



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOS DRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



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



Cristale lichide de tip *bent-core*

- TEZĂ DE DOCTORAT –

(REZUMAT)

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Dan Scutaru

Doctorand:

Ing. Gheorghe Simion

IAȘI - 2011



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOS DRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



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



Cristale lichide de tip *bent-core*

- TEZĂ DE DOCTORAT -

(REZUMAT)

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Dan Scutaru

Doctorand:

Ing. Gheorghe Simion

IAȘI - 2011



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
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **23 noiembrie 2011**, la ora **09⁰⁰** 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:

"CRISTALE LICHIDE DE TIP BENT- CORE"

elaborată de domnul doctorand ing. **SIMION GHEORGHE** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Prof. univ. dr. ing. **TEODOR MĂLUȚAN** -președinte
UNIVERSITATEA „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI

Prof. univ. dr. ing. **DAN SCUTARU** -conducător științific
UNIVERSITATEA „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI

Cercetător principal I. dr. **EMIL BURUIANĂ** -membru
INSTITUTUL DE CHIMIE MACROMOLECULARĂ „PETRU PONI” IAȘI

Prof. univ. dr. ing. Chim. **IONEL MANGALAGIU** -membru
UNIVERSITATEA „AL. I. CUZA” IAȘI

Prof. univ. dr. ing. **NICOLAE HURDUC** -membru
UNIVERSITATEA „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

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

RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Mulțumiri

Domnului Profesor Dan Scutaru, coordonatorul științific al acestei teze doctorat, pentru încrederea, sprijinul și răbdarea pe care le-a avut pe tot parcursul celor trei ani de doctorat.

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

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

Colegului meu Dragoș-Florin Iuganu, pentru răbdarea pe care a avut-o atunci când nu mai aveam loc în laborator unul de celălalt.

Nu în ultimul rând, părinților mei care m-au susținut în realizarea acestui obiectiv.

Cuprins

PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ	1
Capitolul 1. Studiu de literatură asupra derivaților naftalenici 2,7-disubstituiți cu proprietăți lichid cristaline	1
1.1. Istoric.....	1
1.2. Clasificarea cristalelor lichide.....	2
1.3. Stadiul actual al cercetărilor asupra moleculelor <i>bent-core</i> având ca unitate centrală 2,7-dihidroxi-naftalina.....	11
1.3.1. Introducere.....	11
1.3.2. Derivați naftalenici 2,7-disubstituiți.....	12
1.4. Tipuri de texturi.....	18
Partea a-II-a. CERCETĂRI ORIGINALE	21
Obiectivele tezei de doctorat	23
Capitolul 2. Sinteza unităților centrale și a grupărilor mezogene	25
2.1. Sinteza unităților centrale. Introducere.....	25
2.2. Sinteza și caracterizarea 2-(4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxi-naftalinei (NA).....	26
2.3. Sinteza și caracterizarea 2-(3-bromo-4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxi-naftalinei (NB).....	29
2.4. Sinteza și caracterizarea ω-bromohexanoatului de colesteril.....	33
2.4.1. Sinteza ω-bromohexanoatului de colesteril.....	33
2.4.2. Caracterizarea structurală a ω-bromohexanoatului de colesteril.....	33
2.5. Sinteza și caracterizarea nucleului 2-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-7-hidroxi-naftalină (NC).....	35
2.6. Sinteza grupărilor mezogene –cloruri de 4-(4-alciloxifenilazo)-benzoil.	39
2.6.1. Sinteza grupărilor mezogene GM1÷5.....	39
2.6.2. Caracterizarea funcțională a grupărilor mezogene.....	39
2.6.3. Proprietăți mezomorfe ale grupărilor mezogene GM1÷5.....	40
2.7. Concluzii.....	42
Capitolul 3. Derivați naftalenici simetrici de tip <i>bent-core</i>	43
3.1. Introducere.....	43
3.2. Sinteza compușilor din clasa bis-2,7-((4-alciloxifenil)-4-azofenilcarbonil-oxi)-naftalinei (NS1÷5).....	43
3.3. Caracterizarea structurală	44

3.4. Concluzii.....	47
Capitolul 4. Derivați naftalenici asimetrici de tip <i>bent-core</i> cu proprietăți lichid cristaline	49
4.1. Introducere.....	49
4.2. Derivați naftalenici asimetrici cu proprietăți lichid cristaline.....	49
4.2.1. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici de tipul 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenil-carboniloxi)-7-hidroxi-naftalină (NA-OH1÷5).....	49
4.2.1.1. Sinteza.....	49
4.2.1.2. Caracterizarea structurala.....	50
4.2.1.3. Proprietăți mezomorfe.....	54
4.2.1.4. Concluzii.....	58
4.2.2. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici de tipul 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenil-carboniloxi)-7-(4-metoxifenilcarboniloxi)-naftalină (NA1÷5).....	58
4.2.2.1. Sinteza.....	58
4.2.2.2. Caracterizarea structurala.....	59
4.2.2.3. Proprietăți mezomorfe.....	63
4.2.2.4. Concluzii.....	65
4.2.3. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici de 2-((4-alchiloxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7-(3-bromo-4-metoxifenilcarboniloxi)-naftalină NB1÷5.....	66
4.2.3.1. Sinteza.....	66
4.2.3.2. Caracterizarea structurala	66
4.2.3.3. Proprietăți mezomorfe.....	69
4.2.3.4. Concluzii.....	72
4.2.4. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici colesterici.....	73
4.2.4.1. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici de 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-naftalină NC1÷5.....	73
4.2.4.1.1. Sinteza.....	73
4.2.4.1.2. Caracterizarea structurala	74
4.2.4.1.3. Proprietăți mezomorfe.....	77
4.2.4.1.4. Concluzii.....	81
4.2.4.2. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici 2-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-7-alchilcarboniloxi-naftalină NCA1÷5.....	81
4.2.4.2.1. Sinteza.....	81

4.2.4.2.2. Caracterizarea structurala	82
4.2.4.2.3. Proprietăți mezomorfe.....	85
4.2.4.2.4. Concluzii.....	87
Capitolul 5. Studii de termostabilitate	89
5.1. Introducere.....	89
5.2. Termostabilitatea clorurilor de 4-(4-alkiloxifenilazo)-benzoil GM1÷5.....	89
5.2.1 Concluzii.....	92
5.3. Studiul stabilității termice pentru compușii NS1÷5 și NA-OH1÷5.....	93
5.3.1. Stabilitatea termică pentru compușii simetrici NS1÷5.....	93
5.3.2. Stabilitatea termică pentru compușii asimetrici NA-OH1÷5.....	95
5.3.3. Concluzii.....	99
5.4. Studiul stabilității termice pentru compușii asimetrici NA1÷5 și NB1÷5.....	99
5.4.1. Termostabilitatea compușilor NA1÷5.....	99
5.4.2. Termostabilitatea compușilor NB1÷5.....	102
5.4.3. Concluzii.....	105
5.5. Studiul stabilității termice pentru compușii asimetrici colesterici.....	105
5.5.1. Termostabilitatea compușilor NC1÷5.....	105
5.5.2. Termostabilitatea compușilor NCA1÷5.....	108
5.5.3. Concluzii.....	111
Capitolul 6. Concluzii generale	113
6.1. concluzii privind sinteza și caracterizarea miezurilor naftalenice.....	113
6.2. Concluzii privind sinteza și caracterizarea grupărilor mezogene.....	113
6.3. Concluzii privind sinteza și caracterizarea compușilor <i>bent-core</i> simetrici.....	113
6.4. Concluzii privind sinteza și caracterizarea compușilor <i>bent-core</i> asimetrici.....	114
Capitolul 7. Partea experimentală	115
7.1. Sinteza unităților centrale	116
7.1.1. Metodă generală de obținere a 2-(4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxinaftalinei (NA) și 2-(3-bromo-4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxinaftalinei (NB).....	116
7.1.2. Metodă generală de obținere a 2-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-7-hidroxi-naftalină (NC).....	117
7.2. Sinteza grupărilor mezogene utilizate la obținerea compușilor de tip <i>bent-core</i>.....	118
7.3. Metoda generală de obținere a derivaților naftalenici de tip <i>bent-core</i> NA-OH (1÷5) și NS (1÷5).....	120

7.3.1. Derivați naftalenici asimetrici de tip <i>bent-core</i> 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7- hidroxi-naftalină (NA-OH1÷5).....	120
7.3.2. Derivați simetrici <i>bent-core</i> de bis-2,7-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-naftalină (NS1÷5).....	123
7.4. Derivați naftalenici asimetrici de 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7- (4-metoxifenilcarboniloxi)-naftalină (NA1÷5).....	125
7.5. Derivați naftalenici asimetrici de 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7- (3-bromo-4-metoxifenilcarboniloxi)-naftalină (NB1÷5).....	129
7.6. Derivați naftalenici colesterici asimetrici de tip <i>bent-core</i>.....	132
7.6.1. Metodă generală de sinteză a 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7-(6-colesteriloxi- 6-oxohexiloxi)-naftalină (NC1÷5).....	132
7.6.2. Metoda generala de sinteza 2-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-7-alchilcarboniloxi-naftalină (NCA 1÷5).....	136
Diseminare rezultate	141
Abrevieri	143
Bibliografie	145

PARTEA I. STUDIU DE LITERATURĂ

Prima parte a *Studiului de literatură* cuprinde studiul datelor din literatura de specialitate, privind cercetările efectuate până în prezent asupra cristalelor lichide de tip *bent-core*.

În acest capitol este prezentat un scurt istoric al cristalelor lichide, clasificarea acestora, un studiu asupra cristalelor lichide de tip *bent-core* având ca unitate centrală 2,7-dihidroxinaftalina și tipuri de texture.

Partea a-II-a. CERCETĂRI ORIGINALE

Obiectivele tezei de doctorat

Scopul tezei de doctorat este de a studia proprietățile lichid cristaline ale unor compuși *bent-core*, simetrici și asimetrici din clasa cristalelor lichide biaxiale având ca unitate centrală 2,7-dihidroxinaftalina. Derivații naftalenici obținuți corespund structurilor de tipul I-IV din **Figura 1**.



Fig.1. Structuri generale ale compușilor *bent-core* obținuți: I, $R = -C_nH_{2n+1}$, $n = 6 \div 10$; II, $R = -C_nH_{2n+1}$, $n = 6 \div 10$; III, $R_1 = -CO-C_6H_5-N=N-C_6H_5-O-C_nH_{2n+1}$, $n = 6 \div 10$, $R_1 = -C_n'H_{2n'+1}$, $n' = 5 \div 9$; IV, $R = -C_nH_{2n+1}$, $n = 6 \div 10$, $X = H, Br$

Pentru sinteza acestor compuși au fost necesare obținerea a 5 grupări mezogene și a 3 miezuri naftalenice monosubstituie. Au fost sintetizați 30 compuși de tip *bent-core*, dintre care doar 7 compuși nu prezintă proprietăți lichid cristaline.

Structura compușilor sintetizați a fost confirmată spectral iar 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.

Sintetic, obiectivele tezei de doctorat sunt următoarele:

- sinteza și caracterizarea structurală a unor derivați simetrici și asimetrice de 2,7-dihidroxi-naftalină disubstituită, cu potențiale proprietăți lichid cristaline, ce au inclus parcurgerea următoarelor etape:
 - a. Sinteza unităților de miez intermediare;
 - b. Sinteza unor unități cu potențial mezogenic;
 - c. Sinteza structurilor de tip *bent-core* prin reacția grupărilor reactive din unitățile de miez și structurile mezogene.
- compușii sintetizați au fost caracterizați structural prin intermediul tehnicilor uzuale (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, FT-IR, SM).
- investigarea proprietăților mezomorfe ale compușilor finali și ale unor grupări mezogene prin DSC și POM;
- studiul stabilității termice a compușilor finali și a grupărilor mezogene, prin TG, DTG și DTA.

