

Raport stiintific pentru etapa 2014 la contractul 236/2014

(Cod proiect: PN-II-PT-PCCA-2013-4-2151)

SENZORI PENTRU METALE BAZATI PE ELECTROZI MODIFICATI CU AZULENE PENTRU CONTROLUL CALITATII APEI (Acronim: SEMEMA)

Expunere de motive

Proiectul este axat pe sinteza unor compusi noi care sa fie folositi in scopul obtinerii unor senzori electrochimici in scopul dozarii electrochimice a cationilor acestora. Compusii propusi au ca particularitate prezenta in molecula a unei grupe azulenil sensibila la polimerizare anodica si a unei grupe functionale sau a unui sistem cu afinitate mare fata de cationi metalici. O parte din aceste grupe sunt suficient de hidrofile ca sa genereze si o anumita solubilitate a acestor compusi in apa.

Compusi prevazuti in cadrul etapei din 2014 a proiectului apartin clasei azometinelor alchenelor si clasei diazenelor azulenice. In sintezele tuturor compusilor apartinand acestor clase partea azulenica este generata de azulen-1-carbaldehida iar una din preocuparile importante din cadrul proiectului a fost utilizarea, alaturi de aldehida, a unor materii prime accesibile din comert sau prin metode comode de sinteza. Azulen-1-carbaldehida, **1**, (Schema 1) se obtine din azulena prin reactia Vilsmeier cu randament aproape cantitativ. Ca o posibila dezvoltare a proiectului in curs se prevede utilizarea, in locul azulen-1-carbaldehidei, a 4,6,8-trimetilazulen-1-carbaldehidei sau a guaiazulencarbaldehidei. Ambele azulene alchilate au preturi mult mai scazute decat azulena, folosita la obtinerea azulen-1-carbaldehidei, insa produsii obtinuti pot prezenta unele particularitati care ii fac mai putin apti de a fi utilizati la obtinerea senzorilor electrochimici. In acest scop, au fost intreprinse cu succes unele incercari de sinteza pornind dela azulenaldehidele alchilate, experimente care vor fi raportate mai jos.

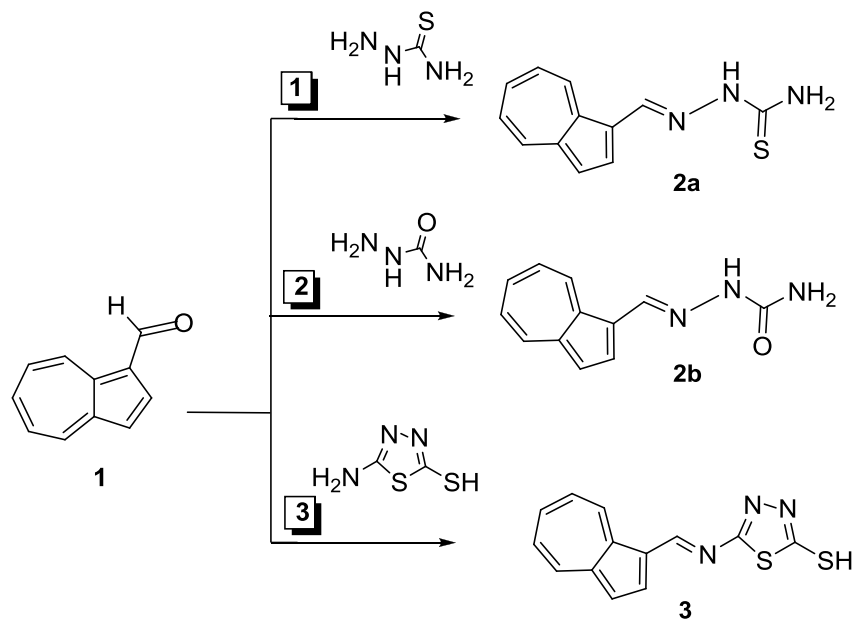
Descrierea rezultatelor analizeaza procedeele de sinteza a materiilor prime necesare si a produsilor propusi in Proiect, impreuna cu protocoalele de preparare si randamnetele obtinute, fara a detalia caracterizarea produsilor. Caracterizarea a fost realizata prin analize elementare, spectre de masa, spectre RMN si UV si determinari electrochimice preliminare.

1.1. Sinteza de receptori pe baza de azulena de tip A (AZOMETINE AZULENICE) cu proprietati potentiale de recunoastere

Investigatiile au inceput cu sinteza tiosemicarbazonei **2a** (reactia 1 din Schema 1) precum si a corespondentului cu oxigen, semicarbazona **2b** (reactia 2). Tiosemicarbazida este condensata cu azulen-1-carbaldehida intr-o solutie apoasa de acid acetic 5%, produsul dorit obtinandu-se prin precipitare sub forma de cristale verzi. Randamentul in tiosemicarbazona **2a** a fost de 86%. Condensarea semicarbazidei a fost efectuat atat in prezenta acidului acetic cat si a acetatului de sodiu dar pentru produsul obtinut prin precipitare a fost necesara o prelucrare suplimentara deoarece a rezultat contaminat cu alte componente. Dupa extragerea sa cu DCM din amestecul

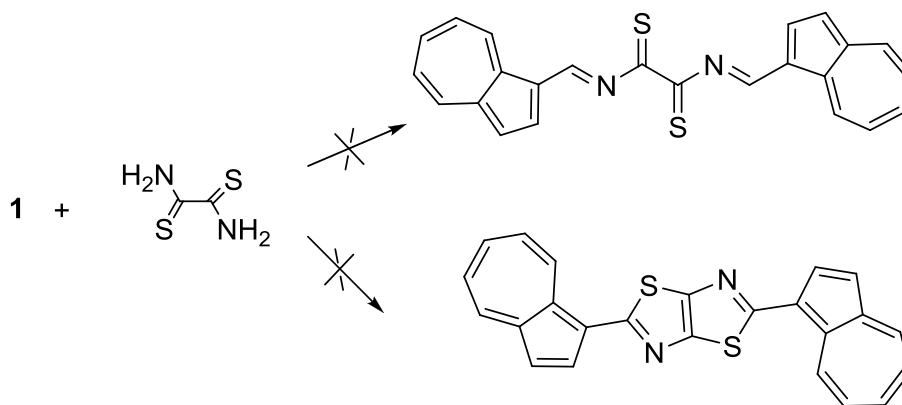
após, extractul organic a fost spălat cu apă, uscat iar solventul evaporat. Cromatografierea pe silica gel a rezidului a condus la produsul **2b** pur cu un randament scăzut de doar 45-50%.

O altă structură studiată, compusul **3**, rezulta din condensarea azulene-1-carbaldehidei cu 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazolul (reacția 4 în Schema 1). Compusul **3** se sintetizează, cu un randament de 30 %, conform protocolului utilizat pentru obținerea compusului **2b** cu un timp de reacție de 3 zile.



Schema 1. Sinteza compusilor azometinici azulenici

În cursul condensării azulene-1-carbaldehidei cu acidul rubeanic s-a produs rezinificarea masei de reacție. În literatura se specifică faptul că o aldehydă aromatică condensată cu acidul rubeanic poate conduce la un heterociclu de tipul celui imaginat în Schema 2 (de exemplu Nusrallah Jubran Pat US 5350857). Acest lucru nu s-a realizat în cazul derivatilor de azulena posibil din cauza sensibilității acestora față de mediul de reacție.



Schema 2. Comportarea acidului rubeanic

1.2. Caracterizarea fizico-chimica si electrochimica a monomerilor complexanti

(Z sau E)-2-(azulen-1-ilmetilen)hidrazincarbotoamida, 2a, cristale verzi, descompun fara topire; UV-vis (MeOH): 246 (4.23), 319 (4.25), 338 (4.17), 341 (4.17), 354 (4.11), 395 (4.13), 414 (4.08), 606 (2.61) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 7.07 (t, ³J = 4.7 Hz, 1 H, 3-H), 6.99 (t, ³J = 9.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.03 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.40 (t, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H), 7.91 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, 2-H), 8.04 (d, ³J = 9.3 Hz, 1 H, 4-H), 8.34 (s, 1 H, CH), 8.50 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 8-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 118.7 (C3), 121.9 (C1), 124.8 (C5), 125.0 (C7), 134.5 (C8), 136.0 (C4), 136.9 (C3a), 137.1 (C6), 138.4 (C2), 139.5 (CHN), 143.6 (C3a), 176.7 (CS) ppm; MS [ESI]: 230 [M+1].

Calcd pentru C₁₂H₁₁N₃S: C, 62.86; H, 4.84; N, 18.33; S, 13.98. Gasit: C, 62.82; H, 4.87; N, 18.34.

(Z sau E)-2-(azulen-1-ilmetilen)hidrazincarboxamida, 2b, cristale verzi, descompun fara topire, UV-vis (MeOH): 226 (4.13), 257 (4.23), 315 (4.36), 338sh (4.20), 360 (4.02), 383 (4.06), 400 (4.07), 423sh (3.77), 598 (2.61)nm; ¹H -NMR (CDCl₃): 7.16 (t, ³J = 9.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.20 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.37 (t, ³J = 4.1 Hz, 1 H, 3-H), 7.62 (t, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H), 8.25 (d, ³J = 4.1 Hz, 1 H, 2-H), 8.29 (d, ³J = 9.3 Hz, 1 H, 4-H), 8.61 (s, 1 H, CH), 8.87 (d, ³J = 9.6 Hz, 1 H, 8-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 118.6 (C3), 125.9 (C1), 123.8 (C5), 124.1 (C7), 135.6 (C8), 137.1 (C4), 134.9 (C8a), 138.8 (C6), 136.2 (C2), 140.3 (CHN), 142.9 (C3a), 159.5 (CO) ppm; MS [ESI]: 214 [M+1]

Calcd. pentru C₁₂H₁₁N₃O: C, 67.59; H, 5.20; N, 19.71. Gasit: C, 67.57; H, 5.23; N, 19.69.

(E)-5-(azulen-1-ilmetileneamino)-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, 3, cristale brun-roscate, descompun fara topire, UV-vis (MeOH): 225 (4.40), 257 (4.15), 307 (4.21), 310 (4.21), 319 (4.23), 444 (4.44) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 7.45 (d, ³J = 4.1 Hz, 1 H, 3-H), 7.61 (t, ³J = 9.7 Hz, 1 H, 5-H), 7.68 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.94 (t, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H), 8.34 (d, ³J = 4.4 Hz, 1 H, 2-H), 8.54 (d, ³J = 9.1 Hz, 1H, 4-H), 8.90 (s, 1 H, CHN), 9.47 (d, ³J = 10.0 Hz, 1 H, 8-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 119.8 (C3), 122.4 (C1), 128.1 (C5), 128.2 (C7), 136.2 (C8), 138.0 (C4), 139.4 (C6), 139.7 (C2), 140.2 (C8a), 146.2 (C3a), 159.2 (CHN), 165.6 (C 5"), 185.2 (C2"); MS [ESI]: 272 [M+1].

