



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI”
DIN IAȘI
ȘI
Université du Littoral Côte d'Opale**

**Noi materiale feroelectrice funcționale pentru
aplicații electrocalorice**

Rezumatul tezei de doctorat

Coordonatori științifici:

Prof.univ.dr.ing. Nicolae Hurduc

Prof.univ.dr. Abdelylah Daoudi

Doctorand:

Berladean Iulian

Iași, 2025

Contents

Introducere generală.....	3
Partea I : Stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor feroelectrice funcționale pentru aplicații electrocalorice.....	5
1.1. Cristale lichide de tip bent-core cu proprietati feroelectrice	5
1.2. Efectul electrocaloric: concepte teoretice și principalele categorii de materiale electrocalorice	6
1.3. Principalele categorii de materiale electrocalorice	8
1.4. Cristale lichide - materiale electrocalorice	8
1.5. Cristale lichide bent-core cu unități azobenzen fotosensibile	8
Partea a II-a : Contribuții personale în sinteza și caracterizarea noilor materiale feroelectrice funcționale pentru aplicații electrocalorice.....	9
2. Materiale și metode.....	9
2.1. Materiale.....	9
2.2. Tehnici de caracterizare structurală	9
2.3. Tehnici de caracterizare mezomorfă.....	9
3. Sinteza și caracterizarea structurală ale noilor compuși sintetizați de tip bent-core.....	10
4. Proprietăți mezomorfe ale cristalelor lichide de tip bent-core.....	12
4.1. Date DSC	12
4.2. Date POM	14
4.3. Caracterizare electro-optică	15
4.4. Modelare moleculară	18
4.5. Difracția de raze X	20
5. Investigarea proprietăților fotochimice, feroelectrice și electrocalorice.....	21
5.1. Studiu de fotoizomerizare	21
5.2. Proprietăți feroelectrice.....	23
5.3. Caracterizarea electrocalorică	24
Concluzii generale	26
Bibliografie	29
Articole științifice publicate.....	32
Comunicări la conferințe științifice internațional	33

Introducere generală

Știința cristalelor lichide a cunoscut o dezvoltare remarcabilă încă de la sfârșitul secolului al XIX-lea. Astăzi, majoritatea oamenilor asociază cristalele lichide în principal cu tehnologiile de afișare din dispozitivele electronice. Într-adevăr, această industrie a cunoscut o creștere exponențială, impulsionată în mare parte de cererea tot mai mare a societății pentru dispozitive de transmitere de informații. Cu toate acestea, cercetătorii din domeniu nu și-au limitat niciodată explorările la o singură aplicație într-un domeniu științific atât de larg și versatile ca cristalele lichide. Datorită proprietăților diverse și unice ale cristalelor lichide, numeroase aplicații au fost deja identificate în domeniile opticii, electronicii și medicinei.

Efectul electrocaloric (EC) a fost considerat de mult timp o direcție promițătoare pentru aplicațiile de răcire. Interesul pentru materialele electrocalorice a crescut, acestea oferind o alternativă ecologică la sistemele de comprimare a vaporilor, care, deși sunt foarte eficiente, contribuie semnificativ la încălzirea globală din cauza scurgerilor de agenți frigorifici (gaze volatile). Odată cu creșterea continuă a puterii de calcul, există o cerere tot mai mare pentru tehnologii de răcire eficiente și compacte în microelectronică, în timp ce dispozitivele de comprimare a vaporilor rămân voluminoase și mai puțin eficiente. În consecință, există o nevoie urgentă de metode alternative de refrigerare, eficiente la scară multiplă și care să nu depindă de gaze cu efect de seră.

Cristalele lichide de tip bent-core, care prezintă proprietăți ferro- sau antiferroelectrice, sunt considerate candidați promițători pentru aplicațiile electrocalorice, deoarece manifestă polarizare spontană ridicată sub influența câmpurilor electrice slabe.

Având în vedere aceste considerente, autorii acestei teze propun sinteza și caracterizarea unor noi compuși bent-core cu proprietăți ferroelectrice, având ca scop dezvoltarea de materiale electrocalorice noi pentru aplicații de răcire.

Această teză are un caracter interdisciplinar, vizând sinteza și caracterizarea cristalelor lichide bent-core cu proprietăți ferroelectrice destinate aplicațiilor electrocalorice. Datorită cerințelor specifice, s-a stabilit o colaborare între Colectivul de Chimie Organică, Departamentul de Polimeri Naturali și Sintetici, din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu” din Iași, România, și Unité de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (UDSMM) din cadrul Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque, Franța. Sub îndrumarea profesorului Nicolae Hurduc și a conferențiarului universitar Irina Carlescu, s-au realizat sinteza organică și caracterizarea structurală a noilor compuși bent-core. Sub coordonarea profesorului Abdelylah Daoudi și a conferențiarului universitar Yahia Boussoualem, au fost investigate proprietățile mezomorfe ale cristalelor lichide sintetizate, precum și comportamentul lor ferroelectric și electrocaloric.

Pentru atingerea obiectivului propus, autorii prezentei lucrări au efectuat studii extinse în literatura de specialitate pe teme abordate. Astfel, **primul capitol** al tezei prezintă o explorare a schemelor de clasificare a cristalelor lichide, atât din perspectiva morfologiei moleculare, cât și a naturii mezofazelor caracteristice, cu accent deosebit pe stabilirea de corelații între aceste aspecte în contextul cristalelor lichide bent-core. O discuție detaliată este dedicată proprietăților feroelectrice ale acestor materiale, având în vedere potențialul lor de integrare în aplicații electrocalorice. De asemenea, este analizat în detaliu fenomenul de izomerizare cis-trans, având un rol esențial în modularea structurii mezofazelor și influențând comportamentul funcțional al materialelor.

Capitolul 2 prezintă materialele de pornire și solvenții organici utilizați pentru sinteză, tehnicile experimentale și metodele de caracterizare aplicate pe parcursul studiului. Elucidarea structurală a noilor compuși bent-core sintetizați a fost realizată printr-o combinație de tehnici de spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară (RMN), spectrometrie de masă de înaltă rezoluție (HRMS) și spectroscopie UV-VIS, oferind informații detaliate despre structura moleculară și particularitățile acesteia. Comportamentul mezomorf al cristalelor lichide bent-core a fost investigat utilizând calorimetrie diferențială de scanare (DSC), microscopie optică în lumină polarizată (POM), difracție de raze X (XRD) și măsurători electro-optice. Aceste tehnici complementare au furnizat informații calitative asupra organizării structurale a mezofazelor și date cantitative relevante pentru potențialele aplicații electrocalorice.

Capitolul 3 este dedicat sintezei și caracterizării structurale a compușilor intermediari și finali de tip bent-core. Având în vedere că derivații de 1,3-dihidroxibenzenă prezintă un unghi de curbură apropiat de 120° , favorabil formării mezofazelor de tip B, combinarea acestora cu inele rigide de benzen para-substituite și grupări de legătură flexibile sau semiflexibile promovează dezvoltarea mezofazelor specifice compușilor bent-core. Mai mult, introducerea strategică de legături esterice flexibile, alături de legături iminice și azo semiflexibile, favorizează un echilibru energetic optim, esențial pentru stabilizarea structurilor capabile să manifeste mezofaze de tip B. Caracterizarea structurală a compușilor intermediari și a compușilor bent-core finali sintetizați a fost realizată prin spectroscopie ^1H , ^{13}C și ^{19}F RMN și spectrometrie de masă de înaltă rezoluție (HRMS), pentru elucidarea și confirmarea structurii moleculare.

Capitolul 4 tratează caracterizarea mezomorfă a noilor cristale lichide bent-core, începând cu corelarea datelor DSC și POM pentru atribuirea tipului de mezofază și determinarea intervalelor de temperatură corespunzătoare tranzițiilor de fază. Aceste date au fost completate cu informații provenite din difracția de raze X și măsurători electro-optice, oferind detalii suplimentare asupra morfologiei mezofazelor smectice analizate și asupra mecanismelor de comutare moleculară sub influența unui câmp electric. De asemenea, parametri moleculari specifici (L , α) și momentele de dipol (μ) ale compușilor sintetizați au fost generate prin modelare moleculară și corelate ulterior cu datele experimentale.

Capitolul 5 este dedicat investigării proprietăților fotochimice, ferroelectrice și electrocalorice ale noilor compuși bent-core sintetizați. Având în vedere structura lor moleculară, s-a realizat un studiu de fotoizomerizare pentru evaluarea potențialului de modulare a comportamentului mezomorf prin izomerizare cis–trans. Proprietățile ferroelectrice au fost, de asemenea, investigate, cu un accent deosebit pe polarizarea spontană. Măsurătorile cantitative au evidențiat rezultate promițătoare, cu valori semnificativ mai mari față de cele raportate pentru compușii bent-core convenționali. Aceste rezultate au permis calculul variației adiabate de temperatură asociate tranziției de fază SmCA–I.

Partea I : Stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor ferroelectrice funcționale pentru aplicații electrocalorice

1.1. Cristale lichide de tip bent-core cu proprietati ferroelectrice

Cristalele lichide prezintă o ordine orientatională pe distanță lungă, în care axele de simetrie ale moleculelor se aliniază, în medie, într-o direcție specifică, denumită director. Această orientare definește parametrul de ordine, care reflectă distribuția orientărilor moleculare în jurul directorului. Moleculele de tip bent-core (în formă de „banană”), erau considerate, în mod tradițional, nepotrivite pentru formarea fazelor lichid-cristaline, din cauza particularităților structurale distincte. Atunci când moleculele bent-core se rotesc liber în jurul axei lor lungi, volumul exclus crește, perturbând starea lichid-cristalină (1). Astfel, compușii bent-core nu formează mezofazele convenționale de tip nematic (N) sau smectic A (SmA), caracteristice cristalelor lichide calamitice. În schimb, aceștia formează mezofaze de tip B, cu o varietate de proprietăți care nu se regăsesc în alte clase de cristale lichide. Compușii se pot organiza în mezofaze columnare B1 (2), mezofaze intercalate B6 (3), mezofaze chirale B4 (4) sau B7 (5), precum și în mezofaze cu ordonare polară de tip B2 (6), care prezintă proprietăți antiferroelectrice.

Compușii lichid-cristalini cu proprietăți ferroelectrice au fost descoperiți pentru prima dată în anul 1975 în cadrul mezofazei chirale *SmC, formată de molecule chirale calamitice sau cu formă discotică cu axă de simetrie C2 (7).

Prima moleculă achirală bent-core care a prezentat proprietăți ferroelectrice a fost sintetizată și caracterizată două decenii mai târziu (8), marcând începutul unui nou domeniu științific cunoscut sub denumirea de cristale lichide de tip bent-core.

Forma moleculară unică a compușilor bent-core, deși nefavorabilă pentru formarea mezofazelor convenționale, este esențială pentru apariția fazelor cu ordonare polară—în special

mezofaze feroelectrice și antiferoelectrice. Acest comportament, combinat cu chiralitatea straturilor smectice—un concept introdus de Link și colab. (9), bazat pe înclinarea alterată a moleculelor în straturile adiacente—permite compușilor bent-core să manifeste atât proprietăți feroelectrice, cât și antiferoelectrice.

Proprietățile fero- sau antiferoelectrice ale moleculelor bent-core sunt deosebite datorită biaxialității fazei de tip B2, adică ordonării polare cu simetrie C_{2v} , fapt ce confirmă prezența unui moment dipolar orientat pe direcția curburii moleculei (1). Al doilea concept esențial este chiralitatea straturilor smectice, generată la nivel supramolecular prin înclinarea în direcții opuse a moleculelor în straturi adiacente (9).

În cadrul fazei B2 (SmCPA), o moleculă înclinată față de normala stratului smectic z cu un unghi θ , pe direcția axei n formează straturi dens împachetate, în care moleculele bent-core prezintă o ordonare polară uniformă și o direcție comună de înclinare. Fiecare strat devine astfel chiral, prin prezența unei a treia axe—denumită direcția curburii (b).

Având în vedere corelarea dintre direcția polarizării și direcția înclinării între straturi, în faza SmCPA pot exista patru tipuri de aranjamente moleculare pentru compușii bent-core. Astfel, pot fi identificate structuri homochirale cu ordonare polară feroelectrică (SmC_SP_F) sau antiferoelectrică (SmC_AP_A), precum și amestecuri racemice (SmC_AP_F și SmC_SP_A) (10).