Capitolul 2. Sinteza unităților centrale și a grupărilor mezogene

2.1. Sinteza unităților centrale. Introducere

În cadrul tezei de doctorat s-a avut în vedere obținerea de cristale lichide de tip *bent-core* cu structură simetrică sau asimetrică, având drept unitate centrală 2,7-dihidroxi-naftalina. În cazul obținerii compușilor asimetrice, strategia de sinteză a implicat obținerea intermediară a unui miez modificat la nivelul unei grupe hidroxil, urmată de obținerea compușilor finali prin reacția miezului asimetric cu gruparea mezogenă complementară. Pentru sinteza cristalelor lichide asimetrice, au fost sintetizați: 2-(4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxi-naftalina, 2-(3-bromo-4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxi-naftalina și 2-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-7-hidroxi-naftalina (**Figura 2.1.**).

2,7-Dihidroxi-naftalina utilizată este produs comercial (Sigma-Aldrich); sinteza celorlalte nuclee intermediare NA, NB, NC este redată schematic în subcapitolele următoare.

Nucleele centrale prezentate în **Figura 2.1.** conțin una, respectiv două grupe funcționale reactive, de tip fenolic, care se pot esterifica ușor cu grupările mezogene complementare ce conțin funcții carboxil.

Toți compușii sintetizați au fost purificați prin intermediul cromatografiei pe coloană și au fost caracterizați din punct de vedere structural cu ajutorul metodelor spectrale uzuale: (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, FT-IR, SM).

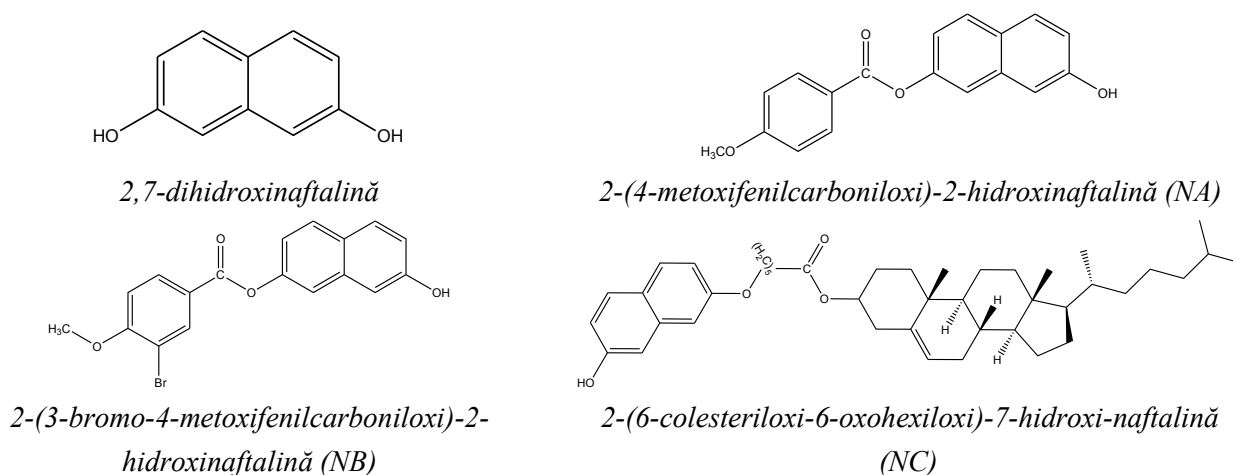
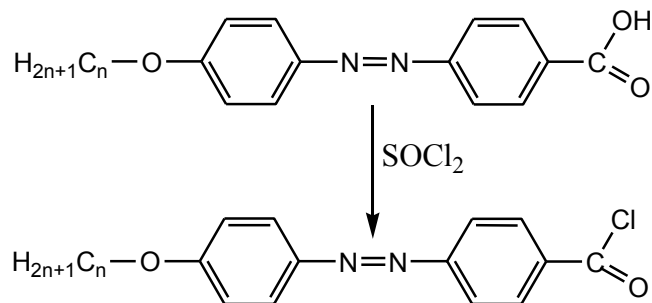


Fig. 2.1. Structura unităților centrale

2.6. Sinteza grupărilor mezogene –cloruri de 4-(4-alkiloxifenilazo)-benzoil.

În acest subcapitol este prezentată sinteza și caracterizarea grupărilor mezogene ce conțin conexiuni de tip azo, utilizate în obținerea compușilor de tip *bent-core*. Au fost sintetizate cinci grupări mezogene, grupare reactivă funcțională fiind de tip acil, prezintă grupe de legătură de tip azo și lanțuri terminale de tip alcoxi. Acestea au fost obținute prin reacții de acilare dintre acizii 4-(4-alkoxifenilazo)-benzoici cu SOCl_2 .

Schema 2.4. Obținerea clorurilor acide ($\text{GM1} \div 5$, $n=6 \div 10$)

Grupările mezogene sintetizate, în urma analizelor DSC și POM prezintă proprietăți lichid cristaline.

Capitolul 3. Derivați naftalenici simetrici de tip *bent-core*

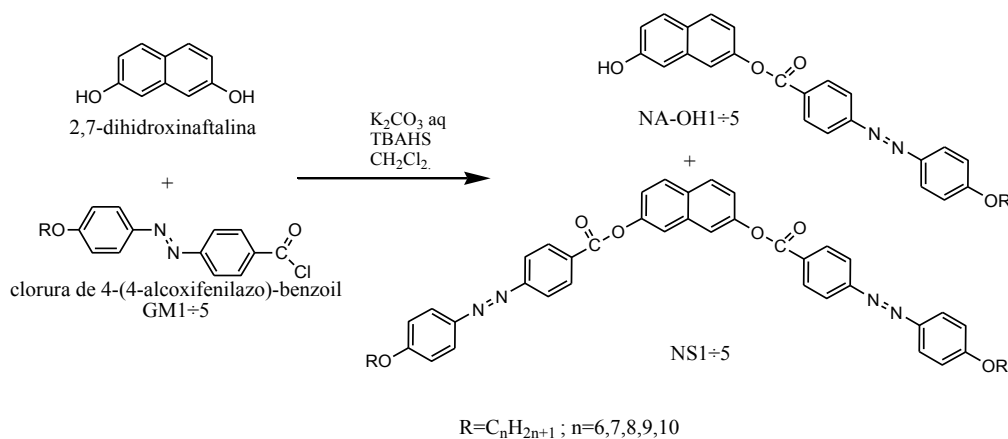
3.1. Introducere

În acest capitol sunt prezentate sinteza și caracterizarea structurală a unor derivați simetrici având ca unitate centrală 2,7-dihidroxi-naftalina disubstituită. Aceștia conțin în moleculă grupe de legătură de tip azo și esteric. Caracterizarea structurală a fost efectuată prin tehnici spectrale ^1H -RMN, ^{13}C -RMN și SM. În urma investigațiilor prin calorimetrie diferențială (DSC) și prin microscopia optică în lumină polarizată (POM) s-a observat că compușii clasei NS nu prezintă proprietăți lichid cristaline.

3.2. Sinteza compușilor din clasa bis-2,7-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarbonil-oxi)-naftalinei (NS1÷5)

Derivații naftalenici simetrici NS1÷5 au fost obținuți din aceeași sinteză în care au fost obținuți *compușii asimetrici monosubstituiți NA-OH(1÷5)*, scopul sintezei fiind obținerea compușilor intermediari naftalenici monosubstituiți cu gruparea funcțională –OH liberă (**Schema 3.1**).

Sinteza a implicat esterificare naftalinei cu cloruri de 4-(4-alcoxifenilazo)-benzoil (**GM1÷5**). Sinteza a avut loc în mediu eterogen (CH_2Cl_2 / H_2O), în prezența K_2CO_3 și a catalizatorului de transfer de fază TBAHS [102, 103, 107]. Producții au fost purificați pe coloană cromatografică cu silicagel folosind ca eluent clorura de metilen : acetat de etil = 20:1, cu randamente cuprinse între 10,7-21,1 % pentru compușii asimetrici (NA-OH1÷5) și respectiv 8,8-17,9 % pentru compușii simetrici (NS1÷5).



Schema 3.1. Sinteza claselor NA-OH1÷5 și NS1÷5

3.3. Caracterizarea structurală

Structura compușilor sintetizați a fost confirmată prin spectrometria ^1H -RMN, ^{13}C -RMN și spectrometria de masă SM. Datorită simetriei moleculare, spectrele RMN ale acestor compuși sunt mai simple.

Spectrele ^1H -RMN ale compușilor **NS1÷5** sunt caracterizate de prezența următoarelor semnale:

- în zona aromatică se disting cei 22 H din nucleul naftalenic și din restul acidului carboxilic cuprinși în intervalul 8,36÷7,01 ppm;
- în zona alifatică se observă semnalele a doi tripleți la 4,06 ppm (4H) și 0,92÷0,89 ppm (6H), doi cvinteti la 1,83÷1,82 ppm (4 H) respectiv 1,50÷1,48 ppm (4 H) și un multiplet la 1,37÷1,34 ppm (8÷24 H).

În intervalele $164,78 \div 114,97$ ppm și $68,69 \div 13,99$ ppm sunt cuprinse semnalele a unui carbon esteric plus 14 carboni aromatici și respectiv $5 \div 9$ carboni alifatici plus un carbon eteric în cadrul spectrelor ^{13}C -RMN ale compușilor **NS1** $\div$ **5**. În urma analizelor DSC și POM această clasă de compuși bent-core nu prezintă proprietăți lichid cristaline.

Capitolul 4. Derivați naftalenici asimetrici de tip *bent-core* cu proprietăți lichid cristaline

4.1. Introducere

În acest capitol sunt prezentate sinteza, caracterizarea structurală și proprietățile lichid cristaline ale unor derivați asimetrici având ca unitate centrală 2,7-dihidroxinaftalina. Aceștia conțin în molecula lor grupe de legătură de tip azo și esteric. Caracterizarea structurală a fost efectuată prin tehnici spectrale uzuale iar determinarea proprietăților lichid cristaline a fost realizată prin microscopia optică în lumină polarizată și calorimetrie diferențială.

Subcapitolul **4.3.** prezintă sinteza și caracterizarea cristalelor lichide asimetrice de tip ***bent-core colectorice***.

4.2. Derivați naftalenici asimetrici cu proprietăți lichid cristaline

4.2.1. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici de tipul 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenil-carboniloxi)-7-hidroxi-naftalină (NA-OH1 $\div$ 5)

4.2.1.1. Sinteza

Modul de obtinere acestor compuși este descris în *capitolul 3* conform **Schemei 3.1.** [102 - 105]. Datorită randamentelor mici de obținere cuprinse între 10,7-21,1 % acești compuși intermediari nu au mai fost folosiți la obținerea compușilor asimetrici de tip *bent-core*, căutându-se alte moduri de obținere descrise în subcapitolele următoare.

4.2.1.2. Caracterizarea structurală

Structura derivaților asimetrici naftalenici monosubstituiți a fost confirmată prin spectroscopia ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, FT-IR și SM. Spre deosebire de compușii simetrici, datorită asimetriei moleculare ce determină o creștere a numărului de semnale, spectrele RMN ale derivaților asimetrici monosubstituiți sunt mai complexe. Spectrele ^1H -RMN și ^{13}C -RMN sunt înregistrate în CDCl_3 .

Pentru compușii clasei NA-OH, spectrele ^1H -RMN sunt caracterizate de prezența a 14 H aromatici cuprinși în intervalul $8,35 \div 7,08$ ppm, semnalul protonului hidroxic fiind observat în intervalul $5,17 \div 5,06$ ppm. Zona alifatică a spectrului este caracterizată de:

- semnalele a doi tripleți la 4,06 ppm (4H) respectiv $0,98 \div 0,89$ ppm (3H);

- semnalele a doi cvinteti la 1,84 ÷ 1,82 ppm (2H) respectiv 1,55 ÷ 1,48 ppm (2H);
- semnalul unui multiplu la 1,42 ÷ 1,34 ppm (4÷12H).

Spectrul ^{13}C -RMN este caracterizat de prezența a unui carbon esteric plus 18 carboni aromatici în intervalul 165,05 ÷ 109,59 ppm și de 5 ÷ 9 carboni alifatici plus un carbon eteric în intervalul 68,68 ÷ 13,97 ppm.

4.2.1.3. Proprietăți mezomorfe

Investigațiile prin calorimetrie diferențială (DSC) și microscopie optică în lumină polarizată (POM) indică existența proprietăților mesomorfe pentru toți compușii **NA-OH1÷5**. Toți derivații naftalenici monosubstituiți prezintă un comportament enantiotrop, cu ordonarea în mezofază atât la încălzire cât și la răcire [102, 104].

