



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de Inginerie Chimică și

Protecția Mediului



Cristale lichide colestेरice

- TEZĂ DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. ing. Dan Scutaru

Doctorand:

Chim. Cosmin Constantin Huzum

IAȘI – 2012

UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” IAȘI

R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de **29 Octombrie 2012** la ora **9⁰⁰**, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul Mangeron nr. 71A – Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

Cristale lichide colesterice

elaborată de domnul doctorand chim. **Cosmin Constantin Huzum** în vederea conferirii titlului științific de doctor în chimie

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|---|--------------------------|
| - Prof. univ. dr. ing. Teodor MĂLUȚAN
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași | - președinte |
| - Prof.univ.dr.ing. Dan SCUTARU
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași | - conducător de doctorat |
| - Prof.univ.dr. Ionel MANGALAGIU
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza"din Iași | - membru |
| - Dr.ing. Emil BURUIANĂ C.P. I
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași | - membru |
| - Prof.univ.dr. ing. Nicolae HURDUC
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași | - membru |

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.



Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IASI

Mulțumiri

Domnului Profesor Dan Scutaru, coordonatorul științific al acestei teze de doctorat, pentru răbdarea, încrederea și sprijinul acordat pe parcursul celor trei ani de doctorat.

Domnului Profesor Jose Luis Serrano și colectivului de cristale lichide de la Universitatea din Zaragoza, Spania, pentru sprijinul material și moral acordat în timpul celor șase luni de stagiu.

Doamnei Conferențiar Gabriela Lisa și doamnei Șef Lucrări Irina Cârlescu care au contribuit la finalizarea acestor studii doctorale prin sfaturile oferite și prin sprijinul oferit la pregătirea, analizarea și interpretarea rezultatelor.

Colegilor de birou Roxana, Cătălina, Raluca, Simi și Dragoș pentru încurajări, răbdare și înțelegere.

Colegilor de la doctorat, din programele Brain, Eurodoc sau Quantumdoc pentru clipele petrecute împreună în laborator și în afara acestuia.

Părinților mei iubiți, care m-au îndrumat și mi-au insuflat dorința de a ajunge printre cei mai buni, susținându-mă necondiționat în toate demersurile profesionale, și pentru încrederea acordată.

Nu în ultimul rând aș dori să mulțumesc soției mele, pentru afecțiunea, încurajările numeroase și sprijinul acordat.

Huzum Constantin Cosmin

Cuprins

Capitolul I. Studiu de literatura asupra cristalelor lichide colesterice	4
I.1. Introducere	4
I.2. Structura chimică a cristalelor lichide	5
I.3. Clasificarea cristalelor lichide	6
I.4. Cristale lichide chirale	16
I.5. Cristale lichide ce conțin colesterol- studiu de literatură	20
Cercetări originale.....	37
Capitolul II. Sinteza unităților centrale.....	38
II.1. Introducere.....	38
II.2. Sinteza 6-(3-hidroxifenoxi) hexanoatului de colesteril (RHCh).....	39
II.3. Sinteza succinatului de 3-hidroxifenil colesteril (RSCh).....	41
II.4. Sinteza 3-(4-alchiloxibenzoiloxi)benzoatului de 4'-hidroxibifenil (BF).....	43
II.4.1. Sinteza 3-hidroxi-4'-benziloxibifenilului (BF Bn)	43
II.4.2. Sinteza 4-(4-alchiloxibenzoiloxi)benzoatilor de 4'-hidroxibifenil-3-il (BF).....	46
II.5. Concluzii.....	49
Capitolul III. Cristale lichide colesterice de tip bent-core pe bază de 6-(3-hidroxifenoxi) hexanoat de colesteril	50
III.1. Introducere	50
III.2. Clasa RHChN.....	50
III.2.1. Sinteza.....	50
III.2.2. Caracterizare structurală.....	51
III.2.3. Caracterizare termogravimetrică.....	56
III.2.4. Comportament lichid cristalin.....	58
III.3. Clasa RHChC	61
III.3.1. Sinteza.....	61
III.3.2. Caracterizare spectrală	63
III.3.3. Caracterizare termogravimetrică.....	68
III.3.4. Comportament lichid cristalin.....	69
III.4. Concluzii	72
Capitolul IV. Cristale lichide colesterice de tip bent-core pe bază de succinat de 3-hidroxifenil colesteril	74
IV.1. Introducere	74
IV.2. Clasa RSChN.....	74
IV.2.1. Sinteza	74
IV.2.2. Caracterizare structurală	75
IV.2.3. Caracterizare termogravimetrică.....	80
IV.2.4. Comportamentul lichid cristalin	82
IV.3. Clasa RSChC	85
IV.3.1. Sinteza	85
IV.3.2. Caracterizare spectrală	85

IV. 3.3. Caracterizare termogravimetrică.....	89
IV.3.4. Comportament lichid cristalin.....	91
IV.4. Modelare moleculară	93
IV.5. Concluzii	94
Capitolul V. Cristale lichide colesterice de tip bent-core pe baza de bifenil 3,4'-disubstituit.....	97
V.1. Introducere	97
V.2. Clasa BFSCH	97
V.2.1. Sinteză.....	97
V.2.2. Caracterizare spectrală.....	98
V.2.3. Caracterizare termogravimetrică.....	103
V.2.4. Comportament lichid cristalin	105
V.3. Clasa BFHCh	107
V.3.1. Sinteză.....	107
V.3.2. Caracterizare spectrală.....	107
V.3.3. Caracterizare termogravimetrică.....	112
V. 3.4. Comportament lichid cristalin.....	114
V.4. Concluzii	115
Capitolul VI. Partea experimentală	117
Materiale și reactivi.....	117
Aparatura	117
VI.1. Sinteza unităților centrale	118
VI.1.1. Metoda generală de sinteză a unităților centrale BF	119
VI.2. Metoda generală de sinteză a clasei RHChN.....	123
VI.3. Metoda generală de sinteză a clasei RHChC	128
VI.4. Metodă generală de sinteză a clasei RSChN.....	132
VI.5. Metodă generală de sinteză a clasei RSChC	137
VI.6. Metoda generală de sinteză a clasei BFSCh	142
VI.7. Metoda generală de sinteză a clasei BFHCh.....	146
Capitolul VII. Concluzii generale	151
VI.1. Concluzii privind sinteza și caracterizarea unităților centrale.....	151
VI.2. Concluzii privind sinteza și caracterizarea compușilor pe bază de 3- (hidroxifenoxi) hexanoat de colesteril	151
VI.3. Concluzii privind sinteza și caracterizarea compușilor pe bază de succinat de colesteril	152
VI.3. Concluzii privind sinteza și caracterizarea compușilor pe bază de bifenil 3,4' disubstituiți	152
ABREVIERI.....	153
Bibliografie	154

Partea I. Studiu de literatură

1. Introducere

Cristalele lichide reprezintă a patra stare a materiei cunoscută și sub numele de mezofază, intermediară stării lichide și celei cristaline, iar studierea proprietăților chimice și fizice ale acestora este destul de complexă implicând diferite tehnici și echipamente moderne [1]. Datorită caracterului lor dual, proprietăți fizice anizotrope ale solidelor și comportamentul reologic al lichidelor, și răspunsul rapid la aplicarea unui stimul extern de natură electrică, magnetică sau optică, conferă cristalelor lichide un mare potențial pentru aplicații științifice și tehnologice [5]. Principala aplicabilitate a compușilor cu proprietăți lichid cristaline fiind reprezentată de industria displayurilor.

2. Clasificarea cristalelor lichide

În anul 1993 cercetătorul Chadrsekhar împarte cristalele lichide în două grupe de compuși [8]: cristale lichide *termotrope* și cristale lichide *liotrope*. Cristalele lichide *termotrope* reprezintă compușii mezomorfi cei mai intens analizați și întâlniți în literatura de specialitate. În acest caz diferitele tipuri de mezofaze care apar sunt influențate de temperatură. Această categorie de compuși este formată din trei mari grupe de cristale lichide: nematice, smectice și colesterice. Mezofazele mai sus menționate sunt caracterizate de o serie de parametri: aranjarea moleculară pe distanțe lungi, medii sau scurte, distribuția funcțiilor orientazionale etc. [6]. Mezofazele termotropice pot fi generate de diferite formațiuni moleculare [10]: calamitice, discotice, sanidice.

Terminologia de cristale lichide nematice, smectice și colesterice este atribuită cercetătorului german Friedel. Pe lângă tipurile de mezofază mai sus menționate mai amintim și blue phase (BP) și twist grain boundary (TGB).

3. Cristale lichide chirale

Chiralitatea reprezintă un subiect deosebit de interesant în domeniul cristalelor lichide [25]. Au fost sintetizați foarte mulți compuși chirali care să prezinte proprietăți lichid cristaline. Pe lângă aplicațiile optice ale unor astfel de sisteme, acestea prezintă aplicabilitate și ca solvenți chirali pentru sintezele chimice, faze chirale staționare în cromatografie, senzori chimici etc. Cristalele lichide colesterice au atras atenția din ce în ce mai multor cercetători, nu doar datorită faptului că colesterolul este larg răspândit în natură și disponibil din punct de vedere comercial, dar și datorită structurii supramoleculare elicoidale a acestui tip de cristale lichide, structură care le conferă proprietăți optice speciale [4]. Cristalele lichide colesterice reprezintă veriga de legătura dintre cristalele lichide cu masă moleculară mică și cele polimerice. Din acest motiv ele sunt considerate ca făcând parte din categoria cristalelor lichide cu masă moleculară medie, materiale ideale pentru procesarea și expunerea informațiilor color deoarece au proprietăți optice atât dinamice cât și statice.

4. Cristale lichide ce conțin colesterol- studiu de literatură

În ultimele două decenii au fost sintetizați mii de compuși colesterici cu proprietăți lichid cristaline. Aceștia se pot grupa în: monomeri [43], oligomeri și polimeri [44-46]. Pentru

prezentul studiu prezintă relevanță compușii mic moleculari din categoria cristalelor lichide colesterice. Yelamagad și Prasad au propus o structură moleculară general valabilă (**figura I.16.**) pentru majoritatea dimerilor colesterici, alcătuiți din molecula colesterolului legată de o unitate mesogenă liniară sau de tip banană prin intermediul unui spațiator flexibil [47]. Unitatea mezogenă **M** poate fi reprezentată de: baze Schiff, difenilacetilene, azobenzeni, bifenili 1,3 difenil propenone, sisteme banană, ciclohexani, fenilbezoați, salicilaldimine, sisteme supramoleculare cu legături de H, etc.

