





UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



Relații structură-proprietăți în clasa cristalelor lichide de tip bent-core

- TEZĂ DE DOCTORAT – (REZUMAT)

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. Dan Scutaru

> Doctorand: chim. Dragoş-Florin luganu







UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI Şcoala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



Relații structură-proprietăți în clasa cristalelor lichide de tip bent-core

- TEZĂ DE DOCTORAT – (REZUMAT)

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. Dan Scutaru

> Doctorand: chim. Dragoş-Florin luganu





Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului "Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)".

Proiectul "Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)", POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general "Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare".

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Partener: Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **23 noiembrie 2011**, la ora **11** ⁰⁰ în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Str. Prof. dr. docent Dimitrie Mangeron, nr. 73, Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"RELAȚII STRUCTURĂ PROPRIETĂȚI ÎN CLASA CRISTALELOR LICHIDE DE TIP *BENT- CORE* "

elaborată de domnul doctorand chim. **IUGANU DRAGOŞ FLORIN** în vederea conferirii titlului ştiinţific de doctor.

	Prof. univ. dr. ing. TEODOR MĂLUȚAN UNIVERSITATEA ,, GHEORGHE ASACHI " DIN IAȘI	-președinte
	Prof. univ. dr. ing. DAN SCUTARU UNIVERSITATEA ,, GHEORGHE ASACHI " DIN IAȘI	-conducător științific
	Cercetător principal I. dr. EMIL BURUIANĂ INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ " PETRU PONI * IAȘI	-membru
	Prof. univ. dr. ing. Chim. IONEL MANGALAGIU UNIVERSITATEA ,,AL. I. CUZA " IAȘI	-membru
	Prof. univ. dr. ing. NICOLAE HURDUC UNIVERSITATEA ,, GHEORGHE ASACHI " DIN IAȘI	-membru
S	Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugăr cris, aprecierile dumneavoastră.	mintea de a ne comunica, în

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.



Secretar universitate, Ing.Cristina Nagîţ

Mulțumiri

Domnului Profesor DAN SCUTARU, coordonatorul științific al acestei teze de doctorat, pentru încrederea, sprijinul, sfaturile, răbdarea, înțelegerea pe care le-a avut pe parcursul anilor de doctorat.

Doresc să mulțumesc tuturor celor care, direct sau indirect, prin sugestiile oferite au contribuit la finalizarea acestei teze de doctorat.

Domnului Profesor Georg H. Mehl, Universitatea din Hull, Anglia, pentru sprijinul acordat în timpul celor trei luni de stagiu extern.

Doamnei Conferențiar Gabriela Lisa pentru sprijinul și sfaturile acordate cu privire la pregătirea probelor și interpretarea acestora.

Colectivului din cadrul Departamentului Polimeri Naturali și Sintetici care, prin sugestiile oferite, a contribuit la finalizarea acestei teze de doctorat.

Colegului meu Gheorghe Simion, pentru răbdare și înțelegere

Colegei mele dr. ing. Raluca-Elena Cioancă, pentru sprijinul și sfaturile utile acordate încă de la începutul stagiului de doctorat.

Nu în ultimul rând, soției, băietelului, părinților mei cărora le mulțumesc în mod special pentru susținerea lor .

Cuprins

Capitolul I. Studiu de literatură 1
I.1. Cristale lichide – introducere
I.1.1. Mezogeni de tip "rod – shaped"
I.1.1.1. Faza nematică
I.1.1.2. Faza colesterică
I.1.1.3. Faza smectică
I.1.2. Mezogeni de tip " disk – shaped"
I.1.3. Mezogeni necovenționali
I.2. Cristalele lichide de tip <i>bent-core</i>
I.2.1. Scurtă introducere
I.2.2. Structura cristalelor lichide de tip <i>bent-core</i>
I.2.2.1. Tipuri de mezofaze
I.3. Cristale lichide de tip <i>bent-core</i> pe bază de benzeni 1,3 – disubstituiți 18
I.3.1. Stadiul actual
I.3.1.1. Caracteristici generale a derivaților benzenici 1,3 – disubstituiți
I.3.1.2. Influența substituienților laterali asupra mezofazei derivaților 1,3 – disubstituiți 23
Partea a II-a. Cercetări originale
Obiectivele tezei de doctorat 30
CAPITOLUL II. Sinteza și caracterizarea unității centrale - 1,3-bis-(4'-33hidroxifenilazo)benzen (ID)33CAPITOLUL III. Cristale lichide bent-core simetrice pe bază de 1,3-bis-(4'-hidroxifenilazo)benzen37III.1.Clasa INC37
III.1.1. Sinteza derivaților <i>bent-core</i> simetrici
III.1.2.Caracterizare structurală
III.1.3. Proprietăți mezomorfe
III.1.4.Studii de termostabilitate
III.1.5. Concluzii
III.2. Clasa <i>VDR</i>
III.2.1. Sinteza derivaților <i>bent-core</i> simetrici.49
III 2.2 Correctorizare structurelă

III.2.3.Comportamentul lichid-cristalin a derivaților <i>bent-core</i> simetrici din clasa
III.3. Concluzii referitoare la sinteza și caracterizarea unor noi derivați <i>bent-core</i> simetrici
CAPITOLUL IV. Cristale lichide <i>bent-core</i> asimetrice pe bază de 1,3-bis-(4'-
hidroxifenilazo)benzen
IV.1. Clasa <i>IDA</i>
IV.1.1. Sinteza derivaților bent-core asimetrici
IV.1.2.Caracterizare structurală
IV.1.3. Proprietăți mezomorfe
IV.1.4. Studii de termostabilitate
IV.1.5. Concluzii
IV.2.Clasa <i>DRA</i>
IV.2.1. Introducere
IV.2.2. Sinteza derivaților asimetrici
IV.2.3. Caracterizare structurală
IV.2.4. Proprietăți mezomorfe
IV.2.5. Analiza stabilității termice
IV.2.6. Concluzii
IV.3. Clasa <i>MID</i>
IV.3.2. Sinteza derivaților asimetrici
IV.3.3. Caracterizare structurală
IV.3.4. Proprietăți mezomorfe
IV.3.5. Studii de termostabilitate
IV.3.6. Concluzii
IV.4. Clasa <i>IMB</i>
IV.4.1. Sinteza și caracterizarea derivaților <i>bent-core</i> asimetrici
IV.4.1.1. Sinteza
IV.4.1.2. Caracterizare structurală
IV.4.2. Proprietăți mezomorfe
IV.4.3. Analiza stabilității termice
IV.4.4.Concluzii
CAPITOLUL V. Partea experimentală

V.1. Sinteza unității centrale	98
V.2.Sinteza derivaților simetrici de tip <i>bent-core</i> pe bază de 1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)- benzen	98
V.2.1. Metodă generală de sinteză a clasei VDR	98
V.2.2. Metodă generală de sinteză a clasei <i>INC</i>	101
V.3. Sinteza derivaților asimetrici de tip <i>bent-core</i> pe bază de 1,3-bis (4'- hidroxifenilazo)- benzen	103
V.3.1. Metodă generală de sinteză a clasei IDA	103
V.3.2. Metodă generală de sinteză a clasei <i>DRA</i>	106
V.3.3. Metodă generală de sinteză a clasei <i>MID</i>	109
V.3.3.1. Metoda generală de esterificare	109
V.3.4. Metodă generală de sinteză a clasei <i>IMB</i>	112
CAPITOLUL VI. Concluzii generale	117
Diseminare rezultate	119
Abrevieri	121
CAPITOLUL VII. Bibliografie	123

I. STUDIU DE LITERATURĂ

*I.1.*Cristalele lichide – introducere

Majoritatea substanțelor se găsesc în una dintre cele trei stări de agregare: solidă – adesea cristalină, lichidă și gazoasă. Cele trei faze diferă prin gradul de ordonare, care depinde în mod direct de temperatură și presiune.

Tranziția de la solid la lichid este însoțită de o scădere în ordonarea reciprocă a moleculelor și o creștere importantă a mobilității. În 1888, o stare intermediară a materiei între starea lichidă și solidă a fost descoperită de către botanistul austriac Friedrich Reinitzer, el observând două puncte de topire la benzoatul de colesteril [1]. Lichidul tulbure care a fost observat între cele două temperaturi a fost prima observare însemnată a unei mezofaze lichid cristaline.

Orientarea în paralel a axelor moleculare cu lungimi diferite este comună tuturor mezofazelor cristalelor lichide de tip rod-like. *Figura I.1* descrie relația dintre mobilitatea și ordonarea unor faze non-gazoase. Pe lângă aceste mezofaze, care combină mobilitatea lichidelor cu orientarea cristalelor, există faza "sticloasă", în care moleculele sunt imobile și se comportă asemenea unui lichid înghețat.



Figura I.1: Comportamentul fazei în funcție de ordine și mobilitate

Moleculele trebuie să interacționeze între ele prin interacții intermoleculare dipol-dipol. Ordinul de mărime al acestora este foarte important. Când aceste forțe sunt prea slabe, caracterul lichid cristalin dispare și de aceea, caracteristicile moleculare care optimizează comportamentul termotropic sunt foarte importante. Forțele intermoleculare sunt cele care determină apariția proprietățile lichid cristaline ale materialelor mezogene și interacțiunile lor cu suprafața. Deși nu se poate ști dinainte dacă un compus poate prezenta comportament de cristal lichid, fazele lichid cristaline apar de cele mai multe ori în compuși ce au o formă care favorizează împachetarea paralelă (baghete, discuri, conuri etc). Există câteva caracteristici structurale necesare: moleculele trebuie să fie alungite și să conțină un ciclu benzenic, moleculele să aibă la extremități grupe dipolare slabe, să aibă un trunchi rigid format din legături triple sau duble, care să definească axele lungi a moleculei.

Prezența domeniilor moleculare anizotrope în materialele lichid cristaline, înseamnă că acestea au proprietăți anizotrope fizice, care depind de direcția de măsurare. Indicele de refracție, constanta dielectrică, anizotropia diamagnetică (posibilitatea moleculelor de a se alinia prin inducerea unui câmp magnetic exterior) și vâscozitatea sunt exemple de proprietăți fizice care pot fi non-izotrope. De obicei, anumite tipuri de molecule prezintă mezofaze distincte, însă nu întotdeauna este posibil de prezis tipul de mezofază bazându-ne doar pe forma moleculară.

