

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



# Studii asupra derivaților de ferocen cu proprietăți mezomorfe

- TEZĂ DE DOCTORAT -

**Conducător Științific:** Profesor Dan Scutaru

> **Doctorand:** Inginer Aioanei (Onofrei) Roxana Maria

IAŞI – 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 **11<sup>00</sup>**, 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:

# Studii asupra derivaților de ferocen cu proprietăți mezomorfe

elaborată de doamna doctorand ing. **Aioanei (Onofrei) Roxana Maria** în vederea conferirii titlului ştiințific de doctor în chimie

Comisia de doctorat este alcătuită din:	
- Prof. univ. dr. ing. <b>Teodor MĂLUŢAN</b> Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi	- președinte
- Prof.univ.dr.ing. <b>Dan SCUTARU</b> Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi	- conducător de doctorat
- Prof.univ.dr. <b>Ionel MANGALAGIU</b> Universitatea "Alexandru Ioan Cuza"din Iaşi	- membru
- Dr.ing. <b>Emil BURUIANĂ</b> C.P. I Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași	- membru
- Prof.univ.dr. ing. <b>Nicolae HURDUC</b> Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi	- 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.



Secretar universitate, JULI Ing.Cristina Nagîţ

## MULŢUMIRI

În munca depusă pe parcursul studiului, am primit suport moral, financiar și stiințific din partea mai multor specialiști și î mi exprim recunoștința pentru contribuțiile aduse.

Mulțumesc, î n mod deosebit, îndrumătorului meu, Prof. Dr. Ing. Dan Scutaru pentru încrederea acordată, d-nei Conf. Dr. Ing. Gabriela Lisa și d-lui Prof. Dr. Ing. Nicolae Hurduc.

Întorc aceeași recunoștință, prețuire și gîndurile frumoase către familia mea (mama, Viorica, tata, Petru, surioara, Ramona și soțul meu Mihai) cărora le dedic dar și le datorez toată munca. Le mulțumesc pentru înțelegere, bunătate, susținere, încurajări și pentru faptul că m-au învațat că: în viață, e bine să duc lucrurile la bun sfârșit.

Le mulțumesc colegilor din catedră: Cosmin, Raluca, Irina, Simi, Dragoş, Luiza, Ana Maria pentru frumoasa colaborare.

> Cu deosebită consideratie, Roxana Aioanei

# CUPRINS

L	STUDIUL DE LITERATURĂ	5
	I.1. CRISTALE LICHIDE – GENERALITĂȚI	
	I.1.1. Scurt istoric	5
	I.1.2. Aspecte fundamentale	6
	I.1.3. Tipuri de cristale lichide și fazele structurale	7
	I.1.4. Stabilitatea chimică a cristalelor lichide	14
	I.1.5. Interacțiunile intermoleculare în cristalele lichide	
	I.2. SCURTĂ PRIVIRE ASUPRA CRISTALELOR LICHIDE CU FEROCEN	14
	I.2.1. Introducere	14
	I.2.2. Cristale lichide cu ferocen monosubstituit	16
	I.2.3. Cristale lichide cu ferocen disubstituit	39
	I.2.4. Cristale lichide polimerice cu ferocen mono sau disubstituit	44
	I.3. CONCLUZIILE STUDIULUI DE LITERATURĂ – CONDIȚII STRUCTURALE ÎN DESIGNUL DERIVAȚILOR DE FEROCEN	50
II.	CONTRIBUȚII ORIGINALE	
	II.1. SINTEZĂ ȘI CARACTERIZARE STRUCTURALĂ	55
	II.1.1. Structuri generale, materiale, aparatura	
	II.1.2. Sinteza compușilor intermediari	
	II.1.3. Sinteza derivaților finali	83
	II.2. STUDII DE TERMOSTABILITATE II 2.1 Introducere	109
	II 2.2. Termostabilitatea 4-alchiloxibenzoatilor de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil	111
	II 2 3 Termostabilitatea 4-alcanoiloxibenzoatilor de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil	114
	II 2.4. Termostabilitatea $A_{-}(A_{-}a]cbiloxifenil)azo]-benzoatilor de A_{-}(A_{-}ferocenilfenil)azo)fenil$	117
	II 2.5. Termostabilitatea pentru $4/(4-\text{ferocentileni})azo) = N/(4/(4-a cbi oxifeni )azo) = n/(4-a c$	121
	II 2.6. Termostabilitatea pentru $A_{-}((A_{-}ferocenilfenil)azo) N_{-}(A_{-}((A_{-}lcanoilovifenil)azo) benziliden)aniline$	124
	II 2.7. Concluziila studiului da termostabilitata	127
	II 2. MODELARE MOLECULARĂ ȘI DRODRIETĂTI LICHID CRISTALINE	120
	II.3.1. Introducere	
	II.3.2. Modelarea moleculară și proprietățile lichid cristaline ale derivaților cu ferocen de tip azo-ester, cu 3 inele aromatice	130
	II.3.3. Modelarea moleculară și proprietățile lichid cristaline ale derivaților cu ferocen de tip azo-diester	140
	II.3.4. Modelarea moleculară și proprietățile lichid cristaline ale derivaților cu ferocen de tip azo-ester cu 4 inele aromatice	149
	II.3.5. Modelarea moleculară și proprietățile lichid cristaline ale derivaților cu ferocen de tip bază Schiff eterificată terminal	161
	II.3.6. Modelarea moleculară și proprietățile lichid cristaline ale derivaților cu ferocen de tip bază Schiff esterificată terminal	171
	II.4. STUDII DE FOTOIZOMERIZARE TRANS – CIS	
	II.4.1. Introducere	181
	II.4.2. Aparatura, materiale și tehnica experimentală	181
	II.4.3. Concluziile studiului de fotoizomerizare trans – cis	188
	II.5. PARTEA EXPERIMENTALĂ	
	II.5.1. Modul de preparare și datele spectrale ale derivaților intermediari II.5.1.1 Modul de preparare și datele spectrale ale derivaților fenolici	189 
	II 5.1.2. Modul de preparare si datele spectrale ale intermediarilor acizi eterificati terminal	
	II 5.1.3 Modul de preparare si datele spectrale ale intermediarilor acizi esterificati terminal	
	II 5.2 Modul de preparare și datele spectrale ale derivatilor finali	201
	II.5.2.1. Modul de preparare și datele spectrale ale 4-alchiloxibenzoaților de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil	201
	II.5.2.2. Modul de preparare și datele spectrale ale 4-alcanoiloxibenzoaților de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil	205
	II.5.2.3. Modul de preparare și datele spectrale ale 4-((4-alchiloxifenil)azo)-benzoaților de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil	212
	II.5.2.4. Modul de preparare și datele spectrale ale 4-((4-ferocenilfenil)azo)-N-(4-((4-alchiloxifenil)azo)benziliden)-aniline	216
	II.6. CONCLUZIILE TEZEI	226
	II.7. REFERINȚE BIBLIOGRAFICE	229

