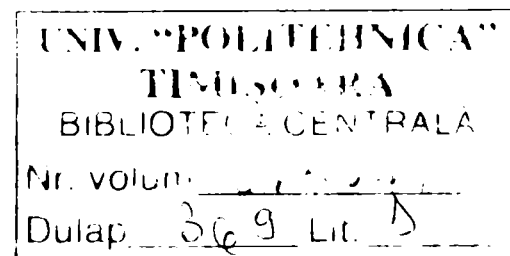


UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” TIMIȘOARA

Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului

Ing. Liliana CSEH

**CONTRIBUȚII LA SINTEZA UNOR LIGANZI
ORGANICI PENTRU OBTINEREA UNOR
COMPLECȘI CU PROPRIETĂȚI POTENȚIALE DE
CRISTALE LICHIDE**



Conducător științific:

Prof. dr Carol CSUNDERLIK

2005

CUPRINS

Cuprins	2
Introducere	5
Abrevieri.....	10
Capitolul 1. Stadiul cunoșterii.....	11
1.1. Ce sunt cristalele lichide?.....	12
1.2. Clasificarea cristalelor lichide.....	12
1.2.1. Clasificarea cristalelor lichide termotrope calamitice.....	16
1.2.1.1. Faza nematică.....	19
1.2.1.2. Fazele smectice	20
1.2.1.2.1. Faza smectică A	21
1.2.1.2.2. Faza smectică C.....	21
1.2.1.2.3. Alte faze smectice	22
1.2.1.3. Fazele chirale.....	23
1.2.1.3.1. Faza colesterică sau faze nematică chirală.....	23
1.2.1.3.2. Faza smectică chirală C.....	24
1.2.1.3.3. Fazele „frustrated” chirale.....	25
1.2.1.4. Structura moleculară a compușilor cristalini lichizi calamitici	27
1.2.2. Cristalelor lichide termotrope discotice	29
1.2.2.1. Faza nematică discotică.....	29
1.2.2.2. Fazele columnare.....	29
1.3. Liganzi utilizați în sinteza de cristale lichide	31
1.3.1. Liganzi utilizați în sinteza de metalomezogeni	32
1.3.1.1. Clasificarea liganzilor de tip baze Schiff	32
1.3.1.1.1. Liganzi care generează cristale lichide calamitice	33
1.3.1.1.2. Liganzi care generează cristale lichide discotice	43
1.3.2. Liganzi utilizați în sinteza de nanoparticule cu proprietăți de cristale lichide	48
1.4. Tehnici de identificare a mezofazelor termotrope.....	50
1.4.1. Microscopul optic cu polarizare și încălzire controlată	50
1.4.2. Analiza termică diferențială	51
1.4.3. Difracția de raze X	52

Capitolul 2. Contribuții proprii.....	53
2.1. Rezultate și discuții asupra sintezelor	57
2.1.1. Sinteze de liganzi	57
2.1.1.1. Compuși de tip baze Schiff	57
2.1.1.1.1. Derivați ai N,N'-bis-(benziliden-N-n-propil)-piperazinei.....	58
2.1.1.1.2. Sinteza N-saliciliden- <i>p</i> -toluidinei	66
2.1.1.1.3. Derivați ai N,N'-bis(saliciliden-N-n-propil)-piperazinei	66
2.1.1.2. Compuși tiolici	70
2.1.1.2.1. Derivați ai esterului bifenil substituit ai acidului 2-(n-mercapto-alchiloxi)-4-octiloxi-benzoic.....	71
2.1.1.2.2. Derivați ai esterului 4-(11-mercapto-undeciloxi) ai acidului benzoic.....	77
2.1.1.2.3. Sinteza 4'-(10-mercapto-deciloxi)-bifenil-4-carbonitrilului	78
2.1.2. Combinațiilor complexe cu liganzi baze Schiff	80
2.1.2.1. Combinații complexe cu liganzi ce conțin piperazină	81
2.1.2.1.1. Combinațiile complexe ale cuprului (II) cu liganzi de tip N,N'-bis(4-R-saliciliden-N-n-propil)-piperazina.....	82
2.1.2.1.2. Combinația complexă a nichelului (II) cu ligandul N,N'-bis(4-dodeciloxi-saliciliden-N-n-propil)-piperazina.....	86
2.1.2.1.3. Combinațiile complexe ale cuprului (II) și nichelului (II) cu liganzi de tip N,N'-bis(4-R-saliciliden-N-n-propil)-piperazină.....	88
2.1.2.2. Combinații complexe cu ligandul N-saliciliden- <i>p</i> -toluidina.....	90
2.1.2.2.1. Combinația complexă a cuprului (II)	90
2.1.2.2.2. Combinația complexă a cobaltului (II).....	92
2.1.3. Nanoparticulelor de aur cu liganzi tiolici.....	96
2.1.3.1. Sinteza nanoparticulelor funcționalizate numai cu unități mezogene.....	97
2.1.3.2. Sinteza nanoparticulelor mixte.....	100
2.1.3.2.1. Sinteza nanopaticulelor decorate cu liganzi de tip alcan tiol	100
2.1.3.2.2. Sinteza nanopaticulelor decorate cu liganzi micști	102
2.1.4. Concluzii	104
2.2. Rezultate și discuții asupra ordonării mezomorfe a compușilor sintetizați.....	105
2.2.1. Intermediari în sinteza bazelor Schiff și baze Schiff.....	105
2.2.2. Combinații complexe cu liganzi baze Schiff.....	108
2.2.3. Intermediari în sinteza tiolilor și tioli.....	110

2.2.4. Nanoparticule de aur	117
2.2.5. Concluzii	128
2.3. Partea experimentală	129
2.3.1. Metode, tehnici și aparatură utilizate în sinteza și caracterizarea compușilor sintetizați	129
2.3.2. Reactivi și solvenți	131
2.3.3. Modul de lucru și caracterizarea fizico-chimică a compușilor sintetizați	132
Concluzii finale	187
Bibliografie.....	191
Anexe	201

INTRODUCERE

Există anumite substanțe la care tranziția de fază solid-lichid nu este directă; între faza solidă și faza lichidă apar mai multe faze intermediare stabile. În acest caz substanțele sunt anizotrope ca și cristalele solide având totodată proprietatea de fluiditate, caracteristică lichidelor. Datorită acestor proprietăți au primit numele de cristale lichide sau faze fluide condensate cu anizotropie spontană.

Existența fazelor cristaline a fost descoperită în anul 1888 de Reinitzer [1]. El a observat că benzoatul de colesteril prezintă un fenomen de topire pelicular, astfel că la temperatura de 145,5°C se topește rezultând un lichid tulbure anizotrop, iar la temperatura de 178,5°C se transformă într-un lichid limpede izotrop. În anul 1890, Lehmann [2] a observat o comportare similară pentru compusul 4-azoxifenetol. Reinitzer și Lehmann au remarcat faptul că deși acești compuși au natură diferită, ei prezintă o formă alungită a moleculelor componente. În următorii ani au fost sintetizați astfel de compuși cu formă alungită care manifestă această stare „intermediară”[3]. Deși s-au sintetizat mulți compuși cu o comportare similară nu s-a găsit o explicație rațională în perioada respectivă pentru noua stare a materiei. S-a argumentat, dar cu scepticism, că faza tulbure se datorează efectelor coloidale sau chiar a impurităților ce se află suspendate în lichidul izotrop.

Friedel [4], în 1922, utilizează pentru prima dată microscopia optică în studiul fazelor „intermediare” și definește trei tipuri distincte de mezofaze (de la grecul *mesos* care înseamnă mijloc): nematică, smectică și colesterică.

În următorii 20 – 30 ani, practic, nu s-a făcut nici un progres în ceea ce privește interpretarea teoretică a rezultatelor cercetărilor și dezvoltarea aplicațiilor practice ale cristalelor lichide, deși a crescut numărul substanțelor sintetizate care prezintă stare de cristal lichid. Unii fizicieni au fost de părere că problemele importante ale acestui domeniu au fost cercetate, rămânând neinvestigate doar aspectele minore. De asemenea, a existat tendința multor chimiști, fizico-chimiști și fizicieni de a subaprecia importanța cercetării domeniului. Motivul principal, dar numai aparent, al scăderii interesului pentru cercetarea cristalelor lichide, între anii 1930 – 1960, au fost slabele posibilități de aplicare practică.

În jurul anilor 1960 situația se schimbă din nou [5-7], în urma unui simpozion organizat de Societatea Engleză Faraday, în care G. F. Frank [8] a vorbit despre teoria elasticității, elaborată de el pentru cristalele lichide, teorie care până astăzi reprezintă baza

cercetărilor teoretice. După încheierea simpozionului se întrevea că cercetarea cristalelor lichide va conduce la aplicații practice și importante implicații în biofizică.

În 1958 au și început cercetări în Statele Unite ale Americii de colective conduse de: J. L. Fergason, la Laboratoarele de Cercetări Westinghouse; Gleen H. Brown, la Universitatea de Stat Kent, Ohio; G. H. Heilmeier, la Laboratoarele RCA; în Anglia, la Universitatea Hull, sub conducerea lui G. W. Gray. În Franța s-a organizat un laborator la Orsay, unde cercetările teoretice au început sub îndrumarea lui P. G. Gennes. Cercetări teoretice s-au început la Universitatea din Frayburg (R. F. G.), sub îndrumarea lui W. Maier și A. Saupe, la Leipzig și Halle (R. D. G.), sub conducerea lui I. G. R. Luckurst, respectiv H. Sackmann și D. Demus, în Japonia, India etc.

În jurul anilor 1950, Fergason [9] a intuit aplicabilitatea practică a cristalelor lichide colesterice pentru termografia de suprafață și pentru detectarea atmosferei poluate. În anul 1968, Heilmeier [10-12] indică noi aplicații ale cristalelor lichide în dispozitivele de afișaj electronic, iar de atunci cercetările s-au dezvoltat într-un ritm alert.

Cristalele lichide ce conțin metal (metalomezogenii) au fost descoperite încă din anul 1923, când Vorländer [13] a observat că un compus substituit al difenilmercurului, prezintă mezofaze smectice. Interesul real în domeniul metalomezogenilor s-a arătat numai la sfârșitul anilor 1970, când s-a preconizat că acești compuși cu proprietăți fizice speciale (magnetism, culoare etc.) pot avea aplicabilitate practică în electronică și dispozitive de afișaj electronic. Se cunosc aproximativ 60 de metale utilizate în sinteza metalomezogenilor.

Studiul cristalelor lichide a devenit important și pentru specialiștii din domenii conexe: inginerie, biologie, chimie, medicină. Acest interes este justificat de aplicațiile practice ale acestora în afișajul numeric, stocarea informației, televiziunea în culori, termografia de suprafață a microcircuitelor, detectarea și vizualizarea câmpurilor electromagnetice, ultrasonice și a vibrațiilor, detectarea contaminării atmosferei, termografia de suprafață, în teste aerodinamice, cromatografia lichid-gaz, interferometria în infraroșu, termografia pielii și diagnoză, obținerea de noi date privind structura membranelor biologice și obținerea de membrane biologice artificiale, etc.

Mai mult, prin utilizarea proprietății de autoorganizare a cristalelor lichide, se pot obține structuri cu un înalt grad de ordonare, care nu pot fi obținute prin metodele de sinteză obișnuite.

Recent, a apărut o nouă provocare în domeniul cristalelor lichide, și anume obținerea clusterilor de dimensiune nano cu proprietăți de cristale lichide.

Cercetarea în domeniul nanoparticulelor s-a axat în principal fie pe sistemele cristaline [14-15], fie pe introducerea nanoparticulelor într-o matrice [16-17] și o mai mică atenție s-a acordat până acum funcționalizării nanoparticulelor, astfel încât să se obțină nanoparticule cu proprietăți de cristale lichide.

În anul 2001, T. Ikeda [18] obține nanoparticule de aur pe care sunt atașate liganzi cu proprietăți de cristale lichide, iar în anul 2005, S.Y. Kim [19] realizează un studiu al aranjamentului unidimensional al nanoparticulelor de aur stabilizate cu liganzi tiolici cu proprietăți de cristale lichide. În nici unul dintre cele două articole nu este precizat tipul mezofazei.

Nanoparticulelor funcționalizate cu diferiți liganzi organici prezintă proprietăți sinergice datorate atât sistemului organic și celui anorganic.

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop, în prima parte a lucrării, analizarea unor aspecte teoretice privind, pe de o parte, noțiunile de bază ale cristalelor lichide și pe de altă parte prezentarea liganzilor de tip baze Schiff și tiol, utilizați în sinteza combinațiilor complexe și nanoparticulelor de aur cu proprietăți de cristale lichide.

În partea a doua sunt prezentate cercetările proprii structurate pe două direcții, privind:

- *obținerea și caracterizarea:*
 - liganzilor de tip baze Schiff și tiolilor;
 - combinațiilor complexe;
 - nanoparticulelor de aur;
- *ordonarea mezomorfă a:*
 - compușilor de tip bază Schiff;
 - combinațiilor complexe cu liganzi baze Schiff;
 - intermediarilor din sinteza tiolilor și tiolilor;
 - nanoparticulelor de aur.

Obiectivele acestei lucrări sunt obținerea și caracterizarea unor structuri moleculare simple și a unor structuri supramoleculare cu proprietăți potențiale de cristale lichide.

În scopul obținerii de structuri moleculare simple am proiectat și sintetizat 8 compuși organici de tip baza Schiff, în sinteza cărora, componenta aminică utilizată este 1,4-bis(3-aminopropil) piperazina. Pentru acești compuși s-a realizat un studiu al relației structură – proprietăți de cristale lichide.

În scopul obținerii metalomezogenilor am proiectat 4 liganzii de tip baze Schiff, care conțin două seturi donoare de tip N_2O , dispuse simetric față de puntea piperazinică. Bazele

Schiff sintetizate de acest tip prezintă capacitatea de a lega ionul metalic într-un ciclu chelat, iar la raportul sare/ligand = 1:1, se obține un miez plan pătrat.

S-au obținut și caracterizat combinații complexe cu elemente 3d (Cu(II) și Ni(II)) utilizând derivați ai N,N'-bis(saliciliden-N-n-propil)-piperazinei drept liganzi.

Lucrarea conține și două combinații complexe ale cuprului (II) și cobaltului (II) cu ligandul N-saliciliden-p-toluidina.

Tiologii, în număr de 6, s-au obținut în scopul utilizării lor în sinteza de nanoparticule de aur cu proprietăți de cristale lichide.

S-au obținut 7 tipuri de nanoparticule funcționalizate cu liganzi tiolici, care au miezul de aur de dimensiuni diferite (1,6-3,5 nm). Liganzii utilizați în sinteza acestor structuri de dimensiune nano, sunt de tip alcantoli sau tioli cu proprietăți de cristale lichide.

Nanoparticulele de aur mixte sintetizate prezintă proprietăți de cristale lichide, iar cele care conțin drept ligand mezogen unul dintre esterii bifenil substituiți ai acidului 2-(n-mercapto-alkiloxi)-4-octiloxibenzoic (**17a-c**) prezintă mezoforfism nematic. Noutatea adusă de aceste sinteze constă în obținerea de nanoparticule mixte cu proprietăți de cristale lichide.

Compușii organici au fost caracterizați prin spectroscopie în infraroșu, tehnici de rezonanță magnetică nucleară (^{13}C -RMN și ^1H -RMN) și spectrometrie de masă.

Combinațiile complexe au fost caracterizate prin spectroscopie în infraroșu, spectroscopie ultraviolet-vizibil și difracție de raze-X pe monocristal.

Determinarea compoziției și structurii nanoparticulelor de aur s-a realizat prin microscopie electronică prin transmisie, analiză elementală, rezonanță magnetică nucleară de proton și metode de analiză numerice.

Atât liganzii cât și nanoparticulele au fost caracterizate în vederea stabilirii mezomorfismului prin tehnicile clasice cunoscute: microscopia optică cu polarizare și analiza calorimetrică diferențială.

Aș dori să-mi exprim sincerele mulțumiri și considerația mea conducătorului științific Prof. Dr. Carol Csunderlik pentru îndrumarea, sprijinul, înțelegerea și conducerea sa în perioada realizării acestei teze.

D-nei Dr. Otilia Costișor din cadrul Institutului de Chimie Timișoara al Academiei Române îi exprim profunda mea recunoștință și prețuire pentru inițierea mea în tainele domeniului cristalelor lichide, pentru îndrumarea și sprijinul acordat pe parcursul elaborării acestei teze.

Un real sprijin în realizarea sintezelor, caracterizării și studiului din punct de vedere al proprietăților de cristale lichide al tiolilor și nanoparticulelor l-am primit din partea Prof. Dr. Georg Mehl și al Grupului de Cristale Lichide al Universității din Hull, UK.

Aș dori să mulțumesc Uniunii Europene pentru suportul financiar acordat (Marie Curie Training Site Project “Design Liquid Crystals” (HPMT-CT2001-00322)) în perioada stagiului de cercetare de la Universitatea din Hull, UK.

Mulțumesc Grupului de Cristale Lichide din cadrul Universității din Calabria, Italia, pentru posibilitatea de a aprofunda fascinantul domeniu al cristalelor lichide și Prof. Dr. Mauro Ghedini pentru suportul financiar acordat în perioada stagiului.

Pentru ajutorul în rezolvarea structurilor de raze X, mulțumesc Dr. I. Pantenburg de la Universitatea din Köln, Germania și Dr. S. J. Archibald de la Universitatea din Hull, UK.

Aș dori să mulțumesc CNCSIS pentru suportul financiar acordat (Grant At. Materiale avansate: combinații complexe ale ionilor 3d cu liganzi de tip baze Schiff cu proprietăți de cristale lichide) în perioada 2001-2003.

Mulțumesc cadrelor didactice din cadrul Universității Politehnica Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, care au contribuit la formarea mea profesională.

De asemenea mulțumesc colegilor mei apropiați din cadrul Institutului de Chimie Timișoara al Academiei Române și Universității Politehnica Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului pentru înțelegere și sprijin.

Nu în ultimul rând aș dori să mulțumesc familiei mele pentru suportul lor constant pe parcursul realizării acestei teze.

Abrevieri

THF – tetrahidrofuran

DCM – diclormetan

DMSO – dimetilsulfoxid

d₆-DMSO – dimetilsulfoxid deuterat

CDCl₃ – cloroform deuterat

CD₃OCD₃ – acetonă deuterată

DMF – N,N-dimetilformamidă

DCC – N,N'-dicyclohexilcarbodiimidă

DMAP – 4-(dimetilamino)piridină

AIBN – α,α' - azoizobutironitril

TFA – acid trifloracetic

MeOH – alcool metilic

SLPP - N,N'-bis(saliciliden-N-n-propil)-piperazinea

DOPP - N,N'-bis(4-dodeciloxi-saliciliden-N-n-propil)-piperazinea

Ac – anion acetat

Cr – cristal

N - nematic

N* - nematic chiral

SmX – un anumit tip al fazei smectice

Izo – lichid izotrop

p.t. – punct de topire

t.c. – temperatura camerei

sol. – soluție

c.c. – combinație complexă

TEM – microscopie electronică prin tansmisie

DSC- analiză calorimetrică diferențială

CSS – cromatografie în strat subțire

CAPITOLUL 1.

STADIUL CUNOAȘTERII

Stadiul cunoașterii

1.1. Ce sunt cristalele lichide ?

Inițial s-au stabilit trei tipuri de stări ale materiei: starea solidă, starea lichidă și starea gazoasă. Cristalele lichide sunt recunoscute ca a patra stare a materiei. Ideal, solidele cristaline sunt formate din ioni sau molecule, care ocupă nodurile unei rețele. Starea solidă prezintă o aranjare ordonată tridimensională pe arii extinse. La încălzirea unui solid, moleculele vibrează în jurul nodurilor rețelei, intensitatea vibrațiilor variind în funcție de temperatură. La o anumită temperatură, temperatură numită punct de topire, mișcările termice ale moleculelor sunt mult mai puternice decât forțele coercitive care mențin moleculele în rețea. Astfel, rețeaua se rupe, iar moleculele prezintă o aranjare aleatorie. Faza materiei nou formată se numește lichid izotrop, lichid cu o aranjare ordonată a moleculelor pe arii mici. Acest fenomen simplu de topire nu se întâmplă la toate cristalele, anumiți compuși se pot topi cu formarea unei stări intermediare între solidul cristalin și lichidul izotrop. Aceste stări sunt cunoscute sub denumirea de faze cristaline lichide sau mezofaze. Sunt cunoscute numeroase tipuri de mezofaze (smectică, nematică etc). Temperatura la care substanța trece din starea solidă în mezofază se numește punct de topire, iar temperatura la care mezofaza, cu domeniul de temperatură cel mai înalt, se transformă în lichid izotrop se numește punct de limpezire sau temperatură de izotropizare [20].

Fazele cristaline prezintă proprietăți care sunt intermediare între proprietățile materialului în stare solidă și proprietățile materialului în fază izotropă.

1.2. Clasificarea cristalelor lichide

Cristalele lichide sunt împărțite în două mari clase. Această clasificare s-a făcut în funcție de metoda folosită pentru distrugerea ordinii interioare a cristalului lichid, asociată cu starea solidă:

- cristale lichide termotrope, care se formează sub acțiunea căldurii;
- cristale lichide liotrope, care se formează sub acțiunea solvenților.

Cristalele lichide termotrope sunt importante din punct de vedere al cercetărilor fundamentale cât și al aplicațiilor tehnologice, iar cristalele lichide liotrope sunt importante datorită rolului lor în sistemele biologice și țesuturile vii.

Lucrarea de față se referă la obținerea cristalelor lichide termotrope, astfel că discuțiile (prezentările) care urmează vor face referi numai la cristalele lichide termotrope.

În funcție de masa molară cristalele lichide termotrope se împart în :

- cristale lichide cu masă moleculară mică (mezogeni organici);
- cristale lichide cu masă moleculară mare (dendrimeri, polimeri, metalomezogeni, nanoparticule) (figura 1).

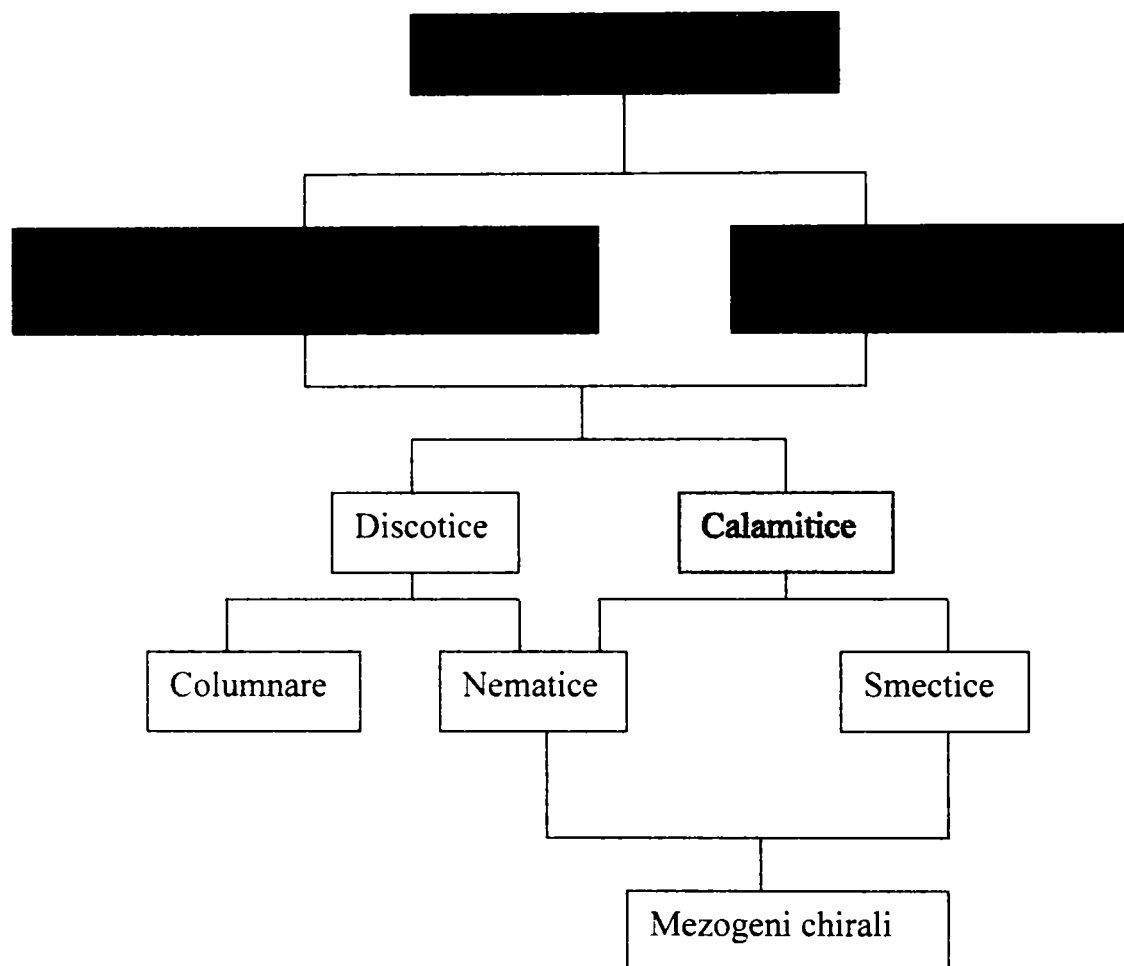


Figura 1. Structura și morfologia cristalelor lichide

Factorul principal în formarea fazelor cristalin lichide termotrope este forma moleculelor. Din punct de vedere al formei moleculelor, au fost identificate trei forme distincte: elipsoidală, discotică și sferică; acestea fiind forme descrise de volumul obținut prin rotirea moleculelor (figura 2) [21].

Moleculele elipsoidale sau „rod like” (sub formă de baghetă) formează cristale lichide calamitice și cristale plastice anizotrope.

Materialele mezomorfe discotice sunt alcătuite din molecule plate sub formă de disc și formează cristale lichide discotice de tip columnar sau nematic.

Materialele mezomorfe sferice formează în general cristalele plastice anizotrope, care nu sunt integrate în clasa cristalelor lichide.

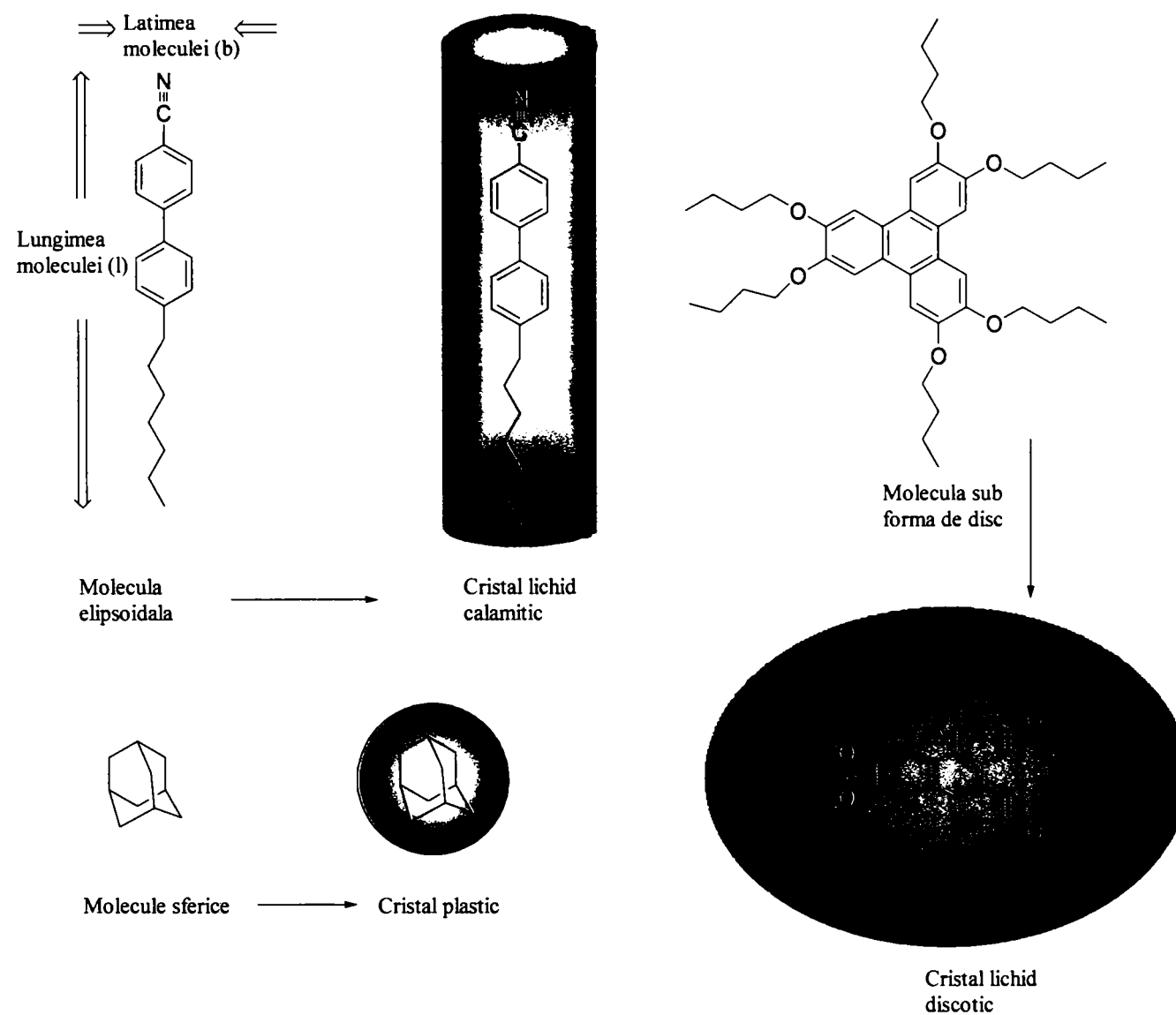


Figura 2. Tipuri de forme ale moleculelor

Moleculele cu o formă combinată a acestor forme pot fi de asemenea mezomorfe. Astfel, moleculele care posedă atât formă de disc cât și „rod”, de tipul (1), pot prezenta faze calamitice și/sau discotice. Aceste materiale sunt denumite plasmidice (figura 3). O structură, ce posedă atât caracter discotic, cât și sferic are formă „bowl” (cupă) și poate prezenta mezofaze piramidale sau ”bowl” [20]

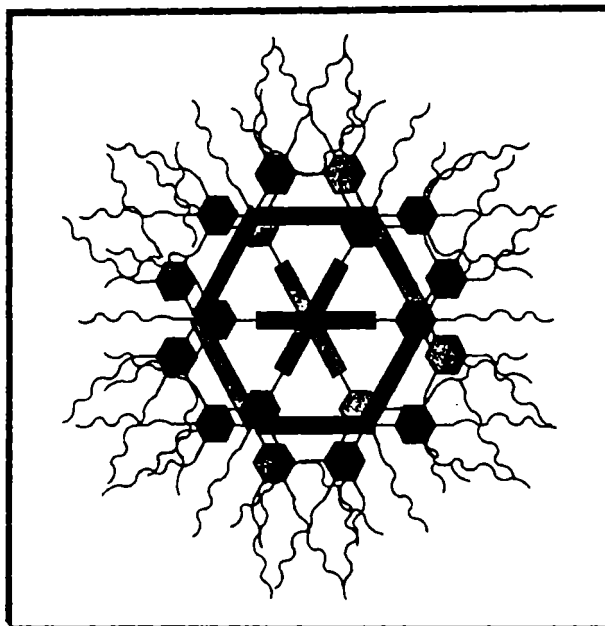
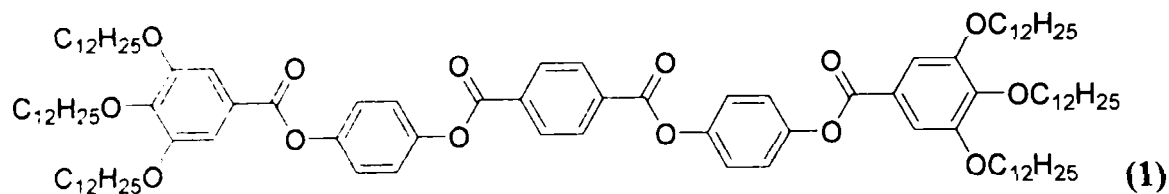


Figura 3. Reprezentarea schematică a materialelor cu formă combinată, de tip plasmidic

Forma moleculelor nu este suficientă pentru a aprecia dacă un compus poate fi cristal lichid. Mulți compuși care posedă una din formele menționate mai sus nu sunt cristale lichide. Proprietățile fizice și în special dihotomia moleculei sau natura duală joacă un rol important în stabilirea proprietăților cristalin lichide. Cele mai multe cristale lichide sunt o combinație a anumitor unități structurale, care posedă proprietăți fizice diferite, iar aceste unități structurale pot prezenta cel puțin una din următoarele caracteristici: nepolar/dipolar, alifatic/aromatic, hidrofilic/hidrofobic, hidrocarbon/hlorocarbon sau flexibil/ rigid. Aceste unități structurale trebuie să fie suficient de mari astfel încât să poată conferi o personalitate duală moleculei. Mai mult, trebuie să existe un echilibru între interacțiile slabe și cele puternice. Într-un compus cu legături de hidrogen, de pildă, interacțiunile puternice din legătura de hidrogen pot fi așa de mari încât punctul de topire cu valoare înaltă exclude formarea mezofazelor.

Mezogenii calamitici în funcție de gradul de ordonare al moleculelor din mezofaze prezintă faze nematice și faze smectice.

Materialele mezogene cu o structură a moleculelor chirală, asimetrică formează mezogeni chirali. Mezogenii chirali pot prezenta diferite tipuri de faze cum ar fi: faza

nematică chirală (N^*) sau colesterică (Ch), faza smectică C chirală (SmC^*), fazele albastre (BP) și faza „twist-grain boundary” ($TGBA^*$).

1.2.1. Clasificarea fazelor cristalin lichide termotrope calamitice

Anizotropia forțelor moleculare, datorată structurii dihotomice ale compuşilor cristalini lichizi, generează pierderea ordonării moleculelor în perioada tranziției de la starea cristalină la lichid izotrop. Comportarea la topire a cristalelor lichide termotrope calamitice este prezentată în figura 4.

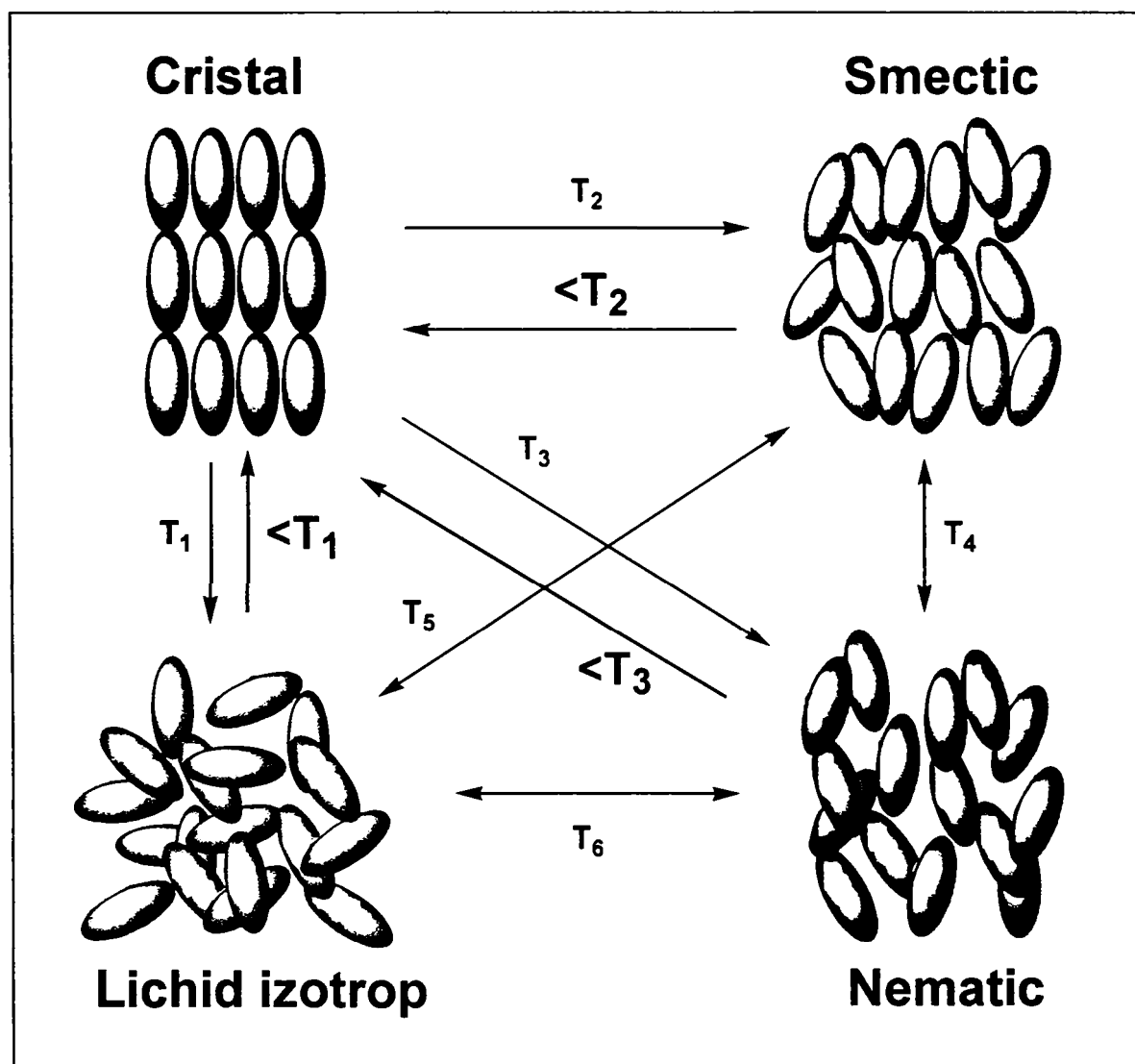
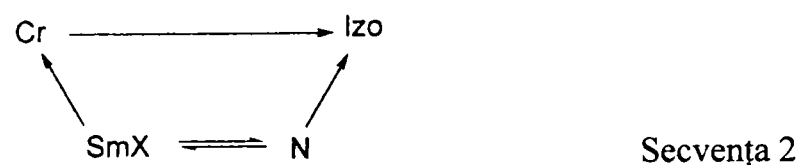
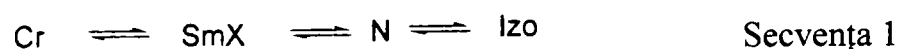


Figura 4. Comportarea la topire a cristalelor lichide termotrope calamitice (albastru = energie mică, roșu = energie mare a moleculelor componente)

În cele mai multe cazuri, mezofazele apar la încălzirea și răcirea substanțelor. Astfel că Secvența 1 din Schema 1 este reversibilă în toate etapele. Asemenea mezofaze se numesc *enantiotrope*. Există cazuri în care mezofazele nu sunt reversibile, ele sunt metastabile (Secvența 2 din Schema 1). Aceste mezofaze se numesc *monotrope*.



Schema 1. Ilustrarea secvenței fazelor în mezomorfismul enantiotrop și monotrop

Un compus poate prezenta una sau mai multe mezofaze. Alții care nu sunt cristale lichide sau care manifestă fază cristalin lichidă monotropă își pierd complet ordonarea la încălzirea cristalului (T_1) cu formarea lichidului izotrop. Distrugerea rețelei cristaline, dar cu o păstrare a ordonării de poziție a moleculelor pe domenii mari, dă naștere fazelor smectice (T_2). Aceste faze sunt caracterizate de o ordonare a moleculelor pe straturi sau sub formă lamelară, iar natura lor din punct de vedere al fluidității este vâscoasă. În funcție de orientarea axelor lungi ale moleculelor și corelația lor în straturi se cunosc cinci faze smectice (A, B, C, I și F). Structurile mai ordonate cu extinderea corelării între straturi sunt cunoscute sub denumirea de „cristale moi” sau „faze semismectice” (B, J, G, E, K și H). Structurile fazelor smectice și a cristalele moi sunt prezentate în figura 5. Cristalele moi sunt notate cu litere mari, iar cele smectice cu Sm urmat de tipul faze (SmA). Faza nematică este notată cu N. Sistemul de denumire al fazelor nu este sistematic, dar cronologic și în ordinea alfabetică.

La o nouă încălzire (T_5) a materialului aflat în fază smectică, se poate pierde complet ordonarea moleculelor, rezultând lichidul izotrop; un astfel de compus are numai morfologie smectică. Dacă la o încălzire (T_4) se distruge ordonarea stratificată (moleculele își pierd ordinea de poziție dar își păstrează ordonarea de orientare) rezultă faza nematică. Încălzirea fazei nematice la temperatura T_6 , cauzează pierderea ordonării de orientare, rezultând lichidul izotrop.

Încălzirea compusului în stare cristalină cu pierderea ordinei de poziție, dar păstrându-se ordinea de orientare (T_3), duce direct la faza nematică. Astfel, compusul prezintă numai fază nematică.

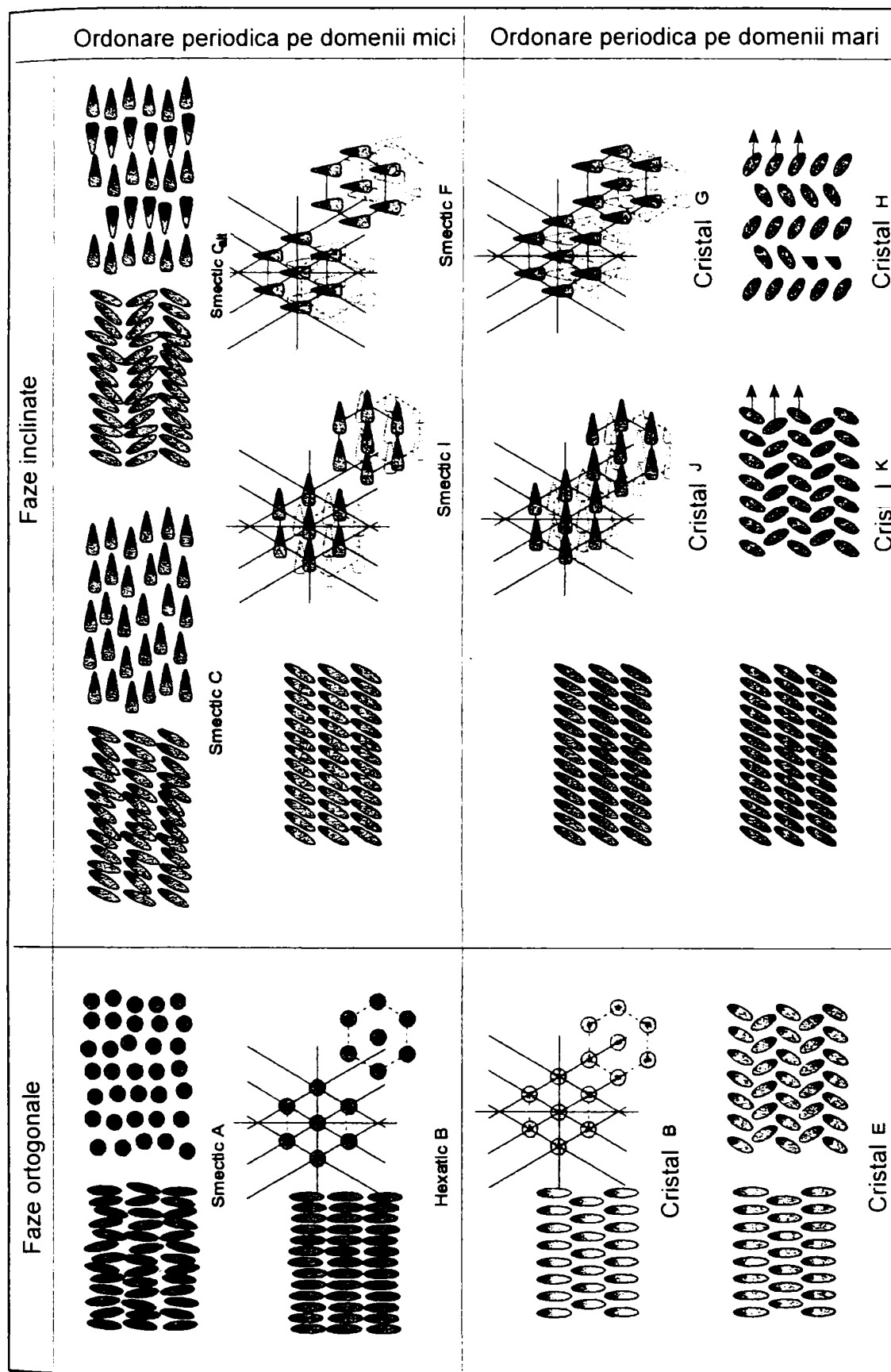


Figura 5. Structura fazelor smectice și cristalelor moi. Proiecția moleculelor în plan vertical este prezentată în stânga, iar proiecția în plan orizontal în partea dreapta a figurii. În proiecțiile în plan orizontal, unghiul de rotație și unghiul de înclinare sunt prezentate prin cercuri (care indică libertatea de rotație), triunghi (dacă sunt cercuri, dar înclinate în direcția unghiului ascuțit) și elipse (indică o rotație limitată; direcția de înclinare este indicată prin săgeți). Diagrama a fost realizată de G. W. Gray și J.W. Goodby [22].

Tranzițiile în sens invers între mezofaze, care au loc în procesul de răcire, se află la temperaturi apropiate celor din etapa de încălzire (diferențele care apar de obicei sunt mai mici de 2°C, datorită fenomenului de histerezis) și sunt cunoscute ca și tranziții reversibile. Tranzițiile dintre o mezofază și starea cristalin lichidă (recristalizarea) au loc adesea la temperaturi mai scăzute decât temperaturile de tranziție din sens invers, datorită fenomenului de supra-răcire.

1.2.1.1. Faza nematică

Faza nematică prezintă cea mai simplă structură dintre toate mezofazele, este cea mai puțin vâscoasă și are gradul de dezordine cel mai înalt în comparație cu celălalte faze.

Faza nematică este caracterizată de ordonare de orientare a moleculelor pe distanță mare, ceea ce înseamnă că axele lungi ale moleculelor tind să se alinieze paralel pe o direcție preferențială sau la o axă comună. Această axă se numește vector director și este reprezentată printr-un vector n (figura 6). Vectorul n caracterizează orientarea locală a axelor moleculelor și prezintă semnificație numai direcția sa.

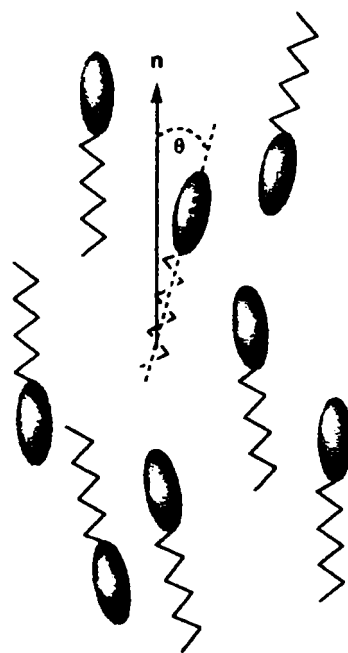


Figura 6. Organizarea moleculelor într-o mezofază nematică

Gradul de deviere a unei axe lungi a unei molecule față de vectorul n se numește parametru de ordine. S , și are următoarea expresie [23]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

unde θ reprezintă unghiul dintre axa moleculei și vectorul n . Parantezele ascuțite indică o valoare medie a unghiului θ .

În stare izotropă parametrul de ordine S este zero ($S = 0$), deoarece nu există ordonare a moleculelor.

În stare cristalină valoarea parametrului S este egală cu unitatea ($S = 1$), deoarece moleculele sunt perfect ordonate.

În fază nematică valoarea acestui parametru S este de obicei în intervalul 0,3-0,7.

Fiecare mezofază are o valoare caracteristică pentru S .

Faza nematică este birefringentă și poate prezenta texturi specifice (marbled sau schlieren) sau textură homeotropă. Textura *homeotropă* se observă atunci când axa optică este perpendiculară pe polarizor și din acest motiv se observă o imaginea neagră la microscopul optic cu polarizare.

1.2.1.2. Fazele smectice

Prima lucrare care a pus în evidență structurile diferite ale cristalelor lichide smectice a fost publicată în 1931 de Herrmann și Krummacker [24]. Denumirea de smectic atribuită acestora provine de la cuvântul grecesc „smectos”- săpun, datorită structurii stratificate, asemănătoare soluției de săpun.

Fazele smectice au un grad de ordonare mai înalt decât faza nematică și sunt caracterizate de: poziția de orientare a moleculelor din straturi și de alinierea paralelă a axelor lungi ale moleculelor pe o anumită direcție.

Creșterea ordinii din seria fazelor smectice este dată de creșterea relativă a vâscozității fazei nematice. Există cinci faze smectice: A, B, C, I și F. Tipul fazei smectice este în funcție de orientarea axelor lungi ale moleculelor și de corelarea cu și între, straturile moleculare. Ordinea scăderii aranjamentului moleculelor în procesul de încălzire este următoarea: SmF, SmB, SmI, SmC și SmA.

Cristalele moi sau plastice (cristal B, J, G, E, K, și H) posedă un grad de ordonare mai înalt și prezintă cea mai mare corelare între straturi. Fazele smectice și cristalele plastice sunt reprezentate în figura 5.

1.2.1.2.1. Faza smectică A

Faza smectică A, la fel ca și faza nematică, posedă o ordonare a axelor lungi ale moleculelor pe domenii nu foarte mari, iar moleculele au o aranjare pe straturi. Moleculele sunt în general perpendiculare pe planul stratului, prezintă o ordonare hexagonală pe domenii mici ($\approx 15 \text{ \AA}$) în interiorul straturilor. Separarea straturilor nu este uniformă, această separare este în acord cu densitatea funcției de undă, iar distanța dintre straturi este puțin mai mică decât lungimea unei molecule (figura 7).

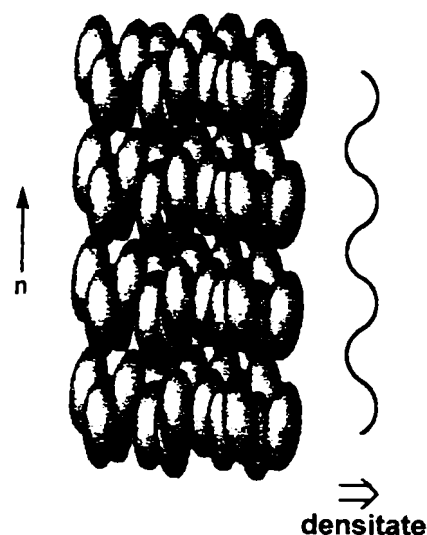


Figura 7. Structura fazei smectice A, și densitatea funcției de undă

Faza SmA este birefringentă și privită la microscopul optic cu polarizare poate prezenta o textură luminoasă sau o textură homeotropă [21].

1.2.1.2.2. Faza smectică C

În faza smectică C, moleculele sunt aranjate în straturi difuze, ca și în faza smectică A, și există o ordonare hexagonală a moleculelor în interiorul straturilor, pe o distanță mai mare de 15 \AA . Axele lungi ale moleculelor sunt înclinate față de perpendiculara pe strat cu un unghi θ , care este dependent sau nu de temperatură (figura 8) [25]. Pe domenii mari, moleculele sunt poziționate aleatoriu în straturi, dar orientarea moleculelor sub același unghi de înclinare rămâne neschimbată în și între straturi.

Faza smectică C se poate forma la răcirea lichidului izotrop, la răcirea fazei nematice (o tranziție de ordinul I, care se definește ca tranziția termică care implică modificarea căldurii latente și a capacității calorice a materialului) sau la răcirea fazei smectice A (tranziție în general de ordinul II, care se definește ca tranziția termică care implică modificarea capacității calorice, dar nu și a căldurii latente). Pentru o tranziție de ordinul I, aranjarea moleculelor sub un unghi θ (20° sau mai mare) se realizează rapid. Pentru o tranziție de ordinul II, aranjarea moleculelor sub un unghi θ se realizează astfel încât unghiul de înclinare continuă să crească pe măsură ce temperatura scade pe tot domeniul de temperatură al mezofazei.

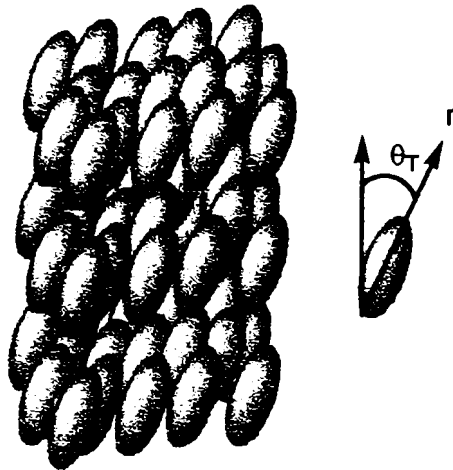


Figura 8. Structura fazei smectice C

Variația unghiului de înclinare cu temperatura este dată de expresia:

$$\theta_T = \theta_0 (T_c - T)^\alpha$$

în care θ_T este unghiul de înclinare la temperatura T , θ_0 este o constantă, T_c este temperatura de tranziție de la SmA la SmC și α este un exponent cu o valoare teoretică 0,5. [25] Se poate observa că unghiul θ are valoare maximă când T are valoare minimă.

1.2.1.2.3. Alte faze smectice

Fazele smectice B, I și F posedă ordonare a axelor lungi ale moleculelor, aranjare în straturi ale moleculelor și în plus față de fazele smectic A și C moleculele sunt aranjate sub forma unor unități hexagonale (figura 5), având o periodicitate de la 150 până la 700 Å.

În faza smectică B, axele lungi ale moleculelor sunt perpendiculare pe planul stratului. Această fază este similară fazei smectice A dar este mult mai ordonată.

Faza smectică I este similară fazei smectice C dar moleculele posedă o împachetare hexagonală, cu o înclinare a moleculelor în direcția vârfului rețelei hexagonale. Moleculele au o ordonare de poziție pe un domeniu de *cca.* 150-600 Å.

Faza smectică F este analoagă fazei smectice I, dar moleculele sunt înclinate în direcția muchiei rețelei hexagonale (figura 5).

1.2.1.3. Fazele chirale

Moleculele chirale care pot genera faze cristalin lichide prezintă proprietăți speciale cu aplicabilitate tehnologică.

În cele mai multe cazuri chiralitatea este dată de cele patru fragmente și/sau atomi atașați la atomul de carbon sp^3 , tetraedric. Aceste patru unități diferite pot fi aranjate în două moduri, generând doi compuși (enantiomeri), care se comportă unul față de celălalt ca un obiect față de imaginea sa în oglindă. Enantiomerii au aceleași proprietăți fizice și chimice, și se deosebesc numai printr-o proprietate optică și anume sensul în care rotesc planul luminii polarizate, unul rotit spre dreapta iar celălalt spre stânga, cu același număr de grade. O configurație stereochemică este notată cu *S*, iar celălalt enantiomer cu *R*. Astfel de compuși se numesc optic activi.

În fazele cristalin lichide chirale, moleculele sunt organizate într-o structură chirală, asimetrică sub formă elicoidală. O astfel de structură elicoidală o vom întâlni la: faza nematică chirală (N^*) sau colesterică (Ch), faza smectică C chirală (SmC^*), fazele albastre (BP) și faza „twist-grain boundary” (TGBA *).

1.2.1.3.1. Faza colesterică sau faza nematic chirală (Ch sau N^*)

Faza colesterică sau faza nematic chirală se formează din compuși mezogeni nematici cu molecule chirale. În faza colesterică, ordonarea locală a moleculelor este identică cu cea din faza nematic nechirală, iar chiralitatea moleculelor generează o rotire gradată perpendiculară pe vectorul *n*, care dă naștere unei macrostructuri elicoidale (figura 9).

Lungimea pasului elicei este în funcție de temperatură și poate varia de la mai puțin de 1000 Å (0,1 μm) până la infinit.

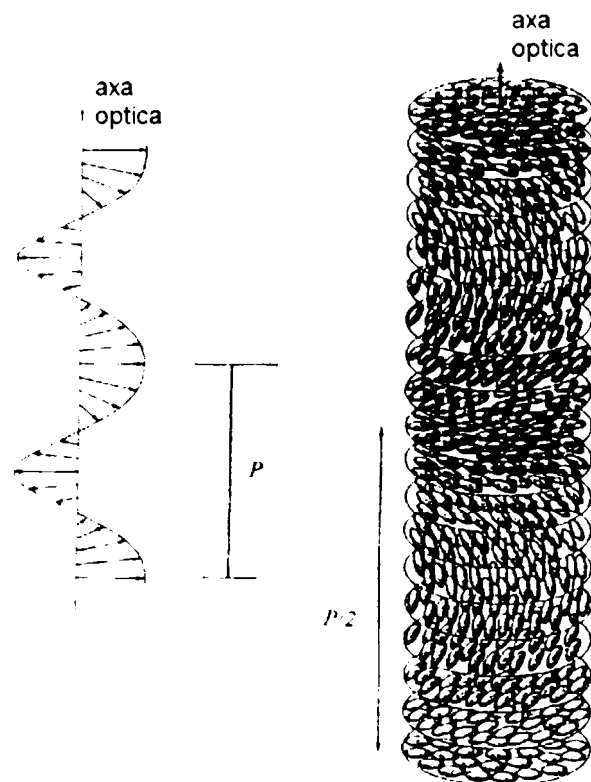


Figura 9. Structura fazei colesterice sau fazei nematice chirale

Creșterea temperaturii are ca efect creșterea energiei termice a moleculelor, deci o creștere a unghiului θ față de vectorul n , și o scădere a lungimii pasului. O fază poate reflecta selectiv lumina când lungimea pasului este aproximativ egală cu lungimea de undă a luminii incidente. Astfel, reflecția de culori selectivă poate să apară dacă lungimea de undă este în domeniul vizibil [21]. Deoarece lungimea pasului este dependentă de temperatură, o creștere sau descreștere a temperaturii produce o deplasare a benzii de reflexie.

1.2.1.3.2. Faza smectică chirală C (SmC*)

O faza smectică chirală C este analoagă fazei smectice C, însă faza chirală posedă o structură elicoidală macromoleculară.

Structura fazei SmC nechirale este lamelară cu moleculele din straturi înclinate la un anumit unghi (θ) față de normala stratului în funcție de temperatură. Moleculele fazei SmC* sunt chirale și ele cauzează o modificare succesivă, ușoară în direcția de înclinare a moleculelor (unghiul de înclinare (θ) nu se modifică). Această modificare gradată în direcția de înclinare, de la un strat la altul descrie o elice (figura 10).

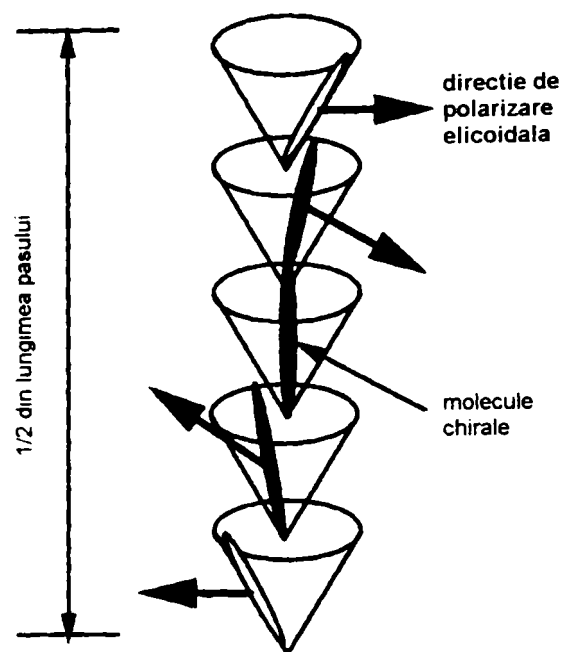


Figura 10. Structura fazei smectice C chirale

La fel ca și în cazul fazei nematice chirale, pasul elicei este dependent de temperatură. La temperaturi înalte unghiul de înclinare este mic, iar lungimea pasului este mare. Când temperatura scade unghiul de înclinare devine mult mai mare și lungimea pasului se micșorează. În consecință, efectul temperaturii asupra lungimii pasului este invers decât cel observat în faza N^* . În general când un compus prezintă atât fază N^* cât și fază SmC^* , lungimea pasului este mai mare în cazul fazei SmC^* .

1.2.1.3.3. Fazele „frustrated” chirale [20, 21]

În unele cazuri reducerea simetriei unui sistem cauzează o comportare neobișnuită din punct de vedere structural și anume moleculele nu se împachetează într-un anumit mod în toată masa. În consecință, apar noi faze care se numesc faze „frustrated”. Aceste faze apar înainte ca ordonarea fazei să se piardă, fiind o stare de compromis. Denumirea de fază albastră se datorează faptului că prima dată, când a fost analizat cu ochiul liber un film subțire din această fază, s-a observat o culoare albastră. Totuși, aceste faze denumite generic albastre prezintă și alte culori, cum ar fi roșu sau verde, atunci când sunt privite la microscopul optic cu polarizare. Apariția fazelor albastre este foarte des întâlnită la materialele chirale. Cele mai des întâlnite, însă sunt fazele albastre (BPI, BPII și BPIII). Aceste faze BP sunt manifestate de

materiallele cu o chiralitate înaltă, și se formează între faza colesterică și starea izotropă, pe un interval de temperatură îngust 1-2°C. Așa cum s-a aratat anterior, faza nematică chirală prezintă o structură elicoidală, răsucită; această structură întâlnindu-se și la fazele BP, cu excepția unei duble răsuciri (figura 11).

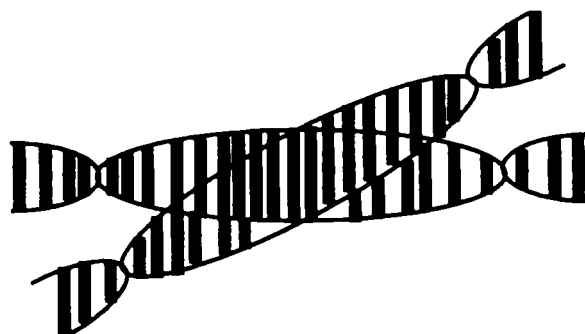


Figura 11. Structură dublu răsucită care determină formarea fazei albastre cubice

Deoarece această structură nu se poate aranja astfel încât să nu existe spații libere, elicele dublu răsucite se împachetează sub forma unor aranjamente cubice.

Recent, s-a descoperit și o fază smectică „frustrated”, care apare după faza sau fazele smectice, în procesul de încălzire al anumitor materiale chirale; această fază este denumită faza „twist-grain boundary” (TGBA^{*}). Structura acestei faze este asemănătoare fazei SmA (nechirală), dar chiralitatea moleculelor favorizează formarea unei structuri elicoidale. Structura fazei TGBA^{*} constă din grupări (blocuri) de faza SmA, întretăiată de dislocații spiralate. Blocurile vecine de fază SmA sunt rotite unul față de altul cu un anumit unghi, iar această răsucire descrie o elice (figura 12).

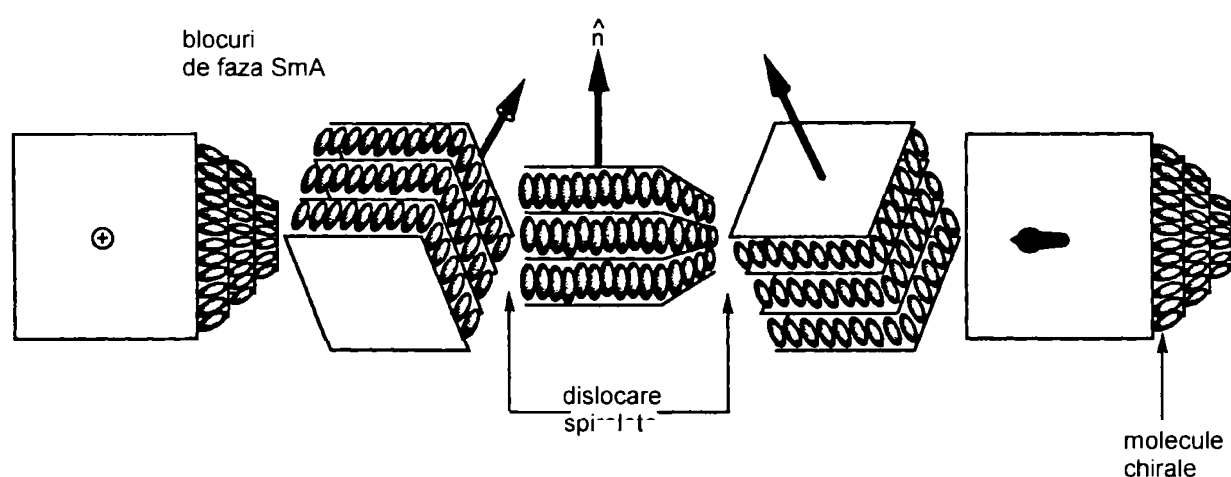


Figura 12. Structura elicoidală a fazei TGBA^{*}, realizată pentru ½ din lungimea pasului

În consecință, cele mai multe structuri de fază microscopice sunt alcătuite din faza SmA, dar în momentul în care apare dislocarea spiralată structura devine SmC, iar în centrul dislocării spiralate există o structură corespunzătoare fazei nematice. Dislocarea spiralată este de asemenea elicoidală astfel încât faza TGBA* are o structură elicoidală dublă. Lanțul terminal trebuie să fie suficient de lung încât compusul să prezinte fază TGBA*. Intervalul de temperatură corespunzător acestei faze este mic ($< 5^{\circ}\text{C}$).

Se cunoaște și faza TGBC*. Structura acestei faze este identică cu cea a fazei TGBA*, excepția fiind dată de faptul că moleculele sunt înclinate față de normala la strat.

1.2.1.4. Structura moleculară a compușilor cristalin lichizi calamitici

În general, mezogenii calamitici prezintă o structură de tipul celei ilustrate în figura 13 (după Toyne [26]):

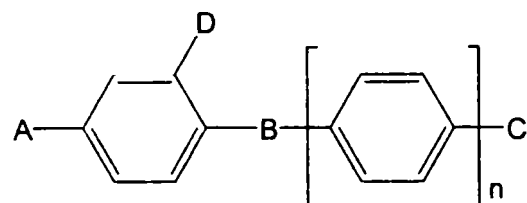


Figura 13. Structura moleculară generală pentru mesogenii calamitici

Majoritatea sistemelor cristalin-lichide cunoscute sunt aromatice; aceste sisteme au ca miez un inel aromatic cu două funcțiuni terminale (A și C), o grupare de legătură (B) și posibil și un substituent lateral (D). În acest model, amândouă grupările terminale pot fi un lanț alchil sau alcoxi sau una din grupările terminale poate fi un lanț alchil sau alcoxi, în timp ce cealaltă grupare terminală poate fi o grupare mică, polarizată ($-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$); aceste grupări măresc lungimea moleculei. Gruparea de legătură (B) păstrează linearitatea moleculei și poate servi extinderii conjugării sistemului ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{COO}-$).

În general, cerințele pentru care structura chimică din figura 13 prezintă mezomorfism sunt:

- molecula trebuie să fie din punct de vedere structural anizotropă;
- molecula trebuie să posede (în cele mai multe cazuri) dipol permanent;
- molecula trebuie să posede o anizotropie înaltă a polarizabilității.

Din cauza anizotropiei structurale a moleculelor, forțele intermoleculare sunt de asemenea anizotrope, și forțele de dispersie slabe împreună cu forma anizotropă sunt responsabile de stabilirea mezofazelor. În general, cu cât molecula este mai alungită, cu atât forțele de dispersie anizotrope vor fi mai puternice și deci mezofaza va fi mai stabilă. Teoria Maier-Saupe [27] încearcă să facă o legătură între lungimea moleculei, anizotropia polarizabilității electronice ($\Delta\sigma$) și temperatura de limpezire a fazei nematice. Teoria afirmă că punctul de limpezire al fazei nematice este proporțional cu lungimea moleculei și anizotropia polarizabilității electronice. În timp ce un astfel de model general poate fi adaptat pentru multe tipuri de cristale lichide cunoscute, dezvoltarea chimiei sintetice a condus la obținerea unor substanțe mezomorfe care nu sunt în conformitate cu structura moleculară din figura 13 [28]. De exemplu, cicluri de tipul: ciclohexanului, biciclooctanului și cubanului au fost încorporate în structuri moleculare, astfel încât compușii obținuți prezintă proprietăți mezomorfe.

Mai recent, Griffin [29] și Luckhurst [30] au descris sistemele dimere legate prin lanțuri alchil, în timp ce Eidenschink [31] a descris o substanță mezomorfă centrată pe un carbon tetraedric. Pentru oricare din seriile de substanțe date, cu structuri mai mult sau mai puțin asemănătoare cu structura prezentată în figura 13, se pot face câteva precizări generale asupra relației dintre structură și mezofază:

- fazele nematice sunt favorizate de lungimi scurte ale lanțurilor alchil, alcoxi;
- cu creșterea lungimii lanțului, faza nematică se va stabiliza (teoria Maier-Saupe), în timp ce fazele smectice apar datorită interacțiunii reciproce dintre lanțuri, straturile stabilizându-se în acest fel;
- pe măsură ce crește lungimea lanțului și se stabilizează fazele smectice, faza nematică dispăre.

Prin înlocuirea lanțurilor alchil cu lanțuri alcoxi tind să se stabilizeze mezofazele și faza cristalină [26].

1.2.2. Clasificarea cristalelor lichide termotrope discotice [32]

Cristalele lichide discotice în funcție de modul de ordonare al moleculelor în mezofază prezintă faze columnare și nematică.

1.2.2.1. Faza nematică discotică

În această mezofază fragmentele din molecule sub formă de disc tind să se alinieze paralel față de axele lor de simetrie, iar centrii moleculari al substanței au o distribuție spațială aleatorie (figura 14).

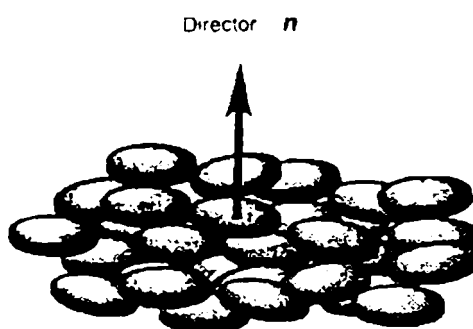


Figura 14. Organizarea moleculelor în mezofaza nematică discotică.

Simetria și structura unei mezofaze nematice formată din molecule cu formă de disc este identică cu cea formată din molecule cu formă de bară. Din acest motiv, se recomandă simbolul N_D pentru mezofaza nematică discotică.

1.2.2.2. Fazele columnare

Fazele columnare (Col), în care moleculele sub formă de disc, părți ale moleculelor sub formă de disc, sau molecule în formă trapezoidală sunt așezate într-un aranjament tip coloană, paralel cu o structură bidimensională, dar fără a exista corelări de poziție pe distanțe mari de-a lungul coloanelor. În funcție de ordinea de aranjare a moleculelor în coloane și de simetria structurii bidimensionale a împachetării coloanelor, mezofazele columnare pot fi clasificate în trei grupe mari: hexagonale, rectangulare și oblice.

Mezofaza hexagonală (Col_h) este caracterizată de o împachetare hexagonală a coloanelor (figura 15).

Mezofaza rectangulară (Col_r) este caracterizată de o ordonare aleatorie a moleculelor din coloane (ca și în lichid), iar coloanele sunt aranjate într-o formă rectangulară (figura 16 a-c).

Mezofaza columnară oblică (Col_{ob}) este caracterizată de asemenea de o ordonare aleatorie a moleculelor din coloane (ca și în lichid), însă coloanele prezintă o împachetare oblică (figura 16d).

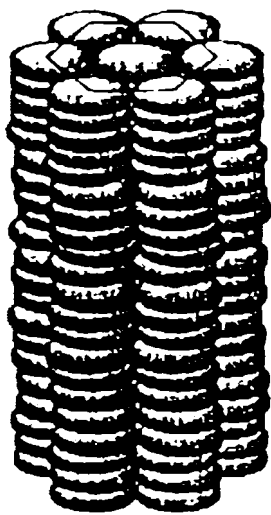


Figura 15. Organizarea moleculelor în mezofaza hexagonală columnară

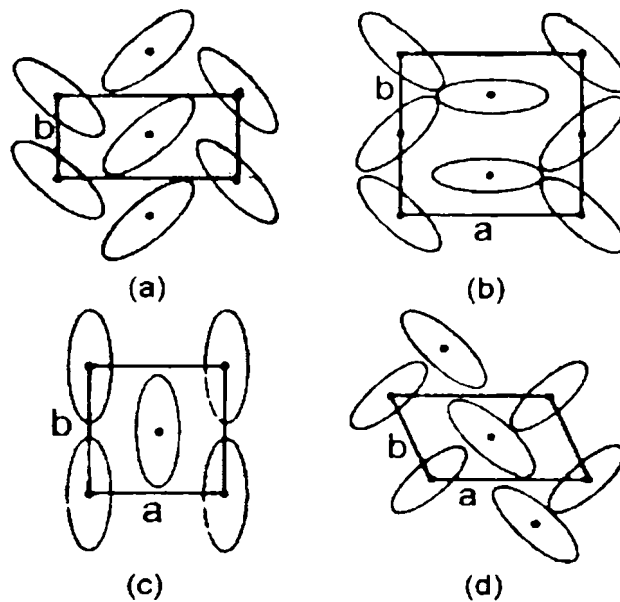


Figura 16. Vedere în plan a rețelei cristaline bidimensionale a coloanelor în mezofaza rectangulară columnară (a-c) și mezofaza oblică columnară (d). Formele ovale indică planele moleculelor discotice.

1.3. Liganzi utilizați în sinteza de cristale lichide

Compușii de tip organic (mezogenii) cu proprietăți de cristale lichide se cunosc mai bine de 200 de ani.

Începând cu anii 1980, atenția cercetătorilor s-a îndreptat înspre cristalele lichide care conțin metale. Astfel, cercetarea cristalelor lichide obținute, s-a axat pe sinteza, caracterizarea, dar și posibilele aplicații ale metalomezogenilor și nanoparticulelor. Acest domeniu a cunoscut și cunoaște o dezvoltare rapidă mai ales în ultimii ani datorită proprietăților speciale (magnetism, culoare etc.), cu aplicabilitate în domeniul electronicii și opticii [33-36].

Compușii cristalini lichizi care conțin metale sunt formați dintr-o parte organică și anume ligandul (sau liganzii) și o parte anorganică atomul (sau atomii) de metal.

Liganzii se caracterizează prin proprietăți donoare adecvate, relevate de prezența a doi sau mai mulți atomi donori, capabili să închidă cicluri chelate. Această calitate a ligandului asigură prezența unuia sau mai mulți atomi donori, capabili să închidă cicluri chelate cu formarea unui nucleu plan. În mod evident, ionul metalic trebuie să manifeste preferință pentru o aranjare plană.

Rolul donor poate fi îndeplinit, de anumite molecule sau ioni, de elementele din grupele IV-VII A (N, O, S etc.). În funcție de numărul de atomi donori, liganzii pot fi: monodentați, bidentați și polidentați.

Metalele utilizate pentru obținerea unor astfel de compuși sunt metale din blocul s, p, d și f.

Clasificarea liganzilor realizată în paginile în care urmează se face în funcție de clasa de cristale lichide pe care o formează și anume:

- liganzi utilizați în sinteza de metalomezogeni;
- liganzi utilizați în sinteza de nanoparticule.

1.3.1. Liganzi utilizați în sinteza de metalomezogeni

Combinățiile complexe cu proprietăți de cristale lichide, metalomesogenii, reprezintă o categorie importantă de materiale anorganice supramoleculare capabile să se organizeze spontan pe domenii extinse.

Prezența ionului metalic, care poate adopta diferite geometrii de coordinare, generează o moleculă cu o nouă formă față de ligandul pur organic. Introducerea metalelor în cristalele lichide obișnuite mai are ca efect și modificarea unor proprietăți fizice: culoare, conducție sau magnetism, ceea ce permite extinderea domeniului de utilizare al acestor materiale noi.

Metalomesogenii trebuie să răspundă următoarelor cerințe: anizotropie structurală, polaritate permanentă (dipol permanent) și anizotropie a polarizabilității [37].

Se cunosc o varietate de liganzi (organonitrici, stilbazolici, acetilidici, carboxilici, azobenzenici, salicilaldiminici (baze Schiff), β -dicetonici etc.) utilizați cu succes în sinteza de metalomezogeni. O parte din această teză este concentrată pe obținerea de liganzi de tip baze Schiff și de combinații complexe ale acestor liganzi cu anumiți ioni metalici din seria 3d cu acești liganzi, astfel că discuțiile următoare vor face referi numai la acest tip de compuși.

Ligandul implicat trebuie să se caracterizeze prin proprietăți donoare adecvate, relevate de prezența a doi sau trei atomi donori, capabili să închidă cicluri chelate. Astfel, se pot obține cu diferiți liganzi o varietate de combinații complexe mezogene, nu numai din punct de vedere al ionului metalic, ci și din punct de vedere al noilor structuri formate, care pot fi cristale lichide calamitice sau discotice.

1.3.1.1 Clasificarea liganzilor de tip baze Schiff

O posibilă clasificare a liganzilor de tip bază Schiff utilizați în sinteza de combinații complexe este :

- liganzi care generează cristale lichide calamitice
- liganzi care generează cristale lichide discotice.

1.3.1.1.1. Liganzi care generează cristale lichide calamitice

Combinățiile complexe derivate de la salicilaldimine reprezintă una dintre cele mai vechi și diversificate clase de metalomesogeni. Un număr mare de complecși saliciladiminici bazați pe structuri ale liganzilor prezentate în figura 17 au fost sintetizați, utilizând o varietate de ioni metalici: cupru (II), nichel (II), paladiu (II), vanadiu (II) și fier.

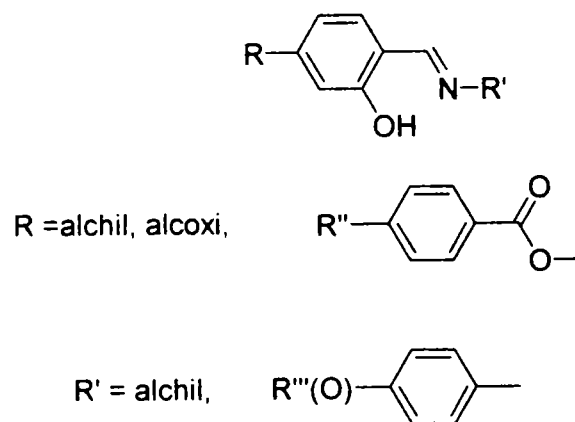
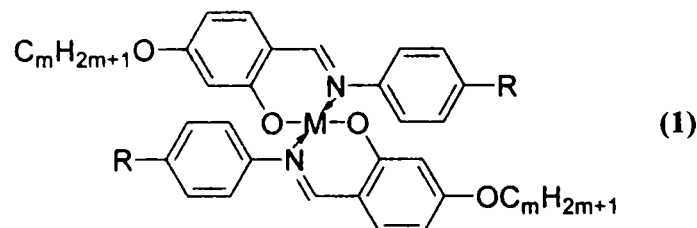


Figura 17. Structura liganzilor saliciladiminici utilizați în sinteza de metalomezogeni

Studiul de bază în acest domeniu a fost realizat de către Galyametdinov și colaboratorii săi [38-45]. Ei au sintetizat o serie de compuși de tipul (1) în care $M = \text{Cu (II)}$.

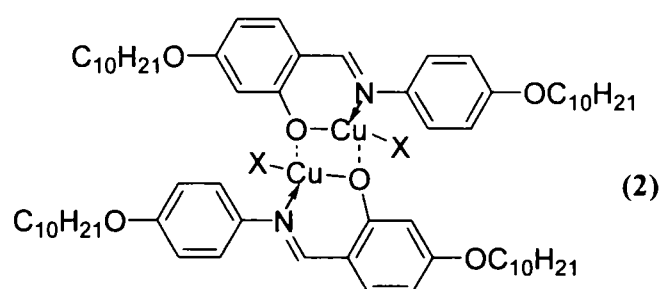


Câteva dintre aceste combinații complexe ale cupru (II) cu structuri de tipul (1) în care $m = 7$ și $R = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$; F, prezintă o fază SmA (pentru $n = 1 - 4$; $R = \text{F}$), și faze SmA și SmC (pentru $n = 5 - 12$). Aceștia au fost primii metalomesogeni sintetizați cu proprietăți paramagnetice. Mai târziu, același grup a raportat obținerea unor combinații complexe ale oxovanadiului (IV) cu structuri de tipul (1) în care $m = 7$ și $R = \text{OC}_8\text{H}_{17}$ și care prezintă proprietăți paramagnetice [46]. Natura exactă a mezofazei a fost raportată câțiva ani mai târziu [47]. La vremea respectivă s-a omis faptul că acești compuși (1) formează cristale lichide de tip calamitic, datorită geometriei ionului metalic (piramidă pătrată).

Ghedini și colaboratorii săi au studiat o serie de combinații complexe ale cuprului (II) cu structură de tipul **(1)**, utilizând ca ligand N-(alcoxisaliciliden)-4-alkilanilina, în care $m = 7, 12$ și $R = C_n H_{2n+1}$, $n = 1 - 4, 6, 8$ [48-51]. Cu toate că liganzii de acest tip manifestă fază: SmC, SmA și/sau N, combinațiile complexe prezintă numai fază SmA, cu excepția unui singur compus ($m = 12$, $n = 4$: Cr 90 E 98 SmB 114 SmA 140 Iso), care prezintă și fază SmB. Faza SmA este monotropă pentru compușii cu lanțuri scurte ($n = 1, 2$), și enantiotropă pentru ceilalți. Punctele de topire ale liganzilor sunt cuprinse în intervalul $50 \div 70$ °C, iar punctele de limpezire între $80^\circ\text{C} \div 100$ °C. Pentru c. c. corespunzătoare, punctele de topire sunt cuprinse în intervalul $100^\circ\text{C} \div 120$ °C, iar punctele de limpezire între $140^\circ\text{C} \div 150$ °C.

S-a studiat influența ionului metalic pe o serie de combinații complexe cu structura de tipul**(1)** în care ligandul este același ($m = 12$, $R = C_n H_{2n+1}$, $n = 1-4, 6, 8$), dar ionii metalici sunt diferiți. Compușii **((1)** în care : $M = VO$ (IV) sau Pd (II), $m = 12$, $R = C_n H_{2n+1}$, $n = 1-4, 6, 8$) [52, 53] prezintă mezomorfism. S-a observat că mezofazele combinațiilor complexe ale oxovanadiului (IV) sunt destabilizate față de cele ale combinațiilor complexe pe bază de paladiu. Această comportare diferită se datorează probabil geometriilor combinațiilor complexe: piramidă pătrată pentru c.c. ale oxovanadiului (IV) și plan pătrată pentru c.c. ale paladiului (II).

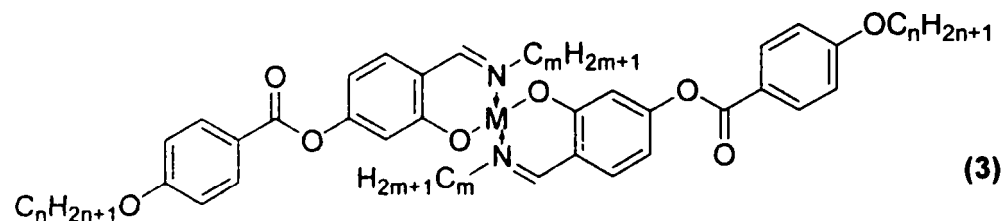
Un studiu mai recent al metalomesogenii binucleari cu liganzi identici ca cei folosiți în combinațiile complexe de tip **(1)**, a arătat că acești compuși manifestă fază SmA în intervalul $91^\circ\text{C} \div 125$ °C pentru cei care conțin clor (**(2)** $X = Cl$) și între $108^\circ\text{C} \div 120$ °C pentru analogii bromurați (**(2)** $X = Br$) [54]. Dependența de temperatură a proprietăților magnetice indică o cuplare antiferomagnetică puternică între atomii de metal.



S-a observat că, formarea fazelor smectice a fost favorizată față de faza nematică pentru sistemele cu structura moleculară **(1)** și **(2)**.

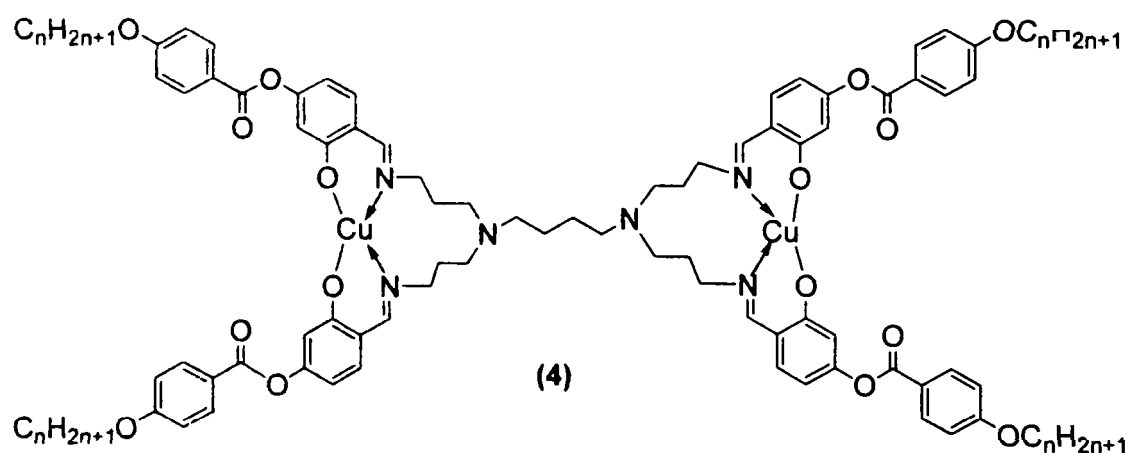
Pentru a obține compuși cu fază nematică s-au sintetizat structuri de tipul **(3)** utilizând liganzii de tip N-alkil-[4-(4-alcoxi-benzoiloxi)]salicilaldimină, în care: **((3)** $M = Cu$ (II), $n = 10$, $m = 1-10$ [55]; $n = 14$, $m = 1-15$ [56]; $n = 6-14$, $m = 8, 13$; $n = 6, 10$, $m = 1-17$ [57]; $M =$

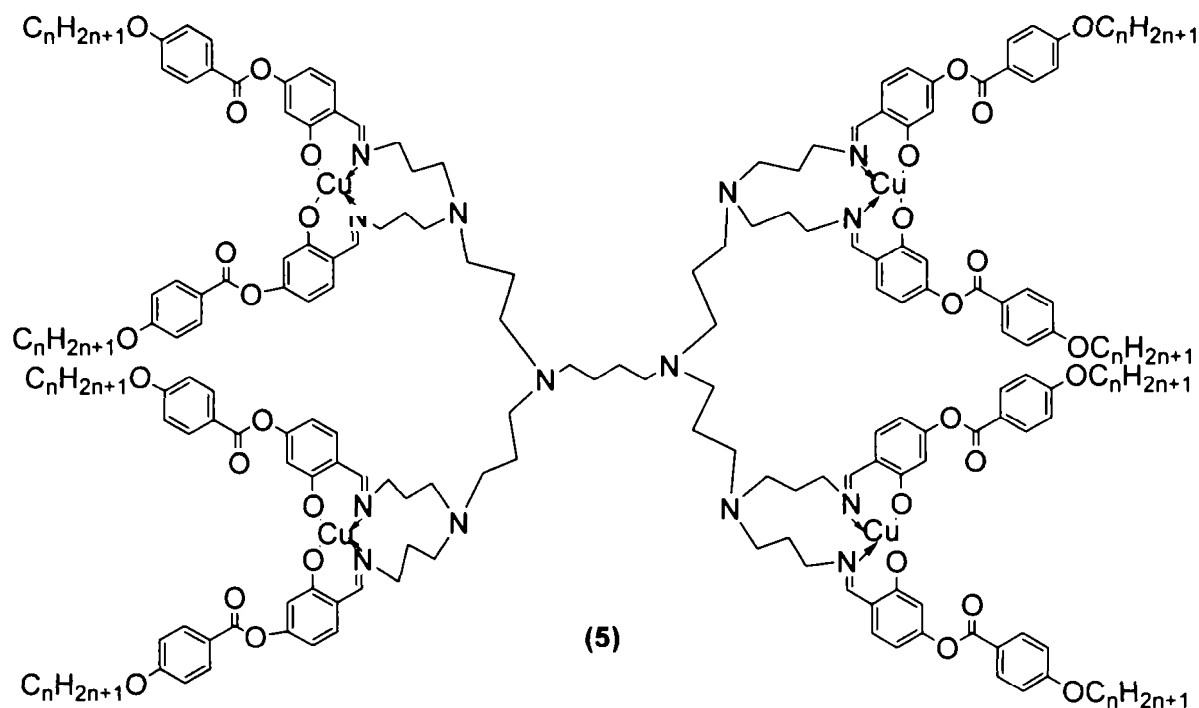
Ni (II), $n = 10$, $m = 1-10$ [58]; $n = 8, 11, 14$, $m = 1$; $n = 12$, $m = 13$ [57]; $n = 4-12, 14, 16, 18$, $m = 3$ [59]; $M = Pd$ (II), $n = 8-11, 14$, $m = 1$; $n = 7, 8$, $m = 13$; $n = 14$, $m = 3$; $n = m = 8$ [57]; $M = VO$ (IV), $n = 10$, $m = 1.5$ [60-62]; $n = 5-12, 14, 16, 18$, $m = 3$ [59]. S-a observat că toate aceste c. c. prezintă mezomorfism.



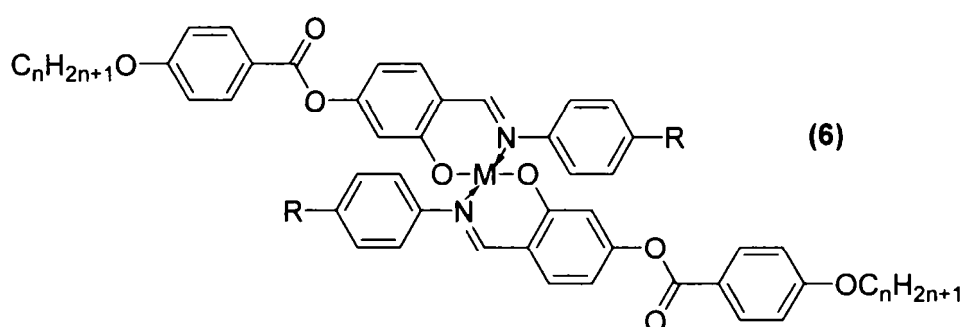
Derivații cu structura (3) cu lanțuri scurte prezintă fază nematică, iar cei cu lanțuri lungi fază nematică și fază SmC. Faza SmA este absentă în compușii de tip (3). Pentru combinațiile complexe ce conțin același ligand, dar ioni metalici diferiți, stabilitatea mezofazei descrește astfel Ni (II) > Cu (II) > VO (IV). În această serie poziția cuprului este inferioară față de cea a nichelului, deoarece distorsiunea geometriei tetraedrice a ionului de cupru (II) este mai pronunțată față de cea a nichelului (II), motiv pentru care anizotropia structurală a moleculei este redusă.

Dendrimerii mesogeni cu structuri de tipul (4) și (5), ce conțin patru, respectiv opt unități 4-(alcoxibenzoiloxi)salicilaldiminice au fost utilizați în sinteza de combinații complexe ale cuprului (II) [63]. Dendrimerii prezintă mezomorfism smectic [64], iar c. c. cu lanțuri alchil lungi de tipul (4) în care $n = 14, 18$, respectiv (5) în care $n = 18$ prezintă faza SmC.





Bayle și colaboratorii [65, 66] au sintetizat c. c. cu structuri de tip (3), (6) în care $M = \text{Cu (II)}, \text{Ni (II)}, \text{Pd (II)}$; $n = 1-12, 14, 16$ și $R = \text{C}_4\text{H}_9$ sau $\text{OC}_m \text{H}_{2m+1}$. Combinațiile complexe ale cuprului (II) cu $1 \leq n \leq 16$ și $R = \text{C}_4\text{H}_9$ manifestă fază nematică cu punctele de topire în intervalul $220^\circ\text{C} \div 258^\circ\text{C}$ și punctele de limpezire în intervalul $233^\circ\text{C} \div 264^\circ\text{C}$. Combinațiile complexe ale nichelului (II) nu prezintă mezomorfism. Compușii paladiului (II) de tip (6) în care $n = 16$ și $R = \text{C}_4\text{H}_9$ manifestă o fază smectică neidentificată și fază nematică, iar temperaturile sunt apropiate cu cele ale c. c. ale cuprului (II) corespunzătoare. Dacă $n = 16$, $R = \text{OC}_m \text{H}_{2m+1}$ și $m = 4-16$, compușii prezintă în plus încă o fază smectică a cărei natură nu a putut fi identificată. S-a observat că temperaturile scad pe măsură ce m crește.

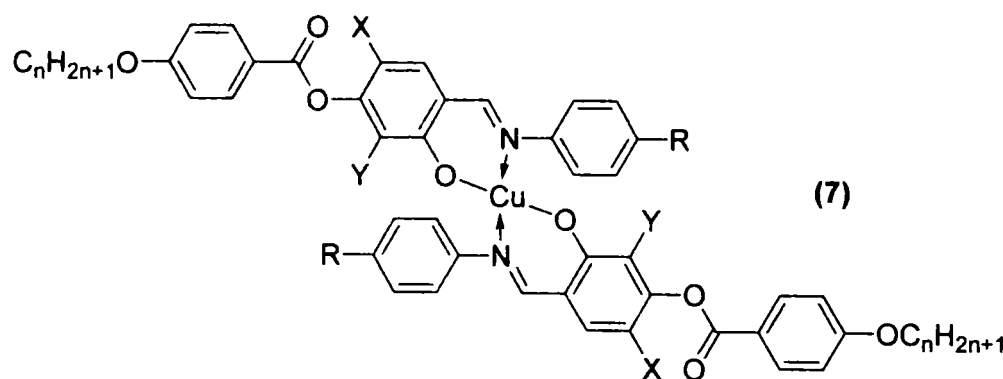


Marcos [67] și Hoshino [68] au obținut combinațiile complexe ale cuprului (II) de tip (6) pentru care n este constanț și m variabil ((6)M = Cu (II), $n = 10$, $R = \text{OC}_m \text{H}_{2m+1}$, $m = 1-6, 8, 10, 14$) sau n este variabil și m constanț ((6)M = Cu (II), $n = 6-12, 14, 16, 18$, $R = \text{OC}_2 \text{H}_5$). Marcos a observat că toate combinațiile complexe pentru care $1 \leq m \leq 14$ prezintă

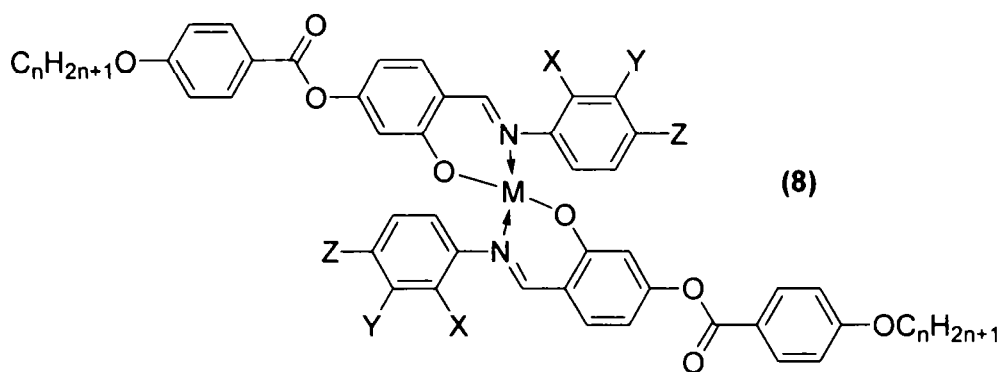
mezomorfism, și anume pentru $m = 1-10$ – fază nematică, iar pentru $n = 3-10, 14$ – fază nematică și fază SmC. Hoshino a observat apariția fazei nematice pentru $6 \leq n \leq 14$ și a fazei nematice și SmC pentru $11 \leq m \leq 18$.

