

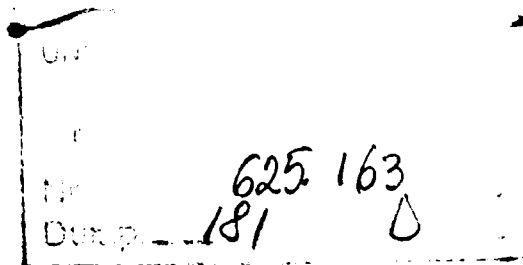
TEZĂ DE DOCTORAT

**CRISTALE LICHIDE DIN CLASA
BENZILIDENANILINELOR**

Ing. ARIANA-MARIA MORARU

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific
Prof. Dr. Chim. CAROL CSUNDERLIK



1999

Fúicei mele

Ana-Ariana

Cuprins

| | |
|---|----|
| 1. Introducere | 5 |
| 2. Sinteza intermediarilor și a benzilidenanilinelor 4,4'-disubstituite | 11 |
| 2.1. Sinteza 4-n-alkil-anilinelor | 11 |
| 2.1.1. Nitrarea alchil-benzenilor urmată de reducerea grupei nitro..... | 11 |
| 2.1.2. Acilarea clorbenzenului urmată de amonoliza <i>p</i> -clor-cetonei formate și reducerea grupei carbonil | 12 |
| 2.1.3. Alchilarea directă a anilinei..... | 12 |
| 2.1.4. Transpoziția Schmidt a alchil-arilcetonelor..... | 13 |
| 2.2. Sinteza 4-n-alkoxibenzaldehidelor | 13 |
| 2.2.1. Sinteza 4-n-alkoxibenzaldehidelor din eteri fenolici și fenoli 4-substituiți prin oxidare | 13 |
| 2.2.1.1. Oxidarea anetolului | 13 |
| 2.2.1.2. Oxidarea 4-metoxibenzilaminei | 14 |
| 2.2.1.3. Oxidarea 4-alkoxi-benzilclorurii | 15 |
| 2.2.1.4. Oxidarea carbinolilor | 15 |
| 2.2.2. Sinteza 4-n-alkoxibenzaldehidelor din eteri fenolici și fenoli 4-substituiți prin reducere | 17 |
| 2.2.2.1. Reducerea 4-alkoxi- și 4-hidroxibenzonitrilului | 17 |
| 2.2.2.2. Reducerea clorurii de 4-alkoxibenzil..... | 18 |
| 2.2.2.3. Reducerea acidului 4-hidroxibenzoic | 18 |
| 2.2.3. Formilarea n-alkoxi- și hidroxibenzenuului..... | 18 |
| 2.2.3.1. Formilarea Vilsmeier..... | 18 |
| 2.2.3.2. Formilarea Gattermann | 19 |
| 2.2.3.3. Formilarea Gattermann-Koch..... | 20 |
| 2.2.3.4. Formilarea Reimer-Tiemann | 20 |
| 2.2.4. Alte metode de obținere a 4-hidroxibenzaldehidei | 21 |
| 2.2.4.1. Hidroliza <i>p</i> -clorbenzalhidei | 21 |
| 2.2.5. Alchilarea <i>p</i> -hidroxibenzaldehidei..... | 21 |
| 2.3. Sinteza benzilidenanilinelor 4,4'-disubstituite cu caracter de cristale lichide..... | 22 |
| 2.3.1. Condensarea anilinelor substituite cu benzaldehide substituite | 22 |
| 2.3.1.1. Condensarea catalitică a aminelor substituite cu benzaldehide substituite ... | 22 |
| 2.3.1.2. Condensarea anilinelor substituite cu benzaldehide substituite în absența catalizatorilor | 23 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3.1.3. Sinteza unor intermediari benzilidenanilnici | 23 |
| 2.3.2. Alte metode de sinteză ale benzilidenanilinelor substituite | 25 |
| 2.3.2.1. Sinteza benzilidenanilinelor substituite din nitrobenzen și benzaldehidă | 25 |
| 2.3.2.2. Sinteza benzilidenanilinelor substituite din nitrobenzen și alcoolii benzilici | 25 |
| 2.3.2.3. Sinteza benzilidenanilinelor substituite din nitrobenzeni și alchilbenzeni | 25 |
| 2.3.2.4. Sinteza benzilidenanilinelor substituite din N-sulfinderivați și benzaldehyde..... | 26 |
| 2.3.2.5. Sinteza benzilidenanilinelor substituite prin clorurarea și reducerea amidelor de tipul $RO-C_6H_4-CONH-C_6H_4-R'$ | 26 |
| 3. Structura și stabilitatea cristalelor lichide din clasa benzilidenanilinelor | 27 |
| 3.1. Structura și proprietățile fizico-chimice..... | 27 |
| 3.1.1. Structura electronică și conformația moleculelor de benzilidenanilină și a derivaților săi substituiți | 27 |
| 3.1.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet..... | 35 |
| 3.1.3. Spectrele în infraroșu..... | 39 |
| 3.1.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară | 46 |
| 3.1.5. Relații între structura moleculară și proprietățile lichid-cristaline ale benzilidenanilinelor..... | 50 |
| 3.2. Stabilitatea chimică..... | 56 |
| 3.2.1. Stabilitatea la hidroliză | 56 |
| 3.2.1.1. Hidroliza N-benzilidenaminelor alifatică | 60 |
| 3.2.1.2. Hidroliza N-benzilidenanilinelor | 61 |
| 3.2.1.3. Dependența de temperatură a hidrolizei N-benzilidenanilinelor..... | 68 |
| 4. Cercetări originale | 73 |
| 4.1. Introducere | 73 |
| 4.2. Sinteza și caracterizarea unor 4-N-alchilaniline..... | 74 |
| 4.2.1. Sinteza și caracterizarea 4-alchil-acetofenonelor..... | 75 |
| 4.2.2. Sinteza și caracterizarea 4-alchil-acetanilidelor..... | 77 |
| 4.2.3. Sinteza și caracterizarea 4-alchilanilinelor | 79 |
| 4.3. Sinteza și caracterizarea 4-n-alcoxi-benzaldehydelor | 82 |
| 4.3.1. Sinteza Vilsmeier-Haack | 84 |
| 4.3.2. Formilarea Gattermann..... | 84 |
| 4.3.3. Sinteza <i>p</i> -hidroxibenzaldehydei din <i>p</i> -nitrotoluen | 84 |
| 4.3.3.1. Sinteza <i>p</i> -aminobenzaldehydei prin reducerea polisulfurică a <i>p</i> -nitrotoluenului | 84 |
| 4.3.3.2. Sinteza <i>p</i> -hidroxibenzaldehydei din <i>p</i> -aminobenzaldehydă | 86 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.3.4. | Sinteza <i>p</i> -hidroxibenzaldehidei prin blocarea temporară a pozițiilor reactive | 87 |
| 4.3.1.1. | Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei pornind de la 2,6-diterțbutil-4-metilfenol | 88 |
| 4.3.4.2. | Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei prin reacție Sommelett..... | 89 |
| 4.3.4.3. | Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei prin reacție Duff | 90 |
| 4.3.4.4. | Dezalchilarea 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei în vederea obținerii 4-hidroxibenzaldehidei..... | 90 |
| 4.3.5. | Eterificarea <i>p</i> -hidroxibenzaldehidei..... | 91 |
| 4.4. | Sinteza și caracterizarea unor N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)- 4- <i>n</i> -alchilaniline cu caracter de cristale lichide..... | 93 |
| 4.4.1. | Sinteza N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilanilinelor..... | 93 |
| 4.4.2. | Textura N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilanilinelor | 98 |
| 4.4.3. | Analiza derivatografică a N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilanilinelor | 101 |
| 4.5. | Caracterizarea prin spectroscopie UV, IR și ¹ H-RMN a unor N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilaniline cu caracter de cristale lichide..... | 105 |
| 4.5.1. | Spectre UV | 105 |
| 4.5.2. | Spectre în IR..... | 108 |
| 4.5.3. | Spectrele ¹ H-RMN | 116 |
| 4.6. | Stabilitatea la hidroliză a unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilaniline cu caracter de cristale lichide..... | 119 |
| 4.6.1 | Cinetica hidrolizei unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilaniline în soluții apă-dioxan | 119 |
| 4.7. | Sinteza și caracterizarea unor N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilaniline viniloge cu caracter de cristale lichide..... | 131 |
| 4.7.1. | Sinteza și caracterizarea 4- <i>n</i> -alcoxicinamaldehydelor | 131 |
| 4.7.2. | Sinteza și caracterizarea N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilanilinelor viniloge | 138 |
| 5. | Partea experimentală..... | 143 |
| 5.1. | Sinteza și caracterizarea unor 4- <i>n</i> -alchilaniline..... | 143 |
| 5.1.1. | Sinteza <i>p</i> -alchil-acetofenonelor | 143 |
| 5.1.2. | Sinteza <i>p</i> -alchil-acetanilidelor..... | 143 |
| 5.1.3. | Hidroliza N-acetil-anilinelor | 144 |
| 5.2. | Sinteza și caracterizarea 4- <i>n</i> -alcoxibenzaldehidelor..... | 144 |
| 5.2.1. | Formilarea Vilsmeier-Haack a anisolului..... | 144 |
| 5.2.2. | Formilarea Gattermann-Adams a anisolului și a fenetolului | 145 |
| 5.2.3. | Sinteza <i>p</i> -hidroxibenzaldehidei din <i>p</i> -nitrotoluen | 146 |

| | |
|---|------------|
| 5.2.3.1. Sinteza <i>p</i> -aminobenzaldehidei prin reducerea polisulfurică a <i>p</i> -nitrotoluenului | 146 |
| 5.2.3.2. Sinteza <i>p</i> -hidroxibenzaldehidei din <i>p</i> -aminobenzalhidă | 147 |
| 5.2.4. Sinteza <i>p</i> -hidroxibenzaldehidei prin blocarea temporară a pozițiilor reactive | 147 |
| 5.2.4.1. Sinteza 3,5-di-terțbutil-4-hidroxibenzaldehidei pornind de la 2,6-diterțbutil-4-metilfenol | 147 |
| 5.2.4.2. Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei prin reacție Sommelet..... | 147 |
| 5.2.4.3. Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei prin reacție Duff..... | 148 |
| 5.2.4.4. Dezalchilarea 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei în vederea obținerii 4-hidroxibenzaldehidei..... | 149 |
| 5.2.5. Eterificarea <i>p</i> -hidroxibenzaldehidei | 149 |
| 5.3. Sinteza și caracterizarea unor N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4-alchilaniline cu caracter de cristale lichide..... | 150 |
| 5.4. Caracterizarea prin spectroscopie UV, IR și ¹ H-RMN a unor N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilaniline cu caracter de cristale lichide | 151 |
| 5.4.1. Spectre în UV | 151 |
| 5.4.2. Spectre în IR..... | 151 |
| 5.4.3. Spectre ¹ H-RMN | 151 |
| 5.5. Stabilitatea la hidroliza a unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alchilaniline cu caracter de cristale lichide..... | 152 |
| 5.5.1. Cinetica hidrolizei unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alchilaniline în soluții de apă-dioxan | 152 |
| 5.6. Sinteza și caracterizarea unor N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alcoxianiline viniloge cu caracter de cristale lichide..... | 153 |
| 5.6.1. Sinteza și caracterizarea 4- <i>n</i> -alcoxicinamaldehydelor | 153 |
| 5.6.2. Sinteza și caracterizarea N-(4'- <i>n</i> -alcoxibenziliden)-4- <i>n</i> -alchilanilinelor viniloge | 155 |
| 6. Studii de structură și geometrie moleculară a unor cristale lichide din clasa benzilidenanilinelor | 156 |
| 6.1. Introducere | 156 |
| 6.2. Mod de lucru | 158 |
| 6.3. Concluzii..... | 169 |
| 7. Concluzii | 170 |
| 8. Bibliografie..... | 174 |

1. Introducere

Domeniul cristalelor lichide a fost deschis de Reinitzer (1888) [1], prin constatarea că din benzoatul de colesteril ia naștere după topire un lichid tulbure anizotrop. Dintre cercetătorii care au contribuit la dezvoltarea domeniului, Lehman [2] a descris în publicațiile sale trăsăturile esențiale ale fenomenului și a propus denumirea de “cristale lichide” care s-a păstrat. Din punct de vedere chimic cristalele lichide anizotrope au fost cercetate de Vorländer [3], care a sintetizat numeroase substanțe din această clasă.

Aparenta lipsă de aplicabilitate, întârzierea în găsirea unor soluții practice și mai ales evoluția lentă a procesului complex de investigare și cunoaștere a domeniului cristalelor lichide, au făcut ca interesul pentru aceste substanțe să scadă. Ele au fost readuse în atenția generală la începutul deceniului al șaptelea de un demers teoretic care a declanșat o serie de sugestii de aplicabilitate practică repede transpusă în realitate. Astăzi cristalele lichide au pătruns cu autoritate în domenii de vârf ale tehnicii informatice, chimice, biologice, medicale, precum și în domeniile bunurilor de larg consum.

Starea lichid cristalină este intermediară între cea de cristal solid și fază lichidă. Aceste substanțe au unele dintre proprietățile optice ale solidelor cristaline, în timp ce din punct de vedere fizic se prezintă ca lichide tulburi. Compușii capabili să formeze faze lichid cristaline au molecule lungi și relativ rigide de-a lungul axei longitudinale.

Cristalele lichide se subdivid în două tipuri:

- cele care se formează sub acțiunea căldurii (termotrope), și
- cele care se formează sub acțiunea solvenților (liotrope) asupra anumitor compuși.

Creșterea cantității de căldură sau de solvent peste o anumită limită duce la stare de lichid izotrop atât pentru cristalele lichide termotrope cât și pentru cele liotrope. La rândul lor, cristalele lichide termotrope pot fi clasificate în:

- enantiotrope, pentru substanțele care formează starea lichidă cristalină atât prin încălzirea solidului cristalin cât și prin răcirea lichidului izotrop, și
- monotrope, pentru cele care se formează numai prin suprarăcirea lichidului izotrop la o temperatură mai mică decât punctul de topire al solidului.

O mezofază monotropă este metastabilă față de starea solidă corespunzătoare.

În funcție de gradul de ordonare al moleculelor în fazele termotrope și liotrope, cristalele lichide se clasifică în:

- smectice,
- nematice, și
- colesterice (nematice chirale) [4].

O reprezentare schematică a acestor trei tipuri de bază este dată în figura 1.

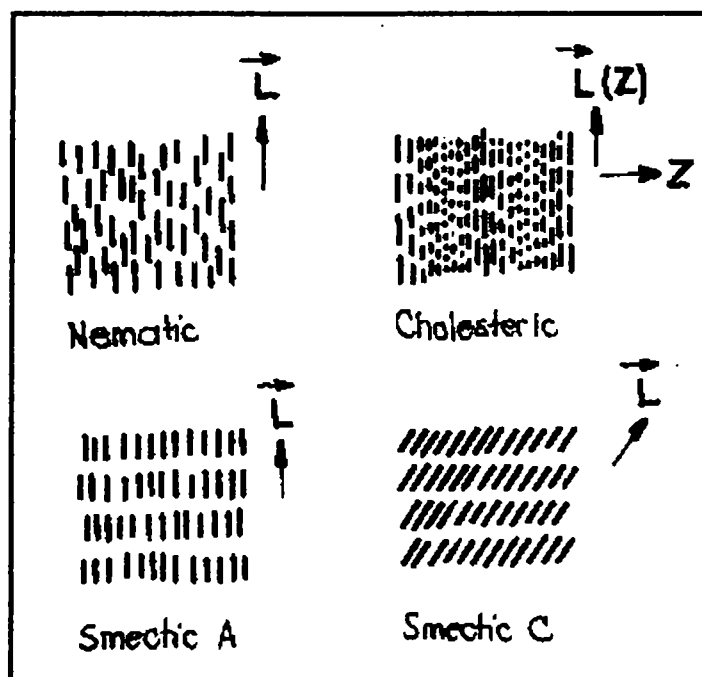


Figura 1. Structura cristalelor lichide

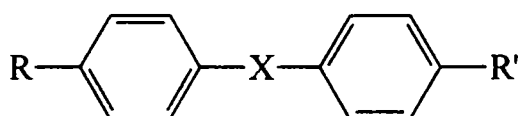
Faza smectică

Faza lichid cristalină cea mai ordonată este faza smectică. S-au identificat și s-au propus cel puțin opt modificări diferite ale structurii smectice [5]. Lucrările lui Sackman și Demus [6] și ale lui De Vries [7] au relevat unele dintre detaliile aranjării moleculelor în această fază. Cele mai întâlnite faze smectice au fost desemnate cu literele A, B, C. Toate cristalele lichide smectice au structuri stratificate în care axele longitudinale ale moleculelor sunt paralele cu o direcție preferențială \vec{L} care poate fi normală la planul stratului (smectic A) sau înclinată cu un anumit unghi (smectic C). Aranjamentul centrelor de greutate ale moleculelor față de plan poate fi întâmplător sau regulat. Pentru compușii care conțin toate cele trei modificări ale fazei smectice, ordinea apariției cu creșterea temperaturii este B, C, A. În faza smectică curgerea lichidului normal este înlocuită printr-o alunecare într-un plan. Această proprietate, ca și difracția razelor X, confirmă structura formată din planuri suprapuse.

Faza nematică

Cristalele lichide nematice diferă de lichidele ordinare prin faptul că axele longitudinale ale moleculelor sunt aliniată paralel cu o direcție preferențială \vec{L} (Figura 1), în timp ce centrele lor de greutate sunt distribuite întâmplător ca și în lichidele obișnuite. Moleculele se pot roti liber în jurul axelor lor longitudinale. Datorită acestei structuri cristalele lichide nematice sunt uniaxe față de toate proprietățile fizice. Cristalele lichide nematice sunt mai puțin vâscoase decât cele smectice și au o curgere normală.

Mulți dintre compușii care formează cristale lichide nematice au următoarea structură:



Cele mai importante grupări X care leagă cele două cicluri benzenice sunt indicate în tabelul 1.

Tabelul 1.

| - X - | Denumirea |
|-----------|---------------|
| —N=N— | Azobenzeni |
| —N=N(O)— | Azoxibenzeni |
| —CH=CH— | Stilbeni |
| —C=C— | Tolani |
| —CH=N— | Baze Schiff |
| —CH=N(O)— | Nitrone |
| —O—CO— | Fenilbenzoați |
| — | Bifenili |

Un compus foarte mult studiat și utilizat, care are caracter de cristal lichid nematic la temperatura camerei (21 – 48°C) este N-(4²-metoxibenziliden)-4-n-butil-anilina (MBBA).

Faza colesterică

Cristalele lichide colesterice au primit denumirea de la colesterol, ai cărui esteri optic activi pot forma acest tip de cristale lichide. Structura fazei colesterice se aseamănă cu a fazei nematice, dar direcția preferențială \vec{L} față de care moleculele sunt paralele, are o mișcare continuă de rotație, rezultând o structură elicoidală (Figura 1). Sensul de rotație poate fi la dreapta sau la stânga fără o corelație cu sensul activității optice a produsului.

Natura forțelor responsabile de ordonarea moleculelor în starea lichid cristalină a făcut obiectul multor cercetări recente [8 – 15]. Maier și Saupe [8, 9] au dat o bază cantitativă gradului de ordonare a moleculelor în starea nematică cu ajutorul “parametrului de orientare S”:

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos\theta - 1)$$

unde θ este unghiul dintre axa longitudinală a moleculei și direcția preferențială \vec{L} . Parametrul de orientare S poate fi determinat experimental prin diferite metode [16]. Pentru o orientare paralelă perfectă $S = 1$, iar pentru faza izotropă $S = 0$. Valorile tipice ale lui S pentru lichidele nematice în apropiere de punctul izotropic variază între 0.3 – 0.5.

Agitația termică a moleculelor tinde să contracareze orientarea lor paralelă, fapt care rezultă din dependența de temperatură a parametrului de orientare S [17], ca și a majorității proprietăților fizice ale cristalelor lichide nematice [18].

Studiul cristalelor lichide, pe lângă interesul teoretic, prezintă unul practic datorită numeroaselor posibilități de aplicare în special în trei direcții: tehnologie, medicină și știință.

Aplicații tehnologice ale cristalelor lichide

Dispozitivele indicatoare convenționale, pe măsură ce trece timpul, devin incapabile să satisfacă cerințele privind afișajul informației din diferite ramuri ale industriei și comerțului. Cristalele lichide nematice sub formă de strat subțire își schimbă proprietățile de transmisie pentru lumina naturală sau polarizată dacă este aplicat un câmp electric. Aceste fenomene pot fi utilizate la afișajul alfanumeric și analogic, la conversia imaginilor și la ecrane de tip matrice pentru redarea imaginilor [9 – 20]. Față de sistemele convenționale cu diode luminescente sau cu plasmă, sistemele cu cristale lichide nu emit lumină, ci doar interacționează cu lumina incidentă.

Avantajele specifice afișajului cu cristale lichide sunt:

- putere de intrare relativ mică pe unitatea de suprafață ($10 \text{ w/cm}^2 - 100 \text{ w/cm}^2$) [21],
- vizibilitatea într-un domeniu larg al condițiilor de luminozitate ale mediului ambiant,
- posibilitatea stocării informației prin folosirea unor amestecuri potrivite de cristale lichide [22],
- obținerea simplă a mai multor culori [23],
- suprafață mare de afișaj la volum foarte mic,
- putere electrică a sursei de energie mică.

În viitor, cristalele lichide vor fi probabil sistemele indicatoare de bază [24 – 25]. Cristalele lichide nematice au largi aplicații și în holografie [26].

Aplicațiile cristalelor lichide în medicină

În medicină termografia pielii a început să fie folosită în anul 1956 prin observațiile făcute de Lawson [27] asupra unui țesut malign. Până nu demult practic toate termogramele au fost prezentate ca imagini alb-negru, cu suprafețele mai calde corespunzând regiunii albe, iar cele reci regiunii negre. Datorită sensibilității limitate a ochiului uman la alb-negru, evaluarea cantitativă a termogramelor a fost posibilă prin utilizarea unor fotocomparatoare.

Posibilitatea folosirii cristalelor lichide colesterice în termografia pielii și diagnoză derivă din proprietățile optice deosebite ale peliculelor subțiri ale acestor substanțe care indică rapid și direct, prin culoarea lor, temperatura suprafeței pe care sunt așezate, cu o precizie de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ [28]. Schimbarea culorii se face pe întreg spectrul vizibil și se datorește modificării pasului elicei cu temperatura și ca urmare a lungimii de undă a luminii absorbite.

Aplicațiile științifice ale cristalelor lichide

Cristalele lichide nematice și colesterice sunt solvenți foarte buni pentru moleculele organice. Acestea pot fi încorporate în cristale lichide până la concentrații care să nu dăuneze asupra ordinii interioare ale cristalelor lichide. Soluțiile de cristale lichide pot fi orientate omogen de forțe electrice, magnetice și mecanice și deci moleculele dizolvate devin și ele orientate. Această descoperire stă la baza utilizării cristalelor lichide ca solvenți pentru investigații

spectoscopice ale proprietăților anizotrope ale moleculelor. Astfel, cristalele lichide se folosesc ca solvenți în spectroscopia de UV [29], IR [30], RMN [31 – 33] și RES [34 – 35], obținându-se informații asupra conformației și lungimii legăturilor moleculelor dizolvate.

Utilizarea cristalelor lichide ca faze staționare în separarea cromatografică a izomerilor structu-
rali a fost studiată intensiv [36 – 37]. La baza utilizării cristalelor lichide în cromatografia de
gaz-lichid stă faptul că într-un solvent anizotrop coeficienții de activitate a doi izomeri (de
exemplu *m*- și *p*-xilenul) au valori diferite, în timp ce într-un solvent izotrop au aceeași valoare
[38 – 39].

Posibilitatea modificării cursului unei reacții chimice prin efectuarea ei în solvenți cu caracter
de cristale lichide a fost de asemenea studiată [40 – 41], fără a obține însă rezultate
concludente.

Cristalele lichide colesterice pot fi utilizate și în scopuri analitice datorită faptului că urmele de
vapori organici (de exemplu cloroform, eter de petrol) le modifică culoarea [42 – 43].

2. Sinteza intermediarilor și a benzilidenanilinelor

4,4'-disubstituite

Benzilidenanilinele 4,4'-disubstituite obținute prin reacția dintre aniline și benzaldehide 4-substituite au început să fie mult studiate odată cu descoperirea că N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butyl-anilina (MBBA) este un cristal lichid nematic la temperatura camerei [44].

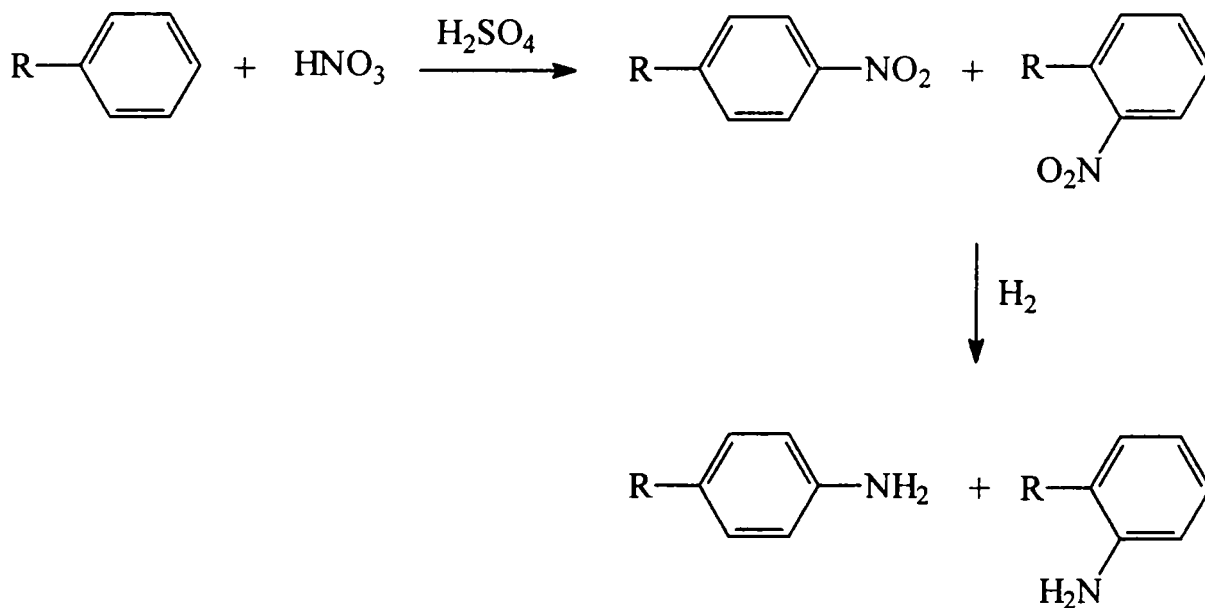
2.1. Sinteza 4-n-alchil-anilinelor

Sinteza 4-n-alchil-anilinelor se poate realiza pe mai multe căi:

- nitrarea alchil-benzenilor urmată de reducere,
- acilarea clorbenzenului urmată de amonoliza *p*-cloracetonei și reducerea grupei carbonil,
- alchilarea directă a anilinei,
- transpoziția Schmidt a alchil-aril-cetonelor.

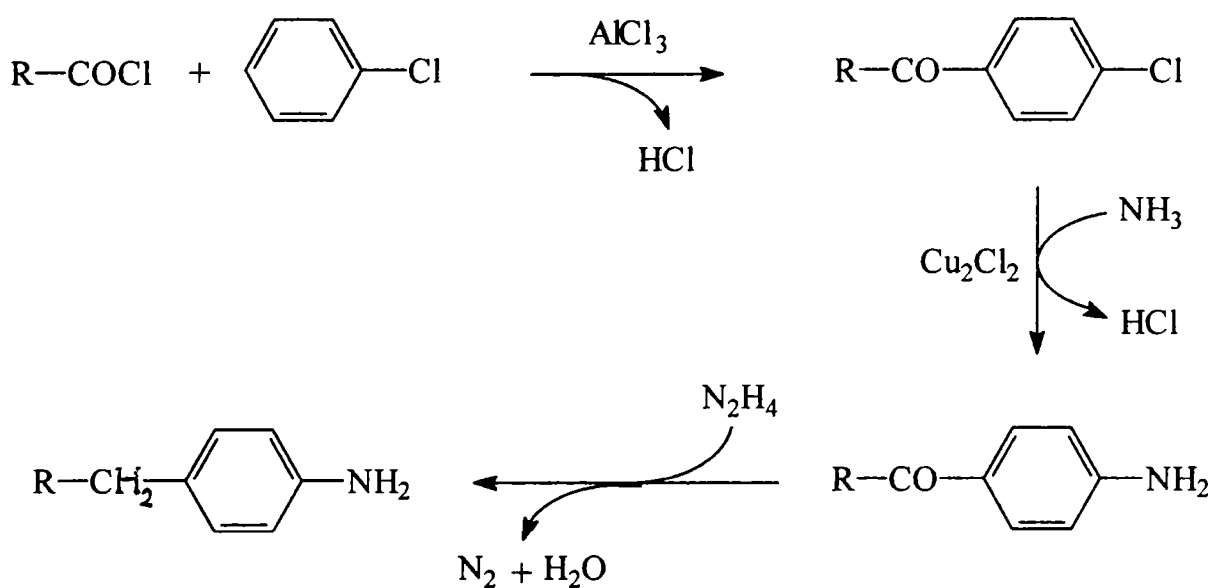
2.1.1. Nitrarea alchil-benzenilor urmată de reducerea grupei nitro

Acest procedeu de obținere a 4-n-alchil-anilinelor este relativ comod, dar prezintă inconvenientul că nitrarea nu poate fi realizată exclusiv în *para*, după cum nici îndepărtarea izomerului *orto* nu se poate realiza în totalitate [45 – 52]. Reducerea nitroderivatului poate fi făcută cu hidrogen atomic sau molecular în prezența unui catalizator de Ni-Raney sau cromit de cupru [46, 53 – 54].



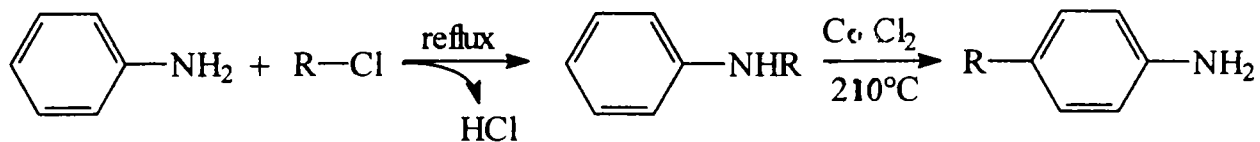
2.1.2. Acilarea clorbenzenului urmată de amonoliza *p*-clor-cetonei formate și reducerea grupei carbonil

Acilarea clorbenzenului cu cloruri acide în prezența clorurii de aluminiu poate fi condusă preferențial în poziția *para* cu randamente destul de bune (70 – 80%) [55 – 60]. Amonoliza *p*-clorfenil-alchilcetonei la amina corespunzătoare are loc în soluție concentrată de amoniac în prezența clorurii cuproase. Reacția se execută în autoclavă la temperatura de 250 – 270°C, când se obține *p*-amino-fenil-alchilcetonă cu un randament de 92 – 94%. Cetona se reduce cu zinc amalgamat în soluții concentrate de acid clorhidric sau cu hidrazină în dietilenglicol. Randamentele reducerii sunt slabe, variind între 34% la *p*-pentil-anilină și 64% la *p*-dodecil-anilină [61 – 62].



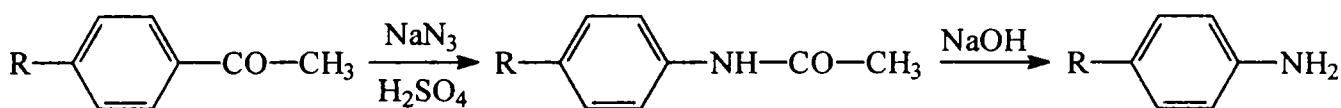
2.1.3. Alchilarea directă a anilinei

Alchilarea anilinei cu alcooli normali sau cu halogenuri de alchil urmată de transpoziția N-n-alchilanilinelor la 4-n-alchil-aniline duce firește la amestecuri de izomeri. Alchilarea anilinei cu alcooli normali decurge catalitic în prezența clorurii de zinc [63 – 66] sau a unor silicați naturali la temperaturi de 250 – 280°C [67 – 68]. Reacția cu halogenuri de alchil are loc la reflux, iar purificarea produșilor se face prin distilare fracționată în coloane rotative [69 – 70]. Transpoziția N-n-alchilanilinelor la 4-n-alchilaniline se realizează în prezență de clorură de cobalt sub agitare la 210°C, iar separarea produșilor se face tot prin distilare fracționată în coloane rotative. Randamentele în 4-n-alchilaniline nu depășesc însă 35-38% [69 – 71].



2.1.4. Transpoziția Schmidt a alchil-arilcetonelor

Prin tratarea alchil-arilcetonelor cu azidă de sodiu în mediu acid se obțin *p*-alchil-anilinele *N*-acilate corespunzătoare, care în urma hidrolizei duc la *p*-alchilaniline [72 – 74].



2.2. Sinteza 4-n-alcoxibenzaldehidelor

Obținerea 4-n-alcoxibenzaldehidelor se poate realiza prin mai multe procedee în general destul de laborioase și care se pot clasifica astfel:

- metode care pleacă de la eteri fenolici sau fenoli 4-substituiți prin oxidarea sau reducerea grupelor functionale din poziția 4,
- metode care pleacă de la eteri fenolici sau fenoli prin introducerea grupării aldehydice în poziția 4,
- alte metode.

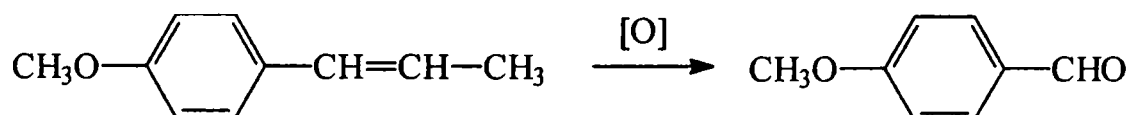
În cazul în care se pleacă de la fenoli, după obținerea 4-hidroxibenzaldehidei este necesară alchilarea acesteia.

2.2.1. Sinteza 4-n-alcoxibenzaldehidelor din eteri fenolici și fenoli 4-substituiți prin oxidare

2.2.1.1. Oxidarea anetolului

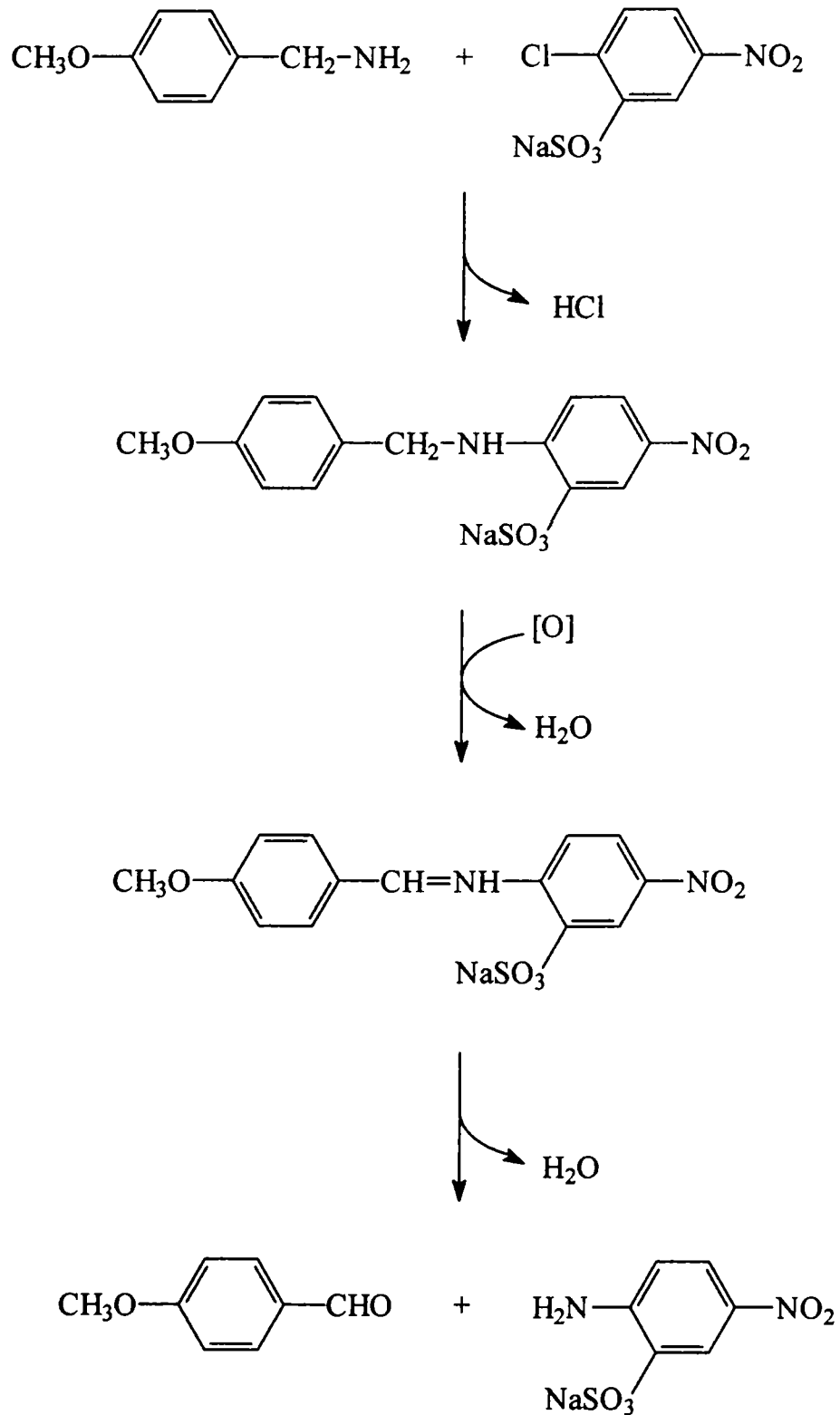
Anetolul obținut din anumite plante (exemplu: anason) prin antrenarea cu vapori de apă poate fi oxidat în diferite variante – cu acid azotic diluat, acid cromic sau aer – la anisaldehydă [75].

Procedeul nu garantează oprirea reacției la faza de aldehydă, iar anetolul este o materie primă scumpă.



2.2.1.2. Oxidarea 4-metoxibenzilaminei

4-Metoxibenzilamina reacționează cu clorbenzenul substituit formând prin oxidare cu bicromat de potasiu în mediu acid o bază Schiff, din care prin hidroliză se obține anisaldehida cu un randament de 70% [76]. Oxidarea aminei secundare se poate realiza și cu urotropină în condițiile reacției Sommelet [77].

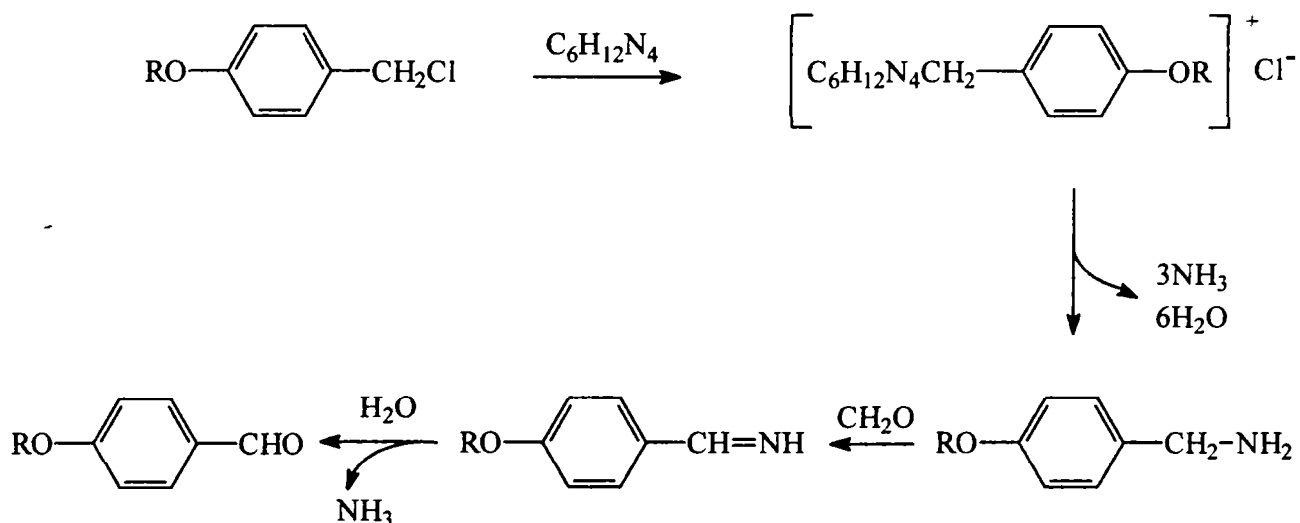


2.2.1.3. Oxidarea 4-alcoxi-benzilclorurii

Prin clorometilarea 4-n-alcoxibenzenilor cu catene de 1 – 5 atomi de carbon și tratarea lor cu urotropină conform reacției Sommelet, se obțin 4-n-alcoxibenzaldehide cu randamente ce variază între 61 – 72% [78].

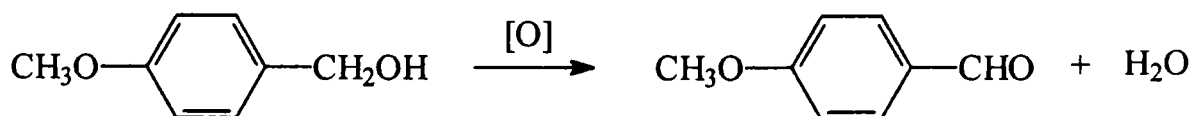
Clorometilderivații se obțin prin tratarea 4-n-alcoxibenzenilor la 15 – 20°C cu o soluție de paraformaldehidă și acid clorhidric concentrat în soluție benzenică, urmată de distilarea în vid, cu un randament de 65 – 70% [79].

Clorometilderivatul reacționează în mediu alcoolic cu urotropina formând sarea cuaternară de amoniu corespunzătoare care în urma hidrolizei dă *p*-alcoxibenzilamină, care la rândul ei se dehidrogenează, iar produsul de oxidare hidrolizează ușor la benzaldehida substituită [79 – 82].



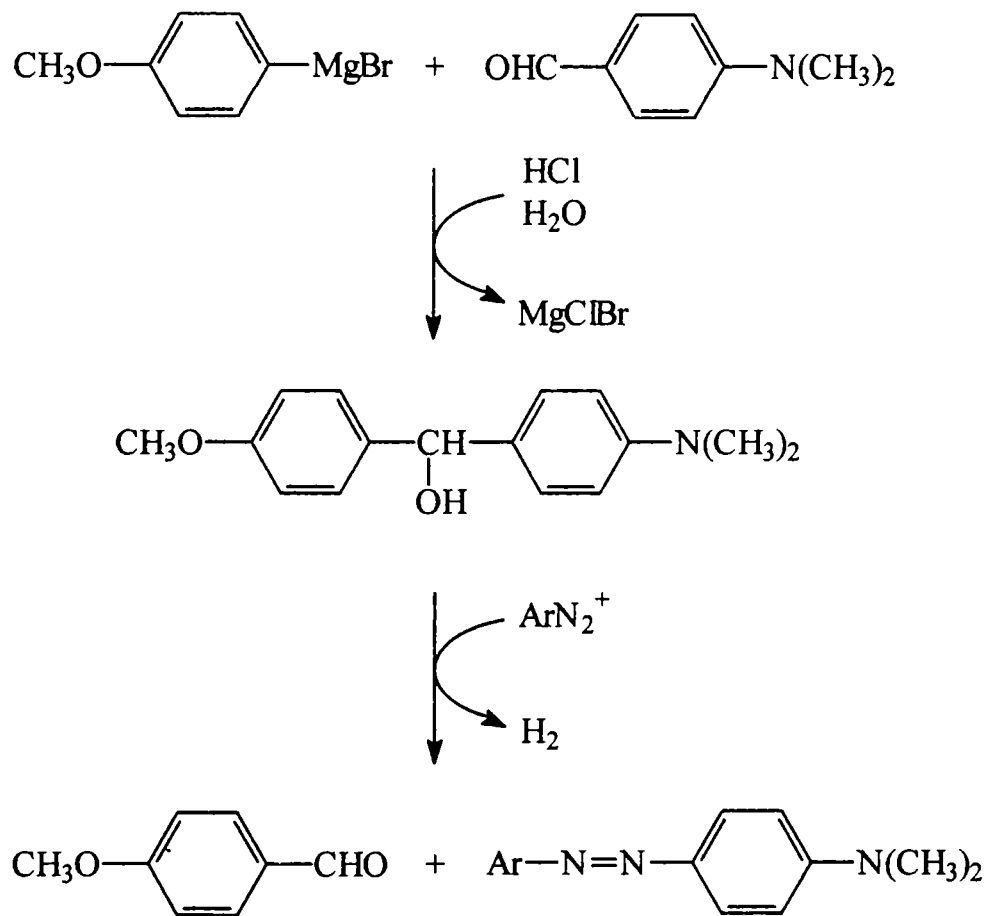
2.2.1.4. Oxidarea carbinolilor

Anisaldehida poate fi obținută cu randamente de 51% prin oxidarea unei soluții de alcool 4-metoxibenzilic cu persulfat de potasiu [83] și de 76% cu un complex al oxidului de crom (VI) în piridină. Alcoolul benzilic substituit dizolvat în piridină se adaugă sub agitare peste complexul oxidului de crom cu piridina la temperatura camerei. După 15 – 22 ore aldehida se extrage cu eter din masa de reacție. Reacția decurge asemănător plecând de la alcool 4-hidroxi-benzilic cu un randament de 50% [84].



O serie de aldehide și cetone - printre care și anisaldehida - pot fi preparate cu randamente bune prin scindarea 4-dimetilamino-fenilcarbinolilor cu agenți electrofili cum ar fi sărurile de diazoniu. Studiile întreprinse au arătat că pentru a obține randamente ridicate în aldehydă este necesar ca reacția să fie condusă în două etape, și anume: prepararea carbinolului și reacția de scindare.

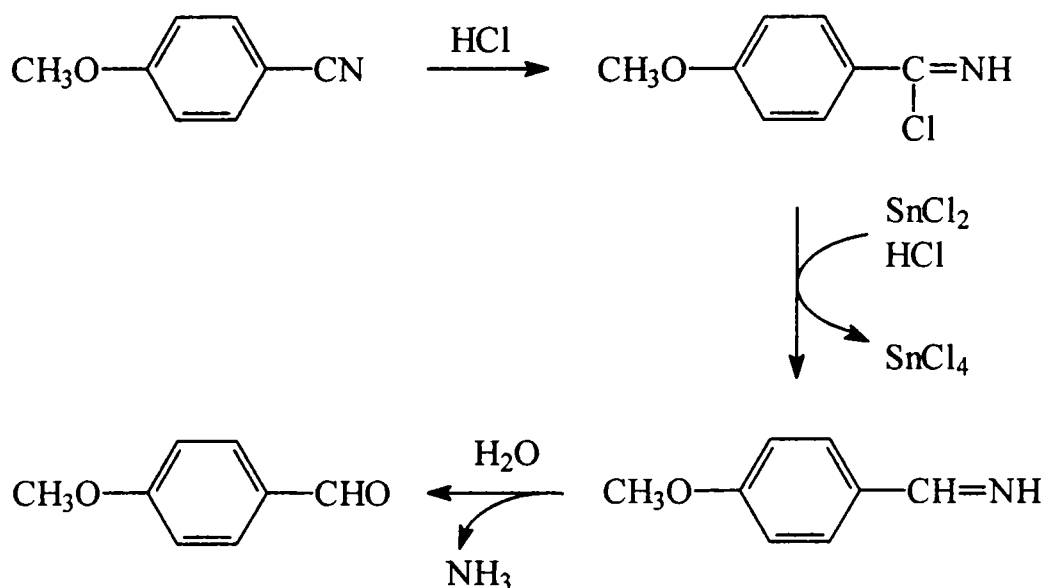
S-a lucrat cu 4-dimetilamino-benzaldehidă ca agent ieftin pentru introducerea grupei formil, respectiv cu acid sulfanilic diazotat ca agent de scindare. Produsul secundar - metiloranjul - poate fi ușor eliminat datorită insolubilității în eter, în timp ce extractele eterice ale amestecurilor de reacție au conținut aldehide aproape pure [85 – 86].



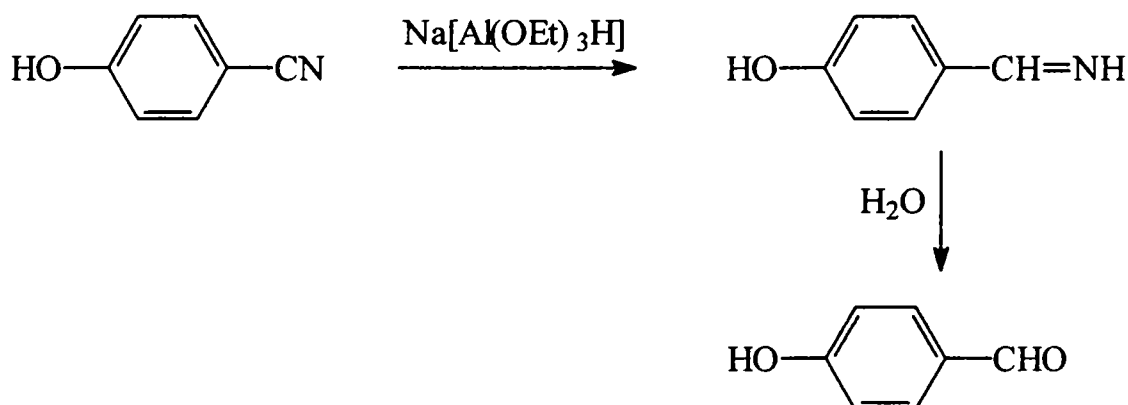
2.2.2. Sinteza 4-n-alcoxibenzaldehidelor din eteri fenolici și fenoli 4-substituiți prin reducere

2.2.2.1. Reducerea 4-alcoxi- și 4-hidroxibenzonitrilului

Alcoxibenzaldehidele pot fi obținute din nitrilii corespunzători prin reducere cu clorură stanoasă în mediu de ester etilic al acidului formic sau acetic saturat cu acid clorhidric la temperaturi scăzute. Aldehidele se obțin apoi prin antrenarea cu vapori a amestecului de reacție. Randamentele metodei sunt în general mici (15% pentru anisaldehydă) [87 – 89].



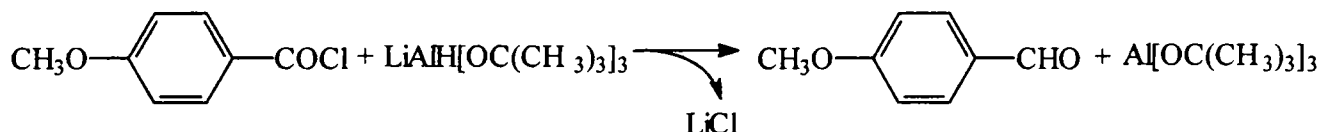
În condiții controlate, nitrilii aromatici pot fi reduși la aldehide și cu hidrură de sodiu și trietoxi-aluminiu. S-a obținut astfel *para*-hidroxibenzaldehidă din *para*-hidroxibenzonitril cu un randament de 70%, lucrându-se cu un raport 0,008 moli nitril / 0,02 moli Na[Al(OEt)₃H] la 20°C timp de două ore [90].



625.163/181 D

2.2.2.2. Reducerea clorurii de 4-alcobenzil

Clorurile acide aromatice se pot reduce catalitic cu hidrogen la aldehydele corespunzătoare. Drept catalizator se utilizează paladiu depus pe sulfat de bariu sau pe cărbune activ [93]. Reducerea se poate realiza și cu hidrură de litiu și tri-*t*-butoxid de aluminiu în condiții blânde. Randamentele cele mai bune s-au obținut utilizând drept solvent un amestec dietilenglicol-dimetileter și conducând reacția de reducere a clorurii acide la -40°C . În cazul anisaldehydei randamentul este de 60% [94].



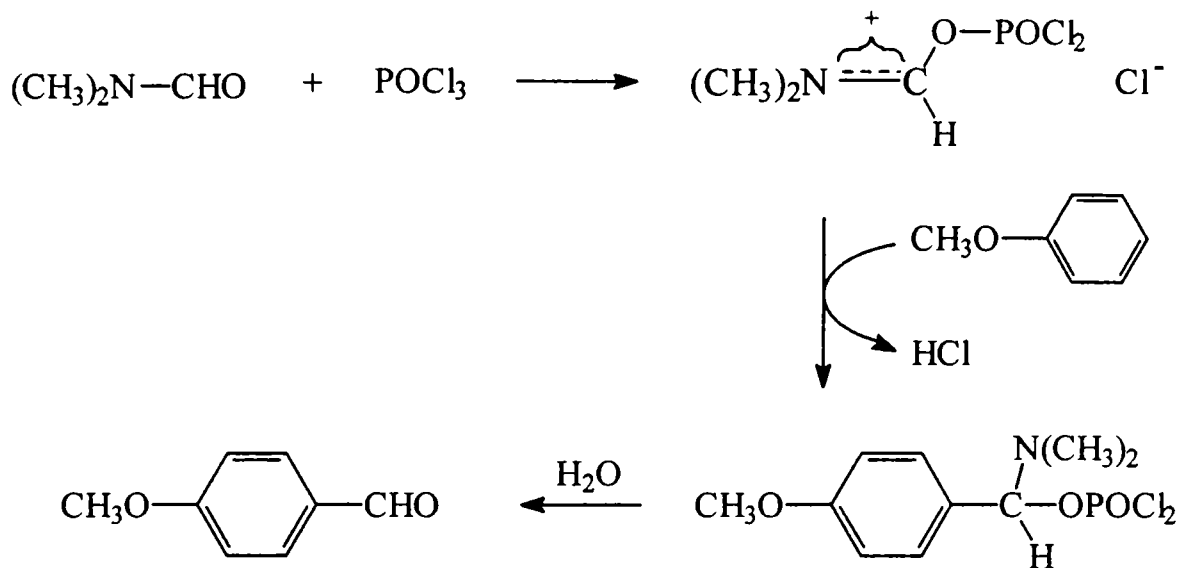
2.2.2.3. Reducerea acidului 4-hidroxibenzoic

4-Hidroxibenzaldehida poate fi obținută prin reducerea electrolică a acidului 4-hidroxibenzoic utilizându-se un catod rotativ de cupru sau alamă, densități mici de curent și temperaturi de lucru joase [95].

2.2.3. Formilarea *n*-alcoxi- și hidroxibenzenului

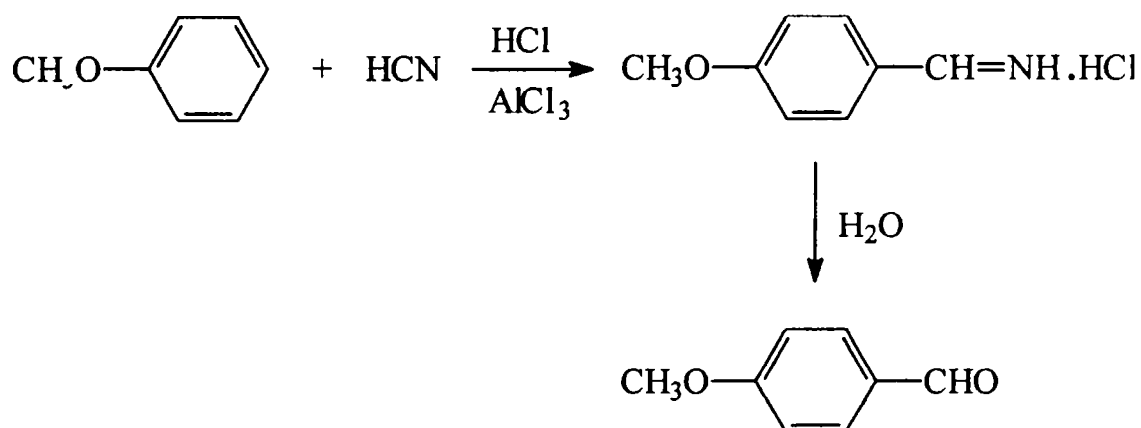
2.2.3.1. Formilarea Vilsmeier

Sinteza Vilsmeier constă în introducerea unei grupări aldehydice prin condensare cu *N*-metilformanilidă în prezență de oxiclaură de fosfor, și se aplică cu precădere la combinații aromatice cu reactivitate accentuată ca eterii și esterii naftolilor și tionaftolilor, a polihidroxi-naftalinelor, și a fost puțin aplicată la eterii fenolilor simpli mai puțin reactivi. În ultimii ani *N*-metilformanilida relativ scumpă a fost înlocuită cu dimetilformamida, produs industrial și excelent solvent, care nu prezintă pericolul autoformilării și permite totodată desfășurarea reacției la temperaturi mai ridicate [96]. În acest mod au putut fi preparate anisaldehida și 4-etoxibenzaldehida plecând de la anisol respectiv fenetol, cu randamente de 70% [97].



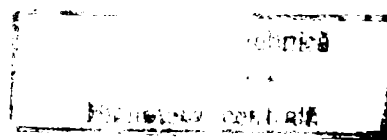
2.2.3.2. Formilarea Gattermann

Reacția Gattermann constă în formilarea fenolilor sau a eterilor fenolici cu acid cianhidric în prezență de acid clorhidric și clorură de zinc sau aluminiu [98 – 101]. Sinteza se desfășoară prin intermediul clorhidratului aldiminei, care prin încălzire în mediu apos trece ușor în aldehida corespunzătoare.



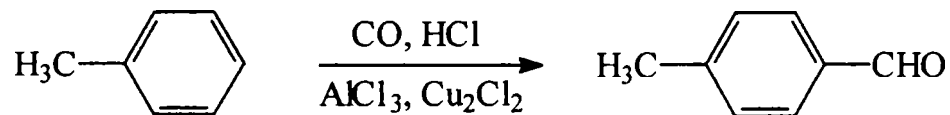
În varianta Adams se evită folosirea acidului cianhidric toxic, acesta fiind generat *in situ* prin reacția dintre cianură de zinc și acid clorhidric [102 – 104].

Prin reacția Gattermann și variantele ei se obțin aldehide aromatice cu randamente relativ scăzute (30 – 40%).



2.2.3.3. Formilarea Gattermann-Koch

Prin tratarea compușilor aromatici substituiți cu oxid de carbon în prezența catalizatorilor se obțin alchidele aromatice *para*-substituite corespunzătoare de mare puritate și cu randamente relativ ridicate [105].



Dilke și Eley au arătat că în această reacție intervine atacul electrofil al ionului HCO^+ asupra nucleului aromatic [106].



Reacția se poate desfășura și în autoclave de cupru la presiuni de 100atm, când se formează la început un complex galben-brun cu compoziția $\text{HCOCl} \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{CuCl}$ care se descompune în prezența urmelor de apă [107].

2.2.3.4. Formilarea Reimer-Tiemann

Sinteza Reimer-Tiemann de obținere a alchidelor aromatice prin acțiunea cloroformului în mediu bazic asupra substratului aromatic, conduce la un amestec de alchide *orto* și *para* substituite. În cazul formilării fenolului acest raport este de 5 : 1 [108]. *Orto*-hidroxibenzaldehida se separă prin antrenare cu vapori de apă după acidularea prealabilă a masei de reacție, iar *para*-hidroxibenzaldehida se extrage cu eter din reziduul de la antrenare [109 – 110]. *Para*-hidroxibenzaldehida se mai poate separa prin trecerea reziduului de la distilare peste o coloană cu anionit unde se reține, urmată de eluarea coloanei cu etanol sau acetonă [111].

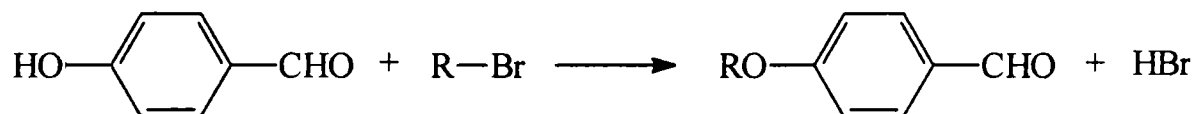
2.2.4. Alte metode de obținere a 4-hidroxi-benzaldehidei

2.2.4.1. Hidroliza *p*-clorbenzaldehydei

p-Hidroxi-benzaldehida poate fi obținută printr-un procedeu continuu prin hidroliza derivatului clorurat corespunzător la 220 – 280°C în mediu alcalin apos și răcirea bruscă a amestecului de reacție [112].

2.2.5. Alchilarea *p*-hidroxi-benzaldehidei

Reacția de alchilare a *p*-hidroxi-benzaldehidei cu agenți de alchilare obișnuiți (cloruri, bromuri, sulfați de alchil) decurge ușor la reflux în soluție alcoolică [113], respectiv în cazul produșilor alchilați superiori, în soluție de ciclohexanol la 120 – 130°C [114].

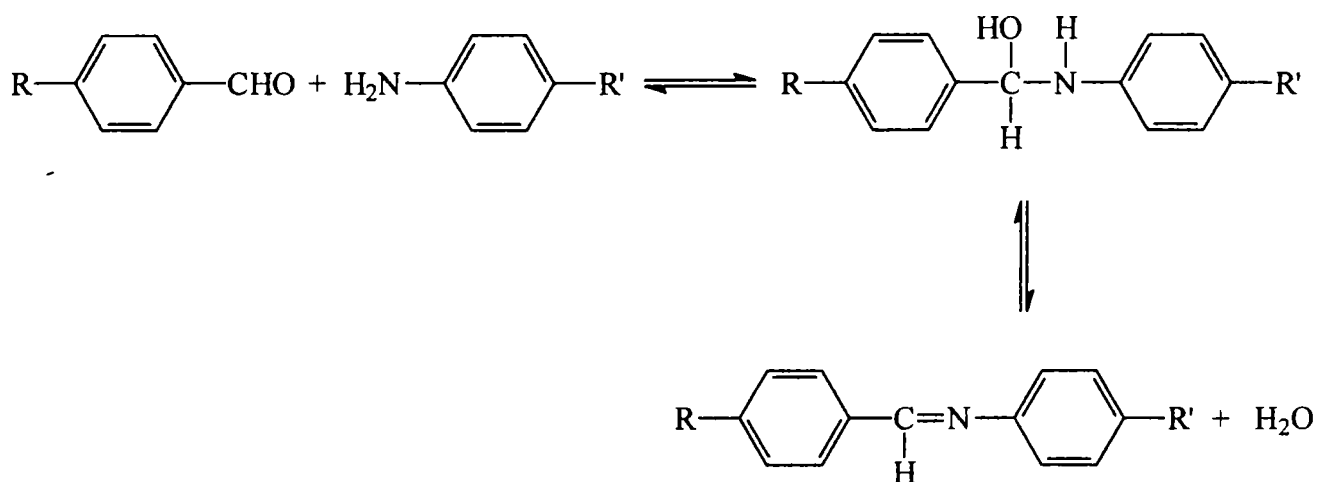


2.3. Sinteza benzilidenanilinelor 4,4'-disubstituite cu caracter de cristale lichide

2.3.1. Condensarea anilinelor substituite cu benzaldehide substituite

Cristalele lichide conținând funcția “imino” se prepară de obicei prin condensarea benzaldehidelor substituite cu anilinele corespunzătoare într-o varietate de condiții care include încălzirea reactanților, cu sau fără solvent sau catalizator, la reflux cu sau fără îndepărtarea apei prin distilare azeotropă. În unele cazuri se prepară la început un intermediar benzilidenanilinic, care apoi este transformat în cristal lichid printr-o reacție ulterioară.

Mecanismul reacției de condensare a fost elucidat și include prezența unui intermediar carbinolaminic instabil, astfel că majoritatea amestecurilor de reacție au fost decelate numai benzilidenanilinele formate și reactanții [115 – 121].



Substituenții R și R' cel mai frecvent întâlniți sunt următorii: C_nH_{2n+1}-, unde n = 1 – 9; C_nH_{2n+1}O-, unde n = 1 – 9; NO₂-; NH₂-; N(CH₃)₂-; CN-; F-; Cl-.

2.3.1.1. Condensarea catalitică a aminelor substituite cu benzaldehide substituite

Condensarea anilinelor cu benzaldehidele corespunzătoare se execută de cele mai multe ori într-un aparat Dean-Stark cu refluxare până la colectarea cantității teoretice de apă, utilizând un raport molar de 1:1 între anilină și benzaldehidă. Drept solvenți se utilizează toluen [122 – 123], benzen [124 – 125], xilen [126], metanol [127], etanol [128 – 131], acid acetic glacial care are și rol catalitic [132], iar drept catalizatori acid benzensulfonic [124], acid toluensulfonic [125], acid clorhidric [126 – 127], acid acetic [128 – 133], chinolină [133],

trifluorură de bor eterată [123], apatită, Al_2O_3 sau CaHPO_4 [134]. Separarea și purificarea produșilor din mediul de reacție se face prin distilarea solventului și recristalizarea repetată a benzilidenanilinelor formate din heptan [123], hexan [124], etanol [127, 133], acetonă sau benzen [133]. Randamentele în produșii de reacție după purificare variază între 35 – 80%.

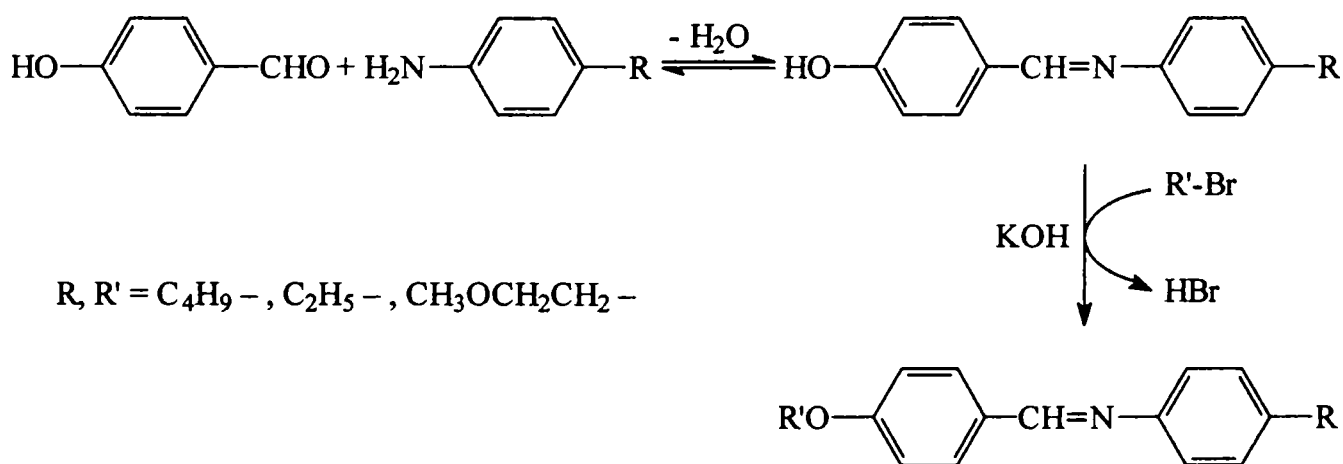
2.3.1.2. Condensarea anilinelor substituie cu benzaldehide substituie în absența catalizatorilor

Benzilidenanilinele substituie se prepară în absența catalizatorilor fie în aparatul Dean-Stark cu îndepărtarea azeotropă a apei [135 – 138], fie prin încălzire la reflux 30 minute [139], o oră [140 – 142], două ore [143], trei ore [144], patru ore [145] sau cinci-șase ore [146 – 147], fie prin condensarea directă fără solvenți la temperatura camerei [148 – 150]. Drept solvenți se utilizează benzen [135, 138, 144], toluen [143], benzaldehidă substituie în exces [137], etanol [140, 145, 147] sau metanol [142].

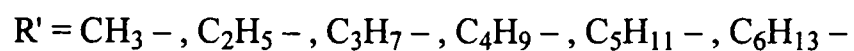
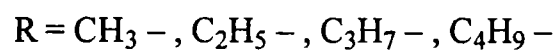
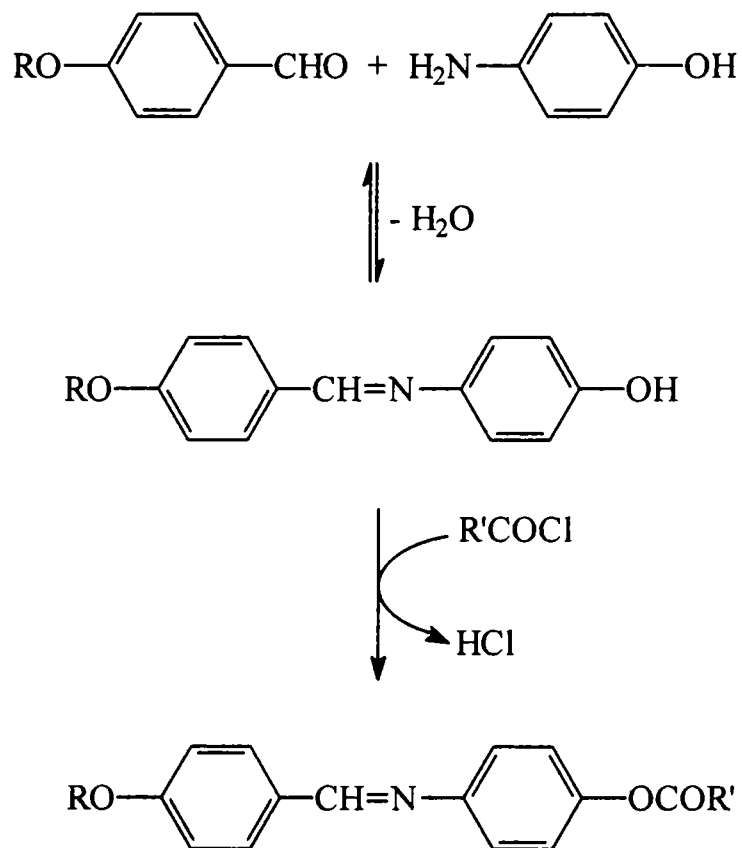
Benzilidenanilinele obținute se purifică prin recristalizări repetate din etanol [138, 145], eter de petrol [137] sau prin distilare la presiune redusă [135]. Randamentele în produs util sunt în general peste 80%.

