei 552

Curbele CV și DPV obținute la diferite concentrații de P552 (0 - 0,75 mM) sunt prezentate în Figura 7.57. Curbele DPV la diferite concentrații prezintă șase picuri anodice notate cu a1 - a6 și trei picuri catodice (c1 - c3), în ordinea apariției lor în voltamograme. Curbele CV prezintă cinci procese anodice corespondente cu picurile din DPV (a1 - a5) și patru procese catodice indicate în legătură cu picurile catodice DPV (c1 - c4).

Curenții cresc cu concentrație. Se prezintă dependențele liniare ale curenților de pic principali pentru curbele CV și DPV. Ecuațiile principalelor curenți de pic în funcție de concentrația de P552 și coeficienții lor de corelație sunt prezentate în tabelul 7,21. Pantele obținute pentru dependențele lui P552 (tabelul 7.20) sunt mai mici decât cele pentru P545 (tabelul 7.19). Aceasta poate fi explicată printr-o împiedicare sterică a celor două grupe metoxice din P552 și nu este corelată cu masele lor moleculare ($M_{P545} < M_{P552}$).

Curbele RDE la diferite viteze de rotație (500 - 2000 rpm) pentru P545 sunt prezentate în Figura 7.58 în comparație cu curbele DPV anodice și catodice. Curbele RDE prezintă două unde în domeniul anodic corespunzătoare picurilor a1 și a5 în DPV. Curenții cresc cu viteza de rotație. După picul a5 curentul scade brusc. Acest comportament este caracteristic pentru acoperirea electrodului cu filme izolatoare. Punctul isobestic (la aproximativ 2 V) este mai puțin marcat pentru P552, în comparație cu compusul P545. De asemenea, domeniul pasiv este mult mai scurt (0,2 V) decât pentru P545 (1 V). În domeniul catodic, undele sunt dificil de separat. Aceste fapte arată că filmul format de P552 după potențialul a5 este mai poros decât cel corespunzător în cazul lui P545.

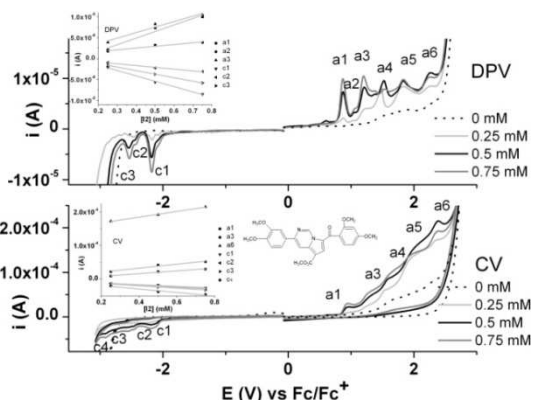


Figura 7.57. Curbe CV și DPV anodice și catodice la diferite concentrații (0–0,75 mM) pe electrod de carbon vitros în 0,1M TBAP/CH₃CN

Figura 7.59 prezintă curbele CV la diferite viteze de baleiaj pentru P552 (0,5 mM) pentru picurile a1 și c1. Odată cu creșterea vitezei de baleiaj, se poate observa un nou proces anodic (d), având un proces corespunzător (d') în baleierea inversă. Tabelul 7.21 prezintă ecuațiile și coeficienții de corelație pentru aceste picuri. Se poate observa că curenții cresc cu viteza de baleiaj. Panta absolută pentru a1 ($\sim 99 \mu\text{A} (\text{V} / \text{s})^{-1/2}$) este aproximativ dublă față de panta pentru c1 ($\sim 58 \mu\text{A} (\text{V} / \text{s})^{-1/2}$) și d' ($\sim 11 \mu\text{A} (\text{V} / \text{s})^{-1/2}$) sunt chiar mai mici. Toate aceste fapte arată că perechea d / d' se datorează unei impurități în solvent, în timp ce a1 și c1 pot fi

atribuite oxidării și reducerii **P552**, de asemenea, depind de concentrația **P552**. Pantele lor diferite se datorează unui număr diferit de electroni implicați în primele picuri de oxidare și de reducere.

Tabelul 7.20. Ecuțiile dreptelor și coeficienții de corelație pentru curbele CV și DPV

Metoda	Ecuția*	Coeficient de corelație
DPV	$i_{\text{peak a1}} = -1,38 \cdot 10^{-6} + 15,69 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,92769
	$i_{\text{peak a2}} = 0,82 \cdot 10^{-6} + 4,24 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,90322
	$i_{\text{peak a3}} = 0,96 \cdot 10^{-6} + 13,13 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,92993
	$i_{\text{peak c1}} = 0,99 \cdot 10^{-6} - 12,80 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,99393
	$i_{\text{peak c2}} = -0,04 \cdot 10^{-6} - 4,26 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,97888
	$i_{\text{peak c3}} = 0,5 \cdot 10^{-6} - 8,43 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,99988
CV	$i_{\text{peak a1}} = -0,03 \cdot 10^{-6} + 41,03 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,96173
	$i_{\text{peak a3}} = 9,02 \cdot 10^{-6} + 59,28 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,93475
	$i_{\text{peak a6}} = 150,48 \cdot 10^{-6} + 85,57 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,99441
	$i_{\text{peak c1}} = -6,88 \cdot 10^{-6} - 24,57 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,90949
	$i_{\text{peak c2}} = -6,39 \cdot 10^{-6} - 29,33 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,99953
	$i_{\text{peak c3}} = -5,83 \cdot 10^{-6} - 35,05 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,99994
	$i_{\text{peak c3}} = -9,02 \cdot 10^{-6} - 51,23 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{P552}]$	0,93303

*în ecuațiile prezentate i este dat în A, iar [P552] în mmol/L (mM)

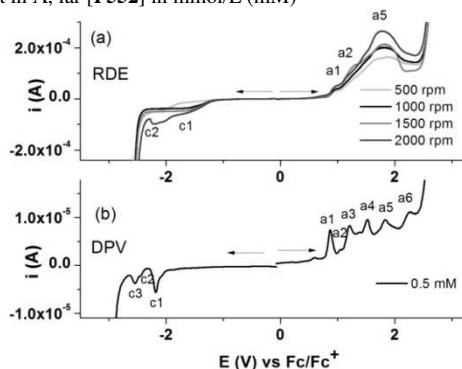


Figura 7.58. Curbe RDE anodice și catodice la rotații (500–2000 rpm) (B) în comparație cu curbele DPV anodice și catodice pe electrod de carbon vitros în 0,1M TBAP/CH₃CN