Orientarea cristalelor lichide poate fi ușor influențată de către un câmp electric. Această proprietate a condus la utilizarea lor în cadrul dispozitivelor de afișare, cum ar fi LCD-urile. O clasă de cristale lichide frecvent utilizată o reprezintă cioanobifenolii chirali și non-chirali [2]. Acești compuși au intrat în componența LCD-urilor pentru o lungă perioadă de timp, datorită stabilității lor chimice și intervalului de temperatură adecvat, în care faza lichid cristalină este

prezentă. În prezent, acestea au fost înlocuite de compuși aromatici halogenați și compuși cicloalifatici datorită gradului mai mare de puritate și a vâscozității mici.

I.2. Cristalele lichide de tip *bent-core*

I.2.1.Scurtă introducere

Deși mezogenii de tip "*bent-shaped*" au fost sintetizați încă din 1929 de către D. Vorlander [10], un pioner în domeniul cristalelor lichide, aceștia nu au trezit interes decât recent, datorită muncii de pionerat a grupului Tokyo Tech. În 1996, aceștia au făcut public ceea ce părea a fi o mezofază smectică, cu polarizare spontană în molecule achirale în formă de V, cunoscute mai bine sub denumirea de cristale lichide de tip *bent-core* sau "*banana-shaped*" [11,12]. Chiar dacă s-a dovedit că această mezofază este antiferoelectrică, acești compuși au devenit foarte populari datorită proprietăților mezogenice unice și a caracteristicilor electro-optice.

I.2.2. Structura cristalelor lichide de tip *bent-core*

Odată cu extinderea cercetărilor cristalelor lichide de tip *bent-core* și a proprietăților speciale a acestora, peste 1000 de compuși au fost sintetizați. Desigur, cu mult înainte de 1996, mai multe molecule *bent-shaped* au fost sintetizate [13,14], dar mezofazele observate atunci nu au fost considerate ca fiind extraordinare. Astăzi sunt cunoscuți numeroși compuși ce contin în structura lor patru până la șapte inele benzenice [15-21], intervalul de stabilitate a mezofazei crescând odată cu creșterea numărului de inele aromatice [22].

Un alt subiect foarte intens studiat a fost influența pe care o au substituenții laterali asupra comportamentului mezofazei cristalelor lichide de tip *bent-core*. Ca și substituenți laterali folosiți amintim: clor [23-25], fluor [22,23,26-30], brom [24,30-32], ciano [22,25,29,30,33], etil [20,34], metil [20,22,23,26,35], hidroxi [36,37]. În general, la acești compuși punctele de izotropizare sunt mult mai mici. Poziția acestor substituenți joacă un rol important în determinarea proprietăților lichid-cristaline. Cristalele lichide de tip *bent-core* pot forma domenii de mezofază chirală [38].

Strict vorbind, moleculele *bent-shaped* și cele *bent-core* se referă la două lucruri diferite: în primul caz geometria frântă v-a include dimeri cu spațiatori flexibili, iar miezul frânt se aplică "dimerilor" cu spațiatori rigizi. Mai exact există trei structuri de bază ale moleculelor *bent-shaped*:

- dimeri formați din două miezuri aromatice rod-like conectate printr-un spațiator bent nonciclic, dar flexibil;

- molecule cu unități de conectare foarte scurt îndoite;

- molecule de tip *bent-core* în care unitatea centrală este rigidă (de obicei unități de tip fenil, difenil sau naftalen).

Cristalele lichide de tip *bent-core* sunt formate dintr-o unitate centrală "frântă"; din "brațe" calamitice și diferitele grupe de legătură dintre ele (au o conectare esterică în majoritatea cazurilor). Unghiul de curbură este în jur de 120 grade. Lanțurile terminale (lanțuri flexibile alchil sau alchiloxi) conferă moleculelor caracteristici speciale, și anume, părți similare se pot grupa în regiuni separate, cum ar fi, straturile. Modificări mici în structură pot determina schimbări drastice a comportamentului mezomorfic și a proprietăților acestor compuși. Introducerea unui substituent lateral în inelul aromatic poate modifica comportamentul termic; unghiul de curbură depinzând de poziția, volumul și proprietățile electrice ale acestui substituent lateral [39-42]. *Figura I.9* prezintă structura tipică a unui cristal lichid de tip *bent-core :*



Figura I.9. Schema generală a unei molecule cu forma curbată

Obiectivele tezei de doctorat

Scopul prezentei teze de doctorat este de a studia relația structură-proprietăți mezomorfe ale unor derivați pe bază de benzeni 1,3-disubstituiți din clasa cristalelor lichide de tip *bent-core*, derivați ce prezintă următoarele structuri:



Pentru obținerea acestor derivați simetrici, cât și asimetrici a fost necesară obținerea unei unități centrale, în studiul de față fiind vorba despre 1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)benzen (*ID*), careia îi corespunde următoarea structură:



Au fost sintetizați 31 compuși de tip *bent-core*, dintre care 22 prezintă proprietăți de cristal lichid, restul derivațiilor în număr de 9 nu au prezentat proprietăți lichid-cristaline.

Structura compușilor simetrici sintetizați a fost confirmată spectral (¹H-RMN, ¹³C-RMN, spectrometrie de masă), iar structura corespunzătoare compușilor asimetrici fiind confirmată doar cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară. Comportamentul lichid cristalin a fost investigat prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată. Aspectele privind termostabilitatea compușilor au fost investigate prin metode termogravimetrice.

În concluzie putem afirma că, **obiectivele tezei de doctorat** "*Relații structură-proprietăți în clasa cristalelor lichide de tip bent-core*" au fost următoarele:

1. Sinteza și caracterizarea structurală a unei unități centrale, 1,3-bis-(4`hidroxifenilazo)benzen;

2. Sinteza și caracterizarea structurală a unor noi compuși *bent-core* simetrici și asimetrici, ce conțin grupări de tip azo, esteric, hidroxil, metoxi;

3. Caracterizarea proprietăților mezomorfe ale compușilor sintetizați prin DSC și POM;

4. Studiul stabilității termice a tuturor compușilor finali, prin TG, DTG și DTA și analiza influenței structurii moleculare asupra stabilității termice;

5. Stabilirea relațiilor structură-proprietăți la compușii sintetizați.

CAPITOLUL II. Sinteza și caracterizarea unității centrale -1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)benzen (ID)

În vederea obținerii derivaților *bent-core* simetrici și asimetrici a fost utilizată drept unitate centrală 1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)benzenul **(ID)**.

Acesta a fost obținut prin *bis*-diazotarea diclorhidratului de *m*-fenilendiamină [94], urmată de *bis-cuplarea* cu fenol a sării de diazoniu, la un pH optim [95] (Schema II.1.).



Schema II.1. Sinteza 1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)benzen (ID)

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară ale compusului **ID** au fost înregistrate în DMSO deuterat. Spectrul ¹H-NMR se caracterizează prin:

- prezența unui semnal specific protonilor grupărilor hidroxil, situat la 10,42 ppm (s, 2H);

- două semnale tip multiplet: la 8,18 ppm (1H), respectiv 7,75 ppm (1H);

- un semnal dublu-dublet la 7,97 ppm (2H);

- două semnale tip dublet la 7,885 ppm (4H) și 7,00 ppm (4H);

Spectrul ¹³C-NMR prezintă opt semnale caracteristice atomilor de carbon aromatici: 161,34, 152,91, 145,18, 130,26, 125,16, 124,54, 116,02, 113,71.

Confirmarea structurală a unității centrale s-a realizat și prin intermediul spectrometriei de masă. În spectrul de masă, cel mai intens pic aparține speciei protonate a ionului molecular $[M+1]^+$.

CAPITOLUL III. Cristale lichide *bent-core* simetrice pe bază de 1,3bis-(4`-hidroxifenilazo)benzen

III.1.Clasa INC

III.1.1.Sinteza derivaților bent-core simetrici

În cadrul acestui subcapitol este prezentată sinteza și caracterizarea unor noi compuși *bent-core* cu proprietăți lichid-cristaline [96,97]. Obținerea acestora s-a realizat prin reacția 1,3bis-(4'-hidroxifenilazo)benzenului **(ID)** cu o serie acizi 4-alchiloxibenzoici [98]. Sintezele au fost efectuate în prezență de DCCI, DMAP, în clorură de metilen anhidră, la timpi de reacție de 72 ore, iar randamentele au fost cuprinse între 21% și 69% (*Schema III.1.*). Purificarea s-a realizat prin cromatografie pe coloană de silicagel, utilizând ca eluent un amestec de clorură de metilen și acetat de etil în raport de 20:1.

Confirmarea structurilor s-a efectuat prin, spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară și spectrometrie de masă.



Schema III.1. Sinteza derivaților bent-core simetrici din clasa INC

III.1.2.Caracterizare structurală

Confirmarea structurilor s-a efectuat prin, spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară, spectrometria de masă. Spectrele RMN au fost înregistrate în cloroform deuterat, acestea confirmând structura chimică și puritatea derivaților simetrici obținuți.

Spectrele ¹H-RMN ale compuşilor clasei **INC**, sunt caracterizate în zona alifatică de prezența semnalelor sub formă de triplet la $4,05 \div 4,04$ ppm (4H), respectiv $0,92 \div 0,89$ ppm (6H), a doi cvinteți $1,83 \div 1,82$ ppm (4H) și $1,49 \div 1,47$ ppm (4H) și a unui multiplet în intervalul $1,36 \div 1,28$ ppm.

Zona aromatică este caracterizată de prezența semnalelor a 20 H aromatici în intervalul $8,45 \div 6,98$ ppm.

Spectrele ¹³C-RMN prezintă în zona aromatică semnalele specifice carbonilor esterici plus 12 carboni aromatici în intervalul 164,55 \div 114,10 ppm, iar zona alifatică este caracterizată de semnalele atomilor din lanțul alchil și a celor specifice carbonilor eterici în intervalul 68,39 \div 14,07 ppm (6 \div 10 C).

Noii derivați sintetizați au fost caracterizați și cu ajutorul spectrometriei de masă.

III.1.3. Proprietăți mezomorfe

Cu excepția compusului **INC10**, investigațiile prin microscopie optică în lumină polarizată și DSC au evidențiat prezența proprietăților lichid cristaline pentru toți compușii clasei **INC**.