Au fost sintetizate și alte combinații complexe cu structura (6) în care $M = VO$ (IV), $R = OC_m H_{2m+1}$, $m = 1, 2, 5, 10$ [60] și $M = FeCl$ (III), $R = OC_m H_{2m+1}$, $m = 1-10$ [69]. Ca și c.c. ale cuprului (II) cu structură (6), c. c. ale fierului (III) manifestă faza nematică și SmC, însă faza SmC apare pentru valori mari ale lui m ($m > 5$ pentru $M = V=O$ și $m \geq 7$ pentru $M = FeCl$ (III)). Intervalul de temperatură în care combinațiile complexe ale fierului (III) ($\approx 20^\circ C \div 40^\circ C$) și oxovanadiului (IV) ($\approx 20^\circ C \div 80^\circ C$) prezintă mezomorfism este mai mic decât cel al combinațiilor complexe ale cuprului (II) ($\approx 80 - 100^\circ C$), datorită geometriilor adoptate: piramidă pătrată de către combinații complexe ale oxovanadiului (IV) și pseudo piramidă trigonală de către combinațiile complexe ale fierului (III).

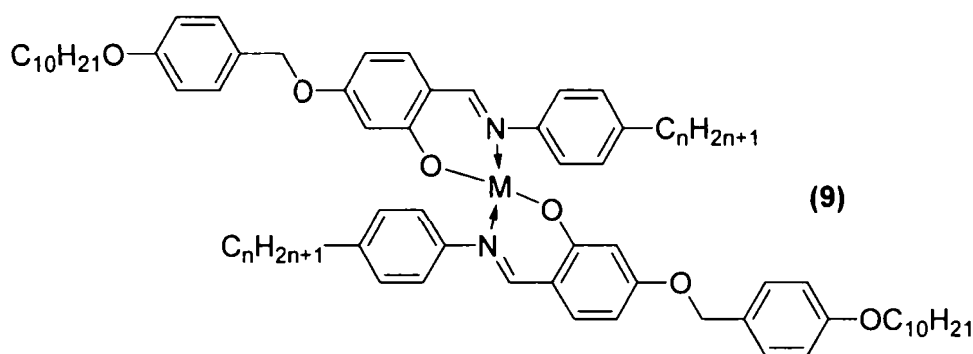
Bui și colaboratorii au studiat combinațiile complexe ale cuprului (II) cu structura (7), utilizând liganzi di- și tetrahalogenați ((7) $R = C_4 H_9$, $n = 4, 8, 12, 16$ sau $R = OC_{16} H_{33}$, $n = 16$) [70, 71]. Halogenii utilizați sunt clor sau brom și sunt situați în pozițiile 3-(Y) și/sau 5-(X). Pentru toți derivații punctele de limpezire sunt mai mici comparativ cu compușii corespunzători nehalogenați. O reducere mai accentuată a punctelor de limpezire a fost observată pentru derivații în care $X = Br$.



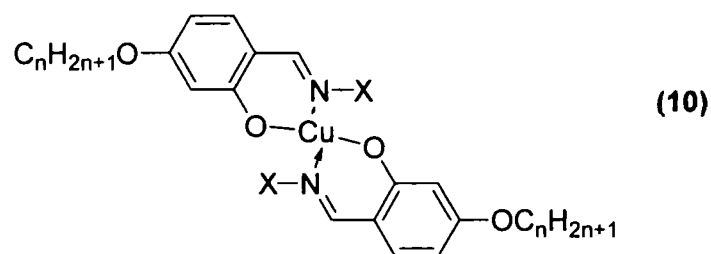
Campilos și colaboratorii au investigat efectul substituenților polari asupra proprietăților mezomorfe. Ei au sintetizat combinațiile complexe cu structura (8) în care $M = Cu$ (II), VO (IV); $n = 6, 10$ și $X, Y, Z = H, F, CN, CF_3, CH_2CN$ [72, 73]. Ei au observat că, în timp ce liganzii liberi manifestă o varietate de mezofaze, stabilitatea mezofazelor pentru combinațiile complexe este redusă considerabil, iar faza SmC este complet suprimată.

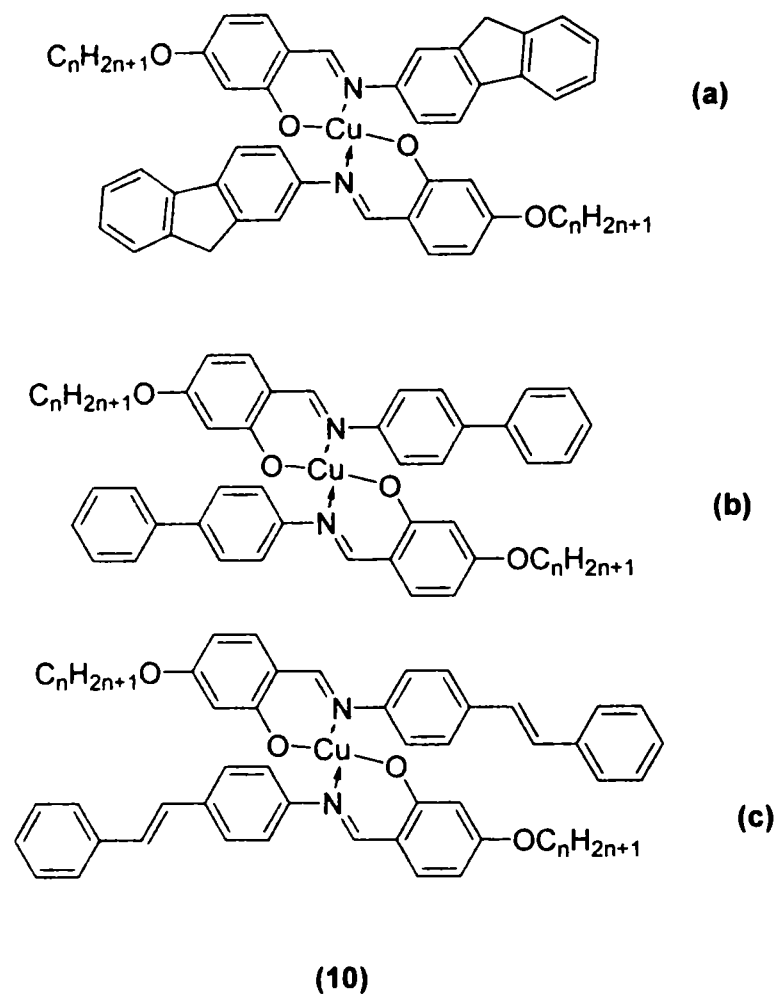


Prin înlocuirea grupării alcoxibenzoiloxi din structura (6) cu gruparea alcoxibenziloxi se obțin c. c. cu structura (9) în care $M = \text{Cu (II)}, \text{VO (IV)}$ și $n = 1, 10$. S-a observat că aceste c. c. prezintă fazele SmA și SmC; faza nematică nu este prezentă.

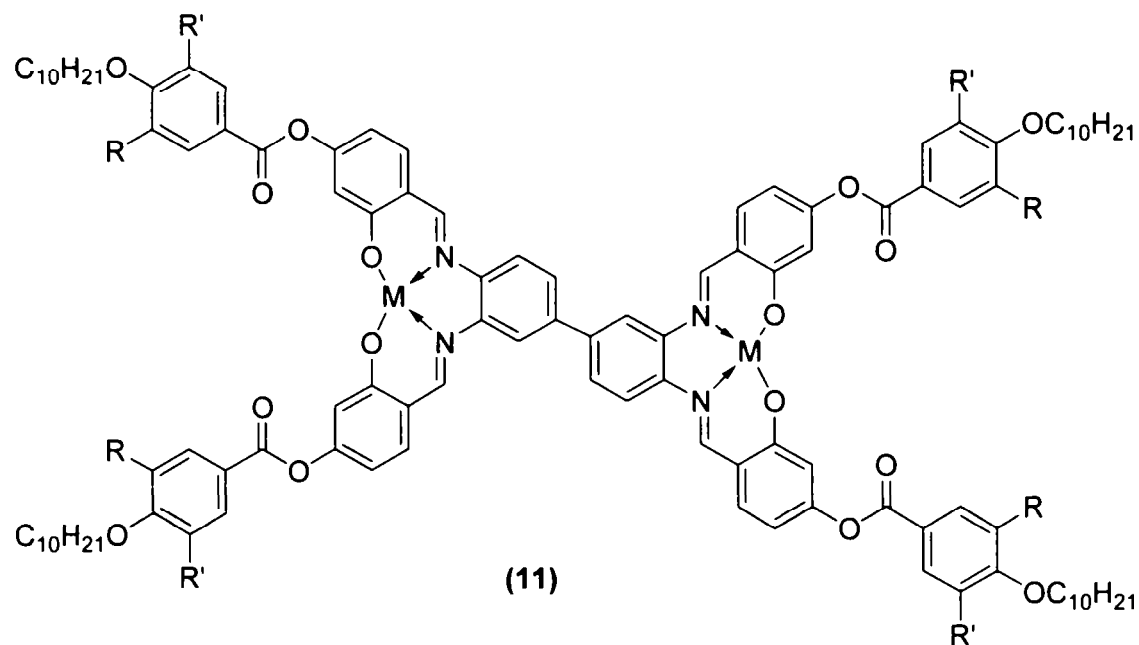


Un interesant studiu din punct de vedere al relației structură-proprietăți a fost realizat de Reddy și Brown. Ei au obținut c. c. cu structura generală (10), în care au modificat partea aminică a bazei Schiff (X) cu fluoren ((10a): $n = 4-10$), bifenil ((10b): $n = 4-10$) și stilben ((10c): $n = 4-10$) [74]. Studiul efectuat a arătat că cei mai mulți dintre liganzii utilizați în siteza combinațiilor complexe (10a-c) manifestă fază nematică și SmA, în timp ce compușii cu structurile (10a-c) prezintă numai fază smectică.



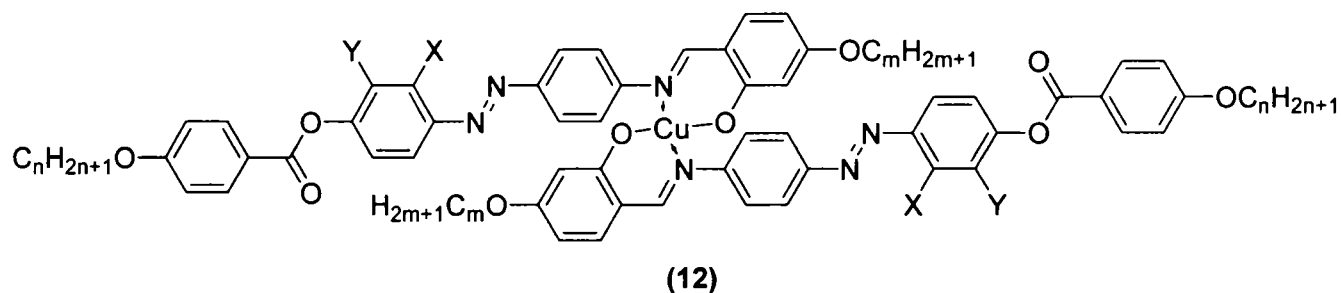


Un alt tip de compuși, destul de recent caracterizați și studiați, sunt c. c ale cuprului (II) și oxovandiului (IV) cu structura (11), în care liganzii salicilaldimin tetramericici au ca miez central 3, 3', 4, 4'- bifeniltetraamina [75]. Atât liganzii cât și combinațiile lor complexe sintetizate, cu un singur lanț terminal/ramificație ($R = R' = H$) manifestă fază SmC, iar cei cu două ($R = OC_{10}H_{21}$, $R' = H$) și trei lanțuri terminale/ramificație ($R = R' = OC_{10}H_{21}$) prezintă fază columnară hexagonală (Col_h).



Combi-națiile complexe ale cuprului (II) cu patru nuclee aromatice/ligand cu structura (12) în care pentru Seria I : $m = 1$, $X = OC_m H_{2m+1}$, $Y = H$, $n = 4, 8, 12, 16$; Seria II : $m = 4$. $X = OC_m H_{2m+1}$, $Y = H$, $n = 2, 4, 6, 12, 16$ și Seria III: $m = 12$. $X = OC_m H_{2m+1}$, $Y = H$, $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$) [76] prezintă fază nematică pe un interval larg de temperatură, cu toate că molecula are o lungime considerabilă, care în mod normal favorizează apariția fazelor smectice. Pentru acești compuși substituiți ((12), seriile I, II și III) s-a remarcat o scădere a temperaturilor de tranziție comparativ cu compușii corespunzători nesubstituiți.

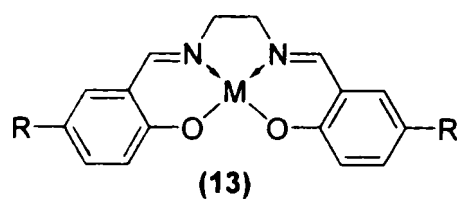
Dacă pe structura de tip (12) sunt grefate două lanțuri laterale (Seria IV : $X = Y = OC_m H_{2m+1}$, $n = m = 4, 12$) stabilitatea termică a fazei nematică scade [77].



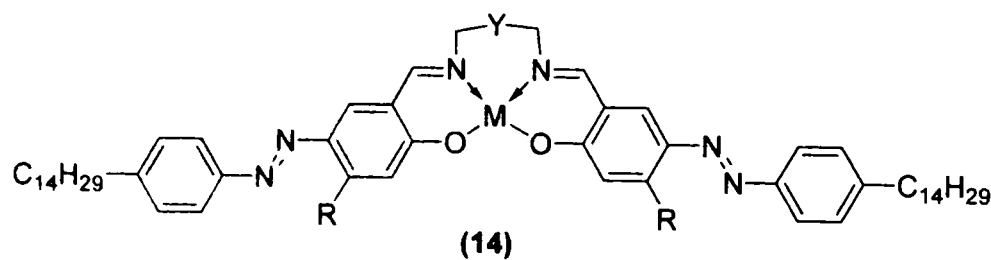
Din studiul realizat pe seriile de compuși cu structura (12) se poate concluziona că prin grefarea lanțurilor laterale pe structura aromatică rigidă, interacțiunile laterale scad, iar intervalul de temperatură corespunzător fazei nematică crește.

Liganzii de tip N, N'-salicilidenalchil-etilendiaminici joacă un rol important în sinteza metalomezogenilor.

Combinățiile complexe ale nichelului (II) și cuprului (II) cu structura (13) în care M = Ni (II), Cu (II) și R = R' = OC_nH_{2n+1}, C_nH_{2n+1}, n = 5 - 9) nu prezintă mezomorfism [78-80]. Structurile c. c. ale nichelului (II) au fost determinate utilizând metoda difracție de raze X pe monocristal. În urma acestei analize s-a stabilit că aceste sisteme cristalizează sub formă de dimeri cu o poziționare a moleculelor „față în față”, motiv pentru care stabilitatea lor la încălzire este mică.



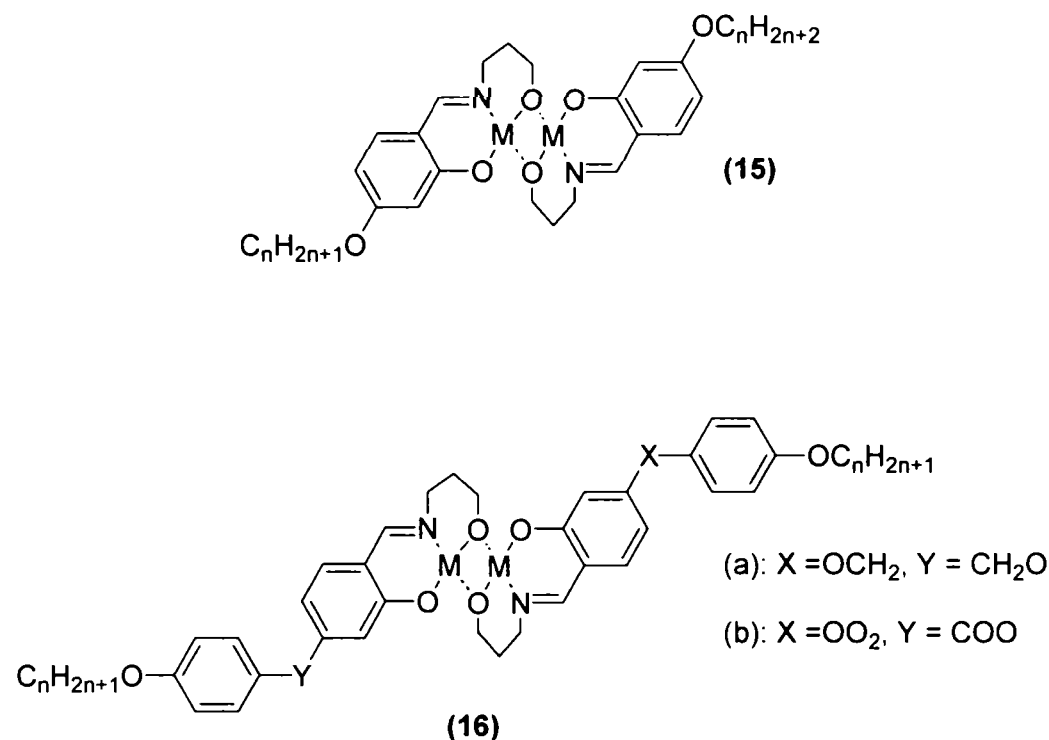
În scopul creșterii stabilității la încălzire a structurii (13) s-a crescut anizotropia moleculară prin înlocuirea lanțurilor flexibile alchil sau alchiloxi cu gruparea alchilfenilazo. S-au obținut și caracterizat c. c. cu structura (14) în care M = Ni (II), Cu (II), VO (IV), R = H și Y = C₂H₄, C₃H₆. Compușii cu lanțuri alchil scurte (n = 6) prezintă fază nematică, iar cele cu lanțuri alchil lungi (n = 14) prezintă fază nematică și SmC.



Grefarea lanțurilor laterale R pe structura (14) ((14): M = Ni (II), R = OC_mH_{2m+1}, m = 6, 18 Y = C₂ H₄, C₃H₆, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-) are ca efect apariția unei noi faze smectice (SmA), față de compușii analogi în care R = H [81]. Liganzii utilizați în structura (14) în care (R = OC_mH_{2m+1}, m = 6, 18, Y = C₃H₆, CH₂-C(CH₃)₂-CH₂) prezintă fază SmC aproape de temperatura camerei.

Prin utilizarea liganzilor salicilaldiminici cu oxigen în punte ((**15**) și (**16**)) se obțin combinații complexe bimetalice.

Utilizând ca și liganzi: N-(3-hidroxiopropil)-4-salicilaldimina se obțin combinațiile complexe cu structura (**15**) în care $M = \text{Cu (II), VO (IV), Pd (II), FeCl (III), } n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$, N-(3-hidroxiopropil)-4-(4'-alcoxibenzoxi)salicilaldimina se obțin c. c. cu structura (**16a**) în care $M = \text{Cu (II), Pd (II), } n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$ [82, 83] și N-(3-hidroxiialchil)-4-(4'-alcoxibenzoiloxi) salicilaldimina se obțin combinațiile complexe cu structura (**16b**) în care $M = \text{Cu (II), } n = 3, 4, 6, 8, 16, 18$ [84].



Combinațiile complexe cu structura (**15**) ale paladiului (II) și cuprului (II) manifestă fază SmA monotropă, iar combinațiile complexe (**15**) ale fierului (III) și oxovanadiului (IV) nu prezintă mezomorfism.

Pentru seria (**16a**) s-a remarcat o creștere a stabilității mezofazei față de materialele cu structura (**15**). Astfel combinațiile complexe ((**16a**) $M = \text{Cu (II), Pd (II), } n = 12, 14$) prezintă fază SmA enantiotropă.

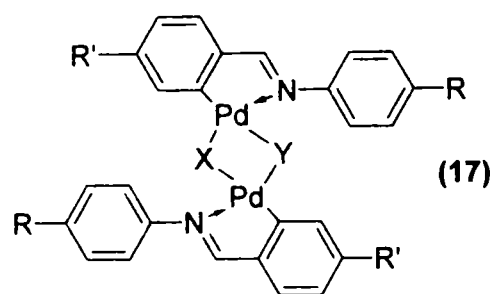
Surprinzător, nici o combinație complexă din seria (**16b**) nu prezintă mezomorfism.

Combinațiile complexe *orto*-metalate reprezintă o clasă interesantă de metalomesogeni. Cele mai multe dintre aceste combinații complexe dinucleare prezintă o punte centrală care unește doi liganzi. În general, asemenea combinații complexe există sub forma a doi izomeri

(*sin* și *anti*), iar proporția lor într-un amestec depinde de tipul ligandului și de puntea intermetalică.

Combinățiile complexe *orto*-paladate cu structura (17), bazate pe liganzi iminici și grupe din punte variabile ((17): X = Y = OAc, Cl, Br, SCN; R = C_nH_{2n+1}, OC_nH_{2n+1}, R' = OC_mH_{2m+1}; n = m sau n ≠ m) au fost de asemenea investigate [85]. Compușii prezintă mezofaze smectice de tip A și/sau C.

Un studiu interesant s-a realizat pe compușii cu structura (17), dar care conțin o punte mixtă ((17): X = SC_pH_{2p+1}, Y = Cl, OAc, MeCHClCO₂) [86, 87]. Ei manifestă faze smectice și/sau nematică.



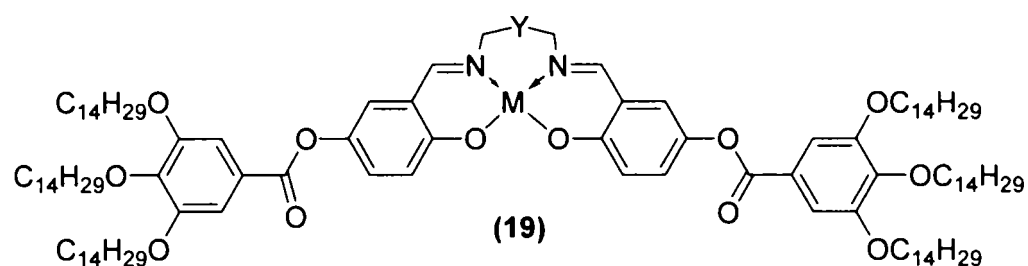
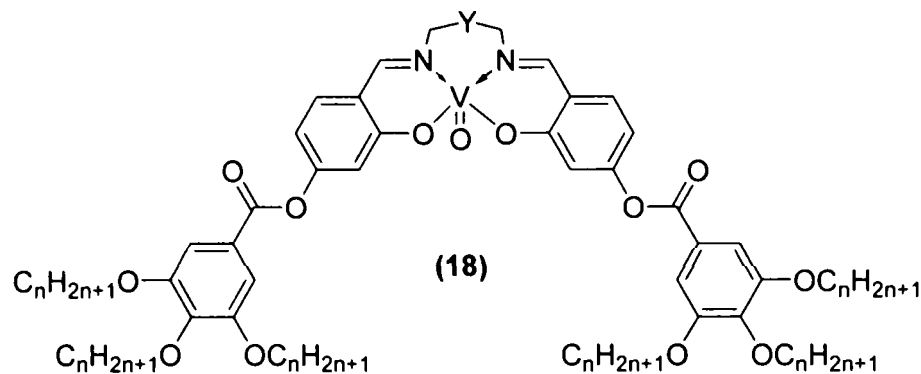
În literatură, se cunosc o mulțime de combinații complexe *orto*-paladate cu liganzi de tip baze cu structuri foarte variate [88].

1.3.1.1.2. Liganzi care generează cristale lichide discotice

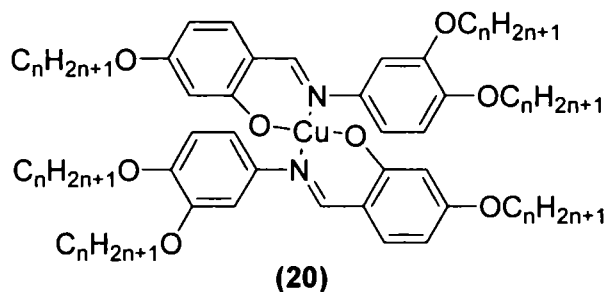
Liganzii de tip salen hexacatenari utilizați în sinteza combinațiilor complexe generează mezofaze columnare.

Swager și colaboratorii au obținut combinațiile complexe cu structurile ((18) n = 14, (19): M = VO (IV), Y = CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂C(Me)₂CH₂). În sinteza acestor c.c s-a variat sistematic poziția de grefarea a grupărilor trialkoxibenzoat [89, 90]. Compuși pentru care Y = CH₂CH₂CH₂, CH₂C(Me)₂CH₂ manifestă diferite tipuri de faze columnare.

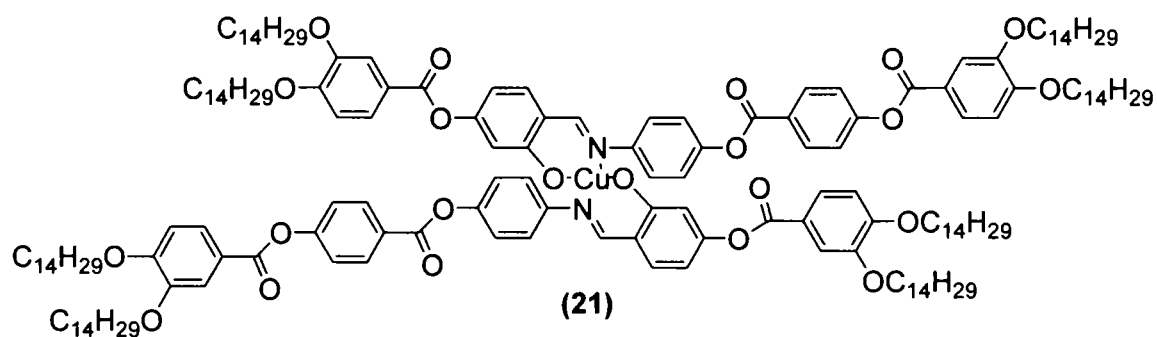
Combinățiile complexe ale cuprului (II) cu structura ((19): M = Cu (II), Y = CH₂CH₂ prezintă fază Col_h și au fost utilizate în sinteza metalomezogenilor heteropolinucleari care conțin două tipuri de ioni metalici: unul din seria d (cupru) și celălalt din seria f – lantanide (gadolinu, lantan) [91].



Liganzii policatenari utilizați în sinteza combinațiilor complexe cu structura (20) nu prezintă mezomorfism, dar combinațiile lor complexe cu structura (20) în care $n = 8, 10, 12, 14, 16$ manifestă fază Col_h pe un interval foarte mare de temperatură (200°) [92].

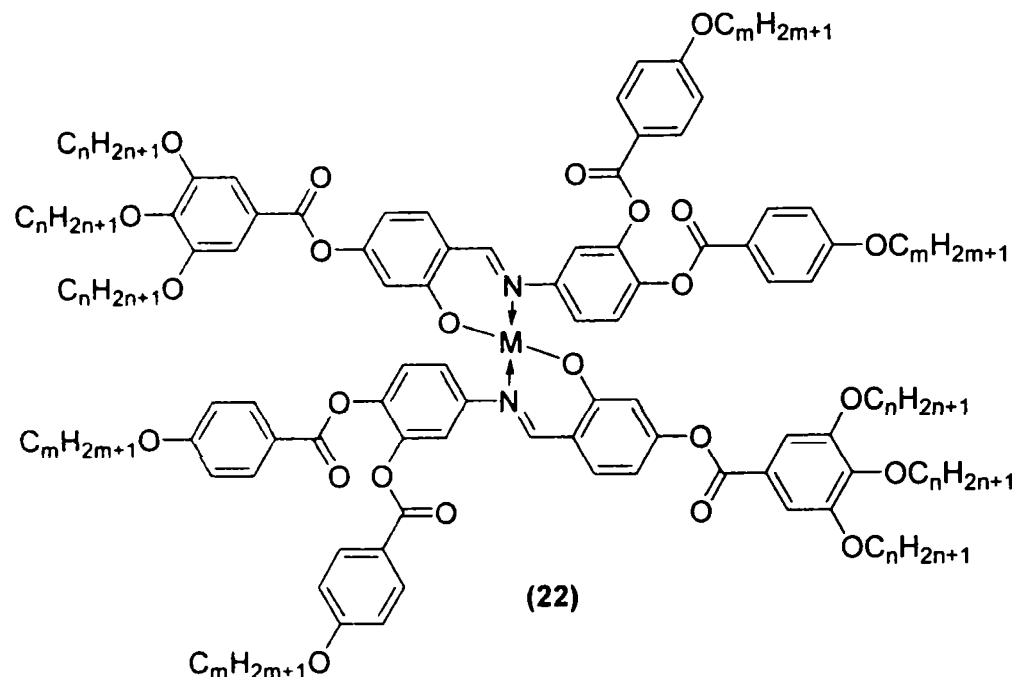


Combinațiile complexe cu structura (21), ce conțin liganzi policatenari cu cinci nuclee benzenice/molecula de ligand, prezintă fază Col_o la temperaturi înalte (Cr 198 Col_o 215 Iso) [93].

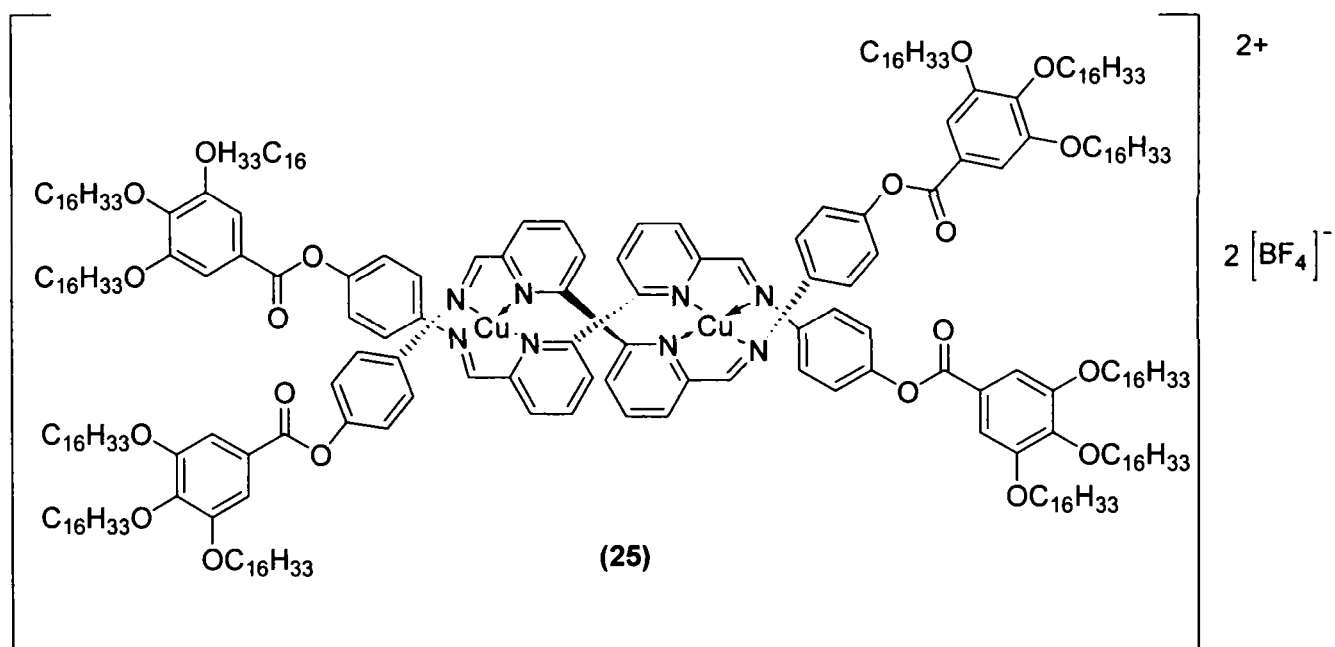
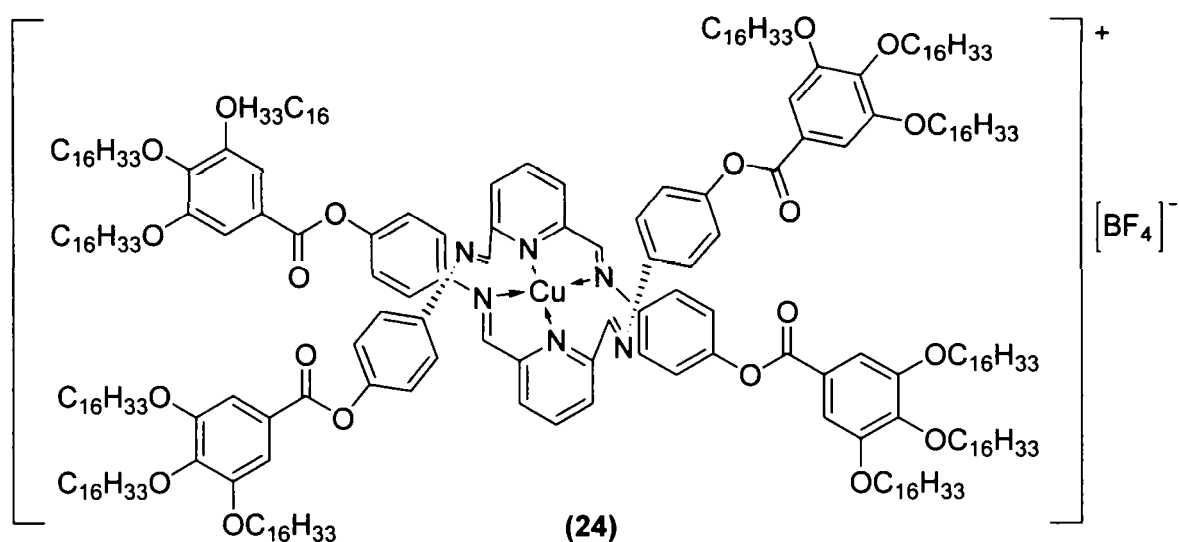
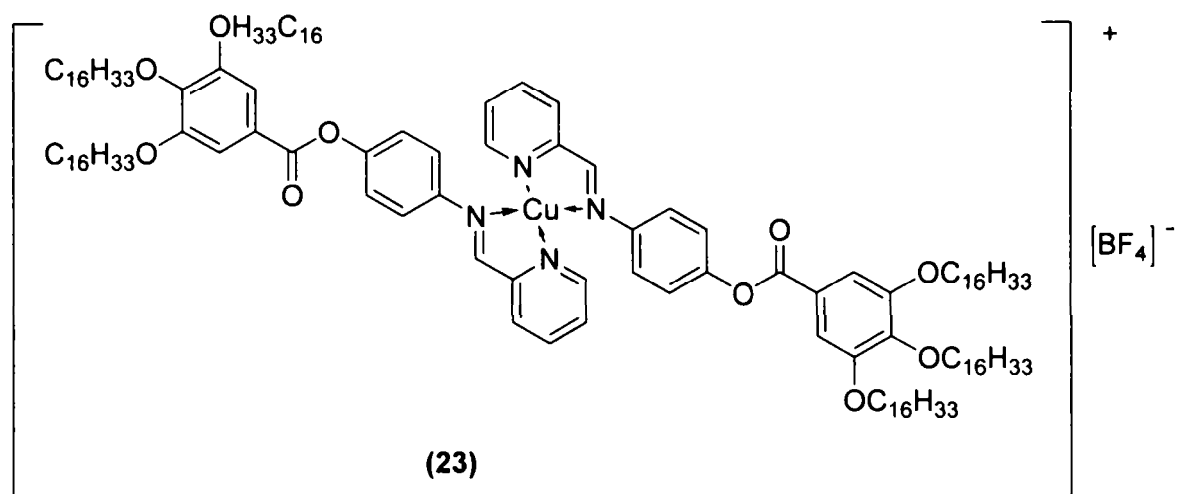


Stadiul cunoșterii

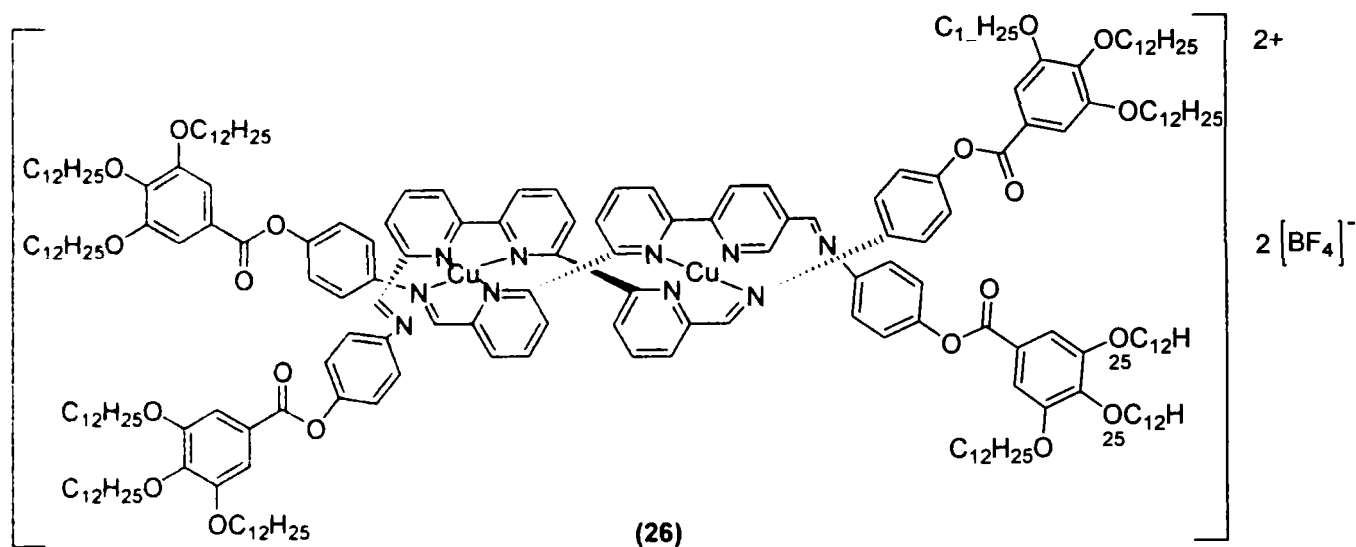
Recent, o serie de combinații complexe policatenare cu structura **(22)**: (**(22)** M = Cu (II), Ni (II), Pd (II), FeCl (III), n = m = 10, 16) au fost obținute și caracterizate [94]. Cei doi liganzi cît și c. c. ale lor prezintă fază Col_h, excepție făcând compușii cu structura **(22)**: (**(22)** M = Ni (II), n = m = 10, 16) și M = Cu (II), n = m = 10).



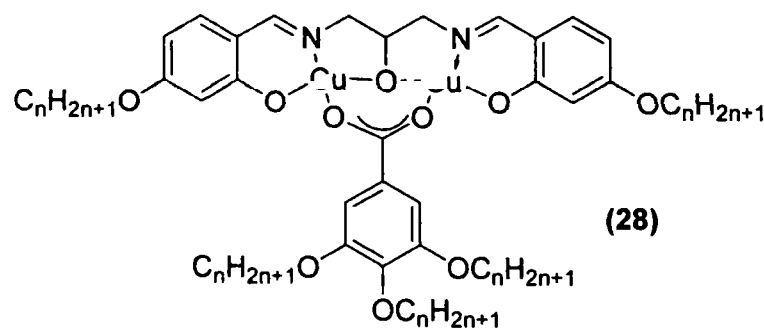
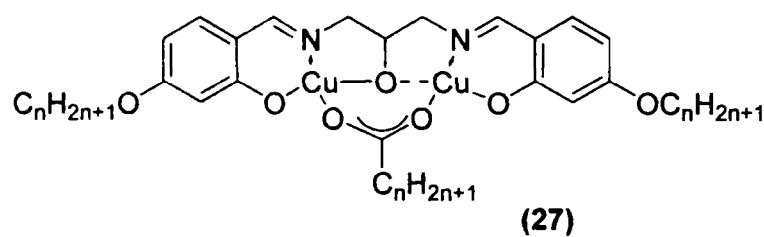
Liganzii oligopiridinici au avut un rol important în sinteza și diversificarea metalomezogenilor [95, 96]. Acest tip de liganzi nu prezintă mezomorfism, dar prin complexare cu ionul de cupru (I) duc la obținerea unor compuși spiralați (elicoidali) cu proprietăți de cristale lichide. În sinteza combinațiilor complexe cu structurile **(23)**, **(24)** **(25)** **(26)** s-au utilizat liganzi de tip iminic derivați de la: piridină-2-carbaldehidă, piridină-2,6-difuncționalizată [97], 2,2'-dipiridil -6,6'-dicarbaldehidă [98] și 2,2':6',6''-terpiridil-6,6'-dicarbaldehidă [99]. Toate combinațiile complexe prezintă faze columnare la temperatura camerei sau aproape de temperatura camerei. Simetria fazei columnare se modifică o dată cu alungirea miezului central rigid de la faza columnar hexagonală la cea columnar lamelară.



Stadiul cunoșterii



Combi-nații complexe cu structurile (27) și (28), cu geometria ionului de cupru (II) aparent nefavorabilă obținerii de metalomezogeni, au fost raportate de către Lai și colaboratori [100]. Combi-națiile complexe cu structura (27) în care $n = 10, 12, 14, 16$ prezintă fază SmA enantiotropă, iar compușii cu punte de tip benzoat ((28), $n = 10, 14, 16$) prezintă fază Col_h.



1.3.2. Liganzi cu proprietăți de cristale lichide utilizați în sinteza de nanoparticule

O clasă specială de compuși coordinativi sunt compușii de tip cluster. Compușii de tip cluster sunt specii de combinații complexe polinucleare ce conțin minimum trei atomi metalici dispuși într-un anumit aranjament geometric uniți între ei prin legături metal-metal. Astfel de cuști metalice sunt înconjurate de liganzi. Denumirea lor derivă din limba engleză, *cluster* care înseamnă îngrămădire sau ciorchine.

Din această clasă mare de clusteri, nanoclusterii sau nanoparticulele ocupă un loc important. Nanoparticulele sunt un ansamblu de atomi, ansamblu ce poate fi format din câțiva atomi sau câteva sute, mii sau milioane. Dimensiunea nanoparticulelor este cuprinsă între 1 nm și 50 nm.

Multe proprietăți ale nanoparticulelor metalice sunt dependente de mărimea miezului metalic (comportarea la absorpție) și de componentele în sine care le formează (tipul atomilor metalici: aur, cupru, platină argint, și grupele organice).

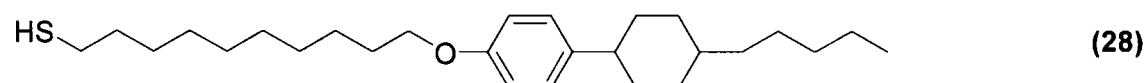
Acoperirea nanoparticulelor cu grupe organice (liganzi), prezintă următoarele avantaje:

- creșterea procesabilității sistemului (crește solubilitatea);
- introducerea unor grupe funcționale convenabile;
- obținerea unor sisteme cu proprietăți noi sinergice datorate combinării proprietăților atât a componentelor anorganice cât și celor organice.

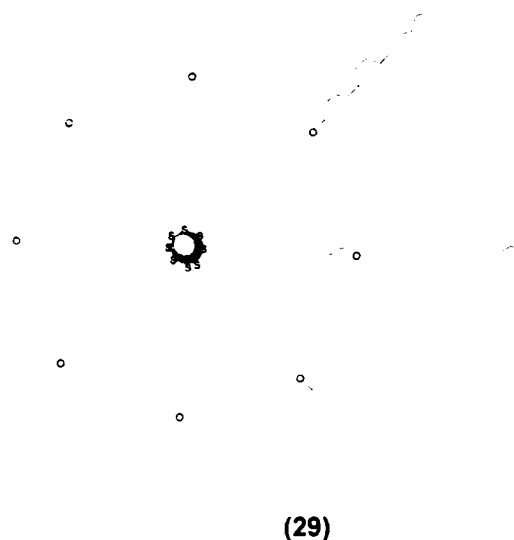
Studiul nanoparticulelor a cunoscut o puternică dezvoltare în ultimii ani datorită aplicabilităților practice în domeniul: optic, electronic, catalitic și biomedical [101-112]. Cercetările în domeniul nanoparticulelor s-au axat în principal pe sistemele cristaline [14,15] sau pe matrici [16, 17] în care s-au introdus nanoparticule și o mai mică atenție s-a acordată până acum funcționalizării nanoparticulelor, astfel încât acestea să posede proprietăți de cristale lichide. Din acest motiv, există un număr redus (două) de articole publicate în domeniul nanoparticulelor cu proprietăți de cristale lichide [18, 19].

Pentru obținerea nanoparticulelor cu proprietăți de cristale lichide se preferă liganzii de tip tiol, deoarece sunt buni stabilizatori ai nanoparticulelor [101].

Unul dintre acești liganzi este 10-[(trans-(4-pentilciclohexil)fenoxi)]decan-1-tiol (**28**) [18].

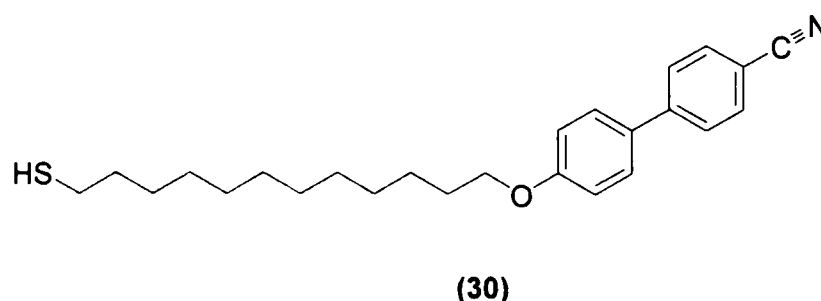


S-au sintetizat nanoparticulele de aur **(29)**, folosind liganzi mezogeni de tipul **(28)** [18].



Atât ligandul **(28)** cât și nanoparticulele de aur **(29)**, cu un diametru al nanoparticulei de 3 nm, au fost caracterizate prin DSC. Compusul **(28)** este un cristal lichid monotrop, și prezintă fază nematică ($43^{\circ}\text{C} \div 34^{\circ}\text{C}$) și o fază smectică ($34^{\circ}\text{C} \div 21^{\circ}\text{C}$) în procesul de răcire, iar nanoparticulele **(29)** prezintă două tranziții de fază la 74°C și 114°C în procesul de încălzire și la 77°C și 110°C în procesul de răcire [18].

Un alt ligand cu proprietăți de cristale lichide, utilizat în sinteza de nanoparticule este 4'-(12-mercaptododeciloxi)bifenil-4-carbonitril **(30)** [19].



Acest ligand este monotrop, cu o fază nematică în intervalul $50^{\circ}\text{C} \div 66^{\circ}\text{C}$. Analiza DSC a nanoparticulele de aur cu acest ligand **(30)**, indică o mezofază în intervalul $110^{\circ}\text{C} \div 130^{\circ}\text{C}$ și transformarea în lichid izotrop la peste 130°C .

Pentru ambele tipuri de nanoparticule nu s-a putut identifica tipul de mezofază cu ajutorul microscopului optic cu polarizare.

1.4. Tehnici de identificare a mezofazelor termotrope

Există trei tehnici, care sunt folosite pe scară largă pentru caracterizarea mezofazelor:

1. microscopul optic cu polarizare și încălzire controlată (POM);
2. analiza calorimetrică diferențială (DSC);
3. difracția de raze X în domeniul unghiurilor mici.

1.4.1. Microscopul optic cu polarizare și încălzire controlată

Este o tehnică uzuală, folosită ca primă etapă în caracterizarea compușilor cu proprietăți potențial mezogene și uneori permite caracterizarea completă a mezofazei [22, 113, 114]. Această tehnică constă în observarea texturii optice a materialului mezogen la microscopul optic cu polarizare. Fiecare fază cristalin lichidă are o textură optică distinctă.

În mod caracteristic, proba (<1 mg) se așează între lamele de sticlă, care se plasează pe un suport cu încălzire controlată (figura 18). Proba este examinată vizual la microscop.

Lumina incidentă trece printr-un nicol polarizor plasat sub condensor și un nicol analizor, ce se află după ocular, montat la un unghi de 90° față de primul nicol. Un lichid izotrop nu influențează fasciculul de lumină care trece prin probă, astfel că toată lumina traversează proba, iar rezultatul va fi o imagine neagră. Fazele cristalin lichide prezintă fenomenul de birefrință. Datorită naturii anizotrope a moleculelor, ele prezintă doi indici de refracție diferiți. Astfel, lumina care este polarizată perpendicular pe vectorul n traversează mezofaza cu o viteză diferită față de lumina care este polarizată paralel la vectorul n . Ca rezultat, lumina se împarte în două raze una rapidă și una lentă, conducând la o diferență de fază la recombinația celor două raze. În consecință starea polarizată a luminii se modifică în timp ce trece prin mezofază, și ca urmare nu mai apare o imagine neagră, deoarece numai o parte din lumină este stinsă. Tipuri diferite de faze cristalin lichide, prezintă caracteristici diferite ale texturii optice.

Dubla refracție apare datorită naturii anizotrope a fazei cristalin lichide. Mai precis, orientarea paralelă a axei moleculare lungi față de vectorul electric al luminii incidente rezultă din anizotropia polarizației. Aceasta dă naștere la doi indici de refracție, unul paralel la axa moleculară și altul perpendicular pe ea. Diferența între cei doi indici este definită ca

birefrință (Δn) și este o proprietate importantă în ceea ce privește dispozitivele de afișaj electronic, afectând contrastul și unghiul de vizionare.

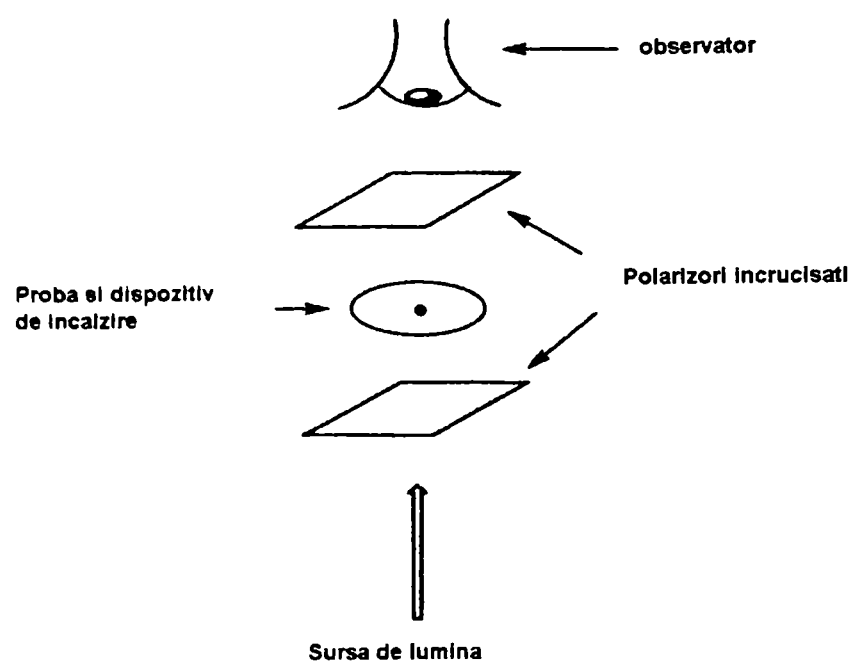


Figura 18. Prezentarea schematică a microscopul optic cu polarizare și încălzire controlată

[115]

Tehnica microscopică combinată cu studii de miscibilitate oferă informații referitoare la tipul mezofazei. Stabilirea tipului de mezofază prin această metodă se bazează pe regula miscibilității, care a fost dezvoltată de Sackmann și colaboratorii [116]. Această regulă afirmă că, dacă două cristale lichide sunt miscibile în toate proporțiile, ele sunt de același tip.

1.4.2. Analiza termică diferențială (DSC)

Calorimetrul de analiză diferențial este unul dintre instrumentele analitice cel mai larg utilizat în scopul obținerii de informații termodinamice legate de compusul analizat, datorită ușurinței de obținere a acestora. Utilizarea principală a acestor informații este în scopul stabilirii tranzițiilor de fază, dar și de a stabili temperaturile de tranziție, entalpia, capacitatea calorică, căldura specifică și căldura latentă. Toate acestea pot fi calculate, dacă una dintre ele este cunoscută [117].

În experimentele DSC, nu se identifică tipul de fază cristalin lichidă, însă suprafața rezultată în urma modificării entalpiei, ne dă anumite informații asupra gradului de ordonare

al moleculelor dintr-o mezofază. Pe baza modificării capacității calorice a probei în funcție de temperatură, se determină variația entalpiei care însoțește transformarea de fază. Informații cu privire la tranzițiile de fază pot fi deduse din mărimile relative ale entalpiilor de tranziție, astfel că entalpiile de topire sunt evident mult mai mari decât cele pentru tranziția nematic – lichid izotrop. În timp ce aceste informații sunt utile, nu ne putem permite o generalizare a lor.

Tehnica este strict complementară microscopiei optice, din moment ce toate schimbările în structura optică nu corespund neapărat unor modificări ale tipului de mezofază, în timp ce toate schimbările de fază nu duc întotdeauna la o modificare, care poate fi identificată ușor în structură. Astfel, informațiile obținute prin DSC trebuie să fie comparate cu rezultatele studiului optic.

1.4.3. Difrakția de raze X

Această metodă s-a dovedit foarte utilă în determinarea aranjamentului molecular atât în mezofaze cât și în stare solidă [20, 118, 119]. Câteva tipuri de informații pot fi obținute din analiza de raze X: conformația moleculară, distanțe interatomice, direcția de orientarea a axei moleculare, gradul de ordonare, existența organizării poziționale pe distanțe lungi sau scurte, distanțe intermoleculare, distanța între straturi în fazele lamelare, lungimea de corelare etc..

Analiza în raze X este o metodă elocventă pentru identificarea mezofazelor. Deseori este singura cale de identificare a tipului de mezofază. Informații maxime se obțin pe probe aliniat (probe ce se află într-un câmp magnetic sau electric). Experimentul este simplu și se bazează pe periodicitatea structurilor mezomorfe.

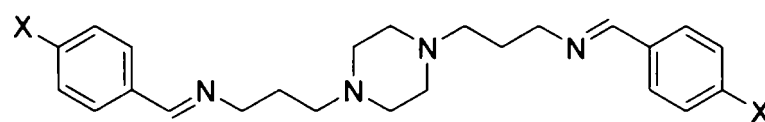
CAPITOLUL 2.

CONTRIBUȚII PROPRII

Contribuții proprii

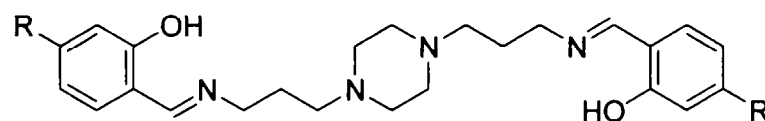
Obiectivele acestei lucrări sunt obținerea și caracterizarea structurilor moleculare simple și a structurilor supramoleculare cu proprietăți potențiale de cristale lichide.

În scopul obținerii de structuri moleculare simple s-au sintetizat compușii organici de tip baze Schiff (**2a-d**), în sinteza cărora componenta aminică utilizată a fost 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina. Pentru aceștia s-a realizat un studiu al relației structură – proprietăți de cristale lichide în funcție de X (**2a**): X = OC₁₂H₂₅; (**2b**): X = - OOC-Ph-O-C₈H₁₇; (**2c**): X = - OOC-Ph-Ph-C₅H₁₁; (**2d**): X = - OC₁₀H₂₂-O-Ph-Ph-O-C₁₁H₂₃).

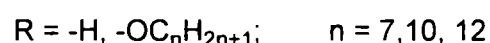


(2a-d)

Deoarece compușii (**2a-d**) nu prezintă proprietăți de cristale lichide, s-au proiectat și obținut liganzi de dinucleație (**9a-d**), care conțin două grupe donoare de tip N₂O, dispuse simetric față de puntea piperazinică, în scopul utilizării lor în sinteza combinațiilor complexe potențial mezogene. Conformația *scaun*, de energie minimă, adoptată de puntea piperazinică conferă o anumită rigiditate și în același timp stabilitate celor două sfere de coordinare. Prezența catenei C₃H₆, care face legătura între inelul piperazinic și componenta imino, asigură flexibilitate ligandului, favorizând închiderea ciclurilor chelate și prin aceasta stabilitatea nucleului de coordinare.



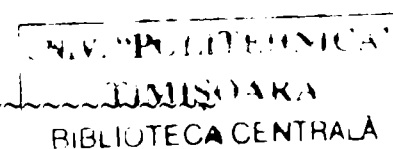
(9b-d)



În momentul în care s-au proiectat acești liganzi s-a preconizat că închiderea ciclurilor chelate asigură realizarea unor legături puternice metal-ligand, fapt care se va reflecta în stabilitatea termică a mezofazelor combinațiilor complexe.

Așa cum s-a aratat în capitolul 1.3.1, ionul metalic joacă și el un rol important în obținerea metalomezogenilor. Astfel, s-au ales ioni metalici din seria 3d: cupru (II) și nichel (II) care în majoritatea c.c. care conțin drept liganzi baze Schiff, prezintă o geometrie plan pătrată.

Contribuții proprii



S-au obținut și caracterizat combinații complexe ale cuprului și nichelului cu liganzii: N,N'-bis-(saliciliden-N-n-propil)-piperazina și N,N'-bis-(4-dodeciloxisaliciliden-N-n-propil)-piperazina.

S-au obținut combinațiile complexe ale cuprului (II) și nichelului (II) utilizând drept ligand N-saliciliden-p-toluidina. Structura acestora a fost determinată prin difracție de raze X pe monocristal.

O clasă de structuri supramoleculare, obținută și caracterizată în această teză, o reprezintă materiale nanostructurate metalice cu înalt grad de ordonare și organizare, care să prezinte proprietăți optice și spectroscopice controlabile și multifuncționale.

Nanoparticulele, bazate pe metale, oxizi metalici sau sulfuri metalice prezintă un mare interes științific și tehnologic la ora actuală. Multe proprietăți ale nanoparticulelor metalice sunt în funcție de mărimea nanoparticulei și de tipul atomilor de metal. Acoperirea nanoparticulelor cu grupe organice prezintă următoarele avantaje: (i) mărirea procesabilității sistemului (creșterea solubilității), (ii) grefarea grupelor funcționale potrivite și (iii) obținerea unor compuși cu proprietăți noi, proprietăți sinergice datorate atât sistemului organic și celui anorganic. Cercetarea în domeniul nanoparticulelor s-a axat în principal fie pe sistemele cristaline, fie pe introducerea nanoparticulelor într-o matrice și o mai mică atenție s-a acordat până acum funcționalizării nanoparticulelor, astfel încât să se obțină nanoparticule cu proprietăți de cristale lichide. [18, 19]

Scopul acestei teze este de a obține prin metode specifice de nanostructurare de tip «auto-asamblare», și a caracteriza nanoparticule de aur, de diferite dimensiuni (1,6 – 3,5 nm), acoperite atât cu mezogeni calamitici cât și cu lanțuri de tip alchilol și mezogeni calamitici care conțin o grupare tiol. Liganzii de tip alchil utilizați în sinteza nanoparticulelor cu proprietăți de cristale lichide sunt: 1- hexantiol și 1-dodecantiol, iar liganzii mezogeni calamitici sunt: esterii bifenil-4-il substituiți ai acidului 2-(n-mercapto-alchiloxi)-4-octiloxibenzoic (**17a-c**), esterul bifenil-4-il al acidului 4-(11-mercapto-undeciloxi)-benzoic (**22b**) și esterul de colesteril-3-il al acidului 4-(11-mercapto-undeciloxi)-benzoic (**22a**).

Liganzii de tip ester bifenil-4-il substituiți ai acidului 2-(n-mercapto-alchiloxi)-4-octiloxibenzoic (**17a-c**) au fost aleși în scopul de a obține nanoparticule nematice, deoarece liganzii cu structuri asemănătoare induc o fază nematică în sistemele mixte organice-anorganice, polimerice și dendrimerice care le conțin.

Există câteva motive pentru care s-a dorit obținerea nanoparticulelor de aur nematice, și anume:

- până acum, în literatură nu sunt prezentate nanoparticule de aur nematice;

- s-a dorit investigarea relațiilor structură chimică-proprietăți de cristale lichide;
- din punct de vedere tehnologic faza nematică este cea mai importantă dintre toate fazele pe care le pot prezenta cristalele lichide.

În scopul diversificării tipului de mezofaze al nanoparticulelor de aur s-au sintetizat tiolii **(22b)** și **(22a)**, care prezintă fază smectică și respectiv colesterică. Acești tioli au fost utilizați în sinteza nanoparticulelor **(36)** și **(37)**.

Liganzii, combinațiile complexe (excepție combinația complexă a cuprului **(27)**) și nanoparticulele de aur sunt compuși noi și au fost caracterizați în vederea stabilirii mezomorfismului prin tehnicile clasice cunoscute: microscopia optică cu polarizare și analiza calorimetrică diferențială.

Capitolul *Contribuții proprii* este structurat în trei părți: rezultate și discuții asupra sintezelor, rezultate și discuții asupra ordonării mezomorfe ale compușilor sintetizați și partea experimentală.

2.1. Rezultate și discuții asupra sintezelor

Acest subcapitol cuprinde: rezultate și discuții asupra sintezelor și caracterizării liganzilor (compuși organici), combinațiilor complexe cu liganzi baze Schiff și asupra nanoparticulelor de aur cu liganzi tiolici.

2.1.1. Sinteze de liganzi

Compușii organici sintetizați se pot împărți în două categorii: compuși care conțin o grupare -CH=N- (azometinică), numiți baze Schiff și compuși care conțin o grupare -SH, numiți tioli.

Bazele Schiff (**2a-d**) s-au obținut în scopul realizării unui studiu relație structură proprietăți cristale lichide (schema A), iar bazele Schiff (**7**) și (**9a-d**) s-au obținut în scopul utilizării lor ca și liganzi în sinteza combinațiilor complexe cu proprietăți potențiale de cristale lichide (schema B și C).

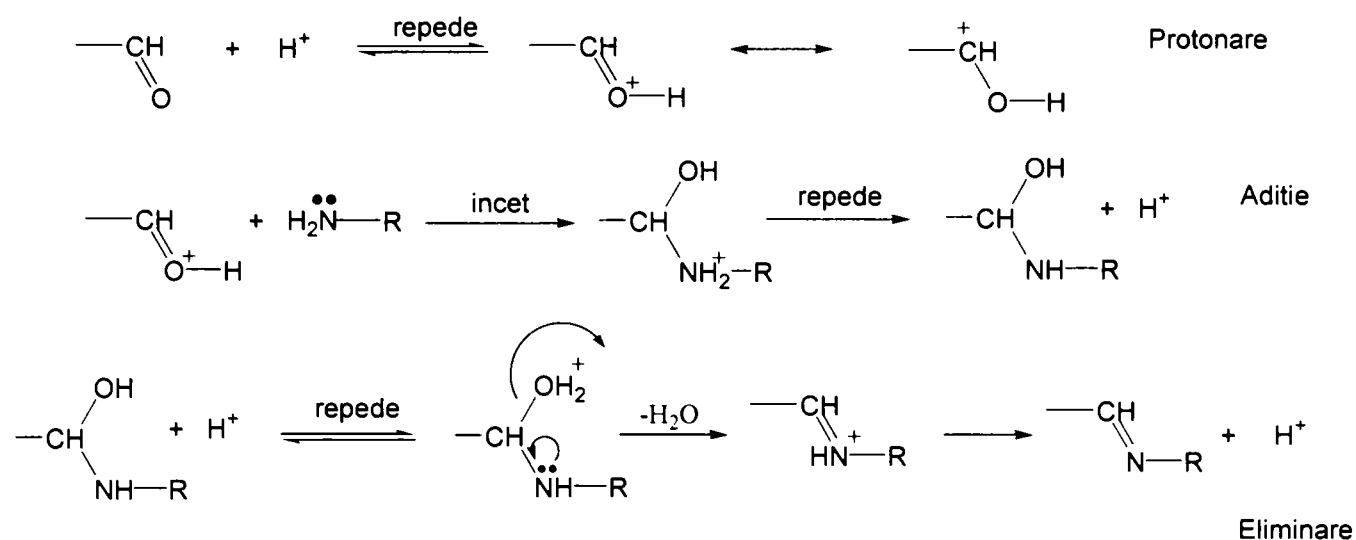
Tioli (**17a-c**), **22(a-b)** și (**24**) s-au sintetizat în scopul utilizării lor în sinteza nanoparticulelor de aur cu proprietăți de cristale lichide (schemele D,E și F).

2.1.1.1. Compuși de tip baze Schiff

Bazele Schiff sau azometinele se obțin printr-o reacție de condensare a aldehydelor cu aminele primare [120]. Această condensare poate avea loc printr-o varietate de condiții care includ încălzirea reactanților, cu sau fără solvent, în prezența sau absența catalizatorului, la reflux, cu sau fără îndepărtarea apei prin distilare azeotropă.

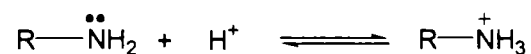
Sintezele compușilor de tip bază Schiff (tabelul 12, compușii: (**2a-d**), (**7**), (**9a-d**)), s-au realizat în mediu acid, în prezența acidului acetic glacial.

Reacția de condensare decurge ca o adiție, urmată de eliminare, conform mecanismului din schema 1:



Schema 1

În cataliză acidă poate avea loc și protonarea reactantului aminic (schema 2):



Schema 2

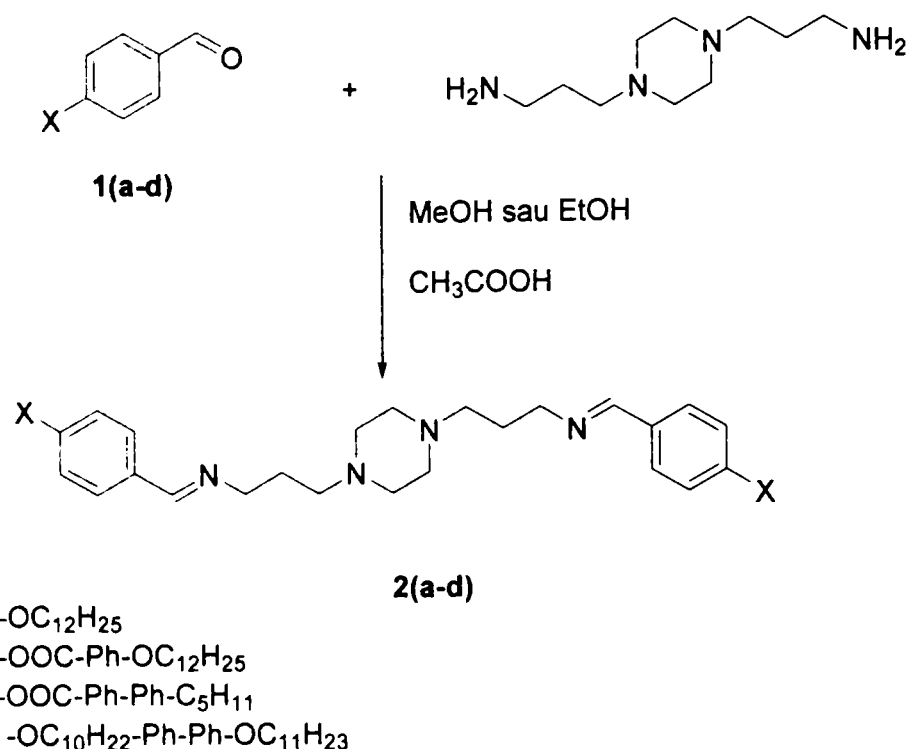
Reacțiile de condensare au loc în condiții de *pH* la care concentrația de carbonil protonat $\text{—CH=O}^+\text{—H}$ și de amină liberă, $\text{H}_2\text{N—R}$, este maximă [121].

Compușii de tip baze Schiff sintetizați sunt: derivați ai $\text{N,N}'\text{-bis}(\text{benziliden-N-n-propil})\text{-piperazinei}$, $\text{N-saliciliden-p-toluidina}$ și derivați ai $\text{N,N}'\text{-bis}(\text{saliciliden-N-n-propil})\text{-piperazinei}$.

2.1.1.1.1. Derivați ai $\text{N,N}'\text{-bis}(\text{benziliden-N-n-propil})\text{-piperazinei}$

Obținerea derivațiilor $\text{N,N}'\text{-bis}(\text{benziliden-N-n-propil})\text{-piperazinei}$ (**2a-d**) este prezentată în schema generală A.

Bazele Schiff (**2a-d**) sunt compuși noi, iar sintezele lor s-au realizat în alcool absolut (metanol sau etanol). Compușii s-au obținut cu randamente bune și după verificarea purității lor prin metoda cromatografică (CSS), au fost caracterizați prin (analiză elementală), punct de topire) și spectroscopie IR și RMN.

**Schema A**

Prin compararea spectrelor IR ale compușilor (**2a-d**) cu cele ale compușilor (**1a-d**) corespunzători (figura 1), s-a observat că spectrele IR ale compușilor (**2a-d**) prezintă o bandă nouă în jurul valorii de 1640 cm⁻¹ (tabel 1), atribuită vibrației $\nu(\text{C}=\text{N})$. Benzile $\nu(\text{NH}_2)$ (3360 cm⁻¹ și 3280 cm⁻¹) corespunzătoare 1,4-bis(3-aminopropil)piperazinei și banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la aproximativ 1700 cm⁻¹ corespunzătoare alchidelor dispar, fapt care confirmă că bazele Schiff s-au format.

Valorile corespunzătoare vibrațiilor $\nu(\text{C}=\text{O})$ ale compușilor (**1a,b**) și $\nu(\text{C}=\text{N})$ ale compușilor (**2a-d**) sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1. Benzile caracteristice din spectrele IR ale compușilor (1) și (2)

Vibrația [cm ⁻¹]	(1)		(2)			
	a	b	a	b	c	d
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1691	1700	-	-	-	-
$\nu(\text{C}=\text{N})$	-	-	1636	1646	1637	1645

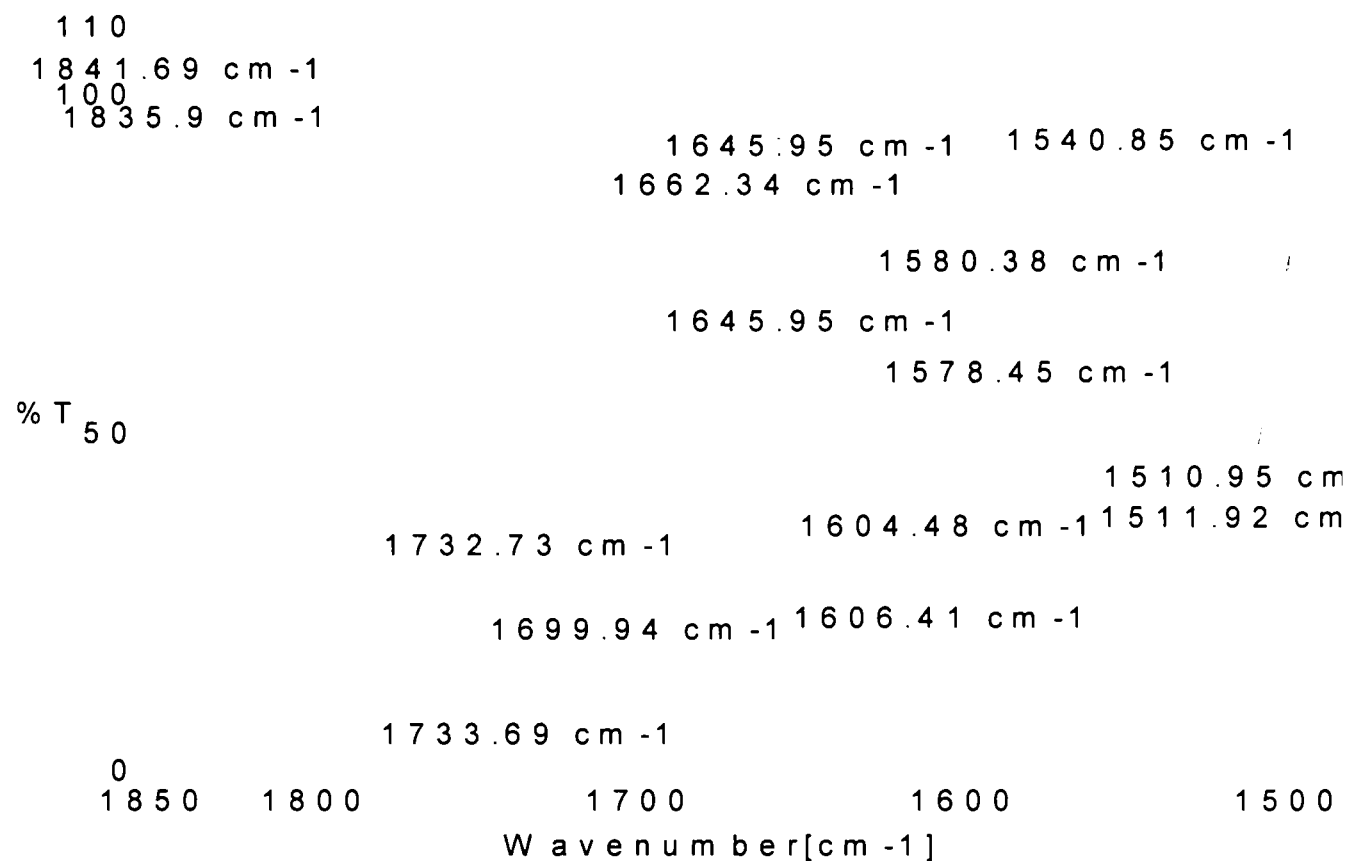


Figura 1. Spectrele IR în domeniul 1500-1850 cm^{-1} al compusului **(1b)** (film) – linie de culoare verde și al compusului **(2b)** (pastilă de KBr) – linie culoare albastră.

Spectrele ^1H -RMN corespunzătoare compușilor **2(a-d)** furnizează informații despre numărul și tipul atomilor de hidrogen din molecule.

Prezența unui pic singlet corespunzător protonului din gruparea azometinică ($-\text{CH}=\text{N}-$) este o dovadă în plus că bazele Schiff s-au obținut. Valoarea integralei acestuia indică prezența a două grupări azometinice/moleculă.

Deplasările chimice din spectrele ^1H -RMN ale compușilor **(2a-d)** corespunzătoare hidrogenului din gruparea $-\text{CH}=\text{N}-$ sunt date în tabelul 2. Această deplasare este în funcție de natura substituenților. Substituenții atrăgători de electroni (**(2b)** și **(2c)**), duc la scăderea densității de electroni de la gruparea $-\text{CH}=\text{N}-$, și în consecință are loc deplasarea semnalului protonului spre câmpuri mai joase; substituenții respingători de electroni, acționează în mod contrar observându-se deplasarea semnalului protonului spre câmpuri mai înalte.

Tabelul 2. Deplasările chimice din spectrele ^1H -RMN ale compușilor **(2a-d)** corespunzătoare hidrogenului din gruparea azometinică ($-\text{CH}=\text{N}-$)

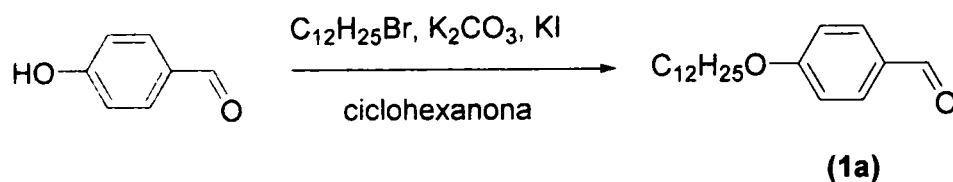
δ [ppm]	2a	2b	2c	2d
$-\text{CH}=\text{N}-$	8,19	8,22	8,24	8,12

Contribuții proprii

În funcție de substituenții componente alchidice, sinteza intermediarilor (1a-d) s-a realizat conform schemelor A1, A2, A3 și A4.

Schema A1

Sinteza 4-dodeciloxibenzaldehidei



Schema A1

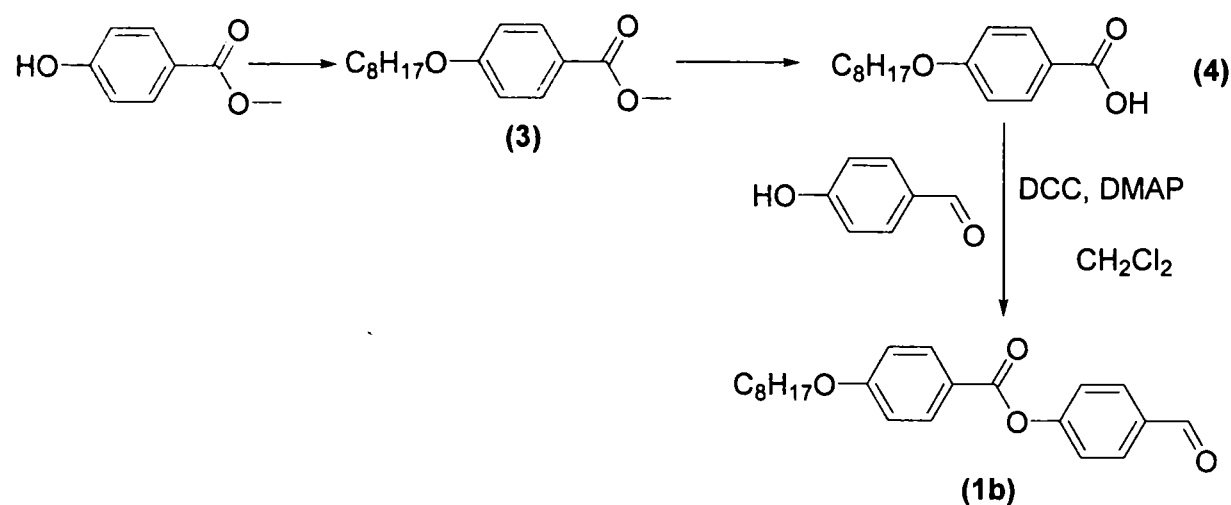
4-dodeciloxi-benzaldehida s-a obținut printr-o reacție de eterificare de tip Williamson [122], prin tratarea fenoxidului de potasiu cu 1-bromdodecan (Schema A1).

1-Bromdodecanul s-a utilizat în exces față de 4-hidroxi-benzaldehida, în scopul consumării întregii cantități de reactant alchidic, deoarece în etapa a doua de sinteză a bazelor Schiff se utilizează produsul brut al reacției de eterificare. Excesul de bromură de alchil (lichid), nu influențează reacția de obținerea a bazelor Schiff, iar acest exces poate fi îndepărtat ușor, după etapa a doua.

Monitorizarea consumării 4-hidroxi-benzaldehidei și a formării produsului de reacție s-a realizat prin CSS (SiO_2 , DCM, $R_f = 0,68$).

Schema A2

Sinteza esterului 4-formil-fenil al acidului 4-octiloxibenzoic



Schema A2

Contribuții proprii

Sinteza intermediarului (4) s-a realizat conform datelor de literatura [123] (Schema A2). Față de metoda originală, modul de lucru în etapa de deprotejare a grupării carboxilice, a fost modificat după cum urmează: s-a utilizat drept solvent numai alcoolul etilic, deoarece am considerat că un amestec de alcool etilic și tetrahidrofuran ar crește solubilitatea produsului de reacție și astfel în etapa de filtrare o parte din produs ar trece în filtrat, scăzând randamentul reacției.

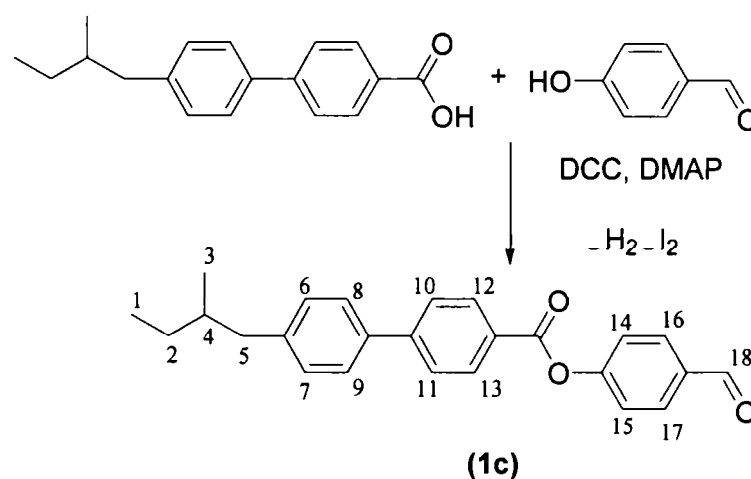
Reacția de esterificare, etapa a treia din Schema A2, s-a realizat în prezența dicitlohexilcarbodiimidei (DCC) și 4-N, N-dimetil aminopiridinei (DMAP). Această metodă a fost preferată datorită eficacității sale și modului de lucru simplu. DCC, utilizat ca agent de condensare pentru eliminarea apei, poate reacționa în condiții neutre și la temperatura camerei. Purificarea produsului de reacție este relativ ușoară. Totuși, această metodă prezintă anumite inconveniente și anume: randamente variabile ale reacției și tendința formării acil ureelor ca produși secundari de reacție.

DCC în prezența apei formează dicitlohexilureea, care este insolubilă și poate fi ușor îndepărtată din sistem prin filtrare. Purificarea compusului s-a realizat prin cromatografie pe coloană cu randamente foarte bune.

Puritatea și structura celor trei intermediari ((1b), (3) și (4)) au fost confirmate prin metodele: CSS, analiză elementală și RMN.

Schema A3

Sinteza esterului 4-(2-metil-butil)-bifenil al acidului 4-formil-benzoic s-a realizat conform schemei A3.



Schema A3

Intermediarul (1c) este un compus nou, iar sinteza lui s-a realizat în aceleși condiții de esterificare ca și cele utilizate în sinteza compusului (1b).

Contribuții proprii

Spectrele ^1H - și ^{13}C -RMN confirmă structura compusului (**1c**). Rezultatele furnizate de analiza elementară sunt în conformitate cu structura propusă.

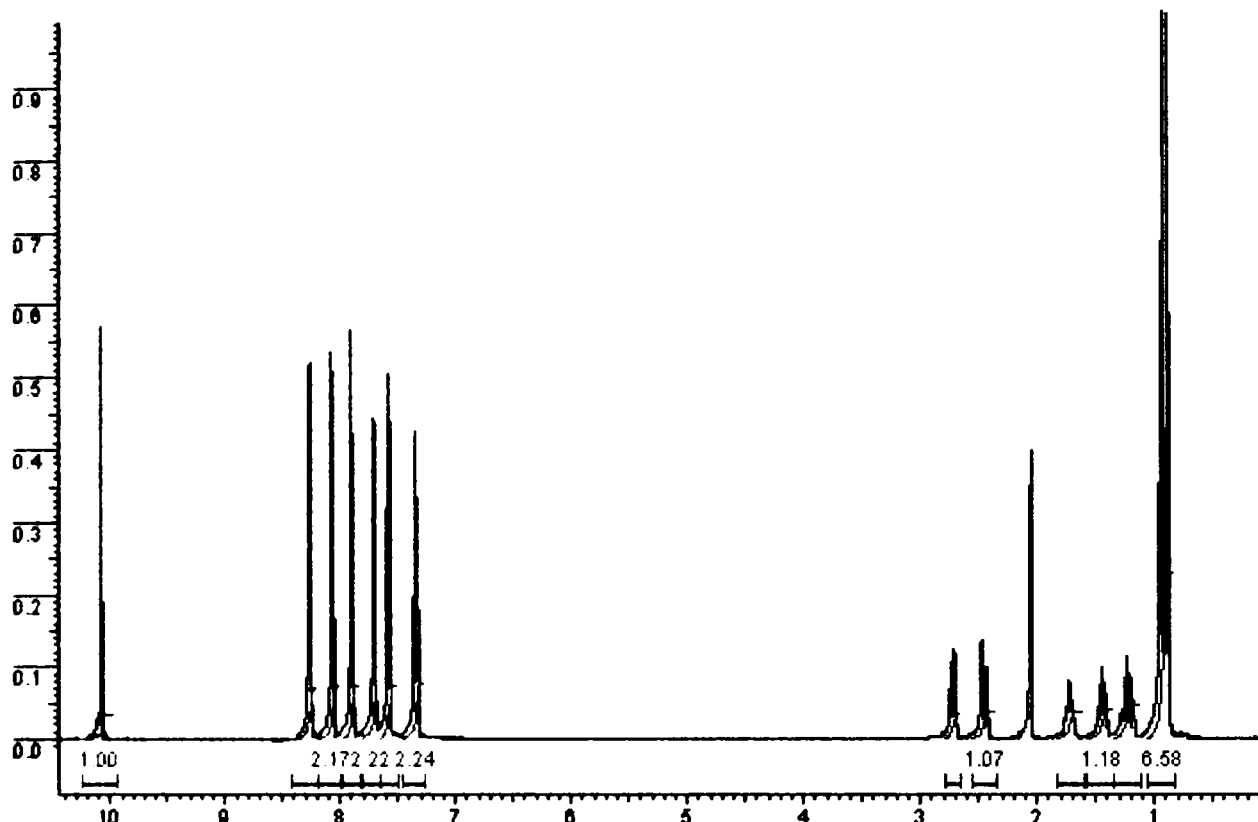
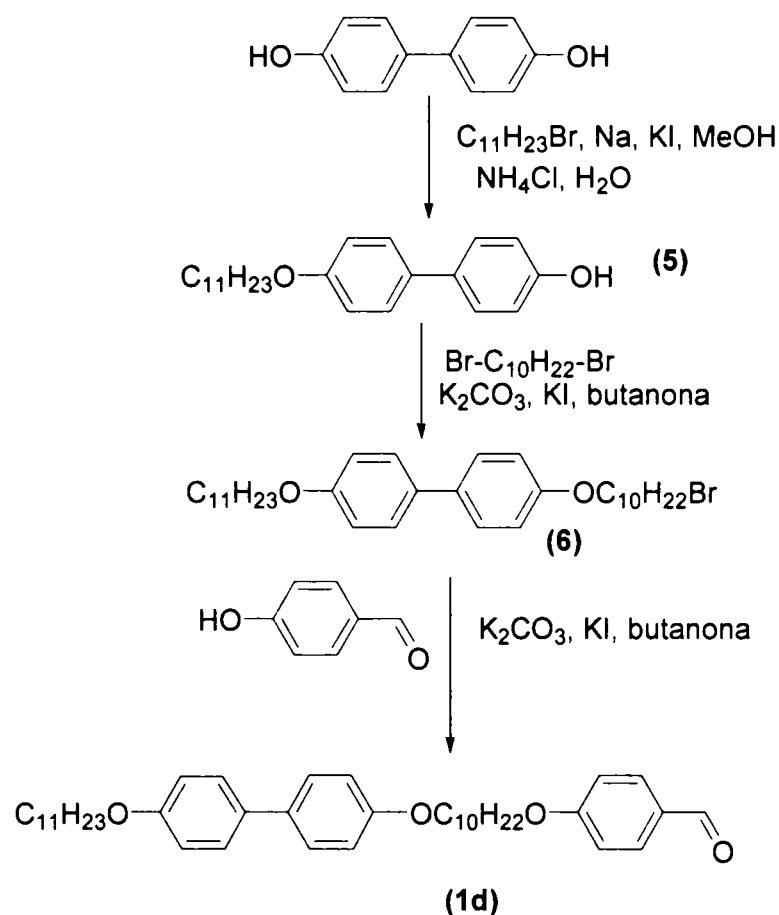


Figura 2. Spectrul ^1H -RMN (400 MHz, CD_3OCD_3) al compusului (**1c**)

Se observă din figura 2 că, în spectrul ^1H -RMN compusului (**1c**) protonii alifatici formează un sistem complex de picuri (1,20 ÷ 2,69 ppm). Multiplicitatea protonilor alifatici din pozițiile 2 și 5 este amplificată de faptul că protonii din poziția 2 și respectiv 5 sunt diastereotopici, deci neechivalenți chimic.

Schema A4

Sinteza 4-[10-(4'-undeciloxi-bifenil-4-iloxi)-deciloxi]-benzalhidei s-a realizat conform schemei A4.

**Schema A4**

4-Undeciloxi-4'-hidroxibifenil (**5**) s-a obținut printr-o reacție de monoeterificare a 4,4'-bifenolului cu 1-bromundecan în alcool metilic în prezența sodiului metalic [123]. Această metodă a fost preferată în favoarea metodei cu alcool, dietil azadicarboxilat (DEAD) și trifenilfosfină (TPP) [124, 125], deoarece DEAD este un compus scump, iar randamentele pentru ambele metode sunt comparabile.

Intermediarii (**6**) și (**1d**) se obțin prin reacții de eterificare în 2-butanonă. Puritatea produșilor a fost confirmată prin CSS. Structura compușilor obținuți este susținută de rezultatele analizei elementale, precum și a spectrelor $^1\text{H-RMN}$.

În spectrul $^1\text{H-RMN}$ al compusului (**6**) (figura 3) semnalele de la 3,91 ppm au fost atribuite protonilor din gruparea $-\text{O-CH}_2-$; cele de la 3,33 ppm au fost atribuite protonilor din gruparea $-\text{CH}_2-\text{Br}$; semnalele corespunzătoare atomilor de hidrogen din grupările metilenice

se înscriu în intervalul 1,3-1,8 ppm, cu o valoare a integralelor proporțională cu numărul de protoni existenți confirmând prezența lanțurilor alifatiche.

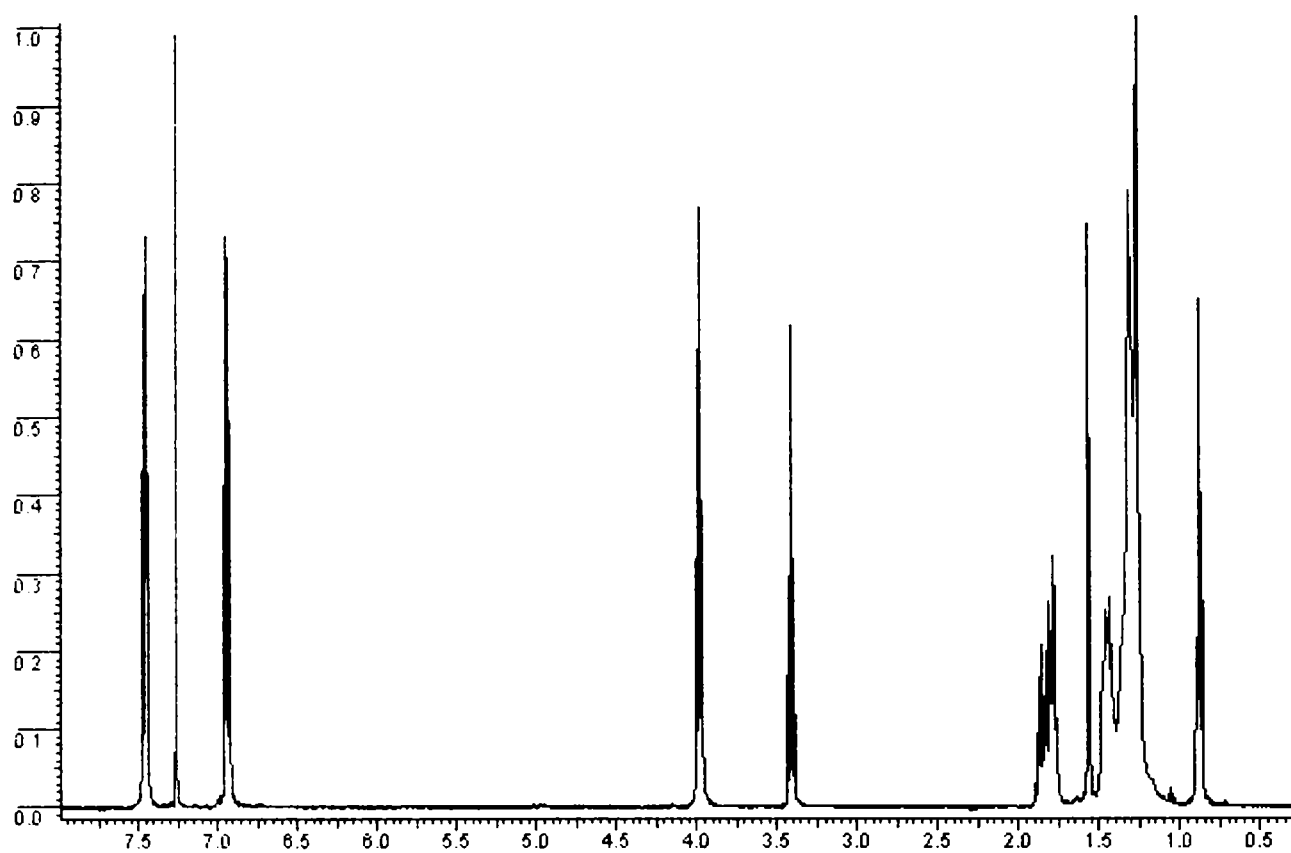


Figura 3. Spectrul ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) al compusului (6)

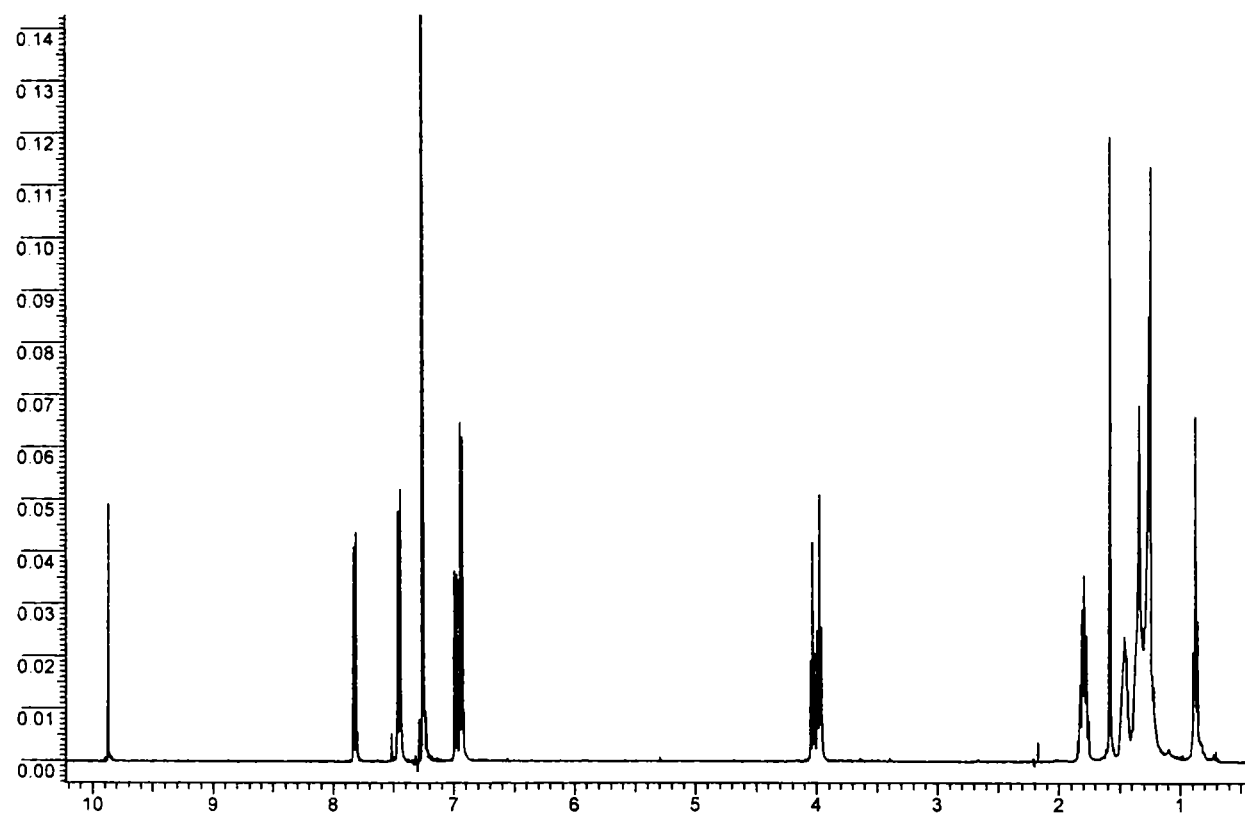
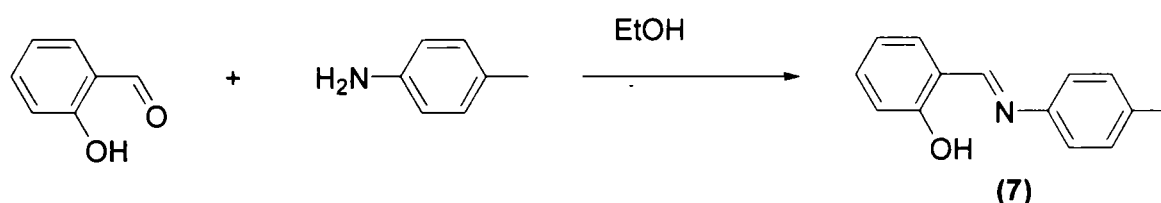


Figura 4. Spectrul ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) al compusului (1d)

Contribuții proprii

Compararea spectrelor $^1\text{H-RMN}$ ale compușilor **(6)** (figura 3) și **(1d)** (figura 4) confirmă obținerea compusului **(1d)**. Astfel, în spectrul $^1\text{H-RMN}$ ale compusului **(1d)** din figura 4, picul de la 3,33 ppm corespunzător protonilor din gruparea $-\text{CH}_2-\text{Br}$ dispare și apar noi picuri la: 3,96 ppm (triplet) corespunzător protonilor din gruparea $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{O}$, 7,75 ppm și 7,38 ppm pentru protonii din nucleul aromatic ($-\text{O}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{O}$) și la 9,80 ppm corespunzător protonului din gruparea aldehydică ($-\text{CH}=\text{O}$).

