

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

TEZĂ DE DOCTORAT

CRISTALE LICHIDE LUMINESCENTE PE BAZĂ DE COMPLECȘI AI
LANTANIDELOR
-Rezumatul tezei de doctorat-

Doctorand:

Florentina-Laura BADEA (CHIRIAC)

Conducător doctorat:

Conf. dr. habil. Viorel CÎRCU

2019

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

Cuprins¹

(Conform teza de doctorat)

Abrevieri.....	5
Rezumat.....	6

Partea I

STUDIUL DE LITERATURĂ

Introducere.....	8
1.Introducere în cristale lichide	8
2.Clasificarea cristalelor lichide	8
3.Cristale lichide termotrope	9
4.Metode de caracterizare a cristalelor lichide	10
5.Lantanidomezogeni	13
6.Obținerea și caracterizarea lantanidomezogenilor cu diferite clase de liganzi	21

Partea a II a

CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL I. Complecși ai lantanidelor cu liganzi de tip <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupari mezogene 3,4,5-tri(alchiloxi)benzil și 3,5-di(alcoxi)benzil	52
I.1.Lantanidomezogeni cu liganzi de tip <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,4,5-tri(alchiloxi)benzil	53
1.Sinteza și caracterizarea liganzilor de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,4,5-tris(alchiloxi)benzil ...	53
2.Sinteza și caracterizarea lantanidomezogenilor obținuți cu liganzi de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupari mezogene 3,4,5-tris(alchiloxi)benzil	63
I.2.Complecși ai lantanidelor cu liganzi de tip <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,5-di(alchiloxi)benzil	79
1.Sinteza și caracterizarea precursorilor și a liganzilor de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,5-di(alchiloxi)benzil.....	79
2.Sinteza și caracterizarea lantanidomezogenilor obținuți cu liganzi de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,5-di(alchiloxi)benzil	85
Concluzii.....	94
Capitolul II. Complecși ai lantanidelor cu liganzi de tip <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene (alcoxi)cianobifenil	96
Introducere.....	96
II.1.Complecși ai lantanidelor cu liganzi de tip <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,5-di(alcoxi)cianobifenil	97
1.Sinteza și caracterizarea precursorilor și a liganzilor de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,5-di(alchiloxi)cianobifenil	97
2.Sinteza și caracterizarea complecșilor cu liganzi de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupari mezogene 3,5-di(alchiloxi)cianobifenil	104
II.2. Complecși ai lantanidelor de tip <i>N</i> -alchil 4-piridone cu grupari mezogene 4-alchilcianobifenil.....	114
1.Sinteza și caracterizarea precursorilor și a liganzilor de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridone cu grupări mezogene 4-alchilcianobifenil	114
2.Sinteza și caracterizarea complecșilor obținuți cu liganzi de tipul <i>N</i> -alchil 4-piridone cu grupări mezogene 4-alchilcianobifenil	119
Concluzii.....	129
Capitolul III. Complecși ai lantanidelor cu liganzi de tip <i>N</i> -alchil 4-piridonă cu grupări 4-alchiloxibifenil.....	130
Introducere.....	130

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

1.Sinteza și caracterizarea precursorilor și a liganzilor de tipul 4-alchiloxibifenil-piridonă	130
2.Sinteza și caracterizarea complecșilor obținuți cu liganzi de tipul N-alchil 4-piridonă cu grupări 4-alchilcianobifenil	135
Concluzii.....	140
Capitolul IV. Complecși ai lantanidelor cu liganzi de tip 4-benzil-piridonă	142
Introducere.....	142
1.Sinteza și caracterizarea ligandului.....	142
2.Sinteza și caracterizarea complecșilor	145
Concluzii.....	150
Capitolul V. Materiale hibride obținute cu anionul EuW_{10} și ioni săruri de piridiniu	151
Introducere.....	151
V.1.Materiale hibride obținute cu anionul EuW_{10} și ioni săruri de piridiniu cu grupări mezogene 3,4,5-tri(alchiloxi)benzil	152
1.Sinteza și caracterizarea sărurilor de piridiniu.....	153
2.Sinteza și caracterizarea materialelor hibride	162
V.2. Materiale hibride obținute cu anionul EuW_{10} și ioni de tipul sărurilor de piridiniu cu două grupări mezogene cianobifenil	170
1.Sinteza și caracterizarea sărurilor de piridiniu.....	170
2.Sinteza și caracterizarea materialelor hibride	174
V.3. Materiale hibride obținute cu anionul EuW_{10} și ioni săruri de piridiniu cu grupări mezogene cianobifenil și undecenă.	179
1.Sinteza și caracterizarea sărurilor de piridiniu.....	179
2.Sinteza și caracterizarea materialelor hibride	186
Concluzii.....	190
Capitolul VI – Parte experimentală	192
1.Materiale și metode	192
2.Caracterizarea tehnicilor utilizate	192
3.Parte experimentală și rezultate suplimentare Capitolul I.1.....	193
4.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru Capitolul I.2.....	207
5.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru Capitolul II.1	212
6.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru Capitolul II.2	223
7.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru Capitolul III	230
8.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru Capitolul IV	236
9.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru capitolul V.1.	241
10.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru Capitolul V.2.	252
11.Detalii experimentale și rezultate suplimentare pentru Capitolul V.3.	255
Concluzii.....	259
Referințe	263
Publicații, postere și prezentări.....	272

¹ Numerotarea figurilor, tabelor și a trimiterilor bibliografice este cea din teza de doctorat

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

Rezumat

Lucrarea de doctorat “Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor” descrie sinteza și caracterizarea unor noi clase de complecși cu ioni lantanid ce prezintă proprietăți de cristale lichide și proprietăți luminescente, cunoscute sub denumirea de lantanidomezogeni. Interesul acordat acestor materiale se datorează proprietăților deosebite obținute în urma combinării proprietăților cristalelor lichide organice (fluiditate, anizotropie, polimorfism) cu cele ale ionilor lantanid (luminescența), principala lor aplicabilitate fiind utilizarea ca substanțe active în ecranele cu cristale lichide (LCD-uri).

Obiectivele principale ale tezei de doctorat au fost:

- Sinteza unor noi clase de liganzi și a unor noi săruri de piridiniu și modelarea proprietăților mezogene ale acestora prin folosirea unor grupări mezogene diferite în structura ligandului;
- Caracterizarea și confirmarea structurală a liganzilor prin diferite tehnici precum: spectroscopie $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$, spectroscopie IR, analiză elementală și analiză termogravimetrică;
- Sinteza unor noi clase de lantanidomezogeni pornind de la liganzii sintetizați și ionii lantanid Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} precum și a unor materiale hibride pornind de la săruri de piridiniu cu macroanionul polioxometalat $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (EuW_{10});
- Confirmarea structurală a acestora prin spectroscopie IR, analiză elementală și analiză termogravimetrică;
- Caracterizarea proprietăților mezogene atât ale liganzilor, ale sărurilor de piridiniu cât și ale complecșilor pe bază de ioni lantanid și materialelor hibride sintetizate prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC), microscopie optică în lumină polarizată (MOP) și difracție de raze X pe pulbere la diferite temperaturi.
- Caracterizarea proprietăților fotofizice ale compușilor obținuți.