Calcd. pentru C₁₃H₉N₃S₂: C, 57.54; H, 3.34; N, 15.48; S, 23.63. Gasit: C, 57.58; H, 3.37; N, 15.42.

(Z,E)-5-(azulen-1-ilmetilen)-2-tioxotiazolidin-4-ona, 4(H), cristale brun inchis; descompun fara topire; UV-vis (MeOH): 228 (4.07), 236 (4.07), 258 (4.07), 276 (4.05), 293 (3.95), 296 (3.95), 468 (4.47). ¹H-NMR (CDCl₃): 7.55 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 5-H^a), 7.56 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 5-H^b), 7.58 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H^a), 7.59 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H^b), 7.62 (t, ³J = 4.2 Hz, 1 H, 3-H^a), 7.63 (t, ³J = 4.2 Hz, 1 H, 3-H^b), 7.95 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H^a), 7.96 (s, 1 H, CHO^a), 7.97 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H^b), 7.98 (s, 1 H, CHO^b), 8.17 (d, ³J = 4.5 Hz, 1 H, 2-H^b), 8.18 (d, ³J = 4.5 Hz, 1 H, 2-H^a), 8.57 (d, ³J = 9.4 Hz, 1 H, 4-H^a), 8.59 (d, ³J = 9.4 Hz, 1 H, 4-H^b), 8.89 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 8-H^a), 8.95 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 8-H^b), 12.00 (bs, 1 H, NH) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 119.2 (C=), 122.0 (C1), 122.1 (C3), 123.8 (C2), 127.6 (C7), 128.3 (C5), 135.6 (C=), 135.9 (C8), 139.3 (C4), 141.0 (C6), 144.1 (C3a, C8a), 169.5 (CO), 194.9 (CS) ppm; MS [ESI]: 272 [M+1].

Calcd for C₁₄H₉NOS₂: C, 61.97; H, 3.34; N, 5.16; S, 23.63. Found: C, 61.95; H, 3.38; N, 5.15.

(Z sau E)-5-((4,6-dimethylazulen-1-yl)methylene)-2-thioxothiazolidin-4-one; **4**(4,6,8-Me₃), cristale brun inchis, descompun fara topire; UV-vis (MeOH): 234 (4.28), 251 (4.33), 282 (4.05), 305 (4.09), 325 (4.11), 355 (4.72), 477 (4.53) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.62 (s, 3 H, Me₆), 2.83 (s, 3 H, Me₄), 3.05 (s, 3 H, Me₈), 7.38 (s, 1 H, 5-H), 7.40 (s, 1 H, 7-H), 7.46 (d, ³J = 4.6 Hz, 1 H, 3-H), 7.70 (d, ³J = 4.6 Hz, 1 H, 2-H), 8.41 (CH=) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 25.27 (Me), 27.79 (Me), 29.05 (Me), 119.2 (C3, C4'), 123.7 (C1), 130.2 (CH=), 131.8 (C7), 133.3 (C5), 134.1 (C2), 136.4 (C3a), 140.9 (C8a), 148.2 (C8), 148.9 (C4), 149.7 (C6), 169.8 (CO), 195.9 (CS); MS [ESI]: 314 [M+1].

Calcd. pentru C₁₇H₁₅NOS₂: C, 65.14; H, 4.82; N, 4.47; S, 20.46. Gasit: C, 65.11; H, 4.86; N, 4.45.

(Z sau E)-5-((5-isopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)metilen)-2-tioxotiazolidin-4-ona, **4**(3,8-Me₂-5-*i*Pr), cristale violet inchis, descompun fara topire; UV-vis (MeOH): 205 (4.23), 234sh (4.35), 247 (4.41), 268 (4.26), 288 (4.18), 307 (4.16), 355 (3.99), 502 (4.64); ¹H-NMR (CDCl₃): 1.34 (d, ³J = 6.9 Hz, 6 H, Me₂CH), 2.57 (s, 3 H, Me₃), 3.01 (s, 3 H, Me₈), 3.17 (hept, 1 H, ³J = 6.9 Hz, Me₂CH), 7.38 (d, ³J = 11.0 Hz, 1 H, 7-H), 7.65 (s, 1 H, CH=), 7.69 (dd, ³J = 11.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, 6-H), 8.24 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 8.28 (s, 1 H, 2-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 12.83 (Me₃), 24.16 (Me₂CH), 28.35 (Me₈), 37.11 (Me₂CH), 117.7 (C=), 120.8 (C1), 129.0 (C3), 129.1 (CH=), 132.8 (C7), 135.6 (C2), 136.6 (C4), 137.6 (C6), 138.4 (C5), 142.2 (C8a), 146.6 (C3a), 148.0 (C8), 169.6 (CO), 195.3 (CS); MS [ESI]: 342 [M+1].

Calcd pentru C₁₉H₁₉NOS₂: C, 66.83; H, 5.61; N, 4.10; S, 18.78. Gasit: C, 66.80; H, 5.64; N, 4.13.

(Z sau E)-5-(azulen-1-ilmetilen)-2-tioxoimidazolidin-4-ona, **5**(H), cristale brune; descompun fara topire, UV-vis (MeOH): 234 (4.26), 253 (4.15), 275 (4.07), 335 (3.93), 454 (4.52) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 7.15 (s, 1 H, CH=), 7.41 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 5-H), 7.44 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.56 (d, ³J = 4.2 Hz, 1 H, 3-H), 7.83 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H), 8.47 (d, ³J = 9.4 Hz, 1 H, 4-H), 8.72 (d, ³J = 4.5 Hz, 1 H, 2-H), 8.74 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 8-H), 12.00 (bs, 2 H, NH) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 105.2 (CH=), 120.8 (C3), 121.1 (C4'), 124.5 (C1), 126.0 (C7), 126.7 (C5), 134.8 (C8), 137.1 (C2), 138.2 (C4), 139.6 (C8a), 140.1 (C6), 143.2 (C3a), 166.0 (CO), 177.1 (CS) ppm; MS [ESI]: 255 [M+1].

Calcd. pentru C₁₄H₁₀N₂SO: C, 66.12; H, 3.96; N, 11.02; S, 12.61. Gasit: C, 66.16; H, 3.99; N, 11.00.

(Z sau E)-2-tioxo-5-((4,6,8-trimetilazulen-1-il)metilen)imidazolidin-4-ona, **5**(4,6,8-Me₃), cristale brun inchis, descompun fara topire; UV-vis (MeOH): 242 (4.44), 300 (4.14), 319 (4.16), 347 (4.07), 458 (4.48) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.58 (s, 3 H, Me₆), 2.80 (s, 3 H, Me₄), 3.02 (s, 3 H, Me₈), 7.22 (s, 1 H, 5-H), 7.24 (s, 1 H, 7-H), 7.39 (d, 1 H, 3-H), 7.69 (d, 1 H, 2-H), 8.05 (CH=) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 25.20 (Me), 27.76 (Me), 28.81 (Me), 111.6 (CH=), 117.8 (C3), 122.3 (C4'), 124.2 (C1), 139.5 (C2), 129.9 (C7), 131.5 (C5), 135.2 (C3a), 139.5 (C8a), 146.7 (C4), 147.9 (C8), 148.2 (C6), 165.7 (CO), 177.2 (CS) ppm; MS [ESI]: 297 [M+1].

Calcd. for C₁₇H₁₆N₂OS: C, 68.89; H, 5.44; N, 9.45; S, 10.82. Found: C, 68.89; H, 5.44; N, 9.45.

(Z sau E)-5-((5-isopropil-3,8-dimetilazulen-1-il)metilen)-2-tioxoimidazolidin-4-ona, 5(3,8-Me₂-5-*i*Pr), cristale brune, descompun fara topire; UV-vis (MeOH): 203 (4.20), 243 (4.40), 292sh (4.07), 307 (4.02), 355 (4.02), 482 (4.51) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 1.30 (d, ³J = 6.9 Hz, 6 H, Me₂CH), 2.57 (s, 3 H, Me₃), 3.00 (s, 3 H, Me₈), 3.11 (hept, 1 H, ³J = 6.9 Hz, Me₂CH), 7.19 (d, ³J = 11.0 Hz, 1 H, 7-H), 7.38 (s, 1 H, CH=), 7.54 (dd, ³J = 11.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, 6-H), 8.13 (d, ⁴J = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 8.17 (s, 1 H, 2-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 12.79 (Me₃), 24.16 (Me₂CH), 27.98 (Me₈), 37.11 (Me₂CH), 110.6 (CH=), 119.6 (C1), 123.8 (C3), 127.3 (C=), 130.7 (C7), 134.5 (C2), 136.5 (C4), 136.7 (C5), 138.7 (C6), 140.8 (C8a), 144.1 (C3a), 146.9 (C8), 165.7 (CO), 176.8 (CS) ppm; MS [ESI]: 325 [M+1].

Calcd. pentru C₁₉H₂₀N₂O₂S: C, 70.34; H, 6.21; N, 8.63; S, 9.88. Gasit: C, 70.35; H, 6.24; N, 8.60.

(E)-2-(azulen-1-ildiazenil)-5-(metiltio)-1,3,4-tiadiazol, 8(SMe), cristale brune, descompune fara topire, UV-vis (MeOH): 224 (4.31), 291 (4.10), 342 (3.84), 348 (3.85), 351 (3.81), 492 (4.50) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.86 (s, 3 H, Me), 7.47 (t, ³J = 4.7 Hz, 1 H, 3-H), 7.54 (t, ³J = 9.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.64 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.89 (t, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H), 8.36 (d, ³J = 4.7 Hz, 1 H, 2-H), 8.40 (d, ³J = 9.3 Hz, 1 H, 4-H), 9.16 (d, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 8-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 16.09 (Me), 122.9 (C3), 127.0 (C2), 128.9 (C1), 129.8 (C5), 129.9 (C7), 136.1 (C8), 139.6 (C4), 140.8 (C6), 144.4 (C8a), 146.8 (C3a), 166.4 (C5'), 181.7 (C2') ppm; MS [ESI]: 287 [M+1].

