

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT
NOI MOLECULE ORGANICE OBTINUTE
PRIN COMBINAREA UNOR UNITĂȚI
IZOMERIZABILE CU RADICALI LIBERI
STABILI**

Doctorand:

Adela F. Dobre (Simene)

Conducător de doctorat:

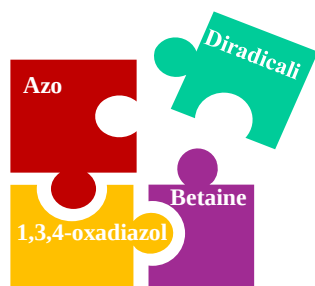
Prof. Dr. Habil. Petre Ioniță

Introducere

Teza de doctorat intitulată „*Noi molecule organice obținute prin combinarea unor unități izomerizabile cu radicali liberi stabili*” prezintă rezultatele obținute pentru sinteza unor serii de compuși, care conțin în moleculă cele trei motive structurale: azobenzen, 1,3,4-oxadiazol și radicalul DPPH. Azobenzenii sunt cunoscuți drept fotocomutatoare moleculare, participând la echilibrul dinamic dintre cele două stări moleculare (izomeri), activate cu ajutorul luminii. 1,3,4-oxadiazolii reprezintă motive structurale atractive, recunoscute pentru proprietăți de emisie și abilitatea de transportori de electroni. Radicalul hidrazil DPPH prezintă proprietăți diverse: de la cele acido-bazice și electrochimice la proprietăți paramagnetice. Integrarea a două unități DPPH oferă proprietăți noi, influențate de structura diradicaloidă, astfel de compuși fiind studiați pentru magnetismul molecular. Studiul derivaților nou sintetizați a urmărit proprietățile de absorbție și emisie, proprietățile fotocomutabile induse de echilibrul dintre cei doi izomeri la iradierea cu lumină sau paramagnetismul oferit de unitățile radicalice. De asemenea, a fost explorată posibilitatea de a influența proprietățile oferite de unități atunci când acestea au fost combinate.

Lucrarea este împărțită în patru capitole. Primul cuprinde noțiuni teoretice din literatura de specialitate pentru fotocomutatoare moleculare și diradicali. Al doilea capitol prezintă sinteza unor serii de compuși azobenzenicidecorați cu unități 1,3,4-oxadiazolice, explorând proprietățile de emisie și cele fotocomutabile oferite de cele două motive. În capitolul trei este regăsită sinteza unor betaine derivate de la DPPH, funcționalizate cu heterociclul 1,3,4-oxadiazolic și alte unități structurale. De asemenea, în acest capitol este prezentată obținerea primului dimer provenit de la DPPH și a diradicalului corespunzător. Capitolul patru cuprinde descrierea detaliată a procedurilor experimentale și caracterizarea structurală a compușilor obținuți.

Rezultatele experimentale completează datele din literatură și sunt integrate corespunzător, remarcându-se prin date și concluzii originale. Dezvoltarea domeniilor de studiu arată interesul pentru aceste tipuri de molecule, care impresionează prin posibilitatea de a comuta între proprietăți.



CAPITOLUL 1. Azobenzeni și diradicali

Azobenzenii și heterociclul 1,3,4-oxadiazolic

Azobenzenii reprezintă cele mai intens studiate și aplicate fotocomutatoare moleculare¹, compuși care se pot interconverti între mai multe stări (izomeri) sub acțiunea luminii. Procesul este dictat de izomerizarea legăturii duble $N=N^2$, forma *E* (termodinamic stabilă) și forma *Z* (metastabilă) având proprietăți diferite (polaritate, geometrie, parametrii absorbție - $\lambda_{\max}$, ϵ , benzi de absorbție $\pi-\pi^*$ și $n-\pi^*$, spectre 1H RMN). Dinamismul procesului oferă aplicabilitate în dezvoltarea materialelor inteligente³ sensibile la interacția cu lumina sau în fotofarmacologie⁴ (farmacofori fotocomutabili care se activează în prezența luminii).

Compusul părinte, azobenzenu, prezintă dezavantaje în dezvoltarea aplicațiilor, în principiu din cauza limitărilor impuse de structura acestora⁵. Suprapunerea benzilor $n-\pi^*$ din spectrele UV-Vis ale izomerilor *trans* și *cis* (Figura 1) conduce la izomerizare incompletă. Timpul de înjumătățire al formei metastabile (*cis*-azobenzenu) este de 2 zile⁵ (în soluție, acetonitril), iar lungimile de undă pentru inițierea procesului de izomerizare aparțin domeniului UV pentru majoritatea moleculelor, limitând aplicabilitatea acestuia.

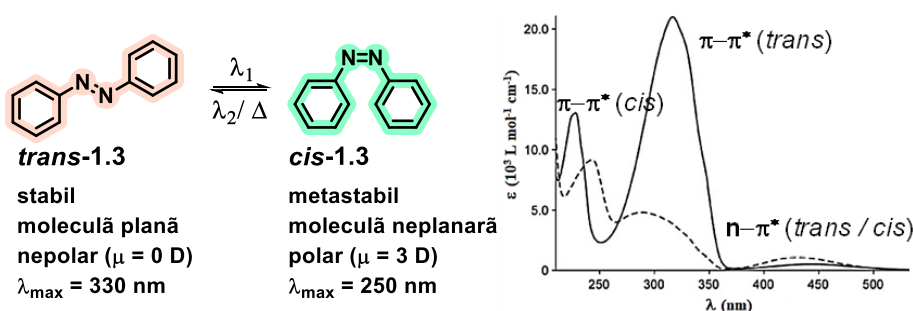


Figura 1 Izomerizarea azobenzenilor și proprietățile diferite ale celor doi izomeri.

Dezavantajele azobenzenilor⁶ au impus dezvoltarea unor strategii de derivatizare, care urmăresc performanța fotocomutatoarelor moleculare prin îmbunătățirea parametrilor: adresabilitate (separare benzilor $n-\pi^*$, utilizarea lungimilor de undă din domeniul Vis), eficiență (obținerea în mod exclusiv a unei anumite stări moleculare), stabilitate termică ($t_{1/2}$ forme metastabile cu valori ridicate) și rezistența la cicluri repetate de iradiere. Printre principalele modalități de funcționalizare⁷ (Figura 2) se numără extinderea conjugării π , adăugarea unor substituenți de tipul acceptor-acceptor sau donor-acceptor, precum și introducerea unor punți etilenice sau coordinarea cu atomi de bor. Cea mai eficientă strategie de derivatizare se referă la tetraortosubstituția azobenzenu, în special cu unități *fluoro*⁸. Au demonstrat îmbunătățirea impresionantă a parametrilor: benzilor $n-\pi^*$ separate pentru ambele forme (stări fotostaționare

ridicate), adresabilitate în domeniul Vis/ NIR și timpi de înjumătățire pentru formele metastabile de ordinul anilor.

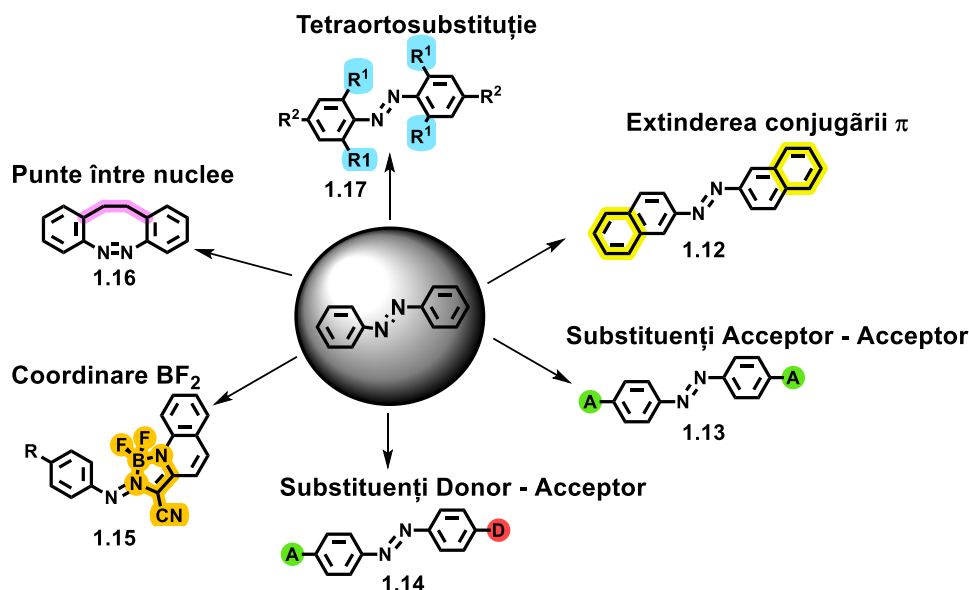


Figura 2 Strategii de derivatizare pentru azobenzen.

Azobenzenii pot fi obținuți de la diferite materii prime (amine aromatice primare – oxidare, nitroderivați – reducere, hidrazoderivați – oxidare sau azoxiazobenzenii – reacția Wallach), însă cele mai utilizate metode sunt *cuplarea diazo* și *reacția Mills*.

Reacția de *diazotare* și *cuplare* a aminelor aromatice primare este principala metodă de sinteză folosită pentru obținerea azobenzenilor simetrici și nesimetrici, datorită simplității și a randamentelor ridicate. Metoda presupune generarea unor săruri de diazoniu drept parteneri electrofili, urmată de cuplarea cu un agent nucleofil (fenoli sau amine), în condiții de pH controlat. Mecanismul reacției se bazează pe substituția electrofilă aromatică, fiind simplă și eficientă. *Reacția Mills* reprezintă o alternativă excelentă, care utilizează derivați nitrozo și aniline, în mediu acid (acid acetic). Metoda permite obținerea azobenzenilor cu randamente bune, aplicabilă pentru o varietate de substraturi.

Moleculele fluorescente fotocromice reprezintă o clasă de compuși care combină două proprietăți: capacitatea de a comuta între stări sub influența luminii și, respectiv, emisia radiațiilor electromagnetice ca răspuns la iradiere. Introducerea azobenzenilor alături de structura unui fluorofor conduce la stingerea emisiei⁹. Au fost dezvoltate strategii de derivatizare¹⁰ cu scopul blocării procesului de izomerizare, care ulterior permit redobândirea proprietăților de emisie. Introducerea unor substituenți voluminoși¹⁰ în pozițiile *orto* sau *para* (Figura 3), respectiv atașarea unor fluorofori¹⁰ (piren sau 1,3,4-oxadiazol) au generat proprietăți de emisie.

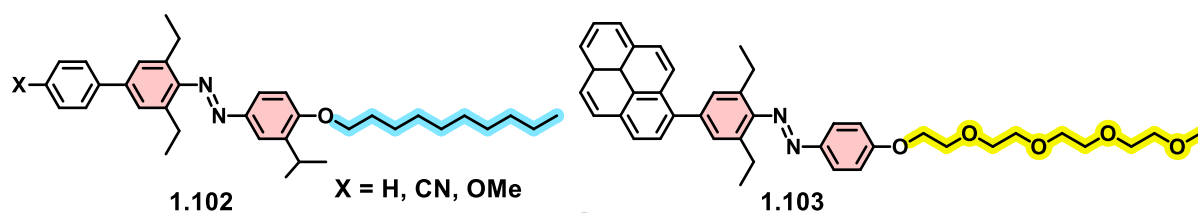


Figura 3 Azobenzeni fluorescenți – exemple de derivatizare.

Radicali liberi stabili de tipul hidrazil și diradicali

Radicali liberi¹¹ sunt specii chimice care prezintă un electron neîmperecheat, iar cei stabili pot fi manipulați în condiții normale de temperatură, umiditate și lumină, fără a-și pierde proprietățile. Clasificarea tipurilor de radicali este prezentată în Figura 4. Stabilitatea acestora¹² (radicali stabili, persistenți, instabili) depinde de împiedicarea sterică prezentă în moleculă și conjugarea din sistem, factori care stabilizează electronul liber neîmperecheat. Aplicațiile radicalilor liberi stabili se regăsesc în chimia materialelor (spintronică¹³), respectiv molecule cu proprietăți fotofizice și optoelectronice deosebite (fluorescență și paramagnetism¹⁴).