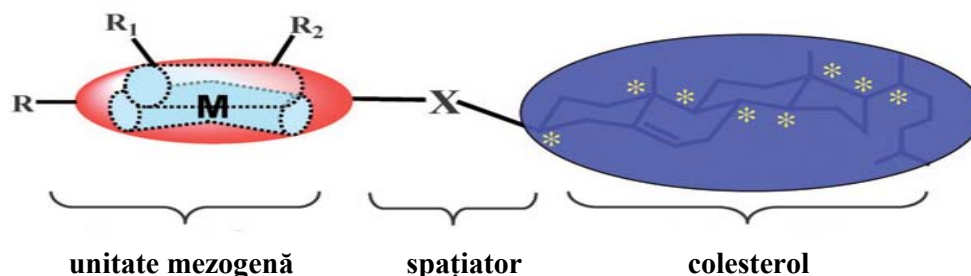


Figura I.16. Structura dimeri colesterici R lanț terminal: -H, -CN, -NO₂, alchil, alcoxi, ester alchilic, R₁ și R₂ substituenți laterali: -CN, -NO₂, -F sau -H

În categoria oligomerilor colesterici cu proprietăți lichid cristaline au fost sintetizați: trimeri mono și dicolesterici [96,97,99,100], tetrameri mono sau dicolesterici [101,102] și pentameri [103].

Obiectivele tezei de doctorat

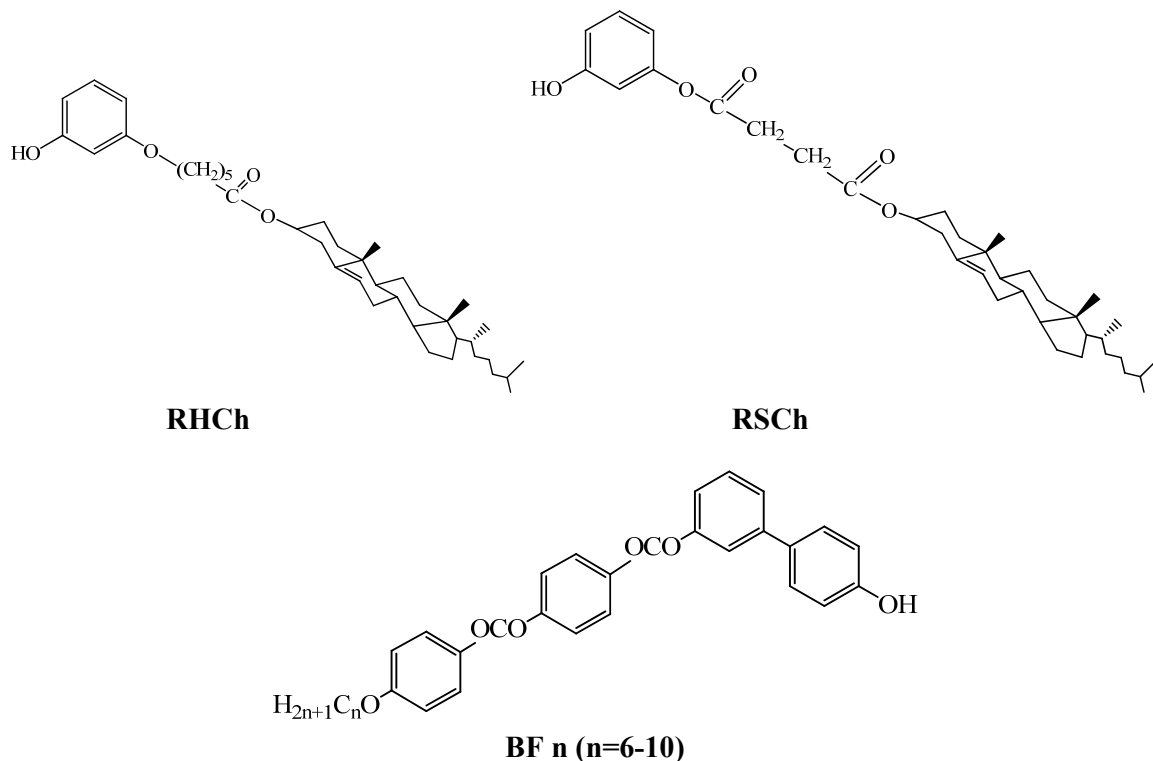
În cadrul cercetărilor efectuate pentru realizarea tezei de doctorat *Cristale lichide colesterice* s-au urmărit următoarele obiective:

- sinteza de noi compuși cu proprietăți lichid cristaline din clasa compușilor bent-core care să înglobeze în structura lor derivați de benzeni 1,3 disubstituiți:
 1. sinteza unor grupe cu potențial mezogenic
 2. sinteza unităților centrale pe bază de benzeni 1,3 disubstituiți
 3. sinteza structurilor de tip bent-core prin reacții de esterificare și eterificare dintre nucleeele centrale și grupele mezogene
- caracterizarea structurală a noilor compuși sintetizați folosind tehnicile uzuale de analiză: **¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, SM**
- determinarea prezenței mezofazelor prin calorimetrie diferențială (**DSC**)
- identificarea tipului de mezofază, unde este cazul, prin observarea probelor la microscopul optic în lumină polarizată (**POM**)
- studierea stabilității termice a tuturor compușilor finali prin înregistrarea curbelor **TG, DTG și DTA**

Partea a II-a. Cercetări originale

Capitolul II. Sinteza unităților centrale

Pentru sinteza compușilor de tip bent-core colesterici au fost sintetizate trei unități centrale: **RHCh**, **RSCh** și **BF n**. Structura compușilor a fost confirmată prin ^1H -RMN și ^{13}C -RMN.



Capitolul III. Cristale lichide colesterice cu arhitectură bent-core ce includ în structură hexanoat de colesteril

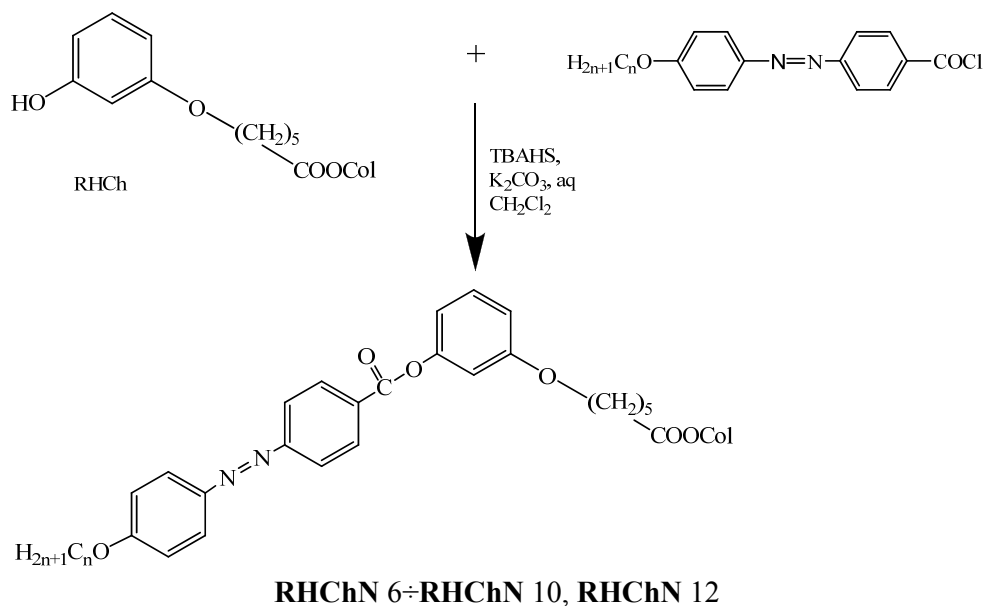
III.1. Introducere

Capitolul prezintă sinteza, caracterizarea structurală, proprietățile lichid cristaline și studii de termostabilitate a două noi clase de compuși nesimetriți colesterici ce conțin hexanoatul de colesteril.

III.2. Clasa RHChN

III.2.1. Sinteza

Gruparea fenolică liberă a nucleului RHCh a fost esterificată cu clorurile acizilor 4-(4'-alchiloxifenilazo)-benzoici [112] în mediu eterogen, în prezența unui catalizator cu transfer de fază (sulfat acid de tetrabutilamoniu) [113]. Purificarea compușilor s-a făcut prin cromatografie pe coloană de silicagel. Randamentele pentru etapa finală au avut valori asemănătoare pentru toți compușii din clasă fiind de aproximativ 50%. Reacția generală de obținere a compușilor din această clasă este regăsește în **schema III.1**. [111].



Schema III.1. Sinteza compușilor din clasa **RHChN**

III.2.2. Caracterizare structurală

Confirmarea structurilor celor șase compuși colesterici (**RHChN 6÷10, 12**) s-a realizat prin spectrometrie RMN, spectrometrie FT-IR (KBr) și spectrometrie de masă.

Spectrele 1H -RMN (**Figura III.1.**) și ^{13}C -RMN, înregistrate în cloroform deuterat, au confirmat structura chimică și puritatea compușilor aparținând clasei **RHChN**.

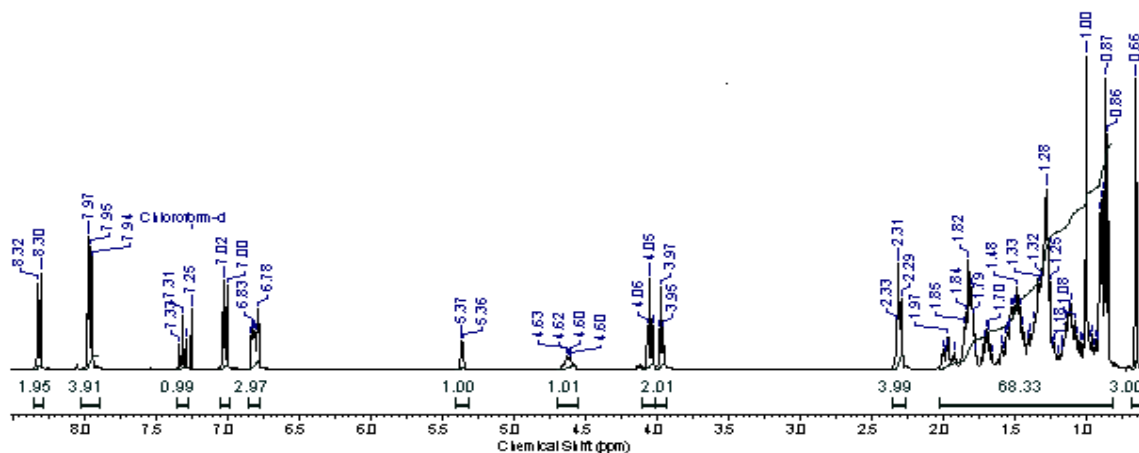


Figura III.1. Spectrul 1H -RMN **RHChN 10**

Spectrul 1H -RMN se caracterizează prin semnalele: - un dublet la 8,31 ppm (d, $J=8,6$ Hz, 2H, aromatic), un multiplet la 7,96 ppm (m, 4H, aromatic), un multiplet la 7,31 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet la 7,01 ppm (d, $J=9,0$ Hz, 2H, aromatic), un multiplet între 6,83-6,78 ppm (m, 3H, aromatic), un dublet la 5,37 ppm (d, $J=4,0$ Hz, 1 H, olefinic colesteric), un multiplet la 4,62 ppm (m, 1H, colesteric), doi tripleți la 4,05 (t, $J=6,6$ Hz, 2H, $-OCH_2-$) respectiv 3,97 ppm (t, $J=6,3$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), un multiplet complex între 2,32-0,66 (m, 68H, alifatic) care încorporează semnalele protonilor alifatici din lanțul alchil, din colesterol și din radicalul pentametenilic din acidul hexanoic. Spectrul ^{13}C -RMN al **RHChN 10** conține 57 semnale: 18 în zona aromatică și 39 în zona alifatică.