Aceste caracteristici la nivel macroscopic conferă moleculelor bent-core capacitatea de a comuta sub influența câmpului electric. Este deosebit de important faptul că, deși moleculele bent-core se ordonează de-a lungul axei polare, există un anumit grad de dezordine în interiorul straturilor smectice, ceea ce permite reorientarea moleculelor în funcție de direcția câmpului electric aplicat.

În prezent sunt cunoscute două tipuri de mecanisme de comutare ale moleculelor bent-core. Cel mai frecvent mecanism de comutare constă în rotația moleculelor în jurul unui con imaginar, fenomen asociat cu inversarea polarității (11). De asemenea, o moleculă bent-core poate suferi rotație în jurul axei moleculare lungi, însoțită de comutarea simultană a chiralității și polarității (12).

1.2. Efectul electrocaloric: concepte teoretice și principalele categorii de materiale electrocalorice

Efectul electrocaloric reprezintă o proprietate fundamentală a materialelor polare. Materialele electrocalorice suferă o variație de temperatură adiabatică și reversibilă sub influența unui câmp electric extern (13). Aplicarea câmpului electric determină alinierea dipolilor moleculari, ceea ce conduce la o scădere a entropiei (14). Răcirea electrocalorică implică un ciclu

termodinamic alcătuit din patru etape: două adiabatice și două izoterme, așa cum este ilustrat în Figura 1.34.

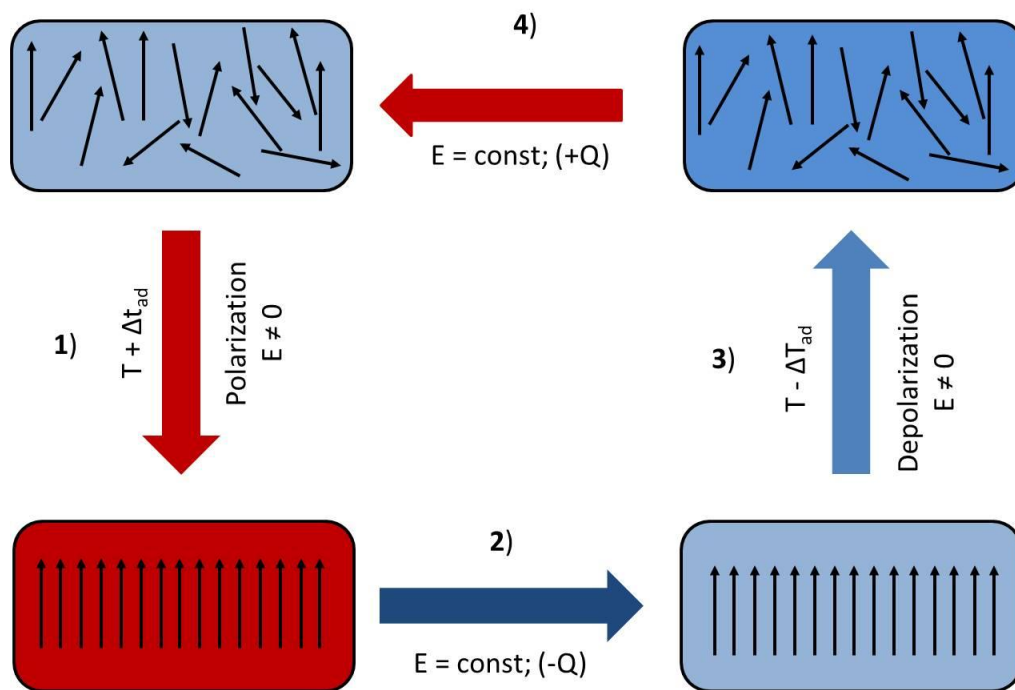


Figura 1.34 Modelul răcirii electrocalorice în materiale polare

- 1) **Polarizare adiabetică:** materialul este expus unei creșteri bruște a câmpului electric, ceea ce duce la o scădere a entropiei dipolilor. În absența unui schimb de căldură, temperatura materialului crește ($T + \Delta T$).
- 2) **Răcire izoelectrică:** atunci când materialul este plasat în contact cu o sursă caldă, în timp ce câmpul electric este menținut constant, acesta cedează căldură și se răcește.
- 3) **Depolarizare adiabetică:** cu materialul menținut izolat, câmpul electric este îndepărtat, permițând reorientarea aleatorie a dipolilor și creșterea entropiei sistemului. Temperatura materialului scade ($T - \Delta T$).
- 4) **Încălzire izoelectrică:** menținând un câmp electric nul, materialul este apoi plasat în contact cu o sursă rece, absoarbe căldură și revine la temperatura inițială. Acest proces ciclic este repetat pentru a crea și menține o diferență de temperatură între sursa caldă și cea rece. Temperatura adiabetică ΔT este proporțională cu polarizarea materialului electrocaloric și poate fi calculată folosind ecuația (15):

$$\Delta T = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE. \quad (2)$$

unde E_1 și E_2 [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$] reprezintă câmpul electric aplicat inițial și final, P [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$] este polarizarea spontană determinată experimental, iar c [$\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$] este capacitatea calorică volumică.

1.3. Principalele categorii de materiale electrocalorice

Efectul electrocaloric a fost observat și studiat într-o gamă largă de materiale. Inițial, acesta a fost investigat în monocristale și materiale ceramice. Mai recent, cercetătorii s-au concentrat asupra filmelor subțiri și groase realizate din materiale ceramice sau polimerice.

1.4. Cristale lichide - materiale electrocalorice

Proprietățile electrocalorice ale cristalelor lichide au atras recent un interes sporit, iar posibilitatea de a obține materiale lichide cu performanțe electrocalorice ridicate este extrem de promițătoare pentru dezvoltarea dispozitivelor de racire electrocalorice.

Cristalele lichide termotrope au fost propuse pentru prima dată ca întrerupătoare termice destinate fabricării de frigidere electrocalorice în anul 2009, de către Epstein și colab. (16). Principalele avantaje evidențiate au fost posibilitatea realizării unui dispozitiv de dimensiuni cu mai multe ordine de mărime mai mici decât orice alt material electrocaloric cunoscut, durabilitatea acestuia la frecvențe ridicate ale câmpului electric, precum și timpul de comutare foarte rapid, de ordinul milisecundelor (16).

Moleculele bent-core cu proprietăți antiferoelectrice (faza B2) prezintă o polarizare spontană cu un ordin de mărime mai mare decât în cazul fazei SmC* (17), având un timp de comutare de ordinul milisecundelor (18). Aceste proprietăți le recomandă drept candidați promițători pentru aplicații electrocalorice.

1.5. Cristale lichide bent-core cu unități azobenzen fotosensibile

Compuși de tip bent-core cu proprietăți fotosensibile au atras recent un interes considerabil, datorită combinației unice dintre proprietățile unităților azobenzenice fotosensibile și caracteristicile cristalelor lichide, precum anizotropia optică și chiralitatea supramoleculară a moleculelor achirale (19).

Aceste materiale fotosensibile pot suferi o izomerizare reversibilă din forma trans (E) în forma cis (Z) prin iradiere cu lumină UV, iar revenirea la forma trans se produce prin relaxare termică (20). Proprietățile menționate permit o gamă largă de aplicații, inclusiv în dispozitive de stocare optică a informației (21), tranziții de fază induse fotochimic (22), comutare optică (23), stocare de energie (24) și dispozitive pentru stocarea informației (25).

În plus, combinarea caracterului feroelectric al cristalelor lichide cu proprietățile de comutare fotoindusă ale unităților azobenzenice permite dezvoltarea unor materiale multifuncționale inovatoare, la care răspunsul polar poate fi foto-modulat (26).

Partea a II-a : Contribuții personale în sinteza și caracterizarea noilor materiale feroelectrice funcționale pentru aplicații electrocalorice

2. Materiale și metode

2.1. Materiale

În această secțiune sunt enumerate și descrise reactivii și solvenții organici folosiți la sinteza și purificarea compușilor intermediari și finali.

2.2. Tehnici de caracterizare structurală

Materialele sintetizate în cadrul acestei teze de doctorat reprezintă compuși complet noi, motiv pentru care a fost necesară validarea structurii atât a mezogenilor intermediari, cât și a compușilor finali. Metodele utilizate pentru caracterizarea structurală au avut ca scop elucidarea structurii moleculare, determinarea exactă a masei moleculare și identificarea tipului de izomeri optici sintetizați. În subcapitolul 2.1 au fost descrise următoarele tehnici de caracterizare structurală: RMN (^1H , ^{13}C și ^{19}F); SM și spectroscopie UV-VIS.

2.3. Tehnici de caracterizare mezomorfă

Având în vedere că studiul de față se concentrează pe sinteza și caracterizarea compușilor de tip bent-core cu proprietăți lichid-cristaline, identificarea și descrierea fazelor lichid-cristaline este esențială pentru înțelegerea comportamentului materialelor sintetizate. Astfel, identificarea tranzițiilor de fază la încălzire și răcire a fost realizată utilizând DSC – calorimetrie diferențială. Datele obținute din analiza DSC au fost corelate cu observațiile realizate prin POM – microscopie optică în lumină polarizată, unde, pe lângă identificarea tranzițiilor de fază, se poate realiza o descriere preliminară a mezofazelor lichid-cristaline. Aceasta se face prin atribuirea texturilor optice ale compușilor obținuți unor mezofaze deja cunoscute și descrise în literatura de specialitate.

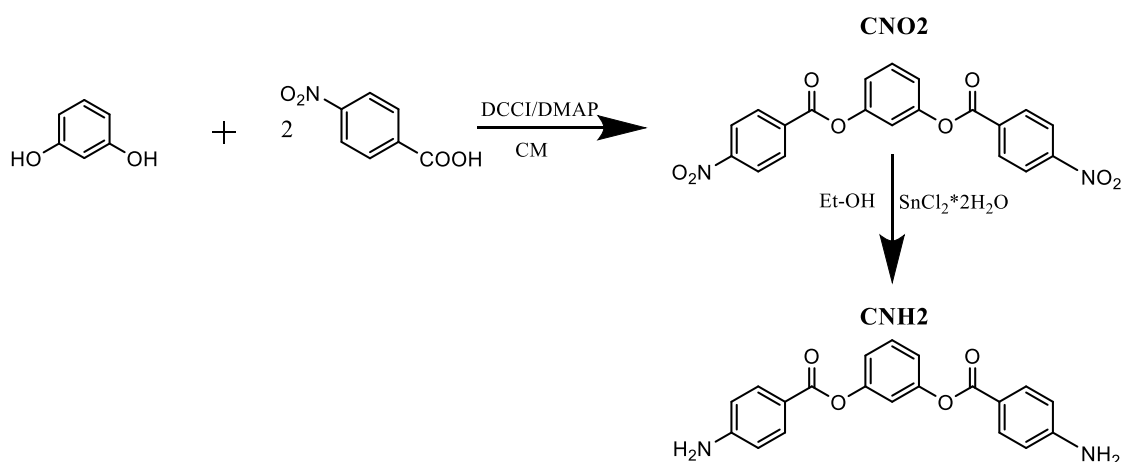
Un studiu mult mai precis poate fi realizat prin difracție de raze X (XRD), metodă care permite identificarea exactă a tipului de mezofază, precum și a unor proprietăți structurale specifice (tipul ordonării, grosimea straturilor smectice sau gradul de ordonare internă în cadrul acestora).

Pe lângă metodele convenționale de caracterizare ale cristalelor lichide, au fost utilizate tehnici electro-optice, atât calitative cât și cantitative, pentru a înțelege comportamentul noilor compuși sintetizați în funcție de aplicarea unor câmpuri electrice variate.