## I. STUDIUL DE LITERATURĂ

### I.1. Introducere

Cristalele lichide sunt o stare fascinantă a materiei avînd proprietăti specifice solidelor și lichidelor respectiv ordinea cristalelor și mobilitatea fluidelor.[1]

În ultimii 40 de ani, cristalele lichide au schimbat fundamental viața modernă. Începînd cu anul 1970 cînd au fost descoperite display-urile twisted nematic cercetătorii au conștientizat proprietățile unice ale acestor materiale și au început să le investigheze sistematic. O dată cu descoperirea ferocenului, anul 1980, cercetările s-au concentrat pe domeniul metalomezogenilor cristalele lichide care conțin metale în moleculă. Ferocenul este un compus organometalic cu caracter aromatic, stabilitate înaltă și proprietăți redox ceea ce il face un bun candidat la obținerea de noi materiale cu proprietăți deosebite. Domeniul cristalelor lichide a făcut un salt uriaș de la display-urile LCD la smartphon-uri cu touch screen, senzori, biosenzori sau dispozitive medicale moleculare.[1-7]

### I.2. Cristalele lichide cu ferocen

Interesul de a sintetiza și investiga proprietățile lichid cristaline la compușii cu ferocen (numiți ferocenomezogeni) a început cu Malthête și Billard dar persistă și astăzi. Ferocenomezogenii combină proprietățile fizice determinate de starea lichid cristalină cu cele induse de prezența ferocenului în moleculă: stabilitate termică, proprietăți electrochimice, foto și semiconductive sau determinate de prezența grupărilor azo (culoare, stabilitate, fotoizomerizare trans/cis). Structura ferocenului oferă numeroase posibilități de a obține cristale lichide: derivați de ferocen mono, di și trisubstituiți, polimeri cu ferocen în catena laterală sau în catena principală, dendrimeri cu ferocen, feroceno-fulerene, ferocen legat prin legături de hidrogen. Ferocenomezogenii sintetizați și investigați din punctul de vedere al proprietăților lichid cristaline pot fi clasificați în următoarele grupuri, în acord cu poziția substitueților: monosubstituiți, 1,1', 1,2 sau 1,3-disubstituiți, 1,1',3-trisubstituiți [8].



Figura 1. Structurile generale ale derivaților de ferocen mono și disubstituiți

Cristalele lichide cu ferocen monosubstituit conțin unitatea ferocenică (voluminoasă) la periferie, o unitate mezogenică (rigidă), un lanț terminal hidrocarbonat (flexibil) și un substituent

lateral (de preferat o grupare polară) iar proprietățile lichid cristaline, pot fi modificate î n funcție de natura, numărul și poziția substituenților legați de unitatea ferocenică.[9] Unitatea mezogenică conține inele aromatice legate direct sau prin intermediul unor grupări de conectare precum: esterică, iminică sau azo. Ferocenomesogenii monosubstituiți au o formă moleculară de L și destul de lungă, cu un raport lungime / diametru suficient de mare.

Structura generală a compușilor cu ferocen monosubstituit, construită î n acord cu indicațiile date de Loubser și Imrie este prezentată î n **Figura 2.** 



unde, M: mezogen, R - lant alchil sau alchiloxi

## Figura 2. Structura generalizată a ferocenomezogenilor

Tipurile de mezofază manifestate de compușii cu ferocen monosubstituit, î n general, sunt mezofazele nematice și cele smectice de tip A datorită ferocenului voluminos care prin repulsie sterică î mpiedică ordonarea moleculelor î n mezofaze mai ordonate. Totuși, au fost raportate, î n literatura, exemple de ferocenomezogeni monosubstituiți cu mezofază smectică C, TBGA sau faze "blue".[10,11]

# II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

## **OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT**

Teza de doctorat *Studii asupra derivaților de ferocen cu proprietăți mezomorfe* prezintă sinteza și investigarea proprietăților lichid cristaline unor derivați de ferocen monosubstituit ce conține grupări grupări de legătură de tip azo, esteric sau iminic. Raportat la datele de literatură, compușii investigați au o unitate azobenzenică conectată direct de unitatea ferocenil, conectare care este considerată foarte rigidă.