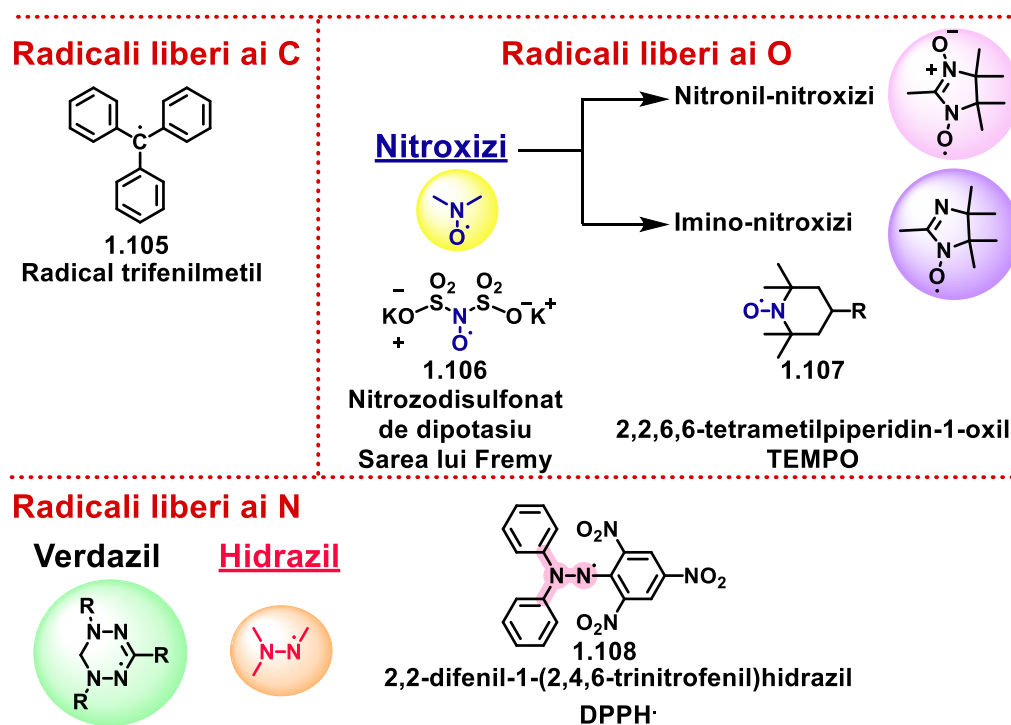


Figura 4 Clasificarea radicalilor liberi.

Radicali hidrazil¹¹, în special molecula DPPH (2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazil) se remarcă prin stabilitate ridicată (în stare solidă sau soluție), proprietăți electrochimice, acido-bazice și paramagnetice. Radicalul DPPH se utilizează în testul de evaluare a activității antioxidante, fiind și standard¹⁵ în spectroscopia de rezonanță electronică de spin (RES). Stabilitatea¹¹ este oferită de împiedicarea sterică generată de grupările

voluminoase și efectul de conjugare. Prezența substituenților cu rol donor (difenilamino) și acceptor (gruparea picril) contribuie la acest aspect. Structurile de rezonanță¹¹ ale radicalului liber DPPH (Figura 5) indică distribuția electronului liber, care se regăsește în procent majoritar pe atomul de azot hidrazinic legat de unitatea picril.

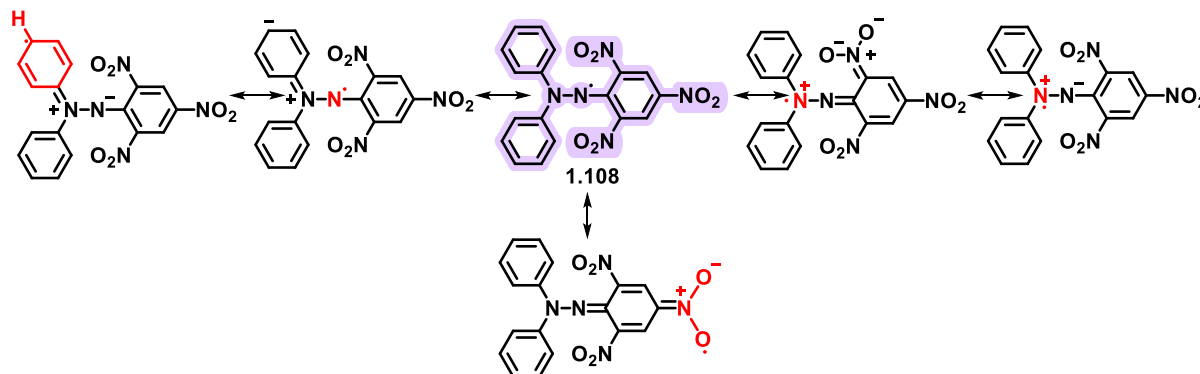


Figura 5 Structuri de rezonanță pentru radicalul DPPH.

Radicalul DPPH¹¹ se obține în mai multe etape (Figura 6): reacția de substituție dintre clorura de picril și *N,N*-difenilhidrazina, formând forma redusă DPPH-H, care ulterior, prin reacția de oxidare în prezența PbO₂, generează radicalul DPPH.

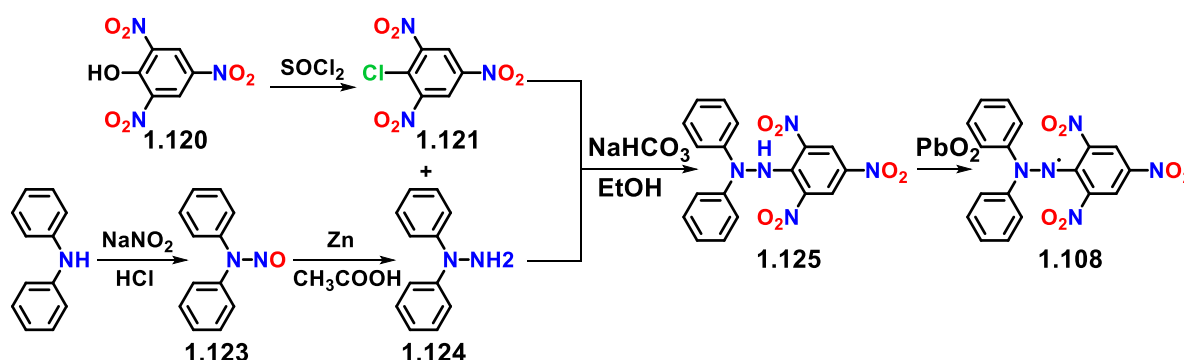


Figura 6 Sinteza radicalului DPPH.

Monoradicali¹⁶ sunt definiți drept specii chimice cu un singur electron neîmperecheat, caracterizați prin numărul cuantic de spin $S = \frac{1}{2}$. Când se aplică un câmp magnetic extern (H) într-o anumită direcție, momentul magnetic al electronului (m_s) se aliniază paralel ($m_s = -\frac{1}{2}$) sau antiparalel ($m_s = +\frac{1}{2}$) cu acesta. Cele două orientări provin de la valoarea multiplicității de spin ($2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$ orientări), astfel că monoradicali sunt specii de tipul dublet¹⁶. Diradicali¹⁶ conțin doi electroni neîmperecheați, cu spini paraleli sau antiparaleli. Aceste molecule pot exista sub formă de singlet (spini antiparaleli, $S = 0$, multiplicitate = 1) sau triplet (spini paraleli, $S = 1$, multiplicitate = 3). Diradicali aflați în forma singlet nu pot fi detectați prin RES (nu apare efectul Zeeman), însă starea triplet poate fi caracterizată prin RES, având

trei niveluri energetice, iar această metodă spectroscopică reprezintă o variantă excelentă pentru a diferenția starea sistemului diradicalic¹⁶.

Diradicaloizii delocalizați de tipul Kekulé (Figura 7) s-au remarcat pentru posibilitatea de a exista sub forma a două stări moleculare diferite: forma de valență *închisă* (chinoid/*closed-shell*) și *deschisă* (diradicaloid/*open-shell*), bazate pe prezența unui echilibru chimic între acestea. Proprietățile fizice și chimice ale acestor compuși sunt influențate de stimuli externi (pH, agenți reducători/ oxidanți, prezența oxigenului, lumina) și surprind prin proprietăți optice, magnetice, redox și acido-bazice intrigante. Aceștia se pot clasifica¹⁶ (Figura 7) în *homodiradicaloizi* chinodimetan (C,C), chinonă (O,O) și chinodiimină (N,N). Derivatul tri-*p*-chinodimetan¹⁶ **1.143** funcționalizat cu patru grupe funcționale -CN se remarcă prin stabilitate ridicată în forma diradicalică față de cea chinoidă. Acesta a fost studiat pentru posibilele aplicații în domeniul bateriilor organice.

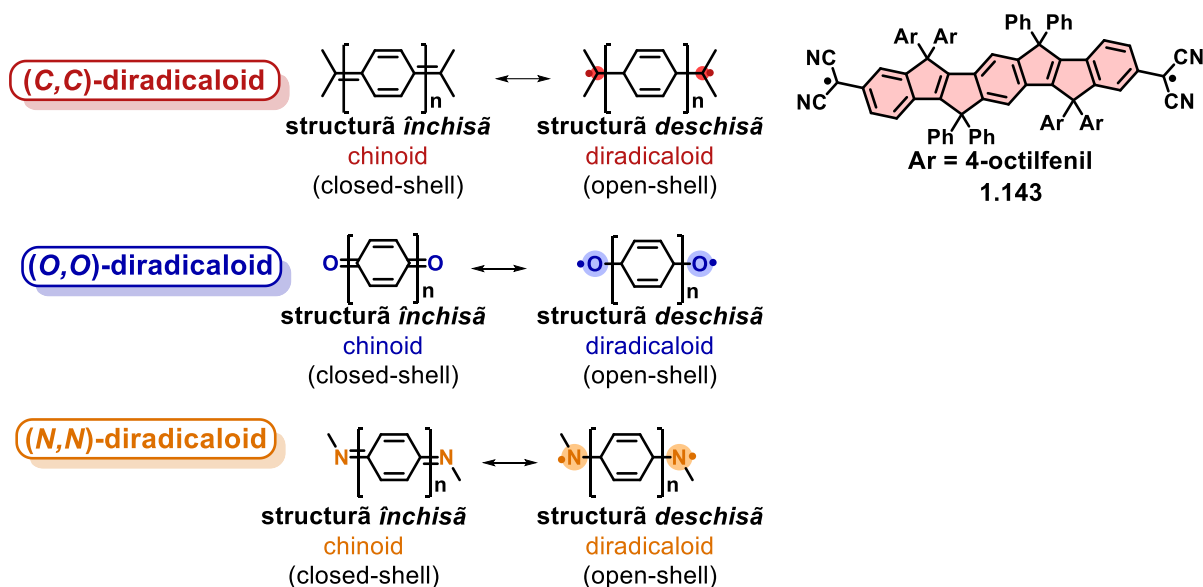


Figura 7 Clasificarea diradicaloizilor.