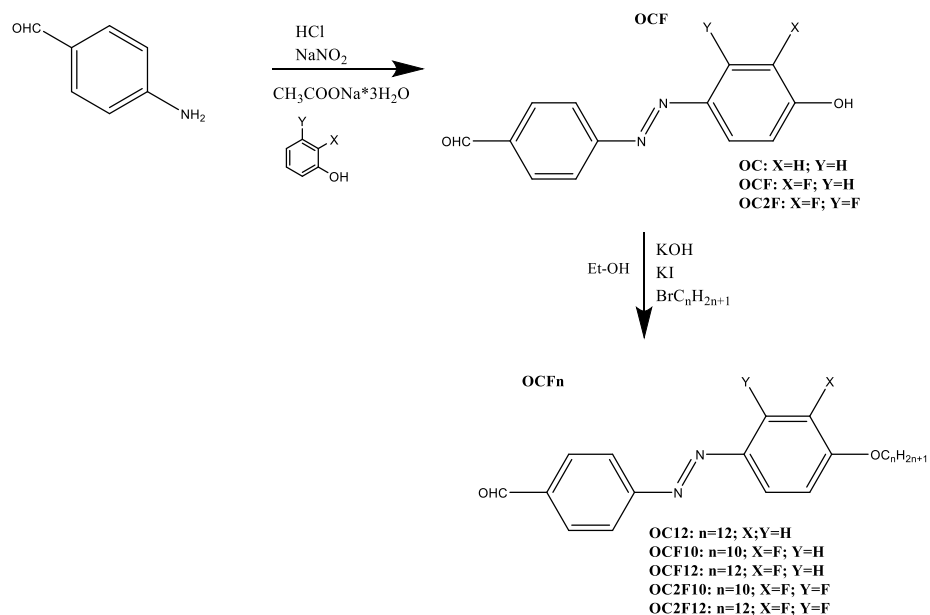
Având în vedere că materialele obținute prezintă proprietăți antiferoelectrice, a fost realizată analiza proprietăților dielectrice ale acestora, precum și verificarea efectului electrocaloric în funcție de polarizarea spontană.

3. Sinteza și caracterizarea structurală ale noilor compuși sintetizați de tip bent-core

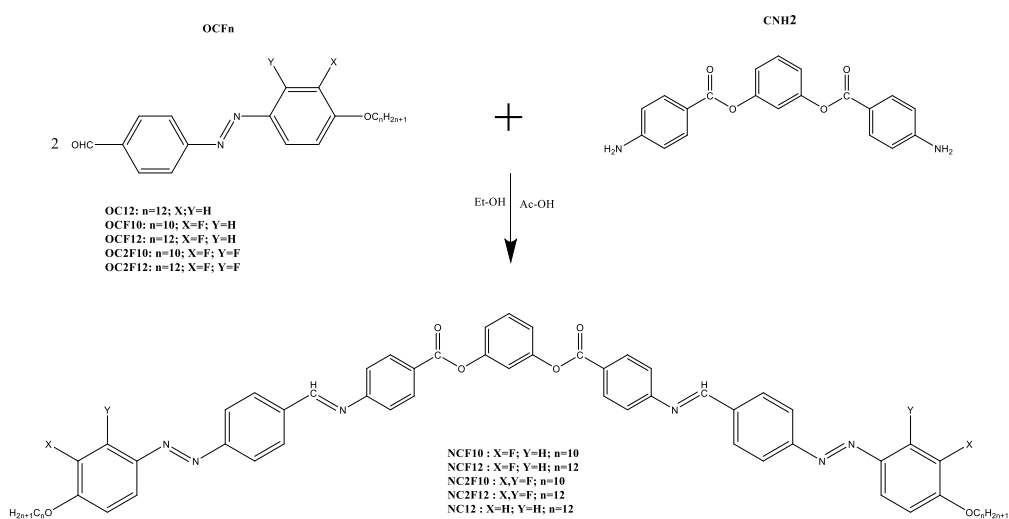
Am ales să atașăm doar schemele generale de sinteză ale compușilor noi de tip bent-core în rezumatul lucrării, care cuprinde etapele de sinteză ale compușilor intermediari și finali, cu specificarea condițiilor de sinteză și a reactivilor folosiți. Descrierea detaliată a sintezei mezogenilor intermediari și ale compușilor finali de tip bent-core, etapele de purificare și caracterizarea structurală a acestora este prezentată în capitolul 3.1.



Schema 3.1 Schema de sinteză a (nucleului central) 1,3-fenilen bis(4-aminobenzoat) (CNH₂).



Schema 3.2 Schema de sinteză a benzalidelor alchilate (grupări mezogene calamitice) (OC12; OCF10; OCF12; OC2F10; OC2F12)



Schema 3.3 Schema de sinteză a bazelor Schiff finale de tip bent-core (NC12; NCF10; NCF12; NC2F10; NC2F12)

4. Proprietăți mezomorfe ale cristalelor lichide de tip bent-core

Pentru a evalua proprietățile lichid-cristaline ale compușilor bent-core sintetizați, aceștia au fost analizați utilizând următoarele tehnici: DSC, POM, XRD și analize electro-optice. Acest set de analize este esențial pentru corelarea datelor obținute și pentru determinarea tranzițiilor de fază, precum și a tipului de mezofaze prezente.

4.1. Date DSC

Curbele DSC au fost obținute în cicluri de încălzire-răcire utilizând metoda calorimetriei diferențiale (DSC). Acestea indică intervalele de temperatură ale tranzițiilor de fază și demonstrează în mod clar existența mezofazelor între starea cristalină și faza izotropă (Figura 4.1 și 4.2). Mezofazele au caracter enantiotrop și apar atât în ciclul de încălzire, cât și în cel de răcire, fiind observate pentru toți compușii bent-core sintetizați. Tranzițiile de fază înregistrate, împreună cu entalpiile asociate, pentru toți compușii sintetizați sunt rezumate în Tabelul 4.1, cu precizarea tipului de fază.

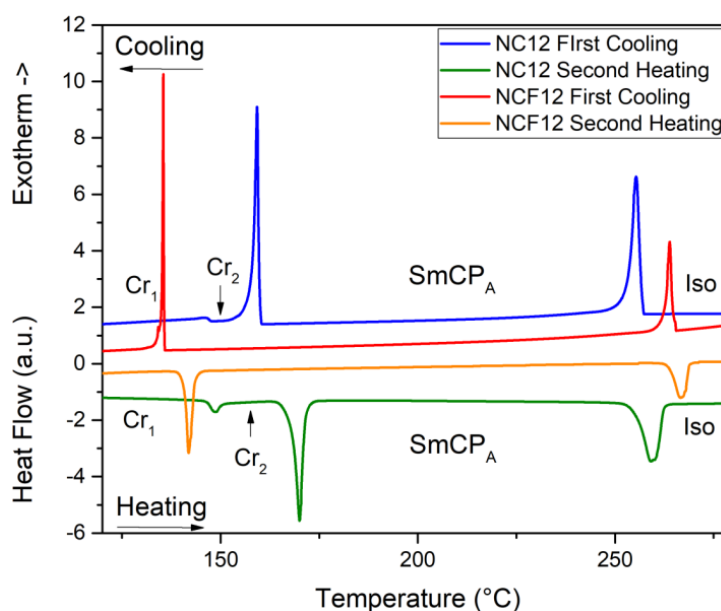


Figure 4.1 Curbele DSC pentru prima răcire și a doua încălzire pentru compușii NC12 și NCF12 (10 °C/min).

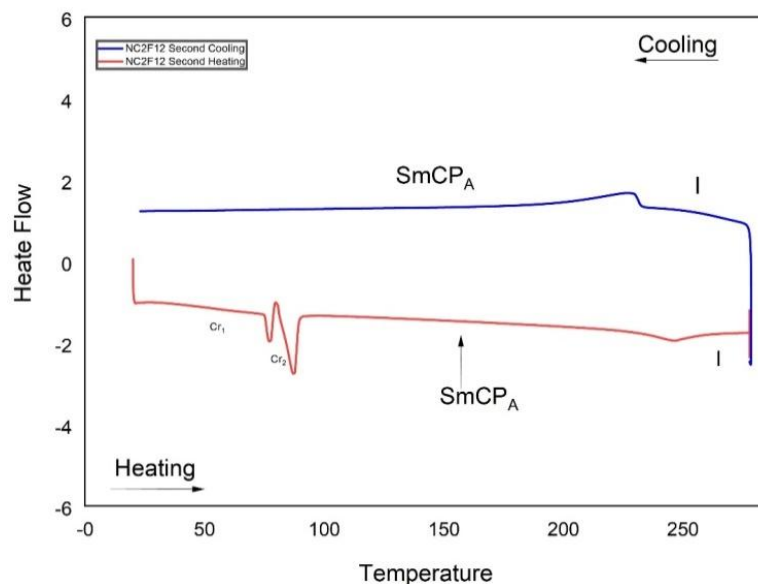


Figure 4.1 Curbele DSC pentru a doua răcire și a doua încălzire pentru compusul NC2F12 (10 °C/min).

Tabelul 4.1 Tranzițiile de fază ale bazelor Schiff de tip bent-core substituite cu fluor în ciclurile de răcire și încălzire.

Compus	X, Y, n	Tranziții de fază la încălzire (°C), entalpia (J/g)	Tranziții de fază la răcire (°C), entalpia (J/g)
6e(27)	H, H, 10	Cr 194 (167) SmC _A P _A 257.5 (10.9) I	I 252 (27.9) B ₁ 220 SmC _A P _A 174 (12.6) Cr ₁ 166 (4.9) Cr ₂
NC12	H, H, 12	Cr ₁ 148 (2.0) Cr ₂ 170 (23.8) SmC _S P _A 259 (22.5) I	I 255 (30.9) SmC _S P _A 159 (28.3) Cr
NCF10	F, H, 10	Cr 149 (26.8) SmC _S P _A 270 (19.6) I	I 268 (27.1) SmC _S P _A 138 (31.0) Cr
NCF12	F, H, 12	Cr 142 (28.0) SmC _S P _A 267 (22.2) I	I 264 (26.3) SmC _S P _A 135 (31.1) Cr
NC2F10	F, F, 10	Cr 86 (5.2) SmC _A P _A 253 (12.6) I	I 220 (11.5) SmC _A P _A
NC2F12	F, F, 12	Cr ₁ 77 (5.3) Cr ₂ 87 (18.4) SmC _A P _A 249 (10.3) I	I 233 (26.4) SmC _A P _A

Cr, Cr₁, Cr₂ – faze cristaline; I – fază izotropă; SmC_AP_A – fază smectică cu ordonare polară antiferoelectrică și înclinare opusă în straturile consecutive (structură homochirală); SmC_SP_A – fază smectică cu ordonare polară antiferoelectrică și straturi sinclinice (amestec racemic); B₁ – faze columnare (entalpia tranziției nu este prezentă, deoarece tranziția a fost identificată doar prin POM, comportament caracteristic pentru tranziția B₁–B₂ (28)).

4.2. Date POM

Compușii sintetizați prezintă un comportament similar, aceștia parcurgând o singură mezofază atât în ciclul de răcire, cât și în cel de încălzire. În regiunea de temperatură corespunzătoare tranziției de fază, prin răcirea compușilor din faza izotropă, s-a observat auto-asamblarea în structuri de tip „bastoane” (Figura 4.4 a) sau „benzi” (Figura 4.4 d), cu birefrință galbenă intensă și regiuni cu contururi slab definite, striate în roșu și galben. Structurile de tip baston sau bandă încep să colapseze pe măsură ce temperatura scade (Figura 4.4 b), formând regiuni cu striatii paralele cu straturile smectice (Figura 4.4 c, d), comportament tipic pentru faza B2 (29). Striațiile paralele cu straturile smectice pot fi observate mai clar în celulele cu grosime mai mică (Figura 4.4 e, f). Birefrința acestora poate varia de la roșu la verde, în funcție de compusul analizat.

