



UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI

FACULTATEA DE CHIMIE

ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Materiale cristaline lichide emise pe bază de complexe
metalice d^{10} .**

Doctorand:

Alkali Muhammed

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Habil. Viorel Cîrcu

Rezumat

Cristalele lichide reprezintă o clasă interesantă de materiale deoarece se comportă atât ca solide, cât și ca lichide, iar acest lucru le-a făcut foarte utile într-o gamă largă de aplicații, cele mai frecvente fiind în dispozitivele de afișaj, senzori, fonică și chiar în sistemele de administrare a medicamentelor, printre multe altele. Incorporarea unui metal cu abundență naturală mare și relativ accesibil, cum ar fi cuprul, într-un cristal lichid organic ar putea induce sau îmbunătăți proprietățile cristaline lichide, electronice, optice, magnetice și termice ale materialului rezultat.

Această teză examinează comportamentul cristalelor lichide luminescente pe bază de combinații complexe ale cuprului(I) cu derivați de tip benzoil tiouree (BTU). Primul capitol introduce subiectul și oferă o perspectivă asupra diverselor studii care au fost deja efectuate asupra materialelor cristaline lichide pe bază de complecși ai cuprului(I). Chiar dacă studiul combinațiilor complexe ale cuprului(I) privind proprietățile lor de cristal lichid este destul de limitat, în literatura de specialitate au fost raportați metalomezogeni cu diferite componente structurale și liganzi din clase precum azamacrocicluri, alchitiolați, eteri, izocianuri, fenantrolină, baze Schiff, pirazolați, fosfină, bichinolină și benzoil tiouree. O secțiune specială discută, de asemenea, proprietățile de emisie ale metalomezogenilor cuprului(I).

Capitolele 2-5 conțin studii originale efectuate în timpul studiilor mele de doctorat. Compușii raportați au fost caracterizați din punct de vedere structural prin spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C și ^{31}P), ESI-MS, XRD și studii IR, iar proprietățile lor mezomorfe au fost investigate printr-o combinație de microscopie optică în lumina polarizată (POM), calorimetrie diferențială de scanare (DSC) și studii de difracție cu raze X pe pulbere (XRD). Stabilitatea compușilor a fost, de asemenea, investigată utilizând analiza termogravimetrică (TGA). În capitolul 2, compușii raportați au fost metalomezogeni de cupru(I) de tip $\text{Cu}(\text{L}^n)_2\text{X}$, unde $\text{X} = \text{Cl}$, Br sau I , conținând liganzi clasici de tip benzoil tiouree având lanțuri alcoxi lungi la ambele capete terminale ale compușilor. Compușii preparați (liganzi și combinațiile complexe) au avut proprietăți mezomorfe variate, prezentând mezofaze nematice și smectice. În general, s-a observat că lungimea lanțului, tipul și poziția substituenților, precum și tipul de ion halogenură atașat influențează proprietățile termice, de cristal lichid și fotofizice ale compușilor. Complecșii studiați au prezentat emisie în stare solidă, dar au fost neemisivi în soluție (diclorometan). Randamentul cuantic (QY) și durata medie de viață a fosforescenței au variat de la 0,4% la 1,7% și respectiv de la 1,7 μs la 5,4 μs . De asemenea, am identificat pentru o probă reprezentativă, $\text{Cu}(\text{L}^3)_2\text{Cl}$, existența unui comportament mecanocromic

constând în deplasarea spre roșu a emisiei (de la 544 la 550 nm) odata cu mojararea solidului cristalin. Această emisie a fost deplasată în continuare spre roșu la 590 nm atunci când proba a fost răcită din faza sa cristalină lichidă într-o stare vitroasă, indicând astfel existența unui comportament de luminescență termocromic. În plus, am demonstrat efectul temperaturii asupra spectrelor de fotoluminescență, acestea au prezentat o scădere constantă a intensității emisiei odată cu creșterea temperaturii, atât la încălzire, cât și la răcire. Acest comportament indică sensibilitatea puternică a proprietăților emisivă ale compusului atât la stimuli mecanici, cât și termici.