Alături de aspectele legate de sinteză și caracterizare structurală, teza de doctorat tratează aspectele legate de comportamentul lichid cristalin prepecum și pe cele legate de influența modificărilor aduse î n structură asupra proprietăților lichid cristaline.

Pentru stabilirea unor corelații structură – proprietăți au fost modificați o serie de parametri structurali, cum ar fi:

- modificarea lungimii lanțului hidrocarbonat terminal de la 6 la 10, respectiv 18 atomi de carbon;
- creșterea lungimii unității mezogene rigide (prezența a două grupări azobenzenice);
- modificarea naturii grupărilor de legătură dintre catena flexibilă și restul moleculei rigide (eterice sau esterice);
- modificarea naturii grupărilor de legătură dintre parțile rigide ale moleculei (esterică sau iminică).

Cercetările efectuate sunt completate cu studii termogravimetrice și de izomerizare *cis – trans*.

### II.1. Sinteză și caracterizare structurală

Raportat la datele de literatură, noutatea adusă de compușii sintetizați in cadrul cercetărilor efectuate o constituie conectarea unității azobenzenice direct de unitatea ferocenil.

### II.1.1. Sinteza compușilor intermediari

#### II.1.1.1 Sinteza intermediarului fenolic

Compusul de plecare în sinteza derivaților fenolici a fost 4-nitroanilina (**Schema 1.**). Prin diazotarea în mediu acid și cuplarea cu fenol a sării de diazoniu formate în prezența acetatului de sodiu s-a obținut intermediarul **1** (4-nitro-4'-hidroxiazobenzen). Sinteza compusului **1** s-a realizat conform datelor din literatură.[12] Transformarea grupării nitro din compusul **1** în grupare amino s-a realizat prin reducerea cu sulfură de sodiu nonahidrat, la reflux, în mediu de alcool etilic, cu obținerea intermediarului 4-amino-4'-hidroxiazobenzen (**2**).[13] Intermediarul fenolic, 4-hidroxi-4'-ferocenilazobenzen (**3**), a fost obținut prin reacția sării de diazoniu a 4-amino-4'-hidroxiazobenzenului (**2**) cu ferocen, î n sistem bifazic apa/eter etilic și în prezența sulfatului acid de tetrabutilamoniu drept CTF. [14,15]



Schema 1. Sinteza 4-hidroxi -4'- ferocenilazobenzenului

Confirmarea structurii intermediarilor fenolici s-a realizat prin spectroscopie RMN și FT-IR.

#### II.1.1.2. Sinteza intermediarilor acizi eterificați terminal

Acizii 4-alchiloxibenzoici  $4a \div 4f$  utilizați pentru pentru obținerea derivaților de ferocen monosubstituit de tip azo-ester au fost preparați prin eterificarea Williamson dintre acidul 4hidroxibenzoic și bromurile de *n*-alchil, î n mediu puternic bazic (KOH). [16] Timpul de reacție a fost de 24 ore. Acizii alchiloxibenzoici obținuți au fost purificați prin recristalizare din etanol.



4a ÷ 4e, 4f  $R = -C_nH_{2n+1}$ , n = 6 ÷ 10,18 Schema 2. Sinteza acizilor 4-alchiloxibenzoici 4a ÷ 4e, 4f

Confirmarea structurii acizilor 4-alchiloxibenzoici s-a realizat cu ajutorul tehnicilor spectrale uzuale: <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN și FT-IR.

## II.1.1.3. Sinteza intermediarilor acizi esterificați terminal

Acizii 4-alcanoiloxibenzoici ( $5a \div 5f$ , 5g) și cei 4-alchenoiloxibenzoici (6a și 6b), utilizați la sinteza derivaților de ferocen monosubstituit de tip azo – diester, s-au obținut prin esterificarea Steglich (DCCI, DMAP) î n mediu de eter etilic anhidru, la temperatura camerei. [13,17] Prin această esterificare blândă, acidul 4-hidroxibenzoic a reacționat cu acizii alifatici, oleic sau elaidic, timp de aproximativ 24 de ore. Acizii obținuți au fost purificați pe coloană cromatografică utilizând silicagel și amestec n-hexan : eter etilic v / v ca eluenți și prin recristalizare din n-hexan.



Schema 3. Schema generală de sinteză a acizilor 4-alcanoiloxibenzoici, respectiv a acizilor 4alchenoiloxibenzoici

Structura acizilor alcanoiloxibenzoici și alchenoiloxibenzoici a fost confirmată prin spectroscopie RMN.

### II.1.1.4. Sinteza 4-amino-4'-ferocenilazobenzenului

Derivatul intermediar / intermediarul aminic cu ferocen (14) a fost utilizat pentru sinteza derivaților de ferocen monosubstituit de tip bază Schiff. Sinteza acestuia începe cu diazotarea 4nitro-anilinei, în mediu acid, iar sarea de diazoniu rezultată (b) se cuplează cu anilina protejată (a), obținându-se azoderivatul (c) cu gruparea amino protejată (Schema 4.). Deprotejarea grupării aminice se realizează în hidroliză bazică, cu formarea 4-nitro-4'-aminoazobenzenului(12). Cuplarea unității azobenzenice la ferocen s-a realizat prin arilarea ferocenului cu sarea de diazoniu a compusului 12, cu formarea intermediarului 13 (4-nitro-4'-ferocenilazobenzenul (14) s-a obținut prin reducerea 4-nitro-4'-ferocenilazobenzenului (13) cu sulfură de sodiu nonahidrat, î n mediu de alcool etilic, la reflux.