Calcd. pentru C₁₃H₁₀N₄S₂: C, 54.52; H, 3.52; N, 19.56; S, 22.39. Gasit: C, 54.50; H, 3.58; N, 19.50;

(E)-2-(azulen-1-ildiazenil)-5-fenil-1,3,4-tiadiazol, 8(Ph), cristale brune, descompun fara topire, UV-vis (MeOH): 228 (5.06), 290 (4.07), 343 (3.82), 345 (3.82), 347 (3.82), 356 (3.77), 498 (4.41) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 7.46-7.51 (m, 4 H, 3-H, m,p-Ph), 7.54 (t, ³J = 9.7 Hz, 1 H, 5-H), 7.66 (t, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 7-H), 7.89 (t, ³J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H), 8.04-8.09 (m, 2 H, o-Ph), 8.38 (d, ³J = 4.8 Hz, 1 H, 2-H), 8.39 (d, ³J = 9.2 Hz, 1 H, 4-H), 9.22 (d, ³J = 9.5 Hz, 1 H, 8-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 123.1 (C3), 127.2 (C2), 128.0 (C2'-C6'), 129.2 (C3'-C5'), 130.0 (C5), 130.1 (C7), 131.0 (C1'), 131.3 (C4'), 136.2 (C8), 139.6 (C4), 140.9 (C6), 144.7 (C8a), 146.9 (C3a), 166.8 (C5''), 181.7 (C2'') ppm; MS [ESI]: 317 [M+1].

Calcd. pentru C₁₈H₁₂N₄S: C, 68.33; H, 3.82; N, 17.71; S, 10.13. Gasit: C, 68.35; H, 3.84; N, 17.70.

2-(azulen-1-ilmetilen)propanbis(tioat) de S,S-dietil, 6, cristale verde inchis, m. p. 73°C; UV-vis (MeOH): 232 (4.37), 287 (4.25), 337 (4.20), 423 (4.48), 534 (2.92) nm; ¹H-NMR (CDCl₃): 1.29 (t, ³J = 7.3 Hz, 3 H, Me), 1.29 (t, ³J = 7.3 Hz, 3 H, Me'), 3.00 (q, ³J = 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 3.07 (q, ³J = 7.3 Hz, 2 H, CH'₂), 7.32 (t, ³J = 9.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.33 (t, ³J = 4.2 Hz, 1 H, 3-H), 7.40 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.69 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H), 8.01 (d, ³J = 4.2 Hz, 1 H, 2-H), 8.26 (s, 1 H, CH=), 8.29 (d, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 4-H), 8.55 (d, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 8-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 14.29 (Me), 14.54 (Me'), 23.98 (CH₂), 24.51 (CH'₂), 121.0 (C3), 133.3 (C=), 121.1 (C1), 126.5 (C5), 127.4 (C7), 130.4 (CH=), 138.0 (C2), 134.0 (C8), 138.1 (C4), 141.7 (C3a), 139.4 (C6), 144.9 (C8a), 187.7 (CS), 196.0 (CS') ppm; MS [ESI]: 331 [M+1].

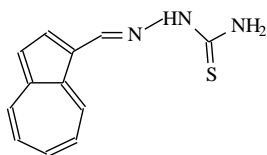
Calcd. pentru C₁₈H₁₈O₂S₂: C, 65.42; H, 5.49; S, 19.41. Gasit: C, 65.43; H, 5.48.

(E)-3-(azulen-1-il)prop-2-entioat de S-etil, 7, cristale verde deschis, m. p. 69 °C; UV-vis (MeOH): 231 (4.24), 286 (4.17), 334 (4.24), 358 (4.14), 410 (4.46), 567 (2.59) ppm; ¹H-

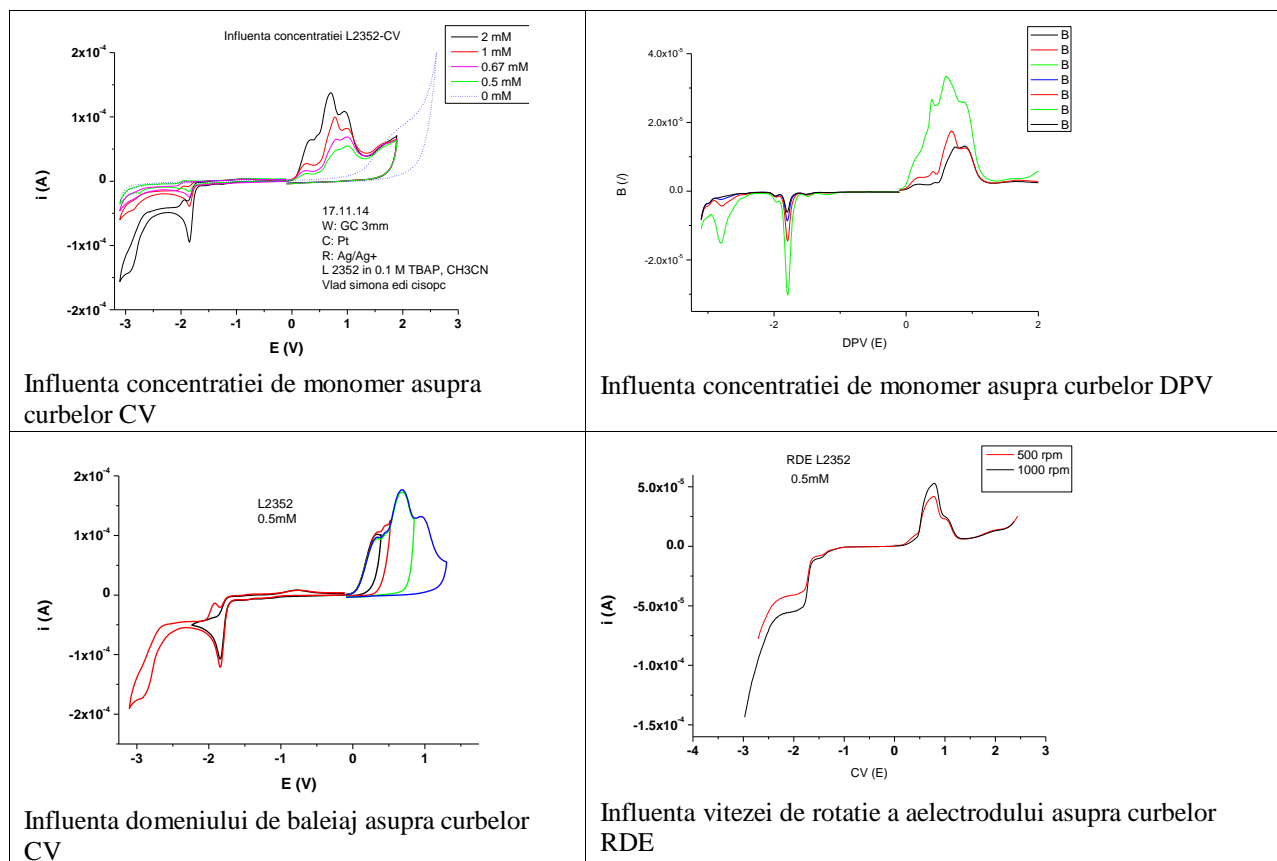
NMR (CDCl₃): 1.34 (t, ³J = 7.3 Hz, 3 H, Me), 3.05 (q, ³J = 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 6.76 (d, ³J = 15.2 Hz, 1 H, CH=), 7.30 (t, ³J = 9.6 Hz, 1 H, 5-H), 7.35 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 7-H), 7.39 (t, ³J = 4.2 Hz, 1 H, 3-H), 7.65 (t, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H), 8.17 (d, ³J = 4.3 Hz, 1 H, 2-H), 8.23 (d, ³J = 15.2 Hz, 1 H, CH=), 8.28 (d, ³J = 9.3 Hz, 1 H, 4-H), 8.55 (d, ³J = 9.8 Hz, 1 H, 8-H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃): 15.20 (Me), 23.39 (CH₂), 120.2 (C3), 121.4 (CH=), 124.2 (C1), 125.4 (C5), 126.1 (C7), 131.7 (CH=), 134.1 (C2), 134.8 (C8), 137.7 (C4), 139.6 (C8a), 139.1 (C6), 144.7 (C3a), 189.9 (CS) ppm; MS [ESI]: 243 [M+1].

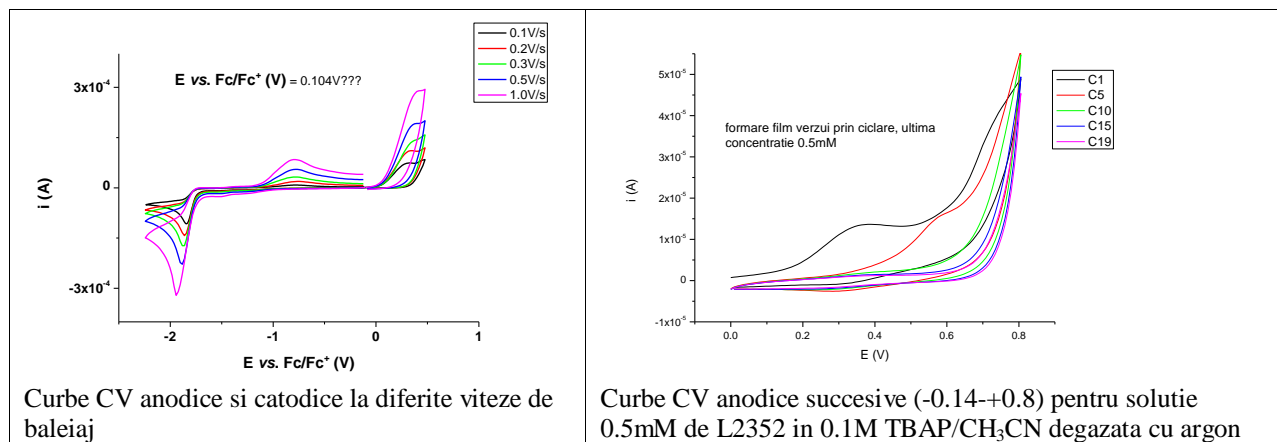
Calcd. pentru C₁₅H₁₄OS: C, 74.34; H, 5.82; S, 13.23. Gasit: C, 74.32; H, 5.85.

Caracterizarea electrochimica a derivatilor de tip A



compus notat cu **L2352**





1.3. Selectarea tintelor analitice pentru care se vor obtine senzori si evidentierea proprietatilor de recunoastere electrochimica a ionilor metalici utilizand receptorii azulenici de tip A

Ca tinte analitice sunt cationii metalici (in special ioni de metale grele). Acestia pot fi detectati folosind monomerii sintetizati sau eteri benzen coroana. Se va stabili influenta situsului de complexare în interactiunea cu cationii metalici. De asemenea vor fi studiate efectele electronice si diversele geometrii moleculare obtinute în functie de impiedicarea sterica datorata substituentului. Exista posibilitatea de a folosi derivatii de azuleni substituiti cu eteri coroană si azuleni piridinele substituite cu tienil-vinil sau furil-vinil drept ionofori. Noii derivati azulenici sintetizati vor fi testati pentru proprietatile electrochimice si de complexare ale acestora. Astfel, se vor studia efectele electronice si diferitele geometrii moleculare obtinute in functie de impiedicarea sterica datorata substituentilor.