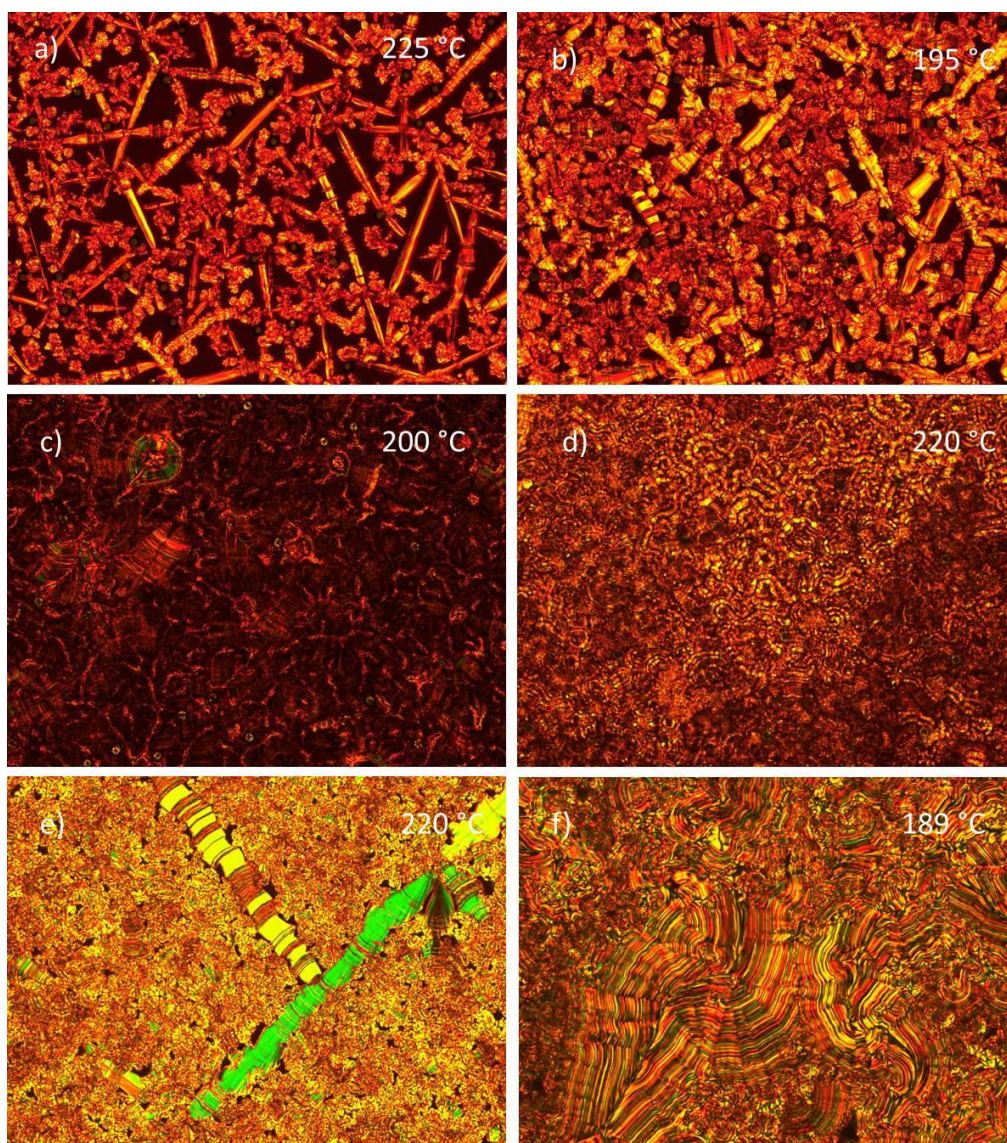


Figura 4.4 Microfotografii optice în ciclul de răcire la o viteză de 5 °C/min pentru compușii bent-core: a) NC2F10 la 225 °C; b) NC2F10 la 195 °C în celulă Instec planară de 20 μm; c) NC12 la 200 °C în celulă Instec planară de 20 μm; d) NCF12 la 220 °C în celulă Instec planară de 20 μm; e) NCF10 la 220 °C în celulă Instec planară de 9 μm; f) NC12 la 189 °C în celulă Instec planară de 9 μm.

4.3. Caracterizare electro-optică

Investigațiile electro-optice au fost realizate prin aplicarea unui câmp electric de formă triunghiulară în celule Instec cu aliniere planară. Această metodă a permis identificarea **ordonării polare** și cuantificarea **polarizării spontane** în straturile smectice ale compușilor bent-core sintetizați.

În starea fundamentală, analiza POM a evidențiat **texturi de tip bandă** și **striații paralele**, care s-au transformat în **texturi de tip evantai** cu birefrință uniformă în urma aplicării câmpului electric (Figura 4.5), semnalând o realiniere moleculară. Răspunsul electric a constat într-un semnal sub formă de **două picuri de curent pe fiecare jumătate de perioadă al undei triunghiulare**, confirmând **comportamentul antiferoelectric**. Procesul de comutare este **tri-stabil**, cele două picuri corespunzând stărilor feroelectrice $\pm F$, iar minimumul dintre ele indicând starea antiferoelectrică.

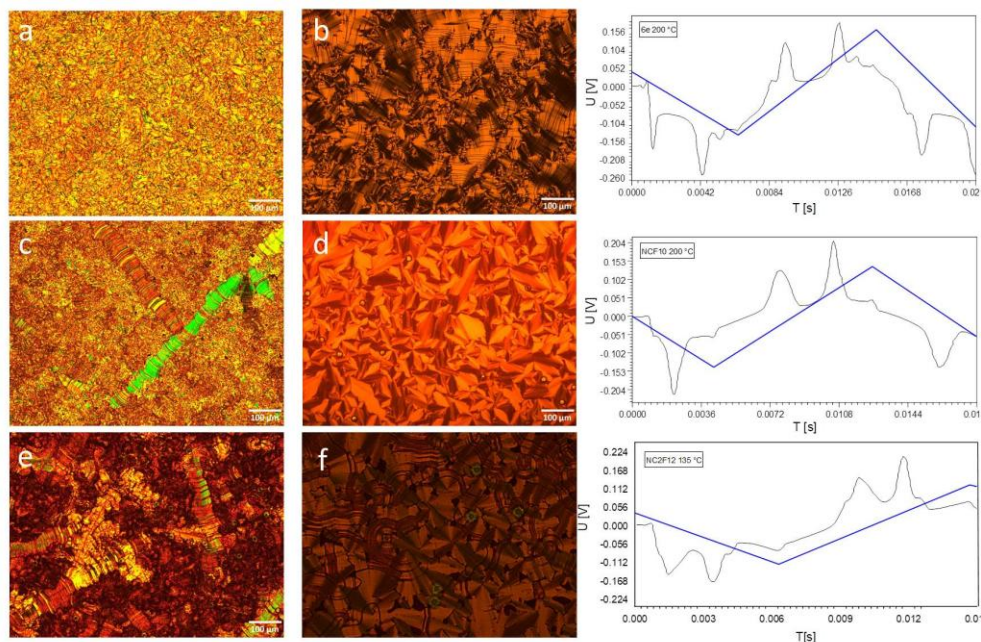


Figura 4.5 În partea stângă: microfotografii ale compușilor bent-core în starea fundamentală; în partea dreaptă: microfotografii sub acțiunea câmpului electric triunghiular,

însoțite de răspunsurile înregistrate la osciloscop. a) 6e în celulă Instec planară de 20 μm la 200 $^{\circ}\text{C}$; b) 6e sub câmp triunghiular 6 V, 60 Hz la 200 $^{\circ}\text{C}$; c) NCF10 în celulă Instec planară de 9 μm la 200 $^{\circ}\text{C}$; d) NCF10 sub câmp triunghiular 5 V, 60 Hz la 200 $^{\circ}\text{C}$; e) NC2F12 în celulă Instec planară de 20 μm la 135 $^{\circ}\text{C}$; f) NC2F12 sub câmp triunghiular 10 V, 60 Hz la 135 $^{\circ}\text{C}$.

Compusul **6e** a prezentat **picuri satelit suplimentare**, sugerând existența a **două domenii homochirale** cu chiralitate de strat opusă. Acest aspect a fost confirmat și prin înregistrarea **buclelor triple de histerezis (P/E)** (Figura 4.6), caracteristice **mezofazelor ferrielectrice**.

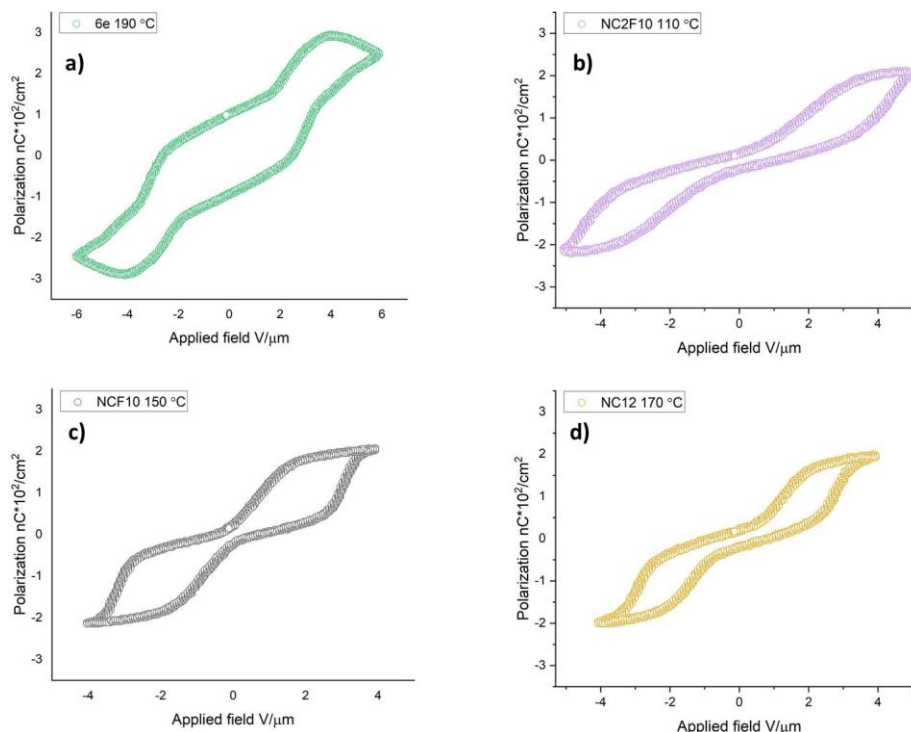
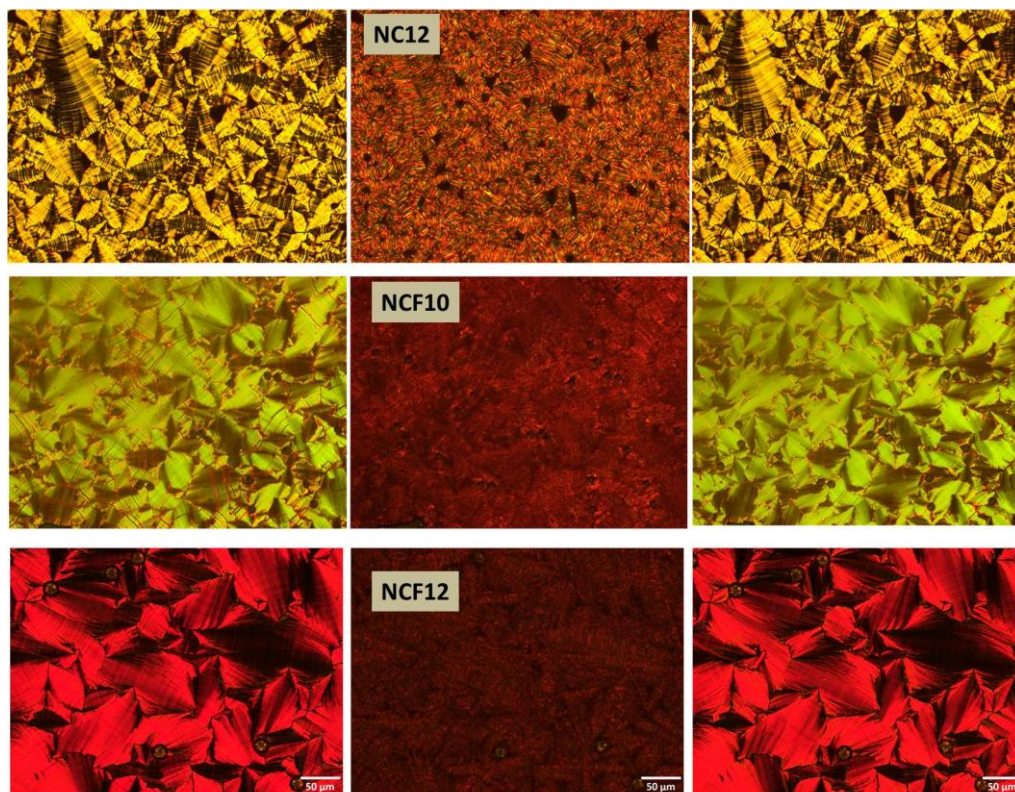


Figura 4.6 Buclă de isterezis pentru compușii 6e la 190 $^{\circ}\text{C}$, NC2F10 la 110 $^{\circ}\text{C}$, NCF10 la 150 $^{\circ}\text{C}$ și NC12 la 170 $^{\circ}\text{C}$, în câmp triunghiular de 4 V, 60 Hz, utilizând o celulă Instec planară de 20 μm .