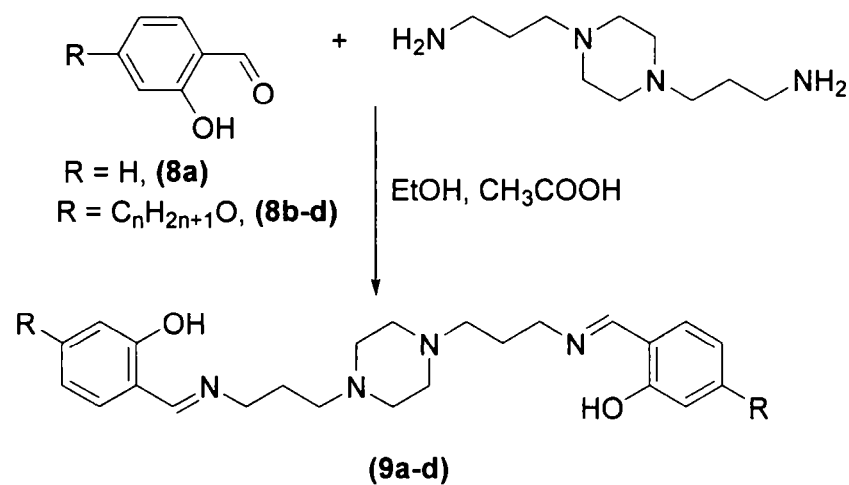
2.1.1.1.2. Sinteza N-saliciliden-*p*-toluidinei



N-saliciliden-*p*-toluidina s-a obținut printr-o reacție de condensare între saliciladehidă și *p*-toluidină. Compusul este cunoscut și caracterizat în literatură [126]. S-a obținut în scopul utilizării lui în sinteza combinațiilor complexe ale cuprului (II) și cobaltului (II).

2.1.1.1.3. Derivați ai N,N'-bis(saliciliden-N-n-propil)-piperazinei

Derivații N,N'-bis-(saliciliden-N-n-propil)-piperazinei **(9a-d)** sunt compuși noi. Obținerea lor este prezentată în schema generală C.



Contribuții proprii

Bazele Schiff (**9a-d**) obținute printr-o reacție tipică de condensare dintre 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina și aldehida corespunzătoare (**8a-d**) au fost caracterizate prin metodele fizico-chimice obișnuite: punct de topire, analiză elementară, RMN, IR și spectrometrie de masă.

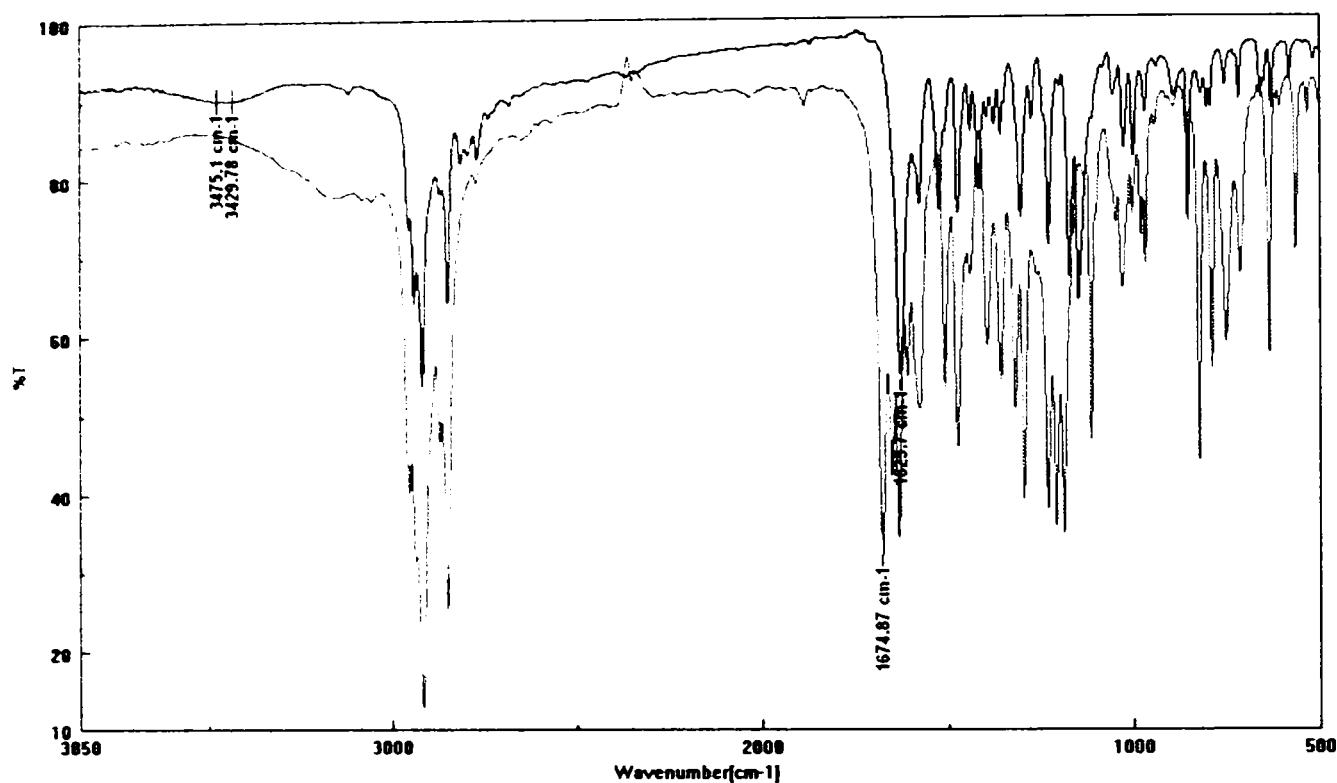
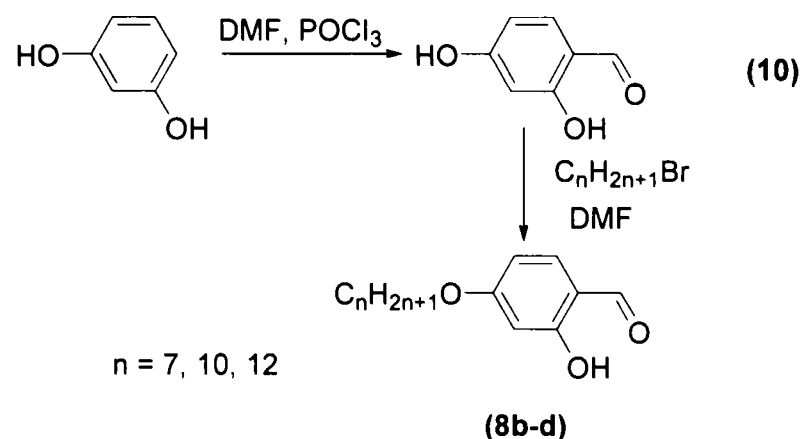


Figura 5. Spectrele IR (pastilă de KBr) în domeniul $500\text{-}3850\text{ cm}^{-1}$ pentru aldehida (**8d**) – linie de culoare verde și pentru baza Schiff (**9d**) – linie culoare albastră

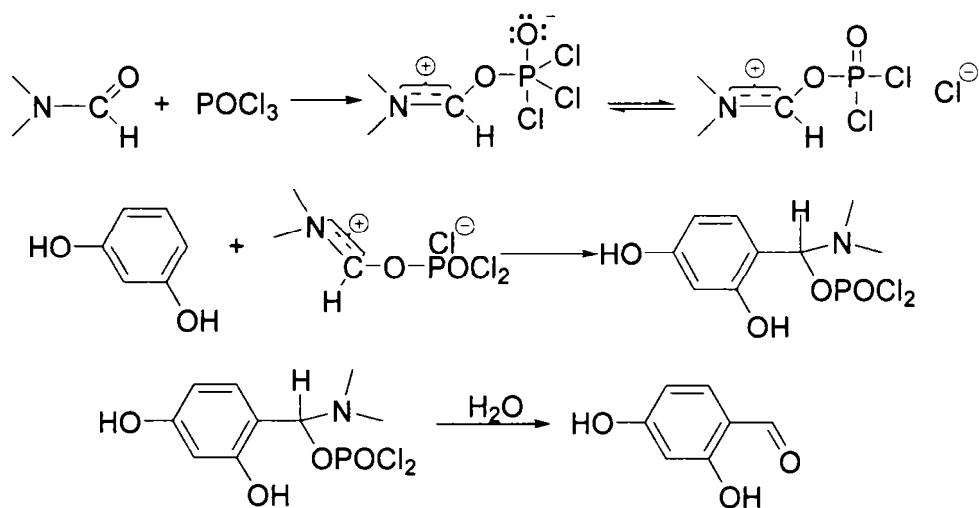
La fel ca și la compușii **2(a-d)**, spectrele IR ale (**9a-d**) prezintă o nouă bandă în jurul valorii de aproximativ 1626 cm^{-1} bandă care poate fi atribuită vibrației $\nu(\text{C}=\text{N})$. Benzile de la 3369 și 3283 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor $\nu(\text{NH}_2)$ din 1,4-bis(3-aminopropil)piperazină și banda 1675 cm^{-1} corespunzătoare vibrației $\nu(\text{C}=\text{O})$ din aldehide dispar (figura 5), fapt care confirmă că bazele Schiff s-au format. Asocierea atomului de hidrogen, din grupa OH din poziția *orto*, cu atomul de azot din gruparea $-\text{CH}=\text{N}-$ are ca rezultat apariția unei benzi largi în jurul valorii de $3465 \div 3424\text{ cm}^{-1}$. Baker și Shulgin [127] au studiat asemenea compuși, cu grupa OH din poziția *orto* față de gruparea $-\text{CH}=\text{N}-$, și au constatat că frecvențele corespunzătoare grupării OH apar în intervalul $3466 \div 3421\text{ cm}^{-1}$. Această asociere explică și deplasarea benzii atribuită vibrației $\nu(\text{C}=\text{N})$ spre valori mai mici (1626 cm^{-1}) față de valoarea benzii (1636 cm^{-1}) corespunzătoare compușilor ce nu prezintă gruparea OH în poziția *orto* [128].

În funcție de substituenții componenteii aldehidice, sinteza 4-alkiloxi-salicilaldehidelor (**8b-d**) s-a realizat conform schemei C1.



Schema C1

2,4-dihidroxi-benzaldehida (**10**) s-a obținut prin metoda Vilsmyer [129]. În această reacție, agentul de formilare utilizat este o formamidă. Frecvent se folosește N,N-dimetilformamida (DMF) sau N-metil-formanilida. N-metil-formanilida este mai reactivă, în schimb DMF este mai ieftină. Catalizatorul, în acest caz este oxiclorigura de fosfor (POCl_3), care cu aminele formează un complex (Schema 3). Acest complex reacționează cu rezorcina, rezultând o masă de reacție vascoasă, de culoare albă. Prin adăugarea apei în sistem se pune în libertate 2,4-dihidroxi-benzaldehida. Purificarea compusului se realizează prin recristalizări repetate la cald, din apă. În etapa de recristalizare am adăugat NH_4Cl în scopul scăderii solubilității produsului în solventul de recristalizare.



Schema 3

Obținerea 4-alkiloxi-salicilaldehidelor se realizează printr-o reacție Williamson. Această reacție se realizează de obicei cu un nucleofil puternic și în condiții energice.

Contribuții proprii

Obținerea 4-alkiloxi-salicilaldehydelor s-a realizat utilizând o varietate de solvenți (etanol, acetonă, butanonă, DMF) și catalizatori (NaHCO_3 , KOH , KHCO_3 , K_2CO_3) [51, 92, 130, 131]. Această reacție s-a studiat și în condiții de cataliză prin transfer de fază (polietilen glicool – apă sau polietilen glicool – dioxan ca și cosolvent, iar catalizator NaHCO_3 , KHCO_3 sau K_2CO_3) [132].

Pentru sinteza compușilor (**8b-d**) am ales varianta de sinteză în care DMF are rol de solvent, iar KHCO_3 are rol de catalizator [131].

În spectrele IR ale compușilor (**8b-d**) pot fi observate benzile în jurul valorilor 3350 cm^{-1} , 2917 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} și 1675 cm^{-1} , care pot fi atribuite vibrațiilor $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH}_{2\text{as}})$, $\nu(\text{CH}_{2\text{sim}})$ și $\nu(\text{CH}=\text{O})$.

Spectrele IR ale compușilor care nu conțin gruparea OH în poziția *orto* prezintă vibrația de valență corespunzătoare grupării carbonilice în jurul valorii de 1690 cm^{-1} . Deplasare benzii carbonilice spre numere de undă mai mici, în cazul compușilor (**8**), se poate explica prin formarea unei legături de hidrogen intramoleculare (schema 4), în care tăria legăturii duble carbonilice este micșorată.



Schema 4

Banda din jurul valorii de 650 cm^{-1} atribuită vibrației $\nu(\text{C-Br})$ [133], nu apare în spectrele compușilor (**8b-d**), fapt care confirmă că reacția de eterificare a avut loc (figura 6).

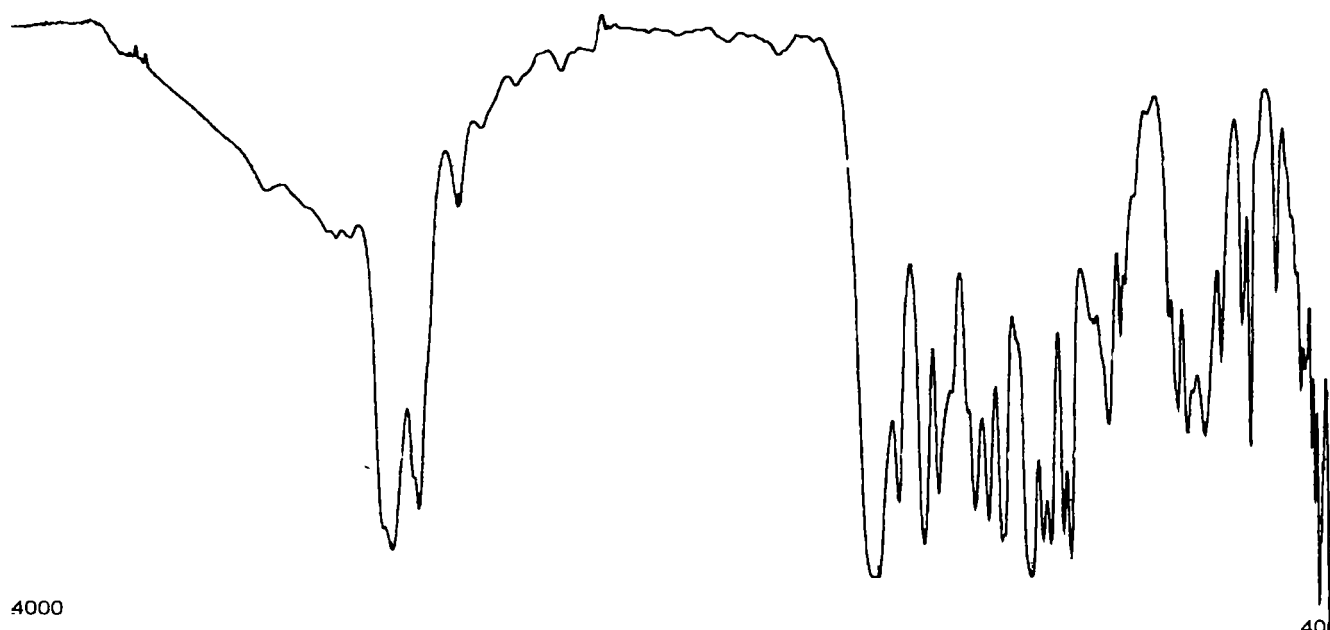


Figura 6. Spectrul IR (pastilă de KBr) al compusului (**8b**)

În spectrele ^1H -RMN al compuşilor (**8b-d**), se observă un sistem complex de semnale în intervalul (0,88 ÷ 4 ppm) datorită cuplajelor vicinale și a diferențelor mici (intervalul 0,88 ÷ 1,81 ppm) în deplasările chimice (figura 7). Acest sistem complex de semnale pune în evidență grefarea lanțului alchil pe sistemul aromatic.

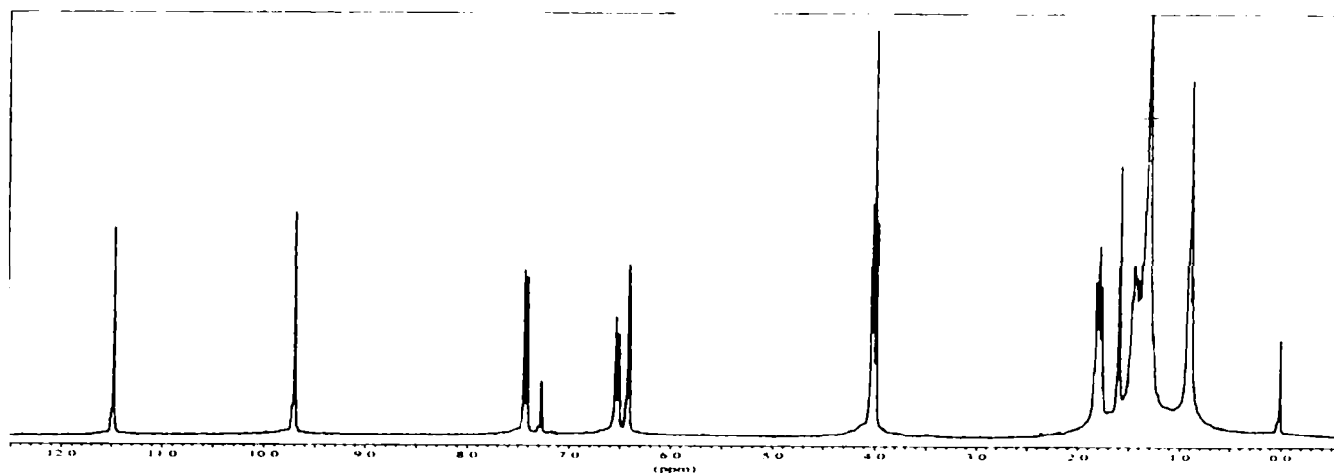


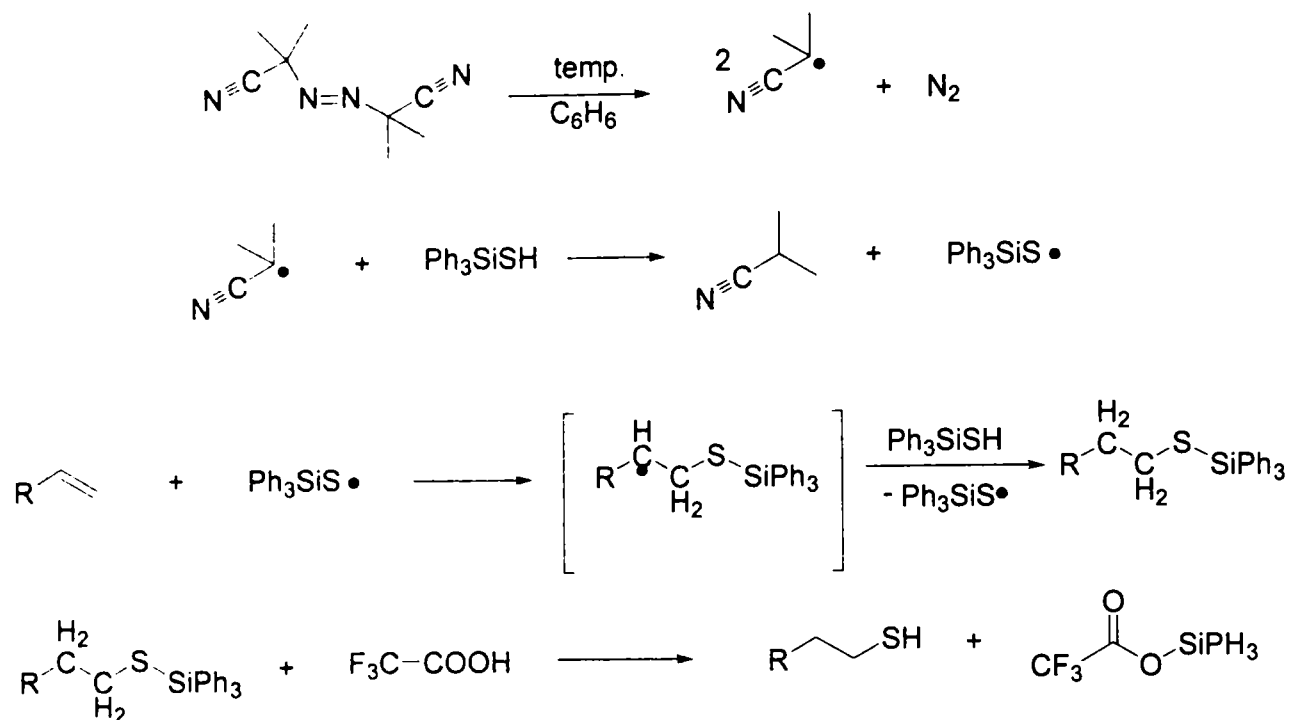
Figura 7. Spectrul ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) al compuşului (**8b**)

Deplasările chimice ale grupelor metil și metilen se diferențiază în funcție de distanța lor față de gruparea -O-Ph-. Din multiplicitatea semnalelor avem informații cu privire la tipurile de protoni din moleculă. Pornind de la aceste două considerente putem atribui următoarele semnale astfel: tripletul de la 4,00 ppm protonilor din gruparea $-\text{CH}_2\text{-O-Ph}$, cvintetul de la 1,79 ÷ 1,81 ppm protonilor metilenici din poziția β față de oxigenul fenolic $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ph}$, multipletii din intervalul 1,1 ÷ 1,7 ppm protonilor metilenici interiori $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ph}$ și tripletul de la 0,88 ppm protonilor grupării metilice $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$.

2.1.1.2. Compuși tiolici

Compușii tiolici s-au obținut în mai multe etape. Obținerea grupei $-\text{SH}$ se realizează în ultima etapă, deoarece legătura S-H este o legătură slabă, care se poate rupe ușor cu formarea radicalului R-S \cdot .

Tinând cont de faptul că majoritatea intermediarilor, utilizați în sinteza tiolilor prezentați în această lucrare, prezintă o grupare esterică, s-a ales metoda de obținere care decurge printr-un mecanism de adiție radicalic (schema 5) [134, 135]. Inițiatorul folosit este α,α' -azoizobutiro-nitrilul (AIBN).



Schema 5

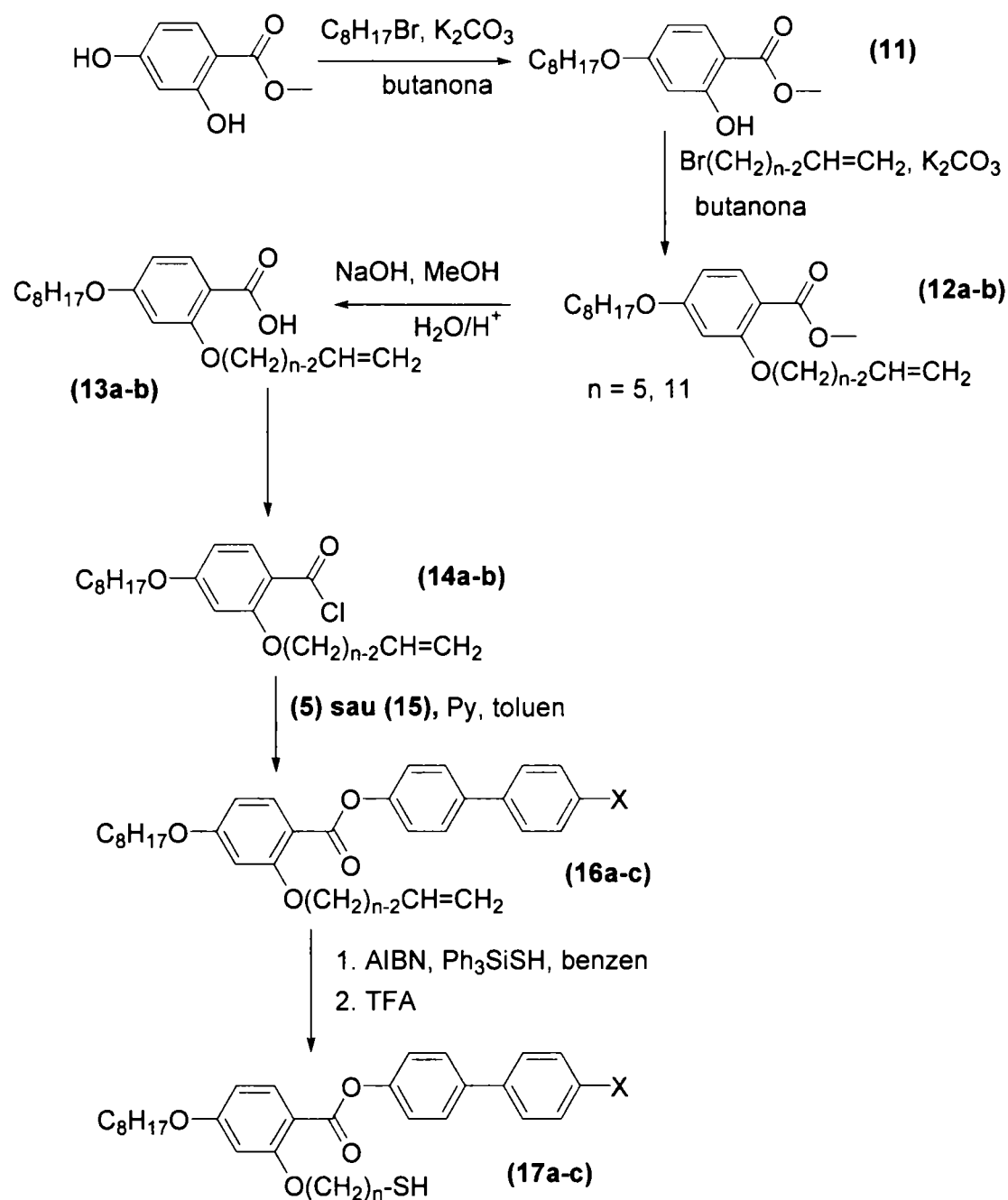
Compușii de tip tiol sintetizați sunt: derivați ai esterului bifenil substituit al acidului 2-(n-mercapto-alkiloxi)-4-octiloxibenzoic, derivați ai esterului 4-(11-mercapto-undeciloxi) ai acidului benzoic și 4'-(10-mercapto-deciloxi)-bifenil-4-carbonitril.

2.1.1.2.1. Derivați ai esterului bifenil substituit al acidului 2-(n-mercapto-alkiloxi)-4-octiloxi-benzoic

Obținerea compușilor (**17a-c**) este prezentată în schema generală D. Intermediarii (**16b-c**) și compușii (**17a-c**) sunt compuși noi.

Prima etapă din Schema A (obținerea compusului (**11**)) implică monoalchilarea selectivă a metil-2,4-dihidroxi-benzoatului cu 1-brom-octan, obținându-se grefarea grupării octiloxi în poziția para a nucleului benzenic. Inevitabil se obține un anumit procent de produși orto- și di-substituiți. Totuși, componentul principal al amestecului de produși finali este cel para substituit, favorizat datorită efectelor sterice. Acest produs a fost izolat prin recristalizări repetate. Cei trei produși ai reacției au fost puși în evidență prin CSS, metoda fiind utilizată și pentru verificarea purității produsului. Randamentul cel mai mare de *c.c.a.* 40%, s-a realizat atunci când bromura de alchil a fost adăugată în picături, timp de 7 ore.

2-Hidroxi-4-octilbenzoatul de metil pur (**11**) a fost eterificat printr-o metodă similară, folosind 1-brom-alchena dorită, în prezența carbonatului de potasiu în butanonă. Grupa OH din poziția 2 formează sarea de potasiu, în prezența unui exces de carbonat și astfel substituția halogenului din brom-alchenă se realizează destul de ușor.



- (16a)** sau **(17a)**: $X = C_{11}H_{23}O-$, $n = 5$
(16b) sau **(17b)**: $X = C_{11}H_{23}O-$, $n = 11$
(16c) sau **(17c)**: $X = C_8H_{17}O-C_6H_4-COO-$, $n = 11$

Schema D

Obținerea compușilor **(11)** și **(12a-b)** a fost confirmată de spectrele de rezonanță magnetică de proton.

Contribuții proprii

În spectrul $^1\text{H-RMN}$ al compusului (11) apar semnale la: 10,88 ppm ca singlet (-OH) și 3,81 ppm cu o multiplicitate de spin triplet (-CH₂-O-Ph-). Aceste semnale confirmă că reacția de eterificare a avut loc la o singură grupare -OH.

Comparând spectrul $^1\text{H-RMN}$ al compusului (12a) cu spectrul $^1\text{H-RMN}$ al compusului (11) se pot face următoarele constatări: semnalul protonului corespunzător grupării -OH nu este prezent, iar apariția unor noi semnale la: 5,75 ÷ 5,85 (m, 1H, -CH=CH₂); 4,90 ÷ 5,01 (m, 2H, -CH=CH₂); 3,98 (t, 4H, -CH₂-O-Ph-); 2,03 (v, 2H, -CH₂-CH=CH₂); 1,74 ÷ 1,86 (m, 4H, -CH₂-CH₂-O-Ph-) și la 1,21 ÷ 1,50 (m, 22H, -CH₂-), confirmă faptul că reacția de eterificare a avut loc și la gruparea -OH din poziția *orto* față de gruparea esterică.

Etapa a treia constă în hidroliza esterului în cataliză bazică cu obținerea acizilor (13a-b). Caracterizarea acestor compuși s-a realizat prin spectroscopie de rezonanță magnetică de proton (figura 8). Semnalul de la 3,84 ppm (s, 3H, -COO-CH₃) nu mai este prezent în spectrele compușilor (13a-b), în schimb în aceste spectre apare un semnal sub forma unui pic larg la valoarea 10,80 ppm, semnal care este atribuit atomului de hidrogen din gruparea -COOH.

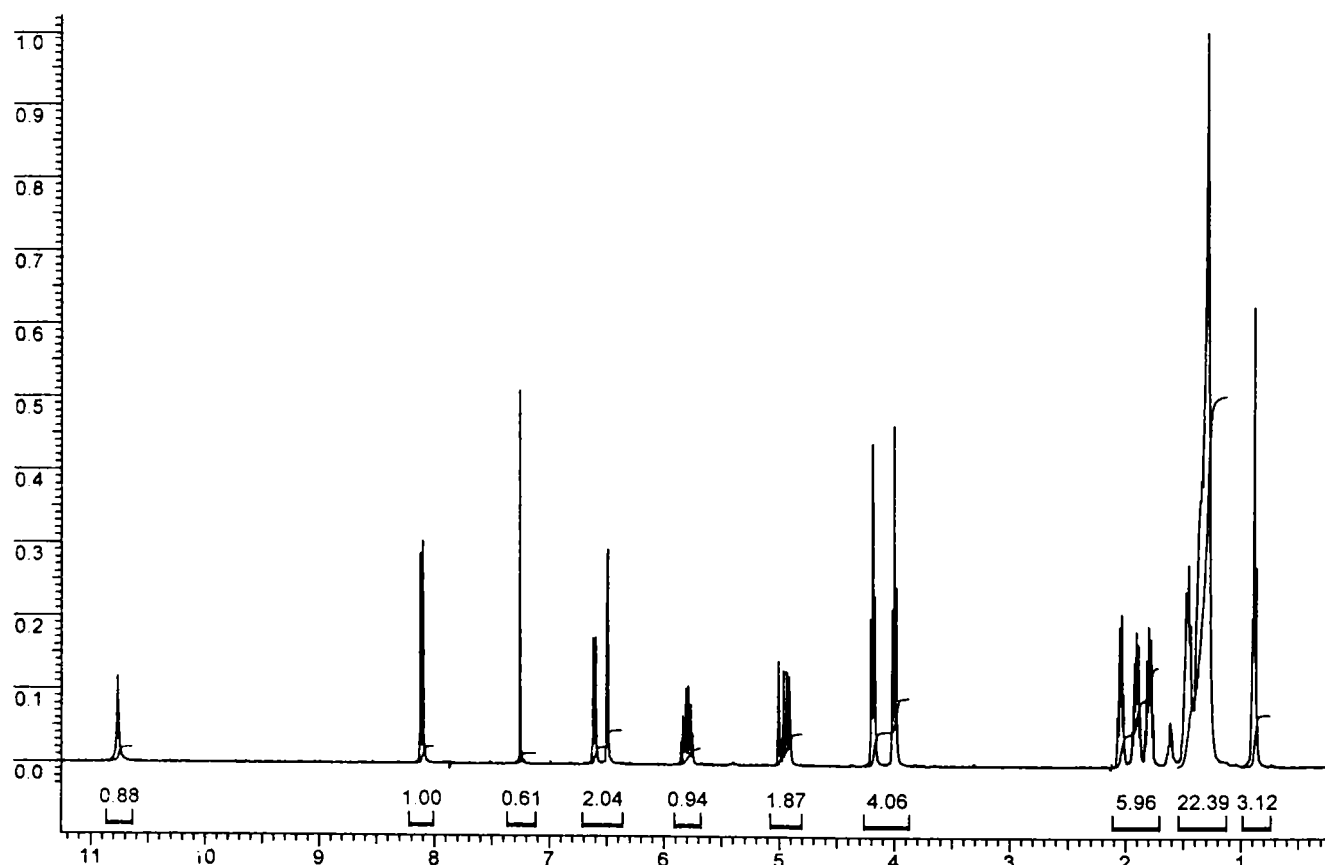


Figura 8. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) al compusului (13b)

Esterificarea acizilor (13a-b) se realizează în două etape. Prima etapă constă în obținerea clorurii acide cu clorură de tionil în condiții anhidre, iar în etapa a două se obține

esterul dorit (**16a-c**) în prezență unui exces de piridină. Această metodă de esterificare a fost preferată în favoarea altor metode, în scopul obținerii produsului de reacție cu un randament ridicat.

Compușii (**16a-c**) au fost caracterizați prin: analiză elementală, punct de topire și spectroscopie ^{13}C -RMN și ^1H -RMN.

Obținerea tiolilor (**17a-c**) utilizând o alchenă (**16a-c**) ca reactant se realizează în două etape. Prima etapă constă într-o reacție de adiție care decurge printr-un mecanism radicalic, în care se utilizează ca și inițiator AIBN, iar etapa a doua este o deprotejare blândă care are loc în prezența acidului trifloracetic la temperatura camerei.

Compușii (**17a-c**) se obțin cu randamente satisfăcătoare ($\approx 35\%$), iar caracterizarea lor s-a realizat prin următoarele metode: analiza elementală, punct de topire și ^{13}C - și ^1H -RMN.

Argumentul obținerii compușilor (**17a-c**) sunt spectrele ^1H -RMN. Astfel semnalele de la 5,70 ÷ 5,81 ppm (m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,88 ÷ 4,99 ppm (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) dispar, dar în schimb apar două noi semnale unul cu valoarea în intervalul 2,09 ÷ 2,16 ppm sub forma unui dublet de triplet care este atribuit atomilor de hidrogen din gruparea $-\text{CH}_2\text{-SH}$ și altul cu valoarea în intervalul 1,04 ÷ 1,10 ppm sub forma unui triplet care este al protonului din gruparea $-\text{SH}$ (tabelul 3).

Tabel 3. Deplasările chimice ale protonilor care confirmă obținerea compușilor (**17a-c**)

	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2\text{-SH}$	$-\text{SH}$
16a	5,81 (m, 1H)	4,99 (m, 2H)		
16b	5,70 (m, 1H)	4,87 (m, 2H)		
16c	5,71 (m, 1H)	4,88 (m, 2H)		
17a			2,09 (v, 2H)	1,04 (t, 1H)
17b			2,15 (v, 2H)	1,08 (t, 1H)
17c			2,16 (v, 2H)	1,10 (t, 1H)

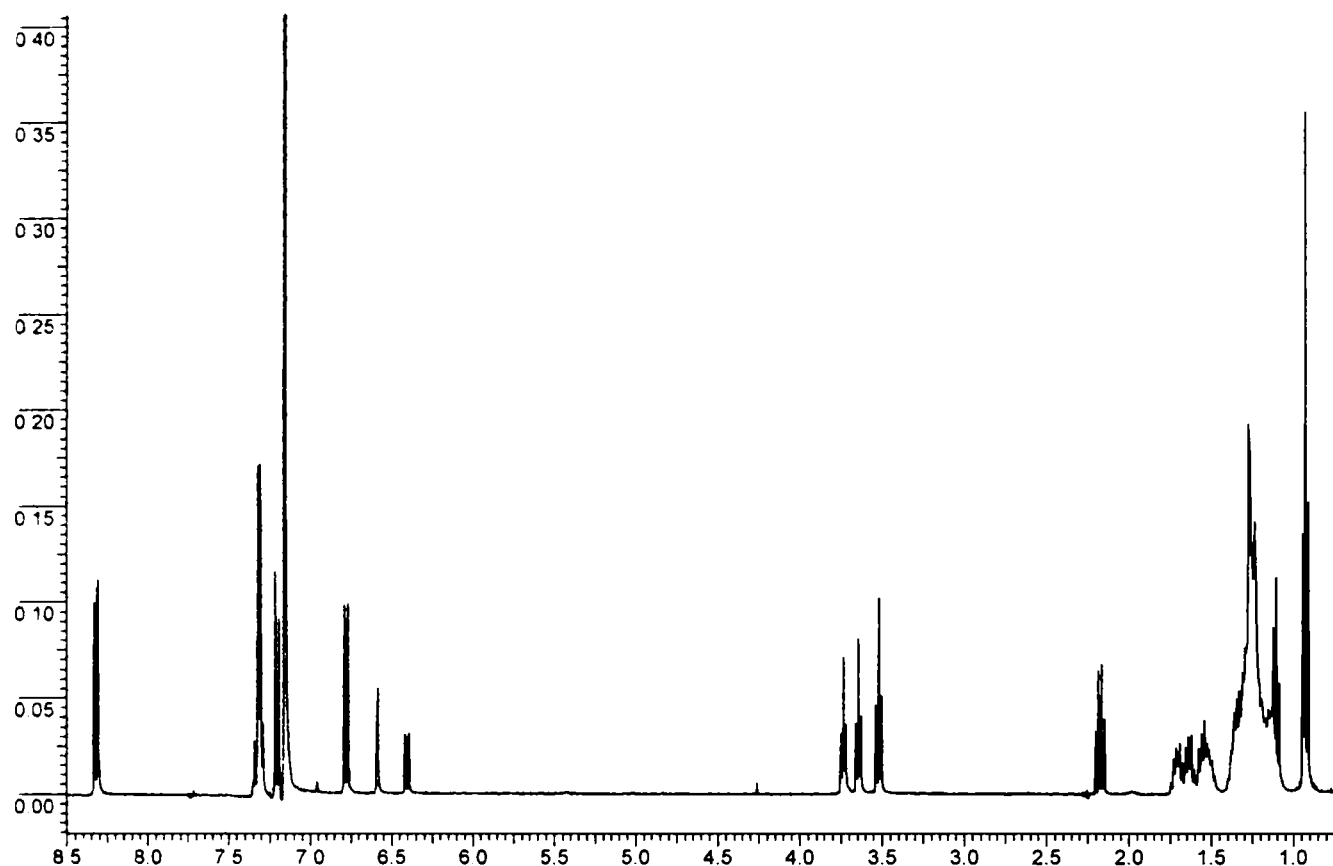
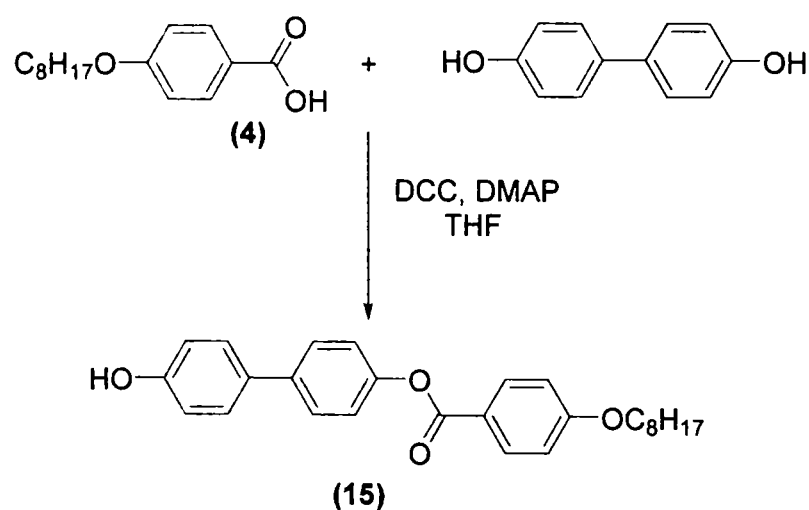


Figura 9. Spectrul ^1H -RMN (400 MHz, C_6D_6) al compusului (17c)

Sinteza esterului 4'-hidroxibifenil al acidului 4-octiloxibenzoic este prezentată în schema D1.



Schema D1

Obținerea esterului 4'-hidroxibifenil al acidului 4-octiloxibenzoic se realizează printr-o reacție de esterificare realizată în condiții anhidre: reacția se desfășoară în atmosferă de azot, iar THF este proaspăt distilat [123]. Inevitabil se obține un anumit procent de produs

Contribuții proprii

diesterificat. Purificare pentru compusul **(15)** este un proces dificil, deoarece amestecul de produși de reacție este total solubil numai în THF și parțial solubil în DCM.

În aceste condiții am purificat produsul prin separare pe coloană cromatografică. Încărcarea coloanei s-a realizat astfel: (i) coloana se încarcă cu silicagel umectat în DCM/eter etilic = 96/4; (ii) amestecul de produși de reacție a fost dizolvat în THF, peste care ulterior s-a adăugat 20-30 grame silicagel, iar solventul a fost îndepărtat la rotavapor. Acest amestec format din silicagel și produși de reacție se încarcă pe coloană. Eluarea coloanei se face în mod normal cu DCM/eter etilic = 96/4. Puritatea compusului s-a verificat prin CSS, iar caracterizarea lui s-a realizat prin $^1\text{H-RMN}$ și IR.

În spectrul IR al compusului **(4)** (figura 10) se observă: o bandă intensă la 1690 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$ din acizi) și două benzi cu intensitate medie la 2559 cm^{-1} și la 2673 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ din $-\text{COOH}$).

Spectrul IR al compusului **(15)** (figura 10) confirmă prezența unei grupări OH, prin banda de la 1467 cm^{-1} . Prezența benzii intense de la 1211 cm^{-1} , atribuită frecvenței $\nu(\text{C-OH})$, este încă un indiciu al prezenței grupării fenolice. Prin banda de la 1732 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ și cele două benzi de la 1275 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})_{\text{sim}}$) și 1290 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})_{\text{as}}$) este confirmată prezența grupării esterice.

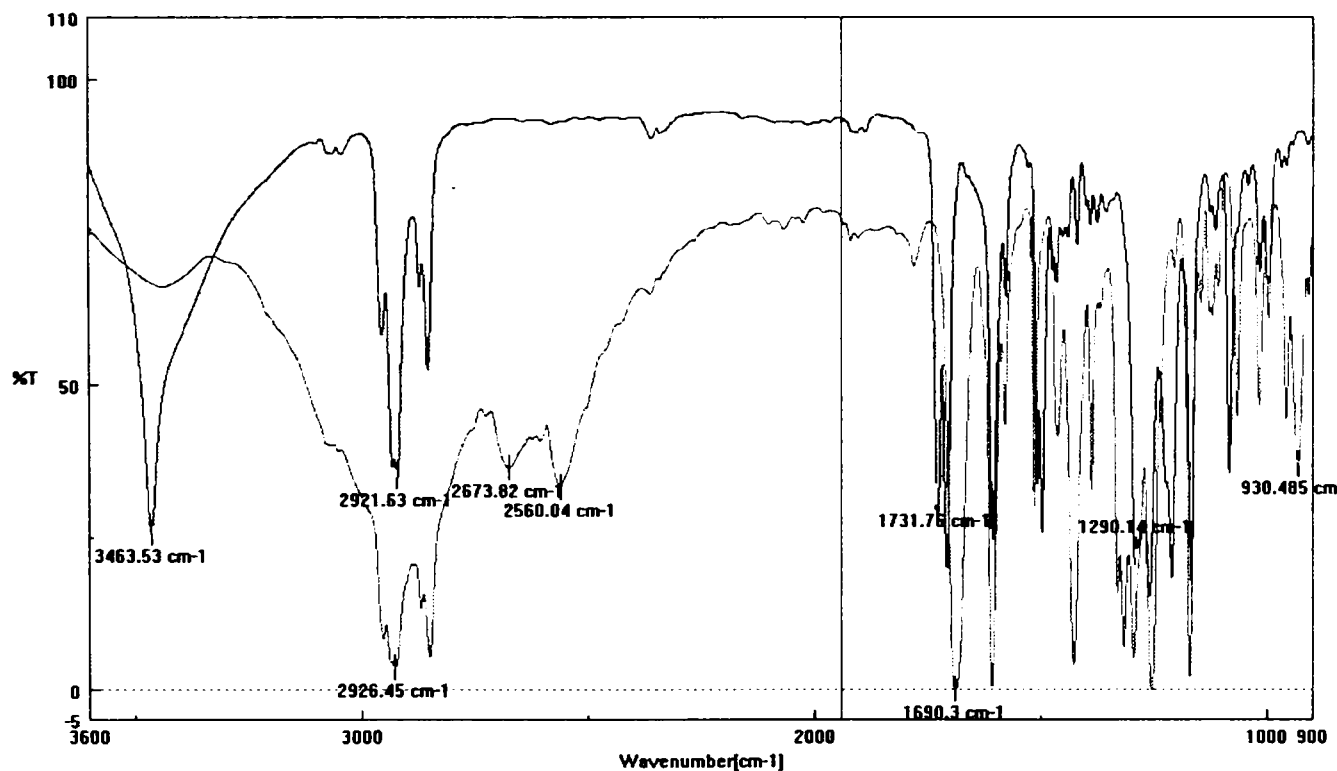
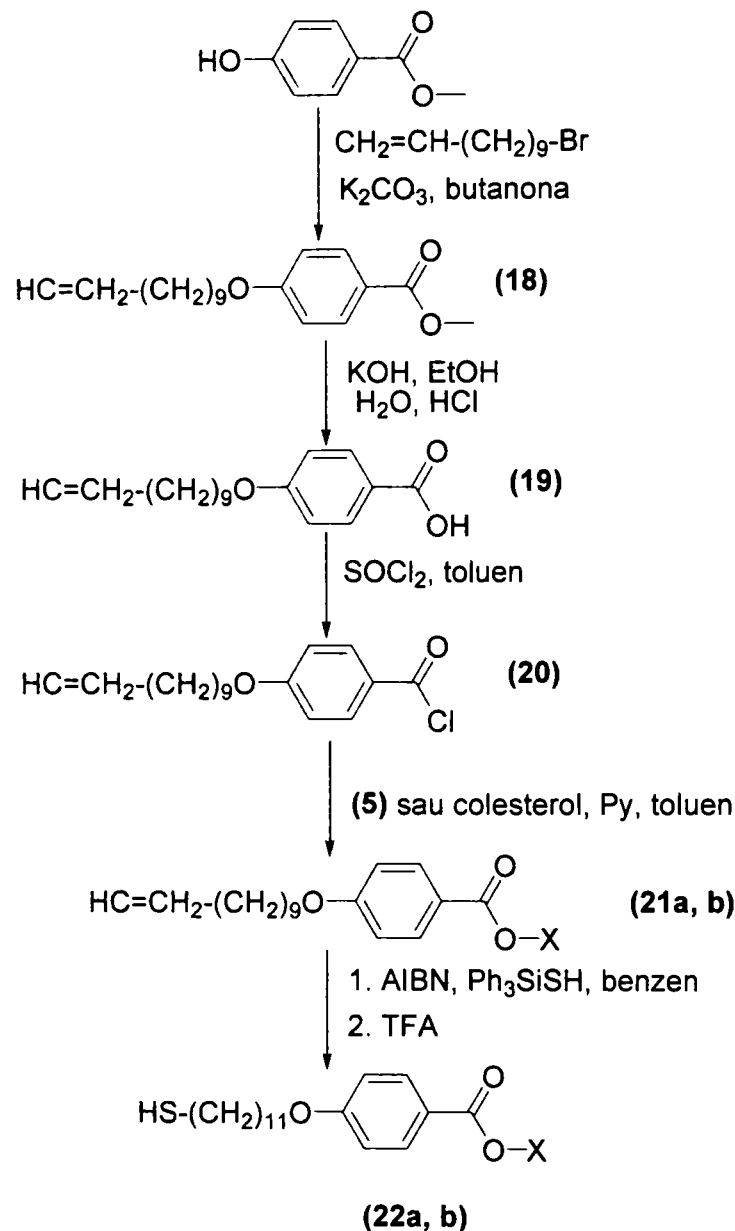


Figura 10. Spectrele IR (pastilă de KBr) în domeniul $3600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ al acidului **(4)** – linie de culoare verde și al esterului **(15)** – linie de culoare albastră

2.1.1.2.2. Derivați ai esterului 4-(11-mercapto-undeciloxi) ai acidului benzoic

Sintezele esterului 4-undeciloxi-bifenil al acidului 4-(11-mercapto-undeciloxi)-benzoic (**22a**) și a esterului de colesterol-3-il al acidului 4-(11-mercapto-undeciloxi)-benzoic (**22b**) sunt prezentate în schema E. Tiolii (**22a**) și (**22b**) sunt compuși noi.



(21a) sau (22a) pentru X = - Ph-Ph-OC₁₁H₂₃

(21b) sau (22b) pentru X = -rest de colesterol

Schema E

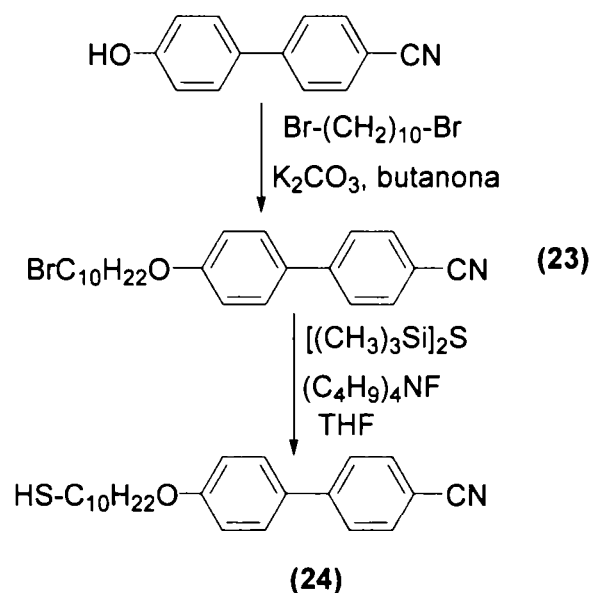
Tiolii (**22a**) și (**22b**) se obțin prin aceeași succesiune de etape (eterificare, deprotejarea grupării carboxilice, esterificare și adiție radicalică) la fel ca și compușii (**17a-c**).

Puritatea compușilor (**22a**) și (**22b**) se verifică prin CSS, iar caracterizarea lor prin ¹H-RMN, analiză elementală și punct de topire.

Contribuții proprii

2.1.1. 2. 3. Sinteza 4'-(10-mercapto-deciloxi)-bifenil-4-carbonitrilului

Obținerea 4'-(10-mercapto-deciloxi)-bifenil-4-carbonitrilului este prezentată în schema F.



Schema F

Compusul **(24)** este un compus nou.

Obținerea compusului **(23)** se realizează printr-o reacție de tip Williamson [122]. Se folosește un exces al compusului dibromurat (1,10-dibromdecan), în scopul evitării reacției de alchilare la ambele grupări bromo.

Dovada că reacția a avut loc, cu obținerea compusului dorit este spectrul $^1\text{H-RMN}$. Spectrul $^1\text{H-RMN}$ al compusului **(23)** prezintă un semnal la 3,40 ppm (integrala indică 2 protoni) atribuit protonilor din gruparea $-\text{CH}_2\text{-Br}$. Valoarea integralei (2) indică prezența unei singure grupări $-\text{Br}$ /moleculă. Picurile din regiunea 1,3-1,9 ppm, valori mici ale deplasărilor chimice (1,83 ppm și 1,31-1,49 ppm), indică prezența atomilor de hidrogen din grupările metilen, care formează lanțul alchil.

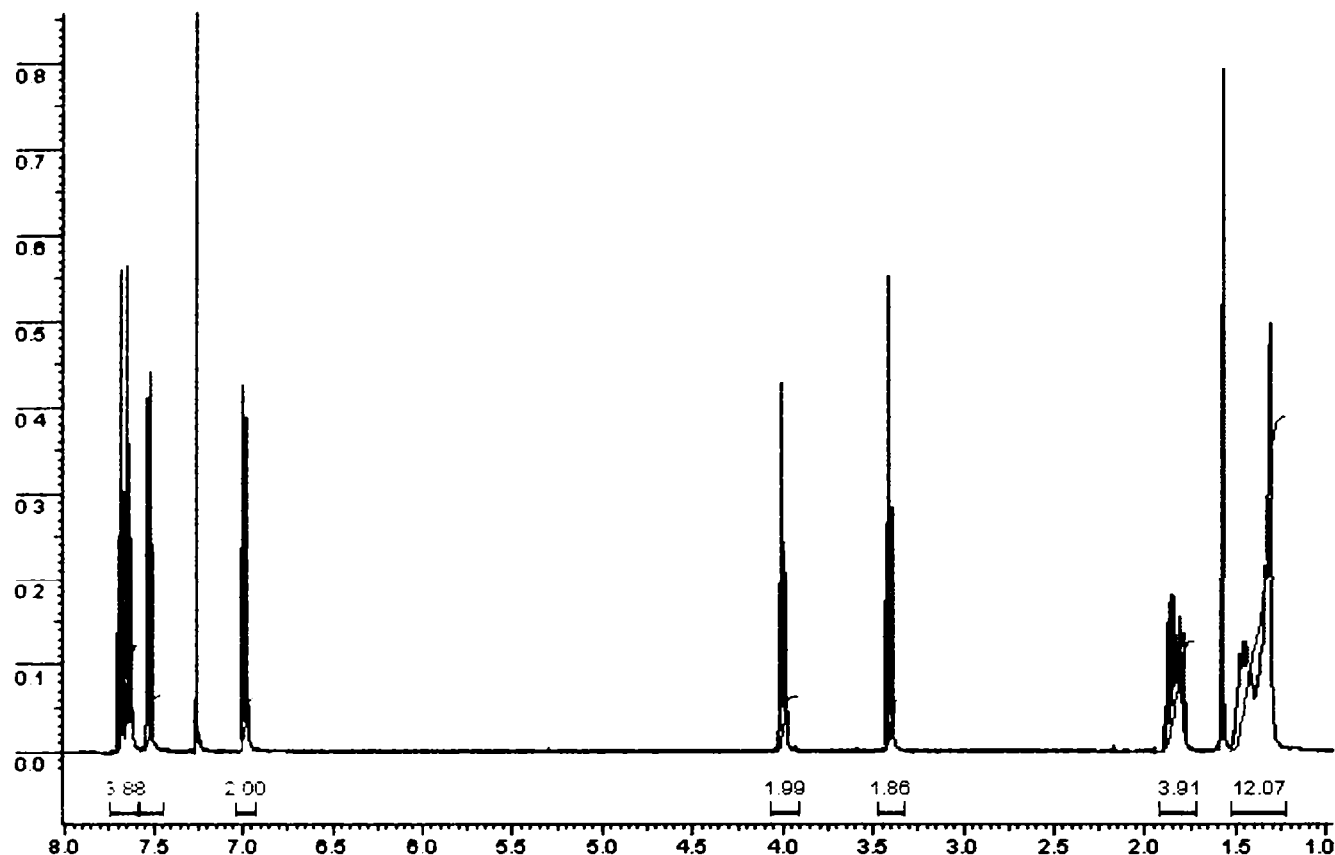
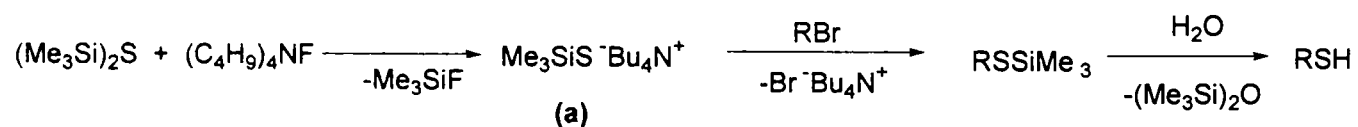


Figura 11. Spectrul ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) al compusului (23)

Obținerea tiolului (24) s-a realizat conform metodei din schema 6, descrisă de Fox și colaboratori [136]. Această metodă constă în tratarea unei bromuri cu tetrabutilamoniu trimetilsilantiol ($\text{Me}_3\text{SiS}^-\text{Bu}_4\text{N}^+$, (a)) generat *in situ*, la temperatura camerei. Prezența apei, în cantități mici face posibilă obținerea tiolului.



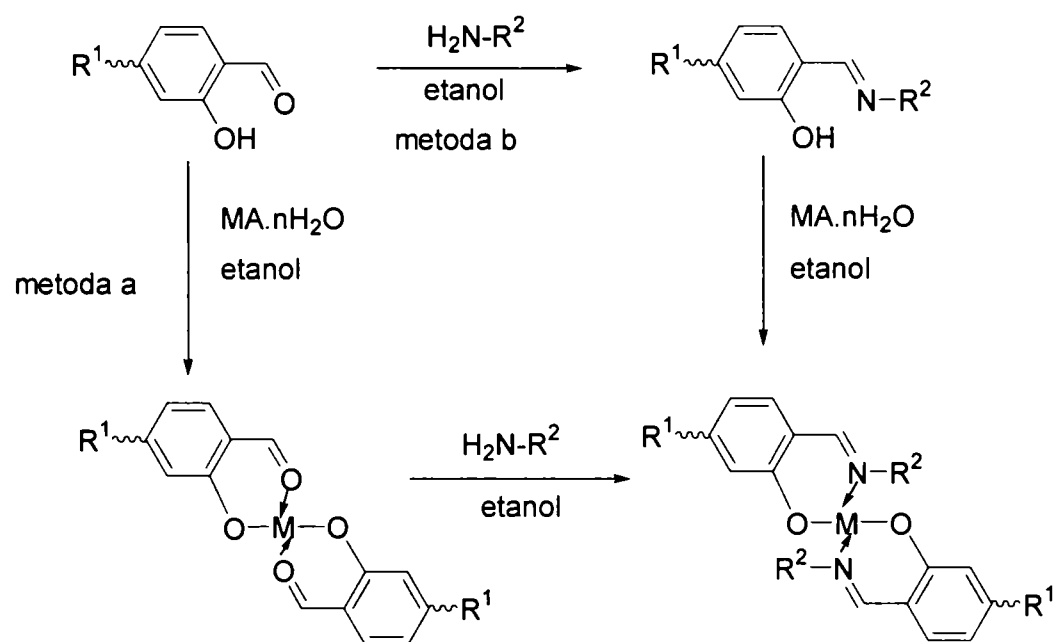
Schema 6

Această metodă este convenabilă datorită agenților de reacție relativ ieftini și ușor de procurat. Deoarece sinteza este condusă în condiții de reacție aproximativ neutre, autooxidarea tiolului la disulfuri și/sau acid sulfonic este mai puțin probabilă decât în cazul metodei de obținere în condiții bazice. Menținerea temperaturii la -10°C timp de o oră conduce la o creștere a selectivității acestei reacții, fapt pentru care și randamentul acestei reacții este de 52%.

2.1.2. Combinații complexe cu liganzi baze Schiff

Literatura citează două metode de sinteză a combinațiilor complexe cu liganzi de tip bază Schiff: (a) metoda template (sinteză dirijată de ioni metalici) și (b) metoda reacției directe metal – ligand. Aceste două metode sunt prezentate schematic în Schema 7.

Metoda template constă în prima etapă în reacția dintre componenta aldehydică și sarea ionului metalic, iar în etapa a doua combinația complexă obținută reacționează cu o amină primară.



R^1 = pozitia 4 sau 5

R^1 = alcoxi, $H_{2n+1}C_nCOO$, $C_nH_{2n+1}O$ -, COO

R^1 = alchil, $C_nH_{2n+1}O$ -, RO -, etc.

M = Cu(II), Ni(II), Pd(II), VO(IV), Co(II), FeCl(III)

A = AcO^- , SO_4^{2-}

Schema 7

Metoda sintezei directe metal – ligand constă într-o primă etapă în condensarea componentei aldehydice cu componenta aminică primară, iar în a doua etapă în tratarea bazei Schiff obținute cu sarea ionului metalic. Această metodă este eficientă în sinteza N-

Contribuții proprii

arilsalicilaldiminilor, însă uneori ea nu este convenabilă și în sinteza N-alchil complecșilor datorită hidrolizei bazelor Schiff [137].

În sinteza metalomezogenilor, sinteza directă este preferată față de metoda template deoarece permite compararea proprietăților mezomorfe ale combinației complexe și ligandului liber [39, 40, 58, 60, 65, 138]. Pentru cele două metode se utilizează de obicei drept solvent alcoolul etilic, metilic sau soluție alcoolică apoasă.

S-a observat că prin metoda template, combinațiile complexe salicilaldehidice intermediare obținute au o structură sub formă de baghetă, în cazul în care gruparea alcoxibenzoat este grefată în poziția 5 a nucleului salicilaldehidic, și în consecință compușii prezintă proprietăți de cristale lichide [139]. Atunci când substituentul alcoxibenzoat este grefat în poziția 4 a nucleului salicilaldehidic, nici una din combinațiile complexe salicilaldehidice intermediare ale cuprului (II) nu prezintă proprietăți mezomorfe [140].

Geometria combinațiilor complexe depinde atât de ionul metalic cât și de ligand. Geometriile plan-patrată și piramidă-pătrată dau naștere la cristale lichide, în schimb geometria tetraedrică nu favorizează apariția proprietăților mezomorfe.

Contribuțiile proprii în sinteza și caracterizarea combinații complexe cu liganzi baze Schiff constau în combinațiile complexe ale nichelului (II) și cuprului (II) utilizând drept liganzi: N,N'-bis(saliciliden-N-n-propil)-piperazina și N,N'-bis(4-dodeciloxi-saliciliden-N-n-propil)-piperazina; și ale combinațiilor complexe ale cuprului (II) și cobaltului (II), care conțin ligandul N-saliciliden-p-toluidina. Toate aceste combinații complexe s-au obținut prin sinteza directă metal-ligand.

2.1.2.1. Combinații complexe cu liganzi ce conțin piperazină

Liganzii: N,N'-bis(saliciliden-N-n-propil)-piperazina și N,N'-bis(4-dodeciloxi-saliciliden-N-n-propil)-piperazina sunt hexadentați și pot funcționa ca liganzi de mononucleație atunci când piperazina adoptă forma *baie* sau liganzi de dinucleație atunci când piperazina adoptă forma *scaun*.

S-au realizat câte trei sinteze pentru fiecare tip de ligand, utilizând două rapoarte molare $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / ligand diferite: $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / ligand = 2 / 1 și $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / ligand = 1 / 1.