În capitolul 3, a fost preparat un set nou de cristale lichide bazate pe complecși ai cuprului(I) cu o grupare ciano sau fluoro atașată în poziția para a unui inel aromatic într-un ligand de tip benzoil tiouree. Studiile experimentale au arătat că prin încorporarea grupărilor fluoro sau ciano în unitatea structurală a unui compus CL, se poate îmbunătăți stabilitatea termică, temperaturile de tranziție de fază și proprietățile optice ale acestora. Compușii **Cu(BTU)₂X** astfel preparați, care au avut o structură analogă cu cei din capitolul 2, au prezentat o mezofază SmA în funcție de tipul grupării terminale atașate (F sau CN), numărul de lanțuri alcoxi (unul sau două) și natura ionului de halogenură coordonat la centrul metalic (Cl, Br sau I). Combinațiile complexe raportate în capitolul 3 au avut proprietăți de emisie comparabile cu cele discutate în capitolul 2.

În studiul discutat în capitolul 4, am prezentat sinteza și caracterizarea unor noi cristale lichide ionice bazate pe complecși ai cuprului(I) cu liganzi de tip benzoil tiouree având fie tetrafluoroborat (BF_4^-), fie hexafluorofosfat (PF_6^-) ca și contraioni. Studiile structurale prin XRD arată că ionul de cupru(I) este coordonat de patru liganzi de tip benzoil tiouree prin atomul de sulf într-o manieră monodentată, rezultând o geometrie tetraedrică distorsionată. Un studiu al proprietăților mezogene termotrope a relevat o fază SmA pentru toate combinațiile complexe studiate, inclusiv modificarea mezofazelor nematice și SmC, arătate de unii liganzi, în faze SmA pentru complecșii cuprului (I). Așa cum era de așteptat, prezența contraanionilor a stabilizat mezofazele, acestea având intervale de temperatură mai largi, analogii cu ioni PF_6^- prezentând valori mai mici ale temperaturilor de tranziție la faza izotropă. Toate combinațiile complexe studiate au prezentat valori foarte scăzute ale entalpiilor asociate tranzițiilor de fază. Stabilitățile termice au fost moderate ($> 170^\circ\text{C}$); $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^-$. Interesant este că, deși am observat din literatura de specialitate că, în general, combinațiile complexe neutre ale cuprului(I) prezintă o emisie mai pronunțată decât omologii lor ionici, am găsit în această lucrare un complex ionic, respectiv **[Cu(L⁷)₄]PF₆**, ce posedă un

ligand având o grupare ciano în poziție periferică și o substituție dublă cu lanturi alcoxi în partea opusă a derivatului BTU, ca prezentând cea mai mare emisie ($QY = 3,1\%$) dintre toți compușii prezentați în această teză. Este demn de remarcat faptul că s-a demonstrat că, în general, combinațiile complexe sintetizate în această teză, ce au liganzi atomi donori de sulf, sunt mai puțin emisivă în raport cu complexii de Cu(I) coordinați cu liganzi ce prezintă atomi donori de fosfor sau azot. Eficiența redusă în sistemele ce conțin liganzi donori atomi de sulf a fost adesea asociată cu distorsiuni structurale sau căi de dezexcitare neradiative influențate de flexibilitatea ligandului sau de interacțiunile cu solventul în cazul soluțiilor.

În capitolul final, am investigat proprietățile de gelifiere ale unor derivați BTU discutați în capitolele anterioare. Compușii au format geluri fizice interesante cu amestecul de CL, E7 Merck. Gelurile au fost caracterizate prin DSC, POM și măsurători reologice. Măsurători prin spectroscopie dielectrică au fost efectuate pentru o probă reprezentativă și s-a obținut un timp de relaxare rapid de $3,77 \times 10^{-8}$ s (37,7 ns). În plus, au fost preparați și noi derivați BTU chirali, alături de complexii lor de cupru (I) corespunzători, iar puterile lor de răsucire elicoidală (HTP) în E7 au fost determinate. Rezultatele au relevat valori HTP îmbunătățite pentru combinațiile complexe în comparație cu liganzii chirali necoordinați.