Bibliografie selectivă

- (1) Feringa, B. L. The Art of Building Small: From Molecular Switches to Molecular Motors. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 18, 6635–6652. <https://doi.org/10.1021/jo070394d>.
- (2) Schultz, T.; Quenneville, J.; Levine, B.; Toniolo, A.; Martínez, T. J.; Lochbrunner, S.; Schmitt, M.; Shaffer, J. P.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A. Mechanism and Dynamics of Azobenzene Photoisomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (27), 8098–8099. <https://doi.org/10.1021/ja021363x>.
- (3) Pianowski, Z. L. Recent Implementations of Molecular Photoswitches into Smart Materials and Biological Systems. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (20), 5128–5144. <https://doi.org/10.1002/chem.201805814>.
- (4) Velema, W. A.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. Photopharmacology: Beyond Proof of Principle. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2178–2191. <https://doi.org/10.1021/ja413063e>.
- (5) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1809–1825. <https://doi.org/10.1039/c1cs15179g>.
- (6) Bléger, D.; Hecht, S. Visible-Light-Activated Molecular Switches. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (39), 11338–11349. <https://doi.org/10.1002/anie.201500628>.
- (7) Jerca, F. A.; Jerca, V. V.; Hoogenboom, R. Advances and Opportunities in the Exciting World of Azobenzenes. *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6* (1), 51–69. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00334-w>.
- (8) Knie, C.; Utecht, M.; Zhao, F.; Kulla, H.; Kovalenko, S.; Brouwer, A. M.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Bléger, D. *Ortho*-Fluoroazobenzenes: Visible Light Switches with Very Long-Lived Z Isomers. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (50), 16492–16501. <https://doi.org/10.1002/chem.201404649>.
- (9) Merino, E. Synthesis of Azobenzenes: The Coloured Pieces of Molecular Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3835–3853. <https://doi.org/10.1039/c0cs00183j>.
- (10) Han, M.; Ishikawa, D.; Muto, E.; Hara, M. Isomerization and Fluorescence Characteristics of Sterically Hindered Azobenzene Derivatives. *J. Lumin.* **2009**, *129* (10), 1163–1168. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.05.016>.
- (11) Harbron, E. J.; Vicente, D. A.; Hadley, D. H.; Imm, M. R. Phototriggered Fluorescence Color Changes in Azobenzene-Functionalized Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (48), 10846–10853. <https://doi.org/10.1021/jp054394y>.
- (12) Ionita, P. The Chemistry of Dpph· Free Radical and Congeners. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22* (4), 1–15. <https://doi.org/10.3390/ijms22041545>.
- (13) Balaban, A. T.; Frangopol, P. T.; Mărculescu, M. Factors affecting the stability and equilibria of free radicals, *Tetrahedron* **1961**, *13*, 258-267. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)92219-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)92219-7).
- (14) Poggini, L.; Cucinotta, G.; Pradipto, A. M.; Scarrozza, M.; Barone, P.; Caneschi, A.; Graziosi, P.; Calbucci, M.; Cecchini, R.; Dediu, V. A.; Picozzi, S.; Mannini, M.; Sessoli, R. An Organic Spin Valve Embedding a Self-Assembled Monolayer of Organic Radicals. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3* (14). <https://doi.org/10.1002/admi.201500855>.
- (15) Matuschek, D.; Eusterwiemann, S.; Stegemann, L.; Doerenkamp, C.; Wibbeling, B.; Daniliuc, C. G.; Doltsinis, N. L.; Strassert, C. A.; Eckert, H.; Studer, A. Profluorescent Verdazyl Radicals - Synthesis and Characterization. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (8), 4712–4716. <https://doi.org/10.1039/c5sc00724k>.
- (16) Krzystek, J.; Sienkiewicz, A.; Pardi, L.; Brunel, L. C. DPPH as a Standard for High-Field EPR. *J. Magn. Res.* **1997**, *125* (1), 207–211. <https://doi.org/10.1006/jmre.1996.1098>.
- (17) Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (9), 7011–7088. <https://doi.org/10.1021/cr400056a>.

CAPITOLUL 2. Functionalized azobenzenes with 1,3,4-oxadiazole units

În acest capitol a fost proiectată seria de azobenzeni **2.1a-h** (Figura 8), decorați cu unități 1,3,4-oxadiazolice, care să prezinte mai multe particularități structurale. Derivatul **2.1a** prezintă structură donor-acceptor (*metoxi* - efect donor de electroni și *heterociclul 1,3,4-oxadiazolic* - mimează substituentul acceptor de electroni). Derivații **2.1b** și **2.1g,h** prezintă substituenți cu rol de stabilizare în pozițiile *orto*, *orto'*, cu rol steric (*dimetil*, pentru **2.1b**) sau electronic (*difluoro*, pentru **2.1g** și *pentafluoro 2.1h*). Derivatul naftalenic **2.1c** a fost proiectat pentru extinderea conjugării π a sistemului, iar în final au fost introduse unități hidrocarbonate lungi de tipul alcoxi (hexiloxi – **2.1d** și **2.1e**; dodeciloxi – **2.1f**) sau grupe pirenil (**2.1e** și **2.1f**) pentru a genera proprietăți de emisie.

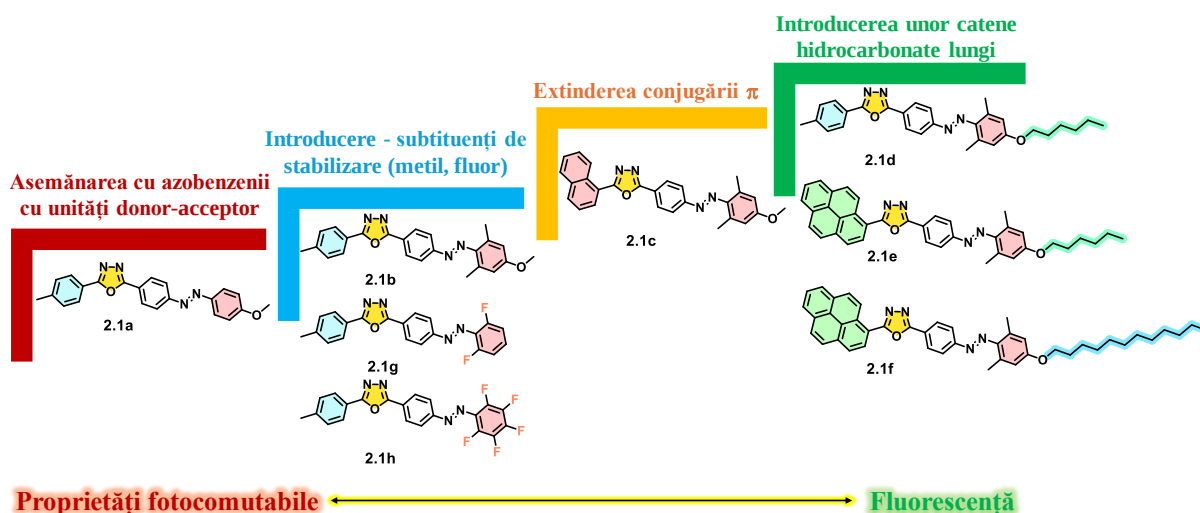
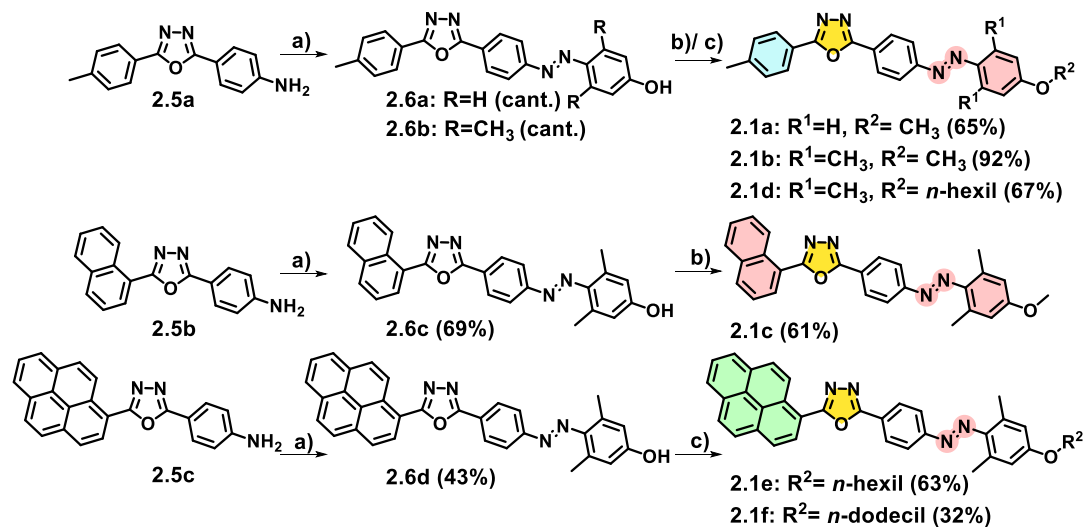
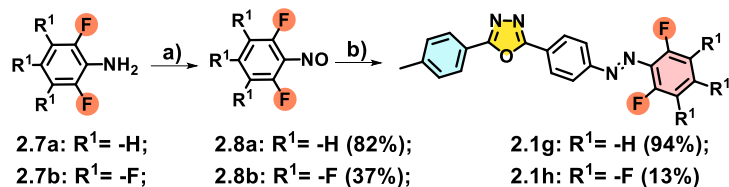


Figura 8 Structurile azobenzenilor decorați cu unități 1,3,4-oxadiazolice – justificarea substituenților.

Aminele aromatice primare funcționalizate cu diferite grupări arilice (*p*-tolil, 1-naftil, 1-pirenil) **2.5a-d** au fost utilizate drept materii prime în reacțiile de diazotare și cuplare cu fenolul și 3,5-dimetilfenolul (Figura 9). Hidroxiazobenzenii astfel sintetizați au participat în reacțiile de alcoxilare, în prezența agenților halogenați (iodură metil, bromură de hexil sau bromură de dodecil) pentru a genera azobenzenii **2.1a-e**. Derivații azobenzenici polifluorurați **2.1g,h** au fost obținuți prin reacția Mills, pornind de la anilinele halogenate corespunzătoare, care au fost inițial transformate în nitrozoderivații **2.8a,b**. Aceștia reacționează cu amina 1,3,4-oxadiazolică **2.5a**, în prezența acidului acetic, formând azobenzenii fluorurați **2.1g** și **2.1h**.



a) i) NaNO₂, HCl, 0-5°C; ii) NaOH, fenol pentru **2.6a**/3,5-dimetilfenol pentru **2.6b,c**, 8h, rt;
 b) CH₃I, K₂CO₃, acetona/DMSO, rt (**2.1a-c**);
 c) Br(CH₂)₅CH₃ (**2.1d,e**) / Br(CH₂)₁₁CH₃ (**2.1f**), K₂CO₃, KI, acetona/DMSO, rt.



a) Oxonă, H₂O/DCM, rt, 2h; b) **2.5a**, AcOH, reflux, 24h.

Figura 9 Sinteza intermediarilor (hidroxiazobenzen) și a azobenzenilor 2.1a-h.