Reprezentarea grafică a variației temperaturilor de izotropizare și cristalizare în funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul alchil evidențiază apariția efectului par/impar în sensul că derivații cu număr de atomi de carboni impari prezintă temperaturi de izotropizare și cristalizare inferioare omologilor superiori și inferiori, comportament ce poate fi explicat prin modificarea capacității de ordonare în mezofază (**Figura 4.4.**).

Tabelul 4.3. prezintă temperaturile și entalpiile de tranziție pentru compușii asimetrici **NA-OH1÷5**, temperaturi determinate prin studiile de calorimetrie diferențială. De asemenea, mai sunt prezentate temperaturile la care încep procesele de descompunere termică, determinate în urma studiilor de stabilitate termică, date care vor fi prezentate mai detaliat în capitolul următor. Pentru toți compușii, temperaturile la care încep procesele de degradare termică sunt net superioare celor de izotropizare.

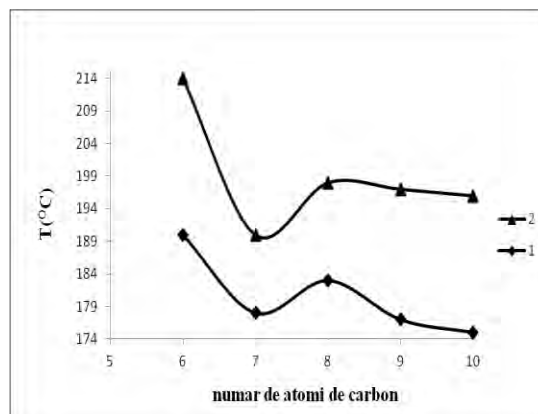


Fig. 4.4. Variatia temperaturilor de izotropizare si cristalizare in functie de numarul par/impar de atomi de carbon din lantul alchil

În anumite cazuri temperatura de izotropizare a fost determinată prin microscopia optică în lumină polarizată.

Tabel 4.3. Temperaturile de tranziție ($^{\circ}\text{C}$) și entalpiile de tranziție (J/g) ale compuşilor **NA-OH1÷5**.

Compus	n	K/K ₁	K ₁ /N	N/I	I/N	N/K ₁	K ₁ /K	T _{Onset} ($^{\circ}\text{C}$)
NA-OH1	6	-	190 [-60,13]	214 [-0,60]	218 [0,94]	163 [68,26]	-	275
NA-OH2	7	-	178 [-24,17]	190 [-0,14]	185*	141 [49,49]	-	256
NA-OH3	8	-	183 [-66,26]	198 [-0,48]	204*	146 [65,98]	-	266
NA-OH4	9	130 [-7,7]	177 [-64,16]	197 [-1,02]	197*	142 [35,24]	131 [0,12]	270
NA-OH5	10	135 [-10,4]	175 [-60,08]	196 [-1,09]	179 [0,19]	153 [43,61]	135 [0,87]	282

Abrevieri : K - cristalin, N-nematic, I – izotrop; * : Date obținute din microscopia optică în lumină polarizată (POM); T_{onset} –temperatura la care încep procesele de degradare termică;

Derivații naftalenici monosubstituiți **NA-OH1÷5** prezintă proprietăți mezomorfe cu ordonare în mezofaze nematice, de tip ribbon și de tip Schlieren.

Datele de calorimetrie diferențială prezintă existența unei singure tranziții, atât la încălzire cât și la răcire (**Figura 4.5.**).

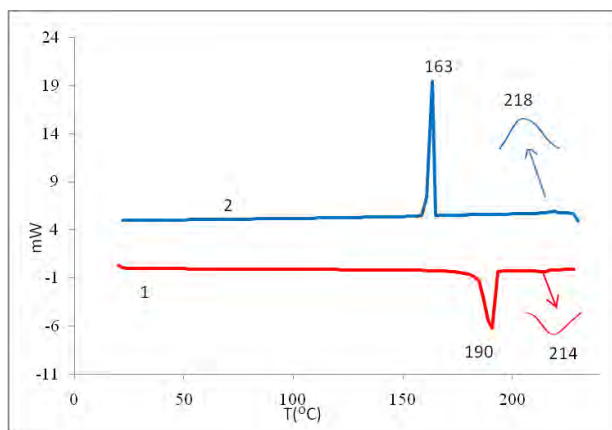


Fig. 4.5. Curbe DSC ale compusului **NA-OH1**: 1-prima încălzire; 2- prima răcire

Compusul **NA-OH1** prezintă la încălzire, texturi Schlieren caracteristice mezofazelor nematice (**Figura 4.6.a.**), mezofaza începând de la 190 $^{\circ}\text{C}$ și până la izotropizare la temperatura de 214 $^{\circ}\text{C}$.

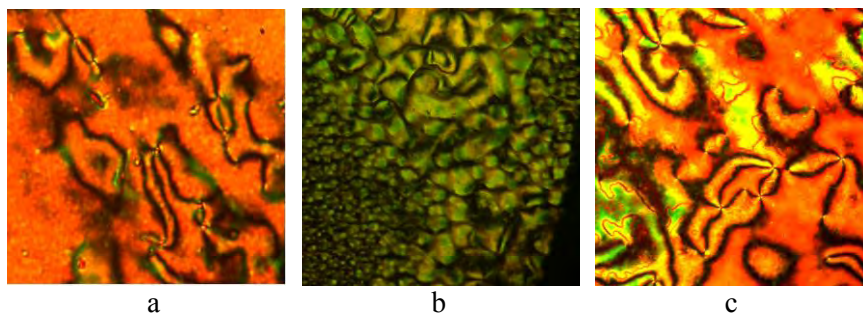


Fig. 4.6. Texturi optice ale compusului **NA-OH1**: prima încălzire, a) 212 $^{\circ}\text{C}$; prima răcire b) 215 $^{\circ}\text{C}$ și c) 208 $^{\circ}\text{C}$.

La răcire se observă apariția picăturilor nematice (**Figura 4.6.b.**), ce se mențin până la temperatura de 210°C când începe să apară o textură nematică de tip Schlieren (**Figura 4.6.c.**). În cazul compusului **NA-OH2** se observă la încălzire aceeași textură Schlieren (**Figura 4.7.a.**) mezofaza începând de la 178°C și până la izotropizare la 190°C . Pe răcire se observă picăturile nematice (**Figura 4.7.b.**) care se mențin până la 180°C când se trece într-o textură Schlieren nematică (**Figura 4.7.c.**) iar de la temperatura de 175°C se trece într-o textură de tip *ribbon* (**Figura 4.7.d.**).

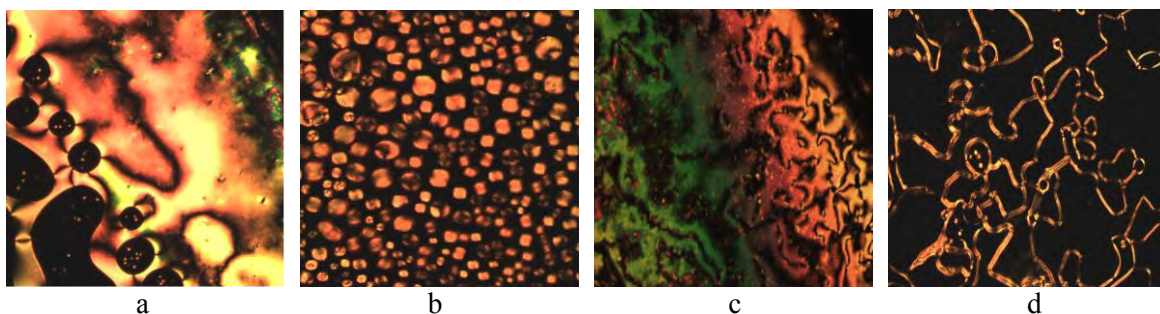


Fig. 4.7. Texturi optice ale compusului **NA-OH2**: prima încălzire : a) 185°C ; prima răcire : b) 183°C , c) 179°C , d) 173°C .

Analiza prin calorimetrie diferențială a derivaților naftalenici monosubstituiți **NA-OH4** și **NA-OH5** evidențiază și apariția unor tranziții cristalin-cristalin. În cadrul primei încălziri, la derivatul naftalenic monosubstituit **NA-OH5** (**Figura 4.8.**), se observă apariția a două picuri endoterme, la 135°C corespunzând unei tranziții cristalin-cristalin, iar cel de la 175°C tranziției cristalin-cristal lichid. Izotropizarea are loc la temperatura de 196°C . Același polimorfism este observat și la răcire.

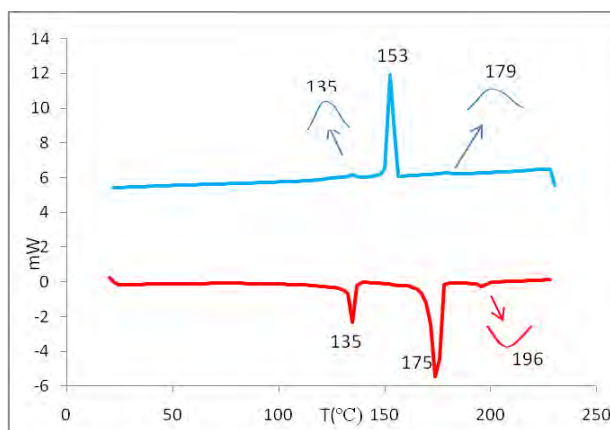


Fig. 4.8. Curbele DSC (încălzire și răcire) ale derivatului naftalenic monosubstituit **NA-OH4**.

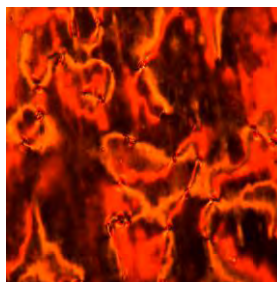


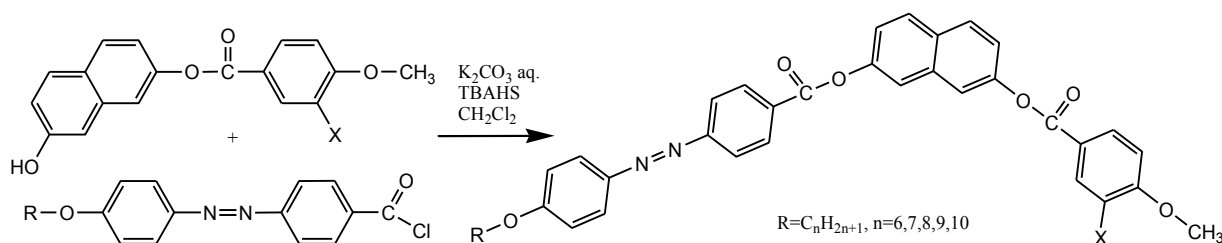
Fig. 4.9. Textura optică a compusului **NA-OH5**: prima încălzire, 181⁰C.

Analiza prin microscopie optică în lumină polarizată indică existența texturilor de tip Schlieren specifice mezofazelor nematice, începând cu temperatura de 175⁰C și până la izotropizare la 196⁰C (**Figura 4.9.**).

4.2.2. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici de tipul 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenil-carboniloxi)-7-(4-metoxifenilcarboniloxi)-naftalină (**NA1÷5**)

4.2.2.1. Sinteza

Derivații naftalenici asimetrici **NA1÷5** au fost obținuți conform **Schemei 4.1**. Sinteza a implicat esterificarea 2-(4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxi-naftalinei (**NA**) cu clorură de 4-(4-alcoxifenilazo)-benzoil (**GM1÷5**). Sinteza a avut loc în mediu eterogen CH₂Cl₂ / H₂O, în prezența K₂CO₃ și a catalizatorului de transfer de fază TBAHS [95, 103]. Producții au fost purificați pe coloană cromatografică cu silicagel folosind ca eluent clorura de metilen : acetat de etil = 20:1, randamentele fiind cuprinse între 42,1-82,3 % .