Compuși prezintă mezofaze smectice enantiotrope și sunt stabili la cicluri de încălziri și răciri repetate.



Figura III.6. Variația intervalelor de stabilitate ale mezofazelor, funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul terminal, pentru clasa **INC**

În *Figura III.6.* este reprezentat grafic intervalul de stabilitate ale mezofazelor pe ciclul de răcire. Reprezentarea grafică a intervalelor de stabilitate ale mezofazelor evidențiază existența efectului par / impar, derivații cu număr par de atomi de carbon în lanțul terminal prezentând un interval mai mare de stabilitate a mezofazei.

Datele obținute în urma analizelor prin calorimetrie diferențială sunt prezentate în *Tabelul III.3.*

Tabelul III.3. Temperaturile de tranzitie (T / °C), valorile entalpiilor $(\Delta H / Jg^{-1})$ pentru compușii bent-core INC6 ÷ INC10

Comj	puşi	T / °C (ΔΗ / Jg ⁻¹)								
Cod	n	Încălz	ire (°C)	Răcire (°C)						
		K / Sm	Sm / I	I / Sm	Sm / K					
INC 6	n= 6	141 [- 26]	171 [- 23]	168 [24]	129 [27]					
INC 7	n= 7	148 [- 19]	158 [- 4]	152 [13]	128 [30]					
INC 8	n= 8	135 [- 23]	155 [- 19]	151 [20]	116 [27]					
INC 9	n= 9	140 [- 26]	148 [- 9]	145 [21]	118 [33]					
<i>INC 10</i>	n= 10	-	141 [- 48]	-	131 [52]					



În *Figura III.7.* sunt prezentate, în scop ilustrativ, curbele DSC pentru compusul INC8.

Figura III.7. Curbele DSC ale derivatului INC8

Texturile observate la microscopul în lumină polarizată pentru acest derivat sunt prezentate în *Figura III.8.*



Figura III.8. Texturi optice ale compusului INC8: *a*) a doua încălzire: 150° C ; *b*) a doua răcire, 130° C; *c*) prima răcire, $133,5^{\circ}$ C

Se poate observa faptul că temperaturile de izotropizare scad odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțul terminal (de la 171[°]C, pentru compusul **INC6**, la 141[°]C, temperatura de topire corespunzătoare derivatului **INC10**). Același lucru se întâmplă și la răcire cu temperaturile de tranziție izotrop-lichid cristalin.

Diagramele DSC, pentru restul compuşilor *bent-core* simetrici din clasă sunt asemănătoare cu cea a compusului **INC8**, diferențele fiind date de valorile temperaturilor la care apar tranzițiile de fază. Imaginile surprinse de microscopul în lumină polarizată în timpul mezofazei pentru restul compuşilor clasei **INC** sunt prezentate în *Figura III.9*. Derivatul simetric **INC6** prezintă cel mai mare domeniu de stabilitate a mezofazei, comparativ cu ceilalți compuşi *bent-core* din clasă.



INC6: a doua încălzire, 149,3°C, textură de tip smectic B



INC6: prima răcire, 147°C, textură de tip smectic B



INC6: a doua răcire, 129°C, textură de tip smectic B





INC7: prima răcire, textură tip smectic B,132°C

INC7: a doua încălzire, textură tip smectic B,148,8°C



INC9: prima încălzire, 145 °C



INC9: prima răcire, textură tip smectic nespecific, 142,5 °C



INC9: a doua răcire, textură tip smectic nespecific, 128 °C

Figura III.9. Texturi specifice derivaților bent-core simetrici

III.1.4. Analiza stabilității termice

Prelucrarea curbelor termogravimetrice obținute s-a realizat cu ajutorul softului STAR, în vederea obținerii principalelor caracteristici termice. Rezultatele obținute sunt prezentate în *Tabelul III.4.*

	Numar	Etapele de		Tonset	T _{peak}	Tendset	Pierderea
Compuși	atomi de	degradare	DTA	(⁰ C)	(⁰ C)	(⁰ C)	de masa
	carbon (n)						W (%)
		Ι		349	361	367	27,65%
INC 6	n = 6	II	exo	386	412	497	45,35%
		Reziduu					27,00%
		Ι		347	358	365	28,12%
INC 7	n = 7	II	exo	374	410	469	47,68%
		Reziduu					24,20%
	n = 8	Ι		348	358	360	19,09%
INC 8		II	exo	381	436	463	59,51%
		Reziduu					21,40%
		Ι		346	356	361	22,89%
INC 9	n = 9	II	exo	388	422	484	52,99%
		Reziduu					24,12%
		Ι		338	352	357	21,77%
<i>INC 10</i>	n = 10	II	exo	395	426	488	56,46%
		Reziduu					21,77%

Tabelul III.4. Datele termogravimetrice specifice clasei INC

În *Figura III.12.* este reprezentată o comparație între temperatura de izotropizare și T_{onset} pentru compușii simetrici **INC6÷INC10**. Se poate observa că temperaturile la care începe degradarea sunt mult mai mari decât temperaturile de izotropizare. Compușii încep să piardă masă la o temperatură mai mare cu cel puțin 178^oC față de cea de izotropizare.



Figura III.12. Comparația dintre T_{izotropizare} și T_{onset} pentru compușii simetrici INC6÷INC10

III.2. Clasa VDR

III.2.1. Sinteza derivaților bent-core simetrici

Clasa **VDR** a fost obținută prin esterificarea unității centrale, 1,3-bis-(4'hidroxifenilazo)benzenului (**ID**) cu o serie de acizi alifatici [97,99,100]. Reacțiile s-au realizat la temperatura camerei, timpul de reacție fiind cuprins între 48 - 72 h. Sintezele au fost efectuate în prezență de N,N-diciclohexilcarbodiimidei (DCCI) și 4-dimetilaminopiridinei (DMAP), în clorură de metilen anhidră. Randamentele au fost cuprinse între 30 - 75% (*Schema III.2*). Purificarea s-a realizat prin cromatografie pe coloană de silicagel, utilizând ca eluent CH₂Cl₂ : AE (20:1) sau CH₂Cl₂. Confirmarea structurilor a fost efectuată prin spectroscopie ¹H-RMN, ¹³C-RMN și spectrometrie de masă.



VDR 5 + VDR 10, $R = C_n H_{2n+1}(n = 4 \div 9)$ **Schema III.2.** Sinteza derivaților *bent-core* simetrici din clasa **VDR**

III.2.2. Caracterizare structurală

Spectrele ¹H-RMN și ¹³C-RMN au fost înregistrate în cloroform deuterat, ele confirmând structura chimică a derivaților simetrici.

În zona alifatică, spectrele ¹H-RMN sunt caracterizate de prezența semnalelor sub formă de triplet la 2,60 \div 2,59 ppm (4H), respectiv 0,94 \div 0,89 ppm (6H), a unui cvintet între 1,79 \div 1,78 ppm (4H) și a unui multiplet în intervalul 1,41 \div 1,29 ppm (20 \div 8 H).

Zona aromatică este caracterizată de prezența semnalelor a 12 H aromatici în intervalul 8,42 ÷ 7,265 ppm.

Spectrul ¹³C-RMN prezintă în zona aromatică semnalele carbonilor esterici și a 8 carboni aomatici în intervalul 171,97 \div 116,42 ppm, iar în zona alifatică sunt prezente semnalele carbonilor specifici lanțurilor terminale (34,46 \div 13,74 ppm).

Noii compuşi *bent-core* au fost caracterizați și cu ajutorul spectometriei de masă. În *Tabelul III.5.* sunt prezentate masele determinate prin spectrometrie de masă.

Compus	Formula	Masa	Ionul
	moleculară	moleculară	molecular
VDR 5	$C_{28}H_{30}N_4O_4$	486	$487,14 [M+1]^+$
VDR 6	$C_{30}H_{34}N_4O_4$	514	515,17 [M+1] ⁺
VDR 7	$C_{32}H_{38}N_4O_4$	542	543,20 [M+1] ⁺
VDR 8	$C_{34}H_{42}N_4O_4$	570	571,22 [M+1] ⁺
VDR 9	C ₃₆ H ₄₆ N ₄ O ₄	598	599,25 [M+1] ⁺
VDR 10	$C_{38}H_{50}N_4O_4$	626	627,28 [M+1] ⁺

Tabelul III.5. Spectrele de masă are clasei VDR

III.2.3. Comportamentul lichid-cristalin a derivaților *bent-core* simetrici din clasa *VDR*

Studiile efectuate prin microscopie optică în lumină polarizată și prin calorimetrie diferențială au evidențiat faptul că noii derivați simetrici nu prezintă proprietăți lichid cristaline.

Datele obținute în urma analizelor prin calorimetrie diferențială sunt prezentate în *Tabelul III.6.*

Tabelul III.6. Temperaturile de tranzitie (T/°C), valorile entalpiilor ($\Delta H/Jg^{-1}$) pentru VDR5 ÷ VDR 10

Compi	uși		Т (ЛН	[/ ℃ [/.Ig ⁻¹]	
Cod n		Încălzire (°C)		Răc	rire (°C)
		<i>K / K</i>	K/I	I/K	K/K
VDR 5	n= 4	-	102[-37]	-	92 [41]
VDR 6	n= 5	-	102[-44]	-	89 [47]
VDR 7	n= 6	84 [- 16]	93 [- 40]	84 [53]	55 [20]
VDR 8	n= 7	83 [- 17]	95 [- 42]	87 [52]	49 [22]
VDR 9	n= 8	89 [- 17]	96 [- 33]	87 [55]	60 [23]
VDR 10	n= 9	89 [- 19]	99 [- 46]	90 [60]	57[25]
	• • 1•	T • ·	ATT (T -1	. 1 . 1 .	• . •

n= nr. atomilor de C; **K** = cristalin; **I** = izotrop; $\Delta H / Jg^{-1}$ = entalpia de tranziție

CAPITOLUL IV. Cristale lichide *bent-core* asimetrice pe bază de 1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)benzen

IV.1. Clasa IDA

IV.1.1. Sinteza derivaților bent-core asimetrici

Deși structura unității centrale folosite este una tipică clasei *bent-core*, nu același lucru îl putem spune și despre noii derivații asimetrici finali obținuți în cadrul acestui subcapitol [101]. Aceștia pot fi încadrați într-o subclasă a cristalelor lichide de tip *bent-core*, clasa *hochey-stick* (compuși de tip crosă de hochei). Caracteristic acestei clase este prezență unor unități centrale, tipice compușilor de tip *bent-core*, dar în care unul dintre brațele unității centrale are o lungime semnificativ mai mică comparativ cu celălalt.