Toate combinațiile complexe sintetizate sunt combinații complexe de dinucleație. Combinațiile complexe obținute utilizând raportul molar $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / ligand = 2 / 1 sunt

~~~~~  
*Contribuții proprii*

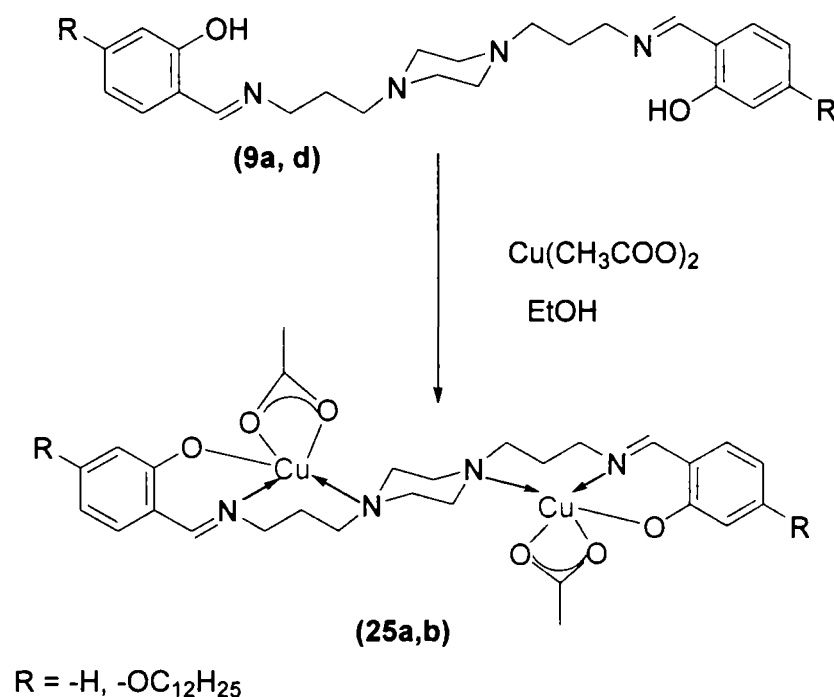
combinații complexe de dinucleație bis-tridentate, iar cele obținute utilizând raportul molar  $M(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 1 / 1$  sunt combinații complexe de dinucleație bis-bidentate.

2.1.2.1.1. Combinațiile complexe ale cuprului (II) cu liganzi de tip N,N'-bis(4-R-saliciliden-N-n-propil)-piperazina ((25a) și (25b))

Combinațiile complexe cu structurile de tip (25a) și (25b) s-au obținut utilizând raportul molar  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 2 / 1$ , conform metodei descrise în capitolul 2.3.3., pagina 171.

Informații cu privire la compoziție, structură și geometria ionilor metalici s-au obținut din analiză elementală, IR, UV/vis, conductivitate molară și difracție de raze X.

Aceste c.c. prezintă două sfere de coordinare. Se observă că fiecare sferă de coordinare este realizată de către un atom de cupru coordinat la: doi atomi de azot și un atom de oxigen fenolic ai ligandului și doi atomi de oxigen ai anionului acetat (schema 8).



**Schema 8**

Spectrele IR ale liganzilor liberi (9a și 9d), înregistrate în pastilă KBr, prezintă benzi de vibrație la: 3446-3512  $\text{cm}^{-1}$  (bandă largă) (9a și 9d), 1634  $\text{cm}^{-1}$  (9a) sau 1626  $\text{cm}^{-1}$  (9d), 1205  $\text{cm}^{-1}$  (9a) sau 1229  $\text{cm}^{-1}$  (9d), care pot fi atribuite  $\nu(\text{OH})$  asociat cu atomul de azot din

*Contribuții proprii*

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA  
BIBLIOTECA CENTRALĂ

gruparea  $-C=N-$ ,  $\nu(C=N)$  și respectiv  $\nu(C-OH)$  [128]. Benzile cu valori cuprinse în intervalul  $2740 \div 2825 \text{ cm}^{-1}$  au fost atribuite vibrațiilor  $\nu(C-H)$  ale grupării  $N-CH_2$  (aciclic) din fragmentul piperazinic [141, 142].

În spectrele IR ale combinațiilor complexe **(25a)** și **(25b)**, înregistrate în pastilă KBr, se observă apariția benzilor caracteristice liganzilor, însă frecvențele vibrațiilor  $\nu(C=N)$  și  $\nu(C-O)$  apar la valori diferite față de cele din liganzii liberi (la  $1639 \text{ cm}^{-1}$  **(25a)** sau  $1608 \text{ cm}^{-1}$  **(25b)** și respectiv  $1194 \text{ cm}^{-1}$  **(25a)** și  $1219 \text{ cm}^{-1}$  **(25b)**), datorită coordinării atomului de oxigen și atomului de azot la ionul de cupru (II).

În domeniul de frecvență  $2740 \div 2825 \text{ cm}^{-1}$ , spectrele IR ale c.c. diferă de cele ale liganzilor liberi. Astfel, frecvențele datorate vibrațiilor  $\nu(C-H)$  ale grupării  $N-CH_2$  (aciclic) din fragmentul piperazinic își diminuează intensitatea sau unele benzi dispar, probabil datorită coordinării atomilor de azot din piperazină la ionul metalic. Benzile sub formă de dublete de la  $1539 \text{ cm}^{-1}$  și  $1563 \text{ cm}^{-1}$  **(25a)** sau  $1588 \text{ cm}^{-1}$  și  $1561 \text{ cm}^{-1}$  **(25b)** și  $1400 \text{ cm}^{-1}$  pentru **(25a)** și **(25b)** pot fi atribuite vibrațiilor  $\nu(COO)_{\text{sim}}$  și  $\nu(COO)_{\text{as}}$  corespunzătoare grupării acetat [143, 144]. În spectrele combinațiilor complexe apar câteva benzi ( $686 \text{ cm}^{-1}$ ,  $552 \text{ cm}^{-1}$  și  $545 \text{ cm}^{-1}$ ) care nu sunt prezente în spectrele liganzilor liberi. Banda de la  $687 \text{ cm}^{-1}$  prezentă în spectrele ambelor combinații complexe este atribuită  $\nu(O-Cu)$ , iar benzile de la  $552 \text{ cm}^{-1}$  pentru **(25a)** și respectiv  $545 \text{ cm}^{-1}$  pentru **(25b)** sunt atribuite vibrației  $\nu(N-Cu)$  [144].

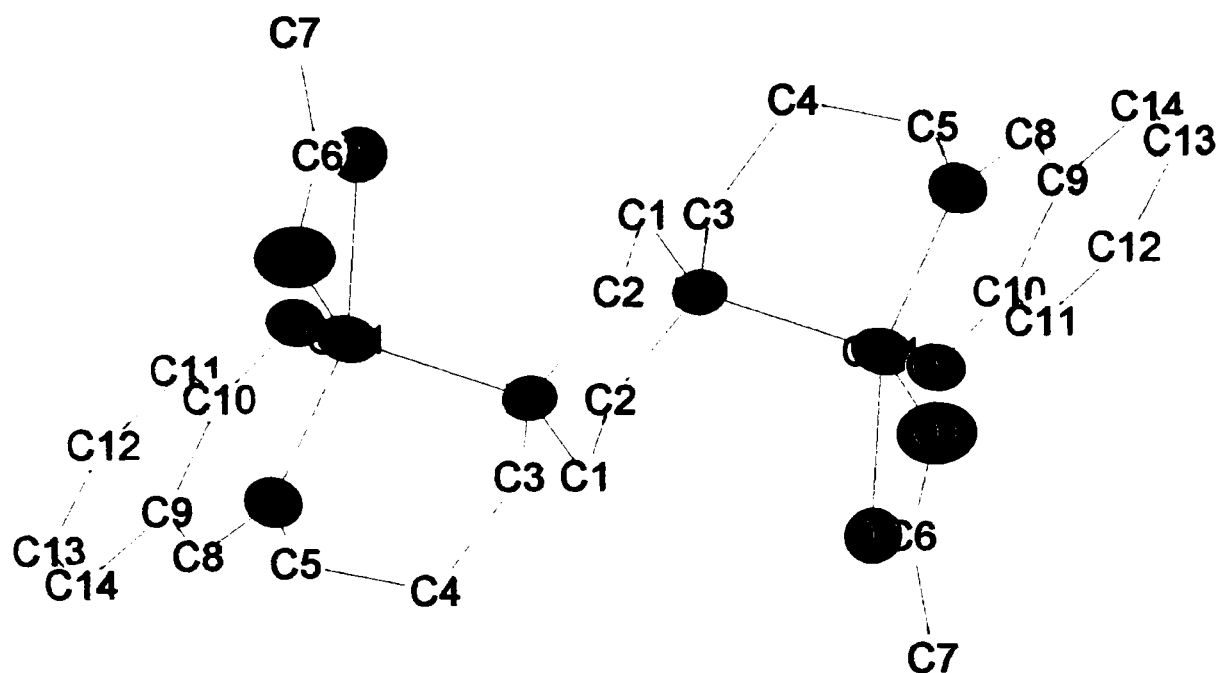
Spectrele electronice ale c.c. **(25a)** și **(25b)** în soluție prezintă în regiunea UV benzi caracteristice ligandului, iar în regiunea vizibil o bandă la  $725 \text{ nm}$  și un umăr la  $480 \text{ nm}$ , datorate tranzițiilor d-d. Banda de la  $725 \text{ nm}$  poate fi atribuită unei tranziții  $A_1 \leftarrow E$ , caracteristică ionului  $d^9$  cu o geometrie bipiramidă trigonală [145]. Poziția și intensitatea celei de-a doua benzi sugerează o tranziție de spin nepermisă, ca rezultat al efectului dinamic Jahn–Teller [145].

Valorile conducivităților molare mici (pentru **(25a)**  $\Lambda = 6,8 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  și pentru **(25b)**  $\Lambda = 5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) indică combinații complexe de tip neelectrolit [146].

Difracția de raze X este singura metodă prin care se poate determina exact structura unei molecule, modul de coordinare și geometria ionului metalic. Pentru o confirmare clară a structurii combinațiilor complexe s-a încercat obținerea de monocristale în vederea realizării difracției de raze X. S-au obținut monocristale ale compusului **(25b)** dintr-un amestec de solvenți cloroform-metanol prin evaporare lentă.

Combinația complexă **(25b)** cu formula moleculară  $C_{48}H_{78}N_4O_4Cu_2 \cdot 2CH_3COO^-$  cristalizează într-un sistem triclinic, cu grupul spațial P-1(No. 2),  $Z = 1$  (figura 12). Celula

elementară conține două molecule  $C_{48}H_{78}N_4O_4Cu_2 \cdot 2CH_3COO^-$ , patru molecule de metanol și două molecule de apă. Molecula este centrosimetrică față de puntea piperazinică.

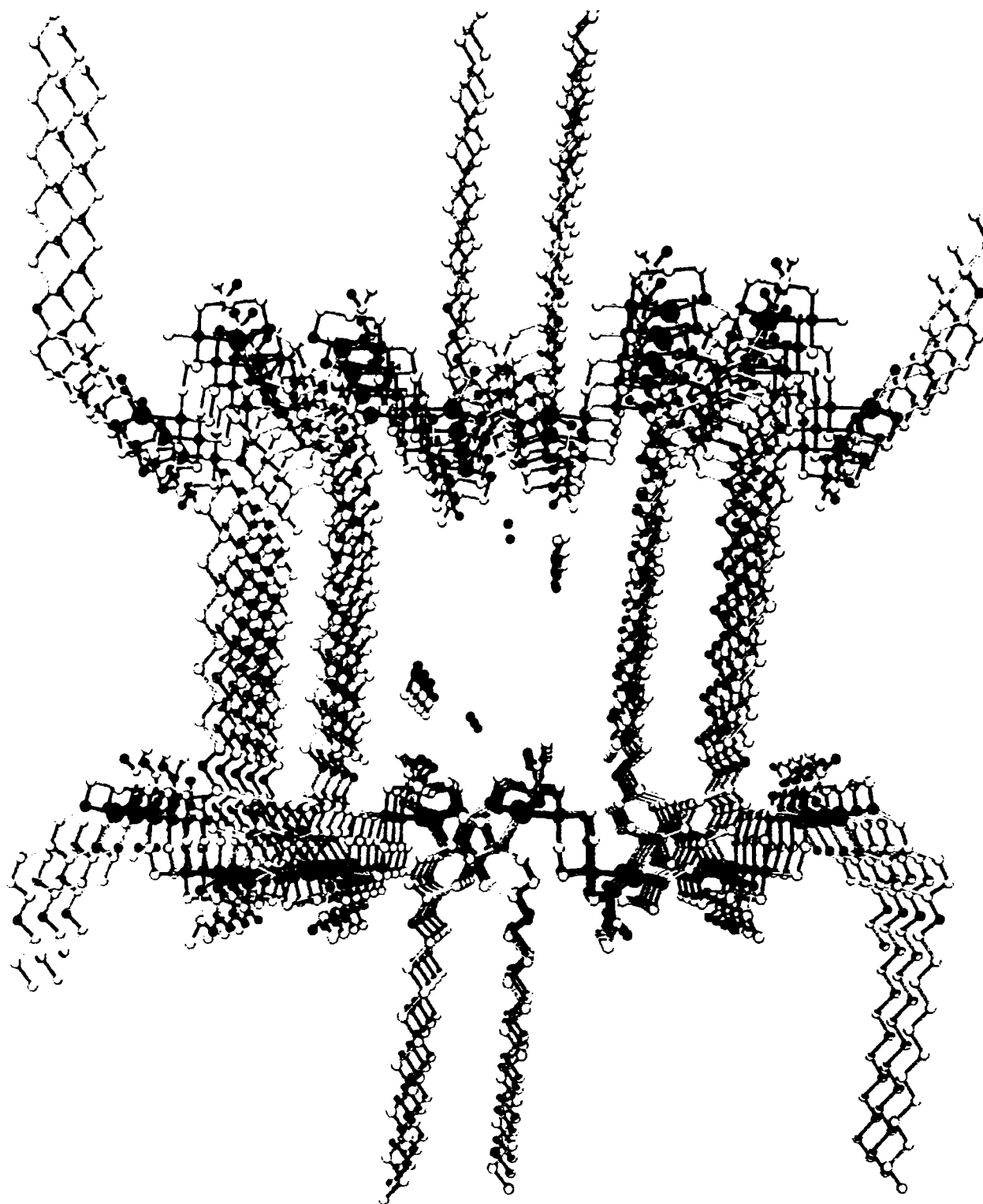


**Figura 12.** Diagrama ORTEP a combinației complexe a cuprului (**25b**) (atomii de hidrogen și lanțurile dodeciloxi s-au omis pentru o mai bună claritate a figurii)

Fiecare ion de cupru este pentacoordinat. Această coordinare este realizată de trei atomi de oxigen (doi atomi de oxigen, care provin de la anionul acetat și un atom de oxigen de la o moleculă de ligand) și doi atomi de azot care generează o structură bipiramidă trigonală distorsionată [147]. Baza piramidei este realizată de atomii  $N_1N_2O_2$ . Distanțele între atomii  $N_2O_2$ ,  $N_2N_1$  și  $N_1O_2$  sunt: 378,9 pm, 294,2 pm și respectiv 316,0 pm. Distanța dintre atomii  $O_1$  și  $O_3$  din pozițiile apicale este de 399,3 pm.

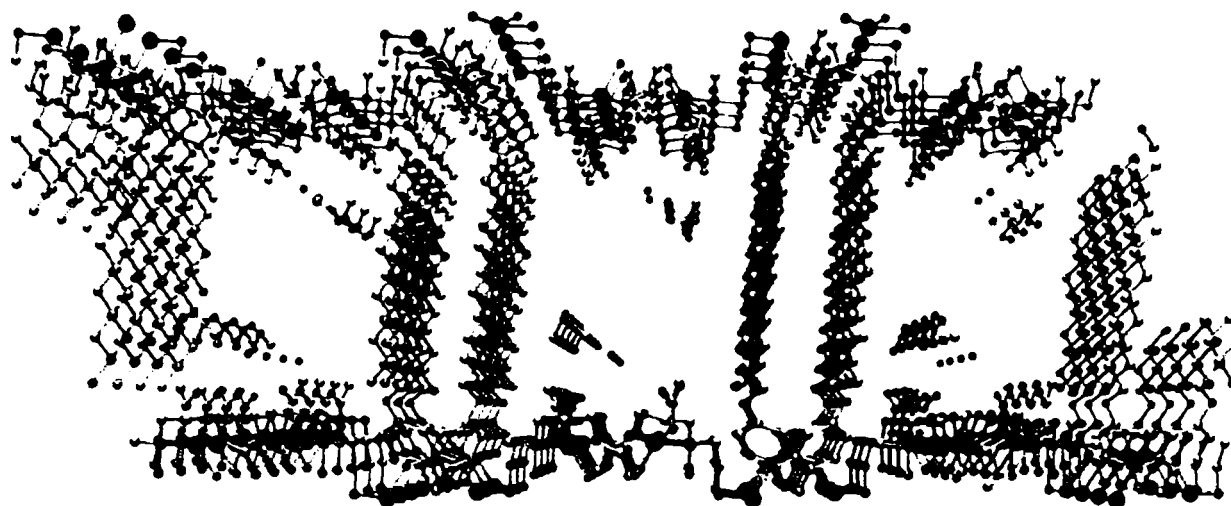
Arhitectura rețelei formată de moleculele c.c. (**25b**) este de tip 3D octaedrică [148]. Perpendicular pe starurile formate de molecule se poate observa un canal larg (distanță din același plan atom-atom este de cca.  $15 \text{ \AA} \times 14 \text{ \AA}$ ) cu un volum de 28% din volumul celulei elementare (figura 13). Aceste canale sunt paralele cu axa  $a$  (figura 13'), iar în interiorul lor se află molecule de metanol și apă.





**Figura 13.** Împachetarea moleculară a combinației complexe (25b) în stare cristalină

Distanța între două straturi succesive paralele este de 999,5 pm, deci nu există interacțiuni de tip  $\pi$ - $\pi$  stacking (330 ÷ 380 pm) între nucleele benzenice adiacente. Modul de împachetare al moleculelor este rezultatul aranjamentului intercalat al segmentelor  $-\text{CH}_2-$  al lanțurilor alchil lungi cât și a moleculelor de metanol și apă din interiorul canalelor care acționează ca și distanțieri între două straturi vecine.



**Figura 13'.** Împachetarea moleculară a combinației complexe (25b) în stare cristalină

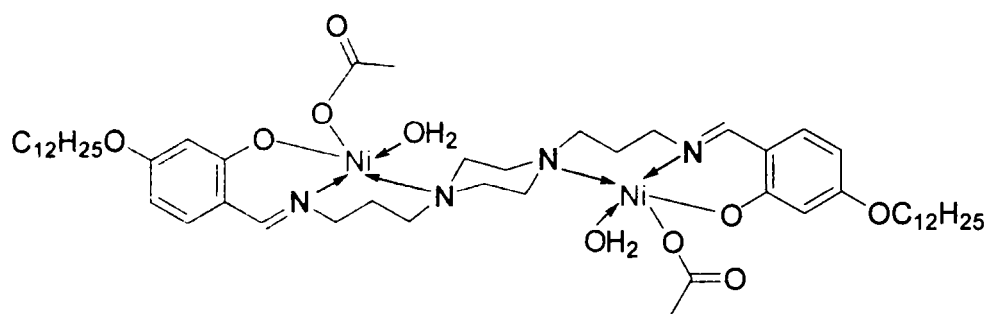
Distanța între atomul de hidrogen al moleculei de apă și atomul de oxigen al unei molecule de metanol este de 261,7 pm. Această valoare se încadrează în domeniul de valori 260 ÷ 270 pm, corespunzător legăturii de hidrogen [120]. Astfel, între molecula de metanol și molecula de apă există o legătură de hidrogen.

#### 2.1.2.1.2. Combinația complexă a nichelului (II) cu ligandul N,N'-bis(4-dodeciloxi-saliciliden-N-n-propil)-piperazina

Combinația complexă cu structura (25c) s-a obținut utilizând raportul molar  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 2 / 1$ , conform metodei descrise în capitolul 2.3.3., pagina 171.

Informații cu privire la compoziție, structură și geometria ionilor metalici s-au obținut din analiză elementală, IR, UV/vis, conductivitate molară și difracție de raze X.

În această combinație complexă, ligandul acționează ca și un ligand bis-tridentat. La fel ca și combinațiile complexe ale cuprului (II) (25a-b), o moleculă prezintă două sfere de coordinare. În acest caz, fiecare sferă de coordinare este realizată de un atom de nichel coordinat la: doi atomi de azot, un atom de oxigen fenolic al ligandului, un atom de oxigen al anionului acetat și un atom de oxigen al unei molecule de apă (figura 14).



**Figura 14.** Structura combinației complexe (**25c**)

Spectrul IR al combinației complexe (**25c**), înregistrat în pastilă KBr, prezintă benzile de vibrație  $\nu(\text{C}=\text{N})$  și  $\nu(\text{C}-\text{O})$  la  $1606\text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $1206\text{ cm}^{-1}$ . Aceste valori sunt mai mici decât în cazul ligandului liber. Deplasare benzii corespunzătoare grupei  $-\text{CH}=\text{N}-$ , spre valori mai mici, indică donarea prechii de electroni neparticipanți de la atomul de azot la atomul de nichel, cu formarea unei legături coordinative (N-Ni). Regiunea spectrului din intervalul de  $2740 \div 2825\text{ cm}^{-1}$  se modifică la fel ca și în cazul combinațiilor complexe (**25a-b**). Benzile datorate anionului acetat ( $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$  și  $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ ) sunt prezente și ele în spectru la  $1577\text{ cm}^{-1}$  și respectiv  $1396\text{ cm}^{-1}$ .

Vibrațiile datorate legăturilor nichel-azot și nichel-oxigen în general sunt prezente în intervalul  $200 \div 670\text{ cm}^{-1}$ . În spectrul combinației complexe se observă noi benzi în domeniile de frecvențe de  $615 \div 670\text{ cm}^{-1}$  ( $618\text{ cm}^{-1}$ ) și  $450 \div 460\text{ cm}^{-1}$  ( $457\text{ cm}^{-1}$ ), benzi care pot fi atribuite vibrațiilor  $\nu(\text{O}-\text{Ni})$ , respectiv  $\nu(\text{N}-\text{Ni})$ .

Spectrele electronice ale ligandului (**9d**) și al combinației complexe (**25c**) în clorură de metilen au fost înregistrate folosind soluții proaspăt preparate.

Ligandul prezintă trei benzi: o bandă la  $386\text{ nm}$  datorită tranziției  $n \rightarrow \pi^*$  a grupării azometinice și două benzi la  $302\text{ nm}$  și  $280\text{ nm}$  datorită tranzițiilor  $\pi \rightarrow \pi^*$  ale nucleului aromatic substituit [149].

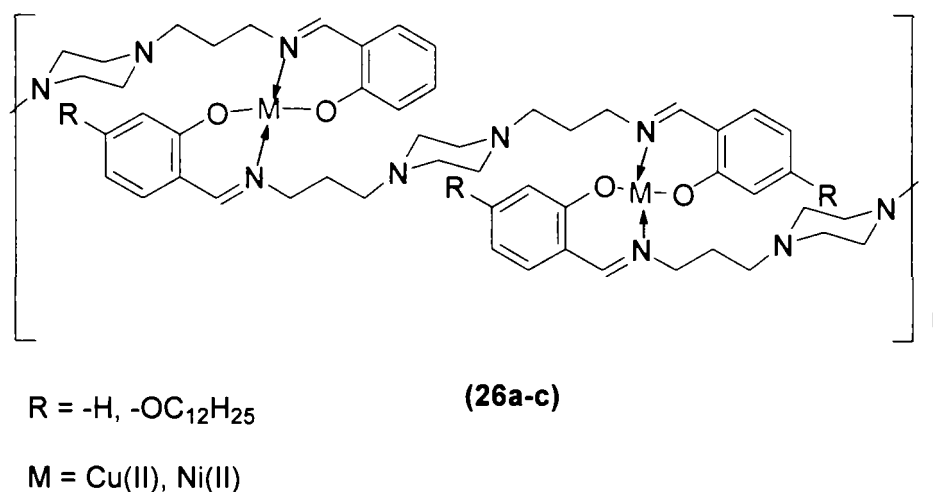
Deplasarea hipsocromă a acestor benzi, ( $353\text{ nm}$  și  $289\text{ nm}$ ) în cazul c.c. (**25c**) are loc ca urmare a coordinării atomului de oxigen din gruparea hidroxil și a atomului de azot din gruparea  $-\text{CH}=\text{N}-$  la atomul de nichel. Spre deosebire de spectrul ligandului, spectrul electronic al combinației complexe (**25c**), în domeniul vizibil, prezintă două benzi noi centrate la  $683\text{ nm}$  și  $500\text{ nm}$  (foarte slabă). Aceste benzi sunt atribuite tranzițiilor  ${}^1E' \leftarrow {}^1A_1'$  și respectiv  ${}^1E'' \leftarrow {}^1A_1'$ , caracteristice ionului  $d^8$  cu o geometrie bipiramidă trigonală [145].

Valoarea conductivității molare mici ( $\Lambda = 7\ \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) indică o combinație complexă de tip neelectrolit [146].

### 2.1.2.1.3. Combinațiile complexe ale cuprului (II) și nichelului (II) cu liganzi de tip N,N'-bis(4-R-saliciliden-N-n-propil)-piperazină

Combinațiile complexe cu structurile **(26a-c)** s-au obținut utilizând raportul molar  $M(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 2 / 1$  ( $M = \text{Cu(II)}$  și  $\text{Ni(II)}$ ), conform metodei descrise în capitolul 2.3.3, pagina 173.

Informații cu privire la compoziție, structură și geometria ionilor metalici s-au obținut din analiza elementală, IR, UV/vis și conductivitate molară.



**Figura 15.** Structura combinațiilor complexe **(26a-c)**

În aceste c.c., liganzii acționează ca și ligand bisbidentați, realizând o structură de tip polimeric (figura 15). Sfera de coordinare a unui ion metalic este realizată de: doi atomi de azot care provin de la două grupări  $-\text{CH}=\text{N}-$  și doi atomi de oxigen fenolic. Atât cei doi atomi de azot cât și cei doi atomi de oxigen provin de la două molecule de ligand.

Spectrele IR ale combinațiilor complexe **(26a-c)** au fost înregistrate pe pastile KBr. Banda vibrației  $\nu(\text{OH})$  este absentă în spectrele combinațiilor complexe **(26a-c)**, iar banda vibrației  $\nu(\text{C}=\text{N})$  este deplasată spre valori mai mici față de banda corespunzătoare vibrației  $\nu(\text{C}=\text{N})$  a liganzilor liberi (tabelul 4). Deplasările de aproximativ  $15 - 17 \text{ cm}^{-1}$ , indică donarea prechii de electroni neparticipante de la atomul de azot la atomul de metal, și prin aceasta formarea unei legături coordinative. Spre deosebire de spectrul ligandului, banda corespunzătoare vibrației  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , din spectrul c.c. apare la valori mai scăzute, datorită formării legăturii  $\text{C}-\text{O}-\text{M}$ . Prin examinarea benzilor din intervalul de frecvențe  $2740 \div 2825 \text{ cm}^{-1}$ , datorate vibrațiilor  $\nu(\text{C}-\text{H})$  ale grupării  $\text{N}-\text{CH}_2$  (aciclic) din fragmentul piperazinic, se

observă că acestea se află la aceleași frecvențe ca și în liganzii liberi, indicând că atomii de azot din fragmentul piperazină rămân necoordinați.

În spectrele combinațiilor complexe apar câteva benzi care nu sunt prezente în spectrele liganzilor liberi. Benzile din intervalele  $550 \div 650 \text{ cm}^{-1}$  și  $450 \div 520 \text{ cm}^{-1}$ , pot fi atribuite vibrațiilor  $\nu(\text{O-M})$ , respectiv  $\nu(\text{N-M})$  [144].

**Tabel 4.** Benzile caracteristice din spectrele IR ale liganzilor (**9a,d**) și ale combinațiilor complexe (**26a-c**)

|              | <b>9a</b> | <b>9d</b> | <b>26a</b> | <b>26b</b> | <b>26c</b> |
|--------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| <b>-C=N-</b> | 1634      | 1626      | 1619       | 1607       | 1607       |
| <b>-C-O-</b> | 1205      | 1229      | 1193       | 1204       | 1219       |
| <b>-M-O-</b> | -         | -         | 544        | 556        | 629        |
| <b>-M-N-</b> | -         | -         | 476        | 535u       | 498u       |

Benzile caracteristice din spectrele electronice ale liganzilor (**9a,d**) și combinațiilor complexe (**26a-c**) sunt prezentate în tabelul 5.

**Tabel 5.** Benzile caracteristice din spectrele electronice ale liganzilor (**9a,d**) și combinațiilor complexe (**26a-c**)

| compus       | mediu                           | $\lambda$ [nm] |                  |     |
|--------------|---------------------------------|----------------|------------------|-----|
| <b>(9a)</b>  | CHCl <sub>3</sub>               | -              | -                | 316 |
| <b>(9d)</b>  | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | -              | -                | 386 |
| <b>(26a)</b> | Nujol                           | 504            | 424 <sup>a</sup> | 385 |
| <b>(26b)</b> | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 600            | 440 <sup>a</sup> | 351 |
| <b>(26c)</b> | CHCl <sub>3</sub>               | 605            | 520 <sup>a</sup> | 361 |

<sup>a</sup>- umăr

Benzile din jurul valorii de 300 nm sunt atribuite tranzițiilor  $\pi \rightarrow \pi^*$  din nucleul benzenic.

În domeniul vizibil, combinațiilor complexe ale cuprului (II) (**26a,b**) prezintă două benzi la 504 nm și 424 nm (pentru **(26a)**) și 600 nm și 440 nm (pentru **(26b)**). Benzile de la 504 nm și 600 nm au fost atribuite unei tranziții  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  și sunt caracteristice ionului  $d^9$  cu o geometrie plan pătrat distorsionată. Benzile de la 424 nm și 440 nm, de intensitate slabă, indică o tranziție de spin nepermisă, ca rezultat al efectului dinamic Jahn–Teller [145].

Poziția și intensitatea benzii combinației complexe de nichel (II) (**26c**) din domeniul vizibil este caracteristică ionului  $d^8$  cu o geometrie plan pătrat distorsionată.

### 2.1.2.2. Combinații complexe cu ligandul N-saliciliden-p-toluidina

Combinații complexe ale cuprului (II) (**27**) și cobaltului (II) (**28**) cu N-saliciliden-p-toluidina au fost obținute prin sinteza directă metal ligand, utilizând un raport sare/ligand = 2/1.

Informații cu privire la compoziție, structură și geometria ionilor metalici s-au obținut din analiză elementală, IR, UV/vis, conductivitate molară și difracție de raze X.

#### 2.1.2.2.1. Combinația complexă a cuprului (II)

Spectrele IR ale ligandului N-saliciliden-p-toluidina (**7**) și combinației complexe a cuprului (II) (**27**) au fost înregistrate pe pastile KBr.

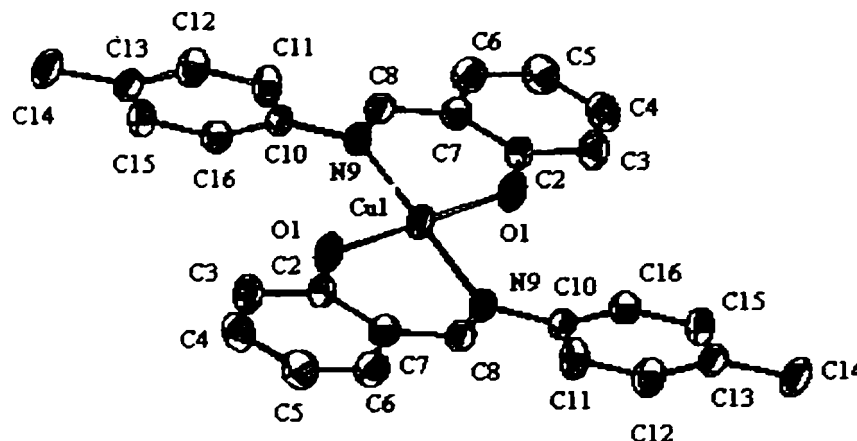
Cele mai relevante benzi din spectrul IR al ligandului sunt cele de la  $3448\text{ cm}^{-1}$ ,  $1609\text{ cm}^{-1}$  și  $1205\text{ cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  și respectiv  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . După complexare banda de la  $3448\text{ cm}^{-1}$  dispare, iar benzile corespunzătoare vibrațiilor  $\nu(\text{C}=\text{N})$  și  $\nu(\text{C}-\text{O})$  se deplasează spre frecvențe mai scăzute ( $1612\text{ cm}^{-1}$  și  $1182\text{ cm}^{-1}$ ). Aceste deplasări ale benzilor se datorează formării unui nucleu chelat în care atomul de azot al grupei  $-\text{CH}=\text{N}-$  și oxigenul fenolic acționează ca donori pentru cupru (II). Benzile de la  $503\text{ cm}^{-1}$  și  $425\text{ cm}^{-1}$ , nu apar în spectrul ligandului, și pot fi atribuite vibrațiilor  $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ , respectiv  $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ .

Spectrele electronice realizate atât în soluție (MeOH) cât și în nujol sunt asemănătoare, acest lucru confirmând stabilitatea combinației complexe în soluție. Banda de la  $653\text{ nm}$ , poate fi atribuită unei tranziții  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$  și indică o structură plan pătrată [145].

Valoarea conductanței molare mici ( $2,3\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) indică o combinație complexă de tip neelectrolit [146].

Combinația complexă a cuprului (II) (**27**) are formula moleculară  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO})_2$  și cristalizează într-un sistem monoclinic, cu grupul spațial  $\text{P2}_1/\text{c}$  (No. 14),  $Z = 2$  (figura 16). Moleculele sunt așezate de-a lungul axei  $[010]$ , așa cum este prezentat în figura 17. Molecula  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO})_2$  este centrosimetrică față de miezul  $\text{CuO}_2\text{N}_2$  și ionul de cupru prezintă o înconjurare plan pătrată, realizată de două molecule de ligand bidentat dispus într-un aranjament *trans*. Unghiul diedru realizat de către cele două plane determinate de  $\text{N9}-\text{Cu}-\text{O1}$  și  $\text{N9}'-\text{Cu}-\text{O1}'$  este  $0^\circ$ . Distanța  $188,0\text{ pm}$  corespunzătoare legăturii  $\text{Cu}-\text{O}$  este în acord cu cea din literatură găsită pentru acest tip de c.c., iar distanța  $201,5\text{ pm}$  corespunzătoare legăturii  $\text{Cu}-\text{N}$  este mai mare. Unghiurile  $\text{O1}-\text{Cu}-\text{N9}$  ( $91,23^\circ$ ) și  $\text{O1}-\text{Cu}-\text{N9}'$  ( $88,77^\circ$ ), precum și

unghiurile N9–Cu–N9' și O1–Cu–O1 de 180° indică o distorsiune de la geometria plană la o geometrie romboedrică a ionului de cupru coordonat prin setul de atomi donori N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Această distorsiune este pusă pe seama grupărilor substituente -CH<sub>3</sub> ale nucleului benzenic, deoarece această distorsiune nu este prezentă pentru combinația complexă a cuprului (II) bis(N-fenilsalicilaldimino) [150].

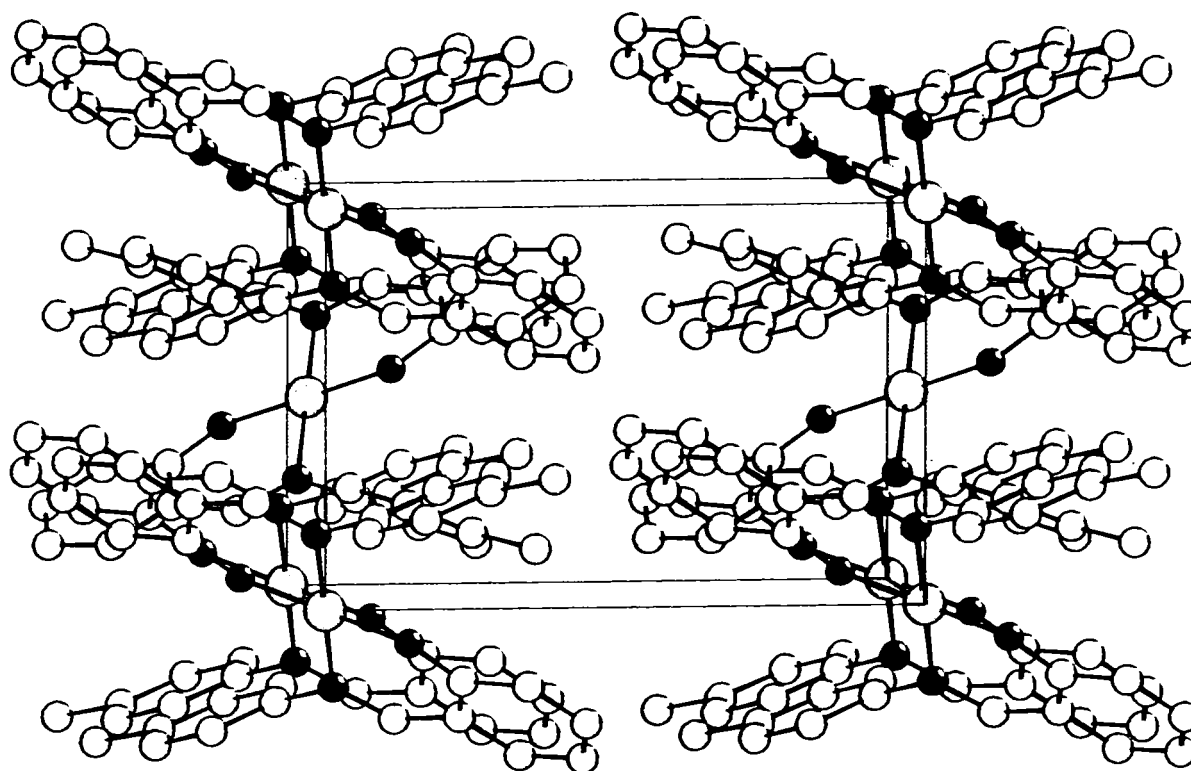


**Figura 16.** Diagrama ORTEP a combinației complexe (27)

Formarea celor două nuclee chelate prin integrarea ionului de cupru (II) duce la o modificare a densității de sarcină, modificare ce se reflectă în distanțele dintre atomi și liganzi. Astfel, distanța C8–N9 de 129,4 pm este mai mare decât distanța pentru o legătură iminică (-C=N-) (128 pm), iar lungimile legăturilor O1–C2 (130,5 pm) și C7–C8 (144,0 pm) sunt mai mici decât cele ale unei legături C–O respectiv C–C.

Moleculele sunt aranjate astfel încât nucleele fenil saliciliden care provin de la două unități vecine sunt paralele. Se observă prezența unor coloane realizate de către ionii de cupru dispuși alternativ față de axa elicoidală  $2_1$  paralelă la [010] (figura 17). Inelele p-toluidil sunt paralele și cu un aranjament „față în față” în direcțiile [010] și [100].





**Figura 17.** Structura cristalină a c.c. (27) în proiecție [010]

#### 2.1.2.2.2. Combinația complexă a cobaltului (II)

Combinațiile complexe în care bazele Schiff se coordonează ca și liganzi neutrii sunt destul de rare. Cele mai recente studii [131, 151], în acest domeniu, se referă la combinațiile complexe, pentru care bazele Schiff acționează ca și donori numai prin atomul de oxigen; atomul de azot nefiind coordinat.

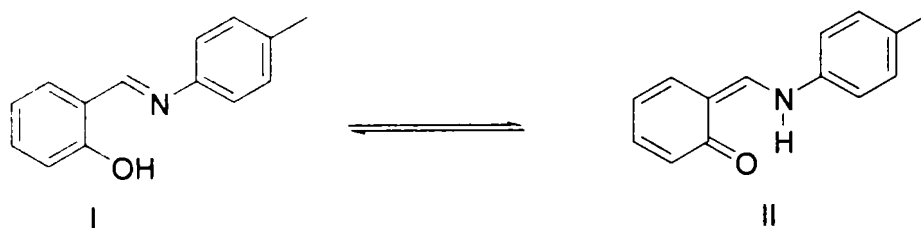
Caracterizarea combinației complexe (28) s-a realizat pe baza: analizei elementale, IR, UV/vis, conductanță molară și difracție de raze X.

Spectrele IR ale ligandului N-saliciliden-p-toluidina (7) și combinației complexe a nichelului (II) (28) au fost înregistrate pe pastile KBr.

Cele mai relevante benzi din spectrul IR al ligandului sunt cele de la  $3448\text{ cm}^{-1}$ ,  $1609\text{ cm}^{-1}$  și  $1204\text{ cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  și respectiv  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . Benzile caracteristice ligandului pot fi observate și în spectrul combinației complexe. Prezența benzii de la  $3448\text{ cm}^{-1}$ , indică absența deprotonării ligandului. Se observă că banda atribuită vibrației  $\nu(\text{C}-\text{O})$  este deplasată spre valori mai mici ( $1184\text{ cm}^{-1}$ ), iar banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  este deplasată spre



valori mai mari ( $1633\text{ cm}^{-1}$ ). Deplasarea benzii  $\nu(\text{C-O})$  și  $\nu(\text{C=N})$  poate fi explicată prin păstrarea legăturii intermoleculare (structura mezomeră II – schema 9), realizată între grupările  $-\text{OH}$  și  $-\text{CH=N-}$ , concomitent cu formarea unei noi legături  $\text{O-Co}$ . Această nouă legătură este pusă în evidență prin apariția unei benzi la  $499\text{ cm}^{-1}$ .

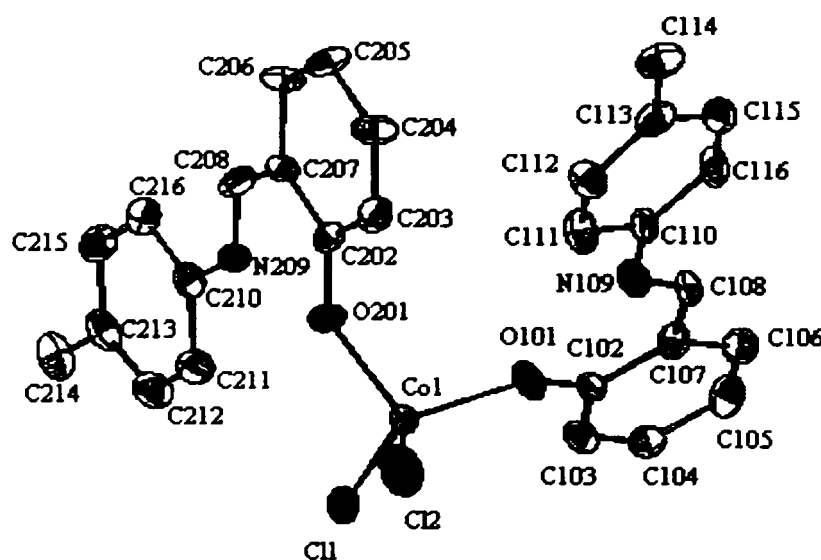


**Schema 9.** Formele mezomere ale N-saliciliden-p-toluidinei

Spectrul electronic al combinației complexe a fost înregistrat în soluție (DMF). În domeniul UV, se observă benzile caracteristice ligandului, iar în regiunea vizibil apar două benzi la  $674\text{ nm}$  și  $607\text{ nm}$ , benzi datorate tranzițiilor d-d. Prima bandă poate fi atribuită unei tranziții ( $\nu_3$ )  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$  caracteristică ionului  $d^7$  cu o geometrie tetraedrică. Poziția și intensitatea celei de-a doua benzi sugerează o tranziție de spin nepermisă, ca rezultat al efectului dinamic Jahn–Teller [145].

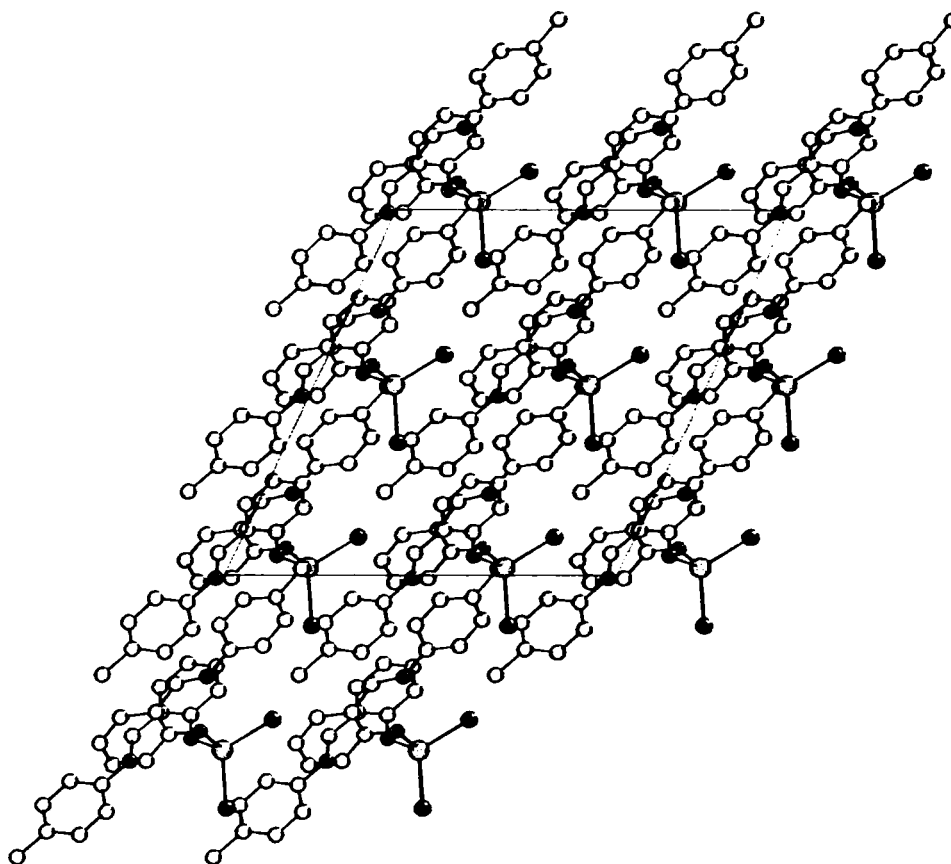
Valoarea conductanței molare mici ( $8\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ ) indică o combinație complexă de tip neelectrolit [146].

Structura cristalină a combinației complexe (**28**) s-a determinat cu ajutorul difracției de raze X. Combinației complexe (**28**) cu formula moleculară  $\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{Cl}_2$  (Figura 18) cristalizează într-un sistem monoclinic, cu grupul spațial Cc (No. 9),  $Z = 4$ .



**Figura 18.** Diagrama ORTEP a combinației complexe (**28**)

Celula elementară este formată din  $\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{Cl}_2$ . În proiecție de-a lungul planului [010] molecula prezintă o aranjare sub formă de coloane, care formează o structură cristalină polară, dar fără simetrie centrală (figura 19). Fiecare ion de cobalt este tetracoordinat. Această coordinare la ionul de cobalt este realizată de doi ioni de clor și doi atomi de oxigen care provin de la două molecule de ligand și generează o structură tetraedrică distorsionată ( $\angle(\text{O}101-\text{Co}-\text{O}201) = 107,5^\circ$ ,  $\angle(\text{O}101-\text{Co}-\text{Cl}2) = 101,6^\circ$ ,  $\angle(\text{O}201-\text{Co}-\text{Cl}1) = 93,1^\circ$ ,  $\angle(\text{Cl}1-\text{Co}-\text{Cl}2) = 117,9^\circ$ ). Cele două lungimi ale legăturilor Co-Cl, dintr-o celulă de bază, nu sunt egale ( $d(\text{Co}-\text{Cl}1) = 226,1 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Co}-\text{Cl}2) = 224,1 \text{ pm}$ ), dar se află în domeniul valorilor așteptate.



**Figura 19.** Structura cristalină a c.c. (28) în proiecție [010]

Liganzii (N-saliciliden-p-toluidina) din această structură sunt de tip monodentat în formă protonată, iar parametrii lor sterici sunt diferiți. Astfel, distanțele  $\text{O}201-\text{C}202 = 130,0 \text{ pm}$ ,  $\text{C}202-\text{C}207 = 141,0 \text{ pm}$  și  $\text{C}208-\text{N}209 = 129,6 \text{ pm}$  corespunzătoare unei molecule de ligand sunt diferite față de distanțele analoage ale celui de-al doilea ligand coordinat. La fel și distanțele legăturilor Co-O au valori diferite ( $d(\text{Co}-\text{O}101) = 197,4 \text{ pm}$ ,  $d(\text{Co}-\text{O}201) = 196,2 \text{ pm}$ ). Aceste diferențe pot fi rezultatul unei distorsionări puternice induse de substituentul p-toluidinei. Cele două valori ale distanțelor legăturilor Co-O sunt mai mari decât cele raportate

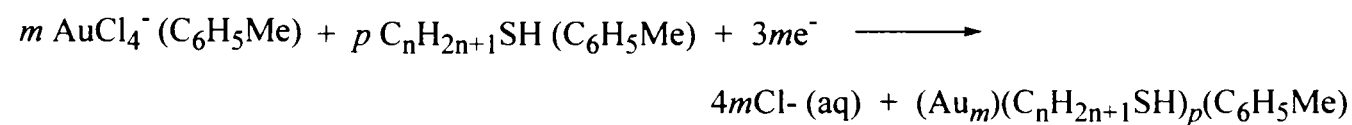
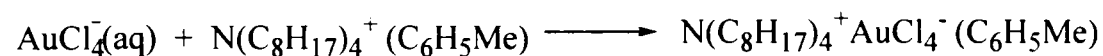
pentru combinațiile complexe de cobalt (191 pm) în care ligandul salicilideniminic N-substituit este deprotonat [152, 153]. Această valoare diferită a distanțelor poate fi explicată prin prezența ligandului bază Schiff sub formă protonată. Distanțele H109-N109 (90,3), H209-N209 (88,2), O101-H109 (173,0), și O201-H209 (188,5), arată că legătura de hidrogen dintre gruparea fenolică și cea iminică ( $O-H \cdots N=C$ ) se păstrează și după complexarea ligandului; această legătură fiind pusă în evidență și prin spectrul IR al combinației complexe.

De-a lungul planului [010], din punct de vedere al modul de împachetare al c.c. (28), moleculele sunt aranjate în jurul unui lanț de atomi de cobalt, în care atomii de clor sunt situați de o parte, iar liganzii se află de cealaltă parte (figura 19). În acest fel, nucleele care conțin gruparea salicil de la două molecule vecine sunt suprapuse, aproximativ paralele la o distanță de 334,3 pm. Această valoare se încadrează în domeniul de valori (330-380 pm), astfel încât între cele două nuclee există interacțiuni de tip  $\pi$ - $\pi$  stacking [154].

### 2.1.3. Nanoparticule de aur cu liganzi tiolici

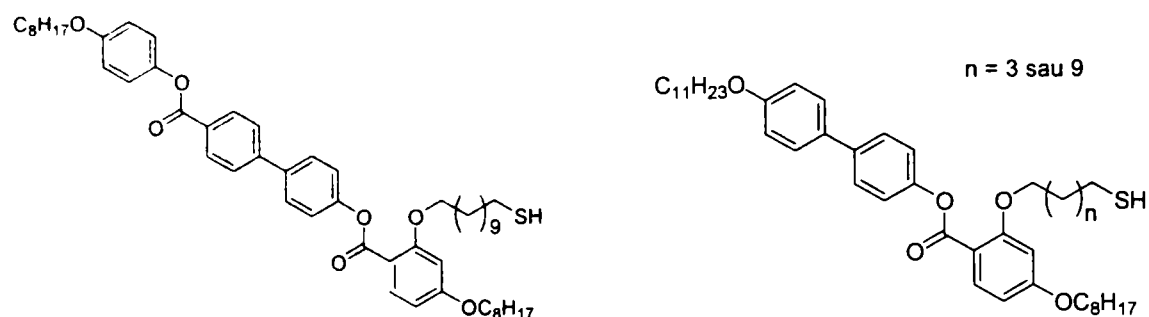
Cercetările în domeniul nanoparticulelor s-au axat în principal pe sisteme cristaline sau pe matrici în care s-au introdus nanoparticule. O mai mică atenție s-a acordat până acum funcționalizării nanoparticulelor, astfel încât acestea să posede proprietăți de cristale lichide. În acest context, de obținere a sistemelor de dimensiuni nano cu un grad înalt de ordonare și organizare, s-au obținut și caracterizat nanoparticule de aur funcționalizate cu liganzi de tip tiol, liganzi care sunt cristale lichide cu diferite mezofaze: nematică, smectică și colesterică.

Există numeroase procedee de obținere a nanoparticulelor de aur [35, 155]. Un aspect importat în obținerea clusterilor este obținerea de particule stabile, astfel încât să se evite coalescența (fuzionarea) lor. Cea mai simplă metodă de obținere a nanoparticulelor de aur stabilizate cu liganzi tiolici este metoda de tip auto-asamblare și a fost pusă la punct de Brust și colaboratorii [156]. Metoda implică transferul  $\text{AuCl}_4^-$  din soluția apoasă în toluen, folosind bromura de teraoctilamoniu ca și agent de transfer de fază, iar în etapa a doua, aurul se reduce cu soluție apoasă de borohidruură de sodiu în prezența tiolului (Schema 10).



**Schema 10**

În scopul obținerii de nanoparticule de aur cu proprietăți de cristale lichide am selectat mezogeni cu rol de ligand, care au generat proprietăți de cristale lichide și în alte sisteme cum ar fi: sistemele mixte organice-anorganice, polimeri sau dendrimeri. Unitățile mezogene selectate au un fragment aromatic, care conține trei sau patru nuclee benzenice și un spațiator format dintr-un număr de gupări metilen, care asigură o decuplare suficient de bună între structura aromatică și miezul de aur (figura 20).



**Figura 20.** Structuri ale unităților mesogene utilizate în sinteza de nanoparticule de aur

S-au realizat sinteze de nanoparticule de aur funcționalizate cu mezogeni. Inițial s-au obținut nanoparticule decorate numai cu unități mesogene, iar ulterior s-au obținut nanoparticule decorate cu liganzi de tip alcan tiol și unități mezogene.

#### 2.1.3.1. Sinteza nanoparticulelor funcționalizate numai cu unități mezogene

Sintezele nanoparticulelor de aur (29-32), acoperite cu un strat de liganzi de tip tiol s-au realizat conform metodei Brust [156].

În sinteza nanoparticulelor cu structura de tipul (29) și (30) decorate cu liganzii mezogeni (17a-b) s-au utilizat același raport molar  $\text{HAuCl}_4$  : ligand și aceleași condiții de reacție (temperatura masei de reacție în timpul adăugării sol.  $\text{NaBH}_4$  nu trebuie să depășească  $40^\circ\text{C}$ , timp de reacție 3 ore) pentru ambele sinteze.

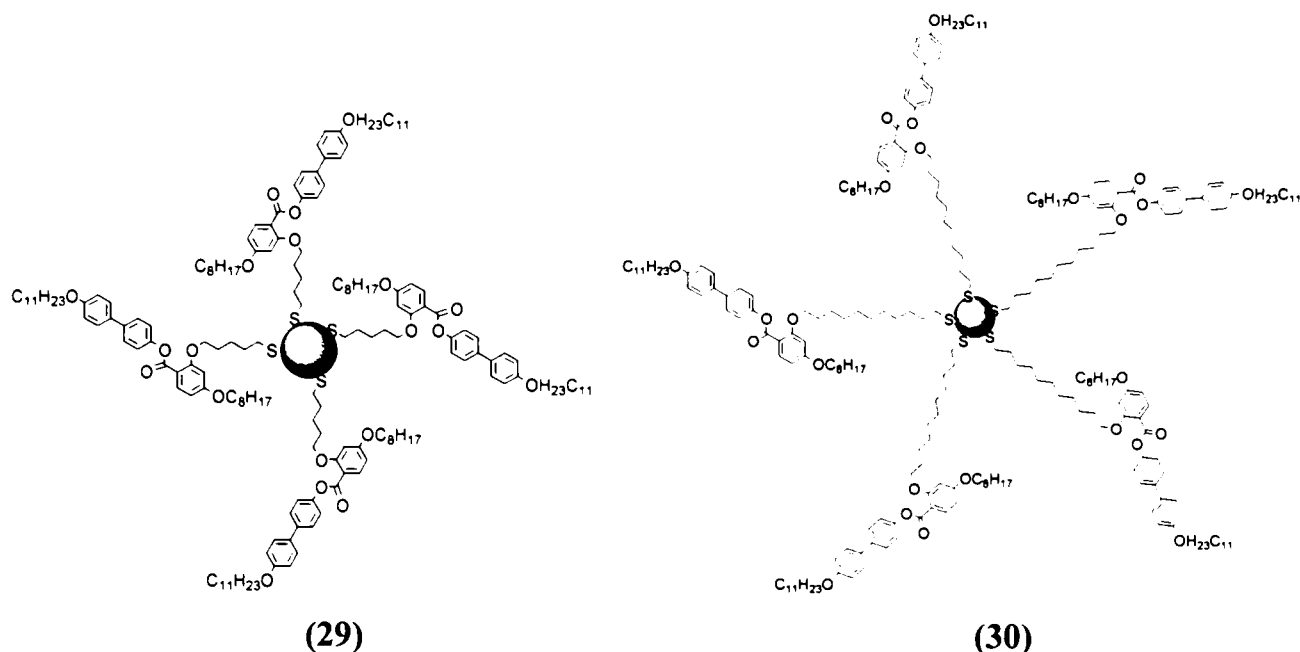
Nanoparticulele au fost caracterizate prin microscopia electronică prin transmisie analiză elementală și  $^1\text{H-RMN}$ .

Se consideră că toate nanoparticulele prezintă o formă sferică.

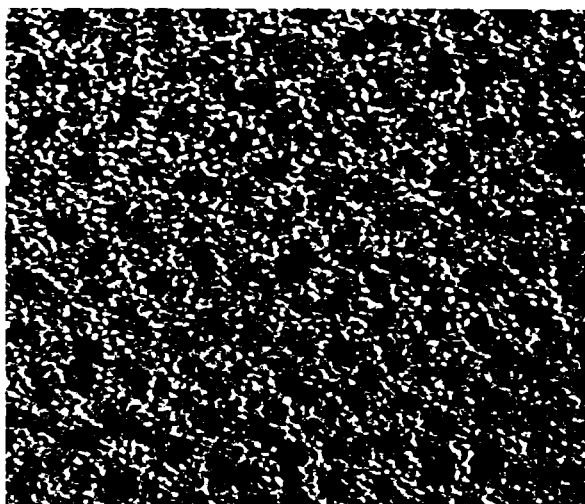
Calcularea numărului de atomi de aur/particulă s-a realizat utilizând următoarea formulă [157, 158]:

$$N_{\text{Au}} = \frac{4 * \pi * R^3}{3 * v_g} = \frac{4 * \pi * D^3}{8 * 51}$$

în care : R – raza nanoparticulei ( $\text{\AA}$ ); D – diametrul nanoparticulei ( $\text{\AA}$ );  $v_g$  – volumul unui atom de aur ( $v_g = 17 \text{\AA}^3$ ).



Prin microscopia electronică prin transmisie (TEM), s-a determinat diametrul nanoparticulelor (figura 21). Dimensiunea nanoparticulelor este în jur de 3 nm, cu un număr de atomi de aur/ particulă de aproximativ 831.



**Figura 21.** Imaginea TEM a nanoparticulelor de aur (30)

Calcularea numărului de liganzi/particulă ( $n_s$ ) s-a calculat cu formula [157]:

$$n_s = N_{Au} / X,$$

în care  $X$  se calculează din rezultatele obținute de la analiza elementală: raportul atomic  $Au / S = X$ .

Numărul de liganzi/particulă pentru (29) (228 liganzi) este mai mic decât numărul de liganzi/particulă pentru (30) (244 liganzi). Această diferență a numărului de liganzi atașați de miezul de aur poate fi pusă pe seama lungimii lanțului de conectare tioalchil, și anume mesogenii cu un lanț scurt (C5), nu favorizează grefarea unui număr mare de liganzi datorită aglomerării din jurul miezului de aur.

*Contribuții proprii*

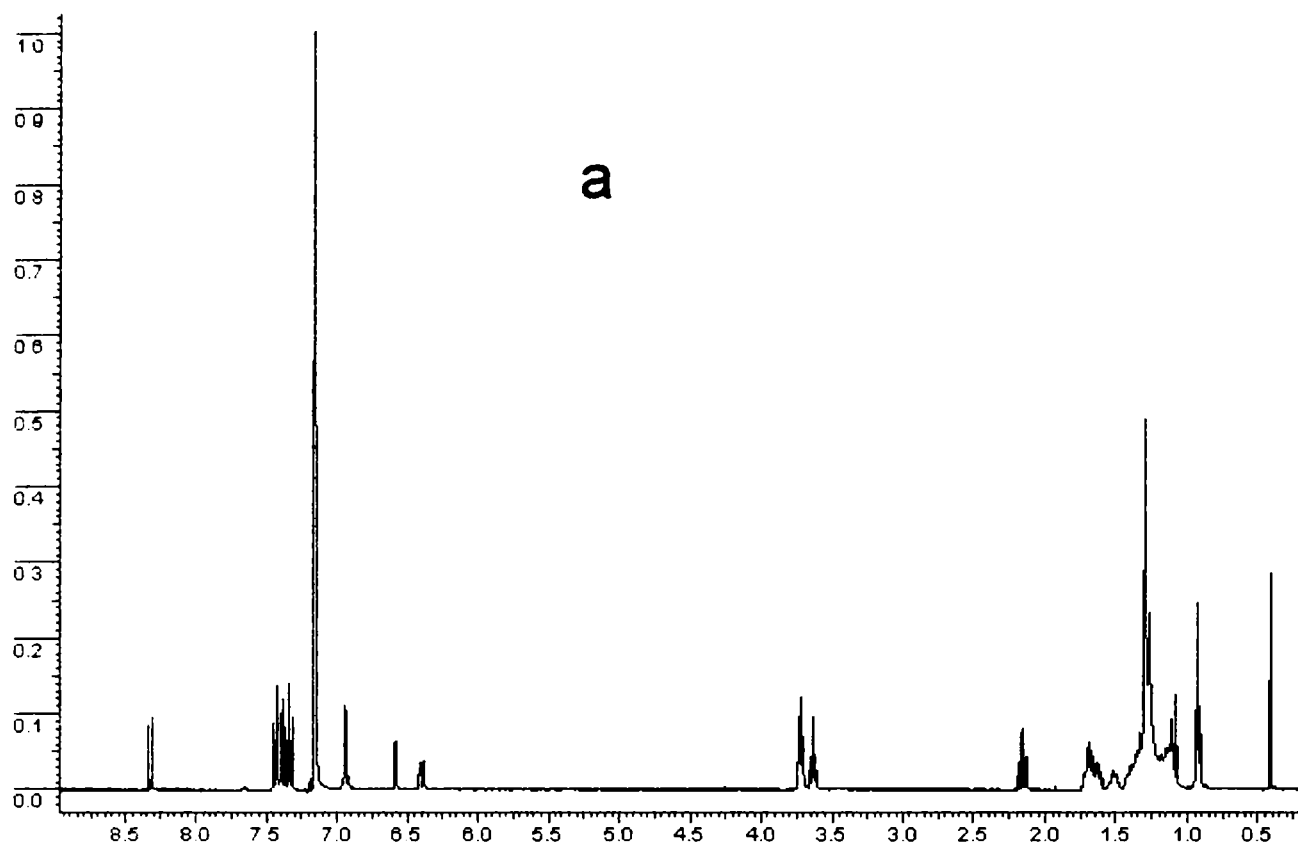


Figura 22. Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  al ligandului (17b);

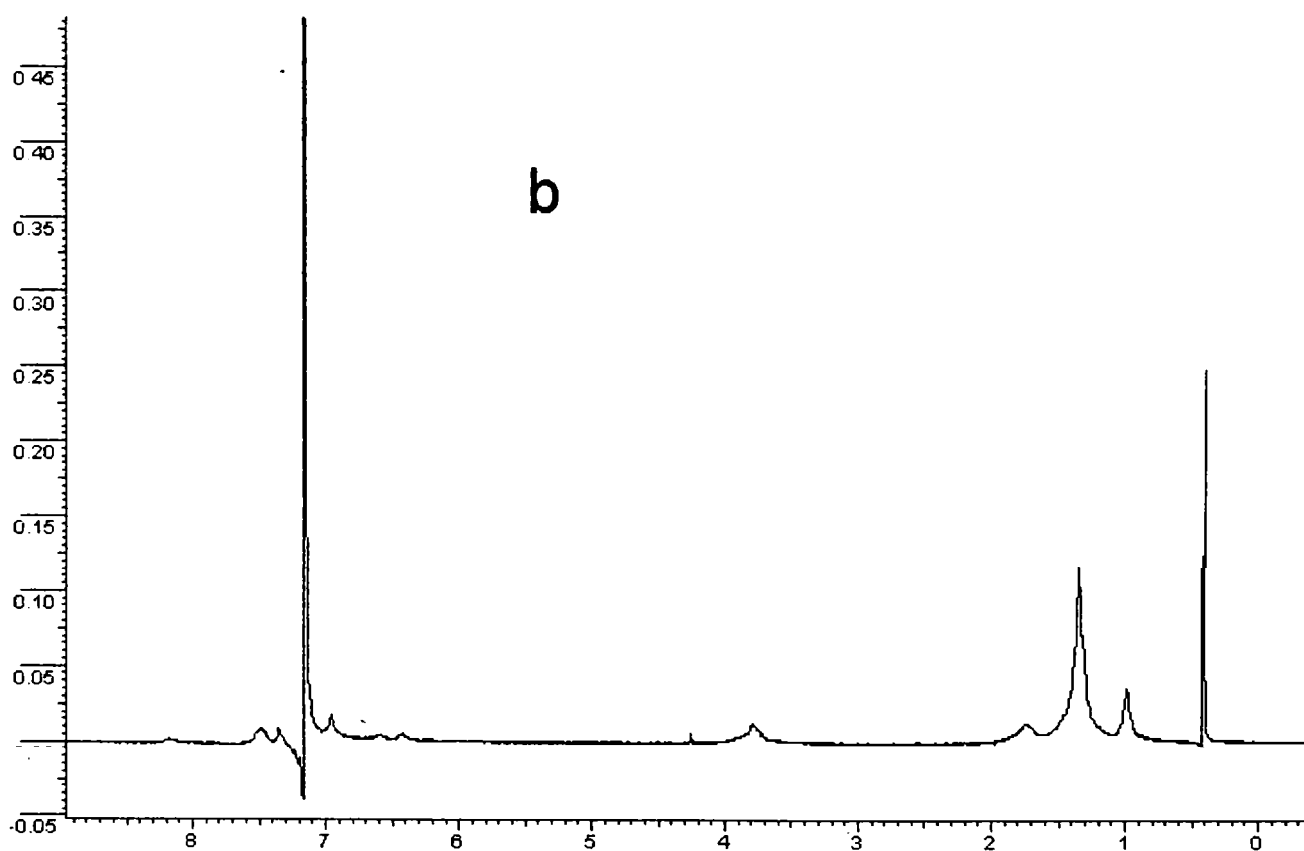


Figura 23. Spectrul  $^1\text{H-RMN}$  al nanoparticulelor (30)

*Contribuții proprii*

Puritatea nanoparticulelor de aur a fost confirmată prin spectroscopie de rezonanță magnetică de proton. În figurile 22 și 23 sunt prezentate spectrele  $^1\text{H}$ -RMN ale ligandului (17b) și nanoparticulelor (30). Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al nanoparticulelor (30) este tipic acestor sisteme [35, 159-166]. În figura 23 semnalul din jurul valorii de 2,09 sau 2,15 ppm, care este atribuit protonilor din poziția  $\alpha$  față de sulf ( $-\text{CH}_2\text{SH}$ ) dispare și pentru toți ceilalți protonii picurile sunt largi. Dispariția picului corespunzător protonilor din poziția  $\alpha$ , indică formarea unei legături aur-sulf. Lărgirea semnalelor pentru toți ceilalți protoni demonstrează că toate moleculele de ligand sunt grefate pe miezul de aur.

Această lărgire a picurilor apare datorită [167,168]:

- (i) relaxării de spin-spin mare – principalul factor;
- (ii) legăturilor aur - sulf stabilite între liganzi și miezul de aur al nanoparticulelor;
- (iii) dezecranării mari realizată de atomii de aur;
- (iv) gradientului în densitatea de împachetarea a liganzilor tiolici de la miezul metalic spre periferia ligandului.

#### 2.1.3.2. Sinteza nanoparticulelor mixte

Liganzi atașați la miezul de aur sunt liganzi de tip alcan tiol și liganzi cu proprietăți mezogene.

Sinteza acestor nanoparticule mixte s-a realizat în două etape:

- în prima etapă s-au sintetizat nanoparticulelor decorate cu liganzi de tip alcan tiol;
- în etapa a doua are loc introducerea liganzilor mesogeni printr-o reacție de schimb cu alcan tiolii atașați la miezul de aur. Această reacție de schimb a liganzilor de tip tiol a fost studiată mult în literatură [167, 169-171].

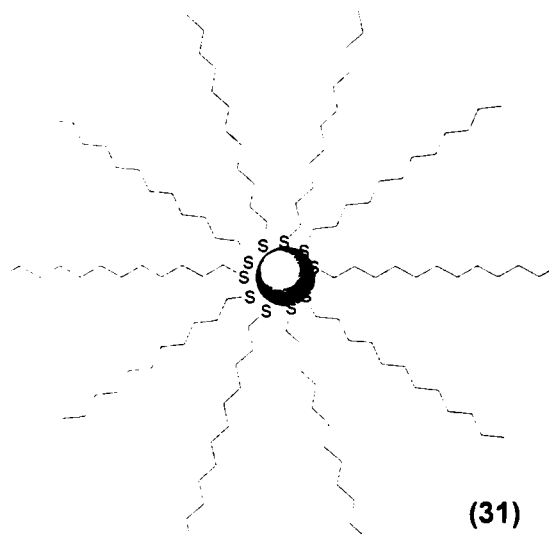
##### 2.1.3.2.1. Sinteza nanoparticulelor decorate cu liganzi de tip alcan tiol

În sinteza nanoparticulelor, s-au utilizat doi alcanitioli, și anume: dodecantiol și hexantiol. Nanoparticulele stabilizate cu dodecantiol sunt notate cu (31), respectiv cele cu hexantiol cu (32a-d).

Nanoparticulele au fost caracterizate prin microscopia electronică prin transmisie analiză elementală și  $^1\text{H}$ -RMN.



Nanoparticulele de aur (**31**) au fost sintetizate utilizând un raport molar  $\text{HAuCl}_4$  :  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH} = 1:1,66$ . Diametrul miezului de aur al nanoparticulelor, determinat pe baza imaginilor TEM este de  $2,0 \pm 0,4$  nm. Cunoscând diametrul miezului de aur și considerând că acesta este cu forma unei sfere s-a calculat numărul de atomi de aur (269) pentru o particulă. Rezultatele obținute din analiza elementală a nanoparticulelor de aur, fac posibilă calcularea numărului de liganzi (105) atașați miezului de aur al unei nanoparticule.



S-au obținut nanoparticulele de aur (**32a-d**), stabilizate cu hexantiol, în sinteza cărora s-a variat: raportul molar hexantiol /  $\text{HAuCl}_4$  și temperatura masei de reacție în etapa de reducere cu  $\text{NaBH}_4$ .

Diametrul nanoparticulelor, numărul de atomi de aur și numărul de liganzi pentru o particulă corespunzător nanoparticulelor de aur (**32a-d**), sunt prezentate în tabelul 6.

**Tabelul 6.** Caracteristicile nanoparticulelor (**32a-d**)

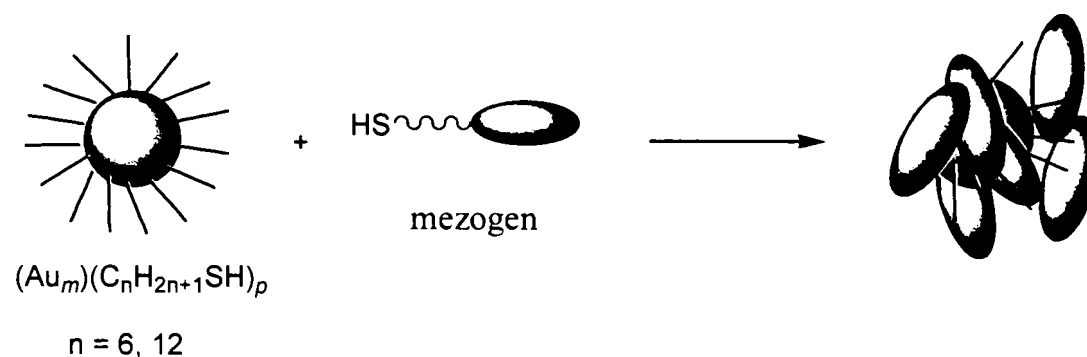
|              | hexantiol<br>/ $\text{HAuCl}_4$ | Temp. la<br>reducere [ $^{\circ}\text{C}$ ] | Diametrul<br>(nm) | Nr. atomi<br>Au / part. | Nr. lig. / part. |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------------------|-------------------|-------------------------|------------------|
| <b>(32a)</b> | 1,5                             | t.c.                                        | $2,1 \pm 0,4$     | 285                     | 91               |
| <b>(32b)</b> | 2                               | t.c.                                        | $1,7 \pm 0,4$     | 165                     | 88               |
| <b>(32c)</b> | 2                               | 0                                           | $1,7 \pm 0,3$     | 151                     | 78               |
| <b>(32d)</b> | 3                               | 0                                           | $1,6 \pm 0,3$     | 140                     | 60               |

Se observă că modificarea condițiilor de reacție influențează diametrul nanoparticulelor. Astfel, dimensiunea miezului de aur al nanoparticulelor scade o dată cu:

- creșterea raportului hexantiol /  $\text{HAuCl}_4$ ;
- scăderea temperaturii masei de reacție în etapa de reducere.

## 2.1.3.2.2. Sinteza nanoparticulelor decorate cu liganzi micști

Nanoparticulele de aur mixte (**33-39**) s-au obțin printr-o reacție de schimb (Schema 11) între liganzi de tip alcan tiol, care se află deja atașați pe miezul de aur, cu liganzii mezogeni (**17b**), (**17c**), (**22a**) sau (**22b**). În sintezele realizate liganzii de tip alcan tiol au o lungime a lanțurilor de șase, respectiv 12 atomi de carbon, iar liganzii mezogeni prezintă un spațiator de 11 atomi de carbon.



Schema 11

Reacția are loc la temperatura camerei timp de 3 zile. În general reacția de schimb este controlată de următorii factori: raportul molar alcantiol/mezogen, modul de aranjare a atomilor de aur pe suprafața sferei și lungimea lanțurilor alchil.

Caracterizarea acestor nanoparticule s-a realizat prin diferite metode. Prin microscopia electronică prin transmisie s-a determinat diametrul nanoparticulelor. Din rezultatele obținute prin analiză elementală și  $^1\text{H-RMN}$  s-au determinat numărul de liganzi de tip alcan tiol și mezogeni atașați/particulă.

Spectrele  $^1\text{H-RMN}$  au fost utilizate și în scopul de a dovedi puritatea și pentru a calcula raportul între numărul alcantiolilor numărul mezogenilor atașați unei nanoparticule.

Tabelul 7. Caracteristicile nanoparticulelor (**33-37**)

| Comp. | Diametrul (nm) | Nr. atomi Au / part. | Nr. lig. / part. | Nr. alcantioli/nr. mezogeni pentru o particulă |
|-------|----------------|----------------------|------------------|------------------------------------------------|
| (33)  | $1,6 \pm 0,4$  | 140                  | $57 \pm 5$       | 1/1                                            |
| (34)  | $2,0 \pm 0,4$  | 269                  | $105 \pm 6$      | 2/1                                            |
| (35)  | $1,7 \pm 0,4$  | 165                  | $60 \pm 12$      | 2/1                                            |
| (36)  | $1,7 \pm 0,4$  | 151                  | $78 \pm 5$       | 1/1                                            |
| (37)  | $1,6 \pm 0,3$  | 140                  | $60 \pm 5$       | 1/1                                            |

Contribuții proprii

Din rezultatele prezentate în tabelul 7 s-a observat că în cazul nanoparticulelor (34) și (35) numărul liganzilor mezogeni atașați la o nanoparticulă este mai mic decât în cazul nanoparticulelor (33), (36) și (37) mixte. Acest fenomen poate fi explicat prin faptul că liganzul (17) prezintă 4 nuclee benzenice/molecula de ligand, fragmentul aromatic este mult mai voluminos comparativ cu ceilalți liganzi mezogeni utilizați ((17b), (22a) și (22b)).

#### 2.1.4. Concluzii

S-au sintetizat 64 de compuși dintre care 44 compuși organici, 8 combinații complexe și 12 tipuri de nanoparticule de aur.

Dintre cei 44 compuși organici, 40 sunt intermediari și 4 compuși finali. Toți cei 4 compuși organici finali sunt noi, iar dintre cei 40 intermediari, 16 sunt compuși noi.

Intermediarii obținuți au fost utilizați în sinteza de baze Schiff și tioli.

Bazele Schiff finale (**2a-d**) s-au obținut cu randamente de aproximativ 90% în etapa de condensare. Puritatea înaltă a compușilor a fost pusă în evidență prin CSS, RMN și analiză elementală.

Bazele Schiff (**7**) și (**9a-d**) sunt considerate compuși intermediari, deoarece au fost utilizate în sinteza de combinații complexe; s-au obținut cu randamente de 85 ÷ 90 % și puritate 100 %.

Tioli (**17a-c**), **22(a-b)** și (**24**), în număr de 6, sunt compuși noi și s-au obținut printr-o reacție de adiție radicalică din compușii (**16a-c**), **21(a-b)** și respectiv (**23**). Compușii s-au obținut cu puritate ridicată și cu randamente de 37 ÷ 52 %.

Dintre cele 8 combinații complexe obținute, 7 sunt compuși noi. Toate combinațiile complexe au fost sintetizate prin metoda directă metal-ligand.

Combinațiile complexe (**25a-c**) și (**26a-c**) conțin drept liganzi derivați ai piperazinei, iar structura moleculară și modul de coordonare a ionilor metalici este influențat de raportul sare/ligand. Combinațiile complexe obținute utilizând raportul molar  $M(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 2/1$  ( $M = \text{Cu (II)}, \text{Ni(II)}$ ) sunt combinații complexe de dinucleație bis-tridentate, iar cele obținute utilizând raportul molar  $M(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 1/1$  sunt combinații complexe de dinucleație bis-bidentate.

Structurile combinațiilor complexe ale cuprului (II) și cobaltului (II) cu ligandul N-saliciliden-p-toluidina s-au stabilit pe baza difracției de raze X pe monocristale.

Dintre cele 12 tipuri de nanoparticule de aur, 7 sunt compuși finali noi, iar 5 sunt compuși intermediari. Dintre cei 7 compuși finali, 2 compuși sunt nanoparticule de aur ((**28**) și (**29**)) care conțin mezogeni, iar 5 sunt nanoparticule de aur mixte ((**33-37**)).

În sinteza nanoparticulelor, diametrul miezului de aur este influențat de raportul tiol/ $\text{HAuCl}_4$ , iar numărul liganzilor atașați depinde de volumul ligandului și mărimea distanțierului (spacer-ului).

## 2.2. Rezultate și discuții asupra ordonării mezomorfe a compușilor sintetizați

În acest capitol se va prezenta și se va discuta ordonarea moleculelor din punct de vedere mezomorf pentru compușii sintetizați și anume: intermediari în sinteza bazelor Schiff, baze Schiff, combinații complexe cu liganzi baze Schiff, intermediari în sinteza tiolilor, tioli și nanoparticule de aur.

### 2.2.1. Intermediari utilizați în sinteza bazelor Schiff și baze Schiff

Cunoscând că seriile de compuși [171, 173] din figura 24 prezintă proprietăți de cristale lichide s-au proiectat, obținut și caracterizat bazele Schiff cu structura generală (2).

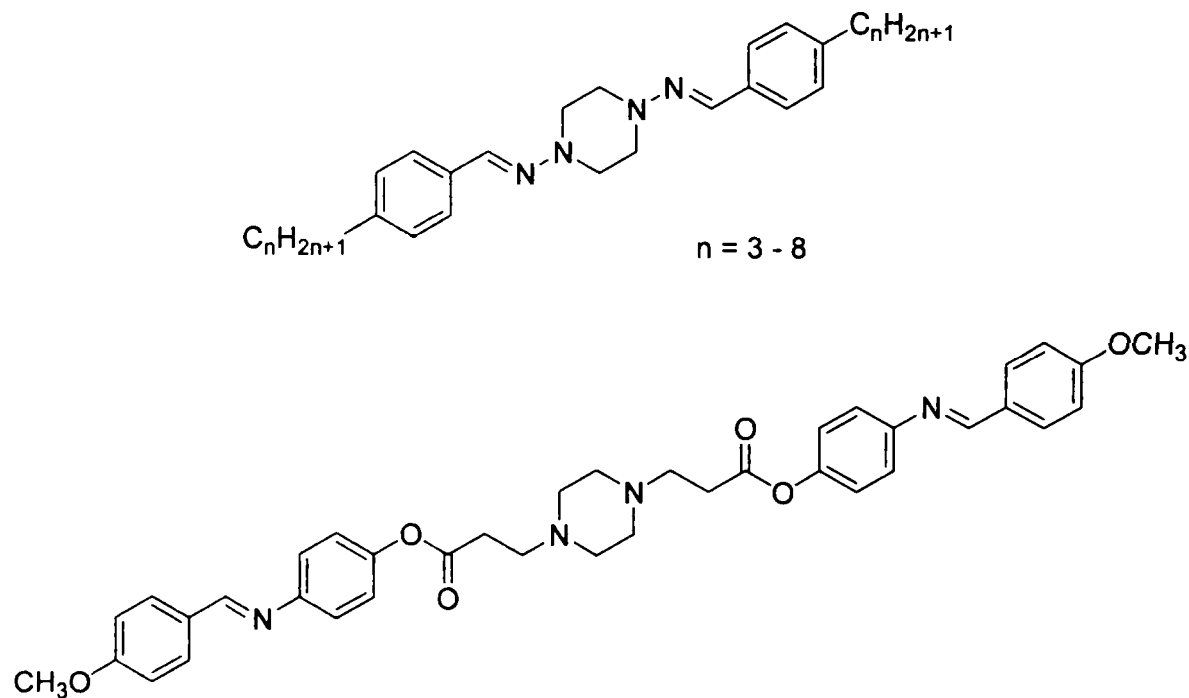
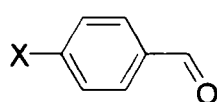
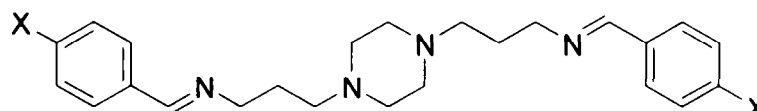


Figura 24. Derivați ai piperazinei

Molecula compusului (2a) este alungită, conține două trunchiuri rigide (formate din două legături duble (-CH=N-)) și două lanțuri achiloxi așezate la extremitățile moleculei. Din punct de vedere structural acest compus se poate încadra în clasa cristalelor lichide calamitice.

Compusul (2a) nu prezintă proprietăți mezogene, deoarece atât în procesul de încălzire cât și în procesul de răcire, acesta trece direct din faza cristalină în lichid izotrop. Această comportare poate fi explicată prin prezența punții piperazinice care conferă moleculei flexibilitate suficient de mare.

**(1a-d)****2(a-d)**

**(2a)**; X = -OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

**(2b)**; X = -OOC-Ph-OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

**(2c)**; X = -OOC-Ph-Ph-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

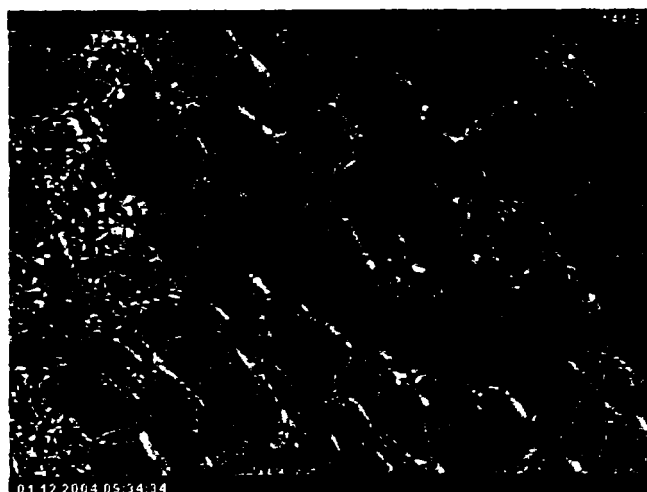
**(2d)**; X = -OC<sub>10</sub>H<sub>22</sub>-Ph-Ph-OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

Pentru a obține un compus cu proprietăți mezogene s-a încercat rigidizarea moleculei. Această rigiditate este necesară pentru a face ca interacțiile cu alte molecule să fie anizotrope, deci favorabile formării fazelor de cristal lichid. Astfel, s-a obținut baza Schiff **(2b)**, care conține două nuclee aromatice de fiecare parte a punții piperazinice. Conectarea dintre cele două nuclee aromatice învecinate s-a realizat cu ajutorul unei grupări -COO-.

Atât componenta aldehydică **(1b)**, utilizată în sinteza bazei Schiff **(2b)**, cât și compusul **(2b)** nu prezintă mezomorfism.

Intermediarul **(1c)** și baza Schiff **(2c)** conțin 3 și respectiv 6 nuclee aromatice /moleculă, deci molecule cu un nivel de rigiditate mai ridicat decât cel al compușilor **(1b)** și respectiv **(2b)**.

Intermediarul aldehydic **(1c)** prezintă fază nematică chirală enantiotropă (figura 25) în intervalul de temperatură 96,2 °C ÷ 166,6°C (figura 26). Textura materialului, obținută la microscopul optic cu polarizare, este prezentată în figura 25. Din termograma prezentată în figura 26 se pot citi temperaturile de tranziție și valorile entalpiilor corespunzătoare transformărilor de fază.



**Figura 25.** Micrografia fazei nematice chirale a compusului **(1c)** la temperatura de 141,9°C

*Contribuții proprii*

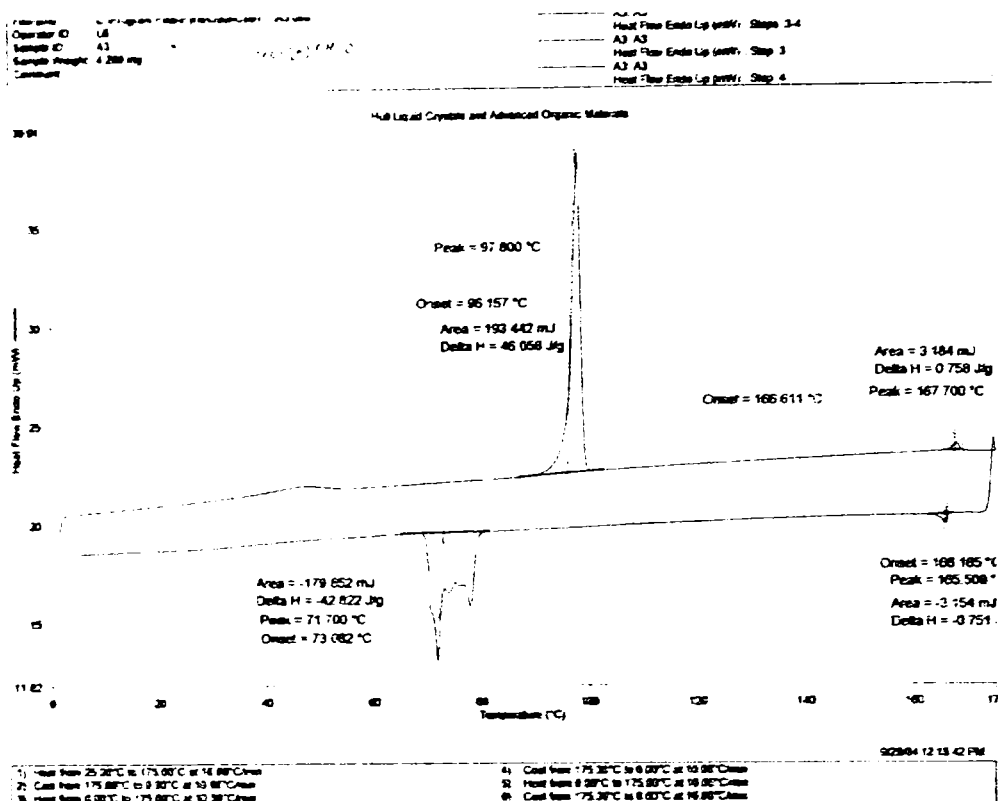
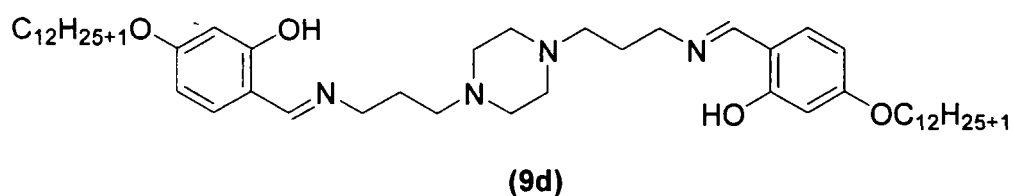


Figura 26. Termograma DSC a compusului (1c)

Comportarea la încălzire a Baza Schiff (2c) s-a studiat la microscopul optic cu polarizare. S-a observat că în intervalul de temperatură 160°C ÷ 180°C, compusul se descompune. Din literatură se cunoaște că gruparea azometinică devine instabilă la temperaturi mai mari de 160 °C.

În scopul scăderii punctului de topire, s-a obținut și caracterizat compusul (2d), care conține o grupă alchil internă. S-a observat că în comparație cu baza Schiff (2c) pentru compusul (2d) punctul de topire scade cu aproximativ 30°C (138-139°C). De asemenea, proprietățile mezomorfe sunt suprimate, probabil datorită flexibilității moleculei.

Deoarece compușii (2a-d) nu prezintă proprietăți de cristale lichide, s-a sintetizat compusul cu structura (9d) în scopul utilizării lui ca și ligand în sinteza combinațiilor complexe potențial mezogene.



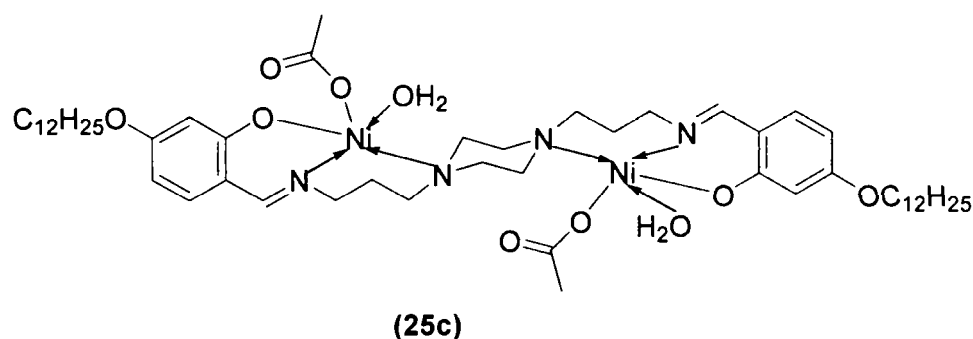
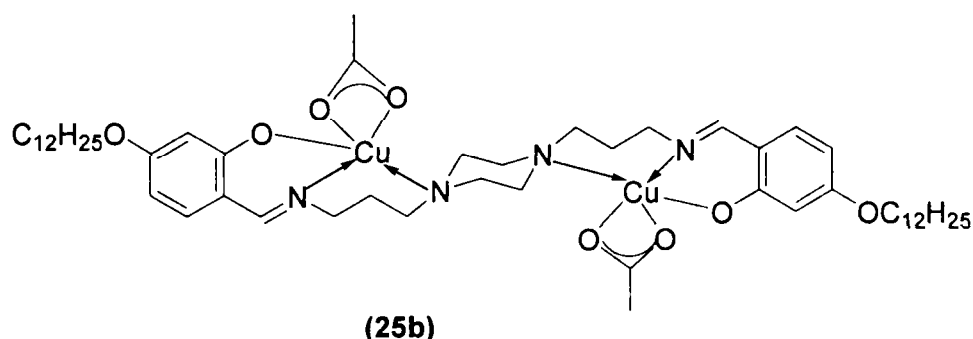
Ligandul de dinucleație (**9d**), conțin două grupe donoare de tip  $N_2O$ , dispuse simetric față de puntea piperazinică. Conformația *scaun*, de energie minimă, adoptată de puntea piperazinică conferă o anumită rigiditate și în același timp stabilitatea celor două sfere de coordonare. Prezența catenei  $C_3H_6$ , care face legătura între inelul piperazinic și componenta imino, asigură flexibilitatea ligandului, favorizând închiderea ciclurilor chelate și prin aceasta stabilitatea nucleului de coordonare.

În momentul în care s-a proiectat acest ligand s-a preconizat că închiderea ciclurilor chelate va asigura realizarea unor legături puternice metal-ligand, fapt care se va reflecta în stabilitatea termică a mezofazelor combinațiilor complexe.

### 2.2.2. Combinații complexe cu liganzi baze Schiff

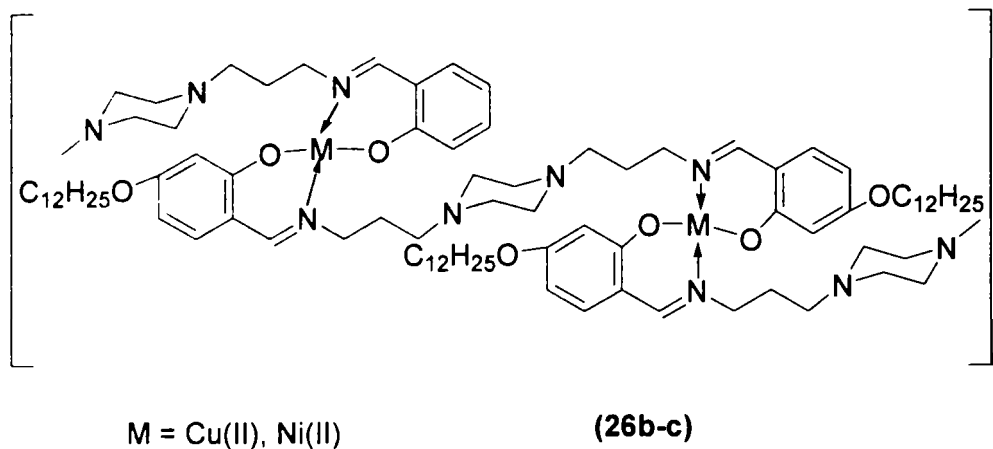
Ținând cont de faptul că ionul metalic joacă și el un rol important în obținerea metalomezogenilor (capitolul 1.3.1), s-au ales ioni metalici din seria 3d: cupru (II) și nichel (II), care au fost utilizați în sinteza combinațiilor complexe de tip (**25b**), (**25c**), (**26b**) și (**26c**) cu ligandul (**9d**).

S-a observat că în procesul de încălzire, combinațiile complexe (**25a**) și (**25b**) nu prezintă mezofaze, iar la temperaturi cu valori de  $200^\circ\text{C}$  și respectiv  $190^\circ\text{C}$  acestea se descompun. Un factor al lipsei mezomorfismului pentru acești compuși este geometria (bipiramidă trigonală) ionilor metalici (Cu (II) și Ni (II)).



~~~~~  
Contribuții proprii

Combi-națiile complexe (**26b-c**) sintetizate nu prezintă un punct de topire bine definit, astfel încât topirea lor are loc în interval de temperatură: $80 \div 135^\circ\text{C}$ pentru c.c. (**26b**) și $157,4 \div 163,4^\circ\text{C}$ pentru c.c. (**26c**). Absența unui punct de topire bine definit poate fi datorată: fie faptului că aceste combinații complexe sunt de tip polimeric, fie că prezintă o mezofază în intervalul de temperatură menționat.



S-a observat, la microscopul optic cu polarizare, că această combinație complexă a cuprului (**26b**) se descompune la o temperatură mai mare de 135°C , iar combinația complexă a nichelului (**26c**) trece în fază vitrosă la temperatura de $163,4^\circ\text{C}$, care nici după o perioadă mai îndelungată de păstrare la rece nu trece în stare cristalină. În timpul încălzirii, compusul (**26c**) prezintă o fază smectică în intervalul de temperatură $157,4 \div 163,4^\circ\text{C}$ (figura 27).

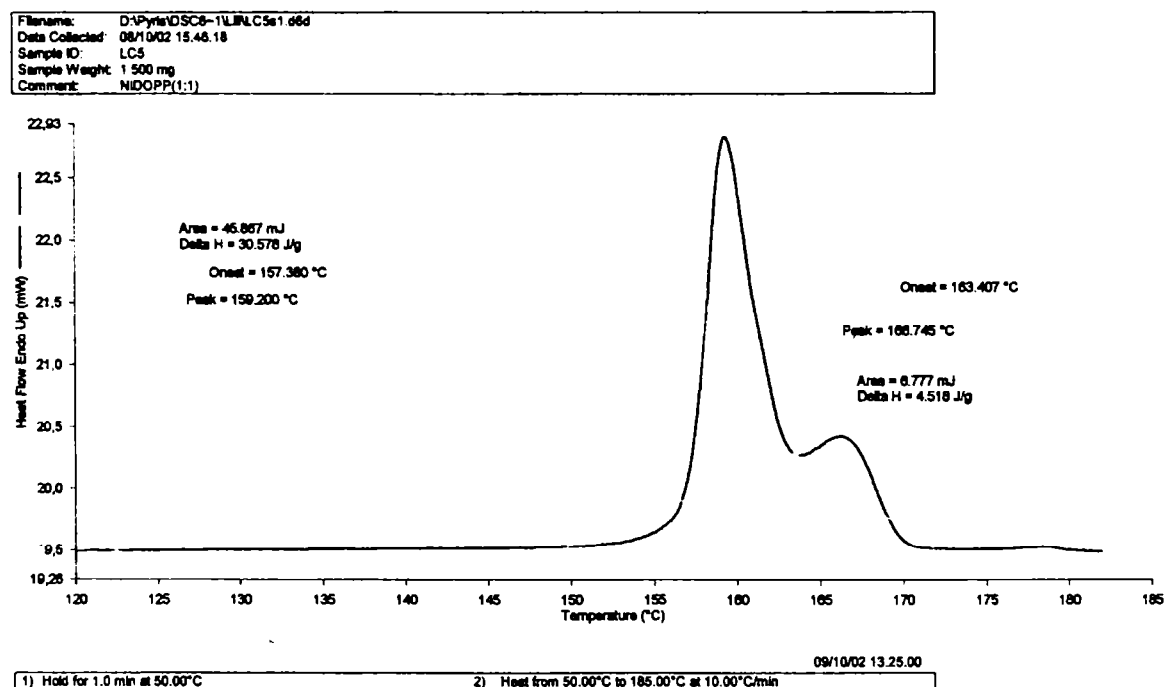
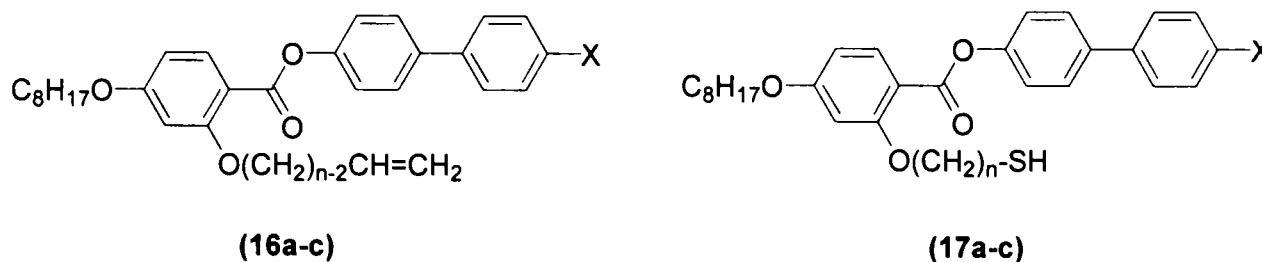


Figura 27. Termograma DSC a combinației complexe a nichelului (II) (**26c**)

2.2.3. Intermediari utilizați în sinteza tiolilor și tioli

Intermediarii **(16a-c)** și tiolii **(17a-c)** sintetizați prezintă proprietăți de cristale lichide.



(16a); (17a) $n = 5$; $X = -OC_{11}H_{23}$

(16b); (17b) $n = 11$; $X = -OC_{11}H_{23}$

(16c); (17c) $n = 11$; $X = -OOC-Ph-OC_8H_{17}$

Punctele de topire, temperaturile și entalpiile de tranziție ale compușilor **(16)** și **(17)** sunt prezentate în tabelul 8 și prezentate grafic în figura 28.

Tabelul 8. Punctele de topire și temperaturile de tranziție ale compușilor **(16)** și **(17)**

Compus	Cr	N	Izo	N
(16a)	• 53,8	• 72,8 (1,86)*	• 69,5 (1,91)	•
(16b)	• 46,4	• 61,9 (1,02)	• 60,3 (1,04)	•
(16c)	• 91,9	• 142,3 (1,14)	• 140,8 (1,14)	•
(17a)	• 40,5	• 67,2 (1,01)	• 65,5 (1,01)	•
(17b)	• 61,4	-	• 57,0 (0,67)	•
(17c)	• 81,3	• 139,5 (1,29)	• 138,1 (1,24)	•

* în () sunt prezentate entalpiile de tranziție [J/g];

Semnul • din tabelul 8 indică prezența mezofazei, iar semnul - indică absența mezofazei.

Toți compușii prezintă faze enantiotrope, cu excepția compusului **(17b)**. S-a observat că, în procesul de răcire, faza nematică a compușilor **(16a-c)** și **(17a-b)** persistă la temperatura camerei.

Se observă din tabelul 8 că temperaturile de tranziție în faza de răcire sunt mai mici decât temperaturile de tranziție corespunzătoare din faza de încălzire. Această comportare este pusă pe seama fenomenului de histerezis.

Se observă că mărimea lungimii lanțului alchil din poziția *orto* față de grupa -COO- are ca efect scăderea:

- punctelor de topire (exp: 53,8°C corespunzător compusului (16a) cu $n = 5$ și 46,4°C corespunzător compusului (16b) cu $n = 11$) și

- a temperaturilor de tranziție (exp.: 67,2°C corespunzător compusului (17a) cu $n = 5$ și 57,0°C corespunzător compusului (17b) cu $n = 11$).

S-a observat că numărul de nuclee aromatice/moleculă influențează atât temperaturile de tranziție cât și temperatura de izotropizare. Astfel, compușii cu 4 nuclee aromatice/moleculă prezintă o creștere a acestora față de cele ale compușilor cu 3 nuclee aromatice/moleculă (figura 28). Exemplu: compusul (16b) cu 3 nuclee aromatice/moleculă are temperatura de izotropizare 61,9°C, iar compusul (16c) cu patru nuclee aromatice/moleculă are temperatura de izotropizare 142,3°C.

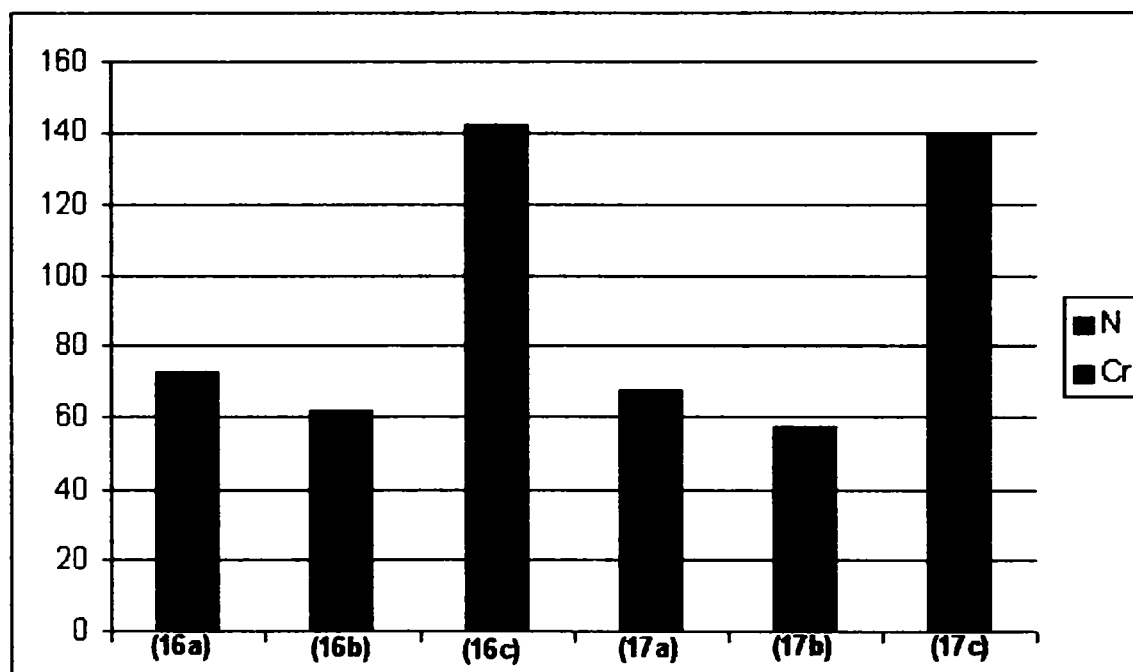


Figura 28. Punctele de topire, temperaturile de tranziție și morfologia fazelor compușilor (16) și (17)

Micrografia optică a compușilor ((16a-c) și (17a-c)) prezintă fază nematică, caracterizată de textură schlieren (figura 29) pentru compușii 16(a, c) și textură marbled (figura 30) pentru compușii (16b) și 17(a-c).

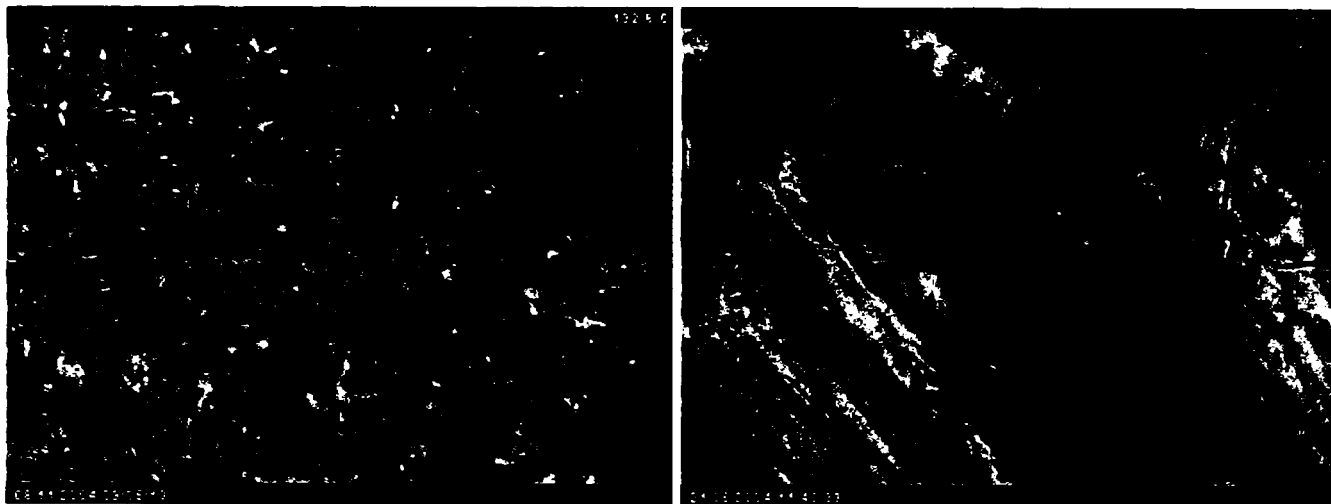
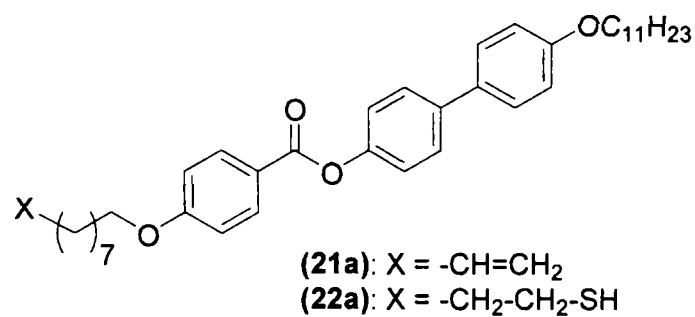


Figura 29. Textura optică (schlieren) a fazei nematice a compusului (16c) la temperatura de 132,8°C.

Figura 30. Textura optică (marbled) a fazei nematice a compusului (16b) la temperatura de 60,5°C.

Compușii (21a) și (22a) sintetizați prezintă proprietăți mezomorfe. Punctele de topire, temperaturile de tranziție și entalpiile asociate transferului de fază ale compuşilor sunt prezentate în tabelul 9.



Tabelul 9. Punctele de topire și temperaturile de tranziție ale compuşilor (21a) și (22a)

Compus	Tranziție	T/°C	$\Delta H/J\ g^{-1}$
(21a)	Cr-CrI	97,7	11,23
	CrI-SmX	110,2	51,13
	SmX-N	163,5	3,93
	N-Izo	171,9	3,71
(22a)	Cr-SmB	92,6	75,66
	SmB-SmA	116,6	7,11
	SmA-N	159,2	2,23
	N-Izo	164,3	2,19

Compusul (**21a**) prezintă fază smectică (figura 31a) și fază nematică (textură marbled) (figura 31b).

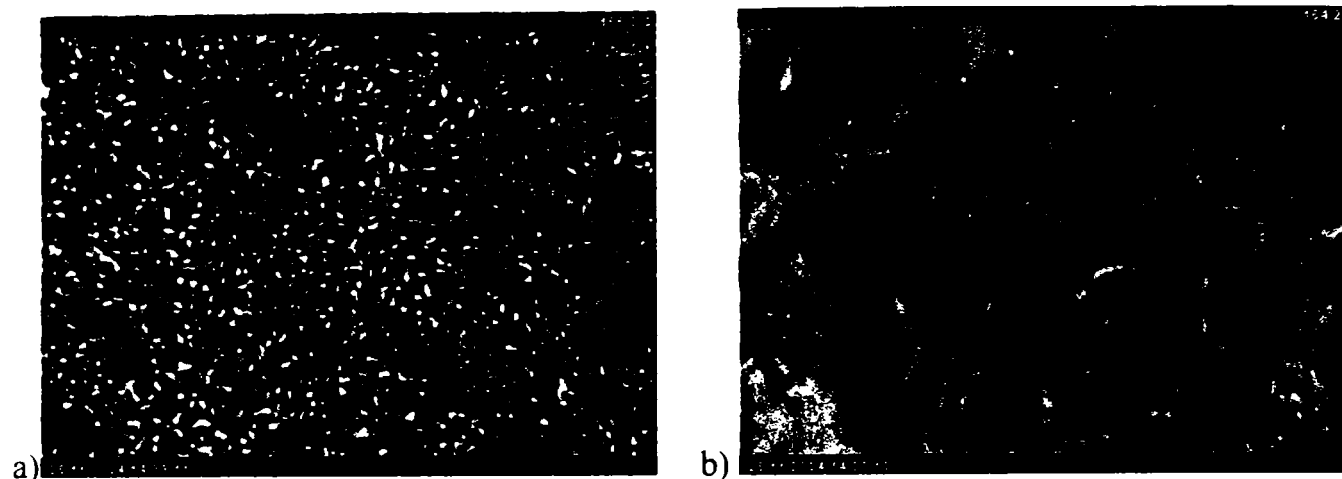


Figura 31. Micrografia optică a compusului (**21a**):
 a) - fază smectică la temperatura de 155,5°C;
 b) – fază nematică (textură marbled) la temperatura de 164,2°C.

Compusul (**22a**) prezintă fază smectică homeotropă (figura 32a) și fază nematică (textură schlieren) (figura 32b).

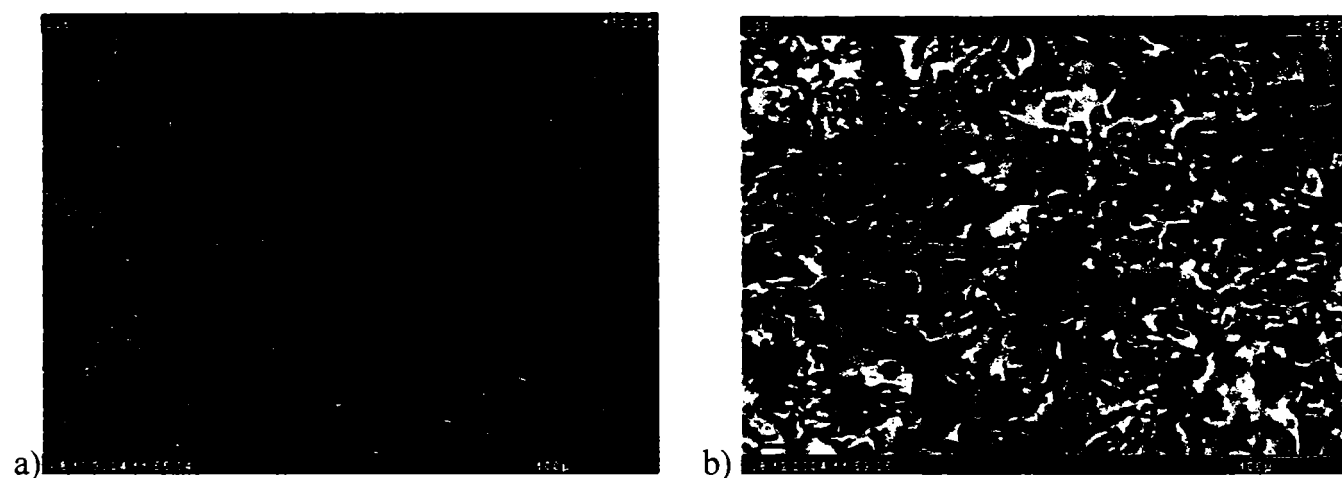


Figura 32. Micrografia optică a compusului (**22a**):
 a) - aranjament homeotrop-stare optic transparentă la temperatura 130,2°C;
 b) - fază nematică (textură schlieren) la temperatura 165,0°C;

Studiul comparativ al proprietăților mezomorfe între compușii (**21a**) sau (**22a**), compuși nesubstituiți în poziția orto față de gruparea esterică și (**16b**) sau (**17b**), compuși care posedă un substituent în poziția orto a arătat că prin grefarea în poziția *orto* față de gruparea esterică a unui substituent se suprimă faza smectică, iar faza nematică apare la temperaturi mult mai scăzute (figura 33). Această comportare se datorează faptului că prin atașarea lanțului din poziția *orto*, molecula devine mult mai voluminoasă, iar interacțiunile reciproce dintre lanțurile terminale, care favorizează apariția fazelor smectice, sunt suprimate.

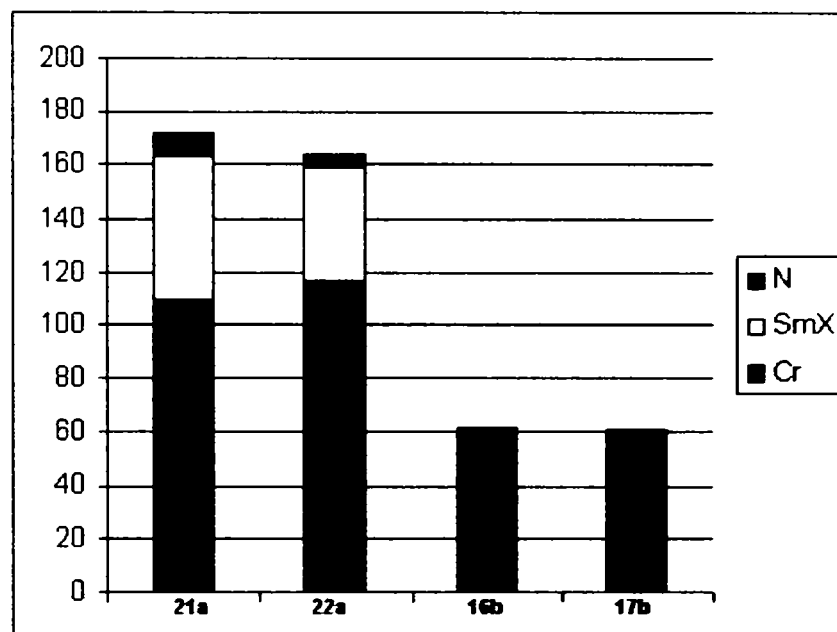
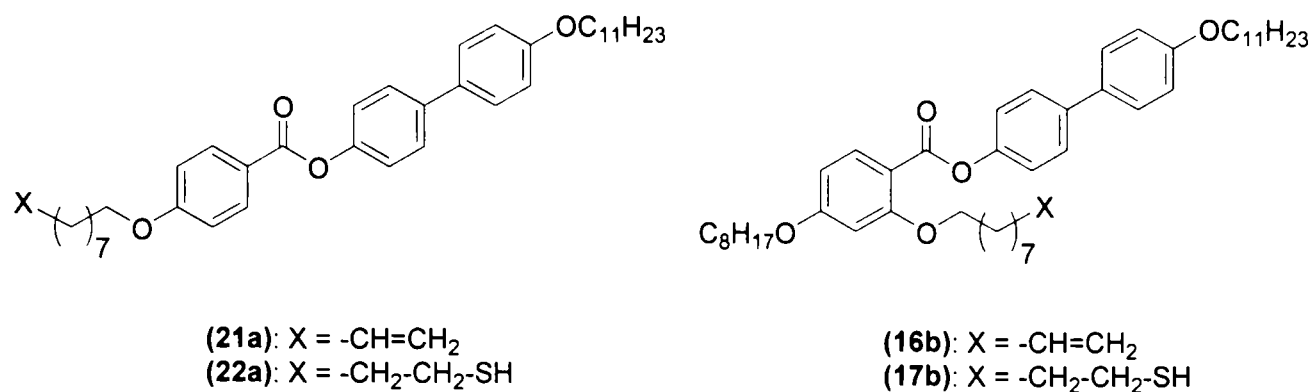
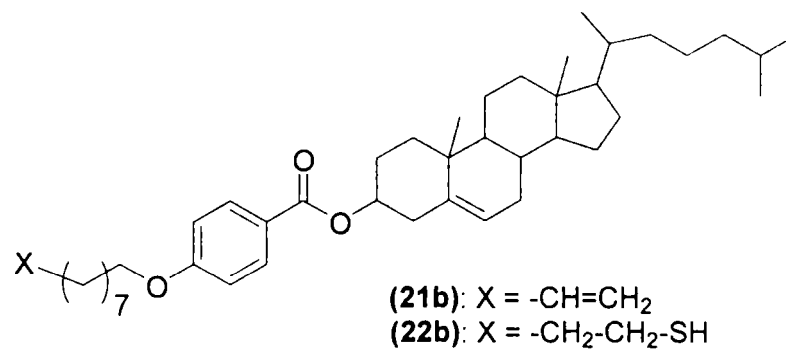


Figura 33. Punctele de topire, temperaturile de tranziție și morfologia fazelor corespunzătoare compuşilor (21a), (22a), (16b) și (17b)

Compușii (21b) și (22b) sintetizați prezintă proprietăți mezomorfe. Punctele de topire, temperaturile de tranziție și entalpiile asociate transferului de fază ale compuşilor sunt prezentate în tabelul 10.



Contribuții proprii

Tabelul 10. Punctele de topire și temperaturile de tranziție ale compușilor (21b) și (22b)

Compus	Tranziție	T/°C	$\Delta H/J\ g^{-1}$
(21b)	Cr-SmX	98,9	55,94
	SmX-TGB	169,5 [#]	-
	TGB-N [*]	170,8	1,48
	N [*] -Izo	201,9	2,37
(22b)	Cr-TGB	114,2	43,50
	TGB-N [*]	132,6	0,42
	N [*] -Izo	186,3	1,56

[#] tranziție observată numai la microscopul optic

Compusul (21b) prezintă fază smectică (figura 34a), fază TGB (figura 34b) și fază colesterică (figura 34c).

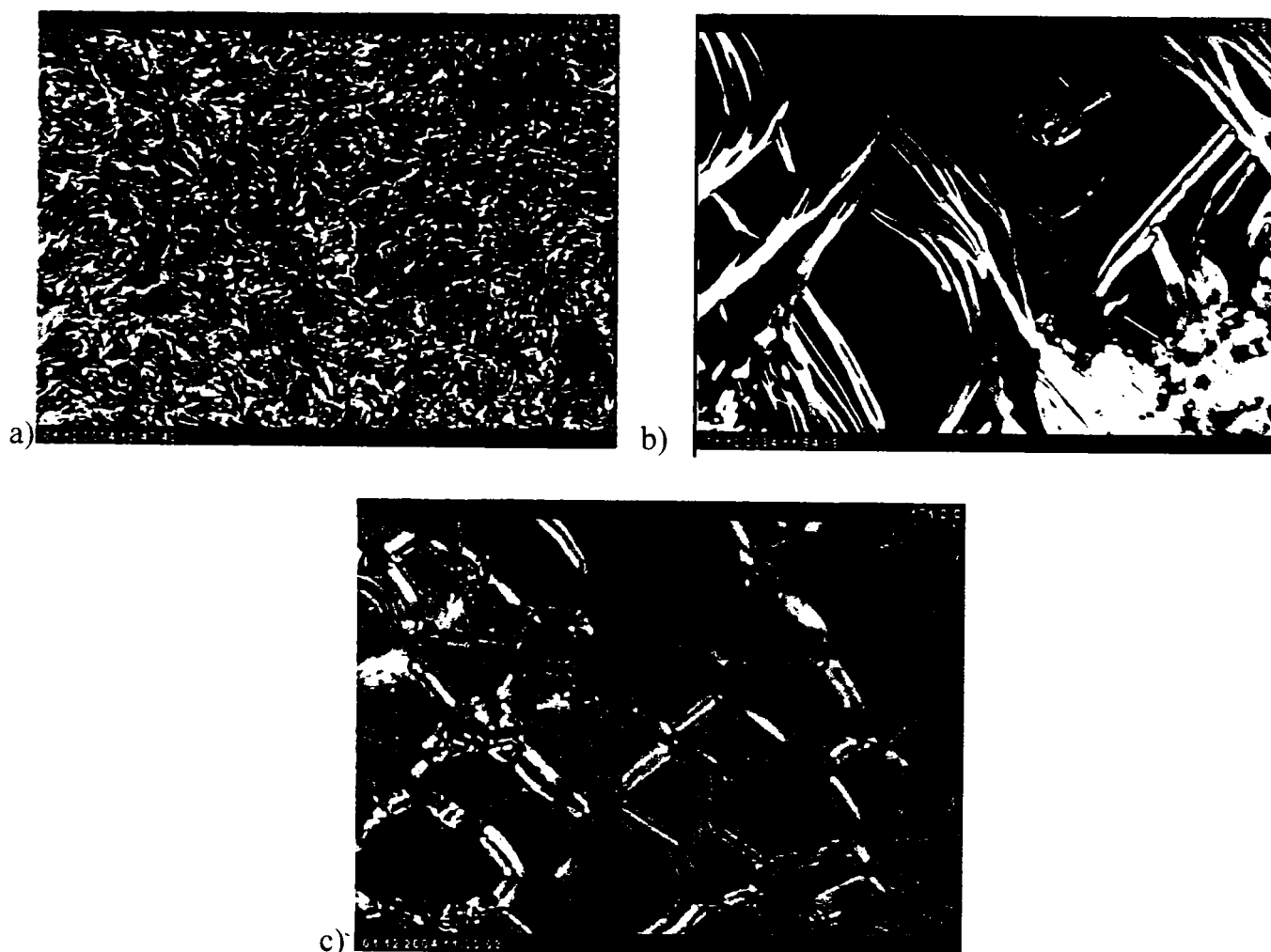


Figura 34. Micrografia optică a compusului (21b):

- a) – fază smectică la temperatura de 116,8°C; b) – TGB la temperatura de 170,8°C;
c) – fază colesterică (textură oily streak) la temperatura de 171,2 °C.

Compusul (**22b**) prezintă fază de tip TGB (figura 35a) și fază colesterică (figura 35b).

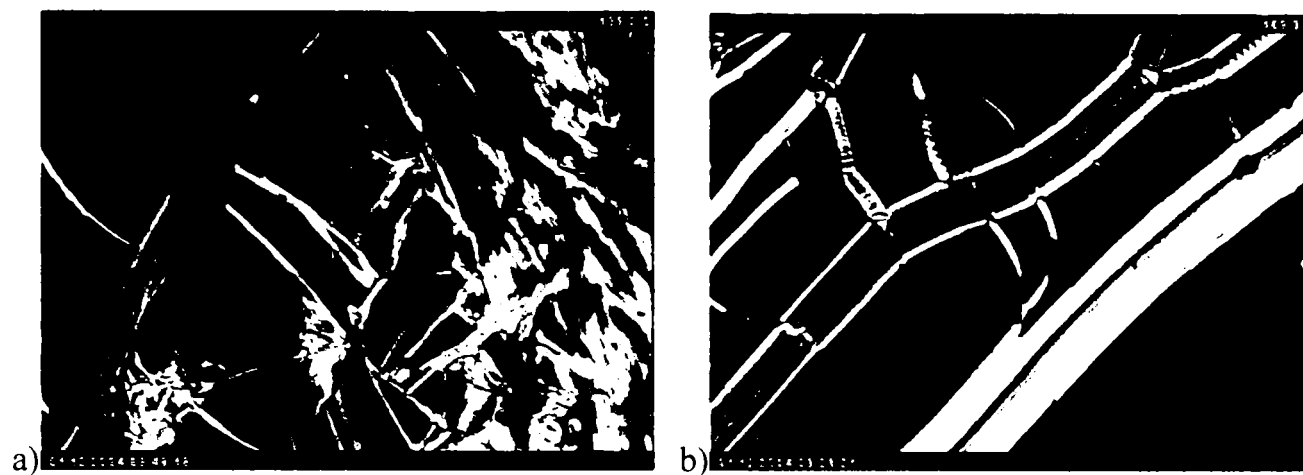


Figura 35. Micrografia optică a compusului (**22b**): a) – TGB la temperatura de 139,2°C; b) – fază colesterică (textură oily streak) la temperatura de 169,3°C.

Compusul (**24**) prezintă fază nematică monotropă (figura 36) în intervalul de temperatură 59,9 ÷ 69,6°C.