2.3.1.3. Sinteza unor intermediari benzilidenanilnici

Prin încălzirea la reflux a 4-butilanilinei cu 4-hidroxi-benzaldehidă în metanol se obține N-(4'-hidroxi-benziliden)-4-butilanilină cu un randament de 98%. Acest intermediar este transformat în cristal lichid prin alchilare cu bromură de alchil în mediu alcalin [151].



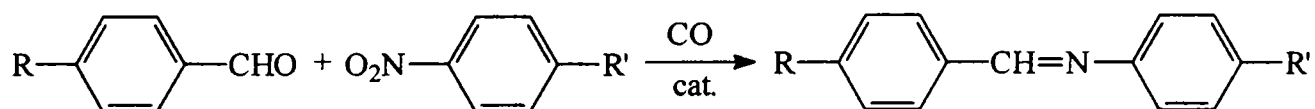
Prin condensarea 4-alcobenzaldehidei cu 4-hidroxianilina se obtine N-(4'-alcobenziliden)-4-hidroxianilina, care prin tratarea ulterioară cu o halogenură de acil în prezență de piridină [152 – 154] sau cu o anhidridă potrivită [128] este transformată într-un produs cu caracter de cristal lichid.



2.3.2. Alte metode de sinteză ale benzilidenanilinelor substituite

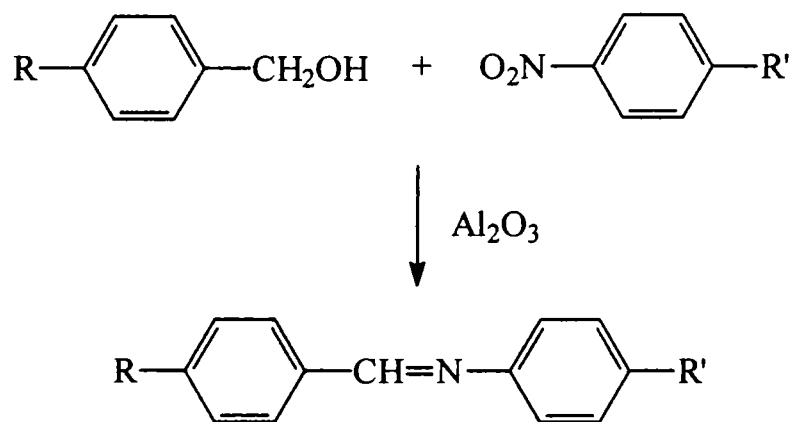
2.3.2.1. Sinteza benzilidenanilinelor substituite din nitrobenzen și benzaldehidă

Nitrobenzenul substituit reacționează cu benzaldehida în prezență de oxid de carbon la temperaturi de 170 – 180°C în autoclavă pentru a da benzilidenanilina corespunzătoare cu randamente de 60 – 85% [155, 156]. Drept catalizator se utilizează $Rh_6(CO)_{16}$ [155] sau seleniu în piridină [156].



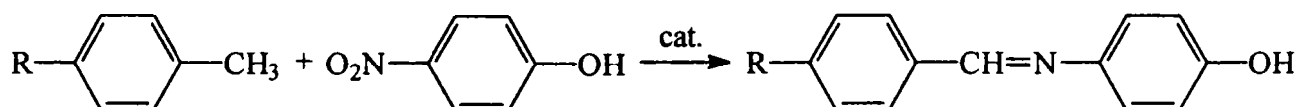
2.3.2.2. Sinteza benzilidenanilinelor substituite din nitrobenzen și alcooli benzilici

Trecând un amestec de nitrobenzen substituit cu un alcool benzilic substituit în raport molar de 1:3 peste un catalizator de Al_2O_3 activat cu cupru la 340 – 350°C se obțin benzilidenaniline substituite cu randamente de 30 – 60% [157].



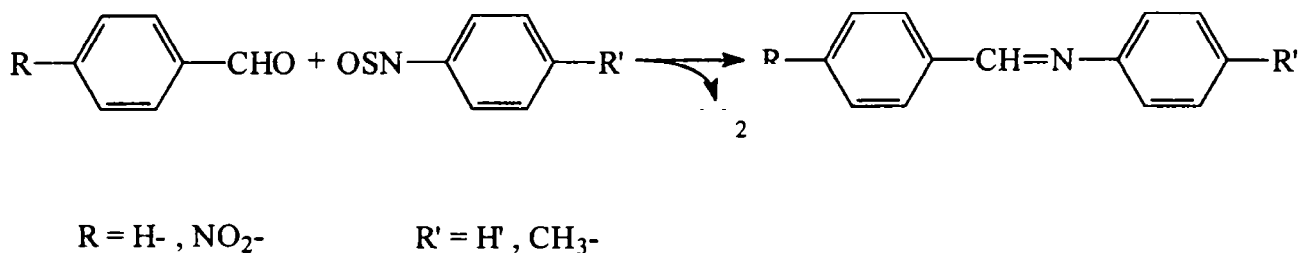
2.3.2.3. Sinteza benzilidenanilinelor substituite din nitrobenzeni și alchilbenzeni

Nitroderivații aromatici reacționează cu alchilbenzenii în prezența *terț*-butilperoxidului în autoclave la 30 atm și 130 – 140°C. Benzilidenaniline substituite sunt separate din amestecul de reacție prin distilare fracționată [158].



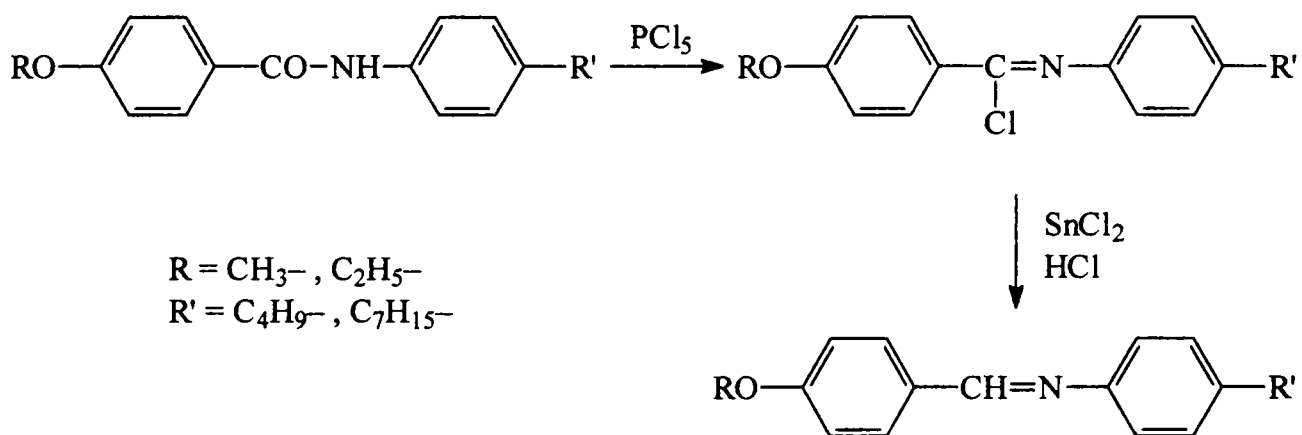
2.3.2.4. Sinteza benzilidenanilinelor substituie din N-sulfinilderivați și benzaldehide

Prin încălzirea compușilor de tipul Ar-N=SO cu aldehide aromatice într-un solvent potrivit se obțin benzilidenanilinele corespunzătoare cu randamente ce variază între 70 – 92% [159].



2.3.2.5. Sinteza benzilidenanilinelor substituie prin clorurarea și reducerea amidelor de tipul $\text{RO-C}_6\text{H}_4\text{-CONH-C}_6\text{H}_4\text{-R}'$

Prin tratarea amidelor aromatice formulate mai sus cu PCl_5 la 120°C timp de două ore sub agitare, urmată de răcire la temperatura camerei și de reducere cu un amestec de SnCl_2 în eter etilic saturat cu HCl , se obțin cristale lichide din clasa benzilidenanilinelor [126].



3. Structura și stabilitatea cristalelor lichide din clasa benzilidenanilinelor

3.1. Structura și proprietățile fizico-chimice

3.1.1. Structura electronică și conformația moleculelor de benzilidenanilină și a derivaților săi substituiți

Molecula de benzilidenanilină, izoelectronică cu stilbenul și azobenzenul, posedă față de aceștia o serie de particularități fizico-chimice cum ar fi: spectru UV diferit, lipsă de luminiscentă, bazicitate scăzută și un izomer *cis* foarte instabil. Aceste proprietăți neobișnuite ale benzilidenanilinelor au fost atribuite unei geometrii moleculare care diferă de cea a stilbenului și azobenzenului.

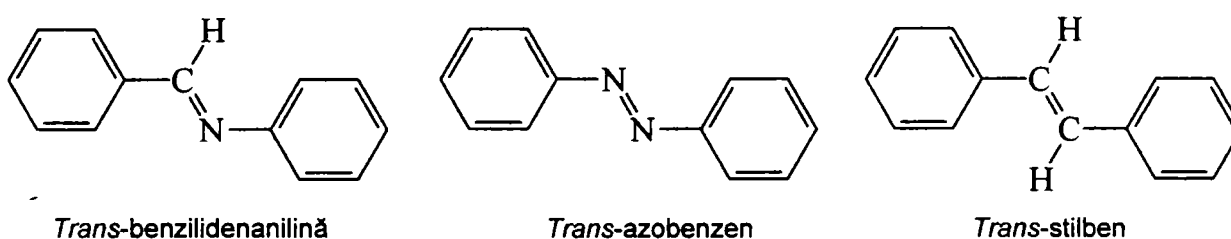


Figura 2.

Studiile cu raze X ale structurii cristaline au arătat că moleculele de *trans*-azobenzen [161] și *trans*-stilben [163] sunt practic plane în stare solidă, în timp ce studiile de difracție electronică în stare gazoasă indică o rotire a ciclurilor benzenice în jurul legăturilor simple exociclice de cca 30°C [167 – 168].

Corespondența între proprietățile spectroscopice în soluție și în stare solidă pentru acești doi compuși indică că moleculele lor sunt plane sau aproape plane în soluție [169 – 171].

Pe de altă parte, molecula de *trans*-benzilidenanilină nu este plană nici în stare solidă [172 – 173], nici în stare gazoasă [174] și nici în soluție [175 – 176]. În termeni geometrici neplanaritatea se manifestă în valori diferite de zero a celor doi parametri care definesc conformația moleculei: unghiul de torsiune *alfa* al legăturii N–fenil, care are valoarea de 55° în stare solidă [172 – 173] și 52° în faza gazoasă [174], și unghiul de torsiune *beta* în jurul legăturii C–fenil care este de -10.3° în stare solidă și 0° în stare gazoasă [174].

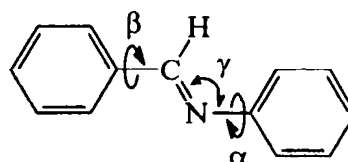
Studiile întreprinse au sugerat că diferența între proprietățile spectroscopice ale *trans*-stilbenului și *trans*-azobenzenului pe de o parte și ale *trans*-benzilidenanilinei pe de altă parte, se datorește neplanarității celei din urmă [177]. Această ipoteză a câștigat în importanță când spectrul de reflectanță difuză a benzilidenanilinei în stare solidă [178], a cărei moleculă se știa că nu este plană [172 – 173], a fost găsit asemănător cu a celui efectuat în soluție.

Calculule teoretice aplicate asupra moleculei de *trans*-benzilidenanilină în vederea elucidării conformației ei și pentru înțelegerea tendinței de a adopta o structură neplanară au dat rezultate contradictorii. S-au aplicat următoarele metode:

- HMO – metoda orbitalilor moleculari de tip Hückel [173, 179 – 182],
- EHMO – metoda orbitalilor moleculari Hückel extinși [173, 183],
- CNDO – metoda de neglijare completă a acoperirii diferențiale [184 – 187],
- INDO – metoda de neglijare limitată a acoperirii diferențiale [188],
- MINDO – metoda modificată de neglijare a acoperirii diferențiale [177, 188]
- SCF-CI-PPP – metoda câmpului autoc coerent constant Pariser-Parr-Pople [189 – 190],
- LCAO-MO – metoda combinării lineare a orbitalilor atomici [191 – 192], și
- PCILO – metoda interacțiilor perturbative ale configurației orbitalilor localizati [193 – 194].

În tabelul 2 sunt indicați principalii parametri ai conformației *trans*-benzilidenanilinei obținuți din date teoretice și experimentale.

Tabloul 2. Conformația *trans*-N-benzilidenanilinii



| Metoda | | Conformația | | | Anul | Ref. |
|---------------------------------------|---|-------------|---------|----------|------------|------------|
| | | α | β | γ | | |
| UV + moment dipol | p | 0 | 0 | 180 | 1942 | [195] |
| EHMO | c | 0 | 0 | 156 | 1969 | [183] |
| UV | p | 90 | 0 | - | 1956, 1960 | [196, 197] |
| EHMO | c | 90 | 0 | - | 1971 | [173] |
| CNDO/2 | c | 90 | 53 | - | 1971 | [184] |
| MINDO/3 | c | 90 | 90 | - | 1976 | [177] |
| UV | p | 90 | 0 | - | 1962 | [198] |
| LCAO-MO | e | 90 | 0 | - | 1963, 1965 | [191, 192] |
| INDO | c | 75 | 0 | - | 1981 | [188] |
| HMO + interacții de nelegătură | e | 40 – 60 | 0 | - | 1967 | [179] |
| Atropizometrie | e | 90 | 0 | - | 1967 | [179] |
| PĆILO | c | 60 | 0 | 120 | 1981 | [194] |
| MINDO | c | 60 | 60 | - | 1981 | [188] |
| UV | e | 55 | 0 | - | 1967 | [179] |
| Analiza cu raze X a stării cristaline | o | 55 | 10 | - | 1970 | [172] |
| Spectru fotoelectronic | e | 52 | 0 | - | 1978 | [174] |
| CNDO/S | c | 52 | 0 | - | 1980, 1981 | [186, 187] |
| Spectru fotoelectronic | e | 48, 55 | 0 | 155 | 1980 | [199] |
| RMN | e | 45 | 0 | - | 1971 | [175] |
| RMN + HMO | e | 42 – 50 | 0 | - | 1971 | [180, 181] |
| UV + SCF-CI-PPP | e | 55 | 0 | - | 1972 | [189, 190] |
| Spectru fotoelectronic + HMO | e | 46 | 0 | - | 1974 | [182] |
| HMO + interacții de nelegătură | e | 40 | 0 | - | 1971 | [173] |
| CNDO | c | 40 | 175 | 90 | 1979 | [185] |
| Spectru fotoelectronic | e | 36 | 0 | - | 1976 | [177] |
| PCILO | c | 36 | 0 | - | 1977 | [193] |

Obs.: p – postulat; c – calculat; o – observat; e - estimat

Așa cum rezultă din tabelul 2, metodele semiempirice nu sunt potrivite pentru calculul energiilor de torsiune în jurul unei legături care leagă sisteme π . Totuși în studiile semiempirice mai recente care utilizează optimizări geometrice: PCILO [194] și CNDO/S [186 – 187] s-au determinat energii minime care corespund conformației *trans*-N-benzilidenanilinei observate în stare solidă [172] și determinată în fază gazoasă [174].

Pentru înțelegerea mai aprofundată a factorilor care determină conformația neplanară a benzilidenanilinei și pentru precizarea mărimii unghiurilor α și β de torsiune, s-a făcut un calcul *ab initio* care nu face apel la nici un fel de aproximație, utilizându-se un program Gauss 100 și un set de bază STO-4G (Orbitali de tip Slater în care fiecare orbital atomic este exprimat ca sumă de patru funcții Gauss) [200].

Lungimile legăturilor și unghiurile dintre ele utilizate în calculele efectuate asupra *trans*-N-benzilidenanilinei sunt indicate în figura 3 [172].

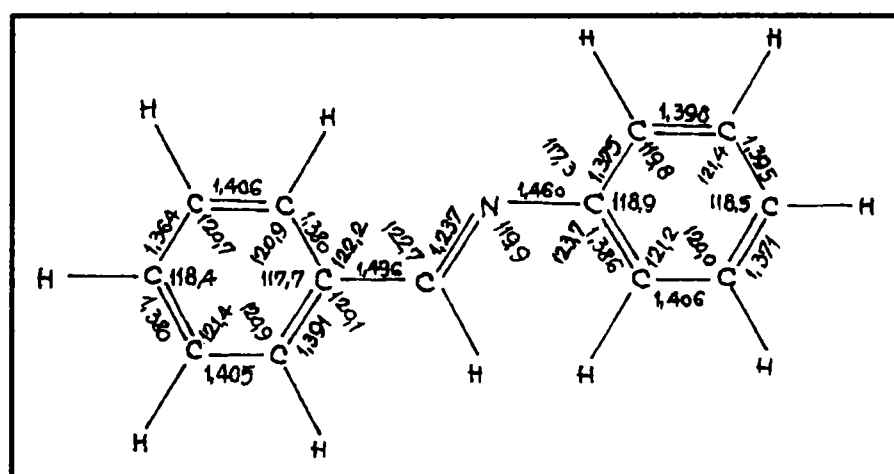


Figura 3. Lungimile legăturilor (Å) și unghiurile dintre ele (°) în molecula de *trans*-N-benzilidenanilină (toate legăturile C–H s-au considerat identice și egale cu 1,08Å)

S-au studiat cinci conformații posibile ale *trans*-N-benzilidenanilinei:

- $\alpha = \beta = 0^\circ$
- $\alpha = 24,8^\circ$; $\beta = 0^\circ$
- $\alpha = -\beta = 24,8^\circ$
- $\alpha = 0^\circ$; $\beta = 45^\circ$
- $\alpha = 45^\circ$; $\beta = 0^\circ$

Prima - conformația planară - s-a luat ca referință, în timp ce ultima corespunde conformației *trans*-N-benzilidenanilinei în stare cristalină. Rezultatele calculului *ab initio* prezentate în tabelul 3 arată că, față de conformația planară, cea cu $\alpha = 45^\circ$ și $\beta = 0^\circ$ prezintă un minim de energie, fiind favorizată cu 1,57 kcal.

Tabelul 3. Energiile STO-4G pentru *trans*-N-benzilidenanilină ^{a)} [200]

| | Conformația | | | |
|---|--|---------------------------------------|--|--|
| | $\alpha = 24,8^\circ$ $\beta = 0^\circ$ | $\alpha = -\beta =$ $= 24,8^\circ$ | $\alpha = 45^\circ$ $\beta = 0^\circ$ | $\alpha = 0^\circ$ $\beta = 45^\circ$ |
| Energia cinetică | -8,20 | -0,31 | -0,79 | -18,43 |
| Energia de atracție nuclear-electronică | 245,26 | 356,90 | 552,80 | 639,26 |
| Repulsia electronică | -123,76 | -186,05 | -283,74 | -323,67 |
| Repulsia nucleară | -114,49 | -163,73 | -298,73 | -264,73 |
| Total | -1,18 | -0,19 | -1,57 | -2,82 |

^{a)} Energiile sunt date în kcal și reprezintă diferențe între cele ale conformației indicate în tabel și ale moleculei plane $\alpha = \beta = 0^\circ$.

Rezultatele finale din tabelul 3 arată că în timp ce rotația în jurul legăturii N–fenil (α) are un efect de stabilizare a moleculei, rotația în jurul legăturii C–fenil (β) are un efect contrar. În toate cazurile termenul datorat atracției nuclear-electronice crește cu creșterea neplanarității, probabil datorită unei scăderi a conjugării dintre ciclu și puntea –CH=N–. În același sens energiile datorate termenilor repulsivi scad, deoarece rotația în jurul legăturii exociclice duce la mărirea distanței dintre atomii din pozițiile *orto* ale ciclurilor (carboni și hidrogeni) pe de o parte, și la mărirea distanței între atomi și perechea de electroni neparticipanți ai azotului pe de altă parte.

În concluzie, conformația neplanară a *trans*-N-benzilidenanilinei se datorește competiției dintre doi factori principali [173]:

- (1) Interacțiunea dintre hidrogenul din poziția *orto* a ciclului anilinic și hidrogenul punții –CH=N– este repulsivă în conformația planară și se reduce cu creșterea unghiului de torsiune α .
- (2) Sistemul de electroni π este divizibil în două componente, incluzând pe de o parte delocalizarea dintre legătura dublă a punții –CH=N– și ciclul anilinic, care este

maximă în conformație planară, și, pe de altă parte, delocalizarea electronilor neparticipanți ai atomului de azot în ciclul anilinic, care crește cu creșterea unghiului de torsiune α și este zero în conformația planară.

Rezultate comparabile (adică o stabilizare de cca 2 kcal a conformerului neplanar al *trans*-benzilidenanilinei față de cel planar) au obținut și Bürgi și Dunitz [173] și Tsekanskii [180] utilizând teoria Hückel simplă.

Sarcinile parțiale ale atomilor în molecula de *trans*-N-benzilidenanilină obținute prin analiza populației utilizând un set de bază 4-31G, sunt indicate în figura 4.

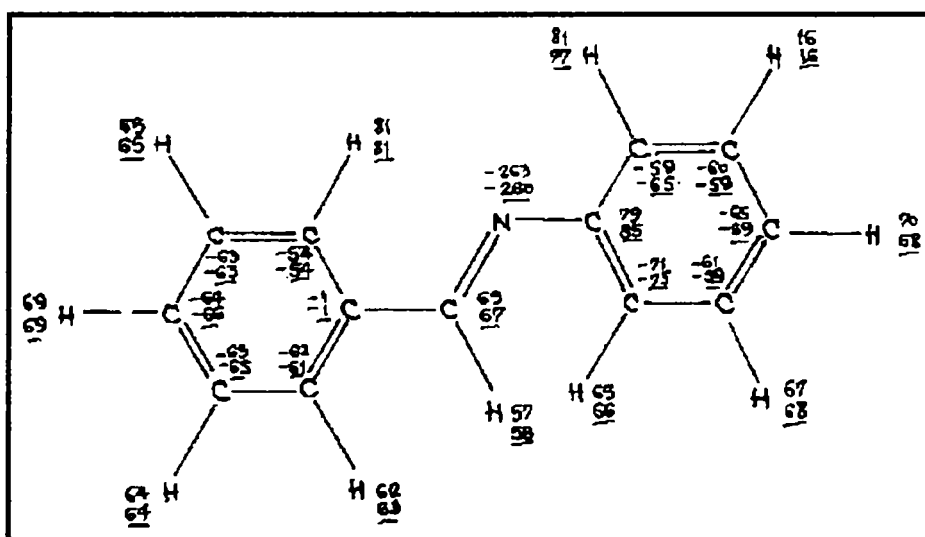


Figura 4. Sarcina electronică parțială ($\times 10^3$) a atomilor din molecula de *trans*-N-benzilidenanilină. Pentru fiecare atom cifrele de sus reprezintă sarcina conformerului planar ($\alpha = \beta = 0^\circ$), iar cifrele inferioare subliniate sarcina conformerului neplanar ($\alpha = 45^\circ$, $\beta = 0^\circ$)

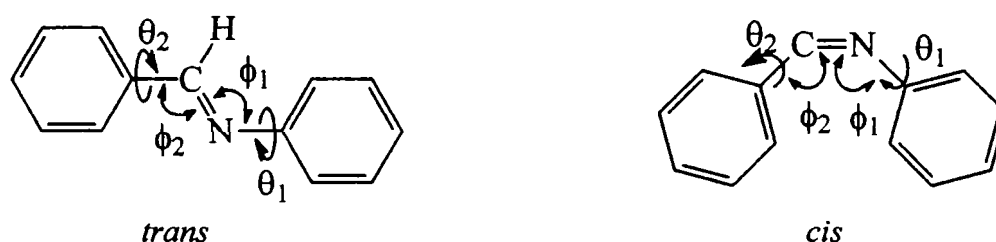
Din figura 4 rezultă că sarcina netă a ciclului anilinic scade de la 0,112e în conformerul planar la 0,103e pentru $\alpha = 45^\circ$, $\beta = 0^\circ$. Sarcinile negative ale atomilor din pozițiile *orto* și *para* cresc în timp ce ale atomilor din poziția *meta* descresc. Sarcinile ciclului benzilidenic practic nu sunt afectate de rotirea în jurul legăturii N-fenil.

Una dintre cauzele pentru care metodele semiempirice au dat rezultate contradictorii este aceea că au supraestimat rolul delocalizării în comparație cu alte efecte [200].

Calcululele *ab initio* efectuate prin metode RHF care au dat o descriere corectă a conformațiilor moleculare ale *cis* și *trans*-stilbenului [202] au fost aplicate și moleculei de benzilidenanilină. Pentru *trans*-benzilidenanilină s-a găsit o conformație asemănătoare cu a celei obținute prin calcululele *ab initio* descrise anterior, în timp ce pentru *cis*-benzilidenanilină s-au calculat unghiuri de rotire a celor două cicluri benzenice de cca 75°.

Rezultatele obținute în comparație cu metodele semiempirice sunt indicate în tabelul 4 [203].

Tabelul 4. Comparație între rezultatele obținute prin metode semiempirice și *ab initio* pentru benzilidenanilină



| | <i>trans</i> (°) | | | | <i>cis</i> (°) | | | | $\Delta E =$ ($E_{tr} - E_{cis}$) (kcal/mol) |
|------------------------|------------------|------------|----------|----------|----------------|------------|----------|----------|--|
| | θ_1 | θ_2 | ϕ_1 | ϕ_2 | θ_1 | θ_2 | ϕ_1 | ϕ_2 | |
| CNDO/2 [184] | 90 | 53 | 117 | | 90 | 90 | 107 | | -0,23 |
| PCILO [193] | 36 | 0 | 120 | 122,7 | 40 | 36 | 118 | 129,1 | -1,5 |
| <i>ab initio</i> [203] | 48 | 0 | 120 | 121 | 75 | 75 | 120 | 127 | -13,0 |

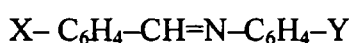
Datorită împiedicărilor sterice, unghiurile de rotație sunt mai mari în izomerul *cis*. De asemenea, metodele semiempirice arată o stabilizare a izomerului *trans* numai de 0,2 kcal/mol [184], respectiv 1,5 kcal/mol [193], ambele fiind în contradicție cu faptul general recunoscut că numai izomerul *trans* al benzilidenanilinei este stabil în soluție. Acest lucru se bazează pe două observații experimentale:

- (1) spectrul RMN al benzilidenanilinei în deuterocloroform la temperatura camerei dă un singur semnal la $\delta = 1,58$ ppm datorat atomului de hidrogen atașat la dubla legătură;
- (2) derivații *para*-disubstituiți ai benzilidenanilinei au aceeași valoare pentru momentul dipol ca și compusul nesubstituit [204].

Valoarea energiei de izomerizare calculată prin metoda *ab initio* de -13,0 kcal/mol este în acord cu observațiile experimentale [203].

Calculare teoretice *ab initio* ale densității electronice în fenilimine substituie ($R'-CH=N-C_6H_4-R$) și în benzaldimine substituie ($R'-C_6H_4-CH=N-R$) au fost făcute de Scheuer-Lemalle [205]. Aceste calcule au arătat că în cazul feniliminilor sarcina electrică a atomului de azot este practic independentă de substituții R și R', în timp ce în cazul benzaldiminilor, unde R' este un substituent donor de electroni iar R un substituent acceptor de electroni, se observă o creștere netă a sarcinii electronice a atomului de azot. Prin analogie, moleculele de *trans*-N-benzilidenaniline ($X-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-Y$), unde X este un substituent donor și Y unul acceptor de electroni, trebuie să se comporte asemănător cu cele de benzaldimine, adică să poseze în atom de azot negativat și diferite poziții pozitivat la atomii de carbon. Astfel de molecule de benzilidenaniline substituie pot forma două tipuri de complecși cu moleculele polare. Pentru complecșii cu etanol, de exemplu, moleculele de etanol se pot fixa prin legături de hidrogen de atomul de azot pe de o parte, iar alte molecule de etanol se pot fixa de molecula de benzilidenanilină prin interacții dipolare. În tabelul 5 sunt indicate câteva benzilidenaniline substituie ale căror complecși cu etanol au fost studiați [206].

Tabelul 5. Complecși cu etanol ai unor benzilidenaniline substituie



| Compusul | X | Y |
|----------|----------------------------------|------------------|
| 1 | H | H |
| 2 | OCH ₃ | H |
| 3 | H | NO ₂ |
| 4 | OCH ₃ | OCH ₃ |
| 5 | OCH ₃ | NO ₂ |
| 6 | N(CH ₃) ₂ | NO ₂ |
| 7 | H | OCH ₃ |
| 8 | NO ₂ | H |
| 9 | NO ₂ | OCH ₃ |
| 10 | NO ₂ | NO ₂ |

Studiile întreprinse au arătat că numai benzilidenanilinele cu substituenți puternic acceptori în poziția Y și/sau cu substituenți donori de electroni în poziția X formează complecși cu moleculele mici polare (compușii 5, 6, 3 din tabelul 5). Aceste molecule de benzilidenaniline substituie nu sunt plane în stare fundamentală [207], așa cum au confirmat și calculele efectuate prin metoda CNDO/S pentru benziliden-4'-nitroanilină [208]. Pe de altă parte, 4-nitrobenziliden-4'-metoxianilina, care este practic plană [208], nu interacționează cu moleculele de etanol.

În concluzie, molecula de *trans*-N-benzilidenanilină nu este plană în niciuna din stările de agregare, dar conformația neplanară este favorizată față de cea planară numai cu aproximativ 2kcal/mol. Această barieră joasă de energie prezintă posibilitatea ca în condiții potrivite molecula să adopte conformația planară. Acest lucru este mai evident în cazul benzilidenanilinelor care au substituenți identici în pozițiile 4 și 4', de exemplu 4-clorbenziliden-4'-cloranilina care este plană în stare solidă, forțele de împachetare în cristal fiind suficient de mari ca să determine molecula să adopte conformația plană, în timp ce în soluție adoptă conformația neplanară asemănătoare cu a *trans*-N-benzilidenanilinei [209].

În cazul în care *trans*-N-benzilidenanilina are substituenți diferiți în pozițiile 4 și 4', substituenții donori în nucleul benzilidenic și acceptori de electroni în nucleul anilinic favorizează conformația neplanară, în timp ce situația inversă duce la o conformație plană sau aproape plană a moleculelor în stare fundamentală.

3.1.2. Spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet

Primele studii referitoare la spectrele electronice ale benzilidenanilinelor se datoresc lui Hertel și colaboratorii [210] și Kiss și colaboratorii [211 – 212]. Jaffe și colaboratorii [213] în 1958 au propus o interpretare a spectrelor electronice ale benzilidenanilinelor prin comparație cu spectrele moleculelor izoelectronice de stilben și azobenzen. S-a recunoscut atunci că dacă conjugarea π se extinde asupra întregii molecule de stilben și azobenzen, ambele plane, în benzilidenanilină conjugarea π este limitată [213 – 214]. S-a sugerat că perechea de electroni neparticipanți ai azotului poate să se conjuge cu ciclul anilinic, ceea ce duce la o structură neplanară care ar explica spectrul electronic al benzilidenanilinei [191, 197 – 198, 215].

Mai recent s-au făcut studii privind spectrele electronice ale benzilidenanilinelor substituie și a influenței substituenților asupra conformației moleculei de benzilidenanilină.

Majoritatea autorilor acceptă următoarea interpretare a primelor patru benzi din spectrul moleculei de benzilidenanilină (Figura 5):

- I. Banda de la 322,5nm este atribuită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ care se extinde peste întreaga moleculă, dar care are originea în fragmentul N-C₆H₅ [179, 190 – 191, 198, 213, 217 – 218];
- II. Banda de la 262,5nm este caracteristică pentru fragmentul C₆H₅-CH=N- și a fost interpretată ca o tranziție datorită unui transfer de sarcină în care ciclul C-C₆H₅ este donatorul de electroni și grupul azometinic acceptorul [179, 190, 197 – 198, 218 – 219];
- III. Banda de la 236,5nm a fost atribuită unei excitații locale în fragmentul N-C₆H₅ în care perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot interacționează cu electronii π din ciclul N-C₆H₅ [197 – 198, 219 – 220];
- IV. Sistemul de benzi de la 218,0nm a fost atribuit unei excitații locale în fragmentul C-C₆H₅ [219].

Aceste patru sisteme de benzi au fost numerotate de la I la IV.

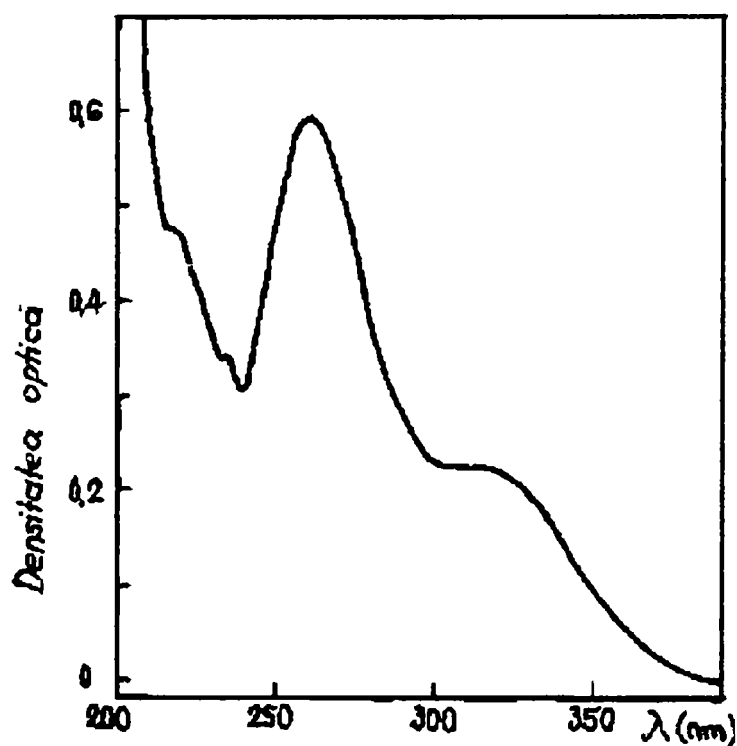
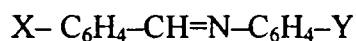


Figura 5. Spectrul de absorbție electronică al benzilidenanilinei în ciclohexan la temperatura camerei

Numeroase studii spectrale au urmărit elucidarea efectului substituenților donori și acceptori de electroni din pozițiile *para* asupra energiilor de tranziție electronică și asupra conformației moleculei de benzilidenanilină [182, 206 – 207, 214, 219, 221 – 236]. Au fost cercetate toate variantele posibile de substituție cu donori și acceptori de electroni în pozițiile *para* ale celor două cicluri aromatice ale benzilidenanilinei.

În tabelul 6 sunt ilustrate lungimile de undă, numerele de undă și coeficienții de extincție molară ale maximelor de absorbție ale benzilor I și II pentru o serie de benzilidenaniline substituie [221].

Tabelul 6. Lungimile de undă, numerele de undă și coeficienții de extincție molară pentru maximele de absorbție ale unor molecule de benzilidenaniline în ciclohexan la temperatura camerei



| Molecula | X | Y | Banda I | | | Banda II | | | $\epsilon_I / \epsilon_{II}$ |
|----------|----------------------------------|------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|------------------------------|
| | | | $\lambda(\text{nm})$ | $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ | ϵ_I | $\lambda(\text{nm})$ | $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ | ϵ_{II} | |
| 5 | OCH ₃ | NO ₂ | 313,1 | 31940 | – | 329,0 | 30400 | | |
| 6 | N(CH ₃) ₂ | NO ₂ | 318,7 | 31380 | 8500 | 382,9 | 26120 | 31400 | 0,270 |
| 3 | H | NO ₂ | 319,6 | 31290 | 5080 | 285,2 | 35060 | 18500 | 0,275 |
| 2 | OCH ₃ | H | 320,1 | 31240 | 8720 | 278,4 | 35920 | 20700 | 0,412 |
| 1 | H | H | 322,5 | 31010 | 6540 | 262,5 | 38100 | 17700 | 0,380 |
| 4 | OCH ₃ | OCH ₃ | 327,4 | 30540 | 13700 | 278,4 | 35920 | 20600 | 0,665 |
| 7 | H | OCH ₃ | 337,2 | 29660 | 10100 | 265,7 | 37640 | 13100 | 0,771 |
| 8 | NO ₂ | H | 345,4 | 28950 | 8630 | 285,4 | 35040 | 15400 | 0,560 |
| 9 | NO ₂ | OCH ₃ | 376,4 | 26570 | 14600 | 254,5 | 39290 | 14500 | 1,010 |

Moleculele din tabelul 6 se pot împărți în două grupuri. În primul grup, alcătuit din moleculele 1, 4, 7, 8 și 9, planaritatea moleculelor crește de la 1 → 9 deoarece banda I, atribuită tranziției $\pi - \pi^*$ extinsă pe întreaga moleculă și polarizată de la Y la X, este deplasată batocrom în aceeași ordine (1 → 9). În acest sens pledează și faptul că molecula de benzilidenanilină cu X = NO₂ și Y = N(CH₃)₂ are o configurație plană [222].

În al doilea grup de molecule (1, 2, 3, 5 și 6) în care substituenții donori de electroni se găsesc în pozițiile *para* ale ciclului benzilidenic, are loc o deplasare batocromă a benzii II și este mai greu să se facă aprecieri supra configurației moleculelor. Deplasarea batocromă sau hipsocromă a benzii I poate fi considerată un criteriu spectroscopic de apreciere a planarității moleculelor de benzilidenaniline substituie [221].

Micșorarea intensității benzii I și deci a coeficientului de extincție molară ϵ_I a moleculelor de benzilidenaniline *para*-substituie, a fost interpretată ca o reducere a conjugării extinse și, în consecință, ca o accentuare a configurației neplanare a acestora [214]. În același timp, creșterea intensității benzii II – datorată transferului de sarcină, respectiv a coeficientului de extincție molară ϵ_{II} , are aceeași semnificație. Deci parametrii ϵ_I și ϵ_{II} variază în direcții opuse cu planaritatea benzilidenanilinelor substituie, iar raportul lor $\epsilon_I / \epsilon_{II}$ poate fi deasemenea un criteriu spectroscopic de apreciere a planarității relative a benzilidenanilinelor *para*-substituie. Creșterea raportului $\epsilon_I / \epsilon_{II}$, așa cum rezultă din tabelul 6, are același sens cu creșterea lungimii de undă, respectiv cu scăderea numărului de undă a benzii I. Singura excepție este *p*-nitrobenzilidenanilina [221].

Pentru verificarea naturii electronice a benzilor I și II s-au făcut și studii privind efectul solvenților polari asupra numerelor de undă și asupra coeficienților molari de extincție [197 – 198, 207, 219, 234]. Rezultatele obținute au arătat că în moleculele de benzilidenaniline plane primele două tranziții nu se modifică cu polaritatea solvenților (exemplu molecula cu X = NO₂ și Y = OCH₃). Pe de altă parte, moleculele cu polarizare inversă (X = OCH₃, Y = NO₂) sunt puternic afectate de solvenții polari, care determină o deplasare batocromă accentuată a benzii I de același ordin de mărime cu a modificării momentului dipol care însoțește tranzițiile electronice ale moleculelor [207].

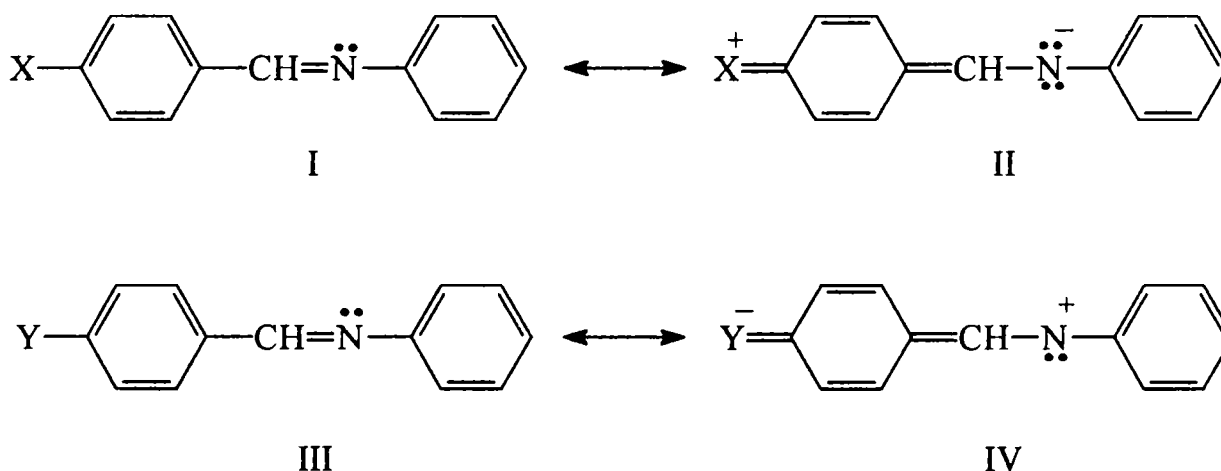
În concluzie, din datele de spectroscopie electronică s-a stabilit că substituenții donori de electroni în ciclul benzilidenic și/sau atrăgători de electroni în ciclul anilinic determină o conformație neplanară a benzilidenanilinelor, în timp ce situația inversă duce la o conformație planară. Drept criterii pentru aprecierea planarității relative a *para*-benzilidenanilinelor se pot utiliza λ_{\max} a benzii I, raportul coeficienților molari de extincție $\epsilon_I / \epsilon_{II}$ pentru benzile I și II și mărimea deplasării batocrome a benzii I în solvenți polari. Rezultatele experimentale obținute sunt în concordanță cu calculele teoretice de orbitali moleculari.

3.1.3. Spectrele în infraroșu

Spectrele în infraroșu ale benzilidenanilinei și ale benzilidenanilinelor substituie prezintă o serie de benzi caracteristice și în consecință utile pentru elucidarea structurii acestor compuși.

Cea mai caracteristică bandă este cea datorată vibrației de valență a dublei legături $\nu_{C=N}$ care apare în jur de $1550 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ în funcție de efectul electronic al substituenților din cele două cicluri aromatice [217, 231, 237 - 252].

Intensitatea integrată de absorbție a benzii $\nu_{C=N}$ depinde de natura substituenților din poziția *para* a ciclului benzilidenic. Față de benzilidenanilină substituenții atrăgători de electroni micșorează puțin frecvența și intensitatea integrată de absorbție a aceste benzi, pe când cei donori de electroni micșorează mai accentuat frecvența și măresc apreciabil intensitatea integrată de absorbție. Au fost posibile corelări Hammet între logaritmul intensității integrate de absorbție și constantele de substituent [238], de asemenea corelări între frecvența benzii $\nu_{C=N}$ și constantele Hammet de substituent (vezi tabelul 7) [239]. Aceste corelări pot fi explicate luând în considerare următoarele structuri mezomere:



O creștere a ponderii structurilor polare II și IV duce la o diminuare a ordinului de legătură din gruparea azometinică, deci la o micșorare a frecvenței benzii de valență [239].

În cazul benzilidenanilinelor cu substituenți în poziția *para* a ciclului anilinic practic nu au loc modificări de frecvență a benzii față de benzilidenanilină, indiferent de natura substituenților. Aceste rezultate pot fi înțelese dacă se ține cont de conformația neplanară a benzilidenanilinelor în care ciclul anilinic nu se poate conjuga cu sistemul de electroni π al restului moleculei [239].

Tabelul 7. Banda de valență a grupării $-C=N-$ pentru o serie de benzilidenaniline *para*-substituite

| Substituentul X | Constanta Hammet σ_p | $X-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$ | | $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-X$ | | Referințe |
|--------------------|-----------------------------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------|
| | | $\nu_{C=N} (cm^{-1})$ | | $\nu_{C=N} (cm^{-1})$ | | |
| | | în KBr | în CCl_4 | în KBr | în CCl_4 | |
| $-N(CH_3)_2$ | -0,83 | 1600 | 1617 | 1619 | 1630 | [237 – 239] |
| $-OH$ | -0,46 | 1616 | 1630 | 1624 | – | [237, 239, 246] |
| $-OCH_3$ | -0,27 | 1624 | 1635 | 1627 | 1630 | [231, 237 – 239] |
| $-OC_2H_5$ | -0,25 | 1621 | 1635 | 1629 | 1633 | [239] |
| $-CH_3$ | -0,17 | 1630 | 1638 | 1630 | 1637 | [237 – 239] |
| $-H$ | 0,00 | 1629 | 1635 | 1629 | 1635 | [231, 237 – 239] |
| $-C_6H_5$ | +0,01 | – | – | 1630 | 1635 | [239] |
| $-Cl$ | +0,23 | 1627 | 1635 | 1629 | 1635 | [231, 238 – 239] |
| $-Br$ | +0,23 | 1624 | 1634 | 1630 | 1636 | [239] |
| $-I$ | +0,28 | 1621 | 1629 | 1628 | 1635 | [239] |
| $-COOH$ | +0,27 | 1623 | – | 1625 | – | [239] |
| $-COOR$ | +0,45 | 1622 | 1632 | 1632 | 1635 | [239] |
| $-COCH_3$ | +0,52 | – | – | 1630 | 1635 | [239] |
| $-SO_2NH_2$ | +0,57 | 1619 | – | 1628 | 1634 | [239] |
| $-NO_2$ | +0,78 | 1620 | 1629 | – | – | [231, 238 – 239] |

Un mare număr de benzilidenaniline substituite prezintă stări mezomorfe sau de cristale lichide. Odată cu posibilitățile de aplicare tehnologică ale cristalelor lichide, interesul pentru aceste substanțe a crescut foarte mult.

Întrucât interpretarea completă a spectrelor de vibrație a benzilidenanilinelor substituite este dificilă din cauza numărului mare de benzi în infraroșu, s-a efectuat un calcul *a priori* al frecvențelor de vibrație a benzilidenanilinei. Cu ajutorul calculului de vibrații normale s-au putut atribui toate frecvențele de vibrație, arătându-se că nu există mod de vibrație caracteristic

nici chiar pentru gruparea centrală azometinică. Toate benzile de vibrație din spectrul benzilidenanilinei sunt un rezultat al cuplajelor cinematice și dinamice [253].

S-a arătat că scheletul benzilidenanilinei este puțin rezonant [172 – 173, 254], iar mișcările ciclurilor se cuplează cu acelea ale grupării centrale azometinice. În plus, o serie de mișcări ale ciclului benzilidenic se cuplează cu cele ale ciclului anilic și invers. Aceste cuplaje își au originea în dinamica moleculei [255].

În tabelul 8 sunt ilustrate benzile de absorbție în IR pentru N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butilanilină (MBBA) în stare de lichid izotrop și N-(4'-etoxibenziliden)-4-n-butilanilină (EBBA) în stare nematică, în comparație cu benzile benzilidenanilinei, precum și atribuiri propuse. Sunt semnalate coordonatele de simetrie cu o contribuție egală sau superioară de 10% [255 – 256]. Vibrațiile ciclurilor benzenice sunt notate conform figurii 6 [255].

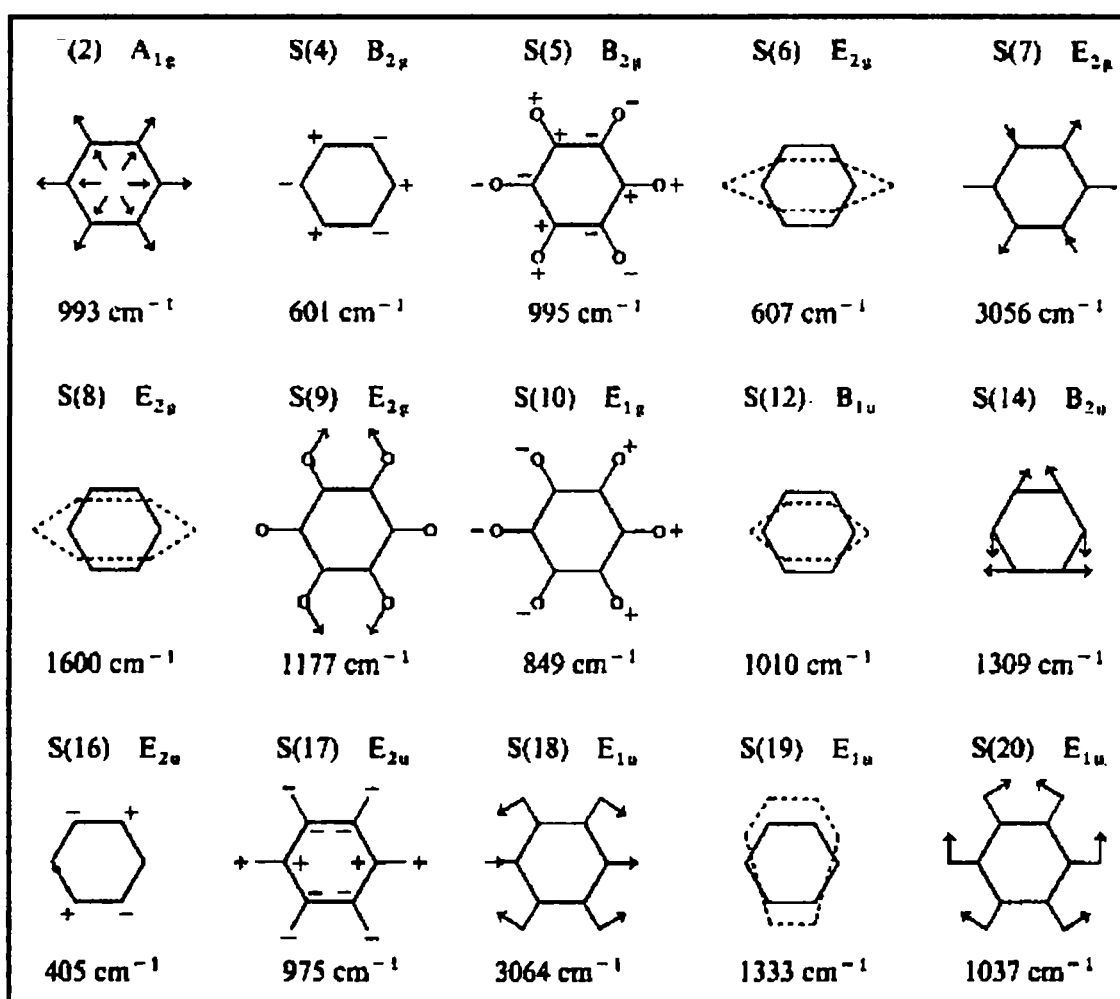


Figura 6. Modurile normale de vibrație ale moleculei de benzen [255]

Tabelul 8. Benzile de absorbție în IR ale MBBA și EBBA în comparație cu benzile benzilidenanilinei [255 – 256]

| Benziliden-anilina (cm ⁻¹) | MBBA lichid izotrop (cm ⁻¹) | EBBA stare nematică (cm ⁻¹) | Atribuire |
|--|---|--|--|
| 540 | 536 m 560 m | 540 s 562 s | S ₆ (A ₁) 25% |
| 762 | 730 m | 622 s 730 s | S ₆ (A ₁) 40% |
| 827 | 840 m | 840 s | S ₁₇ (B ₂) 40% |
| 870 | 890 s | 890 s | S ₁₀ (B ₂) 70% |
| 972 | 980 s | 980 s | S ₁₀ (B ₂) + CC vibr. de schelet |
| 1000 | 1020 m 1035 i | 1020 s 1050 i | S ₅ (B ₂) 40% + S ₁₇ (B ₂) 60% |
| 1072 | 1110 s 1118 u | 1110 i 1118 i | S ₂ (A ₁) 60% + S ₁₃ (A ₁) |
| 1168 | 1165 i | 1165 i | S ₁₉ (B ₁) 37% + S ₁₀ (B ₂) |
| 1196 | 1196 i | 1195 i | S ₈ (A ₁) + S ₉ (A ₁) 67% |
| 1312 | 1254 i 1310 i | 1250 i 1310 i | φ-C S ₉ (A ₁) 20% + S ₁₃ (A ₁) CH ₂ |
| | 1365 s 1380 m | 1340 s 1368 s 1380 m 1395 m | S ₁₄ (A ₁) 50% + S ₉ (A ₁) 15% + γ _{CH₂} + δ _{CH₂} |
| | 1420 i | 1420 i | CH ₃ deformare simetrică |
| 1453 | 1440 i 1445 u 1463 i | 1440 m 1455 m 1465 m 1475 m 1500 u | S ₁₉ (A ₁) 26% + S ₉ (A ₁) 15% |
| 1485 | 1512 i 1572 i | 1510 i 1572 i | CH ₃ , CH ₂ deformație |
| 1580 | 1598 i 1605 i | 1595 i 1605 i | S ₂₀ (A ₁) 50% + S ₁₉ (A ₁) 32% |
| 1628 | 1625 i | 1625 i | S ₈ (A ₁) + S ₇ (A ₁) + S ₉ (A ₁) |
| | 2855 i | 2860 i | S ₈ (A ₁) 64% + S ₇ (A ₁) + S ₉ (A ₁) |
| | 2875 m | 2875 i | v _{C=N} + v _{φ-N} + S ₈ (A ₁) |
| | 2925 i | 2930 i | v _{CH₂} sim. |
| | 2955 i | 2960 i | v _{CH₃} sim. |
| | | 2980 u | v _{CH₂} asim. |
| 3060 | 3020 m | 3020 m | v _{CH₂} asim. v _{CH₃} asim. S ₆ (A ₁) + S ₁₈ (A ₁) |

i – intens ; m – mediu ; s – slab ; u – umăr

Din tabelul 8 rezultă că în regiunea sub 1700 cm^{-1} practic toate benzile din spectru sunt un rezultat al cuplărilor mai multor moduri de vibrație [256].

Pentru a obține date referitoare la mișcările intra- și intermoleculare, precum și pentru a calcula parametrul de orientare $S = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ în diferite stări mezomorfe ale benzilidenanilinelor cu caracter de cristale lichide, s-au făcut studii spectroscopice Raman și IR în funcție de temperatură [257 – 263].

Cu creșterea temperaturii aproape toate benzile descresc în intensitate și se lărgesc, fenomenul fiind mai pregnant la tranziția stare cristalină – stare nematică și mai puțin important la tranziția stare nematică – lichid izotrop. Efectele observate în cazul tranziției stare cristalină – stare nematică au fost atribuite mișcării moleculelor din rețea în spațiul interstițial ducând la o dezordine pozițională în rețea [264 – 265] (Figura 7).

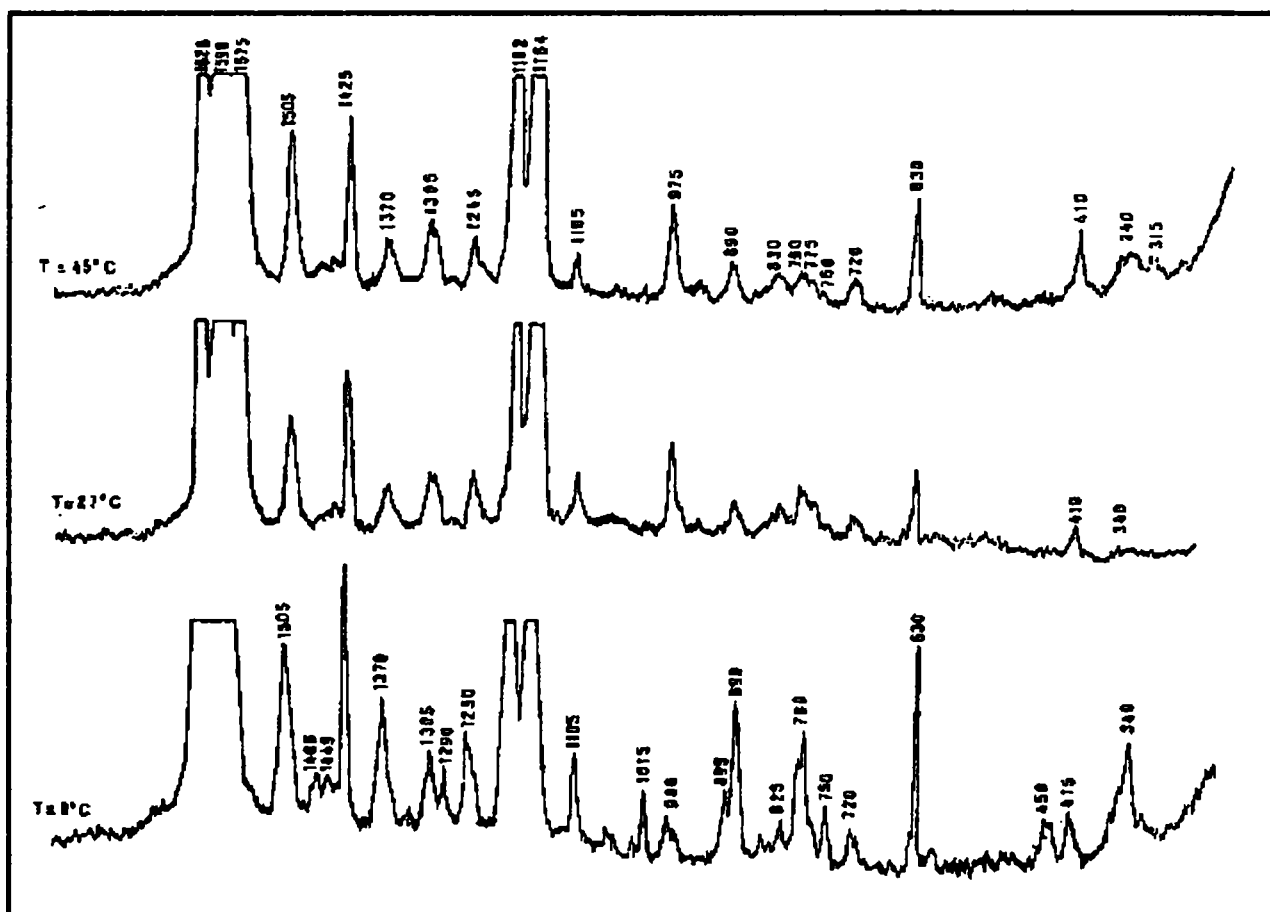


Figura 7. Modificarea spectrului Raman cu temperatura a MBBA.
8° - stare solidă; 27° - stare nematică; 45° - stare de lichid izotrop.

Pe baza unor calcule pe modele Riste și colaboratorii au ajuns la concluzia că modificările observate în spectrul IR la tranziția stare cristalină – stare nematică se datoresc unor mișcări de torsiune și oscilație a moleculelor în jurul axei lor longitudinale, care se accentuează cu apropierea de temperatura de tranziția stare cristalină – stare nematică. Acest model al dezordinii rotaționale poate fi aplicat și în cazul tranziției stare cristalină – stare smectică, când la temperatura de tranziție moleculele pot să se rotească aproape liber în jurul axei lor longitudinale [266].

Pentru cazul tranziției stare cristalină – stare nematică este greu să se precizeze dacă modificările în intensitatea benzilor din spectrul în IR, se datoresc unei dezordini poziționale sau rotaționale [261, 267 – 269].

Compușii smectogeni se știe că au o structură cristalină alcătuită din straturi paralele de molecule [270 – 271]. La tranziția stare cristalină – stare smectică cuplarea dintre straturi slăbește și spațiul dintre ele crește. Un mod de vibrație datorat cuplărilor moleculelor din două straturi adiacente desigur se modifică în apropierea temperaturii de tranziție și este însoțit probabil de o mișcare de rotație a moleculelor în jurul axei lor longitudinale [272 – 273].

Grupările n-alchil și n-alcoxi care sunt substituenții cei mai uzuali ai benzilidenanilinelor cu caracter de cristale lichide își modifică conformația cu ridicarea temperaturii, respectiv cu tranzițiile stare cristalină – faze fluide. Acest lucru este reflectat în spectrul IR de modificări ale intensităților benzilor datorate acestor substituenți.

În figura 8 este ilustrată modificarea benzii de vibrație a radicalului octil cu temperatura din molecula de N-(4'-cianobenziliden)-4-n-octilanilina [259].

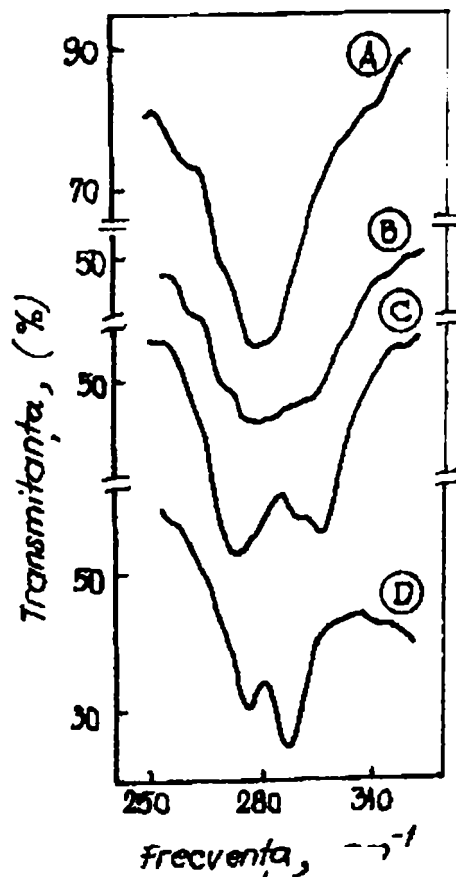


Figura 8. Spectrul de absorbție în infraroșu îndepărtat al N-(4'-cianobenziliden)-4-n-octilanilinei în domeniul $250 - 330 \text{ cm}^{-1}$.
 A – smectic (80°C); B – solid (faza I, 72°C); C – solid (faza I, 25°C); D – solid (faza II, 25°C).

În fază solidă lanțul polimetilenic adoptă o conformație *trans* cât mai extinsă, în timp ce în fazele fluide apare o conformație *gauche* mai scurtă [274 – 275].

În concluzie spectrul în infraroșu al benzilidenanilinei și al derivaților ei *p,p'*-disubstituiți este foarte complex, în special în domeniul sub 1700 cm^{-1} . Pentru atribuirea cât mai corectă a benzilor s-a făcut un calcul al vibrațiilor normale pentru molecula de benzilidenanilină și s-a arătat că practic nici una din benzile de vibrație nu este “pură”, toate fiind rezultatul unor cuplaje ale mai multor moduri de vibrație. Cea mai caracteristică bandă din spectrul IR al benzilidenanilinelor se datorește vibrației de valență a grupării azometinice $\nu_{\text{C}=\text{N}}$. Poziția și intensitatea acestei benzi depinde de natura substituenților din nucleul benzilidenic și practic nu este influențată de cei din nucleul anilinic.

Spectrele în infraroșu ale benzilidenanilinelor cu caracter de cristale lichide prezintă modificări ale intensității și aspectului benzilor în funcție de temperatură. Aceste modificări permit obținerea de informații privind mișcările inter- și intramoleculare în stările condensate de cristal lichid.

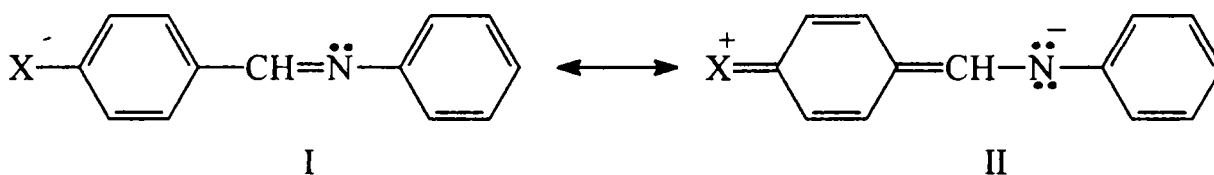
3.1.4. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară

Spectrul ^1H -RMN al N-benzilidenanilinei conține pe lângă singletul ascuțit al protonului azometinic de la $\delta = 8,40$ ppm doi multipleteți aromatici distincți.

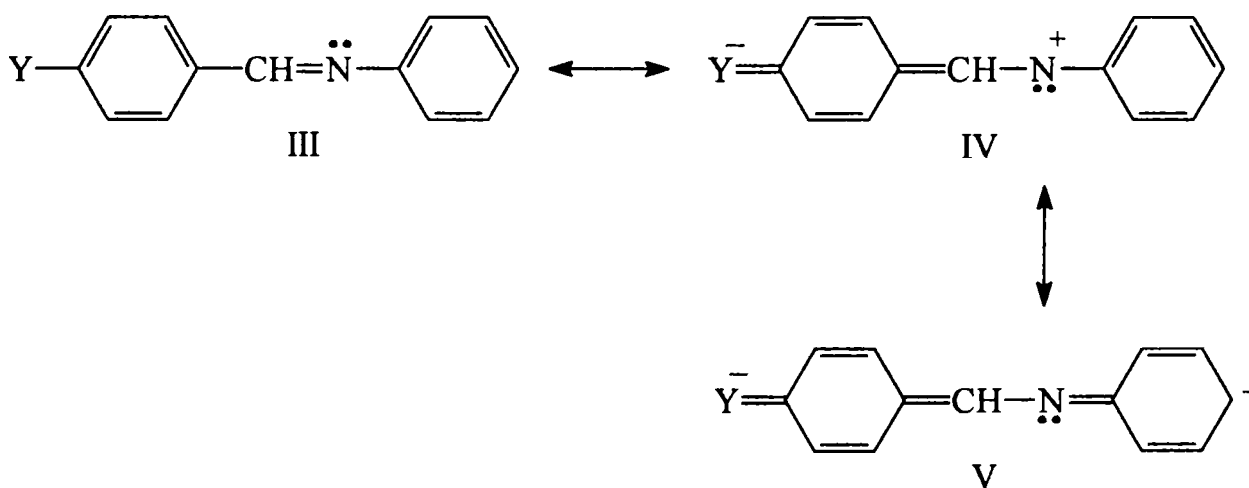
Deplasarea chimică a singletului protonului azometinic în cazul compușilor substituiți depinde în principal de densitatea de electroni de la carbonul acestei grupări și deci de efectul electronic al substituenților din cele două cicluri aromatice [175, 176, 239, 276 – 281]. Anizotropia magnetică a substituenților este neglijabilă ca și în cazul derivaților stirenului și fenilacetilenei [282 – 283].

În tabelul 9 este ilustrată deplasarea chimică a protonului azometinic în funcție de natura substituenților.

În compușii substituiți în poziția *para* a ciclului benzilidenic (tipul A) s-au putut face corelări Hammett între valoarea deplasării chimice a protonului azometinic și constantele σ_p de substituent [239, 278 – 279, 281]. Aceste corelări pot fi explicate ca și în cazul spectrelor IR considerând următoarele structuri mezoame:



O creștere a contribuției structurii II datorată grupărilor donoare de electroni la starea fundamentală (I) duce la o creștere a densității de electroni la carbonul azometinic ca și la cel de azot și determină o deplasare chimică a protonului azometinic spre câmpuri mai înalte.



Tabelul 9. Deplasarea chimică a protonului azometinic pentru o serie de benzilidenaniline *para* substituie [239]

| Substituentul X | Constanta Hammett σ_p | X-C ₆ H ₄ -CH=N-C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ -CH=N-C ₆ H ₄ -X |
|-----------------------------------|---------------------------------|---|--|
| | | (tipul A) δ în CDCl ₃ | (tipul B) δ în CDCl ₃ |
| -N(CH ₃) ₂ | -0,83 | 8,27 | 8,49 |
| -OCH ₃ | -0,27 | 8,35 | 8,45 |
| -CH ₃ | -0,17 | 8,34 | 8,39 |
| -H | 0,00 | 8,40 | 8,40 |
| -C ₆ H ₅ | +0,01 | - | 8,48 |
| -Cl | +0,23 | 8,36 | 8,39 |
| -Br | +0,23 | 8,36 | 8,40 |
| -I | +0,28 | 8,36 | 8,36 |
| -COOCH ₃ | +0,45 | 8,47 | 8,40 |
| -COCH ₃ | +0,52 | - | 8,40 |
| -NO ₂ | +0,78 | 8,54 | - |

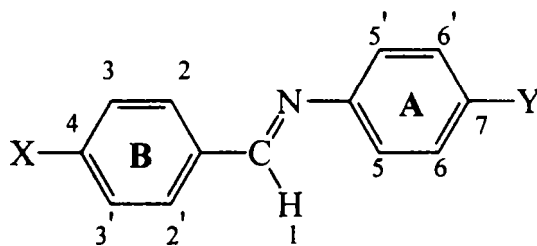
Substituenții atrăgători de electroni măresc contribuția structurii polare IV, duc la scăderea densității de electroni la gruparea azometinică și în consecință are loc o deplasare a semnalului protonului azometinic spre câmpuri mai joase.

În cazul benzilidenanilinelor substituie în poziția *para* a ciclului anilinic (tipul B), practic semnalul protonului azometinic nu depinde de natura substituentului, situându-se în jurul valorii $\delta = 8,4\text{ppm}$ ca și în benzilidenanilină datorită neplanarității moleculelor de benzilidenaniline.

Rezultate asemănătoare s-au obținut și prin studii de ¹³C-RMN, când deplasarea chimică a carbonului azometinic a putut fi corelată cu constantele de substituent Hammett [278].