Teza de doctorat este structurată în două părți: o parte de literatură, în care sunt prezentate diferite clase de liganzi utilizate până în prezent în obținerea lantanidomezogenilor și o parte în care sunt prezentate contribuțiile originale aduse în cadrul acestei teze.

Cristalele lichide sunt materiale ce prezintă proprietăți similare atât lichidelor, cât și solidelor. Într-un cristal lichid, moleculele prezintă atât fluiditate, asemănător lichidelor, cât și o anumită orientare a moleculelor, dar nu atât de strictă ca în cazul cristalelor moleculare. Lantanidomezogenii pot fi definiți ca fiind complecși ai lantanidelor cu cristale lichide sau cristale lichide ce conțin lantanide (5). Modul de obținere al acestora urmează același tipar cu al cristalelor lichide organice adică un nucleu rigid, anizotrop cu lanțuri terminale lungi, flexibile. Incorporarea unui metal într-un compus organic poate duce către noi posibilități de design, care nu sunt posibile în cazul compușilor organici (8). Acești compuși combină proprietățile unice ale ionilor lantanid (luminescență, paramagnetism) cu cele ale cristalelor lichide (fluiditate, anizotropie), obținându-se astfel cristale lichide cu număr de coordinare mai mare de șase, prin introducerea ionilor lantanid în matricea cristalului lichid, numărul de coordinare al acestora

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

devenind 8 (asociate cu geometria antiprismă patrată sau dodecaedru) sau 9 (asociate cu geometrii de prismă trigonală tripiramidată sau antiprismă patrată monopiramidată).

Prima parte a acestei lucrări este dedicată unui studiu de literatură, axat pe tipurile de liganzi utilizați până în prezent în obținerea lantanidomezogenilor și a proprietăților mezogene și luminescente pe care complecșii respectivi le prezintă. Cei mai utilizați liganzi s-au dovedit a fi, de departe, cei de tipul bazelor Schiff. În timp ce liganzii de acest tip prezentau o mezofază nematică, complecșii corespunzători prezentau mezofaze vâscoase, de tipul fazei SmA (25, 29).

O altă clasă de liganzi situată pe locul al doilea în preferința cercetătorilor care urmăresc sintetizarea lantanidomezogenilor, este cea a liganzilor β -dicetonați. Primul complex de acest tip a fost $[\text{Eu}(\text{tta})_4]$ cu cationul imidazoliu cu două grupări colesteril legate printr-un lanț alchil lung (73), acesta prezentând o fază SmA chirală monotropă (SmA*).

Alte tipuri de liganzi utilizați în sinteza lantanidomezogenilor sunt:

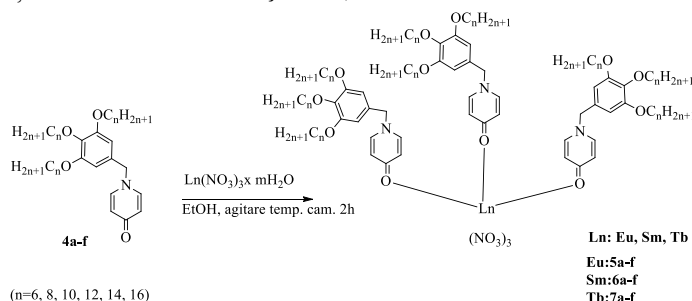
- liganzii β -enaminocetonați, care deși au structură foarte asemănătoare cu cea a bazelor Schiff, complecșii pe bază de ioni lantanid corespunzători au fost mult mai puțin studiați (66, 67);
- liganzi de tip bis(benzimidazolil)piridină (90-92);
- ftalocianină, primii lantanadomezogeni cu liganzi de acest tip descriși în literatură au fost complecșii lutetiului cu liganzi bis(ftalocianinato)substituiți (104);
- compuși polioxometalați (128-136).

Cea de-a doua parte a tezei prezintă contribuțiile originale aduse în domeniul lantanidomezogenilor obținuți cu liganzi de tip N-alchil-4-piridonă, structurată în cinci capitole. Obținerea lantanidomezogenilor cu liganzi de tip N-alchil-4-piridonă reprezintă un domeniu neexplorat până în prezent, în literatura de specialitate nefiind raportați complecși ai lantanidelor cu proprietăți de cristale lichide obținute cu astfel de liganzi. Pentru sinteza lantanidomezogenilor sunt cunoscute două metode. Prima implică separarea unității de coordinare de gruparea mezogenă prin lanțuri alchil flexibile, iar cea de-a doua metodă implică obținerea liganzilor mezogeni prin creșterea numărului de lanțuri alifaticate atașate de unitatea de coordinare. Derivații de tip 4-piridonă sunt cunoscuți în chimia coordinativă a lantanidelor ca liganzi coordinați prin atomul de oxigen, însă, utilizarea 4-hidroxipiridinei prezintă un interes deosebit datorită capacității de a forma liganzi cu diverse grupări mezogene, atât prin legarea acestora de atomul de oxigen cât și de cel de azot, obținându-se astfel 4-piridone substituie atât la atomul de oxigen cât și la cel de azot. Această caracteristică deosebită permite modelarea proprietăților de cristal lichid ale liganzilor și implicit ale lantanidomezogenilor corespunzători prin introducerea de grupări mezogene diferite fie la atomul de oxigen, fie la cel de azot sau chiar permite legarea acestora de ambele capete ale grupării de coordinare. Liganzii obținuți joacă un rol important atât din punct de vedere al proprietăților mezogene ale complecșilor pe bază de ioni lantanid cât și al celor luminescente, aceștia având rol de antenă, absorbind lumina și transferând energia excitată către nivelele emise ale ionilor metalici. Tipul de grupare mezogenă atașată de gruparea de coordinare în discuție și locul în care aceasta se leagă de gruparea piridinică, conduce fie la obținerea unor cristale lichide termotrope fie la obținerea unor cristale lichide ionice. În

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

cadrul acestei teze, ionii lantanid utilizați pentru obținerea compușilor cu proprietăți mezogene au fost, pe de o parte Eu^{3+} , Sm^{3+} și Tb^{3+} și, pe de altă parte, macroanionul polioxometalat $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ datorită proprietăților luminescente interesante ale acestora, liganzii fiind obținuți prin ambele metode menționate anterior.

În **capitolul I** este prezentată sinteza și caracterizarea unor noi serii de lantanidomezogeni cu liganzi de tipul N-alkil 4-piridonă cu grupări mezogene 3,4,5-tri(alchiloxi)benzil (cu $n=6, 8, 10, 12, 14$ și 16 atomi de carbon în lanțurile hidrocarbonate, **4a-f**) și 3,5-di(alcoxi)benzil (cu 12 și 14 atomi de carbon în lanțurile alifatiche, **11a** și **11b**).