Schema 4.1. Sinteza derivaților: a) **NA1÷5**, X=H; b) **NB1÷5**, X=Br

4.2.2.2. Caracterizarea structurală

Structura derivaților asimetrici naftalenici **NA1÷5** a fost confirmată prin spectroscopia ¹H-RMN, ¹³C-RMN și SM. Spectrele ¹H-RMN și ¹³C-RMN sunt înregistrate în CDCl₃.

Deplasările chimice din spectrele ¹H-RMN ale compușilor asimetrici **NA1÷5** sunt caracterizate de prezența a 18 H aromatici cuprinși în intervalul 8,36 ÷ 7,02 ppm iar în zona alifatică de prezența a doi tripleți la 4,05 ppm (2H) și 0,92 ÷ 0,89 ppm (3H), de un singlet la 3,90 ppm (3H),

de doi cvinteti la 1,83 ppm (2H) respectiv 1,49 ÷ 1,47 ppm (2H) și de un multiplu la 1,33 ÷ 1,29 ppm (4÷12 H).

În cazul deplasărilor chimice din spectrele ^{13}C -RMN se observă prezența în intervalul 164,93 ÷ 113,88 ppm a două semnale ale celor doi carboni esterici plus 22 semnale ale carbonilor aromatici iar în zona alifatică în intervalul 68,48 ÷ 14,04 ppm prezența semnalelor a doi carboni eterici plus a carbonilor alifatici (5÷9 C).

4.2.2.3. Proprietăți mezomorfe

Investigațiile prin calorimetrie diferențială (DSC) și microscopie optică în lumină polarizată (POM) indică existența proprietăților mesomorfe pentru toți compuşii **NA1÷4**. Toți derivații de 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7-(4-metoxifenilcarboniloxi)-naftalină prezintă un comportament monotrop, cu ordonarea în mezofază pe răcire. Intervalul de stabilitate al mezofazelor este îngust fiind cuprins între 26-50°C pe răcire [95].

În **Figura 4.12.** se observă că are loc o scădere a domeniului de stabilitate până la un minim de 26 °C pentru n=7 apoi urmează o creștere atingând maximum de 50 °C pentru n=10 pe ciclul de răcire. De remarcat că lungimea lanțului alchil are o influență scăzută asupra valorilor temperaturilor de izotropizare și cristalizare, care sunt foarte apropiate, indiferent de numărul de atomi de carbon.

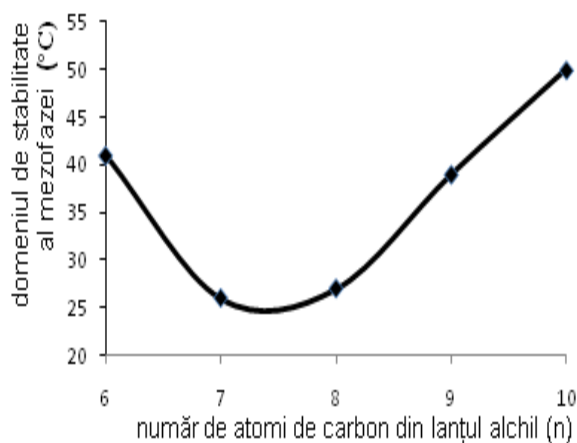


Fig. 4.12. Variația intervalului de stabilitate al mezofazelor pe ciclul de răcire funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul alchiloxi

Tabelul 4.6. prezintă temperaturile și entalpiile de tranziție pentru compuşii asimetrici **NA1÷5**, temperaturi determinate prin studiile de calorimetrie diferențială. De asemenea mai sunt prezentate temperaturile la care încep procesele de descompunere termică, determinate în urma studiilor de stabilitate termică, date care vor fi prezentate mai detaliat în capitolul următor.

Tabel 4.6. Temperaturile de tranziție ($^{\circ}\text{C}$) și entalpiile de tranziție (J/g) ale compușilor **NA1÷4**.

Compus	n	I	I/CL ₁	CL ₁ /CL	CL/K	T _{Onset} ($^{\circ}\text{C}$)
NA1	6	140 [-48,72]	137*	130 [0,24]	96 [46,29]	349
NA2	7	133 [-36,87]	130*	124 [0,22]	104 [42,56]	350
NA3	8	140 [-47,85]	135*	127 [0,20]	108 [29,37]	353
NA4	9	150 [-59,04]	146*	131 [8,47]	107 [2,81]	339
NA5	10	146 [-55,36]	142*	112 [0,21]	92 [39,33]	337

Abrevieri : K - cristalin, I – izotrop; CL-cristal lichid, * : Date obținute din microscopia optică în lumină polarizată (POM); T_{Onset} –temperatura la care începe procesele de degradare termică;

Compușii prezintă un comportament de cristal lichid monotrop, tranziția izotrop – cristal lichid fiind observată doar la răcire, atât la microscopul optic în lumină polarizată, cât și pe termogramele DSC (**Figura 4.13.**).

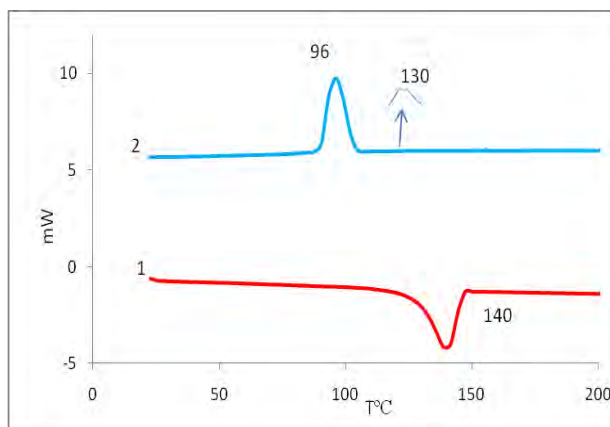


Fig . 4.13. Curbele DSC ale compusului **NA1**: 1-prima încălzire, 2- prima răcire

Proprietățile mezomorfe sunt similare la toți compușii clasei **NA**. Spre exemplificare se discută derivatul asimetric **NA1**.

La răcire compusul **NA1** prezintă, conform POM, două tranziții de cristal lichid și anume:

- prima tranziție I-CL₁ începe la 137 $^{\circ}\text{C}$ și se termină la temperatura de 130 $^{\circ}\text{C}$ (**Figura 4.14.a** și **b.**). Microscopia optică în lumină polarizată a evidențiat apariția unor texturi Schlieren.
- a doua tranziție CL-K începe la 130 $^{\circ}\text{C}$ și ține până la momentul cristalizării.

Texturile care apar sunt de tip nematic conform **Figurii 4.14.c. și d.**

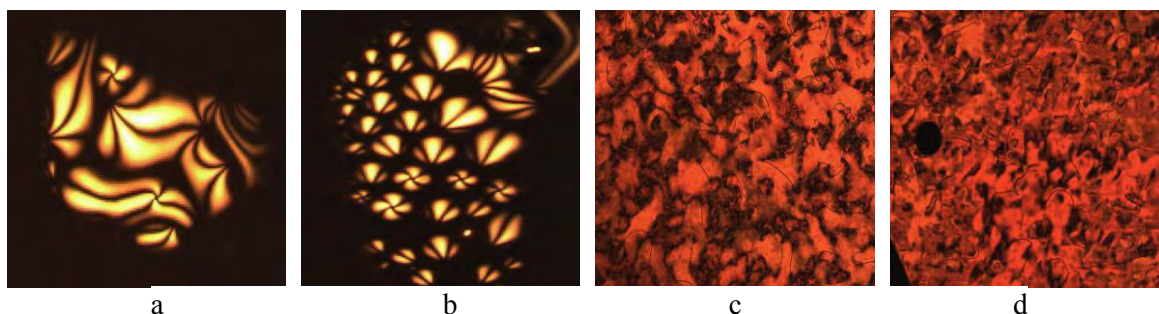


Fig. 4.14. Texturi optice pe răcire ale compusului **NA1**: texturi Schlieren a) 135°C și b) 131°C; texturi nematice: c) 127°C și d) 110°C

Conform termogramei DSC, s-a putut evidenția pe încălzire izotropizarea la temperatura de 143°C, valoare care a coincis și cu cea determinată prin microscopia optică în lumină polarizată, iar pe răcire nu s-a putut observa momentul de începere al mezofazei, acesta evidențiindu-se foarte bine cu ajutorul microscopiei optice în lumină polarizată așa cum arată **Figura 4.14. a. și b.**

În **Figura 4.15.** sunt prezentate texturile de tip nematic ale derivaților asimetrice **NA2**, **NA3**, **NA4**, **NA5**.

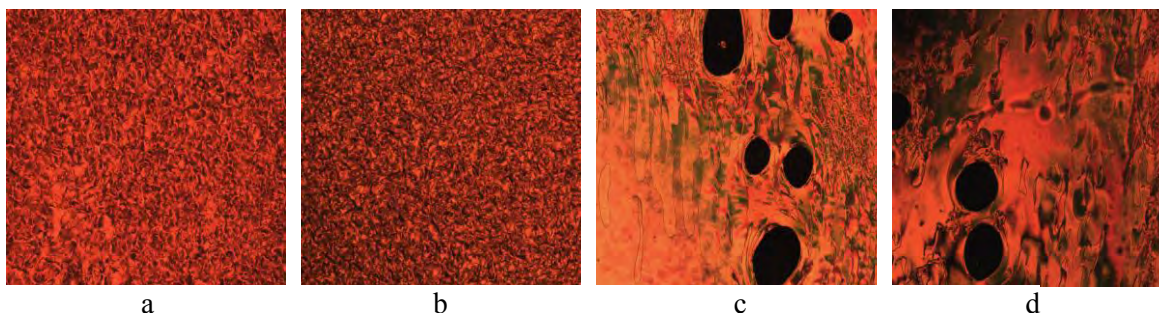


Fig.4.15. Texturi optice de tip nematic pe răcire: a) 118 °C, **NA2**, b) 115 °C, **NA3**, c) 120 °C, **NA4**, d) 105 °C, **NA5**

4.2.3. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrice de 2-((4-alchiloxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7-(3-bromo-4-metoxifenilcarboniloxi)-naftalină **NB1÷5**

4.2.3.1. Sinteza

Derivații naftalenici asimetrice **NB1÷5** au fost obținuți conform **Schemei 4.1**. Sinteza a implicat esterificarea 2-(3-bromo-4-metoxifenilcarboniloxi)-2-hidroxi-naftalinei (**NB**) cu cloruri de 4-(4-alciloxifenilazo)-benzoil (**GM1÷5**). Sinteza a avut loc în mediu eterogen CH_2Cl_2 / H_2O în prezența K_2CO_3 și a catalizatorului de transfer de fază TBAHS [95, 103]. Producții au fost purificați pe coloană cromatografică cu silicagel folosind ca eluent clorură de metilen : acetat de etil = 20:1, randamentele fiind cuprinse între 39,4-78,3 % .

4.2.3.2. Caracterizarea structurală

Structura compușilor asimetrici bromurați **NB1÷5** a fost confirmată prin spectroscopia ^1H -RMN și ^{13}C -RMN. Spectrele ^1H -RMN și ^{13}C -RMN sunt înregistrate în CDCl_3 .

Spectrele ^1H -RMN ale compușilor **NB1÷5** sunt caracterizate în zona aromatică de semnalele a 17 H aromatici în intervalul $8,44 \div 7,02$ ppm iar în zona alifatică se disting semnalele a doi tripleți la 4,06 ppm (2H) și la $0,93 \div 0,88$ ppm (3H), a unui singlet la 4,00 ppm (3H), a doi cvinteti la $1,84 \div 1,82$ ppm (2H) respectiv $1,50 \div 1,46$ ppm (2H) și a unui multiplu în intervalul $1,37 \div 1,29$ ppm (4÷12H).

În zona aromatică deplasările chimice ale spectrelor ^{13}C -RMN ale compușilor **NB1÷5** sunt caracterizate de prezența semnalelor a 2 carboni esterici plus a 21 carboni aromatici în intervalul $164,81 \div 111,20$ ppm iar în zona alifatică, pe intervalul $68,51 \div 14,03$ ppm, de prezența semnalelor a doi carboni eterici și a restului de carboni din lanțul alchil ($5 \div 9\text{C}$).