III.2.3. Caracterizare termogravimetrică

Studiile termogravimetrice au indicat o stabilitate bună a compușilor, degradarea decurgând în două etape cu temperatura de începere a degradării (T_{onset}) mai mare de 350°C .

III.2.4. Comportament lichid cristalin

Comportamentul lichid cristalin al compușilor bent-core colesterici **RHChN** a fost studiat prin calorimetrie diferențială (DSC) și microscopie optică în lumină polarizată (POM). În **tabelul III.1.** sunt prezentate temperaturile și entalpiile de tranziție pentru clasa **RHChN**. Toți compușii din clasă sunt enantiotropi.

Tabelul III.1. Temperaturile și entalpiile de tranziție pentru clasa **RHChN**

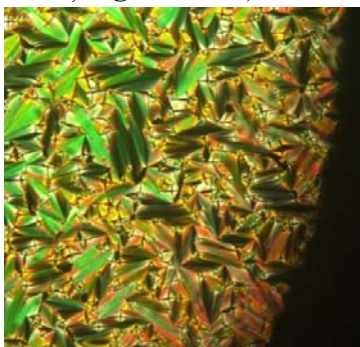
Compus	$T / ^{\circ}\text{C} , [\Delta H / \text{Jg}^{-1}]$						T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)
	Încălzire			Răcire			
	Cr/ CL	CL/ I	Interval mezofază	I/ CL	CL/ Cr	Interval mezofază	
RHChN 6	59 [-24,94]	146 [-2,45]	87	131 [1,57]	-	-	327
RHChN 7	83 [-25,66]	142 [-1,89]	59	118 [3,21]	-	-	326
RHChN 8	77 [-22,66]	133 [-6,28]	56	130 [5,28]	-	-	329
RHChN 9	78 [-35,58]	133 [-3,66]	55	125 [4,02]	8 [1,26]	117	318
RHChN 10	80 [-36,05]	122 [-2,55]	42	115 [2,37]	34 [19,38]	71	326
RHChN 12	82 [-39,45]	97 [-1,12]	15	89 [0,55]	43 [15,08]	46	329

Cr- cristalin, CL- cristal lichid, I- temperatura de izotropizare, T_{onset} –temperatura la care încep procesele de degradare termică

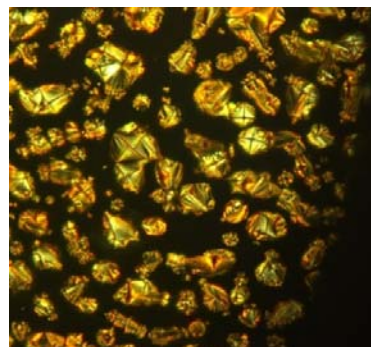
Toți compușii din clasă sunt enantiotropi, manifestând proprietăți lichid cristaline atât pe încălzire cât și pe răcire (**figura III.2.** și **figura III.3.**).



RHChN 10 – 114°C



RHChN 9 – 95°C

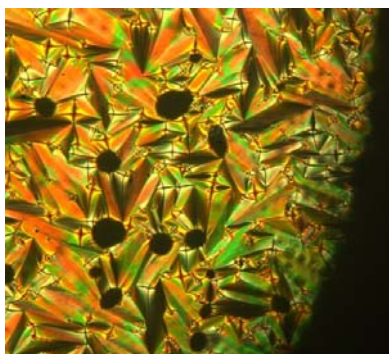


RHChN 6 – 127°C

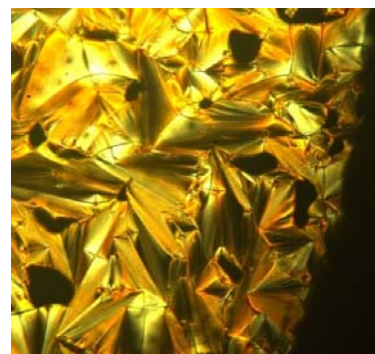
Figura III.2. Texturi smectice pentru compuși din clasa **RHChN** (prima răcire)



RHChN 12–93⁰C



RHChN 9–115⁰C



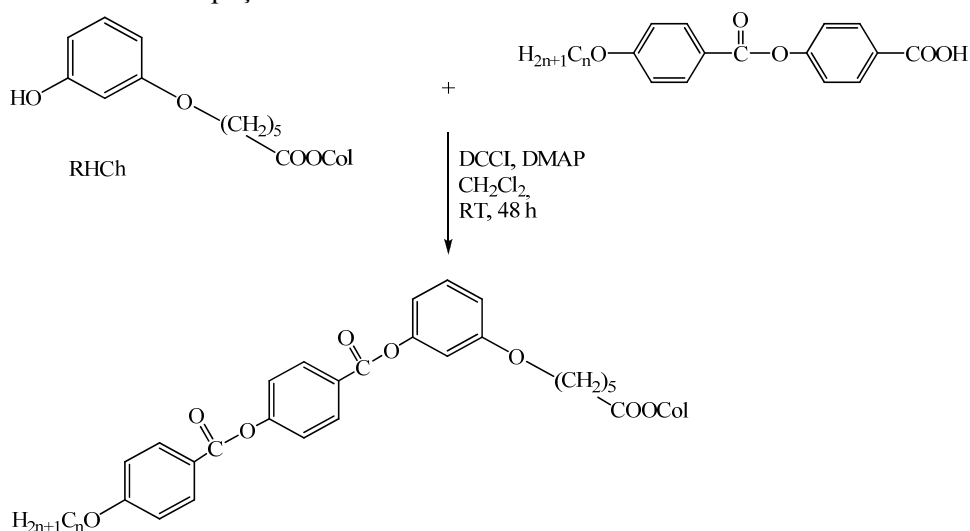
RHChN 6–123⁰C

Figura III.3. Texturi smectice ale clasei **RHChN** (a doua încălzire)

III.3. Clasa RHChC

III.3.1. Sinteză

În cadrul acestei clase au fost obținuți cinci noi compuși asimetrici colesterici de tip banană. Unitatea centrală **RHCh**, sintetizată anterior prin eterificarea unei grupe hidroxil din molecula rezorcinolului cu 6-bromo-hexanoatul de colesteril, ce prezintă o grupare fenolică liberă, a fost esterificată cu o serie de acizi 4-(4-alkiloxibenzoiloxi)benzoici în mediu de diclorometan anhidru, în prezența dicitlohexilcarbodiimidei și N,N-dimetilaminopiridinei. După 48 ore de agitare la temperatura camerei reacția s-a considerat finalizată. Produsii de reacție au fost izolați și purificați prin cromatografie pe coloană. În **schema III.2.** este prezentată metoda generală de sinteză a compușilor din clasa **RHChC**.



Schema III.2. Sinteza compușilor din clasa **RHChC**

După purificarea prin cromatografie pe substrat de silicagel și recristalizare din acetat de etil, compușii finali au fost caracterizați spectral: ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, SM. Spectrele ¹H-RMN și ¹³C-RMN au fost înregistrate în cloroform deuterat la temperatura ambiantă. Spectrul ¹H-RMN (**figura III.4.**) al compusului **RHChC 10** prezintă următoarele semnale: un dublet la 8,27 ppm (d, J= 8,6 Hz, 2H, aromatic), un dublet la 8,15 ppm (d, J= 8,8 Hz, 2H, aromatic), un dublet la 7,37 ppm (d, J= 8,6 Hz, 2H aromatic), un multiplet la 7,31 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet la

6,99 ppm (d, $J = 8,8$ Hz, 2H, aromatic), un dublet la 6,81 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, aromatic), un multiplet la 6,77 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet la 5,37 ppm (d, $J = 4,3$ Hz, 1H, colesteric), un multiplet la 4,62 ppm (m, 1H, colesteric), doi tripleți la 4,05 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$) la 3,97 ppm (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$) și un multiplet complex între 2,32-0,68 (m, 70H, alifatic) care încorporează semnalele protonilor alifatici din colesterol și din restul alifatic al acidului hexanoic.

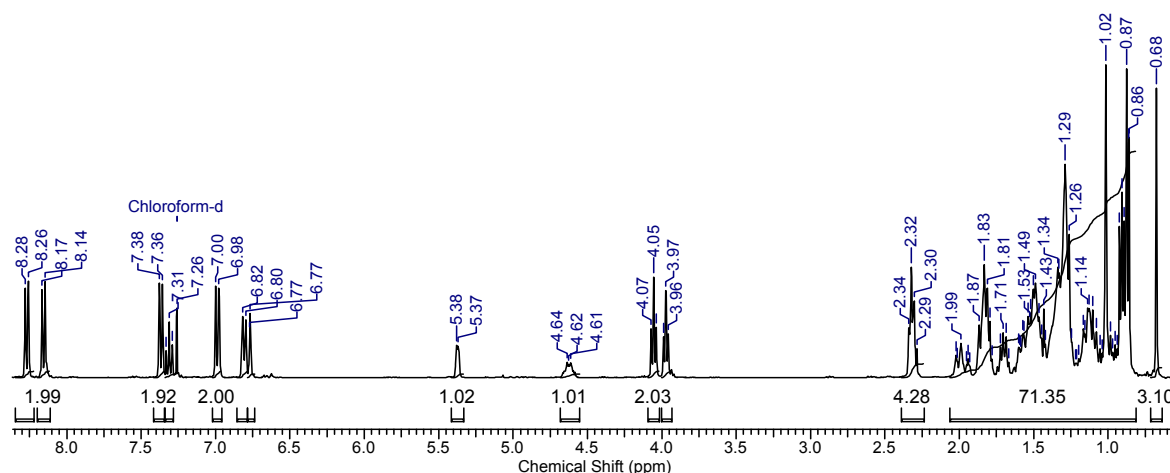


Figura III.4. Spectrul ^1H -RMN al compusului RHChC 10

Spectrul ^{13}C -RMN conține în zona alifatică 19 semnale iar în cea alifatică 40.