În tabelul 10 sunt ilustrate valorile lui δ pentru protonii unei serii de benzilidenaniline în soluție de ciclohexan în comparație cu benzaldehidele, respectiv anilinele din care s-au sintetizat.

Tabelul 10. Valorile lui δ pentru o serie de benzilidenaniline și diferențele Δ față de benzaldehidele, respectiv anilinele din care s-au sintetizat [175].



| X | Y | Protonul | δ (ppm) | Δ^a (ppm) |
|-----------------|-----------------|----------|----------------|------------------|
| H | H | 1 | 8,31 | 1,61 |
| | | 2, 2' | 7,80 | -0,05 |
| | | 3, 3' | 7,0 – 7,3 | 0,1 – 0,4 |
| | | 4 | 7,0 – 7,3 | 0,1 – 0,4 |
| | | 5, 5' | 7,0 – 7,3 | -0,8 – -0,5 |
| | | 6, 6' | 7,0 – 7,3 | -0,3 – 0 |
| | | 7 | 7,0 – 7,3 | -0,8 – -0,5 |
| Cl | Cl | 1 | 8,25 | 1,62 |
| | | 2, 2' | 7,73 | -0,06 |
| | | 3, 3' | 7,31 | 0,07 |
| | | 5, 5' | 7,03 | -0,62 |
| | | 6, 6' | 7,21 | -0,27 |
| Cl | CH ₃ | 1 | 8,28 | 1,59 |
| | | 2, 2' | 7,72 | -0,05 |
| | | 3, 3' | 7,30 | 0,08 |
| | | 5, 5' | 7,03 | -0,66 |
| | | 6, 6' | 7,03 | -0,24 |
| NO ₂ | Cl | 1 | 8,39 | 1,61 |
| | | 2, 2' | 7,94 | -0,05 |
| | | 3, 3' | 8,20 | 0,05 |
| | | 5, 5' | 7,08 | -0,69 |
| | | 6, 6' | 7,26 | -0,32 |
| NO ₂ | CH ₃ | 1 | 8,43 | 1,57 |
| | | 2, 2' | 7,95 | -0,06 |
| | | 3, 3' | 8,21 | 0,04 |
| | | 5, 5' | 7,09 | -0,72 |
| | | 6, 6' | 7,09 | -0,30 |

^{a)} Valori pozitive pentru Δ corespund deplasărilor chimice spre câmpuri mai înalte

Din tabel rezultă că deplasările chimice pentru protonii 2 și 2', respectiv 5 și 5', sunt identice la temperatura camerei, ceea ce presupune fie o rotație rapidă a ciclurilor în jurul legăturilor simple, fie o oscilație în jurul unei conformații în care planurile ciclurilor sunt perpendiculare pe planul H-C=N.

Semnalul protonului 1 se deplasează spre câmpuri mai înalte cu aproximativ 1,6 ppm la trecerea de la benzaldehydă la benzilidenanilinele corespunzătoare. Aceasta se datorește în principal înlocuirii atomului de oxigen mai electronegativ și având două perechi de electroni neparticipanți cu un atom de azot mai puțin electronegativ și având o singură pereche de electroni neparticipanți. Acest factor întrece în importanță introducerea celui de-al doilea ciclu fenilic (A).

Protonii 2,2' și 3,3' prezintă valori opuse pentru Δ ; deplasarea chimică mai importantă a protonilor 3,3' reflectă efectul inductiv mai mic al azotului în comparație cu oxigenul.

Valorile lui Δ în ciclul A sunt mai pronunțate datorită modificării densității de electroni π la trecerea de la *p*-Y-anilină la benzilidenanilina corespunzătoare [175].

Efectul solvenților asupra deplasărilor chimice ale protonilor din benzilidenaniline este foarte asemănător cu cel găsit pentru benzaldehydele și anilinele corespunzătoare. Diferențe mai mari apar în soluții de acid trifluoracetic datorită faptului că atomul de azot din benzilidenaniline este protonat într-o măsură mai mare decât atomul de oxigen în benzaldehyde [175].

Spectroscopia RMN este utilizată și pentru caracterizarea fazelor mezomorfe ale benzilidenanilinelor cu caracter de cristale lichide [284 – 288]. Astfel, în N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butilanilina (MBBA) în stare nematică mecanismul dominant de relaxare spin-rețea a nucleelor de ^{13}C este rotația moleculelor [289]. Din spectrele ^1H -RMN ale unor cristale lichide deuterate în lanțurile hidrocarbonate s-a putut determina gradul de orientare a moleculelor în funcție de modificarea conformației lor [290]. Acest lucru s-a realizat și pentru MBBA deuterată [288].

3.1.5. Relații între structura moleculară și proprietățile lichid-cristaline ale benzilidenanilinelor

Termenul de cristal lichid sau stare mezomorfă se referă la o stare unică a materiei, intermediară între un solid cristalin și un lichid izotrop. Fenomenul este prezentat de obicei de către moleculele alungite care conțin grupe dipolare la capete. Acest tip de molecule se orientează paralel, rotația lor are loc numai în jurul axei longitudinale, iar lichidele pe care le formează au proprietăți anizotrope și sunt birefringente [291].

Cristalele lichide din clasa benzilidenanilinelor prezintă numai două stări mezomorfe: mezofaza nematică, în care moleculele se pot roti în jurul axei lor longitudinale, și mezofaza smectică, în care moleculele sunt dispuse în straturi paralele în care rotația este limitată. Cristalele lichide nematice în film subțire își modifică transparența la aplicarea unui câmp electric, proprietate care și-a găsit largi aplicații în special pentru displeiurile optoelectronice, cu condiția ca această mezofază să aibă un interval de stabilitate termică care să se situeze în jurul temperaturii ambiante.

Natura substituenților terminali joacă un rol important în inducerea de proprietăți lichid-cristaline. În general acești substituenți sunt fie o serie omoloagă alcoxi sau alchil, fie grupările nitro, ciano, halogeno etc. [292].

Minkin și colaboratorii [293] încă din 1967 au presupus că proprietățile lichid-cristaline ale benzilidenanilinelor sunt legate și de conformația lor neplanară, așa-numita "acoplanaritate". Cu toate că mai târziu s-a arătat că și compușii planari ca stilbenii și azoxibenzenii manifestă proprietăți de cristale lichide [294 – 295], totuși benzilidenanilinelor le sunt proprii o serie de particularități care le deosebesc de compușii mai sus menționați.

O astfel de particularitate este neta dependență a temperaturilor de tranziție de fază de poziția substituenților. De exemplu, temperaturile de topire ale N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butil-anilinei și ale izomerului ei N-(4'-butilbenziliden)-4-metoxianilina diferă cu mai mult de 20°, pe când temperaturile de topire ale 4-butil-4'-metoxi-O,N,N-azoxibenzenului și 4-butil-4'-metoxi-N,N,O-azoxibenzenului se deosebesc numai cu 2°C [296]. Această particularitate a fost observată și de alți cercetători [291] care au presupus că factorul determinant pentru manifestarea proprietăților lichid-cristaline este momentul dipol al moleculei.

La schimbarea reciprocă a substituenților în moleculele de benzilidenaniline însă, momentul dipol se modifică relativ puțin și nu justifică diferențele mari între temperaturile de tranziție.

Tabelul 11. Temperaturile de tranziție de fază pentru o serie de perechi de izomeri ai benzilidenanilinelor *p,p'*-disubstituite în comparație cu o pereche de izomeri ai azoxibenzenului

| Nr. crt. | Compusul | Temperaturile de tranziție, °C | Ref. |
|----------|--|--|-------|
| 1. | $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ | C 43 n 77 i | [296] |
| | $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ | C 41 n 74 i | [296] |
| 2. | $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ | C 21 n 47 i | [295] |
| | $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ | C 49 n 53 i | [297] |
| 3. | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ | C 37 n 80 i | [295] |
| | $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$ | C 60 n 80 i | [297] |
| 4. | $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$ | C 8 S ₃ 41 S ₂ 45 n 74,7 i | [295] |
| | $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{OC}_4\text{H}_9$ | C 49 n 74 i | [295] |
| 5. | $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{CN}$ | C 107 n 119 i | [295] |
| | $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ | C 115 n 125 i | [295] |
| 6. | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{CN}$ | C 105,5 n 128,9 i | [295] |
| | $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$ | C 115 n 132 i | [295] |

C - fază cristalină; S - fază smectică; n - fază nematică; i - lichid izotrop

Din tabelul 11 rezultă că interschimbarea substituenților se manifestă în special asupra temperaturii de topire, și anume temperatura de topire a benzilidenanilinei este mai mare dacă substituentul donor de electroni se găsește în ciclul anilinic și cel acceptor de electroni în nucleul benzilidenic. Această constatare este în acord cu rezultatele obținute din calculele de orbitali moleculari și spectrele UV ale benzilidenanilinelor *p,p'*-disubstituite care au arătat că substituenții donori de electroni în ciclul anilinic și acceptor de electroni în ciclul benzilidenic favorizează conformația planară, în timp ce situația inversă duce la acoplanaritatea moleculei. Unghiul de rotire al ciclului anilinic este variabil și depinde de natura substituenților [206, 297].

Se poate presupune că moleculele plane se vor împacheta mai bine în rețeaua cristalină, iar interacțiunile intermoleculare vor fi mai puternice, ceea ce va duce la mărirea temperaturii de topire. La moleculele mai puțin plane dispunerea în rețeaua cristalină va fi mai dispersă, iar temperaturile de topire vor fi sensibil mai mici.

Este interesant de observat că unghiul de rotire al ciclului anilinic influențează mult mai puternic temperatura de topire decât temperatura de transformare în lichid izotrop. Probabil că în fază solidă, unde împachetarea moleculelor are loc după trei direcții perpendiculare, acoplanaritatea moleculelor de benzilidenaniline are un rol mai important decât în faza nematică, unde moleculele sunt orientate într-o singură direcție [297].

Efectul substituenților terminali asupra proprietăților lichid-cristaline ale benzilidenanilinelor a fost de asemenea studiat (tabelul 12).

Tabelul 12. Exemple de substituenți terminali a căror influență asupra proprietăților lichid-cristaline ale benzilidenanilinelor a fost cercetată

| Nr. crt. | X-C ₆ H ₄ -CH=N-C ₆ H ₄ -Y | | Referințe |
|----------|--|--|-----------------|
| | X | Y | |
| 1. | n-C _m H _{2m+1} O- ; m = 1 - 8 | n-C _m H _{2m+1} - ; m = 2 - 8 | [145, 298] |
| 2. | izo-C _m H _{2m+1} O- ; m = 3 - 5 | n-C _m H _{2m+1} - ; m = 1 - 4 | [298, 299] |
| 3. | n-C _m H _{2m+1} -COO- ; m = 1 - 6 | n-C _m H _{2m+1} -COO- ; m = 1 - 6 | [299] |
| 4. | n-C _m H _{2m+1} O- ; m = 1 - 7 | H ₉ C ₄ OOC-CH=CH- | [291] |
| 5. | CH ₃ O- | NC- | [138, 291, 303] |
| 6. | CH ₃ O- | CH ₃ O- | [291] |
| 7. | CH ₃ O- | CH ₃ COO- | [291] |
| 8. | C ₆ H ₅ - | CH ₃ COO- | [291] |
| 9. | NC- | CH ₃ COO- | [291] |
| 10. | NC- | C ₃ H ₇ - | [138] |
| 11. | CH ₃ S- | CH ₃ S- | [291] |
| 12. | C ₃ H ₇ O- | C _m H _{2m+1} O- ; m = 1 - 8 | [300] |
| 13. | n-C _m H _{2m+1} O-C ₆ H ₄ -COO- ; m = 1 - 18 | C ₂ H ₅ - | [292] |
| 14. | n-C _m H _{2m+1} O-C ₆ H ₄ -COO- ; m = 1 - 18 | C ₂ H ₅ O- | [297] |
| 15. | n-C _m H _{2m+1} - ; m = 1 - 8 | Cl, Br, I | [138,301] |
| 16. | (CH ₃) ₂ N- | C _m H _{2m+1} O- ; m = 1 - 3 | [302] |
| 17. | C _m H _{2m+1} O- ; m = 1 - 2 | (CH ₃) ₂ N- | [302] |
| 18. | NO ₂ | n-C _m H _{2m+1} O- ; m = 1 - 3 | [302] |
| 19. | n-C _m H _{2m+1} O- ; m = 1 - 3 | NO ₂ - | [302] |

Studiile întreprinse au arătat că există o lungime critică a moleculei necesară pentru a asigura formarea unei mezofaze stabile. Sub această lungime critică se formează numai o fază nematică monotropă sau molecula nu prezintă proprietăți mezomorfe, iar peste această lungime critică pot să apară și una sau mai multe mezofaze smectice [145, 301].

Pentru cazul N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alkilanilinelor, când radicalul alcoxi este etoxi iar radicalul alchil conține 4 – 8 atomi de carbon, compușii prezintă o fază nematică (figura 9).

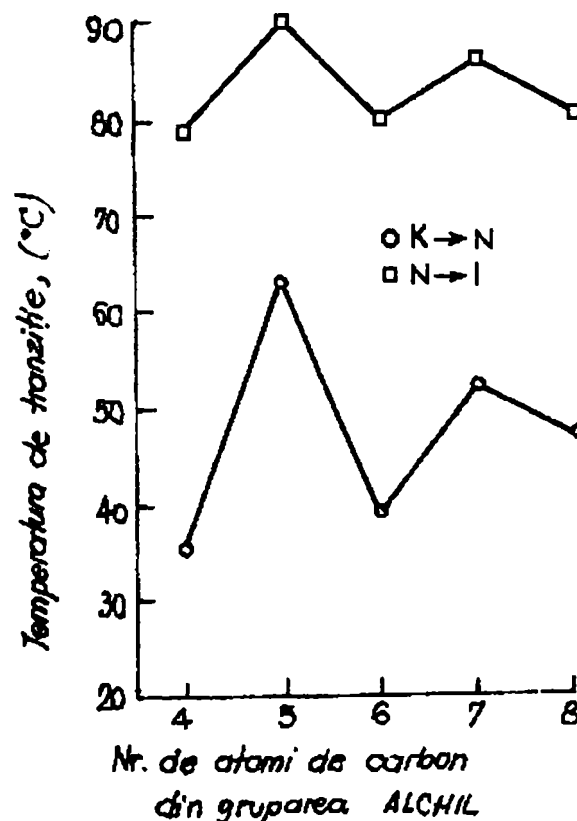


Figura 9. Temperaturile de tranziție pentru N-(4'-etoxibenziliden)-4-n-alkilaniline [70]

Creșterea radicalului alchil practic nu influențează intervalul de temperatură al fazei nematice. De asemenea se observă efectul par-impair pentru temperaturile de tranziție fază cristalină – fază nematică (C – n) și fază nematică – lichid izotrop (n – i). Pentru compusul n-propoxi (figura 10) faza nematică predomină clar, dar apare și o fază smectică (S) monotropă. Introducerea în gruparea alcoxi a unei noi grupări metilen are un efect important, după cum rezultă din figura 11, când are loc formarea a trei faze smectice enantiotrope. Creșterea în continuare a lungimii radicalului alcoxi duce la îngustarea domeniului de existență a fazei nematice, iar începând cu radicalul heptoxi practic faza nematică nu se mai formează, existând numai faze smectice [70].

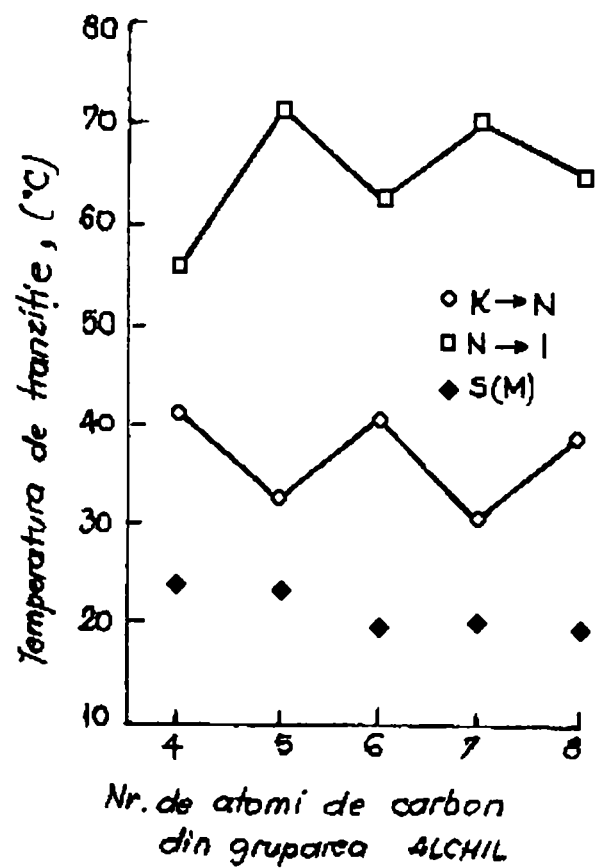


Figura10. Temperaturile de tranziție pentru N-(4'-n-propoxibenziliden)-4-n-alchilaniline [70]

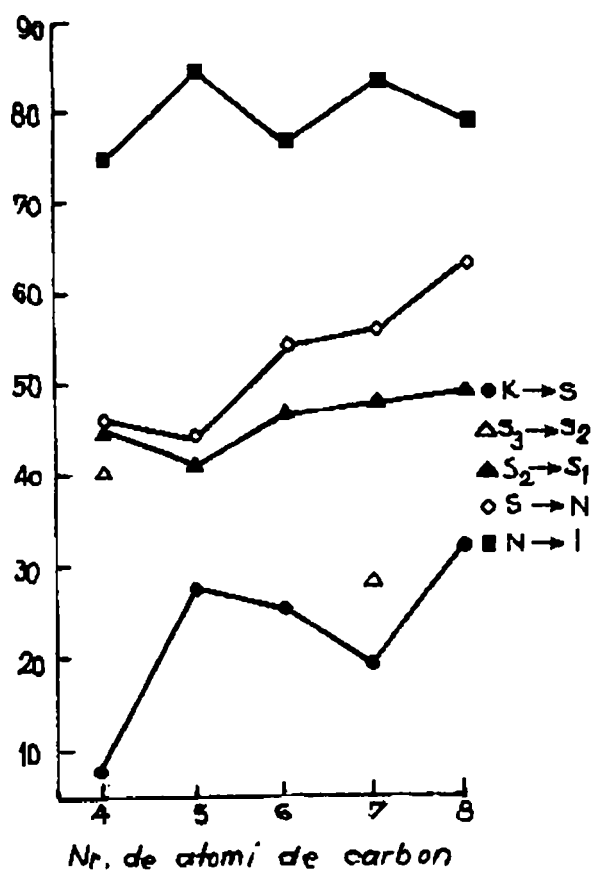


Figura11. Temperaturile de tranziție pentru N-(4'-n-butoxibenziliden)-4-n-alchilaniline [70]

Lărgirea moleculelor de benzilidenaniline prin introducerea de substituenți laterali poate să ducă la scăderea temperaturilor de tranziție [304 – 307]. Astfel introducerea unei grupări metil în poziția *orto* din ciclul anilinic al N-(4'-alcoxibenziliden)-4-n-alcilanilinelor face molecula mai rigidă și duce la mărirea unghiului de rotație al ciclului anilinic. Moleculele astfel substituie vor fi cu cca 0,7 – 0,9Å mai largi decât cele nesubstituie lateral; majoritatea vor prezenta numai faze nematice monotrope la temperaturi mult mai scăzute decât compușii nesubstituiți lateral corespunzători. Vor avea de asemenea temperaturi de topire mai scăzute deoarece împachetarea în rețeaua cristalină este mai puțin favorabilă . Creșterea lărgimii moleculelor duce la scăderea stabilității fazei nematice și la inhibarea formării fazelor smectice [70, 308].

3.2. Stabilitatea chimică

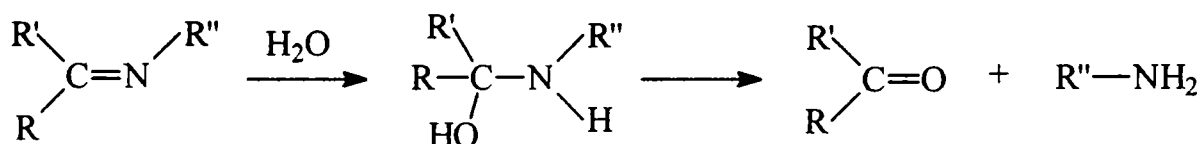
3.2.1. Stabilitatea la hidroliză

Numeroase studii au arătat că iminele, în special în formă cationică $\text{C}=\text{N}^+$, reacționează relativ ușor cu o serie de agenți nucleofili [309 – 313]. Întrucât reacțiile iminelor cu apa și aminele sunt implicate în numeroase procese biochimice, atenția cercetătorilor s-a concentrat asupra acestor agenți nucleofili. Aldolizarea enzimatică [314 – 316], decarboxilarea enzimatică [317 – 319] și probabil și procesul vizual [320], toate par să implice formarea și hidroliza de baze Schiff.

Primele studii privind hidroliza bazelor Schiff în amestecuri de apă-metanol au stabilit susceptibilitatea acestor reacții la cataliza acidă specifică și generală [321 – 325].

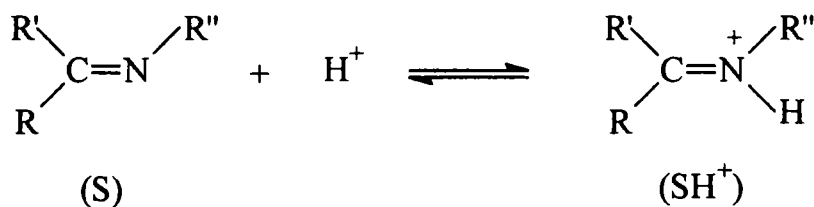
Un studiu critic al transformărilor chimice care dau naștere la începutul reacției, în cursul sau la sfârșitul reacției unor specii care pot participa la echilibre acido-bazice, necesită o analiză detaliată a tuturor posibilităților de reacție. Această observație se aplică și în cadrul hidrolizei bazelor Schiff.

Dacă se scrie reacția de hidroliză globală, se remarcă imediat faptul că echilibrele acido-bazice pot interesa pe de-o parte substratul organic și pe de altă parte mediul de reacție.



În ceea ce privește substratul organic, trebuie luate în considerare:

- baza Schiff inițială,



- carbinolamina intermediară, care poate exista sub formă de acid, bază conjugată sau amfion,
- amina care rezultă.

În ceea ce privește mediul de reacție trebuie considerate:

- acțiunea apei și a produșilor săi de autoprotoliză,
- acțiunea tamponului,
- acțiunea solventului.

Mai trebuie amintiți de asemenea doi factori care pot influența bilanțul global al reacției:

- structura radicalilor R, R' și R''; dacă acești radicali reprezintă grupări NH₂, OH sau COOH pot da naștere la perturbări specifice,
- apariția unor produși formați în urma unor reacții parazite (aminoliză, alcooliză etc.).

În condițiile unui sistem atât de complex o cercetare sistematică trebuie să se bazeze pe de-o parte pe studiul hidrolizei în tot domeniul de pH accesibil (curbele $\log k_{obs} = f(pH)$, unde k_{obs} este constanta de hidroliză observată), iar pe de altă parte pe compararea curbelor $\log k_{obs} = f(pH)$ în funcție de caracteristicile substratului.

Alura curbelor $\log k_{obs} = f(pH)$ este foarte diferită. Curbele cunoscute sunt schematizate în figura 12.

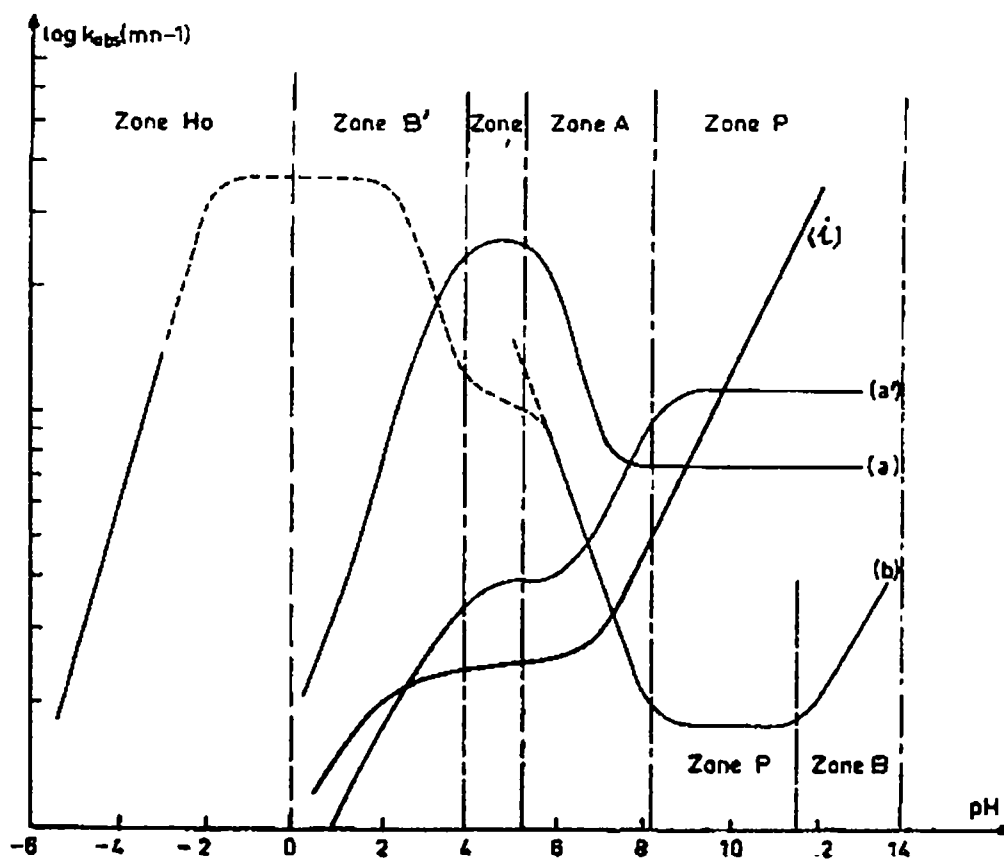


Figura 12. Tipuri de curbe de hidroliză $\log k_{obs} = f(pH)$

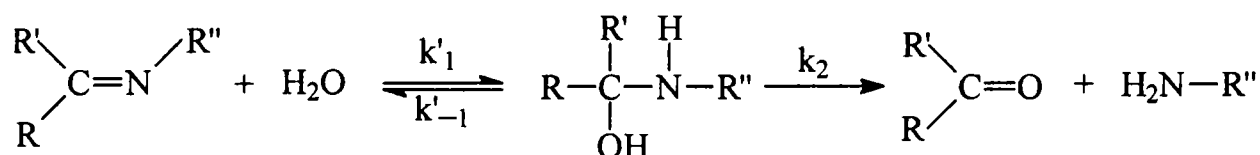
Tipurile (a) și (a') au fost observate în cazul aldiminelor [326 – 328] și cetiminelor [329 – 330] aminelor alifactice, tipul (b) este caracteristic pentru benzilidenaniline (aldiminele aminelor aromatice) [309, 321 – 324, 331 – 333], iar curba (i) reprezintă curba de hidroliză pentru sarea de imoniu ternară, $(C_6H_5)_2C=N^+(CH_3)_2, A^-$ [334].

De asemenea, figura a fost împărțită în mai multe zone de pH în care mecanismul de hidroliză este același, indiferent de substrat: zona P - palier bazic; zona B - cataliză bazică; zona A - rolul acidului conjugat al substratului este determinant; zona P' - palier de inversiune al mecanismului; zona B' - viteza de descompunere a carbinolaminei este determinantă; zona H₀ - domeniu catalizat de protonul hidratat.

Curbele (a) și (a') nu prezintă domeniu de cataliză bazică (zona B), ci paliere în acest interval de pH. Între pH-ul 0 și 8 curbele (a) au un profil caracteristic "în clopot", în timp ce curbele (b) în aceeași zonă de pH au un punct de inflexiune inaccesibil experimental în mediu apos, dar accesibil în mediu alcoolic-apos [309]. Porțiunea punctată a curbelor (b) este inaccesibilă pentru măsurători cinetice directe [331].

Curbele (a) și (b) au alură asemănătoare în zona P. Pentru această regiune sunt posibile două mecanisme de reacție:

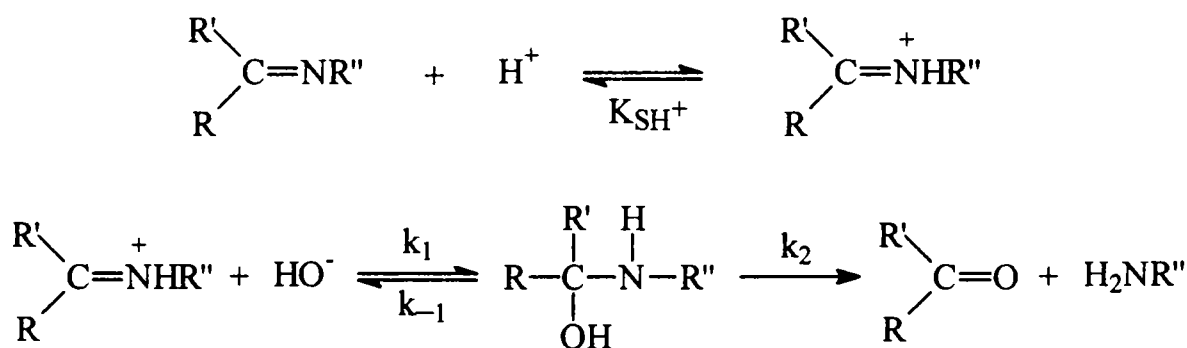
- Mecanismul I - atacul apei asupra iminei libere este etapa determinantă.



Aplicarea stării staționare asupra carbinolaminei [333] duce la constanta de viteză observată:

$$k_{obs} (\text{min}^{-1}) = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cong k_1 \quad \text{când } k_2 \gg k_{-1}$$

- Mecanismul II - atacul ionului HO⁻ asupra iminei protonate este etapa determinantă.



$$k_{\text{Obs}} (\text{min}^{-1}) = \frac{k_1 \cdot k_2}{K_{\text{SH}^+} \cdot (k_{-1} + k_2)} \cong \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot K_e}{K_{\text{SH}^+}} \text{ când } k_2 \gg k_{-1}$$

(K_e – constanta de protoliză a apei)

Pentru mecanismul II constanta experimentală este complexă; în ea intervine constanta specifică k_1 și constanta de bazicitate a iminei libere K_e / K_{SH^+} .

Alegerea între cele două mecanisme se poate face plecând de la diferite criterii.

În familiile de aldimine $X\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=NC(CH}_3)_2$ [326] și $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-Y}$ [322] palierul P pentru X și Y donori de electroni se plasează la viteze mai mari decât pentru X și Y atrăgători. Acest rezultat este incompatibil cu ipoteza unui atac al apei asupra aminei libere ca etapă determinantă; în schimb mecanismul II permite interpretarea datelor experimentale. Se știe că substituenții X sau Y au efecte contrare asupra constantelor k_1 și K_e / K_{SH^+} . Dacă sunt atrăgători ei măresc valoarea lui k_1 și o micșorează pe cea a lui K_e / K_{SH^+} , predominând efectul asupra celei de-a doua constante, ceea ce duce la coborârea palierului P [335].

S-a studiat în câteva cazuri influența compușilor micelari cationici, anionici și neutri asupra vitezei de hidroliză a benzilidenaminelor alifatiche [334, 336] și a benzilidenanilinelor [337–339].

Palierul P este puternic coborât și efectul se intensifică cu concentrația agentului micelar. Acest rezultat corespunde cu mecanismul II.

Sarea de imoniu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{A}^-$ are o structură care elimină labilitatea protonului din acidul conjugat al bazei Schiff corespunzătoare, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C=N-CH}_3$ [329]. În timp ce hidroliza acestei cetimine este de tipul (a), hidroliza ionului de imoniu are alura (i), fără a mai prezenta palierul P (figura 12). Pentru ionul de imoniu preechilibrul de protonare nu mai există și cataliza bazică se manifestă de la pH-ul 7 – 8.

3.2.1.1. Hidroliza N-benzilidenaminelor alifaticе

Datele experimentale arată două posibilități de variație a vitezei de reacție cu pH-ul [326 – 327, 330, 340] în zona A curbele (a) și (a') (figura 12):

- curba (a) observată pentru compușii de tipul $X-C_6H_4-C=NC(CH_3)_3$ cu X atrăgător de electroni;
- curba (a') observată pentru același tip de compuși, dar cu substituentul X donor de electroni.

Două mecanisme distincte cu importanță comparabilă pot acționa concomitent în această zonă de pH:

- atacul ionului HO^- asupra substratului protonat $RR'C=N^+HR''$;
- atacul moleculei de apă asupra $RR'C=N^+HR''$.

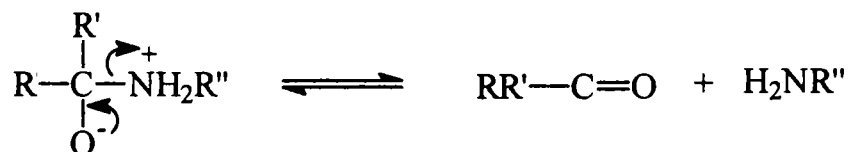
Ținând cont de aceste două mecanisme concurente, k_{obs} se poate scrie sub forma unei funcții hiperbolice în funcție de concentrația ionului de hidrogen:

$$k_{obs} (\text{min}^{-1}) = \frac{k \cdot K_e + k' \cdot [H^+]}{K_{SH^+} + [H^+]}$$

unde k și k' sunt constantele de viteză pentru cele două mecanisme menționate mai sus. Cu ajutorul acestei relații pentru k_{obs} se pot prevedea două posibilități (a) și (a') de desfășurare a reacției în zona A de pH (în funcție de semnul derivatei).

În zona P', unde mecanismul predominant este atacul moleculei de apă asupra substratului complet protonat, constanta de viteză practic este independentă de pH.

În zona B' viteza de hidroliză scade cu scăderea pH-ului. Se poate admite că în această zonă de pH etapa determinantă devine descompunerea formei amfionice a carbinolaminei [326, 328]. Pentru a obține o forță suficientă de eliminare a aminei este necesară eliminarea prealabilă a protonului de la atomul de oxigen, dar acest proces devine din ce în ce mai dificil pe măsură ce pH-ul scade:

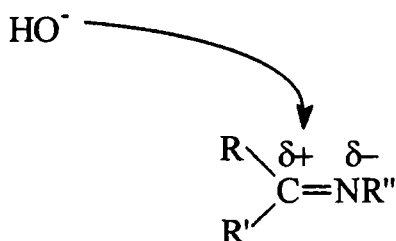


3.2.1.2. Hidroliza N-benzilidenanilinelor

Curba (b) din figura 12 reprezintă alura generală a curbelor semnalate în literatură pentru N-benzilidenaniline [309, 322, 324, 331 – 333, 340 – 343]. Zonele A și P ale curbei (b) se pot interpreta conform ipotezelor discutate la curbele de tip (a).

Profilul punctat al curbei (b) a fost calculat pentru cazul *p*-clorbenzilidenanilinei plecând de la pK_a a bazei protonate și de la constantele de viteză și de echilibru de formare a acestei imine [309]. Pentru *p*-clorbenzilidenanilină viteza de hidroliză devine măsurabilă în mediu de acid sulfuric concentrat (zona H_0 – figura 12) [309].

Unele date din literatură indică pentru curba $k_{obs} = f(pH)$ o ramură ascendentă după palierul P (zona B). În această zonă viteza de hidroliză este direct proporțională cu concentrația ionilor de hidroxil [309, 324, 333, 343]. Acest rezultat sugerează ca etapă determinantă de viteză atacul ionului HO^- asupra benzilidenanilinei în formă bazică:



Se pare că în aceste cazuri carbonul iminei este suficient de reactiv pentru a sugera un atac nucleofil fără activarea prealabilă prin protonare a atomului de azot vecin.

3.2.1.2.1 Hidroliza N-benzilidenanilinelor de tipul $X-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$ [231, 309, 335, 344 – 346]

Dacă se neglijează în prima aproximație efectul catalitic al constituenților tamponului, viteza globală de hidroliză (k_{obs}) pentru domeniul de pH 5,5 – 14 (zonele A, P și B din figura 12) se poate scrie astfel [335]:

$$v = k_B [S] [HO^-] + k_P [SH^+] [HO^-] + k_A [SH^+] [H_2O]$$

dacă se înlocuiește $K_{SH^+} = [S] [H^+] / [SH^+]$

$$v = [S] \left\{ k_B [HO^-] + k_P \frac{K_e}{K_{SH^+}} + k_A \frac{[H_2O] [H^+]}{K_{SH^+}} \right\}$$

de unde:

$$k_{obs} = k_B [HO^-] + k_P \frac{K_e}{K_{SH^+}} + k_A \frac{[H_2O] [H^+]}{K_{SH^+}}$$

Pentru un substituent atrăgător, cum este $p\text{-NO}_2$, se observă o diminuare globală a lui k_{obs} în zonele A și P și o creștere în zona B. Scăderea lui k_{obs} în zonele A și P se datorește faptului că substituentul $p\text{-NO}_2$ mărește mult mai mult valoarea lui K_{SH^+} decât pe cea a constantelor de viteză k_A și k_P . În zona B în schimb are loc o creștere normală a lui k_B .

Corelarea Hammett reprezentată în figura 13 pentru zonele A, P și B arată că efectul substituenților este diferit în zona B pe de-o parte și în zonele A și P pe de altă parte [335].

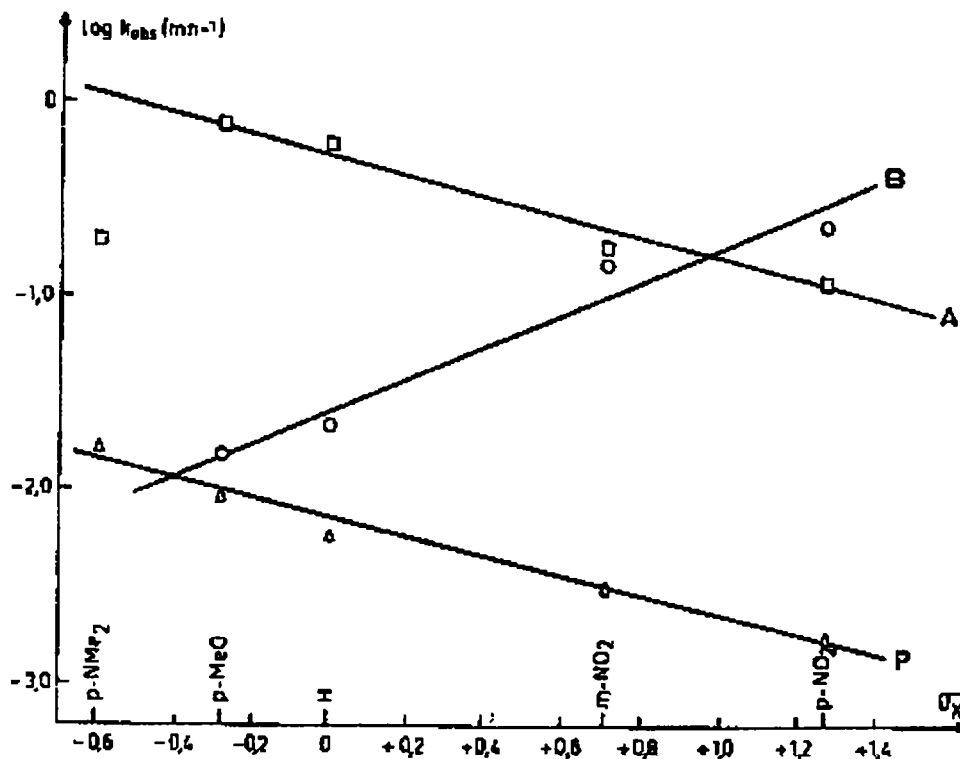
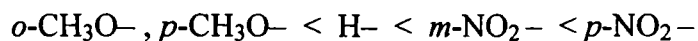


Figura 13. Corelarea Hammett dată de constantele de viteză de hidroliză a benzilidenanilinelor de tipul $X\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_5$.

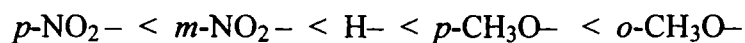
Zona A (pH = 7): $\rho_A^{obs} = -0,5$; Zona B (pH = 13): $\rho_B^{obs} = +0,9$; Zona P: $\rho_P^{obs} = -0,5$

Efectul substituenților asupra constantei $k_{obs} = k_B [HO^-]$ în zona B de cataliză bazică, ca și asupra constantei k_B de altfel, este următorul:



Valoarea găsită pentru ρ_B este pozitivă ($\rho_B \cong +0.9$) și corespunde unui atac nucleofil al HO^- asupra bazei libere $RR'C=NR''$ (S).

În zona A și P efectul substituenților X este invers față de cel observat în zona B:



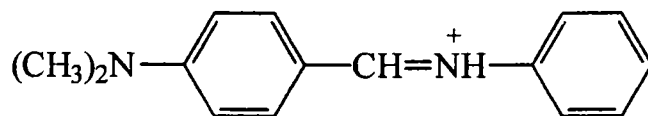
Inversiunea efectului substituenților indică o schimbare a mecanismului de reacție față de zona B; substratul care suferă atacul nucleofil se modifică.

Datele referitoare la benzilidenanilina pentru care $X = p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ prezintă mai multe anomalii:

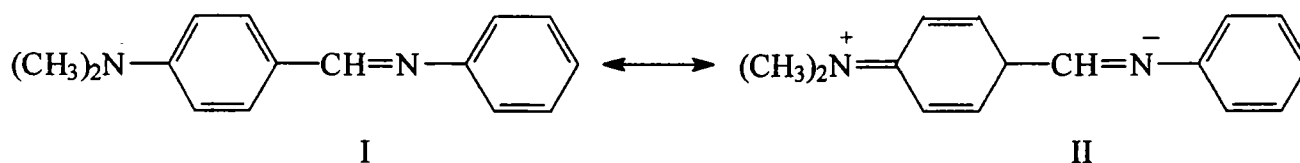
- Între pH 4 și 5 apare o inflexiune a curbei $\log k_{obs} = f(\text{pH})$;
- Panta drepte de cataliză acidă este de ordinul -0,5 și această dreaptă intersectează pe cele ale derivaților nitrați;
- Punctul pentru substituentul $p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ este corect plasat în corelarea Hammett pentru zona P, dar este în afara drepte de corelare pentru zona A (figura 13).

Stabilitatea p -dimetilamino-benzilidenanilinei în mediu acid a fost studiată de Willi și Robertson [321]. Ei au considerat că în mediu acid efectul grupei $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ este înlocuit cu al grupei $-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$.

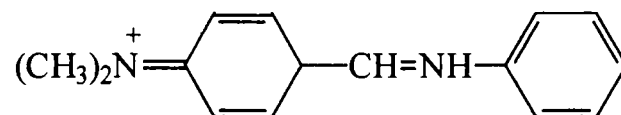
Reeves și Smith [331] au presupus că în mediu acid acest compus există sub forma:



în care protonul este fixat la azotul cu hibridizare sp^2 . Mesli [335] și Saeed [347] au luat în considerare structura limită II a acestui compus:



Acidul conjugat corespunzător acestei structuri-limită este:



Această ipoteză este confirmată de faptul că în mediu acid acest compus este puternic colorat. Se explică astfel comportarea diferită a *para*-dimetilamino-benzilidenanilinei în mediu acid când are loc de fapt hidroliza unui compus cu altă structură.

3.2.1.2.2. Hidroliza benzilidenanilinelor de tipul $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-Y$ [331, 333, 335, 341, 347 – 348]

Din familia benzilidenanilinelor substituie în restul aminic s-au studiat efectele substituenților *p*-N(CH₃)₂ [331, 333, 346], *p*-F, *p*-Cl, *p*-Br [341], *p*-OH, *o*-OH, *p*-OCH₃, *m*-CN, *p*-CN și efectul complexării benzenului cu gruparea Cr(CO)₃ [335].

O serie de curbe $\log k_{obs} = f(pH)$ sunt reprezentate în figura 14 [335].

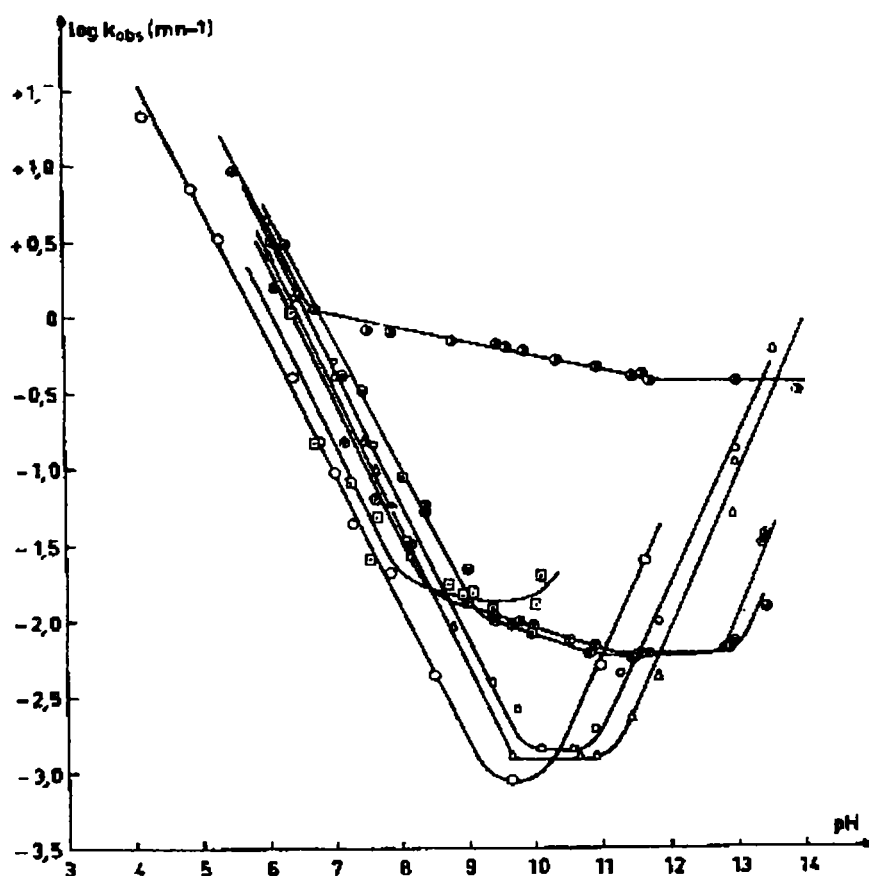


Figura 14. Curbele de hidroliză pentru o serie de benzilidenaniline de tipul $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-Y$

Din figură rezultă că zonele A, P și B sunt accesibile pentru toate cazurile. Pentru substituentul *o*-OH se observă două caracteristici specifice:

- zona P începe la pH 7;
- palierul corespunde unei viteze de hidroliză foarte mari.

Corelarea Hammett se aplică normal pentru substituenții *p*-CH₃O-, *p*-HO-, *o*-HO-, *p*-NC- și *m*-NC- în zonele B și P (figura 15) [335].

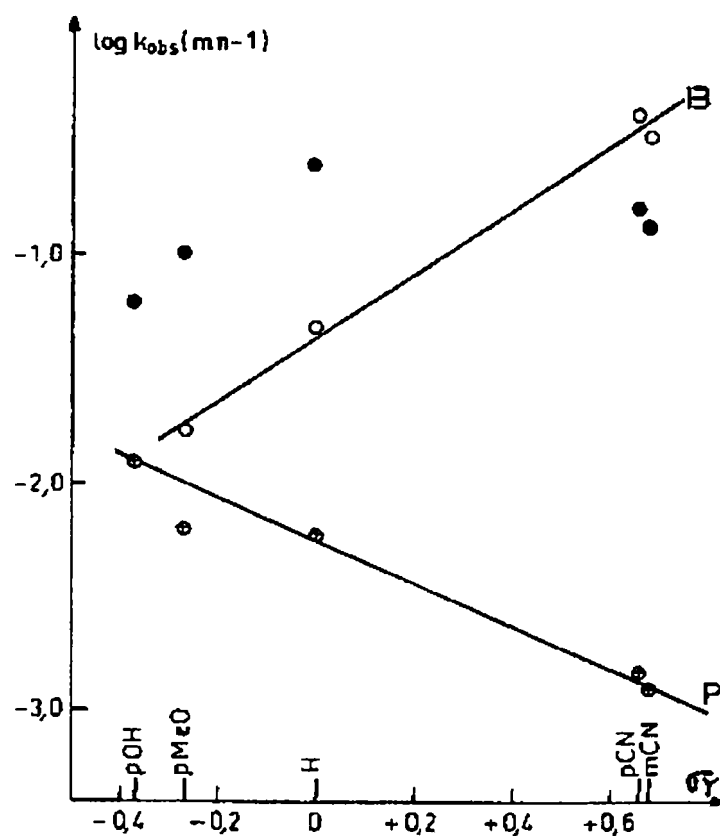


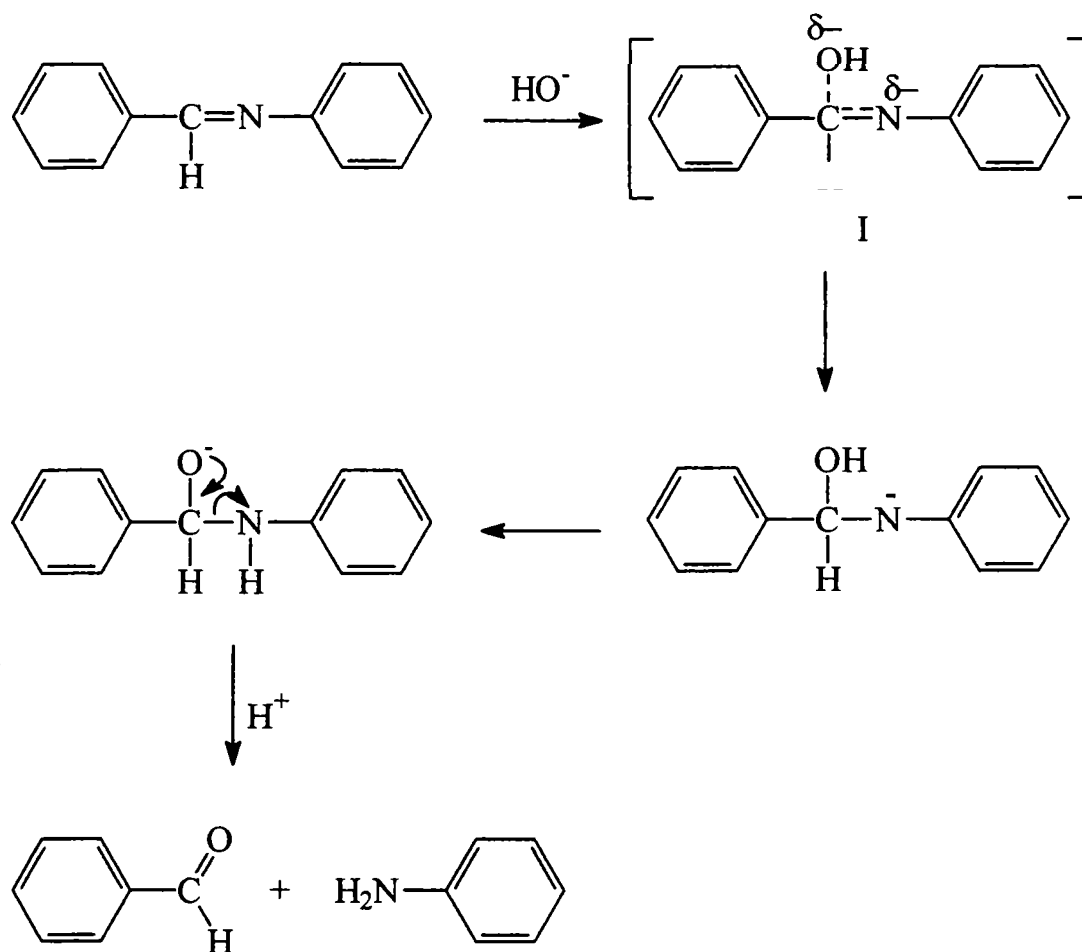
Figura 15. Corelarea Hammett dată de constantele de viteză de hidroliză a benzilidenanilinelor de tipul $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-Y$. Zona B: $\rho_B^{obs} = 1,51$ (pH = 13,50); Zona P: $\rho_P^{obs} = -0,88$

Mai jos sunt redate comparativ valorile lui ρ în zonele B și P.

| | $X-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$ | $C_6H_5-CH=N-C_6H_4-Y$ |
|----------|------------------------|------------------------|
| ρ_B | +0,90 | +1,51 |
| ρ_P | -0,50 | -0,88 |

Rezultă că în zonele B și P un substituent dat are același efect, indiferent de nucleul aromatic în care este introdus.

Rezultatele obținute pentru zona B de cataliză bazică pot fi interpretate corect dacă se admite următorul mecanism de reacție:



Complexul I este practic simetric. Substituenții donori de electroni măresc stabilitatea lui (I) indiferent de poziția pe care o ocupă și în consecință micșorează viteza de reacție în toate cazurile. Substituenții atrăgători de electroni vor avea efect contrar. Efectul este mai mare dacă substituentul se găsește în restul anilinic ($\rho = +1,51$ față de $+0,90$).

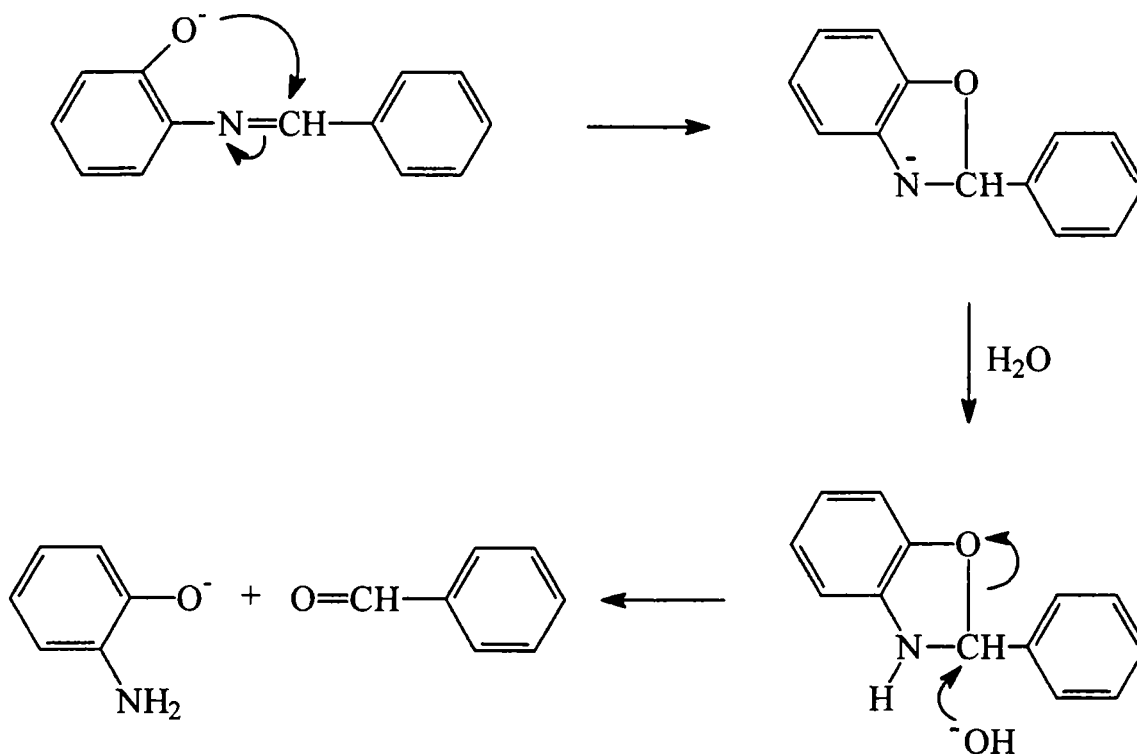
Discuția relativ la zona P este mai delicată deoarece în această zonă k_{obs} este o constantă mai complexă ($k_{obs} = k_p \cdot K_e / K_{SH^+}$). Diferențele între valorile lui ρ_p în cele două serii de compuși nu sunt suficiente pentru a trage concluzii semnificative.

Diferențele observate în zona A, în care acidul conjugat al substratului are rol determinant, sunt aleatoare. Graficul $\log k_{obs} = f(\sigma)$ este de tip neliniar. În cazul de față acest lucru nu este surprinzător deoarece în vecinătatea pH-ului neutru importanța fiecărui mecanism nu este aceeași pentru diferiți reprezentanți ai seriei. La un pH dat unii compuși evoluează prin mecanismul propriu zonei P, iar alții prin mecanismul specific zonei de cataliză acidă A. Se poate remarca în această zonă o oarecare compensație între efectele de substituent asupra lui k_A și K_{SH^+} .

Anomaliile prezentate de compusul $o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_5$ au ca origine prezența grupării -OH care este înlocuită progresiv cu gruparea -O^- pe măsură ce pH-ul crește. Ionizarea însă nu justifică diferențele existente între compusul *orto*- și *para*-hidroxilat. Raportul vitezelor *orto/para* la pH-ul 9 este de 50. Pentru explicarea acestei diferențe între vitezele de hidroliză se pot avansa două ipoteze:

- efectul de câmp specific al derivatului *orto*;
- posibilitatea unei asistențe anchimerice.

Cea de-a doua ipoteză pare mai probabilă dacă se admite formarea unui intermediar de tipul benzoăzolinei care suferă apoi un atac nucleofil pentru a duce la amino-alcool și apoi la produșii finali de hidroliză [335]:



3.2.1.3. Dependența de temperatură a hidrolizei N-benzilidenanilinelor [340]

Dacă cinetica reacției de hidroliză a N-benzilidenanilinelor alifaticе și aromatice a fost mult studiată în special în funcție de pH, parametri de activare pentru această reacție au fost determinați în foarte puține cazuri.

Astfel dependența de temperatură a reacției de hidroliză a fost studiată pentru o serie de benziliden-dimetilalchilamine substituie în nucleul aromatic, pentru care cinetica de reacție a fost urmărită spectrofotometric în domeniul de pH 1 – 14. Dependența de pH a constantelor de viteză este de tipul (a) și (a') (figura 12).

Parametri de activare calculați din constantele de viteză de ordinul I a reacției de hidroliză în condiții bazice a benziliden-1,1-dimetilalchilaminelor substituie, în care treapta determinantă de viteză este atacul ionului de hidroxil asupra substratului protonat, variază neregulat în funcție de natura substituenților din nucleul aromatic (tabelul 13).

Deși efectul substituenților asupra preechilibrului de protonare și asupra atacului ionului de hidroxil este opus, valorile parametrilor de activare sunt apropiate.

Tabelul 13. Constantele de ordinul I și parametrii de activare pentru hidroliza unei serii de benziliden-1,1-dimetilalchilamine substituie în soluții apoase bazice

| Substituentul | Temp. (K) | $k_{\text{obs}}^{\text{a)}}$ (sec^{-1}) | ΔG^* (kcal/mol) | ΔH^* (kcal/mol) | ΔS^* (cal/K.mol) |
|------------------------------|-----------|--|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| <i>p</i> -NO ₂ - | 298,11 | 0,00765 | 20,19 | 10,9 | -31,2 |
| | 303,22 | 0,00995 | | | |
| | 308,24 | 0,0133 | | | |
| | 318,28 | 0,0243 | | | |
| <i>p</i> -Cl- | 298,17 | 0,0152 | 19,93 | 11,5 | -28,4 |
| | 303,16 | 0,0207 | | | |
| | 308,24 | 0,0280 | | | |
| | 313,20 | 0,0385 | | | |
| H- | 298,11 | 0,0217 | 19,72 | 10,4 | -31,3 |
| | 303,22 | 0,0293 | | | |
| | 308,24 | 0,0385 | | | |
| | 313,20 | 0,0509 | | | |
| <i>p</i> -CH ₃ - | 293,11 | 0,0179 | 19,72 | 8,8 | -36,6 |
| | 298,16 | 0,0220 | | | |
| | 303,16 | 0,0297 | | | |
| | 308,24 | 0,0371 | | | |
| <i>p</i> -CH ₃ O- | 293,11 | 0,0161 | 19,72 | 10,6 | -30,7 |
| | 298,12 | 0,0220 | | | |
| | 303,14 | 0,0308 | | | |
| | 308,24 | 0,0388 | | | |

^{a)} Măsurată în soluție 0,05; 0,1; 0,2 și 0,5M de NaOH

Alți cercetători, care au studiat hidroliza alcalină a esterilor aromatici în funcție de natura substituenților din nucleul benzenic, au găsit de asemenea că parametrii de activare variază întâmplător cu polaritatea substituenților [349 – 350].

La parametrii de activare observați, calculați pentru reacțiile de hidroliză în condiții bazice, contribuie atât valorile termodinamice standard pentru preechilibrul de protonare cât și cele pentru atacul ionului hidroxil asupra substratului protonat.

În tabelul 14 sunt ilustrate valorile parametrilor de activare pentru atacul ionului de hidroxil în cazul *p*-metilbenziliden-1,1-dimetiletilamina [340].

Tabelul 14. Parametrii de activare pentru reacția ionului de hidroxil cu *p*-metilbenziliden-1,1-dimetiletilamina [340].

| Temp. (K) | $K_{obs}^a)$ (sec ⁻¹) | $K_{dis}^b)$ (M) | $K_w^c)$ (M ²) | $k_2^d)$ (M ⁻¹ .sec ⁻¹) | ΔG^* (kcal/mol) | ΔH^* (kcal/mol) | ΔS^* (u.e.) |
|-----------|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|--|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| 293,11 | $1,79 \cdot 10^{-2}$ | $3,16 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-15}$ | $8,58 \cdot 10^4$ | 10,7 | 0,4 | -34,5 |
| 298,16 | $2,22 \cdot 10^{-2}$ | $3,98 \cdot 10^{-8}$ | $1,0 \cdot 10^{-14}$ | $8,85 \cdot 10^4$ | | | |
| 303,16 | $2,97 \cdot 10^{-2}$ | $4,47 \cdot 10^{-8}$ | $1,44 \cdot 10^{-14}$ | $9,25 \cdot 10^4$ | | | |
| 308,24 | $3,71 \cdot 10^{-2}$ | $5,02 \cdot 10^{-8}$ | $2,04 \cdot 10^{-14}$ | $9,15 \cdot 10^4$ | | | |

a) Constanta de viteză observată pentru reacția independentă de pH în condiții bazice

b) Constanta de disociere a acidului conjugat al bazei Schiff

c) Constant de disociere a apei

d) Constant de viteză de ordinul doi pentru atacul ionului de hidroxil asupra substratului

protonat: $k_2 = k_{obs} \cdot K_{dis} / K_w$.

Valoarea lui ΔS^* pentru atacul ionului de hidroxil asupra substratului protonat are același ordin de mărime ca și în cazul altor reacții bimoleculare cu agenți nucleofili.

Pe de altă parte, valoarea foarte mică al lui ΔH^* pentru această reacție reflectă condițiile favorizate energetic de interacțiunea electrostatică dintre cele două specii cu sarcini opuse.

În domeniul de pH slab acid atacul apei asupra substratului protonat devine determinant de viteză. Constantele de viteză de ordinul doi – ilustrate în tabelul 15 – au fost estimate din reprezentarea constantei de viteză de ordinul întâi în funcție de pH în domeniul 4 – 9,5.

Tabelul 15. Constante de viteză de ordinul doi și parametri de activare pentru o serie de benziliden-1,1-dimetiletamine substituie, în condițiile în care atacul apei asupra substratului protonat este determinant de viteză [340]

| Substituentul | Temp. (K) | k_2 ($M^{-1} \cdot sec^{-1}$) | ΔG^* (kcal/mol) | ΔH^* (kcal/mol) | ΔS^* (u.e.) |
|------------------------------|-----------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| <i>p</i> -Cl- | 293,44 | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | 22,2 | 12,9 | -31,2 |
| | 303,21 | $4,1 \cdot 10^{-4}$ | | | |
| | 313,42 | $8,2 \cdot 10^{-4}$ | | | |
| H- | 293,45 | $9,1 \cdot 10^{-5}$ | 22,8 | 13,6 | -30,9 |
| | 298,15 | $12,5 \cdot 10^{-5}$ | | | |
| | 308,23 | $27,5 \cdot 10^{-5}$ | | | |
| <i>p</i> -CH ₃ - | 293,44 | $2,55 \cdot 10^{-5}$ | 23,3 | 13,4 | -33,2 |
| | 303,21 | $5,6 \cdot 10^{-5}$ | | | |
| | 313,42 | $11,0 \cdot 10^{-5}$ | | | |
| <i>p</i> -CH ₃ O- | 298,15 | $0,87 \cdot 10^{-5}$ | 24,3 | 16,6 | -25,6 |
| | 308,23 | $2,25 \cdot 10^{-5}$ | | | |
| | 318,26 | $5,1 \cdot 10^{-5}$ | | | |

Din comparația parametrilor de activare pentru atacul apei și al ionului de hidroxil asupra *p*-metil-benziliden-1,1-dimetiletaminei rezultă că ușurința cu care decurge ultima reacție se datorește în întregime unei entalpii de activare mai favorabile.

În condiții mai acide - în care descompunerea carbinolaminei devine determinantă de viteză - constanta de viteză observată devine invers proporțională cu concentrația protonului hidratat (figura 12 – zona B').

În tabelul 16 sunt ilustrați parametri de activare ai reacției de descompunere a carbinolaminei pentru o serie de benziliden-1,1-dimetiletamine substituie.

În regiunea în care determinantă de viteză este deshidratrea carbinolaminei reacțiile studiate sunt izoentropice, diferențele dintre polaritățile substituenților fiind reflectate în diferențele de entalpie de activare (tabelul 16).

La parametrii de activare observați, pentru hidroliza bazelor Schiff în domeniul de pH în care descompunerea carbinolaminei este determinantă de viteză, contribuie atât preechilibrul de hidratare cât și descompunerea monomoleculară.

Tabelul 16. Constantele de viteză și parametrii de activare pentru hidroliza unei serii de benziliden-1,1-dimetiletamine substituie în HCl 0,1M

| Substituentul | Temp. (K) | k_2 ($M^{-1} \cdot sec^{-1}$) | ΔG^* (kcal/mol) | ΔH^* (kcal/mol) | ΔS^* (u.e.) |
|---|-----------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| <i>p</i> -NO ₂ - ^{a)} | 298,17 | $4,05 \cdot 10^{-2}$ | 21,1 | 15,5 | -18,8 |
| | 302,76 | $6,00 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| | 308,14 | $10,11 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| | 313,32 | $14,00 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| <i>p</i> -Cl- | 298,13 | $0,69 \cdot 10^{-2}$ | 23,1 | 15,7 | -24,8 |
| | 302,78 | $1,09 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| | 313,15 | $2,72 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| | 323,08 | $5,40 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| H- | 298,13 | $0,27 \cdot 10^{-2}$ | 23,7 | 17,5 | -20,8 |
| | 302,78 | $0,41 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| | 313,15 | $1,10 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| | 323,08 | $2,64 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| <i>p</i> -CH ₃ - | 298,13 | $0,76 \cdot 10^{-3}$ | 24,4 | 18,2 | -20,8 |
| | 302,78 | $1,36 \cdot 10^{-3}$ | | | |
| | 313,15 | $3,50 \cdot 10^{-3}$ | | | |
| | 323,08 | $8,48 \cdot 10^{-3}$ | | | |

a) Constante de viteză măsurate în HCl 0,5M

În cazul entropiei de activare:

$$\Delta S^*_{obs} = \Delta S^{\circ}_{hid} + \Delta S^*_{desc}$$

Dacă ΔS°_{hid} în cazul de față se asimilează cu ΔS°_{hid} pentru acetaldehidă se obține valoarea $\Delta S^{\circ}_{hid} \cong -26$ u.e., o valoare apropiată de cele obținute pentru ΔS^*_{obs} (tabelul 16).

Rezultă că entropia de activare pentru descompunerea monomoleculară este apropiată de zero, o concluzie care corespunde și altor cercetări anterioare [351].

4. Cercetări originale

4.1. Introducere

Dintre cristalele lichide cu aplicabilitate largă științifică și tehnică, un loc important îl ocupă substanțele din clasa benzilidenanilinelor care se obțin prin condensarea directă a unor aniline și benzaldehide *para*-substituite. Lungimea acestor substituenți asigură caracterul de cristal lichid în anumite intervale de temperatură.

Sinteza celor două tipuri de componente - aldehide și aniline - se realizează prin procedee foarte laborioase și în general puțin descrise de literatură, fapt pentru care prezenta teză a urmărit elaborarea unor tehnici preparative convenabile pentru obținerea 4-alchilanilinelor și 4-alcoxibenzaldehidelor de puritate suficient de ridicată pentru a putea fi utilizate în sinteză de cristale lichide din clasa benzilidenanilinelor.