4.2.3.3. Proprietăți mezomorfe

Proprietățile mezomorfe ale derivaților asimetrici **NB** au fost puse în evidență prin calorimetria diferențială și microscopia optică în lumină polarizată. Compușii **NB 1÷4** prezintă un comportament monotrop cu ordonarea în mezofază la răcire iar compusul **NB5** prezintă comportament enantiotrop. Intervalul de stabilitate al mezofazelor este relativ mic, de 16°C la încălzire în cazul compusului **NB5**, iar la răcire între $5\text{--}28^\circ\text{C}$ pentru toți compușii [95].

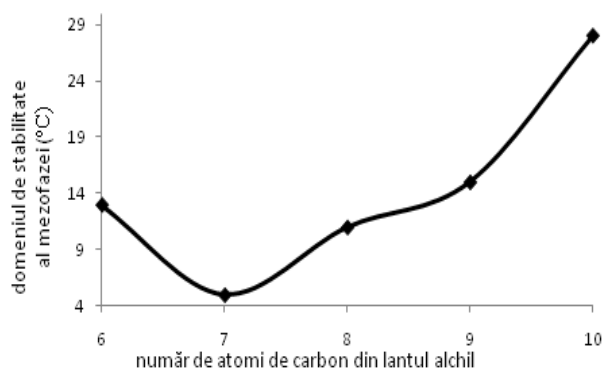


Fig. 4.18. Variația intervalului de stabilitate al mezofazelor pe ciclul de răcire funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul alchiloxi pentru compușii **NB1÷5**

Se poate observa, în **Figura 4.18.**, că are loc o scădere a domeniului de stabilitate până la un minim de 5°C pentru $n=7$ apoi urmează o creștere atingând maximum de 28°C pentru $n=10$ pe ciclul de răcire. În **Tabelul 4.8.** sunt prezentate temperaturile și entalpiile de tranziție pentru compușii asimetrici **NB1÷5**, temperaturi determinate prin calorimetrie diferențială. De asemenea, mai sunt prezentate temperaturile la care încep procesele de descompunere termică, determinate în urma studiilor de stabilitate termică, date care vor fi prezentate mai detaliat în capitolul următor.

Derivații naftalenici asimetrici **NB1÷4** prezintă un comportament de cristal lichid monotrop, intrarea în mezofază, la răcire, fiind observată la microscopul optic în lumină polarizată. Compusul **NB5** prezintă un comportament enantiotrop tranzițiile fiind observate în termograma DSC (**Figura 4. 19.**).

Tabel 4.8. Temperaturile de tranziție ($^{\circ}\text{C}$) și entalpiile de tranziție (J/g) ale compuşilor **NB1÷4**.

Compus	n	K/CL	CL/I	I/CL	CL/K	T _{Onset} ($^{\circ}\text{C}$)
NB1	6	-	149 [-48,27]	99*	86 [21,85]	256
NB2	7	-	159 [-45,83]	108*	103 [19,32]	329
NB3	8	-	147 [-45,25]	109*	98 [27,35]	333
NB4	9	-	129 [-32,03]	106 [0,35]	91 [11,72]	323
NB5	10	146 [0,28]	146 [-0,28]	135 [0,94]	107 [32,51]	319

Abrevieri : K - cristalin, I – izotrop; CL-cristal lichid, (*) Date obținute din microscopia optică în lumină polarizată (POM); T_{Onset} –temperatura la care încep procesele de degradare termică;

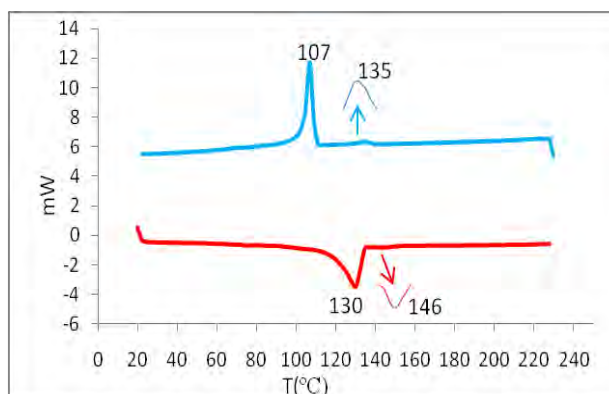


Fig. 4.19. Termograma DSC a compusului **NB5**

Domeniul de stabilitate al mezofazei, conform termogramei, este mai mare în cursul procesului de răcire în comparație cu procesul de încălzire. În cursul procesului de încălzire la compusul **NB5**, în cadrul investigațiilor prin microscopia optică în lumină polarizată, a fost observată apariția texturilor nematice (**Figura 4.20.a.**) și a unor texture smectice de tipul *SmA bâtonnets* (**Figura 4.20.b.**)

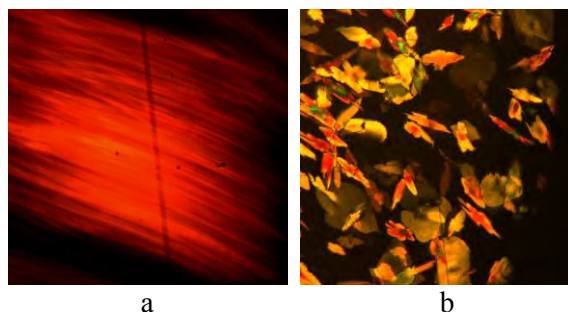


Fig. 4.20. Texturi optice ale compusului **NB5**: a) a doua încălzire, 135°C -nematic; b) a doua răcire, 120°C -*SmA bâtonnets*

Compușii NB1, NB2, NB3, NB4 au comportament monotrop prezentând texturi *nematice* în cursul procesului de răcire excepție, făcând compusul NB4 care prezintă o textură de tip B2 (**Figura 4.21.**).

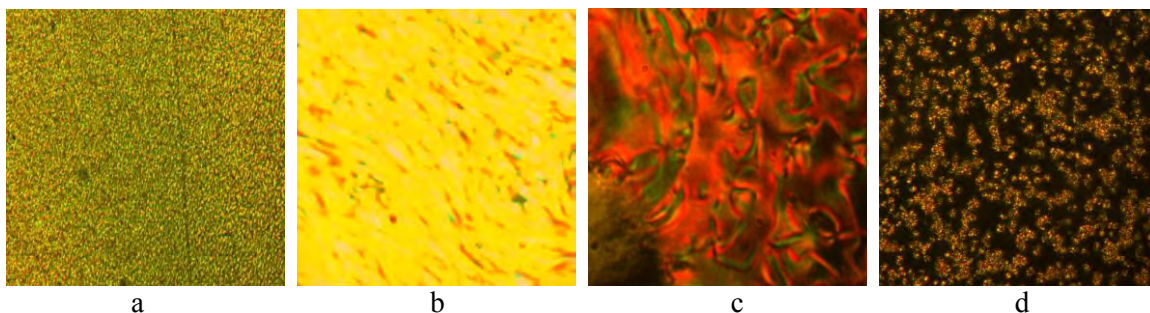


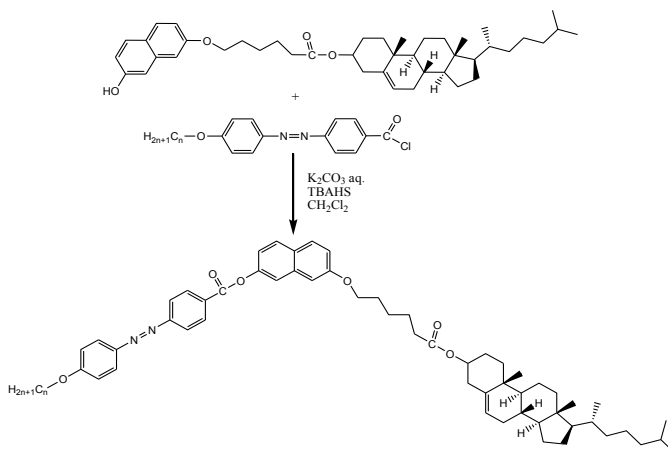
Fig. 4.21. Texturi optice –a doua răcire: nematice : a) 90⁰C, NB1, b) 104⁰C, NB2, c) 97⁰C, NB3; textură B2: d) 98⁰C, NB4

4.2.4. Sinteza și caracterizarea compuşilor asimetrici colesterici

4.2.4.1. Sinteza și caracterizarea compuşilor asimetrici de 2-((4-alcoxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-naftalină NC1÷5

4.2.4.1.1. Sinteza

Derivații naftalenici asimetrici **NC1÷5** au fost obținuți conform **Schemei 4.2**. Sinteza a implicat esterificarea 2-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-7-hidroxi-naftalinei (**NC**) cu clorură de 4-(4-alcoxifenilazo)-benzoil (**GM1÷5**). Reacția a avut loc în mediu eterogen CH₂Cl₂ / H₂O în prezența K₂CO₃ și a catalizatorului de transfer de fază TBAHS. Producții au fost purificați pe coloană cromatografică cu silicagel folosind ca eluent clorura de metilen : acetat de etil = 20:1, randamentele fiind cuprinse între 52,6 - 93,1 % [97].



Schema 4.2. Sinteza derivaților **NC1÷5**, $n = 6 \div 10$

4.2.4.1.2. Caracterizarea structurală

Structura derivaților asimetrici naftalenici **NC1÷5** a fost confirmată prin spectroscopia ^1H -RMN și ^{13}C -RMN, spectrele fiind înregistrate în CDCl_3 .

Compușii NC în spectrele ^1H -RMN sunt caracterizați de semnalele celor 18 H aromatici cuprinși în intervalul $8,37 \div 7,02$ ppm. Zona alifatică este caracterizată de prezența a unui dublet la 5,37 ppm (1H), a trei multipleți la 4,63 ppm (1H), 2,33 ppm (4H) respectiv 1,44 ppm ($55 \div 63\text{H}$), a unui cuartet la 4,07 ppm (4H) și de un singlet la 0,67 ppm (3H).

În zona aromatică spectrul ^{13}C -RMN este caracterizat de prezența a două semnale ale carbonilor esterici, a 19 carboni aromatici și a doi carboni olefinici în intervalul $174,93 \div 106,48$ ppm; zona alifatică este caracterizată de semnalele a doi carboni eterici, a carbonilor colesterici și alifatici în intervalul $73,83 \div 11,85$ ppm ($34 \div 38$ C).

4.2.4.1.3. Proprietăți mezomorfe

Investigațiile prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumina polarizată evidențiază existența proprietăților mezomorfe pentru toți compușii din clasa colesterica **NC1÷5**. Toți derivații de 2-((4-alkiloxifenil)-4-azofenilcarboniloxi)-7-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-naftalină prezintă un comportament enantiotrop, cu ordonarea în mezofaze atât pe încălzire cât și pe răcire. Intervalul de stabilitate al mezofazelor este mediu la încălzire, fiind cuprins între $40\text{--}57^\circ\text{C}$ iar la răcire domeniul de stabilitate al mezofazelor este mult mai larg fiind cuprins între 77 și 120°C [97].

Conform datelor obținute se observă că are loc o creștere a domeniului de stabilitate al mezofazelor odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțul alchil (curba 1 **Figura 4.24**). La răcire, domeniul de stabilitate al mezofazei este maxim când $n=6$ și scade odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțul alchil (curba 2 **Figura 4.24**).

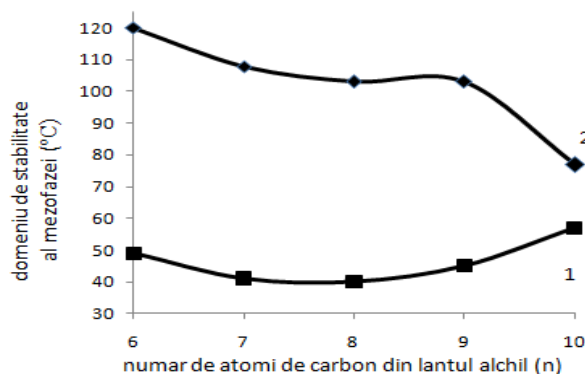


Fig. 4.24. Variația intervalelor de stabilitate ale mezofazelor pe ciclul de încălzire (1) și răcire (2) funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul alchiloxi

În **Tabelul 4.11.** sunt prezentate sintetic proprietățile mezomorfe și entalpiile de tranziție ale acestor compuși cât și temperaturile la care încep procesele de descompunere termică, determinate în urma studiilor de stabilitate termică, studii prezentate mai detaliat în capitolul următor.