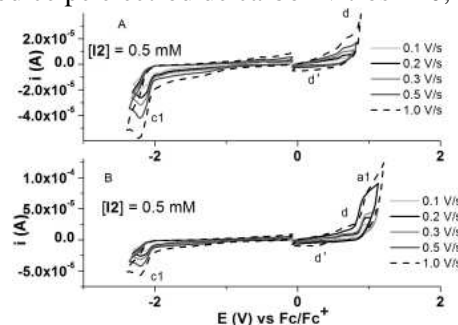


Figura 7.59. Curbe CV la diferite viteze de baleiaj (0.1V/s, 0.2V/s, 0.3V/s, 0.5V/s, 1.0V/s) pe electrodul de carbon vitros în 0,1M TBAP/CH₃CN

Tabel 7.21. Ecuțiile și coeficienții de corelație pentru curbele CV la diferite viteze de baielaj

Peak	Equation	Correlation coefficient
d	$i_{\text{peak d}} = -2,56 + 21,99 \cdot [v^{1/2}]$	0,997
a1	$i_{\text{peak a1}} = -7,65 + 98,69 \cdot [v^{1/2}]$	0,949
d'	$i_{\text{peak d1}'} = 2,42 - 11,29 \cdot [v^{1/2}]$	0,941
c1	$i_{\text{peak c1}} = -0,38 - 57,68 \cdot [v^{1/2}]$	0,998

*i_{peak} este exprimat în μA și v este viteza de baleiaj (V/s)

Curbele CV pentru **P552** la diferite domenii ($0,1 \text{ Vs}^{-1}$) sunt prezentate în Figura 7.60. Procesele asociate cu curbele și caracteristicile lor sunt prezentate în tabelul 7.22. Picurile catodice sunt cvasireversibile [349].

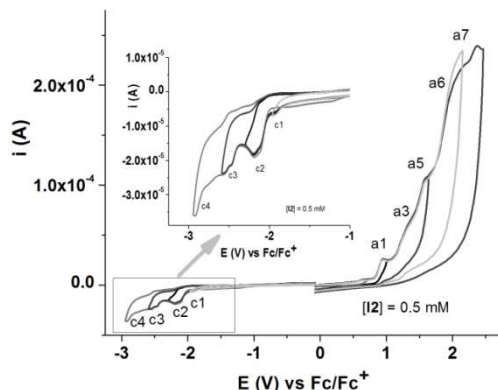


Figura 7.60. Curbe CV (0.1V/s) pentru influența domeniilor pe electrodul de carbon vitros în $0,1\text{M}$ TBAP/ CH_3CN

Tabelul 7.22. Potențialele picurilor anodice și catodice pentru curbele CV și DPV (0.5 mM) vs Fc/Fc^+ și procesele asociate din curbele obținute la influența domeniilor

Pic	Metoda		Procesul asociat*
	DPV	CV	
a1	0,87	0,94	ireversibil
a2	1,04	-	-
a3	1,21	1,26	ireversibil
a4	1,52	1,58	ireversibil
a5	1,83	1,97	cvasi reversibil
a6	2,26	2,38	ireversibil
c1	-2,18	-2,19	ireversibil
c2	-2,45	-2,47	ireversibil
c3	-2,55	-2,55	cvasi reversibil
c4	-	-2,91	cvasi reversibil

CAPITOLUL 8

OBȚINEREA DE ELECTROZI MODIFICAȚI CU INDOLIZINE

Electrozii de carbon vitros modificați cu filme de poli indolizine (la concentrația de $0,5 \text{ mM}$) s-au obținut în soluție milimolar folosind ca electrolit suport $0,1 \text{ M}$ TBAP/ CH_3CN , prin baieiere succesivă sau prin electroliză la potențial controlat (CPE) la diferite sarcini sau potențiale. Electrozi modificați au fost transferați în celulă ce conține ferocen 1 mM în $0,1 \text{ M}$ TBAP/ CH_3CN . Toate potențialele au fost corectate cu potențialul cuplului ferocen/ferociniu (Fc/Fc^+) care, în condițiile noastre experimentale a fost $0,07 \text{ V}$.

8.8. ELECTROZI MODIFICAȚI CUP545

Au fost preparați electrozi modificați cu **P545** în soluția de $0,5 \text{ mM}$ de **P545** în $0,1 \text{ M}$ TBAP, CH_3CN prin ciclări succesive de potențial între $-0,3 \text{ V}$ și diferite limite anodice (Fig. 8.15). Electrozi modificați au fost transferați în soluție de ferocen (1 mM) în TBAP / CH_3CN $0,1 \text{ M}$ și curbele CV au fost înregistrate și comparate cu semnalul ferocenui pe electrodul neacoperit (Fig.8.15f). Semnalul ferocenui pentru electrodul modificat preparat prin baieiaj succesive cu limita de potențial de 2.02 V este mult mai mic decât cel pentru alte limite. Aceasta arată că acoperirea electrodului este mult mai eficientă la acest potențial datorită proceselor care au loc la acest potențial. Filmul rezultat acoperă mult mai bine electrodul. Electrozi modificați cu **P545** au fost preparați și prin electroliză la potențial controlat (CPE).

Fig. 8.16a prezintă comparația dintre curbele CV pentru electrozii modificați preparați prin CPE la diferite potențiale și sarcini constante. În fig. 8.16b se observă că pentru filmele de 2 mC curentul ferocenui este constant atât pentru picurile anodice (ipa) cât și pentru picurile catodice (ipc) (fig.8.16b). Cu toate acestea, la potențialele aplicate mai mari (2,35 V) există o scădere importantă a curentului de pic anodic și catodic pentru ferocen (respectiv ipa și ipc), care se manifestă și asupra potențialului formal (E_f) (fig.8.16c).