1.4. Creare pagina web

<http://semema.inoe.ro/index.php/en/>

1.5. Sinteza de receptori pe baza de azulena de tip A,B cu proprietati potientiale de recunoastere

B. Alchene azulenice

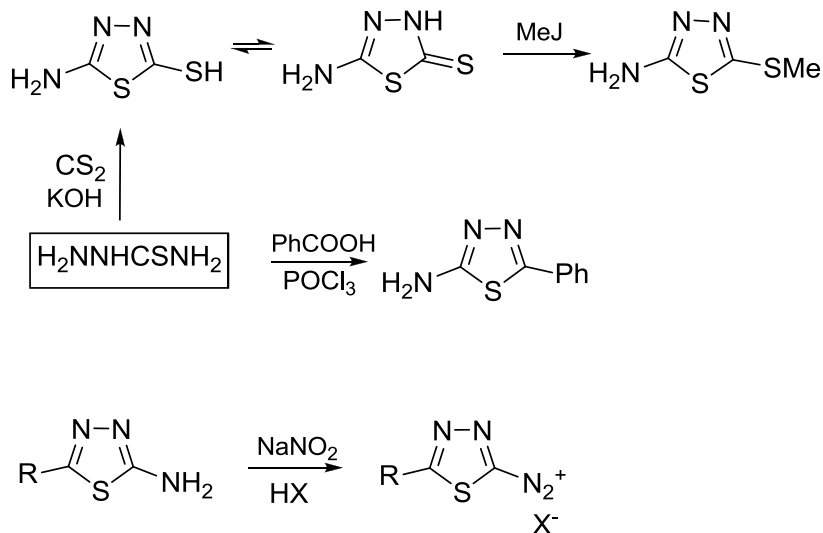
Tiazolidinele precum si imidazolidinele poseda o grupa metilen acida care se poate condensa cu derivatii carbonilici. Astfel, rodanina si tihidantoina reactioneaza cu azulen-1-carbaldehida, reactiile 5 si, respectiv, 6 din Schema 3 generand vinilazulenele 4 si 5. Catalizatorul este si in acest caz un tampon acid acetic – acetat iar masa de reactie obtinuta este extrasa cu DCM. Dupa spalare cu apa si evaporarea solventului reziduul este cromatografiat rezultand compusul 4 cu randament de 36 % iar compusul 5 cu randament de 25%. Rodanina a fost condensata si cu 4,6,8-trimetilazulen-1-carbaldehida sau cu guaiazulenaldehida iar compusii 4(4,6,8-Me₃) si 4(3,8-Me₂-5-*i*Pr) au rezultat cu randamente de 34 % si, respectiv, 68 %. De

asemenea, tiohidantoina a fost condensata cu 4,6,8-trimetilazulen-1-carbaldehida si guaiazulen-1-carbaldehida cand s-a obtinut compusul **5**(4,6,8-Me₃) cu randament de 56 %, respectiv **5**(3,5-Me₂-5-*i*Pr) cu 83 %. Configuratiiile produsilor rezultati nu au fost studiate; in timp ce pentru compusii tiazolidinici s-au evidentiat doi izomeri, in cazul celor imidazolinici s-a obtinut un singur izomer. Simularea spectrelor RMN cu ajutorul programului ChemBioDraw Ultra da rezultate identice sau foarte asemanatoare pentru izomerii Z si E ai acestor compusi. Poate spectrele de raze X vor putea da unele informatii.

C. Diazene azulenice

O alta clasa de produse studiate il reprezinta diazenele cu o grupa azo intre azulena si sistemul heterociclic tiodiazenic. Accesibilitatea acestor compusi dar mai ales prezenta in molecula a grupei azo si a sistemului heterociclic cu o buna capacitate de de coordinare a ionilor metalici au stimulat investigarea sintezei si a proprietatilor acestor compusi.

2-Amino-5-mercapto-1,3,4-tiodiazolul este accesibil si comercial dar, din motive de intarziere in livrare, a fost preparat dupa indicatiile din literatura prin interactiunea sulfurii de carbon cu tiosemicarbazida in mediu bazic, urmat de acidulare (Schema 4). (*Pedro Ortega-Luoni, Leonel Vera, Claudio Astudillo, Miguel Guzmán And Pedro Ortega-López J. Chil. Chem. Soc, 52, N° 1 (2007)*). Compusul se prezinta in forma tionica dar poate reactiona si sub forma tiolica (Schema 4), ca de exemplu in reactia cu iodura de metil. 2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiodiazolul este generat prin condensarea acidului benzoic cu tiocarbazida. (*Chinnagiri T. Keerthi Kumar, Jathi Keshavayya, Tantry N. Rajesh, Sanhalli K. Peethambar, Angadi R. Shoukat Ali Organic Chemistry International Volume 2013, Article ID 370626, 7 pages*)

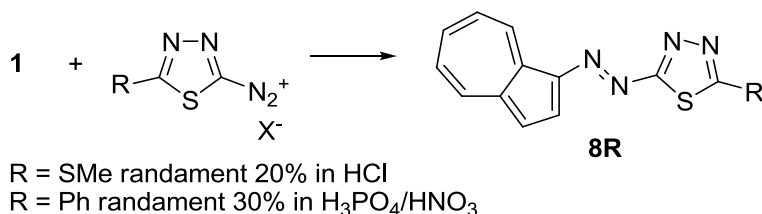


R = SMe yield 20% in HCl
R = Ph yield 28% in H₃PO₄/HNO₃

Schema 4. Obținerea 2-amino-1,3,4-tiodiazolilor 5-substituiți și diazotarea lor

Este cunoscut ca sarurile de diazoniu provenind dela 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiodiazol, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiodiazol cat si dela derivatul sau metilat la atomul de sulf reactioneaza cu fenolii in mediul bazic sau cu unele amine in mediu slab acid (*J. O. Otutu IJRRAS 15 (2)*) •

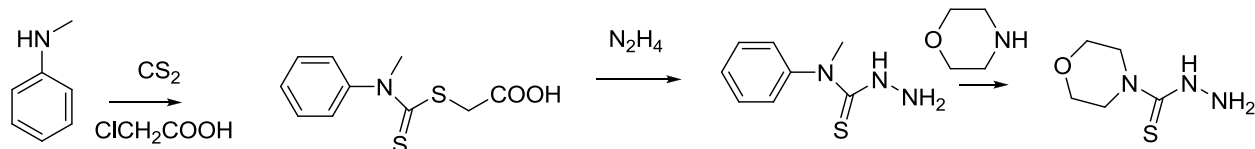
May 2013 pg. 292-6 www.arpapress.com/Volumes/Vol15Issue2/IJRRAS_15_2_20.pdf). Cu toate acestea, reactia dintre sarea de diazoniu obtinuta de la 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiodiazolul si azulena conduce la produsul de condensare doar in urme (vizibile in spectrometria de masa). Acest lucru s-ar putea explica prin stabilitatea mai redusa a ionului de diazoniu a formei tionice sau prin instabilitatea produsului azoic. 2-Amino-5-fenil-1,3,4-tiodiazolul a fost diazotat cu succes in acizi tari (acid fosforic, + azotic sau sulfuric) si cu rezultate mai slabe in HCl. In schimb, 2-amino-5-metil-1,3,4-tiodiazolul nu rezista in medii oxidante si prin urmare, diazotarea sa a fost efectuata cu randament ceva mai scazut in HCl. In ambele cazuri, reactia de cuplare a avut loc in solutie tampon acid acetic-acetat.



Schema 5. Sinteza diazenelor azulenice

Sinteza ultimului compus propus a fost realizata partial datorita intarzierii in furnizarea materiilor prime necesare in prima etapa din comert. Aceasta etapa presupune condensarea morfolinei cu tiofosgen sau di(4H-imidazol-5-yl)methanethione, urmata de tratare cu hidrazine. O alta varianta ar fi activarea morfolin-ditiocarbonatului obtinut initial cu cloroformiati, urmati de introducerea restului hidrazil. (Garmaise et al *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3332 (1958), Pohloudek-Fabrin, *Gockeritz Pharmazie* 17(9), 515 (1962).

Datorita inaccesibilitatii acestor materii prime, a fost adoptata o varianta ceva mai lunga dar care nu necesita reactivi pe care nu ii avem la dispozitie. Ea consta in urmatoarea sir de reactii de obtinere a hidrazidei tinta (Laly K, PhD Thesis, Cochin University of Kochi, India, 2011):

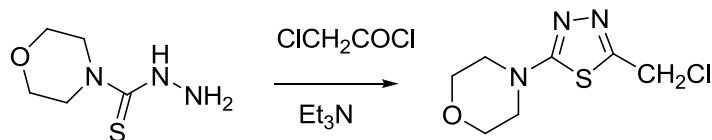


Schema 6

Sinteza presupune obtinerea unor produse intermediari care au stabilitati si solubilitati adecvate maximizarii randamentelor de reactie si care evita folosirea unor procedee costisitoare de separare, cum ar fi cromatografia. Produsii sunt cunoscuti deci nu au trebuit sa fie caracterizati.

De asemenea, deoarece nu ne-a fost accesibila reteta de ciclizare a hidrazidei cu clorura acidului cloroacetic a fost adaptat o reteta existenta descrisa in Schema 7 (Seung-Ju Yang,

Seok-Hyeong Lee, Hyun-Jung Kwak, and Young-Dae Gong *J. Org. Chem.* 2013, 78, 438–444) si care presupune utilizarea clorurii de cloroacetil in prezenta trietilaminei in NMP.



Schema 7

Ramane de efectuat transformarea grupei clorometil in cea formil prin tratarea tiodiazolului astfel obtinut cu urotropina si apoi cu acid acetic - reactia Sommelet (Georgeta Șerban, Stela Cuc, Eva Egri, Anamaria Salvan *FARMACIA*, 2010, Vol. 58, 818-24). Aceasta se poate condensa cu metilii activati de ciclul de sapte atomi al azulenei care poseda un deficit de sarcina.