III.3.3. Caracterizare termogravimetrică

Pentru determinarea stabilității termice a noilor derivați de colesterol au fost înregistrate curbele TG, DTG și DTA începând de la 25°C și până la 900°C . Degradarea începe la temperaturi mai mari de 320°C și se desfășoară în una sau două etape.

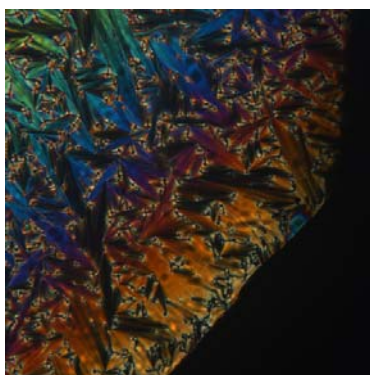
III.3.4. Comportament lichid cristalin

Pentru evidențierea și identificarea tipului de mezofază, compușii finali au fost investigați prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată. Informațiile obținute după înregistrarea curbelor DSC se regăsesc în **tabelul III.2**. Toți produșii de reacție prezintă pe încălzire tranziții cristal-cristal datorate polimorfismului. Pentru primii trei reprezentanți ai seriei, temperaturile de tranziție din faza de cristal lichid în cea cristalină nu au putut fi identificate nici pe curbele DSC, nici prin microscopie optică deoarece aceste substanțe cristalizează foarte lent și prezintă tranziții vitroase, fenomen des întâlnit la derivații de colesterol. Compușii obținuți prezintă proprietăți lichid cristaline de tip enantiotrop, intervalul aparent de stabilitate a mezofazei fiind de aproape de 4 ori mai mare pe ciclul de răcire. Mezofazele observate pe răcire (**Figura III.5.**) și pe încălzire (**Figura III.6.**) au fost identificate prin compararea cu datele din literatura de specialitate [24]. Texturile fotografiate la microscopul optic au fost de tip smectic.

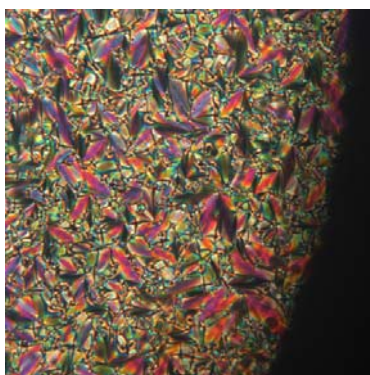
Tabelul III.2. Temperaturile și entalpiile de tranziție ale clasei RHChC

Compus	$T / ^\circ\text{C} [\Delta H / \text{Jg}^{-1}]$											T_{onset} ($^\circ\text{C}$)
	Încălzire						Răcire					
	$\text{Cr}_1/$ Cr_2	$\text{Cr}_2/$ Cr_3	$\text{Cr}_3/$ LC_1	$\text{CL}_1/$ CL_2	$\text{CL}_2/$ I	Interval mezofază	I/ CL_1	$\text{CL}_1/$ CL_2	$\text{CL}_2/$ CL_3	$\text{CL}_3/$ Cr	Interval mezofază	
RHChC 6	33 [-21,50]	52 [-8,11]	91 [-37,24]	109 [-1,08]	115 [-0,27]	24	114 [0,49]	107 [1,75]	91 [0,19]	-	-	328
RHChC 7	50 [-24,00]	70 [-18,97]	87 [-0,11]	102 [-1,19]	109 [-0,41]	22	108 [0,74]	100 [1,15]	86 [0,18]	-	-	338
RHChC 8	-	78 [-27,56]	91 [-0,13]	102 [-1,38]	110 [-0,55]	19	109 [0,75]	100 [1,23]	90 [0,16]	-	-	342
RHChC 9	20 [-0,08]	41 [-0,12]	90 [-0,17]	99 [-1,17]	107 [-0,72]	17	106 [0,86]	97 [1,08]	90 [0,11]	18 [0,10]	88	330
RHChC 10	24 [-0,10]	45 [-0,24]	80 [-1,28]	85 [-0,97]	100 [-0,54]	20	99 [0,85]	78 [0,92]	41 [0,32]	22 [0,15]	77	328

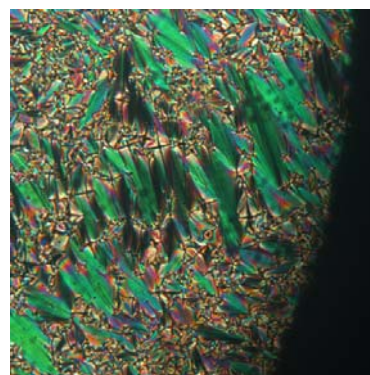
Cr- cristalin, CL- cristal lichid, I- temperatura de izotropizare, T_{onset} —temperatura la care încep procesele de degradare termică



RHChC 6 – 92 $^\circ\text{C}$

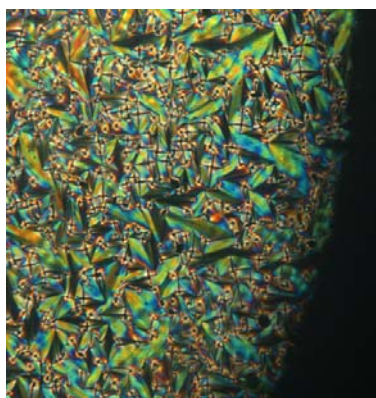


RHChC 9 – 77 $^\circ\text{C}$

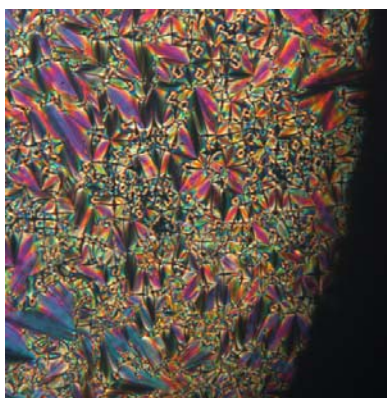


RHChC 8 – 71 $^\circ\text{C}$

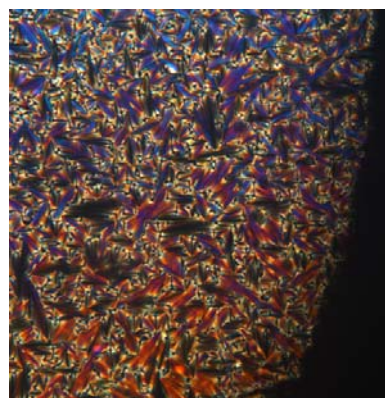
Figura III.5. Texturi smectice fotografiate pe prima răcire



RHChC 9 – 92 $^\circ\text{C}$



RHChC 8 – 97 $^\circ\text{C}$



RHChC 7 – 97 $^\circ\text{C}$

Figura III.6. Texturi smectice fotografiate la a doua încălzire

Capitolul IV. Cristale lichide colesterice de tip bent-core pe bază de succinat de 3-hidroxifenil colesteril

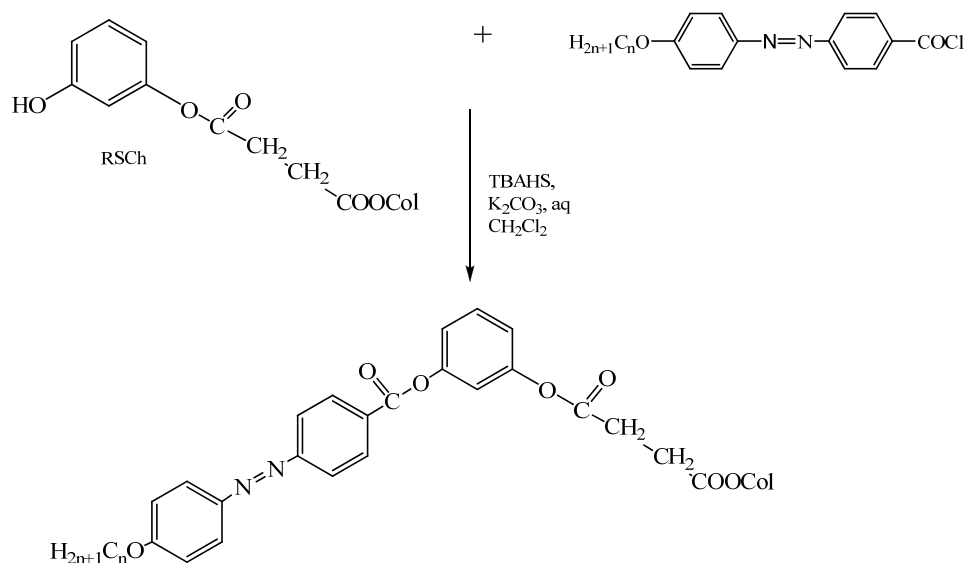
IV.1. Introducere

S-au sintetizat două noi clase de derivați colesterici, care adoptă o aranjare neconvențională de tip banană, prin esterificarea rezorcinolului cu colesteril succinat într-o primă etapă, compus care ulterior este supus unei noi reacții de esterificare cu două grupări mezogene care conțin funcțiunea carboxil. Producții de reacție au fost purificați și caracterizați spectral pentru confirmarea structurii chimice iar pentru investigarea proprietăților lichid cristaline au fost analizați prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată. Compușii ambelor clase prezintă proprietăți lichid cristaline: clasa **RSChN** este enantiotropă iar clasa **RSChC** monotropă [116].

IV.2. Clasa RSChN

IV.2.1. Sinteză

Seria omoloagă de compuși aparținând clasei **RSChN** a fost obținută prin esterificarea unității centrale **RSCh** cu clorurile acizilor 4-(4'-alchiloxifenilazo)-benzoici (**Schema IV.1.**).. Reacția a avut loc în mediu eterogen în prezența TBAHS și carbonatului de potasiu.



Schema IV.1. Sinteza clasei **RSChN**

IV.2.2. Caracterizare structurală

Confirmarea structurii produșilor de reacție s-a realizat prin metodele spectrale clasice: FT-IR, spectrometrie de masă, ¹H-RMN, ¹³C-RMN.

În **figura IV.1.** este prezentat spectrul ¹H-RMN ale compusului **RSChN 10** care conține un lanț terminal cu zece atomi de carbon și în care sunt prezente următoarele semnale: un dublet la 8,31 ppm ((d, *J* = 8,5 Hz, 2H, aromatic), un multiplet între 8,02 – 7,95 ppm (m, 4H, aromatic), un multiplet la 7,44 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet de dubleți la 7,15 ppm (dd, *J*₁ = 8,0, *J*₂ = 1,97 Hz, 1H, aromatic), un multiplet la 7,09 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet de dubleți la 7,05

ppm (dd, $J_1 = 8,5$, $J_2 = 1,9$ Hz, 1H, aromatic), un dublet la 7,02 ppm (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, aromatic), un dublet la 5,36 ppm (d, $J = 4,4$ Hz, 1H, colesteric), un multiplet la 4,66 ppm (m, 1H, colesteric), un triplet la 4,06 ppm (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), doi tripleți la 2,88 ppm (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2-$) respectiv 2,73 ppm (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2-$), un dublet la 2,34 ppm (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, colesteric), un multiplet complex cuprins între 2,05÷0,66 (m, alifatic).