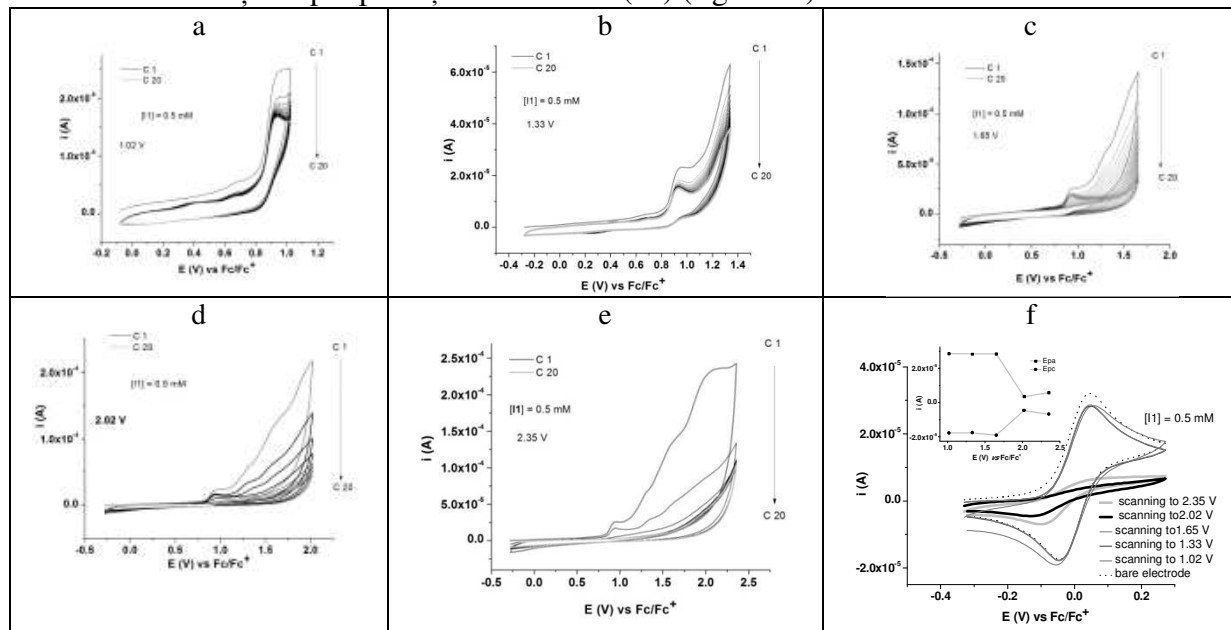
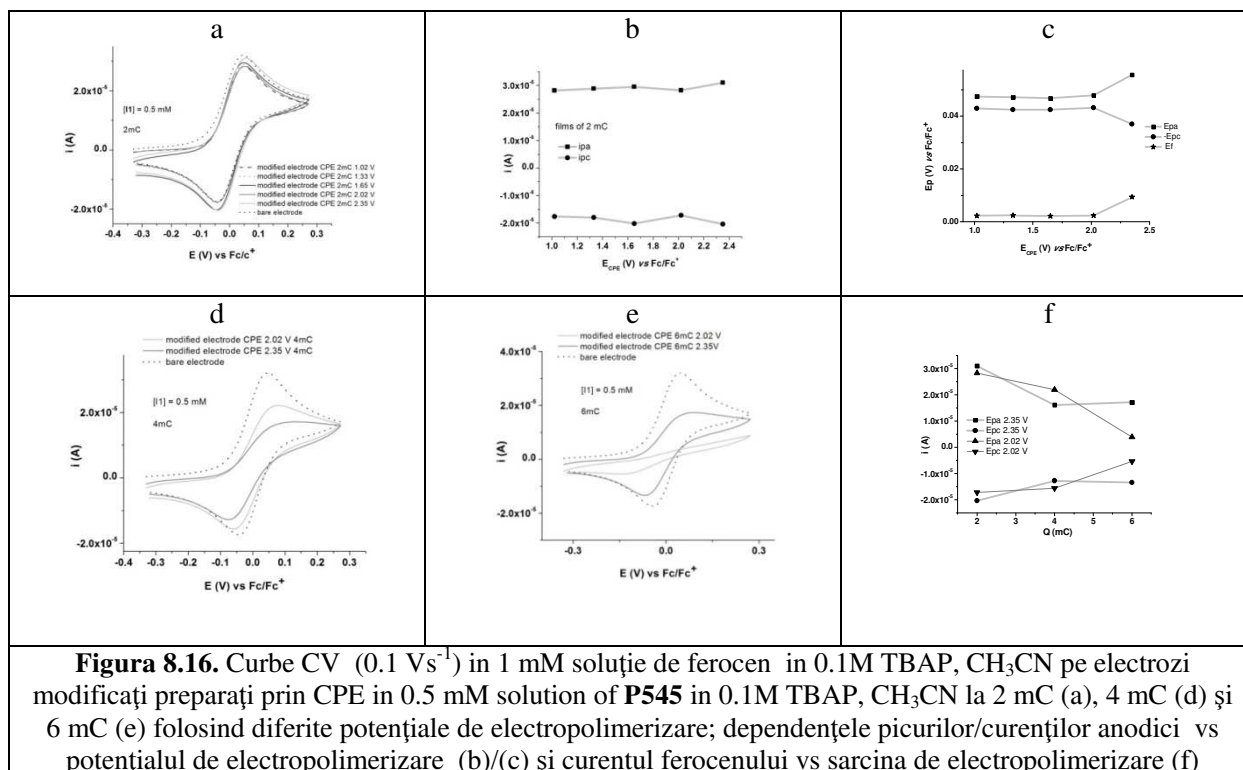


Figura 8.15. Curbe CV (0.1 Vs^{-1}) în timpul preparării electrozilor modificați cu poliP545 prin 20 ciclări succesive între -0.3 V și diferite limite anodice: 1.02 V (a), 1.33 V (b), 1.65 V (c), 2.02 V (d), 2.35 V (e) și curbele CV (0.1 Vs^{-1}) obținute după transferul electrodului modificat în 1 mM soluție ferocen (f); inserat: dependențele liniare ale curentilor de pic anodici și catodici vs potențialele de baleiaj a limitelor anodice

Tabelul 8.1. Durata CPE la diferite potențiale (V) și sarcini (mC)