Sinteza derivaților asimetrici este prezentată în *Schema IV.1.* Inițial, a fost necesară obținerea acizilor 4-(4'-alchiloxifenilazo)-benzoici (obținuți prin alchilarea acidului 4-(4'-hidroxifenilazo)-benzoic cu bromurile de n-alchil corespunzătoare) [102], urmată apoi de obținerea clorurilor acide a acizilor alchilați [103,104]. Derivații *bent-core* asimetrici au fost sintetizați în urma mono-esterificării dintre unitatea centrală (**ID**) și clorurile acide corespunzătoare. Sinteza s-a efectuat într-un mediu eterogen, în prezența K_2CO_3 și a sulfatului acid de tetrabutilamoniu hidrogen (TBAHS) drept catalizator cu transfer de fază [25]. Randamentele au fost cuprinse între 21% și 36%. Compușii sintetizați au fost purificați prin cromatografie pe coloană, utilizând ca eluent un amestec de clorură de metilen și acetat de etil în raport de 20:1.



IV.1.2. Caracterizare structurală

Înregistrarea spectrelor ¹H-RMN și ¹³C-RMN s-a realizat în cloroform deuterat, acestea confirmând structura chimică și puritatea tuturor compușilor din clasă.

Deplasările chimice din spectrele ¹H-RMN ale compușilor asimetrici sunt caracterizate de semnalele a 20 H aromatici cuprinse în intervalul $8,40 \div 6,93$ ppm. În zona alifatică se observă semnalele a doi tripleți între $4,07 \div 4,06$ ppm (2H) și $0,92 \div 0,89$ ppm (3H), a trei multipleți între intervalele $1,84 \div 1,82$ ppm (2H); $1,49 \div 1,48$ ppm (2H); $1,36 \div 1,29$ ppm (4 ÷ 12 H). Semnalul protonului din grupa –OH apare între $5,23 \div 5,10$ ppm (1H). Spectrul ¹³C-RMN, în zona aromatică este caracterizat de semnalul carbonului esteric și a celor 20 C aromatici cuprinse între valorile $164,93 \div 115,07$ ppm; zona alifatică este caraterizată de prezența semnalelor corespunzătoare atomilor de carbon din lanțul terminal, semnale cuprinse în intervalul $68,70 \div 13,49$ ppm.

IV.1.3. Proprietăți mezomorfe

Studiile efectuate pe derivații *bent-core* asimetrici ai clasei au evidențiat prezența proprietăților lichid cristaline enantiotrope pentru toți compușii. Texturile evidențiate prin microscopie optică în lumină polarizată sunt de tip nematic (texturi Schlieren). Intervalele de temperatură în care mezofazele sunt stabile au valori moderate: între 14 și 59°C la încălzire, respectiv între 23 și 46°C la răcire. Studiile termogravimetrice au evidențiat stabilitatea termică a tuturor compușilor clasei în intervalul de existență al mezofazel.

Datele obținute din calorimetria diferențială pentru compușii asimetrici din clasa *IDA* sunt prezentate în *Tabelul IV.2*.

	pentru clasa IDA										
Communi				T / °	С						
Com	puşi	(ΔH / Jg ⁻¹)									
Cod	n	Încălzire (°C)				Răcire (° <i>C</i>)					
		K / K	K/N	N / I	I/N	N/K	K / K				
IDA 6	n= 6	-	180 [- 42]	194 [- 0,21]	189[0,18]	-	143[32]				
IDA 7	n= 7	-	174 [- 35]	188 [- 0,13]	186 [0,33]	-	141 [37]				
IDA 8	n= 8	150[-29]	168 [-1,11]	189 [-6,25]	181 [0,32]	153[4,5]	129[13]				
IDA 9	n= 9	-	137 [-9,08]	196[-4,6]	181[0,76]	158[-5,33]	124[12]				
IDA 10	n= 10	-	148[-32]	188[-0,56]	169 [0,21]	-	136 [36]				

Tabelul IV.2. Temperaturile de tranziție (T, °C) și valorile entalpiilor (Δ H, Jg⁻¹)

Texturile observate la microscopul în lumină polarizată pentru compusul **IDA8** sunt prezentate în *Figura IV.4*.



IDA8: a doua încălzire, 178°C, textură de tip Schlieren



IDA8: a doua răcire, 179°C, textură de tip Schlieren



IDA8: a doua răcire, 157°C, textură de tip Schlieren

Termograma DSC a compusului IDA7 este prezentată în Figura IV.5.



Figura IV.6. Termograma DSC a compusului IDA7

Texturile pentru compusul IDA7 sunt prezentate în Figura IV.7.



IDA7: a doua încălzire, 187°C, textură de tip Schlieren



IDA7: prima răcire, 170°C, textură de tip Schlieren



IDA7: a doua răcire, 165°C, textură de tip Schlieren

Figura IV.6. Texturile probei IDA7

În *Figura IV.7.* sunt prezentate imaginile observate la microscopul în lumină polarizată pentru alți compuși din clasa **IDA**.



IDA6: prima răcire, 194°C, textură de tip Schlieren



IDA6: prima răcire, 154°C, textură de tip Schlieren



IDA9:prima încălzire, 190°C, textură de tip Schlieren



IDA10: a doua încălzire, 161°C, textură nematică

IV.1.4. Studii de termostabilitate

Principalele caracteristici termogravimetrice sunt prezentate în Tabelul IV.3.

	Numar	Etapele de		T _{onset}	\mathbf{T}_{peak}	\mathbf{T}_{endset}	Pierderea
Compusi	atomi de carbon (n)	degradare	DTA	(⁰ C)	(⁰ C)	(⁰ C)	de masă
							W (%)
		Ι	exo	288	332	355	34,82%
IDA 6	n = 6	II	exo	355	450	571	19,94%
		III	endo	687	-	900	12,65%
		Reziduu					32,59%
		Ι	exo	290	332	351	34,01%
IDA 7	n = 7	II	exo	351	431	580	22,98%
		III	endo	704	-	900	7,39%
		Reziduu					35,62%
		Ι	exo	294	330	350	33,19%
IDA 8	n = 8	II	exo	350	422	563	24,94%
		III	endo	709	748	794	4,86%
		Reziduu					37,01%
		Ι		297	328	349	30,75%
IDA 9	n = 9	II	exo	386	424	491	34,17%
		Reziduu					35,08%
		Ι		301	330	346	32,42%
IDA 10	n = 10	II	exo	346	429	569	33,36%
		Reziduu					34,22%

Tabelul IV.3. Datele termogravimetrice specifice clasei IDA

Figura IV.9. prezintă o comparație între temperatura de izotropizare și T_{onset} pentru compușii clasei **IDA**. Și în cazul acestei clase de compuși se poate observa faptul că temperaturile la care începe procesul de degradare sunt mult superioare temperaturilor de izotropizare. Descompunerea termică debutează la o temperatură mai mare cu cel puțin 113[°]C față de cea de izotropizare.



Figura IV.9. Comparația dintre T_{izotropizare} și T_{onset} pentru compușii simetrici IDA6÷IDA10

IV.2.Clasa **DRA**

IV.2.1. Introducere

În cadrul acestui subcapitol sunt prezentate sinteza, caracterizarea structurală, proprietățile mezomorfe și stabilitatea termică ale unor derivați asimetrici de tip *bent-core* obținuți prin esterificarea compusului fenolic **IDA7** și o serie de acizi 4-alchiloxibenzoici [98,101]. Patru dintre compușii acestei noi clase au prezentat proprietăți lichid-cristaline, evidențiate cu ajutorul microscopiei optice în lumină polarizantă și a DSC-ului.

IV.2.2. Sinteza compușilor clasei DRA

Sinteza acestei noi clase de compuşi *bent-core* asimetrici este prezentată în *Schema IV.2.* Obținerea acestora s-a realizat în mai multe etape. Primele etape au fost descrise în subcapitolul anterior, în timp ce ultima etapă constă în reacția de esterificare dintre derivatul asimetric **IDA7** și o serie de acizi 4-alchiloxibenzoici, care au fost folosiți ca și grupări mezogene și în obținerea derivaților banană simetrici [25,103]. Esterificarea s-a realizat în prezență de N,N'diciclohexilcarbodiimidă (DCCI) și 4-dimetilaminopiridină (DMAP), folosind clorura de metilen anhidră ca și mediu de reacție. Produșii finali au fost purificați prin cromatografie în strat subțire (silicagel / CH₂Cl₂ : acetat de etil, în raport de 20:1), iar randamentele au fost cuprinse între 35% și 56%.



Schema IV.2. Obținerea derivaților asimetrici din clasa DRA

IV.2.3. Caracterizare structurală

Confirmarea structurii compușilor clasei **DRA** s-a realizat cu ajutorul ¹H-RMN și ¹³C-RMN. Spectrele RMN au fost înregistrate la cald, la 55 grade, în cloroform deuterat.

Deplasările chimice din spectrele ¹H-RMN ale compușilor asimetrici sunt caracterizate de semnalele a 24 H aromatici cuprinse în intervalul $8,46 \div 6,95$ ppm. În zona alifatică se observă semnalele a patru multipleți între intervalele $4,06 \div 4,04$ ppm (4H); $1,83 \div 1,81$ ppm (4H); $1,49 \div 1,48$ ppm (4H), $1,36 \div 1,33$ ppm (10 ÷ 18H), și un triplet între 0,91 ÷ 0,89 ppm (6H). Spectrul ¹³C-RMN, în zona aromatică este caracterizat de semnalele carbonilor esterici și a celor 26 C aromatici cuprinse între valorile 164,60 ÷ 114,37 ppm; zona alifatică este caracterizată de prezența semnalelor corespunzătoare atomilor de carbon din lanțul terminal, semnale cuprinse în intervalul 68,70 ÷ 14,03 ppm.

IV.2.4. Proprietăți mezomorfe

Proprietățile mezomorfe ale compușilor *bent-core* asimetrici ai clasei **DRA** au fost studiate prin calorimetrie diferențială (DSC) și microscopie optică în lumină polarizată (POM). Din cei cinci compuși sintetizați, doar patru au prezentat proprietăți lichid-cristaline.