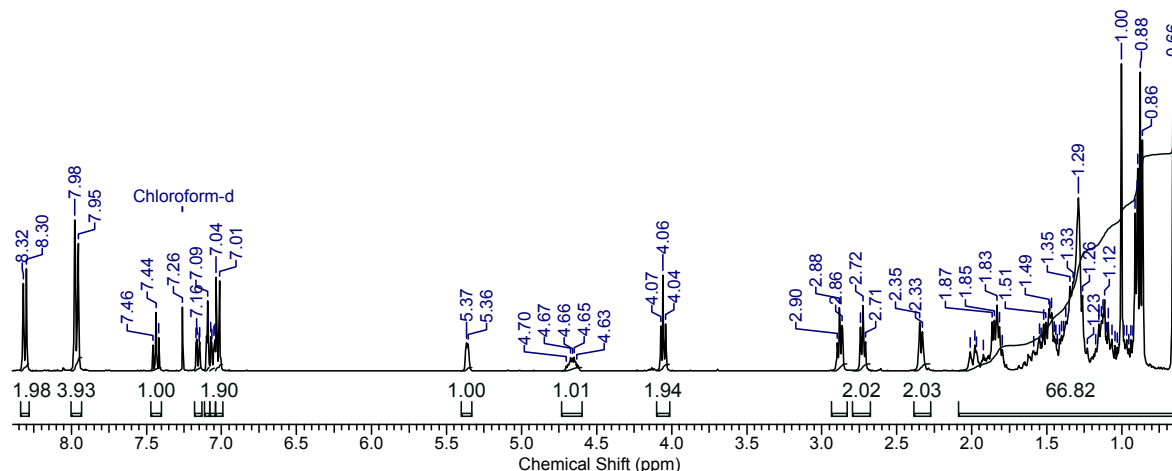


Figura IV.1. Spectrul ^1H -RMN ale compusului **RSChN 10**

În zona aromatică, spectrul ^{13}C -RMN aceluiași compus prezintă următoarele semnale: 3 semnale ale atomilor de carbon esterici, 2 semnale ale atomilor de carbon olefinici din colesterol, 14 semnale ale atomilor de carbon neechivalenți din cele trei cicluri aromatice din moleculă. Zona alifatică, cuprinsă între 75÷11 ppm, însumează semnalele atomilor de carbon alifatici aparținând celor 2 atomi de carbon din restul acidului succinic, 10 atomi din lanțul alchilic terminal și 25 atomi de carbon din structura colesterolului.

IV.2.3. Caracterizare termogravimetrică

Pentru a se putea determina comportamentul lichid cristalin al noilor derivați de colesterol a fost necesară mai întâi studierea comportării compușilor la încălzire până la o temperatură de 900°C. S-a observat că temperatura la care compușii încep să se degradeze (T_{onset}) are aproximativ aceeași valoare pentru toți compușii iar temperatura la care aceste procese încetează (T_{endset}) este mai mare de 460°C. În general, procesele de degradare se desfășoară în două etape, excepție făcând compușii cu 7 și 8 atomi de carbon în lanțul terminal la care degradarea are loc într-o singură etapă.

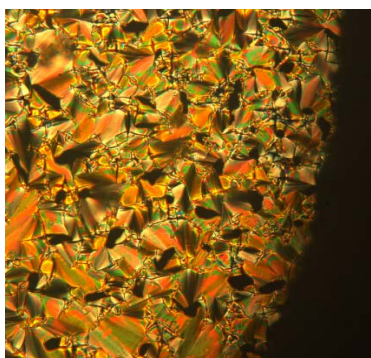
IV.2.4. Comportamentul lichid cristalin

Proprietățile lichid cristaline au fost studiate prin înregistrarea curbelor DSC și prin observarea compușilor la microscopul cu lumină optică polarizată, pe mai multe cicluri încălzire/răcire la o viteză de 10°C/min. Datele obținute din prelucrarea datelor experimentale sunt prezentate în **tabelul IV.1**.

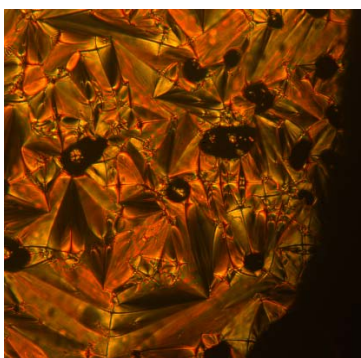
Tabelul IV.1. Temperaturile și entalpiile de tranziție pentru clasa RSChN

Compus	T/ ⁰ C [ΔH/Jg ⁻¹]										T onset
	Încălzire					Răcire					
	Cr ₁ / Cr ₂	Cr ₂ / CL	CL/ CL	CL/ I	interval mezofaza	I/ CL	CL/ CL	CL/ Cr ₂	Cr ₂ / Cr ₁	interval mezofaza	
RSChN 6	- [-4,43]	105 [-0,98]	- [-0,98]	155 [-0,98]	50	137 [1,66]	- [1,66]	- [1,66]	- [1,66]	- [1,66]	311
RSChN 7	65 [-0,08]	95 [-0,39]	104 [-1,04]	147 [-2,10]	52	131 [2,25]	- [2,25]	63 [0,15]	17 [0,16]	68	315
RSChN 8	16 [-0,39]	102 [-1,73]	109 [-2,37]	134 [-1,69]	32	134 [0,59]	123 [0,96]	53 [0,11]	16 [0,26]	81	306
RSChN 9	80 [-0,12]	113 [-4,77]	- [-4,77]	134 [-2,65]	21	126 [0,17]	- [0,17]	79 [0,24]	- [0,24]	47	315
RSChN 10	87 [-0,18]	118 [-0,99]	128 [-1,37]	139 [-0,72]	23	138 [0,66]	126 [1,62]	85 [0,24]	- [0,24]	54	318
RSChN 12	- [-26,69]	106 [-26,69]	111 [-0,65]	131 [-0,56]	25	130 [0,72]	103 [0,81]	94 [1,12]	27 [5,76]	36	320

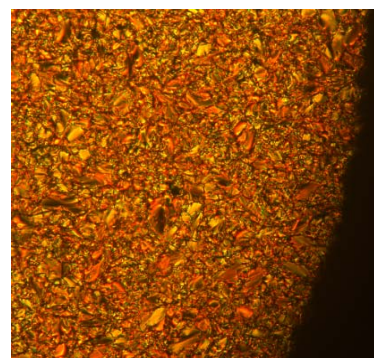
Compușii din clasa RSChN, în număr de șase, prezintă proprietăți lichid- cristaline pe răcire și pe încălzire. Texturile mezofazelor fotografiate pe încălzire (**figura IV. 2.**) și pe răcire (**figura IV.3.**) sunt de tip smectic prin comparare cu datele din literatură [24].



RSChN 6 – 80⁰C

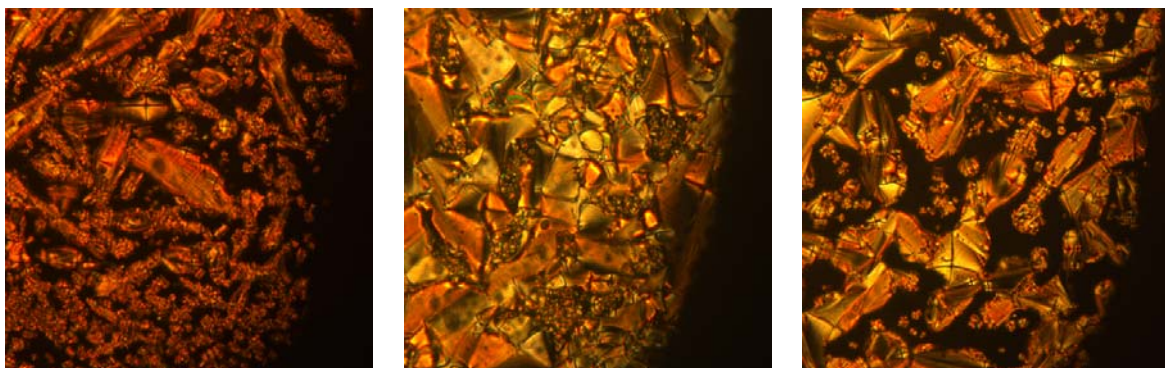


RSChN 9 – 120⁰C



RSChN 10– 118⁰C

Figura IV.2. Texturi smectice fotografiate la a doua încălzire



RSChN 7 – 138⁰C

RSChN 7 – 67⁰C

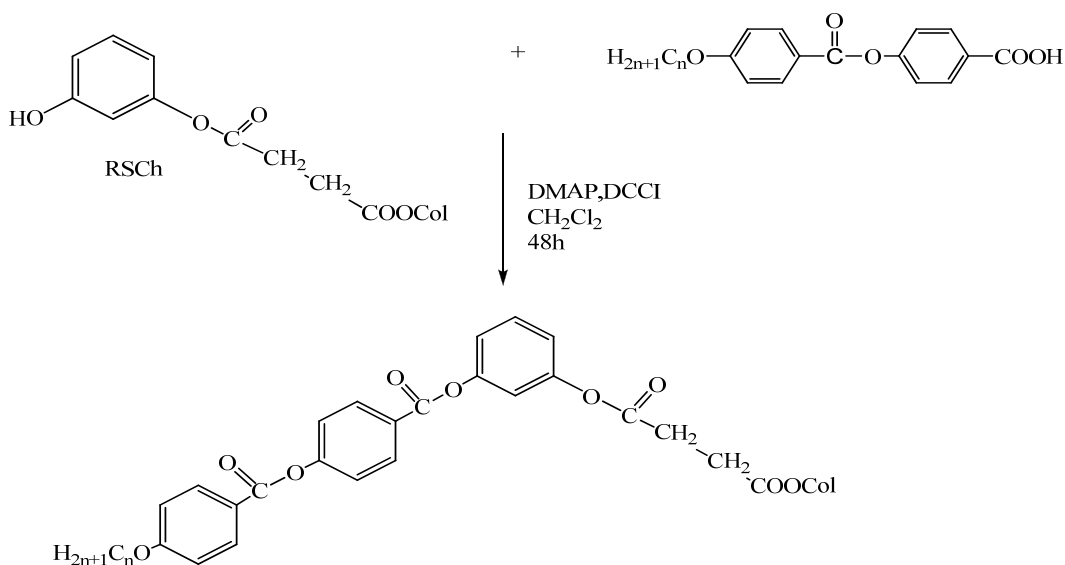
RSChN 6– 125⁰C

Figura IV.3.Texturi smectice fotografiate la prima răcire

IV.3. Clasa RSChC

IV.3.1. Sinteză

Compușii clasei **RSChC** au fost sintetizați printr-o reacție de esterificare între unitatea centrală RSCh, care conține o grupare funcțională de tip fenolic liberă și acizii 4-(4-alchiloxi)benzoiloxi)benzoici în prezența DMAP și DCCI, timp de 48 de ore. DCCU format în urma reacției a fost îndepărtat prin filtrare iar solventul a fost evaporat. Reziduul rămas a fost purificat prin cromatografie pe coloană de silicagel. Randamentele după purificare au variat între 45% și 55%. Reacția generală de obținere a derivaților colesterici aferenți clasei RSChC este prezentată în **schema IV.2**.