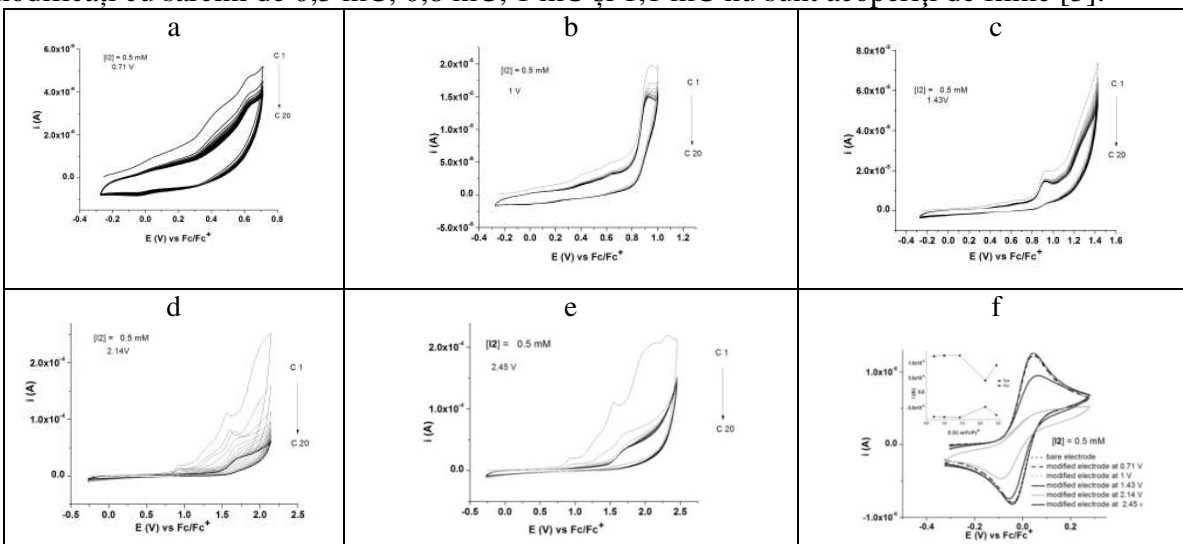
Potențial CPE (V)	Durata pulsului (s)	Potențial CPE (V)	Durata pulsului (s)	Potențial CPE (V)	Durata pulsului (s)
2 mC		4 mC		6 mC	
2.35	3.2	2.35	32	2.35	66
2.02	12	2.02	90	2.02	371
1.65	30.4	-	-	-	-
1.33	85	-	-	-	-
1.02	332	-	-	-	-

Pentru CPE au fost utilizate sarcini mai mari de 4 mC și 6 mC pentru a verifica creșterea filmului (Fig. 8.16d, 8.16e (figura 8.16 f)). Semnalul de ferocen pentru electrozii modificați obținut la 2 mC pentru toate potențialele anodice este apropiat de cel al electrodului necoperit (figura 8.16b); acest lucru indică formarea unui film subțire conductiv. Pentru sarcini mai mari de 4 și 6 mC, semnalul ferocenui este mai mic, ceea ce indică faptul că se formează filme mai groase [3].



8.9. ELECTROZI MODIFICAȚI CU **P552**

Pregătirea electrozilor modificați pe baza de **P552** a fost făcută într-un mod similar ca pentru **P545** prin ciclări succesive (Figura 8.17), sau prin CPE la diferite potențiale anodice sau sarcini (Fig.8.18). Semnalele ferocenului pentru electrodul modificat obținut la 6 mC și 8 mC sunt diminuate. Scăderea este mai semnificativă la 2,14 V deoarece timpul pulsului este mai mare și există mai mult timp pentru formarea polimerului (Tabelul 8.2), ca în cazul lui **P545**. Electrozii modificați cu sarcini de 0,3 mC, 0,8 mC, 1 mC și 1,1 mC nu sunt acoperiți de filme [3].



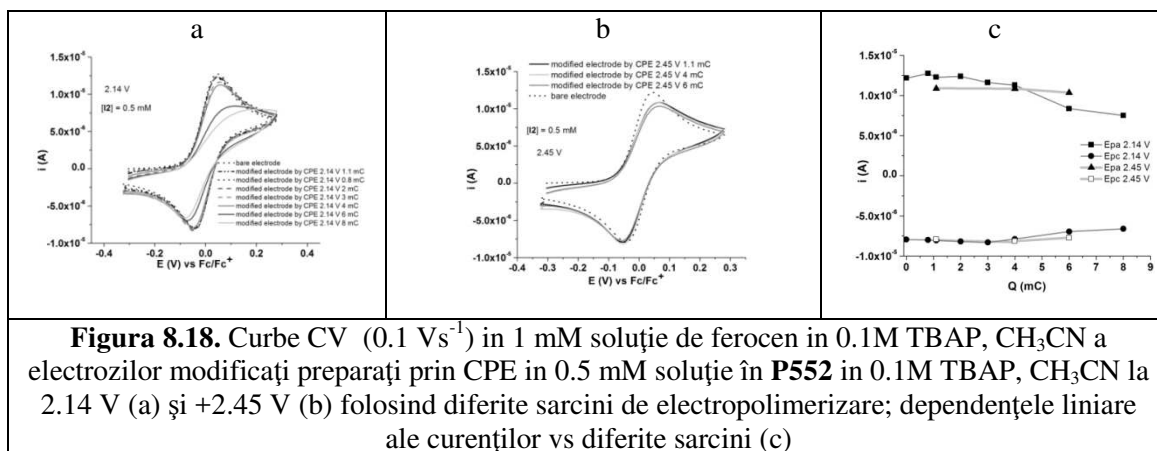


Figura 8.18. Curbe CV (0.1 Vs^{-1}) în 1 mM soluție de ferocen în 0.1M TBAP, CH_3CN a electrozilor modificați preparați prin CPE în 0.5 mM soluție în **P552** în 0.1M TBAP, CH_3CN la 2.14 V (a) și +2.45 V (b) folosind diferite sarcini de electropolimerizare; dependențele liniare ale curenților vs diferite sarcini (c)

Tabel 8. Durata CPE la diferite potențiale (V) și sarcini (mC)

Sarcina mC	Durata pulsului sec	Sarcina mC	Durata pulsului sec
2.14 V		2.45 V	
0.8	8.3	-	-
1.1	10	1.1	8.3
2	16.4	-	-
3	31.7	-	-
4	43.5	4	30.4
6	107.7	6	46.3
8	152.1	-	-

8.14 COMPARAȚIE ÎNTRE ELECTROZII MODIFICAȚI CU POLIPIROLOPIRIMIDINE

8.14.1. Comparație între electrozii modificați cu **P545** și modificați cu **P552**

Există mai multe diferențe în prepararea electrozilor modificați proveniți din **P545** și **P552** (figura 8.27) fie prin CPE, fie prin ciclări. Se poate observa că transferul electrozilor modificați (în soluție de ferocen 1 mM) obținut prin CPE la aceeași sarcină (6 mC) și la potențiale apropiate (2.02 V pentru compusul **P545** și 2.14 V pentru compusul **P552**), semnalul ferocenului este mai plat pentru **P545**, indicând un film mai puțin conductor (Figura 8.27a). Electrocul pare să fie mai bine acoperit cu **P545** decât cu **P552**. Cu toate acestea, atunci când filmele sunt pregătite prin ciclare, diferențele sunt mai puțin semnificative (Figura 8.27b). Acest comportament poate fi explicat prin faptul că prepararea electrozilor modificați durează mai mult prin ciclări (decât prin CPE) atât pentru **P545** cât și pentru **P552**, iar etapa poate avea loc mai bine [3].