Toți ceilalți compuși au prezentat **bucle duble de isterezis**, indicând un **comportament antiferoelectric clasic**. Sub acțiunea câmpului electric continuu, compușii **NC12**, **NCF10** și **NCF12** au demonstrat o organizare în **straturi anticlinice de tip SmCAPF**, cu un mecanism de comutare **insensibil la direcția câmpului** – comportament specific sistemelor racemice (Figura 4.7). Pentru compusul **NC12** a fost necesar un câmp electric mai mare (± 8 V), probabil datorită unei organizări moleculare mai compacte în starea fundamentală.



Racemic mixtures

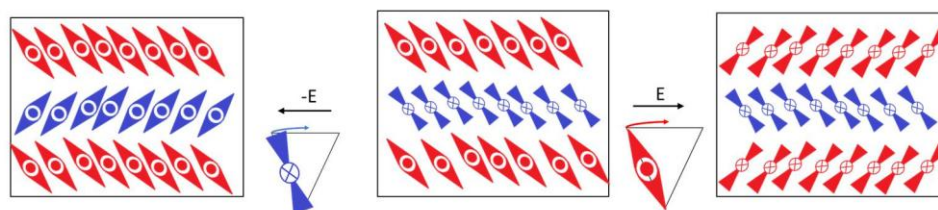


Figura 4.7 Modificări ale mezofazei și aranjamentului molecular în amestecurile racemice sub acțiunea unui câmp electric continuu, în celulă Instec planară de **20 μm**.

Compusul **NC12** la **220 °C**, (± 8 V), **60 Hz**;

Compusul **NCF10** la **190 °C**, (± 5 V), **90 Hz**;

Compusul **NCF12** la **190 °C**, (± 5 V), **60 Hz**.

Homochiral structures

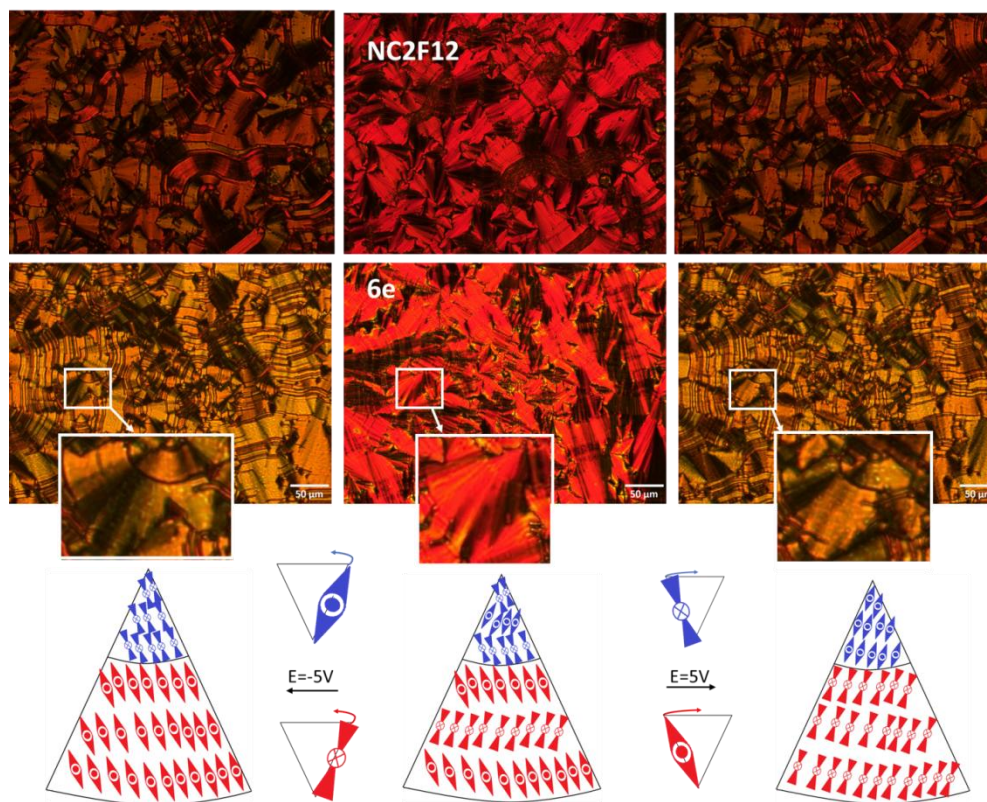


Figura 4.8 Modificări ale mezofazei și aranjamentului molecular în structurile homochirale sub acțiunea unui câmp electric continuu, în celulă Instec planară de **20 μm**.

Compusul **NC2F12** la **120 °C**, (± 3 V), **50 Hz**;

Compusul **6e** la **200 °C**, (± 5 V), **60 Hz**.

În cazul compusului **6e**, aplicarea câmpului electric continuu a indus **rotația domeniilor** și **comutarea birefringenței**, în concordanță cu prezența **fazelor SmCAPA homochirale co-existente**, cu chiralitate de strat opus (Figura 4.8). Aceste rezultate evidențiază activitatea electro-optică pronunțată și **dinamica complexă a comutării** în compușii bent-core sintetizați.

4.4. Modelare moleculară

Pentru a evalua proprietățile moleculare ale compușilor bent-core sintetizați, au fost realizate **simulări de molecule individuale în fază gazoasă**. Structura moleculară a compusului reprezentativ **6e** a fost construită inițial utilizând software-ul *Materials Studio*, urmată de o **analiză conformațională sistematică** prin variația unghiurilor de torsiune ale legăturilor flexibile. Structurile rezultate au fost minimizate energetic folosind modulul **VAMP**, cu **Hamiltonianul PM3**, oferind o metodă semi-empirică eficientă și precisă. Structura cu energie

minimă a fost ulterior re-optimizat utilizând **calcule DFT** prin modulul *DMol³* cu funcționalul local **PWC**.

Structura optimizată a compusului **6e** (Figura 4.9) a servit drept model de referință pentru alți compuși din serie (**NCF10**, **NC2F10**, **NC12**, **NCF12**, **NC2F12**) (Tabelul 4.2).

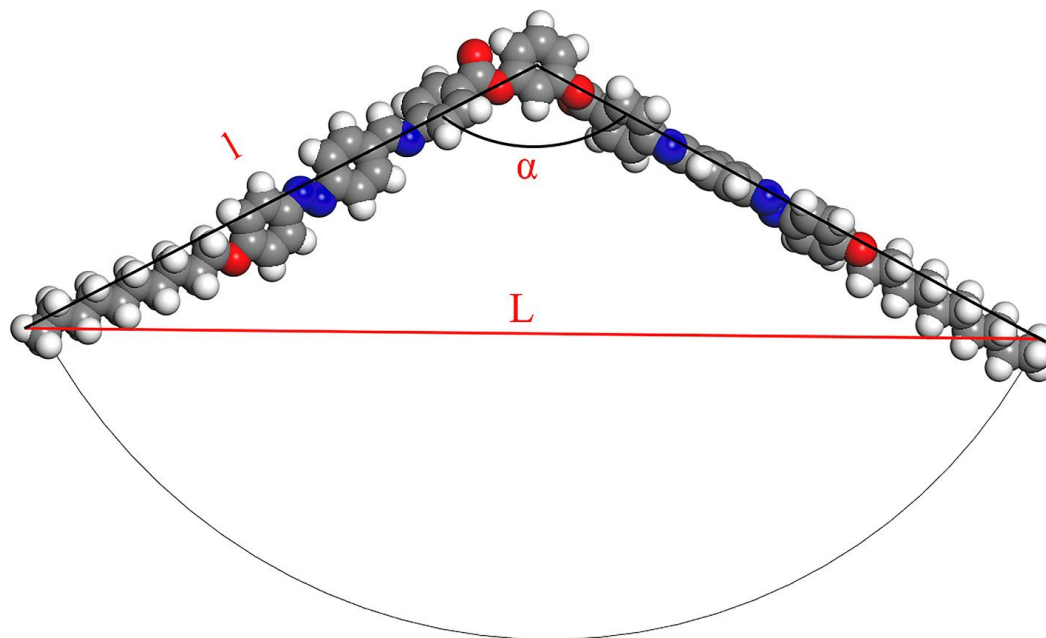


Figura 4.9 Structura moleculară reprezentată sub formă de model cu spațiu umplut pentru compusul **6e**, evidențiind **lungimea unui braț al moleculei (l)**, **lungimea axei moleculare longitudinale (L)** și **unghiul de curbura (α)**.

Unghiurile de curbură, calculate între cele două brațe ale moleculei, au fost de de aproximativ **125°**, în concordanță cu valorile raportate pentru mezogenii bent-core care formează faze smectice. S-au observat variații minime ale lungimilor de legătură între compușii cu lanțuri terminale de lungime similară.

Tabelul 4.2 Parametrii geometrici, componentele momentului de dipol și momentul de dipol total al compușilor bent-core.

Compuși	l [Å]	L [Å]	α [°]	μ _x [a.u.]	μ _y [a.u.]	μ _z [a.u.]	μ _{total} [a.u.]	μ _{total} [Debye]
6e	34.9	61.3	125	-1.31	-1.18	1.66	2.43	6.19
NC12	37.4	65.8	125	-1.29	-1.18	1.72	2.46	6.26
NCF10	34.5	60.8	125	-0.68	-1.77	1.42	2.37	6.03
NCF12	37.1	65.3	125	-0.66	-1.78	1.42	2.37	6.04
NC2F10	34.6	60.8	125	-0.55	-2.81	1.76	3.36	8.55
NC2F12	37.2	65.3	125	-0.60	-2.80	1.79	3.38	8.61

unde l – lungimea brațului mezenului în cea mai extinsă conformație, cu lanțuri alchil terminale în configurația trans; L – lungimea axei moleculare longitudinale a compusului bent-core; α – unghiul de curbură al moleculei bent-core; μ – momentul dipol.

Momentele de dipol, parametri esențiali pentru evaluarea răspunsului moleculelor la câmpuri electrice externe și pentru înțelegerea interacțiunilor electrostatice, s-au situat în intervalul **6,03–8,61 D**. În plus, s-a constatat că **intervalul de temperatură al mezofazei crește odată cu conținutul de fluor**, fenomen atribuit ordonării moleculare îmbunătățite și interacțiunilor electrostatice mai puternice.

Aceste rezultate computaționale evidențiază **interdependența dintre forma moleculară, flexibilitate, intensitatea dipolară și efectele substituenților** în determinarea comportamentului termic și de auto-asamblare al cristalelor lichide de tip bent-core.

4.5. Difrakția de raze X

Analiza prin difracție de raze X (XRD) a fost realizată pentru compuși reprezentativi de tip bent-core, cu scopul de a obține informații privind organizarea structurală a mezofazelor acestora. Pentru compusul **NC12**, (Figura 4.16) modelul XRD înregistrat la **200 °C** a evidențiat trei reflexii în regiunea de unghiuri mici, cu un raport al distanțelor de rețea de **1:1/2**, indicând o structură de tip **smectic** sau **lamelar**, precum și un maxim larg în regiunea de unghiuri mari, sugestiv pentru o organizare de tip cristal lichid în interiorul straturilor — trăsături caracteristice mezofazei **B2** (30). Un model similar a fost observat pentru **NCF12**, confirmând o arhitectură stratificată cu împachetare moleculară de tip cristal lichid, în interiorul straturilor smectice. În plus, pentru NCF12 a fost detectată o reflexie suplimentară în regiunea de unghiuri mici, la **16.56 Å**, reflexie asociată anterior cu mezofaza B2 (31). Aceste rezultate confirmă faptul că ambii compuși se organizează în mezofaze de tip **B2**, prezentând variații structurale nesemnificative.