Schema IV.2.Sinteza compușilor din clasa **RSChC**

IV.3.3. Caracterizare spectrală

Structurile și puritatea compușilor au fost confirmate prin metodele spectrale uzuale.

Spectrul ¹H-RMN al compusului **RSChC 10**, prezentat ca exemplu în **figura IV.4.**, prezintă următoarele semnale : un dublet la 8,26 ppm (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, aromatic), 8,15 ppm (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, aromatic), un multiplet la 7,43 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet la 7,37 ppm (d, *J* = 8,6 Hz, 2H, aromatic), un dublet de dubleți la 7,13 ppm (dd, *J*₁=8,34 Hz, *J*₂=1,98 Hz, 1H aromatic), un multiplet între 7,06÷7,03 ppm (m, 2H, aromatic), un dublet la 6,99 (d, *J* = 8,8 Hz,

2H, aromatic), un dublet la 5,37 ppm (d, $J = 3,8$ Hz, 1H, colesteric), un multiplet 4,62 ppm (m, 1H, colesteric), un triplet la 4,06 ppm (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), doi tripleți la 2,88 ppm (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2-$) respectiv la 2,72 ppm (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{COOCH}_2-$), un dublet la 2,34 ppm (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, colesteric), un multiplet complex între 2,05÷0,66 ppm (m, 60H, alifatic).

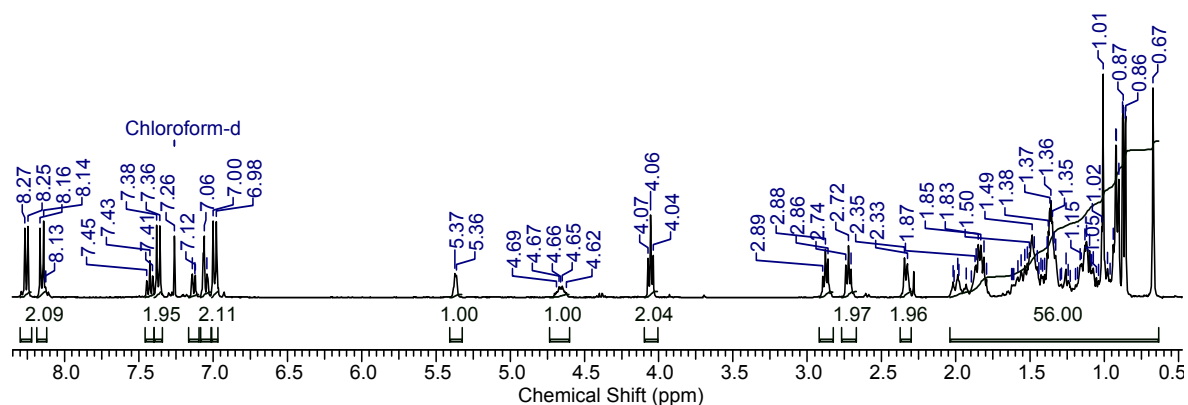


Figura IV. 4. Spectrul ^1H -RMN al compusului **RSChC 10**

Zona aromatică a spectrului ^{13}C -RMN, înregistrat prin solubilizarea probei în **RSChC 10** în cloroform deuterat, conține 20 de semnale repartizate astfel: 4 semnale ale atomilor de carbon esterici, 2 semnale ale atomilor de carbon olefinici din colesterol, 14 semnale ale atomilor de carbon aromatici. Zona alifatică a spectrului conține semnalele celor 37 de atomi de carbon de tip alifatic care se regăsesc în compusul analizat.

IV.3.3. Comportament lichid cristalin

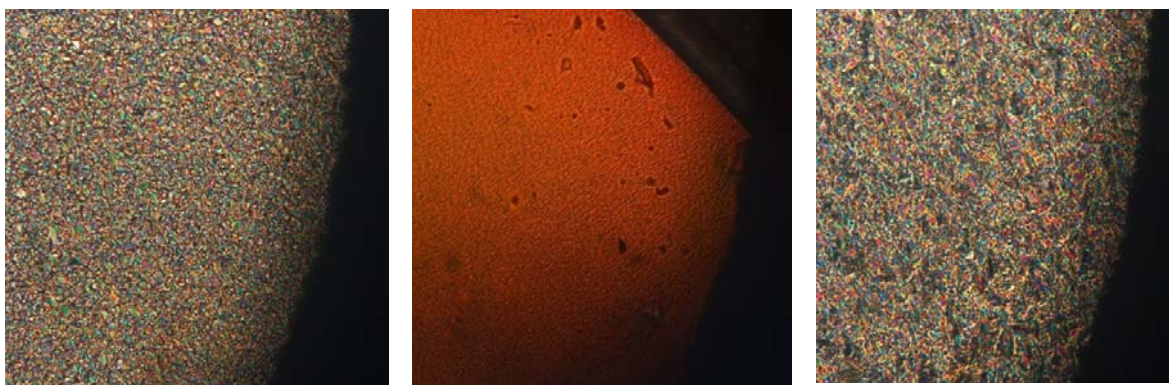
Pentru studierea proprietăților lichid cristaline compușii au fost mai întâi analizați prin calorimetrie diferențială ulterior efectuându-se și observarea probelor la microscopul optic. Datele obținute din microscopia optică și din curbele DSC sunt redată în **tabelul IV.2**.

Tabel IV.2. Temperaturile și entalpiile de tranziție pentru clasa **RSChC**

Compus	T/°C [ΔH/Jg ⁻¹]								T _{onset}
	Încălzire			Răcire					
	Cr ₁ / Cr ₂	Cr ₂ / Cr ₃	Cr ₃ / I	I/ CL	CL/ CL/	CL/ Cr ₁	Cr ₁ / Cr ₂	Interval mezofaza	
RSChC 6	24 [-5,22]	-	157 [-40,75]	71 [0,53]	-	-	15 [0,09]	-	307
RSChC 7	30 [-7,20]	89 [-18,32]	139 [-0,94]	91 [0,19]	72 [0,63]	43 [0,15]	13 [0,47]	48	308
RSChC 8	18 [-1,89]	-	91 [-14,29]	86 [0,26]	58 [0,96]	29 [0,60]	-	57	300
RSChC 9	17 [-1,36]	-	93 [-17,75]	76 [0,30]	52 [1,52]	35 [0,55]	-	41	306
RSChC 10	26 [-1,15]	86 [-8,05]	101 [-0,53]	99 [0,62]	55 [0,11]	47 [0,61]	40 [0,08]	52	315

Cr- cristalin, CL- cristal lichid, I – Temperatura de izotropizare, T_{onset} —temperatura la care încep procesele de degradare termică

Toți acești compuși colesterici nesimetrice au prezentat mezofaze doar pe răcire, încadrându-se în grupul cristalelor lichide monotrope. Temperaturile de izotropizare sunt situate cu aproximativ 200⁰C sub temperaturile la care încep procese de degradare termică, indicând stabilitatea compuşilor pe intervalul de apariție al mezofazelor. Temperatura la care are loc cristalizarea compusului **RSChC 6** nu a putut fi determinată folosind aceste două tehnici experimentale. Pe ciclurile de încălzire au fost identificate doar tranziții cristal-cristal, datorate în mare măsură polimorfismului prezentat de acești compuși. Texturile mezofazelor (**figura IV.5.**), observate doar pe răcire, au fost de tip smectic și colesteric.



RSChC 7 – 46⁰C

RSChC 10 – 60⁰C

RSChC 6 – 62⁰C

Figura IV.15. Texturi fotografiate pe prima răcire

Capitolul V. Cristale lichide colesterice de tip bent-core pe baza de bifenil 3,4'-disubstituit

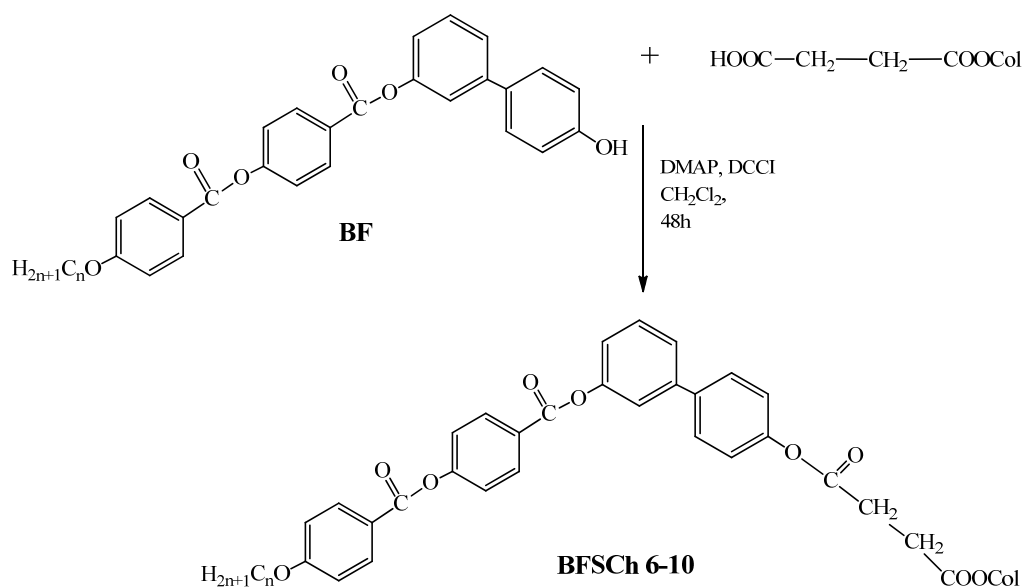
V.1. Introducere

În cadrul acestui capitol sunt prezentate sinteza și proprietățile lichid cristaline a două noi clase de derivați colesterici care conțin 3,4'-dihidroxi-bifenil ca unitate centrală. Prezența unității bifenilice 3,4'-disubstituite permite adoptarea unei geometrii de tip bent core. Cele două clase de compuși au fost obținute pornind de la o serie de 4-(4-alkiloxibenzoiloxi)benzoați de 4'-hidroxibifenil-3-il a căror grupare fenolică a fost esterificată, respectiv eterificată, cu derivați de colesterol [117].