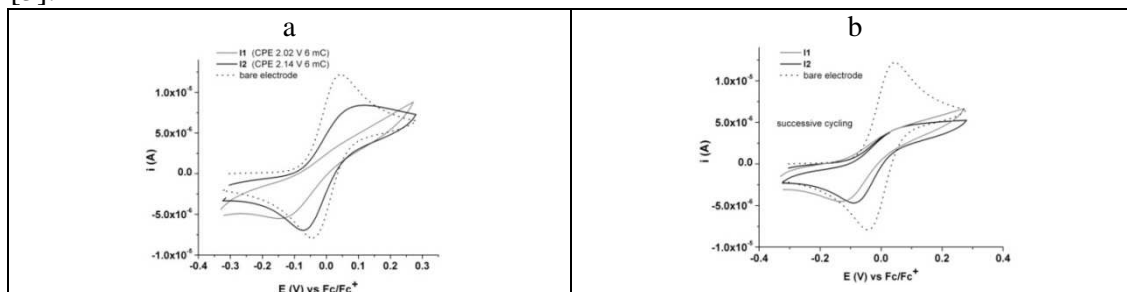


Figura 8.27. Curbe CV (0.1 Vs^{-1}) în 1mM soluție de ferocen în 0.1M TBAP, CH_3CN pe electrozi modificați preparați în soluție de 0.5 mM de **P545** și **P552** în 0.1M TBAP, CH_3CN prin CPE (6 mC) la diferite potențiale de electropolimerizare (a) și prin ciclări successive (20 cicluri cu limita anodică de 2.02 V/2.14 V) (b)

CONCLUZII

C.1 CONCLUZII GENERALE

Au fost sintetizați 23 noi derivați de pirolo[1,2-c]pirimidină: 3-(4-bifenil)-5-acetil-7-(4-clorobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină (**4a**), 3-(4-bifenil)-5-acetil-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină (**4b**), etil 3-(4-bifenil)-7-(4-fluorobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4c**), etil 3-(4-bifenil)-7-(4-bromobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4d**), etil 3-(4-bifenil)-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4e**), etil 3-(4-bifenil)-7-(3,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4f**), dimetil 3-(4-bifenil)-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**4g**), dietil 3-(4-bifenil)-7-(4fenilbenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**4h**), dietil 3-(4-bifenil)-7-(2-naftil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**4i**), 3-(4-bifenil)-5-acetil-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină (**4j**), dimetil 3-(2-metoxifenil)-7-benzoil-pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**319-P**), dietil 3-(3-metoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-carboxilat (**335-P**), dimetil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(4-bromobenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5,6-dicarboxilat (**338-P**), etil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (**557-P**), etil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (**563-P**), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-fluorobenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (**376-P**), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (**543-P**), dietil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5,6-dicarboxilat (**311-P**), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (**552-P**), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2,naphtyl)pirolo[1,2-c]pyrimidină-5-carboxilat (**545-P**), dimetil 3-(3,4,5-trimetoxifenil)-7-benzoilpirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilate (**417-P**), dimetil 3-(3-metilfenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**565-P**) cu scopul de a obține compuși care pot fi utilizați pentru obținerea de senzori.

Pentru sinteza acestor compuși s-a utilizat metoda “one pot three components”. Pentru identificarea structurilor compușilor obținuți s-a utilizat spectrometria de masă, IR, ¹H-RMN și ¹³C-RMN.

Proprietățile luminescente ale tuturor compușilor au fost determinate prin spectroscopie de absorbție și fluorescență. Au fost calculați parametrii specifici precum: coeficientul de extincție, deplasarea Stokes, randamentul cuantic și constanta Stern-Volmer (K_{SV}). Pentru derivații de 3-fenil pirolo[1,2-c]pirimidină s-a studiat influența polarității solvenților asupra spectrelor de absorbție și de emisie. Din aceste studii s-a putut observa că polaritatea solventului influențează forma spectrului, lungimea de undă de absorbție și emisie și intensitatea absorbției și a fluorescenței compusului.

Compușii 319-P, 335-P, 338-P, 557-P, 563-P, 376-P, 543-P, 311-P, 552-P, 545-P, 417-P, 565-P au fost caracterizați din punct de vedere electrochimic prin voltametrie ciclică, voltametrie puls diferențială și folosind electrodul disc rotitor. S-au identificat procesele anodice și catodice specifice. S-au obținut electrozi modificați cu pirolopirimidine prin ciclări succesive și prin electroliză la potențial controlat. Electrozii modificați cu pirolopirimidine au fost transferați în ferocen pentru a verifica dacă pe suprafața electrozului s-a format film.