Atât liganzii **4a-f** cât și complecșii **5a-f**, **6a-f** și **7a-f** au prezentat proprietăți de cristale lichide. În cazul liganzilor, studiul comportamentului termic al acestora prin DSC și MOP a condus la observarea formării unei mezofaze columnar hexagonale enantiotrope. Această mezofază a fost identificată în primul rând după textura optică observată prin MOP și confirmată ulterior prin difracție de raze X pe pulbere.

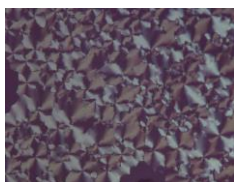


Figura 1.8. Imagine obținută prin MOP pentru **4b** la 45°C

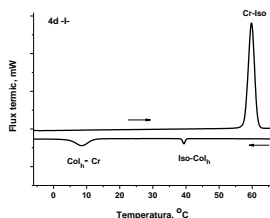


Figura 1.6. Curbele DSC înregistrate pentru ligandul **4d**

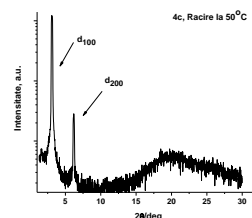


Figura 1.10. Difractograma aferentă ligandului **4c** la răcirea din fază izotropă

Complecșii lantanidelor, s-au dovedit a forma două tipuri de mezofaze, una lamelară și una columnară, pe un domeniu mare de temperatură. S-a observat că evoluția proprietăților mezogene nu este influențată de natura ionului lantanid ci mai de grabă de lungimea lanțurilor alchil. În funcție de comportamentul de cristal lichid, complecșii pot fi împărțiți în trei categorii. Complecșii cu lanțuri alifatiche scurte au prezentat o mezofază enantiotropă, stabilă și reproductibilă. Identificarea mezofazei prin MOP nu a fost suficientă datorită birefringenței slabe a acestora. Difractogramele înregistrate pentru acești complecși au prezentat patru picuri de difracție Bragg, echidistante, în regiunea unghiurilor mici, în raport de 1:2:3:4, specific unui aranjament lamelar. Astfel, faza de cristal lichid a fost atribuită mezofazei SmA.

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

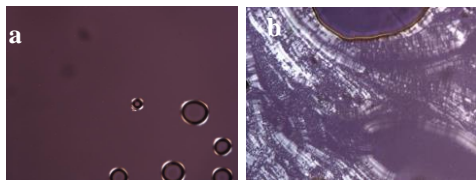


Figura 1.18. Imagini obținute prin MOP pentru complexul **5a** la 205°C (a), și după “shearing” (b)

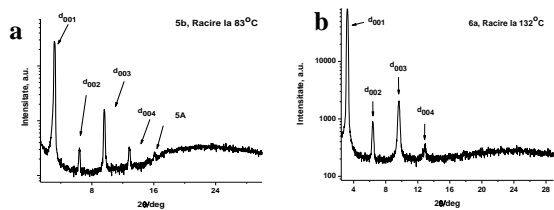


Figura 1.25. Difractogramele înregistrate pentru complecșii cu lanțuri alchil scurte n=8 (a) și respectiv 6 (b) atomi de carbon

Pentru compușii cu număr de atomi de carbon intermediar în lanțul alifatic (n=10), a fost observată formarea a două faze de cristal lichid, cu texturi diferite. Acestea au fost identificate inițial prin MOP, atribuirea corectă fiind susținută de datele obținute în urma difracției de raze X pe pulbere, înregistrate la temperaturi diferite.



Figura 1.20. Modificarea texturii optice a complexului **6c** la 180°C (a), 120°C (b) și 60°C (c) la răcirea din fază izotropă

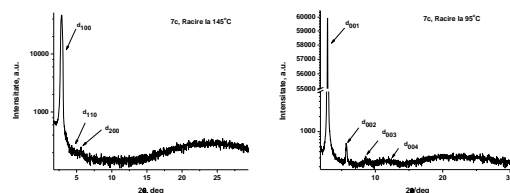


Figura 1.26. Difractogramele înregistrate pentru complexul **7c** la 145°C (a) și 95°C (b)

Difractogramele înregistrate la temperaturi înalte au prezentat trei picuri de difracție Bragg, ascuțite, în raport de $1:\sqrt{3}:2$ specifice mezofazei columnar hexagonale, în timp ce difractogramele înregistrate la temperaturi scăzute au prezentat 4 picuri de difracție Bragg echidistante, în raport de 1:2:3:4, caracteristice unui aranjament lamelar. Se poate spune astfel, că acești complecși prezintă o mezofază de tip SmA la temperaturi joase și o mezofază Col_h, la temperaturi înalte. Complecșii cu lanțuri alifatic lungi (cu 14 și 16 atomi de carbon), prezintă o singură mezofază, formarea acesteia fiind observată atât la încălzirea cât și la răcirea materialelor. Aceasta a fost identificată pe baza texturii observată prin MOP ca fiind mezofaza Col_h, atribuirea corectă fiind confirmată prin difracție de raze X pe pulbere la diferite temperaturi.



Figura 1.23. Imagine obținută prin MOP pentru complexul **5d** la 223°C

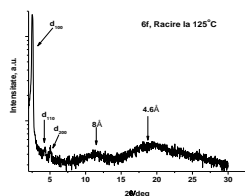


Figura 1.27. Difractograma înregistrată pentru complexul **6f** la 125°C

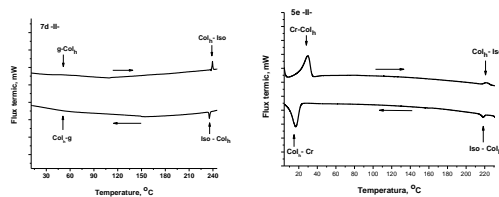


Figura 1.15. Curbele DSC înregistrate pentru complecșii cu număr mare de atomi de carbon (n=12, 14) în lanțul alchil

O altă caracteristică a acestor clase de complecși, a fost că temperatura de izotropizare nu depinde de dimensiunea ionului lantanid, astfel că, cea mai mică temperatură de izotropizare a

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

fost înregistrată pentru complecșii **5c** și **6c**, aceasta fiind de 189°C și cea mai mare a fost determinată pentru complexul **6d**, 238°C. Toți cei 18 complecși au prezentat, în stare solidă, emisii caracteristice ionilor lantanid corespunzători, atunci când au fost excitați cu lumină în domeniul UV.