Tabel 4.11. Temperaturile de tranziție ($^{\circ}\text{C}$) și entalpiile de tranziție (J/g) ale compuşilor NC1÷4.

Compus	n	K/K ₁	K ₁ /Sm	Sm/Colest.	Colest./I	I/Colest.	Colest/Sm	CL _{Schlieren}	Sm/K	T _{Onset} ($^{\circ}\text{C}$)
NC1	6	-	137 [31,71]	168 [2,98]	186 [1,34]	185 [-1,55]	166 [-2,62]	-	65 [-16,57]	320
NC2	7	-	140 [21,86]	160 [1,98]	181 [1,12]	179 [-1,37]	158 [-2,07]	-	71 [-15,77]	310
NC3	8	117 [4,90]	135 [17,63]	153 [1,84]	175 [1,37]	173 [-1,37]	151 [-1,82]	82[-0,3]	70 [-8,26]	322
NC4	9	-	116 [45,47]	137 [2,12]	161 [1,61]	159 [-1,44]	136 [-1,83]	-	56 [-14,23]	317
NC5	10	-	110 [30,98]	130 [8,25]	167 [1,37]	166 [-1,66]	130 [-1,06]	-	89 [-24,22]	317

Abrevieri : K - cristalin, CL-cristal lichid, Sm-smectic, Colest.-colesterică, I – izotrop; (*)Date obținute din microscopia optică în lumină polarizată (POM); T_{Onset} –temperatura la care încep procesele de degradare termică;

Pentru compușii NC1, NC2, NC4, NC5 datele de calorimetrie diferențială evidențiază existența unei singure tranziții cristalin-cristal lichid, atât la încălzire cât și la răcire. Texturile observate au fost de tip *smectic*, *colesteric* sau *blue phase cubic*.

Analiza prin calorimetrie diferențială a NC3 evidențiază apariția unor tranziții cristalin-cristalin. În cadrul primei încălziri (**Figura 4.25.**, curba 1) se observă apariția a două picuri endoterme; cel de la 117°C corespunde unei tranziții cristalin-cristalin, iar cel de la 135°C tranziției cristalin-cristal lichid. Izotropizarea are loc la temperatura de 175°C .

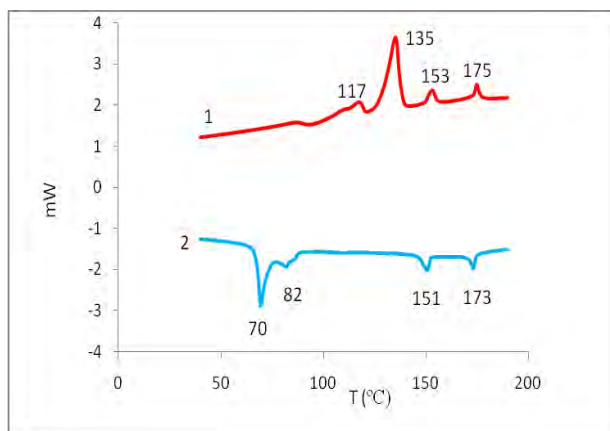


Fig . 4.25. Curbele DSC ale compusului NC3: 1-prima încălzire, 2- prima răcire

În figurile următoare sunt evidențiate texturile optice ale compusului **NC3** în procesul de încălzire (**Figura 4.26.**).

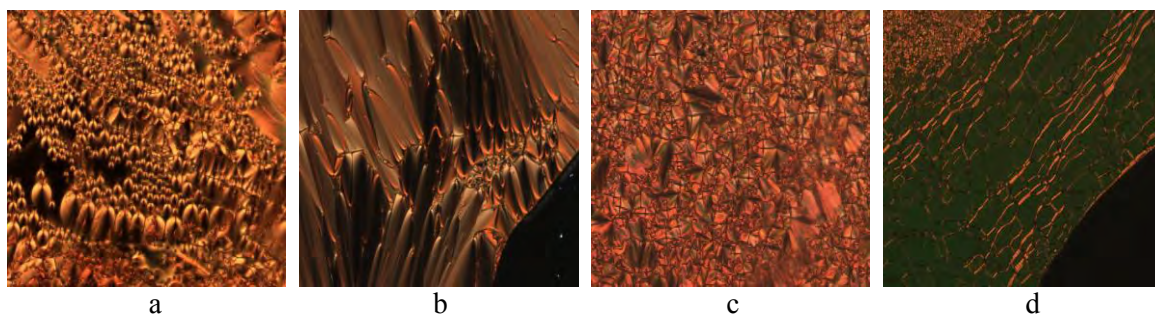


Fig. 4.26. Texturi optice ale compusului **NC3** prima încălzire: a) 138⁰C și b) 141⁰C poligonale SmA; c) SmA focal conic, 150⁰C, d) Oily streaks colesterică, 160⁰C

În procesul de răcire se observă apariția texturilor *blue phase*, *colesterice* și *smectice* (**Figura 4.27. și 4.28.**).

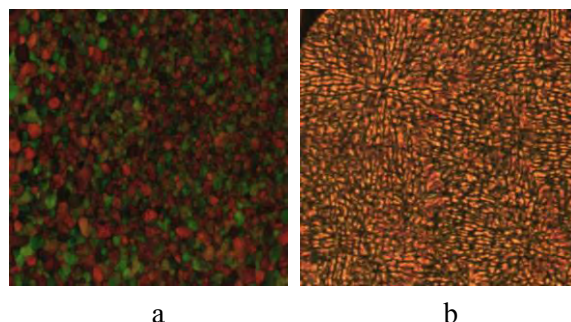


Fig. 4.27. Texturi optice **NC3**-prima răcire: a) textură *blue phase* cubică, 169⁰C, b) textură colesterică, 158⁰C.

Textura *blue phase* cubică se observă imediat după punctul de izotropizare, la o răcire de 0,5 ⁰C/min, cu un interval al mezofazei de 10⁰C.

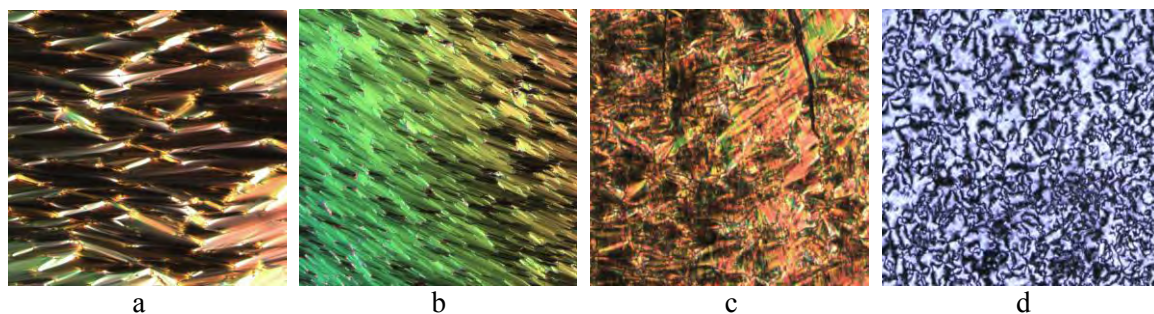


Fig. 4.28. Texturi optice **NC3**-prima răcire: a) SmA, 142 ⁰C, b) SmA, 120 ⁰C, c) SmC 80 ⁰C, d) Schlieren, 72 ⁰C.

Textura Schlieren a fost evidențiată prin răcirea și încălzirea bruscă a domeniului din imediata apropiere a punctului de cristalizare. În **Figura 4.29.** sunt prezentate texturile smectice ale compuşilor **NC1** și **NC4** realizate la prima răcire și la a doua încălzire.

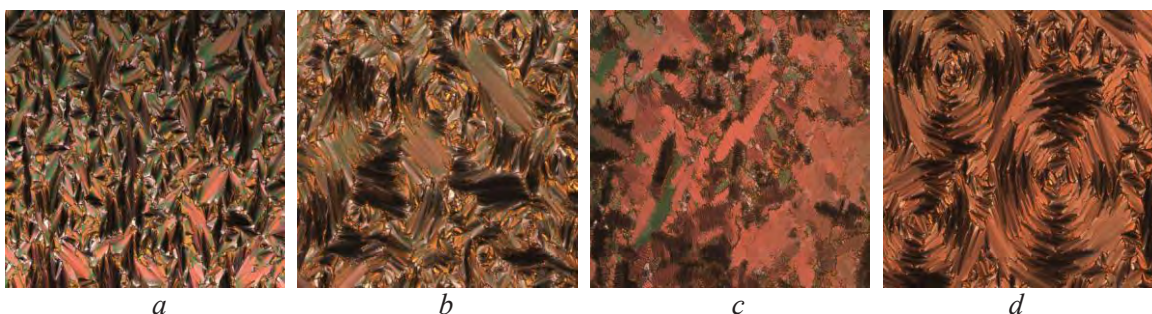
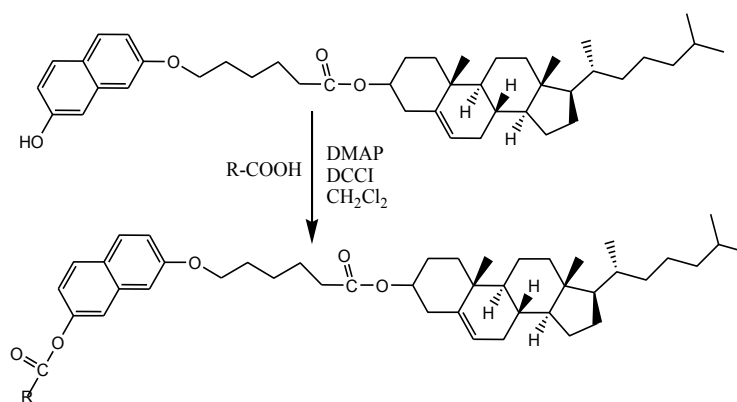


Fig. 4.29. Texturi smectice ale compusului **NC4** prima răcire : a) 125⁰C, b) 70⁰C;
Texturi smectice ale compusului **NC1**: c) a doua încălzire, 145⁰C, d) prima răcire, 130⁰C,
a doua încălzire, 145⁰C.

4.2.4.2. Sinteza și caracterizarea compușilor asimetrici 2-(6-colesteriloxi-6-oxohexiloxi)-7-alchilcarboniloxi-naftalină **NCA1÷5**

4.2.4.2.1. Sinteza

Derivații naftalenici colesterici asimetrici din clasa **NCA** au fost obținuți conform **Schemei 4.3**, prin esterificarea miezului **NC** cu acizi carboxilici alifatici ($n=5\div9$). Reacțiile au fost efectuate în prezență de DMAP și DCCI, în diclormetan anhidru, la temperatura camerei, timpul de reacție fiind de 24 ore [97, 106]. Au fost obținuți produși cu randamentele cuprinse între 47-73,9%. Purificarea s-a efectuat prin cromatografie pe coloană de silicagel folosindu-se ca eluent clorura de metilen : acetat de etil = 20:1.



Schema 4.3. Sinteza derivaților **NCA1÷5**, $R = C_nH_{2n+1}$, $n=5\div9$

4.2.4.2.2. Caracterizarea structurală

Structura derivaților asimetrici naftalenici **NCA1÷5** a fost confirmată prin spectroscopia ¹H-RMN și ¹³C-RMN, spectrele fiind înregistrate în CDCl₃.

Deplasările chimice din spectrele ¹H-RMN ale compușilor colesterici asimetrici **NCA** sunt caracterizate de semnalele a 6 H aromatici ai nucleului naftalenic cuprinse în intervalul 7,74 ÷ 7,04 ppm; în zona alifatică se observă semnalul unui dublet la 5,37 ppm (1H), a trei multiplete la 4,63

ppm (1H), 2,33 ppm (4H) respectiv 1,41 ppm (53÷61H), doi tripleți la 4,05 ppm (2H) și 2,60 ppm (2H) și un semnal al unui singlet la 0,68 ppm (3H).