Compuşii **DRA 6**÷9 prezintă un comportament enantiotrop. Texturile mezofazelor au fost identificate prin comparație vizuală cu cele din literatura de specialitate [107]. Nu au fost observate procese de degradare în domeniul de temperatură în care compuşii prezintă proprietăți lichid cristaline. Intervalele de stabilitate ale mezofazelor sunt relativ mari, ajungând la 92[°]C pe ciclul de încălzire, în cazul compusului **DRA8** și la 71[°]C pe ciclul de răcire în cazul compusului **DRA9**.

Reprezentarea grafică a intervalelor de stabilitate ale mezofazelor compuşilor din clasa **DRA** (*Figura IV.15.*) evidențiază tendința de apariție a efectului par / impar, compuşii cu număr par de atomi de carbon în lanțul terminal prezentând domenii de stabilitate superioare omologilor inferiori și superiori cu număr impar. Acest fenomen pare să fie determinat de modificarea modului de împachetare a moleculelor în mezofază.



Figura IV.15. Variația intervalului de mezofază pe răcire și încălzire funcție de numărul carbonilor din lanțul terminal pentru compușii asimetrici **DRA6-DRA10**

Rezultatele scanărilor DSC la o rată a înregistrării de 10 K/min, sunt redate în *Tabelul IV.5.*

Tabelul IV.5. Temperaturile de tranziție (T/°C) și valorile entalpiilor ($\Delta H/Jg^{-1}$) pentru *DRA6* ÷*DRA10*

Comp	ouși			Τ / (ΔΗ /	°C ′ Jg ⁻¹)		
Cod	n	Încălzire (° <i>C</i>)					
		K / K	K/Sm	Sm / I	I /Sm	Sm/K	K / K
DRA 6	n= 6	115[-0,44]	145[-23,86]	190[-7,68]	186[4,54]	117[25,41]	-
DRA 7	n= 7	145[-15,11]	153[-18,22]	181[-2,07]	174[2,62]	134[12,50]	124[15,13]
DRA 8	n= 8	141[-4,80]	150[-16,59]	214[-18,6]	211[15,29]	119[16,78]	-
DRA 9	n=9	-	146[-15,13]	217[-12,41]	216[8,75]	132[17,23]	-
DRA 10	n= 10	-	-	201[-0,58]	-	110[11,43]	-

Figura IV.16. prezintă, în scop ilustrativ, curbele DSC, înregistrate cu o rată de încălzire / răcire de 10 K/min pentru compusul **DRA6**.





Texturile specifice mezfazei B1 observate la microscopul în lumină polarizată pentru acest compus sunt prezentate în *Figura IV.17*.



Figura IV.17. Fotografii în lumină polarizată pentru derivatul asimetric *DRA6* la prima răcire: *a*) 152^oC, *b*) 148^oC; la a doua răcire: *c*) 176^oC, *d*) 139^oC

Ceilalți compuși lichid cristalini ai clasei au prezentat un comportament similar (*Figura IV.18*).



DRA8: a doua răcire, 173°C, textură de tip smectic



DR*A***7**: a doua răcire, 174°C, textură de tip smectic



DRA9: prima răcire, 198°C, textură de tip smectic

IV.2.5. Analiza stabilității termice

	Numar atomi de carbon	Etapele de		T onset	T _{peak}	T _{endset}	Pierderea
Compuși		degradare	DTA	(⁰ C)	(⁰ C)	(⁰ C)	de masă
	(n)						W (%)
		Ι		336	355	363	34,04%
DRA 6	n = 6	II	exo	363	442	589	33,73%
		Reziduu					32,23%
		Ι		334	355	374	32,43%
DRA 7	n = 7	II	exo	374	425	585	33,14%
		Reziduu					34,43%
		Ι		335	355	362	26,82%
DRA 8	n = 8	II	exo	362	440	485	40,45%
		Reziduu					32,73%
		Ι		331	353	360	33,07%
DRA 9	n = 9	II	exo	360	417	569	35,15%
		Reziduu					31,78%
		Ι		101	108	117	1,95%
DRA 10	n = 10	II		157	169	238	6,09%
		III	exo	297	332	357	37,28%
		IV		357	421	545	23,89%
		Reziduu					30,79%

Tabelul IV.10. Datele termogravimetrice pentru derivații clasei DRA

Studiul comparativ al stabilității termice pentru compușii din clasele **DRA** și **IDA** este prezentat în *Figura IV.20.b.*

Dacă avem în vedere structurile compușilor asimetrici din clasele **IDA** și **DRA** și dacă comparăm informațiile termogravimetrice cu privire la valorile T_{onset} din prima etapă de degradare, se poate concluziona că prezența acizilor 4-alchiloxibenzoici la unul din capetele terminale are un efect negativ asupra stabilității termice. Stabilitatea termică superioară a clasei **IDA** poate să fie determinată și de posibilitatea formării de legături de hidrogen intermoleculare. Diferența de stabilitate termică între cele două tipuri de clase este de aproximativ 35°C [108].



Figura IV.20. a) comparație între valorile temperaturilor de izotropizare și T_{onset} pentru compușii clasei **IDA**; b) comparație între T_{onset} funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul terminal pentru clasele de derivați asimetrici **IDA** și **DRA**

Folosind drept criteriu al stabilității termice T_{onset} pentru prima etapă de degradare, seria de stabilitate termică pentru compușii asimetrici lichid-cristalini este următoarea:

DRA9<DRA7<DRA8<DRA6

IV.3. Clasa *MID*

IV.3.1. Introducere

Acest subcapitol prezintă caracterizarea structurală, sinteza, proprietățile lichid-cristaline ale unor derivați banană asimetrici obținuți prin esterificarea clasei asimetrice IDA, ce conține o grupare fenolică liberă pe miez, cu acidul 4-metoxibenzoic, în ideea menținerii proprietăților lichid cristaline și scăderea temperaturilor de izotropizare [109].

Ca și în cazul celorlalte clase sintetizate, caracterizarea structurală a compușilor asimetrici obținuți s-a realizat prin tehnici spectrale iar determinarea proprietăților lichidcristaline s-a efectuat prin microscopie optică în lumină polarizată și calorimetrie diferențială.

IV.3.2. Sinteza derivaților asimetrici

Sinteza acestora este prezentată în *Schema IV.3.* Într-o primă etapă a fost necesară obținerea derivaților asimetrici corespunzători clasei **IDA**, descrisă într-un subcapitolul anterior. A doua etapă a constat în esterificarea compușilor clasei **IDA** și acidul 4-metoxibenzoic, reacția realizându-se în prezența N,N'-diciclohexilcarbodiimidei (DCCI) și a 4-dimetilaminopiridinei (DMAP). Produșii au fost purificați prin cromatografie în strat subțire, randamentele fiind cuprinse între $35 \div 73\%$.



Schema IV.3. Sinteza derivaților asimetrici corespunzători clasei MID

IV.3.3. Caracterizare structurală

Structura noilor derivați *bent-core* asimetrici a fost confirmată prin spectroscopie ¹H-RMN și ¹³C-RMN (cloroform, 45⁰C).

Deplasările chimice din spectrele ¹H-RMN sunt caracterizate de prezența a 24 H aromatici cuprinși în intervalul 8,46 \div 7,00 ppm, iar în zona alifatică de prezența a doi tripleți cuprinși în intervalul 4,06 \div 4,05 ppm (2H) și 0,92 \div 0,89 (3H), de un singlet între 3,91 \div 3,89 (3H), de doi cvinteți la 1,82 ppm (2H) respectiv 1,49 \div 1,48 ppm (2H) și de un multiplet la 1,34 \div 1,28 ppm. În cazul deplasărilor chimice din spectrele ¹³C-RMN se observă prezența în intervalul 164,54 \div 113,95 ppm a două semnale ale celor doi carboni esterici plus 26 semnale ale

carbonilor aromatici, iar în zona alifatică în intervalul 68,61 ÷ 13,97 ppm prezența semnalelor carbonilor eterici, a carbonului grupării metoxi plus a carbonilor alifatici.

IV.3.4. Proprietăți mezomorfe

Investigațiile prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată au indicat faptul că toți compușii clasei **MID** prezintă proprietăți lichid-cristaline de tip enantiotrop. Texturile mezofazelor au fost identificate prin comparație vizuală cu cele din literatura de specialitate [104]. Nu au fost observate procese de degradare în domeniul de temperatură în care probele au manifestat proprietăți lichid cristaline. Intervalele de stabilitate ale mezofazelor sunt moderate, fiind cuprinse între 14 și 59°C pe ciclul de încălzire, respectiv între 15 și 68°C pe cel de răcire. Și pentru acești compuși asimetrici, intervalele de stabilitate ale mezofazelor pe răcire sunt ceva mai mari comparativ cu cele de pe încălzire (*Tabelul IV.7.*).

Tabelul IV.7. Intervale de stabilitate a mezofazelor specifice derivaților MID6 ÷ MID10

Compusi	Domenii de stabilitate ale mezofazelor (°C)						
Compuşi	Încălzire	Răcire					
MID6	156-183°C (27°C)	169-105°C (64°C)					
MID7	$146-205^{\circ}C(59^{\circ}C)$	$200-132^{\circ}C(68^{\circ}C)$					
MID8	$159-181^{\circ}C(23^{\circ}C)$	$177-112^{\circ}C(65^{\circ}C)$					
MID9	$133-159^{\circ}C(26^{\circ}C)$	$138-67^{\circ}C(27^{\circ}C)$					
MID10	$128-142^{\circ}C(14^{\circ}C)$	$137-122^{\circ}C(15^{\circ}C)$					

Informațiile obținute din DSC, precum temperaturile de tranzitie cristalin-cristalin (K/K), cristalin-lichid cristalin (K/CL), lichid cristalin – cristalin (CL/K), de izotropizare (I) și entalpiile asociate acestora (Δ H), sunt prezentate în *Tabelul IV.8*. În *Figura IV.24*. sunt prezentate, în scop ilustrativ, curbele DSC pentru compusul MID7.