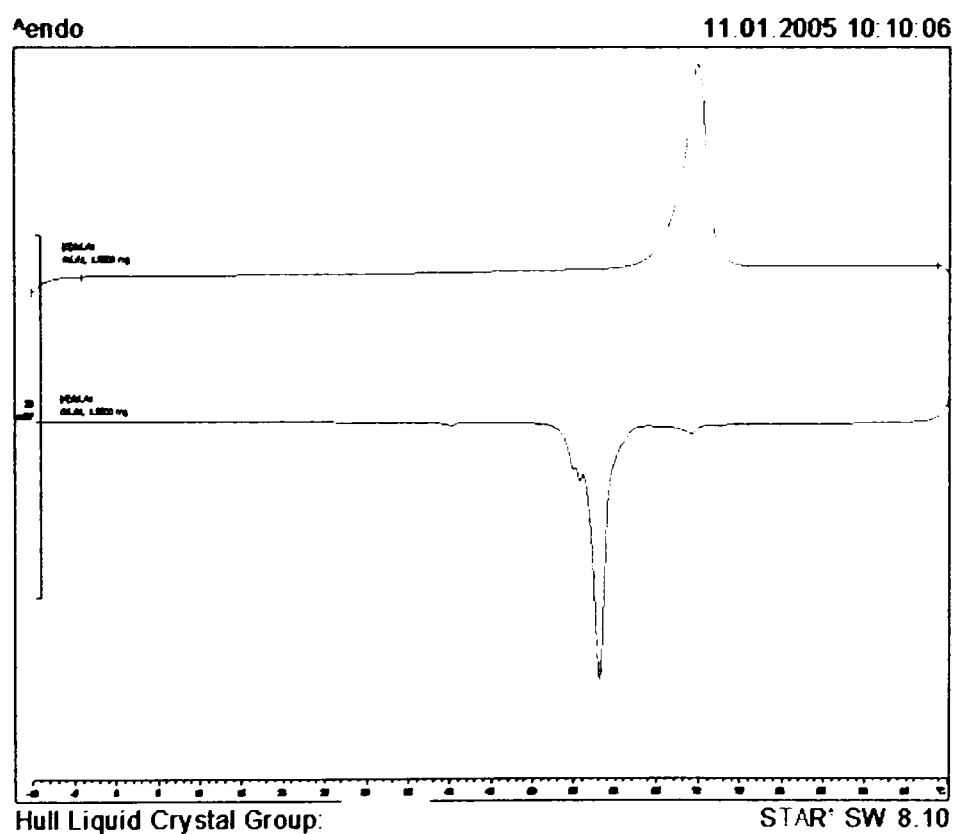
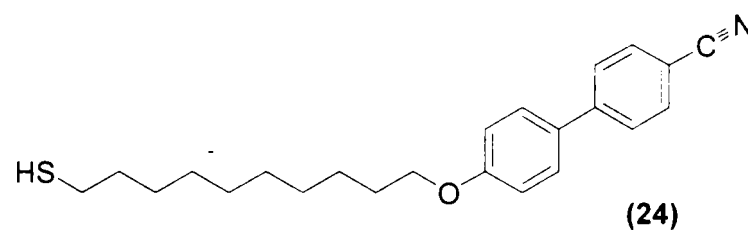
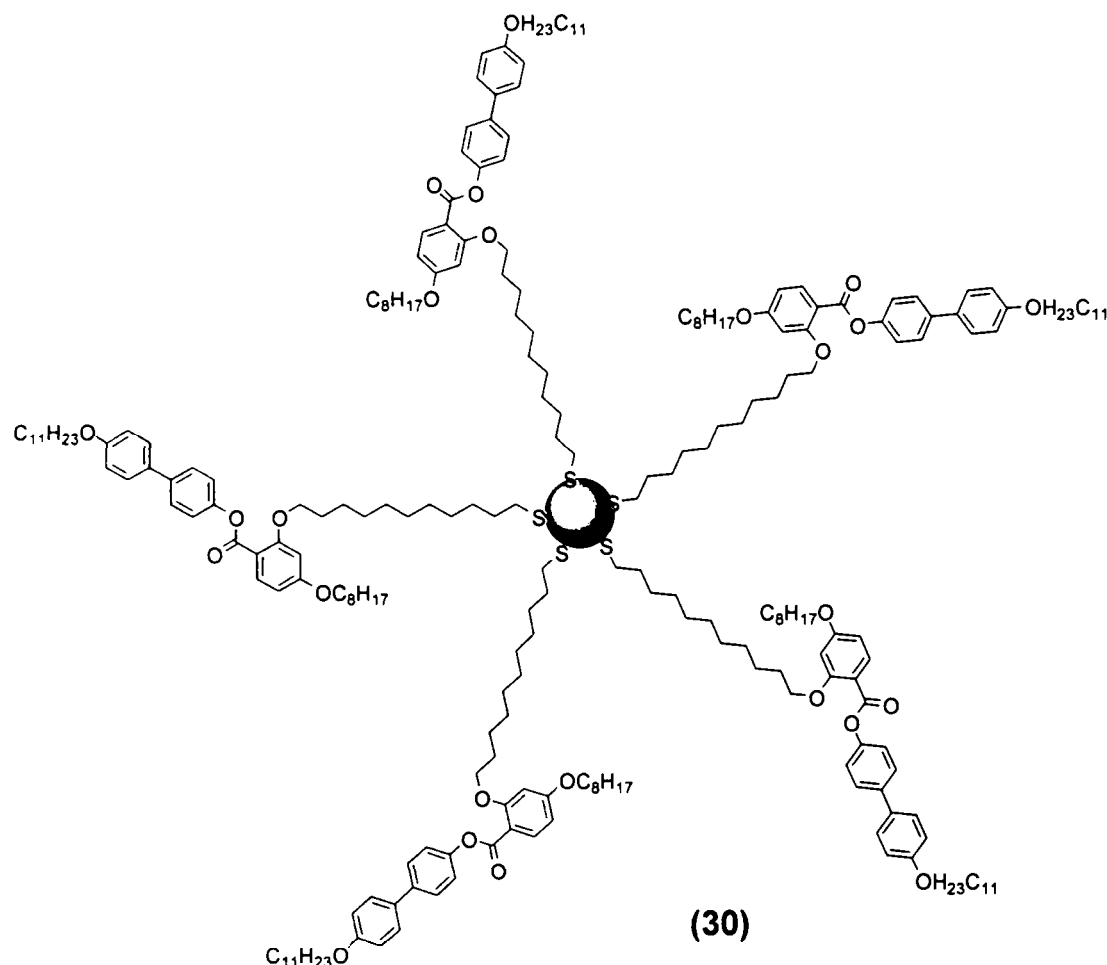


Figura 36. Termograma DSC a tiolului (**24**)

Contribuții proprii

2.2.4. Nanoparticule de aur

Nanoparticulele de aur de tipul (29) și (30) decorate numai cu mezogeni, au fost caracterizate cu ajutorul microscopului optic cu încălzire controlată și al calorimetrului de analiză diferențial.



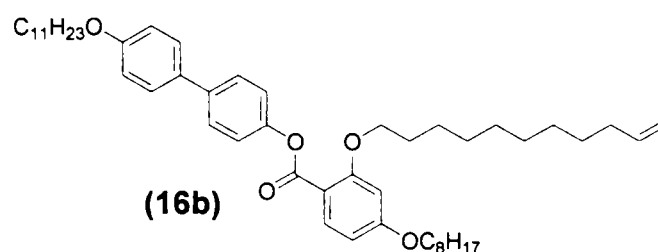
Imaginea obținută la microscopul optic în timpul încălzirii nu este birefringentă. Această comportare a nanoparticulelor se poate datora atât vâscozității ridicate a sistemului, cât și a dimensiunii mari a miezului de aur.

Proprietățile de cristal lichid depind de numărul și tipul ligandului atașat miezului metalic. Cu cât dimensiunea miezului este mai mare, teoretic cu atât numărul liganzilor care se pot atașa crește și fluiditatea sistemului scade, astfel încât tranzițiile de fază sunt greu de urmărit cu microscopul optic.

Absența picurilor corespunzătoare tranzițiilor de fază din diagramele DSC pot fi de asemenea puse pe seama vâscozității ridicate a sistemului.

De menționat că atât sistemele polimerice cu masă moleculară mare cât și cele organice-anorganice mixte cu proprietăți de cristale lichide, prezintă o valoare mică a entalpiilor corespunzătoare tranzițiilor de fază [174].

Din literatură, se cunoaște că fluiditatea sistemelor este în strânsă legătura cu apariția proprietăților de cristale lichide ale unui compus [20]. În acest context s-a făcut un studiu din punct de vedere al apariției tranzițiilor de fază pentru amestecuri realizate în diferite raporturi procentuale de masă, între nanoparticulele de aur cu structură de tip (30) și compusul (16b). Adăugarea compusului (16b), în diferite raporturi procentuale, are ca scop diminuarea vâscozității sistemului, prin reglarea densității de mezogeni atașați miezului de aur.



Pentru aceste amestecuri s-a trasat diagrama de fază (figura 37) și diagrama entalpiilor de tranziție corespunzătoare transformării de fază N-Izo (figura 38).

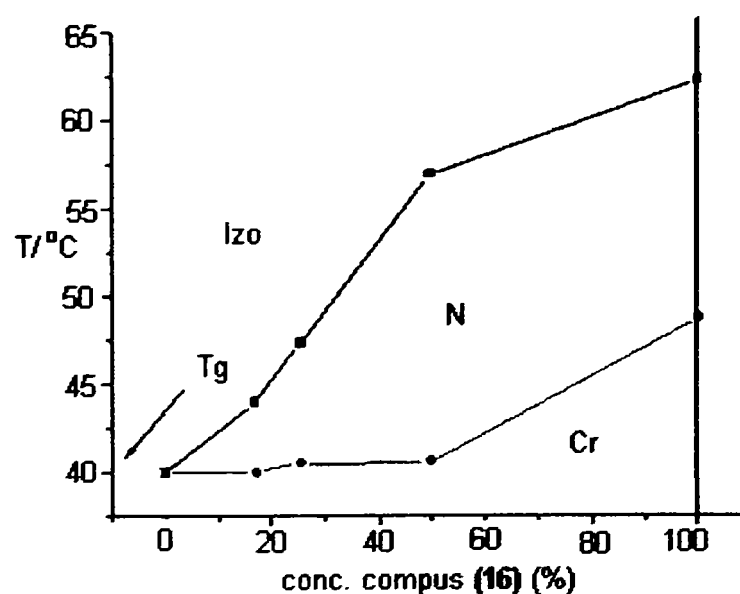


Figura 37. Diagrama de fază corespunzătoare amestecurilor de compuși (30) și (16b)

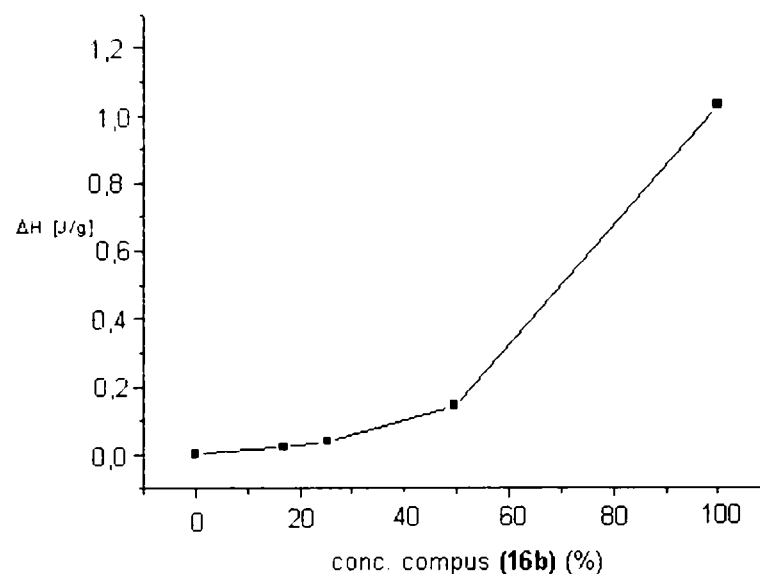


Figura 38. Entalpiile de tranziție corespunzătoare transformării de fază N-Izo ale amestecurilor de compuși (30) și (16b)

S-a observat că amestecurile, dintre nanoparticulele (30) și compusul (16b), prezintă fază nematică, până la valoarea raportului nanoparticule (30)/compus (16b) de aproximativ trei. Pentru o valoare a acestui raport mai mare decât trei, faza nematică este suprimată.

În figura 39 sunt prezentate texturile optice ale compusului (16b) și amestecului de nanoparticulele (30) și compus (16b) obținut pentru un raport procentual de masă nanoparticule (30)/compus (16b) = 75/25.

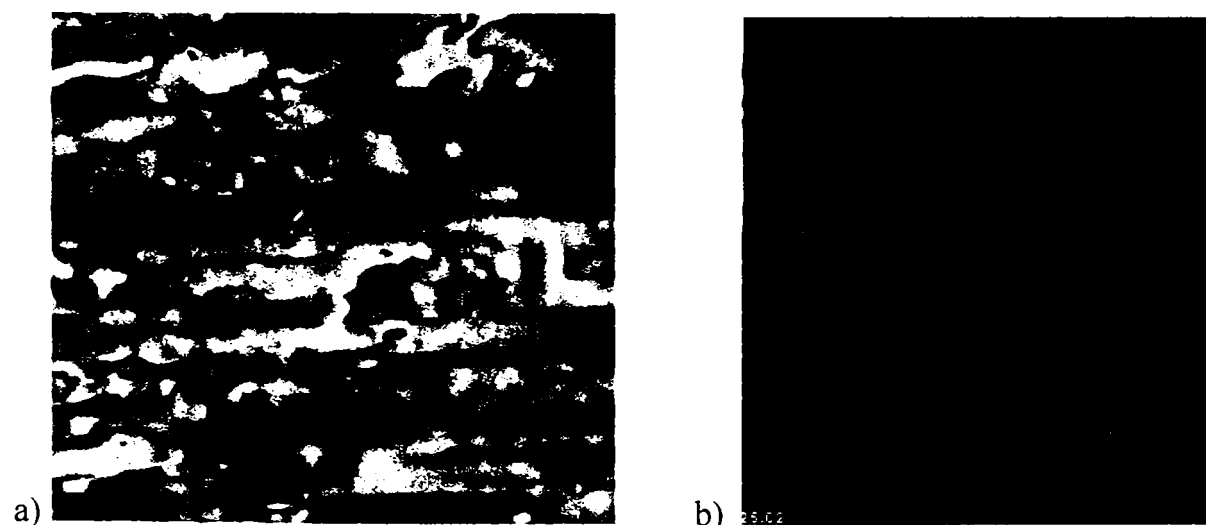


Figura 39. Fotomicrografiile fazelor cristaline lichide termotrope ale fazei nematice pentru:

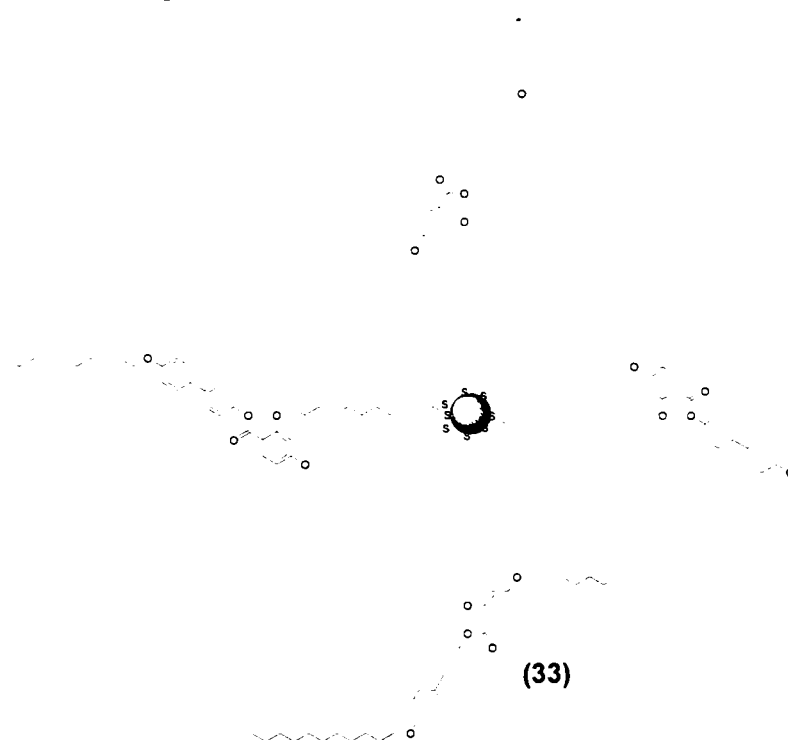
- a) compusul (16b) la temperatura de 60,0 °C (textură marbled);
- b) amestec cu raportul procentual de masă nanoparticule (30)/compus (16b) = 75/25, la temperatura de 45 °C (textură schlieren)

Studiul realizat confirmă faptul că prezența unui număr mare de mezogeni atașați miezului de aur, are ca efect creșterea vâscozității sistemului și implicit suprimarea apariției mezofazelor.

Toate nanoparticulele de aur mixte (**33-37**) sintetizate prezintă proprietăți de cristale lichide. Dimensiunea acestor nanoparticule este cuprinsă în intervalul 1,6 nm ÷ 2,0 nm, însă numărul de unități mezogene/particulă este variabil.

Influența tipului de ligand cât și a numărului liganzilor asupra proprietăților de cristale lichide se va urmări pentru nanoparticulele sintetizate (**33-37**).

Nanoparticulele (**33**) conțin liganzi cu catenă liniară (hexan tiol) și liganzi cu proprietăți mezogene care au 3 nuclele aromatice/unitatea mezogenă. Acestea prezintă fază nematică enantiotropă.



În figura 40 este prezentată termograma DSC a nanoparticulelor (**33**), iar în figura 41 sunt redată micrografiile comparative ale ligandului mezogen (**17b**) și nanoparticulelor mixte (**33**).

S-a observat că nanoparticulele (**33**) își păstrează faza nematică și la temperatura camerei (figura 40).

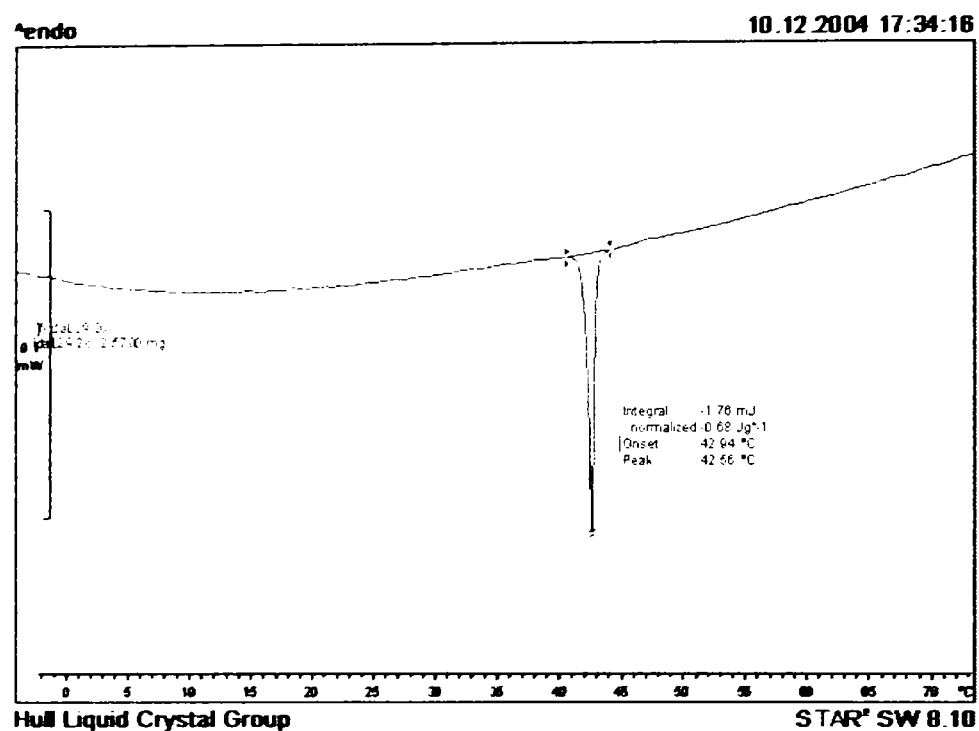


Figura 40. Termograma DSC a nanoparticulelor (33) – procesul de răcire
(viteza de încălzire/răcire = 2°C min⁻¹)

După o perioadă de menținere a probelor la temperatura de 45,6°C (tiolul (17b)) și 32,1°C (nanoparticulele (33)) s-a observat că ambii compuși formează fază nematică (figura 41).

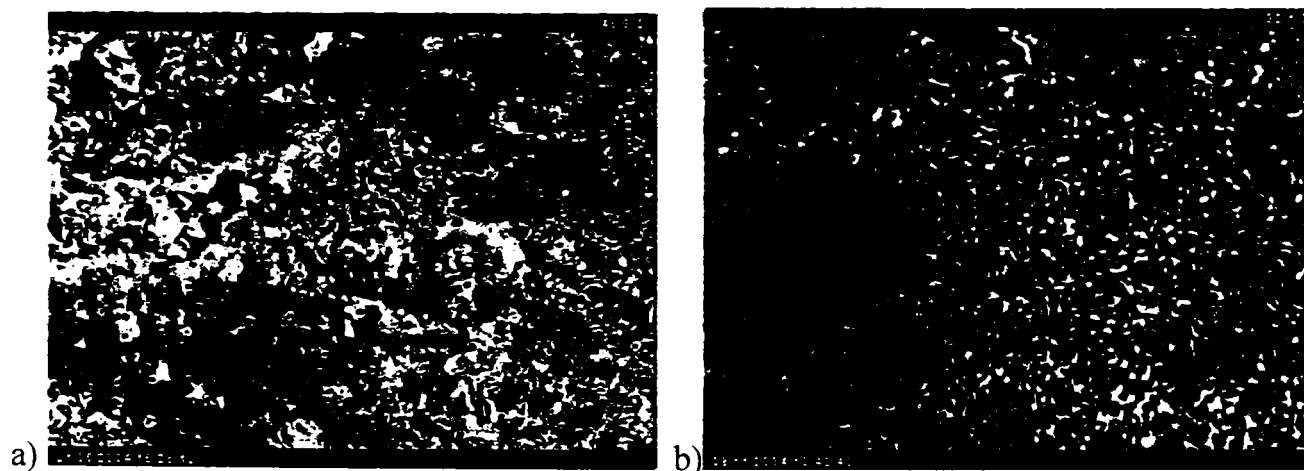
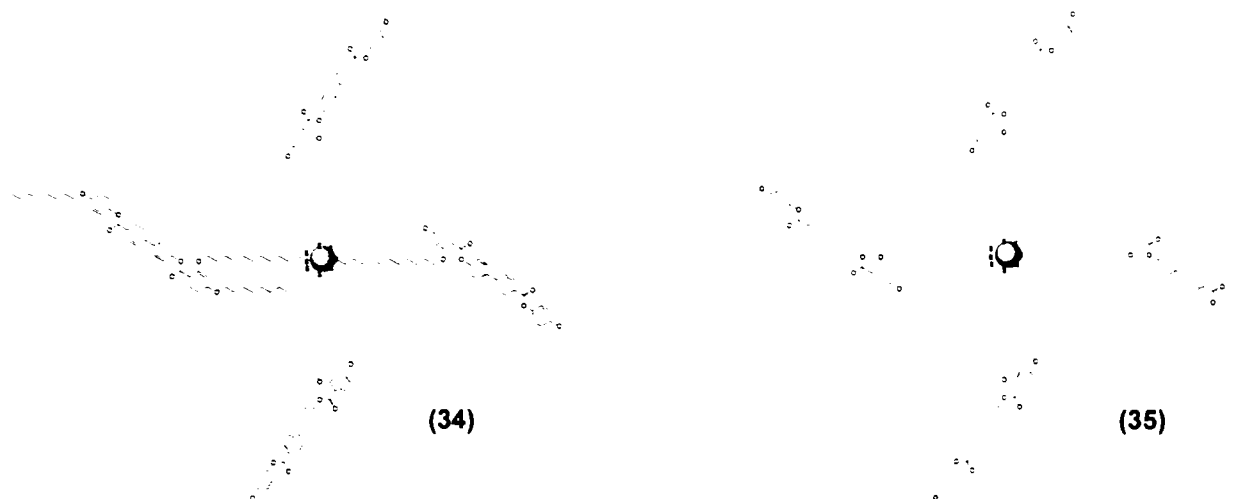


Figura 41. Fotomicrografiile fazelor cristalin lichide termotrope ale:
 a) tiolului (17b) la temperatura de 45,6°C – textură marbled;
 b) nanoparticulelor (33) la temperatura de 32,1°C – textură schileren. .

Nanoparticulele de aur (34) și (35) sintetizate conțin liganzi mezogeni cu structură de tip (17c) și liganzi alchil tiolici cu lungimea variabilă a lanțului alchil. Lanțul alchil pentru nanoparticulele (34) conține 12 atomi de carbon, iar pentru nanoparticulele (35), 6 atomi de carbon.



Nanoparticulele de aur mixte (34) și (35) prezintă proprietăți de cristale lichide.

În figura 42 sunt prezentate termogramele DSC ale nanoparticulelor (34) și (35) și a tiolului (17c). Nanoparticulele (34) și (35) prezintă fază nematică care se păstrează și la temperatura camerei (figura 43).

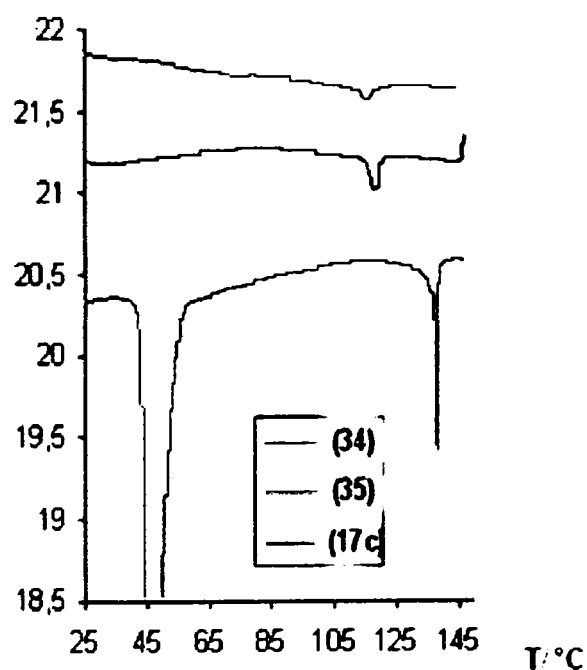


Figura 42. Termogramele DSC ale: nanoparticulelor (35) (violet), nanoparticulelor (34) (albastru) și tiolului (17c) (roșu) – în procesul de răcire

Contribuții proprii

UNIVERSITATEA
TEHNICĂ
DE TIMIȘOARA
CENTRALĂ

În figura 43 sunt redată micrografiile comparative a ligandului mezogen (**17c**) și ale nanoparticulelor (**34**) și (**35**). Se observă, la microscopul optic cu polarizare, o fază nematică enantiotropă cu textură merbled pentru tiolul (**17c**) și textură schlieren pentru nanoparticulele (**35**). Culoarea roșie-marou din fotomicrografiile b) și c) se poate datora absorbției atomilor de aur.

Nanoparticulele (**34**) au o dimensiune a miezului de aur de $2,0 \pm 0,4$ nm, iar nanoparticulele (**35**) de $1,7 \pm 0,4$ nm. Mărimea nanoparticulelor poate fi un factor asupra imaginii observate la microscop.

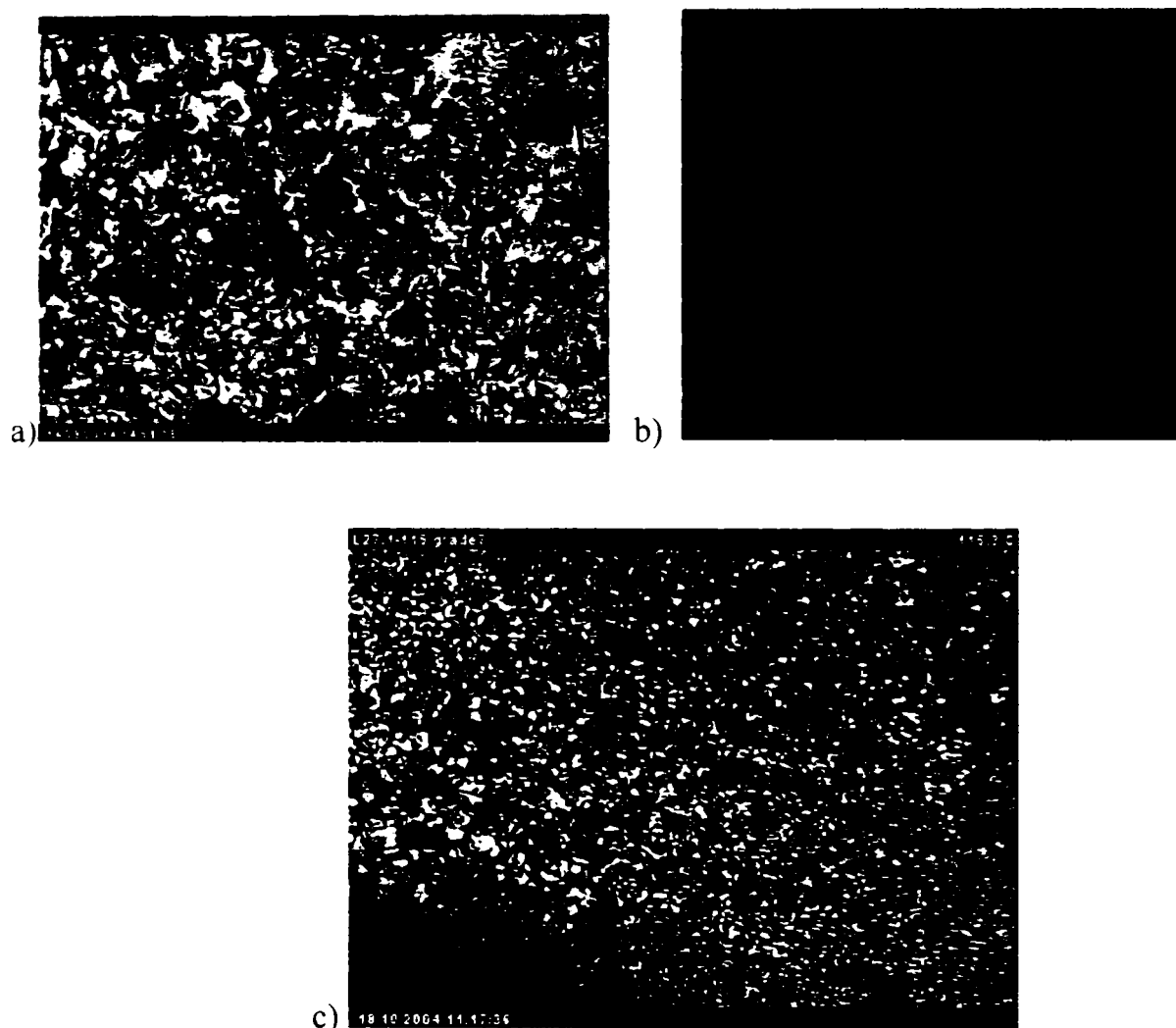


Figura 43. Fotomicrografiile fazelor cristalin lichide termotrope ale: a) tiolului (**17c**) (textură marbled) la temperatura de $125,0^{\circ}\text{C}$; b) nanoparticulelor (**34**) la temperatura de $105,0^{\circ}\text{C}$; c) nanoparticulelor (**35**) (textură schlieren) la temperatura de $115,3^{\circ}\text{C}$.

Caracteristicile nanoparticulelor de aur mixte (**34**) și (**35**) sintetizate sunt prezentate în tabelul 11, iar prezentarea grafică a fazelor existente, în figura 44.

Tabel 11. Caracteristicile nanoparticulelor de aur mixte (34) și (35)

Compus	Diametrul [nm]	Nr. lig./ particulă	Lig. alchil tiol/ lig. mezogeni atașați unei nanopart.	Tranziții de fază	Temp. [°C]	ΔH [J/g]
(34)	$2,0 \pm 0,4$	105 ± 6	1/2	Cr-N N-Izo	45,7 126,0	0,49
(35)	$1,7 \pm 0,4$	60 ± 12	1/2	Cr-N N-Izo	73,1 118,7	0,29

Valorile mici ale entalpiilor de tranziție (ΔH) ale nanoparticulelor sunt similare cu cele ale sistemelor organice-anorganice mixte și dendrimerilor. Aceste valori sugerează un grad de ordonare scăzut al moleculelor din sistem.

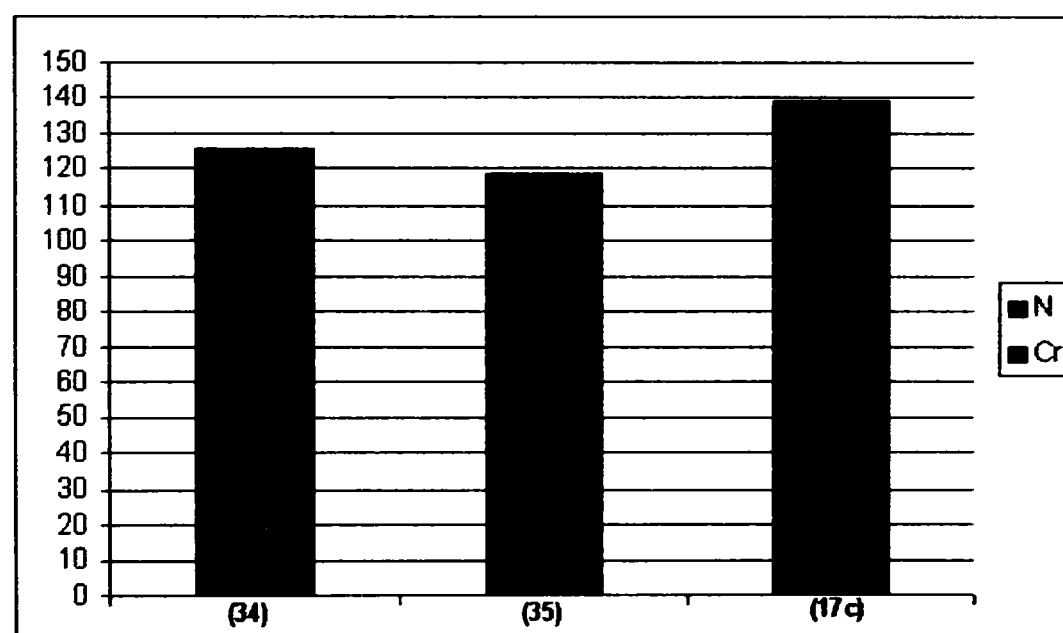


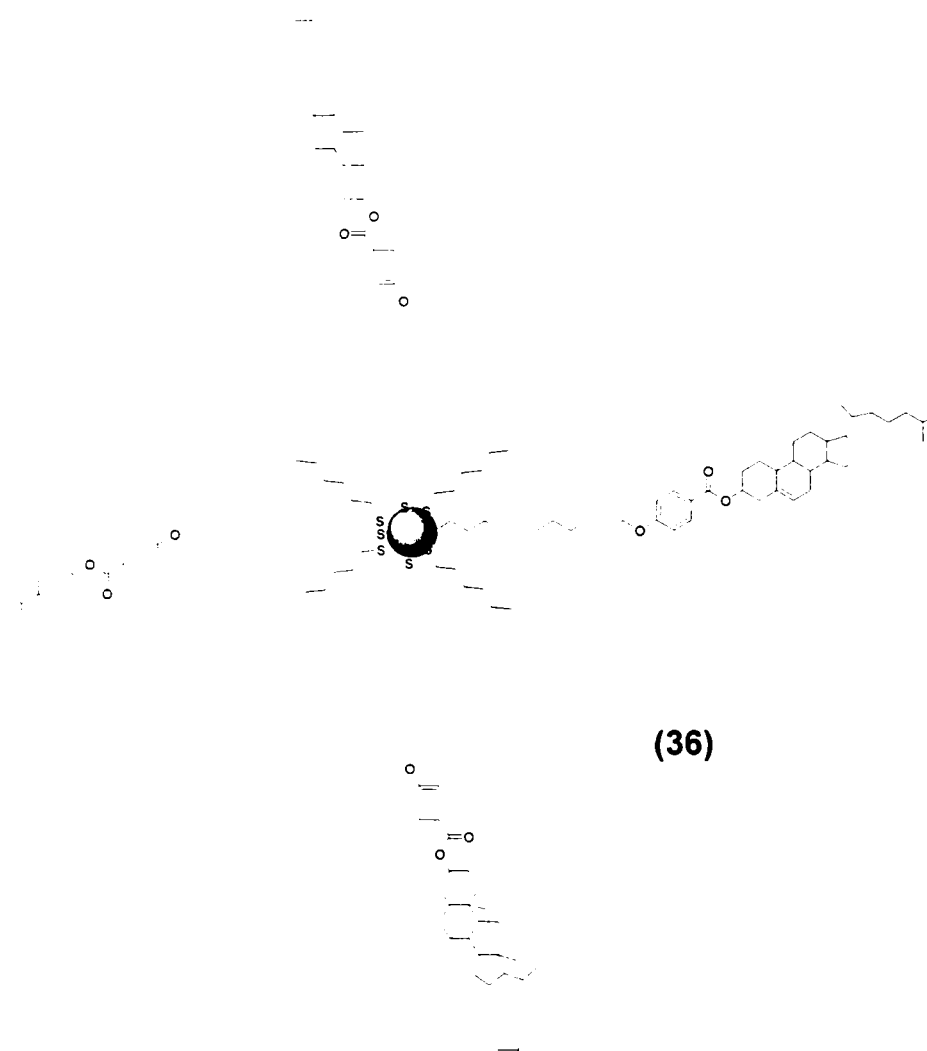
Figura 44. Punctele de topire, temperaturile de tranziție și morfologia fazelor nanoparticulelor (34), (35) și tiolului (17c)

Stabilitatea scăzută a fazei nematice a nanoparticulelor (34) ($126,0^{\circ}\text{C}$) comparativ cu ce a nanoparticulelor (35) ($118,7^{\circ}\text{C}$) poate fi atribuită existenței unui număr mai mare de mezogeni atașați pe nanoparticulele (31), deși între aceste nanoparticule există o mică diferență între temperaturile de izotropizare.

Diferența între punctele de topire ale nanoparticulelor (34) și (35) poate fi atribuită efectului de plastifiere datorat lungimii diferite a lanțului alchil. Se știe că efectul de plastifiere crește cu creșterea lungimii lanțului alchil, astfel nanoparticulele de tip (34) sunt

mai flexibile deoarece lanțul alchil conține 12 atomi de carbon, deci plastifierea este mult mai avansată comparativ cu nanoparticulele de tip (35).

Nanoparticulele (36) sintetizate conțin liganzi mezogeni colesterici și au fost caracterizate cu ajutorul microscopului optic și al calorimetrului de analiză diferențial (DSC).



Nanoparticulele (36) prezintă o fază instabilă termodinamic. Din termograma DSC (figura 45) se observă că în procesul de încălzire, la temperatura de 58,2°C are loc o transformare de fază. Această nouă fază se păstrează până la temperatura de 160°C, moment în care începe degradarea produsului.

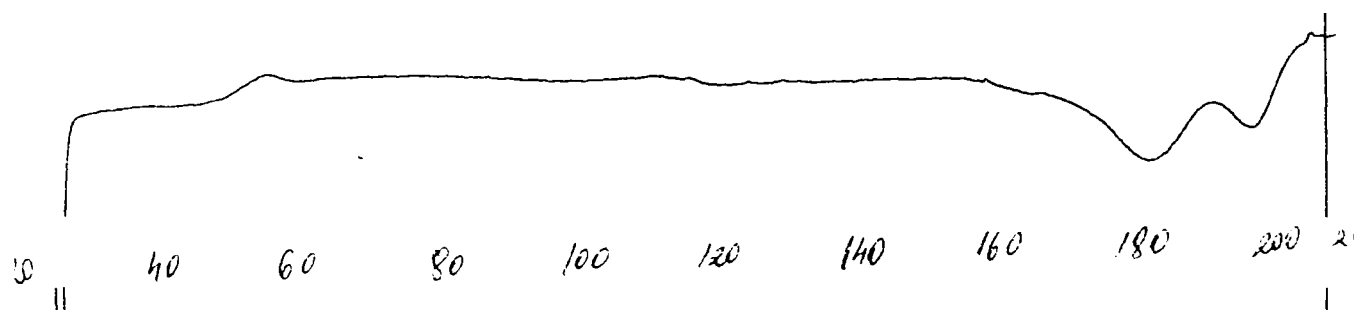


Figura 45. Termograma DSC a nanoparticulelor (36)

Se cunoaște că anizotropia proprietăților dielectrice ale cristalelor lichide este responsabilă de apariția unei birefrințe liniare. Propagarea luminii polarizate liniar paralel cu directorul este guvernată de un indice de refracție, iar a celei polarizate perpendicular pe director se face în raport cu alt indice de refracție. Astfel, lumina polarizată paralel sau perpendicular pe director se propagă prin cristalul lichid fără a-și modifica starea de polarizare. Lumina liniar polarizată ce face un unghi diferit de 0° sau 90° cu directorul suferă o întârziere a uneia din componente și emerge, în general, polarizată eliptic. Din acest motiv cristalele lichide pot da o imagine luminoasă atunci când sunt privite între polarizori încrucișați. Când există o fază chirală, structura elicoidală a fazei produce o birefrință circulară. Altfel spus, în aceste faze, lumina polarizată circular pe dreapta și cea polarizată circular pe stânga se propagă cu viteze diferite. Discrepanța dintre caracteristicile propagării luminii polarizate circular pe dreapta față de cea polarizată circular pe stanga este mult mai pronunțată atunci când lungimea de undă a luminii în cristalul lichid este egală cu pasul.

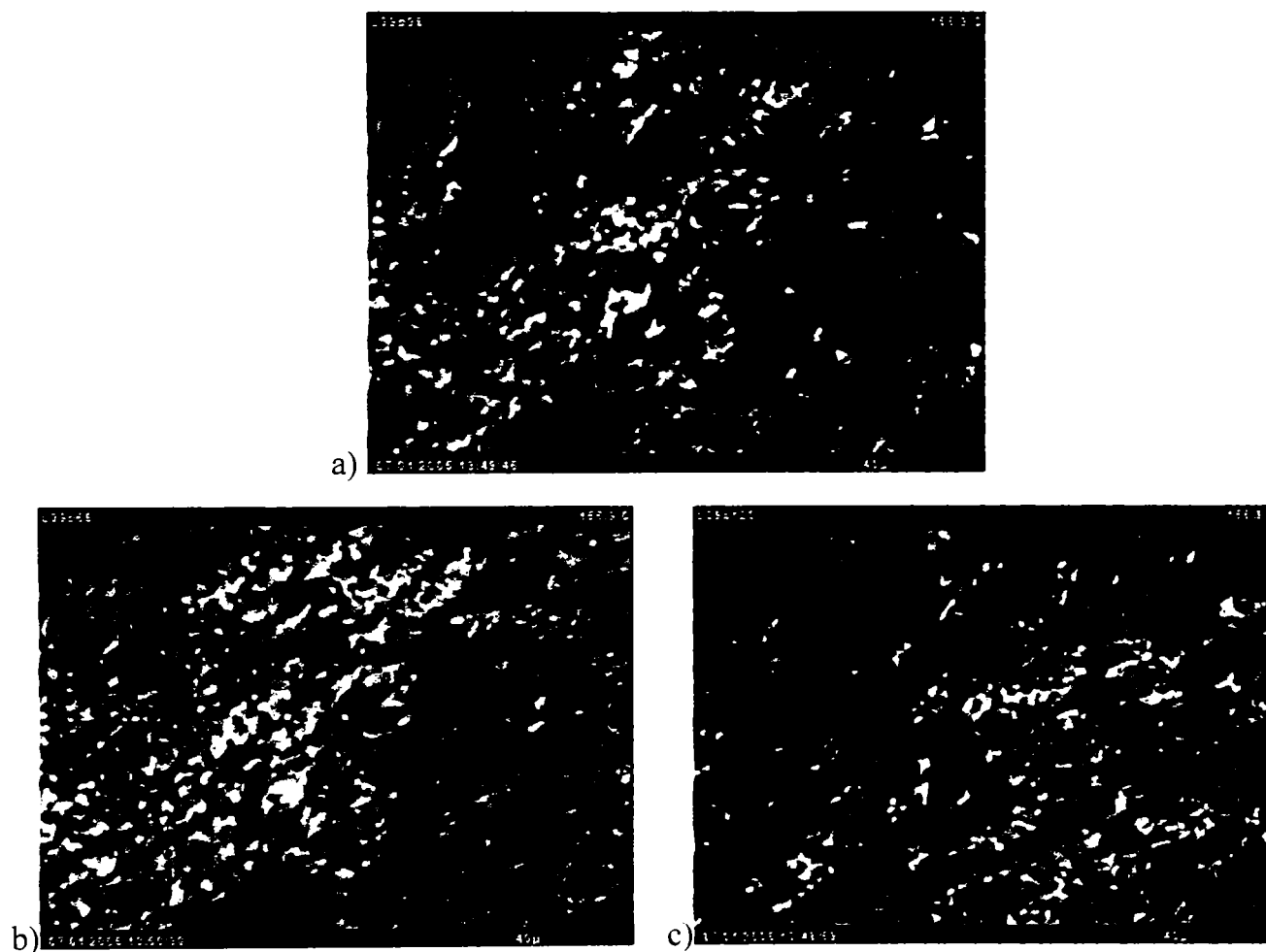


Figura 46. Fotomicrografiile fazelor cristalin lichide termotrope ale nanoparticulelor (36) la temperatura de $156,9^\circ\text{C}$: a) planul luminii polarizate este perpendicular pe proba de analizat;
 b) planul luminii polarizate este rotit cu 30° spre stânga;
 c) planul luminii polarizate este rotit cu 30° spre dreapta.

Contribuții proprii

În scopul de a stabili dacă noua tranziție de fază a nanoparticulelor (36) este o fază cristalină, o mezofază sau un lichid izotrop, s-a realizat un studiu al nanoparticulele (36) la microscopul optic cu polarizare. În acest scop proba de analizat s-a încălzit la temperatura de 156,9°C și s-a analizat la microscopul optic cu polarizare. Micrografia *a* din figura 46 a fost realizată atunci când planul luminii polarizate este perpendicular pe proba de analizat. Micrografia *b* și *c* din figura 46 s-a obținut atunci când planul luminii polarizate s-a rotit cu 30 grade, spre stânga – micrografia *b* sau spre dreapta micrografia *c*. Faptul că cele două micrografii *b* și *c* nu sunt identice indică faptul că, noua transformare de fază este o nouă fază cristalină sau o mezofază.

Ținând cont de faptul că rotațiile date de cristale sunt cele mai mici, nu depășesc de regulă 25°, s-a apreciat că nanoparticulele (36) în intervalul de temperatură 58,2°C ÷ 160,0°C prezintă mezofază.

În procesul de încălzire nanoparticulele (37) sintetizate, trec din fază cristalină în mezofază la temperatura de 29,6°C. Termograma DSC arată că izotropizarea compusului are loc la temperatura 124,6°C, iar la temperatura de 150°C compusul începe să se descompună (figura 47a).

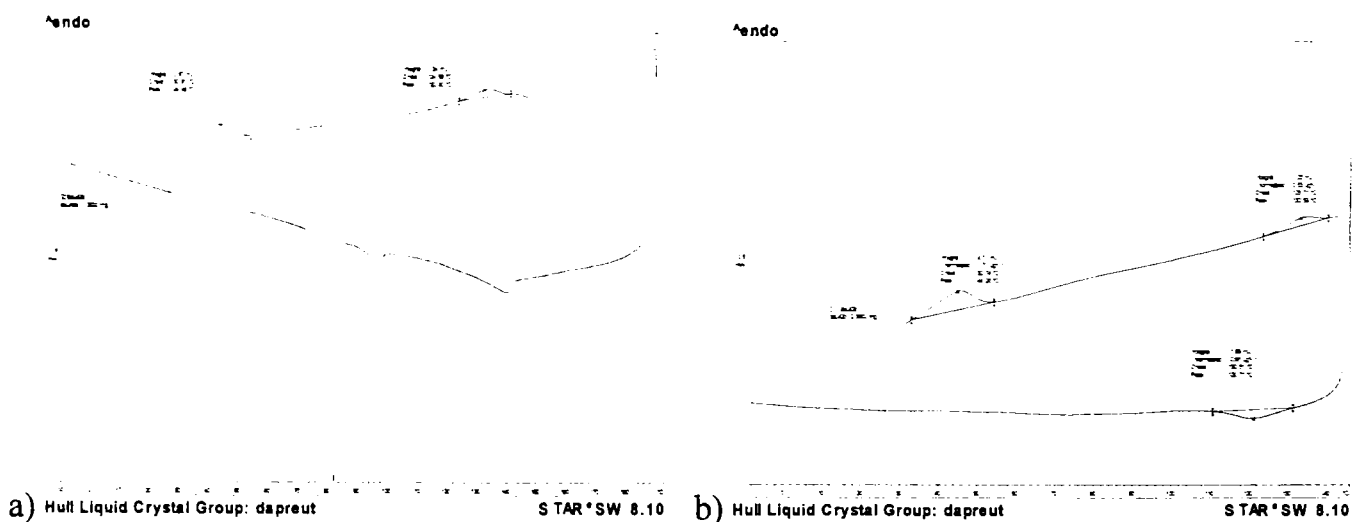


Figura 47. Termogramele DSC ale nanoparticulelor (37)

- a) ciclu încălzire-răcire în intervalul de temperatură 25°C ÷ 190°C ÷ -10°C;
- b) ciclu încălzire-răcirul de temperatură 25°C ÷ 145°C ÷ -10°C;

În scopul punerii în evidență a mezofazei s-a realizat cea de-a doua termogramă (figura 47b) pentru nanoparticulele (37). S-a observat că în procesul de răcirea al nanoparticulelor (37), care în prealabil nu au fost încălzite până la temperatura de descompunere, nanoparticule din fază izotropă trec în mezofază la temperatura de 120,7°C.

La microscopul optic cu polarizare nu s-a observat o imagine birefringentă, datorită probabil vâscozității ridicare a sistemului.

2.2.5. Concluzii

Studiul relației structură – proprietăți de cristale lichide pentru bazele Schiff (**2a-d**) sintetizate arată că, flexibilitatea introdusă în structură de către componenta aminică, împiedică obținerea de compuși cu proprietăți de cristale lichide.

Combinările complexe ale cuprului (**25b**) și nichelului (**25c**) în care ligandul (**9d**) funcționează drept ligand bis-tridentat nu au proprietăți de cristale lichide, însă elucidarea structurii cristaline a c.c. (**25b**) poate fi considerată un prim pas în obținerea de structuri supramoleculare care conțin cavități largi cu proprietăți potențiale de cristale lichide.

Combinarea complexă a nichelului (**26c**) prezintă fază smectică în intervalul de temperatură $157,4 \div 163,4^{\circ}\text{C}$.

Compușii intermediari (**16a-c**) și tiolii (**17a-c**) prezintă mezomorfism nematic enantiotrop, cu excepția tiolului (**17b**) care prezintă fază nematică monotropă.

Studiul relației structură – proprietăți de cristale lichide realizat pentru compușii (**16a-c**), (**17a-c**), (**21a**) și (**22a**) a arătat că:

- a) natura, respectiv lungimea lanțului alchil din poziția *orto* față de gruparea -COO- are ca efect scăderea punctelor de topire și a temperaturilor de tranziție;
- b) compușii cu 4 nuclee aromatice prezintă o temperatură de izotropizare mai mare față de cea a compușilor cu 3 nuclee aromatice;
- c) grefarea grupărilor alcoxi în poziția *orto* față de gruparea -COO- are ca efect scăderea temperaturilor de tranziție și destabilizarea fazelor smectice.

Nanoparticulele (**29**) și (**30**), care conțin numai liganzi cu proprietăți mezogene nu prezintă proprietăți de cristale lichide.

Prezența unui număr mare de mezogeni atașați miezului de aur conduc la creșterea vâscozității sistemului și implicit la suprimarea apariției mezofazelor.

Toate nanoparticulele de aur mixte (**33-37**) prezintă proprietăți de cristale lichide. Nanoparticulele (**33-35**) prezintă mezomorfism nematic, iar nanoparticulele (**34**) prezintă mezofază nematică la temperatura camerei.

Nanoparticulele de aur (**36**) prezintă mezofază chirală instabilă termodinamic.

Nanoparticulele (**37**) prezintă o mezofază enantiotropă în intervalul de temperatură $29,6^{\circ}\text{C} \div 124,6^{\circ}\text{C}$, însă tipul mezofazei nu a putut fi stabilit.

2.3. Partea experimentală

2.3.1. Metode, tehnici și aparatură utilizate în sinteza și caracterizarea compușilor sintetizați

Temperaturile de tranziție și valorile entalpiilor care însoțesc tranzițiile de fază au fost determinate cu calorimetrul de analiză diferențial, Perkin Elmer DSC7 sau Mettler-Toledo DSC 822e. Analiza se efectuează în atmosferă de azot, iar ca și referință se utilizează o capsulă de aur goală. Calibrarea s-a făcut prin utilizarea substanței standard, indiu. S-au folosit diferite rate de încălzire și răcire în funcție de proba de analizat.

Temperaturile de tranziție, punctele de topire și tipul mezofazei au fost determinate folosind:

- un microscop optic cu polarizare și încălzire Boetius Carl-Zeiss Jena
- un microscop optic cu polarizare Olympus BH-2, echipat cu un dispozitiv de încălzire Mettler FP52 conectat la o unitate de reglare a temperaturii FP5;
- un microscop optic cu polarizare Zeiss Axioskop echipat cu un dispozitiv de încălzire Linkam CO 600;

Acuratețea măsurărilor este de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Cromatografia în strat subțire (CSS)

Cromatogramele s-au realizat pe plăci cromatografice cu silicagel cu fluorescență (Merck 60 F254). Petele (spots) de pe placa cromatografică s-au detectat cu o lampă UV cu lungimea de undă de 254 nm.

Cromatografia pe coloană

Purificare compușilor prin cromatografie pe coloană s-a realizat sub diferite variante: cromatografie gravitațională și „flesh cromatografie”. Adsorbantii utilizați sunt: dioxidul de siliciu amorf – silicagel (Merck Kieselgel C60 230-240) sau un polimer pe bază de polistiren (Bio-Beads S-X1).

Analiza elementală

Analiza elementală s-a realizat cu aparatul Perkin-Elmer 2400.

Conductivitatea electrică

Măsurătorile de conductivitate electrică ale combinațiilor complexe s-au realizat utilizând Conductometrul WTW LF-340.

Tehnici spectroscopice

1. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)

Analizele au fost realizate pe un spectrometru JEOL Lamda 400 FT NMR (400 MHz) sau Bruker WM-30 (300 MHz).

2. Spectroscopia în infraroșu (IR)

Spectrele de infraroșu au fost realizate fie pe aparat Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR , fie pe un aparat FT-IR JASCO-430.

3. Spectroscopia în ultraviolet și vizibil(UV-vis)

Spectrele electronice au fost înregistrate fie pe un spectrofotometru Perkin Elmer 16PC, fie pe un spectrofotometru Perkin-Elmer Lambda 12.

4. Spectrometria de masă (SM)

Spectrele de masă au fost înregistrate folosind un spectrometru de masă MS Varian MAT 212.

Difracția de raze X

Analiza cristalografică a fost efectuată la un microscop cu polarizare dotat cu un difractometru cu imagine plană IPDS I (STOE & CIE), echipat cu focalizare normală, 1.75 kW, sursă de raze X de Mo K α , $\lambda = 71.073$ pm. Structurile s-au stabilit pe baza metodelor SHELXS-97 [175] și SHELXL-93 [176].

Microscopia electronică prin transmisie (TEM)

Înregistrarea imaginilor s-a realizat cu un spectrometru Gatan PEELS, iar prelucrarea imaginilor și valoare corespunzătoare diametrului fiecărei nanoparticule s-a realizat utilizând programul Gatan DigitalMicrograph 3.4.

2.3.2. Reactivi și solvenți

Toți reactivii provin de la surse comerciale (Merck, Aldrich, Avocado, Fluka sau Lancaster) și au fost utilizați fără o purificare prealabilă.

Solvenții folosiți pentru separările pe coloană și în sinteze au fost utilizați fără o purificare prealabilă. cu excepția: tetrahidrofurului, 2-butanonei, diclormetanului și piridinei.

Anhidrificarea tetrahidrofurului s-a realizat, sub atmosferă de azot, prin distilarea unui amestec format din: tetrahidrofuran, hidroxid de potasiu și benzofenonă (indicator).

2-Butanona anhidră s-a obținut prin distilare sub pernă de azot. S-au colectat fracțiunile $79^{\circ}\text{C} \div 80^{\circ}\text{C}$.

Diclormetanul s-a anhidrificat prin păstrarea pe site moleculare timp de o săptămână.

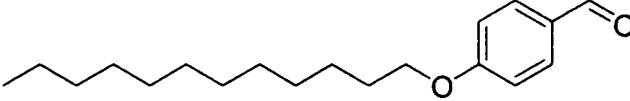
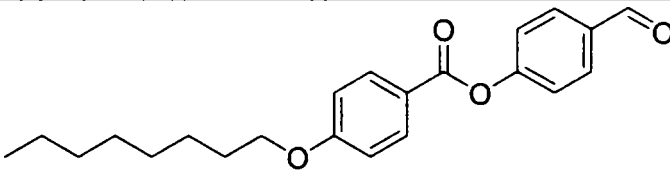
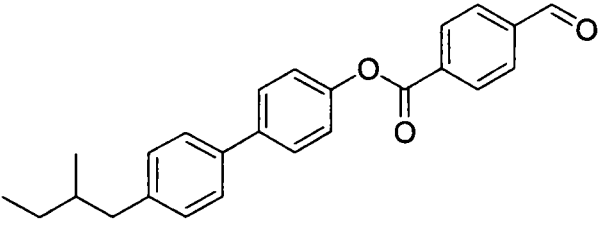
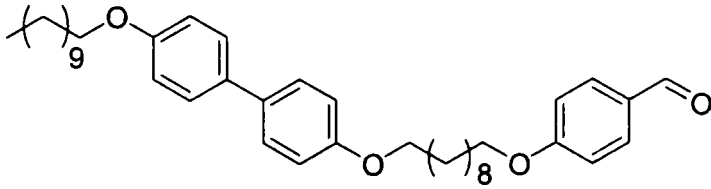
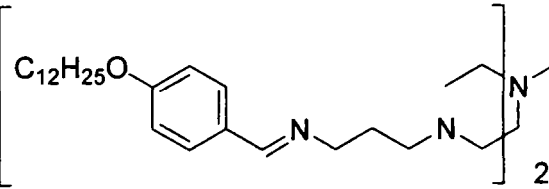
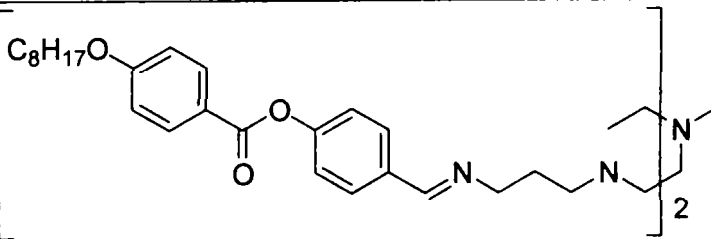
Piridina s-a uscat pe hidroxid de potasiu și s-a distilat pe coloană colectând fracțiunile din intervalul de temperatură $114^{\circ}\text{C} \div 116^{\circ}\text{C}$.

2.3.3. Modul de lucru și caracterizarea fizico-chimică a compușilor

S-au sintetizat 64 de compuși dintre care 45 intermediari, iar 19 compuși finali. Dintre cei 45 intermediari, 16 sunt noi, iar dintre aceștia 9 prezintă proprietăți de cristale lichide. Dintre cei 19 compuși finali sintetizați, 18 nu sunt menționați în literatură, iar 6 dintre ei prezintă proprietăți de cristale lichide.

Structura și numerotarea compușilor sintetizați sunt prezentate în tabelul 12.

Tabelul 12. Structura și numerotarea compușilor sintetizați

Nr. crt.	Structura compusului	Simbol	Comp. nou
1		1a	nu
2		1b	nu
3		1c	da
4		1d	da
5		2a	da
6		2b	da

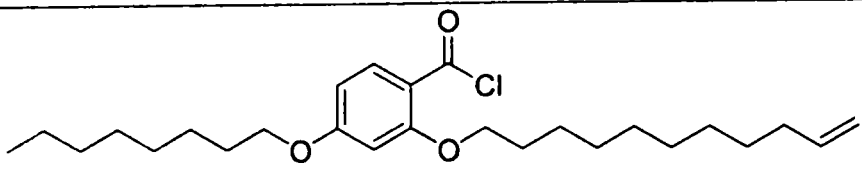
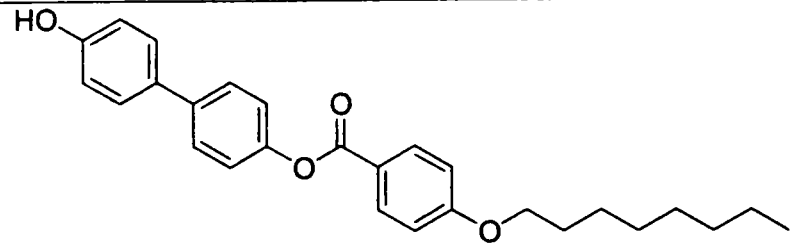
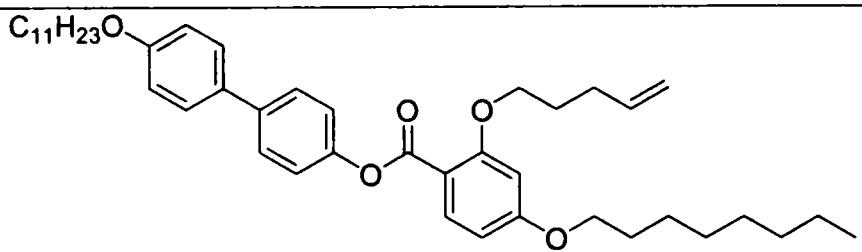
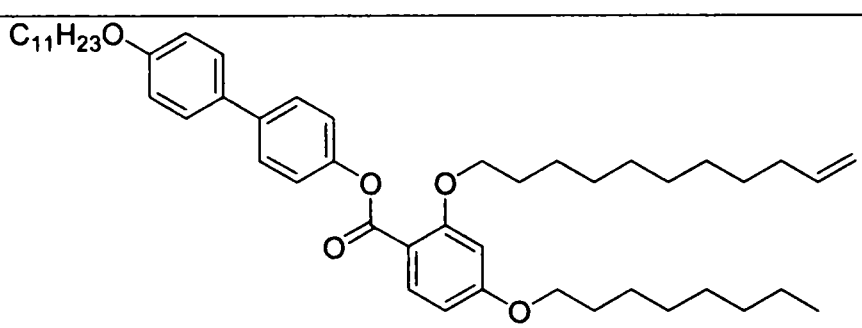
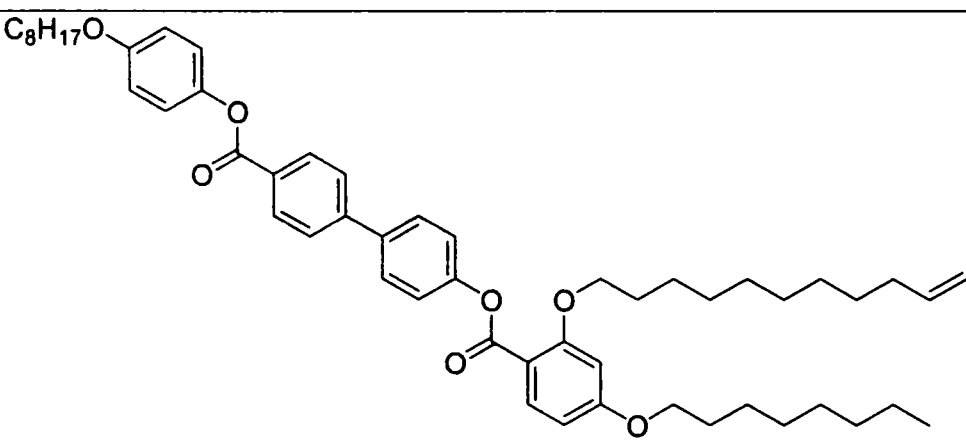
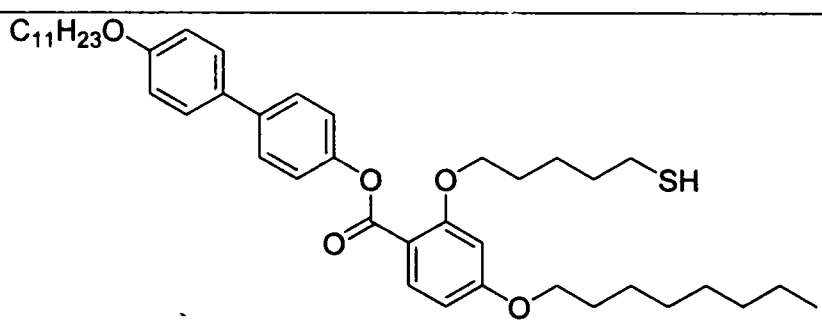
Contribuții proprii

7		2c	da
8		2 ^a	ua
9		3	nu
10		4	nu
11		5	nu
12		6	nu
13		7	nu
14		8b	nu
15		8c	nu
16		8d	nu

Contribuții proprii

17		9a	nu
18		9b	da
19		9c	da
20		9d	da
21		10	nu
22		11	nu
23		12a	nu
24		12b	da
25		13a	nu
26		13b	da
27		14a	nu

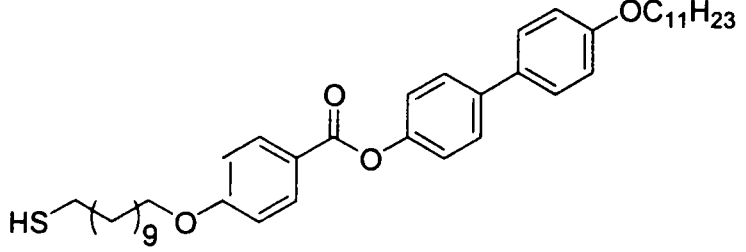
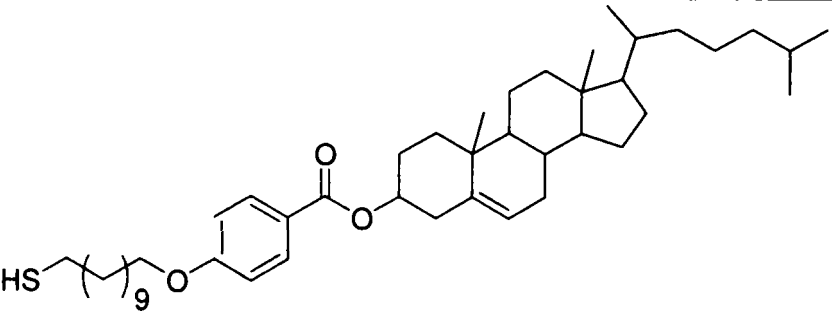
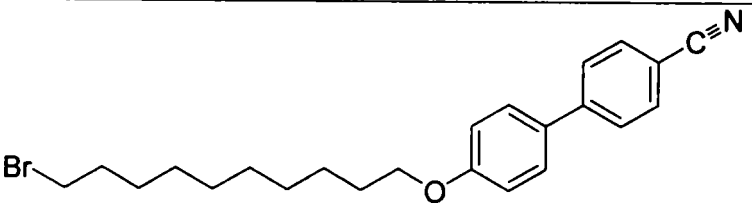
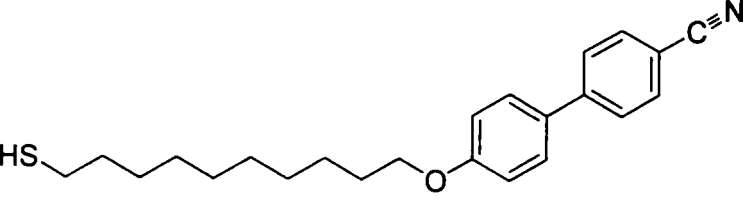
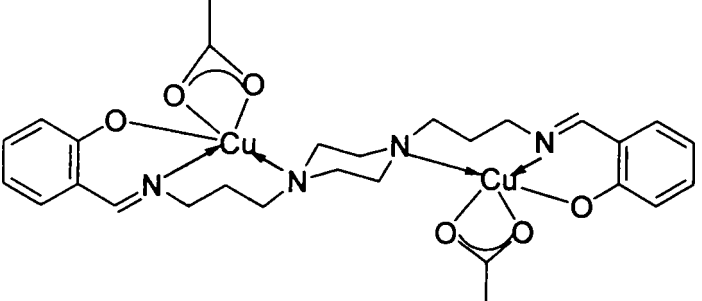
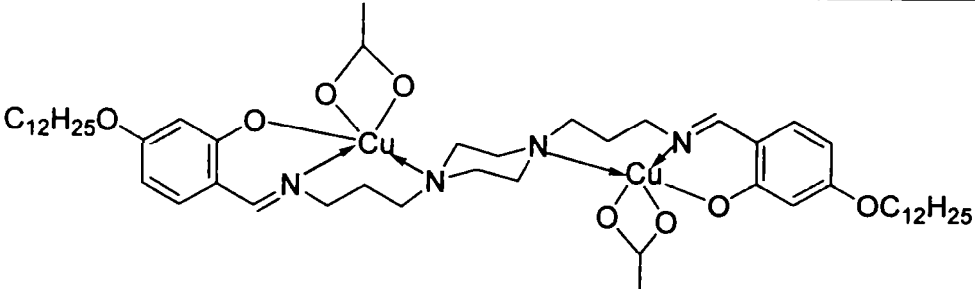
~~~~~  
*Contribuții proprii*

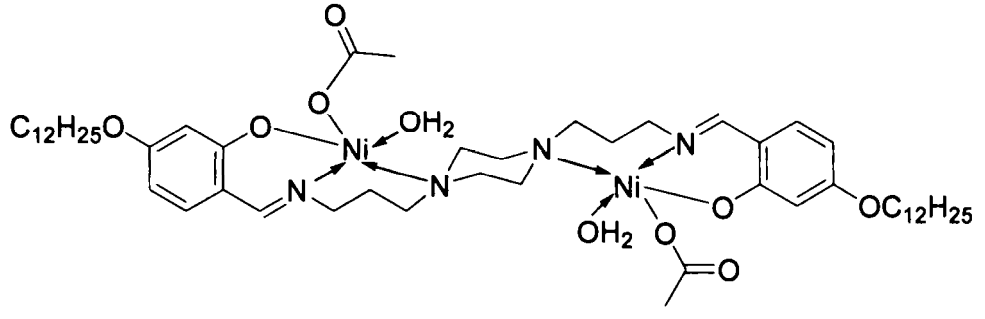
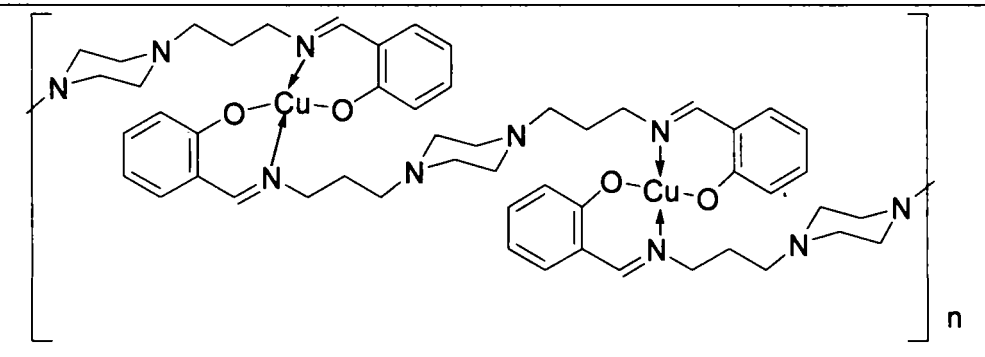
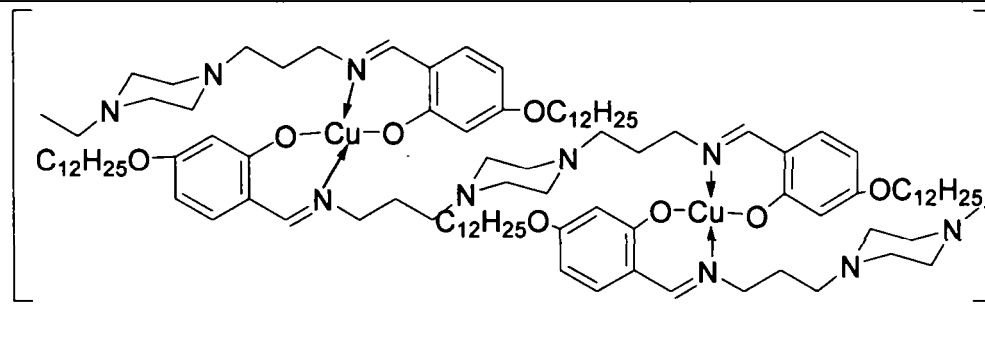
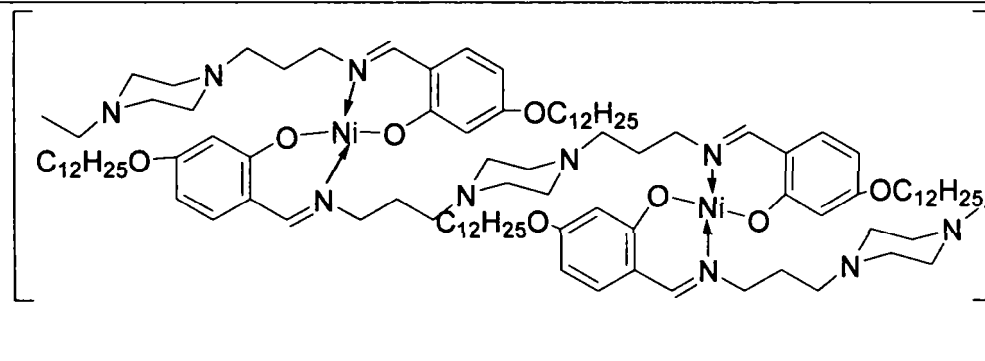
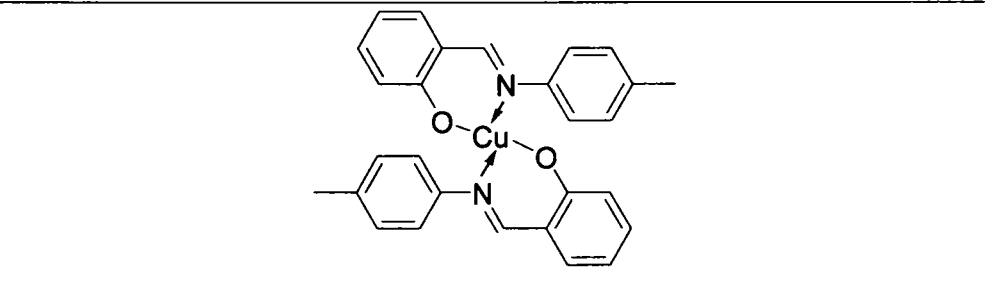
|    |                                                                                      |     |    |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|
| 28 |    | 14b | da |
| 29 |    | 15  | nu |
| 30 |    | 16a | nu |
| 31 |   | 16b | da |
| 32 |  | 16c | da |
| 33 |  | 17a | da |

~~~~~  
Contribuții proprii

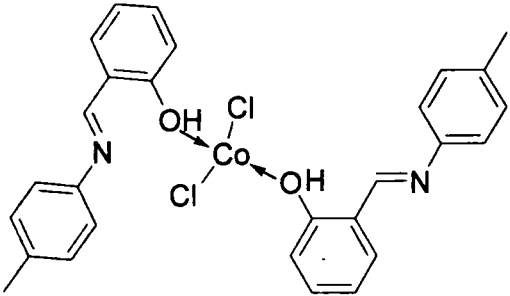
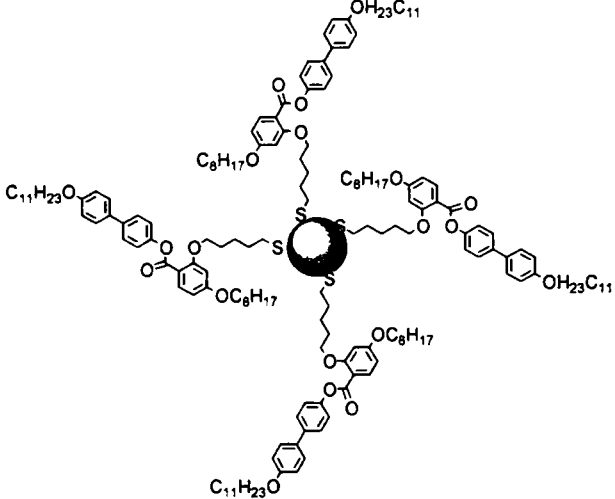
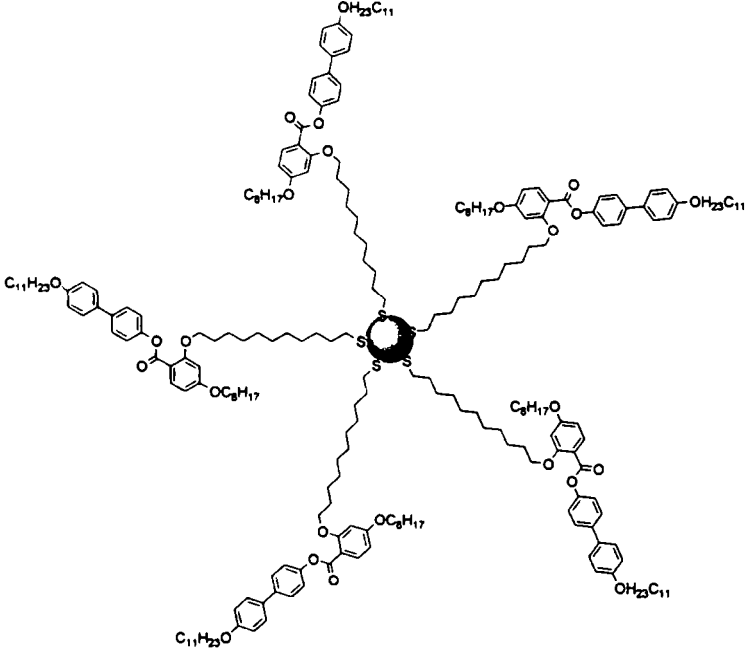
34		17b	da
35		17c	da
36		18	nu
37		19	nu
38		20	nu
39		21a	nu
40		21b	nu

Contribuții proprii

41		22a	da
42		22b	da
43		23	nu
44		24	da
45		25a	da
46		25b	da

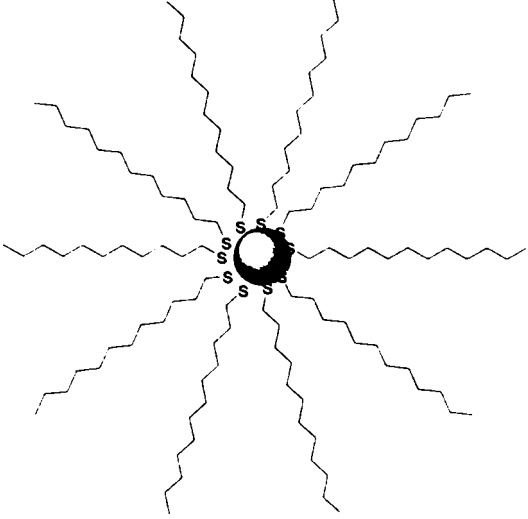
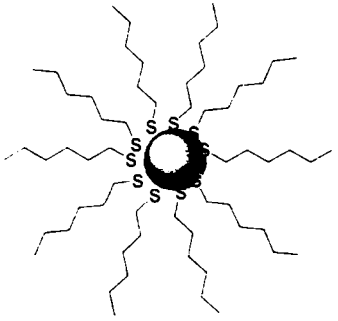
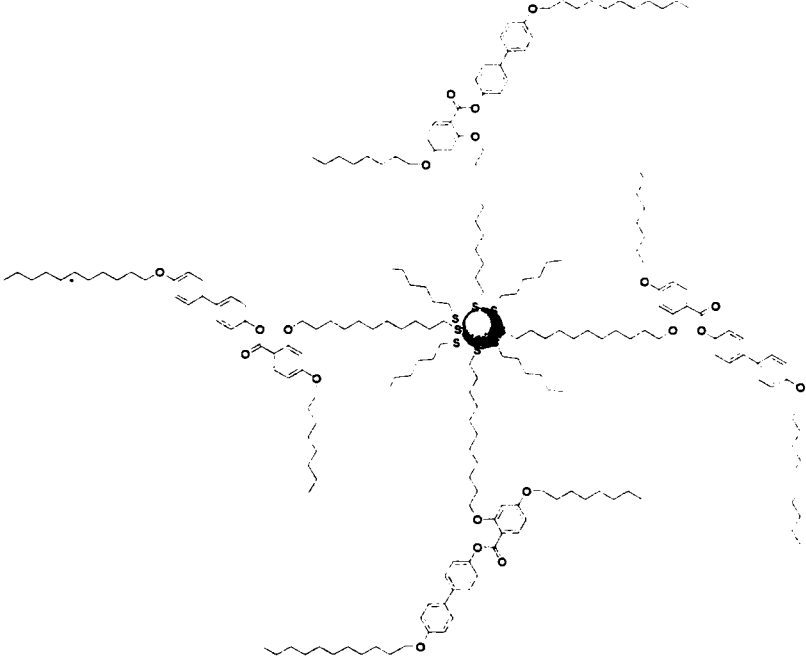
47		25c	da
48		26a	da
49		26b	da
50		26c	da
51		27	nu

~~~~~  
 Contribuții proprii

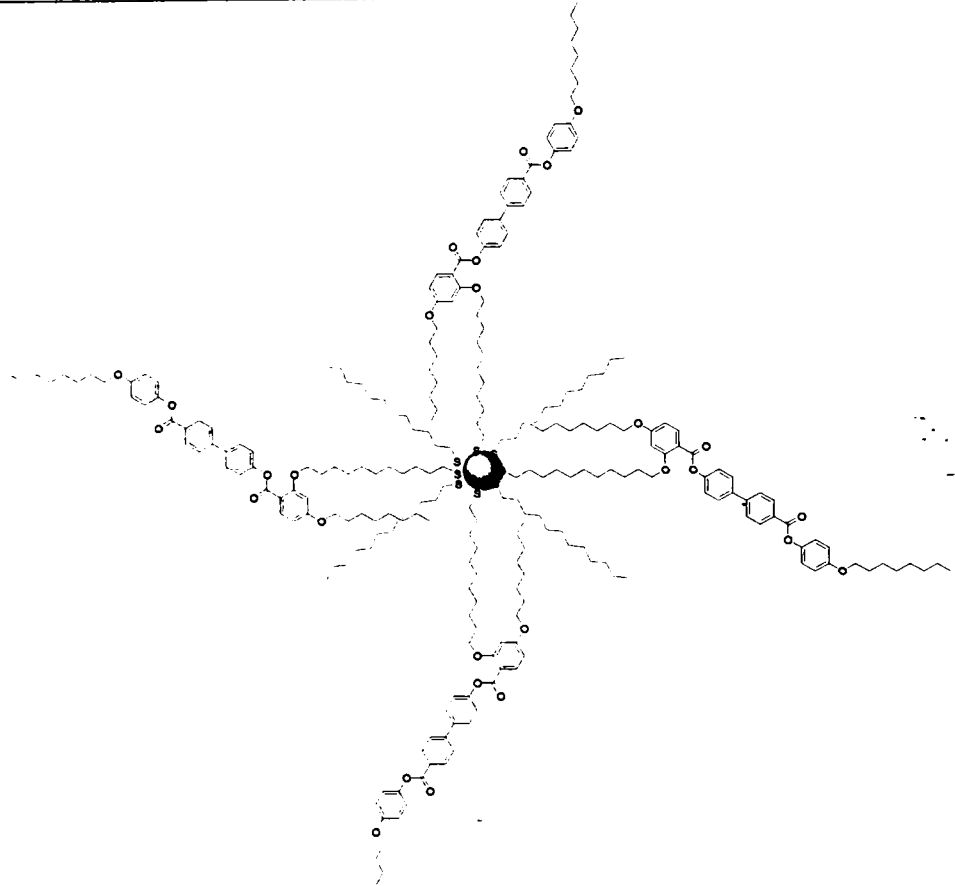
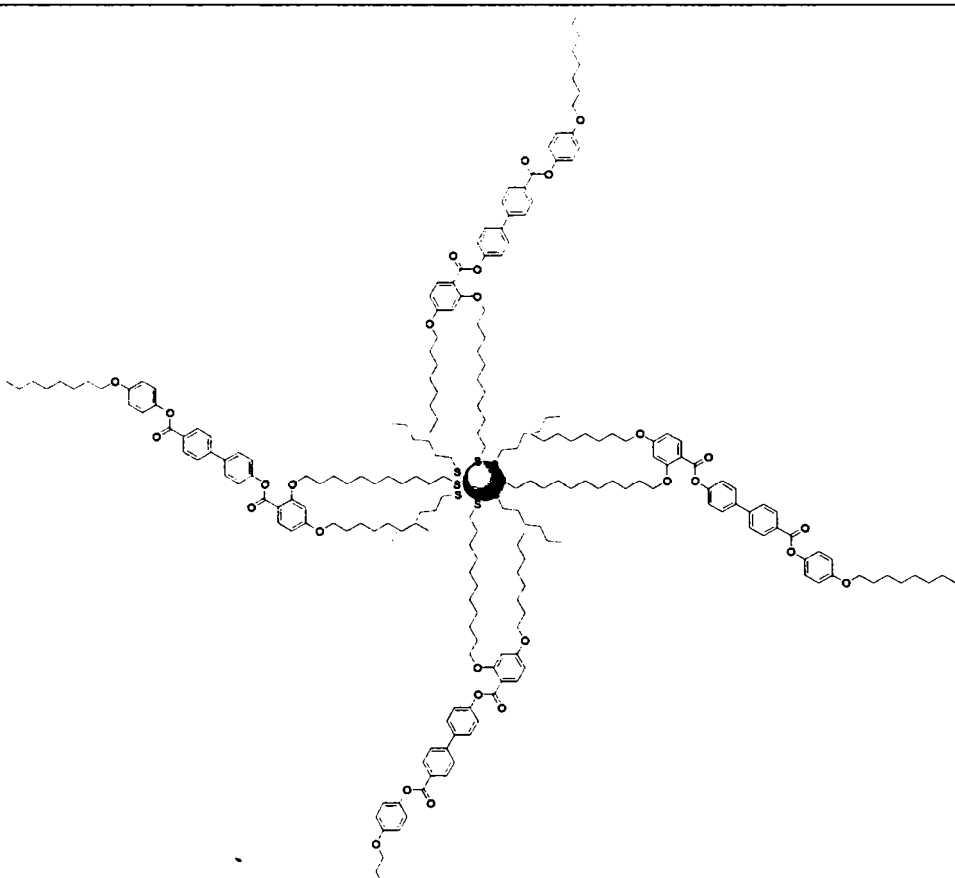
|    |                                                                                      |    |    |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------|----|----|
| 52 |    | 28 | da |
| 53 |    | 29 | da |
| 54 |  | 30 | da |

---


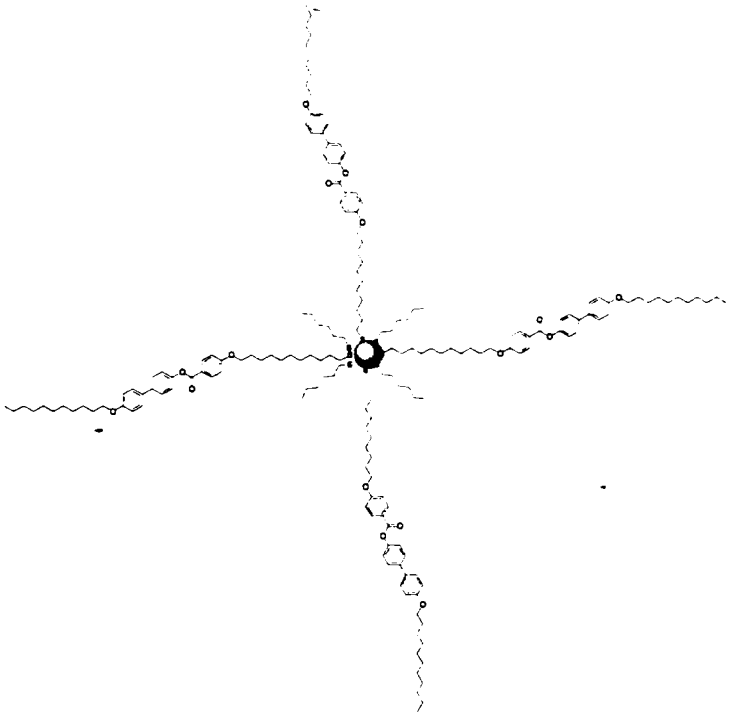
*Contribuții proprii*

|       |                                                                                      |       |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|----|
| 55    |    | 31    | nu |
| 56-59 |   | 32a-d | nu |
| 60    |  | 33    | da |

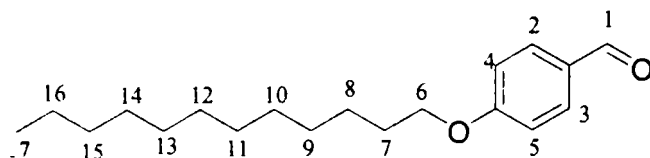
~~~~~  
Contribuții proprii

61	 <p>The diagram shows a central core consisting of a benzene ring with two oxygen atoms. From this core, four arms extend outwards. Each arm is composed of a series of repeating units: a benzene ring connected to an oxygen atom, which is then connected to a long, zigzag hydrocarbon chain. The arms are arranged in a cross-like pattern, with one arm pointing upwards, one downwards, one to the left, and one to the right.</p>	34	da
62.	 <p>This diagram is very similar to the one in row 61, showing a central core with four arms. However, the arrangement of the arms and the specific details of the repeating units (the number of benzene rings and oxygen atoms per unit) appear slightly different, suggesting a different generation or structure of the dendritic molecule.</p>	35	da