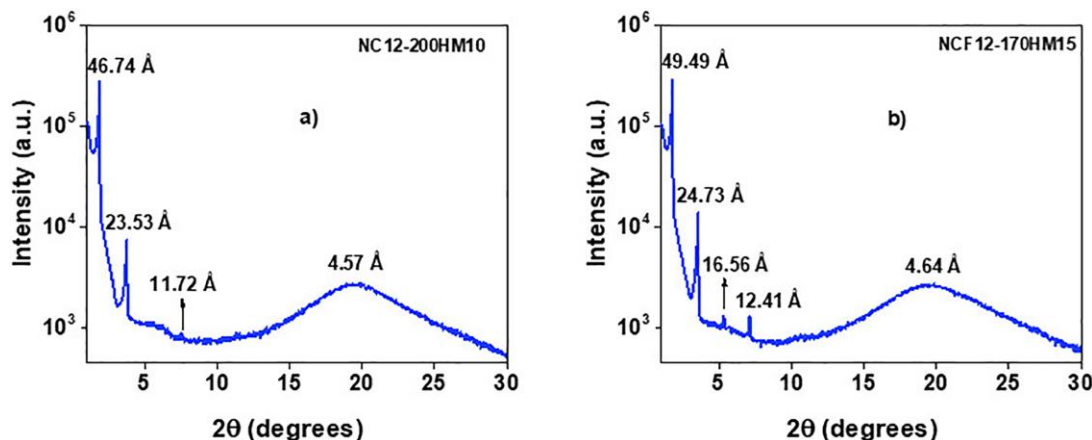


Figura 4.16 Profilul de intensitate XRD pentru: a) compusul NC12 la 200 °C; b) compusul NCF12 la 170 °C.

Pentru toți compușii studiați, grosimea straturilor (**d**) măsurată prin XRD a fost semnificativ mai mică decât lungimea moleculară totală (**L**), determinată prin modelare moleculară (Tabelul 4.2). Această diferență sugerează prezența unui **unghi de înclinare moleculară pronunțat** în cadrul straturilor smectice, cu rapoarte **d/L** calculate de **0.71** pentru **NC12** și **0.75** pentru **NCF12**, corespunzătoare unor unghiuri de înclinare de **44°** și **40°**, respectiv.

5. Investigarea proprietăților fotochimice, feroelectrice și electrocalorice

În această secțiune sunt prezentate rezultatele obținute în urma investigării proprietăților feroelectrice ale noilor materiale, incluzând măsurătorile de **polarizare spontană** și analiza răspunsului **electrocaloric**. Totuși, înainte de a discuta aceste rezultate, este esențial să fie analizată influența luminii asupra acestor compuși, care prezintă **fotosensibilitate** datorită prezenței unei unități **azobenzenice** în structura lor moleculară.

5.1. Studiu de fotoizomerizare

Compușii bent-core sintetizați includ o unitate azobenzenică fotosensibilă, fapt care justifică realizarea unui studiu detaliat de fotoizomerizare. Acest proces reversibil implică tranziția între izomerii **E (trans)** și **Z (cis)**, indusă prin expunere la lumină **UV** sau **vizibilă**. Spectroscopia **UV-vis** a confirmat aceste tranziții, izomerul trans prezentând o absorbție puternică **$\pi-\pi^*$** în regiunea 376–378 nm, iar izomerul cis o bandă de absorbție mai slabă **$n-\pi^*$** în intervalul 450–500 nm (Figura 4.18). Toți compușii au prezentat un comportament fotochimic similar, izomerizându-se în forma cis în aproximativ **20 de secunde** sub iradiere UV la **400 nm**.

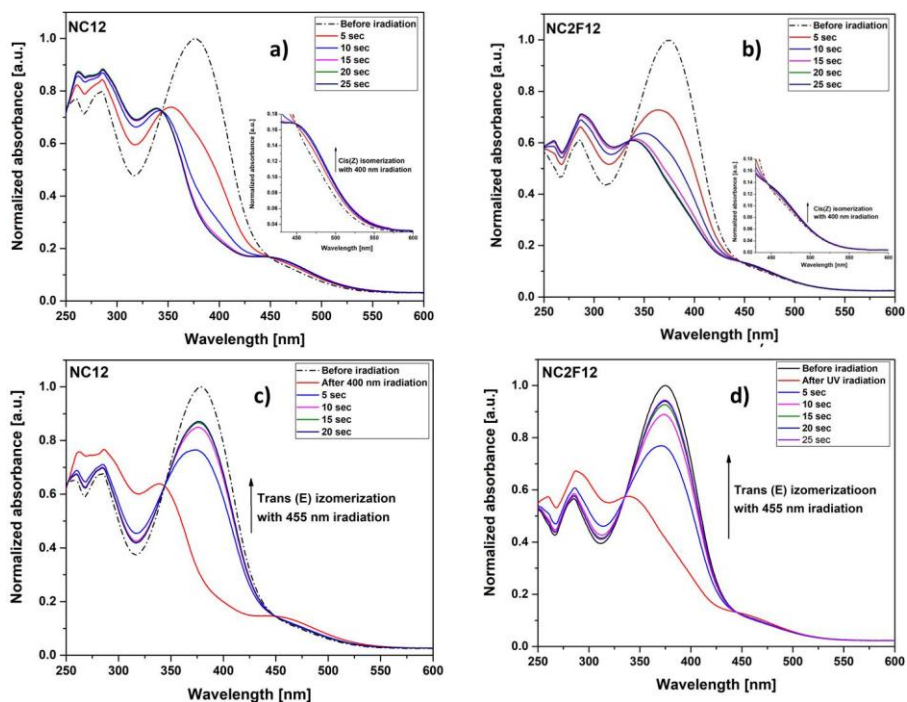


Figura 4.18 Benzi de absorbție UV–vis pentru compușii studiați: a) izomerizare trans–cis prin iradiere cu lumină UV (400 nm) a compusului nesubstituit NC12; b) izomerizare trans–cis prin iradiere cu lumină UV (400 nm) a compusului NC2F12, cu 4 atomi de fluor; c) izomerizare cis–trans prin iradiere cu lumină vizibilă albastră (455 nm) a compusului NC12; d) izomerizare cis–trans prin iradiere cu lumină vizibilă albastră (455 nm) a compusului NC2F12.

Conversia în forma trans a avut loc fie prin iluminare cu **lumină vizibilă**, fie prin **relaxare termică în întuneric**. Timpul de relaxare termică a fost puternic influențat de substituția cu **atomi de fluor**, crescând de la **65 minute (NC12)** la **220 minute (NC2F12)** la **45 °C** (Figura 4.19).

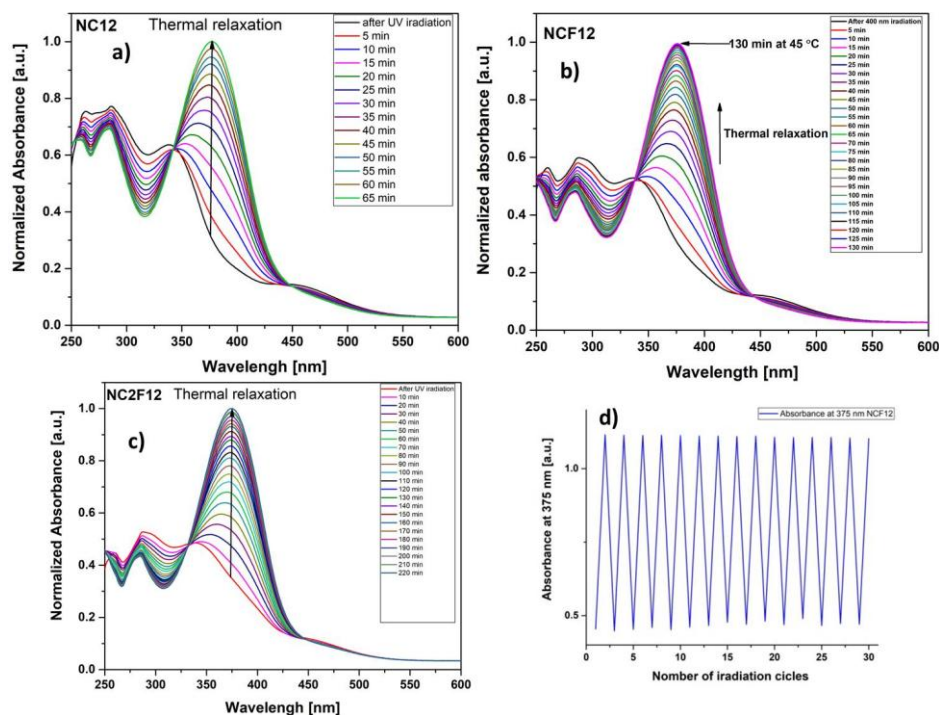


Figura 4.19 Benzi de absorbție UV–vis ale compușilor studiați în timpul relaxării termice la 45 °C, după iradiere cu lumină UV pentru: a) compusul NC12 nesubstituit; b) compusul NCF12, substituit cu 2 atomi de fluor; c) compusul NC2F12, substituit cu 4 atomi de fluor; d) grafic al procesului repetat de izomerizare trans–cis prin iradiere cu lumină UV–vizibilă pe parcursul a 30 de cicluri pentru compusul NCF12.

Acest fapt confirmă o corelație directă între **numărul de grupări polare** și durata procesului de recuperare termică cis–trans. Este important de menționat că procesul de fotoizomerizare s-a dovedit a fi **extrem de stabil și reversibil**, menținându-și eficiența pe parcursul a peste **30 de cicluri de iradiere** (Figura 4.19 d).

Rata de izomerizare nu este semnificativ afectată de substituția polară, în timp ce **stabilitatea termică** este considerabil îmbunătățită. Aceste rezultate evidențiază potențialul compușilor bent-core azobenzenici pentru aplicații **fotosensibile și molecular tunabile**.

5.2. Proprietăți feroelectrice

Investigațiile electro-optice au confirmat comportamentul **antiferoelectric** al compușilor bent-core sintetizați.

Polarizarea spontană a fost măsurată în funcție de temperatură, utilizând celule cu aliniere plană și câmp electric alternativ, dezvăluind profile termice specifice mezogenilor bent-core. Toți compușii au un profil asemănător, prezentat un maximum de polarizare la temperaturi mai mici, urmat de o scădere bruscă în apropierea punctului de izotropizare, reflectând

dezorganizarea ordonării moleculare. Amestecurile racemice, precum NCF10 și NCF12, au înregistrat valori de polarizare cuprinse între 600–750 nC/cm² (Figura 4.20), corespunzătoare fazei SmCSPA.

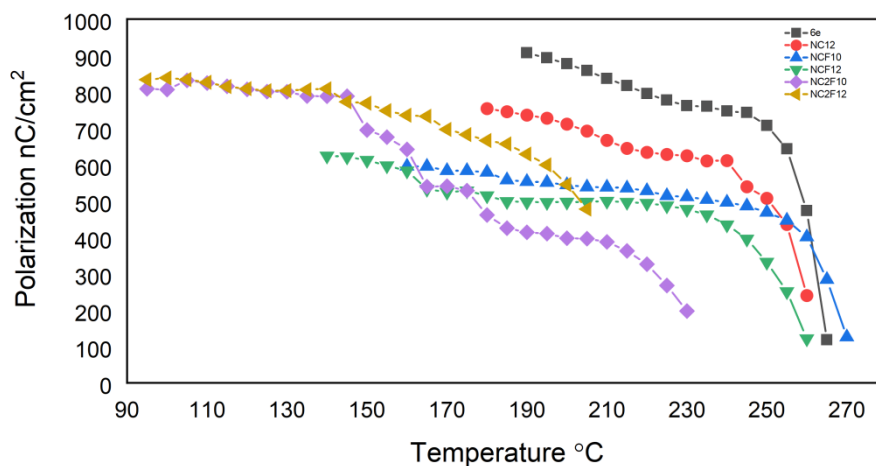


Figura 4.20 Influența substituției cu fluor asupra polarizării spontane în funcție de temperatură. Toate măsurătorile au fost realizate utilizând un câmp de formă triunghiulară de **60 Hz**, cu o amplitudine cuprinsă între **6–10 V/μm**.