Proprietățile fotocromice ale derivaților **2.1a-h** sunt regăsite în

Compus	λ_{max} (nm) ($\epsilon \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)						PSS (%)		$t_{1/2}$ (h)
	$\pi\text{--}\pi^*$			$\text{n--}\pi^*$			<i>Z</i>	<i>E</i>	
	<i>E</i>	<i>Z</i>	$\Delta\lambda$	<i>E</i>	<i>Z</i>	$\Delta\lambda$			
2.1a	376 (2.35)	324	-52	460 (0.33)	443	-17	93	66	11.72 (DMSO)
2.1b	377 (2.24)	311	-66	466 (0.19)	467	1	81	76	105.02 (DMSO)
2.1c	373 (2.16)	311	-62	467 (0.23)	454	-13	63	75	115.52 (DMSO)
2.1d	376 (3.81)	306	-70	470 (3.33)	451	-25	81	74	82.5 (DMSO)

2.1e	382 (4.29) 395 (4.17)	-	-	470 (0.44)	-	-	48	66	103.4 (DMSO)
2.1f	378 (4.87) 396 (4.61)	-	-	486 (0.53)	-	-	40	70	154.03 (DCM)
2.1g	355 (3.44)	307	-48	454 (0.3)	426	-28	81	73	1732.86 (DMSO)
2.1h	354 (2.66)	321	-33	465 (0.13)	429	-36	74	54	866.4 (DMSO)
azobenzen ^{2,3,4}	320	280	40	440	440	0	70	70	48 (ACN)

Tabelul 1. Lungimile de undă de absorbție corespunzătoare benzilor π - π^* ale azobenzenilor sintetizați sunt deplasate batocrom ($\lambda_{\max} = 370$ nm pentru **2.1a-f** și $\lambda_{\max} = 350$ nm pentru **2.1g,h**), față de azobenzenul nesubstituit ($\lambda_{\max} = 320$ nm). Benzile n- π^* prezintă diferențe mai mici ale separării dintre izomeri, cele mai ridicate valori sunt regăsite pentru azobenzenii fluorurați ($\Delta\lambda = -48$ nm pentru **2.1g** și $\Delta\lambda = -33$ nm pentru **2.1h**). Influența heterociclului 1,3,4-oxadiazolic se observă atât pentru pozițiile benzilor de absorbție față de azobenzenul nesubstituit, cât și pentru valorile ridicate ale coeficienților molari de absorbție pentru izomerii *E*. Eficiența procesului fotochimic prezintă valori ridicate, fiind la modul general PSS (%*E*) > 63% și PSS (%*Z*) > 54% pentru azobenzenii **2.1a-c** și **2.1g,h**. Compușii **2.1e,f** prezintă valori mai reduse ale eficienței, remarcându-se totuși pentru proprietățile de emisie în soluție. Toți compușii au fost stabili la cicluri repetate de iradiere. Timpii de înjumătățire pentru formele metastabile variază odată cu substituenții, însă cea mai bună valoare se regăsește pentru derivatul difluorurat **2.1g**: $t_{1/2} = 1732$ h. Acesta se remarcă din seria de azobenzeni sintetizați, cei doi substituenți din pozițiile *orto* și *orto'* fiind suficienți pentru a asigura performanța sistemului, odată cu atașarea heterociclului 1,3,4-oxadiazolic, fiind comparabil cu rezultate din literatură¹. În general, adresabilitatea și fiabilitatea au fost

investigate prin spectroscopie UV-Vis, iar eficiența și timpul de înjumătățire pentru forma metastabilă au fost investigate cu ajutorul ^1H RMN.

Compus	λ_{max} (nm) ($\varepsilon \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)						PSS (%)		$t_{1/2}$ (h)
	$\pi\text{--}\pi^*$			$n\text{--}\pi^*$			<i>Z</i>	<i>E</i>	
	<i>E</i>	<i>Z</i>	$\Delta\lambda$	<i>E</i>	<i>Z</i>	$\Delta\lambda$			
2.1a	376 (2.35)	324	-52	460 (0.33)	443	-17	93	66	11.72 (DMSO)
2.1b	377 (2.24)	311	-66	466 (0.19)	467	1	81	76	105.02 (DMSO)
2.1c	373 (2.16)	311	-62	467 (0.23)	454	-13	63	75	115.52 (DMSO)
2.1d	376 (3.81)	306	-70	470 (3.33)	451	-25	81	74	82.5 (DMSO)
2.1e	382 (4.29) 395 (4.17)	-	-	470 (0.44)	-	-	48	66	103.4 (DMSO)
2.1f	378 (4.87) 396 (4.61)	-	-	486 (0.53)	-	-	40	70	154.03 (DCM)
2.1g	355 (3.44)	307	-48	454 (0.3)	426	-28	81	73	1732.86 (DMSO)
2.1h	354 (2.66)	321	-33	465 (0.13)	429	-36	74	54	866.4 (DMSO)
azobenzen ^{2,3,4}	320	280	40	440	440	0	70	70	48 (ACN)

Tabelul 1 Proprietățile fotocromice ale azobenzenilor sintetizați.

Integrarea motivului structural 1,3,4-oxadiazolic în moleculele azobenzenilor **2.1a-d** și **2.1f,g** determină stingerea emisiei de lumină. Fenomenul este atribuit procesului de fotoizomerizare, fiind similar cu date regăsite în literatură⁵. Înlocuirea unităților aril cu nuclee condensate (1-pirenul) și atașarea unor catene hidrocarbonate lungi (azobenzenii **2.1e,f**) conduc la redobândirea proprietăților de emisie. Azobenzenii ce prezintă emisie în soluție, odată cu menținerea proprietăților fotocomutabile, reprezintă rezultate promițătoare pentru posibile noi aplicații în contextul dezvoltării de materiale fotocromice fluorescente.

Pentru studiul și sinteza azobenzenilor prezentați a fost necesară sinteza aminelor aromatice primare **2.5a-d**. Metodologia sintetică (Figura 10) începe cu etapa de **condensare** a aldehidelor cu hidrazidele corespunzătoare, urmând **ciclizarea** *N*-acilhidrazonelor, formând 1,3,4-oxadiazolii substituiți cu grupuri nitro (**2.4a-d**) sau bromo (**2.4e,f**). Urmează **reducerea** grupei nitro la aminele corespunzătoare. Derivatizarea aminelor primare a fost realizată utilizând bromoderivații **2.4e,f**, prin reacția de cuplare C-N Buchwald-Hartwig⁶ cu amine secundare. Astfel, a fost obținută seria compușilor **2.5e-j**, prezentând structuri cu unități de tipul donor (dietilamino, difenilamino, carbazol) - acceptor (9-antracenil, 1-pirenul).

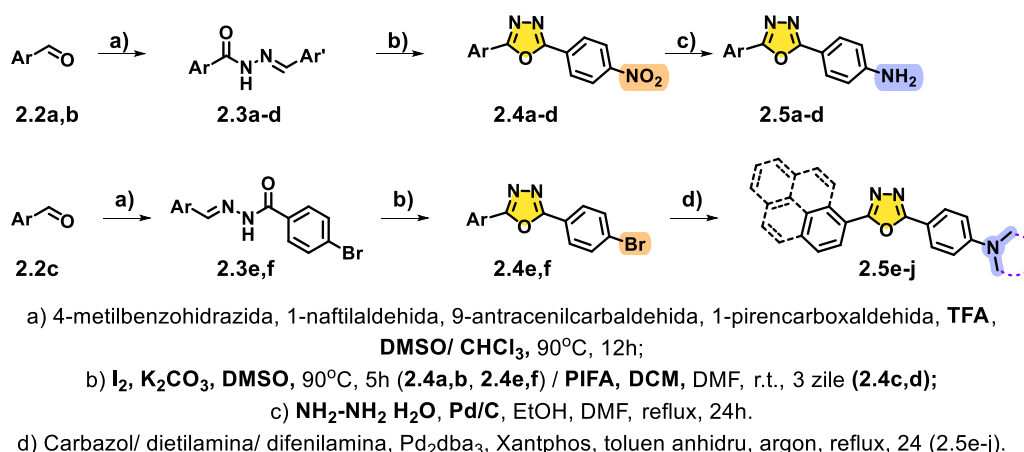


Figura 10 Sinteza aminelor aromatice primare **2.5a-d** și terțiare **2.5e-j**.

Proprietățile de absorbție pentru aminele **2.5a-j** au fost studiate în solvenți cu polaritate diferită: toluen, DCM, THF, ACN, DMSO și MeOH. Se observă prezența unui solvatocromism slab pozitiv (Figura 11), prin modificarea lungimilor de undă de absorbție spre domeniul roșu, odată cu creșterea polarității solvenților. Aceste caracteristici sunt atribuite transferului de sarcină intramolecular (ICT⁷) între unitățile donoare și acceptoare din moleculă.

Pentru aminele aromatice primare care prezintă nuclee aromatice condensate a fost observat fenomenul de solvatofluorocromism – lungimi de undă de emisie diferite în funcție de polaritatea solventului. Spre exemplu, amina antracenică **2.5e** (Figura 11), prezintă lungimi de undă de emisie în domeniul verde (λ_{em} = 500 nm, toluen), galben (λ_{em} = 560 nm, THF și λ_{em}

= 564 nm, DCM), iar odată cu creșterea polarității, emisia se deplasează către orange (λ_{em} = 625 nm, MeOH) și roșu (λ_{em} = 660 nm, ACN și λ_{em} = 678 nm, DMSO). Rezultatele sunt promițătoare, compușii prezentând la modul general emisii pe domenii largi de lungimi de undă, care acoperă de fapt întreg spectrul UV-Vis⁸.

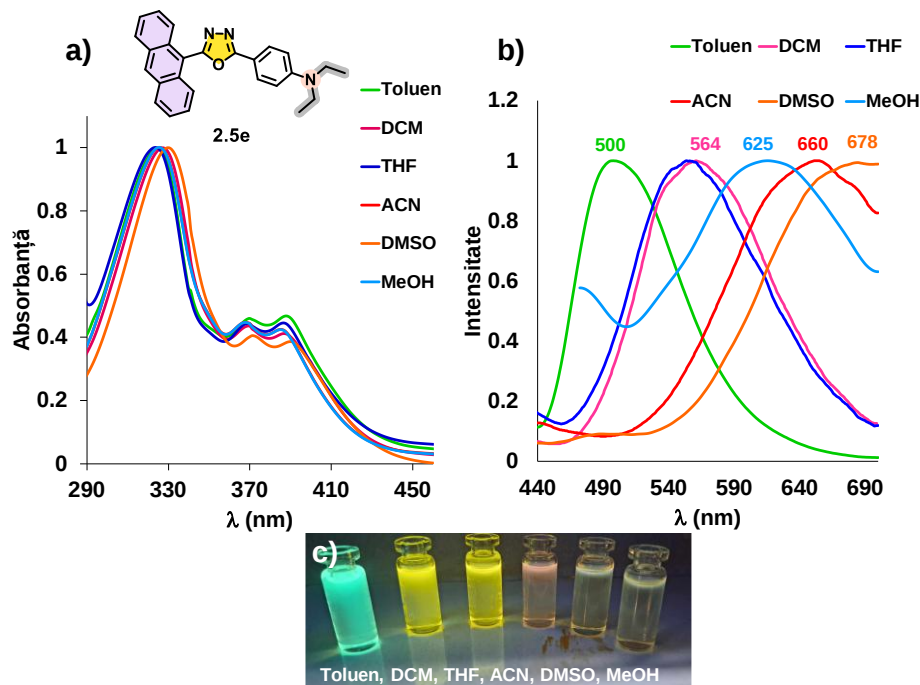


Figura 11 a) Spectrele de absorbție normalizate pentru 2.5e (2×10^{-5} M) în solvenți cu polaritate diferită. b) Spectrele de emisie normalizate în toți solvenții (10^{-6} M), cu excepția ACN și MeOH (10^{-5} M) și DMSO (10^{-4} M). c) Fotografii ale soluțiilor pentru 2.5e în diferiți solvenți, sub lampa UV.

Formarea de agregate în soluție (Figura 12) pentru amina 2.5e a fost observată la adăugarea succesivă a procentelor de 0-98% H_2O în soluția de DMSO (10^{-5} M). Concluziile sunt scăderea intensității emisiei λ_{em} = 678 nm la adăugarea procentelor de H_2O , de 0-25%, ajungând la emisie stinsă aproape complet la 50% H_2O (Aggregation Caused Quenching⁹) și apariția unei noi benzi de emisie, la λ_{em} = 531 nm (75% H_2O), care crește în intensitate la adăugarea a 90-98% H_2O (Aggregation Induced Emission⁹).

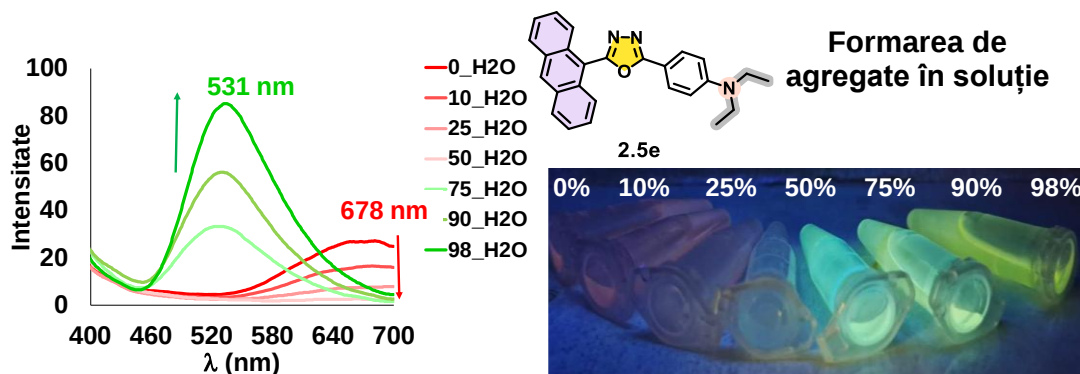


Figura 12 Adăugarea de H_2O (0-98%) peste soluția în DMSO (2.5e) și fotografii sub lampa UV (365 nm).