Contribuții proprii

63		36	da
64		37	da

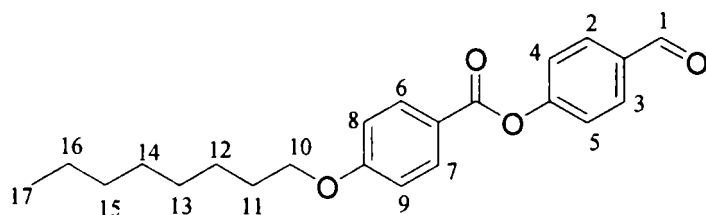
~~~~~  
*Contribuții proprii*

*Sinteza 4-dodeciloxibenzaldehidei (1a)*

4-Hidroxibenzaldehida (1 gr, 8,2 mmoli),  $K_2CO_3$  (4,5 gr, 32,8 mmoli) și KI (0,1 gr) se dizolvă în ciclohexanonă (50 ml). Peste acest amestec se adaugă 1-bromdodecan (2,3 ml, 9,85 mmoli). Masa de reacție se încălzește până la reflux, care se menține timp de 11 ore. După o răcire la temperatura camerei, precipitatul se îndepărtează prin filtrare, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Se formează un ulei de culoare galbenă, care va fi folosit în etapa următoare fără o purificare în prealabil. Monitorizarea consumării 4-hidroxibenzaldehidei și a formării produsului de reacție s-a realizat prin CSS ( $SiO_2$ , DCM,  $R_f = 0,68$ ).

$^1H$ -RMN 400 MHz,  $CDCl_3/\delta$  [ppm]: 9,84 (s, 1H,  $H^1$ ); 7,81 (m, 2H,  $H^{2,3}$ ); 6,98 (m, 2H,  $H^{4,5}$ ); 4,02 (t, 2H,  $H^6$ ); 1,78 (q, 2H,  $H^7$ ); 1,21-1,72 (m, 18H,  $H^{8-16}$ ); 0,88 (t, 3H,  $H^{17}$ );

IR (film)  $\nu_{max}$  [ $cm^{-1}$ ]: 2968, 2939, 2879, 2829, 2738, 1691, 1601, 1578, 1511, 1475, 1465, 1428, 1395, 1315, 1305, 1261, 1216, 1161, 1130, 1112, 1065, 1045, 1013, 975, 912, 906, 859, 833, 766, 651, 642, 616, 516.

*Sinteza esterului 4-formil-fenil al acidului 4-octiloxibenzoic (1b) [177]*

N,N-Diciclohexilcarbodiimida (2,97 gr, 14,4 mmoli) și N,N-dimetilaminopiridina (0,08 gr) se adaugă la o soluție de acid 4-octiloxibenzoic (3 gr, 12 mmoli) și 4-hidroxibenzaldehidă (1,5 gr, 12 mmoli) în DCM anhidru 50 ml. Masa de reacție se agită la temperatura camerei timp de 7 ore. Diciclohexilureea obținută se filtrează, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Produsul brut se purifică pe coloană cromatografică ( $SiO_2$ , DCM,  $R_f = 0,51$ ). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 90,28\%$  (3.84 gr).

Formula moleculară:  $C_{22}H_{26}O_4$ ; Masa moleculară: 354,44; p.t. = 103 °C;

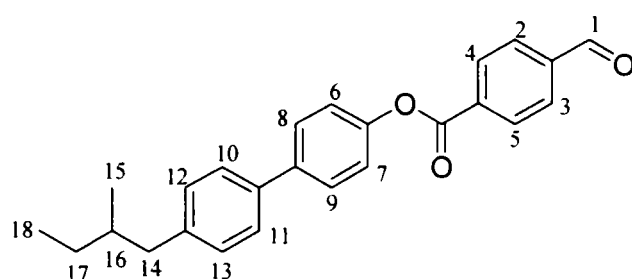
*Contribuții proprii*

A.E.: Calc.: C 74,55 %, H 7,39 %; Exp.: C 74,31 %, H 7,55 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 10,01 (s, 1H, H<sup>1</sup>); 8,13 (m, 2H, H<sup>2,3</sup>) J = 8,98; 7,96 (m, 2H, H<sup>6,7</sup>), J = 8,61; 7,39 (m, 2H, H<sup>8,9</sup>), J = 8,61; 6,98 (m, 2H, H<sup>4,5</sup>), J = 8,98; 4,04 (t, 2H, H<sup>10</sup>); 1,82 (q, 2H, H<sup>11</sup>); 1,24-1,52 (m, 10H, H<sup>12-16</sup>); 0,89 (t, 3H, H<sup>17</sup>);

IR (pastilă KBr) ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>]: 2954, 2931, 2911, 2846, 2824, 1733, 1700, 1605, 1577, 1511, 1468, 1421, 1388, 1269, 1215, 1168, 1099, 1070, 1057, 1009, 995, 956, 912, 881, 844, 813, 795, 759, 719, 690, 663, 628, 512.

*Sinteza esterului 4-(2-metil-butil)-bifenil al acidului 4-formil-benzoic (1c)*



N,N-Diciclohexilcarbodiimida 0,42 gr (2,04 mmoli) și N,N-dimetilaminopiridina 0,04 gr au fost adăugate la o soluție de acid 4'-(3-metil-butil)-bifenil-4-carboxilic 0,35 gr (1,33 mmoli) și 4-hidroxibenzaldehidă 0,16 gr (1,33 mmoli) în diclormetan anhidru 20 ml. Masa de reacție se agită la temperatura de 25°C timp de 26 ore. Diciclohexilureea obținută se filtrează, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Produsul brut se purifică pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, DCM, R<sub>f</sub> = 0,45). Se obține un solid de culoare alb-gălbui cu un randament η = 90 % (0,44 gr).

Formula moleculară: C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 372,46;

Tranziții (°C): Cr 96,2 N\* 166,6 Izo;

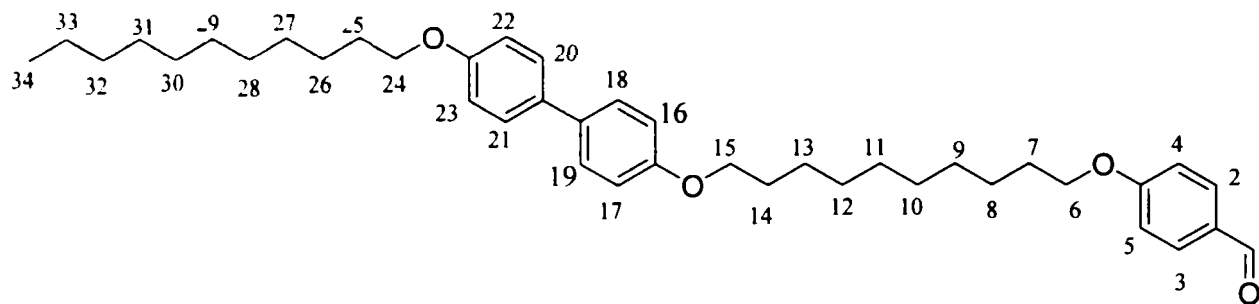
A.E.: Calc.: C 80,62 %, H 6,49 %; Exp.: C 80,71 %, H 6,55 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CD<sub>3</sub>OCD<sub>3</sub>/δ [ppm]: 10,10 (s, 1H, H<sup>1</sup>); 8,24 (dd, 2H, H<sup>6,7</sup>) J = 8,25; 8,06 (dd, 2H, H<sup>2,3</sup>), J = 8,80; 7,88 (dd, 2H, H<sup>8,9</sup>), J = 8,62; 7,70 (dd, 2H, H<sup>10,11</sup>), J = 8,25; 7,56 (dd, 2H, H<sup>4,5</sup>), J = 8,43; 7,32 (d, 2H, H<sup>12,13</sup>); J = 8,43; 2,45 (m, 2H, H<sup>14</sup>); 1,71 (m, 1H, H<sup>16</sup>); 1,42; 1,20 (m, 2H, H<sup>17</sup>); 0,93 (t, 3H, H<sup>18</sup>); 0,88 (d, 3H, H<sup>15</sup>);

<sup>13</sup>C-RMN 400 MHz, CD<sub>3</sub>OCD<sub>3</sub>/δ [ppm]: 206, 191, 165, 156, 147, 143, 137, 132, 131, 130, 128, 127, 123, 43, 37, 30, 29, 19, 11.

*Contribuții proprii*

*Sinteza 4-[10-(4'-undeciloxi-bifenil-4-iloxi)-deciloxi]-benzalhidei (1d)*

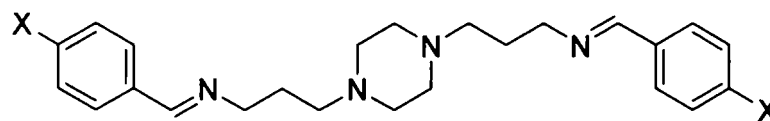


La un amestec format din 4-hidroxibenzaldehidă (0,09 gr, 0,8 mmoli),  $K_2CO_3$  (0,69 gr, 5 mmoli), KI (0,13 gr, 0,8 mmoli), site moleculare de 4Å (1,5 gr) și butanonă anhidră (25 ml) se adaugă o soluție de 4'-(10-bromdeciloxi)-4-undeciloxi-bifenil (0,45 gr, 0,8 mmoli) dizolvat în butanonă anhidră (25 ml). Reacție se desfășoară sub pernă de azot, la reflux timp de 46 ore. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei, se filtrează, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Purificarea se realizează pe coloană cromatografică ( $SiO_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $R_f = 0.45$ ). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 14,6\%$  (0,07 gr).

Formula moleculară:  $C_{40}H_{56}O_4$ ; Masa moleculară: 600,87; P.t. = 119-121 °C;

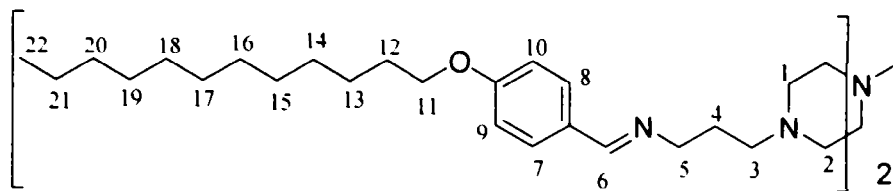
$^1H$ -RMN 400 MHz,  $CDCl_3/\delta$  [ppm]: 9,80 (s, 1H,  $H^1$ ); 7,75 (m, 2H,  $H^{2,3}$ ); 7,38 (m, 4H,  $H^{18-21}$ ); 6,92 (m, 2H,  $H^{4,5}$ ); 6,86 (m, 4H,  $H^{16,17,22,23}$ ); 3,96 (t, 2H,  $H^6$ ); 3,91 (m, 4H,  $H^{15,24}$ ); 1,74 (m, 6H,  $H^{7,14,25}$ ); 1,13-1,45 (m, 28H,  $H^{8-13,26-33}$ ); 0,79 (t, 3H,  $H^{34}$ ).

*Sinteza N,N'-bis(4-substituent-benziliden-N-n-propil)-piperazinelor (2a -d) [178]*



La un amestec format din aldehidă **1(a-d)** (1 echivalent) și etanol absolut sau metanol absolut se adaugă 1,4-bis-(3-aminopropil-piperazina) (1 echivalent) și ulterior câteva picături de acid acetic glacial. Reacția se desfășoară la reflux timp de 2 ore, după care masa de reacție se răcește la temperatura camerei. Produsul cristalizează. Purificarea se realizează prin recristalizare din etanol, rezultând un produs solid de culoare galbenă sau alb-gălbui, cu un randament de aproximativ 90 %.

*Contribuții proprii*

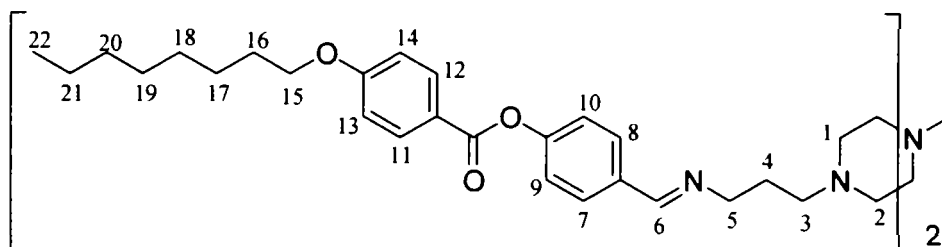
(2a) X = -OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

Formula moleculară: C<sub>48</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; Masa moleculară: 745,17; p.t. = 69-70 °C;

A.E.: Calc.: C 77,37 %, H 10,82 %, N 7,52 %; Exp.: C 77,59 %, H 11,11 %, N 7,67 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,19 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 7,63 (m, 2H, H<sup>7,8</sup>); 6,90 (m, 2H, H<sup>9,10</sup>); 3,97 (t, 2H, H<sup>11</sup>); 3,60 (t, 2H, H<sup>5</sup>); 2,55 (m, 4H, H<sup>1,2</sup>); 2,46 (t, 2H, H<sup>3</sup>); 1,90 (q, 2H, H<sup>4</sup>); 1,78 (q, 2H, H<sup>12</sup>); 1,22-1,47 (m, 18H, H<sup>13-21</sup>); 0,87 (t, 3H, H<sup>22</sup>);

IR (pastilă KBr) ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>]: 2943, 2919, 2866, 2846, 2813, 2793, 2766, 2739, 1636, 1606, 1575, 1508, 1471, 1435, 1419, 1393, 1384, 1357, 1315, 1305, 1243, 1162, 1139, 1108, 1048, 1027, 996, 969, 861, 834, 813, 797, 719, 658, 638, 616, 538, 528, 497.

(2b) X = -OOC-Ph-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Formula moleculară: C<sub>57</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>; Masa moleculară: 873,17; P.t. = 133-134 °C;

A.E.: Calc.: C 74,27 %, H 8,31 %, N 6,42 %; Exp.: C 74,21 %, H 8,32 %, N 6,51 %;

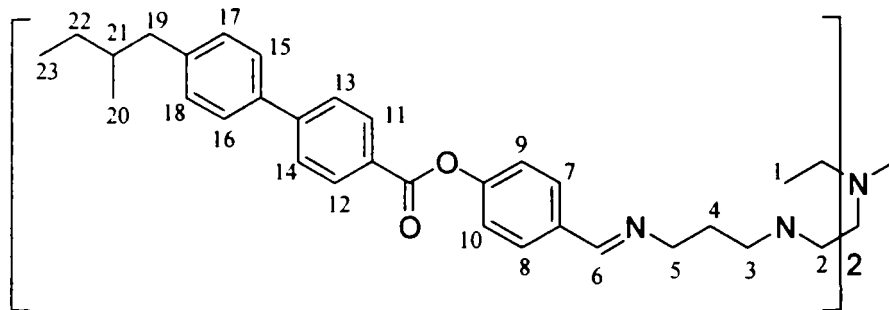
<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,22 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 8,06 (dd, 2H, H<sup>11,12</sup>), J = 8,98; 7,70 (dd, 2H, H<sup>7,8</sup>), J = 8,61; 7,18 (dd, 2H, H<sup>9,10</sup>), J = 8,61; 6,89 (dd, 2H, H<sup>13,14</sup>), J = 8,98; 3,95 (t, 2H, H<sup>15</sup>); 3,58 (t, 2H, H<sup>5</sup>); 2,49 (m, 4H, H<sup>1,2</sup>); 2,40 (t, 2H, H<sup>3</sup>); 1,85 (q, 2H, H<sup>4</sup>); 1,75 (q, 2H, H<sup>16</sup>); 1,18-1,45 (m, 10H, H<sup>17-21</sup>); 0,82 (t, 3H, H<sup>22</sup>) – (ANEXA 2);

<sup>1</sup>C-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 164, 163, 160, 152, 133, 132, 129, 122, 121, 114, 77, 76, 68, 59, 56, 53, 31, 29(2), 25, 22, 14 – (ANEXA 3);

Contribuții proprii

**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2941, 2923, 2869, 2853, 2807, 2775, 1734, 1646, 1604, 1579, 1510, 1467, 1444, 1418, 1395, 1379, 1353, 1314, 1254, 1221, 1192, 1163, 1065, 1017, 1007, 997, 967, 940, 874, 844, 822, 804, 761, 722, 691, 662, 631, 529, 508 – (ANEXA 4).

**(2c)** X = -OOC-Ph-Ph-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>



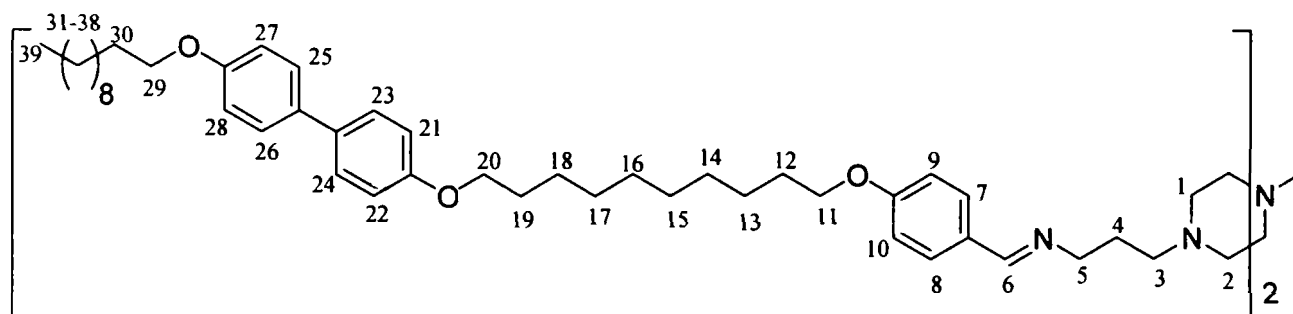
Formula moleculară: C<sub>60</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>; Masa moleculară: 909,21; p.t. = 160°C desc.;

**A.E.:** Calc.: C 79,26 %, H 7,54 %, N 6,16 %; Exp.: C 79,21 %, H 7,37 %, N 6,21 %;

**<sup>1</sup>H-RMN** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,24 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 8,18 (m, 2H, H<sup>11,12</sup>); 7,72 (m, 2H, H<sup>7,8</sup>); 7,67 (m, 2H, H<sup>13,14</sup>); 7,49 (m, 2H, H<sup>15,16</sup>); 7,19 (m, 4H, H<sup>9,10,17,18</sup>); 3,58 (t, 2H, H<sup>5</sup>); 2,38-2,74 (m, 8H, H<sup>1,2,3,19</sup>); 1,93 (q, 2H, H<sup>4</sup>); 1,69 (m, 1H, H<sup>21</sup>); 1,43 (m, 1H, H<sup>22</sup>); 1,21 (m, 1H, H<sup>22</sup>); 0,94 (t, 3H, H<sup>20</sup>); 0,88 (t, 3H, H<sup>23</sup>);

**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3229, 2954, 2923, 2873, 2805, 2766, 1732, 1637, 1605, 1539, 1522, 1505, 1494, 1460, 1398, 1376, 1349, 1333, 1298, 1268, 1219, 1204, 1196, 1177, 1159, 1069, 1015, 1004, 975, 961, 946, 889, 865, 841, 810, 761, 743, 695, 640, 626, 558, 527, 513.

**(2d)** X = -O-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>-O-Ph-Ph-OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>



Contribuții proprii

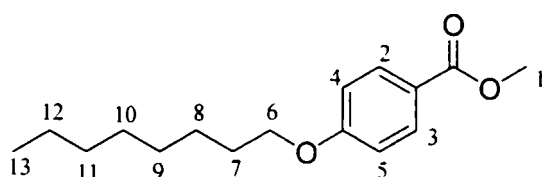
Formula moleculară:  $C_{90}H_{132}N_4O_6$ ; Masa moleculară: 1366,03; P.t. = 138-139 °C;

A.E.: Calc.: C 79,13 %, H 9,74 %, N 4,10 %; Exp.: C 80,11 %, H 9,42 %, N 4,02 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  [ppm]: 8,12 (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 7,56 (m, 2H,  $\text{H}^{7,8}$ ); 7,38 (m, 4H,  $\text{H}^{23-26}$ ); 6,85 (m, 6H,  $\text{H}^{9,10,21,22,27,28}$ ); 3,90 (t, 6H,  $\text{H}^{11,20,29}$ ); 3,58 (t, 2H,  $\text{H}^5$ ); 2,36-2,62 (m, 6H,  $\text{H}^{1,2,3}$ ); 1,83 (q, 2H,  $\text{H}^4$ ); 1,71 (m, 6H,  $\text{H}^{12,19,30}$ ); 1,15-1,44 (m, 28H,  $\text{H}^{13-18,31-38}$ ); 0,80 (t, 3H,  $\text{H}^{39}$ );

IR (pastilă KBr)  $\nu_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3386, 2935, 2919, 2869, 2850, 2812, 2770, 1698, 1645, 1606, 1577, 1568, 1500, 1473, 1464, 1393, 1374, 1350, 1330, 1307, 1274, 1249, 1177, 1166, 1138, 1108, 1046, 1033, 1009, 996, 981, 824, 808, 747, 728, 720, 646, 615, 594, 518.

*Sinteza esterului metilic al acidului 4-octiloxibenzoic (3) [123]*



La un amestec format din: esterul metilic al acidului 4-hidroxibenzoic (50 gr, 0,3 moli),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (171,5 gr, 1,2 moli), site moleculare de 4Å (18 gr) și butanonă anhidră (500 ml) se adaugă 1-bromooctan (68,3 ml, 0,4 moli). Reacție se desfășoară la reflux timp de 17 ore. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei, se filtrează, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Purificarea se realizează prin recristalizare din metanol. ( $\text{SiO}_2$ , DCM,  $R_f = 0.65$ ). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 60\%$  (50 gr).

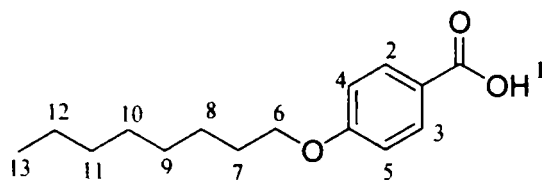
Formula moleculară:  $C_{16}H_{24}O_3$ ; Masa moleculară: 264,36;

A.E.: Calc.: C 72,69 %, H 9,15 %; Exp.: C 72,71 %, H 9,37 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  [ppm]: 7,90 (m, 2H,  $\text{H}^{2,3}$ ); 6,82 (m, 2H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 3,93 (t, 2H,  $\text{H}^6$ ); 3,81 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ); 1,72 (m, 2H,  $\text{H}^7$ ); 1,20-1,42 (m, 10H,  $\text{H}^{8-12}$ ); 0,81 (t, 3H,  $\text{H}^{13}$ ).

*Contribuții proprii*



*Sinteza acidului 4-octiloxibenzoic (4) [123]*

Esterul metilic al acidului 4-octiloxibenzoic (**3**) (50 gr, 0,19 moli) se dizolvă în THF (400 ml), iar KOH (25 gr, 0.44 moli) se dizolvă în apă (50 ml). Cele două soluții se amestecă și se adaugă metanol (230 ml) pentru omogenizarea fazelor. Reacție se desfășoară la reflux timp de 14 ore și încă 48 ore la temperatura camerei. Se adaugă o soluție saturată de NaCl (400 ml), și HCl conc. până la  $pH = 2$ . Un amestec format din eter etilic/hexan (150 ml/150 ml) se adaugă în scopul separării fazelor, iar produsul se extrage cu DCM ( $6 \times 250$  ml). Faza organică se usucă cu  $MgSO_4$ , iar DCM este îndepărtat la rotavapor. Produsul solid se recristalizează dintr-un amestec cloroform/n-heptan 75 ml/ 330 ml). Se obțin cristale albe. Randamentul reacției este de 73 % (33 gr).

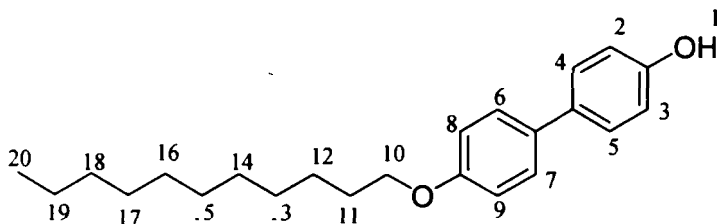
Formula moleculară:  $C_{15}H_{22}O_3$ ; Masa moleculară: 250,33;

A.E.: Calc.: C 71,97 %, H 8,86 %; Exp.: C 80,21 %, H 8,75 %;

$^1H$ -RMN 400 MHz,  $CDCl_3/\delta$  [ppm]: 8,05 (m, 2H,  $H^{2,3}$ ); 6,92 (m, 2H,  $H^{4,5}$ ); 4,01 (t, 2H,  $H^6$ ); 1,80 (m, 2H,  $H^7$ ); 1,28-1,45 (m, 10H,  $H^{8-12}$ ); 0,86 (t, 3H,  $H^{13}$ );

$^{13}C$ -RMN 400 MHz,  $CDCl_3/\delta$  [ppm]: 172, 164, 132, 121, 114, 78, 77, 76, 68, 32, , 29(3), 26, 23, 14;

IR (pastilă KBr)  $\nu_{max}$  [ $cm^{-1}$ ]: 3436, 2950, 2927, 2870, 2851, 2673, 2559, 1690, 1607, 1578, 1515, 1464, 1428, 1389, 1330, 1316, 1296, 1256, 1207, 1171, 1147, 1130, 1122, 1109, 1067, 1018, 998, 959, 933, 910, 897, 848, 813, 771, 753, 724, 692, 647, 630, 551, 508, 476, 450.

*Sinteza 4-undeciloxi-4'-hidroxibifenilului (5) [123]*

~~~~~  
Contribuții proprii

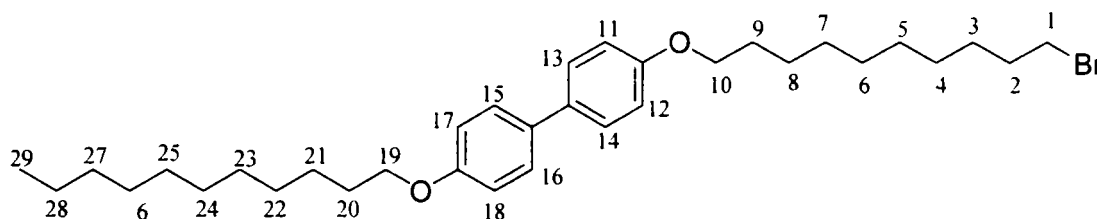
Sodiu metalic (16,6 gr, 0,72 moli) se dizolvă în metanol absolut (600 ml), apoi de adaugă 4,4'-dihidroxi bifenil (134,1 gr, 0,72 moli). Bromoundecan (57,8 ml) se adaugă în picături la această soluție, iar după adăugarea iodurii de potasiu (4,6 gr), amestecul de reacție se încălzește la reflux timp de 20 ore. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei și o soluție de clorură de amoniu (20 gr) în apă (500 ml) a fost adăugată. Produsul de filtrează și se spală cu apă (100 ml) și metanol (100 ml). Recristalizări repetate din butanonă (800 ml) conduc la o pudră de culoare bej. Randamentul reacției este de 42 % (103 gr)

Formula moleculară: $C_{23}H_{32}O_2$; Masa moleculară: 340,50; P.t. = 148-149 °C;

A.E.: Calc.: C 81,13 %, H 9,47 %; Exp.: C 81,31 %, H 9,54 %;

1H -RMN 400 MHz, $CDCl_3/d_6$ -DMSO = 1/1; δ [ppm]: 9,27 (u, 1H, H^1); 7,41 (d, 2H, $H^{6,7}$) J = 8,80; 7,35 (d, 2H, $H^{4,5}$), J = 8,43; 6,92 (d, 2H, $H^{8,9}$), J = 8,80; 6,80 (d, 2H, $H^{2,3}$), J = 8,61; 3,95 (t, 2H, H^{10}); 1,75 (q, 2H, H^{11}); 1,27-1,77 (m, 18H, H^{11-19}); 0,88 (t, 3H, H^{20}).

Sinteza 4'-(10-bromodeciloxi)-4-undeciloxi-bifenilului (6) [179]



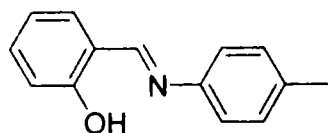
La un amestec format din: 4-undeciloxi-4'-hidroxibifenil (5) (1,7gr, 5 mmoli), K_2CO_3 (1,38 gr, 10 mmoli), KI (0,16 gr, 1 mmol) și butanonă anhidră (30 ml) se adaugă o soluție de 1,10-dibromdecan (7,5 gr, 25 mmoli) dizolvat în butanonă anhidră (60 ml). Reacție se desfășoară sub pernă de azot, la reflux timp de 18 ore. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei, se filtrează, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Purificarea se realizează prin recristalizare din metanol. Se obține un produs solid de culoare albă cu un randament $\eta = 24,3$ % (0,68 gr).

Formula moleculară: $C_{33}H_{51}BrO_2$; Masa moleculară: 559,66; P.t. = 115-117 °C;

A.E.: Calc.: C 70,55 %, H 9,52 %; Exp.: C 70,70 %, H 9,64 %;

1H -RMN 400 MHz, $CDCl_3/\delta$ [ppm]: 7,40 (m, 4H, H^{13-16}); 6,85 (m, 4H, $H^{11,12,17,18}$); 3,91 (t, 4H, $H^{10,19}$) J = 6,60; 3,33 (t, 2H, H^1) J = 6,87; 1,68-1,80 (m, 6H, $H^{2,9,20}$); 1,13-1,37 (m, 28H, $H^{3-8,21-28}$); 0,81 (t, 3H, H^{29}) J = 6,87.

Contribuții proprii

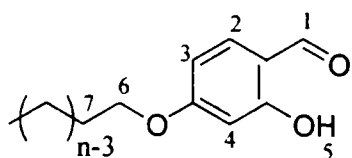
Sinteza N-saliciliden-p-toluidinei (7) [126]

La o soluție de p-toluidină (1.71 gr, 10 mmoli) în etanol absolut (30 ml) se adaugă salicilaldehidă (0,72 ml, 10 mmoli) și ulterior acid acetic glacial (câteva picături). Reacția se desfășoară la reflux timp de 2 ore, după care amestecul se răcește la temperatura camerei. Produsul cristalizat se filtrează. Purificarea se realizează prin recristalizare din etanol, rezultând un produs solid de culoare galbenă cu un randament $\eta = 89,4\%$ (1,89 gr).

Formula moleculară: $C_{14}H_{13}NO$; Masa moleculară: 211,26; P.t. = 86-87 °C;

A.E.: Calc.: C 79,59 %, H 6,20 %, N 6,63 %; Exp.: C 79,72 %, H 6,44 %, N 6,69 %;

IR (pastilă KBr) ν_{\max} [cm^{-1}]: 3444, 3051, 3021, 2923, 1619, 1598, 1570, 1511, 1499, 1459, 1417, 1368, 1344, 1309, 1284, 1246, 1229, 1213, 1192, 1183, 1159, 1148, 1119, 1034, 979, 911, 860, 852, 834, 817, 788, 761, 752, 734, 703, 634, 565, 519, 490, 444.

Sinteza 4-alkiloxi-salicilaldehydei (8b-d)

(8b) R = OC_7H_{15} ; **(8c)** R = $OC_{10}H_{21}$; **(8d)** R = $OC_{12}H_{25}$;

La o suspensie de 2,4-dihidroxi-benzaldehidă (5,5 gr, 40 mmoli) și $KHCO_3$ (4 gr, 40 mmoli) în DMF (25 ml) a fost adăugată bromura de alchil corespunzătoare (40 mmoli). Reacție se desfășoară sub pernă de azot, la reflux timp de 3 ore. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei și se adaugă peste o soluție HCl 6N (25 ml). Stratul organic se separă, iar stratul apos se extrage cu dietil eter (3×15 ml). Straturile organice se unesc, se usucă pe $MgSO_4$, iar solventul este îndepărtat la rotavapor. Purificarea se realizează fie prin recristalizare, fie pe coloană cromatografică.

~~~~~  
*Contribuții proprii*

**(8b) R = OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub> [180]**

Purificarea se realizează pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, toluen, R<sub>f</sub> = 0,34). Se obține un ulei, cu un randament  $\eta = 69\%$  (6,52 gr).

Formula moleculară: C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 236,31;

A.E.: Calc.: C 71,16 %, H 8,53 %; Exp.: C 71,11 %, H 8,32 %;

<sup>1</sup>H-RMN 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 11,48 (u, 1H, H<sup>5</sup>); 9,71 (s, 1H, H<sup>1</sup>); 7,43 (d, 1H, H<sup>2</sup>) J<sub>o</sub> = 8,6; 6,53 (dd, 1H, H<sup>3</sup>) J<sub>o</sub> = 8,6, J<sub>m</sub> = 2,3; 6,41 (d, 1H, H<sup>4</sup>) J<sub>m</sub> = 1,7; 4,00 (t, 2H, H<sup>6</sup>); 1,79 (q, 2H, H<sup>7</sup>); 1,31 (m, 8H, H<sup>8-11</sup>); 0,89 (t, 3H, H<sup>12</sup>).

**(8c) R = OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub> [181]**

Purificarea se realizează pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, toluen, R<sub>f</sub> = 0,33). Se obține un ulei, cu un randament  $\eta = 65\%$  (7,23 gr).

Formula moleculară: C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 278,39;

A.E.: Calc.: C 73,34 %, H 9,41 %; Exp.: C 73,16 %, H 9,22 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 11,48 (u, 1H, H<sup>5</sup>); 9,70 (s, 1H, H<sup>1</sup>); 7,41 (d, 1H, H<sup>2</sup>) J<sub>o</sub> = 8,6; 6,52 (dd, 1H, H<sup>3</sup>) J<sub>o</sub> = 8,6, J<sub>m</sub> = 2,3; 6,41 (d, 1H, H<sup>4</sup>) J<sub>m</sub> = 2,3; 4,00 (t, 2H, H<sup>6</sup>); 1,80 (q, 2H, H<sup>7</sup>); 1,28 (m, 14H, H<sup>8-14</sup>); 0,88 (t, 3H, H<sup>15</sup>);

IR (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3444, 2953, 2918, 2871, 2851, 1674, 1650, 1631, 1606, 1577, 1507, 1471, 1392, 1356, 1318, 1295, 1230, 1209, 1188, 1116, 1031, 970, 825, 791, 753, 715, 637, 566, 460.

**(8d) R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> [182]**

Purificarea se realizează prin recristalizare din acetonitril. Produsul de reacție se obține cu un randament  $\eta = 41\%$  (5,02 gr).

Formula moleculară: C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 306,45; p.t. = 30-31 °C;

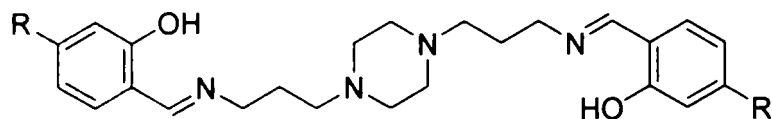
A.E.: Calc.: C 74,47 %, H 9,87 %; Exp.: C 74,90 %, H 10,02 %;

SM: *m/z* 306;

<sup>1</sup>H-RMN 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 11,48 (u, 1H, H<sup>5</sup>); 9,70 (s, 1H, H<sup>1</sup>); 7,41 (d, 1H, H<sup>2</sup>) J<sub>o</sub> = 8,6; 6,52 (dd, 1H, H<sup>3</sup>) J<sub>o</sub> = 8,6, J<sub>m</sub> = 2,3; 6,41 (d, 1H, H<sup>4</sup>) J<sub>m</sub> = 2,3; 4,00 (t, 2H, H<sup>6</sup>); 1,81 (q, 2H, H<sup>7</sup>); 1,26 (m, 18H, H<sup>8-16</sup>); 0,88 (t, 3H, H<sup>17</sup>);

**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3350, 2954, 2917, 2873, 2850, 1675, 1649, 1631, 1606, 1573, 1506, 1472, 1439, 1391, 1355, 1318, 1295, 1230, 1208, 1188, 1114, 1028, 980, 968, 824, 791, 752, 715, 636, 564, 459.

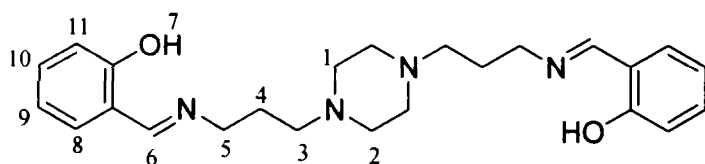
**Sinteza *N,N'*-bis(4-substituent-saliciliden-*N-n*-propil)-piperazinelor (9a-d)**



**(9a)** R = H; **(9b)** R = OC<sub>7</sub>H<sub>15</sub>; **(9c)** R = OC<sub>10</sub>H<sub>21</sub>; **(9d)** R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>;

La o soluție a salicilaldehydei substituie (**8a-d**) (24 mmoli) în etanol (10 ml) se adaugă 1,4-bis(3-amino-propil)-piperazina (2,46 ml, 12 mmoli). Ulterior, se adaugă câteva picături acid acetic glacial. Reacția se desfășoară la reflux timp de 1 ore, după care masa de reacție se răcește la temperatura camerei. Precipitatul se filtrează și se purifică prin recristalizare din eter etilic/hexan. Se obține un produs solid de culoare galbenă sau galben pai, cu un randament de aproximativ 85 % (10 mmoli).

**(9a)** R = H; *N,N'*-bis(saliciliden-*N-n*-propil)-piperazinea (SLPP) [178]



Formula moleculară: C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>; Masa moleculară: 408,54; p.t. = 81-82 °C;

**A.E.:** Calc.: C 70,56 %, H 7,90 %, N13,71 %; Exp.: C 71,01 %, H 7,93 %, N 13,91 %;

**SM:**  $m/z$  409 ([M + H]<sup>+</sup>);

**<sup>1</sup>H-RMN** 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 13,50 (u, 1H, H<sup>7</sup>); 8,34 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 7,29 (dd, 1H, H<sup>8</sup>) J<sub>o</sub> = 7,8; J<sub>m</sub> = 1,1; 7,23 (d, 1H, H<sup>10</sup>) J<sub>o</sub> = 6,9; J<sub>m</sub> = 1,1; 6,95 (d, 1H, H<sup>9</sup>) J = 8,1; 6,86 (m, 1H, H<sup>11</sup>) J = 7,5; 3,63 (t, 2H, H<sup>5</sup>); 2,47 (m, 4H, H<sup>1,2</sup>); 2,43 (t, 2H, H<sup>3</sup>); 1,88 (q, 2H, H<sup>4</sup>);

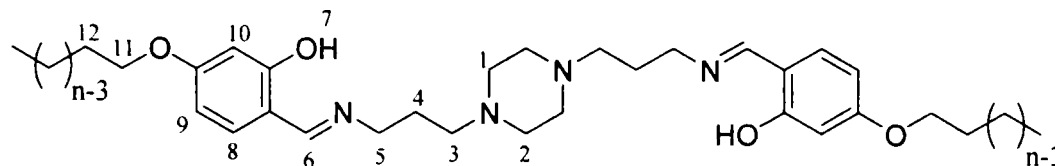
**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3448, 2962, 2941, 2927, 2859, 2812, 2771, 2753, 2680, 1634, 1609, 1579, 1498, 1458, 1443, 1419, 1376, 1353, 1343, 1316, 1302, 1285, 1250, 1205, 1165,

~~~~~  
Contribuții proprii

1145, 1135, 1116, 1100, 1065, 1027, 1009, 976, 959, 924, 888, 873, 861, 839, 777, 763, 754, 741, 642, 572, 553, 524, 470, 455;

UV(CHCl₃, c_M = 10⁻³ mol/l) λ/nm (ε/l mol⁻¹ cm⁻¹): 316 (0,10), 256 (0,27).

n = 7, 10, 12



(9b) R = OC₇H₁₅; *N,N'*-bis(4-heptiloxi-saliciliden-*N-n*-propil)-piperazina [180]

Formula moleculară: C₃₈H₆₀N₄O₄; Masa moleculară: 636,91; p.t. = 92-93 °C;

A.E.: Calc.: C 71,66 %, H 9,50 %, N 8,80 %; Exp.: C 72,04 %, H 9,68 %, N 8,53 %;

¹H-RMN 300 MHz, CDCl₃/δ [ppm]: 13,97 (u, 1H, H⁷); 8,12 (s, 1H, H⁶); 7,16 (d, 1H, H⁸) J = 8,5; 6,35 (m, 2H, H^{9,10}); 3,94 (t, 2H, H¹¹) J = 6,4; 3,58 (t, 2H, H⁵) J = 6,4; 2,43 (m, 6H, H^{1,2,3}); 1,80 (m, 4H, H^{4,12}); 1,30 (m, 8H, H¹³⁻¹⁶); 0,89 (t, 3H, H¹⁷) J = 6,4;

IR (pastilă KBr) ν_{max} [cm⁻¹]: 2950, 2933, 2867, 2857, 2803, 2773, 2760, 1637, 1579, 1519, 1474, 1457, 1434, 1409, 1387, 1371, 1350, 1338, 1296, 1271, 1232, 1171, 1158, 1140, 1093, 1038, 1017, 993, 977, 969, 936, 848, 790, 775, 757, 750, 728, 640, 616, 577, 472, 445.

(9c) R = OC₁₀H₂₁; *N,N'*-bis(4-deciloxi-saliciliden-*N-n*-propil)-piperazina [181]

Formula moleculară: C₄₄H₇₂N₄O₄; Masa moleculară: 721,07; p.t. = 86-87 °C;

A.E.: Calc.: C 73,29 %, H 10,06 %, N 7,77 %; Exp.: C 73,44 %, H 10,28 %, N 7,63 %;

¹H-RMN 400 MHz, CDCl₃/δ [ppm]: 13,92 (u, 1H, H⁷); 8,13 (s, 1H, H⁶); 7,06 (d, 1H, H⁸) J = 8,5; 6,35 (m, 2H, H^{9,10}); 3,95 (t, 2H, H¹¹) J = 6,4; 3,58 (t, 2H, H⁵) J = 6,4; 2,57 (m, 6H, H^{1,2,3}); 1,89 (m, 2H, H¹²); 1,77 (m, 2H, H⁴); 1,26-1,43 (m, 14H, H¹³⁻¹⁹); 0,88 (t, 3H, H²⁰) J = 6,4;

IR (pastilă KBr) ν_{max} [cm⁻¹]: 2955, 2941, 2920, 2870, 2850, 2813, 2794, 2769, 1626, 1576, 1522, 1473, 1438, 1415, 1394, 1374, 1357, 1303, 1275, 1228, 1173, 1147, 1057, 1048, 1028, 1017, 1000, 971, 890, 856, 821, 808, 796, 757, 720, 661, 632, 582, 518, 467.

~~~~~  
Contribuții proprii

(9d) R = OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>; *N,N'*-bis(4-dodeciloxi-saliciliden-*N-n*-propil)-piperazina (DOPP)[182]

Formula moleculară: C<sub>48</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>; Masa moleculară: 777,17; p.t. = 83,5-84,5 °C;

A.E.: Calc.: C 74,18 %, H 10,38 %, N 7,21 %; Exp.: C 74,55 %, H 10,34 %, N 7,49 %;

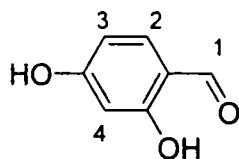
MS: *m/z* 778 ([M + H]<sup>+</sup>);

<sup>1</sup>H-RMN 300 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ: 13,99 (u, 1H, H<sup>7</sup>); 8,13 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 7,05 (d, 1H, H<sup>8</sup>) J = 8,6; 6,35 (m, 2H, H<sup>9,10</sup>); 3,95 (t, 2H, H<sup>11</sup>) J = 6,4; 3,56 (t, 2H, H<sup>5</sup>) J = 6,4; 2,43 (m, 6H, H<sup>1,2,3</sup>); 1,80 (m, 4H, H<sup>4,12</sup>); 1,28 (m, 18H, H<sup>13-21</sup>); 0,88 (t, 3H, H<sup>22</sup>) J = 6,4 - (ANEXA 5);

IR (pastilă KBr) ν<sub>max</sub> [cm<sup>-1</sup>]: 3448, 2954, 2941, 2919, 2868, 2850, 2812, 2792, 2768, 1626, 1575, 1521, 1472, 1438, 1415, 1393, 1373, 1357, 1303, 1274, 1241, 1229, 1173, 1147, 1113, 1056, 1026, 1001, 971, 893, 856, 820, 807, 795, 758, 719, 660, 652, 631, 582, 517, 497, 467- (ANEXA 6);

UV(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c<sub>M</sub> = 2,44 · 10<sup>-5</sup> mol/l ) λ/nm (ε/l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 386 (29344), 302 (22049), 280 (4303) – (ANEXA 7).

#### Sinteza 2,4-dihidroxi-benzaldehidei (10)



Într-un balon cu trei gături, prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent (cu reflux) cu tub de clorură de calciu (pentru evitarea contactului cu umiditatea atmosferică), termometru și pâlnie de picurare, se adaugă DMF (39 ml, 0,55 moli) la o soluție de rezorcina (55 gr, 0,5 moli) în eter etilic (300 ml). Sub agitare și la o temperatură de 15 °C, timp de o oră se adaugă în picături POCl<sub>3</sub> ( 47,5 ml, 0,55 moli). Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei încă 12 ore. Pentru descompunerea produsului de reacție se adaugă apă (50 ml), menținându-se o temperatură de 25 °C a masei de reacție, timp de 3 ore. Produsul se filtrează și se purifică prin recristalizări repetate la cald din apă (400 ml apă + 50 gr NH<sub>4</sub>Cl) cu cărbune activ. Se obțin cristale de culoare albă. Randamentul reacției este 52 % (36 gr).

Formula moleculară: C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 138,12; p.t. = 134-135 °C.

A.E.: Calc.: C 60,87 %, H 4,38 %; Exp.: C 60,73 %, H 4,54 %;

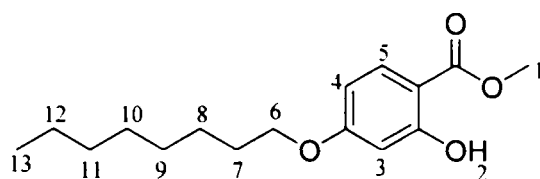
SM: *m/z* 138;



$^1\text{H-RMN}$  300 MHz,  $\text{DMSO-D}_6 \div \text{CDCl}_3/\delta$  [ppm]: 9,77 (s, 1H,  $\text{H}^1$ ); 7,60 (d, 1H,  $\text{H}^2$ )  $J_o = 8,6$ ; 6,57 (dd, 1H,  $\text{H}^3$ )  $J_o = 8,6$ ,  $J_m = 2,3$ ; 6,37 (d, 1H,  $\text{H}^4$ )  $J_m = 1,7$ ;

**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3115, 3034, 2908, 1631, 1613, 1581, 1496, 1441, 1428, 1394, 1327, 1230, 1164, 1128, 773, 856, 822, 805, 762, 745, 725, 693, 634, 550, 497, 460, 426.

*Sinteza esterului metilic al acidului 2-hidroxi-4-octiloxibenzoic (11)* [123]



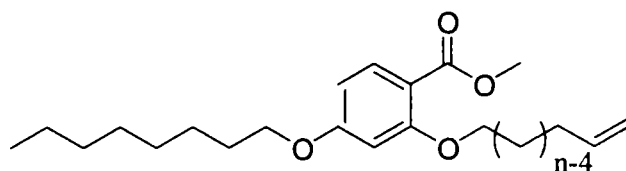
Se încălzește la reflux un amestec de: metil 2,4-dihidroxibenzoat (51,0 gr, 0,30 moli),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (207 gr, 1,5 moli), site moleculare de 4 Å (60 gr) și butanonă anhidră (1000 ml). La acest amestec se adaugă în picături timp de 7 ore o soluție de 1-bromoctan (63 ml, 0,36 moli) în butanonă anhidră (200 ml). Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare la reflux încă 18 ore. Verificarea consumului total al metil 2,4-dihidroxibenzoatului în favoarea formării produsului de reacție s-a realizat prin CSS. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei, precipitatul se filtrează, iar filtratul se concentrază la rotavapor. Produsul se purifică prin recristalizări repetate din metanol ( $3 \times 100$  ml). Se obțin cristale de culoare albă. ( $R_f = 0,68$ ; eluent DCM). Randamentul reacției este de 82,5 % (59,4 gr)

Formula moleculară:  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ; Masa moleculară: 280,36; P.t. = 46-47 °C;

**A.E.:** Calc.: C 68,54 %, H 8,63 %; Exp.: C 68,81 %, H 8,84 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  [ppm]: 10,88 (s, 1H,  $\text{H}^2$ ); 7,64 (dd, 1H,  $\text{H}^5$ ); 6,36 (dd, 1H,  $\text{H}^4$ ); 6,34 (d, 1H,  $\text{H}^3$ ); 3,89 (t, 2H,  $\text{H}^6$ ); 3,81 (s, 3H,  $\text{H}^1$ ); 1,70 (q, 2H,  $\text{H}^7$ ); 1,21-1,40 (m, 10H,  $\text{H}^8-12$ ); 0,81 (t, 3H,  $\text{H}^{13}$ ).

*Sinteza esterului metilic al acidului 4-octiloxi-2-alchil-(n-1)-eniloxi-benzoic (12)* [123]



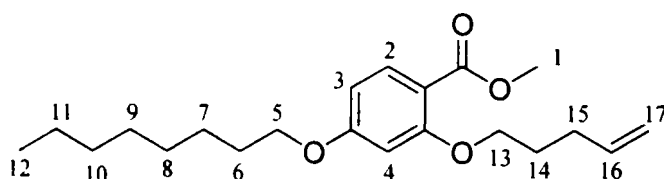
**(12a)**  $n = 5$  ; **(12b)**  $n = 11$ ;

*Contribuții proprii*



Bromalchena (0,3 moli) a fost adăugată la un amestec format din ester metilic al acidului 2-hidroxi-4-octiloxibenzoic (**11**) (66,1 gr, 0,23 moli),  $K_2CO_3$  (207 gr, 1,5 moli), KI (5,0 gr, 0,03 moli), site moleculare de 4 Å (50 gr) și butanonă anhidră (700 ml). Amestecul se încălzește la reflux 8 zile. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei, precipitatul se filtrează, iar filtratul se concentrază la rotavapor. Rezultă un ulei de culoare galbenă ( $R_f = 0,51$ ; eluent DCM), care va fi folosit în etapa următoare fără o purificare în prealabil. Randamentul reacției este 95 % (0,22 moli).

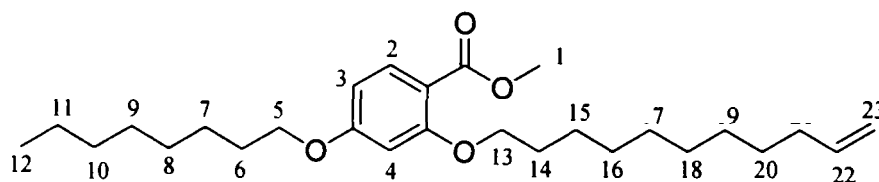
**(12a)**  $n = 5$



Formula moleculară:  $C_{21}H_{32}O_4$ ; Masa moleculară: 348,48;

$^1H$ -RMN 400 MHz,  $CDCl_3/\delta$  [ppm]: 7,83 (dd, 1H,  $H^2$ ); 6,47 (d, 1H,  $H^3$ ); 6,45 (d, 1H,  $H^4$ ); 5,81-5,91 (m, 1H,  $H^{16}$ ); 4,97-5,09 (m, 2H,  $H^{17}$ ); 3,99 (t, 4H,  $H^{5,13}$ ); 3,85 (s, 3H,  $H^1$ ); 2,29 (v, 2H,  $H^{15}$ ); 1,90-1,97 (m, 2H,  $H^{14}$ ); 1,74-1,81 (m, 2H,  $H^6$ ); 1,25-1,48 (m, 10H,  $H^{7-11}$ ); 0,89 (t, 3H,  $H^{12}$ ).

**(12b)**  $n = 11$

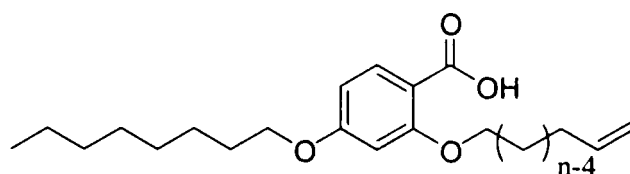


Formula moleculară:  $C_{27}H_{46}O_4$ ; Masa moleculară: 432,64;

$^1H$ -RMN 400 MHz,  $CDCl_3/\delta$  [ppm]: 7,82 (dd, 1H,  $H^2$ ); 6,46 (d, 1H,  $H^3$ ); 6,44 (d, 1H,  $H^4$ ); 5,75-5,85 (m, 1H,  $H^{22}$ ); 4,90-5,01 (m, 2H,  $H^{23}$ ); 3,98 (t, 4H,  $H^{5,13}$ ); 3,84 (s, 3H,  $H^1$ ); 2,03 (v, 2H,  $H^{21}$ ); 1,74-1,86 (m, 4H,  $H^{6,14}$ ); 1,21-1,50 (m, 22H,  $H^{7-11,15-20}$ ); 0,88 (t, 3H,  $H^{12}$ ).

~~~~~  
Contribuții proprii

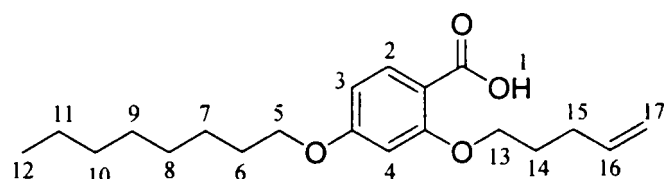
Sinteza acidului 4-octiloxi-2-alkil-(n-1)-eniloxi-benzoic (**13**) [123]



(**13a**) $n = 5$; (**13b**) $n = 11$;

Compusul cu una din structurile (**12a**) sau (**12b**) (0,22 moli) se dizolvă într-un amestec de solvenți format din THF (250 ml) și metanol (1400 ml). Se adaugă o soluție de KOH (66,6 gr, 1,19 moli) în apă (200 ml). Amestecul de reacție se agită 2 zile la temperatura camerei și încă 2 ore la reflux. Solventul se îndepărtează la rotavapor, iar peste solidul rezultat se adaugă gheață și apă (900 ml). Se acidulează cu HCl conc. până la $pH = 2$, iar produsul se extrage cu DCM (6×250 ml). Faza organică se usucă cu $MgSO_4$, iar DCM se îndepărtează la rotavapor. Produsul solid se recristalizează din hexan, rezultând cristale albe, cu un randament de 75 % (0,17 moli). ((**13a**): $R_f = 0,61$; DCM/hexan = 4/1; (**13b**): $R_f = 0,9$; butanonă).

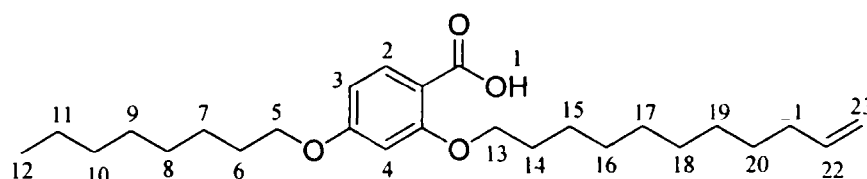
(**13a**) $n = 5$



Formula moleculară: $C_{20}H_{30}O_4$; Masa moleculară: 334,45;

1H -RMN 400 MHz, $CDCl_3/\delta$ [ppm]: 10,80 (u, 1H, H^1); 8,05 (d, 1H, H^2); 6,56 (dd, 1H, H^3); 6,43 (d, 1H, H^4); 5,74 (m, 1H, H^{16}); 5,00 (m, 2H, H^{17}); 4,14 (t, 2H, H^{13}); 3,93 (t, 2H, H^5); 2,19 (m, 2H, H^{15}); 1,96 (v, 2H, H^{14}); 1,73 (q, 2H, H^6); 1,21-1,24 (m, 10H, H^{7-11}); 0,81 (t, 3H, H^{12}).

(**13b**) $n = 11$

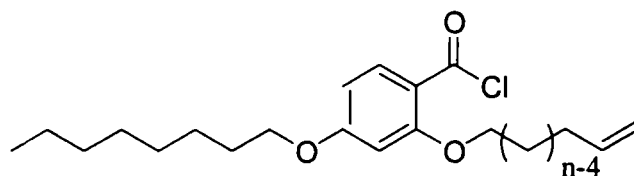


Contribuții proprii

Formula moleculară: $C_{26}H_{44}O_4$; Masa moleculară: 418,70;

1H -RMN 400 MHz, $CDCl_3/\delta$ [ppm]: 10,78 (u, 1H, H^1); 8,12 (d, 1H, H^2), $J_o = 8,80$; 6,62 (dd, 1H, H^3), $J_o = 8,80$, $J_m = 2,20$; 6,51 (d, 1H, H^4), $J_m = 2,20$; 5,82 (m, 1H, H^{22}); 4,95 (m, 2H, H^{23}); 4,20 (t, 2H, H^{13}); 4,02 (t, 2H, H^5); 2,06 (v, 2H, H^{21}); 1,89 (q, 2H, H^{14}); 1,80 (q, 2H, H^6); 1,24-1,53 (m, 22H, $H^{7-11,15-20}$); 0,90 (t, 3H, H^{12}).

Sinteza clorurii de 4-octiloxi-2-alchil-(n-1)-eniloxi-benzoil (14) [123]

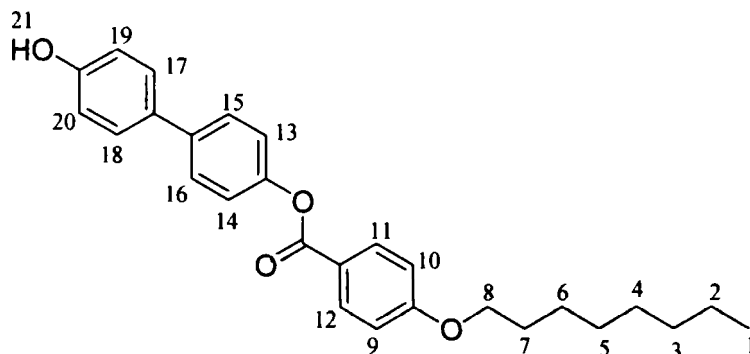


(14a) $n = 5$;

(14b) $n = 11$;

Compusul cu una din structurile (13a) sau (13b) (0,16 mmoli) se dizolvă în toluen anhidru (65 ml) sub atmosferă de azot. Se adaugă $SOCl_2$ (25 ml, 0,34 moli) și amestecul de reacție se încălzește la 80 °C, temperatură la care se menține timp de 2 ore. În final amestecul de reacție se agită încă o oră la reflux. $SOCl_2$ și toluenul se îndepărtează la rotavapor sub atmosferă de azot, iar clorura acidă rezultată se folosește în etapa următoare fără purificare.

Sinteza esterului 4'-hidroxibifenil al acidului 4-octiloxibenzoic (15) [123, 183]



Contribuții proprii

Acidul 4-octiloxibenzoic (**4**) (22.5 gr, 0,09 moli), 4,4'-dihidroxi-bifenil (35 gr, 0,38 moli) și DMAP (2.3 gr, 18.8 moli) se dizolvă în THF anhidru (500 ml). La această soluție se adaugă DCC (22 gr, 0,11 moli). Reacția se desfășoară la temperatura camerei timp de 18 ore. Precipitatul se filtrează, se spală cu DCM, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Produsul se recrystalizează din etanol (500 ml), și se purifică pe coloană cromatografică (SiO₂, DCM/hexan = 4/1) (R_f = 0,46, eluent: DCM/eter etilic = 9,6/0,4). Se obține un solid de culoare albă cu un randament $\eta = 40\%$ (15 gr).

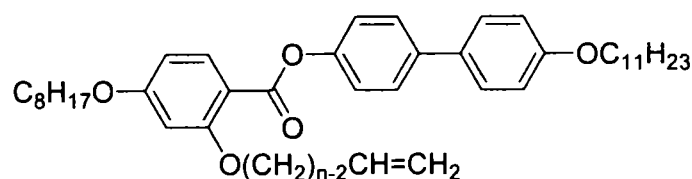
Formula moleculară: C₂₇H₃₀O₄; Masa moleculară: 418,52;

A.E.: Calc.: C 77,48 %, H 7,22 %; Exp.: C 80,71 %, H 77,50 %; p.t. = 183-184 °C;

¹H-RMN 400 MHz, CDCl₃/δ [ppm]: 8.15 (dd, 2H, H^{11,12}); J_o = 8,06; 7.54 (dd, 2H, H^{15,16}) J_o = 8,80; 7,43 (dd, 2H, H^{17,18}), J_o = 8,80; 7.23 (d, 2H, H^{13,14}), J_o = 8,80; 6,97 (d, 2H, H^{9,10}), J_o = 8,98; 6,90 (m, 2H, H^{19,20}); 4,04 (t, 2H, H⁸); 1,82 (q, 2H, H⁷); 1,48 (q, 2H, H²); 1,23-1,41 (m, 8H, H³⁻⁶); 0,89 (t, 3H, H¹);

IR (pastilă KBr) ν_{\max} [cm⁻¹]: 3464, 2954, 2931, 2923, 2873, 2854, 1732, 1708, 1606, 1577, 1509, 1497, 1475, 1467, 1421, 1392, 1377, 1358, 1290, 1275, 1260, 1211, 1168, 1116, 1084, 1018, 999, 883, 843, 809, 763, 723, 690, 646, 513.

Sinteza esterilor 4'-undeciloxi-bifenil al acidului (4-octiloxi-2-alchil-(n-1)-eniloxi)-benzoic (16a-b)



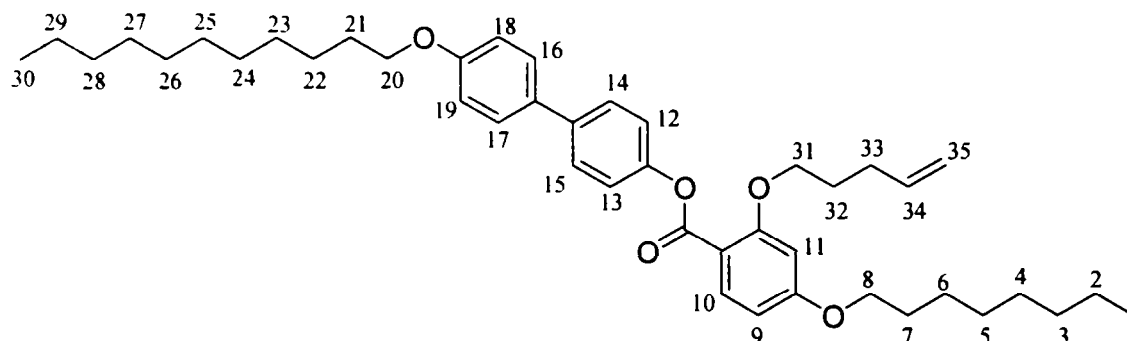
(16a) n = 5; (16b) n = 11

Clorura acidă (**14a-b**) (16 mmoli) se adaugă la un amestec format din: 4-undeciloxi-4'-hidroxibifenil (**5**) (16 mmoli), piridină anhidră (25 ml, 0,31 moli) și toluen anhidru (25 ml). Reacția se desfășoară la 80 °C timp de 18 ore și încă o oră la reflux. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei și se adaugă un amestec apă/gheață (200 ml) și apoi eter etilic/hexan = 1/1 (200 ml). După separarea fazelor, stratul apos se extrage cu cloroform (2 × 200 ml). Se unesc fracțiunile organice, se usucă pe MgSO₄, iar solventul este îndepărtat la

Contribuții proprii

rotavapor. Purificarea produsului se realizează pe coloană cromatografică (SiO₂, **(16a)**: DCM/hexan = 7/3, R_f = 0,64, **(16b)**: DCM/hexan = 4/1, R_f = 0,74) și ulterior prin recristalizare din hexan. Se obține un solid de culoare albă cu un randament $\eta = 80\%$ (12,8 mmoli).

(16a) n = 5 ; X = -OC₁₁H₂₃ [123]



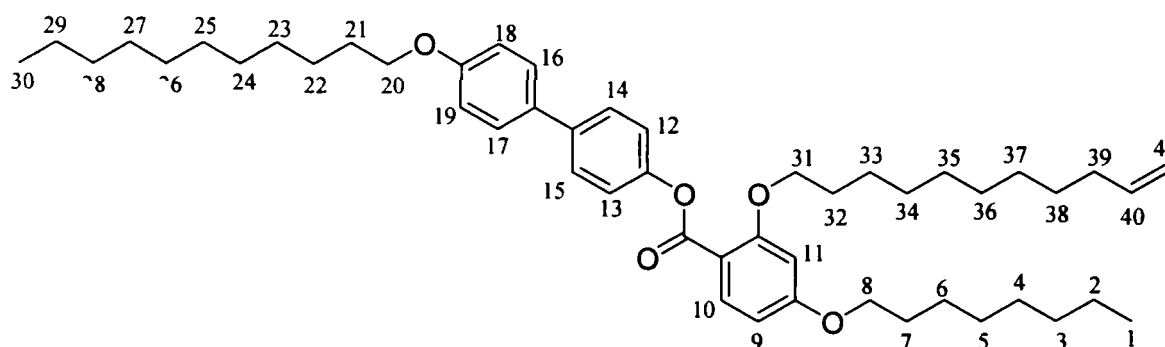
Formula moleculară: C₄₃H₆₀O₅; Masa moleculară: 656,93;

Tranziții (°C): Cr 53,9 N 72,8 Izo;

A.E.: Calc.: C 78,62 %, H 9,21 %; Exp.: C 78,54 %, H 9,35 %;

¹H-RMN 400 MHz, CDCl₃/δ [ppm]: 8,04 (d, 1H, H¹⁰); 7,57 (m, 2H, H^{14,15}); 7,49 (m, 2H, H^{16,17}); 7,23 (m, 2H, H^{12,13}); 6,96 (dd, 2H, H^{18,19}); 6,53 (dd, 1H, H⁹); 6,50 (d, 1H, H¹¹); 5,81 (m, 1H, H³⁴); 4,99 (m, 2H, H³⁵); 4,02 (m, 6H, H^{8,20,31}); 2,28 (v, 2H, H³³); 1,94 (q, 2H, H³²); 1,79 (m, 4H, H^{7,21}); 1,28-1,57 (m, 26H, H^{2-6,22-29}); 0,88 (m, 6H, H^{1,30}).

(16b) n = 11 ; X = -OC₁₁H₂₃ [184]



Formula moleculară: C₄₉H₇₂O₅; Masa moleculară: 741,09;

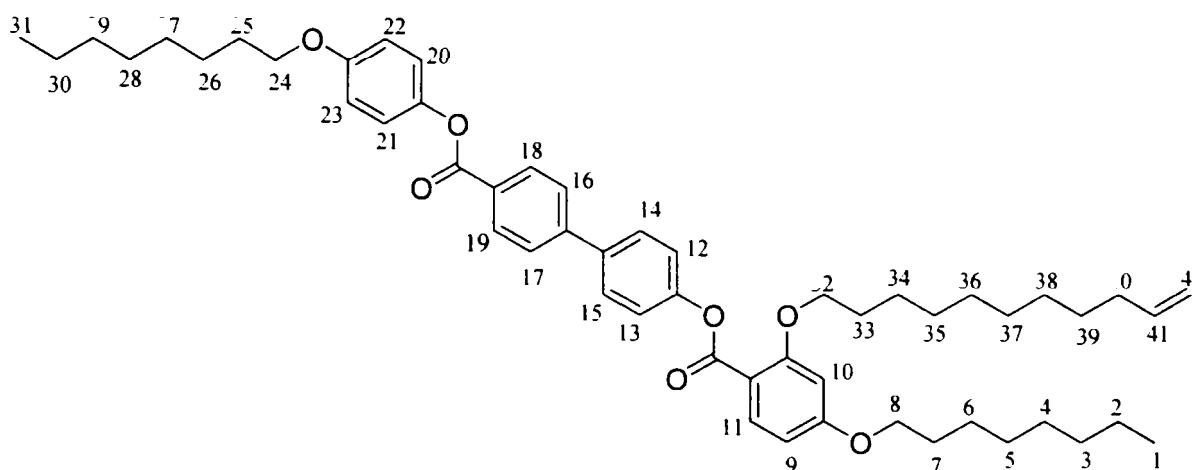
Tranziții (°C): Cr 41,09 Cr 46,35 N 61,87 Izo;

~~~~~  
Contribuții proprii

**A.E.:** Calc.: C 79,41 %, H 9,79 %; Exp.: C 79,70 %, H 10,00 %;

**<sup>1</sup>H-RMN** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 7,95 (d, 1H, H<sup>10</sup>); 7,48 (m, 2H, H<sup>14,15</sup>); 7,42 (m, 2H, H<sup>16,17</sup>); 7,16 (m, 2H, H<sup>12,13</sup>); 6,89 (m, 2H, H<sup>18,19</sup>); 6,45 (dd, 1H, H<sup>9</sup>); 6,43 (d, 1H, H<sup>11</sup>); 5,70 (m, 1H, H<sup>40</sup>); 4,87 (m, 2H, H<sup>41</sup>); 3,94 (m, 6H, H<sup>8,20,31</sup>); 1,93 (v, 2H, H<sup>39</sup>); 1,73 (m, 6H, H<sup>7,21,32</sup>); 1,13-1,46 (m, 38H, H<sup>2-6,22-29, 33-38</sup>); 0,80 (m, 6H, H<sup>1,30</sup>).

*Sinteza esterului 4'-octiloxi-bifenil-4-il al acidului 4-octiloxi-2-alchil-(n-1)-eniloxi-benzoic (16c) [185]*



La o soluție de clorură acidă (**14c**) (16 mmoli) în toluen anhidru (40 ml) se adaugă în picături timp de 5 minute un amestec format din: esterul 4'-hidroxibifenil al acidului 4-octiloxi benzoic (**15**) (16 mmoli), piridină anhidră (25 ml, 0,31 moli) și toluen anhidru (25 ml). Reacția se desfășoară la 80 °C timp de 18 ore și încă o oră la reflux. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei și se adaugă peste o soluție saturată NaCl (120 ml) și apoi eter etilic (120 ml). După separarea fazelor, stratul apos se extrage cu cloroform/hexan = 1/1 (3 × 120 ml). Se unesc fracțiunile organice, se usucă pe MgSO<sub>4</sub>, iar solventul se îndepărtează la rotavapor. Purificarea se realizează pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, DCM/hexan = 4/1, R<sub>f</sub> = 0,66). Se obține un solid de culoare albă cu un randament η = 82 % (10,7 gr).

Formula moleculară: C<sub>53</sub>H<sub>70</sub>O<sub>7</sub>; Masa moleculară: 819,12;

Tranziții (°C): Cr 91,9 N 142,3 Izo; (ANEXA 8); Textura (ANEXA 9)

**A.E.:** Calc.: C 77,71 %, H 8,61 %; Exp.: C 78,00 %, H 8,89 %;

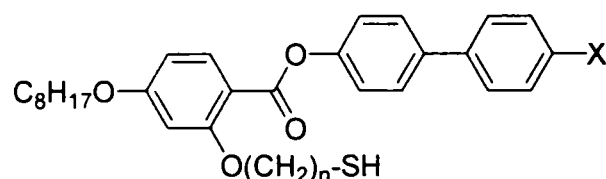
**<sup>1</sup>H-RMN** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,08 (dd, 2H, H<sup>20,21</sup>), J<sub>o</sub> = 8,98; 7,97 (d, 1H, H<sup>11</sup>), J<sub>o</sub> = 8,61; 7,54 (m, 4H, H<sup>14-17</sup>); 7,20 (m, 4H, H<sup>12,13,18,19</sup>); 6,90 (dd, 2H, H<sup>22,23</sup>), J<sub>o</sub> = 8,98; 6,48 (d,

*Contribuții proprii*

1H, H<sup>10</sup>). J<sub>m</sub> = 2,38; 6,44 (dd, 1H, H<sup>9</sup>); 5,71 (m, 1H, H<sup>41</sup>); 4,88 (m, 2H, H<sup>42</sup>); 3,97 (m, 6H, H<sup>8,24,32</sup>); 1,93 (v, 2H, H<sup>40</sup>); 1,74 (m, 6H, H<sup>7,25,33</sup>); 1,14-1,45 (m, 32H, H<sup>2-6,26-30, 34-39</sup>); 0,82 (t, 6H, H<sup>1,31</sup>) – (ANEXA 10);

<sup>13</sup>C-RMN CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 165; 164,5; 164; 163,5; 161,5; 150,5 (2); 139; 138 (2); 134,5; 132,5; 128 (2); 122,5 (2), 121,5; 114 (2); 111; 105; 100; 69; 68; 34; 32; 29,5 (3); 29 (4); 26; 22,5; 14 – (ANEXA 11).

*Sinteza esterilor bifenilului 4'-substituit al acidului 2-(n-mercapto-alchiloxi)-4-octiloxibenzoic (17)*



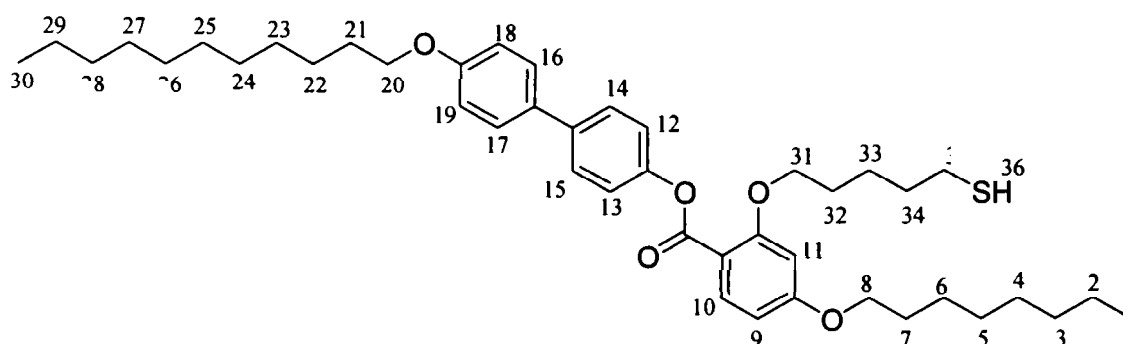
(17a) n = 5 ; X = -OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

(17b) n = 11 ; X = -OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>

(17c) n = 11 ; X = -OOC-Ph-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Un amestec format din: compusul cu una din structurile (16a-c) (1,4 mmoli), trifenilsilantiol (0,49 gr, 1,7 mmoli) și AIBN (0,065 gr, 0,4 mmoli) în benzen (6 ml) se menține timp de 48 ore la reflux. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și se adaugă TFA (1,48ml, 7 mmoli). Se agită masa de reacție 30 minute, iar solventul se îndepărtează la rotavapor. Produsul se purifică pe coloană cromatografică, rezultând un produs de culoare albă.

(17a) n = 5 ; X = -OC<sub>11</sub>H<sub>23</sub> [184]



Contribuții proprii

Purificarea se realizează pe coloană cromatografică ( $\text{SiO}_2$ , DCM/hexan = 4/1,  $R_f = 0,69$ ). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 37\%$  (0.35 gr).

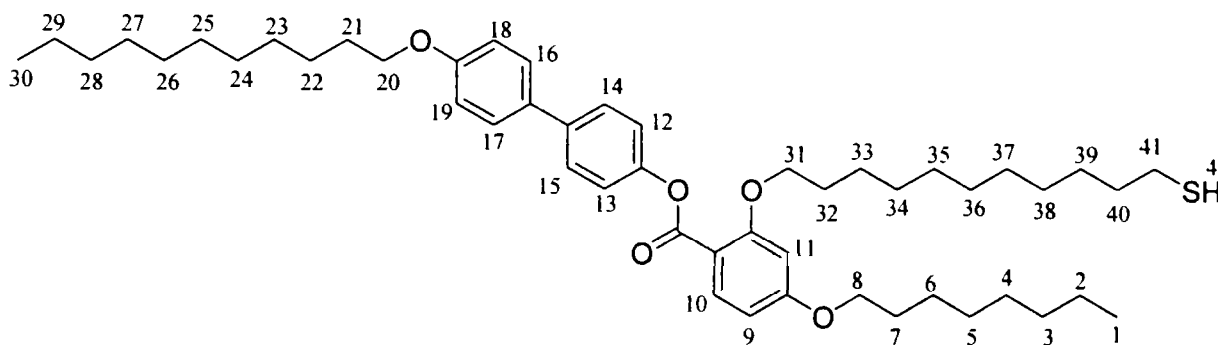
Formula moleculară:  $\text{C}_{43}\text{H}_{62}\text{O}_5\text{S}$ ; Masa moleculară: 691,02;

Tranziții ( $^\circ\text{C}$ ): Cr 40,5 N 67,2 Izo;

A.E.: Calc.: C 74,74 %, H 9,04 %, S 4,64 %; Exp.: C 75,00 %, H 9,30 %, S 4,46 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\delta$  [ppm]: 8,31 (d, 1H,  $\text{H}^{10}$ ); 7,42 (m, 2H,  $\text{H}^{14,15}$ ); 7,37 (m, 2H,  $\text{H}^{16,17}$ ); 7,30 (m, 2H,  $\text{H}^{12,13}$ ); 6,91 (dd, 2H,  $\text{H}^{18,19}$ ); 6,53 (d, 1H,  $\text{H}^{11}$ ); 6,38 (dd, 1H,  $\text{H}^9$ ); 3,69 (t, 2H,  $\text{H}^{31}$ ); 3,61 (m, 4H,  $\text{H}^{8,20}$ ); 2,09 (dt, 2H,  $\text{H}^{35}$ ); 1,65 (m, 4H,  $\text{H}^{7,21}$ ); 1,50 (q, 2H,  $\text{H}^{32}$ ); 1,26-1,37 (m, 30H,  $\text{H}^{2-6,22-29,33,34}$ ); 1,04 (t, 1H,  $\text{H}^{36}$ ); 0,92 (t, 6H,  $\text{H}^{1,30}$ ).

(17b)  $n = 11$  ; X =  $-\text{OC}_{11}\text{H}_{23}$  [184, 185]



Purificarea se realizează pe coloană cromatografică ( $\text{SiO}_2$ , DCM/hexan = 6/4,  $R_f = 0,43$ ). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 34\%$  (0,37 gr).

Formula moleculară:  $\text{C}_{49}\text{H}_{74}\text{O}_5\text{S}$ ; Masa moleculară: 775,17;

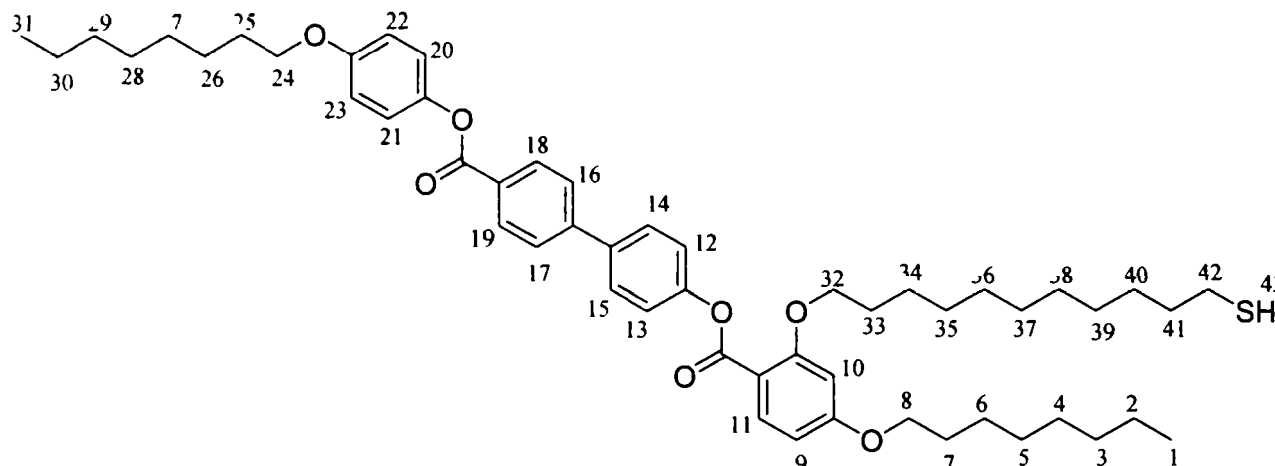
Tranziții ( $^\circ\text{C}$ ): Cr 61,4 Izo (61,3) N;

A.E.: Calc.: C 75,92 %, H 9,62 %, S 4,14 %; Exp.: C 75,80 %, H 9,50 %, S 4,19 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\delta$  [ppm]: 8,31 (d, 1H,  $\text{H}^{10}$ ); 7,42 (m, 2H,  $\text{H}^{14,15}$ ); 7,38 (m, 2H,  $\text{H}^{16,17}$ ); 7,32 (m, 2H,  $\text{H}^{12,13}$ ); 6,93 (m, 2H,  $\text{H}^{18,19}$ ); 6,57 (dd, 1H,  $\text{H}^9$ ); 6,39 (d, 1H,  $\text{H}^{11}$ ); 3,71 (m, 4H,  $\text{H}^{8,20}$ ); 3,62 (t, 2H,  $\text{H}^{31}$ ); 2,15 (dt, 2H,  $\text{H}^{41}$ ); 1,66 (m, 6H,  $\text{H}^{7,21,32}$ ); 1,10-1,55 (m, 42H,  $\text{H}^{2-6,22-29,33-40}$ ); 1,08 (t, 1H,  $\text{H}^{42}$ ); 0,92 (t, 6H,  $\text{H}^{1,30}$ ).



(17c) n = 11 ; X = -OOC-Ph-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> [186]



Purificarea se realizează pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, DCM/hexan = 7/3, R<sub>f</sub> = 0,53). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 37\%$  (0,44 gr).

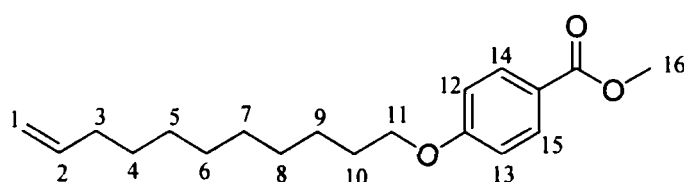
Formula moleculară: C<sub>53</sub>H<sub>72</sub>O<sub>7</sub>S; Masa moleculară: 853,20;

Tranziții (°C): Cr 69,8 Cr 81,3 N 139,5 Izo; (ANEXA 12); Textura (ANEXA 13),

A.E.: Calc.: C 74,61 %, H 8,51 %, S 3,76 %; Exp.: C 74,30 %, H 8,83 %, S 3,66 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/δ [ppm]: 8,30 (m, 2H, H<sup>20,21,11</sup>); 7,30 (m, 6H, H<sup>14-17</sup>); 7,20 (m, 2H, H<sup>12,13,18,19</sup>); 6,77 (m, 2H, H<sup>22,23</sup>); 6,57 (s, 1H, H<sup>10</sup>); 6,39 (dd, 1H, H<sup>9</sup>); 3,92 (t, 2H, H<sup>24</sup>); 3,63 (t, 2H, H<sup>32</sup>); 3,51 (t, 2H, H<sup>8</sup>); 2,16 (dt, 2H, H<sup>42</sup>); 1,46-1,74 (m, 6H, H<sup>7,25,33</sup>); 1,18-1,40 (m, 36H, H<sup>2-6,26-30,34-41</sup>); 1,10 (t, 1H, H<sup>43</sup>); 0,92 (t, 6H, H<sup>1,31</sup>) – (ANEXA 14);

#### Sinteza esterului metilic al acidului 4-undec-10-enil-oxi- benzoic (18)



11-Brom-1-decena (33 ml, 0,15 moli) se adaugă la o suspensie formată din: esterul metilic al acidului 4-hidroxibenzoic (16,81 gr, 0,11 moli), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (73 gr, 0,6 moli), KI (1,0 gr), site moleculare de 4 Å (10 gr) în butanonă anhidră (200 ml) și se încălzește la reflux 23 ore. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei, precipitatul se filtrează, iar filtratul se

Contribuții proprii

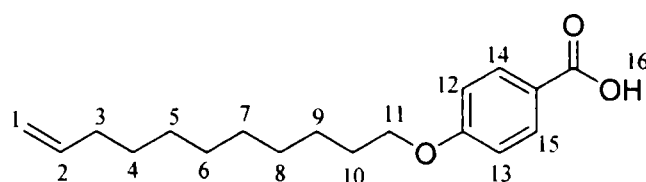
concentrază la rotavapor. Produsul se purifică prin recristalizare din metanol (2 × 125 ml). Se obțin cristale de culoare albă, cu un randament de 96 % (0,22 moli).

Formula moleculară: C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 304,42;

A.E.: Calc.: C 74,96 %, H 9,27 %; Exp.: C 74,70 %, H 9,13 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 7,98 (m, 2H, H<sup>14,15</sup>); 6,90 (m, 2H, H<sup>12,13</sup>); 5,80 (m, 1H, H<sup>2</sup>); 4,96 (m, 2H, H<sup>1</sup>); 3,99 (t, 2H, H<sup>11</sup>); 3,87 (s, 3H, H<sup>16</sup>); 2,03 (v, 2H, H<sup>3</sup>); 1,79 (q, 2H, H<sup>10</sup>); 1,29-1,48 (m, 12H, H<sup>4-9</sup>).

#### Sinteza acidului 4-undec-10-enil-oxi-benzoic (19) [187]



Esterul metilic al acidului 4-undec-10-enil-oxi-benzoic (18) (8,2 gr, 26,9 mmoli) se dizolvă în THF (30 ml), iar KOH (8,2 gr, 14,5 mmoli) se dizolvă în apă (20 ml). Cele două soluții se amestecă și se adaugă metanol (30 ml) pentru omogenizarea fazelor. Reacție se desfășoară la reflux timp de 17 ore și încă 6 ore la temperatura camerei. Se adaugă amestec apă/gheață (400 ml), și HCl conc. până la pH = 2. Precipitatul obținut se filtrează, rezultând un produsul solid de culoare albă, cu un randament al reacției de 90 % (7,03 gr).

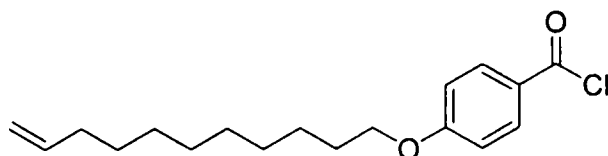
Formula moleculară: C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 290,40;

A.E.: Calc.: C 74,45 %, H 9,02 %; Exp.: C 74,21 %, H 8,95 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, DMSO-D<sub>6</sub> (80 °C)/δ [ppm]: 7,82 (m, 2H, H<sup>14,15</sup>); 6,89 (m, 2H, H<sup>12,13</sup>); 5,75 (m, 1H, H<sup>2</sup>); 4,92 (m, 2H, H<sup>1</sup>); 3,98 (t, 2H, H<sup>11</sup>); 1,97 (m, 2H, H<sup>3</sup>); 1,67 (m, 3H, H<sup>10</sup>); 1,24-1,45 (m, 12H, H<sup>4-9</sup>);

<sup>13</sup>C-RMN DMSO-D<sub>6</sub> (80 °C)/δ [ppm]: 167, 161, 139, 131, 114, 113, 67, 40, 39 (5), 33, 28 (5), 25.

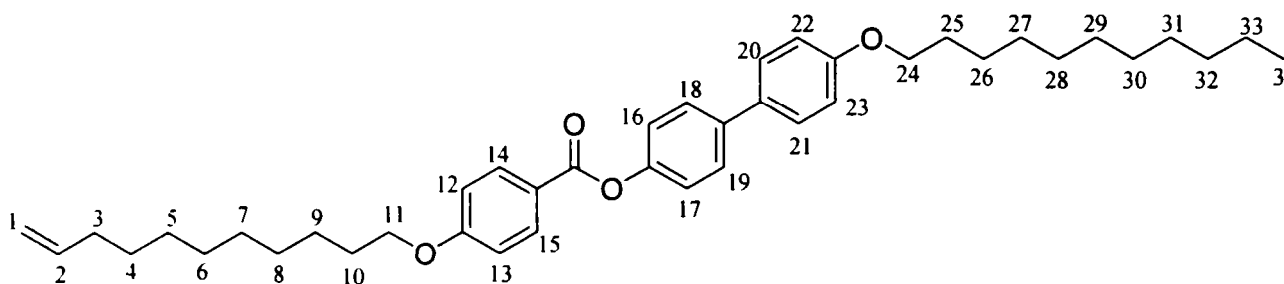
#### Sinteza clorurii de 4-undec-10-enil-oxi-benzoil (20)



Contribuții proprii

Acidul (19) (10 mmoli) se dizolvă în toluen anhidru (50 ml) sub atmosferă de azot. Se adaugă  $\text{SOCl}_2$  (14.5 ml, 200 mmoli), iar soluția se încălzește la 80 °C, temperatură la care se menține timp de 3 ore. În final, amestecul de reacție se menține sub agitare încă o oră la reflux. Excesul de  $\text{SOCl}_2$  și toluenul se îndepărtează la rotavapor sub atmosferă de azot, iar clorura acidă rezultată se folosește în etapa următoare fără purificare.

*Sinteza esterului 4'-undeciloxi-bifenil al acidului 4-undec-10-enil-oxi-benzoic (21a)*



Un amestec format din 4-undeciloxi-4'-hidroxibifenil (5) (3,4 gr, 10 mmoli) și piridină anhidră (10,54 ml, 200 mmoli) în toluen anhidru (25 ml) se adaugă la clorura acidă (20) (10 mmoli). Reacția se desfășoară la 80 °C timp de 18 ore și încă o oră la reflux. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei, se adaugă amestecul apă/gheață (250 ml) și apoi eter etilic/hexan = 1/1 (160 ml). După separarea fazelor, stratul apos se extrage cu cloroform (2 × 200 ml). Se unesc fracțiunile organice, se usucă pe  $\text{MgSO}_4$ , iar solventul se îndepărtează la rotavapor. Purificarea produsului se realizează pe coloană cromatografică ( $\text{SiO}_2$ , DCM/hexan = 6/4,  $R_f = 0,60$ ) și ulterior prin recristalizare din  $\text{CHCl}_3$ /metanol. Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 63 \%$  (3,8 gr).

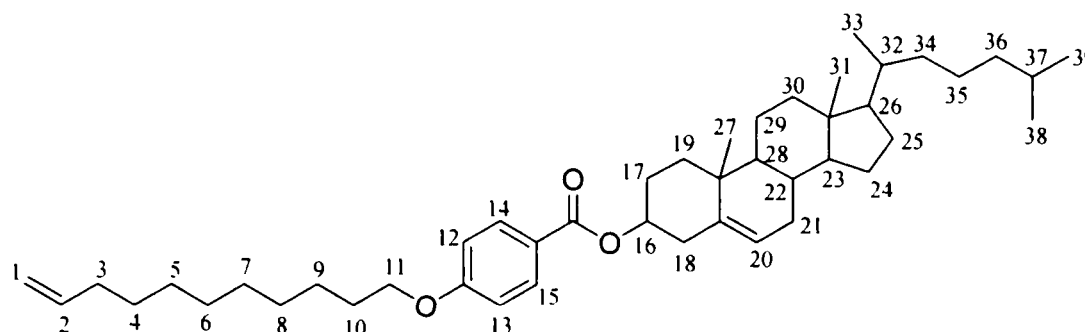
Formula moleculară:  $\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{O}_4$ ; Masa moleculară: 612,88;

Tranziții (°C): Cr 97,7 Cr 110,2 SmX 163,5 N 171,9 Izo;

A.E.: Calc.: C 80,35 %, H 9,21 %; Exp.: C 80,21 %, H 9,05 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  [ppm]: 8,09 (m, 2H,  $\text{H}^{14,15}$ ); 7,51 (m, 2H,  $\text{H}^{18,19}$ ); 7,44 (m, 2H,  $\text{H}^{20,21}$ ); 7,18 (m, 2H,  $\text{H}^{16,17}$ ); 6,91 (m, 2H,  $\text{H}^{12,13}$ ); 6,89 (m, 2H,  $\text{H}^{22,23}$ ); 5,74 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ); 4,89 (m, 2H,  $\text{H}^1$ ); 3,97 (t, 2H,  $\text{H}^{11}$ ); 3,92 (t, 2H,  $\text{H}^{24}$ ); 1,97 (v, 2H,  $\text{H}^3$ ); 1,73 (m, 4H,  $\text{H}^{10,25}$ ); 1,14-1,46 (m, 28H,  $\text{H}^{4-9,26-33}$ ); 0,79 (t, 3H,  $\text{H}^{34}$ ).

*Sinteza esterului colesteril-3-il al acidului (4-undec-10-enil-oxi)-benzoic (21b) [187]*



O soluție de colesterol (5,41 gr, 14 mmoli) și piridină anhidră (15 ml, 280 mmoli) în toluen anhidru (30 ml) se adaugă la clorura acidă (**20**) (14 mmoli). Reacția se desfășoară la 80 °C timp de 18 ore și încă o oră la reflux. Se răcește masa de reacție la temperatura camerei și se adaugă amestec apă/gheață (300 ml) și apoi eter etilic/hexan = 1/1 (200 ml). După separarea fazelor, stratul apos se extrage cu eter etilic (3 × 250 ml). Se unesc fracțiunile organice, se usucă pe MgSO<sub>4</sub>, iar solventul se îndepărtează la rotavapor. Purificarea produsului se realizează pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, DCM/hexan = 4/6, R<sub>f</sub> = 0,46). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 75\%$  (6,92 gr).

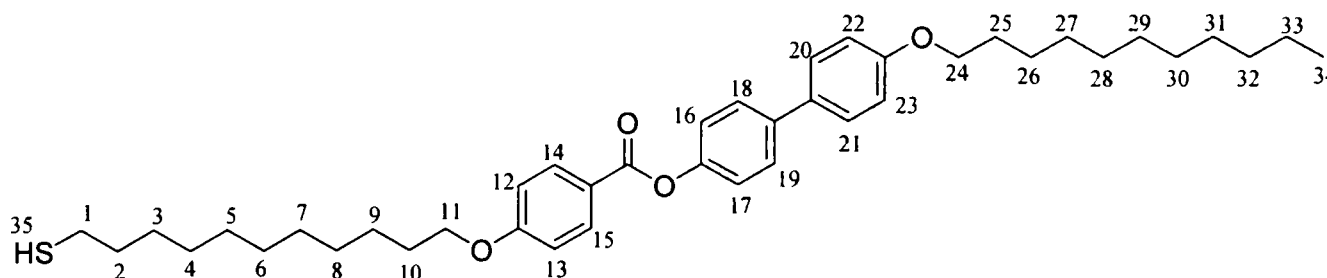
Formula moleculară: C<sub>45</sub>H<sub>70</sub>O<sub>3</sub>; Masa moleculară: 658,53;

Tranziții (°C): Cr 98,9 SmX 169,5 TGB 170,8 N 201,9 Izo;

A.E.: Calc.: C 82,01 %, H 10,71 %; Exp.: C 81,84 %, H 10,55 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 7,97 (m, 2H, H<sup>14,15</sup>); 6,89 (m, 2H, H<sup>12,13</sup>); 5,80 (m, 1H, H<sup>2</sup>); 5,40 (d, 1H, H<sup>20</sup>); 4,98 (m, 2H, H<sup>1</sup>); 4,82 (m, 1H, H<sup>16</sup>); 3,99 (t, 2H, H<sup>11</sup>); 2,44 (d, 2H, H<sup>18</sup>); 0,67-2,10 (m, 55H, H<sup>3-10,17,19,21-39</sup>).

*Sinteza esterului 4-undeciloxi-bifenil al acidului 4-(11-mercapto-undeciloxi)-benzoic (22a)*



*Contribuții proprii*

Un amestec format din: compusul (**21a**) (1,4 mmoli), trifenilsilantiol (0,49 gr, 1,7 mmoli) și AIBN (0,065 gr, 0,4 mmoli) în benzen (6 ml) se menține timp de 25 ore la reflux. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și se adaugă TFA (1,48 ml, 7 mmoli). Se agită masa de reacție timp de 30 minute, iar apoi solventul se îndepărtează la rotavapor. Produsul se purifică pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, DCM/hexan = 4/6, R<sub>f</sub> = 0,22). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 52\%$  (0,47 gr).

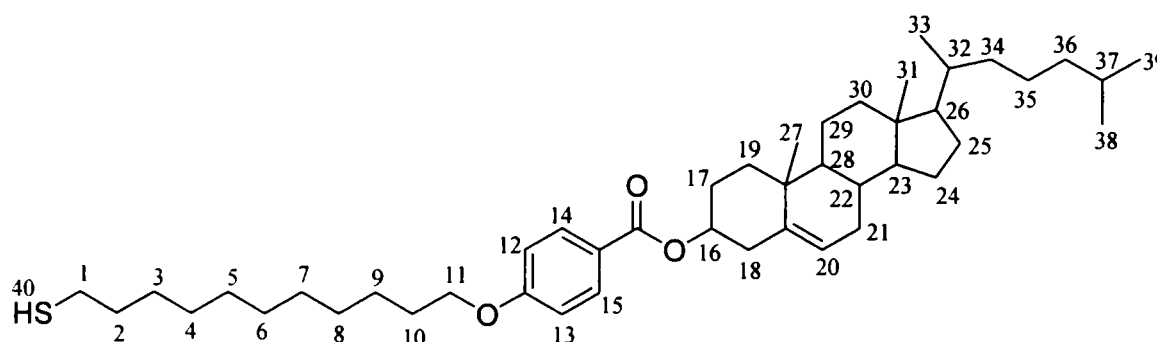
Formula moleculară: C<sub>41</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>S; Masa moleculară: 646,96;

Tranziții (°C): Cr 92,6 X 116,6 SmX 159,2 N 164,3 Izo;

A.E.: Calc.: C 76,12 %, H 9,04 %, S 4,96 %; Exp.: C 76,43 %, H 9,15 %, S 4,85 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,14 (m, 2H, H<sup>14,15</sup>); 7,56 (m, 2H, H<sup>18,19</sup>); 7,49 (m, 2H, H<sup>20,21</sup>); 7,23 (m, 2H, H<sup>16,17</sup>); 6,96 (m, 4H, H<sup>12,13,22,23</sup>); 4,01 (m, 4H, H<sup>11,24</sup>); 2,51 (dt, 2H, H<sup>1</sup>); 1,81 (m, 4H, H<sup>10,25</sup>); 1,59 (m, 2H, H<sup>10,25</sup>); 1,20-1,54 (m, 33H, H<sup>2-9,26-33,35</sup>); 0,87 (t, 4H, H<sup>34</sup>).

*Sinteza esterului de colesteril-3-il al acidului 4-(11-mercapto-undeciloxi)-benzoic (22b)*



Un amestec format din: compusul (**21b**) (1,4 mmoli), trifenilsilantiol (0,49 gr, 1,7 mmoli) și AIBN (0,065 gr, 0,4 mmoli) în benzen (6 ml) se menține timp de 25 ore la reflux. Amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și se adaugă TFA (1,48 ml, 7 mmoli). Se agită masa de reacție timp de 30 minute, iar apoi solventul se îndepărtează la rotavapor. Produsul se purifică pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, DCM/hexan = 6/4, R<sub>f</sub> = 0,66). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 26,7\%$  (0,26 gr).

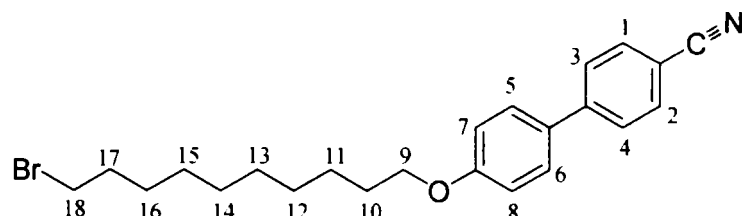
Formula moleculară: C<sub>45</sub>H<sub>72</sub>O<sub>3</sub>S; Masa moleculară: 693,12;

Tranziții (°C): Cr 114,2 TGB 132,6 N\* 186,3 Izo;

A.E.: Calc.: C 77,98 %, H 10,47 %, S 4,63 %; Exp.: C 77,83 %, H 10,15 %, S 4,55 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  [ppm]: 7,97 (m, 2H,  $\text{H}^{14,15}$ ); 6,88 (m, 2H,  $\text{H}^{12,13}$ ); 5,40 (d, 1H,  $\text{H}^{20}$ ); 4,81 (m, 1H,  $\text{H}^{16}$ ); 3,99 (t, 2H,  $\text{H}^{11}$ ); 2,51 (dt, 2H,  $\text{H}^1$ ); 2,42 (d, 2H,  $\text{H}^{18}$ ); 0,67-1,56 (m, 58H,  $\text{H}^{2-10,17,19,21-39,40}$ ).

*Sinteza 4'-(10-bromo-deciloxi)-bifenil-4-carbonitrilului (23)* [179]



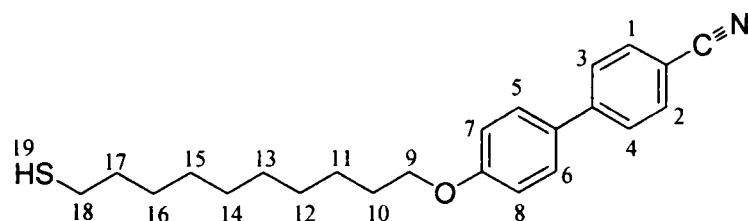
La o suspensie de 4'-hidroxi-bifenil-4-carbonitril (1,5 gr, 7,65 mmoli) și  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (6,4 gr, 46 mmoli) în butanonă (250 ml) se adaugă sub agitare 1,11-dibrom-undecan (12 gr, 40 mmoli), și ulterior KI (0,7 gr). Reacția se desfășoară la reflux 12 ore. Se răcește masa se reacție la temperatura camerei, precipitatul se filtrează și se spală cu DCM, iar filtratul se concentrează la rotavapor. Produsul se purifică pe coloană cromatografică ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{DCM}/\text{hexan} = 3/1$ ,  $R_f = 0,61$ ). Se obține un solid de culoare albă cu un randament  $\eta = 76,7\%$  (2,4 gr).

Formula moleculară:  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{BrNO}$ ; Masa moleculară: 414,38;

A.E.: Calc.: C 66,67 %, H 6,81 %, N 3,38 %; Exp.: C 66,83 %, H 6,55 %, N 3,35 %;

$^1\text{H-RMN}$  400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\delta$  [ppm]: 7,66 (m, 2H,  $\text{H}^{3,4}$ ); 7,60 (m, 2H,  $\text{H}^{1,2}$ ); 7,52 (m, 2H,  $\text{H}^{5,6}$ ); 6,98 (m, 2H,  $\text{H}^{7,8}$ ); 4,00 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ); 3,40 (t, 2H,  $\text{H}^{18}$ ); 2,42 (d, 2H,  $\text{H}^{18}$ ); 1,83 (m, 4H,  $\text{H}^{10,17}$ ); 1,31-1,49 (m, 12H,  $\text{H}^{16-11}$ ).

*Sinteza 4'-(10-mercapto-deciloxi)-bifenil-4-carbonitrilului (24)*



Compusul bromurat (**23**) (0,69 gr, 1,68 mmoli) se dizolvă în THF anhidru (15ml). Se adaugă  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$  (0,4 ml, 1,88 mmoli) bub pernă de argon la  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  și ulterior timp de 2-3 minute

*Contribuții proprii*

se adaugă o soluție 1N (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NF în THF, care conține 5% apă (1,8 ml). Amestecul de reacție se agită la temperatura de -10 °C timp de o oră, iar apoi 16 ore la temperatura camerei. Masa de reacție se concentrează la rotavapor, iar produsul se purifică pe coloană cromatografică (SiO<sub>2</sub>, DCM/hexan = 7/3, R<sub>f</sub> = 0,51). Se obține un solid de culoare albă cu un randament η = 52 % (0,32 gr).

Formula moleculară: C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NOS; Masa moleculară: 367,54;

Tranziții (°C): Izo 69,6 N 59,9 Cr;

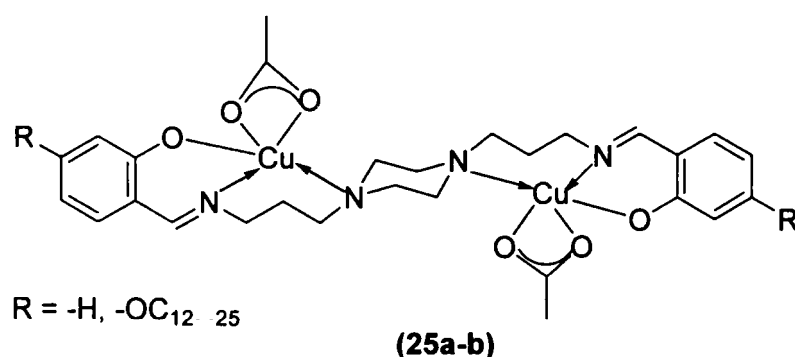
A.E.: Calc.: C 75,16 %, H 7,95 %, N 3,81 %, S 8,72 %; Exp.: C 75,23 %, H 7,83 %, N 3,72 %, S 8,55 %;

<sup>1</sup>H-RMN 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 7,65 (m, 2H, H<sup>3,4</sup>); 7,59 (m, 2H, H<sup>1,2</sup>); 7,49 (m, 2H, H<sup>5,6</sup>); 6,94 (m, 2H, H<sup>7,8</sup>); 3,96 (t, 2H, H<sup>9</sup>); 2,47 (dt, 2H, H<sup>18</sup>); 1,77 (q, 2H, H<sup>10</sup>); 1,57 (q, 2H, H<sup>17</sup>); 1,21-1,39 (m, 12H, H<sup>16-11</sup>).

*Sinteza combinațiilor complexe bis-tridentate ale cuprului și nichelului (25a-c) cu liganzi de tip (9a) și (9d)*

La o soluție de bază Schiff (9a) sau (9d) (0,38 mmoli) în etanol (10 ml) se adaugă o soluție de M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (M = Cu(II) sau Ni(II)) (0,77 mmoli) în etanol (10 ml). Amestecul de reacție se menține sub agitare timp de 1 oră la 60°C, iar apoi se răcește la temperatura camerei. Precipitatul obținut se filtrează.

*Sinteza combinațiilor complexe bis-tridentate ale cuprului (25a-b) cu liganzi: SLPP și DOPP*



Contribuții proprii

**(25a): R = -H, M = Cu; Cu<sub>2</sub>(SLPP-2H)2Ac [188]**

Purificarea produsului se realizează prin spălări repetate cu apă caldă și ulterior cu etanol cald.

Se obține un solid de culoare verde cu un randament de 90 % .

Formula moleculară: C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; Masa moleculară: 651,71; p.t. = 265°C desc.

**A.E.:** Calc.: C 51,60 %, H 5,57 %, N 8,60 %, Cu 19,50 %; Exp.: C 51,35 %, H 5,71 %, N 8,81 %, Cu 19,35 %;

**IR:** (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3412, 3022, 2957, 2920, 2863, 1639, 2599, 1639, 1539, 1463, 1451, 1400, 1342, 1320, 1283, 1214, 1194, 1147, 1108, 1087, 1040, 961, 941, 911, 885, 861, 799, 785, 753, 733, 687, 641, 610, 575, 552, 508, 475;

**UV/vis:** (CHCl<sub>3</sub>, c<sub>M</sub> = 8,6 · 10<sup>-4</sup> mol/l)  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ): 725 (402), 489 (396), 382;

**Conductibilitate molară:** (CHCl<sub>3</sub>) 0  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**(25b): R = -OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, M = Cu; Cu<sub>2</sub>(DOPP-2H)2Ac [189, 190]**

Purificarea produsului se realizează prin spălări repetate cu apă caldă. Precipitatul se dizolvă în DCM; soluția obținută se anhidrifică cu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și ulterior se precipită cu eter etilic.

Precipitatul obținut se filtrează și se usucă la vid, rezultând un solid de culoare maro-verde cu un randament de 51 %.

Formula moleculară: C<sub>48</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; Masa moleculară: 1020,35; p.t. = 191-200 °C desc.

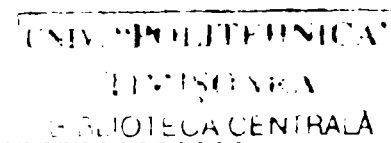
**A.E.:** Calc.: C 61,21 %, H 8,30 %, N 5,49 %, Cu 12,46 %; Exp.: C 61,51 %, H 8,23 %, N 5,89 %, Cu 12,87 %;

**IR:** (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [cm<sup>-1</sup>]: 3470, 3406, 3942, 2923, 2851, 1608, 1588, 1561, 1530, 1468, 1432, 1400, 1366, 1347, 1308, 1283, 1267, 1256, 1219, 1172, 1144, 1133, 1122, 1084, 1036, 976, 961, 937, 896, 867, 837, 796, 773, 722, 686, 657, 619, 611, 545, 473 – (ANEXA 15);

**UV/vis:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c<sub>M</sub> = 3,25 · 10<sup>-3</sup> mol/l)  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ): 727 (381), 475 (405). 362, 289, 256 – (ANEXA 16);

**Conductibilitate molară:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 5  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;

**Difracția de raze X** – (ANEXA 17).

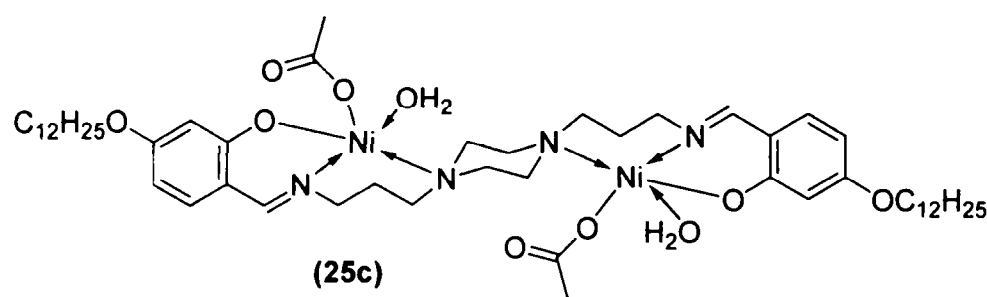


*Contribuții proprii*



Sinteza combinației complexe bis-tridentate a nichelului (**25c**) cu ligandul DOPP

(**25c**): R = -OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, M = Ni; Ni<sub>2</sub>(DOPP-2H)Ac·H<sub>2</sub>O [191]



Purificarea produsului se realizează prin recristalizare cloroform/eter etilic. Precipitatul se filtrează și se usucă la vid. Se obține un solid de culoare verde-deschis cu un randament de 57,4 %.

Formula moleculară: C<sub>48</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>·2H<sub>2</sub>O; Masa moleculară: 1046,67; p.t. = 188-190°C desc.;

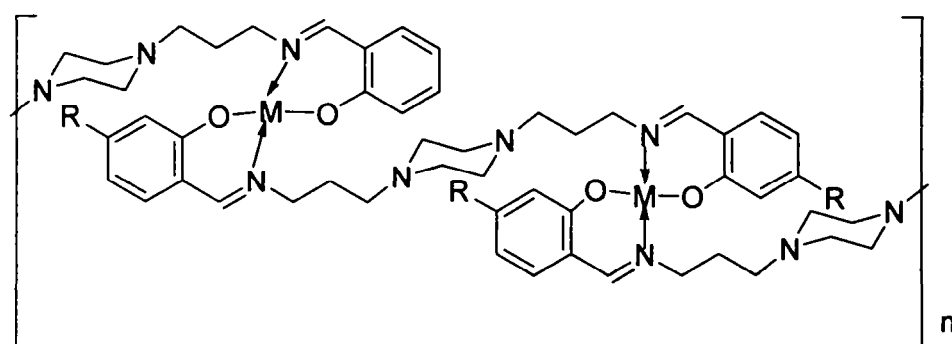
A.E.: Calc.: C 59,67 %, H 8,47 %, N 5,35 %, Ni 11,21 %; Exp.: C 59,59 %, H 8,03 %, N 5,51 %, Ni 11,64 %;

IR (pastilă KBr)  $\nu_{\max}$  [cm<sup>-1</sup>]: 2924, 2854, 2809, 1606, 1577, 1540, 1489, 1468, 1434, 1396, 1352, 1306, 1274, 1206, 1140, 1121, 1046, 1031, 1001, 970, 849, 826, 789, 754, 723, 675, 658, 618, 457;

UV/vis: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, c<sub>M</sub> = 1,48 · 10<sup>-3</sup> mol/l)  $\lambda$ /nm ( $\epsilon$ /l cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>): 682 (77), 500 u (34), 353, 289;

Conductibilitate molară: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 7  $\Omega^{-1}$ cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

Sinteza combinațiilor complexe bis-bidentate ale cuprului și nichelului (**26a-c**) cu liganzi: SLPP și DOPP



R = -H, -OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

M = Cu(II), Ni(II)

La o soluție de bază Schiff (**9a**) sau (**9d**) (0,5 mmoli) în etanol (7 ml) se adaugă o soluție de  $M(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $M = \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}$ ) (0,5 mmoli) în etanol (4 ml). Amestecul de reacție se menține sub agitare timp de 2 ore la  $60^\circ\text{C}$ , se răcește la temperatura camerei, iar precipitatul obținut se filtrează.

**(26a): R = -H, M = Cu; Cu(SLPP-2H) [192]**

Purificarea produsului se realizează prin spălări repetate cu apă caldă și ulterior cu acetonă. Se obține un solid de culoare verde cu un randament de 81 %.

Formula moleculară:  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}$ ; Masa moleculară: 470,04; p.t. =  $260\text{-}261^\circ\text{C}$  desc.;

**A.E.:** Calc.: C 61,32 %, H 6,43 %, N 11,92 %, Cu 13,52 %; Exp.: C 61,64 %, H 6,44 %, N 11,89 %, Cu 13,31 %;

**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2943, 2922, 2816, 2764, 2692, 1619, 1599, 1539, 1470, 1449, 1407, 1374, 1354, 1335, 1303, 1273, 1228, 1193, 1161, 1146, 1123, 1060, 1029, 1006, 986, 961, 913, 872, 841, 805, 752, 735, 667, 646, 605, 578, 555, 544, 513, 476, 463;

**UV/vis:** (Nujol)  $\lambda/\text{nm}$ : 504, 424u, 385.

**(26b): R = -OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, M = Cu; Cu(DOPP-2H) [192]**

Precipitatul se dizolvă în cloroform, se filtrează pe Celită, iar filtratul se concentrază la rotavapor. Se obține un produs solid de culoare verde cu un randament de 27 %.

Formula moleculară:  $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$ ; Masa moleculară: 838,72; p.t. =  $80\text{-}135^\circ\text{C}$ ;

**A.E.:** Calc.: C 68,74 %, H 9,37 %, N 6,68 %, Cu 7,58 %; Exp.: C 68,90 %, H 9,22 %, N 6,61 %, Cu 7,28 %;

**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2925, 2853, 2807, 2700, 2694, 1607, 1531, 1485, 1467, 1436, 1366, 1315, 1274, 1252, 1219, 1204, 1175, 1145, 1122, 1004, 832, 788, 722, 657, 611, 556, 543, 535, 465;

**UV/vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c_M = 6,19 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ )  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ): 600 (126), 440u, 351, 288, 255;

**Conductibilitate molară:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $2 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**(26c): R = -OC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, M = Ni; Ni(DOPP-2H) [191]**

Purificarea produsului se realizează prin spălarea precipitatului cu metanol cald. Se obține un solid de culoare verde cu un randament de 57,4 %.

Formula moleculară:  $C_{48}H_{78}N_4O_4Ni$ ; Masa moleculară: 833,86; p.t. = 157,4-163,4 °C;

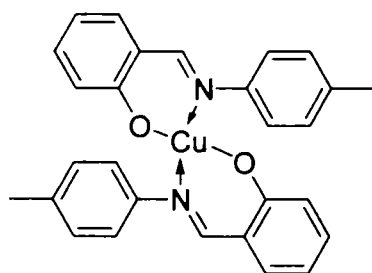
A.E.: Calc.: C 69,14 %, H 9,43 %, N 6,72 %, Ni 7,04 %; Exp.: C 69,42 %, H 9,36 %, N 6,51 %, Ni 7.36 %;

IR (pastilă KBr)  $\nu_{max}$  [ $cm^{-1}$ ]: 2921, 2852, 2809, 2700, 2677, 1607, 1532, 1494, 1467, 1440, 1399, 1373, 1360, 1317, 1272, 1232, 1219, 1204, 1162, 1145, 1124, 1077, 1048, 1024, 1003, 984, 961, 941, 890, 827, 789, 753, 722, 675, 655, 629, 551, 498, 493, 461 – (ANEXA 18);

UV/vis: ( $CHCl_3$ ,  $c_M = 8,15 \cdot 10^{-4}$  mol/l)  $\lambda/nm$  ( $\epsilon/l$   $cm^{-1}$  mol $^{-1}$ ): 605 (8), 520u (104), 361 - (ANEXA 19);

Conductibilitate molară: ( $CHCl_3$ )  $4 \Omega^{-1}cm^2$  mol $^{-1}$ .

*Sinteza combinației complexe a cuprului (II) bis-(N-p-tolilsalicilaldimina)(27) [193-195]*



La o soluție de N-saliciliden-p-toluidină (0,97 gr, 4,6 mmoli) în metanol (40 ml) se adaugă o soluție de  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  (0,39 gr, 2 mmoli) în metanol (15 ml). Amestecul de reacție se agită la reflux timp de o oră și se răcește la temperatura camerei. Precipitatul se filtrează și se spală cu metanol. Randamentul reacției este de 80% (0,77 gr).

Cristalele, de culoare maro, necesare pentru analiza cristalografică (ANEXA 20) s-au obținut prin evaporarea lentă a unui amestec format din c.c. (27), etanol și acetonitril pentru care raportul volumic etanol /acetonitril = 1:1.

Formula moleculară:  $C_{28}H_{24}N_2O_2$  Cu; Masa moleculară: 484,06;

A.E.: Calc.: C 69,48 %, H 5,00 %, N 5,79 %, Cu 13,13 %; Exp.: C 69,57 %, H 4,93 %, N 5,87 %, Cu 13,22 %;

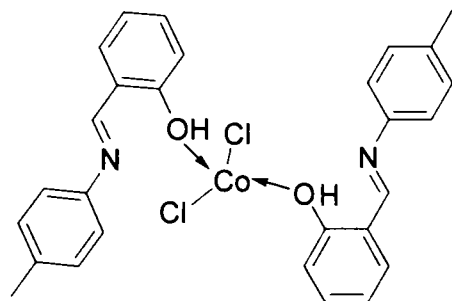
IR (pastilă KBr)  $\nu_{max}$  [ $cm^{-1}$ ]: 1612, 1598, 1598, 1531, 1504, 1455, 1447, 1384, 1355, 1331, 1304, 1254, 1182, 1147, 1122, 1025, 865, 824, 750, 738, 711, 612, 503, 468, 425 – (ANEXA 61);

UV/vis: (MeOH,  $c_M = 10^{-3}$  mol/l)  $\lambda/nm$  ( $\epsilon/l$  mol $^{-1}$   $cm^{-1}$ ): 653 (260); nujol, 650 nm;

Conductibilitate molară: (MeOH)  $2,3 \Omega^{-1}cm^2$  mol $^{-1}$ .

*Sinteza combinației complexe a cobaltului(II) bis-(N-p-tolilsalicilaldimina)dichlorurate(28)*

[194-196]



La o soluție de N-saliciliden-p-toluidina (0,21 gr, 1mmol) în 5 ml etanol absolut se adaugă o soluție  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,47 gr, 2 mmoli) în 8 ml etanol absolut. Amestecul de reacție se agită la reflux timp de o oră. Prin evaporarea lentă a solventului, la temperatura camerei se obțin cristale de culoare verde. Randamentul reacției este de 31% (0,18 gr).

Formula moleculară:  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \text{Co}$ ; Masa moleculară: 552,37;

**A.E.:** Calc.: C 60,89 %, H 4,74 %, N 5,07 %, Co 10,67%; Exp.: C 60,67 %, H 4,60 %, N 4,87 %, Co 10,42 %;

**IR** (pastilă KBr)  $\nu_{\text{max}}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3364, 1633, 1610, 1598, 1540, 1509, 1455, 1447, 1374, 1360, 1331, 1302, 1239, 1184, 1144, 1120, 1025, 893, 824, 751, 738, 711, 612, 513, 499;

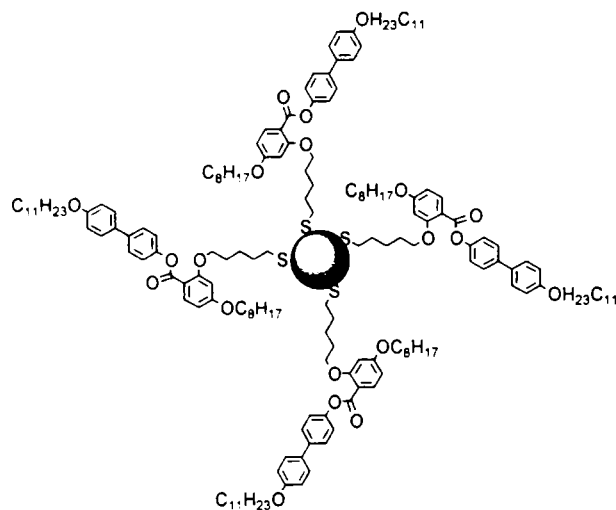
**UV/vis:** (DMF,  $c_M = 10^{-3} \text{ mol/l}$ )  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 607 (212), 674 (318); nujol: 600nm, 680 nm;

**Conductibilitate molară:** (DMF)  $8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;

Difracția de raze X pe monocristal – (ANEXA 21)