Protocoale pentru sintezele realizate

A. Sinteze de intermediari

Sinteza S, S'-ditiomalonatului de dietil. Se dizolva 1.04 g (10 mmol) acid malonic si 490 mg (4 mmol, 0.4 echivalenti) 4-dimetilaminopiridina (DMAP), in 40 ml toluen anhidru. Apoi se picura 2.1 ml (22 mmol, 2.2 echivalenti) oxiclorigura de fosfor iar ulterior se adauga 1.36 g (1.6 ml, 22 mmol, 2.2 echivalenti) etantioi. Amestecul de reactie a fost incalzit cu agitare la 70 °C timp de 3 ore (pana nu se mai degaja acid clorhidric). Apoi se raceste si se toarna in 50 ml apa rece. Produsul brut este extras din faza apoasa cu eter etilic de trei ori; faza organica este spalata cu saramura, solventul evaporat iar reziduul este cromatografiat pe silicagel. Produsul este obtinut ca un ulei alb-galbui in prima fractie eluata; randament 30%.

Sinteza 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiazolului. Se dizolva 0.31 g (5.34 mmol) hidroxid de potasiu si 0.42 g (0.33 ml, 5.52 mmol) sulfura de carbon in 15 ml etanol anhidru obtinandu-se un xantogenat. La aceasta solutie este adaugata o suspensie de 0.5 g (5.49 mmol) tiosemicarbazida in 5 ml etanol anhidru si amestecul este refluxat 8 ore. Alcoolul este evaporat si reziduul se ia cu 50 ml apa. Dupa acidulare cu 5 ml acid clorhidric se obtinane un precipitat galben care se filtreaza pe o palnie Buchner. Se spala cu apa si se recrystalizeaza din etanol obtinandu-se un solid alb cu p.t. 232 °C. Rezulta 0.5 g.

Sinteza 2-amino-5-metiltio-1,3,4-tiazolului. In 5 ml apa se introduc 0.5 g (3,75 mmol) 2-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol, 0.63 g (4.5 mmol) carbonat de potasiu si 0.8 g (0.35 ml, 5.65 mmol) iodura de metil si amestecul este incalzit sub agitare, la 50-60 °C, timp de 2 ore. Amestecul de reactie se raceste, se filtreaza si se spala cu etanol. Au rezultat 0.36 g cristale crem (82%).

Sinteza 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiazolului. Se refluxeaza lent, timp de 30 minute, 3.66 g (30 mmol) acid benzoic si 2.73 g (30 mmol) tiosemicarbazida in 9 ml POCl₃. Dupa racire se adauga lent 27 ml apa cand apare un precipitat care se filtreaza. Precipitatul se trateaza cu apa, se neutralizeaza cu hidroxid de potasiu si se refiltreaza. Produsul brut este supus purificarii prin cromatografie.

B. Sinteza de produși

Sinteza tiosemicarbazonei, 2a. La o soluție de 182 mg (2 mmol) tiosemicarbazona în 6 ml acid acetic încălzit la 50 °C se adaugă 316 mg (2 mmol) azulen-1-carbaldehidă prin picurare în timp de aproximativ 5 minute. Amestecul de reacție se mai agită încă 30 minute la 50 °C și se răcește la 0 °C când are loc precipitarea. Precipitatul verde închis se filtrează pe o palmie Buchner și se spală cu apă. Se usucă pe o sticlă de ceas timp de câteva zile. Se obțin 197 mg (86%) cristale verzi de tiosemicarbazona **2a**.

Sinteza semicarbazonei, 2b. S-au amestecat 316 mg (2 mmol) azulen-1-carbaldehidă 274 mg (2 mmol), semicarbazidă și 355 mg (4.3 mmol) acetat de sodiu în 2.5 ml apă. Amestecul a fost refluxat o oră și lăsat 2 zile la temperatura camerei când a rezultat o suspensie verde. La încercarea de a dizolva amestecul de reacție în clorura de metilen s-a observat că produsii colorați rămăneau în stratul apos; de aceea s-a forțat deprotonarea produsului prin adăugarea de soluție de hidroxid de sodiu 10% când produsul a trecut în fază organică. S-au separat straturile, s-a uscat stratul organic, s-a filtrat, s-a evaporat clorura de metilen și apoi reziduu s-a cromatografiat pe silica-gel. Produsul eluează numai cu acid acetic ca o bandă albastră care devine verde la ieșirea de pe coloană. Produsul s-a reextras din soluția acetică cu clorura de metilen și hidroxid de sodiu 10%, apoi se separă stratul organic de cel apos continuând acetat de sodiu. Stratul organic se prelucrează ca anterior, obținându-se după evaluarea clorurii de metilen un reziduu verde care se spală cu eter de petrol. Rezultă 101 mg semicarbazona (47 %).

Sinteza (E)-5-(azulen-1-ilmetileneamino)tiazol-2-tiolului, 3. Un amestec de 67 mg (0.5 mmol) 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiazol și 78 mg (0.5 mmol) azulen-1-carbaldehidă a fost omogenizat prin adăugarea unei picături de alcool etilic absolut. Amestecul a fost încălzit o oră la 70 °C și pus la vid timp de 6 ore după care a fost lăsat la temperatura camerei trei zile. Solidul a fost spălat cu eter de petrol pentru îndepărtarea uleiului. Rezultă 63 mg compus **3** sub forma unui solid verde (46%).

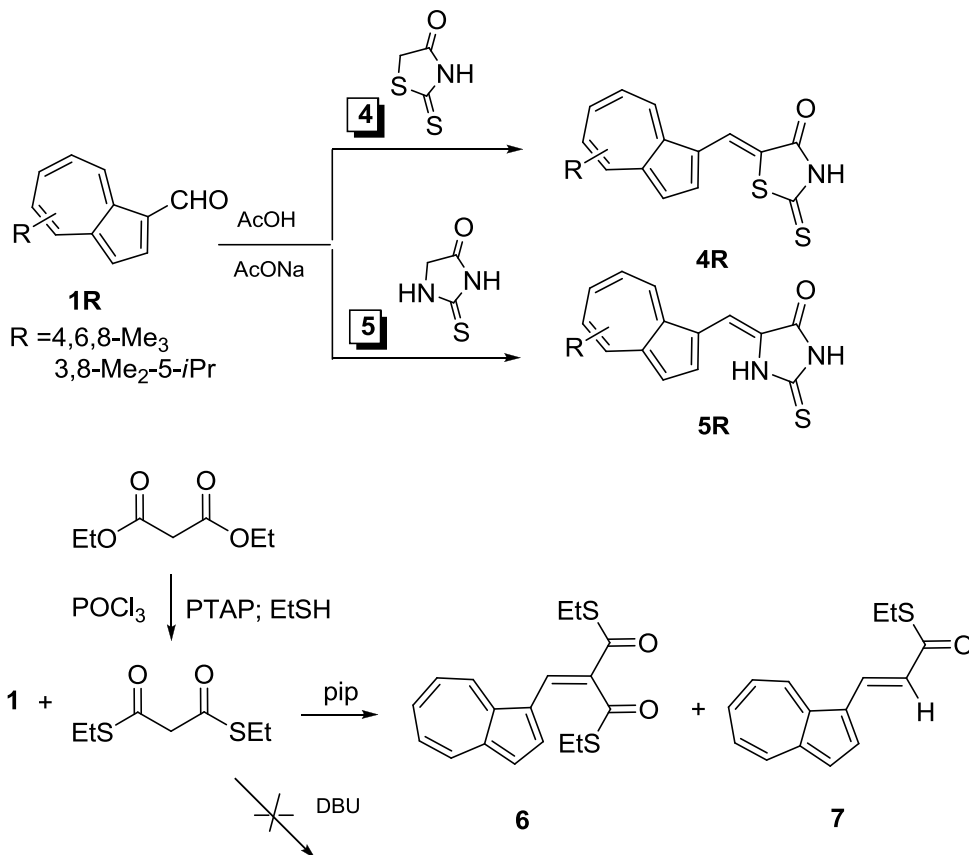
Sinteza derivatilor de rodanina, 4R. O soluție de 312 mg (2 mmol) azulen-1-carbaldehidă, 266 mg (2 mmol) 2-thioxothiazolidin-4-one (rodanina) și 560 mg (6.8 mmol) acetat de sodiu în 3.3 ml acid acetic este refluxată timp de 5 ore după care este lăsată peste noapte. Se adaugă 25 ml de clorura de metilen și 1 ml metanol iar soluția astfel obținută a fost spălată cu soluție saturată de NaHCO₃, apoi cu apă. Dacă se observă o tendință de precipitare se mai adaugă puțin metanol. Soluția brună a fost uscată pe sulfat de sodiu, solventul evaporat și reziduu obținut a fost cromatografiat pe silicagel. În cazul azulenei nesubstituite, substanța se depune pe coloană și nu mai poate fi desorbită decât cu acid acetic. După ce se scoate din coloană, la fracția care conține produsul brun se adaugă din nou clorura de metilen și se spală cu apă, soluție saturată de bicarbonat de sodiu și din nou cu apă pentru a îndepărta acidul acetic. Se evaporă clorura de metilen, iar reziduu obținut se spală cu eter de petrol. Se obțin 183 mg solid brun-roșcat. În cazul derivatilor alchilați **4**(4,6,8-Me₃) și **4**(3,5-Me₂-5-*i*Pr), pentru eluție s-a folosit DCM continuând 1-5% metanol și nu a mai fost necesară extragerea finală în DCM. Culorile sunt asemănătoare, cu excepția derivatului guaiiazuleninic care este violet închis. Randamentele obținute sunt: **4**(H) 36%, **4**(4,6,8-Me₃) 34%, și **4**(3,5-Me₂-5-*i*Pr) 36%.

Obtinerea derivatilor de tiohidantoina 5R. O solutie de 312 mg (2 mmol) azulen-1-carbaldehida, 232 mg (2 mmol) 2-thioxoimidazolidin-4-one si 560 mg (6.8 mmol) acetat de sodiu in 3.3 ml acid acetic este refluxata timp de 5 ore dupa care este lasata peste noapte. Se adauga 25 ml de clorura de metilen si 1 ml metanol iar solutia astfel obtinuta a fost spalata cu solutie saturata de NaHCO₃, apoi cu apa. Daca se observa o tendinta de precipitare se mai adauga putin metanol. Solutia bruna a fost uscata pe sulfat de sodiu, solventul evaporat si reziduul obtinut a fost cromatografiat pe silicagel. In cazul azulenei nesubstituite, substanta se depune pe coloana si nu mai poate fi desorbita decat cu acid acetic. Dupa ce se scoate din coloana, la fractia care contine produsul brun se adauga din nou clorura de metilen si se spala cu apa, solutie std. de bicarbonat de sodiu si din nou cu apa pentru a indeparta acidul acetic. Se evaporata clorura de metilen iar reziduul obtinut se spala cu eter de petrol. Se obtin 60 mg solid brun-roschat. In cazul derivatilor alchilati **5**(4,6,8-Me₃) si **5**(3,5-Me₂-5-*i*Pr), pentru elutie a fost folosit DCM continand 1-5% metanol si nu a mai fost necesara extragerea finala in DCM. Randamentele obtinute sunt: **5**(H) 25%, **5**(4,6,8-Me₃) 56% si **5**(3,5-Me₂-5-*i*Pr) 83%.