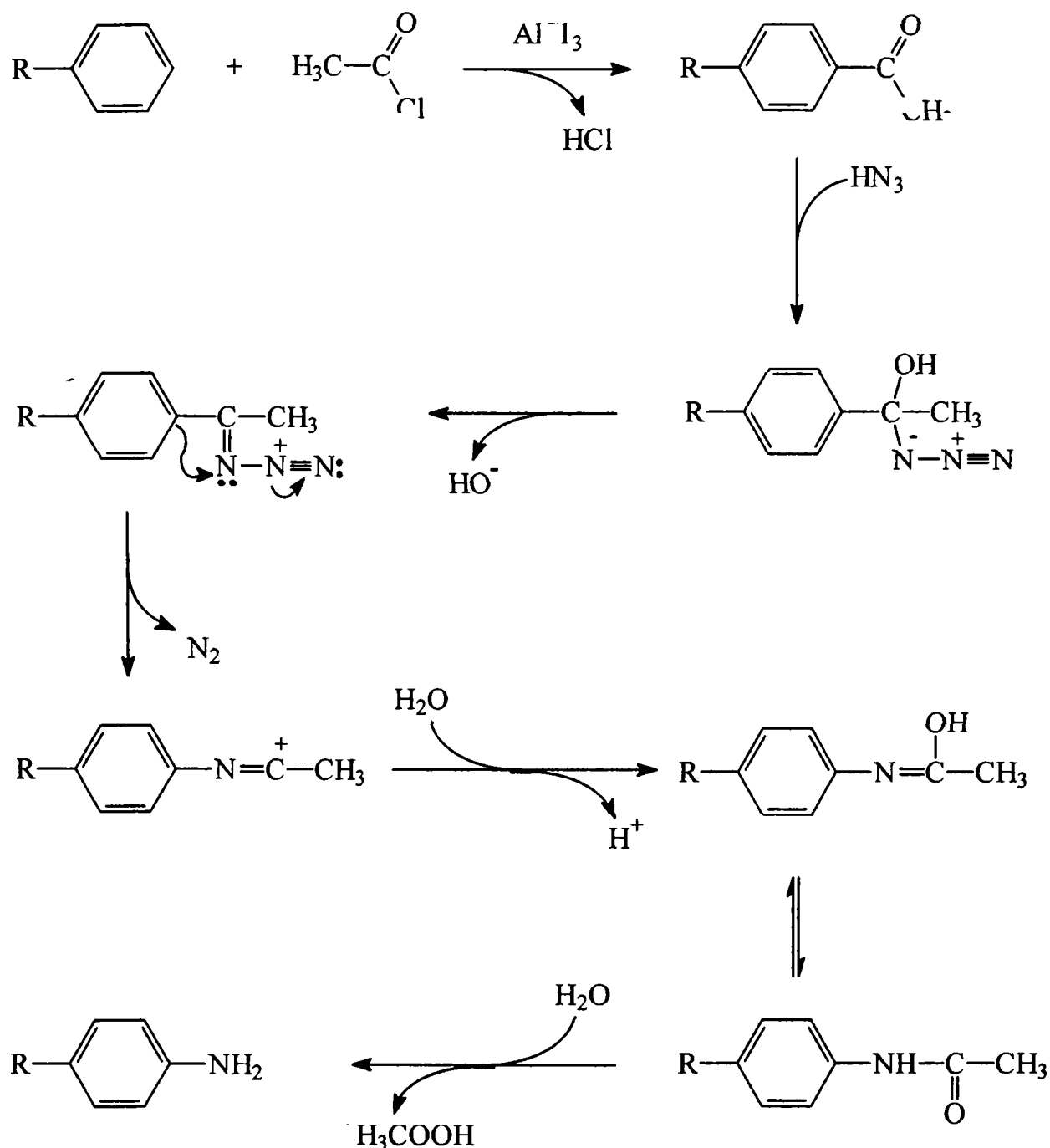
Prezenta teză și-a propus să aducă o contribuție și la sinteza și purificarea benzilidenanilinelor cu caracter de cristale lichide, precum și la caracterizarea acestor produși prin analiză termogravimetrică și spectroscopie UV-VIS, IR și ¹H-RMN.

În vederea precizării domeniului de stabilitate la hidroliză a cristalelor lichide din clasa benzilidenanilinelor sintetizate, s-a întreprins un studiu cinetic al reacției de hidroliză în mediu apă-dioxan.

4.2. Sinteza și caracterizarea unor 4-N-alchilaniline [352]

4-n-Alchilanilinele care au fost utilizate în sintezele de benzilidenaniline cu caracter de cristale lichide s-au sintetizat prin transpoziția Schmidt a alchil-aril-cetonelor prin tratarea lor cu azidă de sodiu la 4-alchil-aniline N-acilate urmată de hidroliza anilidelor formate [72 –74]. Aceasta s-a dovedit a fi metoda cea mai convenabilă scopului urmărit.

4-Alchilacetofenonele necesare s-au obținut la rândul lor prin acilarea alchil-benzenilor cu clorură de acetyl în prezență de $AlCl_3$ anhidră, reacție din care se formează aproape exclusiv izomer *para* [353]:



S-au preparat pe această cale o serie de aniline în care $R = C_mH_{2m+1}$, iar $m = 2, 3, 4$ și 5 .

Alchilbenzenii supuși acilării Friedel-Crafts au fost obținuți din bromuri de n-alchil și brombenzen în condițiile reacției Würtz-Fittig, condiții în care se evită izomerizarea restului n-alchil.

În literatură nu s-au găsit detalii privitoare la acilarea n-alchilbenzenilor în cauză, respectiv la transpoziția Schmidt și hidroliza acetanilidelor discutate, fapt pentru care a fost necesară stabilirea condițiilor exacte de lucru pentru fiecare etapă. Procedeele stabilite asigură randamente foarte bune (tabelele 17, 19, 21) și purități foarte avansate.

4.2.1. Sinteza și caracterizarea 4-alchil-acetofenonelor [352]

4-Alchil-acetofenonele s-au sintetizat prin acilarea alchilbenzenilor cu clorură de acetyl - așa cum am arătat mai sus - și s-au purificat prin distilare la presiune scăzută. Analizele prin cromatografie de gaz-lichid pe coloană de Silicon SE 30 au arătat că produșii obținuți au fost de înaltă puritate.

În tabelul 17 sunt prezentate randamentele sintezelor 4-alchil-acetofenonelor precum și unele proprietăți fizice, iar în tabelul 18 sunt redată caracteristicile lor spectrale ce au stat la baza identificării lor.

Tabelul 17. Sinteza 4-n-alchil-acetofenonelor $R-C_6H_4-CO-CH_3$

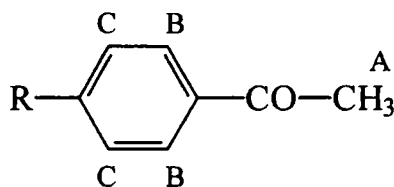
| R | Rand. % | P.f. °C (mm Hg) (Literatură) | n_D (°C) | d_4^{20} kg/m ³ | R_M cm ³ /mol | |
|--|------------|--|------------------|---------------------------------|----------------------------|--------|
| | | | | | exp. | calc. |
| CH ₃ -CH ₂ - | 93 | 97 – 99 (5) (113 – 115 (11) [354]) | 1,5303 (20,5) | 988 | 46,356 | 45,620 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₂ - | 84 | 104 – 106 (5) | 1,5234 (21) | 980 | 50,528 | 50,360 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₃ - | 87 | 118 – 120 (5) | 1,5200 (20) | 942 | 56,799 | 55,050 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₄ - | 70 | 126 – 128 (5) | 1,5610 (22) | 914 | 62,779 | 59,785 |

n_D – indice de refracție; d_4^{20} – densitatea; R_M – refracția molară

Tabelul 18. Caracteristicile spectrale ale 4-n-alkil-acetofenonei

a). Spectrele în IR [355 – 356]

| R | $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) | Schelet aromatic (cm^{-1}) | | | Schelet alifatic (cm^{-1}) | | | |
|--|------------------------------|--------------------------------|------------|---------------|--------------------------------|-------------------|---|------------------------|
| | | $\nu_{schelet}$ | ν_{CH} | γ_{CH} | ν_{CH} | $\delta^s_{CH_3}$ | $\delta^{as}_{CH_3}$ δ_{CH_2} | $\delta^{as}_{CH_3CO}$ |
| CH ₃ -CH ₂ - | 1680 | 1430 1570 1600 | 3000 | 830 | 2860 2950 | 1350 | 1460 | 1405 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₂ - | 1670 | 1430 1560 1600 | 2990 | 830 | 2840 2940 | 1350 | 1460 | 1405 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₃ - | 1670 | 1430 1560 1600 | 3020 | 830 | 2850 2920 | 1350 | 1460 | 1405 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₄ - | 1680 | 1430 1560 1600 | 3000 | 830 | 2830 2900 | 1350 | 1450 | 1405 |

 b). Spectrele ¹H-RMN


| R | Deplasarea chimică, δ (ppm) | | | | | | | | |
|--|---|-----------------|-----------------|-------------------------------|------------------|------------------|---|---|--|
| | Cuplarea de spin (constanta de cuplare, Hz) | | | | | | | | |
| | Numărul de protoni | | | | | | | | |
| | A | B | C | D | E | F | G | H | |
| E D CH ₃ -CH ₂ - | 2,47 s 3 | 7,67 d (8) 2 | 7,18 d (8) 2 | 2,70 cu (8) 2 | 1,25 tr (7) 3 | - | - | - | |
| E F D CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,55 ^a s 3 | 7,85 d (8) 2 | 7,23 d (8) 2 | 2,68 ^a tr (7) 2 | 0,98 tr (7) 3 | 1,67 sx (7) 2 | - | - | |
| E F G D CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,53 ^a s 3 | 7,84 d (8) 2 | 7,21 d (8) 2 | 2,68 ^a tr (7) 2 | 0,90 tr (7) 3 | 1,44 m 4 | | - | |
| E F H G D CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,55 ^a s 3 | 7,85 d (8) 2 | 7,23 d (8) 2 | 2,68 ^a tr (7) 2 | 0,87 tr (7) 3 | 1,38 m 6 | | | |

s – singlet; d – dublet; tr – triplet; cu – cuartet; sx – sextet; m – multiplet;

a – semnale parțial suprapuse

Se observă că în spectrele de absorbție în IR sunt prezente benzile caracteristice pentru toate grupele de atomi. Frecvențele grupei carbonil se înregistrează la 1670 – 1680 cm⁻¹, valoare normală pentru cetonele alifatic-aromatice.

Prezența vibrației de deformare γ_{C-H} la 830 cm⁻¹ confirmă formarea prin acilare a izomerilor *para* [355 – 356].

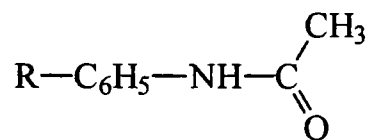
Spectrele ¹H-RMN pun în evidență de asemenea protonii nucleului aromatic *para*-substituit, alături de ceilalți protoni din moleculele studiate.

4.2.2. Sinteza și caracterizarea 4-alchil-acetanilidelor [352]

4-Alchil-acetanilidele s-au sintetizat prin reacția acetofenonelor cu acid azotidric generat în mediul de reacție din azidă de sodiu și acid sulfuric și s-au purificat prin recristalizare.

În tabelul 19 sunt cuprinse rezultatele sintezelor, iar în tabelul 20 caracteristicile spectrale al 4-n-alchil-acetanilidelor obținute.

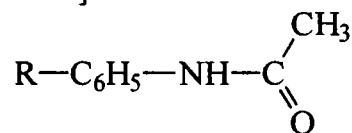
Tabelul 19. Sinteza 4-alchil-acetanilidelor



| R | Rand. % | Punct de topire, °C | | Recristalizat din: |
|--|---------|---------------------|-------------------|--------------------|
| | | Exp. | Lit. | |
| CH ₃ -CH ₂ - | 73 | 86 – 88 | 90,1 – 90,7 [354] | Etanol-apă |
| CH ₃ -(CH ₂) ₂ - | 98 | 94 – 96 | – | Etanol |
| CH ₃ -(CH ₂) ₃ - | 74 | 104 – 105 | 105 [354] | Etanol |
| CH ₃ -(CH ₂) ₄ - | 70 | 101 – 102 | – | Etanol |

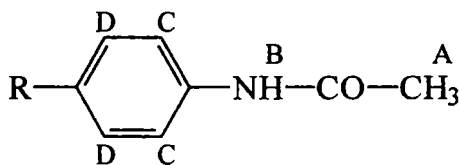
Tabelul 20. Caracteristicile spectrale ale 4-n-alkil-acetanilidelor

a). Spectrele în IR [355 – 356]



| R | -NH-CO- (cm ⁻¹) | | | | Schelet aromatic (cm ⁻¹) | | | Schelet alifatic (cm ⁻¹) | | | |
|--|-----------------------------|--------------------|----------------------|---|--------------------------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|---|
| | ν_{NH} asoc | $\nu_{\text{C=O}}$ | δ_{NH} | ν_{CN} δ_{NH} | ν_{schelet} | ν_{CH} | γ_{CH} | ν_{CH} | $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ | $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ δ_{CH_2} | $\delta^{\text{as}}_{\text{CH}_3\text{CO}}$ |
| CH ₃ -CH ₂ - | 3080 3180 | 1660 | 1500 | 1310 | 1450 1560 1600 | 3050 | 820 | 2850 2920 | 1360 | 1460 | 1400 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₂ - | 3100 3220 | 1660 | 1500 | 1310 | 1440 1550 1600 | 3050 | 820 | 2850 2920 | 1360 | 1460 | 1400 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₃ - | 3100 3230 | 1650 | 1500 | 1310 | 1440 1550 1600 | 3050 | 820 | 2850 2920 | 1360 | 1460 | 1400 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₄ - | 3100 3240 | 1650 | 1500 | 1310 | 1440 1540 1600 | 3040 | 820 | 2840 2920 | 1360 | 1460 | 1400 |

b). Spectrele ¹H-RMN



| R | Deplasarea chimică, δ (ppm) | | | | | | | | | |
|--|---|-------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---|---|---|
| | Cuplarea de spin (constanta de cuplare, Hz) | | | | | | | | | |
| Numărul de protoni | | | | | | | | | | |
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | |
| F E CH ₃ -CH ₂ - | 2,09 s 3 | 8,25 s 1 | 7,37 d(8)2 | 7,05 d(8)2 | 2,57 cu(8)2 | 1,17 tr(7)3 | - | - | - | - |
| F G E CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,09 s 3 | 8,19 s 1 | 7,36 d(8)2 | 7,02 d(8)2 | 2,51 tr(7)2 | 0,89 tr(7)3 | 1,54 sx(7)2 | - | - | - |
| F G H E CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,06 s 3 | 8,89 s 1 | 7,40 d(8)2 | 7,01 d(8)2 | 2,51 tr(7)2 | 0,87 tr(7)3 | 1,44 m 4 | | - | - |
| F G I H E CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,09 s 3 | 7,85 s 1 | 7,34 d(8)2 | 7,01 d(8)2 | 2,51 tr(7)2 | 0,84 tr(7)3 | 1,44 m 6 | | | - |

Din tabelul 20 se observă că benzile în IR caracteristice restului hidrocarbonat din 4-alkil-acetanilide nu suferă modificări semnificative față de 4-alkil-acetofenonele corespunzătoare.

Benzile caracteristice grupei amidice ν_{NH} și $\nu_{\text{C=O}}$ de valență ca și banda ν_{CN} de valență cuplată cu banda δ_{NH} de deformare, sunt ușor de identificat în spectre [355 – 356]. În benzenul *para*-substituit benzile caracteristice γ_{CH} de deformare de la 815 – 820 cm^{-1} confirmă conservarea substituției în poziția *para* la transpoziția alchilidenazidelor.

În spectrele $^1\text{H-RMN}$ apare protonul grupei amidice (B în tabelul 20) la $\delta = 7,85 - 8,89$ ppm ca și două dublete (C în tabelul 20) la $\delta = 7,34 - 7,40$ ppm și (D în tabelul 20) la $\delta = 7,01 - 7,05$ ppm, foarte caracteristice pentru substituția în poziția *para* a ciclului benzenic.

Deplasarea chimică a protonului amidic (B) depinde de numărul atomilor de carbon din radicalul R-alkil din poziția *para*, și anume este mai accentuată pentru compușii cu un număr impar de atomi de carbon. Același lucru se observă pentru protonii nucleului aromatic (C și D), dar într-o măsură mult mai mică.

4.2.3. Sinteza și caracterizarea 4-alkilanilinelor

4-n-Alchilanilinele s-au obținut prin hidroliza acidă a anilidelor corespunzătoare și s-au purificat prin distilare la presiune redusă. Controlul purității s-a realizat prin cromatografia de gaz-lichid pe coloană de silicon SE 30.

În tabelul 21 sunt cuprinse randamentele sintezelor precum și unele constante fizice ale anilinelor obținute. Datele cu privire la *p*-etil- și *p*-butilanilină existente în literatură sunt în deplină concordanță cu caracteristicile determinate de noi.

În tabelul 22 sunt prezentate principalele date spectrale IR și $^1\text{H-RMN}$ ale 4-alkilanilinelor sintetizate.

Din examinarea spectrelor în IR ale aminelor primare aromatice sintetizate rezultă că benzile caracteristice grupării alchil și a ciclului benzenic practic nu se modifică față de alchil-acetanilidele corespunzătoare, apar în schimb benzile de valență asimetrice, simetrice și asociate ale grupării amino în domeniile 3400 – 3450 cm^{-1} , 3320 – 3350 cm^{-1} , respectiv

3170 – 3210 cm^{-1} . Banda corespunzătoare vibrației de deformare a grupării amino apare cuplată cu una dintre vibrațiile de schelet aromatic în intervalul 1600 – 1630 cm^{-1} .

În spectrele $^1\text{H-RMN}$ apar singletul grupării amino în domeniul $\delta = 2,30 - 2,40$ ppm, dubletele protonilor aromatici la $\delta = 6,82 - 6,94$ ppm și $6,40 - 6,57$ ppm, care sunt deplasate cu cca 0,5 unități față de acetanilidele corespunzătoare, precum și semnalele protonilor alchilici care nu se modifică prin hidroliză.

Tabelul 21. Sinteza 4-n-alkilanilinelor $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$

| R | Rand. % | P.f. °C (mm Hg) (Literatură) | | n_D (°C) | | d_4^{20} kg/m ³ | | R_M cm ³ /mol | |
|---------------------------------------|------------|---------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|---------------------------------|----------------|----------------------------|-------|
| | | Exp. | Lit. | Exp. | Lit. | Exp. | Lit. | Exp. | Calc. |
| $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ | 91 | 86 – 87 (4) | 92,3 (10) [354] | 1,5561 (20) | 1,5554 (20) | 967,1 | 967,9 [354] | 40,28 | 40,74 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | 96 | 102 – 103 (5) | – | 1,5422 (25) | – | 940 | – | 45,28 | 45,48 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-}$ | 98 | 100 – 101 (4) | 133 – 134 (14) [354] | 1,5352 (22) | – | 946 | 945 [354] | 49,13 | 50,17 |
| $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-}$ | 97 | 104 – 106 (5) | – | 1,5324 (21) | – | 950 | – | 53,28 | 54,90 |

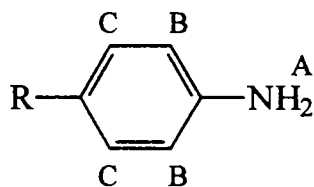
Tabelul 22. Caracteristicile spectrale ale 4-n-alkilanelor

a). Spectrele în IR [355 – 356]



| R | Ar-NH ₂ (cm ⁻¹) | | | | | Schelet aromatic (cm ⁻¹) | | | Schelet alifatic (cm ⁻¹) | | | |
|--|--|------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|--|--|-----------------------------|
| | v ^{as} _{NH} | v ^s _{NH} | v _{NH asoc} | δ _{NH₂} | v _{CN} | v _{schelet} | v _{CH} | γ _{CH} | v _{CH} | δ ^s _{CH₃} | δ ^{as} _{CH₃} δ _{CH₂} | γ _{CH₂} |
| CH ₃ -CH ₂ - | 3400 | 3330 | 3200 | 1630 | 1270 | 1440 1510 1630 | 3000 | 830 | 2850 2920 | 1370 | 1460 | 770 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₂ - | 3430 | 3340 | 3200 | 1600 | 1230 | 1430 1570 1600 | 3000 | 820 | 2810 2900 | 1360 | 1460 | 750 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₃ - | 3450 | 3350 | 3210 | 1620 | 1250 | 1440 1510 1620 | 3000 | 830 | 2850 2920 2950 | 1370 | 1470 | 750 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₄ - | 3400 | 3380 | 3170 | 1610 | 1230 | 1430 1505 1610 | 3000 | 810 | 2830 2890 2940 | 1360 | 1460 | 740 |

b). Spectrele ¹H-RMN



| R | Deplasarea chimică, δ (ppm) | | | | | | | | |
|--|---|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|---|---|---|
| | Cuplarea de spin (constanta de cuplare, Hz) | | | | | | | | |
| Numărul de protoni | | | | | | | | | |
| | A | B | C | D | E | F | G | H | |
| E D CH ₃ -CH ₂ - | 2,30 s 3 | 6,82 d (8) 2 | 6,40 d (8) 2 | 2,50 cu (8) 2 | 1,16 tr (7) 3 | - | - | - | - |
| E F D CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,39 s 3 | 6,91 d (8) 2 | 6,55 d (8) 2 | 2,45 tr (8) 2 | 0,89 tr (7) 3 | 1,49 sx (7) 4 | - | - | - |
| E F G D CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,40 s 3 | 6,94 d (8) 2 | 6,55 d (8) 2 | 2,47 tr (7) 2 | 0,87 tr (6) 3 | 1,42 m 4 | | - | - |
| E F H G D CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ - | 2,35 s 3 | 6,94 d (8) 2 | 6,57 d (8) 2 | 2,49 tr (7) 2 | 0,87 tr (6) 3 | 1,37 m 6 | | | - |

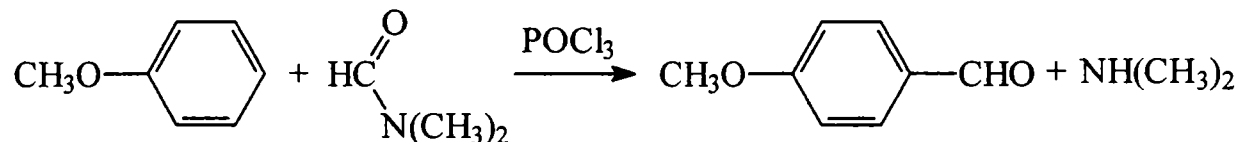
4.3. Sinteza și caracterizarea 4-n-alcoxi-benzaldehidelor

Încercările preparative au urmărit găsirea unor căi pentru sinteza alcoxi-benzaldehidelor cât mai simple din materii prime accesibile, care să ducă la produși suficient de puri pentru a putea fi utilizați în sinteza unor cristale lichide cu structură de baze Schiff.

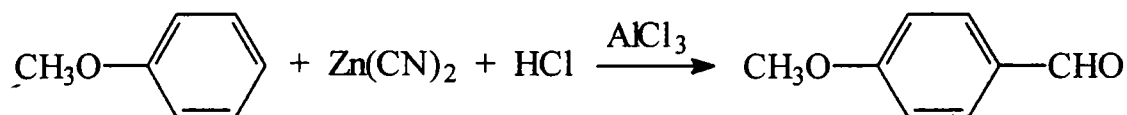
S-au testat atât metode care pleacă de la eteri fenolici care au fost supuși reacției de formilare, cât și metode care pleacă de la aldehide fenolice care au fost supuse reacției de alchilare.

Astfel, dintre primele au fost încercate următoarele metode:

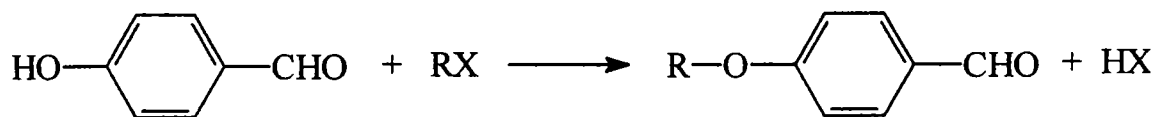
- Formilarea Vilsmeier a anisolului [97]:



- Formilarea Gattermann, varianta Adams [102 – 104]:



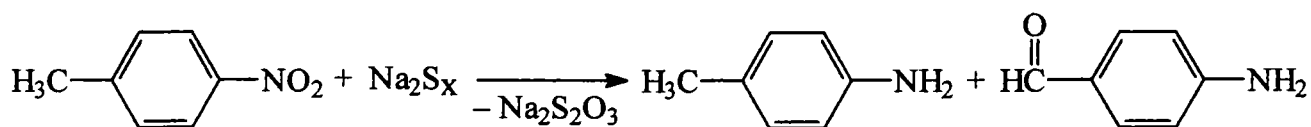
Din cea de-a doua categorie de metode a fost testată alchilarea *p*-hidroxibenzaldehidei cu compuși halogenați:



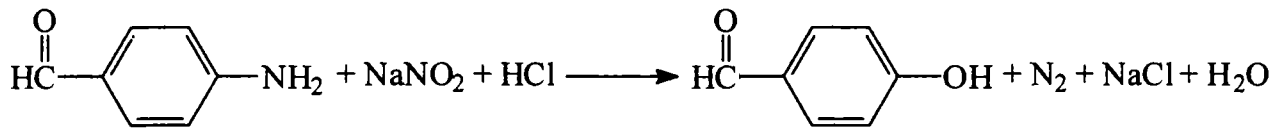
Pentru sinteza *p*-hidroxibenzaldehidei au fost încercate următoarele metode:

- Înlocuirea grupării amino cu gruparea hidroxică

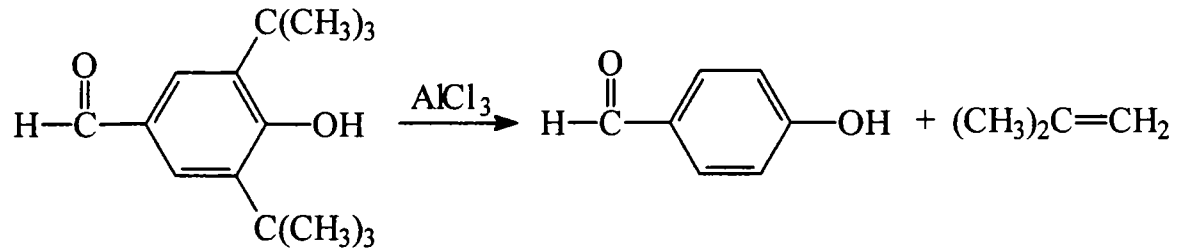
S-a pornit de la *p*-nitrotoluen care a fost transformat în *p*-aminobenzaldehidă prin reducere polisulfurică:



urmată de înlocuirea grupei amino cu gruparea hidroxică prin tratare cu acid azotos:

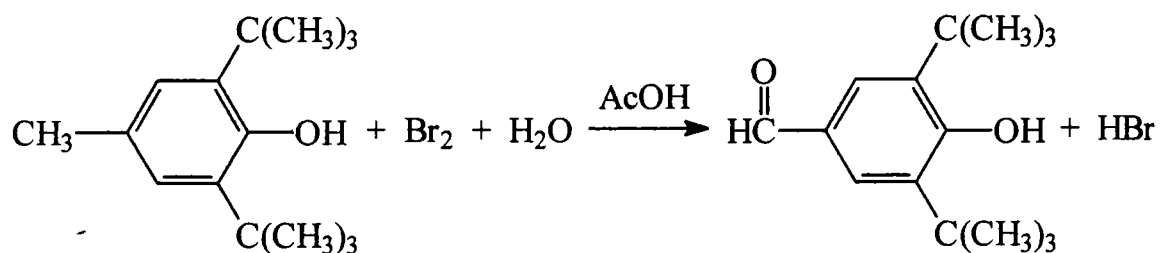


- Dezalchilarea 3,5 – diterțbutil-4-hidroxi-benzaldehidei [361]:

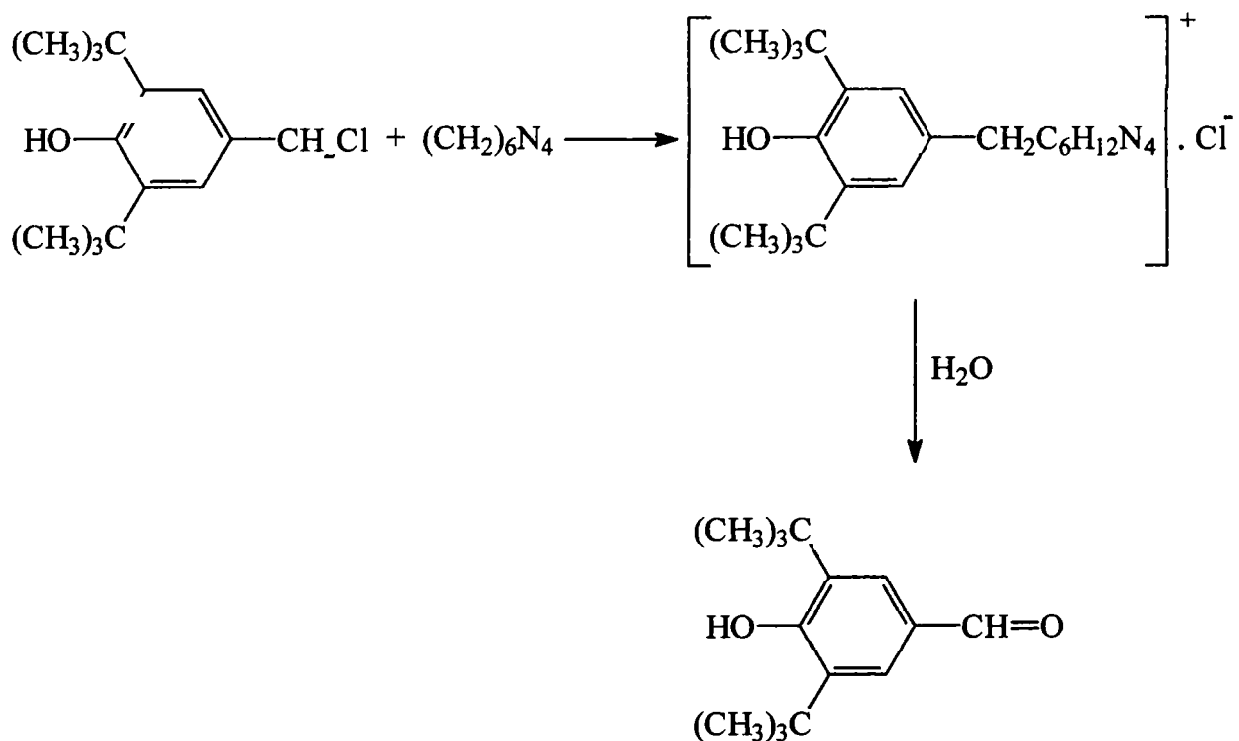


3,5-Diterțbutil-4-hidroxi-benzaldehida la rândul său a fost preparată pe următoarele căi:

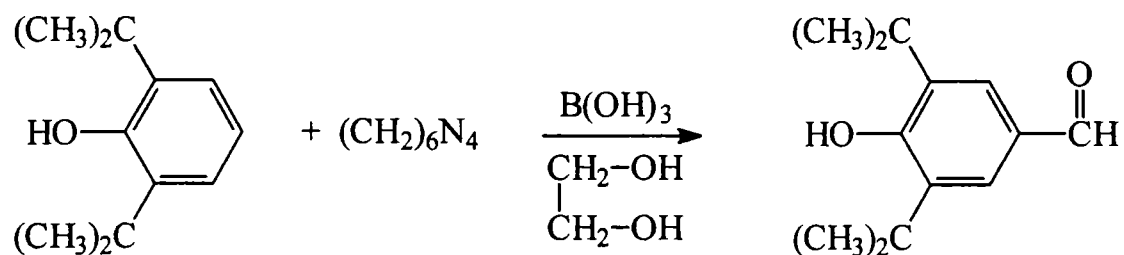
- Prin oxidarea cu brom în prezența apei a 2,6-diterțbutil-*para*-cresolului [360]:



- Oxidarea clorurii de 3,5-diterțbutil-4-hidroxi-benzil prin metoda Sommelet [79 – 82]:



- Formilarea directă a 2,6-diterțbutil-fenolului prin metoda Duff [362]:



4.3.1. Sinteza Vilsmeier-Haack

Sinteza Vilsmeier-Haack descrisă inițial pentru hidrocarburi aromatice [97] a fost aplicată și anisolului. S-au efectuat șapte sinteze, dar randamentele au fost scăzute (10 – 12 %). Aceasta se datorește probabil faptului că reacția nu este selectivă, putând să aibă loc și în poziția *orto*, iar pe de altă parte datorită temperaturii relativ scăzute (maxim 40°C), viteza de reacție este mică și deci timpul necesar se prelungește prea mult. Aceasta ne-a determinat să abandonăm metoda.

4.3.2. Formilarea Gattermann

S-a efectuat o serie de cinci sinteze pentru obținerea *p*-anisaldehidei și *p*-etoxibenzaldehidei prin formilare Gattermann, varianta Adams. Deși randamentele sunt mai bune (50 – 60 %), totuși nici această metodă nu a fost adoptată deoarece produșii au un conținut de cca 20% izomer *orto*.

4.3.3. Sinteza *p*-hidroxibenzaldehidei din *p*-nitrotoluen

4.3.3.1. Sinteza *p*-aminobenzaldehidei prin reducerea polisulfurică a *p*-nitrotoluenului

Oprin tratarea *p*-nitrotoluenului cu polisulfură de sodiu proaspăt preparată, în mediu de etanol la reflux (80°C) se obține ca produs principal *p*-aminobenzaldehida sub formă de polimer, iar ca produs secundar *p*-toluidina [357 – 358].

p-Toluidina se îndepărtează din masa de reacție prin antrenarea cu vapori de apă, iar polimerul *p*-aminobenzaldehidei se hidrolizează prin acidulare și se separă ca sare a *p*-aminobenzaldehidei. În tabelul 23 sunt cuprinse randamentele obținute în sintezele efectuate.

Tabelul 23. Sinteza *p*-aminobenzalhidei

| Nr. sintezei | <i>p</i> -Aminobenzaldehydă separată sub formă de: | Randament (%) |
|--------------|--|---------------|
| 1. | clorhidrat | 61 |
| 2. | sulfat | 75,5 |
| 3. | sulfat | 83 |
| 4. | sulfat | 88 |
| 5. | sulfat | 89,5 |

În tabelul 24 sunt indicate caracteristicile spectrale în IR ale sulfatului *p*-aminobenzalhidei sintetizate care au stat la baza identificării produsului și care corespund întocmai cu cele ale compusului *p.a.* al firmei “Fluka”.

Tabelul 24. Caracteristicile spectrale în IR ale sulfatului de *p*-aminobenzalhidei [355 – 356]

| Tipul vibrației | Frecvența (cm ⁻¹) | Tipul vibrației | Frecvența (cm ⁻¹) |
|---------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|
| $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$ | 3400 s | $\delta_{\text{NH}} + \delta_{\text{NH}_3^+}$ | 1560 i |
| $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ | 3300 s | $\nu_{\text{C-C}}$ sk | 1530 m |
| $\nu_{\text{NH}_3^+}$ | 3150 larg | $\delta_{\text{C-H}}$ ar | 1480 |
| $\nu_{\text{C-H}}$ ar | 3030 | $\nu_{\text{C-N}}$ | 1320 m |
| $\nu_{\text{C=O}}$ | 1680 | $\delta_{\text{C-N}} + \nu_{\text{C-C}}$ sk | 1160 m |
| $\nu_{\text{C=N}}$ | 1630 m | $\gamma_{\text{C-H}}$ | 820 m |
| $\nu_{\text{C-C}}$ sk | 1590 i | $\gamma_{\text{N-H}}$ | 800 m |

Din examinarea spectrului în IR al sulfatului de *p*-aminobenzaldehydă rezultă că în timpul preparării pastilei de bromură de potasiu produsul se desalefiază parțial, astfel încât sunt prezente pe lângă benzile sării de amoniu și cele ale aminei libere.

Încercările efectuate pentru determinarea punctelor de topire la produsele sintetizate și la produsul comercial au confirmat faptul că acestea se găsesc sub formă de sare deoarece nu s-au topit până la 300°C (p.t. al aminobenzalhidei este de 71 – 72° conform [359]).

4.3.3.2. Sinteza *p*-hidroxibenzalhidei din *p*-aminobenzalhidă [357]

Pentru obținerea *p*-hidroxibenzalhidei s-a utilizat reacția cunoscută de înlocuire a grupării –NH₂ cu gruparea –OH prin diazotare urmată de hidroliză.

S-a adaptat metoda descrisă în literatură pentru obținerea acidului 4-hidroxibenzoic din acidul 4-aminobenzoic [361, p.257]. Astfel, s-a lucrat cu o suspensie de *p*-aminobenzalhidă în acid sulfuric diluat la 80°, la care s-a adăugat soluția de NaNO₂. S-a observat că în timpul reacției amestecul spumează puternic dacă se lucrează cu *p*-aminobenzalhidă bază liberă și nu spumează dacă se lucrează cu sulfatul preparat în prealabil. S-au efectuat 19 sinteze, dintre care zece cu baza liberă și nouă cu sulfat, respectiv cu clorhidrat de *p*-aminobenzalhidă. Randamentele au variat între 40 – 83 %, fiind mai bune pentru reacția efectuată cu sulfat de *p*-aminobenzalhidă. Din seria de sinteze efectuat rezultă că temperatura optimă de lucru este 80°C. Producții obținuți s-au caracterizat prin determinarea punctelor de topire și spectrelor de IR și RMN.

Tabelul 25. Influența temperaturii asupra randamentului reacției de obținere a *p*-hidroxibenzaldehidei

| Nr. sintezei | Temperatura (°C) | Randamentul (%) | Punctul de topire (°C) | Nr. sintezei | Temperatura (°C) | Randamentul (%) | Punctul de topire (°C) |
|--------------|------------------|-----------------|------------------------|--------------|------------------|-----------------|------------------------|
| 1. | 50 | 40 | 107 – 9 | 11. | 60 | 50 | 110 – 12 |
| 2. | 55 | 45 | 107 – 9 | 12. | 65 | 48 | 110 – 12 |
| 3. | 60 | 45 | 108 – 10 | 13. | 70 | 71 | 113 – 15 |
| 4. | 65 | 50 | 110 – 12 | 14. | 75 | 69 | 113 – 15 |
| 5. | 70 | 59,5 | 111 – 13 | 15. | 80 | 80 | 114 – 16 |
| 6. | 75 | 62,5 | 112 – 14 | 16. | 80 | 83 | 114 – 16 |
| 7. | 80 | 72,3 | 112 – 14 | 17. | 85 | 80 | 114 – 16 |
| 8. | 85 | 67 | 111 – 12 | 18. | 90 | 60 | 110 – 12 |
| 9. | 90 | 52 | 110 – 12 | 19. | 100 | – | – |
| 10. | 100 | – | – | | | | |

Sintezele 1 – 10 s-au efectuat cu bază liberă; sintezele 13 și 14 s-au efectuat cu clorhidrat, iar sintezele 11, 12, 15 – 19 cu sulfat de *p*-aminobenzaldehidă.

4.3.4. Sinteza *p*-hidroxibenzaldehidei prin blocarea temporară a pozițiilor reactive

Posibilitatea de a elimina relativ ușor grupările *terț*-butil din compușii aromatici, ne-a determinat să adoptăm metoda de obținere a *p*-hidroxibenzaldehidei plecând de la fenolii 2,6-disubstituiți cu grupe *terț*-butil. S-a plecat de la 2,6-diterțbutil-4-metilfenol care a fost oxidat la aldehida 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzoică, precum și de la 2,6-diterțbutil-fenol, care a fost formilat atât prin reacție Sommelett cât și prin reacție Duff. Toate aceste metode au dus la același produs: aldehida 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzoică. Aceasta a fost apoi dezalchilată obținându-se produsul dorit (*p*-hidroxibenzaldehida) cu un randament foarte bun (85 – 89 %).

Metoda are marele avantaj față de cele precedente că produsul nu este contaminat cu izomer *orto* și randamentul dezalchilării este foarte bun. Pe de altă parte, terțbutil-fenolii folosiți sunt produși cu aplicații industriale, fiind folosiți ca antioxidanți pentru poliolefine, cauciucuri sintetice etc.

4.3.4.1. Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei pornind de la 2,6-diterțbutil-4-metilfenol [363 – 364]

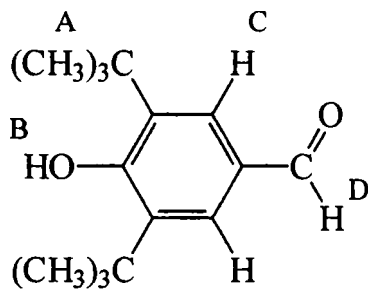
2,6-Diterțbutil-4-metilfenolul este un antioxidant folosit pe scară largă pentru stabilizarea polimerilor, fiind cunoscut sub denumirile comerciale de “Topanol OC” sau “Ionol”. Oxidarea topanolului la aldehydă 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzoică se realizează cu brom fie în mediu de *terț*-butanol (randament 91%), fie în mediu de acid acetic (randament 85%). Noi am efectuat sinteza în mediu de acid acetic, cu randament de 80%. Produsul a fost caracterizat prin determinarea punctului de topire (188°C) și spectroscopie IR și RMN (tabelul 26).

Tabelul 26. Caracteristicile spectrale ale 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei

a) Spectrul de IR

| Tipul vibrației | Frecvența (cm ⁻¹) | Tipul vibrației | Frecvența (cm ⁻¹) |
|------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| ν_{OH} | 3430 | $\nu_{\text{C-H}}$ ald. arom. | 2830 |
| $\nu_{\text{C-H}}$ arom. | 3000 | ν_{sk} t-butil | 1250 |
| ν_{CH_3} asim. | 2960 | $\nu_{\text{C=O}}$ | 1680 |
| ν_{CH_3} sim. | 2860 | $\nu_{\text{C-O}}$ fenolic | 1200 |
| $\delta_{\text{C-C}}$ arom. | 1480 | $\nu_{\text{C-C}}$ ald. arom. | 1100 |
| δ_{CH_3} asim. | 1440 | γ_{CH_3} | 890 |
| δ_{CH_3} sim. | 1390 | $\gamma_{\text{C-H}}$ arom. tetrasubs. (1,2,3,5) | 810 |
| δ_{CH} ald. | 1370 | ciclu arom. | 680 |

b) Spectrul RMN

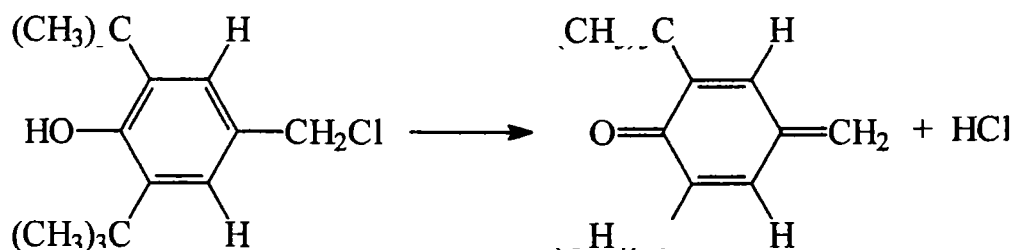


| Tipul de proton | Deplasarea chimică δ (ppm) | Valoarea integralei |
|-----------------|-----------------------------------|---------------------|
| A | 1,50 | 18 |
| B | 5,88 | 1 |
| C | 7,73 | 2 |
| D | 9,85 | 1 |

4.3.4.2. Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei prin reacție Sommelet [365]

Obținerea 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei a necesitat obținerea 2,6-diterțbutil-4-clormetil-fenolului. Pentru aceasta s-a elaborat o metodă originală de clormetilare a 2,6-diterțbutil-fenolului cu clor-dimetileter în prezență de $ZnCl_2$ anhidră.

În principiu metoda constă în tratarea soluției benzenice de 2,6-diterțbutil-fenol la $0-5^\circ C$ cu clor-dimetileter în prezență de $ZnCl_2$ anhidră. După eliminarea catalizatorului prin decantare și distilarea componentelor volatile soluția benzenică rămasă a 2,6-diterțbutil-4-clormetil-fenolului, spălată cu apă și soluție de carbonat de sodiu 5%, s-a folosit ca atare la obținerea aldehidei prin reacție cu urotropină în mediu de acid acetic. Înainte de adăugarea urotropinei benzenul s-a îndepărtat prin distilare. S-a evitat separarea clormetilderivatului ca atare, deoarece acesta cu mare ușurință elimină HCl dând produse chinometanice colorate polimerizabile care produc dificultăți la separarea produsului.



De asemenea a fost necesară folosirea unei atmosfere inerte de azot pentru evitarea obținerii de produși secundari de oxidare. Produsul obținut cu un randament global de 65% față de 2,6-diterțbutil-fenol a fost caracterizat prin p.t. (186 – 187°C) și spectroscopie IR și RMN, dovedindu-se a fi identic cu produsul obținut prin oxidare cu brom a topanolului.

4.3.4.3. Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxi-benzaldehidei prin reacție Duff [362]

Reacția Duff de obținere a alchidelor fenolice, înrudită cu reacția Sommelet (prin faptul că folosește urotopina), are avantajul față de aceasta că se aplică direct fenolilor, fără a mai fi necesară obținerea produsului clormetilic.

În schimb metoda este mai costisitoare, necesitând cantități mari de acid boric și etilen-glicol a căror recuperare din soluțiile mumă după separarea produsului este dificilă. Randamentul reacției a fost de 89%, iar produsul obținut – caracterizat prin p.t. (186 – 187°C) și spectroscopie IR și RMN s-a dovedit a fi identic cu cel preparat prin metodele anterioare.

În cazul de față produsul a fost analizat și prin cromatografie de gaz-lichid folosind o coloană de 2 m-cu umplutură OV-7 la temperatură variabilă, programată între 140 – 220°C.

4.3.4.4. Dezalchilarea 3,5-diterțbutil-4-hidroxi-benzaldehidei în vederea obținerii 4-hidroxi-benzaldehidei [361, 365]

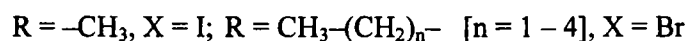
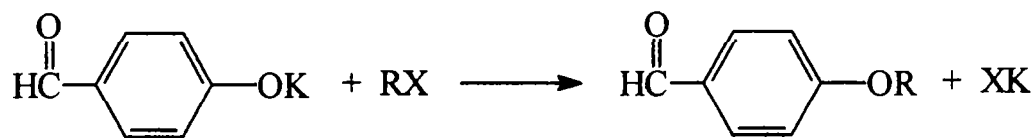
Se cunoaște proprietatea compușilor aromatici substituiți cu grupe *terț*-butil de a se dezalchila cu mare ușurință în prezența catalizatorilor acizi. Drept catalizatori au fost folosiți: acidul sulfuric, acidul *p*-toluensulfonic, BF₃ și AlCl₃.

În literatură [361] se indică drept catalizator preferat AlCl₃ întrucât în prezența celorlalți catalizatori au loc și reacții secundare de condensare. Drept solvent preferat se indică 1,2-diclorbenzenul. Alți solvenți nepolari ca eterul de petrol, sulfura de carbon și toluenul prezintă dezavantajul unor viteze mici de reacție. 1,2-Diclorbenzenul în urma reacției se alchilează parțial. Reacția are loc la temperatură relativ scăzută (50°C) timp de 18 ore. Proporția de AlCl₃ față de aldehydă este mare (2 : 1). Randamentul dezalchilării a fost de circa 89%.

În afară de catalizatorii indicați în literatură s-au mai încercat fenoxidul de aluminiu și clorura ferică. Dezavantajul acestor catalizatori mai puțin activi decât AlCl_3 este că necesită o temperatură mai ridicată de reacție pentru asigurarea unei viteze convenabile (cca 120°C).

4.3.5. Eterificarea *p*-hidroxibenzaldehidei [357, 366 – 368]

Eterificarea *p*-hidroxibenzaldehidei s-a făcut cu ICH_3 și bromură de alchil în KOH metanolic.



În tabelul 27 sunt indicate rezultatele sintezelor efectuate, iar în tabelul 28 sunt caracterizate *p*-alcoxibenzaldehidele obținute prin indice de refracție și spectroscopie în IR și RMN.

Tabelul 27. Sinteze de *p*-alcoxibenzaldehide ^{a)}

| R | Timp reacție ore | P.f. °C (mm Hg) | Cantitate g | Rand. % |
|---------------------------------------|------------------|-----------------|-------------|---------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ | 6 | 120 – 2 (9) | 9 – 10 | 60 – 68 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ | 6 | 108 – 9 (7) | 8,5 – 9 | 50 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ | 8 | 140 – 1 (7) | 10,6 | 56 |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ | 20 | 170 – 1 (12) | 10,3 | 51 |

^{a)} sintezele au fost efectuate în etanol

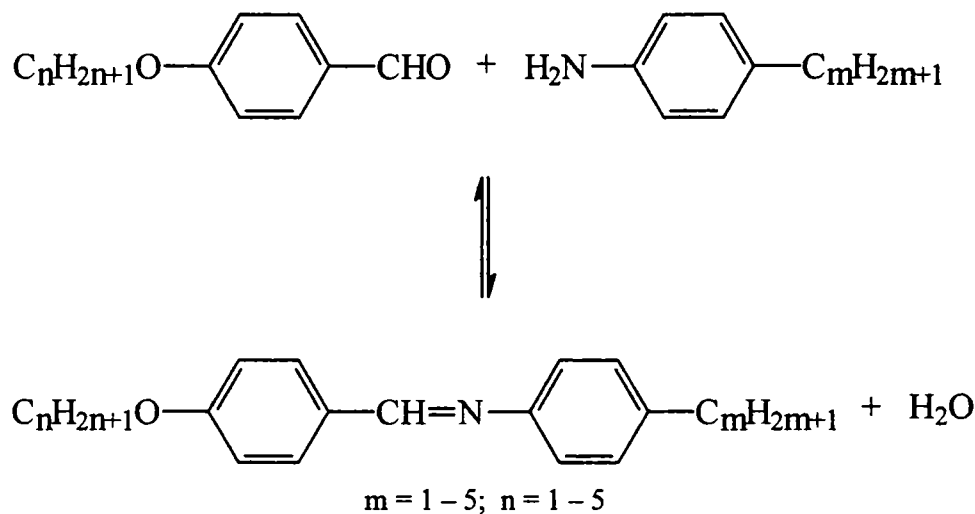
Tabelul 28. Caracterizarea *p*-alcoxibenzaldehidelor

| R | n _D (literatură) | Spectrul IR, cm ⁻¹ | | | Spectrul ¹ H-RMN, δ (ppm) | | | | | | |
|--|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | v _{C=O} | v _{C-C} | v _{Ar} | CHO | Ar | CH ₂ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₂ | CH ₃ |
| CH ₃ O- | 1,5730 (1,5730) | 1680 | 1240 1010 | 1580 1590 | 9,9 | 7,8 7,0 | - | - | - | - | 3,9 |
| CH ₃ CH ₂ O- | 1,5588 | 1690 | 1260 1030 | 1580 1600 | 9,8 | 7,7 6,9 | 4,0 | - | - | - | 1,4 |
| CH ₃ (CH ₂) ₂ O- | 1,5513 | 1690 | 1250 1010 | 1595 1680 | 9,8 | 7,7 6,9 | 3,9 | 1,8 | - | - | 1,0 |
| CH ₃ (CH ₂) ₃ O- | 1,5389 (1,5499) [371] | 1690 | 1250 1020 | 1580 1600 | 9,8 | 7,7 6,9 | 3,9 | 1,9 | - | 1,3 | 0,9 |
| CH ₃ (CH ₂) ₄ O- | 1,5317 (1,5340) [371] | 1690 | 1250 1010 | 1580 1600 | 9,8 | 7,7 7,0 | 4,0 | 1,9 | - | 1,4 | 1,0 |

4.4. Sinteza și caracterizarea unor N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcilaniline cu caracter de cristale lichide

4.4.1. Sinteza N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcilanilinelor [369]

S-au sintetizat 25 N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcilaniline prin condensare directă, fără solvenți sau catalizator, a aldehidelor cu anilinele corespunzătoare. Această cale de sinteză s-a dovedit cea mai avantajoasă, având în vedere puritatea înaltă necesară cristalelor lichide cu utilizări în displeiurile opto-electronice:



p-Alcobenzaldehydele și *p*-alcilanilinele au fost obținute prin procedeele indicate în subcapitolele 4.2 [352] și 4.3 [357, 365].

Prin amestecarea de cantități echimolare de aldehide cu anilinele corespunzătoare, reacția de condensare decurge spontan la temperatura camerei în cca 30 minute cu randamente practic cantitative. Aceasta indică că echilibrul reacției este deplasat în favoarea produșilor în cazul N-(4'-alcobenziliden)-4-alcilanilinelor.

Purificarea substanțelor obținute s-a făcut prin dizolvare în etanol absolut, la temperatura camerei și recristalizare prin răcire la -25°C ... -20°C. S-a ales acest procedeu de purificare deoarece o parte din produse sunt în stare nematică respectiv smectică la temperatura camerei. Randamentele de obținere a benzilidenanilinelor după o recristalizare din etanol absolut au variat între 68 – 90 %. Puritatea produșilor astfel obținuți a fost verificată prin analiză elementară și prin determinarea punctelor de tranziție (tabelul 29).

Tabelul 29. Temperaturile de tranziție și rezultatele analizei elementare ale compuşilor



| Nr. crt. | m | n | Temperatura de tranziție exp. °C | | | | | Temperatura de tranziție lit. °C | | | | | Formula generală | % C | | % H | | % N | | | | |
|----------|---|---|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| | | | t _{top} | S ₃ -S ₂ | S ₂ -S ₁ | S ₁ -N | N-I | t _{top} | S ₃ -S ₂ | S ₂ -S ₁ | S ₁ -N | N-I | | Calc. | Găsit | Calc. | Găsit | Calc. | Găsit | | | |
| 1. | 1 | 1 | 92 | - | - | - | - | (38)* | - | - | 92 | - | - | - | - | (38)* | 70,79 | 79,98 | 6,71 | 6,73 | 6,21 | 6,39 |
| 2. | 1 | 2 | 93 | - | - | - | - | (79)* | - | - | 94 | - | - | - | - | (80)* | 80,30 | 80,29 | 7,16 | 7,28 | 5,85 | 5,95 |
| 3. | 1 | 3 | 62 | - | - | - | - | (49)* | - | - | - | - | - | - | - | - | 80,60 | 80,79 | 7,56 | 7,70 | 5,52 | 5,67 |
| 4. | 1 | 4 | 65 | - | - | - | - | (48)* | 68 | 66 | 66 | - | - | - | 68 | (49)* | 80,86 | 80,96 | 7,86 | 7,86 | 5,24 | 5,24 |
| 5. | 1 | 5 | 54 | - | - | - | - | (39)* | 58 | - | - | - | - | - | - | - | 81,01 | 81,13 | 8,24 | 8,38 | 4,98 | 5,11 |
| 6. | 2 | 1 | 57 | - | - | - | - | (28)* | 70 | 57 | 57 | - | - | - | (28)* | - | 80,30 | 80,37 | 7,16 | 7,26 | 5,85 | 6,01 |
| 7. | 2 | 2 | 67 | - | - | - | - | 70 | 70 | 67 | 67 | - | - | 70 | - | - | 80,60 | 80,80 | 7,56 | 7,75 | 5,52 | 5,70 |
| 8. | 2 | 3 | 66,5 | - | - | - | - | 66,5 | 66,5 | 67 | 67 | - | - | 67 | - | - | 80,86 | 81,04 | 7,92 | 8,07 | 5,24 | 5,27 |
| 9. | 2 | 4 | 41 | - | - | - | - | 51 | 65 | 40,5 | 40,5 | - | - | 51 | 65,5 | - | 81,01 | 81,21 | 8,24 | 8,28 | 4,98 | 4,93 |
| 10. | 2 | 5 | 56 | - | - | - | - | 61 | 61 | 56 | 56 | - | - | 61 | 61 | - | 81,31 | 81,53 | 8,63 | 8,73 | 4,74 | 4,94 |
| 11. | 3 | 1 | 44,5 | - | - | - | - | 59,5 | 59,5 | 45,5 | 45,5 | - | - | 60,5 | 60,5 | - | 80,60 | 80,78 | 7,56 | 7,70 | 5,52 | 5,61 |

Tabelul 29 (continuare).

| Nr. crt. | m | n | Temperatura de tranziție exp. °C | | | | | | Temperatura de tranziție lit. °C | | | | | | Formula generală | % C | | % H | | % N | |
|----------|---|---|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------|------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------|------|---------|------------------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | t _{top} | S ₃ -S ₂ | S ₂ -S ₁ | S ₁ -N | N-I | t _{top} | S ₃ -S ₂ | S ₂ -S ₁ | S ₁ -N | N-I | Calc. | Găsit | | Calc. | Găsit | Calc. | Găsit | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Calc. | Găsit |
| 12. | 3 | 2 | 76 | - | - | - | - | 97 | 76 | - | - | - | - | 97 | C ₁₈ H ₂₁ NO | 80,86 | 80,93 | 7,92 | 8,07 | 5,24 | 5,38 |
| 13. | 3 | 3 | 57,5 | - | - | - | - | 68 | 57,5 | - | - | - | - | 68 | C ₁₉ H ₂₃ NO | 81,01 | 81,25 | 8,24 | 8,39 | 4,98 | 5,15 |
| 14. | 3 | 4 | 53 | - | - | - | - | 82 | 54 | - | - | - | - | 82,5 | C ₂₀ H ₂₅ NO | 81,29 | 81,50 | 8,46 | 8,62 | 4,74 | 4,78 |
| 15. | 3 | 5 | 57 | - | - | - | - | 74,5 | 57 | - | - | - | - | 74,5 | C ₂₁ H ₂₇ NO | 81,51 | 81,70 | 8,79 | 8,95 | 4,53 | 4,62 |
| 16. | 4 | 1 | 22 | - | - | - | - | 47 | 22 | - | - | - | - | 47 | C ₁₈ H ₂₁ NO | 80,86 | 81,03 | 7,92 | 8,16 | 5,24 | 5,29 |
| 17. | 4 | 2 | 36 | - | - | - | - | 79 | 37 | - | - | - | - | 80 | C ₁₉ H ₂₃ NO | 81,01 | 81,28 | 8,24 | 8,45 | 4,98 | 4,95 |
| 18. | 4 | 3 | 41 | - | - | - | - | (23,5)* | 41,1 | - | - | - | (23,3)* | 55,7 | C ₂₀ H ₂₅ NO | 81,26 | 81,42 | 8,46 | 8,62 | 4,74 | 4,73 |
| 19. | 4 | 4 | - | 41 | 45 | 45 | 74,5 | 74,5 | 8 | 41 | 45,2 | 45,7 | 74,7 | C ₂₁ H ₂₇ NO | 81,45 | 81,61 | 8,73 | 8,96 | 4,53 | 4,57 | |
| 20. | 4 | 5 | 26 | - | 52 | 52 | 69 | 69 | 24 | - | 52 | 54 | 71 | C ₂₂ H ₂₉ NO | 81,66 | 81,69 | 9,04 | 9,34 | 4,33 | 4,36 | |
| 21. | 5 | 1 | 37,5 | - | - | - | 61 | 61 | 38 | - | - | - | 58 | C ₁₉ H ₂₃ NO | 81,01 | 81,25 | 8,24 | 8,42 | 4,98 | 4,89 | |
| 22. | 5 | 2 | 62 | - | - | - | 89 | 89 | 63,3 | - | - | - | 90,4 | C ₂₀ H ₂₅ NO | 81,31 | 81,58 | 8,58 | 8,75 | 4,74 | 4,75 | |
| 23. | 5 | 3 | 31 | - | - | - | 70,5 | 70,5 | 32,7 | - | - | - | 71,1 | C ₂₁ H ₂₇ NO | 81,45 | 81,69 | 8,73 | 8,97 | 4,53 | 4,51 | |
| 24. | 5 | 4 | 29 | - | 41 | 44,5 | 84,5 | 84,5 | 28 | 30 | 41,5 | 44,4 | 84,6 | C ₂₂ H ₂₉ NO | 81,60 | 81,97 | 8,97 | 9,24 | 4,33 | 4,43 | |
| 25. | 5 | 5 | 28 | 47 | 51 | 55 | 76 | 76 | 28 | 48 | 52 | 53,6 | 77,5 | C ₂₃ H ₃₁ NO | 81,40 | 81,81 | 9,27 | 9,49 | 4,15 | 4,10 | |

S – smectic; N – nematic; I – izotrop; * – tranziții monotrope

Influența structurii asupra domeniului de temperatură în care N-(4'-alcoxibenziliden)-4-n-alchilanilinele sintetizate au caracter de cristale lichide reiese clar din figurile 16 și 17, în care s-au reprezentat diferențele dintre temperaturile de clarificare și topire ($T_{\text{izotrop}} - T_{\text{topire}}$) în funcție de numărul atomilor de carbon din catena alcoxi (figura 16) și catena alchil (figura 17).

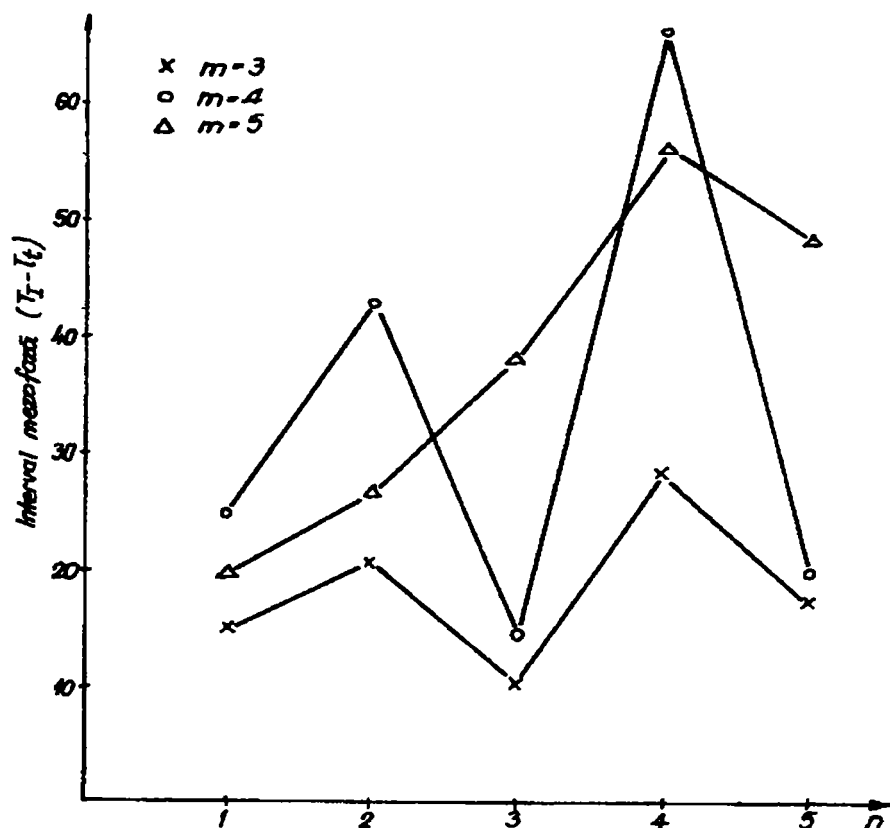


Figura 16. Variația intervalului de mezomorfism ($T_I - T_t$) cu numărul de atomi de carbon din catena alcoxi (n)

Din figura 16 rezultă că intervalul de temperatură al mezomorfismului termotrop este mult mai mare pentru catenele alcoxi cu număr par de atomi de carbon decât al celor cu număr impar pentru aceeași catenă alchil. Diferențele acestea sunt mai accentuate în cazul catenelor pare alchil.

Pentru benzilidenanilinele la care catena din gruparea alcoxi rămâne neschimbată se observă odată cu creșterea catenei alchil o creștere a domeniului de temperatură în care produșii respectivi au caracter de cristale lichide (figura 17).

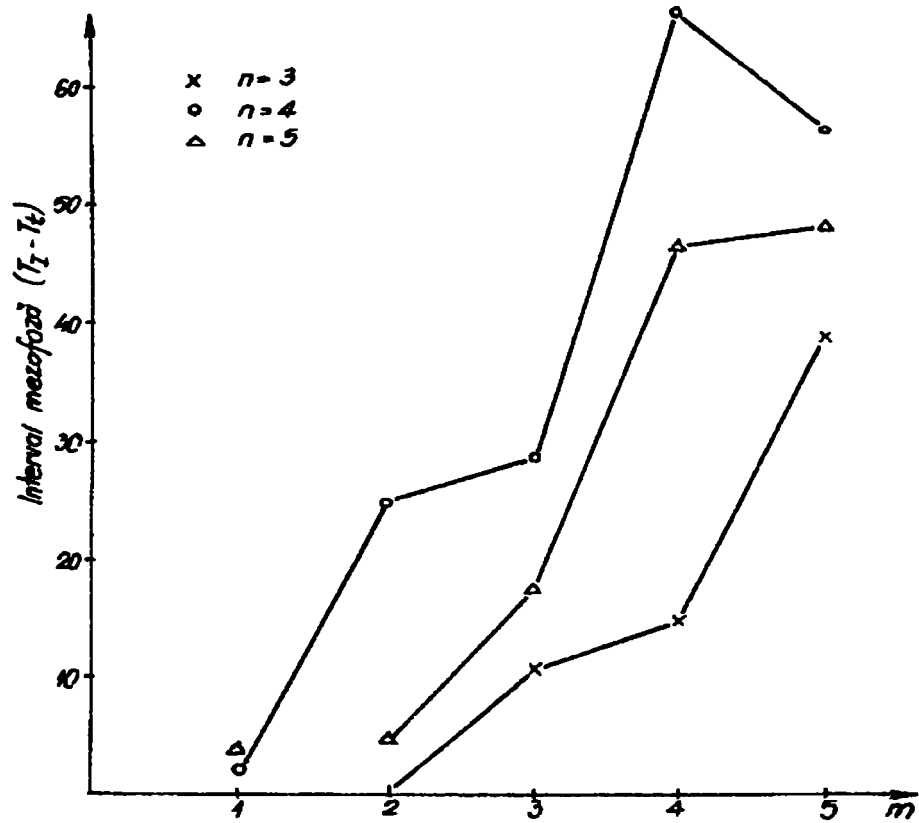


Figura 17. Variația intervalului de mezomorfism ($T_1 - T_1$) cu numărul de atomi de carbon din catena alchil (m)

Deși mai puțin marcată această creștere are un caracter zigzagat fiind mai importantă pentru trecerea de la radicali alchil impari la radicali pari decât invers.

4.4.2. Textura N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcilanilinelor

Cea mai convenabilă și comună metodă pentru detectarea stărilor lichid-cristline este observarea la microscopul cu lumină polarizată. Figurile obținute prin acest procedeu se numesc texturi.

Se cunoaște faptul că aceleași texturi pot să apară în diferite substanțe cu structuri diferite care au caracter de cristale lichide. Pe de altă parte, aceeași fază lichid-cristalină a unei substanțe poate să apară în diferite texturi în funcție de condițiile experimentale, în special modul de încălzire sau răcire.

O dificultate în găsirea unei corelații între texturi și fazele lichid-cristline este faptul că textura depinde de omogenitatea stratului de cristal lichid și este influențată de orientarea cristalelor lichide față de direcția de observare.

Cristalele lichide au defecte (tipice pentru structurile reale) care sunt vizibile la microscop și care determină apariția unor texturi tipice cum sunt de exemplu structurile filiforme concurente într-un punct ("schlieren textures") sau texturi în care defectele nu pot fi recunoscute (texturi omogene).

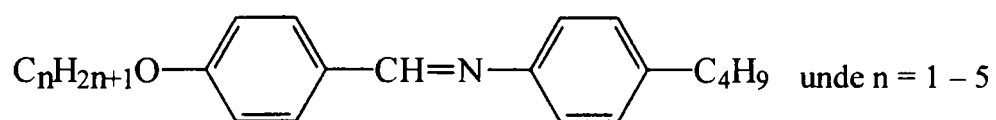
Defectele cristalelor lichide se împart în două categorii:

- Defecte de echilibru termic – particule interstițiale și vacanțe care în general nu sunt vizibile la microscop și deci nu influențează textura.
- Defecte care nu sunt în echilibru termic și care sunt predominante pentru formarea diferitelor texturi ale cristalelor lichide (dislocații de translație, dislocații de rotație, inversia liniilor de suprafață) [372].

Întucât în literatură nu s-au găsit date privitoare la textura benzilidenanilinelor sintetizate de noi, odată cu determinarea temperaturilor de tranziție la microscopul cu masă încălzitoare și lumină polarizată, s-au fotografiat texturile mezofazelor care s-au analizat după aceea.

În tabelul 30 sunt indicate texturile mezofazelor unei serii de cinci cristale lichide. Din tabel reiese clar faptul că mezofazele stabile într-un interval mai mare de temperatură își pot schimba textura în funcție de temperatură.

Tabelul 30. Texturile mezofazelor cristalelor lichide cu structura



| Nr. crt. | n | Mezofaza | Temperatura (°C) | Textură |
|----------|---|---------------------------------------|------------------|---|
| 1. | 1 | nematică | 30 | striată |
| 2. | 1 | nematică | 42 | filiformă (sehlieren texture) |
| 3. | 2 | nematică | 42 | mozaic și filiformă |
| 4. | 3 | nematică monotropă | 27 | formă de evantai întrerupt |
| 5. | 3 | nematică monotropă | 28,5 | formă de evantai întrerupt |
| 6. | 3 | nematică | 44 | formă de evantai întrerupt |
| 7. | 3 | nematică | 54 | formă de evantai întrerupt și filiformă |
| 8. | 3 | parțial nematică, parțial izotropă | 58 | filiformă |
| 9. | 4 | smectică 3 | 31 | mozaic |
| 10. | 4 | smectică 3 | 34 | mozaic |
| 11. | 4 | smectică 2 | 42 | mozaic |
| 12. | 4 | smectică 1 | 45 | filiformă |
| 13. | 4 | nematică | 51 | mozaic mărunț |
| 14. | 4 | nematică | 63 | mozaic mare |
| 15. | 4 | nematică | 74 | mozaic mare |
| 16. | 4 | nematică | 75 | filiformă cu două brațe |
| 17. | 5 | smectică 2 | 26 | filiformă cu patru brațe |
| 18. | 5 | smectică 2 | 44 | mozaic |
| 19. | 5 | smectică 2 | 48 | mozaic și filiformă |
| 20. | 5 | smectică 2 | 49 | filiformă și mozaic |
| 21. | 5 | smectică 1 | 52 | filiformă |
| 22. | 5 | nematică | 58 | mozaic mărunț |
| 23. | 5 | nematică | 62 | striată |

În figurile 18a – 18f sunt ilustrate șase dintre texturile enumerate în tabelul 30, și anume cele de la pozițiile 6, 8, 11, 14, 16 și 23.