~~~~~  
Contribuții proprii

Sinteza de nanoparticule cu structura (29) [184]



O soluție $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,23 gr, 0,66 mmoli) în apă distilată (25 ml) se adaugă la o soluție de $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ (0,49 gr, 0,90 mmoli) în toluen (20 ml). Cele două faze se agită puternic până când tetracloroauratul este transferat în faza organică. La acest amestec se adaugă o soluție formată din tiolul (**17a**) (0,23 gr, 0,33 mmoli) dizolvat în toluen (15 ml). Amestecul se agită energetic timp de 10 minute la temperatura camerei, iar apoi o soluție proaspăt preparată de NaBH_4 (0,126 gr, 3,33 mmoli) în apă distilată (15 ml) se adaugă astfel încât temperatura masei de reacție să nu depășească $40\text{ }^\circ\text{C}$. Masa de reacție se menține sub agitare timp de 3 ore, după care faza organică se separă de faza apoasă. Faza organică se concentrează la rotavapor până la aproximativ 5-10 ml. Se adaugă metanol (500 ml) și soluția de menține la $-20\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 24 ore. Precipitatul de culoare neagră se filtrează pe Celită, se spală cu acetonă, iar apoi se dizolvă de pe Celită cu DCM și se reprecipită cu metanol. Produsul de culoare neagră se filtrează. Se obțin 2,56 mg produs.

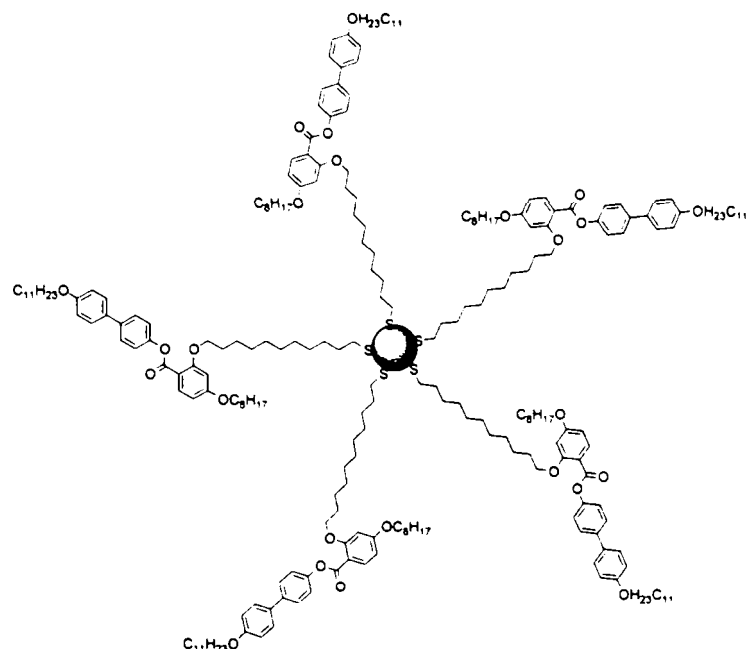
A.E.: Exp.: C 36,69 %, H 4,38 %, S 2,27 %, Au 51,0 %;

Raportul atomic Au/S: 3,64;

$^1\text{H-RMN}$ 400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\delta$ [ppm]: 8,15 (H_{ar}); 7,56 (H_{ar}); 7,1 (H_{ar}); 6,5 (H_{ar}); 6,4 (H_{ar}); 3,75 (-O- CH_2 -); 1,73 (-O- CH_2 - CH_2 -); 1,33 (- CH_2 -); 0,96 (- CH_2 -); 0,43 (- CH_3);

TEM: $3,0 \pm 0,3$ nm;

Nr. atomi Au/particulă: 831; **Număr de molec. ligand/particulă:** 228.

Sinteza de nanoparticule cu structura (30) [184]

O soluție $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,23 gr, 0,66 mmoli) în apă distilată (25 ml) se adaugă la o soluție de $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ (0,49 gr, 0,90 mmoli) în toluen (20 ml). Cele două faze se agită puternic până când tetracloroauratul este transferat în faza organică. La acest amestec se adaugă o soluție formată din tiolul (**17b**) (0,25 gr, 0,33 mmoli) dizolvat în toluen (15 ml). Amestecul se agită energetic timp de 10 minute la temperatura camerei, iar apoi o soluție proaspăt preparată de NaBH_4 (0,126 gr, 3,33 mmoli) în apă distilată (15 ml) se adaugă astfel încât temperatura masei de reacție să nu depășească 40°C . Masa de reacție se menține sub agitare timp de 3 ore, după care faza organică se separă de faza apoasă. Faza organică se concentrează la rotavapor până la aproximativ 5-10 ml. Se adaugă metanol (500 ml) și soluția de menține la -20°C timp de 24 ore. Precipitatul de culoare neagră se filtrează pe Celită, se spală cu acetonă, iar apoi se dizolvă de pe Celită cu DCM și se reprecipită cu metanol. Produsul de culoare neagră se filtrează. Se obțin 0,27 gr produs.

A.E.: Exp.: C 39,38 %, H 4,98 %, S 2,23 %, Au 46,47 %;

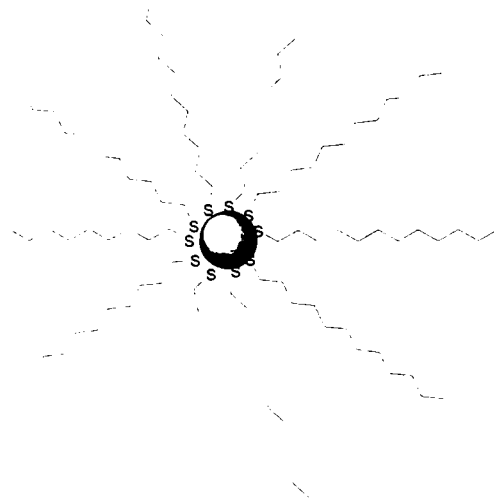
Raportul atomic Au/S: 3,4;

$^1\text{H-RMN}$ 400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\delta$ [ppm]: 8,15 (H_{ar}); 7,5 (H_{ar}); 7,34 (H_{ar}); 6,9 (H_{ar}); 6,6 (H_{ar}); 6,4 (H_{ar}); 3,79 (-O- CH_2 -); 1,75 (-O- CH_2 - CH_2 -); 1,33 (- CH_2 -); 0,97 (- CH_3);

TEM: $3,0 \pm 0,4$ nm;

Nr. atomi Au/particulă: 831; **Număr de molec. ligand/particulă:** 244.

Contribuții proprii

Sinteza de nanoparticule cu structura (31)

O soluție $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,39 gr, 1 mmoli) în apă distilată (25 ml) se adaugă la o soluție de $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ (1,4 gr, 2,5 mmoli) în toluen (80 ml). Cele două faze se agită puternic până când tetracloroauratul este transferat în faza organică. La acest amestec se adaugă $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ (0,45 ml, 1,66 mmoli). Amestecul se agită energic timp de 10 minute la temperatura camerei, iar apoi se adaugă rapid o soluție proaspăt preparată de NaBH_4 (0,38 gr, 10 mmoli) în apă distilată (25 ml). Masa de reacție se menține sub agitare timp de 3 ore, după care faza organică se separă de faza apoasă. Faza organică se concentrează la rotavapor până la aproximativ 10-15 ml. Se adaugă etanol (500 ml) și soluția de menține la $-20\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 24 ore. Precipitatul de culoare neagră se filtrează, se spală cu etanol și se usucă în exicator la vid. Masa produsului obținut este 0,59 gr.

A.E.: Exp.: C 20,39 %, H 3,55 %, S 4,49 %, Au 72,06%;

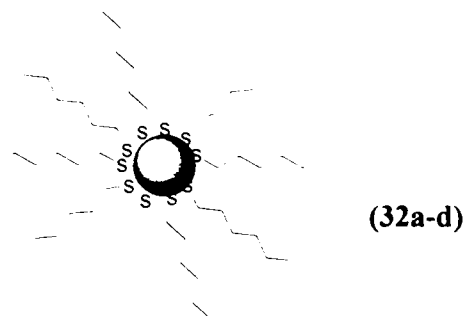
Raportul atomic Au/S: 2,56;

$^1\text{H-RMN}$ 400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\delta$ [ppm]: 1,44 (- CH_2 -); 0,96 (- CH_3);

TEM: $2,0 \pm 0,4$ nm;

Nr. atomi Au/particulă: 269; **Număr de molec. ligand/particulă:** 105.

Sinteza de nanoparticule cu structura (32a-d)



O soluție $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,39 gr, 1 mmoli) în apă distilată (25 ml) se adaugă la o soluție de $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ (1,4 gr, 2,5 mmoli) în toluen (80 ml). Cele două faze se agită puternic până când tetracloroauratul este transferat în faza organică. La acest amestec se adaugă $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ (1,5 mmoli pentru **(32a)**; 2 mmoli pentru **(32b,c)**, și 3 mmoli pentru **(32d)**). Amestecul se agită energic timp de 10 minute la temperatura camerei, iar apoi o soluție preparată proaspăt de NaBH_4 (0,38 gr, 10 mmoli) în apă distilată (25 ml) se adaugă rapid la amestecul de reacție care este la temperatura camerei pentru **(32a,b)** sau $0\text{ }^\circ\text{C}$ pentru **(32c,d)**. Masa de reacție se menține sub agitare timp de 3 ore, după care faza organică se separă de faza apoasă, iar faza organică se concentrează la rotavapor la sec. Se adaugă etanol (100ml) și acetonitril până la apariția nanoparticulelor. Precipitatul de culoare neagră se filtrează, se spală cu acetonitril și se usucă în exicator la vid.

(32a)

A.E.: Exp.: C 9,39 %, H 1,85 %, S 4,49 %, Au 83,97%;

Raportul atomic Au/S: 3,13

$^1\text{H-RMN}$ 400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\delta$ [ppm]: 1,35 (- CH_2 -); 0,91 (- CH_3);

TEM: $2,1 \pm 0,4$ nm;

Nr. atomi Au/particulă: 285; **Număr de molec. ligand/particulă:** 91.

(32b)

A.E.: Exp.: C 14,96 %, H 2,68 %, S 6,85 %, Au 76,07%;

Raportul atomic Au/S: 1,86;

$^1\text{H-RMN}$ 400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\delta$ [ppm]: 1,24 (- CH_2 -); 0,82 (- CH_3);

TEM: $1,7 \pm 0,4$ nm;

Nr. atomi Au/particulă: 165; **Număr de molec. ligand/particulă:** 88.

~~~~~  
*Contribuții proprii*



**(32c)**

**A.E.:** Exp.: C 15,53 %, H 2,62 %, S 6,33 %, Au 73,97%;

**Raportul atomic Au/S:** 1,94;

**<sup>1</sup>H-RMN** 400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/δ [ppm]: 1,28 (-CH<sub>2</sub>-); 0,86 (-CH<sub>3</sub>);

**TEM:** 1,7 ± 0,3 nm;

**Nr. atomi Au/particulă:** 151; **Număr de molec. ligand/particulă:** 78.

**(32d)**

**A.E.:** Exp.: C 12,56 %, H 2,30 %, S 5,63 %, Au 80,15%;

**Raportul atomic Au/S:** 2,30;

**<sup>1</sup>H-RMN** 400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/δ [ppm]: 1,26 (-CH<sub>2</sub>-); 0,85 (-CH<sub>3</sub>) - (ANEXA 22);

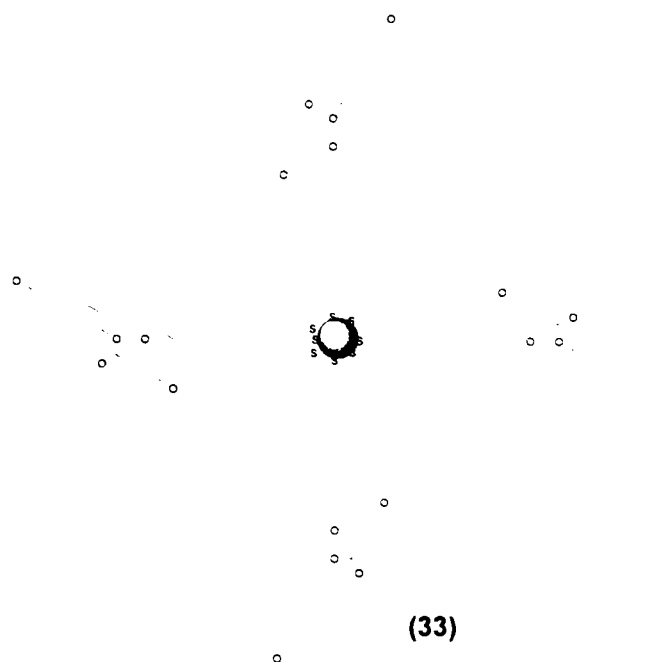
**TEM:** 1,6 ± 0,3 nm; (ANEXA 23)

**Nr. atomi Au/particulă:** 140; **Număr de molec. ligand/particulă:** 60.

*Sinteza nanoparticulelor mixte (33-37)***(33-37)**

Reacția de schimb a liganzilor inițiali de tip alcantiol atașați miezului de aur al nanoparticulelor **(31)** sau **(32)** s-a realizat cu diferiți tioli sintetizați **(17b, 17c, 22a, 22b)**; tiolii care posedă proprietăți de cristale lichide. O soluție formată din nanoparticule **((31) sau (32))** în DCM (20 ml) și tiolul mezogen **(17b, 17c, 22a sau 22b)** ( 2 echiv. față de alcantiolii grefați pe miezul de aur ai nanoparticulelor **(31 sau 32))** se agită la temperatura camerei, sub atmosferă de argon. După 3 zile, solventul se distilă la presiune redusă, iar metoda de purificare a amestecului de reacție este diferită în funcție de liganzii mezogeni utilizați. Pentru nanoparticulele în care s-au utilizat liganzii mezogeni de tip **(17b-c)** purificarea se realizează astfel: precipitatul obținut se ultrasonează timp de 20 minute în acetonă, iar apoi se filtrează. Pentru nanoparticulele care conțin liganzii mezogeni de tip **(22a)** sau **(22b)** purificarea se realizează pe coloană cromatografică ( BIOBEADS SX-1; eluent-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Nanoparticule de aur cu structura (33), utilizând drept materie primă nanoparticulele (32d) [185]



**A.E.:** Exp.: 34,88%, H 4,49%, S 3,31%, Au 52,32%;

**Raportul atomic Au/S:** 2,5;

**<sup>1</sup>H-NMR** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,02 (H<sub>ar</sub>); 7,43(H<sub>ar</sub>); 7,13 (H<sub>ar</sub>); 6,86 (H<sub>ar</sub>); 6,41 (H<sub>ar</sub>); 3,88 (-O-CH<sub>2</sub>-); 1,74 (-CH<sub>2</sub>-); 1,24 (-CH<sub>2</sub>-); 0,86 (-CH<sub>3</sub>) – (ANEXA 24);

**TEM:** 1,6 ± 0,4 nm; (ANEXA 25);

**Nr. atomi Au/particulă:** 140; **Număr de molec. ligand/particulă:** 57 ± 5;

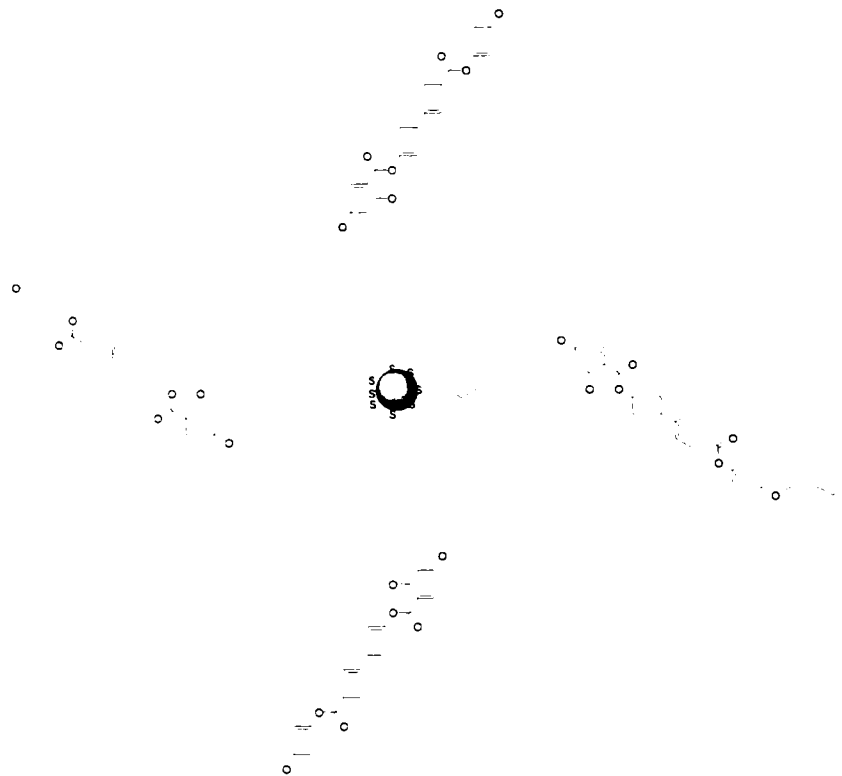
unități mezogene/unități alcan tiol = 1/1;

25 ÷ 30 mezogeni/particulă.

Termograma DSC – (ANEXA 26).

*Contribuții proprii*

Nanoparticule de aur cu structura (34), utilizând drept materie primă nanoparticulele (31) [185]



**A.E.:** Exp.: C 33,77%, H 4,42%, S 3,19%, Au 53,67%;

**Raportul atomic Au/S:** 2,3;

**<sup>1</sup>H-NMR** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,08 (H<sub>ar</sub>); 7,52 (H<sub>ar</sub>); 7,23 (H<sub>ar</sub>); 6,91 (H<sub>ar</sub>); 6,39 (H<sub>ar</sub>); 3,96 (-O-CH<sub>2</sub>-); 1,77 (-CH<sub>2</sub>-); 1,27 (-CH<sub>2</sub>-); 0,88 (-CH<sub>3</sub>);

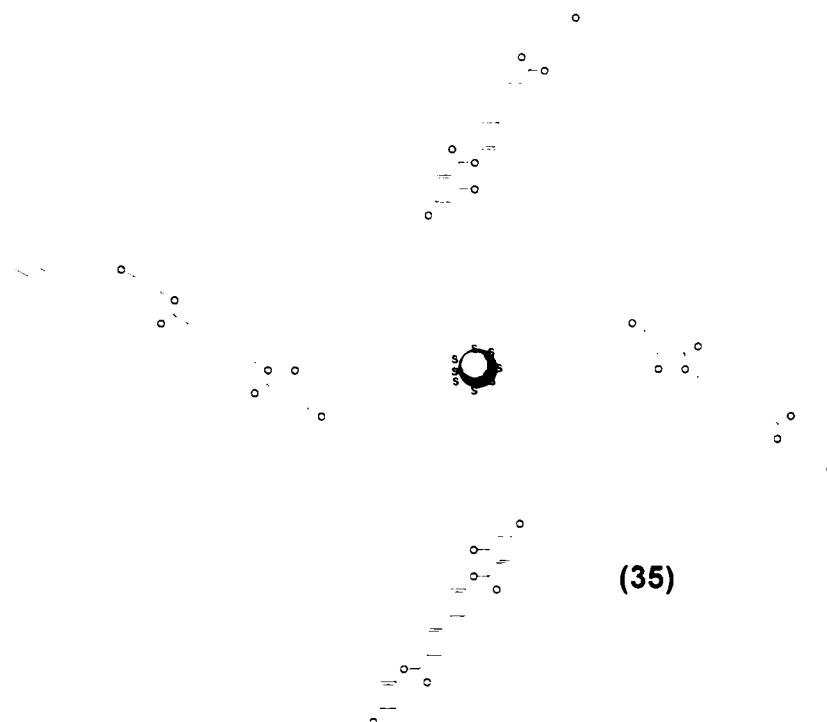
**TEM:** 2,0 ± 0,4 nm;

**Nr. atomi Au/particulă:** 269; **Număr de molec. ligand/particulă:** 105 ± 6;

unități mezogene/unități alcan tiol = 1/2;

30 ÷ 35 mezogeni/ particulă.

Nanoparticule de aur cu structura (35), utilizând drept materie primă nanoparticulele (32b) [185]



**A.E.:** Exp.: C 32,03%, H 4,00%, S 3,42%, Au 59,42%;

**Raportul atomic Au/S:** 2,9;

**<sup>1</sup>H-NMR** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 8,09 (H<sub>ar</sub>); 7,51 (H<sub>ar</sub>); 7,20 (H<sub>ar</sub>); 6,90 (H<sub>ar</sub>); 6,40 (H<sub>ar</sub>);  
3,94 (-O-CH<sub>2</sub>-); 1,76 (-CH<sub>2</sub>-); 1,25 (-CH<sub>2</sub>-); 0,85 (-CH<sub>3</sub>);

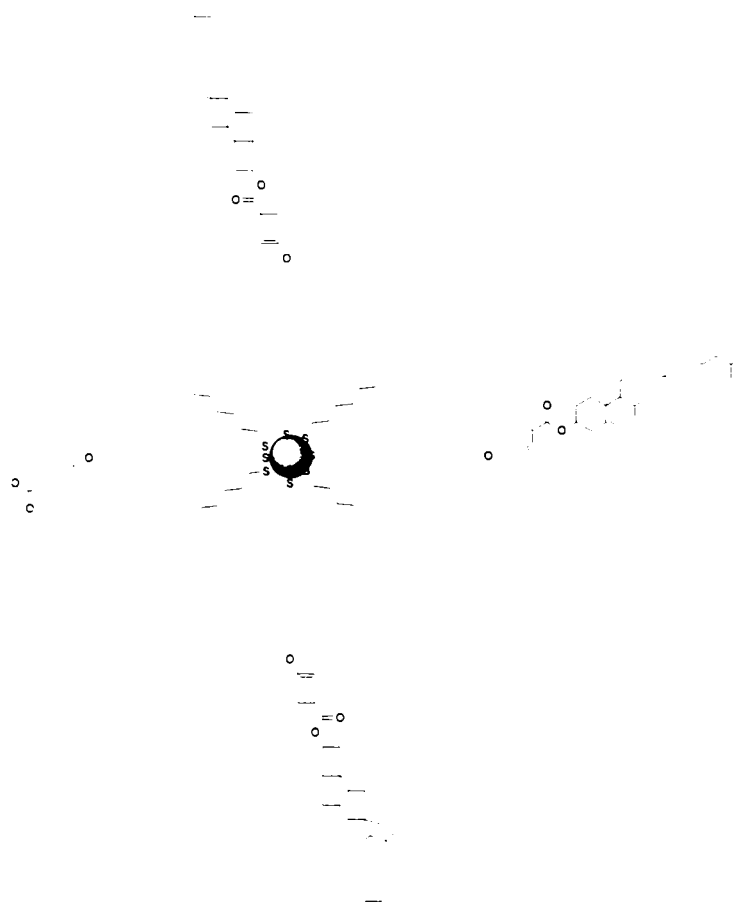
**TEM:** 1,7 ± 0,4 nm;

**Nr. atomi Au/particulă:** 165; **Număr de molec. ligand/particulă:** 60 ± 12;

unități mezogene/unități alcan tiol = 1/2;

20 ÷ 25 mezogeni/particulă.

Nanoparticule de aur cu structura (36), utilizând drept materie primă nanoparticulele (32c)



**A.E.:** Exp.: C 39,33, 86 %, H 5,87 %, S 3,68 %, Au 42,68 %;

**Raportul atomic Au/S:** 1,94;

**<sup>1</sup>H-NMR** 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/δ [ppm]: 7,85 (H<sub>ar</sub>, 2H); 6,73 (H<sub>ar</sub>, 2H); 5,23 (H, 1H); 4,7 (H, 1H); 3,8 (-O-CH<sub>2</sub>-, 2H); 2,35 (H, 2H); 0,6-1,9 (m, 70H);

**TEM:** 1,7 ± 0,4 nm;

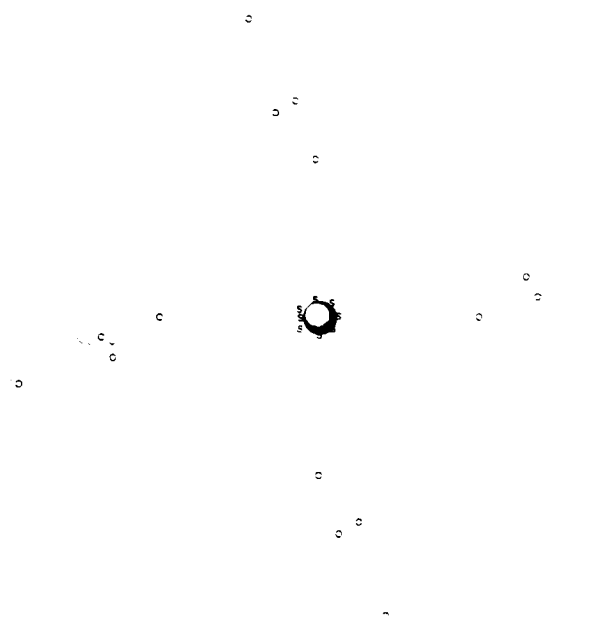
**Nr. atomi Au/particulă:** 151; **Număr de molec. ligand/particulă:** 78 ± 5;

unități mezogene/unități alcan tiol = 1/1;

40 ± 3 mezogeni/particulă.

~~~~~  
Contribuții proprii

Nanoparticule de aur cu structura (37), utilizând drept materie primă nanoparticulele (32d)



A.E.: Exp.: C 35,09 %, H 4,03 %, S 3,58 %, Au 54,64%;

Raportul atomic Au/S: 2,31;

¹H-NMR 400 MHz, CDCl₃/δ [ppm]: 8,03 (H_{ar}, 2H); 7,44 (H_{ar}, 4H); 7,12 (H_{ar}, 2H); 6,84 (H_{ar}, 4H); 3,88 (-O-CH₂-, 4H); 1,71 (-CH₂-, 6H); 1,23 (-CH₂-); 0,81 (-CH₃, 6H);

TEM: 1,6 ± 0,3 nm;

Nr. atomi Au/particulă: 140; **Număr de molec. ligand/particulă:** 60 ± 5;

unități mezogene/unități alcan tiol = 1/1;

30 ÷ 32 mezogeni/particulă.

Contribuții proprii

CONCLUZII FINALE

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze au avut ca scop, în prima parte a lucrării analizarea unor aspecte teoretice privind, pe de o parte, noțiunile de bază ale cristalelor lichide și pe de altă parte prezentarea liganzilor de tip Baze Schiff și tiol, utilizați în sinteza combinațiilor complexe și nanoparticulelor de aur cu proprietăți de cristale lichide. Datele de literatură arată că liganzii ocupă un rol important în obținerea de structuri simple și supramoleculare mezogene, cu aplicabilitate practică atractivă.

Cercetările proprii au fost structurate pe două direcții principale:

- *obținerea și caracterizarea:*
 - liganzilor de tip baze Schiff și tiolilor;
 - combinațiilor complexe;
 - nanoparticulelor de aur;
- *ordonarea mezomorfă a:*
 - compușilor de tip bază Schiff;
 - combinațiilor complexe cu liganzi baze Schiff;
 - tiolilor și intermediarilor din sinteza tiolilor;
 - nanoparticulelor de aur.

Rezultatele cercetărilor experimentale fac obiectul unui număr de 11 lucrări științifice publicate și 14 lucrări științifice comunicate (ANEXA 1). Dintre cele 11 lucrări științifice publicate, 4 lucrări în reviste cu factor de impact, 3 lucrări în reviste fără factor de impact și 4 lucrări în volume ale manifestărilor științifice – lucrări în extenso.

1. Sinteza și caracterizarea compușilor sintetizați

S-au sintetizat 64 de compuși dintre care 45 intermediari, iar 19 compuși finali.

S-au sintetizat un număr de 44 compuși organici, dintre care 4 compuși sunt finali și 40 compuși intermediari. Toți cei 4 compuși finali sunt noi, iar dintre cei 40 intermediari, 16 sunt compuși noi.

Bazele Schiff, în număr de 4, cu structurile de tipul **(2a-d)** s-au sintetizat în scopul realizării unui studiu al relației structură-proprietăți de cristale lichide. S-au obținut randamente de aproximativ 90% în etapa de condensare.

Concluzii finale

Bazele Schiff (**9a-d**), în număr de 4, sunt considerate ca și compuși intermediari deoarece au fost utilizate în sinteza combinațiilor complexe. Randamentele de reacție sunt de 85 ÷ 90 % iar compușii sintetizați prezintă puritate înaltă. Acești liganzi au fost caracterizați prin spectroscopie de infraroșu și spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară.

Liganzii tiolici, în număr de 6, au fost sintetizați în scopul utilizării lor în sinteza de nanoparticule cu proprietăți de cristale lichide. Puritya de 100% a compușilor a fost dovedită prin: CSS, RMN și analiză elementală.

S-au sintetizat 8 combinații complexe, dintre care 7 sunt noi.

Dintre cele 8 combinații complexe, 6 conțin drept liganzi derivați ai piperazinei și sunt compuși noi. Acestea sunt combinații complexe ale cuprului (II) (**(25a)**, **(25b)** **(26a)** și **(26b)**) și ale nichelului (**(25c)** și **(26c)**). Structura moleculară și modul de coordinare a ionilor metalici ale acestor combinații complexe sunt influențate de raportul sare/ligand. Toate combinațiile complexe sintetizate sunt combinații complexe de dinucleație. Combinațiile complexe obținute utilizând raportul molar $M(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 2/1$ ($M = \text{Cu (II), Ni(II)}$) sunt combinații complexe de dinucleație pentru care ligandul acționează drept ligand bis-tridentat, iar cele obținute utilizând raportul molar $M(\text{CH}_3\text{COO})_2 / \text{ligand} = 1/1$ sunt combinații complexe pentru care ligandul acționează drept ligand bis-bidentat.

Combinația complexă **(25b)** cu formula moleculară $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COO}^-$ cristalizează într-un sistem triclinic, cu grupul spațial P-1(No. 2), $Z = 1$ și prezintă structură de bipiramidă trigonală distorsionată. Celula elementară conține două molecule $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COO}^-$, patru molecule de metanol și două molecule de apă. Împachetarea moleculelor formează canale largi (distanță atom-atom de cca. $15 \text{ \AA} \times 14 \text{ \AA}$) cu un volum de 28% din volumul celulei elementare.

S-au obținut și caracterizat combinația complexă a cuprului (II) **(27)** și combinația complexă a cobaltului (II) **(28)** cu ligandul N-saliciliden-p-toluidina.

Combinația complexă **(27)** are formula moleculară $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO})_2$ și cristalizează într-un sistem monoclinic, cu grupul spațial $P2_1/c$ (No. 14), $Z = 2$ și prezintă structură plan patrat distorsionată.

Combinația complexă **(28)** cu formula moleculară $\text{Co}(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{Cl}_2$ cristalizează într-un sistem monoclinic, cu grupul spațial Cc (No. 9), $Z = 4$ și prezintă structură tetraedrică

distorsionată. Pentru aceasta, ligandul de tip bază Schiff acționează ca și donor numai prin atomul de oxigen, atomul de azot nefiind coordonat.

S-au sintetizat 12 tipuri de nanoparticule de aur. Dintre cei 12 compuși, 7 sunt compuși finali și 5 compuși intermediari. Toți cei 7 compuși finali sunt compuși noi, 5 dintre aceștia sunt nanoparticule de aur mixte, care conțin drept liganzi atât liganzi tiolici cât și liganzi mezogeni, iar 2 sunt nanoparticule de aur care conțin numai liganzi mezogeni.

Aceste nanoparticule de aur funcționalizate cu liganzi tiolici prezintă mărime diferită a miezului de aur (1,6-3,5 nm).

În sinteza nanoparticulelor, diametrul miezului de aur este influențat de raportul tiol/ HAuCl_4 și temperatura masei de reacție în etapa de reducere cu borohidruă de sodiu, iar numărul liganzilor atașați depinde de volumul ligandului și mărimea distanțierului (spacer-ului).

2. Ordonarea mezomorfă a compușilor sintetizați

Din studiul relației structură – proprietăți de cristale lichide pentru bazele Schiff (**2a-d**) sintetizate s-a observat că flexibilitatea introdusă în structură de către componenta aminică, împiedică obținerea de compuși cu proprietăți de cristale lichide.

Combi-națiile complexe ale cuprului(II) și nichelului(II) cu ligandul (**9a**) nu prezintă proprietăți de cristale lichide.

Combi-nația complexă a nichelului (**26c**) prezintă o fază smectică în intervalul de temperatură $157,4 \div 163,4^\circ\text{C}$.

Cei 6 tioli sintetizați sunt compuși noi și prezintă proprietăți de cristale lichide.

Compușii intermediari (**16a-c**) și tiolii (**17a-c**) prezintă mezomorfism nematic. Studiul relației structură – proprietăți de cristale lichide realizat pentru acești compuși a arătat că: natura, respectiv lungimea lanțului alchil din poziția *orto* față de gruparea $-\text{COO}-$ are ca efect scăderea punctelor de topire și a temperaturilor de tranziție, iar compușii cu 4 nuclee aromatice prezintă o temperatură de izotropizare mai mare față de cea a compușilor cu 3 nuclee.