C.2 DISEMINAREA REZULTATELOR ORIGINALE

Au fost sintetizați 23 derivați noi de pirolo[1,2-c]pirimidină: 3-(4-bifenil)-5-acetil-7-(4-clorobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină 3-(4-bifenil)-5-acetil-7-(4-clorobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină (**4a**), 3-(4-bifenil)-5-acetil-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină (**4b**), etil 3-(4-bifenil)-7-(4-fluorobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4c**), etil 3-(4-bifenil)-7-(4-bromobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4d**), etil 3-(4-bifenil)-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4e**), etil 3-(4-bifenil)-7-(3,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (**4f**), dimetil 3-(4-bifenil)-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**4g**), dietil 3-(4-bifenil)-7-(4fenilbenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**4h**), dietil 3-(4-bifenil)-7-(2-naftil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**4i**), 3-(4-bifenil)-5-acetil-7-(4-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină (**4j**), dimetil 3-(2-metoxifenil)-7-benzoil-pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (**319-P**), dietil 3-(3-metoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-carboxilat (**335-P**), dimetil 3-(2,4-

dimetoxifenil)-7-(4-bromobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (338-P), etil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (557-P), etil 3-(2,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (563-P), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-fluorobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (376-P), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (543-P), dietil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (311-P), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (552-P), etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(2-naphtyl)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat (545-P), dimetil 3-(3,4,5-trimetoxifenil)-7-benzoilpirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilate (417-P), dimetil 3-(3-metilfenil)-7-(3-nitrobenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5,6-dicarboxilat (565-P). Noii derivați de 3-bifenilpirolo[1,2-c]pirimidină au fost sintetizați printr-o reacție de cicoadiție 1,3 dipolară a pirimidinium-N-ilidelor cu alchine cu electroni deficitari, utilizând metoda *one pot three components* care este prezentată în literatură.

Au fost investigate în premieră proprietățile fluorescente ale acestei clase de compuși. Au fost înregistrate spectrele lor de absorbție și de emisie în acetonitril: cloroform (1:1) și au fost evaluate principalele lor caracteristici spectrale: deplasarea Stokes, randamentul cuantic și stingerea de fluorescență. S-a investigat efectul structurii asupra proprietăților fluorescente. Sa demonstrat că inelul benzenic din poziția 3 sau gruparea benzoil din poziția 7 influențează puternic fluorescența compușilor în regiunea albastră-verde a spectrului vizibil. Substituenții de pe fragmentele fenil și benzoil au o contribuție mai mare la fluorescența pirolo[1,2-c] pirimidinelor. Cea mai mare valoare a randamentului cuantic pentru derivații de 3bifenilpirolopirimidină a fost obținută pentru compusul *etil 3-(4-bifenil)-7-(3,4-dimetoxibenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat* (55%). În cazul derivaților de 3-fenilpirolopirimidină cel mai mare randament cuantic a fost obținut pentru compusul **8** *etil 3-(3,4-dimetoxifenil)-7-(4-metilbenzoil)pirolo[1,2-c]pirimidină-5-carboxilat* (543-P), 61,35% în cloroform 22,90% în clorură de metilen, 52,6% în acetonitril, 87,25% în DMSO

S-a studiat efectul solventului asupra spectrelor de absorbție și fluorescență ale compușilor investigați. S-au înregistrat spectrele de absorbție și fluorescență ale pirolo-pirimidinelor 3-12 în solvenți cu polaritate crescătoare: cloroform, diclormetan, acetonitril și dimetilsulfoxid. Corelația dintre parametrii solventului și proprietățile de absorbție-emisie ale compușilor 3-12 a fost investigată prin metodele Lippert-Mataga and Kawski-Chamma-Viallet pentru a se calcula momentele de dipol ale compușilor în stările fundamentale și excitată prin metoda regresiei multiple lineare Kamlet-Taft. S-a arătat că polaritatea solvenților este cel mai important parametru care influențează spectrele de emisie. S-a arătat că efectul solventului este foarte complex și depinde puternic de natura substituenților. Acest fenomen este cauzat de diferența de conjugare sau migrare a perechilor de electroni neparticipanți.

Studiile ulterioare prevăzute pentru stabilirea proprietăților electrochimice ale tuturor acestor compuși sunt binevenite, dată fiind relevanța lor directă pentru găsirea de aplicații practice ale acestor compuși pentru senzori.

C.3 PERSPECTIVE DE CONTINUARE A STUDIILOR

Teza de doctorat elaborată deschide noi perspective legate de:

- Sinteza de noi derivați de pirolo[1,2-c]pirimidine apropiate ca structură de compuși care pot fi utilizați pentru obținerea de OLED-uri sau celule solare.
- Stabilirea proprietăților electrochimice și spectrale pentru alți compuși din această clasă care nu au fost utilizați în acest studiu.
- Determinarea timpului de viață a fluorescenței a compușilor studiați cu scopul de a vedea dacă aceștia pot fi folosiți pentru obținerea de materiale fluorescente avansate
- Diseminarea rezultatelor experimentale nefinalizate
- Utilizarea electrozilor modificați cu pirolo-pirimidine ca senzori pentru detecția de metale.

ANEXE

A.1. LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE ÎN PERIOADA STAGIULUI DE DOCTORAT

1. **M.-L. Tatu**, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, E. M. Ungureanu, *Synthesis and spectral characterization of 1-[7-(4-nitrobenzoyl)-3-(biphenyl-4 yl)pyrrolo[1,2-c]pyrimidin-5-yl]ethanone*,

Scientific Bulletin, Series B, Chemistry and Materials Science, Vol. 77, Iss. 3, pp. 49-58, 2015.

IF: -; SRI: -.

2. **M.-L. Tatu**, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, E. M. Ungureanu, *Synthesis and fluorescence of new 3-biphenylpyrrolo[1,2-c]pyrimidines*, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 10, Iss. 5, pp. 643-652, 2017. **IF: 4,553; SRI: 2,406.**
3. **M.-L. Tatu**, F. Harja, E.-M. Ungureanu, E. Georgescu, M.-M. Popa, *Electrochemical Characterization of Some Pyrrolo[1,2-c]Pyrimidine Derivatives*, Revista de Chimie, acceptat (publicat in vol 2/2018). **IF: 1.232; SRI: 0,164**
4. **M.-L. Tatu**, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, G. Stanciu, E. M. Ungureanu, *A comparative study on the fluorescence of several pyrrolo[1,2-c]pyrimidines*, Arabian Journal of Chemistry, submitted.
5. **M.-L. Tatu**, F. Harja, E.-M. Ungureanu, E. Georgescu, L. Birzan, M.-M. Popa, *Electrochemical studies of two pyrrolo[1,2-c]pyrimidines*, Bulgarian Chemical Communication, **IF: 0,238, SRI: 0,181**
FIC: 6,023; SRI cumulat: 2,751