Pentru a evalua influența emisiei odată cu adăugarea de mediu acid asupra aminelor, a fost investigată soluția derivatului pirenic **2.5h**, înregistrată în DMSO, la 10^{-5} M. A fost realizată aceeași concentrație, adăugând 100 μ L HCl 0.1 M. Înregistrările indică modificări ale lungimilor de undă de emisie, cu deplasări hipsocrome în domeniul albastru, de la $\lambda_{em} = 608$ nm la $\lambda_{em} = 429$ nm. Totodată, se observă creșterea intensității soluției în mediu acid, ca urmare a protonării aminei.

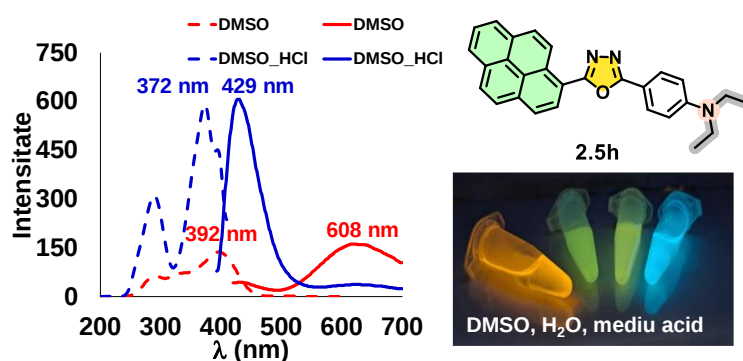


Figura 13 Spectrele de excitare și emisie în DMSO (**2.5h**, 10^{-5} M) și în mediu acid (100 μ L HCl 0.1 M).

La modul general, se observă emisie în stare solidă pentru toate aminele **2.5a-j**, spectrele de emisie fiind regăsite în Figura 14. Lungimile de undă raportate variază în mai multe domenii: albastru ($\lambda_{em} = 416 - 492$ nm), verde ($\lambda_{em} = 533 - 536$ nm) sau galben ($\lambda_{em} = 555$ nm). Valorile deplasărilor Stokes sunt mari, în special pentru aminele funcționalizate cu unități 9-antracenil: **2.5c** ($8631 \text{ cm}^{-1} / 169 \text{ nm}$), **2.5e** ($8265 \text{ cm}^{-1} / 163 \text{ nm}$), amina pirenică prezentând cea mai ridicată valoare: **2.5h** ($8666 \text{ cm}^{-1} / 170 \text{ nm}$). Valorile randamentelor cuantice de fluorescență variază, însă nu depășesc 0.1.

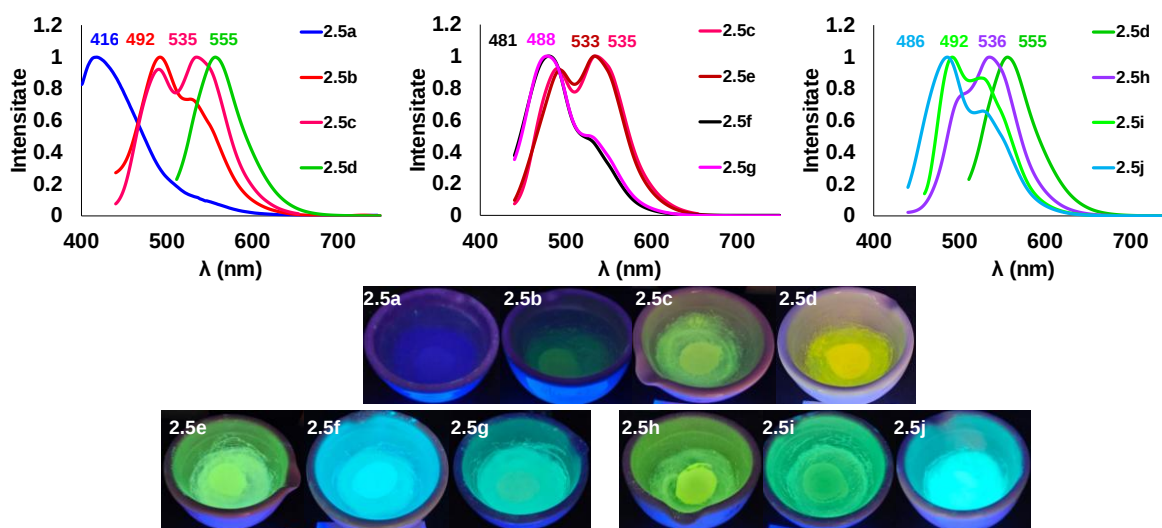


Figura 14 Spectrele de emisie în stare solidă. Imagini ale aminelor sintetizate vizualizate sub lampa UV.

Bibliografie selectivă

- (1) Knie, C.; Utecht, M.; Zhao, F.; Kulla, H.; Kovalenko, S.; Brouwer, A. M.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Bléger, D. Ortho-Fluoroazobenzenes: Visible Light Switches with Very Long-Lived Z Isomers. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (50), 16492–16501. <https://doi.org/10.1002/chem.201404649>.
- (2) Marturano, V.; Ambroggi, V.; Bandeira, N. A. G.; Tylkowski, B.; Giamberini, M.; Cerruti, P. Modeling of Azobenzene-Based Compounds. *Phys. Sci. Rev.* **2019**, *4* (11), 20170138. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0138>.
- (3) Tabor, R. F.; McCoy, T. M.; Hu, Y.; Wilkinson, B. L. Physicochemical and Biological Characterisation of Azobenzene-Containing Photoswitchable Surfactants. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91* (6), 932–939. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20180024>.
- (4) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1809–1825. <https://doi.org/10.1039/c1cs15179g>.
- (5) Han, M.; Ishikawa, D.; Muto, E.; Hara, M. Isomerization and Fluorescence Characteristics of Sterically Hindered Azobenzene Derivatives. *J. Lumin.* **2009**, *129* (10), 1163–1168. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.05.016>.
- (6) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 12564–12649. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00512>.
- (7) Chen, F.; Zhang, W.; Liu, Z.; Meng, L.; Bai, B.; Wang, H.; Li, M. Enhancement of Intramolecular Charge Transfer Strength in Diphenylamine Substituted Symmetric 1,3,4-Oxadiazole Derivatives. *RSC Adv.* **2019**, *9* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1039/C8RA08439D>.
- (8) Belmonte-Vázquez, J. L.; Amador-Sánchez, Y. A.; Rodríguez-Cortés, L. A.; Rodríguez-Molina, B. Dual-State Emission (DSE) in Organic Fluorophores: Design and Applications. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (18), 7160–7184. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02460>.
- (9) Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chem. Rev.* **2015**, *115* (21), 11718–11940. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00263>.

CAPITOLUL 3. Betaine derivate de la radicalul liber stabil DPPH și comportamentul diradicaloid

Cel mai cunoscut radicali hidrazil, 2,2-difenil-1-(2,4,6-trinitrofenil)hidrazil (DPPH)¹, este apreciat pentru proprietățile acido-baze, electrochimice și paramagnetice. În cadrul tezei de doctorat a fost realizată sinteza, caracterizarea și explorarea proprietăților unor serii de compuși derivați de la DPPH (Figura 15). Combinarea unității de tipul radical liber împreună cu heterociclul 1,3,4-oxadiazolic (cunoscut pentru proprietățile optice amintite anterior²), poate influența comportamentul moleculelor multifuncționale³. În acest capitol a fost investigat caracterul diradicaloid⁴ al unor betaine derivate de la DPPH. În cele din urmă, a fost realizată sinteza primului dimer al radicalului DPPH, obținând și diradicalul corespunzător, ale cărui proprietăți au fost analizate prin VC, RES sau SQUID. Rezultatele prezentate în acest capitol surprind și încurajează explorarea domeniului diradicaloizilor⁵ de tipul DPPH.

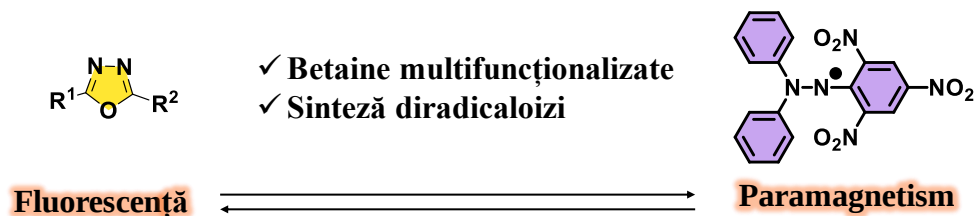


Figura 15 Relația dintre heterociclul 1,3,4-oxadiazolic și motivul structural DPPH.

Pornind de la datele din literatură⁶, a fost realizată sinteza unor betaine funcționalizate cu diverse unități arilice (tosil – **3.3a**, aminometoxi – **3.4**), dar și cu heterociclul 1,3,4-oxadiazolic (**3.1a** și **3.2a**). Structurile se regăsesc în Figura 16.

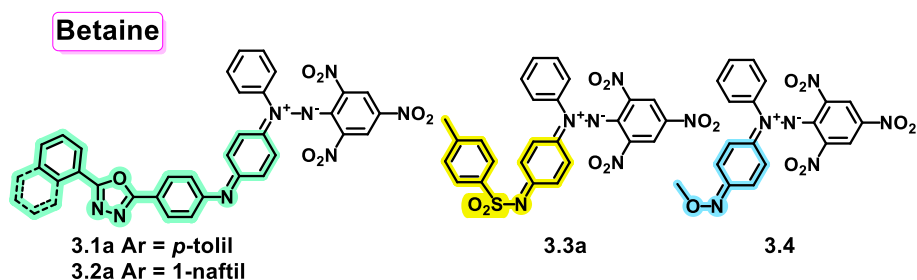


Figura 16 Betaine derivate de la DPPH, cu diferite unități arilice.

Sinteza betainelor a fost realizată printr-o reacție dintre forma redusă a radicalului DPPH (DPPH-H) cu aminele aromatice funcționalizate cu diferite unități arilice, în prezența agentului oxidant PbO₂ (Figura 17 – betainele și hidrazinele 1,3,4-oxadiazolice). Printr-un mecanism radicalic se formează betainele corespunzătoare (**3.1a-3.4**), iar reducerea acestora în prezența ascorbatului de sodiu conduce la obținerea hidrazinelor corespunzătoare (**3.1b-3.5**) (Figura 17).

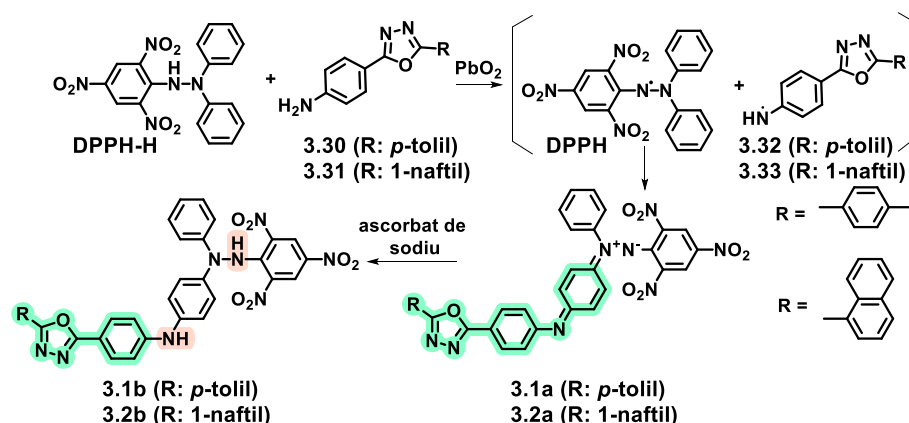


Figura 17 Reacția pentru obținerea betainelor funcționalizate cu unități arilice 1,3,4-oxadiazolice.