Spectrul ^{13}C -RMN în zona aromatică este caracterizat de semnalul celor două grupări esterice, de cele 10 semnale ale atomilor de carbon sp^2 aromatici naftalenici și de cele două semnale ale carbonilor olefinici (din colesterol) cuprinse între valorile $172,99 \div 106,39$ ppm (14 C); zona alifatică este caracterizată de prezența semnalului unui carbon eteric și a semnalelor carbonilor colesterici și alifatici cuprinse în intervalul $73,82 \div 11,83$ ppm (34÷38C).

4.2.4.2.3. Proprietăți mezomorfe

Proprietățile mezomorfe ale derivaților colesterici **NCA1÷5** au fost puse în evidență prin calorimetria diferențială și microscopia optică în lumină polarizată. Compușii **NCA 3÷5** prezintă un comportament monotrop, cu ordonarea în mezofază pe răcire iar compușii **NCA1 și 2** nu prezintă proprietăți lichid cristaline. Domeniul de stabilitate al mezofazelor este mic fiind cuprins între 18-24⁰ C . Pentru compușii **NCA 3÷5** se observă o scădere a domeniului de stabilitate odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțul alchil (**Figura 4.31.a.**) cât și a punctelor de izotropizare (**Figura 4.31.b.**) [103].

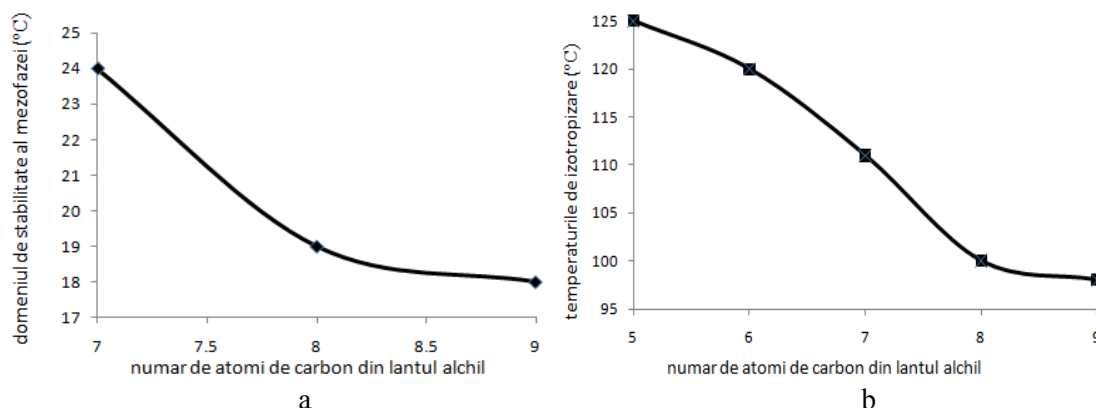


Fig.4.31. a) Variația intervalelor de stabilitate ale mezofazelor pe ciclul de răcire funcție de numărul atomilor de carbon din lanțul alchiloxi pentru compușii **NCA3÷5**; **b)** Variația punctelor de izotropizare funcție de numărul de atomi de carbon pentru compușii **NCA1÷5**.

În **Tabelul 4.14.** sunt prezentate temperaturile și entalpiile de tranziție pentru compușii asimetrici **NCA1÷5**, temperaturi determinate prin calorimetrie diferențială. De asemenea mai sunt prezentate temperaturile la care încep procesele de descompunere termică, determinate în urma studiilor de stabilitate termică, date care vor fi prezentate mai detaliat în capitolul următor.

Tabel 4.14. Temperaturile de tranziție ($^{\circ}\text{C}$) și entalpiile de tranziție (J/g) ale compuşilor **NCA1÷4**.

Compus	n	I	I/CL	CL/K	T _{onset} ($^{\circ}\text{C}$)
NCA1	5	125 [-48,51]	-	53 [0,43]	323
NCA2	6	120 [-40,85]	-	62 [1,33]	311
NCA3	7	111 [-45,50]	69 [1,68]	45 [1,75]	316
NCA4	8	100 [-31,91]	69 [1,67]	50 [0,73]	327
NCA5	9	98 [-34,97]	64 [1,66]	46 [0,63]	321

Abrevieri : K – cristalin, I – izotrop; CL-cristal lichid; T_{onset} –temperatura la care începe procesul de degradare termică

În **Figura 4.32.** este prezentată termograma DSC a compusului **NCA3** în care se observă în procesul de încălzire punctul de izotropizare la 111°C (curba 1). La răcire (curba 2) se evidențiază domeniul de stabilitate al mezofazei colesterice, cuprins între $69-45^{\circ}\text{C}$.

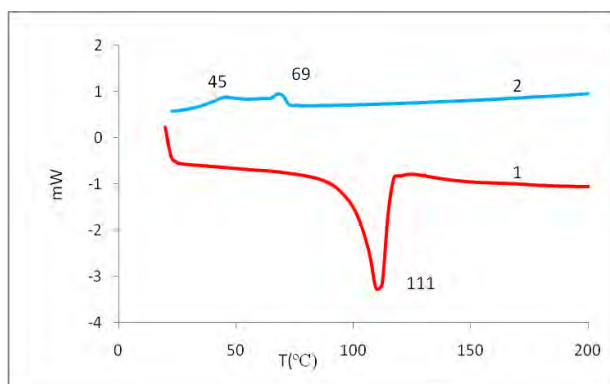


Fig . 4.32. Curbele DSC ale compusului **NCA3**: 1-prima încălzire, 2- prima răcire.

Compușii **NCA 3÷5** , conform investigațiilor prin microscopia optică în lumină polarizată, prezintă texturi colesterice, la răcire, mezofazele începând de la 69°C pentru **NCA3**, **4** respectiv 64°C până la punctul de cristalizare (**Figura 4.33.**).

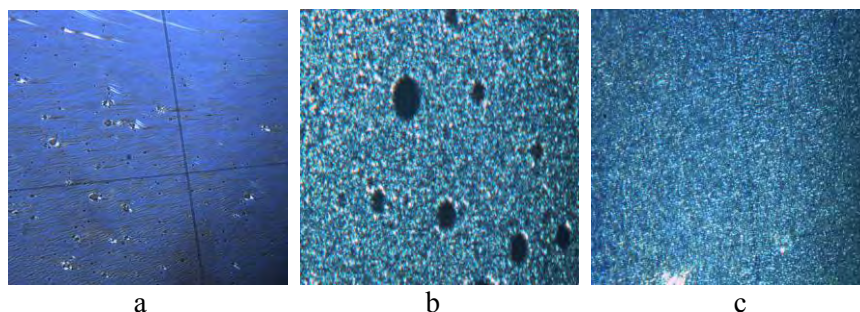


Fig. 4.33. Texturi optice colesterice prima răcire: a) **NCA3**, 58°C , b) **NCA4**, 63°C , c) **NCA5**. 55°C

Capitolul 5. Studii de termostabilitate

Proprietățile fizico-chimice ale materialelor sunt determinate de combinațiile de unități funcționale din structura lor. Pentru evidențierea noilor proprietăți, stabilitatea termică a materialelor sintetizate reprezintă un factor decisiv în caracterizarea acestora. Ordonarea compușilor cu proprietăți lichid cristaline în mezofaze, pe diferite intervale de temperatură necesită cunoașterea stabilității termice pe acel interval.

În cadrul tezei de doctorat au fost obținuți compuși ce conțin în structura lor 2,7-dihidroxinaftalina ca unitate centrală, de care sunt atașate diverse unități cu caracter mezogenic. Majoritatea compușilor sintetizați în cadrul cercetărilor efectuate prezintă proprietăți lichid cristaline, cu domenii diferite de temperatură în care mezofaza este stabilă. Punctele de izotropizare, relativ ridicate, au impus necesitatea realizării de studii termogravimetrice, care să confirme stabilitatea termică pe domeniile de manifestare ale proprietăților lichid cristaline. Studiile efectuate au avut în vedere atât grupările mezogene utilizate (subcapitolul 2.6.) cât și compușii finali (capitolele 3 și 4).

Obiectivele studiilor de stabilitate termică au fost:

1. Studiul degradării termice a blocurilor mezogene utilizate la sinteza cristalelor lichide de tip *bent core*;
2. studiul degradării termice a cristalelor lichide sintetizate;
3. comparații între stabilitatea termică a intermediarilor și a produșilor finali;
4. stabilirea de serii de stabilitate termică în cadrul aceluiași clase de compuși.

Studiul stabilității termice s-a realizat cu un derivatograf de tip Mettler Toledo TGA-SDTA 851°.

Curbele termogravimetrice au fost înregistrate în atmosferă inertă (azot) cu un debit de 20mL/min, o viteză de încălzire de 10°C/min în intervalul de temperatură 25-900°C, și greutatea probei 3÷5 mg. În vederea obținerii unor date comparabile, parametrii operaționali au fost menținuți constanți pentru toate probele.

Capitolul 6. Concluzii generale

Cercetările efectuate în cadrul tezei de doctorat au avut în vedere sinteza și studiul proprietăților lichid cristaline ale unor compuși *bent-core*, simetrici și asimetrici, din clasa cristalelor lichide biaxiale, având ca unitate centrală 2,7-dihidroxinaftalina.

6.1. concluzii privind sinteza și caracterizarea miezurilor naftalenice

- Au fost sintetizate 3 miezuri intermediare (NA, NB, NC), care au fost caracterizate structural prin ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, FT-IR, SM.
- Nucleele NA și NB au fost obținute prin reacția de monoesterificare dintre 2,7-dihidroxi-naftalină și clorurile 4-metoxibenzoil, respectiv 3-bromo-4-metoxibenzoil, în prezența piridinei ca acceptor de acid clorhidric.
- Nucleul NC a fost obținut prin mono-eterificarea 2,7-dihidroxi-naftalinei cu ω -bromohexanoatul de colesterol în DMF.
- Nucleele sintetizate au fost utilizate la obținerea compușilor *bent-core* de tip asimetric.

6.2. Concluzii privind sinteza și caracterizarea grupărilor mezogene

- Au fost sintetizate 5 cloruri de 4-(4-alciloxifenilazo)-benzoil care au fost utilizate ca grupe mezogene în modificarea unității naftalenice de miez.
- Compușii au fost caracterizați structural prin FT-IR.
- Proprietățile lichid cristaline au fost evidențiate prin DSC și POM, compușii prezentând un comportament lichid cristalin de tip enantiotrop.

6.3. Concluzii privind sinteza și caracterizarea compușilor *bent-core* simetrici

- Au fost izolați 5 compuși simetrici de tip *bent-core*, clasa **NS1÷5**, din reacția 2,7-dihidroxi-naftalinei cu clorurile 4-(4-alciloxifenilazo)-benzoil.
- Compușii sintetizați au fost complet caracterizați structural prin ^1H -RMN, ^{13}C -RMN și prin spectrometria de masă.
- În urma analizelor DSC și POM a rezultat că această clasă nu prezintă proprietăți lichid cristaline.

6.4. Concluzii privind sinteza și caracterizarea compușilor *bent-core* asimetrici

- Au fost obținuți 25 compuși asimetrici de tip *bent-core* care au fost complet caracterizați structural prin tehnici spectrale.
- Sinteza a implicat esterificarea nucleelor (NA, NB și NC) cu clorură de 4-(4-alciloxifenilazo)-benzoil (**GM1÷5**) în mediu eterogen CH_2Cl_2 / H_2O , în prezența K_2CO_3 și a catalizatorului de transfer de fază TBAHS, obținându-se clasele **NA1÷5**, **NB1÷5** și **NC1÷5**.

- În cazul compușilor din clasa **NCA1÷5** sinteza a constat în esterificarea nucleului **NC** cu o serie de acizi carboxilici alifatici saturați, ce conțin 6÷10 atomi de carbon, esterificare realizată în prezența N,N-diciclohexilcarbodiimidei și 4-N,N-dimetilaminopiridinei.
- Proprietățile lichid cristaline au fost puse în evidență prin DSC și POM; doar compușii **NCA1÷2** nu au prezentat proprietăți lichid cristaline.
- Derivații asimetrici de tip *bent-core* prezintă un comportament lichid cristalin de tip monotrop (**NA1÷5**, **NB1÷4**, **NA3÷5**) sau enantiotrop (**NA-OH1÷5**, **NB5**, **NC1÷5**).
- Au fost observate texturi de tip nematic, smectic și colesteric.
- Studiile termogravimetrice au pus în evidență stabilitatea termică deosebită a tuturor compușilor, aceștia având temperaturile de începere a degradării termice net superioare temperaturilor de izotropizare.