Schema 4. Sinteza 4-amino-4'-fercenilazobenzenului(14)

### II.1.2. Sinteza derivaților finali

#### II.1.2.1. Sinteza și caracterizarea 4-alchiloxibenzoaților de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil

Derivații de ferocen monosubstituit de tip azo - ester cu 3 cicluri aromatice,  $7a \div 7f$ , au fost obținuți prin esterificarea 4-hidroxi-4'-ferocenilazobenzenului cu acizii 4-alchiloxibenzoici,  $4a \div 4f$ , î n prezența de DCCI și DMAP, î n mediu de diclorometan anhidru, la temperatura camerei (Schema 5.). [18]



**7a**, n = 6; **7b**, n = 7; **7c**, n = 8; **7d**, n = 9; **7e**, n = 10; **7f**, n = 18

Schema 5. Reacția de obținere a 4-alchiloxibenzoaților de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil

Structura derivaților  $7a \div 7e$ , 7f a fost confirmată prin spectroscopie RMN, de masă și FT-IR. Pentru exemplificare este redat spectrul compusului 7a.

În spectrul 1H-RMN (**Figura 3.**), protonii aromatici apar sub formă de șase dubleți, î n regiunea 8,18÷6,97 ppm. Protonii din unitatea ferocenil dau cele trei semnale caracteristice în domeniul 4,75÷4,07 ppm: două semnale sub formă de triplet (4,74 și 4,40 ppm), determinate de protonii inelului ciclopentadienic monosubstituit și un singlet (4,07 ppm) aparținând celor cinci protoni din ciclul ciclopentadienic nesubstituit. Peste acest singlet se suprapune parțial tripletul celor doi protoni alifatici de lângă de legătura eterică (-O-C**H**<sub>2</sub>-). Restul protonilor alifatici apar î n regiunea 1,83÷0,90 ppm astfel: sub forma unui cvintet la 1,83 ppm (-OCH<sub>2</sub>-C**H**<sub>2</sub>-) respectiv 1,49 ppm (-OCH<sub>2</sub>-C**H**<sub>2</sub>-), multiplet la 1,36 ppm (- C**H**<sub>2</sub>-C**H**<sub>2</sub>-) și triplet la 0,92 ppm (-C**H**<sub>3</sub>).





Derivații de ferocen monosubstituit din aceste clase ( $8a \div 8f$ , 8g, 9a și 9b) au fost sintetizați prin esterificarea 4-hidroxi-4'-ferocenilazobenzenului cu acizii alcanoiloxibenzoici ( $5a \div 5f$ ), acizii stearic (5g) oleic (6a) sau elaidic (6b), î n prezența DCCI, î n mediu de diclorometan anhidru, la temperatura camerei (**Schemei 6**.).



pentru R:  $-(CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3$ 9a: izomerul cis 9b: izomerul trans



Datele spectrale RMN, FT-IR și SM confirmă structura acestor derivați de ferocen monosubstituit. In **Figura 4**. este dat ca exemplu spectrul compusului **8f.** Prezența legăturii esterice determină deplasarea semnalului datorat celor doi protoni apropiați de această legătură la 2,60 ppm.



În cazul derivaților de ferocen cu lanț terminal nesaturat, **9a** și **9b**, apar mici diferențe î n spectrele <sup>1</sup>H-RMN și <sup>13</sup>C-RMN, determinate de configurația *cis* sau *trans* a legăturii duble din catena terminală. **Figura 5.** prezintă spectrul <sup>1</sup>H-RMN corespunzător compusului **9b**, ales ca exemplu.



# II.1.2.3. Sinteza și caracterizarea4-((4-alchiloxifenil)azo)-benzoaților de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil

Derivații de ferocen monosubstituit din această clasă ( $11a \div 11f$ ) conțin 4 inele aromatice și au fost sintetizați prin esterificarea 4-hidroxi-4'-ferocenilazobenzenului cu acizii 4-(4'alchiloxifenilazo)-benzoici,  $10a \div 10f$ , î n prezența DCCI și DMAP, î n mediu de diclorometan anhidru, la temperatura camerei (Schemei 7.)



Schema 7. Sinteza 4-((4-alchiloxifenil)azo)-benzoaților de 4-((4-ferocenilfenil)azo)fenil

Structura derivaților  $11a \div 11f$  a fost confirmată î n urma procesării spectrelor RMN, respectiv a spectrelor FT-IR.



Î n spectrul <sup>1</sup>H-RMN (**Figura II.36.**), cei 16 protoni aromatici dau 8 semnale sub formă de dubleți î n domeniul 8,35÷7,03 ppm. Protonii ciclului ciclopentadienic monosubstituit ai unității ferocenil apar ca tripleți la 4,73 și 4,39 ppm. Peste singletul ciclului ciclopentadienic nesubstituit al

ferocenilului se suprapune tripletul determinat de protonii alifatici, vecini legăturii eterice (-O-C**H**<sub>2</sub>-), la 4,06 ppm. Protonii alifatici apropiați de gruparea eterică apar sub formă de cvintet (la 1,83 ppm, -O-CH<sub>2</sub>-C**H**<sub>2</sub>- și la 1,49 ppm, -O-CH<sub>2</sub>-C**H**<sub>2</sub>-), multiplet (la 1,39 ppm, 4X(-C**H**<sub>2</sub>-)) respectiv triplet (la 0,9 ppm, -CH<sub>3</sub>).

# II.1.2.4. Sinteza și caracterizarea compușilor de tipul 4-((4-ferocenilfenil)azo)-N-(4-((4-alchiloxifenil)azo)benziliden)anilină

Condensarea 4-amino-4'-ferocenilazobenzenului cu 4-alchiloxi-4'-formilazobenzen ( $15a \div 15f$ ), î n raport molar 1: 1, a condus la obținerea derivaților de ferocen monosubstituit de tip imină eterificată terminal ( $17a \div 17f$ , Schema 8.). [19] Reacția are loc în alcool etilic absolut, la reflux, în prezența catalitică a acidului acetic adăugat în cantitate catalitică.