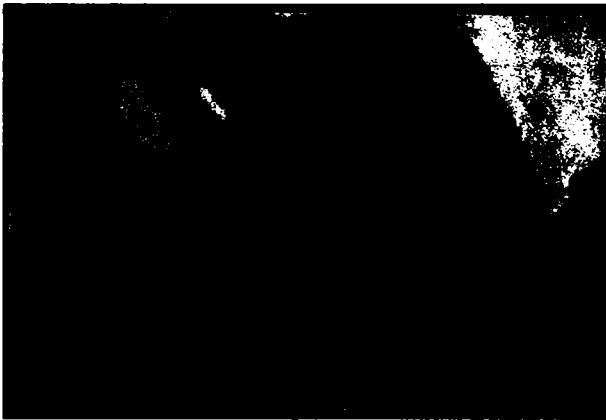


Figura 18a. Mezofază nematică cu textură de evantai



Figura 18b. Mezofază nematică cu textură filiformă

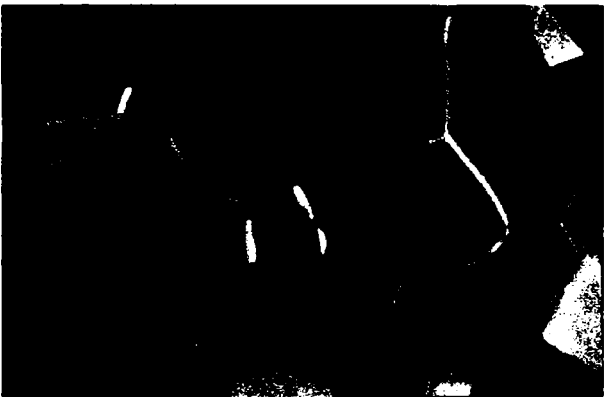


Figura 18c. Mezofază smectică cu textură de mozaic



Figura 18d. Mezofază nematică cu textură de mozaic



Figura 18e. Mezofază nematică cu textură filiformă



Figura 18f. Mezofază nematică cu textură striată

4.4.3. Analiza derivatografică a N-(4'-n-alcoxibenziliden)-4-n-alchilanilinelor [369]

Influența structurii asupra stabilității termice a benzilidenanilinelor sintetizate a fost urmărită prin analiză derivatografică (tabelul 31).

Alurile derivatogramelor pentru diversele combinații studiate sunt asemănătoare. Spre exemplificare prezentăm derivatograma N-(4'-n-pentoxibenziliden)-4-n-metilanilinei (figura 19).

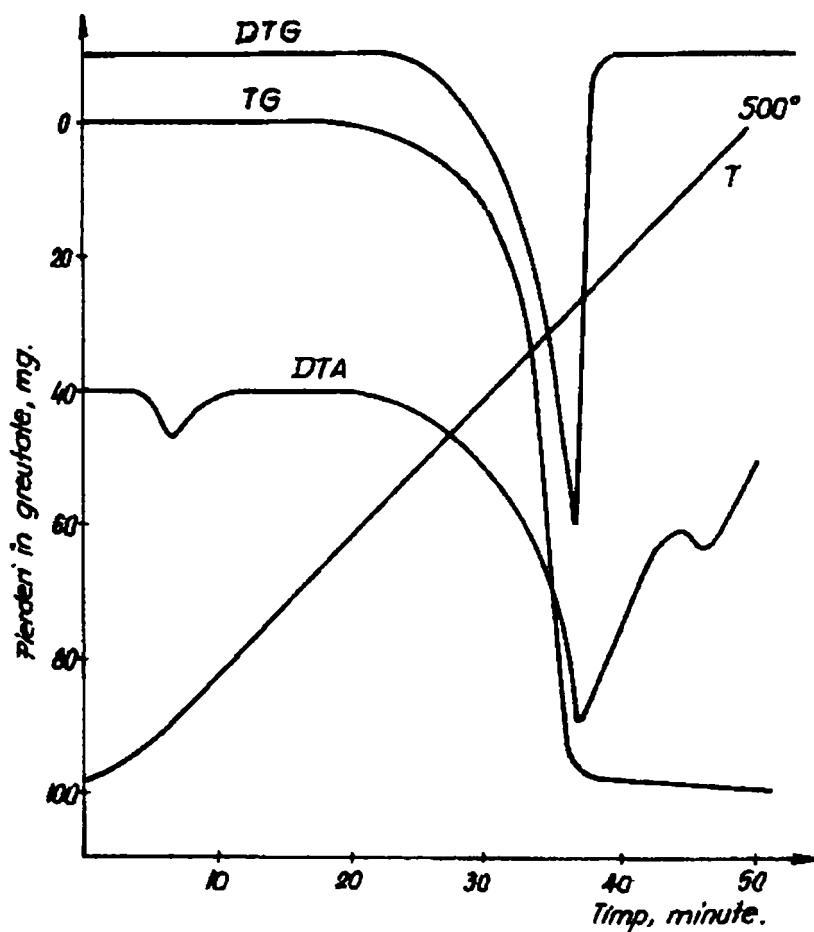


Figura 19. Derivatograma N-(4'-n-pentoxibenziliden)-4-n-metilanilinei

Din curba termogravimetrică (TG) rezultă că produșii încep să piardă în greutate la temperaturi care variază între 120 – 200°, procesul se accentuează cu creșterea temperaturii, iar în intervalul 340 – 410° practic nu mai există reziduu în creuzet.

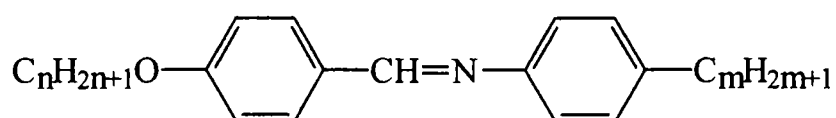
Pe curba termică diferențială (DTA), apare un proces endoterm în domeniul 30 – 100° ce corespunde, în limita erorilor metodei, temperaturii de tranziție din stare solidă în lichid izotrop pentru benzilidenanilinele care au mezofaze monotrope, respectiv trecerii din stare cristalină sau smetică în stare nematică pentru cele care prezintă mezomorfism enantiotrop.

Un al doilea proces endoterm, mult mai pronunțat, este prezent în intervalul de temperatură 327 – 390°, al cărui maxim corespunde temperaturii de fierbere a benzilidenanilinei respective. Examinând datele din tabelul 31 și figurile 20 și 21 rezultă că temperaturile de fierbere depind în mare măsură de structura grupărilor alcoxi și alchil. Astfel, deși se observă o creștere generală a punctelor de fierbere cu masa moleculară, pentru aceeași grupare alchil din restul anilinic temperaturile cresc mai mult la trecerea numărului de atomi de carbon din catena alcoxi de la impar la par decât în cazul invers, în care uneori se observă o scădere a punctului de fierbere (figura 20). Un aspect perfect similar apare și în cazul modificării numărului de atomi din gruparea alchil pentru aceeași grupare alcoxi din restul aldehydic (figura 21).

În concluzie, comportarea la fierbere ca și comportarea la trecerea din fază solidă în mezofază, respectiv din mezofază în stare de lichid izotrop, demonstrează că ordonarea și asocierea moleculelor depind de caracterul par sau impar al numărului de atomi de carbon din radicalii alchilici.

În cazul radicalilor alchilici cu număr par de atomi de carbon în gruparea alcoxi din restul aldehydic sau greșați direct pe restul anilinic, asocierea intermoleculară este mai importantă decât în cazul radicalilor cu număr impar de atomi de carbon.

Tabelul 31. Rezultatele analizei derivatografice a compușilor



| Nr. | m | n | Temperatura de tranziție °C (DTA) | | Stabilitate °C (TG) | Temperatura de fierbere °C (DTG și DTA) |
|-----|---|---|--------------------------------------|-----------|------------------------|---|
| | | | C → I | C (S) → N | | |
| 1. | 1 | 1 | 92 | – | 140 | 327 |
| 2. | 1 | 2 | 95 | – | 163 | 335 |
| 3. | 1 | 3 | 65 | – | 155 | 340 |
| 4. | 1 | 4 | 63 | – | 160 | 340 |
| 5. | 1 | 5 | 50 | – | 160 | 360 |
| 6. | 2 | 1 | 54 | – | 160 | 337 |
| 7. | 2 | 2 | – | 68 | 182 | 362 |
| 8. | 2 | 3 | 69 | – | 160 | 350 |
| 9. | 2 | 4 | – | 49 | 165 | 360 |
| 10. | 2 | 5 | – | 53 | 167 | 383 |
| 11. | 3 | 1 | – | 45 | 130 | 328 |
| 12. | 3 | 2 | – | 79 | 168 | 355 |
| 13. | 3 | 3 | – | 52 | 160 | 342 |
| 14. | 3 | 4 | – | 56 | 200 | 370 |
| 15. | 3 | 5 | – | 52 | 185 | 370 |
| 16. | 4 | 1 | – | – | 170 | 370 |
| 17. | 4 | 2 | – | 38 | 175 | 375 |
| 18. | 4 | 3 | – | 46 | 120 | 370 |
| 19. | 4 | 4 | – | 48 | 185 | 385 |
| 20. | 4 | 5 | – | 50 | 180 | 390 |
| 21. | 5 | 1 | – | 40 | 135 | 320 |
| 22. | 5 | 2 | – | 60 | 155 | 365 |
| 23. | 5 | 3 | – | 34 | 140 | 380 |
| 24. | 5 | 4 | – | 47 | 190 | 395 |
| 25. | 5 | 5 | – | 50 | 150 | 390 |

C – cristalin

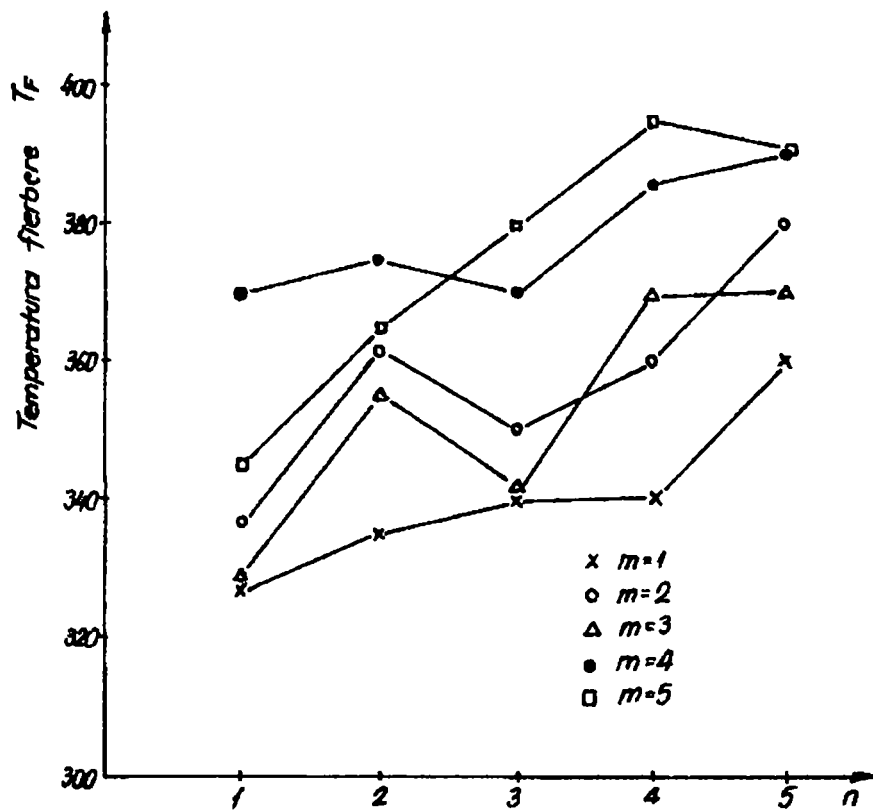


Figura 20. Variația punctelor de fierbere cu numărul de atomi de carbon din catena alcoxi (n)

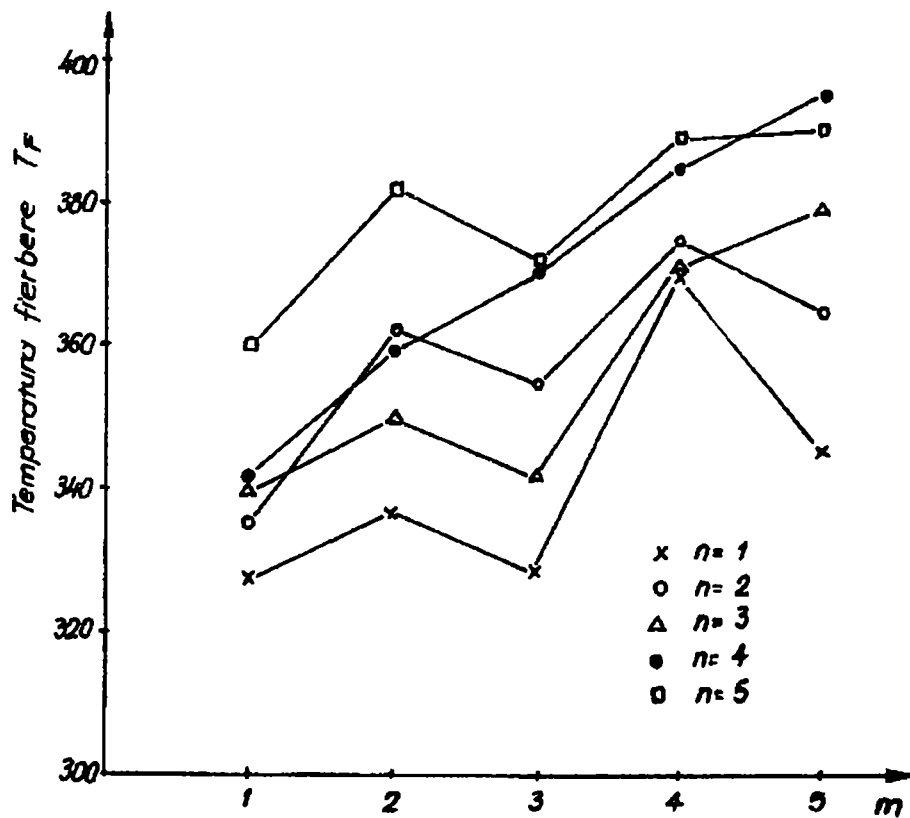


Figura 21. Variația punctelor de fierbere cu numărul de atomi de carbon din catena alchil (m)

4.5. Caracterizarea prin spectroscopie UV, IR și $^1\text{H-RMN}$ a unor N-(4'-n- alcoxibenziliden)-4-n-alchilaniline cu caracter de cristale lichide

4.5.1. Spectre UV [374]

După cum s-a mai arătat în Capitolul 3.1.2 referitor la spectrele de absorbție în vizibil și ultraviolet a benzilidenanilinelor, molecula de benzilidenanilină are o conformație acoplanară în toate cele trei stări de agregare și anume: ciclul benzenic legat de azot este rotit față de restul moleculei cu un unghi de cca $48^\circ - 55^\circ$.

În figura 22 este ilustrat spectrul în UV al benzilidenanilinei sintetizate de noi, în n-hexan:

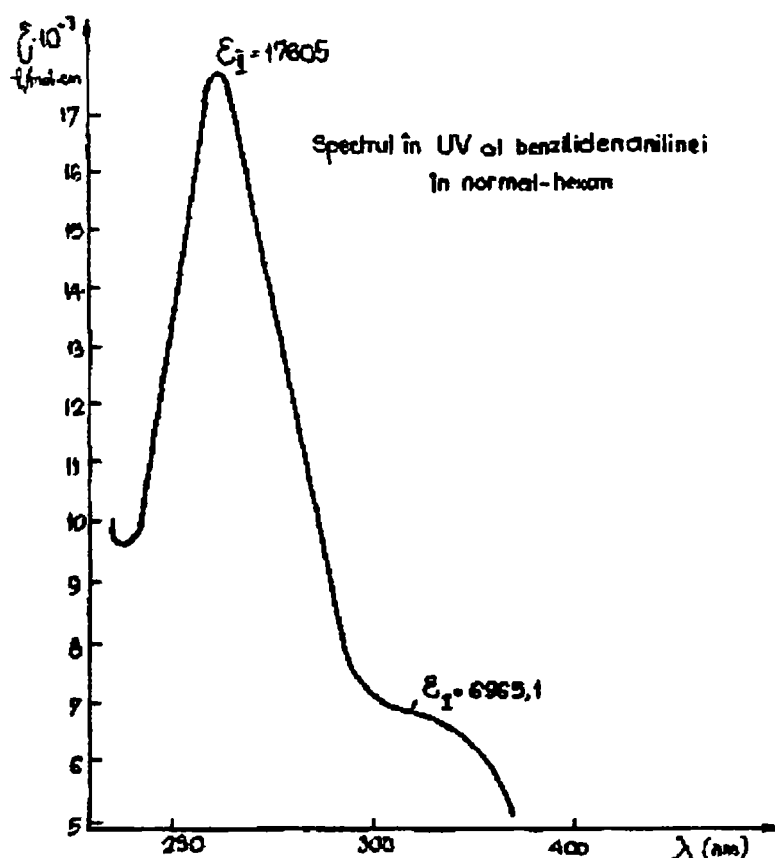


Figura 22. Spectrul în UV al benzilidenanilinei în n-hexan

Spectrul obținut corespunde cu cel din literatură pentru benzilidenanilină și este alcătuit din două maxime de absorbție: banda de la 310nm este atribuită unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ care se extinde pe întreaga moleculă dar care are originea în fragmentul anilinic, și banda de la 261nm, care este caracteristică pentru fragmentul $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=N-}$ și a fost interpretată ca o tranziție datorată unui transfer de sarcină, în care ciclul benzilidenic este donatorul și grupul azometinic acceptorul.

Poziția benzilor I și II în benzilidenanilinele *p,p'*-disubstituie, și mai ales raportul coeficienților molari de extincție $\epsilon_I / \epsilon_{II}$ poate fi ales drept criteriu spectroscopic de apreciere a coplanarității relative a lor [221].

Cristalele lichide studiate de noi au în poziția *para* a nucleului benzilidenic o grupare alcoxi, deci donoare de electroni, iar în poziția *para* a nucleului anilinic o grupare alchil, de asemenea donoare de electroni, deci cu efecte opuse asupra coplanarității moleculei de benzilidenanilină. Pentru aprecierea coplanarității relative a moleculelor de cristale lichide sintetizate de noi s-au efectuat spectrele lor în UV în n-hexan și s-au calculat rapoartele coeficienților molari de extincție $\epsilon_I / \epsilon_{II}$ a celor două benzi principale de absorbție.

În figura 23 este reprezentat spectrul N-(4'-n-butoxibenziliden)-4-n-butilanilinei. Spectrele celorlalte cristale lichide au structuri asemănătoare.

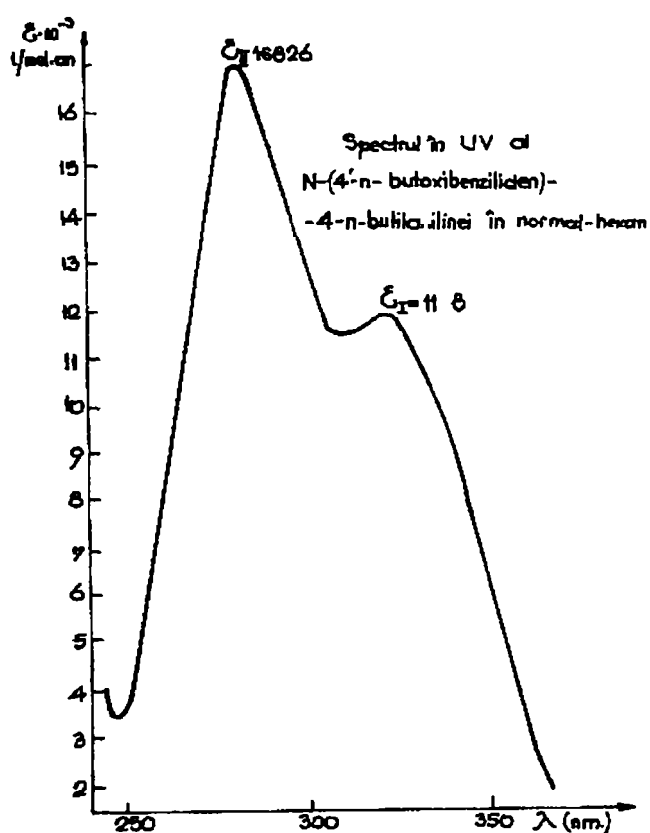
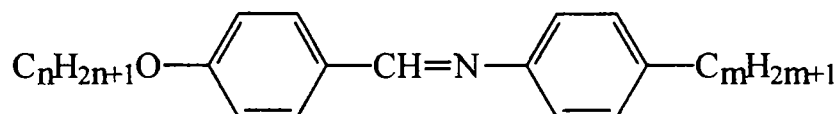


Figura 23. Spectrul în UV al N-(4'-n-butoxibenziliden)-4-n-butilanilinei în n-hexan

Examinând spectrul în UV rezultă că raportul coeficienților molari de extincție $\epsilon_I / \epsilon_{II}$ este mai mare decât în cazul benzilidenanilinei, iar banda I este deplasată batocrom cu cca 18 – 21nm, deci cristalele lichide din clasa benzilidenanilinelor studiate de noi au moleculele mai coplanare decât molecula de benzilidenanilină.

În Tabelul 32 sunt ilustrate lungimile de undă ale benzilor I și II pentru 16 dintre compușii studiați precum și raportul coeficienților molari de extincție.

Tabelul 32. Lungimile de undă și extincțiile molare pentru maximele de absorbție în UV pentru benzilidenanilinele cu următoarea structură:



| Nr. crt. | n | m | Banda I | | Banda II | | $\epsilon_I / \epsilon_{II}$ |
|----------|---|---|----------------|--------------|----------------|-----------------|------------------------------|
| | | | λ (nm) | ϵ_I | λ (nm) | ϵ_{II} | |
| 1. | 1 | 2 | 322 | 14935 | 280 | 21519 | 0,694 |
| 2. | 2 | 2 | 323 | 15332 | 280 | 21410 | 0,716 |
| 3. | 3 | 2 | 322,5 | 15545 | 281 | 21620 | 0,719 |
| 4. | 4 | 2 | 321,5 | 15443 | 282 | 21420 | 0,721 |
| 5. | 5 | 2 | 322 | 15409 | 280,5 | 21356 | 0,721 |
| 6. | 1 | 4 | 322,5 | 14423 | 280 | 20758 | 0,698 |
| 7. | 2 | 4 | 324 | 15576 | 282 | 21601 | 0,721 |
| 8. | 3 | 4 | 321 | 16015 | 278 | 22212 | 0,721 |
| 9. | 4 | 4 | 323,5 | 11888 | 282 | 16826 | 0,706 |
| 10. | 5 | 4 | 321 | 16160 | 281 | 22467 | 0,719 |
| 11. | 1 | 5 | 321,5 | 14948 | 279 | 21282 | 0,702 |
| 12. | 2 | 5 | 324,5 | 15734 | 280,5 | 22020 | 0,714 |
| 13. | 3 | 5 | 324 | 16040 | 281 | 22116 | 0,725 |
| 14. | 4 | 5 | 322,5 | 16095 | 280 | 22076 | 0,729 |
| 15. | 5 | 5 | 324 | 15810 | 280,5 | 21779 | 0,726 |
| 16. | – | – | 310 | 6965 | 261 | 15605 | 0,395 |

Toate spectrele au fost efectuate în n-hexan.

Din tabel rezultă că în fiecare serie coplanaritatea benzilidenanilinelor crește cu creșterea radicalului alcoxi pentru același radical alchil, de la C₁ până la C₃, după care rămâne practic constantă, iar pentru același radical alcoxi se observă o ușoară creștere a coplanarității moleculelor cu creșterea radicalului alchil.

4.5.2. Spectre în IR

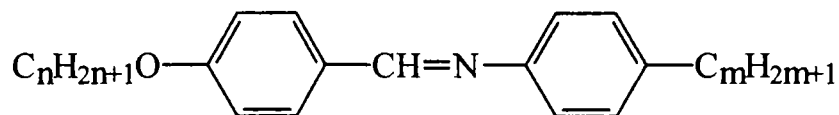
Spectrele în IR ale benzilidenanilinei și ale derivaților ei *p,p'*-disubstituiți sunt foarte complexe, în special în domeniul sub 1700 cm⁻¹. Calculele de vibrații normale efectuate pentru molecula de benzilidenanilină au arătat că practic toate benzile de vibrație sunt rezultatul unor cuplaje a mai multor moduri de vibrație [253].

Noi am efectuat spectrele în IR pentru cele 25 de substanțe cu caracter de cristale lichide sintetizate. Înregistrarea spectrelor s-a făcut în film între geamuri de NaCl. Spectrele obținute de noi sunt foarte asemănătoare între ele în ceea ce privește poziția benzilor și diferă în mărimea intensității lor, în special a celor alifaticе, după cum era de altfel de așteptat.

Față de spectrul în IR al benzilidenanilinei, în spectrele compușilor studiați de noi apar deosebiri mai accentuate în domeniul 2850 – 3050 cm⁻¹, unde în cazul benzilidenanilinei benzile de valență $\nu_{\text{C-H}}$ din gruparea azometinică și $\nu_{\text{C-H}}$ aromatic sunt bine individualizate, iar în cazul compușilor *p,p'*-disubstituiți aceste benzi sunt acoperite de vibrațiile de valență alifaticе și în domeniul 700 – 900 cm⁻¹, care este caracteristic pentru tipul de substituție al nucleului aromatic. Restul de benzi de vibrație ale benzilidenanilinelor se regăsesc în cazul compușilor disubstituiți practic la același număr de undă, la care se adaugă desigur benzile alifaticе de deformație și benzile grupării eterice.

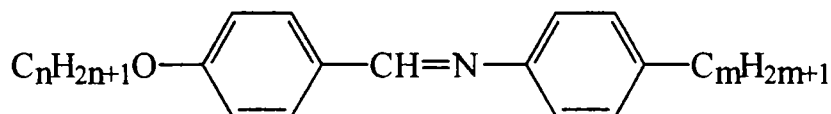
În tabelele 33 și 34 sunt indicate numerele de undă ale principalelor benzi de vibrație alifaticе, aromaticе, precum și ale grupării eterice și azometinice ale substanțelor sintetizate de noi, în comparație cu ale benzilidenanilinei nesubstituite.

Tabelul 33. Principalele benzi alifatice de absorbție în IR ale benzilidenanilinelor cu formula:



| Nr. crt. | m | n | $\nu^{as}_{CH_3}$ | $\nu^{as}_{CH_2}$ | $\nu^s_{CH_3}$ $\nu^s_{CH_2}$ | $\delta^{as}_{CH_3}$ δ_{CH_2} | $\delta^s_{CH_3}$ | γ_{CH} | γ_{CH_2} |
|----------|---|---|-------------------|-------------------|----------------------------------|---|-------------------|---------------|-----------------|
| 1. | 1 | 1 | 2950s | 2930s | 2860s | 1460m | 1390u | 985m | 730s |
| 2. | 1 | 2 | 2950s | 2930s | 2860s | 1460m | 1390s | 970m | 730s |
| 3. | 1 | 3 | 2950s | 2930m | 2860m | 1470m | 1390m | 985i | 730s |
| 4. | 1 | 4 | 2950u | 2930m | 2860s | 1470m | 1390s | 980s | 760s |
| 5. | 1 | 5 | 2950s | 2930s | 2870m | 1480m | 1390m | 970m | 730s |
| 6. | 2 | 1 | 2950u | 2930s | 2870s | 1480m | 1390m | 970m | 730s |
| 7. | 2 | 2 | 2950i | 2930n | 2860s | 1480m | 1390m | 975s | 730s |
| 8. | 2 | 3 | 2950s | 2930s | 2860s | 1480m | 1390s | 990s | 730s |
| 9. | 2 | 4 | 2950s | 2930s | 2860m | 1480m | 1390m | 970m | 730s |
| 10. | 2 | 5 | 2950s | 2930s | 2860s | 1480m | 1390s | 980s | 730s |
| 11. | 3 | 1 | 2950s | 2930s | 2860s | 1380m | 1385s | 970m | 730s |
| 12. | 3 | 2 | 2950s | 2930s | 2860s | 1480m | 1390u | 970s | 730s |
| 13. | 3 | 3 | 2950s | 2930s | 2860m | 1380m | 1390i | 980i | 730s |
| 14. | 3 | 4 | 2950s | 2930s | 2860m | 1480m | 1390m | 970m | 730s |
| 15. | 3 | 5 | 2950s | 2930s | 2860m | 1480m | 1390m | 970s | 730s |
| 16. | 4 | 1 | 2945i | 2930m | 2860s | 1480m | 1390m | 975s | 730s |
| 17. | 4 | 2 | 2945i | 2930m | 2860m | 1480m | 1390u | 980m | 730s |
| 18. | 4 | 3 | 2950s | 2930m | 2860m | 1480i | 1385s | 970m | 730s |
| 19. | 4 | 4 | 2950u | 2930u | 2860m | 1470m | 1390s | 970m | 730s |
| 20. | 4 | 5 | 2950u | 2930s | 2860m | 1470i | 1390u | 970m | 730s |
| 21. | 5 | 1 | 2970s | 2930m | 2870m | 1470m | 1390u | 970m | 930s |
| 22. | 5 | 2 | 2970s | 2930m | 2860m | 1470m | 1380m | 970m | 730s |
| 23. | 5 | 3 | 2970s | 2930s | 2860s | 1480m | 1390s | 970i | 730u |
| 24. | 5 | 4 | 2970s | 2930s | 2860s | 1480m | 1390s | 970m | 730s |
| 25. | 5 | 5 | 2970s | 2930s | 2860s | 1480m | 1390s | 970m | 730s |
| 26. | - | - | - | - | - | - | - | 990u | - |

Tabelul 34. Benzi aromatice, azometinice și eterice de absorbție în IR ale benzilidenanilinelor cu formula:



| Nr. crt. | m | n | ν_{CH} | $\nu_{\text{C=N}}$ ν_{CCAr} | $\nu_{\text{C=N}}$ ν_{CCAr} | $\nu_{\text{C=N}}$ ν_{CCAr} | ν_{CC} | $\nu^{\text{as}}_{\text{COAr}}$ | $\nu^{\text{s}}_{\text{COAr}}$ | γ_{CH} |
|----------|---|---|-------------------|---|---|---|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 1. | 1 | 1 | 3050u | 1620s | 1600m | 1580s | 1507m | 1260i | 1030i | 820s |
| 2. | 1 | 2 | 3030s | 1620u | 1600i | 1570s | 1505i | 1250i | 1030m | 830i |
| 3. | 1 | 3 | 3025s | 1620m | 1600m | 1570u | 1500i | 1250i | 1030u | 830i |
| 4. | 1 | 4 | 3014s | 1620m | 1600i | 1570m | 1510i | 1250i | 1030m | 821s |
| 5. | 1 | 5 | 3030s | 1620m | 1600i | 1570m | 1500i | 1250i | 1020i | 830s |
| 6. | 2 | 1 | 3030u | 1620m | 1600i | 1560m | 1510i | 1260i | 1030i | 830i |
| 7. | 2 | 2 | 3030s | 1620m | 1600i | 1570m | 1510i | 1250i | 1030i | 830i |
| 8. | 2 | 3 | 3030s | 1620m | 1600i | 1570i | 1510i | 1250i | 1020m | 830i |
| 9. | 2 | 4 | 3030s | 1620m | 1600i | 1570m | 1510i | 1240i | 1020i | 830i |
| 10. | 2 | 5 | 3030s | 1620i | 1600i | 1570m | 1510i | 1240i | 1020i | 830i |
| 11. | 3 | 1 | 3020u | 1620m | 1600i | 1580m | 1510i | 1250i | 1020m | 830i |
| 12. | 3 | 2 | 3030u | 1620m | 1600i | 1570m | 1510i | 1250i | 1030s | 830m |
| 13. | 3 | 3 | 3020u | 1620m | 1600i | 1570m | 1510i | 1250i | 1020m | 830i |
| 14. | 3 | 4 | 3030s | 1620m | 1600i | 1570m | 1510i | 1250i | 1020m | 830i |
| 15. | 3 | 5 | 3020u | 1620m | 1600i | 1570m | 1510m | 1250i | 1020m | 830i |
| 16. | 4 | 1 | 3050u | 1620m | 1590i | 1580m | 1505i | 1260i | 1025i | 830i |
| 17. | 4 | 2 | 3030s | 1620m | 1590i | 1570m | 1505i | 1250i | 1030i | 830i |
| 18. | 4 | 3 | 3030s | 1620m | 1590i | 1570m | 1500i | 1250i | 1030m | 830i |
| 19. | 4 | 4 | 3030s | 1620m | 1600i | 1570m | 1505i | 1250i | 1035m | 830i |
| 20. | 4 | 5 | 3030s | 1620m | 1595i | 1565m | 1505i | 1245i | 1035m | 830i |
| 21. | 5 | 1 | 3020u | 1620m | 1600i | 1570m | 1500i | 1240i | 1030m | 815i |
| 22. | 5 | 2 | 3020s | 1620m | 1600i | 1570m | 1500i | 1250i | 1030s | 840i |
| 23. | 5 | 3 | 3020u | 1620m | 1600i | 1570m | 1500i | 1250i | 1020m | 830i |
| 24. | 5 | 4 | 3026u | 1620m | 1600i | 1570m | 1500i | 1250i | 1020i | 830i |
| 25. | 5 | 5 | 3020u | 1620u | 1600i | 1570m | 1500i | 1250i | 1020m | 830i |
| 26. | — | — | 3030s | 1620i | 1580i | 1570m | 1480m | 1275s | 1020m | — |

Spectrele Raman și IR apropiat și îndepărtat ale unor cristale lichide executate în funcție de temperatură în mezofaze și stare izotropă au prezentat diferite modificări de intensitate ale benzilor sau chiar dispariția unor benzi de vibrație [264 – 266].

Pentru observarea unor eventuale modificări ale spectrelor IR în domeniul obișnuit ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) ale cristalelor lichide studiate de noi în diferitele mezofaze, respectiv în stare izotropă, s-au efectuat aceste spectre în funcție de temperatură utilizând o cuvă încălzită electric cu reglare a temperaturii cu precizia $\pm 1^\circ\text{C}$.

În tabelele 35 și 36 sunt indicate numerele de undă și intensitățile relative ale principalelor benzi alifatică, aromatică, azometinică și eterică în funcție de temperatură pentru șapte dintre cristalele lichide sintetizate. În toate cazurile în momentul atingerii temperaturii de tranziție a avut loc o creștere bruscă a transmitanței cu cca 10 – 12 % pentru tranziția stare cristalină – stare smectică, cu cca 30 % pentru tranziția stare cristalină – stare nematică și cu cca 3 – 5 % pentru tranziția stare nematică – lichid izotrop, putându-se determina în acest mod temperaturile de tranziție care au corespuns bine cu cele determinate cu ajutorul microscopului cu masă încălzitoare.

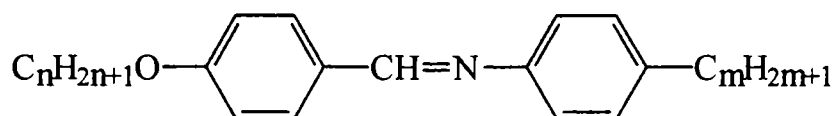
În figura 24 este ilustrată modificarea transmitanței în IR cu creșterea temperaturii pentru N-(4'-n-pentoxibenziliden)-4-n-butilanilinei.

Majoritatea benzilor de vibrație își micșorează mai mult sau mai puțin intensitatea cu ridicarea temperaturii în așa fel încât spectrul stării cristaline este destul de diferit de cel al lichidului izotrop, așa cum rezultă din figura 24 și mai ales 25, în care s-a înregistrat spectrul IR numai la 22°C și la 150°C pentru același cristal lichid.

Modificări mai accentuate ale raportului intensităților apar la tripletul de la $1580 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ datorat vibrațiilor de valență a grupării azometinice, precum și în domeniul $980 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ unde apare banda de valență eterică simetrică și o serie de benzi de schelet aromatic.

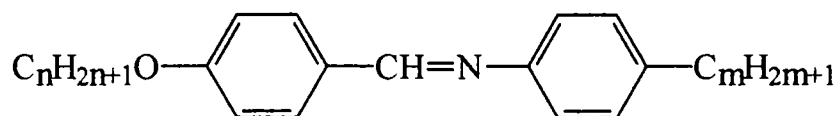
Banda de la 730 cm^{-1} de intensitate slabă în fază cristalină, pe care am atribuit-o unei vibrații de deformare a grupării CH_2 , practic dispare în starea de lichid izotrop, așa cum rezultă din figurile 24 și 25 și din tabelul 35.

Tabelul 35. Variația intensității relative cu temperatura a principalelor benzi alifatice de absorbție în IR ale benzilidenanilinelor cu formula:



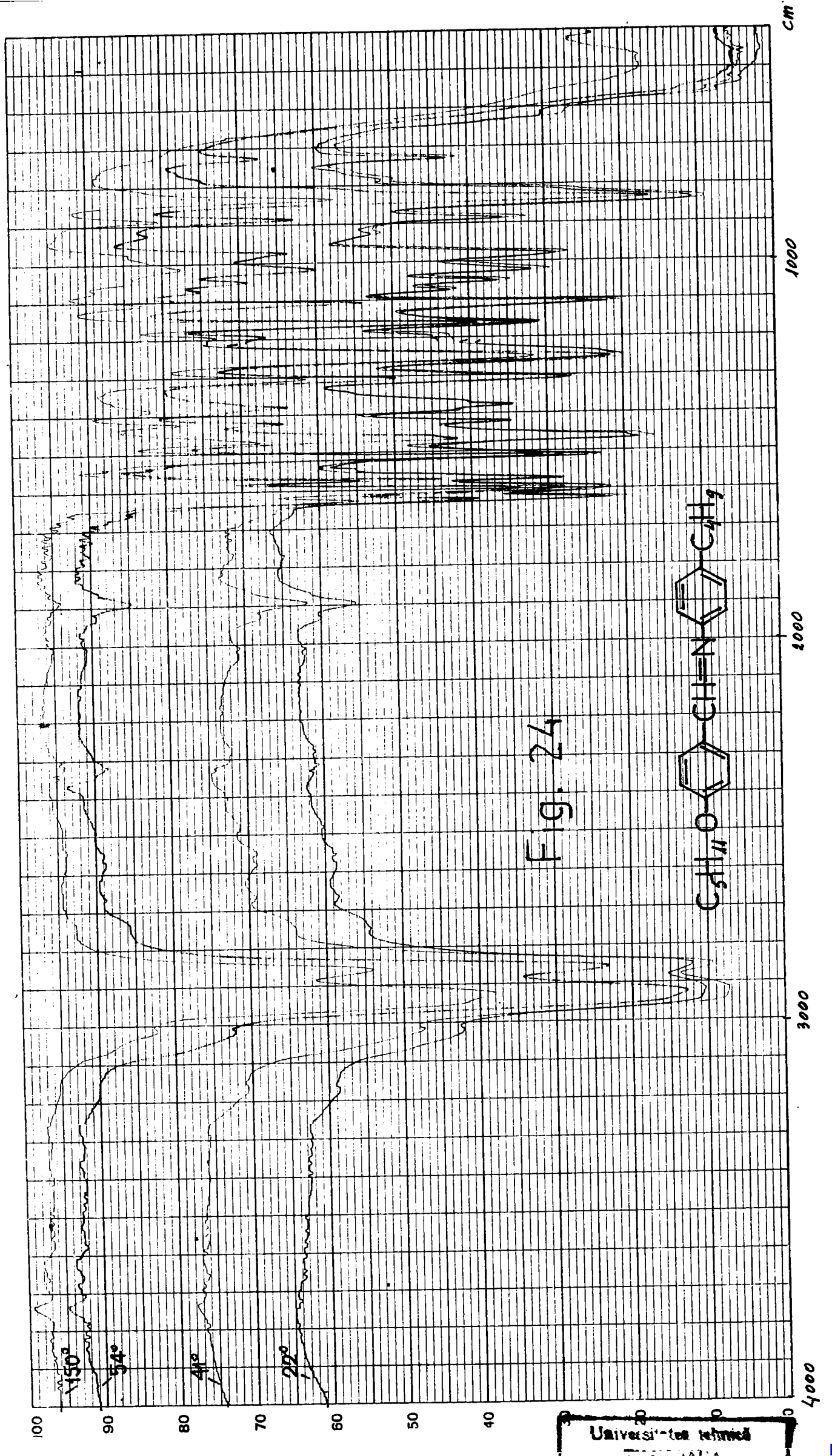
| Nr. crt. | m | n | T °C | $\nu^{as} CH_3$ | Int. rel. % | $\nu^{as} CH_2$ | Int. rel. % | $\nu^s CH_3$ $\nu^s CH_2$ | Int. rel. % | $\delta^{as} CH_3$ δ_{CH_2} | Int. rel. % | γ_{CH} | Int. rel. % | γ_{CH_2} | Int. rel. % |
|----------|---|---|------|-----------------|-------------|-----------------|-------------|------------------------------|-------------|---------------------------------------|-------------|---------------|-------------|-----------------|-------------|
| 1. | 5 | 1 | 20 | 2970 | 100 | 2930 | 100 | 2870 | 100 | 1460 | 100 | 980 | 100 | 730 | 100 |
| | | | 50 | 2970 | 102 | 2930 | 109 | 2870 | 128 | 1460 | 90 | 980 | 65 | 730 | 25 |
| | | | 80 | 2970 | 94 | 2930 | 109 | 2870 | 117 | 1460 | 90 | 980 | 50 | 730 | 10 |
| 2. | 5 | 2 | 20 | 2970 | 100 | 2920 | 100 | 2860 | 100 | 1470 | 100 | 970 | 100 | 730 | 100 |
| | | | 70 | 2970 | 76 | 2920 | 82 | 2860 | 63 | 1470 | 60 | 970 | 25 | 730u | 0 |
| | | | 100 | 2970 | 71 | 2920 | 79 | 2860 | 67 | 1470 | 30 | 970 | 8 | 730u | 0 |
| | | | 120 | 2970 | 64 | 2920 | 69 | 2860 | 69 | 1470 | 35 | 970 | 8 | 730u | 0 |
| 3. | 5 | 3 | 20 | 2970 | 100 | 2930 | 100 | 2860 | 100 | 1480 | 100 | 970 | 100 | 730 | 100 |
| | | | 50 | 2970 | 91 | 2930 | 96 | 2860 | 89 | 1480 | 89 | 970 | 83 | 730 | 70 |
| | | | 90 | 2970 | 97 | 2930 | 95 | 2860 | 98 | 1480 | 71 | 970 | 43 | 730u | 0 |
| | | | 100 | 2970 | 85 | 2930 | 87 | 2860 | 85 | 1480 | 28 | 970 | 45 | 730u | 0 |
| 4. | 5 | 4 | 20 | 2970 | 100 | 2930 | 100 | 2860 | 100 | 1480 | 100 | 970 | 100 | 730 | 100 |
| | | | 42 | 2970 | 115 | 2930 | 104 | 2860 | 96 | 1480 | 74 | 970 | 82 | 730 | 75 |
| | | | 60 | 2970 | 110 | 2930 | 160 | 2860 | 89 | 1480 | 87 | 970 | 56 | 730 | 50 |
| | | | 120 | 2970 | 92 | 2930 | 80 | 2860 | 79 | 1480 | 61 | 970 | 47 | 730u | 0 |
| 5. | 5 | 5 | 20 | 2950 | 100 | 2930 | 100 | 2860 | 100 | 1480 | 100 | 970 | 100 | 730 | 100 |
| | | | 35 | 2950 | 77 | 2930 | 80 | 2860 | 77 | 1480 | 97 | 970 | 97 | 730 | 80 |
| | | | 65 | 2950 | 88 | 2930 | 90 | 2860 | 87 | 1480 | 88 | 970 | 37 | 730 | 20 |
| | | | 90 | 2950 | 77 | 2930 | 80 | 2860 | 74 | 1480 | 90 | 970 | 31 | 730u | 0 |
| 6. | 1 | 4 | 20 | 2970 | 100 | 2920 | 100 | 2860 | 100 | 1470 | 100 | 970 | 100 | 730 | 100 |
| | | | 45 | 2970 | 66 | 2920 | 87 | 2860 | 92 | 1470 | 43 | 970 | 31 | 730 | 20 |
| | | | 67 | 2970 | 200 | 2920 | 126 | 2860 | 121 | 1470 | 37 | 970 | 27 | 730u | 0 |
| | | | 80 | 2970 | 240 | 2920 | 166 | 2860 | 150 | 1470 | 40 | 970 | 31 | 730u | 0 |
| 7. | 1 | 5 | 20 | 2950 | 100 | 2930 | 100 | 2870 | 100 | 1480 | 100 | 970 | 100 | 730 | 100 |
| | | | 38 | 2950 | 56 | 2930 | 56 | 2870 | 45 | 1480 | 85 | 970 | 90 | 730 | 15 |
| | | | 57 | 2950 | 70 | 2930 | 70 | 2870 | 82 | 1480 | 85 | 970 | 64 | 730 | 15 |
| | | | 70 | 2950 | 60 | 2930 | 60 | 2870 | 65 | 1480 | 90 | 970 | 62 | 730 | 15 |

Tabelul 36. Variația intensității relative cu temperatura a unor benzi aromatice, eterice și azometinice de absorbție în IR ale benzilidenanilinelor cu formula:



| Nr. crt. | m | n | T °C | $\nu_{C=N}$ ν_{CCAr} | Int. rel. % | $\nu_{C=N}$ ν_{CCAr} | Int. rel. % | $\nu_{C=N}$ ν_{CCAr} | Int. rel. % | ν_{CC} Ar. | Int. rel. % | ν^{as}_{COAr} | Int. rel. % | γ_{CH} | Int. rel. % |
|----------|---|---|------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|---------------|-------------|
| 1. | 5 | 1 | 20 | 1620 | 100 | 1600 | 100 | 1570 | 100 | 1500 | 100 | 1250 | 100 | 815 | 100 |
| | | | 50 | 1620 | 102 | 1600 | 111 | 1570 | 94 | 1500 | 90 | 1250 | 108 | 815 | 93 |
| | | | 80 | 1620 | 90 | 1600 | 72 | 1570 | 92 | 1500 | 44 | 1250 | 67 | 815 | 107 |
| 2. | 5 | 2 | 20 | 1620 | 100 | 1600 | 100 | 1570 | 100 | 1500 | 100 | 1240 | 100 | 840 | 100 |
| | | | 70 | 1620 | 86 | 1600 | 129 | 1570 | 100 | 1500 | 150 | 1240 | 140 | 840 | 48 |
| | | | 100 | 1620 | 99 | 1600 | 106 | 1570 | 83 | 1500 | 140 | 1240 | 126 | 840 | 43 |
| | | | 120 | 1620 | 54 | 1600 | 100 | 1570 | 72 | 1500 | 137 | 1240 | 113 | 840 | 35 |
| 3. | 5 | 3 | 20 | 1620 | 100 | 1600 | 100 | 1570 | 100 | 1500 | 100 | 1250 | 100 | 830 | 100 |
| | | | 50 | 1620 | 91 | 1600 | 100 | 1570 | 92 | 1500 | 106 | 1250 | 95 | 830 | 100 |
| | | | 90 | 1620 | 88 | 1600 | 104 | 1570 | 89 | 1500 | 31 | 1250 | 102 | 830 | 100 |
| | | | 120 | 1620 | 76 | 1600 | 93 | 1570 | 73 | 1500 | 115 | 1250 | 87 | 830 | 66 |
| 4. | 5 | 4 | 20 | 1620 | 100 | 1600 | 100 | 1570 | 100 | 1500 | 100 | 1250 | 100 | 830 | 100 |
| | | | 42 | 1620 | 79 | 1600 | 123 | 1570 | 79 | 1500 | 77 | 1250 | 118 | 830 | 112 |
| | | | 60 | 1620 | 89 | 1600 | 77 | 1570 | 96 | 1500 | 114 | 1250 | 103 | 830 | 118 |
| | | | 120 | 1620 | 76 | 1600 | 87 | 1570 | 69 | 1500 | 85 | 1250 | 91 | 830 | 66 |
| 5. | 5 | 5 | 20 | 1620 | 100 | 1600 | 100 | 1570 | 100 | 1500 | 100 | 1250 | 100 | 830 | 100 |
| | | | 35 | 1620 | 113 | 1600 | 119 | 1570 | 112 | 1500 | 138 | 1250 | 110 | 830 | 70 |
| | | | 65 | 1620 | 97 | 1600 | 100 | 1570 | 91 | 1500 | 127 | 1250 | 117 | 830 | 60 |
| | | | 90 | 1620 | 80 | 1600 | 105 | 1570 | 85 | 1500 | 125 | 1250 | 102 | 830 | 83 |
| 6. | 1 | 4 | 20 | 1620 | 100 | 1600 | 100 | 1570 | 100 | 1500 | 100 | 1240 | 100 | 821 | 100 |
| | | | 45 | 1620 | 75 | 1600 | 100 | 1570 | 75 | 1500 | 102 | 1240 | 90 | 821 | 194 |
| | | | 67 | 1620 | 86 | 1600 | 85 | 1570 | 85 | 1500 | 111 | 1240 | 95 | 821 | 125 |
| | | | 80 | 1620 | 79 | 1600 | 94 | 1570 | 85 | 1500 | 86 | 1240 | 85 | 821 | 47 |
| 7. | 1 | 5 | 20 | 1620 | 100 | 1600 | 100 | 1570 | 100 | 1500 | 100 | 1240 | 100 | 830 | 100 |
| | | | 38 | 1620 | 107 | 1600 | 147 | 1570 | 107 | 1500 | 140 | 1240 | 138 | 830 | 70 |
| | | | 57 | 1620 | 107 | 1600 | 137 | 1570 | 118 | 1500 | 114 | 1240 | 137 | 830 | 85 |
| | | | 70 | 1620 | 107 | 1600 | 137 | 1570 | 118 | 1500 | 108 | 1240 | 127 | 830 | 40 |

SPECORD



Modificările cu ridicarea temperaturii observate în spectrele IR în domeniul $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ale benzilidenanilinelor studiate le-am interpretat în acord cu datele din literatură astfel:

- În cazul tranziției stare cristalină – stare smectică cuplarea dintre straturile de molecule slăbește și spațiul dintre ele crește, iar vibrațiile datorate acestor cuplări dintre molecule se modifică în apropierea temperaturii de tranziție.
- În cazul tranziției stare cristalină – stare nematică modificările observate se datoresc unor mișcări de torsiune și oscilație a moleculelor în jurul axei lor longitudinale, care se accentuează la atingerea temperaturii de tranziție.

Cu ridicarea temperaturii grupările n-alkil și n-alcoxi își modifică conformația; acest lucru este reflectat în spectrele IR de modificări ale intensității benzilor datorate acestor substituenți (figura 24 – 26, tabelul 35 – 36).

În concluzie, din examinarea spectrelor IR în funcție de temperatură se pot aprecia care vibrații sunt numai intramoleculare (care nu își modifică sau își modifică puțin intensitatea în funcție de temperatură) și care depind de cuplaje intermoleculare (cele care își modifică mult intensitatea odată cu creșterea dezordinii moleculare cu temperatura).

Concomitent cu efectuarea spectrelor în funcție de temperatură se pot determina cu o precizie suficientă și temperaturile de tranziție.

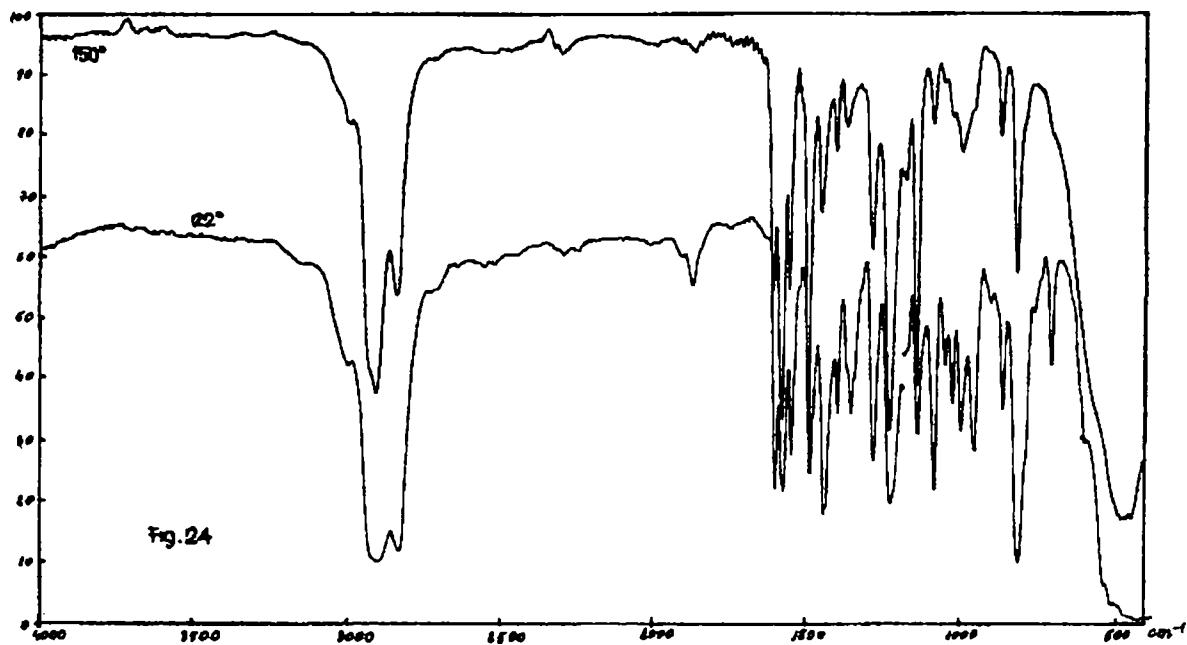


Figura 25. Spectrul în IR la 22°C - stare cristalină - și 150°C - lichid izotrop - al N-(4'-n-pentoxibenziliden)-4-n-butilanilinei

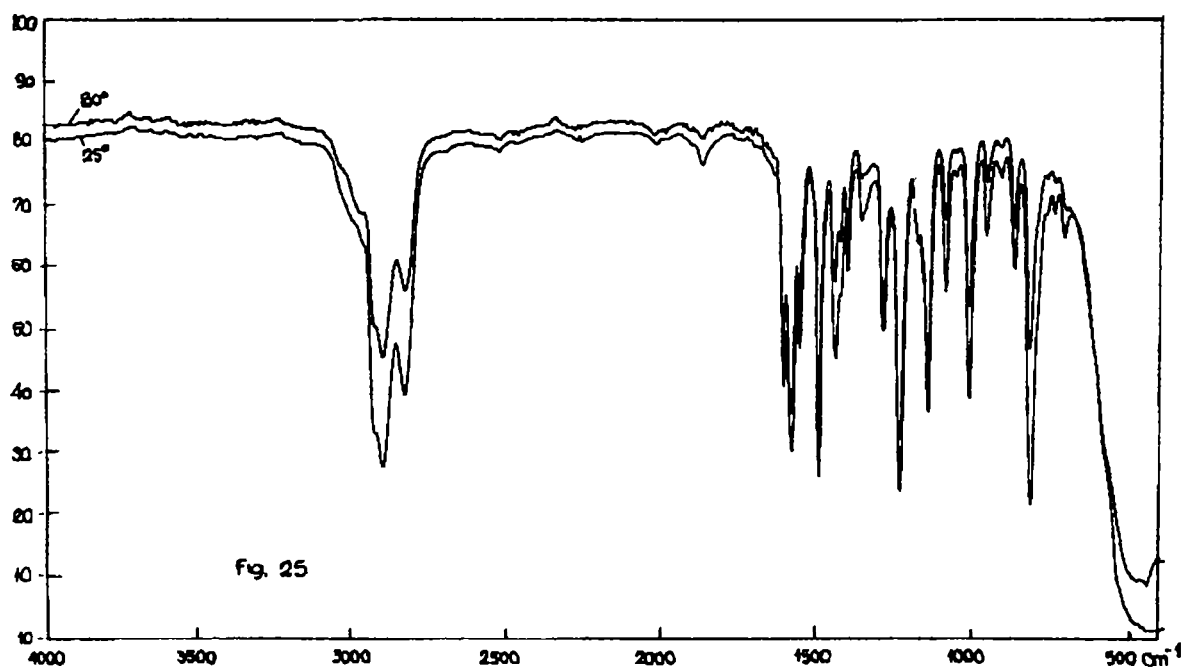
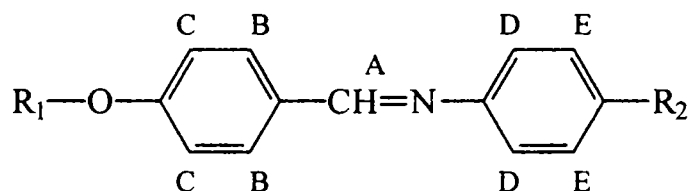


Figura 26. Spectrul în IR la 25°C - mezofază nematică - și 80°C - lichid izotrop - al N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butilanilinei

4.5.3. Spectrele $^1\text{H-RMN}$

Spectrele $^1\text{H-RMN}$ ale N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alchilanilinelor prezintă o serie de aspecte comune datorită similitudinii structurale (tabelul 37, figurile 27 – 28).

Tabelul 37. Domeniile în care se găsesc semnalele diverșilor protoni din benzilidenaniline în comparație cu benzaldehidele și anilinele substituie corespunzătoare.



| | δ_A (ppm) | δ_B (ppm) | δ_C (ppm) | δ_D (ppm) | δ_E (ppm) |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Benzilidenaniline | 8,25 – 8,35 | 7,71 – 7,81 | 6,81 – 6,92 | 7,07 – 7,20 | 6,95 – 7,00 |
| Benzaldehide substituie | 9,70 – 9,75 | 7,65 – 7,70 | 6,85 – 6,90 | – | – |
| Aniline substituie | – | – | – | 6,80 – 6,90 | 6,35 – 6,45 |

- Protonul azometinic A este puternic dezecranat datorită mai ales anizotropiei dublei legături C=N [375]. În comparație însă cu benzaldehidele substituie corespunzătoare, semnalul protonului azometinic este deplasat spre câmpuri mai înalte cu cca 1,5 ppm, ceea ce se datorește probabil mai multor factori [175, 241], dintre care cel mai important îl constituie înlocuirea atomului de oxigen cu două perechi de electroni neparticipanți cu un atom de azot cu o singură pereche. Perechea de electroni suplimentară a oxigenului are un efect dezecranant prin anizotropie diamagnetică [375]. Acest factor este mai important decât cel de dezecranare prin curenții de inel și compresie sterică datorat prezenței nucleului aromatic suplimentar față de benzaldehydă. Sunt posibile de asemenea o serie de contribuții datorate modificărilor în curenții de inel din nucleul anilinic ca urmare a modificării unghiului diedru dintre cele două nuclee [175].

Domeniul relativ îngust (0,1 ppm) în care se găsesc deplasările chimice ale protonilor azometinici din toți compușii studiați indică o influență redusă a mărimii radicalilor alchilici liniari R_1 și R_2 . După cum a fost arătat deja [281], efectele electronice ale substituenților din nucleul benzaldehydic sunt cele care influențează cel mai mult deplasările chimice ale protonului azometinic. Substituenții alchilici liniari R_1 au însă efecte electronice foarte apropiate, ceea ce explică acest domeniu foarte îngust. Pe de altă parte, substituenții din

nucleul anilinic influențează foarte puțin deplasarea chimică a protonului azometinic, fapt care a fost explicat printr-o configurație neplană în care nucleul aromatic provenit din anilină este rotit din plan [281, 198].

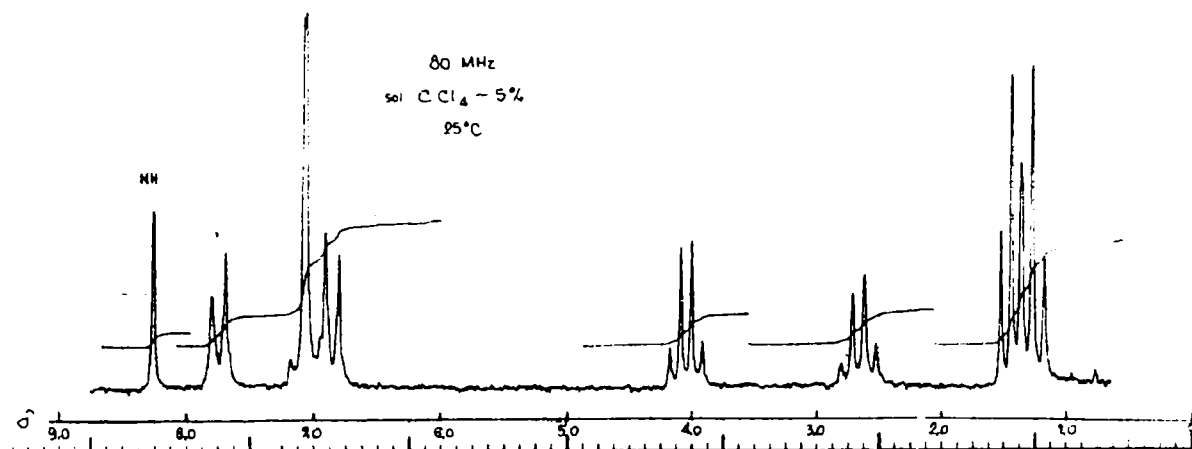


Figura 27. Spectrul ^1H -RMN al N-(4'-etoxibenziliden)-4-etilanilinei

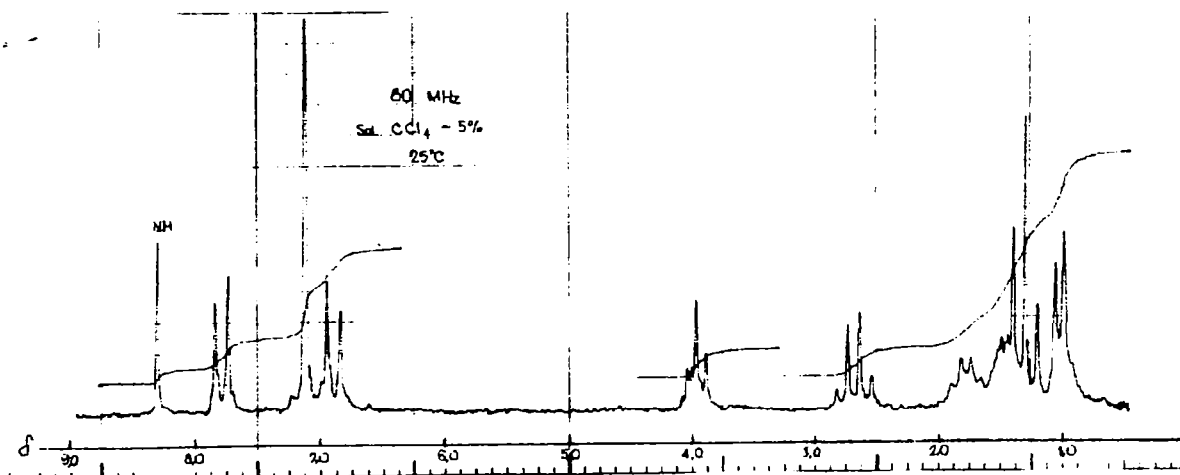


Figura 28. Spectrul ^1H -RMN al N-(4'-n-pentoxibenziliden)-4-etilanilinei

- Protonii aromatici B și C din nucleul benzaldehidic apar sub forma unui sistem A_2B_2 , tipic pentru sistemele aromatice *p*-substituie. Constanta de cuplaj J_{BC} , măsurată direct din spectre, este de cca 8,5 - 9 Hz și valoarea ei este normală pentru astfel de compuși [375]. Deplasările chimice ale protonilor B și C, care variază de asemenea în limite foarte înguste în toți compușii studiați (~ 0,1 ppm), sunt de asemenea destul de asemănătoare cu cele ale benzaldehydelor corespunzătoare. Doar protonii C sunt deplasați puțin spre câmpuri mai înalte, ceea ce reflectă un efect inductiv mai slab al azotului în comparație cu oxigenul din benzaldehyde [175]. Este

de notat de asemenea și dezecranarea pronunțată a protonilor B ($\delta = 7,7 - 7,8$ ppm) ceea ce a fost explicat ca un efect al situării acestor protoni în regiunea de dezecranare diamagnetică a dublei legături C=N [176], situație similară cu cea din benzalhidele corespunzătoare.

- Protonii aromatici D și E din nucleul anilinic apar de asemenea sub forma unui sistem de tip A_2B_2 , care însă poate fi ușor confundat cu un sistem A_4 , datorită diferenței mici între deplasările chimice δ_D și δ_E (cca 0,1 ppm). Această apropiere a deplasărilor chimice ale protonilor D și E față de anilinele substituie (unde diferența era de 0,4 ppm) se datorește probabil schimbărilor care au loc în repartiția densității de electroni π în pozițiile 3 și 3' ale nucleului aromatic la transformarea anilinelor 4-substuite în benzilidenaniline [175].

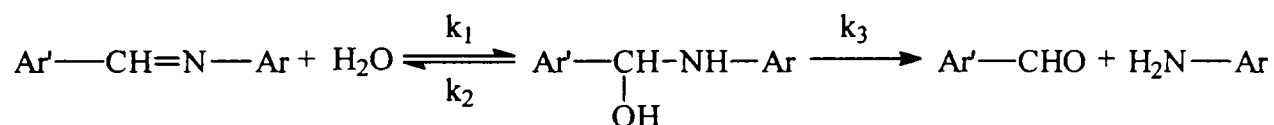
Modificările densității de electroni în benzilidenaniline provin mai ales din schimbarea în efectul inductiv al azotului și din conjugarea $n-\pi$. Ambele efecte depind de unghiul diedru dintre nucleul aromatic și dubla legătură. Calcule semiemperice [175] ale unghiului diedru - efectuate prin corelarea diferenței dintre legăturile chimice ale benzilidenanilinelor divers substituie față de anilinele corespunzătoare, și densitatea de electroni la atomii 2 și 3 din nucleul aromatic - au dus la concluzia că valoarea unghiului diedru este mai mică de 45° și mai mare de 0° .

Pe de altă parte, diferența dintre dezecranările protonilor din pozițiile 2 și 2' ale celor două nuclee aromatice (protonii din pozițiile 2 și 2' ale nucleului benzaldehydic sunt mult mai dezecranati decât de cei din nucleul anilinic) indică faptul că protonii din nucleul anilinic nu sunt influențați de efectul anizotrop al dublei legături C=N. O explicație posibilă pentru această diferență o constituie și în acest caz devierea din planul moleculei a nucleului aromatic provenit din anilină, ceea ce face ca protonii acestui nucleu să nu se mai găsească în zona de dezecranare a dublei legături [176].

- Protonii din grupele alchil liniare R_1 și R_2 au deplasări chimice obișnuite pentru poziția lor în moleculă [370]. Astfel, grupele CH_2-O , mai dezecranate de atomul de oxigen vecin, au deplasarea chimică la cca 4,00 – 4,05 ppm, iar grupele CH_2-Ar mai puțin dezecranate se găsesc la valori de 2,65 – 2,70 ppm. Nu se observă variații semnificative ale deplasărilor chimice pentru grupele alchil în funcție de lungimea catenei radicalilor alchilici, fapt care este normal dacă se ține cont că spectrele sunt înregistrate în soluții relativ diluate (2 – 5 %) în solvenți nepolari (CCl_4 , $CDCl_3$) la temperatura camerei.

4.6. Stabilitatea la hidroliză a unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4-n-alchilaniline cu caracter de cristale lichide

Studiile referitoare la hidroliza benzilidenanilinei precum și a unor derivați substituiți fie în nucleul anilinic, fie în cel aldehydic, au arătat că reacția este sensibilă la catalizatori acizi [321 – 327; 330 – 332; 340 – 342] și bazici [326, 343] și are loc prin intermediul unui amino-alcool a cărui formare este etapa determinantă de viteză [321 – 326; 331 – 332]:



Profilul de pH al reacției (curba b din figura 12) [335] corespunde cu o creștere liniară a logaritmului constantei de viteză în intervalul de pH -6 la -2, urmată de un palier în intervalul -2 la 2. Între pH 2 și 8 viteza de reacție scade, ca să rămână din nou constantă în intervalul de pH 8 – 11,5. La pH-uri mai mari de 11,5 viteza de reacție devine proporțională cu concentrația ionilor HO⁻.

Întrucât unele dintre benzilidenanilinele substituie în ambele nuclee aromatice au găsit utilizări pe scară largă în dispozitive optoelectronice datorită caracterului lor de cristale lichide, am găsit util să studiem cinetica hidrolizei lor. Aceasta cu atât mai mult cu cât hidroliza este una dintre reacțiile cele mai importante care contribuie la îmbătrânirea dispozitivelor optoelectronice prin dispariția caracterului de cristal lichid al benzilidenanilinelor respective.

Hidroliza benzilidenanilinelor cu caracter de cristale lichide s-a studiat în soluții apă-dioxan la pH ≈ 7 fără soluții tampon.

4.6.1 Cinetica hidrolizei unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4-n-alchilaniline în soluții apă-dioxan [375 – 377]

Cinetica hidrolizei unei serii de N-(4'-alcoxibenziliden)-4-n-alchilaniline cu formula generală: C_nH_{2n+1}O-C₆H₄-CH=N-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, unde n = 1 – 5 ; m = 3 – 5, a fost urmărită prin spectroscopie de ultraviolet în soluții apă-dioxan, prin scăderea extincției benzii caracteristice a benzilidenanilinelor din domeniul 320 – 325 nm.