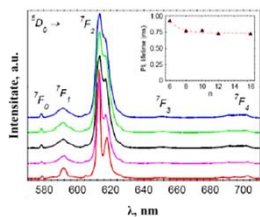


Figura 30. Spectrele de emisie ale complecșilor **5a-f** înregistrate în stare solidă

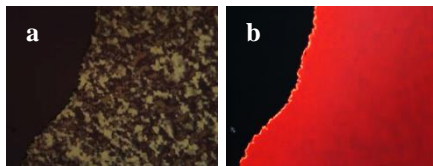


Figura 1.31. Imagini ale complexului **5f**: în mezofaza Col_h la 55°C (a) și mezofaza Col_h în lumina UV la 55°C (b)

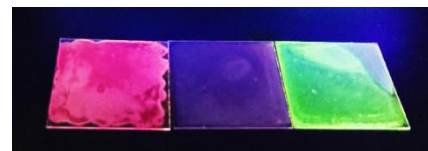


Figura 1.32. Imagini ale complecșilor **5e**, **6e** și **7e** depuse pe placuță de sticlă sub lumină UV (254 nm)

Spectrele de fotoluminescență au demonstrat o influență clară a numărului de atomi de carbon din lanțurile alchil asupra proprietăților optice ale complecșilor. Prin analiza formei vârfurilor de emisie s-a observat o lărgire a acestora și o diminuare a duratelor de viață cu aproximativ 30% a complecșilor cu șase atomi de carbon în lanțul alchil în comparație cu cei cu 16 atomi de carbon în lanțurile alifatic. În plus, proprietățile emisivive s-au păstrat și în fază de cristal lichid.

Scăderea numărului de lanțuri alifatic din structura ligandului, de la 3 la 2 lanțuri alchil, s-a dovedit a avea o influență majoră asupra inducerii proprietăților mezogene în cazul liganzilor 3,5-alcoxi-benzil-piridonă, aceștia neprezentând proprietăți de cristal lichid.

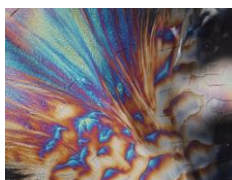
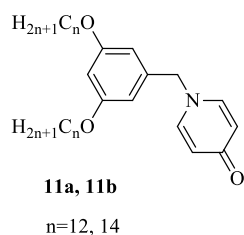


Figura 1.41. Imagine obținută prin MOP pentru ligandul **11b** la răcire 42°C

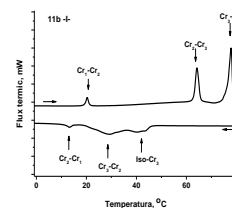


Figura 1.39. Curbele DSC înregistrate pentru ligandul **11b**

Studiind proprietățile mezogene ale compușilor sintetizați cu două lanțuri alcoxi în structura ligandului, s-a observat faptul că, deși liganzii nu prezintă proprietăți de cristale lichide, pentru complecșii **12**, **13** și **14** (n=12, 14) s-a observat o mezofază enantiotropă stabilă și reproductibilă, în urma determinărilor DSC. Aceasta a fost atribuită fazei Col_h, pe baza texturii fan-shape specifice a acesteia, observată prin microscopie optică în lumină polarizată și confirmată ulterior prin difracție de raze X. Comparând temperaturile de tranziție în fază izotropă ale complecșilor cu 3 lanțuri alifatic în structura ligandului cu cele ce conțin două lanțuri alifatic, s-a constatat ca scăderea numărului de lanțuri hidrocarbonate conduce la scăderea temperaturii de izotropizare a complecșilor cu peste 50°C.

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

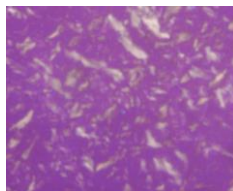
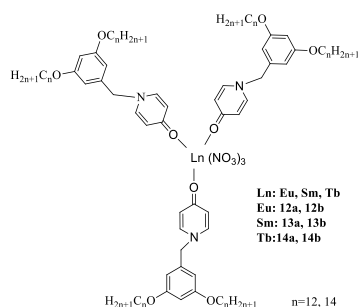


Figura 1.47. Imagine obținută prin MOP pentru complexul **12b** la răcire la 148°C

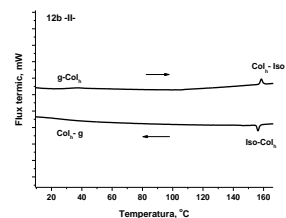


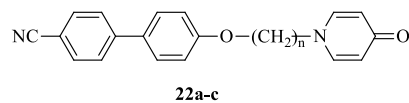
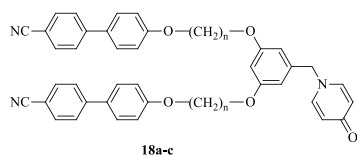
Figura 1.59. Curbele DSC înregistrate pentru complexul **12b**

Studiind valorile temperaturilor de izotropizare ale celor **12-14 a,b** s-a observat că aceasta este influențată atât de lungimea lanțurilor alcoxi, cât și de dimensiunea ionului lantanid. O caracteristică aparte a acestor complecși a fost observată, temperaturile de izotropizare fiind mai ridicate pentru complecșii cu 12 atomi de carbon în lanțurile alcoxi, decât pentru cei cu 14 atomi de carbon. În ceea ce privește variația acestui parametru odată cu modificarea ionului lantanid, temperatura de izotropizare crește odată cu creșterea dimensiunii ionului lantanid ($Tb < Eu < Sm$), excepție de la această tendință făcând doar complexul **13b**, pentru care temperatura de izotropizare determinată a fost mai scăzută decât a celorlalți doi complecși **12b** și **14b**.

Studiul proprietăților fotoluminescente ale complecșilor a scos în evidență spectre de emisie cu benzi caracteristice fiecărui ion lantanid trivalent. Deși intensitatea emisiilor a fost mai slabă decât în cazul omologilor cu 3 lanțuri alchil, prin excitarea acestora cu lumină în domeniul UV, s-a putut observa luminescența roșie caracteristică ionului Eu^{3+} , cea portocalie specifică ionului Sm^{3+} și verde caracteristică ionului Tb^{3+} .

În **Capitolul II** este prezentată sinteza și caracterizarea unor liganzi de tipul 3,5-di(alcoxi)cianobifenil-piridonă și 4-(alcoxi)cianobifenil-piridonă, în care unitatea de coordinare 4-piridonă este separată de grupările mezogene cianobifenil prin lanțuri metilenice cu lungimi diferite (cu 6, 9 și 10 atomi de carbon în lanțul alifatic) și a complecșilor corespunzători cu Eu^{3+} , Sm^{3+} și Tb^{3+} .

Atât liganzii cât și complecșii aferenți au prezentat proprietăți de cristale lichide, excepție făcând ligandul 4-(hexiloxi)cianobifenil piridonă și complecșii corespunzători.