17a, n = 6; 17b, n = 7; 17c, n = 8; 17d, n = 9; 17e, n = 10; 17f, n = 18



Spectrele RMN au fost înregistrate în cloroform la aproximativ 40°C. Ca exemplu, este redat spectrul RMN al compusului **17a** 

În spectrul <sup>1</sup>H-RMN (**Figura 7.**), semnalul protonului iminic apare la 8,58 ppm, sub formă de singlet.



# II.1.2.5. Sinteza și caracterizarea compușilor de tipul 4-((4-ferocenilfenil)azo)-N-(4-((4-pentanoiloxifenil)azo)benziliden)anilină

Prin condensarea 4-amino-4'-ferocenilazobenzenului cu aldehidele de tipul 4-alcanoiloxi-4'formilazobenzen ( $16a \div 16g$ ,) î n raport molar 1:1 se formează derivații de ferocen monosubstituit de tip iminic esterificați terminal ( $18a \div 18g$ , Schema 9.). [19,20]



pentanoiloxifenil)azo)benziliden)anilină

Reacția de condensare se desfășoară în alcool etilic absolut, la reflux, cu acid acetic adăugat în cantitate catalitică. Pe măsură ce reacția avansează, iminele formate precipită. Separarea iminelor din sistem s-a realizat prin filtrarea masei de reacție fierbinte la vid și spălarea de mai multe ori a precipitatului cu alcool etilic fierbinte.

În spectrul <sup>1</sup>H-RMN (**Figura 7**.), protonul iminic apare la 8,61 ppm iar prezența legăturii esterice este confirmată de tripletul de la 2,60 ppm (determinat de protonii vecini legăturii esterice - OCO-CH<sub>2</sub>-)



### **II.2. STUDII DE TERMOSTABILITATE**

Compușii sintetizați pentru acest studiu, î ntr-un anumit interval de temperatură, manifestă proprietăți lichid critaline și din acest motiv studiul de degradare termică devine foarte important. Evaluarea stabilitatii termice și a proprietăților lichid cristaline a derivaților de ferocen sintetizați a fost realizată prin mai multe metode de investigare: analiza termogravimetrică TG – DTG - DTA și calorimetrie diferențială (DSC). [18]

Cele cinci clase de compuşi, sintetizate, au o comportare termică bună. Pe o scară a stabilității termice, derivații  $17a \div 17f$  (aproximativ 345 °C) au cea mai î naltă valoare a temperaturii la care î ncepe descompunerea deci sunt cei mai stabili:

 $17a \div 17f > 11a \div 11f > 18a \div 18g > 7a \div 7f > 8a \div 8g.$ 

Corelațiile dintre analiza termogravimetrică, scanările DSC și investigațiile POM au demonstrat că derivații  $11a \div 11f$ ,  $17a \div 17f$ ,  $18a \div 18g$  se descompun î n mezofază.

# II.3. PROPRIETĂȚI LICHID CRISTALINE

### Comportamentul lichid-cristalin al compuşilor 7a ÷ 7f

Curbele DSC și observațiile la microscopul î n lumină polarizată au indicat prezența proprietăților lichid cristaline pentru toți compușii seriei  $7a \div 7f$ . Derivații  $7a \div 7c$ , 7e, 7f prezintă mezofază nematică monotropă, iar compusul 7d prezintă fază nematică enantiotropă. Domeniul nematic este relativ scurt (aproximativ 40°C). Texturi Schlieren și picături nematice au fost observate la microscopul î n lumină polarizată.[21]

Informațiile obținute din DSC, precum temperaturile de tranziție cristalin-cristalin (K-K), cristalin-lichid cristal, de topire și izotropizare (I) și entalpiile asociate acestora ( $\Delta$ H), sunt prezentate î n **Tabelul 1.** 

		T (°C) (ΔΗ/Jg <sup>-1</sup> )									
compus			î ncăl	zire			răcire				
	n	K - K	K - N	N - I	K - I	I - N	N - K	K - K			
7a	6	102 (-12,61)	-	-	196 (-54,46)	177 (3,34)	142 (53,98)	84 (1,41)			
7b	7	161 (-27,98)	-	-	182 (-67,81)	179 (3,09)	139 (57,10)	-			
7c	8	118 (-25,34)	-	-	171 (-54,90)	167 (2,27)	124 (42,17)	-			
7d	9	155 (-6,71)	161 (-57,90)	173 (-3,41)	-	169 (2,91)	130 (61,57)	111 (1,75)			
7e	10	109 (-16,42)	-	-	154 (-62,91)	147 (1,31)	112 (48,80)	-			
7f	18	-	-	-	138,2 (-55,19)	138 (1,71)	122 (51,24)	-			

**Tabelul 1.** Temperaturile de tranzitie (T/°C) și valorile entalpiei asociate tranzițiilor ( $\Delta H/Jg^{-1}$ )

 $\begin{array}{l} K-K-tranziție \ cristalin-cristalin, \ K-N \ / \ N-K-tranzitie \ cristalin-nematic \ / \ nematic-cristalin, \\ N-I \ / I-N-tranziție \ nematic-izotrop \ / \ izotrop-nematic, \ K-I-tranziție \ cristalin-lichid \ izotrop. \end{array}$ 

Texturile observate la microscop  $\hat{i}$  n lumină polarizată pentru o parte dintre compușii din seria  $7a \div 7f$  sunt prezentate  $\hat{i}$  n Figura 8.