La concentrațiile mari de apă utilizate (cca 27 – 34 M/l) față de cele ale benzilidenanilinelor ($3 - 5 \cdot 10^{-5}$ M/l) procesul are o cinetică de ordin pseudouunu, cum era de așteptat. La concentrații mai mici de 27 M/l de apă s-au obținut însă constante satisfăcătoare numai pentru o cinetică mixtă de ordin pseudouunu și pseudodoi cu caracter autocatalitic. Constantele de ordin pseudouunu și cele autocatalitice calculate pentru diverse concentrații ale apei în dioxan sunt cuprinse în tabelul 38 (pentru modul de calcul vezi partea experimentală).

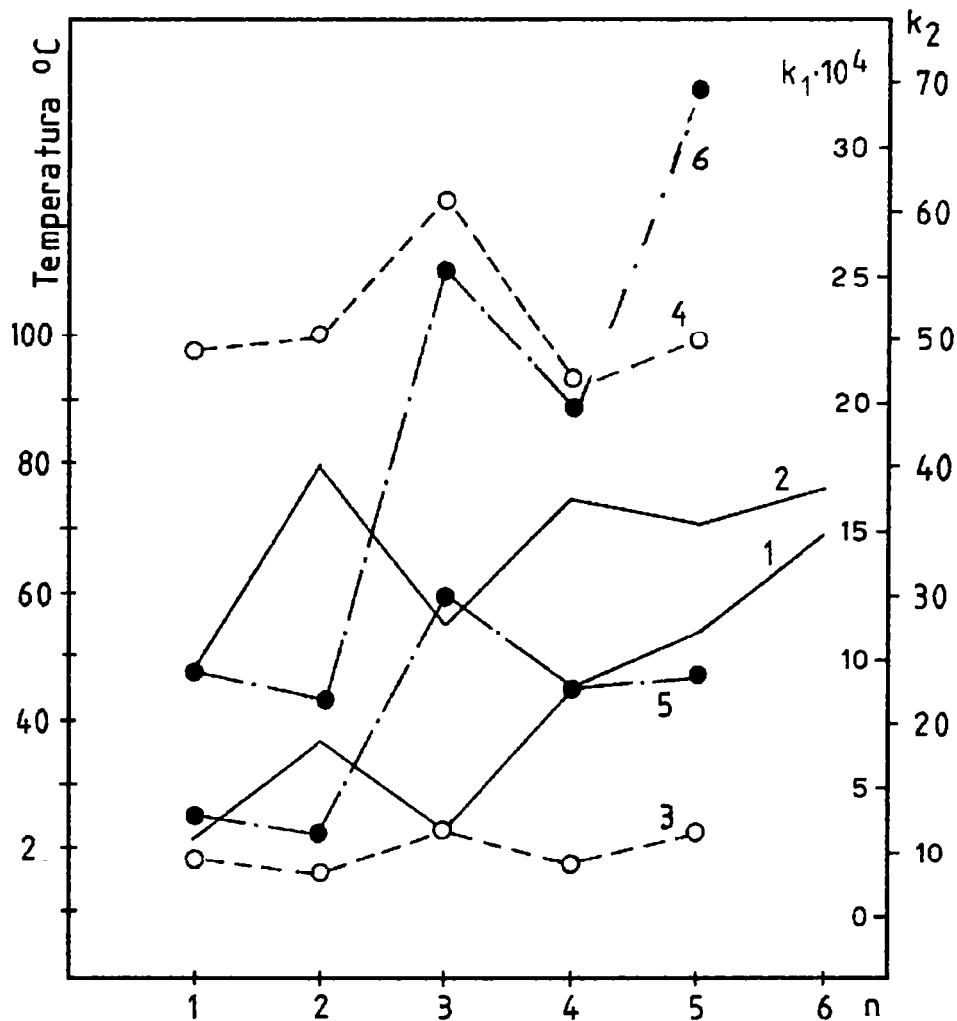


Figura 29. Variația constantelor de hidroliză k_1 și k_2 cu numărul atomilor de carbon din gruparea alcoxi (n) pentru seria $m = 4$ și $n = 1 - 5$

1,2 - temperaturile de tranziție cristalin-nematic respectiv nematic-izotrop

3,4 - $K_1 \cdot 10^4$ determinate la 22,22 respectiv 30,55 mol/l apă în dioxan

5,6 - k_2 determinate la 22,22 respectiv 30,55 mol/l apă în dioxan

Tabelul 38. Constantele de viteză pseudounimoleculare k_1 (sec^{-1}) și autocatalitice pseudobimoleculare k_2 ($1.\text{sec}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), determinate la 70° și diferite concentrații ale apei în dioxan, ale combinațiilor $C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$ ($3 - 5.10^{-5}$ mol/l)

| Nr. crt. | m | n | Temperatura de tranziție, °C | | k | H ₂ O mol/l | | | | | |
|----------|-----------------|---|------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | C(S)- N | N - I ^{b)} | | 19,40 | 22,20 | 25 | 27,77 | 30,55 | 33,33 |
| 1. | 3 | 1 | 44,5 | 59,5 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 1,15 6,10 | 2,80 5,44 | 5,90 3,93 | 10,43 2,98 | 22,40 2,24 |
| 2. | 3 | 2 | 76 | 59 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 0,94 7,19 | 3,06 7,64 | 7,16 5,51 | 13,60 3,73 | 26,03 2,60 |
| 3. | 3 | 3 | 57,5 | 68 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 1,82 10,71 | 4,94 9,98 | 11,80 5,90 | 18,30 4,59 | 32,50 3,25 |
| 4. | 3 | 4 | 53 | 82 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 1,90 12,31 | 5,86 11,06 | 11,00 7,33 | 14,43 4,81 | 28,73 3,83 |
| 5. | 3 | 5 | 57 | 74,5 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 1,50 14,89 | 4,57 13,06 | 9,70 8,85 | 18,16 6,48 | 35,53 4,44 |
| 6. | 4 | 1 | 22 | 44 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 2,06 13,70 | 4,18 16,75 | 10,73 21,46 | 21,95 24,39 | 21,84 28,94 |
| 7. | 4 | 2 | 36 | 79 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 1,74 11,59 | 4,29 14,32 | 13,52 16,90 | 22,63 22,63 | - - |
| 8. | 4 | 3 | 23,5 | 56 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 3,33 30,34 | 12,00 40,01 | 23,61 47,22 | 28,14 56,28 | 33,75 67,50 |
| 9. | 4 ^{a)} | 3 | 23,5 | 56 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 2,44 6,98 | 5,63 8,05 | 8,07 10,08 | 14,44 14,44 | 28,24 21,73 |
| 10. | 4 | 4 | 45 | 74,5 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 2,30 23,00 | 6,13 30,66 | 11,29 37,63 | 21,07 44,84 | 24,62 70,36 |
| 11. | 4 | 5 | 52 | 70 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 3,61 24,05 | 7,54 30,17 | 17,08 34,15 | 22,44 70,15 | 36,41 91,03 |
| 12. | 5 | 1 | 37,5 | 61 | $k_1.10^4$ k_2 | 1,35 4,23 | 3,27 4,36 | 5,22 3,48 | 14,37 2,87 | 22,76 2,28 | - - |
| 13. | 5 | 2 | 62 | 89 | $k_1.10^4$ k_2 | 2,48 6,19 | 5,18 6,47 | 9,06 6,97 | 15,09 5,03 | 22,75 4,55 | - - |
| 14. | 5 | 3 | 31 | 70,5 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 3,70 8,10 | 7,80 9,12 | 15,19 10,85 | 30,50 7,41 | 42,10 5,49 |
| 15. | 5 | 4 | 44,5 | 84,5 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 2,63 6,42 | 6,02 7,53 | 10,76 8,28 | 21,20 9,64 | 38,22 12,64 |
| 16. | 5 | 5 | 55 | 76 | $k_1.10^4$ k_2 | - | 1,96 7,85 | 3,63 9,08 | 7,10 9,46 | 11,35 12,61 | 20,21 13,47 |

a) Constante determinate la 50°

b) C – cristalin; S – smectic; N – nematic; I – izotrop

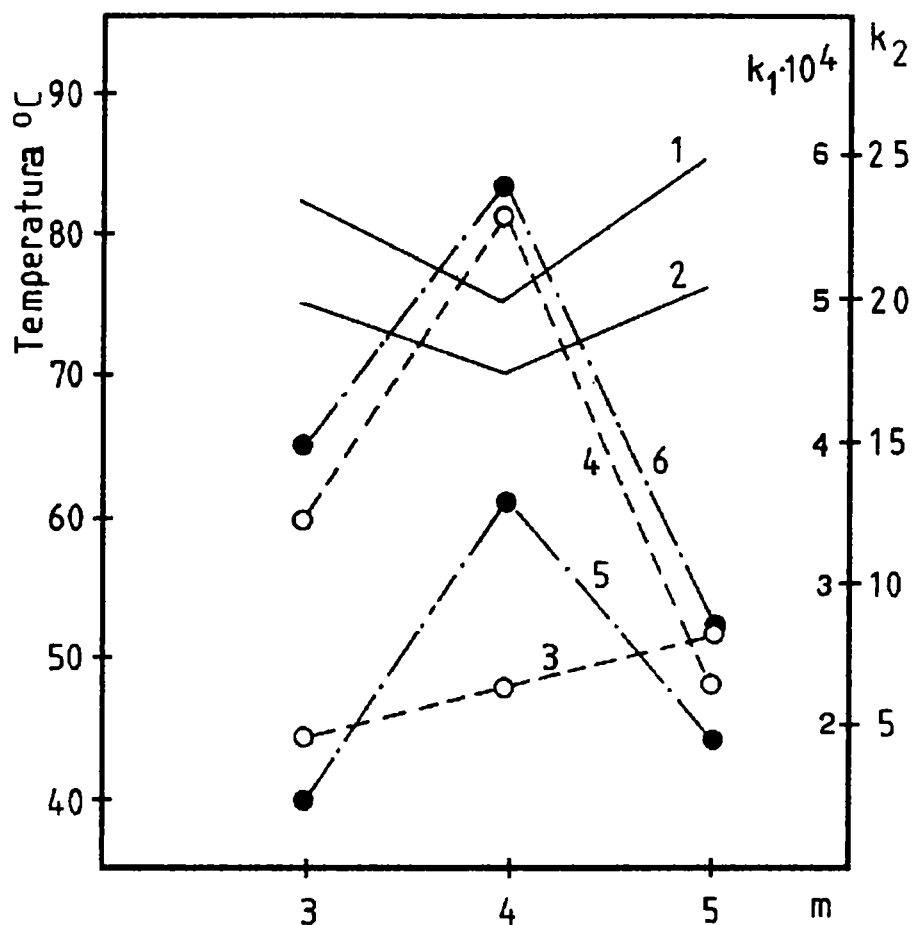


Figura 30. Variația constantelor de hidroliză k_1 și k_2 cu numărul atomilor de carbon din gruparea alchil (m)

1,2 - temperaturile de tranziție nematic-izotrop pentru seriile $n = 4$, $m = 3 - 5$, respectiv $n = 5$, $m = 3 - 5$

3,4 - $K_1 \cdot 10^4$ respectiv k_2 în seria $n = 4$, $m = 3 - 5$, determinate la 22,22 mol/l apă în dioxan

5,6 - $K_1 \cdot 10^4$ respectiv k_2 în seria $n = 5$, $m = 3 - 5$, determinate la 22,22 mol/l apă în dioxan

Din tabelul 38, dar mai sugestiv din figura 29, rezultă clar o alternanță a constantelor de viteză de ordin pseudouneu și a constantelor autocatalitice în funcție de numărul de atomi de carbon din catena grupării alcoxi grefate pe restul aldehidei. Alternanța vitezelor de reacție este manifestă atât la procesul necatalizat cât și la cel autocatalizat, și se menține cel puțin pentru o concentrație a apei între 20 – 35 M/l în dioxan (figura 29). De asemenea se poate sesiza și o alternanță a vitezelor de reacție în funcție de numărul de atomi de carbon din catena alchil grefată pe restul anilinei (figura 30).

Alternanța de mai sus este similară cu cea a punctelor de tranziție din starea cristalină în starea nematică, respectiv din starea nematică în starea izotropă (figurile 29 și 30). Vitezele de reacție maxime apar în cazul compușilor care au punctele de tranziție cele mai scăzute. De aici rezultă în mod incontestabil că în soluții dioxanice chiar foarte diluate ($3,5 \cdot 10^{-5}$ M/l) apare o organizare a moleculelor similară cu cea din cristalele lichide ca atare prin asocierea moleculelor de benzilidenaniline. În cazul radicalilor alcoxi pari organizarea cristalelor lichide este superioară, ceea ce se traduce prin puncte de tranziție mai ridicate și viteze de reacție mai scăzute.

Admițând că asocierea în miceliile cristalelor lichide presupune o dispunere paralelă a moleculelor similară cu dispunerea lor din cristalele lichide ca atare, se poate aprecia că prin aceasta se blochează parțial accesul la centrul de reacție al benzilidenanilinelor (atomul de carbon dublu legat la azot). Reacționează mai ușor moleculele complet libere în echilibru cu cele asociate sau moleculele de la marginile formațiunilor asociate.

O încercare de reprezentare de tip izocinetic a logaritmului constantelor de ordin pseudounimoleculare și a celor autocatalitice - determinate la 70°C față de logaritmul celor similare determinate la 50°C pentru toți compușii cercetați - nu duce la o dreaptă, ceea ce pare să indice că apar modificări în mecanismul de reacție de la un compus la celălalt. Aceste modificări pot să fie legate de gradul de asociere a moleculelor care, după cum am arătat, diferă marcat și influențează în măsură importantă reacția.

Reprezentări izocinetice au putut fi însă obținute pentru constantele de viteză ale unui compus dat, determinate la două temperaturi diferite în solvenți de compoziție variabilă (tabelul 38).

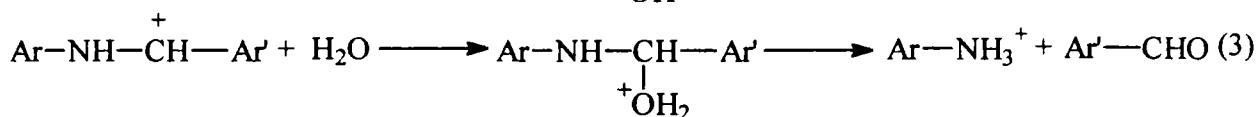
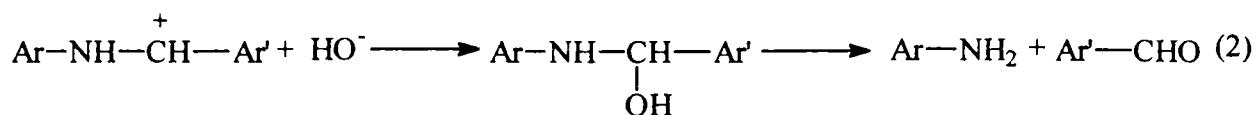
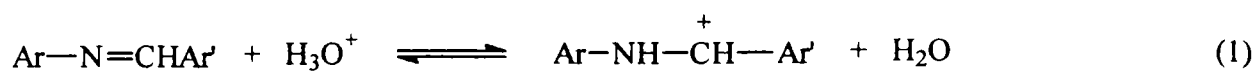
Pentru N-(4'-propoxibenziliden)-4-n-butilanilină s-au obținut astfel relațiile:

$$\lg k_1^{70^\circ} = 1,63 \lg k_1^{50^\circ} + 2,42 \quad (r = 0,999)$$

$$\lg k_2^{70^\circ} = 1,18 \lg k_2^{50^\circ} + 0,59 \quad (r = 0,999)$$

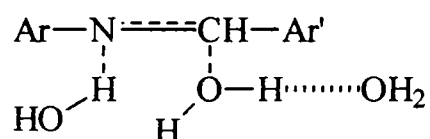
care atestă menținerea mecanismului de reacție nemodificat odată cu schimbarea compoziției solventului pentru unul și același compus.

Din datele din literatură privind hidroliza benzilidenanilinelor substituie în nucleul anilinic în soluții apă-metanol în funcție de pH rezultă că etapa lentă a reacției o reprezintă atacul nucleofil al ionilor hidroxil sau al moleculelor de apă la benzilidenanilina protonată [321, 322, 324]:



Hidroliza cristalelor lichide în displeiurile opto-electronice prezintă interes major din punct de vedere practic și are loc cel mai probabil la pH neutru. În consecință, studiile noastre au fost conduse la pH 7.

La acest pH putem admite fie atacul nucleofil al ionului hidroxil la benzilidenanilina protonată [322], fie un atac simultan al mai multor molecule de apă care într-o cataliză generală acidă [332] realizează transferul simultan al unei grupări hidroxilice și a unui proton moleculei:



Studii privind influența electronică a substituenților din nucleul arilic în benziliden-1,1-dimetilalchilamine *para* și *meta*-substituite au demonstrat că substituenții atrăgători de electroni defavorizează reacția ($\lg k/k_H = -0,21\sigma^+$ [326]). Acest lucru este posibil numai în cazul în care se admite protonarea în primă etapă a benzilidenanilinei (ecuația 1), urmată de atacul nucleofil al ionului hidroxil (ecuația 2).

Mecanismul propus este sprijinit și de faptul că substituenții atrăgători de electroni în restul aminic al benzilidenanilinelor substituite determină o micșorare a vitezei de reacție, având un efect negativ asupra protonării lor [333, 341].

Atacul nucleofil al apei la benzilidenamina protonată devine important doar la un pH mai mic de 7 – 8 [326 – 327]. În cazul hidrolizei benziliden-1,1-dimetilalchilaminelor a putut fi pusă în evidență și asistența nucleofilă a unor baze la atacul nucleofil al apei, cum ar fi de exemplu ionul acetat [326 – 327, 330].

În baza datelor de mai sus trebuie să admitem că și N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alchilanilinele cu caracter de cristale lichide hidrolizează printr-un mecanism similar, deci la pH în jur de 7, prin atacul nucleofil al unui ion hidroxil la moleculele protonate.

Hidroliza benzilidenanilinelor examinate este în consecință o reacție între doi ioni formați într-un preechilibru rapid de transfer de proton. Creșterea polarității solventului, determinată de creșterea concentrației apei din sistem, trebuie să aibă un efect marcat de favorizare asupra protonării benzilidenanilinei atât prin deplasarea echilibrului cât și prin solvatarea mai importantă a ionilor formați.

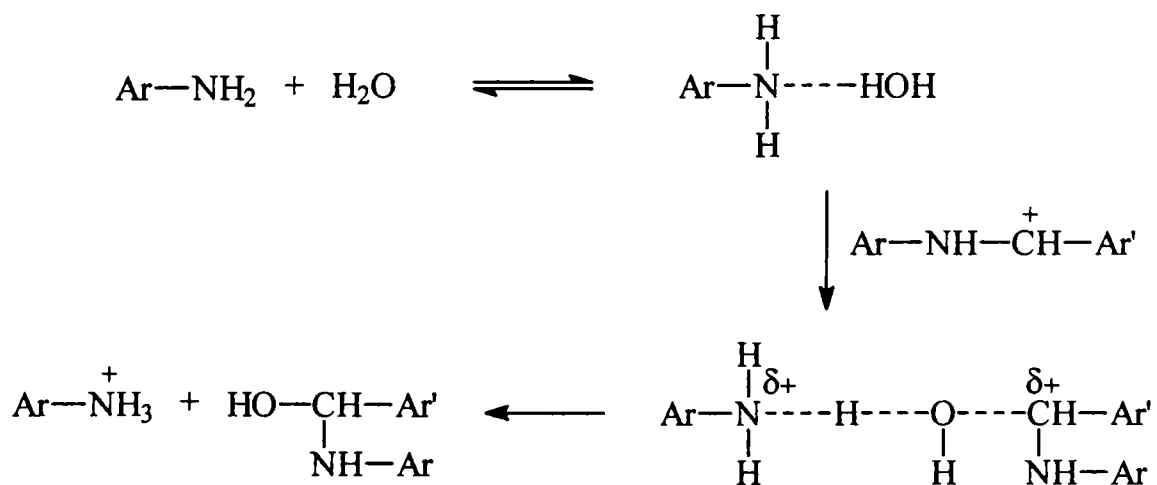
Atacul nucleofil propriu-zis al ionului hidroxil are loc printr-o stare de tranziție în care dispar sarcini (ecuația 2), fiind defavorizat de creșterea polarității mediului. În cazul în care procesul ar implica numai reacțiile de mai sus, creșterea polarității solventului are o influență mai pregnantă asupra transferului de proton decât asupra atacului nucleofil, astfel încât drept efect global se observă o creștere a vitezei de reacție. Acest lucru reiese și din corelarea logaritmului constantelor de viteză pseudomonomoleculare cu logaritmul concentrației apei:

$$\lg k_1 = b \lg [H_2O] + c$$

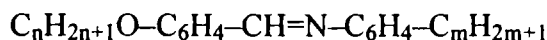
când pentru b se obțin valori între 6 – 8, care atestă o importanță considerabilă a polarității solventului asupra vitezei de reacție (tabelul 39).

Procesul autocatalitic decurge cu mare probabilitate în mod similar, rolul aminei formate în sistem în cursul reacției fiind de catalizator bazic.

Este posibilă o cataliză bazică generală care să favorizeze atacul nucleofil al apei la cationul benzilidenanilinei:



Tabelul 39. Corelarea logaritmului constantelor de hidroliză k_1 (sec^{-1}) și k_2 ($\text{l.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$) cu logaritmul concentrației apei a cristalelor lichide cu formula generală:



| Nr. crt. | m | n | $\lg k_1 = b \lg [\text{H}_2\text{O}] + c$ | | | $\lg k_2 = b \lg [\text{H}_2\text{O}] + c$ | | |
|----------|---|---|--|--------|-------|--|---------------|----------------|
| | | | b | c | r | b | c | r |
| 1. | 3 | 1 | 7,15 | -13,57 | 0,998 | -2,56 | 4,27 | 0,984 |
| 2. | 3 | 2 | 8,04 | -14,80 | 0,997 | -3,23 | 5,36 | 0,987 |
| 3. | 3 | 3 | 7,02 | -13,14 | 0,994 | -3,09 | 5,24 | 0,978 |
| 4. | 3 | 4 | 6,29 | -12,12 | 0,984 | -3,10 | 5,32 | 0,980 |
| 5. | 3 | 5 | 7,64 | -14,07 | 0,998 | -3,05 | 5,33 | 0,981 |
| 6. | 4 | 1 | 7,11 | -13,26 | 0,995 | 1,84 | -1,35 | 0,998 |
| 7. | 4 | 2 | 8,33 | -14,97 | 0,993 | 2,03 | -1,67 | 0,980 |
| 8. | 4 | 3 | 8,80 | -15,29 | 0,990 | 1,85 | -0,99 | 0,991 |
| 9. | 4 | 4 | 7,19 | -13,27 | 0,985 | 2,10 | -1,45 | 0,997 |
| 10. | 4 | 5 | 7,02 | -12,91 | 0,997 | 1,55 | -0,71 | 0,990 |
| 11. | 5 | 1 | 6,28 | -11,98 | 0,998 | -2,02 | 3,36 | 0,999 |
| 12. | 5 | 2 | 4,88 | -9,87 | 0,999 | 0,46 ^{a)} -2,14 ^{b)} | 0,20 3,82 | 0,980 0,996 |
| 13. | 5 | 3 | 6,39 | -12,05 | 0,998 | 1,42 ^{a)} -3,71 ^{b)} | -1,02 6,39 | 0,990 0,998 |
| 14. | 5 | 4 | 6,66 | -12,57 | 0,999 | -1,55 | -1,35 | 0,996 |
| 15. | 5 | 5 | 5,85 | -11,64 | 0,996 | 1,42 | -1,04 | 0,997 |

a) până la 27,77 mol/l H_2O

b) peste 27,77 mol/l H_2O

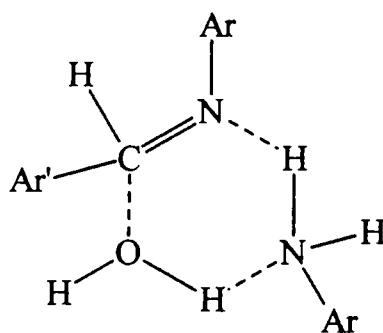
Un astfel de proces presupune în afară de transferul inițial de proton, care am stabilit anterior că este puternic influențat de creșterea polarității solventului, și o reacție cu transfer de sarcină, care de obicei este în mult mai mică măsură defavorizată de creșterea polarității solventului comparativ cu o reacție în care dispar sarcini.

Ar fi deci de așteptat pentru procesul autocatalitic o favorizare mai marcată prin creșterea polarității mediului, ceea ce însă nu se observă experimental. Dimpotrivă, după cum reiese din tabelul 39, în toate cazurile influența polarității solventului este mai mică asupra creșterii

vitezei de reacție, în unele cazuri observându-se o creștere a vitezei urmată de o plafonare și apoi o scădere a vitezei de reacție cu creșterea polarității mediului.

Aceste aspecte ne determină să considerăm că starea de tranziție în cazul procesului autocatalitic trebuie să difere esențial de starea de tranziție a hidrolizei simple. Cataliza specifică prin ioni hidroxoniu constând dintr-un preechilibru rapid de protonare urmat de un atac lent al ionului OH^- ar putea fi înlocuită cu o cataliză generală a apei în care transferul protonului să decurgă simultan cu atacul nucleofil.

Nu este însă prea clar de ce în cazul unui agent puternic nucleofil ca ionul HO^- este necesară protonarea benzilidenanilinei pe când în cazul unui agent nucleofil mult mai slab, ca asociatul anilină-apă, este suficientă o asociere cu moleculele de apă. Cea mai plauzibilă rezolvare a acestei neconcordanțe poate fi obținută dacă admitem o stare de tranziție ciclică, puțin solvatată, de tipul:



După cum s-a arătat în alte lucrări anterioare [378], astfel de stări de tranziție reprezintă o solvatare internă prin ele însele și nu necesită o solvatare exterioară prin molecule de solvent. Ele sunt deosebit de frecvente în reacțiile de adiție la tripla legătură carbon-azot din cianații de aril, de exemplu [379].

Entropia de activare a procesului de ordin pseudouneu este foarte scăzută, ceea ce se explică după părerea noastră printr-o solvatare foarte importantă a ionilor formați în preechilibrul rapid al transferului de proton.

Entalpia de activare relativ scăzută este normală pentru o reacție ionică (tabelul 40).

Tabelul 40. Constantele de hidroliză k_1 și k_2 ale N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcilanelinelor $C_nH_{2n+1}O-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$ la concentrația apei de 27,77 mol/l în dioxan și diferite temperaturi

| Nr. crt. | m | n | k | Temperatura, °C | | | | | | | ΔH^* kJ.mol ⁻¹ | ΔS^* Jmol ⁻¹ .K ⁻¹ |
|----------|---|---|------------------|-----------------|-------|------|-------|------|-------|-------|--------------------------------------|---|
| | | | | 40 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 80 | | |
| 1. | 3 | 1 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 2,50 | 3,00 | 3,70 | 4,20 | 5,90 | – | 35,7 | -196,0 |
| | | | k_2 | – | 1,23 | 1,52 | 1,87 | 2,10 | 3,93 | – | 46,0 | -93,7 |
| 2. | 3 | 2 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 2,60 | 3,50 | 4,70 | 5,60 | 7,16 | – | 43,5 | -171,1 |
| | | | k_2 | – | 1,76 | 2,31 | 3,16 | 3,76 | 5,51 | – | 48,4 | -82,9 |
| 3. | 3 | 3 | $k_1 \cdot 10^4$ | 3,80 | 5,94 | – | 6,84 | – | 11,80 | – | 29,0 | -209,9 |
| | | | k_2 | 1,90 | 2,97 | – | 3,42 | – | 5,90 | – | 20,0 | -139,1 |
| 4. | 3 | 4 | $k_1 \cdot 10^4$ | 2,41 | 4,10 | – | 6,30 | – | 11,00 | – | 41,8 | -172,8 |
| | | | k_2 | 1,61 | 2,75 | – | 4,21 | – | 7,33 | – | 41,8 | -99,6 |
| 5. | 3 | 5 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 2,73 | – | 6,80 | – | 9,70 | 15,71 | 51,3 | -145,9 |
| | | | k_2 | – | 2,73 | – | 6,20 | – | 8,85 | 15,71 | 50,8 | -71,1 |
| 6. | 4 | 1 | $k_1 \cdot 10^4$ | 1,45 | 3,22 | – | 5,56 | – | 10,73 | – | 54,7 | -136,5 |
| | | | k_2 | 2,08 | 4,60 | – | 9,27 | – | 21,46 | – | 69,5 | -37,4 |
| 7. | 4 | 2 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 5,02 | – | 7,58 | – | 13,52 | – | 44,0 | -164,8 |
| | | | k_2 | – | 6,27 | – | 9,47 | – | 16,90 | – | 42,9 | -89,4 |
| 8. | 4 | 3 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 8,07 | – | 12,31 | – | 23,61 | – | 36,6 | -183,4 |
| | | | k_2 | – | 10,08 | – | 15,38 | – | 47,22 | – | 57,2 | -41,1 |
| 9. | 4 | 4 | $k_1 \cdot 10^4$ | 2,97 | – | – | 7,12 | – | 11,29 | – | 36,9 | -186,7 |
| | | | k_2 | 8,50 | – | – | 23,76 | – | 73,63 | – | 41,8 | -85,9 |
| 10. | 4 | 5 | $k_1 \cdot 10^4$ | 4,36 | 5,22 | – | 11,24 | – | 17,08 | – | 40,1 | -173,8 |
| | | | k_2 | 8,72 | 11,85 | – | 22,48 | – | 34,15 | – | 39,5 | -93,6 |
| 11. | 5 | 1 | $k_1 \cdot 10^4$ | 6,20 | 8,10 | – | 9,70 | – | 14,36 | – | 25,9 | -216,9 |
| | | | k_2 | 1,24 | 1,62 | – | 1,94 | – | 2,87 | – | 25,5 | -154,8 |
| 12. | 5 | 2 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 7,53 | – | 10,20 | – | 15,09 | – | 31,1 | -201,2 |
| | | | k_2 | – | 2,51 | – | 3,40 | – | 5,03 | – | 36,5 | -118,0 |
| 13. | 5 | 3 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 3,22 | 3,94 | 6,86 | 8,29 | 15,19 | 24,27 | 63,8 | -106,7 |
| | | | k_2 | – | 2,30 | 3,28 | 4,57 | 5,63 | 10,85 | 18,67 | 64,2 | -31,8 |
| 14. | 5 | 4 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 4,10 | 5,20 | 6,91 | – | 10,76 | – | 42,1 | -171,5 |
| | | | k_2 | – | 3,23 | 4,26 | 5,24 | – | 8,28 | – | 40,2 | -102,7 |
| 15. | 5 | 5 | $k_1 \cdot 10^4$ | – | 2,91 | – | 4,64 | – | 7,10 | 10,93 | 39,2 | -184,3 |
| | | | k_2 | – | 3,64 | – | 5,81 | – | 9,46 | 15,62 | 43,2 | -93,3 |

În cazul procesului autocatalitic, deși entalpia de activare rămâne aproximativ la fel de scăzută, entropia de activare crește în măsură importantă. Starea de tranziție ciclică presupune o ordine a sistemului relativ avansată, ceea ce de altfel este de acord cu o entropie negativă în jur de 40 – 120 J/mol K. Această ordine pare însă a fi mult mai puțin importantă decât cea de solvatare a ionilor în procesul de ordin pseudouneu.

Entalpia relativ scăzută a stării de tranziție ciclică poate fi ușor explicată prin compensarea intramoleculară a energiilor de scindare a unor legături cu cea de formare a altor legături [380 – 381].

Întrucât frecvența de vibrație și constanta de forță se diferențiază în măsură importantă în cazul apei ($\nu_{\text{OH}} = 3400 \text{ cm}^{-1}$) de apa grea ($\nu_{\text{OD}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$) este de așteptat ca trecerea de la OH^- la H_2O să corespundă unei scăderi mai mari a energiei de vibrație decât în cazul trecerii OD^- la OD_2 . Ca urmare OD^- se comportă ca o bază mai slabă ca OH^- , iar OD_2 ca un acid mai tare ca H_2O [382]. Prin aceasta deuterarea benzilidenanilinei va fi favorizată față de protonare, dar atacul nucleofil al OD^- defavorizat față de OH^- . Efectul izotopic cinetic $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ poate avea în consecință valori ceva mai mici sau mai mari decât unu.

În cazul nostru valoarea mai mare ca unu denotă impotanta mai marcată asupra protonării decât asupra atacului nucleofil a înlocuirii H prin D (tabelul 41).

În cazul procesului autocatalitic are loc transferul în etapa lentă a unui proton de la oxigenul apei la azotul anilinei și a unui proton de la azotul anilinei la azotul benzilidenanilinei.

Efectele izotopice primare de acest tip pot avea valori $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ până la 11 dacă în starea de tranziție protonul este situat aproximativ la egală distanță între cei doi atomi.

Tabelul 41. Efectul deuteroizotopic la N-(4'-etoxibenziliden)-4-alchilanilină determinat la 50° și o concentrație a apei de 27,77 mol/l în dioxan

| Nr. crt. | m | n | $k_1^H \cdot 10^4$ | k_2^H | $k_1^D \cdot 10^4$ | k_2^D | k_1^H / k_1^D | k_2^H / k_2^D |
|----------|---|---|--------------------|---------|--------------------|---------|-----------------|--------------------|
| 1. | 3 | 2 | 2,69 | 1,79 | 1,80 | 1,20 | 1,49 | 1,49 ^{a)} |
| 2. | 4 | 2 | 5,43 | 13,58 | 3,68 | 9,22 | 1,47 | 1,47 ^{a)} |

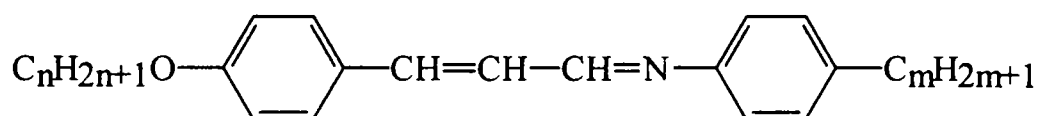
^{a)} Media a cinci determinări

Dacă însă starea de tranziție corespunde unei dispunerii a protonilor mai apropiate de moleculele reactante sau de produse, efectul izotopic poate fi incomparabil mai mic, ajungând până la valori în jur de unu [382].

Efectul izotopic găsit de noi - de cca 1,5 - ne face să apreciem că în starea de tranziție ciclică a procesului autocatalitic protonii sunt în mare măsură transferați în sensul produselor de reacție, astfel încât la azotul benzilidenanilinei apare o importantă sarcină pozitivă, iar la oxigenul apei o sarcină negativă.

4.7. Sinteza și caracterizarea unor N-(4'-n-alcoxibenziliden)-4-alchilaniline viniloge cu caracter de cristale lichide [384-385]

Benzilidenanilinele viniloge ca și benzilidenanilinele, fac parte din categoria mesogenilor cu o singură punte de legătură:



Literatura referitoare la această categorie de baze Schiff este foarte restrânsă [386 – 390].

Sinteza benzilidenanilinelor viniloge p,p'-disubstituite se realizează prin condensarea p-n-alcoxycinamaldehydelor cu p-n-alchilaniline.

Deoarece am dispus de anilinele p-substituite cu radicali n-alkil cu m = 1 – 5, sintetizate de noi (subcapitolul 4.2.), ne-am îndreptat atenția asupra sintezei p-n-alcoxycinamaldehydelor de mare puritate.

4.7.1. Sinteza și caracterizarea 4-n-alcoxycinamaldehydelor

S-a urmărit găsirea unor metode accesibile de sinteză, care să ducă la produși suficient de puri pentru a putea fi utilizați în sinteza unor cristale lichide cu structură de benzilidenaniline viniloge.

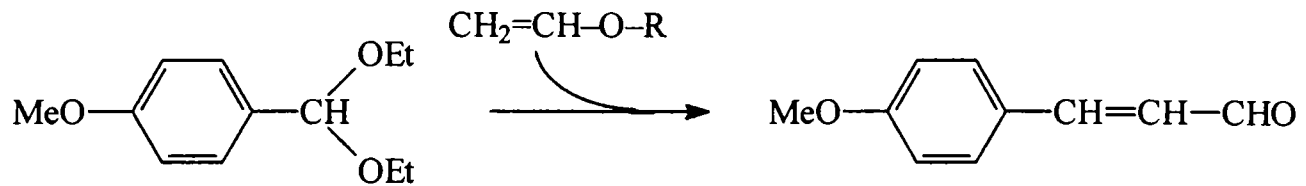
Studiul de literatură a relevat o bibliografie destul de săracă în acest domeniu. Se disting următoarele metode de sinteză ale p-metoxycinamaldehydei (p-MCA):

1) Reacția dietil-acetalului p-metoxibenzaldehydei (p-MBA) cu etil-vinil-eter

Prin refluxarea p-MBA în alcool etilic anhidru cu HC(OEt)₃ în prezența NH₄Cl [391], respectiv cu Si(OEt)₄ în prezența H₃PO₄ și tratare ulterioară cu NaOH 30% [392] se obține dietil-acetalul p-MBA.

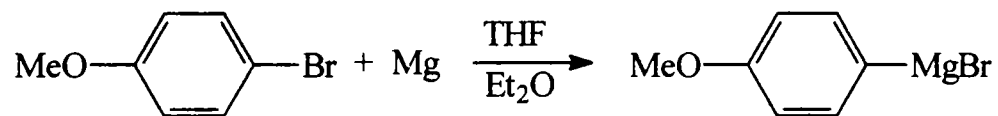
Dietil-acetalul reacționează cu etil-vinil-eter în acetat de etil în prezența ZnCl₂ la 40 – 45°C; intermediarul format se încălzește pe baia de apă sub pernă de azot cu acetat de sodiu în acid acetic, rezultând p-MCA care se separă prin distilare în vid [391].

Dietil-acetalul *p*-MBA tratat cu butil-vinil-eter în prezența $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ la $40 - 50^\circ\text{C}$, iar apoi refluxat în acetat de sodiu-acid acetic, dă de asemenea *p*-MCA [392].

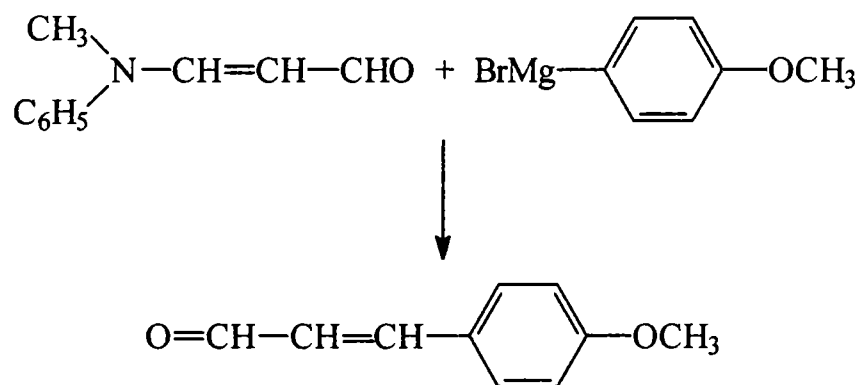


2) Sinteza cu ajutorul compușilor organometalici [393]

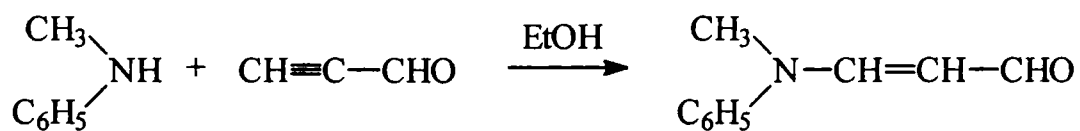
Bromura de *p*-metoxifenil-magneziu se obține în următoarea reacție:



Prin tratarea sa cu 3-(*N*-metil-anilino)-1-propenal într-un amestec de benzen-alcool etilic, rezultă *p*-MCA care se izolează prin intermediul combinației bisulfite.

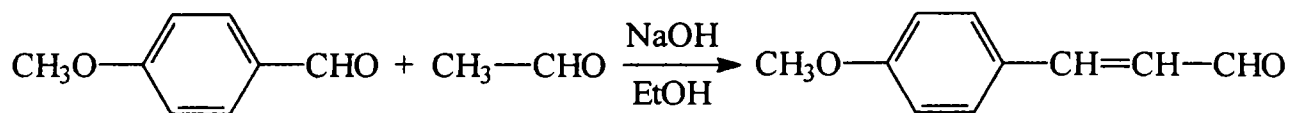


3-(*N*-metil-anilino)-1-propenalul se obține din reacția *N*-metil-anilinei cu aldehida propargilică în mediu de alcool etilic:



3) Condensarea aldolică a *p*-metoxibenzaldehidei (*p*-MBA) cu acetaldehidă [394]

Prin tratarea *p*-MBA în alcool cu acetaldehidă în prezența NaOH timp de 24 ore la 25 – 30°C și timp de o săptămână la temperatura camerei, se obține *p*-MCA cu randament foarte scăzut, care se separă prin distilare în vid.



Primele două metode găsite în literatură, de sinteză a *p*-MCA necesită materii prime mai greu accesibile, iar metoda a treia implică randamente foarte mici. În aceste condiții, s-a încercat adaptarea metodei de sinteză a *p*-pentilcinamalhidei pentru sinteza *p*-MCA, metodă care utilizează un mediu de piridină-piperidină în absența apei [395].

S-au efectuat două sinteze. Întrucât cantitatea de produs obținut prin această metodă a fost ne semnificativă, s-a trecut la condensarea *p*-MBA cu acetaldehidă în mediu alcalin [394]. S-au efectuat șapte sinteze.

S-a lucrat în mediu de alcool metilic 50% sub pernă de azot, la temperaturi între 50 – 65°C, utilizând o soluție apoasă de 7,5% acetaldehidă și drept catalizator soluție de 5% de KOH. Masa de reacție s-a concentrat la rotavap, s-a neutralizat cu acid acetic, după care s-a extras cu eter. După îndepărtarea eterului produsul de reacție brut s-a analizat prin spectroscopie IR și RMN.

În spectrul IR apare banda $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ la 1480 cm^{-1} și $\gamma_{\text{CH trans}}$ la 1020 cm^{-1} .

În spectrul RMN protonul aldehydic din materia primă apare sub formă de singlet la $\delta=9,9$ ppm, protonul aldehydic din *p*-alcoxicinamaldehydă apare ca dublet la $\delta = 9,7$ ppm, iar protonul aldehydic al produsului de condensare cu două grupări vinil tot ca dublet la $\delta = 9,6$ ppm, ceea ce permite estimarea conversiei din curbele semnalelor cu o precizie acceptabilă.

Pentru stabilirea parametrilor optimi de obținere a *p*-metoxicinamalhidei, în cazul sintezei nr.4 s-au luat probe din timp în timp, care s-au prelucrat conform metodologiei din sintezele anterioare, iar din spectrul lor RMN s-a estimat conversia totală, care a variat între 50% după 5,5 ore și 69% după 14 ore (Tabelul 42). În cazul sintezei nr.5 a *p*-metoxicinamalhidei soluția apoasă de acetaldehidă s-a adăugat eșalonat în trei zile, lăsând reacția să se perfecteze

peste noapte. Masa de reacție s-a menținut în total 20 ore la 50 – 55°C, iar conversia a fost de 55%. Lucrând în această variantă s-a redus conținutul în produs superior de condensare.

Același mod de lucru s-a adaptat și pentru *p*-etoxi și *p*-propoxicinamaldehida în sintezele 6 și 7, dar conversiile au fost mult mai mici. În tabelul 43 sunt indicate condițiile de lucru și conversiile obținute în sintezele efectuate.

Tabelul 42. Conversia totală în funcție de timp determinată în sinteza nr.4

| Nr. crt. | CH ₃ CHO 7,5% (ml) | Raportul molar <i>p</i> -MBA / CH ₃ CHO | KOH 5% (ml) | Durata etapei (h) | Timp total (h) | Temp (°C) | Conversia ^{a)} (%) |
|----------|-------------------------------|--|-------------|-------------------|----------------|-----------|-----------------------------|
| 1 | 100 | 0,145 / 0,177 | 5 | 5,5 | 5,5 | 50 | 50 |
| 2 | 30 | 0,145 / 0,230 | – | 2,5 | 8,0 | 50 | 58 |
| 3 | 30 | 0,145 / 0,283 | 1 | 2,5 | 10,5 | 55 | 61 |
| 4 | 40 | 0,145 / 0,354 | 2 | 3,5 | 14,0 | 55 | 69 |

^{a)} Notă: Conversia se referă la cantitatea de *p*-MBA transformată atât în produsul util cât și în produșii superiori de condensare.

În figura 31 sunt ilustrate semnalele protonilor alchidici pentru cele patru probe. Din figură se observă că în cazul probei a patra raportul produs principal / produs secundar este mai mic decât în cazul etapelor precedente.

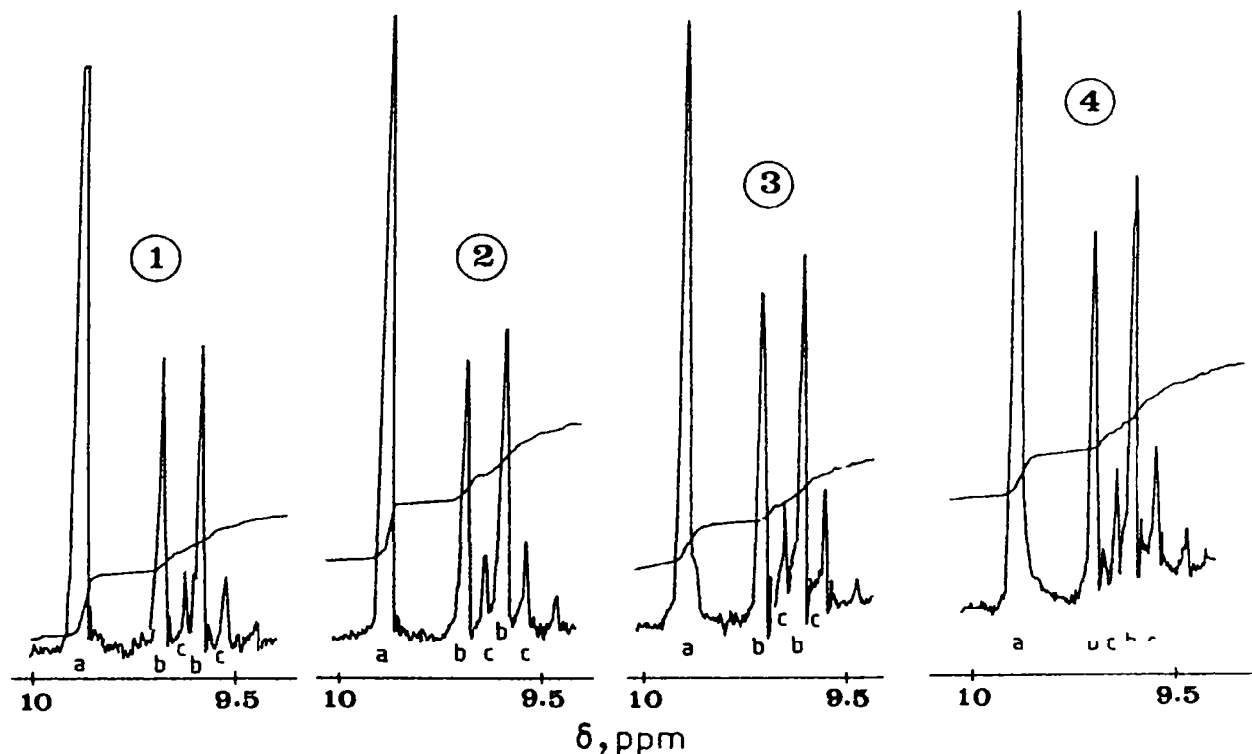


Figura 31. Sinteza IV. Semnalele H-RMN ale protonilor alchidici pentru probele 1 - 4.
a: *p*-MBA; b: *p*-MCA; c: *p*-M-C₆H₅-(CH = CH)₂-CHO.

Tabelul 43. Sinteza 4-n-alcoxicinamaldehydelor

| Nr. sintezei | C _n H _{2n+1} O-C ₆ H ₅ -CHO | | CH ₃ CHO 7,5% (moli) | KOH 5% (ml) | Temp. (°C) | Timp (h) | Conversia ^{a)} (%) |
|--------------|---|-------|------------------------------------|----------------|---------------|-------------|--------------------------------|
| | n | moli | | | | | |
| 1 | 1 | 0,145 | 0,177 | 6 | 60 – 65 | 6,0 | 62 |
| 2 | 1 | 0,145 | 0,283 | 5 | 65 | 9,5 | 70 |
| 3 | 1 | 0,145 | 0,354 | 6 | 35 – 60 | 24 | 68 |
| 4 | 1 | 0,145 | 0,354 | 8 | 50 – 55 | 14,0 | 69 |
| 5 | 1 | 0,145 | 0,290 | 6 | 50 – 55 | 72,0 | 55 |
| 6 | 2 | 0,145 | 0,290 | 6 | 50 – 55 | 72,0 | 47 |
| 7 | 3 | 0,145 | 0,290 | 6 | 50 – 55 | 72,0 | – |

^{a)} Conversia se referă la *p*-alcoxicinamaldehyda transformată atât în produs util cât și în produși superiori de condensare.

Produsul brut rezultat în urma condensării conține relativ multă materie primă (*p*-MBA) care trebuie îndepărtată. Metoda de separare indicată de literatură este distilarea la presiune redusă, urmată de recristalizarea din etanol apos [394] sau din hexan [393]. Temperatura de fierbere a *p*-metoxicinamalhidei la diferite presiuni sunt cuprinse în tabelul 44, în timp ce pentru celelalte *p*-alcoxicinamaldehyde nu s-au găsit date de literatură.

Tabelul 44. Temperatura de fierbere a *p*-metoxicinamalhidei la diferite presiuni

| p (mmHg) | Temp. (°C) | Literatură |
|-------------|------------|------------|
| 0,18 – 0,20 | 11 – 16 | [391] |
| 6 | 160 – 165 | [392] |
| 14 | 173 – 176 | [394] |

Distilarea la presiune redusă s-a realizat în curent de azot pentru protejarea aldehydelor sensibile la oxidare. Frațiunile colectate la distilare s-au analizat prin spectroscopie RMN pentru estimarea conținutului în *p*-alcoxicinamaldehyde. În tabelul 45 sunt cuprinse temperaturile între care s-au colectat fracțiunile principale precum și cantitatea aproximativă de produs util conținută în ele.

Tabelul 45. Continutul în *p*-alcoxicinamaldehydă după purificarea prin distilare la 10-11 mmHg.

| Nr. sintezei | Interval de temperatură, (°C) | Produs de reacție, (%) |
|--------------|-------------------------------|------------------------|
| 1 | 145 - 170 | 88 |
| 2 | 140 - 170 | 78 |
| 3 | 145 - 165 | 63 |
| 4 | 150 - 185 | 87 |
| 5 | 145 - 180 | 80 |
| 6 | 160 - 185 | 65 |
| 7 | 170 - 195 | 50 |

Pentru purificarea avansată a *p*-alcoxicinamaldehydelor, în vederea utilizării lor la sinteza bazelor Schiff, s-au făcut numeroase încercări de recristalizare din solvenți uzuali precum și din diferite amestecuri de solvenți. Condițiile de purificare sunt date în tabelul 52 (partea experimentală).

În timpul procesului de purificare prin recristalizare 4-propoxicinamaldehyda s-a oxidat la acidul cinamic corespunzător, fapt confirmat de punctul de topire 121°C, mult mai mare decât al cinamaldehydelor (cca. 45-55°), de modificarea spectrului H-RMN, din care dispare dubletul caracteristic protonului aldehydic de la cca. 9,5 δ (ppm), precum și de apariția în spectrul IR a benzilor caracteristice grupării OH și anume $\nu_{\text{OH asoc}}$ la 3000 – 2700 cm^{-1} , δ_{OH} la 1420 cm^{-1} și γ_{OH} la 935 cm^{-1} .

Acidul 4-propoxicinamic prezintă proprietăți de cristal lichid, având următoarele temperaturi de tranziție:

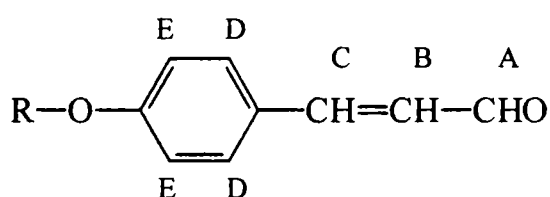
$$C \ 121(81) \ S \ 145(137) \ N \ 152 \ I.$$

p-MCA și *p*-ECA purificate prin recristalizări repetate până la puncte de topire constante au fost caracterizate prin spectroscopie IR (tabelul 46) și H-RMN (tabelul 47).

Tabelul 46. Spectrele IR ale *p*-MCA și *p*-ECA

| Tipul vibrației | Nr. de undă (cm ⁻¹) | | Tipul vibrației | Nr. de undă (cm ⁻¹) | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------|-------------------|---------------------------------|---------------|
| | <i>p</i> -MCA | <i>p</i> -ECA | | <i>p</i> -MCA | <i>p</i> -ECA |
| $V_{CH_3}^{as}$ | 2970 s | 2980 m | $V_{C=O}$ | 1670 i | 1670 i |
| $V_{CH_3}^s$ | 2910 s | 2940 s | $V_{C-C\ Ar}$ | 1600 i | 1595 i |
| $V_{CH_2}^{as}$ | – | 2890 s | | 1580 m | 1570 m |
| $V_{CH_2}^s$ | – | 2820 s | | 1510 i | 1500 i |
| $\delta_{CH_3}^{as}$ | 1470 m | 1480 m | $\delta_{CH\ Ar}$ | 1170 m | 1170 m |
| $\delta_{CH_3}^s$ | 1390 s | 1390 m | | 1120 i | 1120 i |
| $V_{C-Hald.}$ | 2740 s | 2740 s | | 820 m | 810 m |
| $V_{C=C}$ | 1680 m | 1680m | $\gamma_{CH\ Ar}$ | 820 m | 810 m |
| $\gamma_{=CH\ trans}$ | 970 m | 970m | V_{C-O-C}^{as} | 1260 i | 1250 i |

Tabelul 47. Spectrele H-RMN ale *p*-MCA și *p*-ECA

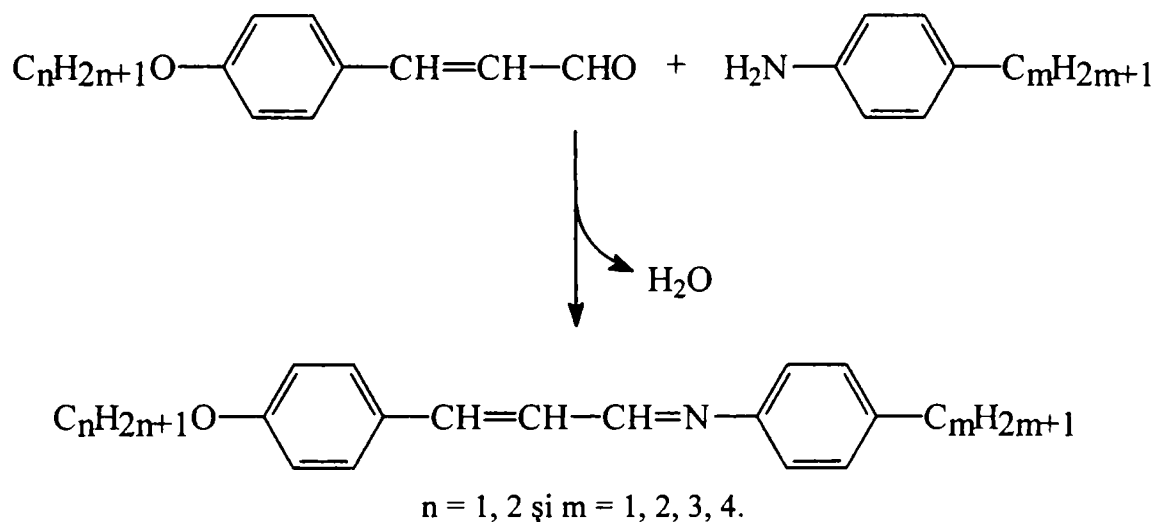


| Tipul de proton | Deplasarea chimică δ (ppm) | |
|-----------------|-----------------------------------|---|
| | F R = CH ₃ - | G F R = CH ₃ -CH ₂ - |
| A | 9,53 d | 9,46 d |
| B | 6,48 m | 6,43 m |
| C | 7,31 d | 7,25 d |
| D | 7,41 d | 7,34 d |
| E | 6,83 d | 6,75 d |
| F | 3,79 s | 3,95 cu |
| G | – | 1,35 tr |

În concluzie, sinteza 4-alcoxicinamaldehydelor prin condensarea 4-alcoxi-benzaldehydelor cu acetaldehidă în mediu alcalin este extrem de laborioasă, în special datorită purificărilor repetate necesare pentru a obține produsul de mare puritate. Randamentele finale (față de materia primă) au variat între 8,5 și 12,5 %.

4.7.2. Sinteza și caracterizarea N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcilanilinelor viniloge

S-au sintetizat două serii de alcobenzilidenaniline viniloge prin condensarea *p*-metoxicinamalhidei (*p*-MCA) și a *p*-etoxicinamalhidei (*p*-ECA) cu *p*-n-alcilaniline:



Ca materii prime s-au utilizat anilinele și alchidele sintetizate anterior (subcapitolele 4.2 și 4.7.1.). Bazele Schiff obținute, după purificare au fost caracterizate prin spectroscopie IR și H-RMN. Spectrele IR sunt foarte asemănătoare, mici diferențe apărând în intensitatea relativă a benzilor. Poziția principalelor benzi de vibrație este indicată în tabelul 48.

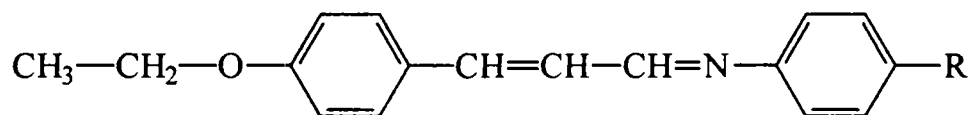
Tabelul 48. Spectrele IR ale benzilidenanilinelor viniloge

| Tipul vibrației | Număr de undă (cm ⁻¹) | | | | | | | |
|--|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | n = 1 | | | | n = 2 | | | |
| | m = 1 | m = 2 | m = 3 | m = 4 | m = 1 | m = 2 | m = 3 | m = 4 |
| $\nu_{\text{C}=\text{C}}^*$ | 1620m | 1620m | 1630m | 1630m | 1620m | 1630m | 1620m | 1630m |
| $\nu_{\text{C}=\text{N}}^*$ | 1600m | 1600m | 1600m | 1600m | 1600m | 1600m | 1600m | 1605m |
| $\nu_{\text{C}-\text{C ar}}^*$ | 1590i | 1590i | 1590i | 1590i | 1590i | 1590i | 1590i | 1590i |
| $\nu_{\text{C}-\text{C ar}}$ | 1500i | 1510i | 1510i | 1510i | 1500i | 1505i | 1500i | 1500i |
| $\delta_{\text{C}-\text{H ar}}$ | 1170m | 1170m | 1170m | 1170m | 1170m | 1180m | 1170m | 1180m |
| | 1150m | 1150m | 1150m | 1150m | 1150m | 1160m | 1150m | 1160m |
| $\gamma_{\text{C}-\text{H ar}}$ | 810m | 820m | 820m | 820m | 810m | 820m | 820m | 820m |
| $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}^{\text{as}}$ | 1250i | 1260i | 1260i | 1260i | 1240i | 1260i | 1240i | 1250i |
| $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}^{\text{s}}$ | 1030m | 1030m | 1030m | 1030m | 1040m | 1060m | 1040m | 1050m |
| $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ | 1305m | 1305m | 1305m | 1310m | 1300m | 1310m | 1300m | 1305m |
| $\gamma_{\text{C}-\text{H trans}}$ | 990m | 990m | 990m | 995m | 990m | 995m | 990m | 995m |

* Notă: benzi cuplate

Spectrele H-RMN sunt deasemenea asemănătoare, diferențe apărând prin modificarea numărului de atomi de carbon din catenele laterale. În tabelul 49 sunt prezentate spectrele H-RMN ale *p*-etoxibenzilidenanilinelor viniloge, iar în figura 32 este ilustrat spectrul *p*-metoxibenziliden-*p*-etilanilinei viniloge.

Tabelul 49. Spectrele H-RMN ale *p*-etoxibenzilidenanilinelor viniloge.



| Tipul de proton | Deplasarea chimică δ (ppm) | | | |
|-----------------|-----------------------------------|--|---|--|
| | K R = -CH ₃ * | K L R = -CH ₂ -CH ₃ | K M L R = -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ | K N M L R = -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ |
| A | 1,46 tr | 1,34 tr | 1,34 tr | 1,33 tr |
| B | 4,07 cu | 3,97 cu | 3,95 cu | 3,96 cu |
| C | 7,04 d | 6,94 d | 6,92 d | 6,92 d |
| D | 7,51 d | 7,40 d | 7,40 d | 7,39 d |
| E* | 6,75 - 7,29 | 6,70-7,18 | 6,69- 7,16 | 6,70-7,16 |
| F* | multiplet | multiplet | multiplet | multiplet |
| G | 8,30 d de dublete | 8,19 d de dublete | 8,19 d de dublete | 8,19 d de dublete |
| H | 7,19 s | 7,10 s | 7,07 s | 7,08 s |
| K | 2,38 s | 2,57 m | 2,51 tr | 2,53 tr |
| L | — | 1,16 tr | 0,87 tr | 0,84 tr |
| M | — | — | 1,56 sx | 1,54 sx |
| N | — | — | — | 1,00-1,45 multiplet |

*Notă : Semnal suprapus peste semnalele protonilor C, D, H.

Toate cele 8 baze Schiff viniloge sintetizate au caracter de cristal lichid și toate prezintă subrăcire, adică temperaturile de solidificare la răcire sunt mai mai scăzute decât cele de la încălzire. În tabelul 50 sunt indicate temperaturile tranzițiilor de fază.

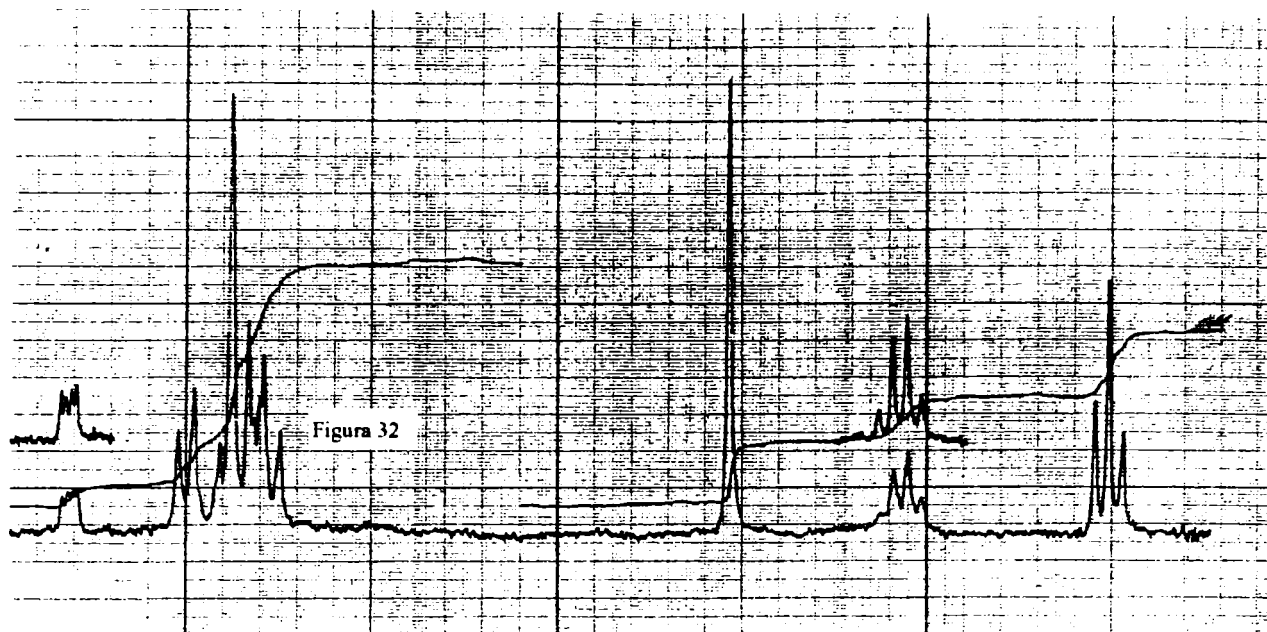
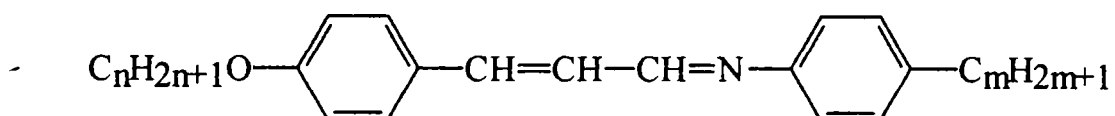


Figura 32. Spectrul ^1H -RMN al N-(4'-metoxibenziliden)-4-etilanilinei viniloge, executat în soluție de CDCl_3 la 30°C

Tabelul 50. Temperaturile de tranziție pentru benzilidenanilinele viniloge cu formula generală:



| Nr. crt. | n | m | Temperaturile tranzițiilor de fază ($^\circ\text{C}$) | | | |
|----------|---|---|---|---------------------|-------------------|-------------------|
| | | | C \rightarrow S | (S \rightarrow C) | S \rightarrow N | N \rightarrow I |
| 1 | 1 | 1 | 123 | (70) | 132 | 134 |
| 2 | 1 | 2 | 110 | (65) | 123 | 125,5 |
| 3 | 1 | 3 | 84 | (41) | 134 | 136 |
| 4 | 1 | 4 | 80 | (51) | 123 | 125 |
| 5 | 2 | 1 | 123 | (105) | 146 | 147 |
| 6 | 2 | 2 | 101 | (84) | 136 | 137 |
| 7 | 2 | 3 | 90 | (66) | 147 | 148 |
| 8 | 2 | 4 | 78 | (59) | 136 | 138 |

În literatură s-a găsit doar o mențiune a bazei Schiff cu $n = 1$, $m = 1$, indicându-se o stare mezoformă nematică între 122 și 129°C [295, 385]. Datele experimentale arată că de fapt această substanță are două faze mezoforme, una smectică între $123 - 132^\circ\text{C}$ și una nematică stabilă numai în intervalul de două grade, de la 132 la 134°C

Dacă se reprezintă grafic temperaturile tranzițiilor de fază ale celor două serii de baze Schiff în funcție de lungimea radicalului alchil din anilină (fig. 33, 34) se constată că tranziția cristalin-smectic are loc la o temperatură cu atât mai scăzută, cu cât radicalul alchil este mai lung.

Temperaturile tranzițiilor smectic-nematic și nematic-izotrop sunt mai ridicate în cazul radicalilor alchil cu număr impar de atomi de carbon și nu sunt influențate semnificativ de lungimea radicalului alchil.