Pentru liganzii **18a-c** și **22a-c** a fost observată o fază nematică, identificată inițial pe baza texturii Schlieren tipică fazei fluide, nematice, confirmată ulterior prin difracție de raze X pe pulbere. Prezența unui pic foarte slab la $2\theta=5^\circ$ și a unui pic foarte larg la $\sim 10-22\text{\AA}$ sunt caracteristici ale fazelor nematice. Temperatura de izotropizare s-a dovedit a fi mai mare pentru liganzii cu număr impar de atomi în lanțul alifatic, pentru liganzii **18a-c**, conform efectului par-impar.

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

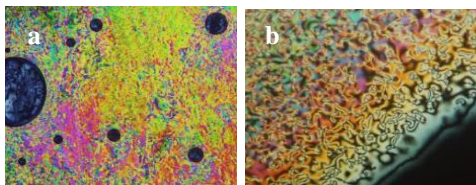


Figura 2.7. Imagini obținute prin MOP la răcire pentru liganzii **18b** la 75°C (a) și **18c** la 80°C(b)

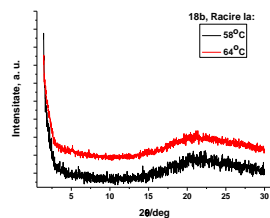


Figura 2.8. Difractograma înregistrată pentru ligandul **18b** la răcirea din fază izotropă

În cazul complexelor **19a-c**, **20a-c** și **21a-c**, legătura dintre ionii lantanid și cristallul lichid organic a condus la o creștere a temperaturii de izotropizare cu aproximativ 12 °C comparativ cu liganzii corespunzători.

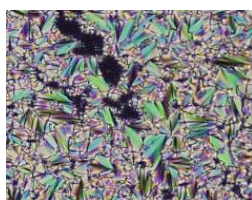
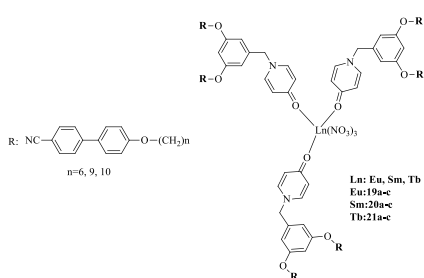


Figura 2.13. Imagine obținută prin MOP pentru complexul **19a** la 99°C

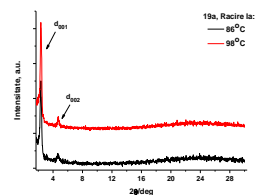


Figura 2.17. Difractogramă aferentă complexului **19a** înregistrată răcirea din fază izotropă

Texturile observate prin MOP au condus la atribuirea unei mezofaze SmA enantiotropă pentru această serie de complecși. Difractogramele înregistrate au prezentat, în regiunea unghiurilor mici, 2 picuri de difracție Bragg echidistante, în raport de 1:2, acesta fiind un aranjament tipic fazelor lamelare. Similar complecșilor cu două grupări mezogene cianobifenil în structura ligandului, complecșii cu o singură grupare cianobifenil au prezentat, de asemenea, o mezofază SmA enantiotropă, cu excepția complecșilor cu șase atomi de carbon în lanțul alifatic, care nu au prezentat proprietăți de cristal lichid. Mezofaza SmA a fost identificată prin MOP, pe baza texturii fan-shape focal-conică, această atribuire fiind susținută de datele obținute în urma difracției de raze X pe pulbere. Difractogramele înregistrate pentru complexul **23b** au prezentat, în regiunea unghiurilor mici 3 picuri de difracție Bragg echidistante, în raport de 1:2:3, confirmând astfel atribuirea corectă a mezofazei SmA.

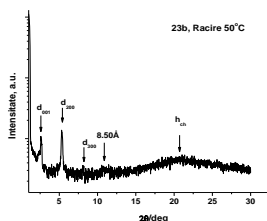
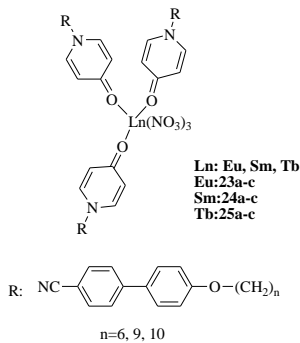


Figura 2.40. Difractograma înregistrată la răcirea complexului **23b** din fază izotropă

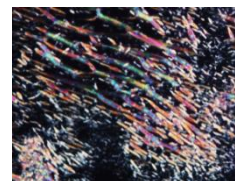


Figura 2.38. Imagine obținută prin MOP pentru complexul **24c** la răcirea la 111°C

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

În cazul complecșilor **19-21 a-c**, temperatura de izotropizare a fost influențată în mare măsură de paritatea lanțului alcoxi. Astfel că, temperaturile de tranziție ale complecșilor cu nouă atomi de carbon în lanțul alifatic au fost mai mari decât cele pentru lanțurile hidrocarbonate cu șase și 10 atomi de carbon. Observând variația temperaturilor de izotropizare, în cazul complecșilor **23a-c**, **24a-c** și **25a-c**, s-a constatat că acestea nu depind de dimensiunea ionului lantanid, ci de lungimea lanțului alifatic. Astfel că, odată cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțul alifatic, crește și temperatura de izotropizare a acestora, independent de natura ionului lantanid. Toți complecșii s-au dovedit a fi emisivi în stare solidă, la temperatura camerei.

Evaluând proprietățile luminescente ale complecșilor, prin înregistrarea spectrelor de emisie aferente, s-a dovedit că acestea conțin benzi de emisie ascuțite caracteristice fiecărui ion lantanid trivalent utilizat. O particularitate aparte a fost observată în cazul complecșilor obținuți cu ionii Sm^{3+} și Tb^{3+} și liganzii **18a-c**, spectrele de emisie fiind dominate de banda de emisie a ligandului, emisia acestora fiind de culoare albastru deschis și nu cea normală, caracteristică, și anume roșu-portocaliu în cazul Sm^{3+} și verde în cazul Tb^{3+} . Complecșii s-au dovedit a fi luminescenți nu numai în stare solidă, la temperatura camerei, ci și în stare de cristal lichid (în mezofază).