Tiolul (**22a**) prezintă o fază smectică B în intervalul de temperatură $92,5 \div 116,6^\circ\text{C}$, o fază smectică X în intervalul $116 \div 159,2^\circ\text{C}$ și o fază nematică în intervalul $159,2 \div 164,3^\circ\text{C}$.

~~~~~  
*Concluzii finale*

Grefarea unui lanț alcoxi pe structura **(22a)** are ca efect scăderea temperaturilor de tranziție cu 100°C, dar produce și o destabilizare a fazelor smectice.

Tiolul **(22b)** prezintă fază TGB și fază nematică chirală.

Nanoparticulele **(29)** și **(30)**, care au atașate numai liganzi cu proprietăți mezogene nu prezintă proprietăți de cristale lichide.

Toate nanoparticulele mixte **(33-37)** prezintă proprietăți de cristale lichide.

Nanoparticulele de aur mixte **(33-35)**, care conțin drept ligand mezogen unul dintre esterii bifenilului 4'-substituit al acidului 2-(n-mercapto-alchiloxi)-4 octiloxibenzoic **(17a-c)** prezintă mezoforfism nematic, iar dintre acestea, cele care au unitatea mezogenică cu 3 nuclee aromatice/moleculă sunt nematice la temperatura camerei.

Nanoparticulele de aur **(36)** prezintă mezofază chirală instabilă termodinamic.

Nanoparticulele **(37)** prezintă o mezofază enantiotropă, însă tipul mezofazei nu a putut fi precizat.

**BIBLIOGRAFIE**

1. F. Reinitzer, Montasch der Wiener, *Chem. Ger.*, **1988**, 9, 421;
2. O. Lehmann, Verhandl Deutschen Phys. Ges., **1900**, 16(3), 1;
3. D. Vorlander, „Kristallinscher Flussige Substanzen”, Enke, Stuttgart, **1908**; *Ber. Dtsch.*, **1908**, 41, 2033;
4. G. Friedel, *Ann. Phys.*, **1922**, 18, 273;
5. H. De Vries, *Acta Crystallogr.*, **1951**, 4, 219;
6. W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch*, **1958**, 13A, 564; **1959**, 14A, 882;
7. G. H. Brown, W. G. Shaw, *Chem. Rev.*, **1957**, 57, 1049;
8. G. F. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, **1958**, 25, 19;
9. J. L. Fergason, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1966**, 1, 293; *Appl. Optics*, **1968**, 7, 1729;
10. G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, L. A. Barton, *Proc. IEEE*, **1968**, 56, 1162;
11. G. H. Heilmeyer, J. E. Goldmacher, *Proc. IEEE*, **1969**, 57, 34;
12. G. H. Heilmeyer, *Sci. American*, **1970**, 222(4), 100;
13. D. Vorlander, *Z. Phys. Chem.*, **1923**, 105, 211;
14. B. L. Chushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O’Conner, *Chem Rev.* **2004**, 104, 3893 și bibliografia din această recenzie;
15. W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 705;
16. S. Kumar, V. Lakshminarayanan, *Chem. Commun.*, **2004**, 1600;
17. M. Mitov, C. Portet, C. Bourgerette, E. Snoeck, M. Verelst, *Nature Mater.*, **2002**, 1, 229;
18. N. Kanayama, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Ikeda, *Chem. Commun.*, **2001**, 2640;
19. I. In, Y-W Jun, Y. J. Kim, S. Y. Kim, *Chem. Commun.*, **2005**, 6,800;
20. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, „Handbook of Liquid Crystals”, Vol. I, Fundamentals, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**;
21. P. J. Collings, M. Hird, „Introduction to liquid crystals”, Ed. Taylor and Francis, London, UK, **1997**;
22. G. W. Gray, J. W. Goodby, „Smectic Liquid Crystals, Texture and Structures”, Ed. Leonard Hill, Glasgow, **1984**.
23. V. N. Tsvetkov, *Akta Physikochim.*, **1942**, 16, 132.
24. K. Herrmann, A. A. Krummacher, *Z. Krist. Miner. Petrogr.*, **1932**, A81, 317.

25. S. Dumrongrattana, C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 464.
26. K. J. Toyne, „Thermotropic Liquid Crystals”, Ed. Wiley, Chichester, 1987.
27. A. Saupe, W. Maier, *Z. Naturforsch.*, **1961**, *16A*, 816.
28. D. Demus, *Liq. Cryst.*, **1989**, *5*, 75.
29. A. C. Griffini, T. R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4957.
30. J. W. Emsley, G. R. Luckhurst, G. N. Shilstone, I. Sage, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, *102*, 223.
31. R. Eidschink, F. H. Kreuzer, W. H de Jeu, *Liq. Cryst.*, **1990**, *8*, 879.
32. M. Barón, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, *73(5)*, 845.
33. J. L. Serrano, „Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications”, Ed. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, **1986**;
34. R. Giménez, D. P. Lydon, J. L. Serrano, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.*, **2002**, *6*, 527;
35. M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem Rev.* **2004**, *104*, 293 și referințele din acest review
36. M. Anonietti, G. O. Ozin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 28 și referințele din acest review;
37. N. Hoshino, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *174*, 77.
38. I. V. Ovchinnikov, Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, L. M. Yagfarova, *Dolk. Akad. Nauk. SSSR*, **1984**, *276(1)*, 126.
39. Yu. G. Galyametdinov, I. V. Ovchinnikov, B. M. Bolotin, N. B. Etingen, L. M. Yagfarova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1984**, *10*, 2379.
40. Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Obshch. Khim.*, **1984**, *54*, 2796.
41. Yu. G. Galyametdinov, D. Z. Zakieva, I. V. Ovchinnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1986**, *2*, 491.
42. I. G. Bikchantaev, Yu. G. Galyametdinov, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Strukt. Khim.*, **1987**, *28*, 61 (*J. Struct. Chem.*, **1988**, 685).
43. R. M. Galimov, I. G. Bikchantaev, I. V. Ovchinnikov, *Zh. Strukt. Khim.*, **1989**, *30*, 65.
44. Yu. G. Galyametdinov, G. I. Ivanova, I. G. Bikchantaev, L. M. Tincuchurina, I. V. Ovchinnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1989**, 2833 (*Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, **1989**, *38*, 2597).
45. I. V. Ovchinnikov, Yu. G. Galyametdinov, I. G. Bikchantaev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, **1989**, *53*, 1870.
46. A. Polishchuk, T. V. Timofeeva, *Russ. Chem. Rev.*, **1993**, *62*, 291.
47. D. W. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2983.

48. M. Ghedini, S. Armentano, R. Bartolino, N. Kirov, M. Petrov, S. Nevona, *J. Mol. Liq.*, **1988**, 38, 207.
49. G. Torquanti, O. Francescangeli, M. Ghedini, S. Armentano, F. P. Nicoletta, R. Bartolino, *Il Nuovo Cim.*, **1990**, 12, 1363.
50. R. Bartolino, F. Rustichelli, N. Scaramuzza, C. C. Versace, M. Ghedini, M. C. Pagnotta, S. Armentano, M. A. Ricci, P. Benassi, *Sol. State Commun.*, **1991**, 80, 587.
51. M. Ghedini, S. Morrone, D. Gatteschi, C. Zannchini, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 752.
52. M. Ghedini, S. Morrone, R. Bartolino, V. Formoso, O. Francescangeli, B. Yang, D. Gatteschi, C. Zannchini, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 876.
53. M. Ghedini, S. Morrone, O. Francescangeli, R. Bartolino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1994**, 250, 323.
54. S. Liebsch, M. A. Oakley, R. Paschke, E. Sinn, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 525.
55. U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.*, **1990**, 7, 421.
56. U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.*, **1990**, 7, 431.
57. U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.*, **1991**, 10, 85.
58. M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1641.
59. N. Hoshino, A. Kodama, T. Shibuya, Y. Matsunaga, S. Miyajima, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 3091.
60. J. L. Serrano, P. Romero, M. Marcos, P. J. Alonso, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 859.
61. M. Marcos, J. L. Serrano, *Adv. Mater.*, **1991**, 3, 256.
62. P. J. Alonso, M. L. Sanjuan, P. Romero, M. Marcos, J. L. Serrano, *J. Phys. Condens. Mater.*, **1990**, 2, 9173.
63. J. Barberá, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, J. I. Martinez, P. J. Alonso, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 255.
64. B. Donnio, J. Barberá, R. Giménez, D. Guillon, M. Marcos, J. L. Serrano, *Macromolecules*, **2002**, 35, 370.
65. J. P. Bayle, E. Bui, F. Perez, J. Courtieu, *J. Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1989**, 4, 532.
66. B. Borchers, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1991**, 209, 319.
67. M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 495.
68. N. Hoshino, H. Murakami, Y. Matsunaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1177.
69. M. Marcos, J. L. Serrano, P. J. Alonso, J. I. Martinez, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 173.
70. E. Bui, J. P. Bayle, F. Perez, L. Liebert, J. Courtieu, *Liq. Cryst.*, **1990**, 4, 513.

71. E. Bui, J. P. Bayle, F. Perez, J. Coutieu, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, 127, 61.
72. E. Campillos, M. Marcos, L. T. Oriol, J. L. Serrano, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, 215, 127.
73. E. Campillos, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 349.
74. K. P. Reddy, T. L. Brown, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 757.
75. J. Barbera, R. Giménez, J. L. Serrano, J. I. Martinez, P. J. Alonso, J. I. Martinez, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 958.
76. P. Berdagué, F. Perez, P. Judeinstein, J. P. Bayle, *New. J. Chem.*, **1995**, 19, 293.
77. F. Perez, P. Judeinstein, J. P. Bayle, *New. J. Chem.*, **1995**, 19, 1015.
78. R. Paschke, H. Zschke, A. Mädicke, J. R. Chipperfield, A. B. Blake, P. G. Nelson, G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **1988**, 6, 81.
79. T. D. Shaffer, K. A. Sheth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, 172, 27.
80. R. Paschke, D. Balkow, U. Baumeister, H. Hartung, J. R. Chipperfield, A. B. Blake, P. G. Nelson, G. W. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 188, 105.
81. I. Aiello, M. Ghedini, M. La Deda, D. Pucci, O. Francescangeli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1367-1372.
82. Y. F. Leu, K. C. Lai, *J. Chin. Chem. Soc.*, **1997**, 44, 89.
83. K. C. Lai, Y. F. Leu, *Liq. Cryst.*, **1998**, 25, 689.
84. S. Eguchia, T. Nozaki, H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, S. Kohata, N. Hoshino-Miyajima, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 1761.
85. J. Barberá, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. L. Serrano, *Liq. Cryst.*, **1987**, 2, 833.
86. M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H. S. Kitzerow, G. Heppke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1201.
87. J. Buey, G. A. Diaz, P. Espinet, S. Garcia-Granda, E. Pérez-Carreño, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1235.
88. B. Danno, D. Guillon, R. Deschenaux, D. W. Bruce, „Comprehensive Coordination Chemistry II” Vol. 7, Cap. 7.9, Ed. J. A. Mc. Cleverty and T. J. Mayer Elsevier, Oxford, UK, **2003**, 357.
89. Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 150.
90. A. G. Serrette, T. M. Swager, *Chem. Mater.*, **1993**, 115, 8879.
91. K. Binnemans, K. Lodewyckx, B. Danno, D. Guillon, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 1101.
92. K. C. Lai, C. H. Chang, C. H. Tsai, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 599.
93. H. T. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 375.

94. R. W. Date, E. F. Igesias, K. E. Rowe, J. M. Elliott, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 1914.
95. L. Douce, R. Ziessel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2001**, 362, 133.
96. R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216-217, 195.
97. L. Douce, A. El-ghayoury, A. Skoulios, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, **1999**, 2033.
98. A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 2205.
99. R. Ziessel, L. Douce, A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Skoulios, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1489.
100. S. M. Ku, C. Y. Wu, C. K. Lai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3491.
101. M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem Rev.* **2004**, 104, 293 și referințele din acest review
102. M. Anonietti, G. O. Ozin, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 28 și referințele din acest review;
103. Y. Xia, P. Yang, S. Y. Wu, B. Gates, Y. Yn, F. Kim., H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353;
104. M. Wirtz, C. R. Martin, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 450;
105. M. Brust, C. J. Kiely, *Coll Surf. A*, **2002**, 202, 175;
106. H. Bönnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2455;
107. P. F. Barbara, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 387.
108. B. I. Ipe, S. Mehma, K. G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7174;
109. B. Dubertet, P. Skourides, D. J. Norris, V. Nolreaux, A. H. Brivalou, A. Libchaber, *Science*, **2002**, 298, 1759;
110. F. Stellaci, C. A. Bauer, T. Meyer-Friedrichsen, W. Wenseleers, S. R. Marder, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 328;
111. W. P. Lim, Z. Zhang, H. Y. Low, W. S. Chin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5685;
112. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono, T. Sakaguchi, Y. Horino, M. Hiya, K. Fujji, J. Hayakawa, M. Satou, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 3075;
113. D. Demus, L. Richter; *Textures of Smectic Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Leipzig, **1978**.
114. N. H. Hartshorne; *The microscopy of liquid crystals, The Microscope Series*, 48, Microscope Publications, London, **1974**.



115. D. Bruce, D. O'Hare; *Inorganic Materials. Metal-containing Liquid Crystals*, Ediția a II-a, Ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1996**.
116. S. Diele, P. Brand, H. Sackmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1972**, *16*, 105.
117. G. A. Bonvallet; Differential Scanning Calorimetric Study of the Nematic Liquid Crystal 5CB, articol preluat de pe internet.
118. J. Falgueirettes, P. Delord; *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 2, Ed. Ellis Horwood, Chichester, **1974**.
119. H. Kelker, R. Hatz; *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**;
120. C. D. Nenițescu, *Chimie organică*, vol I, Ed. Didactică și Pedagogică București, **1980**;
121. M. Avram, *Chimie organică*, vol. I, Ed. Zecasin, București, **1994**;
122. G. W. Gray, B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 1467;
123. S. Diez, D. A. Dunmur, M. R de la Fuente, P. K. Karahaliou, G. H. Mehl, T. Mayer, M.A.P. Jubindon, D. J. Photinos, *Liq. Cryst.*, **2003**, *30 (9)*, 1021;
124. T. Fukuiama, A. A. Laud, L. M. Hotchkiss, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 6291;
125. M. Petitou, P. Duchaussoy, J. Choay, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 1389;
126. *Chem. Ber.*, **1908**, *41*, 4147;
127. A. W. Baker, A. T. Shulgin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *82*, 1523;
128. L. J. Bellamy, *Advance in infrared group frequencies*, Ed. Methuen & CO. LTD., Great Britain, **1968**;
129. \*\*\* *Organicum*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, **1982**, 355;
130. J. M. Elliott, J. R. Chipperfield, S. Clark, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6390;
131. K. Binnemans, Y.G. Galyametdinov, G. Yury, R.V. Deun, D.W. Bruce, S. R. Collinson, A. P. Polishchuk, I. Bikchantaev, W. Haase, V. A. Prosvirin, L. Tinchurina, I. Litvinov, A. Gubajdullin, A. Rakhmatullin, K. Uytterhoeven, L. V. Meervelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4335;
132. P. Berdagué, F. Perez, J. Courtieu, J. P. Bayle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1993**, *130*, 475;
133. R. Bacaloglu, C. Csunderlik, L. Cotarcă, H. H. Galatt, *Structura și proprietățile compușilor organici*, Vol. I, Ed. Tehnică, București, **1985**;
134. B. Haché, Y. Gareau, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35(12)*, 1837;



135. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Ed. IV, Ed. J. Wiley & Sons, New York-Chichester- Brisbane-Toronto-Singapore, **1992**, 766;
136. J. Hu, M. A. Fox, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 4959;
137. R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, *Progress in Inorg. Chem.*, **1966**, *7*, 83;
138. U. Caruso, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.*, **1988**, *3*, 1515;
139. E. Campillos, M. Marcos, J. L. Serrano, P. J. Alonso, *J. Mater. Chem.*, **1991**, *1*, 197;
140. M. Marcos, P. Romero, J. L. Serrano, C. Bueno, J. A. Cabeza, L. A. Oro, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, *167*, 123;
141. B. Singh, M. Ajaib, S. Dhindsa, *Polyhedron*, **1989**, *8(19)*, 2395-2405;
142. A. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, **1983**;
143. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Ed. J. Wiley & Sons, New York, **1963**, 200 și 227;
144. K. Nakamoto, P. J. McCarthy, *Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds*, Ed. J. Wiley & Sons, INC., New York, **1968**, 269;
145. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Editia a II-a, Ed. Elsevier, New York, 1989;
146. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *7*, 81;
147. J. Emsley, R. D. Ernst, B. J. Hathaway, K. D. Warren, *Complex Chemistry - A new look at the stereochemistry and electronic properties of complexes of the copper (II) ion*, Ed. Springer-Verlag, **1984**;
148. B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1629;
149. I. Pogany, M. Banciu, *Metode fizice în chimia organică*, Ed. Științifică, București, **1972**;
150. L. Wei, R.M. Stogsdill, E.C. Lingafelder, *Acta Cryst.*, **1964**, *17*, 1058;
151. W. Xie, M. J. Heeg, P. G. Wang, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2541;
152. I. D. Samus, G. G. Taran, M. D. Mazus, F. I. Fung, V. I. Tapcov, M. S. Popov, I. M. Samus, *Koord. Khim.*, **1984**, *20*, 123;
153. H. Sakiyama, H. Okava, N. Matsumoto, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1991**, *64*, 2644;
154. C. Janiac, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885;
155. G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3081;

156. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801;
157. M. C. Daniel, J. Ruiz, S. Nlate, J. C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 2617;
158. D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 7036;
159. A. Aguila, R. W. Murray, *Langmuir*, **2000**, *16*, 5949;
160. M. Hasan, D. Bethell, M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1132;
161. A. Badia, L. Demers, L. Dickinson, F. G. Morin, R. B. Lennox, L. Reven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11104;
162. A. Badia, L. Cuccia, L. Demers, F. Morin, R. B. Lennox, *Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2682;
163. R. Shenhar, V. M. Rotello, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, *36*, 549;
164. M. Yamada, H. Nishihara, *C. R. Chim.*, **2003**, *6*, 919;
165. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Langmuir*, **2001**, *17*, 6782;
166. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir*, **1998**, *14*, 17;
167. A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 27;
168. R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C-H. Chen, C-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson Jr., E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12537;
169. R. S. Ingram, M. J. Hostetler, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9175;
170. M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3782;
171. M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 4212;
172. S. Takenaka, T. Hirohata, S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, *58*, 1079;
173. A. S. Angeloni, M. Lans, C. Castellari, G. Galli, P. Ferruti, E. Chiellini, *Makromol. Chem.*, **1985**, *186*, 977;
174. R. Elsäßer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2688;

175. G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Analysis, Univ. Göttingen, 1997;
176. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. Göttingen, Germany, 1993;
177. X.-H. Liu, M. N. Abser, D. W. Bruce, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *551*, 271;
178. H. Kuma, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1980**, *53*, 3218;
179. V. Percec, A. D. Asandei, D. H. Hill, D. Crawford, *Macromol.*, **1999**, *32*, 2597;
180. L. Cseh, C. Csunderlik, M. Ghedini, O. Costișor, 13-th Romanian International Conference on Chemistry Engineering, RICCE 13, București, **2003**, *1*, 1;
181. C. Crețu, L. Cseh, C. Csunderlik, O. Costișor, Advanced Materials: First row metal complexes with potential mesogenic properties. I. Design synthesis and characterization of C10-alcoxy Schiff Base Derivatives. ICOSEC 4, Belgrad, Serbia și Montenegro. 18-21 Julie, **2004**;
182. L. Cseh, C. Csunderlik, M. Ghedini, O. Costișor, *Annals West Univ. of Timișoara, Ser. Chem.*, **2003**, *12(3)*, 17;
183. J.-S. Seo, Y.-S. Yoo, M.-G. Choi, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 1332;
184. L. Cseh, G.H. Mehl, Gold nanoparticles covered with liquid crystal thiol derivatives, ILCC2004: The 20th International Liquid Crystal Conference, Ljubljana, Slovenia, 12-17 iulie, **2004**;
185. L. Cseh, G.H. Mehl, The synthesis and characterization of nematic gold nanoparticles, A VIII-a Conferință Europeană de Cristale Lichide. Sesto. Italia, 27 februarie -5 martie, **2005**;
186. L. Cseh, G.H. Mehl, Nematic phase behaviour in nanostructured gold containing organic-inorganic hybrids, British Liquid Crystals Conference, Exeter, UK, 22-24 martie, **2005**;
187. J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, X.-Z. He, C.-S. Cheng, *Liq. Cryst.*, **2004**, *31(10)*, 1357;
188. L. Cseh, D. Martin, C. Csunderlik, O. Costișor, Synthesis and characterization of N,N'-bis(salicylidene-N-n-propyl)- piperazine(SLPP). Binuclear copper(II) and oxovanadium(IV) complexes with SLPP, A VI-a Conferință Europeană de Biochimie Anorganică, Lund, Suedia, Copenhaga, Danemarca, 27 iulie-5 august **2002**;
189. L. Cseh, D. Pucci, C. Csunderlik, M. Ghedini, Otilia Costisor, *Annals West Univ. of Timișoara, Ser. Chem.*, *acceptată spre publicare* ;
190. L. Cseh, D. Pucci, S. J. Archibald, S. Clark, M. Ghedini, O. Costișor, G. H. Mehl, The investigation of channel formation in promesogenic piperazine derivative

- A VIII-a Conferință Europeană de Cristale Lichide, Sesto, Italia, 27 februarie -5 martie , **2005**;
191. L. Cseh, D. Pucci, A. Crispini, O. Costișor, M. Ghedini, Metal complexes of new polidentate ligand (N,N'-bis(4-dodecyloxysalicyliden-N-n-propyl)-piperazine). Synthesis, structure and properties, Conferința Intinerari di Chimica in Calabria-4, 28 ianuarie, **2003**;
192. L. Cseh, D. Pucci, C. Csunderlik, M. Ghedini, O. Costișor, New complexes with potential mesogenic properties. II Copper(II) with N,N'-bis(4-dodecyloxysalicyliden-N-n-propyl)-piperazine ligand. Synthesis, spectral characterization and crystal structure, Rom. Phis. Chem, Timisora 3-5 septembrie **2003**;
193. L. Cseh, I. Pantenburg, G. Mayer, O. Costișor, *Rev. Roum. Chim.*, **2004**, 49(3-4), 287;
194. L. Cseh, I. Pantenburg, C. Csunderlik, M. Mracec, O. Costișor, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 86, 193;
195. M. Mracec, O. Costișor, L. Cseh, M. Mracec, Z. Simon, *Rev. Roum. Chim.*, **2004**, 49(3-4), 199;
196. L. Cseh, C. Csunderlik, I. Pantenburg, G. Mayer, O. Costisor, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629(6), 985.

---

## ANEXE

1. Lucrări publicate și comunicate
2. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al compusului **(2b)**
3. Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al compusului **(2b)**
4. Spectrul IR al compusului **(2b)**
5. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al compusului **(9d)**
6. Spectrul IR al compusului **(9d)**
7. Spectrul UV al compusului **(9d)**
8. Termograma DSC a compusului **(16c)**
9. Micrografia de la MPO a mezofazei compusului **(16c)**
10. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al compusului **(16c)**
11. Spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN al compusului **(16c)**
12. Termograma DSC a compusului **(17c)**
13. Micrografia de la MPO a mezofazei compusului **(17c)**
14. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al compusului **(17c)**
15. Spectrul IR al compusului **(25b)**
16. Spectrul UV-Viz al compusului **(25b)**
17. Difracția de raze X a compusului **(25b)**
18. Spectrul IR al compusului **(26c)**
19. Spectrul UV-Viz al compusului **(26c)**
20. Difracția de raze X a compusului **(27)**
21. Difracția de raze X a compusului **(28)**
22. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al nanoparticulelor de aur **(32d)**
23. Micrografia electronică prin transmisie a nanoparticulelor de aur **(32d)**
24. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al nanoparticulelor de aur **(33)**
25. Micrografia electronică prin transmisie a nanoparticulelor de aur **(33)**
26. Termograma DSC a nanoparticulelor de aur **(33)**

---

**LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE PUBLICATE****1. Reviste cu factor de impact**

1. Liliana Cseh, I. Pantenburg, C. Csunderlik, Maria Mracec, Otilia Costișor, Synthesis and characterization of some 3d metal ions complexes with N-salicylidene-*p*-toluidine  
*J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 86, 193;
2. Liliana Cseh, C. Csunderlik, I. Pantenburg, G. Mayer, Otilia Costișor, Synthesis, Crystal Structure and Spectral Properties of a Cobalt(II) Complex with N-Salicylidene-*p*-Toluidine  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 985;
3. Liliana Cseh, I. Pantenburg, G. Mayer, Otilia Costișor, Crystal Structure and Spectral Properties of a Copper(II) complex with N-Salicylidene-*p*-Toluidine  
*Rev. Roum. Chim.*, **2004**, 49(3-4), 287;
4. Maria Mracec, Otilia Costișor, Liliana Cseh, M. Mracec, Z. Simon Steric and electronic considerations on salicylidene-4-methyl aniline ligand  
*Rev. Roum. Chim.*, **2004**, 49(3-4), 199;

**2. Alte reviste**

5. Liliana Cseh, C. Csunderlik, Otilia Costișor, Synthesis and Characterization of Complexes of the Cu (II) with N-salicylidene-*p*-toluidine  
*Annals West Univ. of Timisoara, Ser. Chem.*, **2001**, 11, 78;
6. Liliana Cseh, C. Csunderlik, M. Ghedini, Otilia Costișor New Complexes with Potential Mesogenic Properties. I. Synthesis, Spectral, Characterization of the New Polidentate Ligand with C12 Alkyoxy Chain  
*Annals West Univ. of Timișoara, Ser. Chem.*, **2003**, 12(3), 17.
7. Liliana Cseh, Daniela Pucci, C. Csunderlik, M. Ghedini, Otilia Costișor New complexes with potential mesogenic properties. II Copper(II) with N,N'-bis(4-dodecyloxysalicylidene-N-n-propyl)-piperazine ligand. Synthesis, spectral characterization and crystal structure.  
*Annals West Univ. of Timișoara, Ser. Chem., Timișoara, în curs de publicare*

### 3. Volume ale manifestărilor științifice -lucrări în extenso

8. Liliana Cseh, I. Pantenburg, G. Mayer, Otilia Costișor,  
Copper (II) complexes with Schiff bases containing aromatic N-substituents.  
Synthesis, crystal structures and spectral properties.  
*New Trends in Chemistry Research Timișoara*, 14-15 Nov. 2002, Ed. Aprilia Print  
Timișoara. I.S.B.N. 973-99452-9-5, p. 26-31.
9. Liliana Cseh, I. Pantenburg, R. Tudose, C. Csunderlik, G.Meyer, Otilia Costișor  
New Mononuclear Copper(II) Complex With Unsimetrical Schiff Base  
Proceedings of the IV-th International Symposium "Young People and  
Multidisciplinary Research" 14-15 Nov. 2002, Timișoara, Romania, p. 559-604.
10. Liliana Cseh, Carmen Bucovicean, C. Csunderlik, Otilia Costișor,  
New complexes of copper(II) with N,N'-bis(salicylidene-N-n-propyl)-piperazine  
ligand. Synthesis, structure and properties.  
*Zile Academice Timișene*, mai 2003, p. 243-247.
11. Liliana Cseh, C. Csunderlik, M. Ghedini, Otilia Costișor  
New Complexes with Potential Mesogenic Properties. III. Synthesis, Spectral,  
Characterization of the new Polidentate Ligand with C7 Alkyloxy Chain  
*13-th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical  
Engineering*, RICCE 13, București, 15-20.09. 2003, p. 1-4.

### LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE COMUNICATE

1. Liliana Cseh, C. Csunderlik, Otilia Costișor,  
Synthesis and Characterization of Complexes of the Cu (II) with N-salicylidene-*p*-  
toluidine  
*Zile Academice Timișene*, Timișoara, mai 2001;
2. Liliana Cseh, I. Pantenburg, C. Csunderlik, Maria Mracec, Otilia Costișor  
Synthesis and characterization of some 3d metal ions complexes with N-salicylidene-*p*-  
toluidine  
*The 10<sup>th</sup> International Conference on Bioinorganic Chemistry*, Florența, Italia,  
august 2001;
3. Liliana Cseh, Dana Martin, C. Csunderlik, Otilia Costișor,  
Synthesis and characterization of N,N'-bis(salicylidene-N-n-propyl)-  
piperazine(SLPP). Binuclear copper(II) and oxovanadium(IV) complexes with SLPP,  
*A VI-a Conferință Europeană de Biochimie Anorganică*, Lund, Suedia, Copenhaga,  
Danemarca, 27 iulie-5 august 2002;

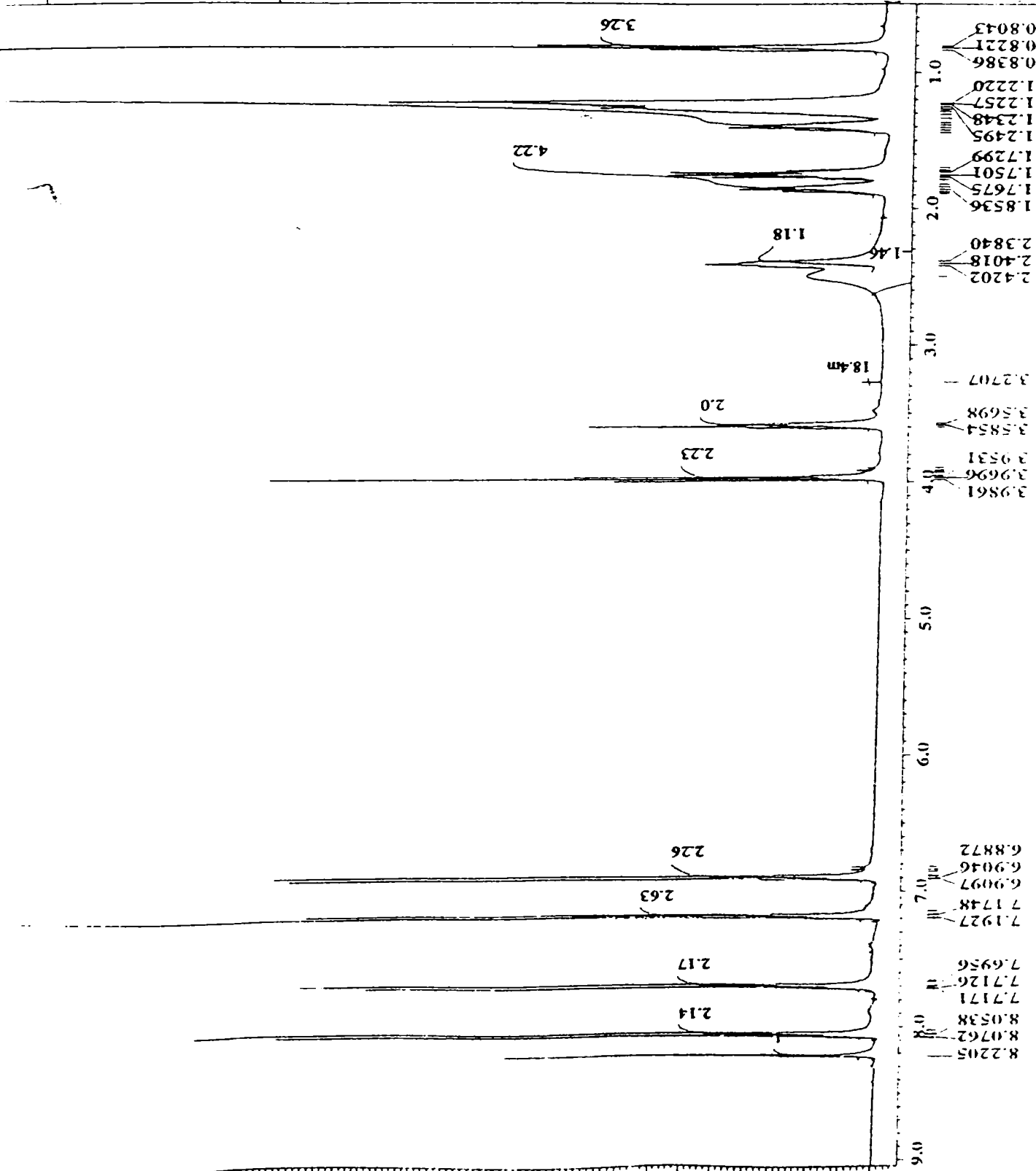


4. Liliana Cseh, Daniela Pucci, Alessandra Crispini, Otilia Costișor, M. Ghedini, Metal complexes of new polidentate ligand (N,N'-bis(4-dodecyloxysalicyliden-N-n-propyl)-piperazine). Synthesis, structure and properties, *Conferința Intinerari di Chimica in Calabria - 4*, Italia, 28 ianuarie **2003**;
5. Liliana Cseh, Carmen Bucovicean, C. Csunderlik, Otilia Costișor, New complexes of copper(II) with N,N'-bis(salicylidene-N-n-propyl)-piperazine ligand. Synthesis, structure and properties. *Zile Academice Timișene*, Timișoara, mai **2003**;
6. Liliana Cseh, C.Csunderlik, M.Ghedini, Otilia Costișor, New complexes with potential mesogenic properties. I Synthesis, spectral, characterization of the new polidentate ligand with C12 alkyoxy chain *Rom. Phys. Chem.*, Timișoara, 3-5 septembrie **2003**;
7. Liliana Cseh, Daniela Pucci, C. Csunderlik, M. Ghedini, Otilia Costișor, New complexes with potential mesogenic properties. II Copper(II) with N,N'-bis(4-dodecyloxy-salicyliden-N-n-propyl)-piperazine ligand. Synthesis, spectral characterization and crystal structure, *Rom. Phys. Chem.*, Timișoara, 3-5 septembrie **2003**;
8. Liliana Cseh, C. Csunderlik, M. Ghedini, Otilia Costișor, New Complexes with Potential Mesogenic Properties. III. Synthesis, Spectral, Characterization of the new Polidentate Ligand with C7 Alkyoxy Chain *13-th Romanian International Conference on Chemistry Engineering, RICCE 13*, București, septembrie **2003**;
9. Liliana Cseh, Daniela Pucci, C. Csunderlik, M.Ghedini, Otilia Costișor, New Copper(II) and Nickel(II) Complexes with a New Polidentate Schiff Base. Synthesis, Structure and Properties. *VX Conference on Liquid Crystals, Chemistry, Physics and Applications*, Zakopane, Polonia, 13-17 octombrie **2003**;
10. Carmen Crețu, Liliana Cseh, C. Csunderlik, Otilia Costișor, Advanced Materials: First row metal complexes with potential mesogenic properties. Design synthesis and characterization of C10-alkoxy Schiff Base Derivatives. *4<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries on Chemical Sciences in Changing Times: Visions, Challenges and Solutions, ICOSEC 4*, Belgrad, Serbia și Montenegro, 18-21 iulie **2004**;
11. Liliana Cseh, G.H. Mehl, Gold nanoparticles covered with liquid crystal thiol derivatives, *The 20<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference*, Ljubljana, Slovenia, 12-17 iulie **2004**;
12. Liliana Cseh, G.H. Mehl, The synthesis and characterization of nematic gold nanoparticles, *A VIII-a Conferință Europeană de Cristale Lichide*, Sesto, Italia, 27 februarie -5 martie **2005**;



- 
13. Liliana Cseh, Daniela Pucci, S. J. Archibald, S. Clark, M. Ghedini, Otilia Costișor, G. H. Mehl,  
The investigation of channel formation in promesogenic piperazine derivative  
*A VIII-a Conferință Europeană de Cristale Lichide*, Sesto, Italia,  
27 februarie -5 martie **2005**;
14. Liliana Cseh, G.H. Mehl  
Nematic phase behaviour in nanostructured gold containing organic-inorganic hybrids,  
*British Liquid Crystals Conference*, Exeter, UK, 22-24 martie **2005**.

0 2.0 4.0 6.0 8.0 10.0 12.0 14.0 16.0 18.0 20.0 22.0 24.0 26.0



--- PROCESSING PARAMETERS ---  
 dc\_balance  
 freq : 0.1[Hz]  
 trapratio : 0[Hz] ; 80[Hz] ; 100[Hz]  
 fft : 1 ; TRU  
 machinephase  
 dc\_correct  
 ppm  
 auto\_reference : 5[Hz]  
 thr : 4 ; 2  
 peak\_pick : 0[Hz] ; 25[Hz] ; Both

--- ACQUISITION PARAMETERS ---  
 File Name : CL9\_PROTON.4  
 Author : Null Unl., Chemistry  
 Sample ID : 10/CL9  
 Content :  
 Creation Date : 8-JUN-2004 11:13:35  
 Revision Date : 8-JUN-2004 11:16:17  
 Spec Site : Eclipse 400  
 Spec Type : DELTA\_NMR  
 Data Format : ID COMPLEX  
 Dimensions : X  
 Dim Title : 1H  
 Dim Size : 32768  
 Dim Units : [ppm]  
 Channel : 8  
 Change\_sample : 2692  
 Probe\_id : 17  
 Actual\_start\_time : 8-JUN-2004 11:11:46  
 Recv\_gain : 17  
 X\_pulse : 3.66666667[us]  
 X\_acq\_duration : 5.455872[s]  
 Relaxation\_delay : 1[s]  
 scans : 16  
 Solvent : CHLOROFORM-D  
 Spin\_get : 11[Hz]  
 Temp\_get : 20[degC]

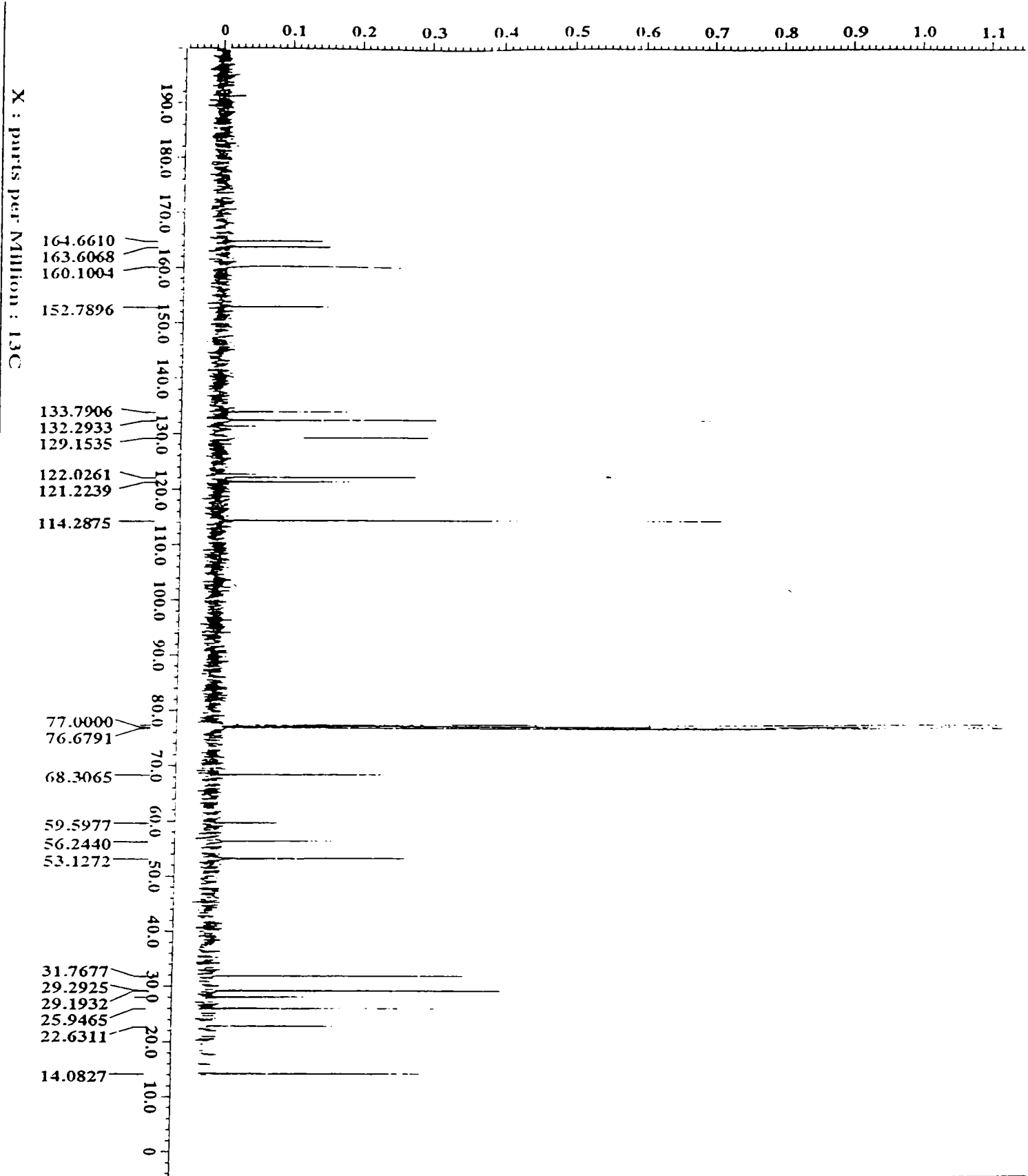
X : parts per Million : 1H

ANEXA 2 Spectral 1H-RMN al compusului (2b)



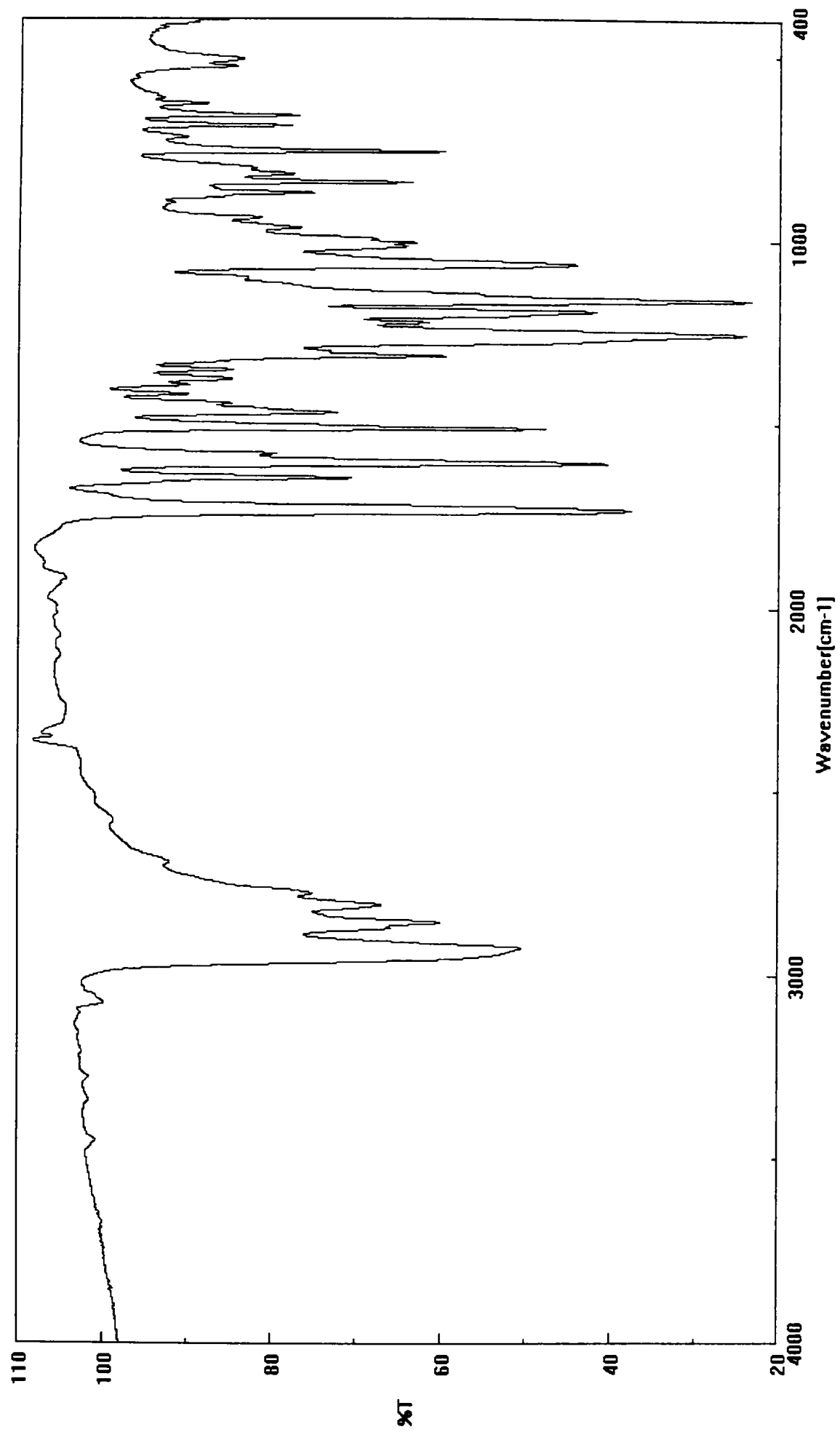
----- PROCESSING PARAMETERS -----  
1. de\_balance  
2. exp | 1 [Hz]  
3. crapsold3 | 0 [%] ; 80 [%] ; 100 [%]  
4. ffc | 1 ; TRUE  
5. machinphase  
6. ppm  
7. auto\_reference | 5 [%]  
8. peak\_pick | 0 [Hz] ; 50 [Hz] ; Peaks  
9. dc\_correct

----- ACQUISITION PARAMETERS -----  
File Name = CL9.1.GARBCN.2  
Author = Hull Unl., Chemistry  
Sample ID = 1c/CL9.1  
Content =  
Creation Date = 10-JUN-2004 18:47:48  
Revision Date = 10-JUN-2004 18:48:12  
Spec file = Eqlipse+ 400  
Spec Type = DELTA\_NMR  
Data Format = 1D COMPLEX  
Dim 1 | 2 | 3  
Dim 1 file = 13C  
Dim 2 file = 32768  
Dim Units = [ppm]  
Channels | sample = 8  
Probe ID = 2692  
Actual\_start\_time = 10-JUN-2004 18:23:43  
Rever\_gain = 26  
X\_pulse = 7.13333333 [us]  
X\_eqq\_duration = 1.3008096 [s]  
Relaxation\_delay = 1.5 [s]  
Sens = 512  
Solvent = CHLOROFORM-D  
Spin\_get = 13 [Hz]  
Temp\_get = 21.1 [degC]

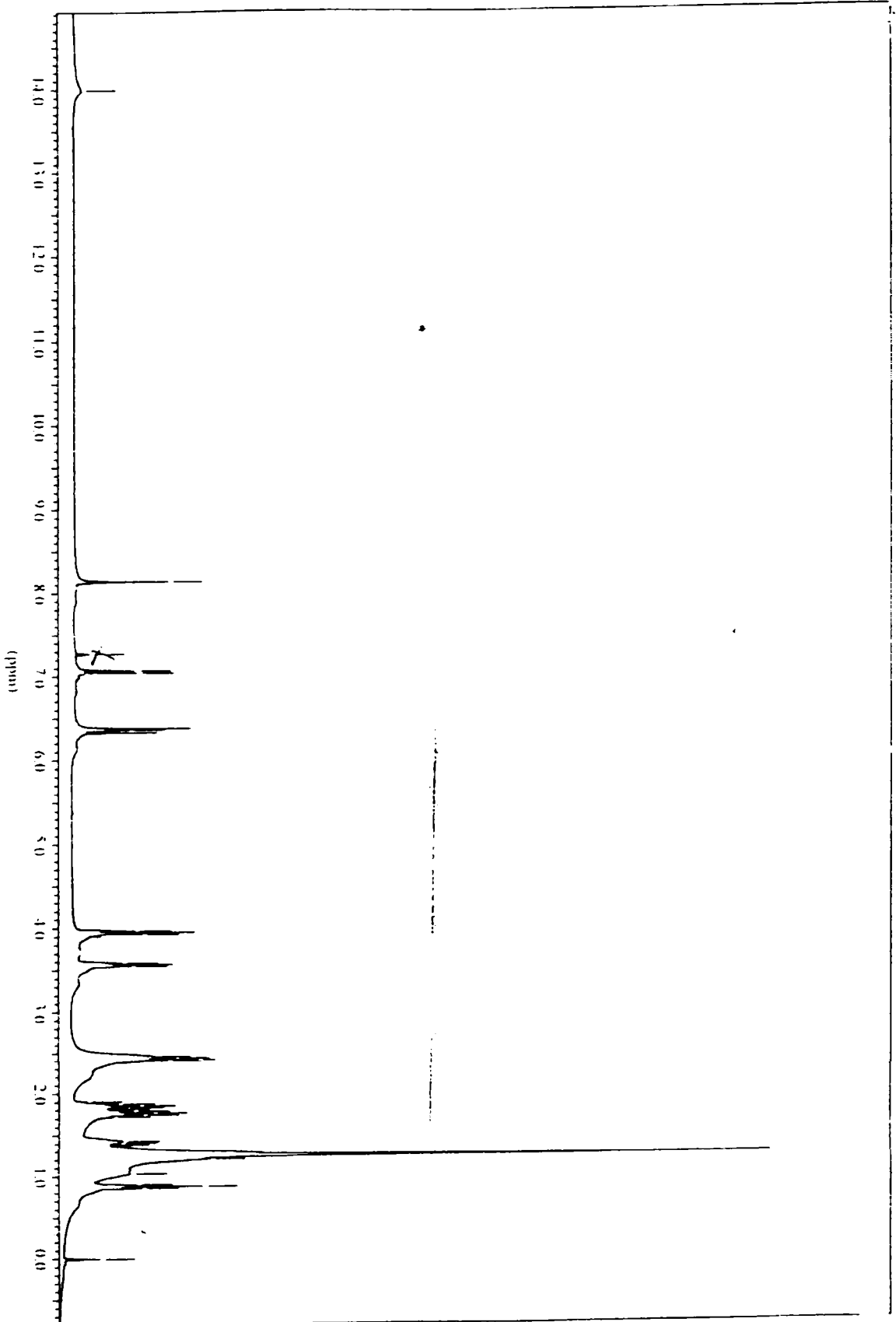


ANEXA 3: Spectrul <sup>13</sup>C-RMN al compusului (21b)

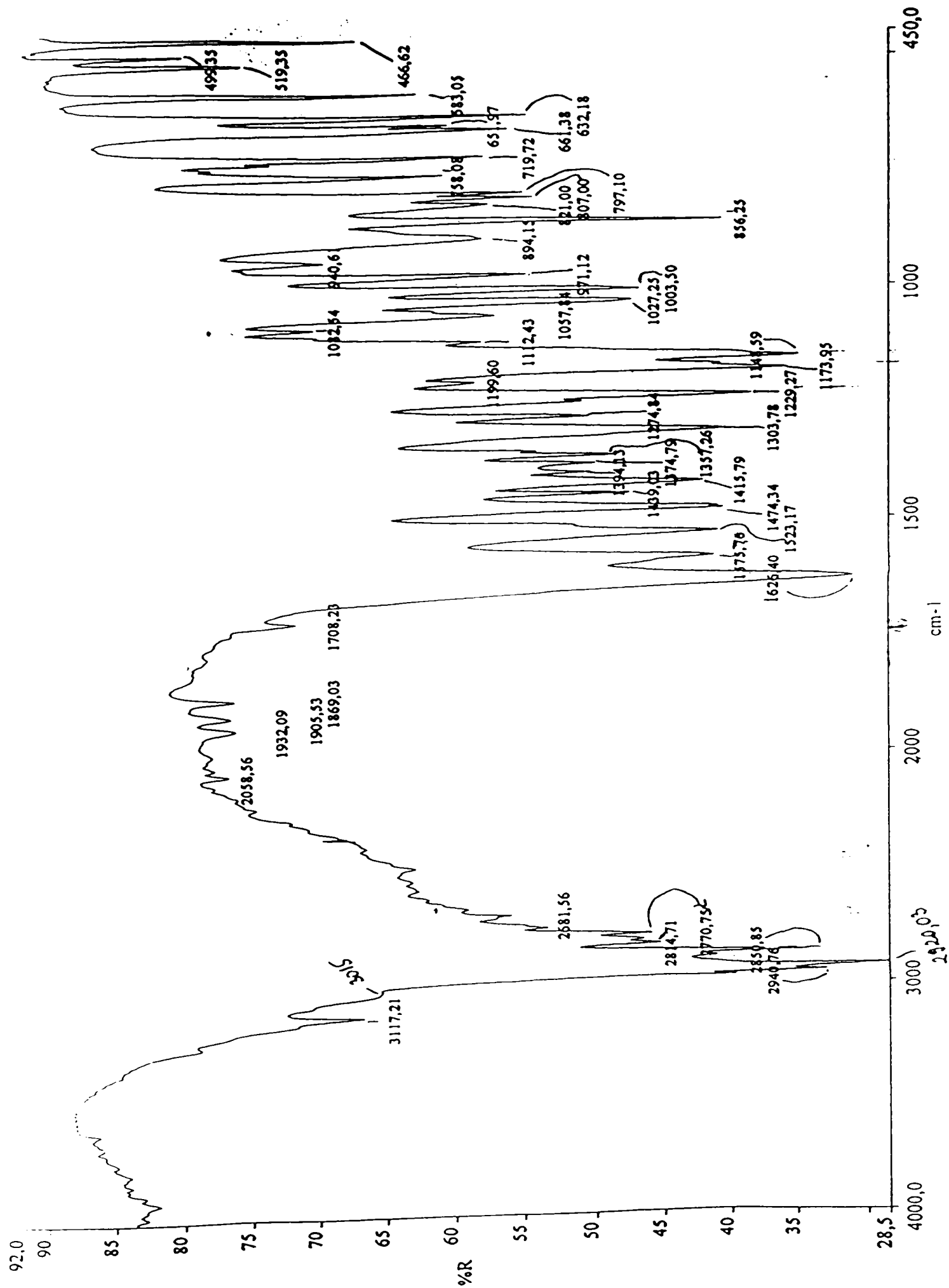
X : parts per Million : 13C



ANEXA 4: Spectrul IR al compusului (2b) în pastilă KBr



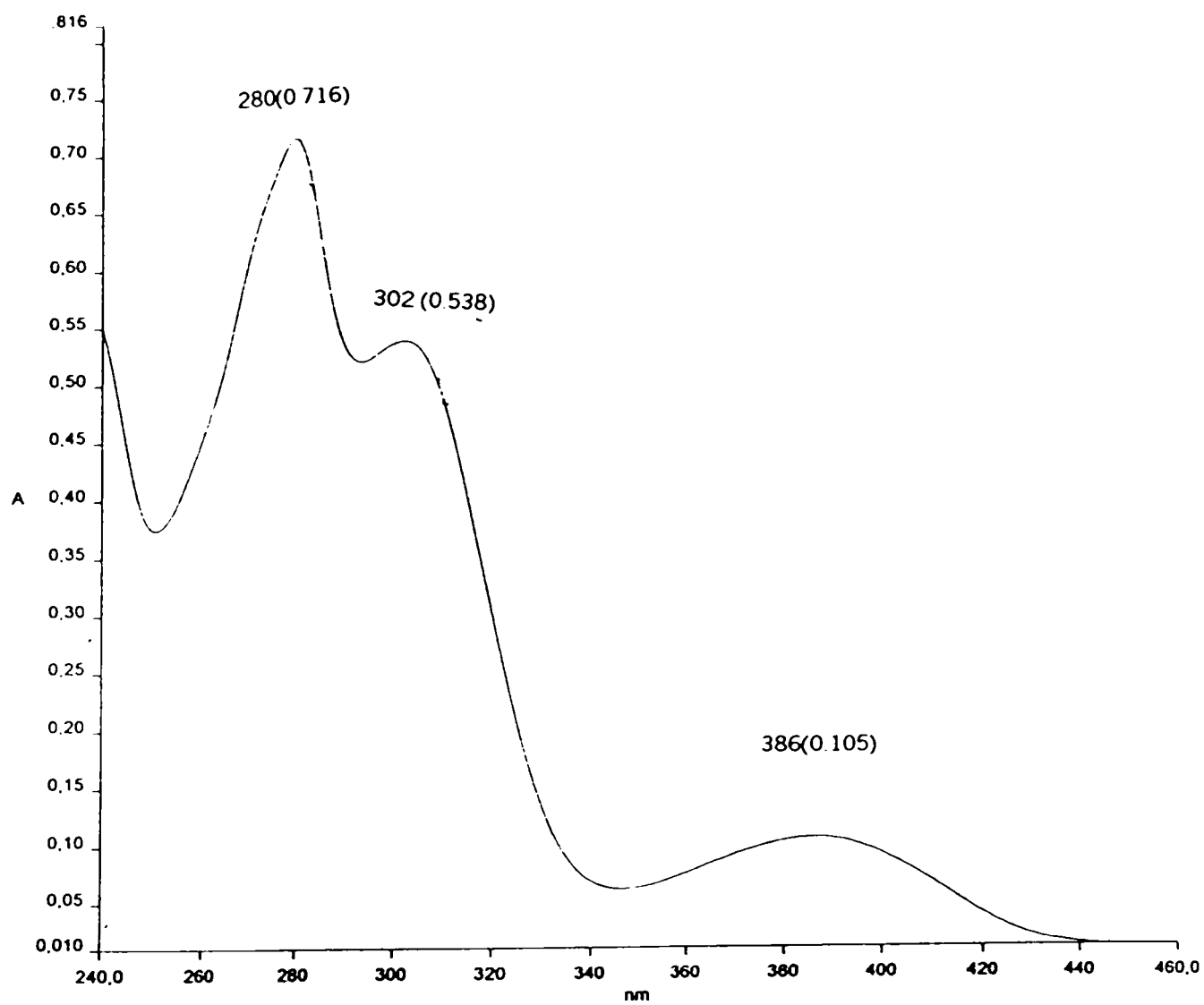
ANEXA 5: Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al compusului (9d)



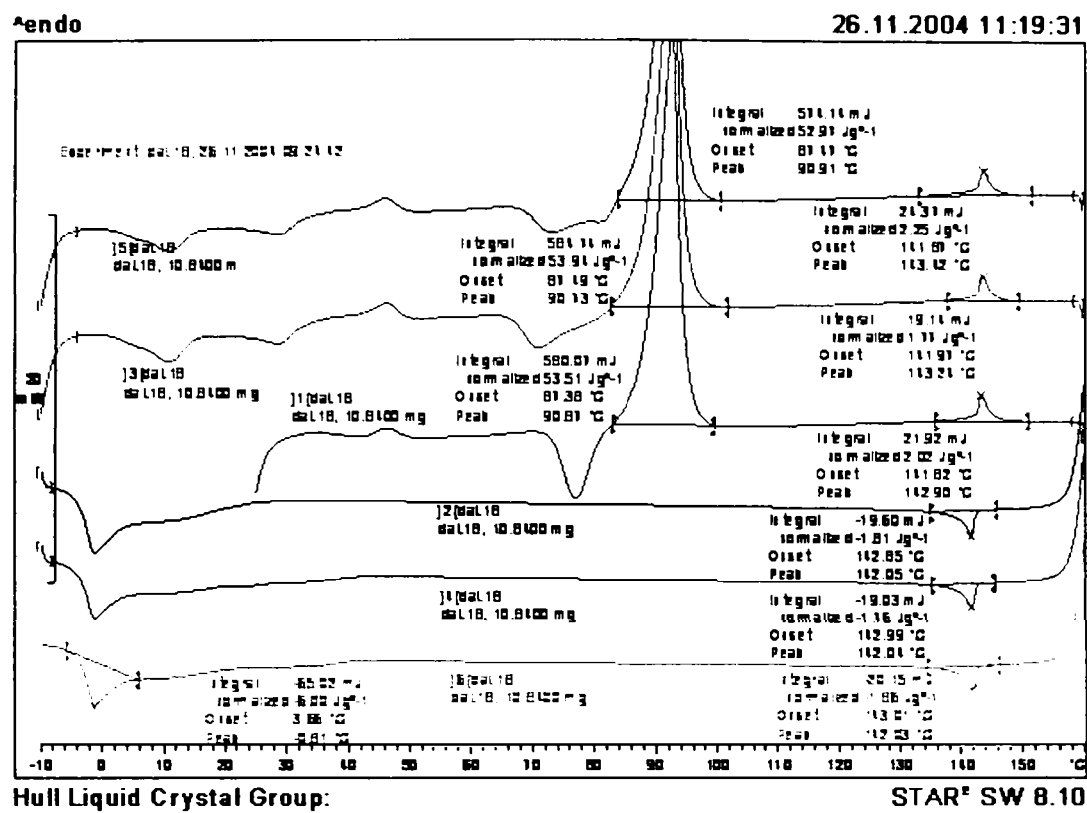
ANEXA 6: Spectrul IR al compusului (9d) – pastilă KBr

Date: 10/10/02

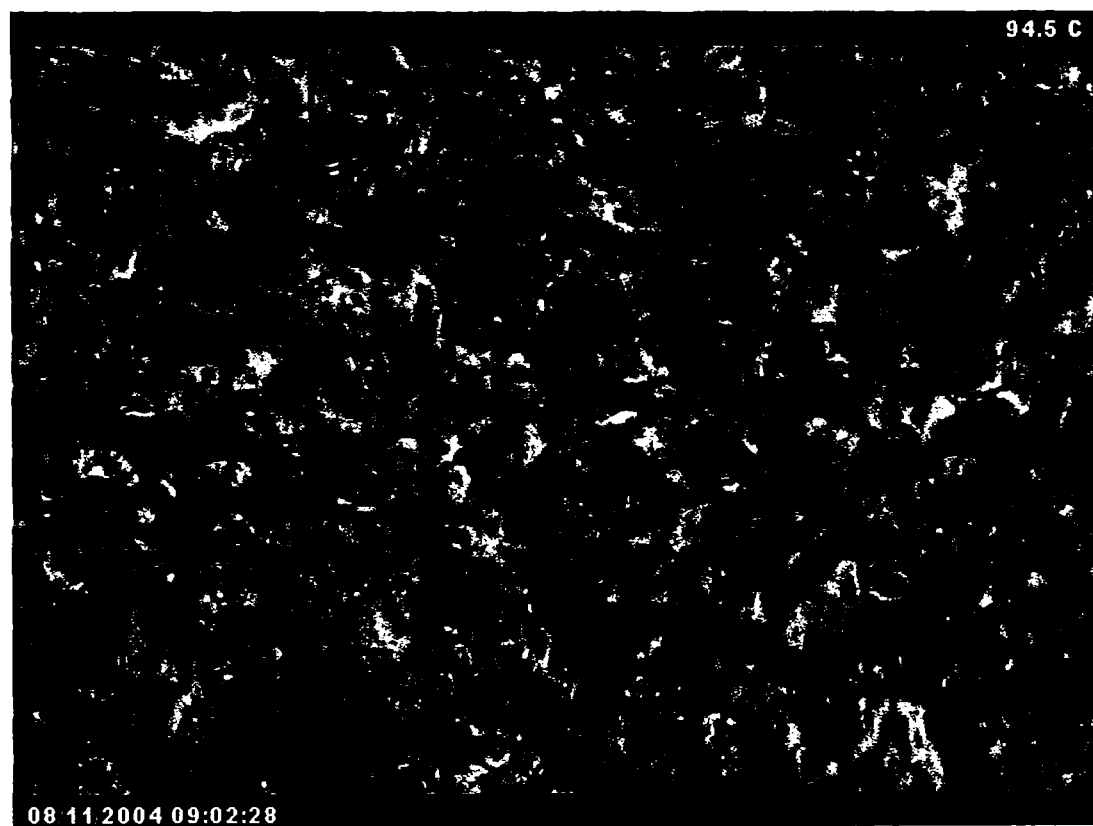
Time: 15:25:33



ANEXA 7: Spectrul UV (în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) al compusului (9d)

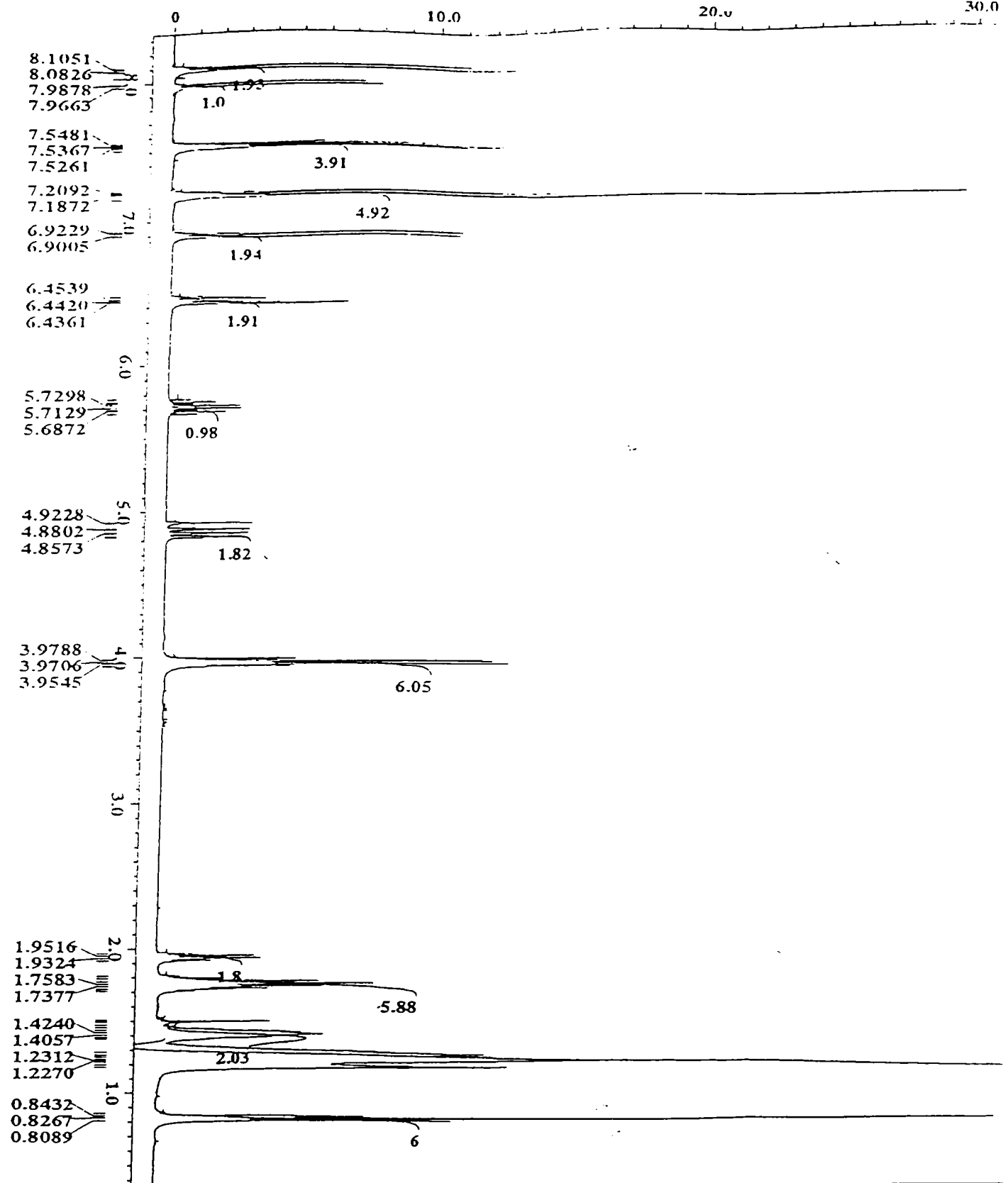


ANEXA 8: Termograma DSC a compusului (16c)



ANEXA 9: Micrografia fazei nematice a compusului (16c) la temperatura de 94,5°C





X : parts per Million : 1H

ANFXA 10: Spectral 1H-NMR at compound (16g)

----- PROCESSING PARAMETERS -----  
 dc\_balance  
 seqp : 0.1 [Hz]  
 tprepsold3 : 0 [%] , 80 [%] , 100 [%]  
 zft : 1 , TRUE  
 machphase  
 do\_correct  
 ppm  
 auto\_reference : 5 [%]  
 thresh : 4 , 2  
 peak\_pick : 0 [Hz] , 25 [Hz] , Both

----- ACQUISITION PARAMETERS -----  
 File Name : L18\_1\_PROTON.f  
 Author : Hui1 Unt., Chemistry  
 Sample ID : 10/L18.1  
 Content :  
 Creation Date : 14-JUN-2004 09:32:45  
 Revision Date : 14-JUN-2004 10:13:03  
 Spec file : Eol1pse+ 400  
 Spec Type : DELTA\_NMR  
 Data Format : ID COMPLEX  
 Dimensions : X  
 Dlm File : 1H  
 Dlm Size : 32768  
 Dlm Units : [ppm]  
 Changer\_sample : 10  
 Probe\_id : 2692  
 Actual\_start\_time : 14-JUN-2004 09:30:56  
 Recvr\_gain : 16  
 X\_pulse : 3.6666667 [us]  
 X\_swd\_duration : 5.455872 [us]  
 Relaxation\_delay : 1 [s]  
 Scans : 16  
 Solvent : CHLOROFORM-D  
 SpIn\_get : 12 [Hz]  
 Temp\_get : 19.9 [dcl]

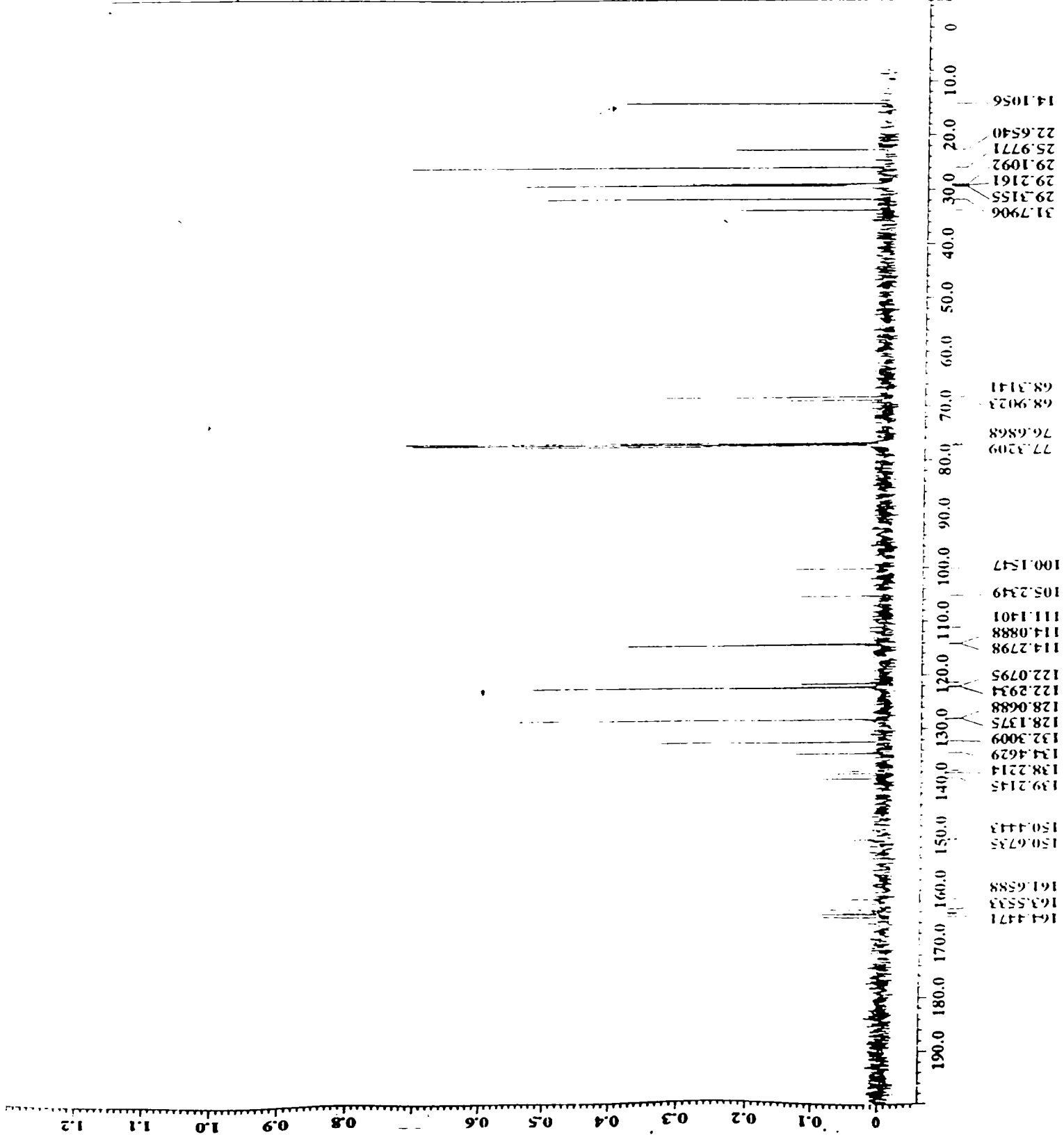


----- PROCESSING PARAMETERS -----

1. dg\_balance  
 2. saxp : 1(Hz)  
 3. trapezoid3 : 0(N) : 80(N) : 100(N)  
 4. fft : 1 : TRUE  
 5. machinephase  
 6. ppm  
 7. auto\_reference : 5(N)  
 8. peak\_pick : 0(Hz) : 50(Hz) : Peaks  
 9. dg\_correct

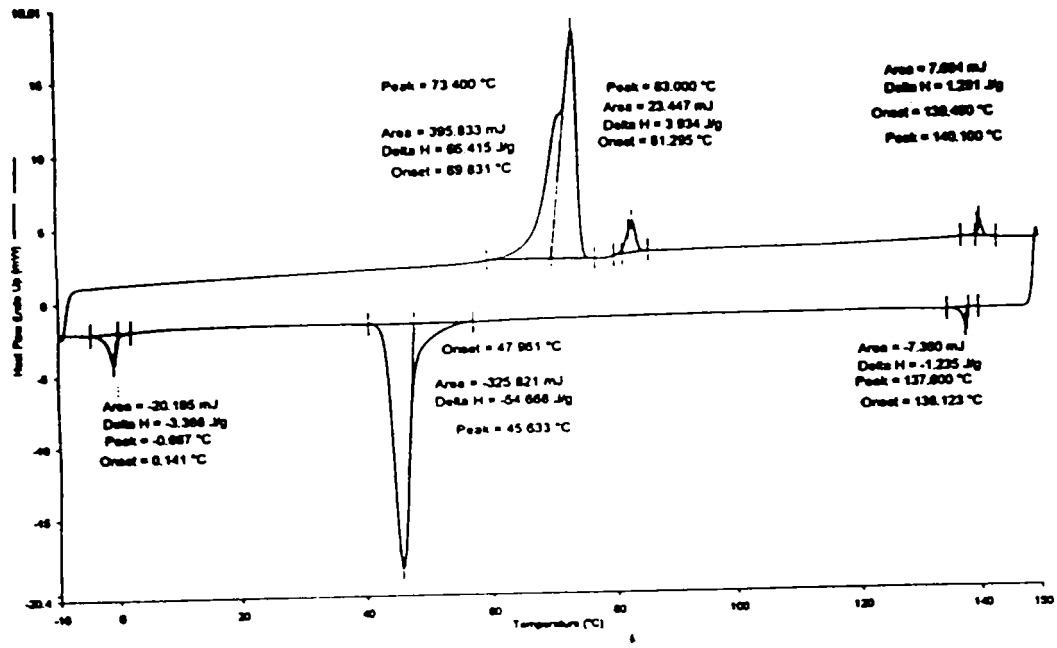
----- ACQUISITION PARAMETERS -----

File Name : L16.1\_CARBON.2  
 Author : Hull Uni., Chemistry  
 Sample ID : 16/L16.1  
 Content :  
 Creation Date : 14-JUN-2004 17:36:37  
 Revision Date : 14-JUN-2004 17:37:14  
 Spec Site : Eclipse 400  
 Spec Type : DELTA\_XMR  
 Data Format : ID COMPLEX  
 Dimensions : X  
 Dim Title : 13C  
 Dim Size : 32768  
 Dim Units : (ppm)  
 Changer\_sample : 10  
 Probe\_id : 2692  
 Actual\_start\_time : 14-JUN-2004 17:12:32  
 Recvr\_gain : 26  
 X\_pulse : 7.13333333(us)  
 X\_scd\_duration : 1.3008896(s)  
 Relaxation\_delay : 1.5(s)  
 Scans : 512  
 Solvent : CHCl<sub>3</sub> FORM-D  
 Spin\_get : 13(Hz)  
 Temp\_get : 20.8(dC)



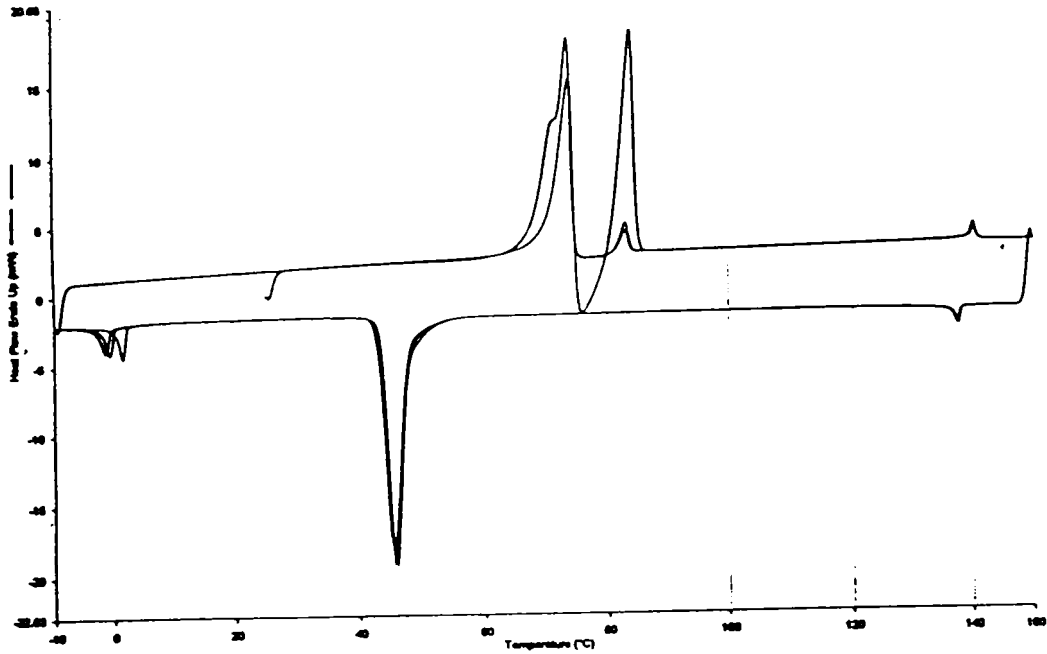
X : parts per Million : 13C

ANEXA 11: Spectral <sup>13</sup>C-RMN of compound (16c)

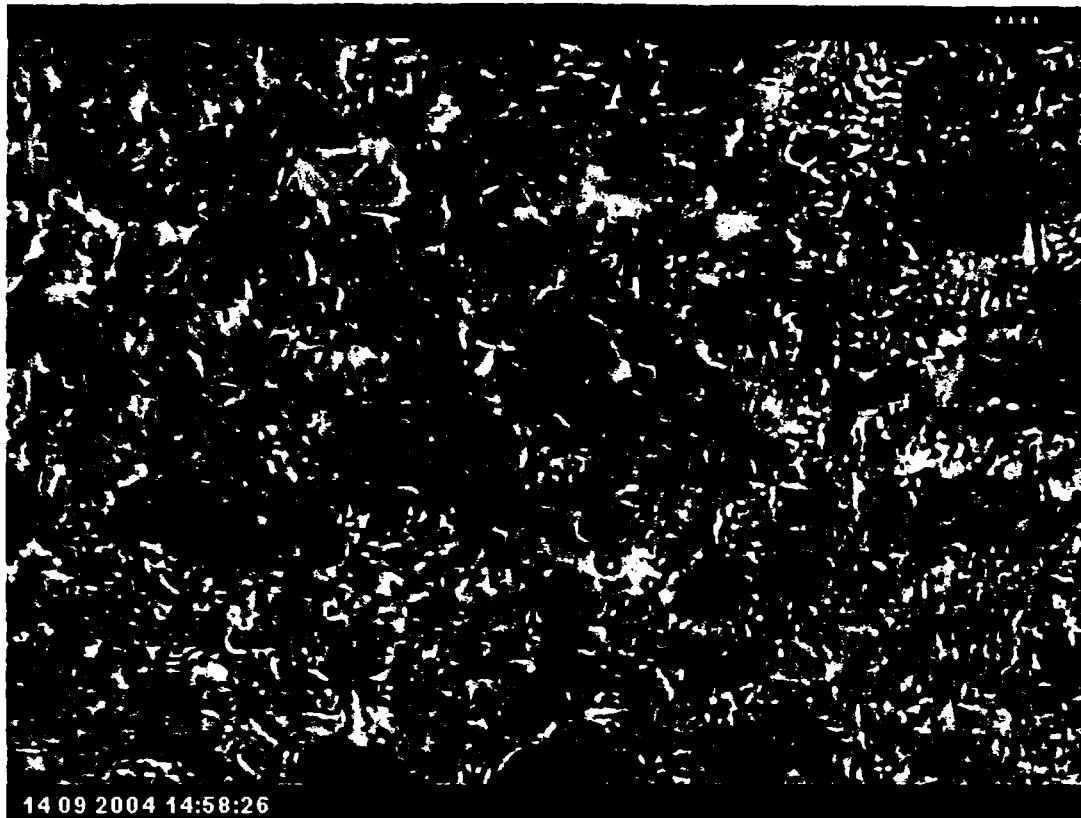


82084 5:02:44 PM

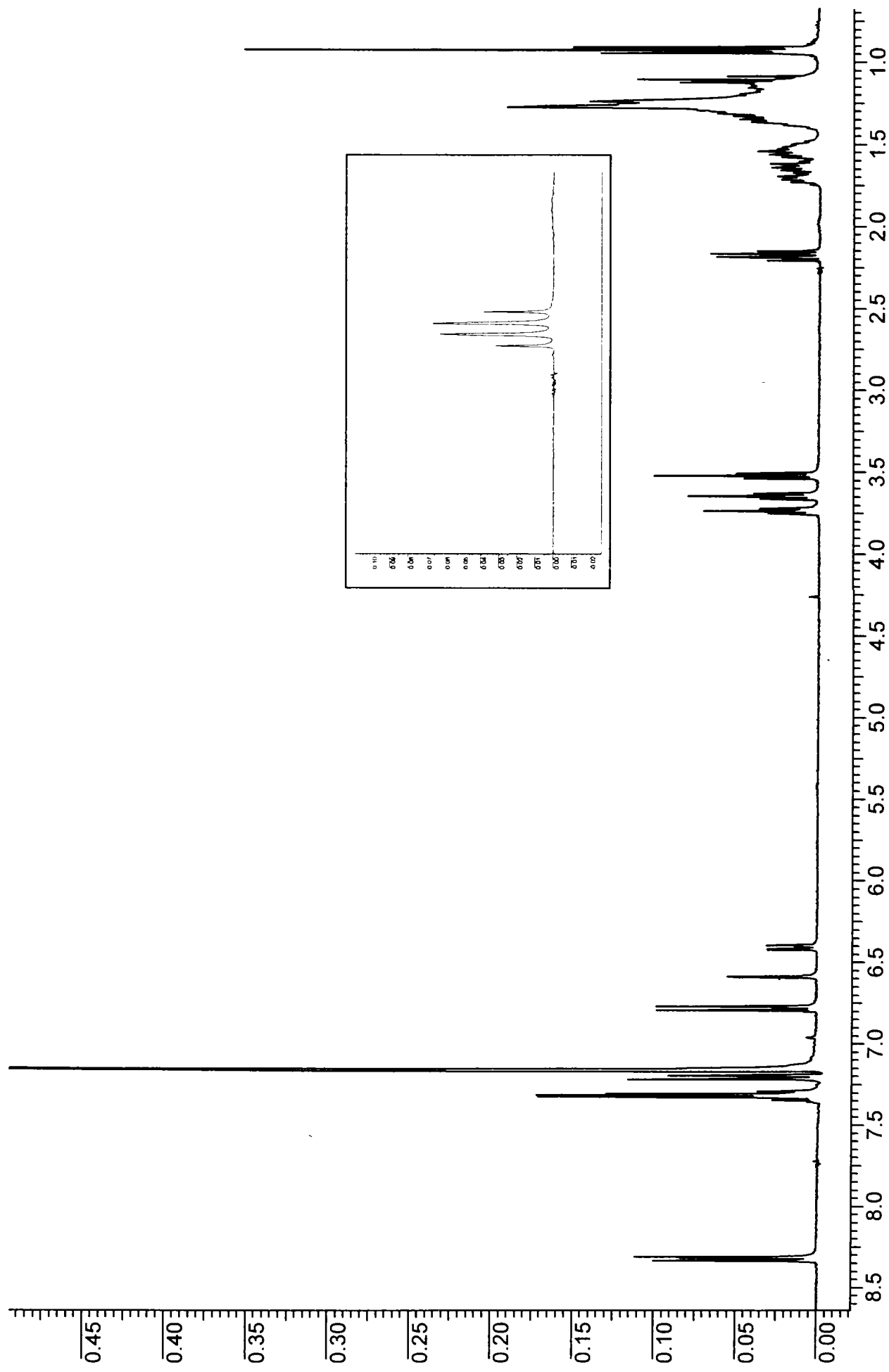
|                                                  |                                                  |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 1) Heat from 25.00°C to 138.00°C at 10.00°C/min  | 4) Cool from 150.00°C to -10.00°C at 10.00°C/min |
| 2) Cool from 138.00°C to -10.00°C at 10.00°C/min | 5) Heat from -10.00°C to 138.00°C at 10.00°C/min |
| 3) Heat from -10.00°C to 138.00°C at 10.00°C/min | 6) Cool from 138.00°C to -10.00°C at 10.00°C/min |



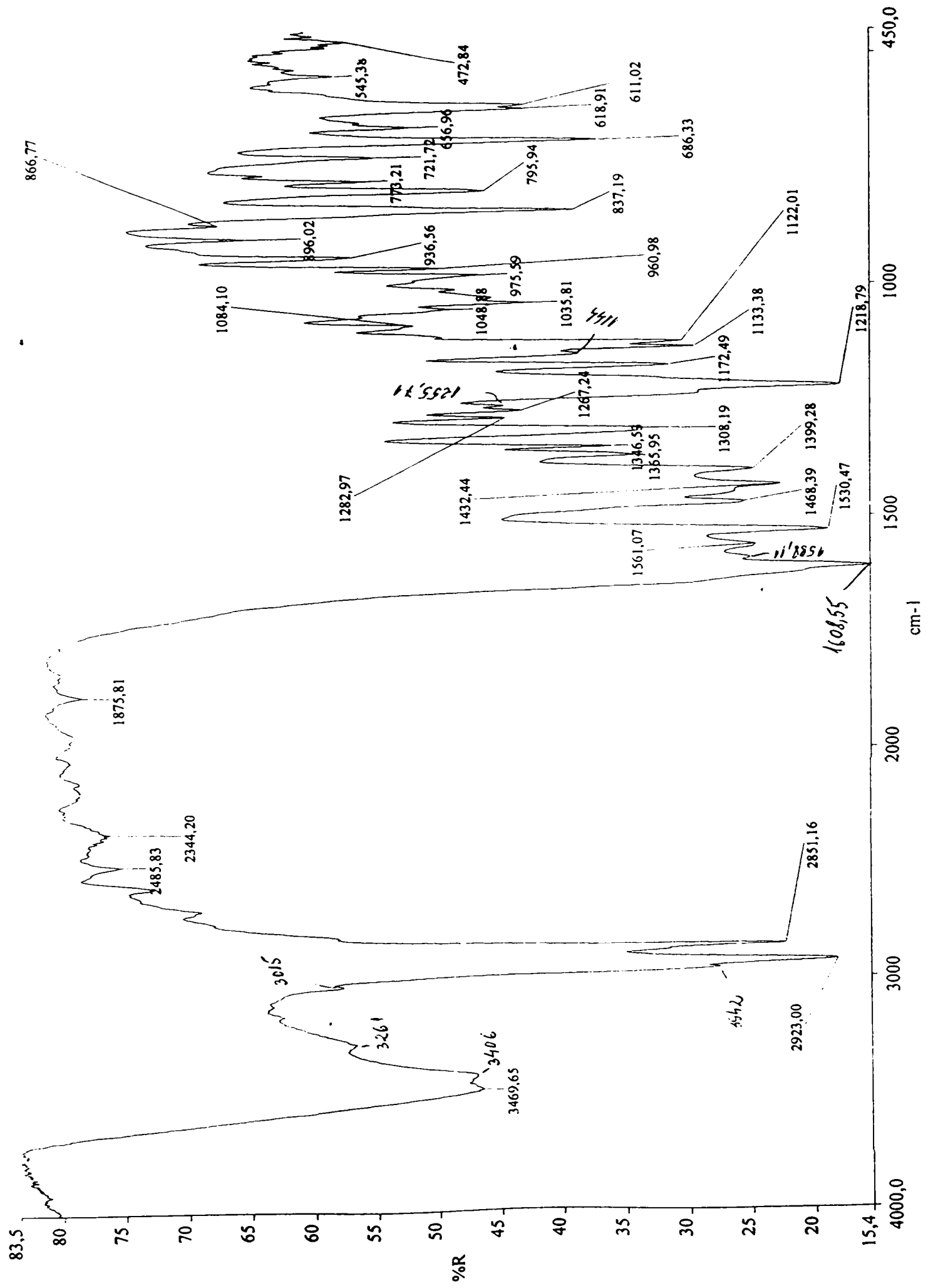
ANEXA 12: Termograma DSC a compusului (17c)



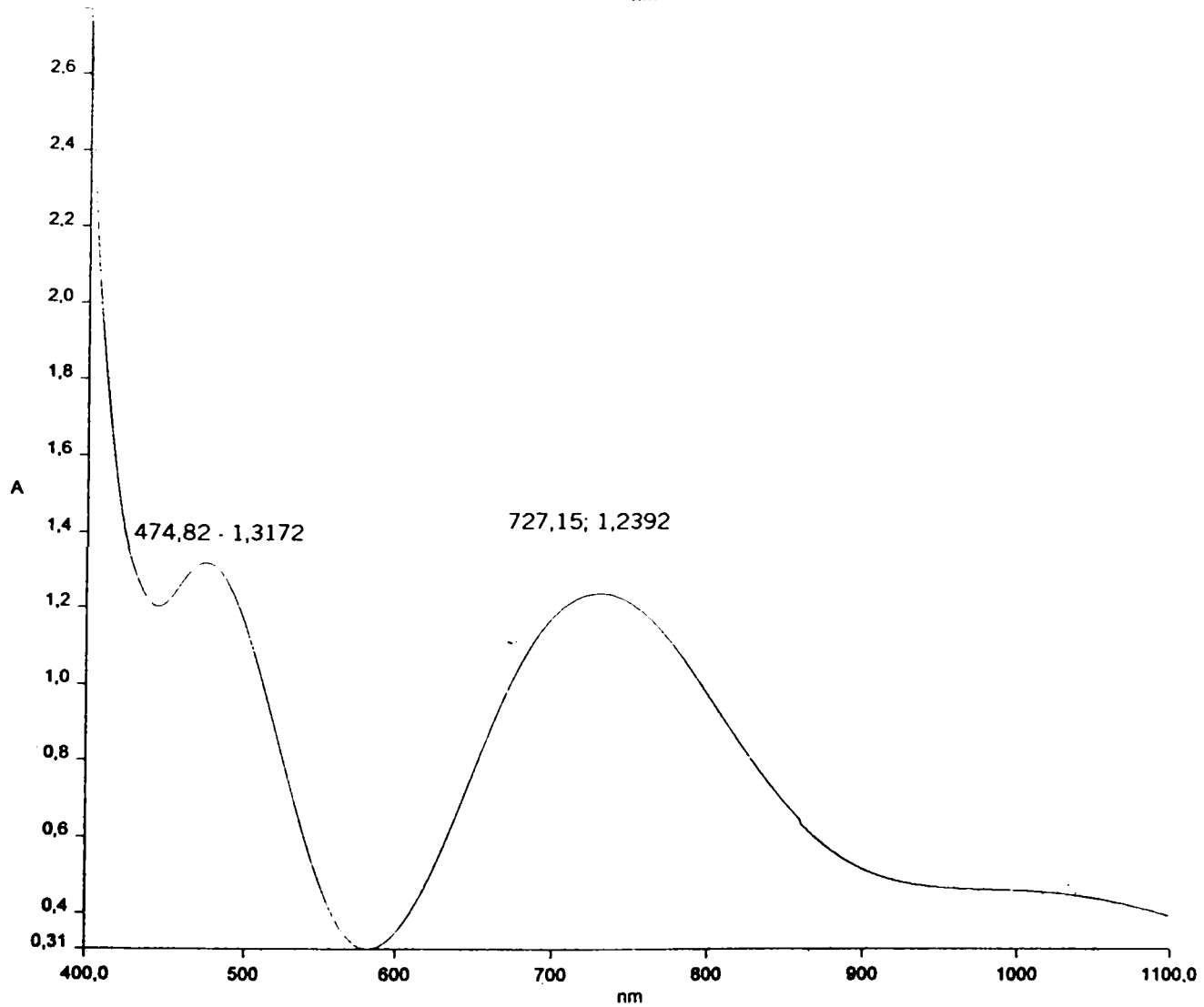
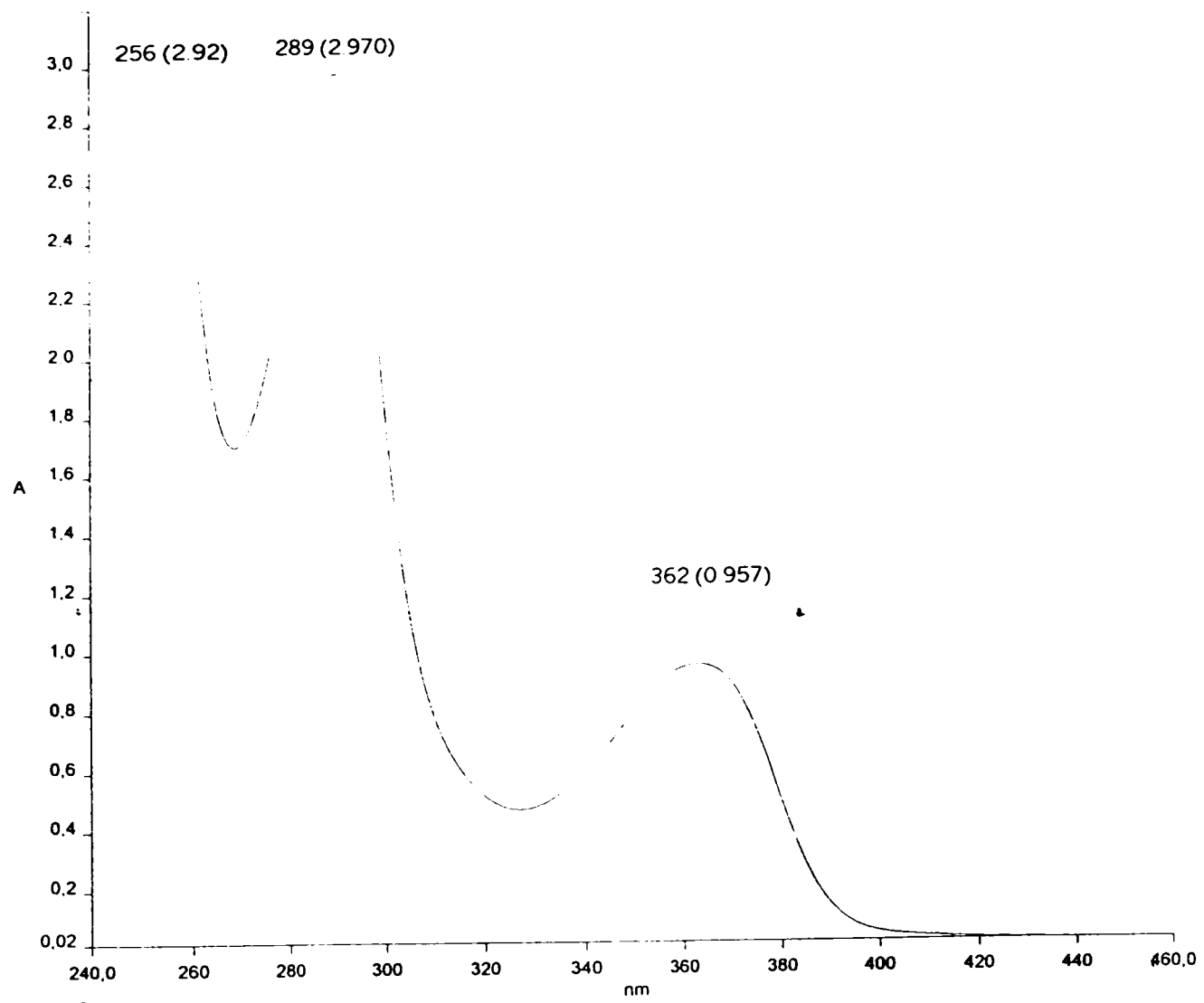
**ANEXA 13:** Micrografia fazei nematice a compusului (17c) – textura marbled , la temperatura de 125°C



ANEXA 14: Spectrul <sup>1</sup>H-RMN al compusului (17c)



ANEXA 15: Spectrul IR al compusului (25b) – pastilă KBr



ANEXA 19: Spectrul UV-Viz (în CHCl<sub>3</sub>) al compusului (25b)

## ANEXA 17: Difracția de raze X a compusului (25b)

**Crystal data and structure refinement for (25b).**

|                                   |                                             |                                |
|-----------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|
| Identification code               | 25b                                         |                                |
| Empirical formula                 | C108 H188 Cu4 N8 O22                        |                                |
| Formula weight                    | 2204.91                                     |                                |
| Temperature                       | 150(2) K                                    |                                |
| Wavelength                        | 0.71073 Å                                   |                                |
| Crystal system                    | Triclinic                                   |                                |
| Space group                       | P-1                                         |                                |
| Unit cell dimensions              | a = 9.9955(17) Å                            | $\alpha = 110.649(12)^\circ$ . |
|                                   | b = 18.055(3) Å                             | $\beta = 102.388(13)^\circ$ .  |
|                                   | c = 21.019(4) Å                             | $\gamma = 92.752(13)^\circ$ .  |
| Volume                            | 3435.1(10) Å <sup>3</sup>                   |                                |
| Z                                 | 1                                           |                                |
| Density (calculated)              | 1.044 Mg/m <sup>3</sup>                     |                                |
| Absorption coefficient            | 0.667 mm <sup>-1</sup>                      |                                |
| F(000)                            | 1150                                        |                                |
| Crystal size                      | 0.55 x 0.47 x 0.37 mm <sup>3</sup>          |                                |
| Theta range for data collection   | 2.57 to 25.00°.                             |                                |
| Index ranges                      | -11<=h<=9, -21<=k<=21, -24<=l<=24           |                                |
| Reflections collected             | 33324                                       |                                |
| Independent reflections           | 12064 [R(int) = 0.0775]                     |                                |
| Completeness to theta = 25.00°    | 99.8 %                                      |                                |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |                                |
| Data / restraints / parameters    | 12064 / 2 / 618                             |                                |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.038                                       |                                |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0875, wR2 = 0.2521                   |                                |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1231, wR2 = 0.2777                   |                                |
| Extinction coefficient            | 0.0025(11)                                  |                                |
| Largest diff. peak and hole       | 1.530 and -0.720 e.Å <sup>-3</sup>          |                                |

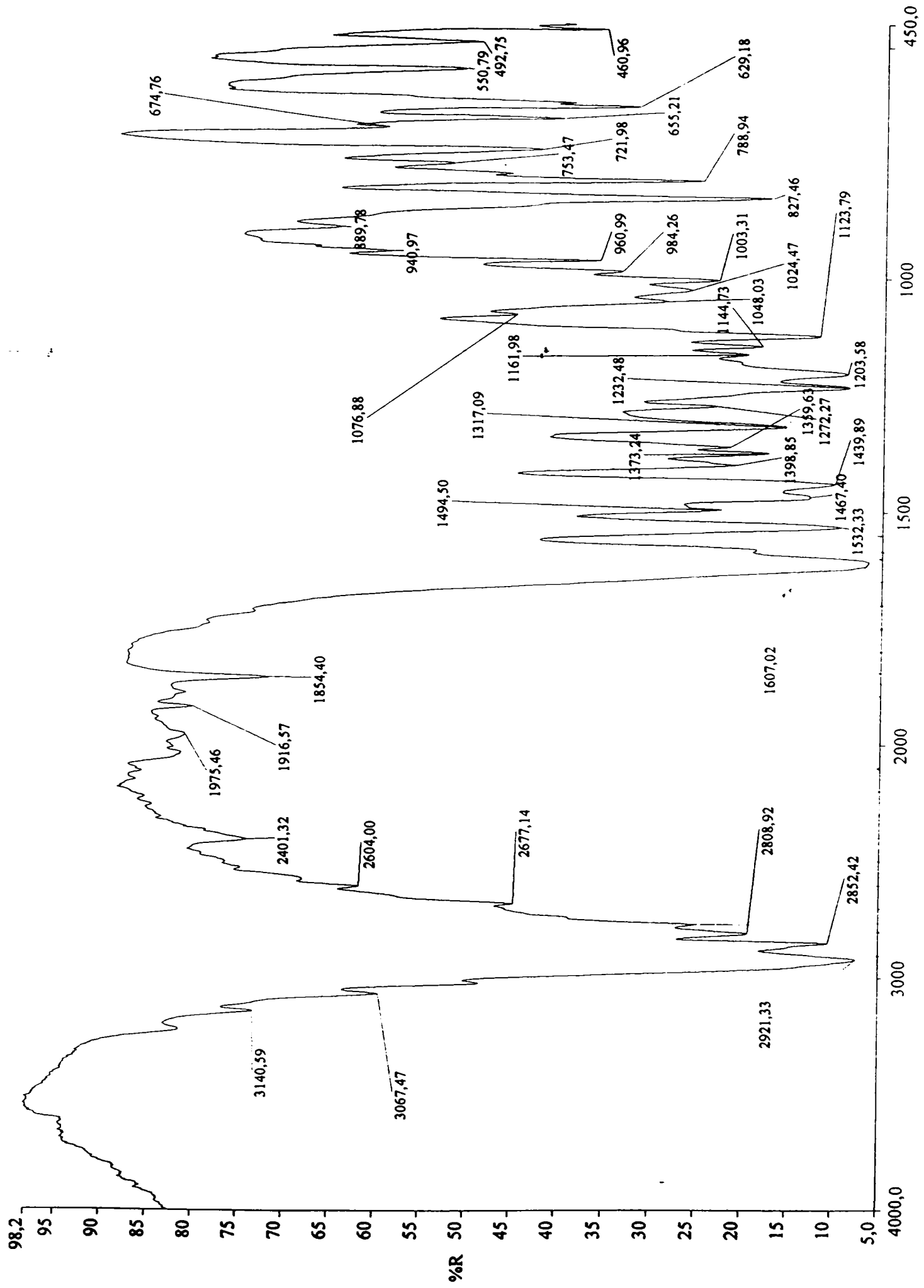


## Bond lengths [Å] and angles [°] for (25b).

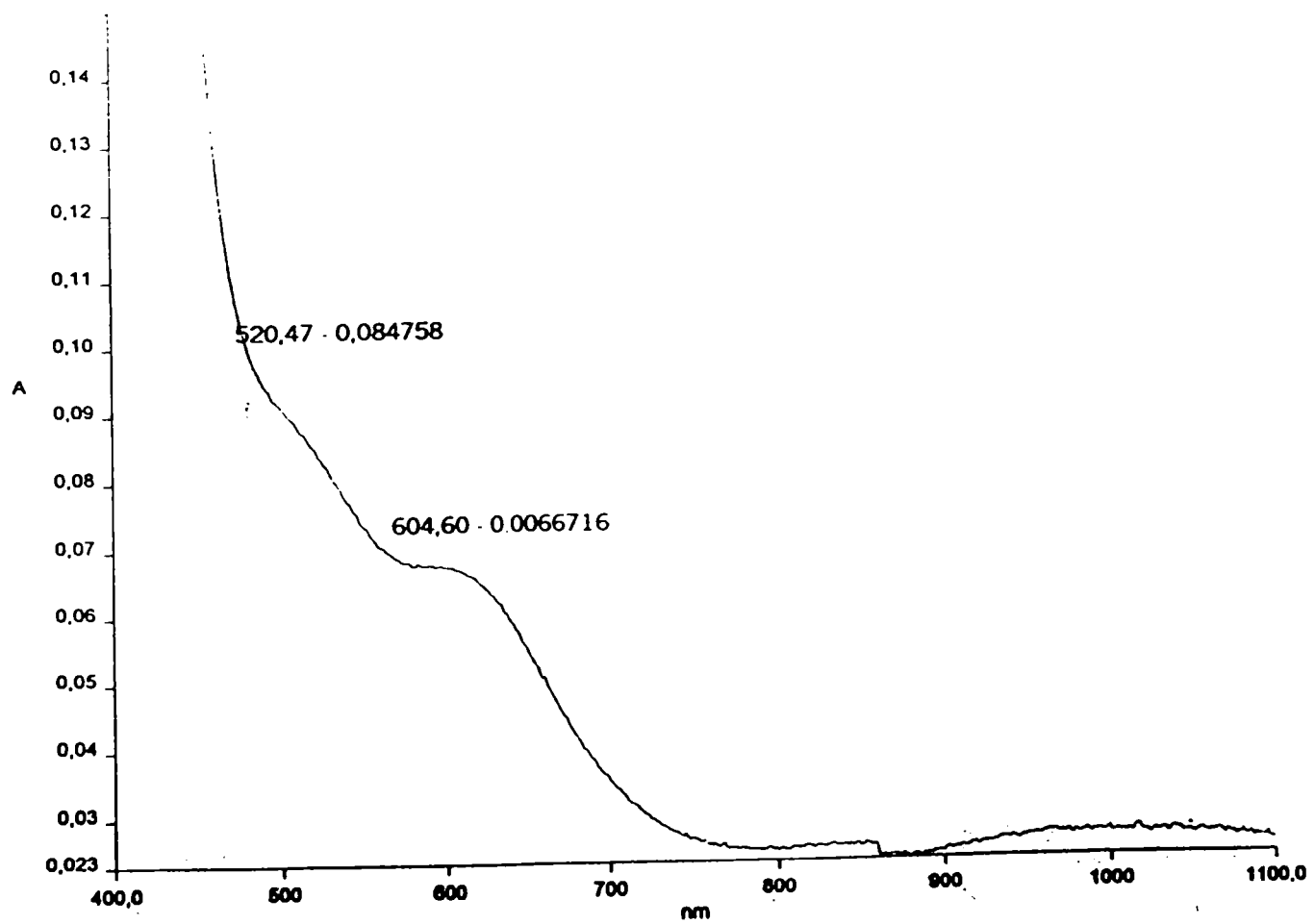
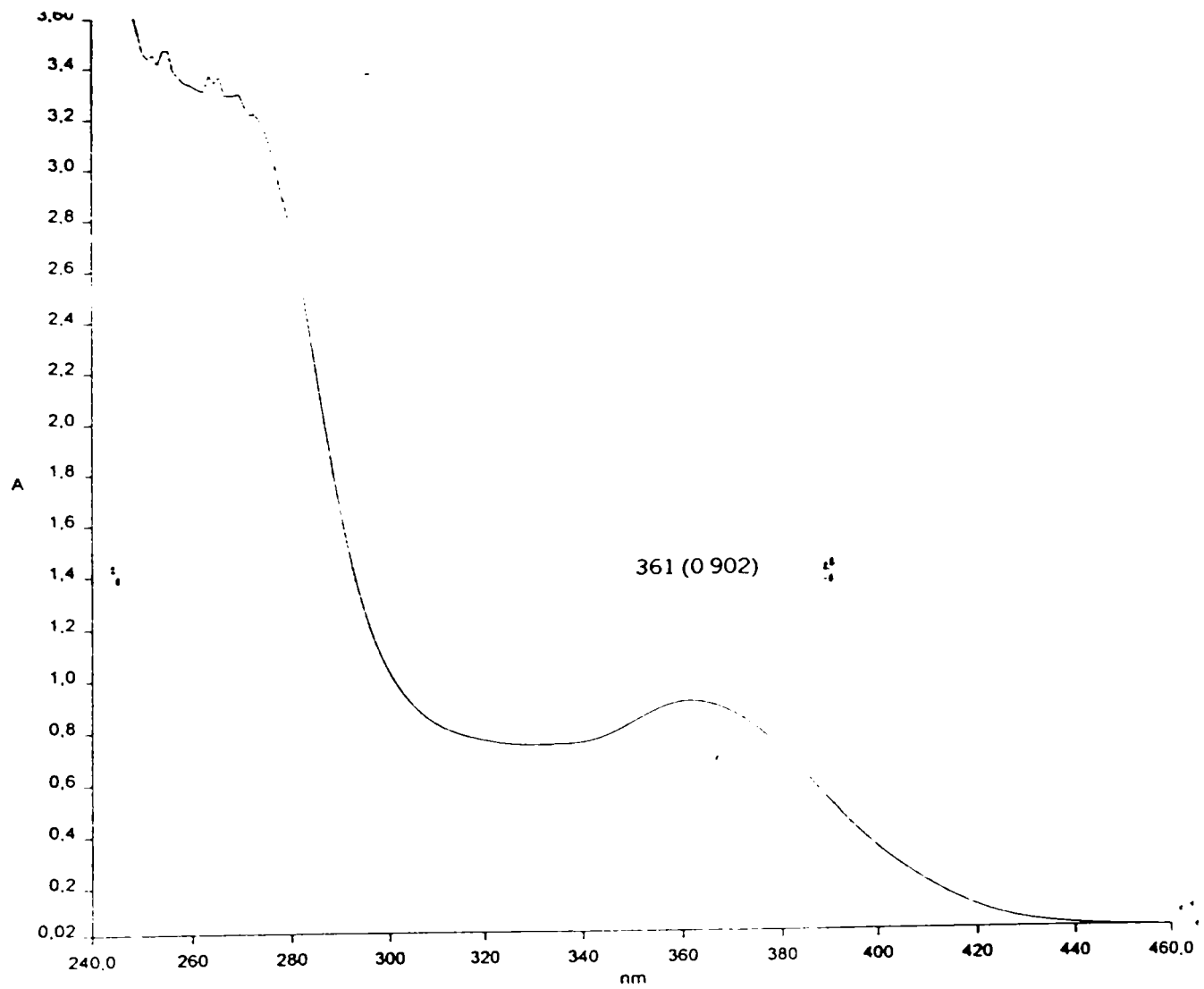
|             |           |                   |            |                   |          |
|-------------|-----------|-------------------|------------|-------------------|----------|
| Cu(2)-O(7)  | 1.896(4)  | O(7)-Cu(2)-N(4)   | 96.3(2)    | C(37)-C(36)-C(35) | 121.8(6) |
| Cu(2)-N(4)  | 1.913(5)  | O(7)-Cu(2)-O(6)   | 93.50(19)  | C(36)-C(37)-C(38) | 118.3(6) |
| Cu(2)-O(6)  | 1.966(4)  | N(4)-Cu(2)-O(6)   | 148.9(2)   | C(6)-O(1)-Cu(1)   | 82.1(4)  |
| Cu(2)-N(3)  | 2.076(5)  | O(7)-Cu(2)-N(3)   | 131.8(2)   | C(32)-O(6)-Cu(2)  | 101.8(4) |
| Cu(2)-C(32) | 2.536(6)  | N(4)-Cu(2)-N(3)   | 94.9(2)    | C(6)-O(2)-Cu(1)   | 98.4(4)  |
| Cu(1)-O(3)  | 1.905(4)  | O(6)-Cu(2)-N(3)   | 100.45(18) | O(1)-C(6)-O(2)    | 119.8(6) |
| Cu(1)-N(2)  | 1.919(5)  | O(7)-Cu(2)-C(32)  | 112.0(2)   | O(1)-C(6)-C(7)    | 121.1(7) |
| Cu(1)-O(2)  | 1.986(4)  | N(4)-Cu(2)-C(32)  | 121.4(2)   | O(2)-C(6)-C(7)    | 119.1(7) |
| Cu(1)-N(1)  | 2.109(5)  | O(6)-Cu(2)-C(32)  | 28.8(2)    | O(1)-C(6)-Cu(1)   | 68.4(4)  |
| Cu(1)-O(1)  | 2.357(5)  | N(3)-Cu(2)-C(32)  | 101.4(2)   | O(2)-C(6)-Cu(1)   | 51.5(3)  |
| Cu(1)-C(6)  | 2.511(7)  | O(3)-Cu(1)-N(2)   | 95.50(19)  | C(7)-C(6)-Cu(1)   | 169.3(6) |
| N(2)-C(8)   | 1.285(8)  | O(3)-Cu(1)-O(2)   | 95.43(17)  | C(38)-O(8)-C(41)  | 117.7(5) |
| N(2)-C(5)   | 1.465(8)  | N(2)-Cu(1)-O(2)   | 152.0(2)   | C(12)-O(4)-C(15)  | 118.9(5) |
| O(7)-C(40)  | 1.305(7)  | O(3)-Cu(1)-N(1)   | 124.61(18) | O(5)-C(32)-O(6)   | 121.0(6) |
| O(3)-C(10)  | 1.295(7)  | N(2)-Cu(1)-N(1)   | 93.8(2)    | O(5)-C(32)-C(33)  | 120.5(7) |
| N(4)-C(34)  | 1.279(8)  | O(2)-Cu(1)-N(1)   | 101.00(18) | O(6)-C(32)-C(33)  | 118.5(7) |
| N(4)-C(31)  | 1.459(9)  | O(3)-Cu(1)-O(1)   | 138.83(19) | O(5)-C(32)-Cu(2)  | 71.9(4)  |
| C(12)-C(11) | 1.368(9)  | N(2)-Cu(1)-O(1)   | 96.0(2)    | O(6)-C(32)-Cu(2)  | 49.4(3)  |
| C(12)-O(4)  | 1.372(7)  | O(2)-Cu(1)-O(1)   | 59.64(19)  | C(33)-C(32)-Cu(2) | 167.0(7) |
| C(12)-C(13) | 1.391(10) | N(1)-Cu(1)-O(1)   | 93.83(19)  | O(8)-C(41)-C(42)  | 108.6(5) |
| C(8)-C(9)   | 1.441(8)  | O(3)-Cu(1)-C(6)   | 118.8(2)   | C(41)-C(42)-C(43) | 111.5(6) |
| C(14)-C(13) | 1.385(9)  | N(2)-Cu(1)-C(6)   | 124.1(2)   | O(4)-C(15)-C(16)  | 105.9(6) |
| C(14)-C(9)  | 1.395(8)  | O(2)-Cu(1)-C(6)   | 30.2(2)    | C(15)-C(16)-C(17) | 112.1(6) |
| C(9)-C(10)  | 1.430(9)  | N(1)-Cu(1)-C(6)   | 99.47(19)  | C(42)-C(43)-C(44) | 114.3(6) |
| C(35)-C(36) | 1.407(8)  | O(1)-Cu(1)-C(6)   | 29.5(2)    | C(43)-C(44)-C(45) | 112.4(6) |
| C(35)-C(40) | 1.412(8)  | C(8)-N(2)-C(5)    | 118.8(5)   | C(17)-C(18)-C(19) | 114.4(7) |
| C(35)-C(34) | 1.447(9)  | C(8)-N(2)-Cu(1)   | 124.0(4)   | C(44)-C(45)-C(46) | 113.8(6) |
| C(11)-C(10) | 1.423(8)  | C(5)-N(2)-Cu(1)   | 117.1(4)   | C(18)-C(17)-C(16) | 113.1(7) |
| C(40)-C(39) | 1.399(9)  | C(40)-O(7)-Cu(2)  | 126.5(4)   | C(47)-C(46)-C(45) | 113.1(6) |
| N(1)-C(2)   | 1.492(7)  | C(10)-O(3)-Cu(1)  | 126.3(4)   | C(49)-C(48)-C(47) | 114.0(6) |
| N(1)-C(1)   | 1.494(7)  | C(34)-N(4)-C(31)  | 119.0(5)   | C(48)-C(47)-C(46) | 114.3(6) |
| N(1)-C(3)   | 1.507(8)  | C(34)-N(4)-Cu(2)  | 122.6(4)   | C(19)-C(20)-C(21) | 113.2(7) |
| N(3)-C(28)  | 1.484(8)  | C(31)-N(4)-Cu(2)  | 117.4(4)   | C(18)-C(19)-C(20) | 114.2(7) |
| N(3)-C(27)  | 1.488(8)  | C(11)-C(12)-O(4)  | 124.4(6)   | C(22)-C(21)-C(20) | 114.3(7) |
| N(3)-C(29)  | 1.489(8)  | C(11)-C(12)-C(13) | 121.3(6)   | C(49)-C(50)-C(51) | 115.1(6) |

|               |           |                    |          |                   |          |
|---------------|-----------|--------------------|----------|-------------------|----------|
| C(1)-C(2)#1   | 1.501(9)  | O(4)-C(12)-C(13)   | 114.2(5) | C(48)-C(49)-C(50) | 114.0(6) |
| C(2)-C(1)#1   | 1.501(9)  | N(2)-C(8)-C(9)     | 126.2(6) | C(52)-C(51)-C(50) | 112.9(6) |
| C(28)-C(27)#2 | 1.514(9)  | C(13)-C(14)-C(9)   | 120.4(6) | C(22)-C(23)-C(24) | 113.6(7) |
| C(27)-C(28)#2 | 1.514(9)  | C(14)-C(9)-C(10)   | 120.4(6) | C(23)-C(22)-C(21) | 113.3(7) |
| C(3)-C(4)     | 1.501(9)  | C(14)-C(9)-C(8)    | 116.3(6) | C(25)-C(24)-C(23) | 113.0(7) |
| C(5)-C(4)     | 1.511(9)  | C(10)-C(9)-C(8)    | 123.3(5) | C(26)-C(25)-C(24) | 114.0(7) |
| C(39)-C(38)   | 1.372(8)  | C(36)-C(35)-C(40)  | 119.1(6) |                   |          |
| C(31)-C(30)   | 1.523(10) | C(36)-C(35)-C(34)  | 116.6(5) |                   |          |
| C(38)-O(8)    | 1.374(7)  | C(40)-C(35)-C(34)  | 124.3(5) |                   |          |
| C(38)-C(37)   | 1.403(9)  | C(12)-C(11)-C(10)  | 120.8(6) |                   |          |
| C(29)-C(30)   | 1.526(9)  | O(3)-C(10)-C(11)   | 118.7(5) |                   |          |
| C(36)-C(37)   | 1.371(9)  | O(3)-C(10)-C(9)    | 123.9(5) |                   |          |
| O(1)-C(6)     | 1.249(9)  | C(11)-C(10)-C(9)   | 117.3(5) |                   |          |
| O(6)-C(32)    | 1.250(8)  | C(14)-C(13)-C(12)  | 119.7(6) |                   |          |
| O(2)-C(6)     | 1.275(8)  | N(4)-C(34)-C(35)   | 126.7(6) |                   |          |
| C(6)-C(7)     | 1.485(10) | O(7)-C(40)-C(39)   | 118.8(5) |                   |          |
| O(8)-C(41)    | 1.434(8)  | O(7)-C(40)-C(35)   | 122.7(6) |                   |          |
| O(4)-C(15)    | 1.434(9)  | C(39)-C(40)-C(35)  | 118.5(5) |                   |          |
| O(5)-C(32)    | 1.242(9)  | C(2)-N(1)-C(1)     | 107.6(5) |                   |          |
| C(32)-C(33)   | 1.494(9)  | C(2)-N(1)-C(3)     | 108.2(4) |                   |          |
| C(41)-C(42)   | 1.500(9)  | C(1)-N(1)-C(3)     | 109.2(4) |                   |          |
| C(42)-C(43)   | 1.519(9)  | C(2)-N(1)-Cu(1)    | 113.5(3) |                   |          |
| C(15)-C(16)   | 1.517(9)  | C(1)-N(1)-Cu(1)    | 108.1(3) |                   |          |
| C(16)-C(17)   | 1.538(11) | C(3)-N(1)-Cu(1)    | 110.0(4) |                   |          |
| C(43)-C(44)   | 1.523(9)  | C(28)-N(3)-C(27)   | 107.2(5) |                   |          |
| C(44)-C(45)   | 1.524(10) | C(28)-N(3)-C(29)   | 107.0(5) |                   |          |
| C(18)-C(17)   | 1.505(9)  | C(27)-N(3)-C(29)   | 110.0(5) |                   |          |
| C(18)-C(19)   | 1.513(12) | C(28)-N(3)-Cu(2)   | 113.5(4) |                   |          |
| C(45)-C(46)   | 1.530(9)  | C(27)-N(3)-Cu(2)   | 108.4(3) |                   |          |
| C(46)-C(47)   | 1.530(10) | C(29)-N(3)-Cu(2)   | 110.8(4) |                   |          |
| C(48)-C(49)   | 1.501(9)  | N(1)-C(1)-C(2)#1   | 111.7(5) |                   |          |
| C(48)-C(47)   | 1.518(10) | N(1)-C(2)-C(1)#1   | 112.1(4) |                   |          |
| C(20)-C(19)   | 1.516(9)  | N(3)-C(28)-C(27)#2 | 111.6(5) |                   |          |
| C(20)-C(21)   | 1.520(12) | N(3)-C(27)-C(28)#2 | 111.9(5) |                   |          |
| C(21)-C(22)   | 1.519(9)  | C(4)-C(3)-N(1)     | 115.9(5) |                   |          |
| C(50)-C(49)   | 1.519(9)  | N(2)-C(5)-C(4)     | 111.7(5) |                   |          |

|             |           |                   |          |  |
|-------------|-----------|-------------------|----------|--|
| C(50)-C(51) | 1.528(9)  | C(38)-C(39)-C(40) | 120.9(6) |  |
| C(51)-C(52) | 1.491(10) | N(4)-C(31)-C(30)  | 112.3(6) |  |
| C(23)-C(22) | 1.516(12) | C(39)-C(38)-O(8)  | 124.2(6) |  |
| C(23)-C(24) | 1.543(9)  | C(39)-C(38)-C(37) | 121.3(6) |  |
| C(24)-C(25) | 1.527(12) | O(8)-C(38)-C(37)  | 114.6(5) |  |
| C(25)-C(26) | 1.513(9)  | N(3)-C(29)-C(30)  | 114.8(5) |  |
| O(9)-C(53)  | 1.44(2)   | C(31)-C(30)-C(29) | 115.0(6) |  |
| O(10)-C(54) | 1.434(18) | C(3)-C(4)-C(5)    | 115.7(6) |  |



ANEXA 18: Spectrul IR al compusului (26c) – pastila KBr



ANEXA 16: Spectrul UV-Viz (în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) al compusului (25b)

## ANEXA 20: Difrakția de raze X a compusului (27)

**Crystal data**

|                      |                                                                                                |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formula sum          | $C_{14} H_{12} Cu_{0.50} N O$                                                                  |
| Formula weight       | 242.02                                                                                         |
| Crystal system       | monoclinic                                                                                     |
| Space group          | $P 1 21/c 1$ (no. 14)                                                                          |
| Unit cell dimensions | $a = 12.1991(15) \text{ \AA}$<br>$b = 7.4797(11) \text{ \AA}$<br>$c = 13.5165(15) \text{ \AA}$ |
| Cell volume          | $1149.93(30) \text{ \AA}^3$                                                                    |
| Z                    | 4                                                                                              |
| Density, calculated  | $1.398 \text{ g/cm}^3$                                                                         |
| $R_{\text{All}}$     | 0.092                                                                                          |
| $R_{\text{Obs}}$     | 0.036                                                                                          |
| Pearson code         | mP114                                                                                          |
| Formula type         | NO2P2Q24R28                                                                                    |
| Wyckoff sequence     | $e^{28} a$                                                                                     |

|                     |           |         |           |
|---------------------|-----------|---------|-----------|
| Cu1—O1 <sup>i</sup> | 1.880(16) | C7—C8   | 1.441(14) |
| Cu1—O1              | 1.880(16) | C8—N9   | 1.294(5)  |
| Cu1—N9 <sup>i</sup> | 2.015(3)  | N9—C10  | 1.440(13) |
| Cu1—N9              | 2.015(3)  | C10—C16 | 1.376(5)  |
| O1—C2               | 1.306(4)  | C10—C11 | 1.381(5)  |
| C2—C7               | 1.410(4)  | C11—C12 | 1.379(13) |
| C2—C3               | 1.420(14) | C12—C13 | 1.375(5)  |
| C3—C4               | 1.370(5)  | C13—C15 | 1.384(5)  |
| C4—C5               | 1.385(6)  | C13—C14 | 1.515(14) |
| C5—C6               | 1.366(14) | C15—C16 | 1.391(13) |
| C6—C7               | 1.407(5)  |         |           |

|                                      |            |             |            |
|--------------------------------------|------------|-------------|------------|
| O1 <sup>i</sup> —Cu1—O1              | 180.0(1)   | C2—C7—C8    | 121.99(23) |
| O1 <sup>i</sup> —Cu1—N9 <sup>i</sup> | 91.24(10)  | N9—C8—C7    | 126.85(28) |
| O1—Cu1—N9 <sup>i</sup>               | 88.76(10)  | C8—N9—C10   | 115.96(25) |
| O1 <sup>i</sup> —Cu1—N9              | 88.76(10)  | C8—N9—Cu1   | 122.29(21) |
| O1—Cu1—N9                            | 91.24(10)  | C10—N9—Cu1  | 121.00(18) |
| N9 <sup>i</sup> —Cu1—N9              | 180.0(1)   | C16—C10—C11 | 119.06(29) |
| C2—O1—Cu1                            | 128.82(19) | C16—C10—N9  | 120.87(23) |
| O1—C2—C7                             | 123.99(25) | C11—C10—N9  | 120.07(27) |
| O1—C2—C3                             | 119.06(26) | C12—C11—C10 | 120.67(33) |
| C7—C2—C3                             | 116.95(25) | C13—C12—C11 | 121.54(26) |
| C4—C3—C2                             | 121.30(34) | C12—C13—C15 | 117.22(29) |
| C3—C4—C5                             | 121.20(36) | C12—C13—C14 | 121.11(25) |
| C6—C5—C4                             | 119.04(35) | C15—C13—C14 | 121.66(30) |
| C5—C6—C7                             | 121.50(34) | C13—C15—C16 | 122.06(33) |
| C6—C7—C2                             | 120.00(27) | C10—C16—C15 | 119.43(26) |
| C6—C7—C8                             | 117.95(28) |             |            |

**Symmetry codes:**

(i) 2-x, -y, 2-z.

## ANEXA 21: Difracția de raze X a compusului (28)

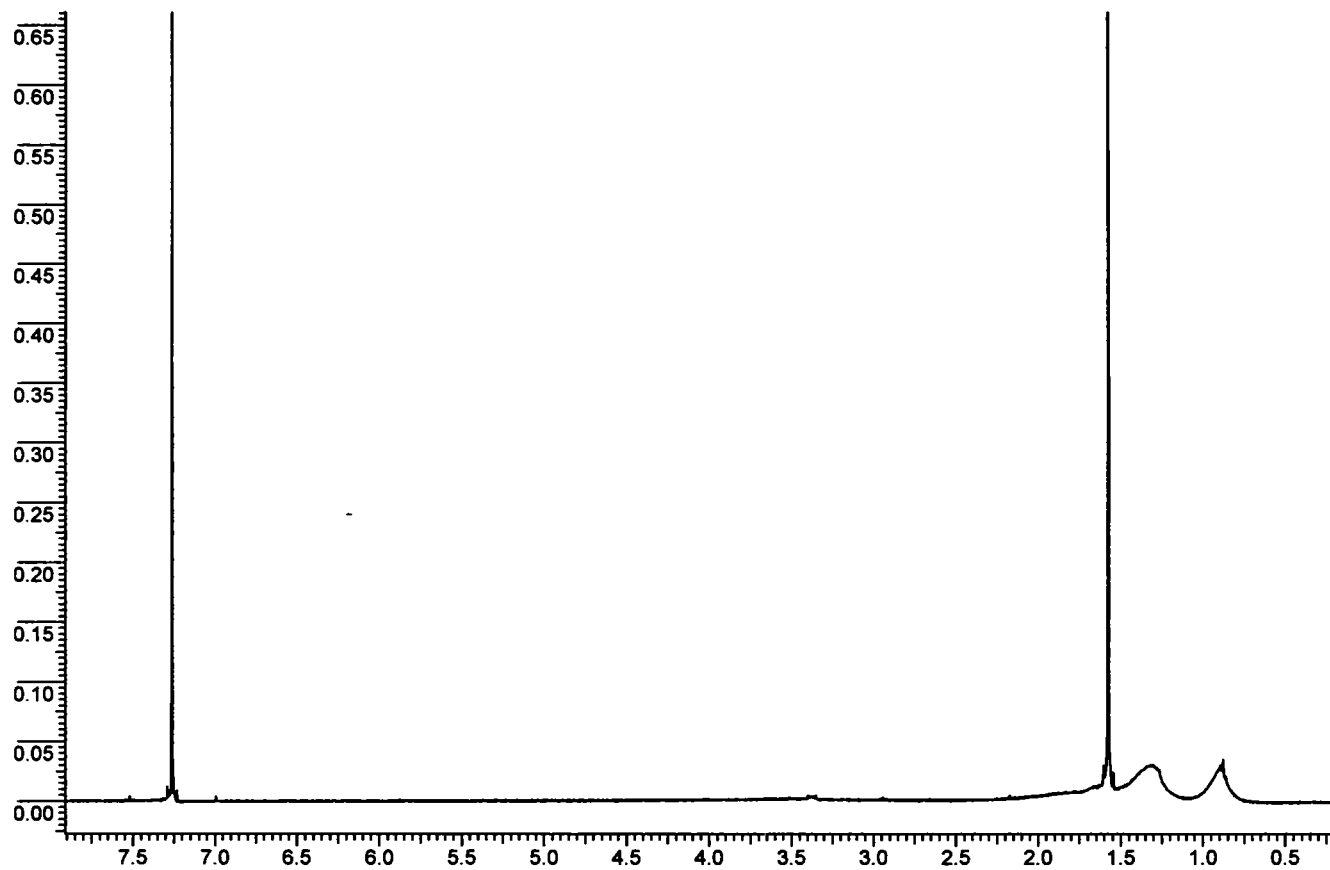
**Crystal data**

|                      |                                                                                                                        |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formula sum          | C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                       |
| Formula weight       | 552.34                                                                                                                 |
| Crystal system       | monoclinic                                                                                                             |
| Space group          | C 1 c 1 (no. 9)                                                                                                        |
| Unit cell dimensions | $a = 14.962(3) \text{ \AA}$<br>$b = 12.574(4) \text{ \AA}$<br>$c = 15.446(3) \text{ \AA}$<br>$\beta = 115.01(1)^\circ$ |
| Cell volume          | 2633.37(100) $\text{\AA}^3$                                                                                            |
| Z                    | 4                                                                                                                      |
| Density, calculated  | 1.393 g/cm <sup>3</sup>                                                                                                |
| R <sub>All</sub>     | 0.136                                                                                                                  |
| R <sub>Obs</sub>     | 0.056                                                                                                                  |
| Pearson code         | mC244                                                                                                                  |
| Formula type         | NO2P2Q26R28...                                                                                                         |
| Wyckoff sequence     | a <sup>61</sup>                                                                                                        |

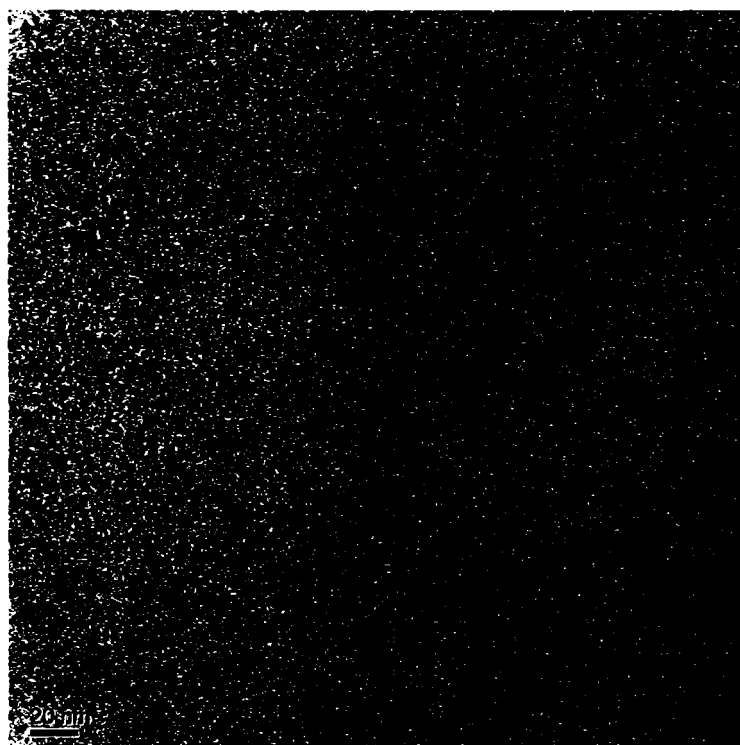
|                |             |                |             |
|----------------|-------------|----------------|-------------|
| Co1—O201       | 1.962(8)    | C113—C114      | 1.539(21)   |
| Co1—O101       | 1.974(7)    | C115—C116      | 1.397(22)   |
| Co1—Cl2        | 2.240(16)   | O201—C202      | 1.301(14)   |
| Co1—Cl1        | 2.261(10)   | C202—C207      | 1.410(14)   |
| O101—C102      | 1.319(12)   | C202—C203      | 1.417(19)   |
| C102—C103      | 1.400(18)   | C203—C204      | 1.372(18)   |
| C102—C107      | 1.429(15)   | C204—C205      | 1.383(16)   |
| C103—C104      | 1.349(15)   | C205—C206      | 1.358(20)   |
| C104—C105      | 1.383(16)   | C206—C207      | 1.454(17)   |
| C105—C106      | 1.392(21)   | C207—C208      | 1.401(19)   |
| C106—C107      | 1.384(16)   | C208—N209      | 1.295(17)   |
| C107—C108      | 1.435(21)   | N209—C210      | 1.424(17)   |
| C108—N109      | 1.285(14)   | C210—C211      | 1.396(16)   |
| N109—C110      | 1.429(18)   | C210—C216      | 1.407(14)   |
| C110—C116      | 1.373(16)   | C211—C212      | 1.379(19)   |
| C110—C111      | 1.375(15)   | C212—C213      | 1.363(15)   |
| C111—C112      | 1.379(19)   | C213—C215      | 1.380(18)   |
| C112—C113      | 1.380(17)   | C213—C214      | 1.534(23)   |
| C113—C115      | 1.366(16)   | C215—C216      | 1.397(20)   |
| O201—Co1—O101  | 107.48(27)  | C112—C113—C114 | 121.36(110) |
| O201—Co1—Cl2   | 117.23(22)  | C113—C115—C116 | 122.06(110) |
| O101—Co1—Cl2   | 101.62(22)  | C110—C116—C115 | 120.03(118) |
| O201—Co1—Cl1   | 93.13(22)   | C202—O201—Co1  | 129.51(59)  |
| O101—Co1—Cl1   | 119.89(22)  | O201—C202—C207 | 120.29(86)  |
| Cl2—Co1—Cl1    | 117.91(12)  | O201—C202—C203 | 122.60(101) |
| C102—O101—Co1  | 135.31(56)  | C207—C202—C203 | 117.05(84)  |
| O101—C102—C103 | 123.23(85)  | C204—C203—C202 | 121.76(112) |
| O101—C102—C107 | 119.54(79)  | C203—C204—C205 | 121.58(106) |
| C103—C102—C107 | 117.23(95)  | C206—C205—C204 | 119.41(106) |
| C104—C103—C102 | 120.85(94)  | C205—C206—C207 | 120.80(109) |
| C103—C104—C105 | 122.18(100) | C208—C207—C202 | 122.13(90)  |
| C104—C105—C106 | 119.25(111) | C208—C207—C206 | 118.45(103) |
| C107—C106—C105 | 119.45(102) | C202—C207—C206 | 119.39(93)  |
| C106—C107—C102 | 121.02(94)  | N209—C208—C207 | 123.90(108) |
| C106—C107—C108 | 118.54(100) | C208—N209—C210 | 129.04(102) |
| C102—C107—C108 | 120.44(105) | C211—C210—C216 | 118.71(94)  |
| N109—C108—C107 | 125.72(100) | C211—C210—N209 | 119.37(99)  |
| C108—N109—C110 | 127.87(92)  | C216—C210—N209 | 121.85(88)  |
| C116—C110—C111 | 118.72(98)  | C212—C211—C210 | 120.36(106) |

|                |                            |             |
|----------------|----------------------------|-------------|
| C116—C110—N109 | 123.16(107) C213—C212—C211 | 121.53(102) |
| C111—C110—N109 | 118.10(93) C212—C213—C215  | 118.92(104) |
| C110—C111—C112 | 119.98(96) C212—C213—C214  | 121.31(97)  |
| C111—C112—C113 | 122.6(11) C215—C213—C214   | 119.76(114) |
| C115—C113—C112 | 116.47(104) C213—C215—C216 | 121.51(111) |
| C115—C113—C114 | 122.10(101) C215—C216—C210 | 118.80(93)  |

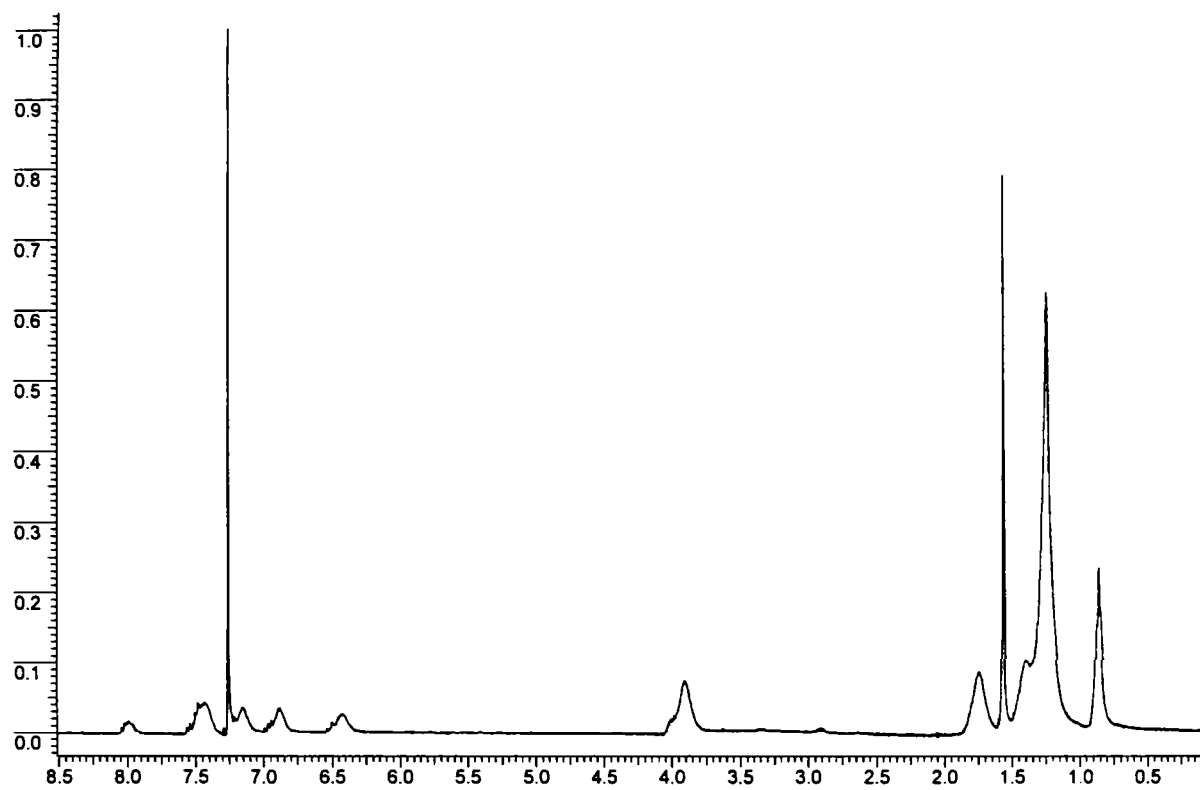




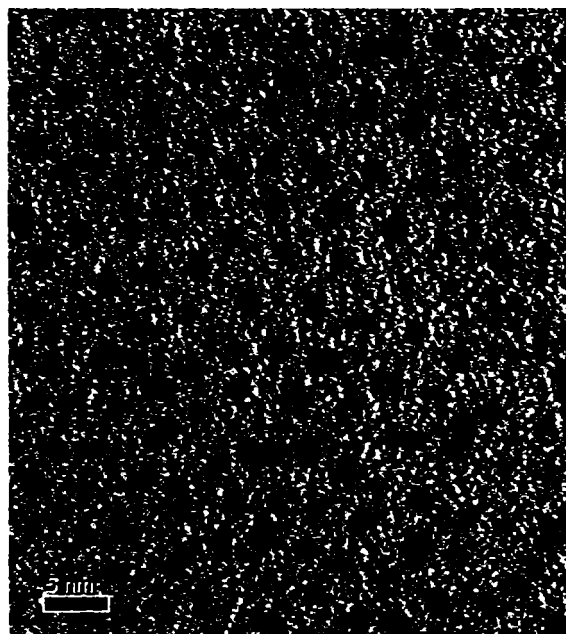
ANEXA 22: Spectrul  $^1\text{H}$ RMN al nanoparticulelor (32d) în  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)



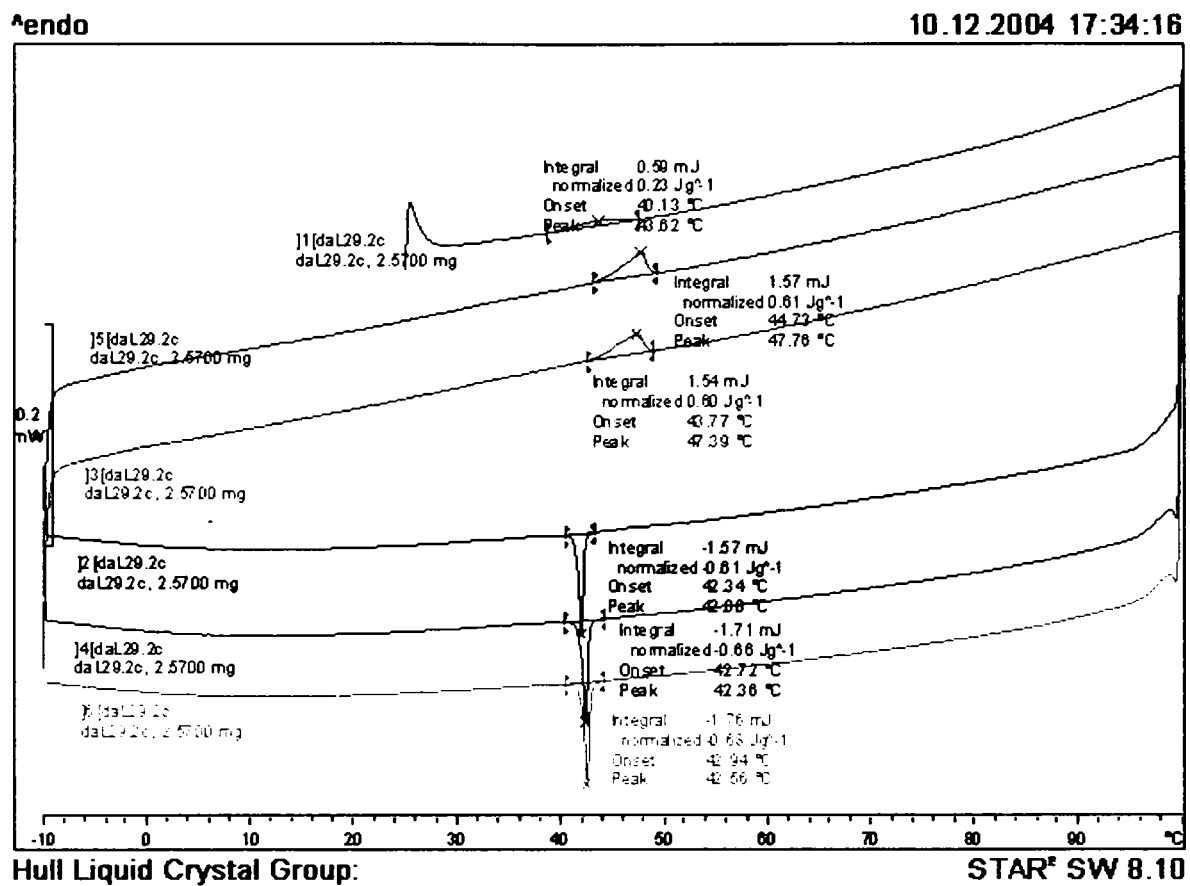
ANEXA 23: Imaginea TEM a nanoparticulelor de aur (32d)



ANEXA 24: Spectrul  $^1\text{H}$ RMN al nanoparticulelor de aur (33) în  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz)



ANEXA 25: Imaginea TEM a nanoparticulelor de aur (33)



ANEXA 26: Termograma DSC a nanoparticulelor de aur (33)