Con	ıpuşi			T / °C (ΔH / Jg ⁻¹)			
Cod		Încălzire	Răcire (°C)				
	$\mathbf{K}_1 / \mathbf{K}_2$	K ₂ /CL	CL/I	I/CL	CL/ CL	CL/K ₂	K ₂ / K ₁
MID 6	113[0,70]	156[-23,68]	183[-0,36]	169[1,83]	-	105[23,97]	-
MID 7	125[15,92]	146[-24,81]	205[-2,41]	200[6,22]	-	132[31,85]	-
MID 8	131[4,10]	158[-31,82]	181[-3,50]	177[1,77]	-	112[23,63]	-
MID 9	133*[-]	-	159*[-]	138*[-]	124 [*] [-]	67*[-]	48*[-]
MID10	-	128[-13,92]	142[-0,32]	137[1,51]	-	122[-1,76]	117[3,99]

Tabelul IV.8. Temperaturile și entalpiile de tranziție specifice clasei MID

* - Date obținute din microscopia optică în lumină polarizată (POM)



Figura IV.24. Termograma DSC a compusului MID7

Texturile mezofazelor au fost atribuite prin comparație vizuală cu cele deja existente în literatură. Derivatul banană **MID7** prezintă o textură de tip fan-shaped a fazei banană *B6*, texturi ce sunt prezentate în *Figura IV.25*.



Figura IV.25. Fotografii în lumină polarizată pentru derivatul asimetric MID7 la prima răcire: *a*) 171° C, *b*) 160° C; a doua răcire: *c*) 167° C; a treia încălzire: *d*) 196° C

În *Figura IV.26.* sunt prezentate fotografii înregistrate la microscopul în lumină polarizată pentru alți compuși ai clasei MID.



MID6: a doua răcire, 160°C





MID9: prima răcire, 74°C



MID10: a doua răcire, 129°C

IV.3.5. Studii de termostabilitate

Tabelul IV.9. Datele termogravimetrice specifice clasei MID

	Număr	Etapele de degradare		Tonset	T _{peak}	T _{endset}	Pierderea de masă W(%)	
Compuși	atomi de carbon (n)		DTA	(⁰ C)	(⁰ C)	(⁰ C)		
MID 6	n = 6	I Reziduu	exo	330	356	566	65,56% 34,44%	
MID 7	n = 7	I II Reziduu	exo	345 373	360 446	373 573	36,11% 26,04% 37,85%	
MID 8	n = 8	I II Reziduu	exo	341 388	359 465	388 606	39,06% 22,69% 38,25%	
MID 9	n = 9	I II III Reziduu	exo	202 325 365	213 350 438	240 365 621	6,19% 40,88% 25,50% 27,43%	
MID 10	n = 10	I II Reziduu	exo	325 356	349 433	356 502	34,94% 34,08% 30,98%	

Dacă se compară temperatura de izotropizare și T_{onset} pentru compușii clasei **MID** (*Figura IV.29*.) se observă că temperaturile la care procesul de degradare debutează sunt mai mari cu aproximativ 140^oC față de temperaturile de izotropizare [108].



Figura IV.29. Comparația dintre Tizotropizare și Tonset pentru compușii asimetrici MID6÷MID10

Stabilitatea termică a derivaților asimetrici din clasa **MID** este asemănătoare cu cea a compușilor din clasa **DRA**, chiar dacă deosebirile structurale sunt mari. Acest fapt este o consecință a existenței unor grupe de legătură identice, de tip azo și esteric. Studiile termogravimetrice în tandem cu investigațiile MS-FTIR, efectuate pe alte clase de compuși *bent-core*, ce includ în structură grupe azo aromatice, au evidențiat faptul că reacțiile de descompunere termică a unor astfel de structuri debutează cu fragmentarea grupelor azo [106,105].

IV.4. Clasa *IMB*

IV.4.1.1. Sinteza

Compuşii clasei **IMB** au fost sintetizați prin esterificarea compuşi asimetrici ai clasei **IDA** cu acidul 3-bromo-4-metoxibenzoic, folosit ca și grupare mezogenă. Reacțiile au fost efectuate în mediu de diclorometan anhidru, la temperatura camerei și în prezență de DCCI și DMAP, (*Schema IV.4.*) de reacție. Purificarea s-a realizat prin cromatografie pe coloană de silicagel (clorură de metilen : acetat de etil 20:1). Randamentele reacțiilor sunt cuprinse între 37% și 60%.



Schemei IV.4. Sinteza derivaților asimetrici corespunzători clasei IMB

IV.4.1.2. Caracterizare structurală

Structura derivaților **IMB6 – IMB10** a fost confirmată în urma procesării spectrelor ¹H-RMN și ¹³C-RMN.

Spectrele ¹H-RMN ale compuşilor asimetrici bromurați sunt caracterizate în zona aromatică de semnalele a 22 H aromatici în intervalul $8,46 \div 6,98$ ppm, iar în zona alifatică se disting semnalele a doi tripleți la $4,06 \div 4,05$ ppm (2H) și la $0,95 \div 0,89$ ppm (3H), a unui singlet la $4,05 \div 3,99$ ppm (3H), a doi cvinteți la $1,83 \div 1,82$ ppm (2H), respectiv $1,53 \div 1,48$ ppm (2H) și a unui multiplet în intervalul $1,38 \div 1,28$ ppm (4 \div 12H). În zona aromatică deplasările chimice ale spectrelor ¹³C-RMN sunt caracterizate de prezența semnalelor a 2 carboni esterici plus a 26 carboni aromatici în intervalul 164,81 \div 111,20 ppm, iar în zona alifatică, pe intervalul 68,47 \div 14,07 ppm, de prezența semnalelor specifice carbonilor din lanțurile terminale alchil.

IV.4.2. Proprietăți mezomorfe

Cu excepția compusului **IMB10**, investigațiile prin microscopie optică în lumină polarizată și DSC au evidențiat prezența proprietăților lichid cristaline pentru toți compușii clasei **IMB**. Compușii **IMB 6**÷9 prezintă un comportament monotrop.



Figura IV.34. Variația intervalelor de stabilitate ale mezofazelor pe ciclul de răcire pentru compușii bromurați și cei specifici clasei *MID*

Făcând o comparație a stabilității mezofazei pe răcire se poate observa clar că pentru derivații clasei **MID**, ce nu prezintă substituent lateral, domeniul în care mezofaza este prezentă este mult mai larg. Pentru derivații bromurați se observă că are loc o scădere a domeniului de stabilitate de la un maxim 23° C până la un minim de 9° C, fiind astfel evident influența substituentului lateral *(Figura IV.34.)*.

Informațiile obținute din DSC, temperaturile de tranziție și entalpiile asociate acestora (Δ H), sunt prezentate în *Tabelul IV.11*.

Compuși	T / °C (ΔH / Jg ⁻¹)									
Cod	Încălzire (°C) Răcire (°C)									
	K / K	K/I	CL/I	I/CL	I/K	CL/K	K/K	K / K		
IMB 6	-	175[-33,45]	-	166[0,38]	-	151[3,59]	147[4,63]	-		
IMB 7	133[-8,52]	172*	-	179[1,60]	-	156[5,75]	119[6,68]	80[2,09]		
IMB 8	-	-	176*	166*	-	152*	-	-		
IMB 9	158[- 25,91]	166[-0,29]	-	159[0,47]	-	150[-26,07]	65[0,34]	-		
IMB 10	-	168*	-	-	154[28,45]	-	121[0,41]	-		

Tabelul IV.11. Temperaturile și entalpiile de tranziție specifice clasei IMB

- Date obținute din microscopia optică în lumină polarizată (POM)

Compusul asimetric bromurat **IMB8** prezintă un comportament de cristal lichid monotrop. Acesta prezintă pe perioada de răcire, conform POM, două tranziții: prima tranziție, izotrop-lichid cristalin începe la temperatura de 166° C, microscopia optică în lumină polarizată evidențiind texturi de tip smectic, iar a doua tranziție, lichid cristalin-cristalin începe la 152° C. Tot prin POM, pe încălzire s-a putut evidenția izotropizarea la temperatura de 176° C (*Figura IV.36.*).



b)

Figura IV.36. Fotografii în lumină polarizată pentru derivatul asimetric **IMB8** la prima răcire: *a*) 159^oC, *b*) 157^oC;

În *Figura IV.37.* sunt prezentate texturile derivaților asimetrici bromurați IMB6, IMB7, IMB9.



IMB6: prima răcire, 157°C

IMB7: prima răcire, 170°C

*I***MB9**: prima răcire, 156°C

Figura IV.37. Texturi optice specifice derivaților clasei IMB

IV.4.3. Analiza stabilității termice

~ .	Numar	Etapele de degradare		Tonset	T _{peak}	T _{endset}	Pierderea de	
Compuși	atomi de carbon (n)		DTA	(⁰ C)	(⁰ C)	(⁰ C)	masă W (%)	
IMB 6	n = 6	I Reziduu	exo	333	349	599	59,05 % 40,95 %	
IMB 7	n = 7	I II Reziduu	exo	195 304	214 330	250 508	6,01 % 58,57 % 35,42 %	
IMB 8	n = 8	I II Reziduu	exo	138 337	149 348	242 488	7,54 % 57,37 % 35,09 %	
IMB 9	n = 9	I II Reziduu	exo	202 337	221 346	234 442	3,30 % 60,38 % 36,32 %	
IMB 10	n = 10	I II Reziduu	exo	124 336	218 346	336 480	4,65 % 62,63 % 32,72 %	

Tabelul IV.12. Datele termogravimetrice pentru clasa IMB

CAPITOLUL V. Partea experimentală

Materiale și reactivi

Reactivii disponibili comercial (Aldrich, Sigma, Chemical Company) au fost utilizați ca atare. Acizii 4-alchiloxibenzoici și acizii 4-(4'-alchiloxifenilazo) benzoici folosiți ca și grupări mezogene au fost sintetizați conform literaturii [97,100] prin eterificare Williamson între acizii 4-hidroxibenzoic și 4-(4'-hidroxifenilazo) benzoic, cu bromurile de n-alchil corespunzătoare. Clorurile acide corespunzătoare acizilor 4-(4'-alchiloxifenilazo) benzoici au fost sintetizate conform literaturii [101]. Silicagelul 60 (Merck) a fost folosit pentru purificarea prin cromatografie pe coloană, iar cromatografia pe strat subțire s-a realizat pe plăci de silicagel (Merck, F₂₅₄). Solvenții utilizați (clorura de metilen, eter etilic, acetat de etil, hexan) pentru realizarea sintezelor cât și pentru purificări au fost disponibil comercial, fiind utilizați ca atare sau anhidrizați prin tehnici convenționale și distilați înainte de folosire.