V.2. Clasa BFSCH

V.2.1. Sinteza

Gruparea hidroxil a unităților centrale **BFa** fost esterificată cu succinat acid de colesterol, în prezența DCCI și DMAP, în diclorometan anhidru, la temperatura ambiantă. Au fost sintetizați 5 noi derivați bent-core colesterici. Reacția generală este prezentată în **Schema V.1**. Purificarea produșilor de reacție s-a făcut prin recristalizare și cromatografie pe coloană. Randamentele de obținere a compușilor finali au fost de aproximativ 50% ± 5%.



Schema V.2. Reacția de obținere a clasei **BFSch**

V.2.2. Caracterizare spectrală

În vederea confirmării structurii și purității compușilor din noua serie omoloagă sintetizată au fost înregistrate spectrele RMN, FT-IR și spectrele de masă. Spectrele RMN au fost obținute prin solubilizarea probelor în cloroform deuterat la temperatura camerei. Spectrul de proton ale compusului **BFSch 8** (**figura V.1.**) conține următoarele semnale caracteristice : un dublet la 8,29 ppm (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, aromatic), un dublet la 8,15 ppm (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, aromatic), un dublet la 7,60 ppm ((d, $J = 8,6$ Hz, 2H, aromatic), un multiplet între 7,51-7,45 ppm (m, 2H, aromatic), un multiplet la 7,42 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet la 7,38 ppm (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, aromatic), un multiplet la 7,21 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet la 7,17 ppm (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, aromatic), un dublet la 6,98 ppm (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, aromatic), un dublet la 5,38 ppm (d, $J = 3,9$ Hz, 1H, colesteric), un multiplet la valoarea de 4,66 ppm (m, 1H, colesteric), un triplet la 4,06 ppm (t, $J = 6,5$ Hz, 2H, -OCH₂-), doi tripleți la 2,90 ppm (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, -COOCH₂-), respectiv 2,74 ppm (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, -COOCH₂-), un dublet la 2,35 ppm (d, $J = 7,6$ Hz, 2H, colesteric) și un multiplet complex între 2,05 – 0,67 (m, 56H, alifatici)

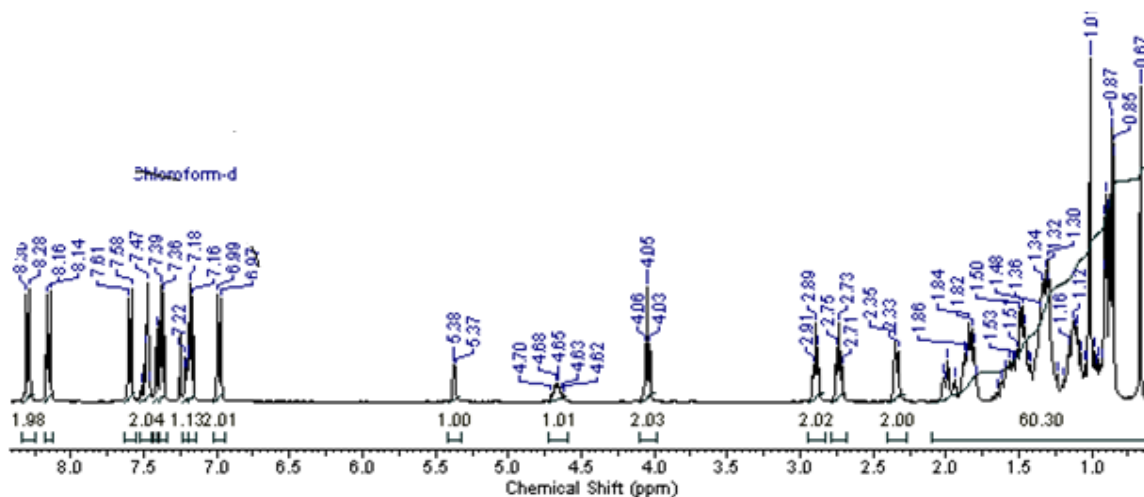


Figura V.1. Spectrul ¹H-RMN al compusului **BFSch 8**

Spectrul ^{13}C -RMN al aceluiași compus prezintă în zona aromatică 24 de semnale repartizate după cum urmează :4 semnale ale atomilor de carbon esterici, 2 semnale ale celor doi atomi de carbon olefinici din molecula colesterolului, 18 semnale generate de cei 18 atomi de carbon aromatici neechivalenți.

V.2.3. Caracterizare termogravimetrică

Comportamentul termic al derivaților de colesterol nou sintetizați a fost analizat prin înregistrarea curbelor **TG** și **DTG** prin încălzirea probelor de la temperatura ambiantă până la 750°C . Stabilitatea termică este destul de bună dar mai mică decât a derivaților prezentați anterior în celelalte două capitole. Degradarea are loc în trei etape și începe la temperaturi mai mari de 240°C .

V.2.4. Comportament lichid cristalin

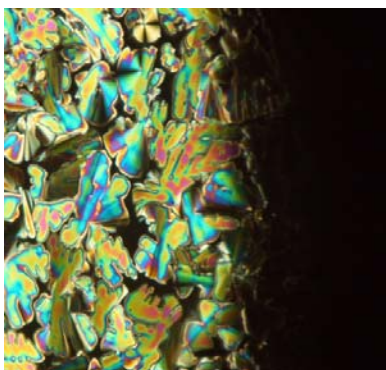
Pentru studierea comportamentului lichid cristalin au fost înregistrate termogramele DSC iar compuşii seriei **BFSC** au fost observați la microscopul optic în lumină polarizată. Informațiile obținute din cele două tehnici experimentale menționate au fost introduse în **tabelul V.1**. Temperaturile la care apar mezofazele sunt cu aproximativ 120°C mai mici decât temperaturile la care începe degradarea termică.

Tabel V.5. Temperaturile și entalpiile de tranziție pentru clasa **BFSC**

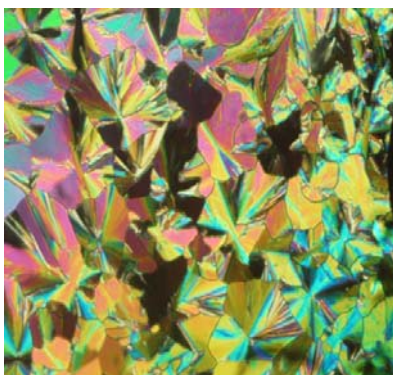
Compus	T/ °C [ΔH/Jg ⁻¹]					T _{onset} (°C)
	Încălzire		Răcire			
	Cr /Cr	Cr /I	I /CL	CL /Cr	Interval mezofaza (°C)	
BFSch 6	-	152 [38,09]	120 [-1,99]	118 [-24,39]	2	235
BFSch 7	-	147 [36,99]	124 [-2,49]	117 [-8,51]	7	239
BFSch 8	-	146 [34,21]	124 [-1,58]	117 [-9,75]	7	228
BFSch 9	-	144 [35.02]	118 [-1,05]	108 [-23,67]	10	205
BFSch 10	130 [6.60]	147 [33.87]	125 [-4.98]	120 [-2.76]	5	247

Cr- cristalin, CL- cristal lichid, I- temperatură de izotropizare, T_{onset} –temperatura la care încep procesele de degradare termică

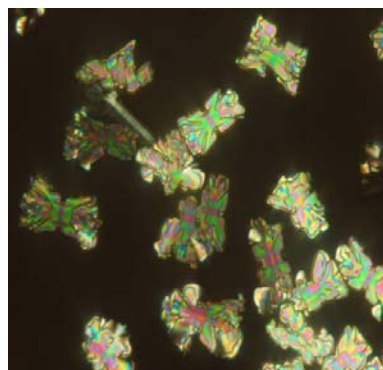
Compușii seriei **BFSC** sunt monotropi, prezentând mezofaze doar pe răcire. Intervalul de temperatură pe care este vizibilă mezofază este foarte îngust comparativ cu cele patru clase de derivați colesterici prezentate anterior. Texturile mezofazelor observate la microscopul cu lumină polarizată (**Figura V.2.**) au fost de tip smectic.



BFSch 9 - 112⁰C



BFSch 8 - 122⁰C



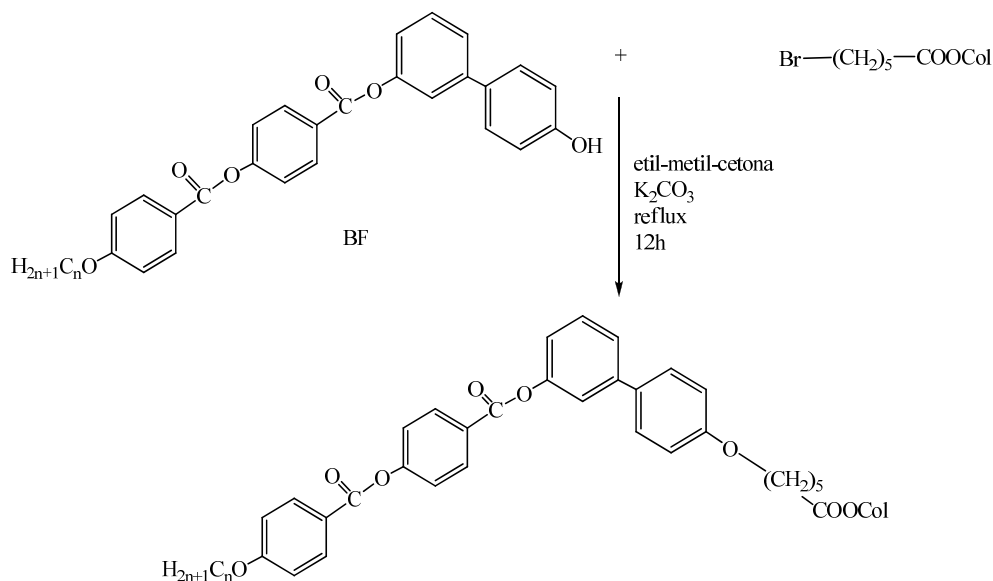
BFSch 7 - 123⁰C

Figura V.2. Texturi smectice observate la prima răcire

V.3. Clasa BFHCh

V.3.1. Sinteză

Cinci noi derivați colesterici au fost sintetizați prin eterificarea Williamson a grupării fenolice libere din unitățile centrale **BF** cu 6-bromohexanoat de colesteril prin refluxarea reactanților în 2-butanonă în prezența carbonatului de potasiu. După finalizarea reacției produșii au fost purificați prin cromatografiere pe coloană cu silicagel și recristalizare. Randamentele de obținere au oscilat în jurul valorii de 50%. Reacția generală de obținere a compușilor din clasa **BFHCh** este redată în **schema V.2**.