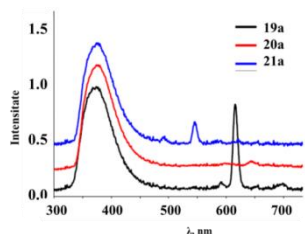


Figura 2.24. Spectrele de emisie ale complecșilor **19a**, **20a** și **21a** înregistrate în soluție de diclorometan la 270 nm

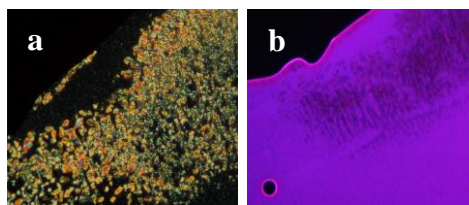


Figura 2.48. Imagini MOP ale complexului **23c** în mezofază fără UV (a) și sub influență radiației UV (b)

După cum s-a demonstrat în **Capitolul II**, numărul de grupări mezogene cianobifenil joacă un rol foarte important în inducerea proprietăților de cristal lichid atât în cazul liganzilor cât și în cazul complecșilor. Scăderea numărului de grupări cianobifenil din componența ligandului de la două, în cazul liganzilor **18a-c**, la o grupare cianobifenil în cazul liganzilor **22a-c**, a generat proprietăți de cristal lichid doar în cazul liganzilor cu 9 și 10 atomi de carbon în lanțul alifatic și implicit în cazul complecșilor aferenți ai Eu^{3+} , Sm^{3+} și Tb^{3+} , compușii cu lanț mai scurt de atomi de carbon în lanțul alifatic ($n=6$), neprezentând proprietăți de cristal lichid. Astfel că, în **Capitolul III** s-a urmărit să se demonstreze importanța pe care o are gruparea nitril în inducerea proprietăților de cristal lichid în cazul unor liganzi organici, precum și a complecșilor corespunzători, cu ioni lantanid trivalenți Eu^{3+} , Sm^{3+} și Tb^{3+} .

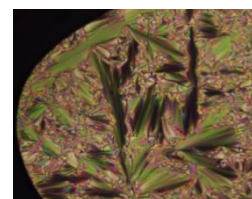
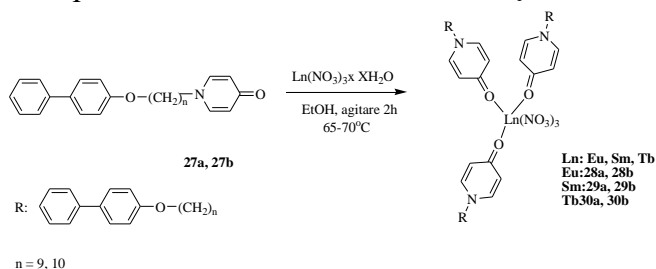


Figura 3.13. Imagini obținute prin MOP pentru complecșii **28b** la răcire la 159°C

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

În urma studierii comportamentului termic al liganzilor prin DSC și MOP, s-a observat că cei doi liganzi nu prezintă proprietăți de cristal lichid. În ciuda acestui fapt, s-a constatat dezvoltarea unei mezofaze atunci când complecșii **28b**, **29b** și **30b** au fost răciți din fază izotropă. Textura fan-shape specifică mezofazei SmA a condus la identificarea și atribuirea acesteia. Deși reproductibilă, procesul de cristalizare are loc aproape imediat, odată cu continuarea scăderii temperaturii.

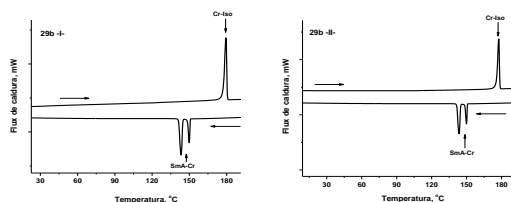


Figura 3.11. Curbele DSC înregistrate pentru complexul **29b**

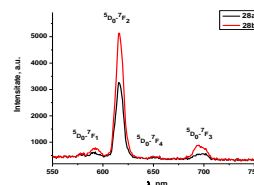


Figura 3.15. Spectrele de emisie ale complecșilor **28** (a și b)

Spre deosebire de omologii lor cu grupări nitril, pentru care o lungime a lanțului alchil cu 9 atomi de carbon era suficientă pentru a induce complecșilor proprietăți de cristal lichid, s-a observat că pentru complecșii cu liganzi 4-alkiloxibifeni-piridonă este nevoie de o lungime minimă a lanțului alifatic de 10 atomi de carbon. Comparând temperaturile de izotropizare ale liganzilor **22a-c** cu cele ale liganzilor **27a** și **27b**, s-a observat o creștere a acestora din urmă cu aproximativ 45°C.

Spectrele de emisie ale celor 6 complecși prezintă benzi caracteristice ionilor lantanid trivalenți corespunzători, aceștia fiind emisivi în stare solidă, la temperatura camerei, prezentând luminescență specifică fiecărui ion lantanid utilizat.

Capitolul IV prezintă sinteza și caracterizarea unor complecși similari cu cei discutați în capitolele anterioare, scopul acestora fiind înțelegerea modului de coordinare al ionilor lantanid în complecșii prezentați în **Capitolele I-III**. Pentru complecșii **32-34** au fost obținute și izolate monocristale. Difracția de raze X pe monocristal a indicat faptul că ionii lantanid prezintă număr de coordinare 9, cu șase atomi de oxigen proveniți de la cele trei grupări azotate coordonate bidentat și 3 atomi de oxigen proveniți de la cele trei molecule de ligand.

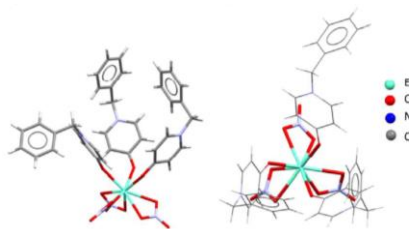
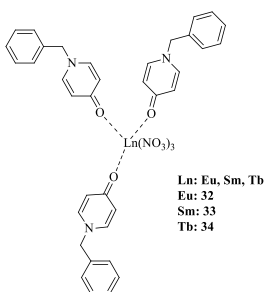


Figura 4.9. Două perspective diferite ale structurii moleculare a complexului **32**

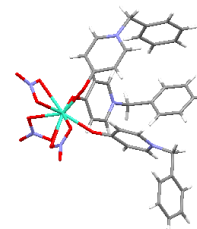


Figura 4.10. Structura moleculară a complexului **34**

În **Capitolul V** au fost investigate pe de o parte o serie de cristale lichide ionice de tipul sărurilor de piridiniu derivate din 4-piridonele **4a-f** (Capitolul I.1.) cu diverși contraanioni: bromura (Br⁻),

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

tetrafluoroborat (BF_4^-), hexafluorofosfat (PF_6^-) și triflat (CF_3SO_3^-), săruri de piridiniu cu grupări cianobifenil și săruri de piridiniu grupări mezogene mixte, iar pe de altă parte compușii polioxometalați ai EuW_{10} obținuți cu ioni săruri de piridiniu.

Sărurile de piridiniu obținute din compușii **4a-f** au fost sintetizate prin alchilarea acestora din urmă cu bromoalcanul corespunzător. Sărurile obținute au fost implicate în reacția de dublu schimb pentru înlocuirea ionului Br^- cu alți trei contraioni: PF_6^- , BF_4^- și CF_3SO_3^- .