Aparatură

Confirmarea structurii produșilor intermediari și finali s-a realizat prin tehnici spectrale. Spectrele ¹H –RMN si ¹³C –RMN au fost înregistrate în cloroform deuterat și în DMSO-d₆, utilizând un Spectrometru Bruker Avance DRX 400 MHz, cu standard intern tetrametilsilanul (TMS).

Pentru determinarea spectrelor de masă s-a folosit spectrometrul de masă Agilent 6520 Accurate Mass Q-ToF LC/MS. Spectrele IR, au fost înregistrate în pastila de KBr, cu ajutorul unui spectrometru Nicolet Magna 550 FT-IR.

Proprietățile lichid – cristaline au fost evidențiate cu ajutorul microscopului în lumină polarizată 40 Axioscop Zeiss, echipat cu unitate de încălzire Linkam și un procesor central Linksys 32, iar texturile mezofazelor au fost fotografiate folosind camera video digitală Qimaging / Retiga - 4000R JVC conectată la un computer. Temperaturile de tranziție și entalpiile de tranziție au fost determinate cu ajutorul unui calorimetru diferențial DSC Mettler Toledo TGA-SDTA 851e. Temperaturile de tranziție au fost determinate cu o viteză de 10^{0} C/min în atmosferă de azot, cu proba măsurată în creuzete de aluminiu. Tipul de mezofază a fost atribuit prin comparație vizuală (observată la microscopul optic în lumină polarizată), cu standardele de fază cunoscute. Studiile termogravimetrice au fost efectuate cu ajutorul unui derivatograf de tip Mettler Toledo TGA-SDTA851e, în atmosferă de N₂ cu un debit de 20ml/min, viteza de încălzire fiind de 10K/min și greutatea probei 4÷5 mg. Parametrii operaționali s-au păstrat constanți pentru toate probele, în vederea obținerii unor date comparabile.

CAPITOLUL VI. Concluzii generale

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au avut în vedere sinteza și caracterizarea complexă a unor compuși cu proprietăți lichid cristaline de tip *bent-core*.

Cercetările efectuate au avut în vedere atât sinteza și caracterizarea structurală a unor noi compuși de tip banană precum și studiul proprietăților mezomorfe, prin intermediul microscopiei optice în lumină polarizată și a calorimetriei diferențiale. De asemenea, ținând cont de importanța stabilității termice pe domeniile de existență ale mezofazelor, au fost efectuate studii termogravimetrice pentru toate clasele de compuși sintetizate.

Pentru sinteza compuşilor *bent-core* a fost abordata o strategie de sinteza convergentă, în sensul obținerii separate a unității centrale și a grupărilor mezogene, care au fost asamblate în structurile finale într-una sau mai multe etape.

VI.1. Concluzii privind sinteza și caracterizarea unității centrale

- A fost sintetizată o unitate centrală, *1,3–bis-(4-hidroxifenilazo)benzen (ID)*, prin reacții de bis-diazotare a m-fenilendiaminei și cuplare cu fenol. Caracterizarea structurală s-a realizat prin tehnici spectrale: ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, SM;
- Unitatea de miez a fost utilizată pentru obținerea tuturor derivaților de tip *bent-core*, simetrici și asimetrici, prezentați în cadrul tezei.

VI.2. Concluzii privind sinteza și caracterizarea cristalelor lichide *bent-core* simetrice pe bază de 1,3-bis-(4'-hidroxifenilazo)benzen

- Au fost sintetizate două clase de derivați *bent-core* simetrici, aceștia fiind complet caracterizați din punct de vedere structural prin tehnici spectrale;
- compuşii clasei VDR au fost sintetizați prin esterificarea dintre unitatea centrală și o serie de acizi alifatici, cu 6-10 atomi de carbon, în prezența N,N-diciclohexilcarbodiimidei și 4-dimetilaminopiridinei;
- În urma analizelor efectuate prin microscopie optică în lumină polarizată și calorimetrie diferențială s-a constatat că cei șase derivați ai clasei nu manifestă proprietăți lichid cristaline;
- Compușii simetrici ai clasei *INC* au fost sintetizați prin reacții de esterificare dintre unitatea centrală și o serie de acizi 4-alchiloxibenzoici, ce conțin 6÷10 atomi de carbon în lanțul terminal, în prezența N,N-diciclohexilcarbodiimidei și 4-dimetilaminopiridinei;
- Patru dintre compușii clasei *INC* prezintă proprietăți lichid cristaline de tip enantiotrop, cu mezofaze de tip smectic; identificarea mezofazelor a fost realizată prin comparații cu texturile existente în literatură [104];
- Studiile termogravimetrice au evidențiat o bună stabilitate termică, superioară cu peste 178⁰C temperaturilor de izotropizare.

VI.3. Concluzii privind sinteza și caracterizarea cristalelor lichide *bent core* asimetrice pe bază de 1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)benzen

- Au fost sintetizate patru clase de derivați *bent-core* asimetrici ce conțin ca unitate centrală 1,3-bis-(4`-hidroxifenilazo)benzenul. Acestea au fost complet caracterizate din punct de vedere structural prin tehnici spectrale;
- Cei cinci compuși asimetrici, corespunzători clasei *IDA*, conțin în structura lor o grupare hidroxil, precum și grupe de legătură de tip azo și esteric. Clasa **IDA** poate fi încadrată într-o subclasă a cristalelor lichide de tip *bent-core*, clasa *hochey-stick* (compuși de tip crosă). Sinteza s-a realizat prin reacția dintre unitatea centrală și clorurile acide

corespunzătoare acizilor 4-(4`-alchiloxifenilazo)-benzoici, în prezența TBAHS drept catalizator cu transfer de fază. Toți produșii sintetizați prezintă proprietăți de cristal lichid de tip enantiotrop, cu evidențierea existenței mezofazelor de tip nematic;

- Compuşii banană ai clasei *DRA* au fost sintetizați prin esterificarea dintre o serie de acizi 4-alchiloxibenzoici, ce conțin 6÷10 atomi de în lanțul terminal şi derivatul asimetric 4-((4-(heptiloxi)fenil)azo)-benzoat de 4-((3-((4-(heptiloxi)benzoiloxi)fenil)azo)fenil)azo)fenil (IDA7), sinteză realizată în prezența N,N-diciclohexilcarbodiimidei, 4-N,Ndimetilaminopiridinei. Patru compuşi au prezentat proprietăți de cristal lichid de tip enantiotrop, cu evidențierea prezenței de mezofaze de tip smectic;
- Compușii clasei *MID* au fost obținuți în urma reacției de esterificare dintre derivații asimetrici corespunzători clasei *IDA* și acidul 4-metoxibenzoic. Toți compușii clasei au prezentat proprietăți de cristal lichid de tip enantiotrop, cu evidențierea prezenței de mezofaze de tip smectic;
- Compuşii clasei *IMB* au fost sintetizați prin esterificarea dintre derivații asimetrici corespunzători clasei *IDA* și acidul 3-bromo-4-metoxibenzoic, în prezență de DCCI și DMAP. Derivații bromurați au un comportament monotrop, iar *IMB10* nu a prezentat proprietăți lichid-cristaline;
- Compuşii finali de tip *bent-core* asimetrici prezintă o stabilitate termică bună, pe întreg domeniul de stabilitate a mezofazelor. O stabilitate termică mai redusă o prezintă clasa *IMB*, la care o parte dintre compuşi încep să se degradeze termic înainte de izotropizare. Procesele de degradare termică sunt relativ complexe şi au loc în mai multe etape.

În cadrul cercetărilor efectuate au fost sintetizați 31 compuși de tip *bent-core*, dintre care 22 au prezentat proprietăți lichid cristaline.

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele tezei de doctorat *"Relații structură-proprietăți în clasa cristalelor lichide de tip bent-core"*, au fost valorificate prin:

Lucrări în reviste cotate ISI

Symmetric bent-core liquid crystals based on 1,3-bis-(4`-hydroxyphenylazo) benzene central core, <u>Dragoş Iuganu</u>, Irina Cârlescu, Gabriela Lisa, Dan Scutaru (trimis la publicat la Revista de chimie);

Asymmetric bent-core liquid crystals based on 1,3-disubstituted benzene central core, <u>Dragoş Iuganu</u>, Irina Cârlescu, Gabriela Lisa, Georg Mehl, Dan Scutaru (trimis la publicat la Molecular Crystals & Liquid Crystals);

Asymmetric bent-core liquid crystals based on 1,3-bis-(4`-hydroxyphenylazo)benzene central core, <u>Dragoş Iuganu</u>, Irina Cârlescu, Gabriela Lisa, Dan Scutaru (trimis la publicat la Central European Journal of Chemistry);

Thermogravimetric analysis of some new bent core liquid crystals based on a 1,3disubstituted benzene core, <u>Dragoş Iuganu</u>, Gabriela Lisa, Irina Cârlescu, Dan Scutaru (în curs de redactare pentru Journal of Thermal Analysis and Calorimetry);

Synthesis and characterization of a new class of bent-core type compounds, <u>Dragoş</u> <u>Iuganu</u>, Gheorghe Simion and Dan Scutaru (acceptat pentru publicare la buletinul Institutului Politehnic Iaşi – secțiune Chimie și Inginerie Chimică);

Synthesis and characterization of some azo aromatic acid chlorides with liquid crystalline properties, Gheorghe Simion, <u>Dragoş Iuganu</u>, Irina Cârlescu and Dan Scutaru (acceptatpentru publicare la buletinul Institutului Politehnic Iaşi – secțiune Chimie și Inginerie Chimică);

Comunicări orale

1. Sinteza si caracterizarea unor noi cristale lichide de tip bent-core pe bază de 1,3bis(4`-hidroxifenilazo)benzen, <u>Dragoş Iuganu</u>, Gheorghe Simion, Dan Scutaru, prezentată în cadrul conferinței/simpozionului Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VII.

2. Sinteza si caracterizarea unor noi cristale lichide asimetrice cu miez de 2,7 – dihidroxinaftalină, Gheorghe Simion, <u>Dragoş Iuganu</u>, Dan Scutaru, , prezentată în cadrul conferinței/simpozionului Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VII.