Condensarea S, S'-ditiomalonatului de dietil. Se amesteca 156 mg (1 mmol) azulen-1-carbaldehida cu 192 mg (1 mmol) S,S'-ditiomalonat de dietil si se adauga trei picaturi de piperidina. Amestecul este incalzit 1 ora la 60-70 °C dupa care se raceste la temperatura camerei si se cromatografiază pe o coloana cu silicagel. Substantele sunt eluate cu DCM si in final cu DCM-EtOAc 10% in crestere. Prima fractie, verde, este (*E*)-S-etil-3-(azulen-1-il)prop-2-entioate, **7**, 106 mg (44%) de cristale verde deschis, urmata de a doua, verde inchis care dupa evaporare permite obtinerea a 123 mg (37%) S,S-dietil 2-(azulen-1-ilmetilene)propane bis(tioat), **6**, un solid verde-kaki. Final se obtine si o fractie minora mov care permite recuperarea a 23 mg (15%) azulen-1-carbaldehida.

Reactia de cuplare a 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiazolului. La 177 mg (1 mmol) 2-amino-5-fenil-1,3,4-tiazol racit la 0 °C se adauga un amestec de 0,4 ml acid fosforic si 0.4 ml acid azotic foarte incet pentru a evita incalzirea. Sarea de diazoniu, de culoare portocalie se formeaza la adaugarea a 69 mg (1 mmol) azotit de sodiu solid. Dupa o agitare 10 min la 0 °C, solutia de sare de diazoniu se adauga sub agitare puternica si eficienta peste solutia de 128 mg (1 mmol) azulena si 5.5 g (67 mmol) acetat de sodiu in 20 ml metanol racita si ea la 0 °C. Reactia de cuplare are loc in intervalul de 30-40 minute timp in care solutia azulenica vireaza dela albastru la rosu. Amestecul de reactie este tratat cu DCM si apa iar stratul organic, dupa separare, este spalat de doua ori cu apa si uscat pe sulfat de sodiu. Solventul este evaporat si reziduul este cromatografiat pe silicagel obtinandu-se 95 mg diazena **8Ph** (30%). O cantitate importanta de azulena a putut fi recuperata din amestec ridicand, astfel, randamentul la cca 70 %.

Reactia de cuplare a 2-amino-5-metiltio-1,3,4-tiazolului. 2-Amino-5-metiltio-1,3,4-tiazolul mg (1mmol) este introdus in 1.3 ml HCl conc si 2.7 ml apa peste care se adauga sub agitare, la 0 °C, 69 mg (1 mmol) azotit de sodiu solid. Solutia de sare de diazoniu se adauga sub agitare peste solutia de 128 mg (1 mmol) azulena si 5.5 g 4.1 g (50 mmol) acetat de sodiu in 20 ml metanol racita si ea la 0 °C. Masa de reactie se prelucreaza ca mai sus rezultand 57 mg (20%) diazena **8SMe**.

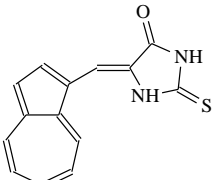


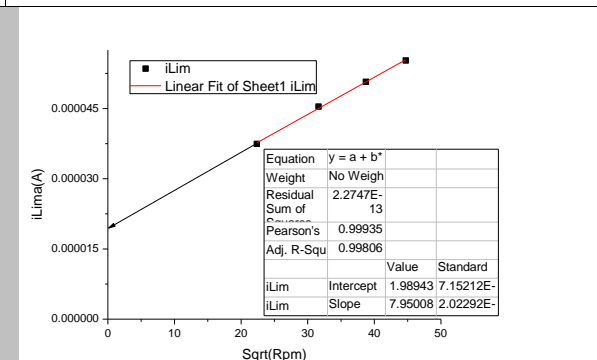
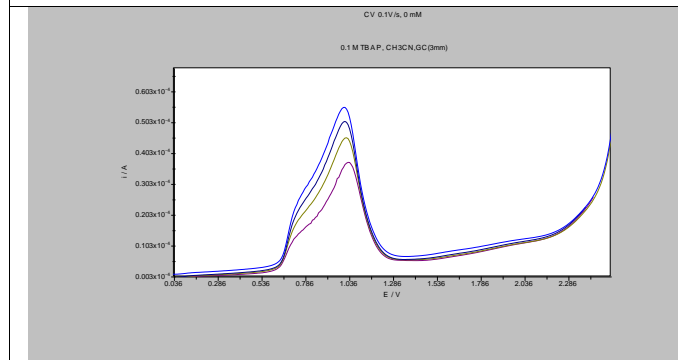
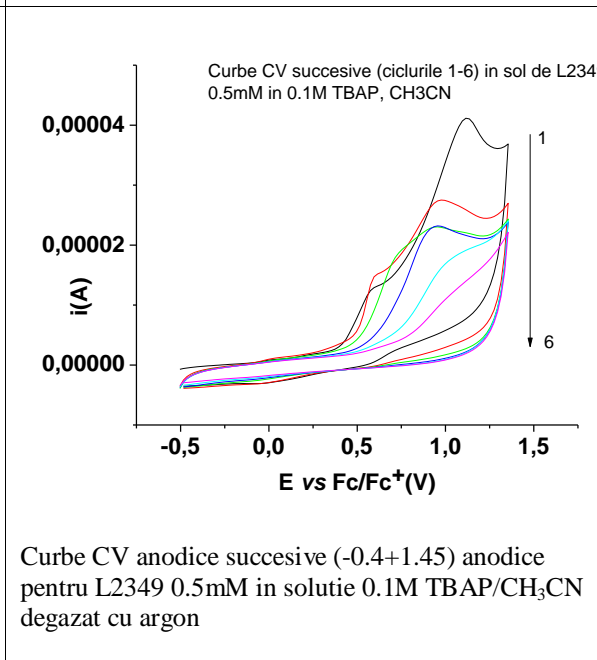
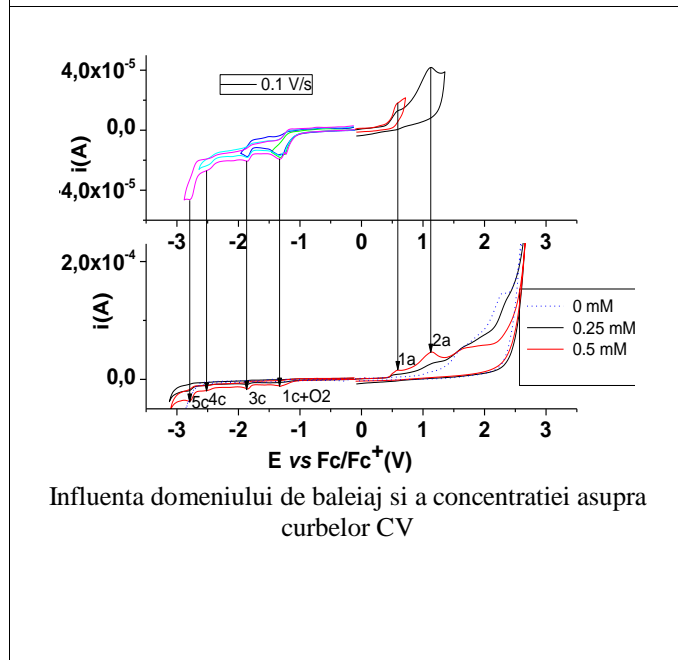
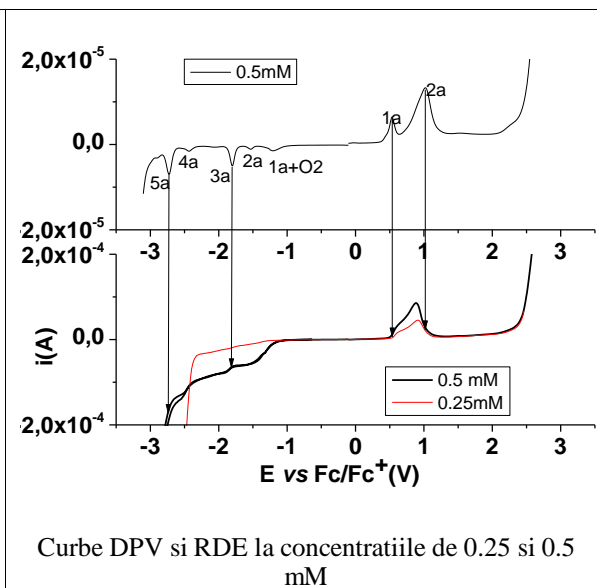
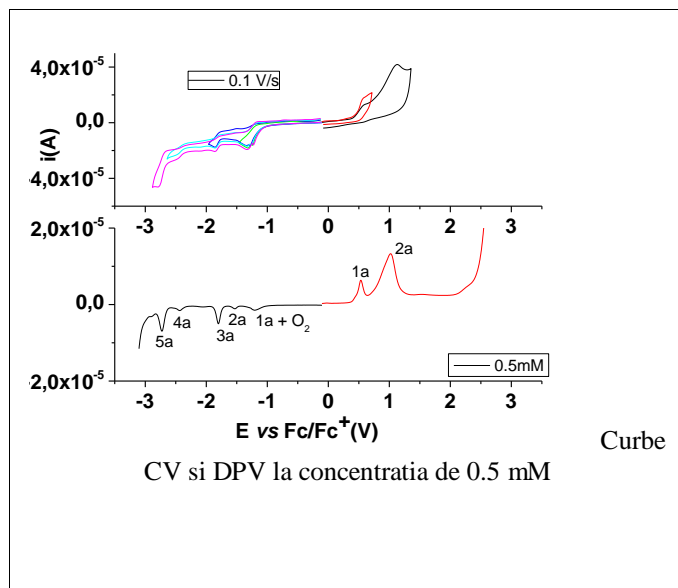
Schema 3. Condensarea unor compusi posedand metilen activ cu azulen-1-carbaldehida