**7a**: textură nematică la 172 °C, la răcire

**7e**: texturi Schlieren la

124 °C, la răcire



7b: picături nematice la răcire din lichidul izotrop la 169 ℃



**7f**: textură Schlieren la 139°C, la răcire



**7c:** textură Schlieren la 155 °C, la răcire



**7d**: picături nematice la 162 °C, la răcire

Figura 8. Texturi observate la microscop  $\hat{i}$  n lumină polarizată pentru ferocenomezogenii  $7a \div 7f$ 

## Comportamentul lichid cristalin al derivaților 8a ÷ 8g și 9a, 9b

Din cei nouă compuși sintetizați, doar șase au prezentat proprietăți lichid cristaline. Observațiile microscopice au evidențiat prezența mezofazei nematice (texturi Schlieren și picături nematice) la moleculele cu lanț terminal alchil scurt: monotropă pentru compușii **8a**, **8b**, **8c**, **8e**, **8f** și enantiotropă pentru **8d**. Compușii **8g** (n=17), **9a** (n=17, *cis*), **9b** (n=17, *trans*) nu prezintă proprietăți lichid cristaline.

Rezultatele obținute din calorimetria diferențială pentru compușii cu proprietăți lichid cristaline sunt redate în **Tabelul 2**.

		T (°C) (ΔΗ/Jg <sup>-1</sup> )									
Compus			încăl	zire	răcire						
	п	K - K	K - I	K-N	N-I	I - N	N - K	K - K	K - K		
8a	4	133 (-1,40)	184 (-89,76)	-	-	168 (0,20)	116 (84,31)	101 (4,84)	-		
8b	5	102 (-4,87)	205 (-67,08)	-	-	92 (2,28)	156 (63,59)	-	-		

**Tabelul 2.** Temperaturile de tranziție  $(T/^{\circ}C)$  și valorile entalpiei asociate tranzițiilor  $(\Delta H / Jg^{-1})$ 

Commo			încăl	răcire					
Compus	n	K - K	K - I	K-N	N-I	I - N	N - K	K - K	K - K
8c	6	-	187 (-94,46)	-	-	188 (2,70)	155 (62,04)	138 (0,77)	52 (6,23)
8d	7	136 (-17,01)	-	181 (-59,41)	191 (-2,88)	190 (3,41)	141 (58,09)	121 (1,89)	-
8e	8		178 (-69,35)	-	-	176 (2,40)	130 (59,10)	-	-
8f	9	89 (-1,76)	174 (-61,22)	-	-	175 (2,64)	132 (53,87)	-	70 (2,50)

K-K – tranziție cristalin-cristalin, K-N / N-K – tranzitie cristalin-nematic / nematic-cristalin, N-I /I-N – tranziție nematic-izotrop / izotrop-nematic, K-I – tranziție cristalin-lichid izotrop

În **Figura 9.** sunt prezentate exemple de texturi ale compuşilor clasei **8a** ÷ **8g** 



**8a:** textură Schlieren la 157 °C, la răcire



**8d**: textură Schlieren la 189°C, la încălzire



**8b**: picături nematice la 187 °C, la răcire



**8d**: textură Schlieren la 172°C, la răcire



**8c**: textură Schlieren la 174 °C, la răcire



**8f** : textură Schlieren la 167°C, la răcire



**8e**: textură Schlieren la 166 °C, la răcire

Figura 9. Texturile caracteristice mezofazei nematice observate la microscop în lumină polarizată pentru seria de compuși  $8a \div 8f$ 

## Comportamentul lichid cristalin al compuşilor 11a ÷ 11f

Derivații **11a**÷**11f** prezintă proprietăți lichid cristaline enantiotrope, dar investigarea proprietăților lichid cristaline a fost dificilă datorită proceselor de degradare care încep să apară în intervalul de temperatură în care se manifestă mezofaza. Compușii **11a**÷**11e** prezintă numai

mezofază nematică enantiotropă, în timp ce derivatul **11f** manifestă atât comportament nematic enantiotrop cât și smectic nedefinit monotrop.

			T (°C) ( $\Delta$ H/Jg <sup>-1</sup> )								
compus	n		încălzire		răcire						
1		K - K	K - K	K-N	N - K	Sm -K	K - K				
11a	6	-	117 (-16,09)	244 (-69,42)	188 (57,94)	-	-				
11b	7	-	157 (-19,64)	224 (-50,54)	163 (34,72)	-	-				
11c	8	-	134 (-23,21)	203 (-55,97)	163 (46,23)	-	-				
11d	9	89 (-0,81)	101 (-1,65)	160 (-18,21)	134 (19,38)	-	74 (1,90)				
11e	10	-	117 (-15,79)	177 (-48,79)	133 (32,17)	-	-				
11f	18	-	127 (-0,49)	150 (-11,87)		104 (30,47)	-				

**Tabelul 3.** Temperaturile de tranziție  $(T/^{\circ}C)$  și valorile entalpiei asociate tranzițiilor  $(\Delta H/Jg^{-1})$ 

K-K – tranziții cristalin-cristalin, K-N / N-K – tranzitie cristalin-nematic / nematic-cristalin, Sm - K – tranziție smectic nedefinit - cristalin

Imaginile captate de camera video în timpul mezofazei pentru compușii **11a**, **11b**, **11c**, **11e** sunt prezentate în **Figura 10**.