În contrast, compușii homochirali precum 6e, NC2F10 și NC2F12 au atins valori mai mari, între 800–900 nC/cm², caracteristice fazei SmCAPA. Acest lucru evidențiază rolul chiralității moleculare în consolidarea ordonării polare și a interacțiunilor dipolare. Domeniul de temperatură în care s-a atins polarizarea maximă a variat de la un compus la altul, fiind influențat de temperaturile de cristalizare specifice. În mod notabil, derivații fluorurați (de exemplu, NC2F10 și NC2F12) au prezentat valori ridicate ale polarizării la temperaturi mai scăzute (80–125 °C), demonstrând efectul stabilizator al substituției cu fluor. Relația observată între polarizare și temperatură susține potențialul acestor materiale pentru aplicații electrocalorice. Aceste constatări justifică o explorare aprofundată a răspunsului lor electrocaloric, în special în legătură cu tranzițiile de fază și dinamica alinierii dipolare sub acțiunea câmpului electric.

5.3. Caracterizarea electrocalorică

Efectul electrocaloric (EC) se referă la schimbarea reversibilă a temperaturii în materiale dielectrice, sub aplicarea sau îndepărtarea adiabatică a unui câmp electric, fenomen determinat de reorientarea dipolilor și de modificările compensatorii ale entropiei vibraționale. În cristalele lichide bent-core fero- și antiferoelectrice, efectul EC este amplificat datorită valorilor ridicate ale polarizării spontane și ordonării dipolare puternice. Acest efect devine mai pronunțat în apropierea tranzițiilor de fază (de exemplu, SmCSPA–I sau SmCAPA–I), unde apar modificări bruște ale entropiei și polarizării.

4.1.3.1. Măsurători ale polarizării spontane în apropierea tranziției SmCPA–I

Pentru a evalua efectul electrocaloric în apropierea tranziției de fază **SmCPA–I**, polarizarea spontană a fost măsurată sistematic în funcție de temperatură și de amplitudinea câmpului electric aplicat pentru compușii **6e**, **NCF10** și **NC2F10**. Au fost aplicate câmpuri electrice moderate (1,2–3,2 MV/m) pentru a surprinde modificările subtile ale ordonării polare, permițând astfel o descriere mai exactă a comportamentului mezomorfic în apropierea tranziției de fază.

Rezultatele (Figura 4.21) arată că **polarizarea spontană crește** odată cu intensitatea câmpului și **scade brusc** pe măsură ce sistemul trece în faza izotropă. Compușii **6e** și **NCF10** au prezentat valori de polarizare semnificativ mai mari, comparativ cu **NC2F10**, indicând o ordonare polară mai puternică și un cuplaj mai eficient între câmpul electric și entropie. Scăderea mai accentuată a polarizării în cazul compusului **6e** sugerează un răspuns electrocaloric mai intens, ceea ce îl face un candidat promițător pentru aplicații electrotermice.

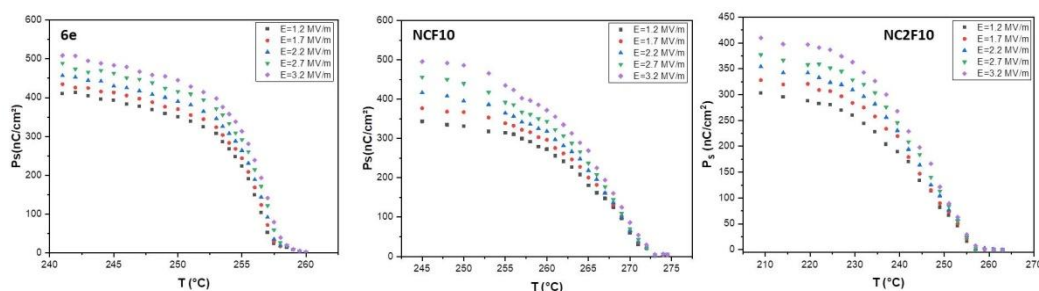


Figura 4.21 Măsurători ale polarizării spontane în funcție de temperatură (în apropierea punctului de izotropizare) pentru compușii **6e**, **NCF10** și **NC2F10**, utilizând un câmp electric de formă triunghiulară de 60 Hz, cu amplitudine cuprinsă între 1,2–3,2 MV/m.

4.1.3.2. Proprietăți electrocalorice

Pentru a estima comportamentul electrocaloric al compușilor **6e**, **NCF10** și **NC2F10**, a fost aplicată metoda indirectă bazată pe relația termodinamică a lui Maxwell, care leagă schimbarea de temperatură (ΔT) de derivata polarizării spontane.

Datele de polarizare spontană (Figura 4.22) au fost integrate, presupunând o capacitate calorică specifică (C_p) constantă în apropierea tranziției de fază SmCPA–I, așa cum se procedează frecvent în cazul materialelor feroelectrice.

Valorile C_p , determinate prin calorimetrie diferențială cu scanare (DSC), au fost de $3,7 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ pentru **6e**, $3,0 \times 10^6$ pentru **NCF10** și $3,3 \times 10^6$ pentru **NC2F10**.

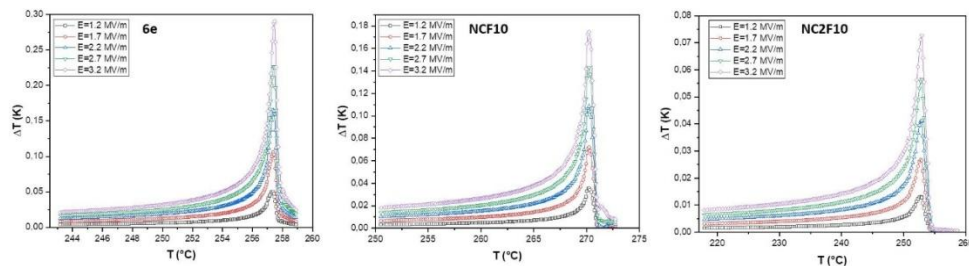


Figura 4.22 Schimbarea de temperatură adiabatică pentru compușii 6e, NCF10 și NC2F10 în funcție de temperatură, sub influența diferitelor câmpuri electrice.

Curbele ΔT în funcție de temperatură au prezentat un maxim în apropierea temperaturii de tranziție pentru toți compușii analizați. Compusul 6e a înregistrat cea mai mare variație de temperatură electrocalorică (0,3 °C), urmat de NCF10 (0,18 °C) și NC2F10 (0,08 °C).

În ciuda valorilor ridicate ale polarizării spontane, valorile moderate ale ΔT pot fi explicate prin capacitățile calorice mari și prin scăderea treptată a polarizării în apropierea punctului de clarificare.

Datele demonstrează că materialele studiate prezintă răspunsuri electrocalorice reproductibile, chiar dacă ΔT absolut nu este foarte mare. Deși în literatură lipsesc date pentru cristalele lichide bent-core, rezultatele obținute sunt comparabile cu cele raportate pentru compușii calamitici, care prezintă ΔT similare, dar polarizări mult mai mici.

În concluzie, aceste rezultate susțin potențialul mezogenilor bent-core în aplicațiile electrocalorice și justifică eforturile de obținere a materialelor cu C_p mai redus și tranziții de fază mai abrupte.

Concluzii generale

Acestă lucrare reunește activitatea desfășurată în perioada 2020–2025 privind sinteza și caracterizarea unor cristale lichide de tip bent-core, care prezintă proprietăți antiferoelectrice, cu aplicații potențiale electrotermice. Obiectivul principal al tezei a fost sinteza unor compuși noi de

tip bent-core cu proprietăți feroelectrice sau antiferoelectrice, în vederea explorării proprietăților electrocalorice ale materialelor lichid-cristaline.

Având în vedere caracterul interdisciplinar al acestei lucrări, a fost realizat un studiu amplu de literatură asupra subiectului propus. Aspectele teoretice sunt prezentate în capitolele 1 și 2, care oferă informații generale despre cristalele lichide termotrope de origine organică, incluzând clasificarea acestora în funcție de morfologia moleculară și proprietățile mezofazelor. Pe baza acestor informații, au fost selectați cei mai potriviți candidați pentru obținerea unui efect electrocaloric pronunțat, și anume cristalele lichide bent-core.

Obiectivul nostru a fost obținerea unor cristale lichide bent-core capabile să se autoasambleze în mezofaza polară de tip B2, cunoscută pentru valorile ridicate ale polarizării spontane raportate în literatura de specialitate. A fost esențială luarea în considerare a particularităților structurale ale compușilor bent-core pentru a obține proprietățile dorite. Din acest motiv, a fost realizat un studiu de corelare structură–proprietate, bazat pe literatura de specialitate, pentru a determina structura moleculară optimă pentru compușii cu proprietăți antiferoelectrice.

Având în vedere că structura compușilor sintetizați conține unități azobenzenice fotoizomerizabile, s-a efectuat o analiză concentrată asupra acestui aspect, utilizând compuși bent-core structural asemănători ca exemple de referință. În plus, au fost prezentate noțiuni teoretice privind efectul electrocaloric și clasificarea grupelor de materiale care manifestă acest fenomen.

S-a considerat de asemenea importantă prezentarea detaliată a metodelor și tehnicilor de caracterizare utilizate în acest studiu, acestea fiind grupate în două categorii principale: caracterizare structurală și caracterizare mezomorfă, aspecte prezentate în **Capitolul 2** al tezei.

Capitolul 3 oferă o descriere detaliată a procedurilor de sinteză pentru compușii intermediari și finali, incluzând condițiile specifice de reacție și tehnicile de purificare. Caracterizarea structurală a fost realizată prin spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C , ^{19}F) și spectrometrie de masă de înaltă rezoluție (HRMS), fiind însoțită de o analiză aprofundată a spectrelor, prin care s-a confirmat structura moleculară și puritatea compușilor noi sintetizați.

Capitolul 4 se concentrează asupra caracterizării mezomorfe a compușilor bent-core sintetizați. Studiul a demonstrat că toți mezogenii bent-core examinați prezintă mezofaze smectice cu proprietăți antiferoelectrice, influențate puternic de substituenți (F) și de lungimea lanțurilor terminale alchil. S-au observat diferențe semnificative între structurile racemice și cele homochirale, cu impact asupra texturilor optice, răspunsurilor la câmp electric și dinamicii de comutare. Modelarea moleculară a compușilor, în special pentru compusul 6e, a evidențiat conformații stabile cu unghiuri de curbură de 125° , evidențiind impactul substituenților asupra geometriei moleculare și momentelor de dipol. Hărțile de potențial electrostatic au indicat că substituenții fluorurați modifică distribuția sarcinilor fără a induce efecte sterice semnificative.

Analiza termică a arătat că substituienții laterali (florul) contribuie la împachetarea moleculară și stabilizează formarea mezofazelor. Difrakția de raze X a confirmat existența unei mezofaze de tip B2, caracterizată printr-o înclinare moleculară, bazată pe grosimea redusă a straturilor în raport cu lungimea moleculară. Rezultatele obținute stabilesc o relație directă între arhitectura moleculară și comportamentul fizic al cristalelor lichide bent-core, oferind informații valoroase pentru dezvoltări ulterioare de materiale.

Capitolul 5 prezintă proprietățile multifuncționale obținute prin combinarea fotoizomerizării și a răspunsului electrocaloric ale noilor compuși bent-core sintetizați, integrați cu unități azobenzenice și substituenți laterali (F). Studiile de fotoizomerizare efectuate în soluție au demonstrat că toți compușii foto-izomerizează complet și reversibil, trans–cis sub iradiere UV la 400 nm, cu revenirea la forma trans fie sub expunere la lumină albastră (455 nm), fie prin relaxare termică. Foto-izomerizarea completă are loc în mai puțin de 20 de secunde, iar procesul rămâne reproductibil pentru cel puțin 30 de cicluri de iradiere, demonstrând o excelentă rezistență. Structura moleculară, în special prezența substituenților laterali electronegativi, permite menținerea izomerului cis pe o durată de până la 220' la 45 °C, susținând aplicații în actuatori optici, stocarea informației și dispozitive controlate fotochimic. Investigațiile electro-optice au relevat valori ridicate ale polarizării spontane, caracteristice mezofazelor smectice antiferroelectrice, cu valori maxime cuprinse între 600 și 900 nC/cm² — superioare celor raportate pentru cristalele lichide bent-core. Măsurătorile electrocalorice, calculate indirect din datele de polarizare spontană și capacitate calorică în apropierea tranziției de fază SmCPA–I, au indicat variații adiabate de temperatură (ΔT) de până la 0,3 °C, comparabile cu cele obținute pentru mezogeni calamitici convenționali.