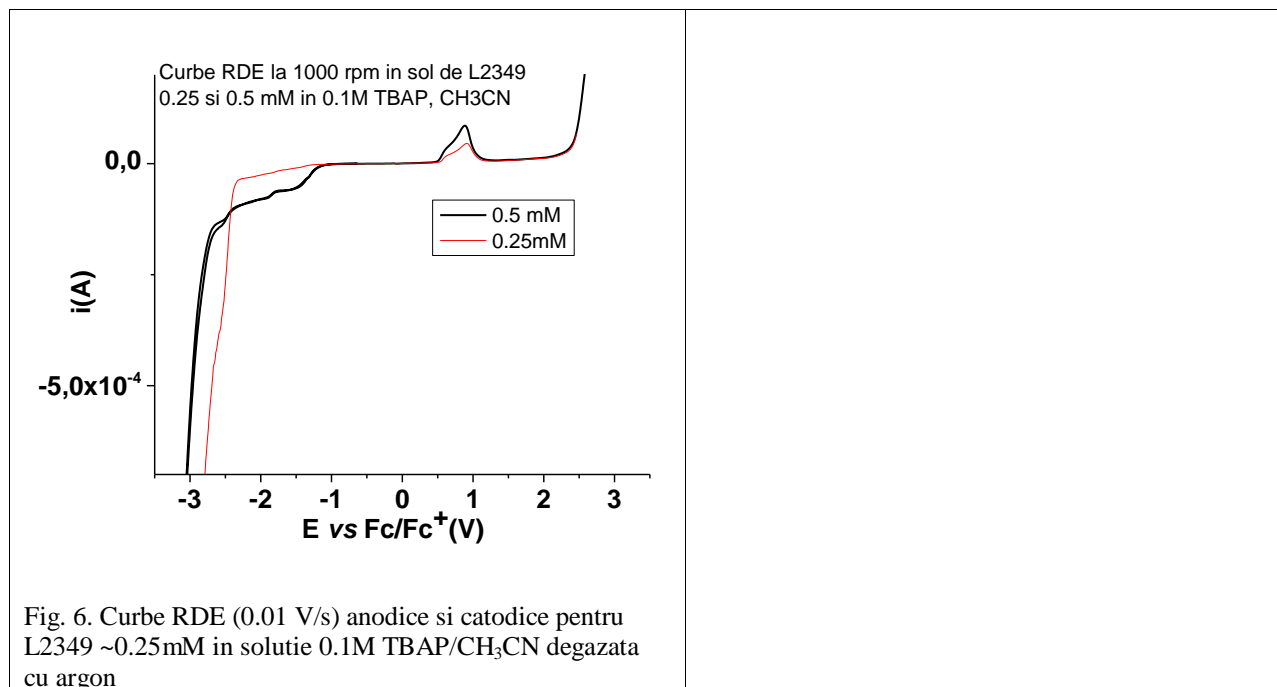
Condensarea esterului ditiomalonic, un compus foarte reactiv, cu azulen-1-carbaldehida necesita baze foarte slabe drept agenti de condensare. Utilizarea DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enei) s-a dovedit ineficace iar achizitia DABCO (diazabicyclooctan) a intarziat. Astfel s-a incercat utilizarea piperidinei in calitate de agent de condensare in proportie de cateva picaturi iar rezultatul a fost neasteptat (Schema 3). Compusul dorit, **6**, a rezultat cu un randament de 44 % alaturi de un produs care a pierdut o functiune COSEt randament 37 %. Pe parcursul fazei de proiect a fost obtinut esterul din acid malonic si tioetanol in prezenta oxiclururii de fosfor si a *para*-dimethylaminopyridine (DMAP).

1.6. Caracterizarea fizico-chimica si electrochimica a monomerilor complexanti de tip A, B

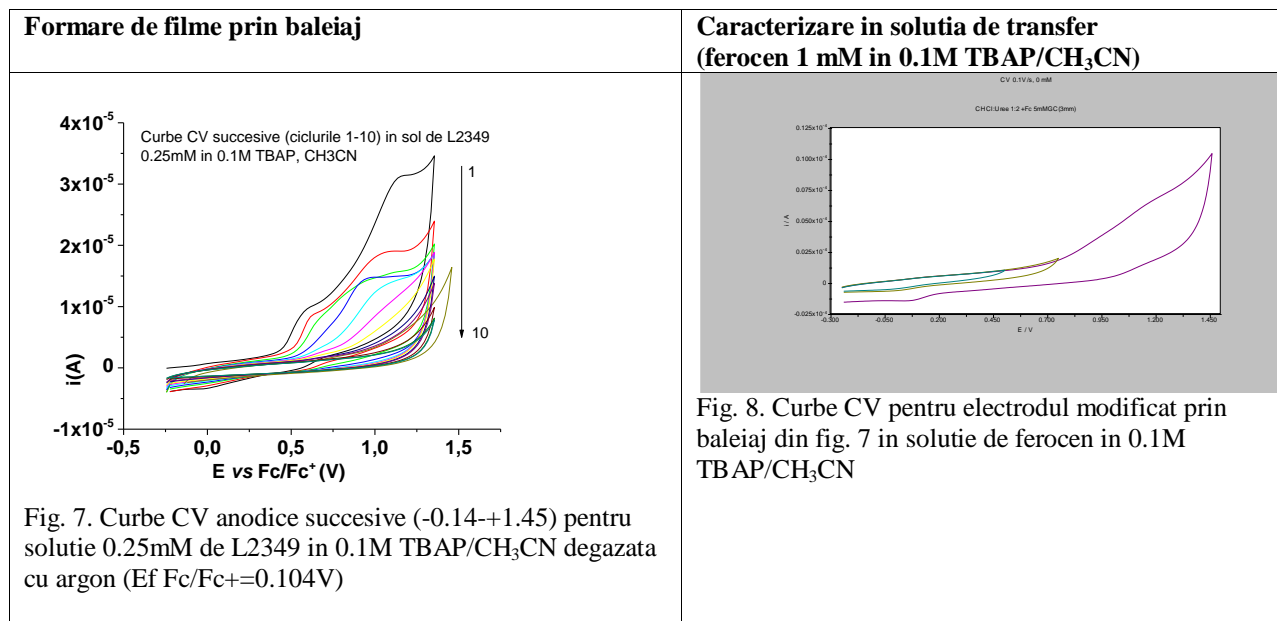
Caracterizarea electrochimica a derivatilor de rodanina **4R**, notat L2349

| | |
|---|--|
| <p>Instalatie experimentală: celula electrochimica termostata la 25°C sub argon ; W: glassy carbon (GC Metrohm61204300-107264449) d = 3 mm; C: Pt fir; R: Ag/10⁻² AgNO₃, 0.1M TBAP, CH₃CN, s-a lucrat initial pe sol suprasaturata; apoi s-a diluat la cca 0,25 mM L2349 (M = 271g/mol)</p> | <p>Structura compusului L2349</p>  <p>(cis)+ trans</p> |
|---|--|





Preparare filme de poliL2349 prin electropolimerizare



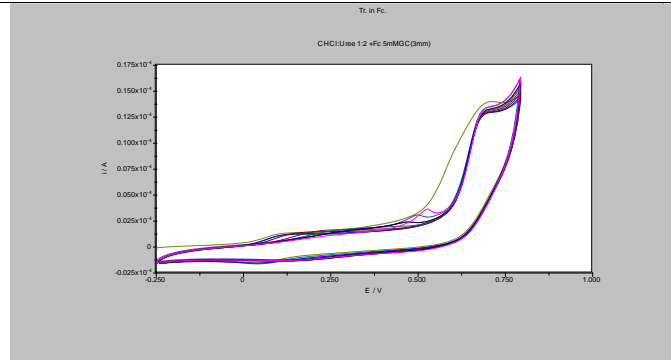


Fig1. Ciclari succesive(c1 -c9) in solutia de sinteza cu L2349 circa 0.25 mM intre limitele -0.25-0.79V_9cicluri, 0.1V/s

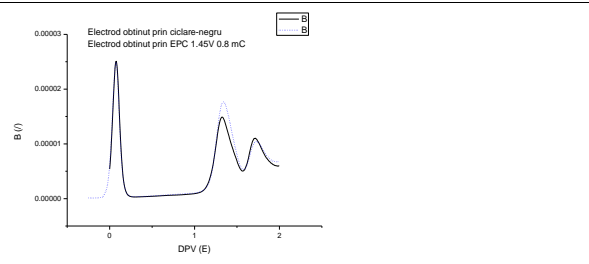


Fig1.a.DPV film format prin ciclari in Fig 1`.

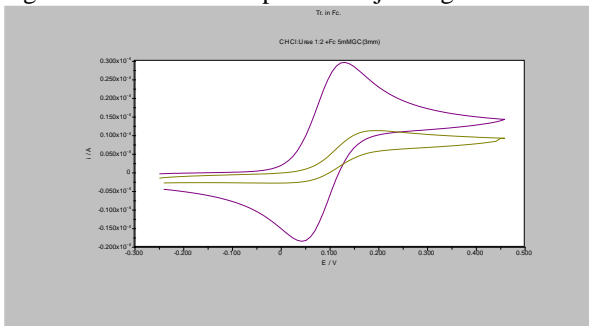
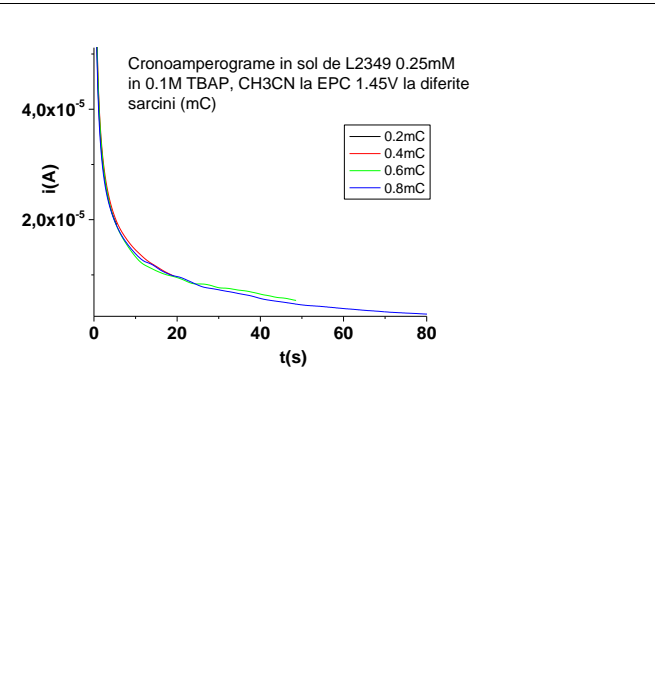
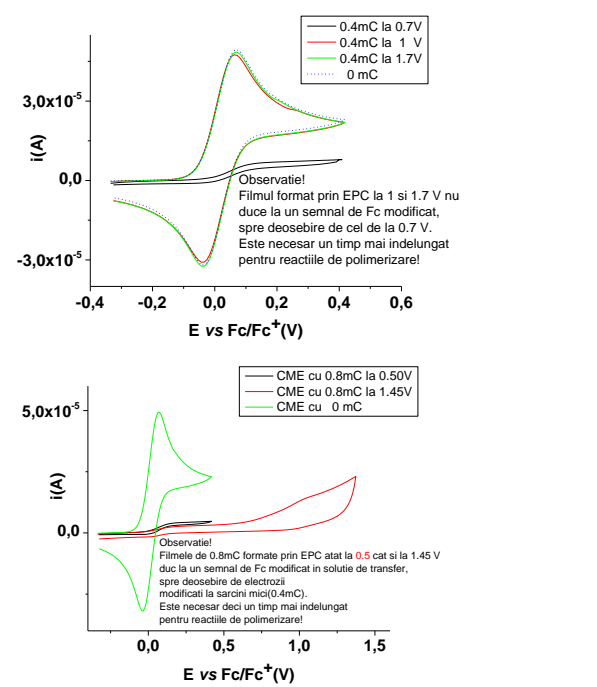