**11c**: picături nematice la 193 °C, la răcire



**11b**: nematic la 255 °C, la încălzire



**11c**: nematic la 210 °C, la încălzire



**11f**: Textura smectic 3 nedefinit (Sm3) la 120°C, la răcire

Figura 10. Texturi observate la microscopul în lumină polarizată pentru compușii 11a, 11b, 11c, 11e, 11f

Observațiile la microscop în lumină polarizată pentru compusul **11f** au evidențiat la încălzire numai mezofază nematică iar la răcire mezofaze nematice și smectice nedefinite (Sm1, Sm2 și Sm3).

# Comportamentul lichid cristalin al bazelor Schiff eterificate terminal $17a \div 17f$

Bazele Schiff de acest tip structural, după cum rezultă din **Tabelul 4** (datele din curbele DSC), au tranzițiile cristalin / lichid cristalin la temperaturi foarte ridicate. Cea mai scăzută temperatură a tranziției fiind cea din cazul compusului **17f** (194<sup>0</sup>C). Temperaturile la care se manifestă mezofazele se apropie foarte mult de temperaturile la care încep procesele de degradare termică. Toți compușii clasei prezintă comportament nematic enantiotrop iar compusul **17f**, pe lângă faza nematică manifestă și o mezofază similară unui smectic A, cu o textură focal conică.

		T (°C) (ΔH/Jg <sup>-1</sup> )											
Proba		încălzire						răcire					
	п	K – K	K - N	K-Sm	Sm-N	N-I	I-N	N-Sm	Sm-K	N -K	К -К		
17a	6	-	233 (-57,97)	-	-	-	-	-	-	206 (51,27)	-		
17b	7	-	210 (-23,87)	-	-	-	-	-	-	181 (23,18)	-		
17c	8	161 (-2,39)	220 (-70,32)	-	-	-	-	-	-	188 (38,61)	-		
17d	9	-	210 (-62,14)	-	-	-	-	-	-	187 (31,86)	-		
17e	10	-	196 (-50,24)	-	-	-	-	-	-	178 (51,27)	-		
17f	18	122 (-7,47)	-	194 (-15,01)	211 (- 0,31)	263 (- 0,37)	255 (0,44)	206 (0,33)	178 (13,80)	-	113 (6,55)		

Tabelul	<b>4.</b> T	emperaturile de tranziție (T/°C) și valorile entalpiei asociate acestor tranziții ( $\Delta H/Jg^{-1}$ )



**17b**: picături nematice la 284°C, la răcire



**17d**: nematic la 220 °C, la încălzire



17f: textură asemănătoare unui smectic A



**17c:** picături nematice la răcire la 208°C

Figura 11. Texturi ale mezofazei nematice observate la microscop, în lumină polarizată pentru compușii 17b÷17f

## Comportamentul lichid cristalin al derivaților de tip imină esterificată terminal, 18a÷18g

Pentru compușii cu lanț alchil scurt (n=4, 5, 6, 7, 8, 9), a fost identificată prin POM mezofaze nematice enantiotrope. Compusul **18g** prezintă un comportament lichid cristalin polimorf, spre deosebire de compușii omologi inferiori. Astfel, pe lângă mezofaza nematică enantiotropă, a fost identificată și o mezofază smectică monotropă (asemănătoare unui smectic A, cu textură focal conică. In **Tabelul 5.** sunt prezentate datele obținute din DSC iar în **Figura 12.** texturile nematice și smectice ale compușilor **18c**, **18g**.

		T (°C) ( $\Delta H/Jg^{-1}$ )									
Proba			încăl	zire				răcir	e		
	п	K - K	K-K	K - N	*	**	N-Sm	Sm-K	N - K	K - K	
<b>18</b> a	4	-	140 (-40,27)	-	-	-	-	-	-	130 (35,97)	
18b	5	-	127 (-22,25)	-	-	-	-	-	-	116 (37,27)	
1 <b>8c</b>	6	-	148 (-25,77)	236 (-57,92)	-	-	-	-	206 (47,09)	-	
18d	7	134 (-14,8)	210 (-4,32)	222 (-49,39)	-	205 (0,75)	-	-	194 (46,24)	95 (14,04)	
18e	8	129 (-20,61)	-	212 (-59,89)	-	210 (0,88)	-	-	172 (35,51)	-	
18f	9	39 (-3.09)	-	206 (-66.87)	218 (-0.73)	215 (0.97)	-	-	178 (39.06)	-	
18g	17	141 (-6.48)	-	197 (-33.6)	244 (-0.59)	-	241 (0.65)	179 (30.40)	-	126 (1.24)	

**Tabelul 5.** Temperaturile de tranziție (T/°C) și valorile entalpiei ( $\Delta H/Jg^{-1}$ )

\* fenomene de re-dezordonare, \*\* fenomene de re-ordonare (fenomenele au loc î n mezofază și nu schimbă tipul de mezofază), K-K – tranziție cristalin-cristalin, K-N / N-K– tranziție cristalin – nematic / nematic-cristalin, N-Sm – tranziție nematic-smectic, Sm-K – tranziție smectic-cristalin



**18g**: textură nematică, 206°C, la î ncălzire



18g: textură nematică, 250°C, după fenomenul de re-dezordonare, la încălzire



18c (n = 6): nematic la 237 °C, la încălzire



**18g:** textură smectică, 180°C, î nainte de cristalizare



### **II.4. STUDII DE FOTOIZOMERIZARE**

Una dintre cele mai importante fenomene determinate de gruparea azo este fotoizomerizarea reversibilă *trans* – *cis* ce are loc prin iradiere cu lumină din domeniul UV. Probele  $7a \div 7f$ ,  $8a \div 8g$ ,  $11a \div 11f$  au fost iradiate cu o lampă UV cu filtru de 365 nm în soluție de cloroform. A fost urmărit randamentul de conversie și timpul de viața al izomerului *cis*, care depind, în principal, de tipul substituenților grupării azo, de conjugarea electronică și înpachetarea în fază cristalină.[22]