Aceste rezultate evidențiază potențialul noii serii de compuși bent-core pentru aplicații multifuncționale, existând posibilitatea de îmbunătățire a performanțelor prin optimizarea designului molecular.

Intervalul ridicat de temperatură al tranziției SmCPA–I a făcut imposibilă realizarea măsurărilor directe cu echipamentele disponibile. Totuși, măsurătorile indirecte au evidențiat potențialul cristalelor lichide bent-core în aplicațiile electrocalorice.

O posibilă direcție pentru cercetări viitoare ar fi sinteza de noi materiale bent-core cu temperaturi de tranziție mai scăzute (pentru a permite măsurători directe) și capacitate calorică redusă (pentru a amplifica variația de temperatură ΔT). De asemenea, formularea de amestecuri de cristale lichide bent-core poate reprezenta o strategie alternativă pentru reducerea temperaturii de tranziție, menținând în același timp valori ridicate ale polarizării spontane.

Bibliografie

1. Takezoe H, Takanishi Y. Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World. *Jpn J Appl Phys.* 2006 Feb 8;45(2R):597.
2. Shen D, Tschierske C, Diele S, Wirt I. A novel class of non-chiral banana-shaped liquid crystals with ferroelectric properties. *Chem Commun.* 1998 Jan 1;(23):2573–4.
3. Rouillon JC, Marcerou JP, Laguerre M, Nguyen HT, Achard MF. New banana-shaped thiobenzoate liquid crystals with B6, B1 and B2 phases. *J Mater Chem.* 2001 Nov 23;11(12):2946–50.
4. Zhang C, Diorio N, Lavrentovich OD, Jákli A. Helical nanofilaments of bent-core liquid crystals with a second twist. *Nat Commun.* 2014 Feb 19;5(1):3302.
5. Coleman DA, Jones CD, Nakata M, Clark NA, Walba DM, Weissflog W, et al. Polarization splay as the origin of modulation in the B1 and B7 smectic phases of bent-core molecules. *Phys Rev E.* 2008 Feb;77(2):021703.
6. Alaasar M, Prehm M, Poppe M, Nagaraj M, Vij JK, Tschierske C. Development of polar order and tilt in lamellar liquid crystalline phases of a bent-core mesogen. *Soft Matter.* 2014 Jun 18;10(27):5003–16.
7. Meyer RB, Liébert L, Strzelecki L, Keller P. *J. Phys.(Paris) Lett. J Phys(Paris) Lett.* 1975;36.
8. Niori T, Sekine T, Watanabe J, Furukawa T, Takezoe H. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. *J Mater Chem.* 1996 Jan 1;6(7):1231–3.
9. Link DR, Natale G, Shao R, MacLennan JE, Clark NA, Körblova E, et al. Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules. *Science.* 1997 Dec 12;278(5345):1924–7.
10. Walba DM, Körblova E, Shao R, MacLennan JE, Link DR, Glaser MA, et al. A Ferroelectric Liquid Crystal Conglomerate Composed of Racemic Molecules. *Science.* 2000 Jun 23;288(5474):2181–4.
11. Zenmyoji M, Takanishi Y, Ishikawa K, Thisayukta J, Watanabe J, Takezoe H. Partial mixing of opposite chirality in a bent-shaped liquid crystal molecular system. *Journal of Materials Chemistry.* 1999;9(11):2775–8.
12. Weissflog W, Dunemann U, Schröder M, Diele S, Pelzl G, Kresse H, et al. Field-induced inversion of chirality in SmCP A phases of new achiral bent-core mesogens. *Journal of Materials Chemistry.* 2005;15(9):939–46.
13. Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. *Progress in Materials Science.* 2012 Jul;57(6):980–1009.

14. Moya X, Kar-Narayan S, Mathur ND. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature Mater.* 2014 May;13(5):439–50.
15. Bsaibess E, Hadj Sahraoui A, Boussoualem Y, Soueidan M, Duponchel B, Singh DP, et al. Study of the electrocaloric effect in ferroelectric liquid crystals. *Liquid Crystals.* 2019 Aug 9;46(10):1517–26.
16. Epstein RI, Malloy KJ. Electrocaloric devices based on thin-film heat switches. *J Appl Phys.* 2009 Sep 15;106(6):064509.
17. Geese K, Prehm M, Tschierske C. Bent-core mesogens with thiophene units. *J Mater Chem.* 2010 Nov 21;20(43):9658–65.
18. Takezoe H. Polar liquid crystals – ferro, antiferro, banana, and columnar –. *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* 2017 Mar 24;646(1):46–65.
19. Srinivasan MV, Kannan P, Roy A. Photo and electrically switchable B7 mesophase exhibiting asymmetric bent-core liquid crystals. *New J Chem.* 2013 Apr 22;37(5):1584–90.
20. Ting TX, Sarjadi MS, Rahman ML. Influences of Central Units and Terminal Chains on the Banana-Shaped Liquid Crystals. *Crystals.* 2020 Oct;10(10):857.
21. Sunil BN, Srinatha MK, Shanker G, Hegde G, Alaasar M, Tschierske C. Effective tuning of optical storage devices using photosensitive bent-core liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids.* 2020 Apr 15;304:112719.
22. Prasad SK, Nair GG, Rao DSS. Photoinduced phase transitions. *Liquid Crystals.* 2009 Aug 20;36(6–7):705–16.
23. Saravanan C, Senthil S, Kannan P. Click chemistry-assisted triazole-substituted azobenzene and fulgimide units in the pendant-based copoly(decyloxymethacrylate)s for dual-mode optical switches. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* 2008;46(23):7843–60.
24. Martinez-Felipe A, Zaton D, Castillo-Valles M, Baldini A, Pease J, Leader N, et al. Bent-core liquid crystals joining the ethylene-oxide/lithium ion tandem: Ionic conductivity and dielectric response towards new electrolytes for energy applications. *J Mol Liq.* 2023 Nov 15;390:123100.
25. Alaasar M, Darweesh AF, Cao Y, Iakoubovskii K, Yoshio M. Electric field- and light-responsive oxadiazole bent-core polycatenar liquid crystals. *J Mater Chem C.* 2024 Jan 25;12(4):1523–32.
26. Alaasar M. Azobenzene-containing bent-core liquid crystals: an overview. *Liquid Crystals.* 2016 Dec 7;43(13–15):2208–43.
27. Ciobanu C, Carlescu I, Lisa G, Scutaru D. Symmetric Bent-core Liquid Crystals of Some Schiff Bases Containing Azo Linkage. *Croatica Chemica Acta.* 2014 Apr 1;87:7–16.

28. Martinez-Perdiguero J, Etxebarria J, Folcia CL, Ortega J, Gimeno N, Ros MB. Pseudolayered structure of the columnar B1 phase of bent-core liquid crystals. *Phys Rev E*. 2010 Oct 18;82(4):041706.
29. Lee SK, Heo S, Lee JG, Kang KT, Kumazawa K, Nishida K, et al. Odd–Even Behavior of Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Two Homologous Series of Bent-Core Mesogens. *J Am Chem Soc*. 2005 Aug 1;127(31):11085–91.
30. Balamurugan S, Kannan ,P., Yadupati ,K., and Roy A. Electro-optical investigations and effect of asymmetry in bent-core liquid crystals. *Liquid Crystals*. 2011 Sep 1;38(9):1199–207.
31. Amaranatha Reddy R, and Sadashiva Corresponding author BK. Unusual mesomorphic behaviour in bent-core compounds derived from 5-cyanoresorcinol. *Liquid Crystals*. 2004 Aug 1;31(8):1069–81.

Articole științifice publicate

“Mesomorphic and Thermal Behavior of Symmetric Bent-Core Liquid Crystal Compounds Derived from Resorcinol and Isophthalic Acid”, Catalina Ionica Ciobanu , **Iulian Berladean**, Elena-Luiza Epure, Aurel Simion, Gabriela Lisa, Yahia Boussoualem and Irina Carlescu; **Crystals**, **IF: 2.4**, 2021, 11(10), 1215, <https://doi.org/10.3390/cryst11101215>

“Novel antiferroelectric materials with resorcinol-based symmetrical fluorinated bent-core mesogens”, **Iulian Berladean**, Elena-Luiza Epure, Catalina Ionica Ciobanu, Irina Cârlescu*, Yahia Boussoualem, Pierre-Edouard Danjou, Vanishree Bhat, Benoit Duponchel, Nicolae Hurduc and Abdelylah Daoudi; **Journal of Molecular Liquids**, **IF: 5.3**, 388, (2023), 122753, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122753>

“Chiral unsymmetrical bent-shaped dimers exhibiting cholesteric phases: synthesis, characterisation and liquid crystalline properties”, **Iulian Berladean**, Elena-Luiza Epure, Gheorghe Simion, Aurel Simion, Irina Carlescu*, Yahia Boussoualem, Benoit Duponchel, Nicolae Hurduc and Abdelylah Daoudi, **Liquid Crystals**, **IF: 2.4**, (2025), 1-10, <https://doi.org/10.1080/02678292.2025.2489434>

“Influence of fluorine lateral substitution on photoisomerization process of azobenzene bent-core liquid crystals” Iulian BERLADEAN, Irina CÂRLESCU, Yahia BOUSSOUALEM, Abdelylah DAOUDI, Nicolae HURDUC, **Romanian Chemical Engineering Society Bulletin**, **BDI**, 2024, 11, 2, 23-27, ISSN 2360-4697

“Synthesis and Characterization of Azobenzene Alkylated Mesogen with Fluorine Substituent”, Iulian Berladean, Aurel Simion, Irina Cârlescu, Nicolae Hurduc, **Buletinul IPI**, 2024, 70, 1, 101-105, ISSN 2537-2947, DOI: 10.5281/zenodo.11146121.

Comunicări la conferințe științifice internațional

5th International Conference of the Doctoral School, "Gheorghe Asachi" Technical University, May 18 - 20, 2022, Iasi, Romania *"Synthesis and liquid crystalline properties of some symmetric seven rings isophthalic acid derivatives with bent-core molecules"* **Iulian Berladean**, Yahia Boussoualem, Abdelylah Daoudi, Nicolae Hurduc, Irina Cârlescu.

Pôle MTE - Journée des doctorants 2022 *"New ferroelectric materials with fluoro-substituted bent core molecules"* **Iulian Berladean**, Yahia Boussoualem, Abdelylah Daoudi, Nicolae Hurduc, Irina Cârlescu.

6th International Conference on Chemical Engineering, Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, October 5-7, 2022 in Iasi, Romania. *"New ferroelectric material with fluoro-substituted bent shape molecules"* **Iulian Berladean**, Irina Cârlescu, Nicolae Hurduc, Yahia Boussoualem, Abdelylah Daoudi.

SICHEM 2024 Symposium of Chemical Engineering and Materials Faculty of Chemical Engineering and Biotechnologies, Bucharest, Romania 11-12 April, 2024. *"Influence of fluorine lateral substitution on photoisomerization process of azobenzene bent-core liquid crystals"* ***Iulian Berladean**, Irina Cârlescu, Yahia Boussoualem, Abdelylah Daoudi, Nicolae Hurduc.

23rd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constanța-Mamaia, Romania 4-7 September, 2024, *"Chiral unsymmetrical bent-shaped derivatives exhibiting nematic cholesteric phases: synthesis, characterization and liquid crystalline properties"* **Iulian Berladean**, Elena-Luiza Epure, Gheorghe Simion, Aurel Simion, Irina Carlescu*, Yahia Boussoualem* , Benoit Duponchel, Nicolae Hurduc and Abdelylah Daoudi.

7th International Conference of the Doctoral School, May 15 - 17, 2024, Iasi, Romania. *"Synthesis and characterisation of bent core liquid crystals with cholesteryl chiral unit"* **Iulian Berladean**, Irina Carlescu, Yahia Boussoualem, Nicolae Hurduc and Abdelylah Daoudi.