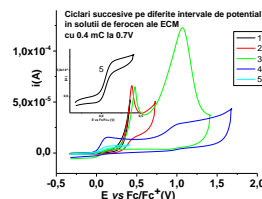
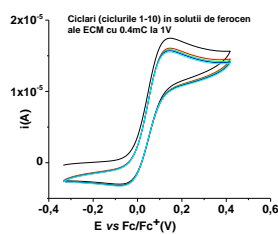
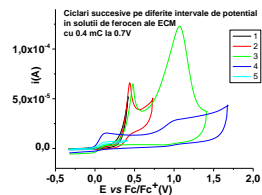
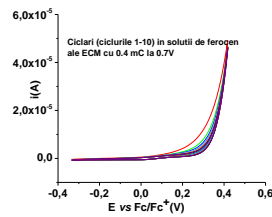
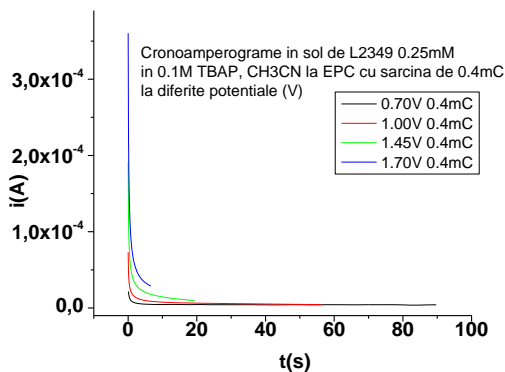
Fig. 1b.ciclari ale electrodului modificat cf.fig1` cu L2349 intre limitele -0.25-0.45V 0.1V/s –curba verde; electrod nemodificat-curba mov.=>electrodul este acoperit cu film

Formare de filme prin EPC
Cronoamperograme in solutia de preparare



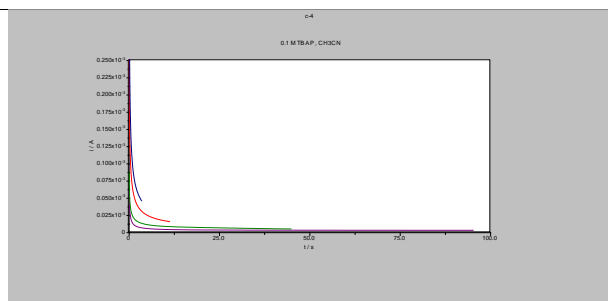
Caracterizare in solutia de transfer prin CV
(ferocen 1 mM in 0.1M TBAP/CH₃CN)



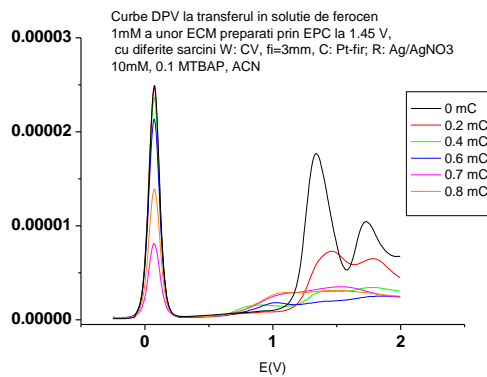


Formare de filme prin EPC

Caracterizare in solutia de transfer prin DPV (ferocen 1 mM in 0.1M TBAP/CH₃CN)



Cronoamperogramme la EPC la sarcina de 0.4 mC si diferite potientiale (V): 0.7-magenta; 1-verde; 1.45-rosie; 1.7-albastra



Curbe DPV la EPC la sarcina de 0.4 mC si diferite potientiale (V): 0.7-magenta; 1-galbuie; 1.45-verde; 1.7-albastra

Formare de filme prin EPC

Caracterizare in solutia de transfer prin RDE (ferocen 1 mM in 0.1M TBAP/CH₃CN)

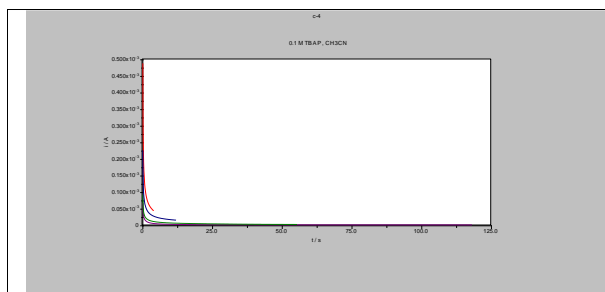


Fig. 3. Cronoamperograme pentru filme formate la diferite potentiale (V):0,7-verde deschis; 1-verde; 1,7-albastru; 1,45-marou; cu sarcina de 0.4 mC

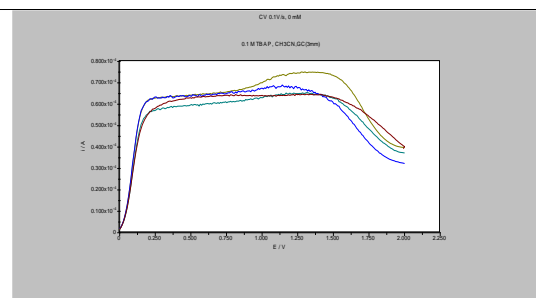


Fig. 4. RDE pentru filme formate la diferite potentiale (V):0,7-verde deschis repetat; 1-verde; 1,7-albastru; 1,45-marou; cu sarcina de 0.4 mC

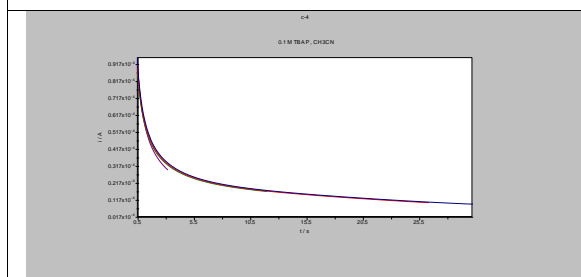


Fig. 1bis. Cronoamperograme pentru filme formate la 1,45 V cu sarcini (mC) de 0,2-magenta 0,4-verde; 0,6-rosu; 0,8-albastru

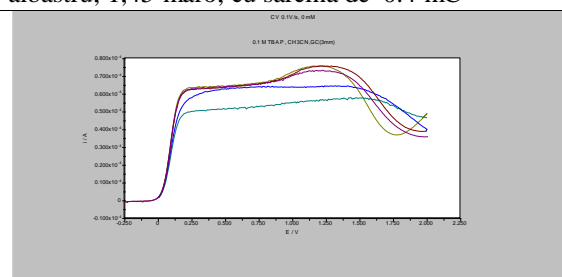


Fig. 4. Curba RDE pentru ferocenu cu electrod gol-verde deschis si RDE pentru filme formate la diferite sarcini(mC):0,2-verde; 0,4-albastru; 0,6-maron refacut; 0,8-magenta refacut la 500 rpm si la 1,45 V.

Caracterizare filme de poliL2349 prin SEM

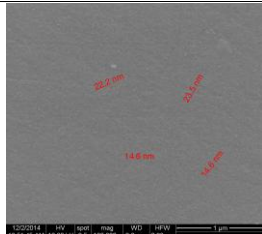
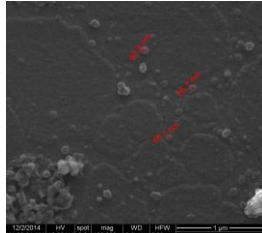
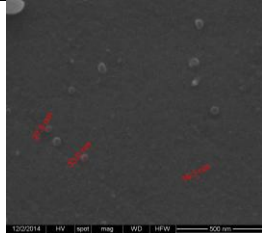
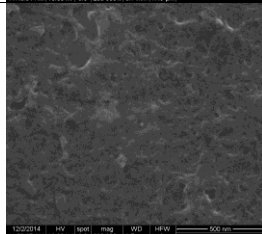
Pentru studiul morfologiei probelor s-a folosit **microscopul EVO 50XVP Carl Zeiss scanning electron microscope (SEM), echipat cu accesoriul (EDX), Quantax Bruker 200.**

Detalii tehnice:

- Catod LaB6 - 2 nm rezolutie
- Operare mod dual in vid ridicat si scazut
- Accesoriu EDX, down to Bohr, 133 eV rezolutie
- Accesoriu Cathodoluminescence 200 – 1300 nm

Caracteristicile probelor: Suport disc de carbon vitros (ϕ 6 mm), pe care s-au depus filme de poli L2349 prin **electropolimerizare**, avand ca variabile: potentialul pentru EPC si sarcinile folosite (Tabelul 1SEM).

Tabel 1 SEM. Caracterizarea filmelor depuse in functie de parametrii de electropolimerizare

| Proba | EPC (V) | Sarcina (mC) | Observatii | Imagine SEM | Caracteristici |
|-------|---------|--------------|---|---|--|
| 1 | + 0.7 | 1.61 | film verde - turcoaz |  | Film uniform fara insule si nano-clusteri |
| 2 | + 1 | 1.61 | film cenusiu |  | Film uniform cu insule (1-5µm) si nano-clusteri (50nm) |
| 3 | +1.45 | 1.62 | film cenusiu f. fin ! |  | Film uniform cu nano-clusteri (16-33nm) |
| 4 | +1.45 | 3.32 | film cenusiu albastrui; acelasi ca la proba 1 ! |  | Film uniform cu nano-clusteri rari (12-14nm) |

Director proiect,

Prof.Dr.Ing. Eleonora-Mihaela UNGUREANU