Un aspect interesant al comportamentului chimic corespunzător betainei funcționalizată cu unitatea aminometoxi (derivatul 3.4) este etapa de reducere în prezența ascorbatului de sodiu (Figura 18). Acesta nu prezintă un comportament clasic, obținând amino-DPPH (derivatul 3.5), care în urma oxidării (PbO₂) conduce la obținerea unui produs de homocuplare, azo-DPPH.

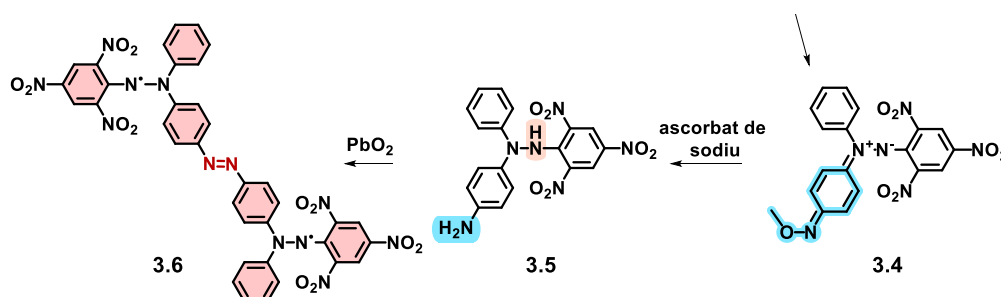


Figura 18 Obținerea amino-DPPH.

Fiind o specie paramagnetică, structura derivatului azo-DPPH a fost confirmată prin cristalizarea lentă a acestuia dintr-o soluție în DCM, ulterior cristalele fiind analizate prin difracția de raze X pe monocristal. Structura se poate observa în Figura 19. Se poate menționa că azodiradicalul cristalizează împreună cu solventul DCM, în raport de 2:1.

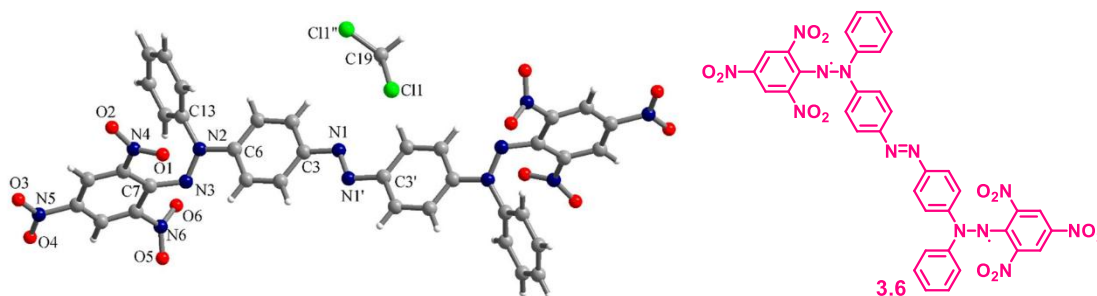


Figura 19 Structura de raze X obținută pentru azodiradicalul DPPH 3.6.

Betainele derivate de la DPPH¹ sunt compuși ce prezintă echilibre complexe, rezultate din structurile de rezonanță și mobilitatea electronilor liberi. Acestea se regăsesc sub formă amfionică (zwitterionică/ aromatică) sau diradicaloidă (Figura 20), iar formele diferă prin modificări ale spectrelor de absorbție, semnal RES, comportament acido-bazic sau redox.

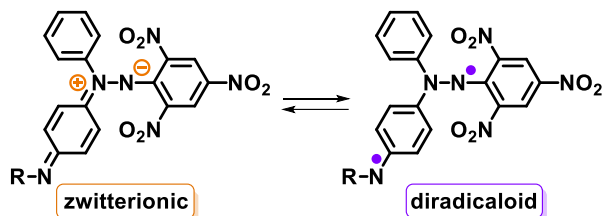


Figura 20 Echilibrul dintre forma zwitterionică (aromatică) și cea diradicaloidă a betainelor sintetizate.

Caracterul diradicaloid al betainelor **3.1** - **3.3a** și **3.4**, respectiv al azo-DPPH **3.6**, a fost investigat prin spectroscopie de rezonanță electronică de spin (RES). Spectrele în soluție ale betainelor nu prezintă semnale, indiferent de grupa arilică atașată. Studiile în stare solidă indică semnal RES doar pentru betaina funcționalizată cu unitatea tosil (**3.3a**), cu intensitate slabă. Spectrul (Figura 21) prezintă un semnal cu multiplicitate de tipul cvintet 1:2:3:2:1, cu linia centrală mai intensă. Apariția semnalului RES, chiar și în stare solidă, sugerează prezența și interacția dintre electronii liberi din betaine, așadar posibilitatea prezenței formei diradicaloide.

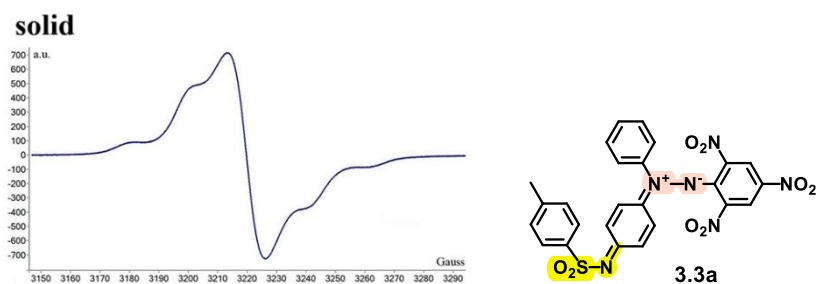


Figura 21 Spectrul RES pentru betaina **3.3a** în stare solidă (stânga).

Alte structuri proiectate au fost reprezentate de derivați DPPH cu proprietăți diradicaloide (Figura 22). Structura **3.9**, care prezintă doi centri radicalici, poate fi un astfel de exemplu. Sinteza a fost abordată în baza reacției dintre bromoderivatul provenit de la DPPH **3.7** și amino-DPPH **3.8**. Pentru obținerea aminoderivatului **3.8** am ales o variantă de sinteză, care pornește de la difenilamina **3.34** și conduce la compușii amino protejați (derivați DPPH **3.11** și **3.12**), care au fost, investigați din punct de vedere structural și al reactivității.

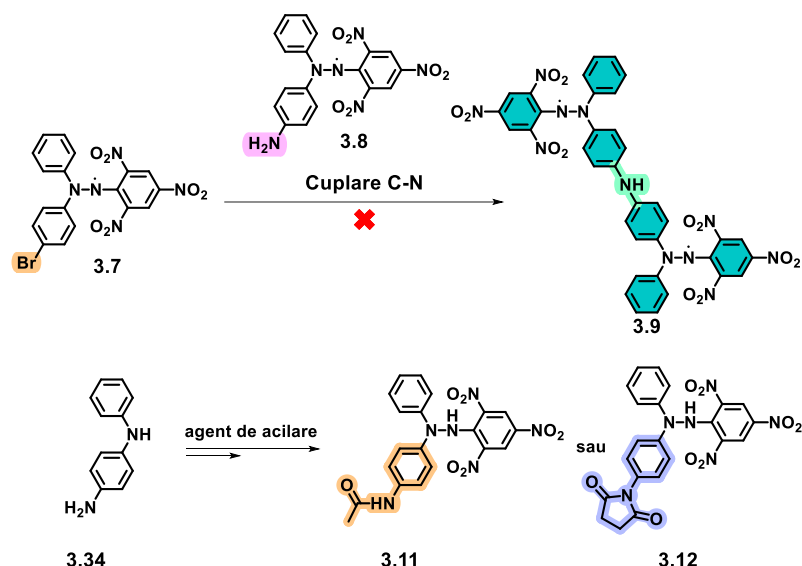


Figura 22 Structuri ale compușilor de interes prin metode care au generat derivați de la DPPH.

Sinteza din Figura 22 a prezentat limitări în obținerea amino-derivatului 3.8, așa că viziunea a fost îndreptată către obținerea dimerului provenit de la DPPH 3.10a (Figura 23). Derivatul simetric nu a fost sintetizat prin această cale de sinteză (formarea unor produși de degradare). În cadrul procesului de obținere a derivatului 3.7 prin bromurarea DPPH, au fost sintetizați și investigați derivați bromurați ai DPPH cu mai multe unități halogenură (3.14, 3.15 și 3.16). În Figura 23 este prezentată reacția de oxidare a DPPH, cu obținerea oxo-betainei 3.17⁷. Prin bromurarea acesteia, am obținut noi bromoderivați DPPH, betainele 3.18 și 3.19.

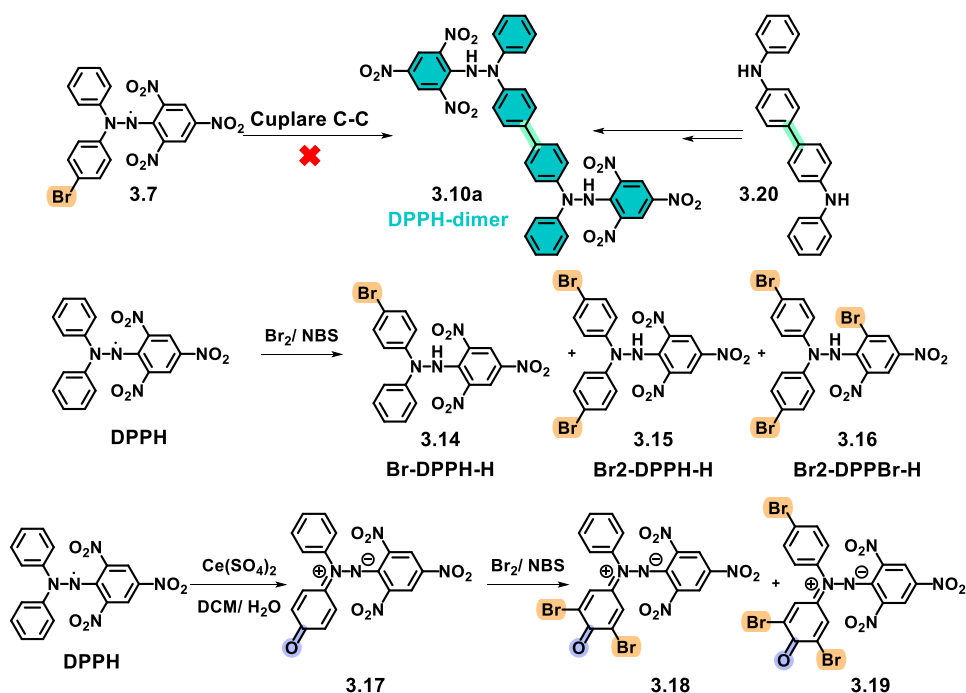


Figura 23 Structura dimerului și a derivaților bromurați, obținuți prin strategii de sinteză etapizate.

Betainele **3.17-3.19** au fost investigate pentru caracterul diradicaloid (Figura 24), observând lipsa semnalelor RES (în soluție/ stare solidă) pentru bromoderivații **3.18** și **3.19**. Derivatul **3.17** prezintă semnal RES în solid, indicând forma zwitterionică a betainelor bromurate **3.18** și **3.19**, iar oxoderivatul fiind în echilibru cu forma diradicaloidă. Datele încurajează studiul betainelor pentru dezvoltarea proprietăților diradicaloide.