### II.5. PARTEA EXPERIMENTALĂ

### Materiale

Solvenții, unii compuși de plecare (4-nitroanilina, ferocen), catalizatori cu transfer de fază și unii agenți de reacție (bromuri de alchil, alcano acizii cu lanț liniar, DCCI, DMAP, Na<sub>2</sub>S\*9H<sub>2</sub>O) au fost achiziționați de la companiile Aldrich, Merck sau alte surse comerciale și utilizați fără purificare prealabilă. Silicagelul 60 și oxidul de aluminiu (activ, neutru) utilizate la purificarea compușilor au fost achiziționate de la Merck. Cromatografia în strat subțire a fost realizată pe plăci de silicagel (Merck,  $F_{254}$ ) sau oxid de aluminiu (Merck,  $F_{254}$ ).

## <u>Aparatura</u>

Confirmarea structurii compușilor intermediari și finali s-a realizat prin tehnici spectrale. Spectrele <sup>1</sup>H –RMN si <sup>13</sup>C –RMN au fost î nregistrate î n cloroform deuterat sau DMSO-d<sub>6</sub>, pe spectrometrul Bruker Avance DRX 400 MHz cu standard intern TMS. Spectrele RMN au fost procesate și cu ajutorul softului TOPSPIN. Pentru î nregistrarea spectrelor IR, î n pastila de KBr, sa folosit un spectrometru Nicolet Magna 550 FT-IR. Spectrometrul de masa Agilent 6520 Accurate Mass Q-ToF LC/MS cu sursa de ioni prin electrospray a fost utilizat pentru trasarea spectrelor de masă. Punctele de topire ale compușilor sintetizați au fost determinate folosind un aparat de măsurat Krüss Optotronic KSPI – N. Pentru analiza termogravimetrică și analiza DSC s-a utilizat derivatograful Mettler Toledo TGA-SDTA 851e și Mettler Toledo DSC1.

## **II.6. CONCLUZIILE GENERALE ALE TEZEI**

Au fost sintetizați și caracterizați din punct de vedere structural un număr de 55 de compuși dintre care 21 derivați intermediari și 34 de compuși finali, derivați monosubstituiți ai ferocenului (21 compuși cu grupări azo/ ester și 13 compuși de tip azo / bază Schiff).

### **II.7. REFERINȚE BIBLIOGRAFICE SELECTIVE**

- 1. N. Hurduc, D. Pavel, Cristale Lichide Polimere, Editura Junimea, Iași, 1999.
- 2. P. Palffy Muhoray, Orientationally Ordered Soft Matter: The Diverse World of Liquid Crystals, 2007, online la http://www.e-lc.org/docs/2007\_08\_26\_01\_36\_22.
- 3. A. Ramamoorthy, *Thermotropic Liquid Crystals Recent Advances*, Springer, The Netherlands, **2007**, online la: http://books.google.ro.
- 4. H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, guest ed., Springer, New York, **1994**, online la: http://books.google.ro.
- 5. Iam-Choon Khoo, *Liquid Crystals*, second edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, **2007**, online la: http://books.google.ro.
- 6. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Physical properties of liquid crystals*, Wiley-VCH, Verlag Gmb.H, Federal Republic of Germany, **1999**.

- 7. P. J. Collings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton, NJ: Princeton University Press, 1990, online la: <u>http://books.google.ro</u>.
- 8. C. Loubser, C. Imrie, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1997, 399.
- 9. C. Imrie, P. Engelbrecht, C. Loubser, C.W. McCleland, *Appl. Organometal. Chem.*, **2001**, 15, 1, 1.
- 10. T. Seshadri, H-J. Haupt, Chem. Commun., 1998, 736.
- 11. T. Seshadri, H-J. Haupt, J. Mater. Chem., 1998, 8(6), 1345.
- 12. H. Sanielevici, F. Urseanu, *Sinteze de Coloranti Azoici*, vol I și II, Editura Tehnică, București, **1987**.
- 13. I Cârlescu, A.M. Scutaru, D. Apreutesei, V. Alupei, D. Scutaru, *Appl. Organometal. Chem.*, **2007**, 21, 661.
- 14. P. Hu, K. –Q. Zhao, H.-B. Xu, *Molecules*, 2001, 6, M249.
- 15. K. –Q. Zhao, P. Hu, H.-B. Xu, *Molecules*, 2001, 6, M246.
- 16. M. Portugall, H. Ringsdorf, R. Zentel, Makromol. Chem., 1982, 183, 2311.
- 17. P. J. Kocienski, *Protecting groups, corrected edition,* Georg Thieme Varlag Stuttgart, Thieme Medical Publishers, Inc, New York, **2000**.
- R. M. Aioanei, I Cârlescu, D. Scutaru, "Ferrocene Containing Liquid Crystals", Buletinul IPI, Tom LX (LIX), Fasc. 4, 2009.
- 19. P. Hu, K. –Q. Zhao, H.-B. Xu, *Molecules*, 2001, 6, M252
- R.M. Onofrei (Aioanei), I Cârlescu, G. Lisa, M. Silion, N. Hurduc, D. Scutaru, Rev. Chim.,
  2012, 63, No. 2, p.139 145.
- I. Dierking, Textures of liquid crystals, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA:, Germany, 2003, pp. 167-190.
- 22. K. G. Yager, C. J. Barrett, J. Photochem. Photobiol., A, 2006, 182, 250.