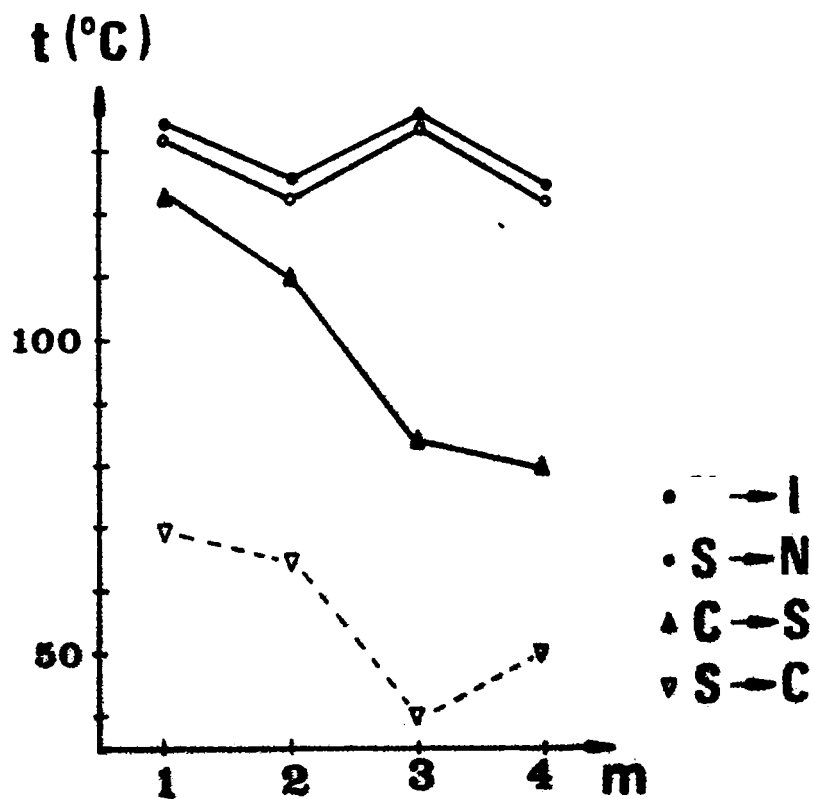


Figura 33. Temperaturile tranzițiilor de fază ale N-(*p*-metoxicinamiliden)-*p*-*n*-alchilanilinelor

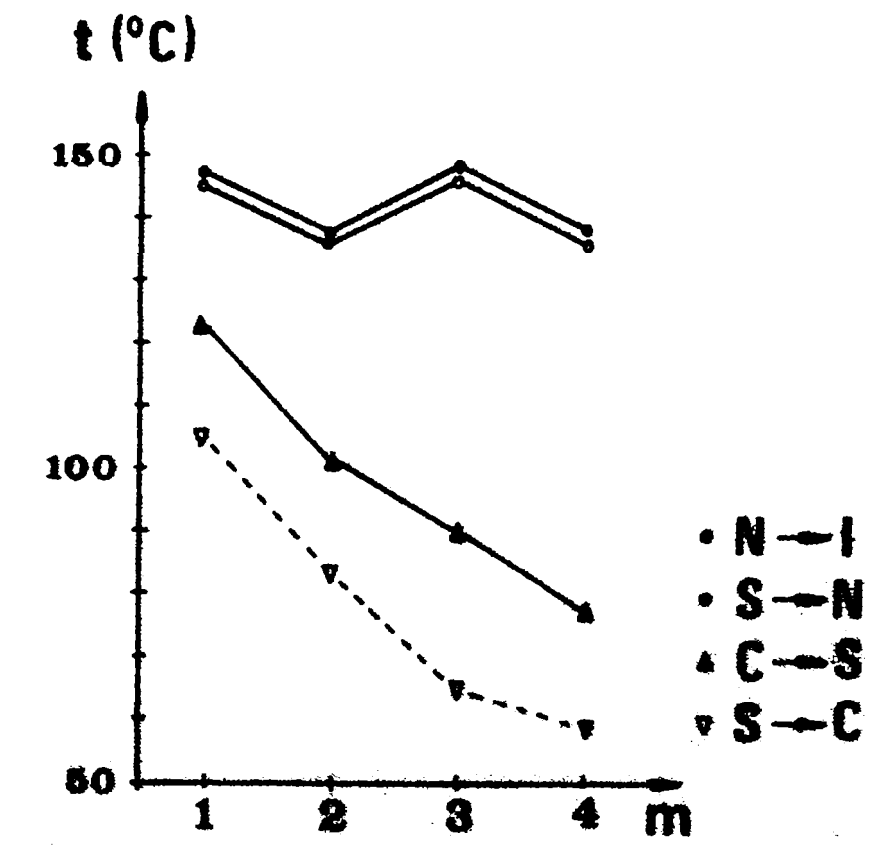


Figura 34. Temperaturile tranzițiilor de fază ale N-(*p*-etoxicinamiliden)-*p*-n-alkilanilinelor

În concluzie, s-au sintetizat șapte benzilidenaniline viniloge cu caracter de cristale lichide neșemnalate în literatură.

Comparând temperaturile de tranziție ale benzilidenanilinelor și benzilidenanilinelor viniloge, cu același număr de atomi de carbon în catenele laterale se constată că temperaturile de tranziție sunt mai ridicate cu cca. 60 – 80°C în cazul celei de a doua categorii de compuși, de asemenea se observă o lărgire a domeniului de stabilitate a mezofazei smectice în timp ce intervalul de stabilitate a mezofazei nematice pentru toate cele 8 cristale lichide viniloge sintetizate este de numai 1-2 grade. Ca și în cazul benzilidenanilinelor se observă efectul par-impair în cazul temperaturilor de tranziție S → N și N → I.

5. Partea experimentală

5.1. Sinteza și caracterizarea unor 4-n-alchilaniline [352]

5.1.1. Sinteza *p*-alchil-acetofenonelor

Indicațiile din literatură referitoare la obținerea *p*-butilacetofenonei [72] au stat la baza obținerii *p*-etil-, *p*-*n*-propil-, *p*-*n*-butil- și *p*-*n*-pentilacetofenonei. Aparatura constă dintr-un reactor de 2 litri cu trei găuri, prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent de reflux. Refrigerentul are la partea superioară un tub de evacuare a HCl ce este condus într-o soluție de NaOH. Reacția se efectuează în mediu de heptan în condiții perfect anhidre.

În reactor se introduc 900ml heptan, cantitate corespunzătoare pentru 0,5 moli alchilbenzen și 50g (0,638 moli) clorură de acetyl care se răcesc sub +5°C. La această temperatură se introduc 86g (0,442 moli) AlCl₃. Amestecul de reacție se menține sub agitare la o temperatură între 0 – 5°C, timp de o oră, după care se aduce la temperatura camerei la care se menține sub agitare încă două ore. Amestecul se încălzește apoi la 60°C pentru perfectarea reacției și se menține la această temperatură încă o oră. La sfârșit se aduce masa de reacție la temperatura camerei și se adaugă apă în porțiuni mici, sub agitare, pentru descompunerea catalizatorului, astfel încât să se solubilizeze întreaga masă solidă. Se separă stratul organic de cel apos și din faza apoasă se mai fac două extracții cu câte 150ml heptan. Extractele se unesc cu stratul organic inițial, se spală de două ori cu câte 200ml soluție NaOH 5%, apoi de două ori cu câte 200ml apă. Soluția de *p*-alchil-acetofenonă în heptan se usucă pe MgSO₄ anhidru, după care se distilă heptanul. Acetofenona brută se purifică prin distilare la presiune redusă. Randamentele sunt în jur de 85% față de teorie (tabelul 17).

5.1.2. Sinteza *p*-alchil-acetanilidelor

Derivații N-acetilați ai *p*-alchil-anilinelor au fost obținuți prin reacție de transpoziție Schmidt [72] a *p*-alchil-acetofenonelor sub acțiunea acidului azothidric.

Într-un balon echipat ca mai sus, se introduc 470 ml acid sulfuric 40% care se răcește la 10 – 15°C. Peste acesta se adaugă 0,264 moli cetonă. Apoi se introduc treptat 23,4g (0,36 moli) azidă de sodiu, astfel ca temperatura amestecului să se mențină între 30 – 40°C și spumarea să nu fie prea energetică. După adăugarea întregii cantități de azidă se încălzește amestecul la 45 – 50°C și se menține astfel sub agitare timp de 3 – 4 ore. Apoi se aduce la

temperatura camerei și se transvazează sub agitare energetică peste un volum de apă de cca 4 ori mai mare decât volumul amestecului de reacție, când are loc cristalizarea produsului de reacție (sinteza se execută într-o nișă cu ventilație eficientă, iar la transvazarea produsului de reacție în apă se va purta mască de gaz, deoarece acidul azothidric nereacționat este deosebit de toxic). Amestecul de reacție se filtrează, se spală bine cu apă și se purifică prin recristalizare din alcool. Solubilitatea în etanol a *p*-*n*-alchil-acetanilidelor crește mult cu creșterea radicalului *n*-alchil. Randamentele sunt în general bune (tabelul 19).

5.1.3. Hidroliza N-acetil-anilinelor

S-a efectuat acidoliza N-acetil-anilinelor în mediu etanolic. Într-un balon cu fund rotund prevăzut cu refrigerent de reflux se introduce *p*-alchil-acetanilida, etanolul și HCl concentrat în raport molar de 1:4:3 și se refluxează timp de 24 – 30 ore. Apoi amestecul de reacție se răcește și se toarnă într-un volum de cca 5 ori mai mare de apă, iar apoi se alcalinizează cu NaOH 25% până la pH 8. Amina liberă se separă sub formă de strat uleios brun. Se spală cu apă, se usucă pe MgSO₄ anhidru și se distilă la presiune scăzută. Din soluția apoasă primară, ca și din apele de spălare, se mai pot extrage cu clorură de metilen cantități mici de amină emulsionată. Din extracte se evaporă solventul după uscare, iar amina se alătură stratului principal, care se supune distilării (tabelul 21).

Punctele de topire au fost determinate cu un microscop cu masă încălzitoare de tip Boetius. Spectrele în IR s-au efectuat cu un spectrograf Spekord IR 75 (Karl-Zeiss-Jena) în tehnica filmului de lichid sau pastilă de KBr, iar spectrele RMN au fost efectuată cu un spectrograf de 80MHz Tesla BS 487 C.

5.2. Sinteza și caracterizarea 4-*n*-alcoxibenzaldehidelor

5.2.1. Formilarea Vilsmeier-Haack a anisolului

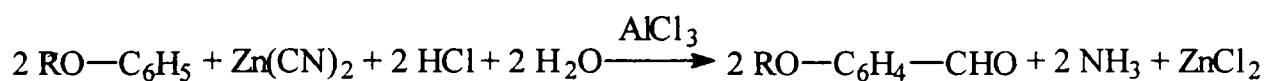
Pentru sinteza 4-metoxibenzaldehydei prin metoda Vilsmeier-Haack s-au utilizat: anisol p.a., POCl₃ purificată în prealabil prin distilare, dimetilformamidă de puritate 96%, anhidrificată în prealabil prin distilarea azeotropă a apei cu benzen.

Reacția s-a efectuat într-un balon de 250 ml cu patru găuri prevăzute cu agitator, termometru imersat în amestecul de reacție, refrigerent ascendent, cu tub de CaCl₂ și pâlnie de picurare.

S-a procedat astfel:

La un amestec de 0,2 moli anisol (921,5ml) și 0,7 moli dimetilformamidă (75ml) răcit sub +10°C s-au picurat sub agitare 0,2 moli (21,5ml) POCl₃ timp de o oră. După adăugarea întregii cantități de POCl₃ s-a continuat agitarea încă o oră, menținându-se temperatura sub 10°C, iar apoi s-a încălzit ușor amestecul de reacție pe baie de apă la 60°C timp de două ore. Întrucât în aceste condiții anisolul rămâne parțial nereacționat, în sintezele următoare s-a mărit timpul și temperatura de încălzire (la 4,6 respectiv 15 ore, temperatura 90 – 95°C). Randamentul în aldehydă nefiind satisfăcător nici în aceste condiții, această metodă de preparare a *p*-metoxibenzalhidei a fost abandonată.

5.2.2. Formilarea Gattermann-Adams a anisolului și a fenetolului



Din reacție rezultă că este necesară utilizarea cianurii de zinc. Aceasta a fost preparată astfel: Într-un balon de 1 litru cu trei găuri prevăzute cu agitator și pâlnie de picurare, racordat la un vas de absorbție a gazelor formate în reacție, s-au introdus 214g ZnCl₂ și 100ml alcool etilic 50%. Peste această soluție s-a picurat sub agitare o soluție apoasă de NaCN (147g în 440ml apă), răcindu-se cu un amestec de gheață și sare, reacția fiind puternic exotermă. Precipitatul de Zn(CN)₂ format s-a filtrat, s-a spălat cu alcool și eter și s-a uscat în exicator. Puritatea produsului: 90 – 95%.

Sinteza alcoxibenzalhidelor a fost efectuată astfel [104]:

Într-o instalație de formilare alcătuită din generator de HCl gazos, reactor prevăzute cu agitator tip ancoră, termometru, tub de barbotare a HCl și refrigerent prevăzute cu tub de CaCl₂, racordat la o instalație de absorbție a excesului de HCl în NaOH concentrat, s-au introdus 120ml (1,35 moli) benzen, 45,3ml (0,42 moli) anisol și 78g (0,66 moli) Zn(CN)₂. S-a adăugat apoi sub agitare AlCl₃ pulbere (97,5g, 0,75 moli) și s-a continuat agitarea sub încălzire ușoară (40 – 45°C în reactor) timp de încă patru ore. Amestecul de reacție după răcire a fost turnat sub agitare în HCl diluat, obținându-se clorhidratul de aldimină sub formă de pastă cărămizie.

Pentru eliberarea aldehidei din complexul cu catalizatorul s-a refluxat amestecul de reacție cca o jumătate de oră. Stratul organic format s-a separat într-o pâlnie de separare, iar din soluția apoasă s-a mai extras cu benzen restul de aldehydă. Stratul organic s-a spălat apoi cu soluție de Na₂CO₃ 10 % și cu apă și s-a uscat pe MgSO₄ anhidru. După evaporarea benzenuului în evaporatorul rotativ produsul de reacție s-a distilat la presiune redusă (p.f. 130 – 135°C/ 12mm Hg).

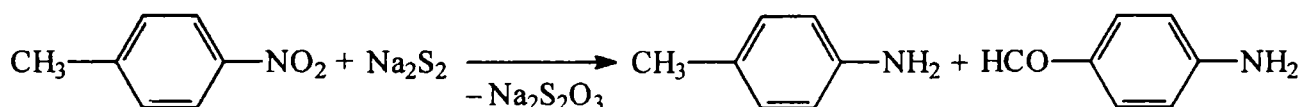
La sinteza *p*-etoxibenzaldehidei s-a lucrat în mod anlog colectându-se fracțiunea cu p.f. 103 – 104°C/18 mm Hg.

Randamentele au variat între 50 – 60% pentru anisaldehydă și între 38 – 42 % pentru *p*-etoxibenzaldehidă.

Analiza produșilor de reacție s-a făcut prin cromatografie gaz-lichid, folosind o coloană de 1m cu Poropak, la 250°C, detector de ionizare în flacăra. Caracterizarea produselor s-a făcut prin spectroscopie de IR și RMN.

5.2.3. Sinteza *p*-hidroxibenzaldehidei din *p*-nitrotoluen

5.2.3.1. Sinteza *p*-aminobenzaldehidei prin reducerea polisulfurică a *p*-nitrotoluenului



Într-o soluție apoasă fierbinte de NaOH (3 moli, 120g NaOH în 840ml apă) s-a adăugat sub agitare sulf (2,25 moli, 72g). După răcire la 70°C s-au adăugat etanol (238ml, 95%) și *p*-nitrotoluen (0,78 moli, 120g) în porțiuni. S-a încălzit la reflux timp de două ore. Apoi s-a distilat 500 – 600 ml etanol apos, până ce temperatura amestecului a atins 90°C. *p*-Toluidina formată ca produs secundar a fost îndepărtată din amestecul de reacție prin antrenare cu vapori de apă, iar soluția rămasă s-a concentrat până la cca 500 ml. Prin răcire se separă polimerul *p*-aminobenzaldehidei ca o pastă de culoare oranj. Pasta de *p*-aminobenzaldehidă s-a tratat cu acid sulfuric 30% (200ml apă și 55ml H₂SO₄ 98 %) sub răcire exterioară cu gheață și sare. Produsul format s-a filtrat, s-a spălat cu apă și s-a uscat în vid. Randamentul obținut a fost de 76 – 89%.

5.2.3.2. Sinteza *p*-hidroxibenzaldehidei din *p*-aminobenzaldehidă

Într-o soluție de sulfat de *p*-aminobenzaldehidă (0,18 moli, 34g) încălzită la 80°C în acid diluat (27ml H₂SO₄ 98% și 330ml H₂O) s-a picurat încet o soluție 12% de NaNO₂ (13,8g NaNO₂ în 100ml H₂O), astfel încât amestecul să nu spumeze puternic. S-a adăugat cărbune activ, s-a adus la fierbere și s-a filtrat fierbinte. Produsul de pe filtru s-a spălat de câteva ori cu apă fierbinte. Din filtrat a cristalizat *p*-hidroxibenzaldehida, care s-a separat prin filtrare. Din filtrat s-a extras cu eter o cantitate suplimentară de *p*-hidroxibenzaldehidă, care s-a adăugat la prima porțiune după evaporarea eterului în evaporatorul rotativ. Randamentul a fost 10 – 11g (40 – 45%). Punctul de topire al *p*-hidroxibenzaldehidei a fost de 113 – 115° [361]. Produsul a fost caracterizat prin spectroscopie IR și ¹H-RMN, dovedindu-se identic cu *p*-hidroxibenzaldehida p.a. "Austral".

5.2.4. Sinteza *p*-hidroxibenzaldehidei prin blocarea temporară a pozițiilor reactive

5.2.4.1. Sinteza 3,5-di-terțbutil-4-hidroxibenzaldehidei pornind de la 2,6-diterțbutil-4-metilfenol

Într-un balon prevăzut cu agitator și pâlnie de picurare s-au introdus 55g 2,6-diterțbutil-4-metilfenol (0,25 moli) și 530ml acid acetic glacial, agitându-se până la dizolvarea completă. S-au adăugat 132ml apă iar apoi 27ml (0,5 moli) brom în picături sub agitare în timp de două ore. Spre sfârșitul adăugării bromului produsul a început să se separe. Agitarea s-a continuat încă două ore, după care suspensia a fost diluată cu 400g amestec de apă și gheață. Masa de reacție a fost menținută apoi timp de 5 ore la 0°C sub agitare, după care s-a filtrat și s-a spălat cu amestec de acid acetic:apă 1:1. Produsul rezultat a fost uscat în exicatorul de vid. Randamentul obținut a fost de 80%. Produsul a fost caracterizat prin determinarea punctului de topire (188°C), spectroscopie IR și RMN.

5.2.4.2. Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzaldehidei prin reacție Sommelet [365]

Într-un reactor de sticlă de 2500ml prevăzut cu manta, agitator magnetic, termometru și pâlnie de picurare, s-au introdus 750ml benzen, 300ml clordimetil-eter și s-a răcit cu ajutorul unui criostat la o temperatură cuprinsă între 0 – 5°C. S-au introdus apoi 46g ZnCl₂ anhidră în porțiuni mici sub agitare, iar apoi s-a picurat timp de 2,5 ore o soluție formată din 206g 2,6-diterțbutil-fenol în 350ml benzen. În acest interval de timp temperatura s-a menținut

riguros între 0 – 5°C. S-a mai agitat apoi timp de 2,5 ore masa de reacție, după care s-a lăsat în repaus cca două ore pentru depunerea catalizatorului sub forma unui gudron de culoare roșie. Soluția limpede, liberă de catalizator, s-a separat prin decantare și s-a introdus într-o instalație uscată de distilare pentru eliminarea componentelor volatile (HCl, metilal, exces de clordimetil-eter la o temperatură de max.50°C în vid).

După degazare soluția s-a spălat de două ori cu câte 800ml apă, de trei ori cu câte 400ml soluție 5% carbonat de sodiu și apoi din nou de două ori cu câte 800ml apă. S-a obținut astfel soluția benzenică a 4-clormetil-2,6-diterțbutilfenolului, care a fost folosită ca atare pentru obținerea 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzalhidei prin reacția Sommelet.

Într-un balon de 4l încălzit electric, prevăzut cu agitator, termometru, barbotor de gaz inert și refrigerent cu posibilitate de adaptare pentru încălzire la reflux sau pentru distilare, s-au introdus soluția benzenică a 2,6-diterțbutil-4-clorometilfenolului obținută anterior, 300g urotropină, 700ml acid acetic și 500ml apă. S-a încălzit sub agitare treptat, distilându-se cca 900ml benzen până ce temperatura vaporilor a atins 80°C. S-au mai adăugat apoi 250g urotropină sub agitare și s-a barbotat azot prin masa de reacție. S-a încălzit la reflux sub agitare în atmosferă inertă timp de 3 – 3,5 ore. În acest interval de timp a avut loc o precipitare abundentă. S-a răcit masa de reacție la 50-60°C și s-au adăugat sub agitare 75ml HCl concentrat, după care s-a mai fiert la reflux o oră sub agitare. S-a răcit masa de reacție și s-a separat precipitatul prin filtrare. Precipitatul s-a reluat cu cca 100ml apă caldă și s-a filtrat din nou, apoi s-a reluat cu cca 100ml alcool. S-a filtrat și s-a uscat. S-au obținut cca 110g 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzalhidă de culoare gălbuie, cu p.t. 186 – 187°C (produsul pur are 188°C). Produsul poate fi recristalizat din benzen, dar s-a preferat folosirea produsului brut pentru faza de dezalchilare.

5.2.4.3. Sinteza 3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzalhidei prin reacție Duff

Într-un reactor de sticlă de 2500ml prevăzut cu agitator, termometru și pâlnie de picurare, s-au introdus 672g (606 ml, 10,38 moli) etilenglicol și sub agitare, în porțiuni, 141g (2,28 moli) acid boric. S-a încălzit amestecul la 150°C sub agitare, menținându-se la această temperatură timp de 30 minute. La acest amestec s-au adăugat 101g (0,72 moli) urotropină și 110g (0,53 moli) 2,6-diterțbutilfenol sub agitare în porțiuni. S-a menținut amestecul sub agitare timp de încă 30 minute la o temperatură de 140 – 150°C, după care s-a răcit la 100°C. S-au adăugat 770ml

(3,01 moli) acid sulfuric 30% sub agitare. S-a filtrat suspensia caldă. Soluția mămă s-a lăsat să se răcească pentru precipitarea acidului boric. Se poate recupera până la 25% acid boric.

Aldehida 3,5-diterțbutil-hidroxi-benzoică s-a spălat pe filtru cu apă caldă pentru eliminarea acidului boric înglobat și s-a uscat în etuva de vid la 80°C. S-a recristalizat din benzen, obținându-se aldehida sub forma unor foițe strălucitoare, cu p.t. 187 – 188°C. Randamentul a fost de 82%.

5.2.4.4. Dezalchilarea 3,5-diterțbutil-4-hidroxi-benzaldehidei în vederea obținerii 4-hidroxi-benzaldehidei

Într-un balon cu trei gâturi de 100ml prevăzut cu agitator mecanic și termometru, s-au introdus 46,8g (0,2 moli) 4-hidroxi-3,5-diterțbutilbenzaldehydă și 400ml 1,2-diclorbenzen. La soluția obținută s-a adăugat în porțiuni 53,4g (0,4 moli) AlCl₃ anhidră. Amestecul s-a agitat timp de 18 ore la 50°C. Apoi s-au turnat 400g ghiață și s-a adăugat 500g amestec 1:1 de acid acetic:acetat de etil. S-au separat straturile, s-a uscat stratul organic cu sulfat de magneziu anhidru și s-a evaporat solventul. S-a obținut 4-hidroxi-benzaldehidă sub forma unei mase cristaline cu p.t. 114 – 117°C, cu un randament de 23g (89% față de teorie).

La fel s-a procedat și cu clorură ferică, respectiv fenoxid de aluminiu (în loc de clorură de aluminiu), dar rezultatele nu au fost satisfăcătoare.

5.2.5. Eterificarea *p*-hidroxi-benzaldehidei

La o soluție de *p*-hidroxi-benzaldehidă (0,1 moli 12g) în metanol absolut (40ml) s-au adăugat 6g (0,105 moli) KOH și 66g (0,105 moli) iodură de metil și s-a încălzit la reflux timp de 3,5 ore. S-au adăugat apoi 100ml apă și metanolul a fost distilat pe baie de apă. Uleiul obținut a fost spălat cu apă și distilat la presiune redusă (107 – 108°C /5 mmHg). S-au obținut 6,75 – 8,2g (50 – 60%).

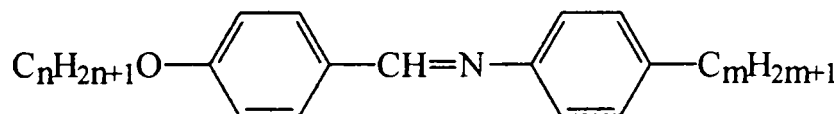
Celelalte *p*-alcoxi-benzaldehide au fost obținute în mod similar, rezultatele sintezelor fiind indicate în tabelul 27. Producții de reacție sunt lichide incolore, care au fost caracterizate prin spectroscopie IR și ¹H-RMN (tabelul 28).

5.3. Sinteza și caracterizarea unor N-(4'-n-alcobenziliden)-4-alchilaniline cu caracter de cristale lichide

Metoda generală de sinteză: Se cântăresc la balanța analitică 0,015 moli 4-n-alchilanilină, 0,015 moli alcobenzaldehidă și se amestecă adăugând aldehida peste anilină. Se agită fiola. Amestecul incolor la început se tulbură în scurt timp datorită formării bazei Schiff. Reacția este exotermă și se desăvârșește în cca 30 minute. N-(4'-alcobenziliden)-4-alchilanilina obținută se dizolvă în 10 ml alcool etilic absolut la temperatura camerei, apoi se cristalizează prin răcirea soluției la -25°C ... -20°C într-un criostat. Se filtrează la rece printr-o pâlnie filtrantă prevăzută cu manșon de răcire. Precipitatul se spală de trei ori cu câte 2ml alcool etilic absolut, răcit în prealabil la -25°C ... -20°C și se presează bine pe filtru. Se usucă apoi în exicator de vid.

Randamentele după o recristalizare, considerând că reacția de condensare decurge cantitativ, sunt indicate în tabelul 51.

Tabelul 51. Randamentele sintezelor de N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alchilaniline



| Nr. crt. | m | n | Randamentul, % | Nr. crt. | m | n | Randamentul, % |
|----------|---|---|----------------|----------|---|---|----------------|
| 1 | 1 | 1 | 79 | 14 | 3 | 4 | 86 |
| 2 | 1 | 2 | 80 | 15 | 3 | 5 | 84 |
| 3 | 1 | 3 | 86 | 16 | 4 | 1 | 75 |
| 4 | 1 | 4 | 83 | 17 | 4 | 2 | 83 |
| 5 | 1 | 5 | 79 | 18 | 4 | 3 | 83 |
| 6 | 2 | 1 | 78 | 19 | 4 | 4 | 76 |
| 7 | 2 | 2 | 77 | 20 | 4 | 5 | 69 |
| 8 | 2 | 3 | 80 | 21 | 5 | 1 | 82 |
| 9 | 2 | 4 | 90 | 22 | 5 | 2 | 83 |
| 10 | 2 | 5 | 89 | 23 | 5 | 3 | 85 |
| 11 | 3 | 1 | 83 | 24 | 5 | 4 | 90 |
| 12 | 3 | 2 | 85 | 25 | 5 | 5 | 78 |
| 13 | 3 | 5 | 78 | | | | |

Analiza elementară s-a efectuat cu un aparat automat model 240 B, Perkin-Elmer. Temperaturile de tranziție și texturile s-au determinat cu un microscop prevăzut cu masă încălzitoare și aparat de fotografiat, model PH MK 77/1303, în lumină polarizată. Analiza derivatografică a fost făcută cu un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey în aer, utilizând o viteză de încălzire de 10°C/min.

5.4. Caracterizarea prin spectroscopie UV, IR și ¹H-RMN a unor N-(4'-n- alcoxibenziliden)-4-n-alcilaniline cu caracter de cristale lichide

5.4.1. Spectre în UV

Spectrele în UV ale benzilidenanilinei și ale celor 25 de alcoxibenziliden-alcilaniline cu caracter de cristale lichide sintetizate s-au efectuat cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS Cary 17D în cuve de cuarț de 1cm în domeniul 250 – 400 nm. Spectrele s-au efectuat în două variante, în funcție de extincție și în funcție de extincția molară. Concentrațiile soluțiilor de cristale lichide au fost de $6 - 7 \cdot 10^{-5}$ mol/l în normal-hexan pentru spectroscopie.

5.4.2. Spectre în IR

Spectrele în IR ale benzilidenanilinei precum și ale celor 25 de alcoxibenziliden-alcilaniline cu caracter de cristale lichide sintetizate s-au efectuat în tehnica filmului la diferite temperaturi pe un spectrofotometru Specord 75 R Carl Zeiss Jena, la care s-a adaptat un dispozitiv electronic de reglare a temperaturii, cu o precizie de $\pm 1^\circ\text{C}$, în intervalul de temperatură 20 – 200 °C. Nu s-a folosit cuvă de referință.

S-au făcut înregistrări atât în regim de creștere a temperaturii de la starea cristalină la starea izotropă trecând prin monofazele smectice și nematice, cât și în regim de scădere a temperaturii de la starea izotropă la starea cristalină. Nu s-au observat modificări ale spectrelor IR în funcție de regimul de lucru.

5.4.3. Spectre ¹H-RMN

Spectrele ¹H-RMN ale benzilidenanilinelor cu caracter de cristale lichide sintetizate s-au efectuat cu un spectrograf de 80 MHz Tesla BS 487 C.

5.5. Stabilitatea la hidroliza a unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alchilaniline cu caracter de cristale lichide

5.5.1. Cinetica hidrolizei unor N-(4'-alcoxibenziliden)-4-alchilaniline în soluții de apă-dioxan

Dioxanul utilizat la studiile cinetice a fost purificat prin fierbere cu acid clorhidric (1M), distilare, uscare pe NaOH, apoi refluxare pe sodiu metallic și distilare finală de pe sodiu metallic.

Studiul cinetic s-a efectuat în cuvele de cuarț cu laturile de 1 cm cu închidere etanșă, termostate, ale spectrofotometrului Pye Unicam S.P.8000, urmărind scăderea în timp a extincției benzii de la 325 nm. Fiecare determinare s-a repetat în aceleași condiții de 5 – 7 ori, în așa fel încât constantele de viteză k_1 și k_2 din tabelele 38 și 40 reprezintă valori medii a cel puțin cinci determinări.

Calcululele au fost efectuate pe baza relației:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2x(a - x) = k_2(a - x)\left(\frac{k_1}{k_2} + x\right)$$

Expresia de mai sus integrabilă a dus la forma:

$$\frac{1}{a + \alpha} \ln \frac{a}{\alpha} \cdot \frac{\alpha + x}{a - x} = k_2 t$$

unde $\alpha = k_1 / k_2$. Valorile k_2 și α au fost determinate simultan prin optimizarea coeficientului de corelare pentru datele experimentale pe baza unui program efectuat pe un calculator Tektronix Tek 31.

Parametrii aparenti de activare au fost calculați cu ajutorul ecuației Arrhenius la 300K.

5.6. Sinteza și caracterizarea unor N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcobianiline viniloge cu caracter de cristale lichide

5.6.1. Sinteza și caracterizarea 4-n-alcobicinamaldehydelor

Sinteza 1

Într-un balon de 500ml cu trei găuri, prevăzut cu refrigerent de reflux cu manta dublă, agitator și pâlnie de picurare, s-au introdus 17,6ml (19,72g = 0,145 moli) *p*-MBA, 200ml alcool metilic 50% și 1ml KOH 5%. S-a încălzit pe baia de apă, sub agitare, până la temperatură de reflux a metanolului și s-au picurat 100ml soluție de acetaldehydă aprox. 7,5% (10ml la 90ml apă) (7,8g = 0,177 moli). Pe parcurs s-au mai adăugat 5ml KOH 5%. S-a lucrat sub pernă de azot. Masa de reacție este o emulsie formată dintr-o fază organică colorată în roșu și o fază apoasă-metanolică.

După 6 ore s-a oprit încălzirea și agitarea, s-au colectat 120ml metanol apos prin distilare la presiune redusă, iar masa de reacție s-a neutralizat cu acid acetic până la pH = 5,5 – 6, după care s-a extras cu 75ml eter etilic în trei reprize. Din extractul eteric, după uscare pe CaCl₂ s-a îndepărtat eterul la rotavapor. Faza organică rămasă are culoarea roșu închis.

Sinteza 2.

S-a lucrat cu un raport molar *p*-MBA / CH₃CHO de 0,145 / 0,283, prelungindu-se și timpul de reacție la 9,5h. Masa de reacție s-a prelucrat ca în sinteza 1.

Sinteza 3.

În sinteza trei s-au introdus 3ml KOH 5% la început, apoi 100ml acetaldehydă 7,5% timp de 5 ore, temperatura menținându-se 3 ore la 35 – 40° și două ore la 60°C. În acest interval s-au mai adăugat 3ml KOH 5%. S-a continuat sinteza a doua zi, adăugând încă 100ml acetaldehydă 7,5% timp de 4,5 ore la temperatura de 60°C. Raportul molar *p*-MBA / CH₃CHO a fost de 0,145 / 0,345. Masa de reacție s-a prelucrat ca în sintezele anterioare. Pentru sintezele 4 – 7 condițiile de lucru rezultă din tabelele 42 și 43.

Purificarea *p*-cinamaldehydelor rezultate din sinteze s-a realizat în prima etapă prin distilare la presiune redusă (tabelul 45) iar în etapa a doua prin recristalizare și spălare cu alcool și hexan. Condițiile de purificare sunt indicate în tabelul 52.

Tabelul 52. Purificarea *p*-alcoxicinamaldehydelor

| Nr. sint. | Produsul obținut | Condiții de purificare | Temp. top. (°C) |
|-----------|------------------|---|-----------------|
| 1 | <i>p</i> -MCA | filtrare, spălare cu hexan și etanol | 50 – 55 |
| 2 | <i>p</i> -MCA | recristalizare din etanol, spălare cu hexan | 48 – 53 |
| 3 | <i>p</i> -MCA | dizolvat în alcool, n-a mai recristalizat | – |
| 4 | <i>p</i> -MCA | reprecipitare din alcool cu apă | 47 – 52 |
| 5 | <i>p</i> -MCA | reprecipitare din alcool cu apă, spălare cu hexan | 47 – 51 |
| 6 | <i>p</i> -ECA | filtrare, spălare cu hexan a precipitatului | 51 – 52 |
| 7 | <i>p</i> -PCA | filtrare, spălare cu hexan și alcool | 121 |

În literatură s-a găsit doar punctul de topire al *p*-MCA care este de 58 – 59°C [391]. După cum reiese din tabelul 52, temperaturile de topire ale *p*-MCA rezultate din sintezele 1 – 5 sunt mai scăzute decât a produ-sului pur. În aceste condiții s-a mai făcut o purificare prin recristalizare din alcool etilic absolut astfel: se dizolvă *p*-MCA într-o cantitate mică de solvent la temperatura camerei și se răcește la -15 ÷ -20°C în criostat. Se filtrează pe frita cu manșon de răcire cuplată la-criostat, iar precipitatul se spală cu hexan rece. Se usucă în exicatorul de vid. În tabelul 53 sunt indicate randamentele raportate la materia primă (*p*-MBA) și temperaturile de topire ale produselor purificate obținute din sintezele 1,2,4 și 5.

Tabelul 53. Randamentele și temperaturile de topire ale produselor purificate obținute

| Nr. sintezei | Masa <i>p</i> -MCA (g) | Nr. mmol | Randament (%) | Temp. top. (°C) |
|--------------|------------------------|----------|---------------|-----------------|
| 1 | 2,0 | 12,35 | 8,52 | 55 - 57 |
| 2 | 1,5 | 9,26 | 6,39 | 56 - 58 |
| 4 | 2,4 | 14,81 | 10,21 | 57 - 59 |
| 5 | 2,9 | 17,90 | 12,35 | 56 - 58 |

Para-alcoxicinamalhidele sunt substanțe galbene cristaline. Culoarea este mai intensă la *p*-MCA.

5.6.2. Sinteza și caracterizarea N-(4'-n-alcobenziliden)-4-n-alcilanilinelor viniloge

Modul de lucru a fost următorul:

- Se cântăresc *p*-alcilanilina și aldehida cu precizie de 0,0002 g la balanța analitică.
- Se dizolvă aldehida în alcool etilic absolut la cald (1ml alcool la 3 mmoli aldehidă). Se introduce aldehida dizolvată peste cantitatea echimoleculară de anilină. (In cazul *p*-toluidinei solide, aceasta se dizolvă în prealabil în 0,5 – 1ml alcool).
- In timp de cca 15 minute cristalizează baza Schiff care înglobează alcoolul.
- Purificarea bazelor Schiff sintetizate s-a făcut astfel:
Baza Schiff se tratează cu hexan rece și se filtrează. Se spală de 2-3 ori cu câte 2ml hexan rece. Dacă este cazul se recrystalizează din hexan. Produsul este foarte solubil în alcool, chiar la rece. Se usucă în exicatorul de vid.

S-au obținut bazele Schiff galbene, frumos cristalizate cu randamente între 71-95%, conform tabelului 54.

Tabelul 54. Sinteza benzilidenanilinelor viniloge

| Nr. crt. | Aldehida | | | Anilina | | | Randament în produs purificat (%) |
|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|-----------------------------------|
| | n | masa (g) | nr. moli | m | masa (g) | nr. moli | |
| 1 | 1 | 0,486 | 3 | 1 | 0,321 | 3 | 92,96 |
| 2 | 1 | 0,486 | 3 | 2 | 0,363 | 3 | 88,05 |
| 3 | 1 | 0,486 | 3 | 3 | 0,405 | 3 | 83,63 |
| 4 | 1 | 0,486 | 3 | 4 | 0,447 | 3 | 79,64 |
| 5 | 2 | 0,2112 | 1,2 | 1 | 0,1284 | 1,2 | 94,34 |
| 6 | 2 | 0,2112 | 1,2 | 2 | 0,1452 | 1,2 | 74,67 |
| 7 | 2 | 0,2112 | 1,2 | 3 | 0,1620 | 1,2 | 71,10 |
| 8 | 2 | 0,2112 | 1,2 | 4 | 0,1788 | 1,2 | 81,43 |

Pentru determinarea temperaturilor de topire, de tranziție de fază, precum și pentru efectuarea spectrelor IR și H-RMN a materiilor prime și a benzilidenanilinelor viniloge s-a utilizat aceeași aparatură ca în cazul benzilidenanilinelor.

6. Studii de structură și geometrie moleculară a unor cristale lichide din clasa benzilidenanilinelor

6.1. Introducere

Pentru studiul teoretic al moleculelor există două tipuri de metode. Primul tip se bazează pe modelele cuantochimice sau semiclassical ale structurii moleculare și se împart în două categorii:

- metodele ab inițio,
- metodele semiempirice.

Al doilea tip de metode numite metode de mecanică moleculară (MM) sunt bazate pe conceptele mecanicii clasice, sunt extrem de rapide și permit calcularea moleculelor mari cum sunt, de exemplu, enzimele. Prin natura teoriei care stă la baza fundamentării lor, metodele MM sunt incapabile să descrie stările excitate, ruperea și formarea legăturilor, proprietăți ce sunt în esență cuantochimice.

Proramele de MM privesc atomii, legăturile și unghiurile de valență ca niște entități chimice având proprietăți și valori caracteristice care se regăsesc în frecvențele de vibrație, energiile de disociere și structurile de echilibru. În mecanica moleculară se presupune ca energia potențială a moleculei în imediata apropiere a configurației de echilibru este o funcție simplă de distanțe, unghiuri de valență și interacții de nelegătură ce leagă entitățile atomice într-o moleculă, și în primă aproximație această energie poate fi exprimată ca suma contribuțiilor interacțiilor de alungire, de deformare a unghiurilor, de deformarea a unghiului diedru, de deformare în afara planului a legăturilor etc.

Programul de mecanică moleculară *MM+* din pachetul *HyperChem* lucrează cu tipuri de atomi care sunt definiți ținându-se cont de următoarele: hibridizare, sarcina formală pe atom și atomii de care este legat atomul (așa numita vecinătate chimică), aceste tipuri fiind prezentate în fișierul "*Chem. rul*". Interacțiile definite prin potențialul v sunt calculate pe tipuri de atomi și nu pe elemente. Primul pas în găsirea distribuției de sarcină pe elementele ce alcătuiesc o moleculă este construirea unei geometrii moleculare care să se potrivească cât mai exact cu valori de unghiuri sau distanțe măsurate experimental. De aceea este recomandabil ca, atunci când se dorește acest lucru, în primă fază să se optimizeze geometria de start printr-un program de mecanică moleculară adecvat. O moleculă compusă din N atomi poate fi descrisă de $3N$ coordonate carteziane: $6N$ coordonate independente descriu rotația și translația, restul de

coordonate descriu configurația moleculară, adică structura internă a moleculei. Optimizarea geometriei moleculare are ca scop găsirea minimumului pe hipersuprafața de potențial, aceasta fiind o funcție de coordonate atomice. Această hipersuprafață este explorată prin algoritmi matematici în scopul găsirii minimumului ce corespunde aranjamentului molecular cel mai stabil. Programele din pachetul *HyperChem* (în particular programul *MM+*) nu garantează găsirea minimumului absolut, ele calculează un minim local. De aceea optimizarea geometriilor moleculare prin programe de mecanică moleculară trebuie să fie urmată obligatoriu, atunci când datele rezultate în urma optimizării nu concordă cu datele din literatură, de optimizarea moleculei printr-un program mai performant ce folosește o metodă semiempirică autocoerentă. Metodele semiempirice autocoerente pomesc, indiferent de aproximațiile folosite, de la rezolvarea ecuației lui Schrödinger.

În subcapitolul 3.1.1. s-a arătat că molecula de benzilidenanilină izoelectronică cu stilbenul și azobenzenul are o serie de particularități fizico-chimice (spectrul UV diferit, lipsă de liminiscență, bazicitate scăzută și un izomer *cis* foarte instabil) care au fost atribuite unei geometrii moleculare care diferă de cea a stilbenului și a azobenzenului.

Calculule teoretice efectuate în perioada 1970 – 1980 asupra moleculei de benzilidenanilină în vederea elucidării conformației ei au dat rezultate contradictorii, iar asupra cristalelor lichide din clasa benzilidenanilinelor nu s-au făcut până în prezent calcule teoretice. În aceste condiții s-a realizat un studiu teoretic asupra conformației benzilidenanilinei în comparație cu cea a azobenzenului și stilbenului pe de o parte precum și a unor cristale lichide derivate de la benzilidenanilină și benzilidenanilina vinilogă, pentru a se observa în ce măsură substituții din pozițiile 4,4' influențează geometria moleculelor de cristale lichide în comparație cu cea a derivaților nesubstituiți. Pentru aceasta s-au utilizat pachetele de programe *HyperChem* și *Chem3D* din care s-au folosit programele de mecanică moleculară *MM+* și *MM2* precum și programul semiempiric *AM1*.

6.2. Mod de lucru

6.2.1. Utilizarea programului Chem3D

- 1.) Se construiește molecula în ChemDraw și se copiază în Chem3D.
- 2.) Cu programul de mecanică moleculară MM2 se minimizează energia folosind un gradient de 0,1 kcal/mol.

Deoarece pachetul de programe Chem3D nu are posibilitatea de a face un studiu de conformație în Windows, se dau diferite valori unghiurilor de torsiune ale legăturilor N-fenil (α) respectiv C-fenil (β) (Figura 35a) și se minimizează energia după fiecare rotire. După cum era de așteptat configurațiile *trans* au energie mai mică decât cele *cis*. Pentru studiile noastre se aleg doar primele, dintre care conformațiile plane ale celor trei compuși izoelectronici au avut energiile cele mai mici.

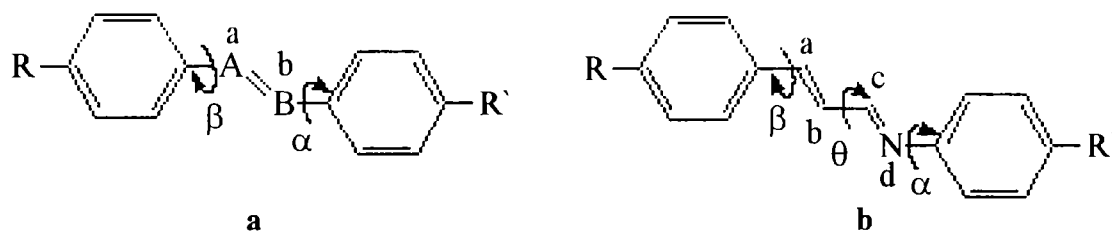
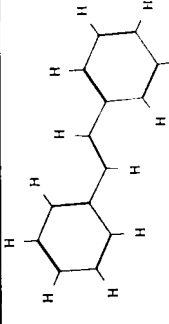
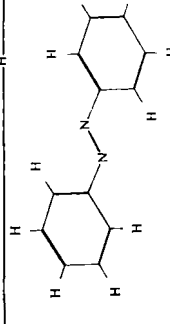
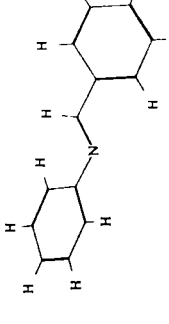
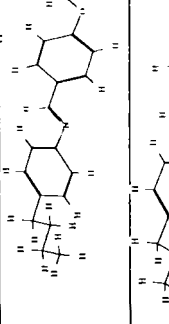
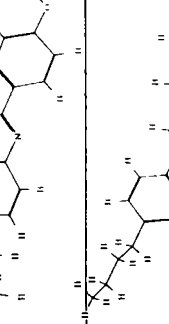
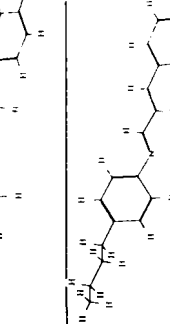
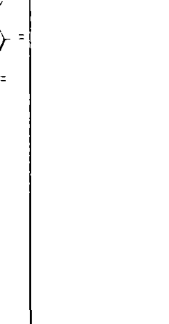


Figura 35. Parametrii geometrici și electronici ai moleculelor studiate;
unde A, B = CH, N; R= H, OMe, OEt, R`= H, Bu; α, β, θ - unghiuri de torsiune;
 δ - unghiul dintre cele două nuclee aromatice; a,b,c – sarcinile nete

- 3.) În continuare s-a făcut o nouă minimizare a energiei moleculelor plane cu metoda semiempirică AM1 din aplicația computațională moleculară MOPAC. Se lucrează tot cu gradientul 0,1 kcal/mol și se calculează următoarele proprietăți:
 - căldura de formare
 - momentul dipol
 - sarcinile nete

În urma acestor calcule s-au obținut rezultatele prezentate în Tabelul 55.

Tabelul 55. Rezultatele obținute cu pachetul de programe Chem3D

| Substanța | Structura | Unghiurile de torsiune (°) | Unghiul dintre nuclee(°) | Căldura de formare (kcal/mole) | Momentul dipol (D) | Sarcinile nete (+e) | Distanța între atomii de carbon cei mai îndepărtați (Å) |
|---|---|---|--------------------------|--------------------------------|--------------------|--|---|
| Stilben |  | $\beta = 180,00$ $\alpha = 0,60$ | $\delta = 0,40$ | 60,70 | 0,001 | a = -0,168 b = -0,168 | 9,39 |
| Azobenzen |  | $\beta = -179,00$ $\alpha = 0,00$ | $\delta = 1,30$ | 99,88 | 0,001 | a = -0,093 b = -0,092 | 9,21 |
| Benzilidenanilina |  | $\beta = -174,89$ $\alpha = 34,55$ | $\delta = 36,64$ | 73,56 | 1,379 | a = -0,035 b = -0,204 | 9,27 |
| N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butilanilina |  | $\beta = -175,52$ $\alpha = 34,19$ | $\delta = 35,55$ | 7,92 | 0,353 | a = -0,028 b = -0,208 | 16,11 |
| N-(4'-etoxibenziliden)-4-n-butilanilina |  | $\beta = -175,72$ $\alpha = 34,19$ | $\delta = 35,32$ | 2,25 | 0,632 | a = -0,027 b = -0,209 | 17,43 |
| N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butilanilina vinilică |  | $\beta = 15,81$ $\theta = -178,69$ $\alpha = -150,30$ | $\delta = 54,97$ | 22,14 | 0,811 | a = -0,140 b = -0,206 c = -0,054 d = -0,197 | 18,09 |
| N-(4'-etoxibenziliden)-4-n-butilanilina vinilică |  | $\beta = 15,41$ $\theta = -178,62$ $\alpha = -150,76$ | $\delta = 54,72$ | 16,48 | 1,034 | a = -0,138 b = -0,207 c = -0,054 d = -0,198 | 19,86 |

Pentru calcularea unghiurilor de torsiune ale cristalelor lichide se pleacă de la molecule în care cele două nuclee aromatice și legăturile duble sunt coplanare, optimizate cu *MM2*. În cazul cristalelor lichide derivate de la benzilidenanilina vinilogă apare și unghiul de torsiune θ (Figura 35b).

6.2.2. Utilizarea programului *HyperChem*

- 1.) Se construiește molecula cu rutina *Draw*.
- 2.) Se aduce la conformația de start folosind rutina *Add Hydrogen and Model Building*. Programul aduce configurația de start la un model plan și în urma optimizării lasă molecula tot plană, ceea ce duce la concluzia că împiedicările sterice nu sunt sesizate.
- 3.) Se definesc unghiurile de torsiune α, β și în unele cazuri θ care vor fi rotite (Figura 35).
- 4.) Se face apoi un studiu de conformație cu rutina *Conformational Search* rotind unghiurile alese cu un pas de 5° în intervalul $0 - 180^\circ$. Se lucrează cu un gradient de $0,1$ kcal/mol, iar energia variază cu $0,05$ kcal/mol. Pentru fiecare rotire programul *MM+* face o optimizare afișând energia minimă la care s-a atins convergența și valorile unghiurilor de torsiune pentru conformația găsită. Rezultatele sunt prezentate în Tabelele 56 – 62.
- 5.) Din fiecare tabel se alege conformația cu energia cea mai mică (dar care s-a găsit de mai multe ori), iar cu rutina *Put Molecule* se vizualizează molecula cu conformația aleasă.
- 6.) Se face o nouă optimizare a geometriei moleculei cu energia cea mai mică cu programul *AMI* din pachetul de programe semiempirice, după care se citesc din nou unghiurile de torsiune rezultate.
- 7.) Se calculează sarcinile nete pe pe atomii moleculei. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 63.

Tabelul 56. Conformațiile găsite pentru *stilben* cu programul de mecanică moleculară *MM+* din pachetul de programe *HyperChem*

| Nr. crt. | Energia [kcal] (unități arbitrare) | Gradient [kcal/Å] | Probabilitate [%] | β | α |
|----------|------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------|---------------|
| 1 | -5.219011 | 7.594581E-02 | 27 | -179.9726 | -8.293588E-02 |
| 2 | -5.218935 | 5.569485E-02 | 20 | 4.605247E-02 | -179.9651 |
| 3 | -5.218675 | 9.913962E-02 | 26 | 179.9907 | 179.9569 |
| 4 | -5.21846 | 9.169738E-02 | 26 | 0 | 0 |

Tabelul 57. Conformațiile găsite pentru *azobenzen* cu programul de mecanică moleculară *MM+* din pachetul de programe *HyperChem*

| Nr. crt. | Energia [kcal] (unități arbitrare) | Gradient [kcal/Å] | Probabilitate [%] | β | α |
|----------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------|
| 1 | 1.4029 | 8.974723E-02 | 24 | 0 | 180 |
| 2 | 1.403488 | 8.596794E-02 | 28 | 179.9608 | -179.9558 |
| 3 | 1.403529 | 0.0701827 | 28 | -179.9079 | -0.1948045 |
| 4 | 1.403664 | 7.895712E-02 | 20 | -3.346212E-02 | 1.826173E-02 |

Tabelul 58. Conformațiile găsite pentru *benzilidenanilină* cu programul de mecanică moleculară *MM+* din pachetul de programe *HyperChem*

| Nr. crt. | Energia [kcal] (unități arbitrare) | Gradient [kcal/Å] | Probabilitate [%] | β | α |
|----------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------|-----------|
| 1 | -2.635541 | 9.264218E-02 | 23 | 0.1094681 | -88.86002 |
| 2 | -2.635003 | 8.339805E-02 | 25 | -179.8982 | -88.70976 |
| 3 | -2.634837 | 9.368438E-02 | 19 | 6.603747E-02 | 88.48993 |
| 4 | -2.634604 | 8.737084E-02 | 25 | -179.8912 | 87.70755 |
| 5 | -2.609208 | 9.937242E-02 | 0.8 | 0.2790484 | 93.5536 |
| 6 | -2.608181 | 9.838494E-02 | 0.8 | 0.2132856 | -83.62313 |
| 7 | -2.605349 | 9.079689E-02 | 0.4 | -0.2272711 | 83.78992 |
| 8 | -2.601203 | 9.733961E-02 | 0.4 | -179.8336 | 94.08307 |
| 9 | -2.590989 | 9.970081E-02 | 0,8 | 179.8987 | 83.04027 |
| 10 | -2.569297 | 9.682376E-02 | 0.4 | -0.4477728 | -95.98696 |
| 11 | 2.061459 | 9.153464E-02 | 0.4 | 179.6742 | 1.193514 |
| 12 | 2.061636 | 0.0949026 | 0.4 | 0 | 0 |

Tabelul 59. Conformațiile găsite pentru *N*-(4'-metoxibenziliden)-4-*n*-butilanilină cu programul de mecanică moleculară MM+ din pachetul de programe HyperChem

| Nr. crt. | Energia [kcal] (unități arbitrare) | Gradient [kcal/Å] | Probabilitate [%] | β | α |
|----------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|-----------|
| 1 | 3.446072 | 9.126898E-02 | 9 | -8.419745E-04 | -88.38912 |
| 2 | 3.447098 | 9.467269E-02 | 8 | 179.9725 | -88.15775 |
| 3 | 3.450411 | 9.150598E-02 | 6 | -179.8553 | 89.43509 |
| 4 | 3.457211 | 9.660705E-02 | 6.6 | 4.466347E-02 | 88.12513 |
| 5 | 3.471692 | 9.303052E-02 | 6 | 179.9519 | -87.79978 |
| 6 | 3.48039 | 8.385726E-02 | 4.6 | 179.9953 | 90.72256 |
| 7 | 3.481269 | 0.0964938 | 7.2 | 2.029022E-02 | -88.08721 |
| 8 | 3.486932 | 9.144091E-02 | 10 | -0.1722892 | 89.15325 |
| 9 | 3.494338 | 8.976538E-02 | 0.7 | -179.7169 | -85.30575 |
| 10 | 3.498303 | 9.311671E-02 | 3.3 | 179.5616 | 85.54682 |
| 11 | 3.501297 | 9.803955E-02 | 0.7 | 179.7876 | 87.50866 |
| 12 | 3.502395 | 9.389839E-02 | 2.1 | 179.6628 | -93.90805 |
| 13 | 3.505341 | 9.649355E-02 | 0.7 | 0.1537541 | -88.58215 |
| 14 | 3.50763 | 9.543009E-02 | 0.7 | -179.591 | -84.54023 |
| 15 | 3.508148 | 9.476624E-02 | 0.7 | 179.8195 | 93.05802 |
| 16 | 3.514319 | 9.586701E-02 | 1.4 | -0.2047543 | -87.3968 |
| 17 | 3.531132 | 9.014136E-02 | 1.4 | 0.4889733 | -80.76466 |
| 18 | 3.537189 | 8.130395E-02 | 0.7 | -0.1562316 | 88.22714 |
| 19 | 3.541523 | 9.725219E-02 | 2.1 | -0.1521674 | 90.79963 |
| 20 | 3.544027 | 9.116457E-02 | 3.3 | -179.2816 | 92.79402 |
| 21 | 3.553902 | 9.528312E-02 | 2.8 | 179.0727 | 81.5791 |
| 22 | 3.562612 | 9.663385E-02 | 0.7 | -5.882053E-02 | -89.55185 |
| 23 | 3.563216 | 9.862797E-02 | 0.7 | 179.0644 | -90.52938 |
| 24 | 3.56545 | 9.910036E-02 | 1.4 | -0.337405 | 82.22756 |
| 25 | 3.566606 | 9.789811E-02 | 0.7 | 179.7627 | -88.42991 |
| 26 | 3.587563 | 9.751994E-02 | 1.4 | -0.1991867 | 83.27903 |
| 27 | 3.592577 | 9.706609E-02 | 0.7 | 179.5791 | -94.04019 |
| 28 | 3.594566 | 9.057052E-02 | 0.7 | 0.4004627 | -85.4473 |
| 29 | 3.621658 | 9.517758E-02 | 0.7 | 178.9101 | -90.44488 |
| 30 | 3.641527 | 9.884723E-02 | 0.7 | 4.649205E-02 | -84.91688 |
| 31 | 3.661359 | 9.864546E-02 | 0.7 | -179.392 | -83.13406 |
| 32 | 3.665317 | 0.0977504 | 0.7 | -178.9336 | 87.94808 |
| 33 | 4.573626 | 9.453385E-02 | 2.1 | 179.9138 | 91.80015 |
| 34 | 4.575706 | 9.858478E-02 | 2.8 | 179.7222 | -91.14663 |
| 35 | 4.577887 | 9.415488E-02 | 2.8 | 0.2074208 | 89.05165 |
| 36 | 4.598297 | 9.906827E-02 | 0.7 | 179.6816 | 90.23446 |
| 37 | 4.612679 | 9.262301E-02 | 1.4 | -3.600334E-02 | -86.92068 |
| 38 | 4.619551 | 8.728624E-02 | 1.4 | -0.1324289 | -88.94774 |
| 39 | 4.642831 | 8.573977E-02 | 0.7 | -0.0462453 | 87.4289 |
| 40 | 4.666367 | 9.526471E-02 | 0.7 | -0.3628618 | -95.04444 |
| 41 | 9.211082 | 9.656675E-02 | 0.7 | 2.450063E-04 | 179.9987 |

Tabelul 60. Conformațiile găsite pentru *N-(4'-etoxibenziliden)-4-n-butilanilina* cu programul de mecanică moleculară *MM+* din pachetul de programe *HyperChem*

| Nr. crt. | Energia [kcal] (unități arbitrare) | Gradient [kcal/Å] | Probabilitate [%] | β | α |
|----------|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|---------------|
| 1 | 4.175569 | 8.875284E-02 | 8.7 | -88.82398 | -179.6918 |
| 2 | 4.180613 | 9.344115E-02 | 4.8 | 88.85006 | 179.8626 |
| 3 | 4.192229 | 9.981339E-02 | 3.9 | 87.82853 | -6.339511E-02 |
| 4 | 4.200389 | 0.0851367 | 3.9 | -89.18945 | -0.202043 |
| 5 | 4.208121 | 6.614867E-02 | 2.7 | -86.36865 | 0.1914154 |
| 6 | 4.21244 | 9.535094E-02 | 6.8 | -93.53264 | 179.7677 |
| 7 | 4.221084 | 9.148137E-02 | 9.7 | 90.5312 | 0.2860349 |
| 8 | 4.222018 | 9.665849E-02 | 5.4 | 93.39553 | -179.7329 |
| 9 | 4.231135 | 9.571732E-02 | 3.9 | -91.22897 | -0.2516496 |
| 10 | 4.233393 | 8.367207E-02 | 1 | -88.56043 | 3.588954E-02 |
| 11 | 4.23382 | 9.995256E-02 | 2.7 | 86.46603 | -0.4645465 |
| 12 | 4.236448 | 9.383379E-02 | 3.9 | 86.9396 | -0.1860807 |
| 13 | 4.241069 | 8.146393E-02 | 2 | -81.8715 | -179.435 |
| 14 | 4.24692 | 8.674008E-02 | 6.8 | 83.543 | 179.4201 |
| 15 | 4.264896 | 9.231481E-02 | 1 | -90.02161 | -0.1037362 |
| 16 | 4.282935 | 0.0916153 | 2.7 | -88.81097 | 179.3702 |
| 17 | 4.307244 | 9.244172E-02 | 1 | -85.81269 | 0.0427918 |
| 18 | 4.311569 | 9.048389E-02 | 1 | 86.46504 | 179.0171 |
| 19 | 4.319581 | 9.737698E-02 | 1 | 90.87988 | -178.9839 |
| 20 | 4.325459 | 8.868676E-02 | 1 | 92.05001 | 0.4003323 |
| 21 | 4.337099 | 9.954228E-02 | 1 | -89.98461 | -0.245045 |
| 22 | 4.339272 | 9.660357E-02 | 1 | 81.31611 | -0.5648805 |
| 23 | 4.351475 | 8.369606E-02 | 1 | -79.1946 | 0.6454593 |
| 24 | 4.366199 | 0.0969668 | 1 | 87.34513 | 178.78 |
| 25 | 5.300584 | 9.979464E-02 | 2 | -88.56996 | -179.9608 |
| 26 | 5.312965 | 9.918027E-02 | 3.9 | 91.15962 | -179.8796 |
| 27 | 5.3144 | 9.551143E-02 | 1 | -92.68736 | -0.2625992 |
| 28 | 5.322882 | 8.873274E-02 | 2 | -90.45347 | 0.1513327 |
| 29 | 5.327181 | 9.535585E-02 | 2 | -85.69785 | -179.9104 |
| 30 | 5.328217 | 0.077961 | 2 | 87.79033 | 0.1269848 |
| 31 | 5.348388 | 9.887651E-02 | 1 | 86.64499 | -0.39049 |
| 32 | 5.356223 | 9.451227E-02 | 1 | -89.56668 | 179.7665 |
| 33 | 5.359217 | 9.976731E-02 | 1 | 85.04962 | 179.5627 |
| 34 | 5.364863 | 9.421986E-02 | 1 | -88.0523 | 9.656401E-02 |
| 35 | 5.382384 | 9.304573E-02 | 1 | 95.8726 | -179.8434 |
| 36 | 5.383501 | 9.721868E-02 | 1 | 93.45359 | -179.3352 |
| 37 | 5.384737 | 9.407538E-02 | 1 | -98.73452 | -0.5608583 |
| 38 | 5.388204 | 9.924427E-02 | 1 | 88.91109 | 4.348229E-02 |
| 39 | 9.94001 | 8.487763E-02 | 1 | 179.9988 | 2.13329E-04 |

Tabelul 61. Conformațiile găsite pentru *N*-(4'-metoxibenziliden)-4-*n*-butilanilina vinilogă cu programul de mecanică moleculară MM+ din pachetul de programe HyperChem

| Nr. crt. | Energia [kcal] (unități arbitrare) | Gradient [kcal/Å] | Probabilitate [%] | α | β | θ |
|----------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------|---------------|---------------|
| 1 | 3.627489 | 9.502953E-02 | 2 | 88.10841 | 179.9726 | 179.7677 |
| 2 | 3.628923 | 0.0980882 | 2 | -88.91983 | 179.6653 | 179.9762 |
| 3 | 3.631216 | 9.877276E-02 | 6 | -89.03503 | 0.1901925 | 179.9209 |
| 4 | 3.640052 | 8.852529E-02 | 6 | 89.15042 | 179.5628 | 179.8277 |
| 5 | 3.659997 | 9.686808E-02 | 1 | 89.23793 | -0.2037581 | 179.6783 |
| 6 | 3.672359 | 8.534385E-02 | 2 | 88.20067 | -0.1220116 | 179.9177 |
| 7 | 3.67346 | 9.654649E-02 | 2 | -88.19666 | 0.3581937 | -179.278 |
| 8 | 3.673729 | 9.148031E-02 | 2 | -85.65732 | -0.1775052 | 179.8109 |
| 9 | 3.677618 | 9.498776E-02 | 1 | -93.01271 | -0.1129639 | 179.3376 |
| 10 | 3.691483 | 9.712785E-02 | 1 | -85.7305 | 0.4850224 | 179.8012 |
| 11 | 3.695247 | 8.813167E-02 | 2 | -90.02059 | 179.3114 | 179.4722 |
| 12 | 3.710907 | 9.133064E-02 | 2 | -91.32178 | 179.5393 | 179.3981 |
| 13 | 3.726687 | 9.554642E-02 | 1 | 86.89815 | 0.3105655 | 179.5736 |
| 14 | 3.729465 | 0.0910962 | 1 | -84.78968 | -178.9544 | -179.096 |
| 15 | 3.72967 | 8.222992E-02 | 1 | 94.95632 | -178.9836 | -179.1302 |
| 16 | 3.740522 | 9.607664E-02 | 1 | 91.51679 | -0.5002872 | -179.4914 |
| 17 | 3.755105 | 9.825107E-02 | 1 | -82.3821 | 0.9082916 | -179.8404 |
| 18 | 3.758884 | 9.704412E-02 | 1 | 85.8243 | 178.9982 | 179.4223 |
| 19 | 3.8011 | 9.741652E-02 | 1 | 84.64336 | 178.9173 | 178.727 |
| 20 | 4.771527 | 8.661825E-02 | 1 | -84.95358 | -179.9637 | -179.5023 |
| 21 | 4.778292 | 9.339195E-02 | 2 | -91.22454 | 179.7498 | 179.1495 |
| 22 | 4.795743 | 9.355135E-02 | 1 | 88.34747 | -0.4005506 | -179.633 |
| 23 | 4.829512 | 0.0916094 | 1 | -84.57525 | 0.3279612 | -179.1281 |
| 24 | 5.227134 | 9.146988E-02 | 8 | -89.85953 | 179.8985 | 1.550189E-03 |
| 25 | 5.238209 | 9.838474E-02 | 2 | -89.6675 | -7.174753E-02 | 5.847006E-02 |
| 26 | 5.242088 | 8.296362E-02 | 3 | 90.95355 | -179.8644 | 0.1367687 |
| 27 | 5.253839 | 8.553459E-02 | 4 | 88.70506 | -0.4925486 | -1.090942E-02 |
| 28 | 5.25722 | 9.261722E-02 | 2 | -89.57747 | 179.4915 | -8.407241E-02 |
| 29 | 5.257441 | 9.922927E-02 | 2 | 87.86292 | 179.3651 | -7.052381E-02 |
| 30 | 5.260255 | 9.888974E-02 | 2 | -89.31297 | -179.9302 | 4.954031E-02 |
| 31 | 5.263077 | 9.311176E-02 | 6 | 91.8714 | -179.397 | 0.1535886 |
| 32 | 5.272912 | 9.707891E-02 | 7 | 92.28865 | 0.6660696 | 0.4124367 |
| 33 | 5.275161 | 9.884668E-02 | 1 | 88.95982 | -0.3069357 | 1.536711E-02 |
| 34 | 5.275867 | 8.726969E-02 | 1 | 85.64588 | 179.4331 | -6.743284E-02 |
| 35 | 5.279693 | 8.868553E-02 | 1 | -87.19009 | -179.7307 | 8.375399E-02 |
| 36 | 5.295141 | 6.821655E-02 | 1 | -90.52131 | -0.1033728 | -4.317984E-02 |
| 37 | 5.300751 | 9.437427E-02 | 1 | -89.94849 | -0.7667943 | -0.3393775 |
| 38 | 5.323154 | 0.095622 | 2 | 89.87793 | 0.4911024 | 0.0197375 |
| 39 | 5.327736 | 9.309443E-02 | 1 | 88.14911 | -0.2635097 | -0.1598078 |
| 40 | 5.406695 | 9.551603E-02 | 1 | -83.77749 | 0.9718892 | 0.457487 |
| 41 | 5.413337 | 9.922864E-02 | 1 | 83.07159 | -0.507185 | -0.2356821 |
| 42 | 5.425992 | 9.811929E-02 | 1 | 92.94274 | -179.1798 | 0.1017341 |
| 43 | 6.348086 | 7.880135E-02 | 3 | 86.90462 | 179.7025 | -0.3297415 |
| 44 | 6.390551 | 9.063272E-02 | 1 | 86.74645 | -0.2972228 | -0.196822 |
| 45 | 6.41203 | 9.956174E-02 | 1 | 91.23926 | 0.2603164 | 5.302424E-02 |
| 46 | 9.383931 | 9.520154E-02 | 1 | 179.9966 | 9.760455E-04 | -179.9994 |

Tabelul 62. Conformațiile găsite pentru *N*-(4'-etoxibenziliden)-4-*n*-butilanilina vinilogă cu programul de mecanică moleculară *MM+* din pachetul de programe *HyperChem*

| Nr. crt. | Energia [kcal] (unități arbitrare) | Gradient [kcal/Å] | Probabilitate [%] | θ | α | β |
|----------|------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|-----------|---------------|
| 1 | 4.350458 | 8.587418E-02 | 9.9 | -179.9545 | -88.82289 | 179.9112 |
| 2 | 4.351528 | 9.189129E-02 | 7.4 | -179.8668 | 87.8309 | -179.2338 |
| 3 | 4.383533 | 9.913564E-02 | 1.2 | 179.9368 | -88.05844 | 179.2772 |
| 4 | 4.387803 | 0.0787472 | 3.7 | -179.7863 | 92.13779 | -179.8895 |
| 5 | 4.398483 | 8.635881E-02 | 3.7 | -179.3034 | -87.12032 | -0.3040349 |
| 6 | 4.399271 | 9.938149E-02 | 3.7 | 179.9055 | 86.60734 | -0.5508932 |
| 7 | 4.402391 | 9.796318E-02 | 2.5 | 179.9105 | 89.62035 | -7.938367E-02 |
| 8 | 4.427307 | 9.918369E-02 | 1.2 | -179.4891 | 88.00774 | -179.7223 |
| 9 | 4.43506 | 9.413929E-02 | 1.2 | 179.6357 | -88.09106 | 0.5142234 |
| 10 | 4.443203 | 9.382542E-02 | 3.7 | 179.1916 | 85.37678 | 179.41 |
| 11 | 4.443903 | 9.890287E-02 | 4.9 | 179.117 | -91.24237 | 179.1371 |
| 12 | 4.451326 | 8.374241E-02 | 1.2 | 179.768 | -91.46136 | -0.1311512 |
| 13 | 4.453627 | 9.735246E-02 | 1.2 | 179.5226 | 85.87125 | -0.206942 |
| 14 | 4.474441 | 9.764457E-02 | 1.2 | -179.0697 | -85.06767 | -179.5554 |
| 15 | 4.493835 | 8.412604E-02 | 1.2 | -179.9162 | -84.4527 | 1.388124 |
| 16 | 5.484037 | 0.094268 | 1.2 | -179.8272 | 88.7071 | -179.6292 |
| 17 | 5.501295 | 9.150571E-02 | 2.5 | -179.6928 | 84.88286 | -0.4968463 |
| 18 | 5.518072 | 9.692553E-02 | 1.2 | -179.5233 | 92.26112 | -0.3338917 |
| 19 | 5.543116 | 9.892974E-02 | 1.2 | 179.0026 | 84.61933 | 179.3686 |
| 20 | 5.957725 | 8.798099E-02 | 2.5 | 1.765611E-02 | 89.71356 | 179.8358 |
| 21 | 5.983826 | 7.714783E-02 | 3.7 | -0.2127604 | -87.55795 | -179.7588 |
| 22 | 5.984718 | 9.545585E-02 | 1.2 | 0.1752921 | -87.86217 | 7.458634E-02 |
| 23 | 5.990754 | 9.501664E-02 | 6 | 1.386481E-02 | 88.64544 | -179.7051 |
| 24 | 5.992646 | 9.785504E-02 | 7.6 | 5.597916E-02 | 89.59823 | 0.2409047 |
| 25 | 5.994284 | 9.350108E-02 | 1.2 | 8.682242E-02 | -88.3197 | 179.8486 |
| 26 | 6.004197 | 9.505978E-02 | 2.5 | -0.1499306 | 85.75937 | -0.6505432 |
| 27 | 6.017386 | 9.513599E-02 | 2.5 | 0.2127695 | -87.79323 | -0.2511185 |
| 28 | 6.039041 | 9.946232E-02 | 1.2 | 0.2281337 | 91.65729 | 0.7142547 |
| 29 | 6.039201 | 9.995642E-02 | 1.2 | -0.2504598 | 88.02751 | -179.2959 |
| 30 | 6.048481 | 9.820921E-02 | 1.2 | 6.685085E-02 | -84.67 | -179.3589 |
| 31 | 6.064528 | 9.067297E-02 | 1.2 | -0.1626818 | 84.44331 | 179.5977 |
| 32 | 6.068596 | 9.955327E-02 | 1.2 | -4.891138E-02 | 89.80138 | 179.5263 |
| 33 | 6.071628 | 0.0963364 | 1.2 | -0.4811361 | 82.07185 | -1.065512 |
| 34 | 6.078092 | 9.091305E-02 | 1.2 | -0.2246985 | 83.64626 | 178.8542 |
| 35 | 6.15656 | 9.608406E-02 | 1.2 | 0.6413356 | -83.94425 | 179.6252 |
| 36 | 7.104949 | 9.473667E-02 | 2.5 | -6.471779E-02 | -90.24445 | 179.8698 |
| 37 | 7.11889 | 8.480944E-02 | 1.2 | 0.2544944 | -87.15651 | 0.1825889 |
| 38 | 7.128987 | 9.167229E-02 | 2.5 | -0.2244403 | -90.17688 | 179.7757 |
| 39 | 7.135553 | 9.759799E-02 | 1.2 | 0.2063726 | 92.29094 | -179.1544 |
| 40 | 10.20389 | 9.295444E-02 | 1.2 | -179.9999 | 179.9996 | 8.71853E-05 |