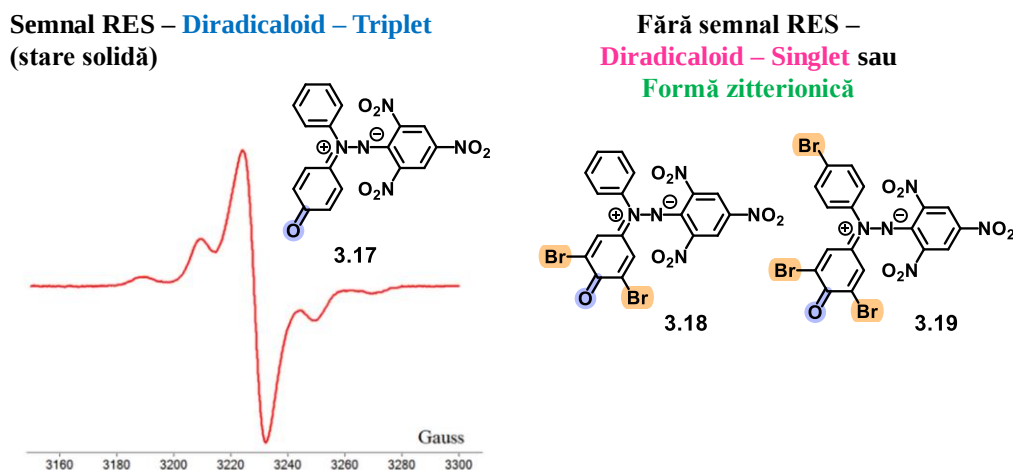


Figura 24 Spectrul RES în stare solidă pentru **3.17**.

Voltamogramele ciclice ale betainelor **3.17-3.19** sunt regăsite în Figura 25. Cele mai interesante observații se regăsesc pentru derivatul dibromurat **3.18**. Acesta prezintă două perechi de pic-uri care corespund generării de radical cation, respectiv dication, obținut numai pentru această betaină, așa cum reiese din voltamogramele prezentate.

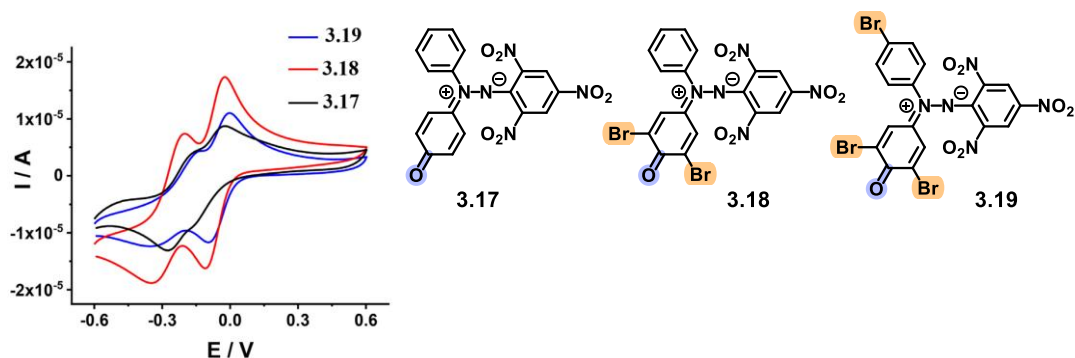


Figura 25 Voltamogramele ciclice pentru **3.17-3.19**.

Sinteza primului dimer provenit de la DPPH este expusă în Figura 26. Materia primă utilizată este molecula simetrică *N,N*-difenilbenzidina **3.41**, iar restul unităților au fost atașate pas cu pas, la fel ca în sinteza clasică a radicalului liber DPPH¹. Diradicalul **3.10b** se obține prin oxidarea dimerului DPPH **3.10a**, utilizând PbO₂.

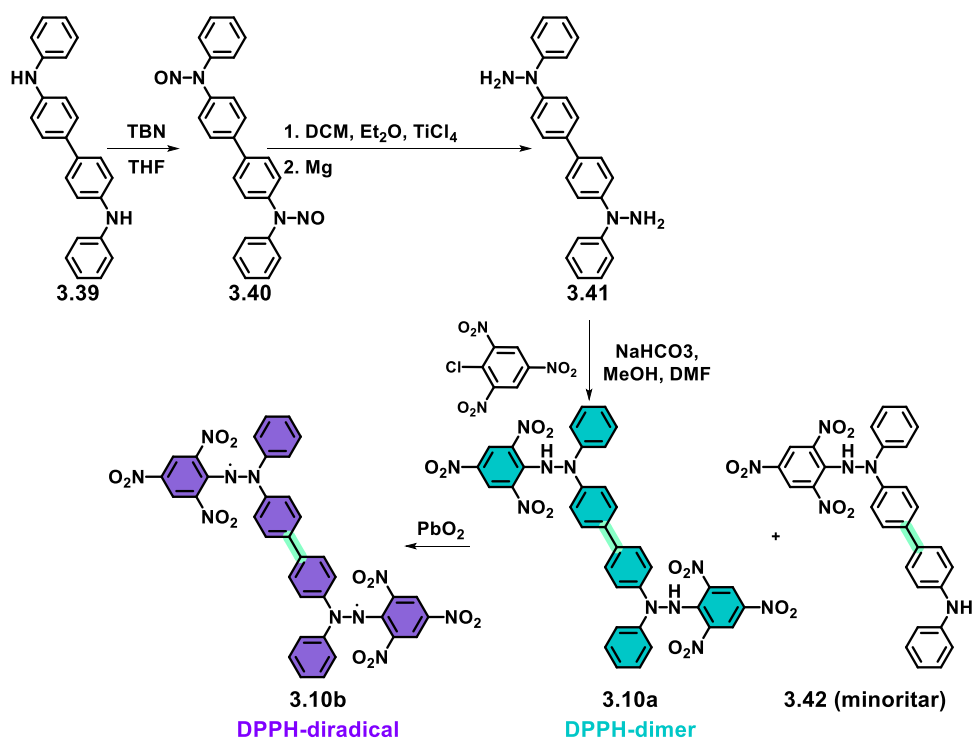


Figura 26 Sinteza dimerului și a diradicalului proveniți de la DPPH.

Proprietățile electrochimice ale radicalului DPPH și ale diradicalului DPPH (**3.10b**) au fost investigate prin voltametrie ciclică. În Figura 27 se observă asemănarea dintre voltamogramele celor doi derivați, în special referitoare la forma voltamogramelor, cât și la valorile pentru pic-urile de oxidare și reducere.

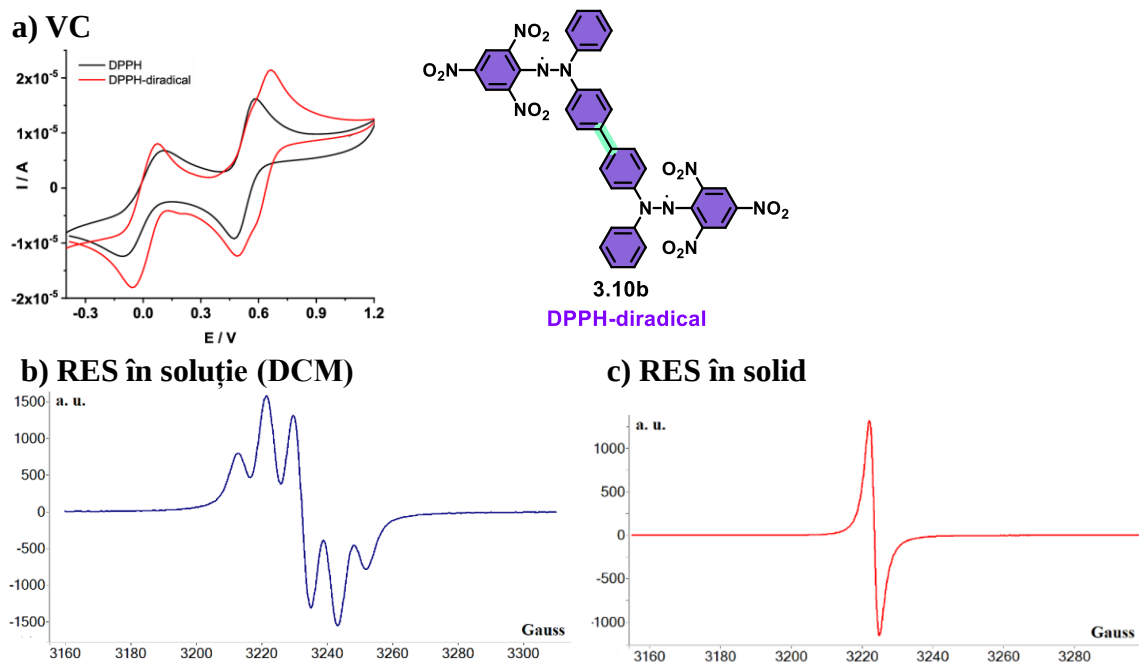


Figura 27 a) Voltamogramele ciclice ale radicalului DPPH (negru) și ale diradicalului DPPH (roșu). Spectrele RES ale diradicalului 3.10b în soluție (a) și în stare solidă (b).

Spectrul RES în soluție (DCM) al diradicalului **3.10b** (Figura 27) indică asemănarea cu derivatul DPPH, având multiplicitatea de tip cvintet, având intensități 1:2:3:2:1. Semnalul în stare solidă (Figura 27) este reprezentat de o singură linie, având lărgimea de 2.78 Gauss. Prezența semnalelor indică atât în soluție, cât și în stare solidă prezența stării diradicalice, probabil fiind prezentă și forma de tipul triplet, în echilibru cu cea singlet.

SQUID⁸ reprezintă tehnica ce studiază magnetismul moleculelor, la diferite temperaturi, iar înregistrările pentru **3.10b** se regăsesc în Figura 28. Pentru a investiga echilibrul dintre stările triplet și singlet a fost calculat parametrul de magnetizare de saturație (emu/mol/Oe) pentru mai multe temperaturi (300 K, 200 K și 2 K). Se observă apariția magnetizării de saturație la o valoare de 632 emu/mol, iar convertirea acestei valori în moment magnetic, reprezintă 0.11 μ B. O stare triplet poate avea momentul magnetic de 2 μ B, deci $0.11/2 = 5.5\%$ dintre specii prezintă caracter de tipul triplet. Majoritatea moleculelor diradicalului **3.10b** se regăsesc sub formă singlet (care nu prezintă paramagnetism), iar 5.5% dintre acestea aparțin stării triplet, care indică magnetism slab.

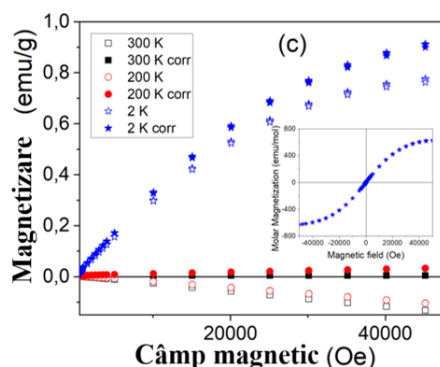


Figura 28 Măsurători SQUID înregistrate pentru diradicalul DPPH 3.10b.

Bibliografie selectivă

- (1) Ionita, P. The Chemistry of Dpph· Free Radical and Congeners. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22* (4), 1–15. <https://doi.org/10.3390/ijms22041545>.
- (2) Paun, A.; Hadade, N. D.; Paraschivescu, C. C.; Matache, M. 1,3,4-Oxadiazoles as Luminescent Materials for Organic Light Emitting Diodes: Via Cross-Coupling Reactions. *J. Mater. Chem. C Mater.* **2016**, *4* (37), 8596–8610. <https://doi.org/10.1039/c6tc03003c>.
- (3) Coman, A. G.; Paraschivescu, C. C.; Paun, A.; Diac, A.; Hădade, N. D.; Jouffret, L.; Gautier, A.; Matache, M.; Ionita, P. Synthesis of Novel Profluorescent Nitroxides as Dual Luminescent-Paramagnetic Active Probes. *New J. Chem.* **2017**, *41* (15), 7472–7480. <https://doi.org/10.1039/c7nj01698k>.
- (4) Stuyver, T.; Chen, B.; Zeng, T.; Geerlings, P.; De Proft, F.; Hoffmann, R. Do Diradicals Behave like Radicals? *Chem. Rev.* **2019**, *119* (21), 11291–11351. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00260>.
- (5) Zeng, Z.; Shi, X.; Chi, C.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Wu, J. Pro-Aromatic and Anti-Aromatic π -Conjugated Molecules: An Irresistible Wish to Be Diradicals. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *21*, 6578–6596. <https://doi.org/10.1039/c5cs00051c>.
- (6) Patrascu, B.; Mocanu, S.; Coman, A.; Madalan, A. M.; Popescu, C.; Paun, A.; Matache, M.; Ionita, P. Synthesis of Fluorescent Dansyl Derivatives of Methoxyamine and Diphenylhydrazine as Free Radical Precursors. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21* (10), 3559. <https://doi.org/10.3390/ijms21103559>.
- (7) Ionita, P.; Tuna, F.; Andruh, M.; Constantinescu, T.; Balaban, A. T. Synthesis and Characterization of Some Novel Homo- and Hetero-Diradicals of Hydrazyl and Nitroxide Type. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60* (3), 173–179. <https://doi.org/10.1071/CH06469>.
- (8) Patrascu, B.; Mocanu, S.; Coman, A.; Madalan, A. M.; Popescu, C.; Paun, A.; Matache, M.; Ionita, P. Synthesis of Fluorescent Dansyl Derivatives of Methoxyamine and Diphenylhydrazine as Free Radical Precursors. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21* (10), 3559. <https://doi.org/10.3390/ijms21103559>.
- (9) Clarke, J.; Braginski, A. I. *The SQUID Handbook* **2005**, vol. 2, Wiley, 1-18. <https://doi.org/10.1002/3527603646>.