Postere

1. Synthesis and characterisation of a new symmetric class of bent-core liquid crystals, Dragoş Iuganu, Gheorghe Simion, Dan Scutaru, prezentată în cadrul conferinței/simpozionului ''International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering Fifth Edition, April 28th-30th 2011, Bacau, Romania.

2. The synthesis and characterisation of acid chlorides with liquid crystalline properties, Gheorghe Simion, <u>Dragoş Iuganu</u> Irina Cârlescu, Dan Scutaru, prezentată în cadrul conferinței/simpozionului ''International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering Fifth Edition, April 28th-30th 2011, Bacau, Romania.

ABREVIERI

DCCI - N, N'-diciclohexilcarbodiimida DMAP - 4-dimetilaminopiridina DCCU – N, N'-diciclohexilurea TBAHS – tetrabutilamoniu hidrogensulfat CSS – cromatografie pe strat subtire DMSO – dimetilsulfoxid TMS – tetrametilsilan s – singlet, t – triplet, cv – cvintet, m – multiplet SM – spectrometrie de masă K – stare cristalină N – mezofază nematică Sm – mezofază smectică I – izotrop POM - miscroscopie în lumină polarizată DSC – calorimetrie diferentială n – numărul atomilor de carbon din lanțul alchil sau alchiloxi lateral TG – analiză termogravimetrică DTA – analiză termogravimetrică derivată DTG - analiză termogravimetrică diferențială IR – infrarosu ppm – părți per milion RMN -rezonanță magnetică nucleară Tonset – temperatura la care începe degradarea termică în fiecare etapă Tendset – temperatura la care se termină degradarea termică în fiecare etapă T_{peak} – temperatura la care viteza de degradare din fiecare etapă este maximă

CAPITOLUL VII. BIBLIOGRAFIE

CAPITOLUL VII. BIBLIOGRAFIE

[1] F. Reinitzer, Monatsch Chem. 9, 421-425 (1888);

[2] G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, Electronics Lett. 9, 130-131 (1973);

[3] G. W. Gray, The Molecular Physics of Liquid Crystals, chapter 1 (1979);

- [4] R. W. Date, C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, J. M. Seddon, Liq. Cryst., 12, 203-238 (1992);
- [5] G. S. Attard, R. W. Date, C. T. Imrie, G. R. Luckhurst, S. J. Roskilly, J. M. Seddon, L. Taylor, *Liq. Cryst.*, *16*, 529-581 (1994);
- [6] R. J. Bushby, O. R. Lozman, Curr. Op. Coll. Interf. Sc., 7, 343-354 (2002);
- [7] N. H. Tinh, H. Gasparoux, C. Destrade, Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 68, 101 (1981);
- [8] C.Tschierske, J. Mater. Chem., 8, 1485-1508 (1998);

[9] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science*, 278, 1924-1927 (1997);

[10] G. Pelzl, I. Wirth, W. Weissflog, Liq. Cryst., 28, 969 (2001);

[11] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, J. Mater. Chem., 6, 1231 (1996);

[12] T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1201 (1997); T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S.W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 6455 (1997).

[13] J. J. Jin, C. S. Kong, B. Y. Kung, Bull Korean, Chem. Soc., 11, 245-249 (1990);

[14] T. Akutagawa, Y. Matsunaga, K. YasuharA, Liq. Cryst., 17, 659-666 (1994);

[15] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, Adv. Mater., 11, 707-724 (1999);

[16] Reddy R. Amaranatha , B. K. Sadashiva, J. Mater. Chem., 14, 310-319 (2004) ;

[17] D. Shen, S. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, J. Am. Chem. Soc., 122, 1593-1601 (2000);

[18] Reddy R. Amaranatha, V. A. Raghunathan, B. K. Sadashiva, *Chem. Matter.*, *17*, 274-283 (2005);

[19] I. M. Saez, J. W. Goodby, J. Mater. Chem., 15, 26 (2005);

[20] Murthy H. N Shreenivasa, B. K. Sadashiva, Liq. Cryst., 29, 1223-1234 (2002);

[21] C. V. Yelamaggad, S. Krishna Prasad, G. G. Nair, I. S. Shashikala., D. S. Shankar Rao, C. V. Lobo, S. Chandrasekhar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *43*, 3429-3432 (2004);

[22] W. Weissflog, H. Nadasi, U. Dunemann, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin, H. Kresse, J. Mater. Chem., 11, 2748-2758 (2001);

[23] B. K. Sadashiva, V. A. Raghunathan, R. Pratibha, Ferroelectrics, 243, 249-260 (2000);

[24] J. Mieczkowski, J. Szydlowska, J. Matraszek, D. Pociecha, E. Gorecka, B. Donnio, D. Guillon, *J. Mater. Chem*, *12*, 3392-3399 (2002);

[25] J. Svoboda, V. Novotna, V. Kozmik, M. Glogarova, W. Weissflog, S. Diele, G. Pelzl, J. Mater. Chem., 13, 2104-2110 (2003);

[26] A. Eremin, I. Wirth, S. Diele, G. Pelzl, H. Schmalfuss, H. Kresse, H. Nadasi, K. Fodor-Csorba, E. Gacs-Baitz, W. Weissflog, *Liq. Cryst.* 29, 775-782 (2002);

[27] H. Nadasi, W. Weissflog, A. Eremin, S. Diele, G. Pelzl, B. Das, S. Grande, J. Mater. Chem., 12, 1316-1324 (2002);

[79] M. Hird, Liquid Crystals, 14, 9-21, (2005);

[80] H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, J. P. Marcerou, J. P. Bedel, P. Barois, S. Sarmento, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 328, 177 (1999);

[90] A. Eremin, H. Nadasi, G. Pelzl, S. Diele, H. Kresse, W. Weissflog, S. Grande, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1290, (2004);

[91] (a) B. K. Sadashiva, R. Amaranatha Reddy, R. Pratibha, N. V. Madhusudana, *Chem. Commun.*, 2140, (2001); (b) B. K. Sadashiva, R. Amaranatha Reddy, R. Pratibha, N. V. Madhusudana, *J. Mater. Chem.*, 12, 943, (2002);

[92] H. N. Shreenivasa Murthy, B. K. Sadashiva, Liq. Cryst., 31, 361, (2004);

[93] Reddy R. Amaranatha, C. Tschierske, J. Mater. Chem., 16, 907-961 (2005);

[94] H.Sanielevici, F.Urseanu, *Sinteze de intermediari aromatici, Vol.1-Vol.2,* Edit.Tehnică, București (1987);

[95] H.Sanielevici, F.Urseanu, *Sinteze de coloranti azoici, Vol.1*, Edit.Tehnică, București (1983);

[96] <u>D. Iuganu</u>, Gh. Simion, D. Scutaru, *Synthesis and characterisation of a new symmetric class of bent-core liquid crystals*, ''International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering, April 2011, Bacău, poster;

[97] <u>D. Iuganu</u>, I. Cârlescu, G. Lisa, Dan Scutaru, *Symmetric bent-core liquid crystals based on 1,3-bis-(4`-hydroxyphenylazo) benzene central core*, (trimis la publicat la Revista de chimie);
[98] M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, *Makromol. Chem.*, 183, 2311 – 2321 (1982);

[99] <u>D. Iuganu</u>, Gh. Simion, D. Scutaru, *Synthesis and characterization of a new bent-core type compounds*, (acceptat pentru publicare la buletinul Institutului Politehnic Iași – secțiune Chimie și Inginerie Chimică);

[100] <u>D. Iuganu</u>, Gh. Simion, D. Scutaru, *Sinteza si caracterizarea unor noi cristale lichide de tip bent-core pe bază de 1,3-bis(4`-hidroxifenilazo)benzen*, prezentată în cadrul conferinței/simpozionului *Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Ediția a VII;*

[101] <u>D. Iuganu</u>, Gh. Simion, I.Cârlescu, G.Lisa, G.Mehl, D. Scutaru, *Asymmetric bent-core liquid crystals based on 1,3-disubstituted benzene central core* (trimis la publicat la Molecular Crystals & Liquid Crystals);

[102] E.-R. Cioancă, G. Lisa, D. Scutaru, Synthesis, liquid crystalline properties and thermal stability of 4-(4-alchyloxifenilazo)benzoic acids, *Analele Universității din București – Chimie (serie nouă)*, <u>19</u> (2), 39 – 46, (2010);

[103] Gh. Simion, <u>D. Iuganu</u>, I.Cârlescu, D. Scutaru, *Synthesis and characterization of some azo aromatic acid chlorides with liquid crystalline properties* (acceptat pentru publicare la buletinul Institutului Politehnic Iași – secțiune Chimie și Inginerie Chimică);

[104] Gh. Simion, <u>D. Iuganu</u>, I.Cârlescu, D. Scutaru, *The synthesis and characterisation of acid chlorides with liquid crystalline properties*, prezentată în cadrul conferinței/simpozionului ''International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering Fifth Edition, April 2011, Bacău, poster;

[105] G. Lisa, D. Apreutesei Wilson, D. Scutaru, N. Tudorachi, N. Hurduc, <u>Investigation of thermal degradation of some ferrocene liquid crystals</u>, *Thermochimica Acta*, *Volumes 507-508*, *Pages 49-59*, *10 August 2010*;

[106] G. Lisa, E.-R. Cioancă, N. Tudorachi, I. Cârlescu, D. Scutaru, <u>Thermal degradation of</u> some [1,3,4]oxadiazole derivatives with liquid crystalline properties, *Thermochimica Acta*, *Volume 524, Issues 1-2, Pages 179-185, 20 September 2011*;

[107] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, WILEY-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 3-527-30725-7, (2003);

[108] <u>D. Iuganu</u>, G.Lisa, I.Cârlescu, D. Scutaru, *Thermogravimetric analysis of some new bentcore liquid crystals based on a 1,3-disubstituted benzene core,* (în curs de redactare pentru Journal of Thermal Analysis and Calorimetry);

[109] <u>D. Iuganu</u>, I.Cârlescu, G.Lisa, D. Scutaru *Asymmetric bent-core liquid crystals based on* 1,3-bis-(4`-hydroxyphenylazo)benzene central core, (trimis la publicat la Central European Journal of Chemistry);

[110] Gh. Simion, I.Cârlescu, G. Lisa, D. Scutaru, *Asymmetric bent-core liquid crystals based* on a 2.7-dihydroxynaphtalene core with azo and esteric connecting groups, (trimis spre publicare la Central European Journal of Chemistry).