Capitolul 7. Partea experimentală

Materiale

Reactivii și solvenții disponibili comercial au fost utilizați ca atare. Anhidrizarea solvenților a fost realizată prin tehnici convenționale și distilați înainte de utilizare. Acizii 4-(4-alcoxifenilazo)-benzoici au fost obținuți prin adaptarea datelor din literatura de specialitate [99]. Purificarea compușilor a fost efectuată prin cromatografie pe coloană utilizând silicagel 60 (Merck). Cromatografia pe strat subțire s-a realizat pe plăci de silicagel F₂₅₄ Merck.

Aparatură

Structura compușilor sintetizați a fost confirmată prin rezonanță magnetică nucleară (RMN), spectrometrie în infraroșu (IR) și spectrometrie de masă (SM). Spectrele RMN au fost înregistrate pe un Spectrometru Bruker Avance DRX de 400 MHz, utilizând tetrametilsilanul (TMS) ca standard intern. Spectrele IR au fost înregistrate cu ajutorul unui Spectrometru Nicolet Magna 550 FT-IR (NaCl fereastră de cristal). Spectrele de masă au fost înregistrate pe un spectrometru de masă Agilent 6520 Series Accurate-Mass Quadrupole Time-of-Flight (Q-TOF) LC/MS echipat cu o sursă de ioni electrospray (ESI), datele obținute au fost prelucrate cu un software MassHunter Workstation.

Comportamentul lichid cristalin a fost investigat utilizând un microscop în lumină polarizată 40 Axioscop Zeiss, echipat cu unitate de încălzire Linkam și un procesor central Linksys 32. Texturile mezofazelor au fost fotografiate folosind camera video digitală Qimaging /Retiga - 4000R JVC conectată la un computer. Pentru prelucrarea imaginilor s-a utilizat software-ul *Studio Capture* (Studio86Designs). 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 ca onset al maximumului. Ciclurile de încălzire și răcire s-au realizat cu o viteză de 10⁰C/min în atmosferă de azot, cu proba măsurată în creuzete de aluminiu. Tipul de

mezofază (observată la microscopul optic în lumină polarizată) a fost atribuit prin comparație vizuală cu standardele de fază cunoscute.

Studiile termogravimetrice au fost efectuate cu ajutorul unui derivatograf de tip Mettler Toledo TGA-SDTA 851^o, în atmosferă de N₂ cu un debit de 20ml/min, cu o viteză de încălzire de 10 K/min și greutatea probei 4÷5 mg. În vederea obținerii unor date comparabile, parametrii operaționali au fost păstrați constanți pentru toate probele.

Diseminare rezultate

Lucrări în reviste cotate ISI

Asymmetric cholesteric bent-core liquid crystals based on a 2.7-dihydroxynaphthalene core - Gheorghe Simion, Gabriela Lisa, Georg Mehl and Dan Scutaru (trimis spre publicare la Molecular crystals & Liquid crystals)

Thermal degradation studies on some bent-core liquid crystals based on a 2.7-dihydroxynaphthalene core - Gheorghe Simion, Gabriela Lisa and Dan Scutaru (în curs de redactare pentru Thermochimica Acta)

Asymmetric bent-core liquid crystals based on a 2.7-dihydroxynaphthalene core with azo and esteric connecting groups-Gheorghe Simion, Irina Cârlescu, Gabriela Lisa and Dan Scutaru (trimis spre publicare Central European Journal of Chemistry)

Syntesis and characterization of some asymmetric liquid crystals based on a 2.7-dihydroxynaphthalene core - Gheorghe Simion, Irina Cârlescu, Gabriela Lisa and Dan Scutaru (trimis spre publicare la Revista de chimie)

Synthesis and characterization of some azo aromatic acid chlorides with liquid crystalline properties -Gheorghe Simion, Dragos Florin Iuganu, Irina Cârlescu and Dan Scutaru (acceptat pentru publicare la buletinul Institutului Politehnic Iași – secțiune Chimie și Inginerie Chimică)

Synthesis and characterization of a new class of bent-core type compounds, Dragos Florin Iuganu, Gheorghe Simion and Dan Scutaru (acceptat pentru publicare la buletinul Institutului Politehnic Iași – secțiune Chimie și Inginerie Chimică)

Comunicări orale

Sinteza și caracterizarea unor cristale lichide asimetrice cu miez de 2,7-dihidroxi-naftalină - Gheorghe Simion, Dragos Florin Iuganu și Dan Scutaru, prezentată în cadrul simpozionului Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului –Ediția a-VII-a

Sinteza și caracterizarea unor cristale lichide de tip bent-core pe bază de 1,3-bis(4'-hidroxibenzenazo)benzene - Dragos Florin Iuganu, Gheorghe Simion și Dan Scutaru, prezentată în cadrul conferinței/simpozionului Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului – Ediția a-VII-a

Postere

The Synthesis and characterization of acid chlorides with liquid crystalline properties - Gheorghe Simion, Dragos Florin Iuganu , Irina Carlescu, Dan Scutaru prezentată în cadrul simpozionului ''International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering Fifth Edition, April 28th-30th 2011, Bacau, Romania.

Synthesis and characterization of a new symmetric class of bent-core liquid crystals - Dragos Florin 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.

Abrevieri

CC – cromatografie pe coloană
Col - colesteric
CL – cristal lichid
DCCI - 1,3-diciclohexilcarbodiimida
DMAP – 4-N,N'-dimetilaminopiridina
DSC –calorimetrie diferențială
I – izotrop
IR - infraroșu
K – cristalin
LCD - display-uri cu cristale lichide
N – nematic
ppm – părți per milion
POM – microscopie optică în lumină polarizată
Sm – smectic

SM – spectrometrie de masă

RMN –rezonanță magnetică nucleară

T_{onset} – temperatura la care începe degradarea termică în fiecare etapă

T_{endset} – temperatura la care se termină degradarea termică în fiecare etapă

T_{peak} – temperatura la care viteza de degradare din fiecare etapă este maxim

Bibliografie selectivă

- [1] R. Virchow, *Virchow's archives*, 6, 571, **1854**.
- [2] C.F. Mettenheimer, *Corr.-Blatt d. Verein. F. gem Arbeit zur Furderung d. wiss. Heilkunde*, 24, 331, **1857**.
- [3] G. Valentin, *Die Untersuchung der Pflanzengewinde und der Tiergewebe im polarisierten Lichte*, Leipzig, 1861; H. Kelker, *History of liquid crystals*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21, 1-48, **1973**
- [4]. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 9, 412–441, **1888**.
- [5] O. Lehmann, *Physikal. Chem.*, 4, 462–471, **1889**.
- [6] J. Hoogboom, J. Elemans, A. Rowan, T. Rasing, R. Nolte, *The development of self-assembled liquid crystal display alignment layers*, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 365, 1553–1576, **2007**.
- [7] I. Dierking, *Texture of Liquid Crystals*, Editura Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germania, **2003**.
- [20] H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jpn. J. App. Phzs.*, vol. 45, 2A, 597-625, **2006**.
- [24] H. Chan and I. Dierking, *Phys. Rev. E.*, 70, 021703, **2004**.
- [30] D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser and N. A. Clark, *Science*, 288, 2181, **2000**.
- [33] W. Weissflog, H. Nadasi, U. Duneman, G. Pelzl, S. Diele, A. Eremin and H. Kresse, *J. Mater. Chem.*, 11, 2748, **2001**.
- [75] R. E. Cioancă, D. Scutaru- “Derivați de oxadiazol cu proprietăți de cristal lichid”-teză doctorat, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași, **2010**.
- [76] R. Amaranatha Reddy, B. K. Sadashiva, V.A. Raghunathan, *Chem. Mater.*, 16, 4050-4062, **2004**.
- [78] R. Amaranatha Reddy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 30, 1031, **2003**.
- [79] H. N. Shreenivasa Murthy, B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 29, 1223, **2002**.
- [91] J. Svoboda, V. Novotna, V. Kozmik, M. Glogarova, W. Weissflog, S. Diele, G. Pelzl, *J. Mater. Chem.*, 13, 2104-2110, **2003**.
- [92] N. S. Novikova, E. Goreckab, R. V. Kondratyeva, E. D. Kilimenchuka, *Liq. Cryst.*, vol. 35, 6, 743–750, **2008**.
- [93] R. Amaranatha Reddy and B. K. Sadashiva, *J. Mater. Chem*, 14, 1936 – 1947, **2004**.
- [94] R. Amaranatha Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 16, 907–961, **2006**.

- [95] Gh. Simion, I. Cârlescu, G. Lisa and D. Scutaru, *Asymmetric bent-core liquid crystals based on a 2,7-dihydroxynaphthalene core with azo and ester connecting groups*, (trimis spre publicare la Central European Journal of Chemistry).
- [96] V. Kozmik, A. Kovarova, M. Kuchar, J. Svoboda, V. Novotna, M. Glogarova, J. Kroupa, *Liq. Cryst*, 33, 1, 41–56, **2006**.
- [97] Gh. Simion, G. Lisa, G. Mehl and D. Scutaru, *Asymmetric cholesteric bent-core liquid crystals based on a 2,7-dihydroxynaphthalene core* (trimis spre publicare la Molecular crystals & Liquid crystals)
- [98] C. V. Yelamagad, A. S. Achalkumar, D. S. Shankar Rao, S. Krishna Prasad, *Organic Letters*, 9, 14, 2641-2644, **2007**
- [99] E.-R. Cioancă, G. Lisa, D. Scutaru, *Analele Universității din București – Chimie (serie nouă)*, vol. 19, no. 2, pag. 39 – 46, **2010**.
- [100] Gh. Simion, D.- F. Iuganu, I. Cârlescu and 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)
- [101] Gh. Simion, D.- F. Iuganu, I. Cârlescu and D. Scutaru, *The Synthesis and characterization of acid chlorides with liquid crystalline properties*, International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering Fifth Edition, April 28th-30th 2011, Bacau, Romania.
- [102] Gh. Simion, I. Cârlescu, G. Lisa and D. Scutaru, *Syntesis and characterization of some asymmetric liquid crystals based on a 2,7-dihydroxynaphthalene core*, (trimis spre publicare la Revista de chimie)
- [103] J. Svoboda, V. Novotna, V. Kozmik, M. Glogarova, W. Weissflog, S. Diele, G. Pelzl, *J. Mater. Chem.*, 13, 2104–2110, **2003**.
- [104] Gh. Simion, D.- F. Iuganu și D. Scutaru, *Sinteza și caracterizarea unor cristale lichide asimetrice cu miez de 2,7-dihidroxi-naftalină*, prezentată în cadrul simpozionului -Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului – Iași, Ediția a-VII-a
- [105] D.- F. Iuganu, Gh. Simion și Dan Scutaru, *Sinteza și caracterizarea unor cristale lichide de tip bent-core pe bază de 1,3-bis(4'-hidroxibenzenazo)benzene*, prezentată în cadrul conferinței/simpozionului Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului – Iași, Ediția a-VII-a
- [106] D.- F. Iuganu, Gh. Simion and D. Scutaru, *Synthesis and characterization of a new class of bent-core type compounds*, (acceptat pentru publicare la buletinul Institutului Politehnic Iași – secțiune Chimie și Inginerie Chimică).
- [107] D.- F. Iuganu, Gh. Simion, Dan Scutaru, *Synthesis and characterization of a new symmetric class of bent-core liquid crystals*, International Conference of Applied Sciences, Chemistry and Chemical Engineering Fifth Edition, April 28th-30th 2011, Bacau, Romania.

- [108] Gh. Simion, G. Lisa and D. Scutaru, *Thermal degradation studies on some bent-core liquid crystals based on a 2.7-dihydroxynaphtalene*, (în curs de redactare pentru *Thermochimica Acta*).
- [109] G. Lisa, E.-R. Cioancă, N. Tudorachi, I. Carlescu, D. Scutaru, *Thermochimica Acta*, 524, 179– 185, **2011**.
- [110] G. Lisa, D. Apreutesei Wilson, D. Scutaru, N. Tudorachic, N. Hurduc, *Thermochimica Acta*, 507–508, 49–59, **2010**.