Concluzii generale

Teza de doctorat intitulată „*Noi molecule organice obținute prin combinarea unor unități izomerizabile cu radicali liberi stabili*” prezintă sinteza și studiul proprietăților, precum și a reactivității, a unor derivați organici care conțin următoarele unități structurale: azobenzen, heterociclul 1,3,4-oxadiazolic și radicalul liber stabil DPPH. Azobenzenii sunt recunoscuți pentru proprietățile fotocomutabile și echilibrul dinamic dintre cei doi izomeri la iradierea cu lumină, astfel că derivații sintetizați au alternat între această proprietate și emisia de lumină generată de prezența heterociclului 1,3,4-oxadiazolic. Derivații DPPH prezintă proprietățile oferite de natura radicalică (acido-bazice, electrochimice și paramagnetice), iar sinteza betainelor DPPH a condus la studiul caracterului diradicaloid. Proiectarea unor compuși cu doi centrii radicalici s-a concluzionat prin sinteza primului dimer al DPPH și, implicit, al diradicalului corespunzător, care a fost caracterizat pentru magnetismul molecular.

Lucrarea a fost structurată în patru capitole. Primul s-a bazat pe studiul literaturii, următoarele două capitole fiind centrate pe descrierea sintezei și a proprietăților moleculelor prin diferite metode spectroscopice, iar ultimul capitol fiind bazat pe detalierea părții experimentale. Compușii sintetizați au fost analizați prin metode fizice și spectrale (spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară, spectroscopie IR, spectroscopie de masă, difracție de raze X pe monocristal, spectroscopie de absorbție și emisie, voltametrie ciclică, calcule DFT și SQUID) pentru confirmarea identității structurale, a purității și a proprietăților studiate.

Primul capitol, „*Azobenzeni și diradicali*”, conține date din literatură asupra dezvoltării azobenzenilor în domeniul fotocomutatoarelor moleculare (strategii de derivatizare, performanța sistemelor, sinteză, funcționalizare pentru accesarea proprietăților de emisie a luminii), respectiv sinteza și aplicațiile radicalului liber stabil DPPH în contextul dezvoltării domeniului diradicaloizilor.

Al doilea capitol, „*Azobenzeni funcționalizați cu unități 1,3,4-oxadiazolice*”, prezintă sinteza unor azobenzeni funcționalizați cu unități aril (*p*-tolil, 1-naftil, 1-pirenil) și diverși substituenți (*metil, fluoro, alcoxi*), cu scopul îmbunătățirii performanței fotocomutabile și accesării proprietăților de emisie. Rezultatele experimentale indică modificarea parametrilor fotocomutatoarelor moleculare, proprietățile azobenzenilor sintetizați fiind modulate astfel încât să fie îmbunătățite, în special adresabilitatea și stabilitatea termică. Toți compușii au fost stabili la cicluri repetate de iradiere, iar derivatul difluorurat se remarcă din seria azobenzenilor cu cele mai bune proprietăți: diferența separării benzilor de absorbție $n-\pi^*$ dintre izomerii *E/Z*

$\Delta\lambda = -28$ nm, eficiența ridicată de obținere a unei anumite forme prin iradiere (PSS (%Z) = 81% și PSS (%E) = 73%), dar și cea mai mare valoare a timpului de înjumătățire pentru forma Z în soluție ($t_{1/2} = 1732$ h / 72 zile). Rezultatele sunt promițătoare și demonstrează beneficiile oferite de prezența heterociclului 1,3,4-oxadiazolic, care mimează rolul de substituent atrăgător de electroni, structura compușilor fiind asociată cu azobenzenii donor-acceptor. De asemenea, cei doi substituenți *fluoro* sunt suficienți pentru obținerea unei performanțe bune, determinând interesul pentru astfel de molecule în contextul aplicațiilor fotocomutatoarelor moleculare. Derivații funcționalizați cu unități alcoxi prezintă emisie slabă în soluție, păstrându-și proprietățile fotocomutabile, rezultatele fiind încurajatoare din acest punct de vedere.

Aminele aromatice primare 1,3,4-oxadiazolice utilizate drept materii prime în sinteza azobenzenilor amintiți anterior, precum și seria de derivați sintetizați de tipul amine terțiare (funcționalizate cu resturi dietilamino, difenilamino sau carbazolil) și diverse resturi aril (*p*-tolil, 1-naftil, 9-antracenil și 1-pirenil) se remarcă prin proprietăți de absorbție și emisie deosebite. Experimentele au fost realizate în solvenți cu grade diferite de polaritate (toluen, CH_2Cl_2 , THF, ACN, DMSO, MeOH). Au fost observate diferențe mici pentru proprietățile de absorbție, indicând solvatocromism slab, cu deplasarea lungimii de undă de absorbție maximă batocrom, odată cu creșterea polarității solventului. Aceste aspecte au fost întâlnite pentru derivații cu structură donor- π -acceptor, iar explicația s-a bazat pe prezența transferului de sarcină intramolecular dintre cele două unități – ICT (*Intramolecular Charge-Transfer*). Fenomenul influențează în mod substanțial proprietățile de emisie, rezultând solvatofluorocromism cu diferențe mari ale lungimilor de undă de emisie înregistrate în solvenți nepolari față de cele din solvenți polari, în special pentru aminele substituite cu unitatea 9-antracenil/ 1-pirenil și dietilamino. Au fost observate emisii care acoperă întreg spectrul Vis de lumină (albastru, verde, galben, orange, roșu) pentru aminele sintetizate. Abilitatea de a forma agregate în soluție a fost demonstrată prin adăugarea unor cantități crescătoare de H_2O (0-98%) peste soluția în DMSO, observând modificarea emisiei. S-a observat influența protonării atomului de azot din punct de vedere al fluorescenței, atât în soluție, cât și în stare solidă. Seria de amine 1,3,4-oxadiazolice prezintă emisie în stare solidă, observând comportament diferit în funcție de structură: emisie în albastru, verde sau galben.

Al treilea capitol, „*Betaine derivate de la radicalul liber stabil DPPH și comportamentul diradicaloid*”, descrie sinteza unor betaine funcționalizate cu diverse unități cu rol de diradicaloizi și sinteza primul dimer/ diradical provenit de la DPPH.

Betainele și hidrazinele derivate de la DPPH cu diverse grupe aril (1,3,4-oxadiazoli, tosil, aminometoxi) au fost sintetizate și investigate pentru proprietățile optice, electrochimice,

acido-bazice și paramagnetice, explorând comportamentul diradicaloid. Rezultatele surprinzătoare au constat în obținerea azo-diradicalului corespunzător, a cărui structură a fost confirmată prin difracție de raze X pe monocristal și spectrometrie de masă. Pe parcursul sintezei primului dimer provenit de la DPPH, au fost obținuți noi derivați DPPH: amino și bromosubstituiți, care au fost caracterizați structural și din punct de vedere al reactivității. Au fost sintetizate și caracterizate oxo-betainele bromoderivate de la DPPH, iar apoi investigate pentru echilibrul dintre forma aromatică și cea diradicaloidă.

Metodologia de sinteză a dimerului-DPPH a constat într-o serie etapizată, obținând în final compusul proiectat și, prin oxidarea acestuia, diradicalul-DPPH corespunzător. Compusul a fost analizat pentru proprietățile electrochimice, optice și paramagnetice, explorând caracterul diradicalic. Prezența semnalelor în spectroscopia RES atât în soluție, cât și în stare solidă, au indicat forma diradicaloidă. Au fost realizate calcule DFT și măsurători SQUID pentru a determina procentul de stări singlet/ triplet în care se regăsesc moleculele, observând prezența a 5% dintre specii în forma diradicaloidă triplet, restul fiind de tipul singlet. Rezultatele obținute completează o parte din comportamentul diradicaloizilor DPPH, fiind o amprentă importantă în datele prezentate în literatura de specialitate.

În concluzie, au fost explorate dinamica azobenzenilor, emisia unităților 1,3,4-oxadiazolice și stabilitatea diradicalilor, conturând un spațiu molecular în care structurile chimice și proprietățile acestora se întâlnesc într-un echilibru complex.

Publicațiile în care se regăsesc datele experimentale obținute:

1. **Dobre, A. F.**; Mădălan, A. M.; Ionescu, S.; Hanganu, A.; Lete, C.; Popescu, C. C.; Păun, A.; Matache, M.; Ioniță, P. Zwitterion or Diradicaloid? The Case of Diazenium Betaines Derived from DPPH. *J. Mol. Struct.* **2023**, 1275. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134703>. **Factor de impact: 4.7**
2. **Dobre, A. F.**; Hanganu, A.; Nicolau, I.; Popescu, C. C.; Păun, A.; Mădălan, A. M.; Tăbăreș, C.; Mirea, A. G.; Matache, M. A Synthetic Approach for Oxadiazole-Decorated Azobenzene Photoswitches. *ChemPlusChem* **2024**, 89 (2), e202300504. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300504>. **Factor de impact: 2.8**
3. **Dobre, A. F.**; Mădălan, A. M. ; Hanganu, A.; Ioniță, P. Diazenium Betained Derived from the Stable Free Radical DPPH with Diradicaloid Behavior. *Chemistry* **2024**, 6 (5), 899-910. <https://doi.org/10.3390/chemistry6050052>. **Factor de impact: 2.4**
4. **Dobre, A. F.**; Mădălan, A. M.; Ioniță, P. The Crystal Structures of Some Bromo-Derivatives of the DPPH Stable Free Radical. *Molbank* **2024**, 2024 (3), M1880. <https://doi.org/10.3390/m1880>. **Factor de impact: 0.4**
5. **Dobre, A. F.**; Mădălan, A. M.; Tecuceanu, V.; Hanganu, A.; Ioniță, P. Synthesis of Novel *p*-Aminophenyl Derivates of DPPH Free Radical. *Rev. Roum. Chim.* **2024**, 69

- (1–2), 57–61. <https://doi.org/10.33224/rrch.2024.69.1-2.07>. **Factor de impact: 0.6**
6. **Dobre, A. F.**; Lete, C.; Kuncser, V. E.; Iacob, N.; Mădălan, A. M.; Ioniță, G.; Harada, M.; Kitagawa, Y.; Ioniță, P. Dimer of the DPPH Stable Radical. *ACS Omega* **2025**, *10* (32), 36662–36671. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c05905>. **Factor de impact: 4.3**
7. Enache, B. C.; **Simene, A. F.**; Hanganu, A.; Tăbuleț, C.; Mădălan, A. M.; Popescu, C. C.; Matache, M. Light-responsive Oxadiazole-Based-(Hetero)aryl-Azobenzenes. *Synthesis* **2025**, *57*. <https://doi.org/10.1055/a-2675-3787>. **Factor de impact: 2.1**