Schema V.2.Reacția de obținere a clasei **BFHCh**

V.3.2. Caracterizare spectrală

După purificare, confirmarea structurii compușilor nou sintetizați s-a realizat prin înregistrarea spectrelor RMN, FT-IR și SM. În **figura V.3.** este prezentat spre exemplificare spectrul ¹H-RMN compusului **BFHCh 9**. Spectrul conține următoarele semnale : un multiplet la

8.17 ppm (m, 4H, aromatic), un dublet la 7.65 ppm (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, aromatic), un multiplet la 7.49 ppm (m, 2H, aromatic), un multiplet 7.43 ppm (m, 1H, aromatic), un dublet la 7.29 ppm (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, aromatic), un multiplet la 7.20 ppm (m, 1H, aromatic), un multiplet la 6.98 ppm (m, 4H, aromatic), un dublet la 5.38 ppm (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, colesteric), un multiplet la valoarea de 4.66 ppm (m, 1H, colesteric), un multiplet la 4.05 ppm (m, 4H, 2*-OCH₂-), un multiplet între 2.38-0.68 ppm (m, 68H, alifatic).

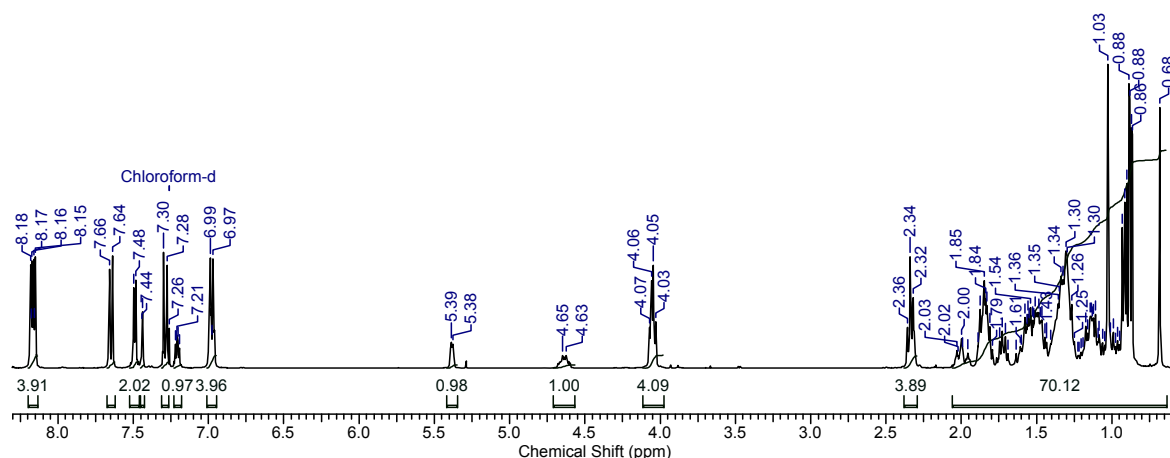


Figura V.3. Spectrul ¹H-RMN al compusului **BFHCh 9**

V.3.3. Caracterizare termogravimetrică

Pentru studierea comportamentului termic au fost înregistrate curbele **TG** și **DTG** pentru reprezentanții clasei **BFHCh**. Termogramele au fost înregistrate în intervalul de temperatură 25⁰C – 750⁰C, degradarea termică având loc în trei etape succesive.

V.3.4. Comportament lichid cristalin

Comportamentul lichid cristalin a fost analizat prin calorimetrie diferențială și microscopie optică în lumină polarizată. Niciunul din cei cinci compuși ai seriei nu prezintă proprietăți lichid cristaline, chiar dacă includ în structură o unitate colesterică, unitate recunoscută pentru caracterul mezogenic crescut. **Tabelul V.2.** conține datele obținute din interpretarea curbelor DSC înregistrate între 0⁰C și 145⁰C.

Tabel V. 2. Temperaturile și entalpiile de tranziție pentru clasa **BFHCh**

Compus	T/ ⁰ C [$\Delta H/Jg^{-1}$]		T _{onset} (⁰ C)
	Încălzire	Răcire	
	Cr/I	I/Cr	
BFHCh 6	114 [46,79]	79 [-37,31]	242
BFHCh 7	119 [37,14]	71 [-30,56]	235
BFHCh 8	125 [52,75]	90 [-44,88]	227
BFHCh 9	112 [57,08]	78 [-51,83]	261
BFHCh 10	117 [47,13]	93 [-40,05]	255

Cr- cristalin, I- temperatură de izotropizare, T_{onset} –temperatura la care încep procesele de degradare termică

Capitolul VI. Partea experimentală

Materiale și reactivi

Reactivii disponibili comercial (Aldrich, Sigma, Chemical Company) au fost utilizați ca atare. Acizii 4-(4-alkiloxifenilazo)benzoici respectiv 4-(4-alkoxibenzoiloxi)benzoici au fost obținuți conform datelor din literatură [108, 111]. Pentru cromatografia pe coloană s-a utilizat silicagel 60 (Merck) iar pentru cromatografia pe strat subțire s-au folosit plăci de silicagel (Merck, F₂₅₄). Solvenții organici (eter etilic, hexan, acetat de etil, clorură de metilen, acetonă, 2-butanonă) necesari sintezelor sau purificării au fost disponibili comercial, fiind folosiți ca atare, distilați sau anhidrizați prin tehnici convenționale.

Aparatura

Structura compușilor noi sintetizați a fost confirmată prin tehnici spectrale, Spectrele ¹H-RMN și ¹³C-RMN s-au înregistrat în acetonă deuterată sau cloroform deuterat la Spectrometrul Bruker Avance DRX 400MHz folosind ca standard intern tetrametil silanul. Spectrele de masă s-au determinat folosind spectrometrul de masă Agilent 6520 Accurate Mass Q-ToF LC/MS iar spectrele IR au fost înregistrate pe spectrometrul Nicolet Magna 550 FT-IR în pastilă de KBr.

Proprietățile lichid cristaline sau mezofazele au fost evidențiate folosind microscopul cu lumină polarizată 40 Axioscop Zeiss, prevăzut cu unitate de încălzire Linkam și procesor central Linksys 32. Diferitele texturi ale mezofazelor au fost fotografiate cu camera foto digitală Qimaging/ Retiga- 4000R JVC conectată la un computer. Temperaturile și entalpiile tranzițiilor care au loc s-au determinat cu calorimetrul diferențial DSC Metler Toledo TGA- SDTA 851e. Temperaturile de tranziție au fost determinate ca onset al maximumului, Încălzirea și răcirea probelor s-a realizat cu viteza de 10°C/min în atmosferă de azot în creuzete de aluminiu. Atribuirea tipului de mezofază s-a realizat prin compararea vizuală cu texturile descrise în literatura de specialitate.

Studiile termogravimetrice s-au efectuat cu ajutorul derivatografului de tip Mettler Toledo TGA-SDTA 851e, în atmosferă de azot cu debitul de 20 ml/min la cu o viteză de încălzire de 10K/min, Greutatea probelor a variat între 4 și 5 miligrame. Toți parametri operaționali au fost menținuți constanți pentru probele analizate pentru obținerea de date comparabile.

Capitolul VII. Concluzii generale

Au fost sintetizați, purificați și caracterizați spectral 32 de noi compuși colesterici de tip bent-core : 17 sunt enantiotropi, 10 sunt monotropi iar 5 nu prezintă proprietăți lichid cristaline.

Bibliografie selectivă

- [1] D. Dmus, Handbook of liquid crystals, Wiley-VCH, Weinheim, (1998);
- [4] J. Hoogboom, J. Elemans, A. Rowan, T. Rasing, R. Nottle, Phil. Trans. R. Soc. A, 365, 1553-1576, (2007);
- [5] S. Singh, Liquid crystal fundamentals, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (2002)
- [6] I. C. Khoo, Liquid crystals, John Wiley & Sons, Inc., Publication, (2007);
- [8] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, 1993, 14, 3.
- [10] M. L. Blinov, Structure and properties of liquid crystals, Springer Dordrecht London New-York
- [43] S. M. Harwood, K. J. Toyne, J. W. Goodby, M. Presley, G. Gray, Liq. Cryst., 27, 443-449, (2000);
- [44] J. J. Schheerder, A. T. Marcelis, R. Achten, E. J. Sudholter, Macromol. Chem. Phys., 201, 1301-1310, (2000);
- [45] J. W. Lee, D. K. Oh, C. V. Yelamaggad, S. A. Nagamani, J. I. Jin, Mater. Chem., 12, 2225-2230, (2002);
- [46] J.W. Lee, D. K. Oh, C. V. Yelamaggad, S. Anitha Nagamani, J.I. Jin, J. Mater. Chem., 12, 2225-2230, (2002);
- [47] C.V. Yelamaggad, G. Shanker, U. S. Hiremath, S. K. Prasad, J. Mater. Chem., 18, 2927-2949, (2008);
- [96] C.T. Imrie, P. A. Henderson, G. Y. Yeap, Liq. Cryst., 36, 755-777, (2009);
- [97] A.T.Marcelis, M. Giesbers, A. Koudijs, Liq.Cryst., 34, 811-817, (2007);
- [98] K.C. Majumdar, S. Chakravorty, N. Pal, N. V. Rao, Tetrahedron, 65, 152-157, (2009);
- [99] C. V. Yelamaggad, S. A. Nagamani, U. S. Hiremath, D.S. Rao, S. K. Prasad, Liq. Cryst. 28, 1581-1583, (2001);
- [100] C.V.Yelamaggad, S.A. Nagamani, D.S. Rao, S.K. Prasad, J. Chem. Res. Symp., 493-495, (2001);
- [101] C.V.Yelamaggad, S.A. Nagamani, U. S. Hiremath, D.S. Rao, S. K. Prasad, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 397, 507-529, (2003);
- [102] X. Zhan, X. Jing, C. Wu, Liq. Cryst., 36, 1349-1354, (2009);
- [103] C. V. Yelamaggad, A. S. Achalkumar, D. S. Rao, S.K. Prasad, Org. Lett, 9, 2641-2644, (2007);
- [111] **C.C. Huzum**, I. Carlescu, G. Lisa, D. Scutaru, New cholesteryl bent core liquid crystals, Journal of Serbian Chemical Society, in press
- [112] E.R.Cioanca, E.L.Epure, I.Carlescu, G.Lisa, D.Wilson, N.Hurduc, D.Scutaru, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 51, 537, (2011);
- [113] G. Simion, Criatale lichide de tip bent-core, teza de doctorat, (2011) ;
- [116] **C.C. Huzum**, I. Carlescu, G. Lisa, D. Scutaru, Nonsymmetric liquid crystalline cholesteric dimers derived from resorcinol, Revista de chimie, in press
- [117] **C.C. Huzum**, I. Carlescu, G. Lisa, D. Scutaru, Biphenyl derivatives with cholesterol: synthesis and characterization, în curs de redactare