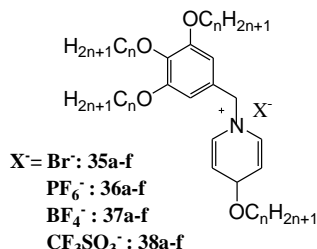


Figura 5.8. Imagini obținute prin MOP pentru compusul **35d** la răcire la 107°C (a), 61.7°C (b) și 61.5°C (c) (tranzitia dintre cele două mezofaze Col_h)

În urma studierii proprietăților termice ale acestor compuși, s-a observat că numai sărurile de piridiniu cu contraionul bromură prezintă proprietăți de cristale lichide, acestea fiind, în fapt, cristale lichide ionice. Mezofaza observată pentru sărurile **35a-f** a fost una columnar hexagonală enantiotropă. Mai mult decât atât, pentru compușii cu $n=12$ și $n=14$, continuarea răcirii mezofazei a condus la dezvoltarea unei alte mezofaze monotropă, de această dată. Mezofazele au fost identificate că fiind columnar hexagonale pe baza texturilor dezvoltate la MOP, aceasta din urmă având aceeași textură sferulitică cu a celei precedente, însă mult mai ordonată. Atribuirea corectă a mezofazei a fost susținută și de difractogramele de raze X înregistrate pentru acești compuși.

În cazul sărurilor de piridiniu cu două grupări mezogene cianobifenil, studiile desfășurate prin DSC și MOP au dezvăluit natura acestor compuși, ei prezentând o mezofază monotropă la răcirea din fază izotropă, putând fi astfel considerați cristale lichide ionice. Mezofaza observată prin MOP și identificată că fiind o fază nematică, pe baza texturilor caracteristice, a fost ulterior confirmată prin studii de difracție de raze X.

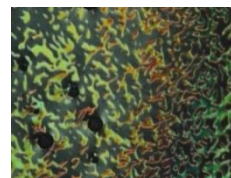
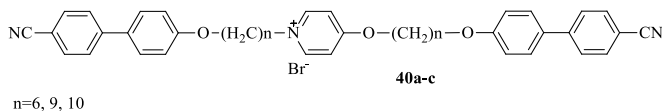


Figura 5.34. Imagine obținută prin MOP la răcire, pentru sarea de piridiniu **40b** la 70°C

În cea de-a treia parte a acestui capitol a fost investigat rolul pe care îl are alchilarea 4-hidroxipiridinei de către undecenă, pe de o parte și de deciloxi-4-cianobifenil de cealaltă parte, în vederea obținerii sărurilor de piridiniu cu proprietăți de cristale lichide și ulterior ale compușilor polioxometalați. Cele două grupări au fost alchilate, în același timp fie de atomul de azot fie de cel de oxigen.

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

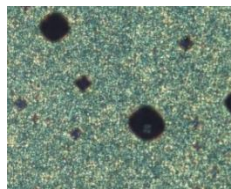
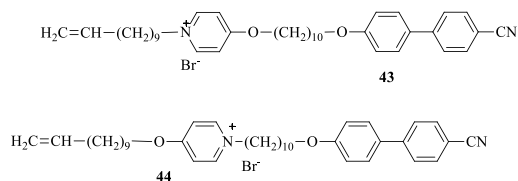


Figura 5.52. Imagine obținută prin MOP la răcire pentru sarea de piridiniu **44** la 40°C

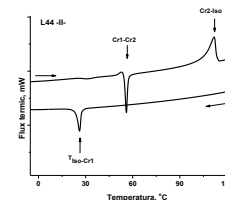


Figura 5.50. Curbele DSC înregistrate pentru sarea de piridiniu **44**

În urma caracterizării sărurilor de piridiniu obținute, prin DSC și MOP, s-a observat că poziția în care cele două grupări se leagă de gruparea hidroxipiridină joacă un rol categoric în obținerea compușilor cu proprietăți de cristale lichide. Sarea de piridiniu **43**, în care gruparea deciloxi-4-cianobifenil este legată de oxigen și undecena de azot, s-a dovedit a fi un cristal lichid ionic, acesta prezentând la răcire o mezofază SmA foarte vâscoasă, în timp ce sarea de piridiniu **44**, caz în care alchilarea celor două grupă s-a făcut invers, nu a prezentat proprietăți de cristal lichid. Sarurile de piridiniu **35a-f** au condus la obținerea unor material hibride cu macroanionul polioxometalat $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, **39a-f**.

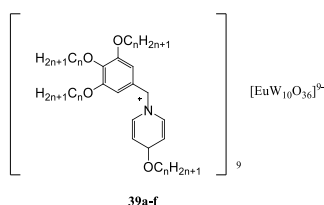


Figura 5.22. Imagine obținută prin MOP pentru compusul **39f** la răcire la 125°C

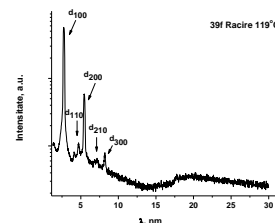
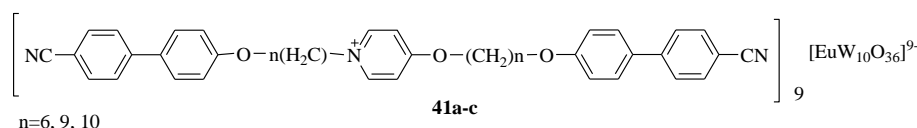


Figura 5.23. Difractograma de raze X înregistrată pentru compusul **39f**

Acestea prezintă proprietăți de cristal lichid, dezvoltând o mezofază columnar hexagonală monotropă. Determinările MOP și de difracție de raze X au avut un rol important în evidențierea proprietăților mezomorfe ale compușilor, tranzițiile corespunzătoare transformărilor de fază fiind mult prea largi pentru a putea fi văzute pe curbele DSC. Mezofaza observată prin MOP a fost atribuita fazei Col_h , pe baza texturii sferulitice caracteristică acesteia. Difractogramele aferente acestor compuși au confirmat identificarea corectă a mezofazei, acestea prezentând picuri de difracție Bragg în regiunea unghiurilor mici, în raport de $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}:3$, specific fazelor columnar hexagonale.

Materialele hibride **41a-c** au prezentat, la răcirea din fază izotropă, mezofază SmA enantiotropă reproductibilă, această fiind atribuită pe baza texturilor caracteristice.



Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

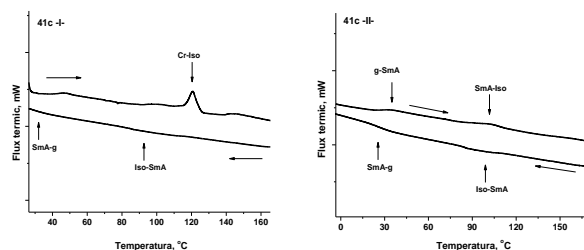
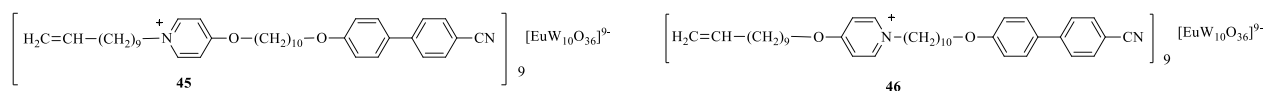


Figura 5.38. Curbele DSC înregistrate pentru compusul **41c**

Pentru compusii **45** și **46** s-a observat același comportament ca și în cazul sărurilor corespunzătoare.