A.2 LISTA COMUNICĂRILOR ÎN PERIOADA STAGIULUI DE DOCTORAT

1. M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M.M. Popa, E.-M. Ungureanu, *Syntesis and fluorescence of new 3- biphenylpyrrolo[1,2-c]pirimidines*, International symposium, Priorities of Chemistry for a Sustainable Development, PRIOCHEM, XI edition, Bucharest, October 29 – 30, 2015.
2. M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, E. M. Ungureanu, *Electrochemical characterization of some biphenylpyrrolo[1,2-c]pirimidines derivates*, Symposium of the Young Chemical Engineers, SICHEM 2016,8 – 9 Septembrie 2016, Bucharest.
3. M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, E. M. Ungureanu, *Propriétés d'absorption, de fluorescence et électrochimiques de plusieurs[1,2-c]pyrimidines*, NOMAREES 2016, 28 – 31 August, Iasi. (de completat conferinta numarul)
4. M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, E. M. Ungureanu, *Syntesis of new 3-phenylpyrrolo[1,2-c]pirimidines*, International Symposium „Mediul și Industria (Enviroment and Industry)” – SIMI 2016, October 13-14, Bucharest.
5. E. A. Matei, M. C. Craciun, C. Iacobescu, I. Marasescu, Facultatea CASM, coordonatori stiintifici E.M. Ungureanu, M. L. Tatu, *Studii de fluorescență asupra unor compusi organici*, – prezentare orală la Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești 2014, mai 2014, Polizu - Universitatea POLITEHNICA din București
6. A. M. M. Dilimoț, Facultatea CASM, E.M. Ungureanu, M. L. Tatu, *Studii de fluorescență a unor compusi organici*, – prezentare orală Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești 2015, mai 2015, Polizu – Unuversitatea POLITEHNICA din București, Romania.
7. I. Dumitru, G. Ionescu, Facultatea CASM, E.M. Ungureanu, M. L. Tatu, *Studii electrochimice în clasa indolizinelor* – prezentare orală Sesiunea de Comunicări Științifice Studentești 2016, mai 2016, Polizu – Unuversitatea POLITEHNICA din București, Romania.

Rezumatul de față cuprinde într-o formă concisă conținutul capitolelor 4-8 de contribuții originale. Numerotarea capitolelor, subcapitolelor și a tabelor corespunde cu cea din teză. Sunt prezentate referințele bibliografice semnificative folosite în lucrare.

Bibliografie selectivă

- [1]. *M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, E. M. Ungureanu*, “Synthesis and fluorescence of new 3-biphenylpyrrolo[1,2-c]pyrimidines”, Arabian Journal of Chemistry, vol. **10**, Iss. 5, 2016, pp. 643-652.
- [2]. *M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M.l Popa, E. M. Ungureanu*, “Synthesis and spectral characterization of 1-[7-(4-nitrobenzoyl)-3-(biphenyl-4 yl)pyrrolo[1,2-c]pyrimidin-5-yl]ethanone”, Scientific Bulletin, Series B, Chemistry and Materials Science, Vol. **77**, Iss. 3, 2015, pp 49-58.

- [3]. *M. L. Tatu, F. Harja, E. M. Ungureanu, E. Georgescu, M. M. Popa*, Electrochemical Characterization of Some Pyrrolo[1,2-c]Pyrimidine Derivatives, *Revista de Chimie*, acceptat (publicat in vol 2/2018).
- [4]. *M.-L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, G. Stanciu, E. M. Ungureanu*, A comparative study on the fluorescence of several pyrrolo[1,2-c]pyrimidines, *Arabian Journal of Chemistry*, submitted.
- [5]. *M.-L. Tatu, F. Harja, E.-M. Ungureanu, E. Georgescu, L. Birzan, M.-M. Popa*, Electrochemical studies of two pyrrolo[1,2-c]pyrimidines, *Bulgarian Chemical Communication*, acceptat
- [10]. *D. Chen, S. J. Su, Y. Cao*, "Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLED with low operating voltage", *J. Mater. Chem. C* 2, 2014, pp 9565-9578.
- [11]. *A. Buckley*, *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, devices and applications*, Woodhead-Publishing, Cambridge UK, 2013.
- [12]. *S. Oh, H. K. Lee, K. Y. Kim, S. S. Yoon*, "Highly efficient blue OLEDs based on diphenylaminofluorenylstyrenes end-capped with heterocyclic aromatics", *Mat. Res. Bull.* **47**, 2012, pp 2792-2795.
- [13]. *A. Rotaru, I. Druta, E. Avram, R. Danac*, "Synthesis and properties of fluorescent 1,3-substituted mono and biindolizines", *Arkivoc* (xiii), 2009, pp 287-299.
- [14]. *A. Vlahovici, I. Druta, M. Andrei, M. Cotlet, R. Dinica*, "Photophysics of some indolizines, derivatives from bipyridyl, in various media", *J. Luminesc.* **82**, 1999, pp 155-162.
- [15]. *F. Dumitrascu, M. Vasilescu, C. Draghici, M. T. Caproiu, L. Barbu, D. G. Dumitrescu*, "New fluorescent indolizines and bisindolizinylenes", *Arkivoc* (x), 2011, pp 338-350.
- [16]. *G. N. Zbancioc, I. I. Mangalagiu*, "Microwave-assisted synthesis of highly fluorescent pyrrolopyridazine derivatives", *Synlett*, 2006, pp 804-806.
- [17]. *M. Vasilescu, R. Bandula, O. Cramariuc, T. Hukka, H. Lemmetyinen, T. T. Rantala, F. Dumitrascu*, "Optical spectroscopic characteristics and TD-DFT calculations of new pyrrolo(1,2-b)pyridazine derivatives", *J. Photochem. Photobiol.* **A194**, 2008, pp 308-317.
- [18]. *S. Tumkevicius, J. Dodonova, K. Kazlauskas, V. Masevicius, L. Skardziute, S. Jursenas*, "Synthesis and photophysical properties of oligoarylenes with a pyrrolo[2,3-d]pyrimidine core", *Tetrahedron Lett.* **51**, 2010, pp 3902-3906.
- [19]. *L. Skardziute, K. Kazlauskas, J. Dodonova, J. Bucevicius, S. Tumkevicius, S. Jursenas*, "Optical Study of the Formation of Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine-based Fluorescent Nanoaggregates", *Tetrahedron*, **69**, 2013, pp 9566-9572.
- [20]. *J. Bucevicius, L. Skardziute, J. Dodonova, K. Kazlauskas, G. Bagdziunas, S. Jursenas, S. Tumkevicius*, "2,4-Bis(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)pyrrolo[2,3-d]pyrimidines: Synthesis and Tuning of Optical Properties by Polar Substituents", *RSC Adv.* **5**, 2015, pp 38610-38622.
- [21]. *S. Goswami, S. Chakraborty, S. Paul, S. Halder, A. C. Maity*, "A simple quinoxaline based highly sensitive colorimetric and ratiometric sensor, selective for nickel and effective in very high dilution", *Tetrahedron Lett.* **54**, 2013, pp 5075-5077.
- [22]. *Y. Zhang, Y. Yan, S. Chen, Z. Gao, H. Xu*, "Naked-eye' quinoline-based 'reactive' sensor for recognition of Hg²⁺ ion in aqueous solution", *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **24**, 2014, pp 5373-5376.
- [23]. *R. El Aissi, J. Liu, S. Besse, D. Canitrot, O. Chavignon, J. M. Chezal, E. Miot-Noirault, E. Moreau*, "Synthesis and biological evaluation of new quinoxaline derivatives of ICF01012 as melanoma-targeting probes", *ACS Med. Chem. Lett.* **5**, 2014, pp 468-473.
- [24]. *J. Y. Li, C. Y. Chen, W. C. Ho, S. H. Chen, C. G. Wu*, "Unsymmetrical squaraines incorporating quinoline for near infrared responsive dye-sensitized solar cells", *Org. Lett.* **14**, 2012, pp 5420-5423.
- [25]. *W. Yingm J. Yang, M. Wielopolski, T. Moehl, J. E. Moser, P. Comte, J. Hua, S. M. Zakeeruddin, H. Tian, M. Gratzel*, "New pyrido[3,4-b]pyrazine-based sensitizers for efficient and stable dye-sensitized solar cells", *Chem. Sci.* **5**, 2014, pp 206-214.
- [26]. *A. J. Huckaba, F. Giordano, L. E. McNamara, K. M. Dreux, N. I. Hammer, G. S. Tschumper, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, M. K. Nazeeruddin, J. H. Delcamp*, "Indolizine based donors as organic sensitizer components for dye-sensitized solar cells", *Adv. Energ. Mater.* **5**, 2014, 1401629.
- [27]. *N. Srividya, P. Ramamurthy, V. T. Ramakrishnan*, "Photophysical studies of acridine(1,8)dione dyes: a new class of laser dyes", *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **54**, 1998, pp 245-253.