Tabelul 63. Rezultatele obținute cu pachetul de programe *HyperChem*

| Substanța | Structura | Unghiurile de torsune (°) | Unghiul dintre nuclee (°) | Sarcinile nete (+e) | Distanța dintre atomii de carbon cei mai îndepărtați (Å) |
|---|-----------|--|------------------------------|--|---|
| Stilben | Fig.36 | $\beta = -179,99$ $\alpha = -0,11$ | $\delta = -0,05$ | $a = -0,113$ $b = -0,116$ | 9,39 |
| Azobenzen | Fig.37 | $\beta = 180$ $\alpha = 0$ | $\delta = 0,00$ | $a = -0,071$ $b = -0,070$ | 9,21 |
| Benzilidenanilina | Fig.38 | $\beta = -159,99$ $\alpha = 32,89$ | $\delta = 53,37$ | $a = -0,010$ $b = -0,149$ | 9,28 |
| N-(4'-metoxibenziliden)- 4-n-butilanilina | Fig.39 | $\beta = -161,87$ $\alpha = -37,61$ | $\delta = -54,17$ | $a = -0,006$ $b = -0,150$ | 15,32 |
| N-(4'-etoxibenziliden)- 4-n-butilanilina | Fig.40 | $\beta = -162,38$ $\alpha = 40,34$ | $\delta = 56,10$ | $a = -0,005$ $b = -0,150$ | 16,87 |
| N-(4'-metoxibenziliden)- 4-n-butilanilina vinilogă | Fig.41 | $\beta = -166,67$ $\theta = -171,297$ $\alpha = 37,20$ | $\delta = 57,62$ | $a = -0,087$; $b = -0,146$ $c = -0,027$; $d = -0,142$ | 17,93 |
| N-(4'-etoxibenziliden)- 4-n-butilanilina vinilogă | Fig.42 | $\beta = -167,90$ $\theta = -168,16$ $\alpha = 36,07$ | $\delta = 58,82$ | $a = -0,080$; $b = -0,152$ $c = -0,025$; $d = -0,142$ | 18,73 |

Geometria moleculei și structura electronică obținută prin calcule *HyperChem*

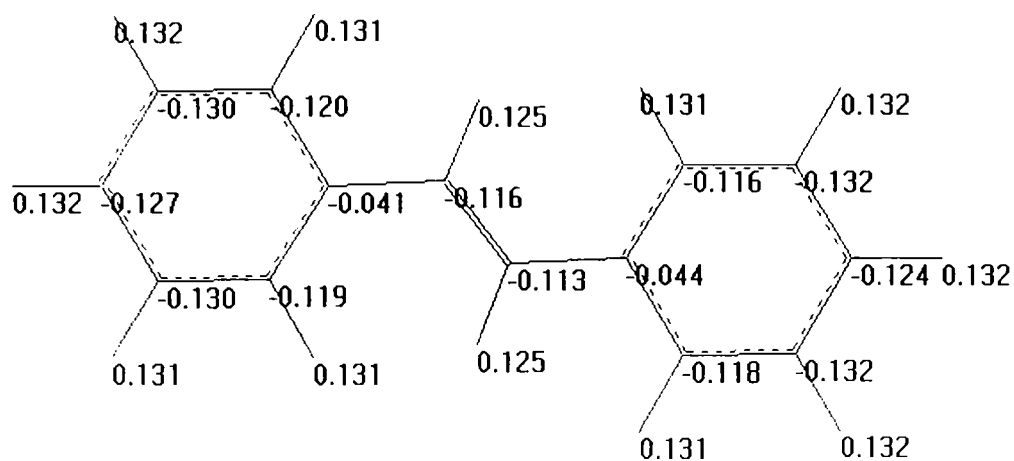


Figura 36. Stilben

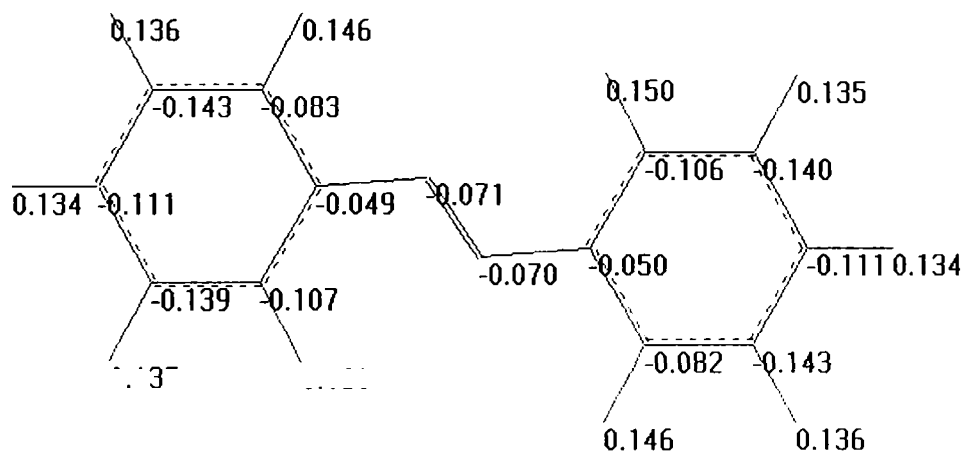


Figura 37. Azobenzen

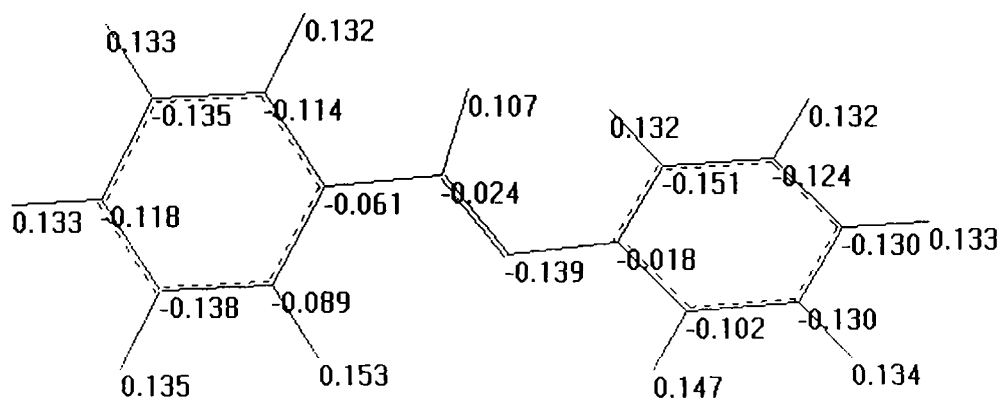


Figura 38. Benzilidenanilina

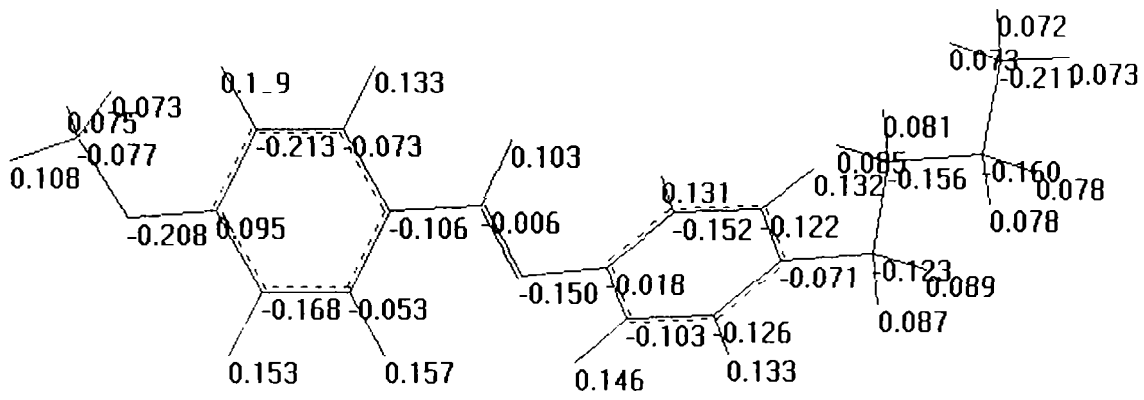


Figura 39. N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butilanilină (MBBA)

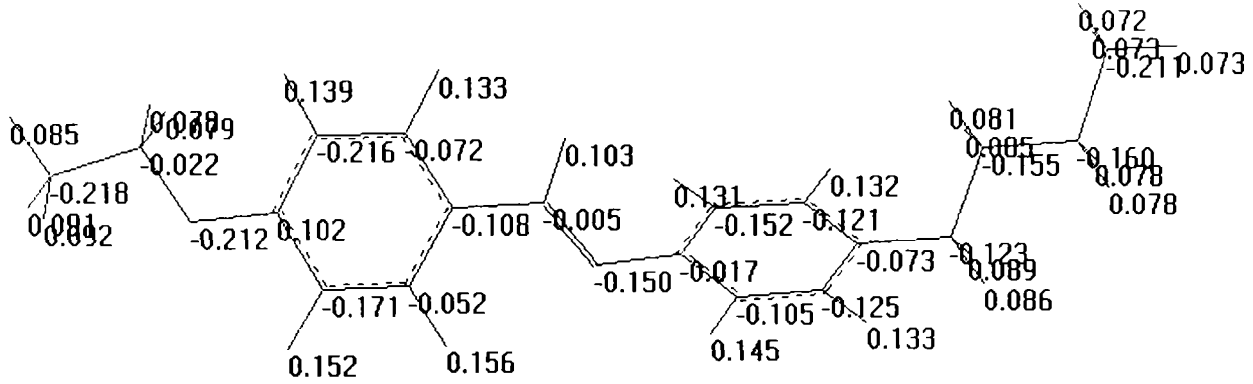


Figura 40. N-(4'-etoxibenziliden)-4-n-butilanilină (EBBA)

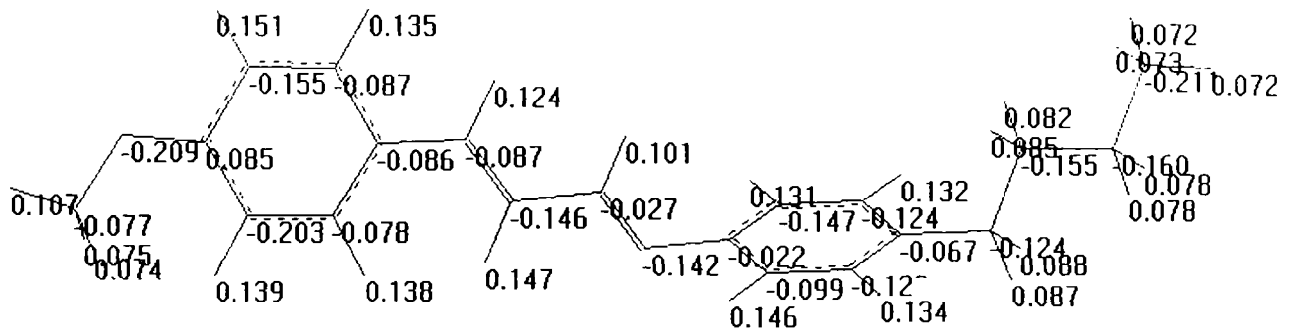


Figura 41. N-(4'-metoxibenziliden)-4-n-butilanilină vinilogă (MCBA)

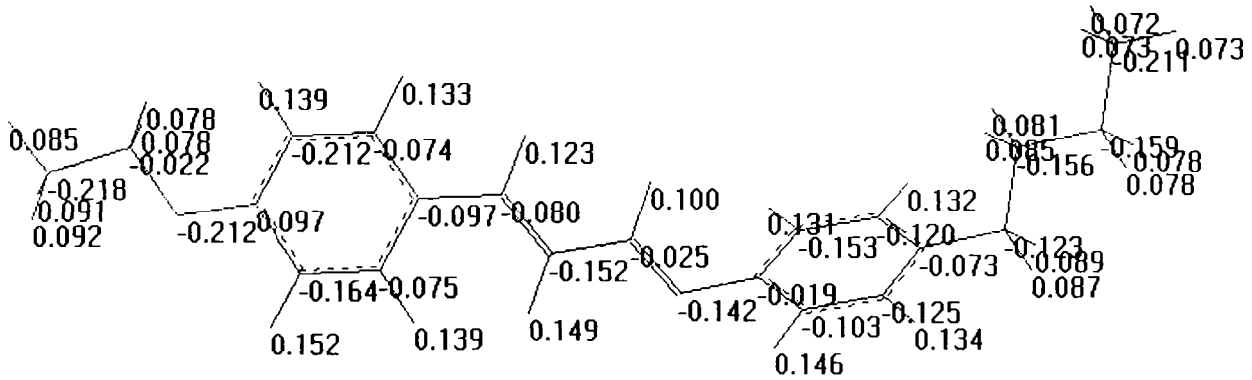


Figura 42. N-(4'-etoxibenziliden)-4-n-butilanilină vinilogă (ECBA)

1. Deși s-au afișat mai multe conformații care diferă prin valoarea energiei, se poate observa că în cazul stilbenului și azobenzenului nu apare decât o singură conformație care este practic plană, iar în toate celelalte cazuri nu sunt decât două conformații și anume una plană și cealaltă cu unghiul α în jur de 90° .
2. Conformația cu energie minimă pentru benzilidenanilina găsită prin calculul de mecanică moleculară din *Chem3D (MM2)* este plană, iar prin calculul de mecanică moleculară din *HyperChem (MM+)* are unghiul $\alpha = \sim 90^\circ$. Totuși, după calculul semiempiric *AMI* în ambele pachete de programe a rezultat un unghi $\alpha = \sim 34^\circ$. Rezultatele contradictorii din calculul de mecanică moleculară se datorează utilizării unor câmpuri de forță care diferă de la un model la altul.

6.3. Concluzii

1. Calculele efectuate cu pachetul de programe *Chem3D* asupra moleculelor de stilben, azobenzen și benzilidenanilină arată că în timp ce primii doi compuși sunt plani, molecula de benzilidenanilină este acoplanară cu unghiurile de torsiune $\beta = \sim 0^\circ$ și $\alpha = \sim 35^\circ$, ceea ce confirmă rezultatele obținute prin metoda PCILO [193] și spectroscopie fotoelectronică [177].
2. Benzilidenanilinele p,p'-disubstituite cu radicali alcoxi și alchil au practic același unghi de torsiune între nucleele aromatice ca și benzilidenanilina, în timp ce în benzilidenanilinele viniloge unghiul de torsiune dintre nucleele aromatice este de $\sim 55^\circ$ (în *Chem3D*).
3. În cazul utilizării pachetului de programe *HyperChem* stilbenul și azobenzenul rămân plani în timp ce benzilidenanilina, benzilidenanilinele p,p'-disubstituite și benzilidenanilinele viniloge au toate unghiuri de torsiune între nucleele aromatice de $53 - 58^\circ$, rezultate obținute pentru benzilidenanilină și prin metodele HMO+ interacții de nelegătură [179], PCILO [194], MINDO [188], CNDO/s [186-187], SCF-CI-PPP [189-190] precum și prin spectroscopie UV, raze X [172], spectru fotoelectronic [174].
4. Substituenții alcoxi și alchil care conferă derivaților benzilidenanilinei caracter de cristal lichid nu influențează practic mărimea unghiului de torsiune dintre nucleele aromatice – așa cum rezultă din calculele efectuate.

7. Concluzii

Cercetările abordate în teza de doctorat de față cuprind trei direcții principale. Prima dintre aceste direcții este sinteza unor *p*-alcoxibenzaldehide și *p*-alchilaniline de mare puritate, care s-au caracterizat prin metode fizico-chimice.

Cea de-a doua direcție abordată este optimizarea sintezei benzilidenanilinelor substituie cu caracter de cristale lichide, care s-au caracterizat apoi prin analiză elementară, temperaturi de tranziție, analiză termică, precum și prin metode spectroscopice.

Ultima direcție de cercetare, care a necesitat și cel mai mare volum de muncă experimentală și de interpretare, se referă la studiul stabilității la hidroliză a cristalelor lichide sintetizate.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 11 note științifice publicate și comunicate (352, 357, 369, 373 – 377, 383 – 385). Cercetările prezentate în această teză cuprind următoarele contribuții cu caracter original de natură teoretică și aplicativă:

- 1) S-au sintetizat o serie de 4-*n*-alchilaniline $C_mH_{2m+1}O-C_6H_4-NH_2$, unde $m = 2, 3, 4$ și 5 , prin transpoziția Schmidt a alchil-arilcetonelor în prezență de azidă de sodiu la 4-alchilaniline *N*-acilate, urmată de hidroliza anilidelor formate.

4-Alchil-acetofenonele necesare s-au obținut la rândul lor prin acilarea alchilbenzenilor cu clorură de acetyl în prezență de $AlCl_3$ anhidră, reacție care formează aproape exclusiv izomer *para*.

Alchilbenzenii supuși acilării Friedel-Crafts au fost obținuți din bromuri de *n*-alchil și brombenzen în condițiile reacției Würtz-Fittig, condiții în care se evită izomerea restului *n*-alchil.

În literatură nu s-au găsit detalii privitoare la acilarea *n*-alchilbenzenilor în cauză, respectiv la transpoziția Schmidt și hidroliza acetanilidelor, fapt pentru care a fost necesară stabilirea condițiilor exacte de lucru pentru fiecare etapă. Procedeele stabilite asigură randamente foarte bune și purități avansate. Producții intermediari și finali de reacție au fost caracterizați prin puncte de fierbere, indici de refracție, puncte de topire, spectroscopie de infraroșu și rezonanță magnetică nucleară.

- 2) S-au stabilit condițiile cele mai avantajoase de sinteză a *p*-hidroxibenzaldehidei de mare puritate plecând de la *p*-nitrofenol, care prin reducere polisulfurică s-a transformat în *p*-aminobenzaldehidă. Aceasta la rândul ei, prin diazotare urmată de hidroliză, a dus la *p*-hidroxibenzaldehidă.

Pentru ambele etape ale sintezei s-au adaptat rețete descrise în literatură pentru alți produși. În vederea aceluiași scop s-au mai testat următoarele metode de sinteză: formilarea Vilsmeier-Haack, formilarea Gattermann, precum și dezalchilarea 3,5-di-terțbutil-4-hidroxibenzaldehidei. 3,5-Diterțbutil-4-hidroxibenzaldehida s-a obținut la rândul ei din 2,6-diterțbutil-4-metilfenol, precum și prin reacție Sommelet și Duff (din 2,6-diterțbutil-fenol).

p-Hidroxibenzaldehida obținută s-a eterificat și apoi s-a caracterizat prin determinarea indicilor de refracție, prin spectroscopie de infraroșu și rezonanță magnetică nucleară.

- 3) S-au sintetizat și purificat printr-o metodă originală 25 N-(4'-*n*-alcoxibenziliden)-4-*n*-alchilaniline cu caracter de cristale lichide, de mare puritate, care s-au caracterizat prin analiză elementară, puncte de tranziție, textură.

S-a pus în evidență efectul "par-impar" al numărului de atomi de carbon din catena alcoxi și alchil asupra domeniului de temperatură în care compușii sintetizați au caracter de cristale lichide.

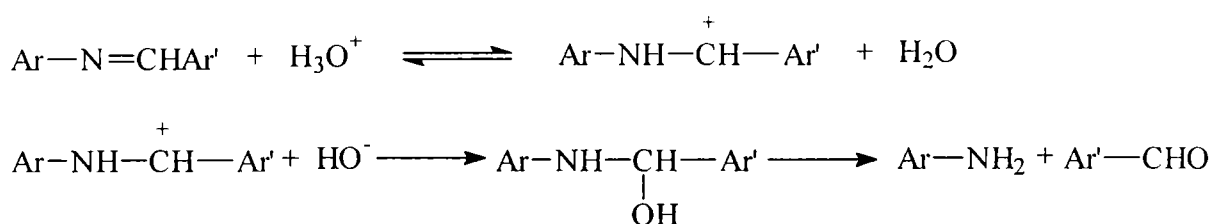
- 4) S-a făcut analiza derivatografică a N-(4'-*n*-alcoxibenziliden)-4-*n*-alchilanilinelor sintetizate, metodă nesemnaltă în literatură pentru benzilidenanilinele cu caracter de cristale lichide. S-a putut stabili astfel că produșii analizați sunt deosebit de stabili din punct de vedere termic, fierbând fără descompunere în intervalul de temperatură 327 – 390°C. S-a putut de asemenea pune în evidență efectul "par-impar" asupra punctelor de fierbere.
- 5) S-au utilizat raportul coeficienților molari de extincție ($\epsilon_I / \epsilon_{II}$) din spectrele în UV ale benzilidenanilinelor *p,p'*-disubstituite drept criteriu spectroscopic de apreciere a coplanarității relative a moleculelor lor. S-a studiat influența mărimii radicalului alchil, respectiv alcoxi, asupra coplanarității relative.

- 6) S-a studiat influența temperaturii asupra spectrelor în IR ale benzilidenanilinelor *p,p'*-disubstituie sintetizate. În toate determinările, în momentul atingerii temperaturii de tranziție a avut loc o creștere bruscă a transmitanței, putându-se determina în acest mod temperaturile de tranziție, care au corespuns bine cu cele determinate cu ajutorul microscopului cu masă încălzitoare.

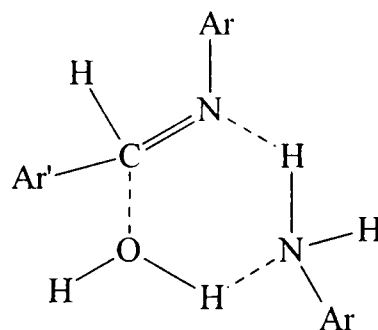
Din examinarea spectrelor în IR în stare cristalină, smectică, nematică, respectiv de lichid izotrop, se poate aprecia care vibrații sunt numai intramoleculare (care își modifică puțin intensitatea cu creșterea temperaturii) și care depind de cuplaje intermoleculare (cele care își modifică mult intensitatea cu creșterea temperaturii).

- 7) Examinarea spectrelor ¹H-RMN ale benzilidenanilinelor sintetizate indică o influență redusă a mărimii radicalilor alchilici liniari asupra protonului azometinic și asupra protonilor aromatici.
- 8) S-a studiat cinetica hidrolizei a 15 dintre benzilidenanilinele *p,p'*-disubstituie sintetizate cu formula generală: C_nH_{2n+1}O-C₆H₄-CH=N-C₆H₄-C_mH_{2m+1} unde n = 1 – 5 și m = 3 – 5, în soluții de apă-dioxan de diferite concentrații la pH ~ 7. În mod cu totul surprinzător, chiar la concentrațiile foarte mici de cristale lichide cu care s-a lucrat (3 – 5.10⁻⁵ mol/l) s-a putut pune în evidență efectul “par-impar” în funcție de numărul atomilor de carbon din catena alcoxi și alchil asupra mărimii constantelor de viteză. Vitezele de reacție maxime apar în cazul compușilor care au punctele de tranziție cele mai scăzute.

Constante de viteză satisfăcătoare s-au obținut pentru o cinetică mixtă de ordin pseudomonomolecular și pseudobimolecular cu caracter autocatalitic. Mecanismul propus pentru procesul monomolecular de hidroliză admite o reacție între doi ioni formați într-un preechilibru rapid de transfer de proton, proces favorizat de creșterea polarității mediului:



Pentru procesul autocatalitic de hidroliză s-a propus o stare de tranziție ciclică puțin solvatată:

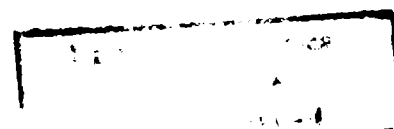


Mecanismele propuse sunt în acord cu valorile determinate ale parametrilor de activare și cu mărimea efectului deuterio-izotopic.

- 9) S-au stabilit condițiile cele mai convenabile de sinteză a p-alcoxibenzaldehidelor prin condensarea p-alcoxibenzaldehidelor cu acetaldehidă în mediu alcalin, precum și a purificării produșilor obținuți; care au fost caracterizați prin punct de topire, spectroscopie IR și H-RMN.
- 10) S-au sintetizat opt N-(4'-n-alcoxibenziliden)-4-alkilaniline viniloge, dintre care șapte nu au fost menționate în literatură, care s-au caracterizat prin temperaturi de tranziție și spectroscopie IR și RMN. Domeniul de stabilitate al mezofazelor smectice este mai larg, iar cel al mezofazelor nematice mai îngust în cazul benzilidenanilinelor viniloge în comparație cu cel al benzilidenanilinelor cu aceeași substituenți.
- 11) Atât rezultatele calculelor efectuate în teză cât și datele teoretice și experimentale din literatură duc la concluzia că în moleculele benzilidenanilinelor și ale compușilor vinilogi nucleele aromatice nu sunt coplanare și prezintă un unghi de torsiune cuprins între 35 – 60° (în funcție de metoda de calcul sau experimentală utilizată). Proprietățile de cristale lichide datorate interacțiunilor supramoleculare sunt determinate probabil atât de această caracteristică a geometriei moleculelor (necoplanaritatea elementelor de structură rigide din moleculă) cât și de conformația substituenților alchil și alcoxi din pozițiile p,p' ale nucleelor aromatice care influențează într-un mod decisiv aceste interacțiuni atât în faza cristalină cât și în mezofazele nematice sau smectice.

8. Bibliografie

1. F. Reinitzer, *Monatshefte Chem.*, **9**, 421 (1888).
2. O. Lehmann, "Die neue Welt der flüssigen Kristalle", Leipzig, 1911; "Die Lehre von den flüssigen Kristallen", Wiesbaden, 1918.
3. D. Vorländer, "Kristallinisch-flüssige Substanzen", Stuttgart, 1908.
4. G. Friedel, *Ann. Physique*, **18**, 273 (1922); "Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten", Leipzig, 1924.
5. A. de Vries și D. L. Fishel, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **16**, 311 (1972).
6. M. Sackman și D. Demus, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **21**, 239 (1973).
7. A. de Vries și D. L. Fishel, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **20**, 119 (1973).
8. W. Maier și A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14 a**, 882 (1959).
9. W. Maier și A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **15 a**, 287 (1960).
10. S. Chandrasekhar și N. V. Madhusudana, *Acta Cryst.*, **A 27**, 303 (1971).
11. S. Chandrasekhar și N. V. Madhusudana, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **17**, 37 (1972).
12. R. Alben, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **13**, 193 (1971).
13. R. Alben, J. R. McColl și C. S. Shih, *Solid State Commun.*, **11**, 1081 (1972).
14. W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **A 8**, 1921 (1973).
15. J. R. McColl și C. S. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 85 (1972).
16. A. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7**, 87 (1968).
17. W. G. P. Ford, *J. Chem. Phys.*, **56**, 6270 (1972).
18. I. Holler, H. A. Huggins, H. R. Lilienthal, și T. R. McGuire, *J. Chem. Phys.*, **77**, 950 (1973).
19. G. H. Heilmeyer, *Sci. Amer.*, **222**, 100 (1970).
20. L. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 840 (1973).
21. G. H. Heilmeyer, L. Zanoni, L. Barton, *I. E. E. E. Trans.*, ED - **17**, 22 (1970).
22. G. H. Heilmeyer, J. Goldmacher, *Proc. I. E. E. E.*, **57**, 34 (1969).
23. T. Scheffer, *J. Appl. Phys.*, **11**, 4799 (1973).
24. A. Kmetz, *I. E. E. E. Trans*, ED - **20**, 954 (1973).
25. L. Creggh, *Proc. I. E. E. E.*, **61**, 814 (1973).
26. W. C. Stewart, R. S. Mezrich, L. S. Cosentina, E. M. Nagle, S. S. Went și R. D. Lohman, *R. C. A. Rev.*, **34**, 3 (1973).
27. R. Lawson, *Can. Med. Assoc. J.*, **75**, 309 (1956).
28. H. Kolemans și A. M. Van Boxtel, *Phys. Lett.*, **32 A**, 32 (1970)
29. R. Steinsträsser și L. Pahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **12**, 617 (1973).
30. A. Saupe, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **16**, 87 (1972).



31. G. R. Luckhurst și F. Sundholm, *Mol. Phys.*, **21**, 349 (1971).
32. Z. Luz și S. Meiboom, *J. Chem. Phys.*, **59**, 275 (1973).
33. J. Feeney, *Ann. Rep. Progr. Chem.*, **65**, 63 (1968).
34. P. Krebs și E. Sackman, *Mol. Phys.*, **23**, 437 (1972); W. L. Hubbell și H. M. McCormell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 314 (1971).
35. V. Sastry, A. Polimeno, R. Crepeau și J. Freed, *J. Chem. Phys.*, **105**, Nr. 14, 5753 (1996); **105**, Nr. 14, 5773 (1996).
36. E. Grushka și J. F. Solsky, *Anal. Chem.*, **45**, 1836 (1973)
37. L. E. Cook și R. C. Spangelo, *Anal. Chem.*, **46**, 122 (1974).
38. M. J. Dewar și P. J. Schröder, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5235 (1964).
39. H. Kelker, *Ber. Bunsenges.*, **67**, 698 (1963).
40. M. J. Dewar și B. D. Nohlovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 460 (1974).
41. F. D. Soeva, P. E. Sharpe și G. R. Olin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 204 (1975).
42. J. L. Ferguson, *Sci. Amer.*, **211**, 76 (1964).
43. Weistinghouse Electric Corp., Brevet Brit., 1.041.460 (1966).
44. H. Kelker și B. Scheurle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **8**, 884 (1969); **9**, 962 (1970).
45. R. R. Read și D. B. Mullin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1463 (1927); *Chem. Zentr.*, 1928, 548.
46. F. R. Blaum, Brevet USA, 2.533.203 (1950); *Chem. Abstr.*, **45**, 3419 f (1951).
47. R. Sureau și R. Pernat, *Bull. Soc. Chim France*, 1958, 152.
48. M. Hoya, Y. Takai și K. Suzuki, *Kagaku Zasshi*, **81**, 1629 (1961).
49. K. Ito, A. Komori și M. Ogawa, *Technol. Rept. Kansai Univ.*, **5**, 31 (1963).
50. S. I. Burnisteev și V. M. Zaitcev, *Zhur. Organ. Khim.*, **1**, 502 (1965).
51. H. Konda și Uyea, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **70**, 1091 (1937).
52. P. N. Katschergin, *Zhur. Obshchei Khim.*, **27**, 3204 (1954).
53. E. L. Cline și E. E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 3150 (1927).
54. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 605 (1954).
55. L. N. Nikolenko și K. K. Bobiewski, *Zhur. Obshchei Khim.*, **25**, 2231 (1955).
56. R. Lang, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2066.
57. A. W. Nerehan, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **57**, 1294 (1924).
58. K. Kamatsu, N. Kuroki și K. Konishi, *Bull. Univ. Osaka Perfect.* **12**, 77 (1963).
59. W. S. Emerson și P. M. Walters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 2023 (1938).
60. W. S. Emerson și P. M. Walters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1573 (1955).
61. A. A. Balandin și A. Artomanov, *Doklady Acad. Nauk., S.S.S.R.*, **168**, 1311 (1966).
62. K. Hoegerca și P. Butler, *Chem. Ind.*, **22**, 933 (1964).
63. W. J. Hickinbotton, *J. Chem.*, 1927, 64; *Chem. Zentr.*, 1927, 1950.
64. E. Michel, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **89**, 1702 (1956).

65. W. J. Hickinbotton, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1700.
66. J. Metzger și H. Plank, *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, 684.
67. C. P. Hurd și W. W. Jenkins, *J. Org. Chem.*, **22**, 1418 (1957).
68. P. B. Venuto și L. A. Hamilton, *J. Catalysis*, **5**, 81 (1966).
69. W. J. Hickinbotton, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1119.
70. Z. G. Gardlung, R. J. Curtis și G. W. Smith, "Liquid Crystals and Ordered Fluids", Vol. 2, Ed. J. P. Johnson și R. S. Porter, Plenum Publ. Corp., New York, p.542, 543, 545.
71. M. S. Molera, S. M. Iaurban, M. Del Val și N. Ortur, *Anal. Real Soc. Espan. Fis. Quim.*, **59**, 379 (1963).
72. F. Knowels, Brevet USA, 3.689.566 (1972).
73. J.B. Hendrickson, D.J. Cram. și G.S. Hammond "Chimie Organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976, p. 741.
74. J. van der Veen, W. H. de Jeu, A. H. Grabbon și J. Boven, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **17**, 291 (1972).
75. Ullmann, "Enzyklopädie der techn. Chemie", Urban U. Schwarzenberg, Berlin, 1931, Vol. 8, p.813.
76. *** "Methoden der Organischen Chemie" (Hauben-Weyl) G. Thieme Verlag, Stuttgart, - Vol. VII/1, p.207.
77. H. R. Snyder și J. R. Demuth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1981 (1956).
78. M. Sommelet, *Compt. Rend.*, **157**, 852 (1913).
79. E. Prafft și R. Drux, *J. Prakt. Chem.*, **275**, 274 (1956).
80. J. S. Wasserman, G. R. Tschertok și J. S. Sterina, *Zhur. Priklad. Khim.*, **13**, 869 (1950).
81. O. Ohno, Y. Inouye și A. Hatanko, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto, Univ., **43**, 231 (1965).
82. S.A. Makarova și K. Z. Prokofieva, Brevet U. S. S. R., 232.229 (1968).
83. Z. Horii și K. Sakurai, *J. Pharm. Soc. Japan*, **59**, 230 (1962).
84. J. R. Holum, *J. Org. Chem.*, **26**, 4814 (1961).
85. M. Stiles și A. J. Sisti, *J. Org. Chem.*, **25**, 1691 (1960).
86. M. Stiles și A. J. Sisti, *J. Org. Chem.*, **27**, 270 (1962).
87. T. Stephen, *J. Chem. Soc.*, 1925, 1874.
88. J. W. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2248 (1939).
89. T. Stephen și H. Stephen, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4695).
90. G. Hesse și R. Schrödel, *Ann.*, **607**, 24 (1957).
91. K. Omura și T. Matsumura, *J. Chem. Soc. D*, **24**, 1516 (1969).
92. K. W. Rosenmund, Brevet D. R. P., 333.154 (1917).
93. K. W. Rosenmund, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **51**, 585 (1918).
94. H. C. Brown și B. C. Subbo Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5377 (1958).

95. G. S. Subramanian, K. S. Udupa și K. Nataranian, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **13**, 631 (1965)
96. E. Campaigne și L. Archer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1581 (1955).
97. N. P. Bun-Hoi, N. D. Xuang, M. S. Lejeune și N. B. Tien, *Bull. Soc. Chim. France*, 1955, 1594; A. Vilsmeier și A. Haack, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **60**, 119 (1927).
98. L. Gattermann. *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **31**, 1149 (1898).
99. L. Gattermann și W. Berchemann, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **31**, 1765 (1898).
100. L. Gattermann și M. Köbner, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **32**, 278 (1899).
101. K. A. Beynon, *J. Chem. Soc.*, 1936, 339.
102. R. Adams și I. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 2373 (1923).
103. R. Arnold și J. Sprung, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1699 (1938).
104. E. L. Niedrilski și F. F. Nord, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1462 (1941).
105. L. Gattermann și J. Koch, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **30**, 1622 (1897).
106. M. Dilke și D. Eley, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2601.
107. H. Hopff, C. D. Nenițescu, D. A. Isarescu și I. P. Cantuniari, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **69**, 2244 (1936).
108. K. Reimer și F. Tiemann, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **9**, 1285 (1876).
109. M. Verzele și H. Sian, *Bul. Soc. Chim. Belges*, **65**, 627 (1956).
110. C. Hamada, *Nippon Kagaku Zasshi*, **76**, 993 (1955).
111. U. Vexnan și A. Steuger, Brevet USA 2.709.710 (1953).
112. *** Brevet RFG 942.808 (1953).
113. R. Stoermer și F. Wodorg, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **61**, 2323 (1928).
114. C. Weygand și R. Gabler, *J. Prakt. Chem.*, **155**, 332 (1940).
115. G. Kresze și H. Goetz, *Z. Naturforsch.*, **10 b**, 370 (1955).
116. R. Hill și T. Crowell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2284 (1956).
117. G. Santerre, C. Hansrote și T. Crowell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1245 (1958).
118. W. Jencks, *J. Amer. Soc.*, **81**, 475 (1959).
119. R. Wolfenden și W. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2763 (1961).
120. E. Cordes și W. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4319 (1962).
121. J. Pesek și J. Frost, *J. Magnetic Resonance*, **15**, 520 (1974).
122. G. D'Aleilo, J. Crivello, R. Schoening și T. Huemmer, *J. Macromolecular. Sci. Chem.*, 1967, 1251.
123. V. Titov, E. Kovčev, L. Karamișeva, G. Purvanetkah și V. Daukșas, *Khim. Geteroikl Soed.*, 1973, 1364.
124. I. Goldmacher și J. Castellano, Brevet Fr. 1.537.000 (1968).
125. W. Weissflog și P. Möckel, *J. prakt. Chem.*, **323**, 599 (1981).

126. H. Watanabe, D. Nagakawa, M. Miyamura și M. Hashimoto, Brevet Jap., 7.6.136.63 (1976).
127. L. Pinegina și N. Lukoškova, *Tr. Perm. Sel - Khoz. Inst.* 1970, 185.
128. H. Rosenberg și D. Serve, *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 496 (1971).
129. E. Strebel, Brevet R.F.G., 2.017.727 (1970).
130. M. Kozutsumi, Brevet Jap., 7.433.945 (1974).
131. M. Kozutsumi, Y. Miyazawa, J. Matsumura și M. Gonda, Brevet Jap. 7.445.855 (1974).
132. L. Kononenko, V. Dmitreva și V. Bezuglii, *Zhur. Org. Khim.*, **38**, 223 (1968).
133. C. Tani, M. Kozutsumi și Y. Miyazawa, Brevet Jap. 7.064.476 (1974)
134. I. George, Brevet R. F. G. 2.901.863 (1980).
135. D. Robertson, Brevet USA 2.917.560 (1955); Chem. Abstr. **54**, 19598 f (1960).
136. D. Robertson, Brevet USA 2.920.101 (1960); Chem. Abstr. **54**, 10956 i (1960).
137. Nasiruddin, E. Walker și M. Latif, *Chem. Ind.*, 1969, 51; S. Sakagami și A. Takase, *Chem. Lett.*, 1995, nr. 7, 521.
138. J. Billard, J.C. Dubois și A. Zann, *J. Phys. Colloque*, **36**, 355 (1975).
139. H. Cole și J. Sowa, *Mol. Liquid Cryst.*, **30**, 149 (1975).
140. B. Scherule și H. Kelker, Brevet R.F.G. 1.928.242 (1970); *Chem. Abstr.* **74**, 42128 f (1971).
141. J. Flannery și H. Werner, Brevet R.F.G. 2.233.540 (1973).
142. S. Kojima, H. Tanaka și J. Itakura, Brevet Jap. 7.789.636 (1977); *Chem Abstr.* **88**, 62143 z (1978).
143. M. Murza, G. Tamaurov, L. Popova și I. Svetkin, *Zhur. org. Khim.*, **13**, 1046 (1977).
144. T. Kitamura și P. Nakano, Brevet Jap. 7.7.11.643 (1977); *Chem. Abstr.*, **88** 9197 g (1978).
145. G. W. Smith, Z. G. Gardlun și R. J. Curtis, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **19**, 327 (1973);
H. Gallordo și F.C. Silva, *J. Chem. Soc. - Perkin Trans. II*, 1987, Nr. 3, 319.
146. S. Arora, J. Fergasan și A. Saupe, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **10**, 234 (1973).
147. M. Naubert și L. Maurer, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **45**, 207 (1978).
148. K. Murose, Denki Tsushin, *Kenkyujo Kenkyu Jitsuyoka*, **21**, 1159 (1972); *Chem. Abstr.*, **77**, 151572 d (1972).
149. M. Osman, *Z. Naturforsch.*, **31 b**, 801 (1976); M. Osman, Brevet R.F.G., 2443618 (1976).
150. T. Takimura, A. Mukah, M. Isogai, T. Inukai, K. Furukawa și K. Terashima, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **136**, Nr. 2 - 4, 167 (1986); S. Miyajima, A. Nakazato, N. Sakoda și T. Chiba, *Liquid Cryst.*, **18**, Nr. 651 (1995).
151. J. Itakura, S. Kojima și A. Onishi, Brevet Jap., 7.413.593 (1974); *Chem. Abstr.*, **82**, 155. 775 j (1975).
152. M. Rafuse și R. Soref, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **18**, 95 (1972).

153. T. Criswell, B. Kalanderman și D. Batesky, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **22**, 211 (1973).
154. R. Steinsträsser și L. Pohl, *Z. Naturforsch.* **26 b**, 87 (1971).
155. A. Iqbal, Brevet USA 3.968.159 (1976).
156. R. Tsumura și T. Abe, Brevet Jap. 7.725.725 (1975); *Chem. Abstr.*, **87**, 134459 (1977).
157. N. Kozlov, V. Pak și L. Cuklinov, *Zhur. Obshchei Khim.*, **40**, 194 (1970).
158. J. Luvisi, Brevet USA 3.169.988 (1965).
159. G. Kresze și R. Albrecht, *Angew. Chem.*, **74**, 781 (1962).
160. H. Sato, H. Kozu și T. Arai, Brevet Jap., 7.714.803 (1977); *Chem. Abstr.*, **88**, 136310 a (1978).
161. J. J. De Lange, J. M. Robertson și I. Woodward, *Proc. R. Soc London Ser. A*, **171**, 398 (1939).
162. C. J. Brown, *Acta Crystallogr.*, **21**, 146 (1966).
163. J. M. Robertson și I. Woodward, *Proc. R. Soc London Ser. A*, **162**, 568 (1937).
164. C. J. Finder, M. G. Newton și N. L. Allinger, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **30**, 411 (1974).
165. J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31**, 1268 (1975).
166. A. Hoekstra, P. Meertens și A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **31**, 2813 (1975).
167. M. Tratteberg, I. Hilmo și K. Hogen, *J. Mol. Struct.*, **39**, 231 (1977).
168. M. Tratteberg, E. B. Frantsen, F. C. Mijhoff și N. Hoekstra, *J. Mol. Struct.*, **26**, 57 (1975).
169. M. B. Robin și W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **36**, 580 (1962).
170. J. Berstein, *Spectrochim. Acta. Part A* **29**, 147 (1973).
171. J. Berstein, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 43 (1972).
172. H. B. Bürgi și J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **53**, 1747 (1970).
173. H. B. Bürgi și J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1255 (1971).
174. M. Troetteberg, I. Hilmo, R.J. Abraham și S. Ljunggren, *J. Mol. Struct.*, **48**, 395 (1978).
175. V.M.S. Gil și M.E.L. Soraiva, *Tetrahedron*, **27**, 1309 (1971).
176. A. van Putten și J. W. Pavlik, *Tetrahedron*, **27**, 3007 (1971).
177. T. Bally, E. Haselbach, S. Lanyiova, F. Morschner și M. Rossi, *Helv. Chim. Acta*, **59**, 486 (1976).
178. B. Bürgi, Dissertation ETH, Zürich, nr. 4334 (1969).
179. V. I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, E. A., Medyantzeva și Yu. A. Ostroumov, *Tetrahedron*, **23**, 3651 (1967).
180. R. S. Tsekhanskii, L. I. Vinogradov, S. N. Nikolaev și I. I. Saidashev, *Vap. Stereokhim.*, **1**, 86 (1971); *Chem. Abstr.*, **77**, 139053 c (1972).
181. R. S. Tsekhanskii, S. N. Nikolaev și L. I. Vinogradov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **45**, 1001 (1971); *ibid.*, **45**, 1770 (1971).
182. H. Goetz, F. Marschner și H. Juds, *Tetrahedron*, **30**, 1133 (1974).

183. S. A. Houlden și I. C. Csizmadia, *Tetrahedron*, **25**, 1137 (1969).
184. C. H. Warren, G. Wettermark și K. Weiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 4658 (1971).
185. Th. Bluhm, J. V. Knop și Behjati, *Croat. Chem Acta*, **52**, 29 (1979).
186. P. Jaques și O. Chalvet, *J. Mol. Struct.*, **68**, 215 (1980)
187. P. Jaques, *Z. Naturforsch.*, **36 a**, 1009 (1981).
188. H. Perrin și J. Bergès, *J. Mol. Struct.*, **76**, 299 (1981).
189. G. Favini, D. Pitea și F. Zucarello, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 9.
190. G. Favini, D. Pitea și F. Zucarello, *J. Chim. Phys.*, **2**, 69 (1972).
191. W. F. Smith, *Tetrahedron*, **19**, 445 (1963).
192. G. Favini și A. Gamba, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, **62**, 995 (1965).
193. P. Jaques și I. Faure, *Teor. Chim. Acta*, **46**, 307 (1977).
194. J. Bergès și K. Perrin, *J. Mol. Struct.*, **76**, 375 (1981).
195. C. Wiegand și E. Merkel, *Liebigs Ann. Chem.*, **550**, 175 (1942); *Chem. Zentr.*, 1942, II, 1556.
196. V. A. Ismailski și E. A. Smirnov, *Zhur. Obshchei. Khim.*, **26**, 3389 (1956).
197. N. Ebara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 534 (1960).
198. P. Brocklehurst, *Tetrahedron*, **18**, 299 (1962).
199. R. Akaba, K. Tokumaru, T. Kobayashi și C. Utsunomiya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **53**, 2002 (1980).
200. J. Bernstein, J. M. Engel și A. T. Hagler, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2346 (1981).
201. R. Cimiraglia și J. Tomasi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 1135 (1977)
202. A. Wolf, H. H. Schmidtke și J. V. Knop, *Theor. Chim. Acta*, **48**, 37 (1978).
203. A. Wolf, *J. Mol. Structure*, **67**, 89 (1980).
204. V. I. Minkin, "Dipole Moments in Chemistry", New York, 1969.
205. B. Scheuer-Lamalle, Teză de doctorat Univ. Catholique de Louvain, 1976.
206. M. Belletete, B. Scheuer-Lamalle, L. Baril și C. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **22**, 31 (1977); M. Belletete și C. Durocher, *Can. J. Chem.*, **60**, 2332 (1982).
207. P.R. Alapati, N. V. S. Rao și T. K. Ghosh, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst. Sec. A*, **260**, 521 (1995).
208. R. Akaba, K. Tokumaru și T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **53**, 1993 (1980).
209. C. J. Eckhardt și J. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 3247 (1972).
210. E. Hertel și M. Schingel, *Z. Phys. Chem.*, **B 48**, 289 (1941).
211. A. Kiss și G. Amer, *Z. Phys. Chem.*, **A 189**, 344 (1941).
212. A. Kiss, G. Bacskai și E. Varga, *Acta Phys. Chem. Szeged*, **1**, 155 (1943).
213. H. H. Jaffe, S. J. Yeh și R. W. Gerdner, *J. Mol. Spectrosc.*, **2**, 120 (1958).
214. V. A. Ismailski și A. Smirnov, *Zhur. Obscei. Khim.*, **26**, 3042 (1956).

215. E. Haselbach și Heilbronner, *Helv. Chim. Acta.*, **51**, 16 (1968).
216. W. L. Butler și D. W. Hopkins, *Photochem. Photobiol.*, **12**, 439 (1970); *ibid.*, **12**, 451 (1970).
217. J. D. Margerum și J. A. Sousa, *J. Appl. Spectrosc.*, **19**, 91 (1965).
218. G. Favini, *Gazz. Chim. Ital.*, **94**, 1278 (1964).
219. M. A. El-Bayoumi, M. El-Aasser și F. Abdel-Halim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 586 (1971); *ibid.*, **93**, 590 (1971).
220. D. Pitea și D. Grasso, *Spectrochim. Acta* **27 A**, 739 (1971).
221. B. Scheuer-Lamalle și G. Durocher, *Can. J. Spectrosc.*, **21**, 165 (1976).
222. P. Skrabal, J. Steiger și H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta.*, **58**, 800 (1975).
223. V.A. Ismailski și J. J. Milaresi, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **141**, 857 (1961).
224. W. Krauss și G.J. Claus, *Z. Naturforsch.*, **22 A**, 746 (1967).
225. V.A. Ismailski și Yu. A. Fedorov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **39**, 768 (1965).
226. P. Gramaticakis, *Compt. rend.*, **243**, 1887 (1956); *ibid.* **249**, 1005 (1959).
227. P. Gramaticakis, H. Texier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, 1323.
228. T. Prot, *Rocz. Chem.*, **45**, 43, (1971).
229. G. Favini și I. R. Bellobono, *Gazz. Chim. Ital.*, **96**, 1423 (1966).
230. R. Gawinecki și F. Muzalewski, *Pol. J. Chem.*, **54**, 1177 (1980).
231. N. Ebara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **34**, 1151 (1961); A. Takase și S. Sakagani, *Jap. J. Appl. Phys. Part. 1*, **23**, Nr. 11, 1532 (1984).
232. O. M. Wheeler și P. H. Gore, *J. Org. Chem.*, **26**, 3298 (1961).
233. A. H. Saeed, *Iraqi J. Sci.*, **21**, 272, (1980).
234. T. Kubata și M. Yamakowa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **36**, 1564 (1963); A. Takase și S. Sakagami, *Jap. Phase Transitions*, **12**, Nr. 4, 355 (1988).
235. N. A. Vasilenko și R. N. Nurmuhametov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **50**, 597 (1976).
236. A. H. Saeed, *Ind. J. Chem.*, **17 A**, 105 (1979).
237. L. E. Clougherty, J. A. Sousa și G. M. Wyamn, *J. Org. Chem.*, **22**, 462 (1957).
238. W. Krauss și C. G. Wagner, *Z. Naturforsch.*, **22**, 746 (1967).
239. K. Tabei și E. Saitou, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 1440 (1969).
240. Y. Karube și Y. Matsushima, *Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 2568 (1977).
241. J. Császár, *Acta Univ. Szeged*, **25**, 137 (1979).
242. M. Nakamura, K. Komatsu, Y. Gondo, H. Otha și Y. Ueda, *Chem. Pharm. Bull.*, **15**, 585 (1967).
243. B. Ostrawsca și A. Tramer, *Acta Phys. Pol.* **32**, 111 (1967).
244. W. Krauss și W. B. Claus, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4799.
245. B. Samuel, R. Snaith, C. Summerford și W. Kenneth, *J. Chem. Soc. Ser. A.*, 1970, 2019.

246. D. C. Colivese, *J. Chem. Soc. Ser. B.*, 1971, 857.
247. R. M. Issa, Y. A. Marghalani și A. M. El-Masry, *Bull. Fac. Sci. (King Abdul Aziz Univ.)*, 1979, 91.
248. Y. M. Issa, A. M. Hindaway, Y. A. Marghalani și R. M. Issa, *Proc. Pak. Acad. Sci.*, **16**, 19 (1979).
249. B. Bulkin, *Adv. Infrared Raman Spectrosc.*, **8**, 151 (1981).
250. J. W. Lewis și C. Sandorfy, *Can. J. Chim.*, **60**, 1720 (1982).
251. J. W. Ledbetter, *J. Phys. Chem.*, **81**, 54 (1977).
252. G. C. Percy și D. A. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3357 (1972).
253. C. Vergoten și G. Fleury, *J. Mol. Struct.*, **30**, 347 (1976).
254. H. B. Burgi și J. P. Dunitz, *Chem. Comm.*, 1969, 472.
255. C. Vergoten și G. Fleury, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **30**, 213 (1975).
256. C. Vergoten și G. Fleury, R. Norman și D. Nadeau, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **36**, 327 (1976).
257. N. Kirov și P. Simova, *Spectrochim. Acta*, **29 A**, 55 (1973).
258. N. Kirov și P. Simova, *Spectroscopy Lett.*, **7**, 55 (1974).
259. J. R. Fernandes și S. Venugopalan, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **35**, 113 (1976).
260. W. Maier și G. Englert, *Z. Electrochem.*, **64**, 689 (1960).
261. B. Bulkin și W. B. Lok, *J. Phys. Chem.*, **77**, 326 (1973).
262. J. A. Janic, J. M. Janic, J. Mayer și E. Sciesinska, *J. Phys. (Paris), Colloq.*, 1975, 159.
263. K. A. Narynian, Z. A. Grigaryan și A. Pochikyan, *Arm. Khim. Zhur.*, **29**, 921 (1976).
264. B. J. Bulkin, D. Grunbaum și A.V. Santoro, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1602 (1969).
265. S. Kirov și P. Simova, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **30**, 59 (1975).
266. T. Riste și R. Pynn, *Solid State Commun.*, **12**, 409 (1973).
267. E. Sciesinska, J. Sciesinska, J. Twordowski și J. A. Janic, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **27**, 125 (1974).
268. A. S. L`vova, L. M. Sabirov, J. M. Arefev și M.M. Lushchinskii, *Opt. Spectrosc.*, **24**, 322 (1968).
269. J. M. Janik, J. A. Janic și W. Witka, *Acta Phys. Polan A*, **44**, 483 (1973).
270. W. R. Krigbaum și P.G. Berber, *Acta Crystallogr. B*, **27**, 1884 (1971).
271. J. Doucet, A. M. Levelut și M. Lambert, *Mol Cryst. Liquid Cryst.*, **24**, 317 (1973).
272. N. M. Amer și Y. R. Shen, *Solid State Commun.*, **12**, 263 (1973).
273. D. Dvorjetski, V. Volterra și E. Wiener-Avnear, *Phys. Rev. A*, **12**, 681 (1975).
274. J. M. Schnur, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **23**, 155 (1973).
275. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1316 (1967).
276. J. W. Pavlik și H. Putten, *Tetrahedron*, **27**, 3301 (1971).

277. H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 4491; R. Y. Dong, L. Freisen și G. Richards, *Mol. Phys.*, **81**, Nr. 5, 1017 (1994).
278. N. Inamoto, R. Kushida, S. Maruda, H. Ohta, S. Satoh, Y. Tomura, K. Tokuman, K. Tori și M. Yoshida, *Tetrahedron*, 1974, 3617.
279. J. S. Sandlue, D. Mago și B. J. Wakefield, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 1091.
280. M. Halik, I. Belusa și I. Brichacek, *Collct. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 610 (1978).
281. L. E. Khoo, *Spectrochim. Acta*, **35 A**, 993 (1979).
282. H. Kasiwagi și J. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **36**, 405 (1963).
283. Y. Yukawa și H. Yamada, *Nippon Kagaku Zasshi*, **85**, 501 (1964); R. Y. Dong și G. Richards, *Mol. Liquid Cryst. Sci. Techn. Sect. A*, **262**, 339 (1995).
284. P. Lippmann și K. H. Weber, *Ann. Physik*, **20**, 265 (1957).
285. W. R. Runyan și A. W. Nolle, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1081 (1975).
286. T. J. Flautt și K. D. Lawson, *Advan. Chem. Soc.*, **63**, 26 (1976).
287. S. Grande, St. Limmer și A. Lösche, *Phys. Lett.*, **54 A**, 69 (1975).
288. R. Y. Dong, J. Lewis, E. Tomohuk și E. Bock, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5314 (1978).
289. H. Hutton, E. Bock, E. Tomohuk și R. Y. Dong, *J. Chem. Phys.*, **68**, 940 (1978).
290. P. J. Bos și J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1030 (1978).
291. J. A. Castellano, J. E. Goldmacher, L. A. Borton și J. S. Kane, *J. Org. Chem.*, **33**, 3501 (1968); V. Pisipati, N. Rao, Y. Sankor și Y. Murty, *Acustica*, **60**, Nr. 2, 163 (1986).
292. J. I. Dave, G. Kurian și N. R. Patel, *Indian J. Chem.*, **19 A**, 1161 (1980); S. Miyajima, T. E. Enamoto, T. Kusanagi și T. Chiba, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **64**, Nr. 5, 1679 (1991); N. K. Sharma, B. L. Sharma și A. Chark, *Ind. J. Chem. Sect. A*, **30**, Nr. 10, 831 (1991); D. Grasso, C. Gandolfo, S. Fasone și C. Larosa, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **221**, 85 (1992).
293. V. I. Minkin, I. A. Jdanov, E. A. Medyaņeva, I. A. Octroumov, "Azometini", Rost Univ., 1967, p. 72; V. I. Minkin, E. A. Medyaņeva și A. M. Simonov, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **149**, 1347 (1963).
294. W. R. Young, I. Holler și A. Aviram, *Mol. Cryst Liquid Cryst.*, **15**, 311 (1972); E. M. Averyanov, *J. Struct. Chem.*, **34**, Nr. 4, 567 (1993).
295. D. Demus, H. Demus și H. Zschke, "Flüssige Kristalle in Tabellen", VEB Deutscher Verl. Grundstoffind., Leipzig, 1974, p. 93.
296. R. E. Rondeau, M. A. Berwick și R. N. Steppel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1096 (1972).
297. B. M. Bolotin, N. B. Etingen, R. P. Lastovskii, L. S. Zerinkina și R. U. Safina, *Zhur. Org. Khim.*, **13**, 375 (1977); G. P. Ravi, D. M. Potokuchi, N. V. Rao și V. G. Pisipati, *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Sect. A*, **289**, 169 (1996).
298. K. Murase, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **45**, 1772 (1972); B. Cvikl, U. Dalborg, M. Cepic, Y. Peternelj, I. Iencic, B. Glumac și M. Davidovic, *Phys. Scripta*, **44**, Nr. 1, 63 (1991).

299. L. E. Knoak, M. Rosenberg și M. P. Serve, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **17**, 171 (1972); K. U. Deniz și E. B. Mirza, *Thermochim. Acta*, **294**, Nr. 2, 165 (1997).
300. D. Grasso, L. Abate, C. Gandolfo și S. Fasone, *Thermochimica Acta*, **61**, 227 (1983).
301. S. Sakagani și M. Nakamizo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **53**, 265 (1980); M. Srinivasulu, D. M. Polukuchi, V. G. Pisipati, *Zeitsch. Naturforsch. Sect. A*, **52**, Nr. 10, 713 (1997).
302. K. Araya și Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **53**, 989 (1980).
303. R. Dabrowski, *Wiadomosci Chem.*, **35**, 479 (1981).
304. S. L. Arora, L. Ferguson și T. R. Taylor, *J. Org. Chem.*, **35**, 4055 (1970).
305. R. J. Cox, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **19**, 111 (1972).
306. W. R. Young, A. Aviram și R. J. Cox, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, **10**, 410 (1971).
307. W. R. Young, I. Holler și D. C. Green, *J. Org. Chem.*, **37**, 3707 (1972); P. R. Saron, *Phys. Status Solidi B*, **168**, Nr. 1, 39 (1991).
308. J. van der Veen și A. H. Grobber, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **15**, 239 (1971).
309. E. H. Cordes și W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 832 (1962).
310. E. H. Cordes și W. P. Jencks, *Biochemistry*, **1**, 773 (1962).
311. C. R. Hauser și D. Lednicer, *J. Org. Chem.*, **24**, 46 (1959).
312. N. Leonard și A. Hay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1984 (1956).
313. R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **63**, 489 (1963).
314. E. Grazi, T. Cheng și B. L. Horecker, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **7**, 250 (1962).
315. E. Grazi, P. T. Rowley, T. Cheng, O. Tchola și B. L. Horecker, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **8**, 38 (1962).
316. C. Speck, P. T. Rowley și B. L. Horecker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1012 (1963).
317. G. A. Hamilton și F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6332 (1959).
318. I. Fridovich și F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3208 (1962).
319. F. W. Westheimer, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 253.
320. R. A. Marton și G. A. Pitt, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.*, **14**, 244 (1962).
321. A. V. Willi și R. B. Robertson, *Can. J. Chem.*, **31**, 361 (1953).
322. A. V. Willi, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1193 (1956).
323. L. Holleck și B. Kastening, *Z. Elektrochem.*, **60**, 127 (1956).
324. B. Kastening, L. Holleck și G. A. Melkonian, *Z. Elektrochem.*, **60**, 130 (1956).
325. G. Kresze și K. Becker, *Z. Naturforsch.*, **12 B**, 45 (1957).
326. E. H. Cordes și W. P. Jencks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2843 (1963).
327. W. Bruyneel, J. J. Charette și E. de Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3808 (1966).
328. J. Hine, J. C. Craig, J. G. Underwood și F. A. Via, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5194 (1970).
329. J. B. Culbertson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4818 (1951).
330. K. Kochler, W. A. Sandstrom și E. H. Cordes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2413 (1964).

331. R. L. Reeves și W. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 724 (1963).
332. R. L. Reeves. *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3332 (1962).
333. R. L. Reeves. *J. Org. Chem.*, **30**, 3129 (1965).
334. M. T. A. Behme și E. H. Cordes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 260 (1965).
335. A. Mesli. *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, 1754.
336. K. G. Van Senden și C. Köningsberger, *Tetrahedron*, **22**, 1301 (1966).
337. K. G. Van Senden și C. Köningsberger, *Tetrahedron Lett.*, 1960, 7.
338. E. Creneaty și A. E. Alexander, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 5271.
339. K. Martinek, A. K. Yatsimirski, A. P. Osipov și I. V. Berezin, *Tetrahedron*, **29**, 963 (1973).
340. R. K. Chaturvedi și H. Cordes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1230 (1967); W. E. Bacon, M. E. Neuhert, P. J. Wildman și D. W. Ott, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **90**, Nr. 3 - 4, 307 (1983).
341. I. R. Bellobono și G. Favini, *Tetrahedron*, **25**, 57 (1969).
342. M. Masui, H. Ohmori, C. Ueda și M. Yamauchi, *J. Chem. Soc. Perkin Tran. II*, 1974, 1448.
343. H. Ohmori, C. Ueda și M. Masui, *J. Chem. Soc. Perkin Tran. II*, 1979, 720.
344. A. V. Willi și J. F. Siman, *Cand. J. Chem.*, **46**, 1589 (1968).
345. A. Mesli și J. Tirauflet, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 838 (1968).
346. D. Pitea, G. Favini și D. Grasso, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1974, 1595.
347. A. A. H. Saeed și G. Y. Matti, *Cand. J. Spectroscopy*, **25**, 29 (1980).
348. M. Uebara și J. Nakaya, *Nippon Kagaku Zasshi*, **90**, 458 (1969).
349. E. Tommila, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 1938, 1801.
350. T. C. Bruice și S. J. Benkovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1919 (1963).
351. L. L. Schleger și F. A. Long, *Advan. Phys. Org. Chem.*, **1**, 1 (1963).
352. R. Bacaloglu, A. Moraru, M. Nuțiu, S. Iluc, C. Csunderlik și E. Lungu, *Rev. Roumaine Chim.*, **25**, 921 (1980).
353. G. Olah, "Friedel - Crafts and Related Reactions", Inter. Publ., III, J. Wiley, New - York, 1964, p. 547.
354. J. G. Grasselli și W. M. Ritchey, "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", Vol. I - VI, CRC Press. Cleveland, Ohio, USA, 2nd Ed., 1975.
355. M. Avram și Gh. Mateescu, "Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Editura tehnică, București, 1966, p. 378.
356. M. B. Colthup, L. H. Daly și S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Acad. Press., New-York, 1975.

357. R. Bacaloglu, H. Huschitt, O. Ciontea, E. Lungu și H. H. Glatt, *Bul. St. Tehnic I. P. T. V. T., ser. chimie*, **24**, 93 (1979); R. Bacaloglu și A. Moraru, Date nepublicate.
358. K. Kato, M. Kawamura, T. Nishi și M. Hata, *Nippon Kagaku Kaishi*, 729 (1980).
359. *** "Dictionary of Organic Compounds", Ed. by I. Heilbron și H. M. Bunbury, London, 1946, vol. I, p.59.
360. T. W. Campbell și G. M. Coppinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1469 (1952).
361. *** "Methoden der Organischen Chemie" (Houben - Weyl), Georg Thieme Ver., Stuttgart, vol. VI, 1976, p. 1113, 257.
362. G. A. Nikiforov, K. Dimayer, A. A. Volodkin și V. V. Erschov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., otd. Kim. Nauk*, 1962, 1836; *Chem. Abstr.*, **58**, 7856 g (1963).
363. L. A. Cohen. *J. Org. Chem.*, **22**, 1333 (1957).
364. T. H. Coffield, A. H. Filbey, C. G. Ecke și A. J. Kolka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5019 (1957).
365. I. Iorga și A. Moraru, date nepublicate.
366. R. Stoermeer și Fr. Wodarg. *Ber.*, **61**, 2323 (1928).
367. C. Weygand și R. Gobler, *J. prakt. Chem.*, **155**, 332 (1940).
368. Z. Heilmeier și O. Tiemann, *Ber.*, **10**, 63 (1877).
369. R. Bacaloglu, A. Moraru, E. Lungu și M. Vancea, *Rev. Chimie*, **35**, 202 (1984).
370. L. M. Jackman și S. Sternhell "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1969.
371. Mc. Canbrey, *Biochem. Pharmacol.*, **2**, 264 (1959).
372. D. Demus, *Wiss Z. Univ. Halle*, **28**, 25 (1979).
373. A. Moraru și R. Vâlceanu, Al III-lea Congres Național de Chimie, București, 1988.
374. A. Moraru și R. Vâlceanu, A XIV-a Sesiune de Comunicări Științifice, Călimănești, octombrie 1988.
375. R. Bacaloglu, A. Moraru și N. Vancea, Sesiunea de comunicări științifice ale C. d. I. P. București, 25 - 26 octombrie 1980, Rezumate, p.46
376. A. Moraru și R. Bacaloglu, Al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7 - 10 septembrie 1981, Rezumate, vol. I, p. 183.
377. A. Moraru și R. Bacaloglu, *Chem. Bull. I. P. T.*, **35**, (49), 1 (1990).
378. D. Martin, K. Nadolski, R. Bacaloglu și I. Bacloglu, *J. Prakt. Chem.*, **313** (1), 58 (1971).
379. I. Bacaloglu, K. Nadolski, R. Bacaloglu și D. Martin, *J. Prakt. Chem.*, **313** (5), 839 (1971).
380. I. Bacaloglu, R. Bacaloglu, D. Martin și H. I. Birkin, *J. Prakt. Chem.*, **317**, (2), 214 (1975).
381. R. Bacaloglu, D. Martin, I. Bacaloglu și K. Vehler, *J. Prakt. Chem.*, **317** (4), 60 (1975).

382. K. Schwetliak. "Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", VEB Deutsches Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971.
383. A. Moraru și R. Vâlceanu, A 15-a Sesiune de Comunicări Stiințifice, Călimănești, octombrie 1989.
384. A Moraru, A.A. Moraru și C. Csunderlik. A 18-a Ses. De Comunicări Stiințifice, 21-23 oct. 1992, Olănești.
385. A. Moraru, C Csunderlik și M Medeleanu, Zilele Academice Timișene, 20-22 mai, 1993.
386. O. Meisner, "Diss. Halle", 1922; H. Boysen, "Diss. Halle", 1925; K. Gieseler, "Diss. Halle", 1927; H. Kelker și R. Hatz: "Handbook of Liquid Crystals", Verlag Chemie, 1980.
387. G.G. Maidachenko și B.P. Smirnov, Ush. Zap. Ivanov. Un-t, 1974, 106; Chem. Abstr., 83, 131279 j (1975).
388. D. Vörländer, Ber., 40, 1415 (1907); Chem. Abstr. 1, 1813 (1907).
389. J. S. Dave și K.P. Dhake, Bull. Chem. Soc. Jap., 65,559 (1992).
390. T. Povse, I. Musevic, B. Zeks și R. Blinc, Liq. Cryst. 14, nr. 5, 1587 (1993).
391. *** Brevet SUA 3.446801 din 27.05. 1969; Chem. Abstr.71 101982 g (1969)
392. A.A. Akhrem, A. Titov, I. S. Levina și L. E. Kulikona, Izv. Akad. Nouk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1098; Chem. Abstr. 68, 12521 n (1968)
393. Ch. Jutz, Chem. Ber. 91, 1867 (1958); Chem. Abstr. 53, 3041f (1959)
394. M. Scholtz și A. Wiedemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 36, 845 (1903)
395. A. Weizmann, J. Am. Chem. Soc., 66, 310 (1944).