- [28]. A. R. Katritzky, C. A. Ramsden, E. F. V. Scriven, R. J. K. Taylor, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Vol. **11**, Elsevier Science, Amsterdam, 2008.
- [59]. E. Georgescu, F. Georgescu, M. M. Popa, C. Draghici, F. Dumitrascu, L. Tarko, "Efficient one-pot, three-component synthesis of a library of pyrrolo[1,2-c]pyrimidine derivatives". *ACS Comb. Sci.*, vol. **14**, 2012, pp. 101-107.
- [60]. E. Georgescu, F. Georgescu, C. Draghici, L. Cristian, M. M. Popa, F. Dumitrascu, "Fast and green one-pot multicomponent synthesis of a library of pyrrolo[1,2-c]pyrimidines under microwave irradiation" *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening Discovery*, vol. **16**, iss 10, 2013, pp. 851-857.
- [348]. H. Brederek, R. Gompper, B. Geiger, "Synthese von Pyrimidinen mittels Tris-formamino-methans", *Chem. Ber.*, vol. **93**, 1960, pp. 1402-1406.
- [349]. M. M. Popa, E. Georgescu, M. R. Caira, F. Georgescu, C. Draghici, R. Stan, C. Deleanu, F. Dumitrascu, "Indolizines and pyrrolo[1,2-c]pyrimidines decorated with a pyrimidine and a pyridine unit respectively", *Beilstein J OrgChem.*, vol. **11**, 2015, pp. 1079-1088.
- [350]. M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M.M. Popa, E.-M. Ungureanu, Synthesis and fluorescence of new 3- biphenylpyrrolo[1,2-c]pyrimidines, International symposium, Priorities of Chemistry for a Sustainable Development, PRIOCHEM, XI edition, Bucharest, October 29 – 30, 2015.
- [351]. M. L. Tatu, E. Georgescu, C. Boscornea, M. M. Popa, E. M. Ungureanu, Synthesis of new 3-phenylpyrrolo[1,2-c]pyrimidines, International Symposium „Mediul și Industria (Environment and Industry)” – SIMI 2016, October 13-14, Bucharest.
- [352]. M. Ziołek, K. Filipczak, A. Maciejewski, "Spectroscopic and photophysical properties of salicylaldehyde azine (SAA) as a photochromic Schiff base suitable for heterogeneous studies", *Chem. Phys. Lett.*, vol. **464**, 2008, pp. 181–186.
- [353]. M. S. Zakerhamidia, A. Ghanadzadeha, H. Tajalli, M. Moghadamb, M. Jassas, R. Hosseininia, "Substituent and solvent effects on the photo-physical properties of some coumarin dyes", *Spectrochimica Acta Part A*, vol. **77**, 2010, pp. 337–34.
- [354]. N. Mataga, T. Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, New York, 1970, pp. 371–410.
- [355]. M. Ravi, T. Soujanya, A. Samanta, T. P. Radhakrishnan, "Excited-state dipole moments of some Coumarin dyes from a solvatochromic method using the solvent polarity parameter, E_T^N ", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. **91**, 1995, pp. 2739–2742.
- [356]. A. Kawski, "On the Estimation of Excited-State Dipole Moments from Solvatochromic Shifts of Absorption and Fluorescence Spectra Z", *Naturforschung*, vol. **57**, 2002, pp. 255-262.
- [357]. R. Ghazy, S. A. Azim, M. Shaheen, F. El-Mekawey, "Experimental studies on the determination of the dipole moments of some different laser dye", *Spectrochim. Acta Part A*, vol. **60**, 2004, pp. 187-191.
- [358]. M. J. Kamlet, R.W. Taft, "The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. **98**, 1976, pp. 377-383.
- [359]. L. Liu, Y. Sun, S. Wei, X. Hu, Y. Zhao, J. Fan, "Solvent effect on the absorption and fluorescence of ergone: Determination of ground and excited state dipole moments", *Spectrochim. Acta Part A*, vol. **86**, 2012, pp. 120-123.