Compusul **45** prezintă o mezofază SmA, în timp ce compusul **46** nu poate fi inclus în categoria cristalelor lichide. În ambele cazuri, atât pentru sarea de piridiniu **43** cât și pentru compusul polioxometalat corespunzător **46**, faza de cristal lichid a fost identificată și atribuită pe baza texturii specifice și dar și a vâscozității ridicate a acesteia, caracteristice mezofazei SmA.

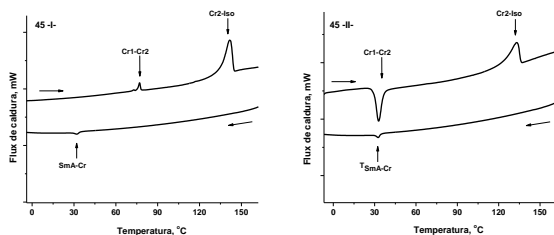


Figura 5.55. Curbele DSC înregistrate pentru compusul **45**

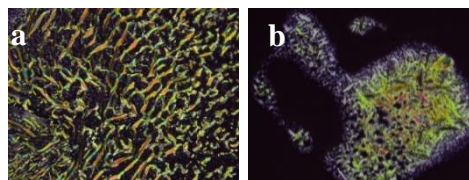


Figura 5.42. Imagini obținute prin MOP la răcire pentru compusul **41c** la 92°C (a) și 70°C (b)

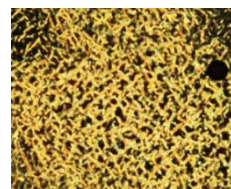


Figura 5.57. Imagine obținută prin MOP la răcire pentru compusul **45** la 45°C

Sărurile de piridiniu **35a-f**, prezintă o luminescență albastră, atunci când sunt iradiate cu lumină în domeniul UV, în timp ce compuşii cu EuW_{10} corespunzători prezintă o lumină roșie-portocalie caracteristică ionului Eu^{3+} .

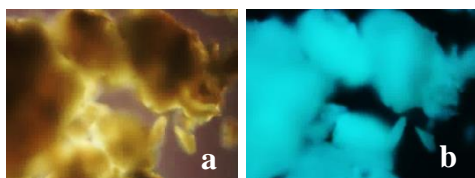


Figura 5.14. Imagini ale compusului **35d** în stare solidă, fără iradiere (a) și cu iradiere (b)

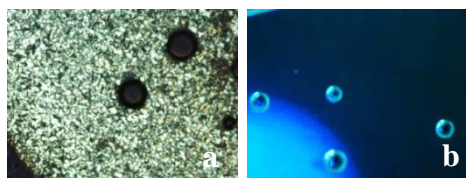


Figura 5.15. Imagini ale compusului **35d**, în stare de cristal lichid, fără iradiere (a) și cu iradiere (b)

Spectrele de emisie înregistrate pentru toate materialele hibride sintetizate în acest capitol prezintă benzi caracteristice tranzițiilor ionului Eu^{3+} . Implicarea anionului EuW_{10} în formarea materialelor hibride a condus la scădere simetriei în mediul de coordinare al ionului Eu^{3+} . Comparând raportul intensității emisie luminoase dată de tranziția ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ la tranziția ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

($I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$) a celor 3 clase de material hibride s-a observat o scădere a simetriei în sfera de coordinare a ionului Eu^{3+} . În cazul materialelor cu lanțuri flexibile lungi, această simetrie crește cu creșterea numărului de atomi de carbon din lanțurile alifatiche. În plus, toate materialele hibride sintetizate s-au dovedit a fi luminescente atât în stare solidă, la temperatura camerei, cât și în fază de cristal lichid.

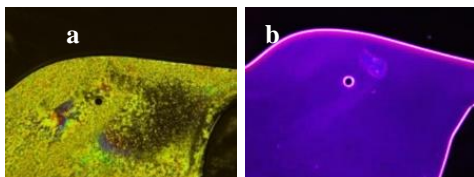


Figura 5.46. Imagini MOP ale compusului **41a** în fază de cristal lichid (a) și cu iradiere cu lumină UV (b)

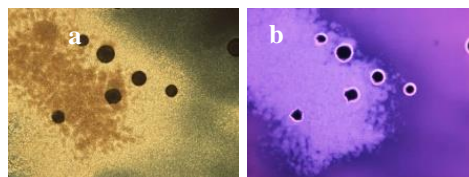


Figura 5.61. Imagini ale compusului **45**: în mezofaza SmA la 41°C (a) și în mezofaza SmA în lumină UV la 41°C (b).

În concluzie, această teză a avut ca obiectiv sinteza și caracterizarea unor noi tipuri de cristale lichide luminescente pe bază de ioni lantanid. În acest scop, au fost sintetizați un număr total de 144 de compuși, dintre care 17 liganzi, de tipul N-alchil-piridonelor, care au condus la obținerea a 51 de complecși cu ionii lantanid Eu^{3+} , Sm^{3+} și Tb^{3+} , și un număr de 29 de compuși de tipul sărurilor de piridiniu cu diferite grupări mezogene care au condus la obținerea a 11 materiale hibride cu anionul polioxometalat EuW_{10} și 36 de precursori.

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

Bibliografie selective

5. Nozary, H., Torelli, S., Guénéé, L., Terazzi, E., Bernardinelli, G., Donnio, B., Guillon, D., Piguët, C., Structural, Thermodynamic, and Mesomorphic Consequences of Replacing Nitrates with Trifluoroacetate Counteranions in Ternary Lanthanide Complexes with Hexacatenar Tridentate Ligands. *Inorg. Chem.*, 45, **2006**, 2989-3003.
8. Giménez, R., Lydon, D.P., Serrano, J.L., Metallomesogens: a promise or a fact? *Curr. Opin. Solid St. M.*, 6, **2002**, 527-535.
25. Galyametdinov, Y.G., Ivanova, G.I., Ovchinnikov, I.V., Liquid-crystalline complexes of rare-earth elements with a Schiff base. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 40, **1991**, 1109.
29. Binnemans, K., Lodewyckx, K., Van Deun, R., Galyametdinov, Y.G., Hinz, D., Meyer, G., Rare-earth complexes of mesomorphic Schiff's base ligands. *Liq. Cryst.*, 28, **2001**, 279.
66. Kharitonova, O.A., Prosvirin, A.V., Galyametdinov, Y.G., Ovchinnikov, I.V., Synthesis and magneto-optical properties of mesomorphic complexes of lanthanides with β -aminovinyl ketones. *Russ. Chem. Bull.*, 45, **1996**, 2213-1125.
67. Turanova, O.A., Turanov, A.N., Ovchinnikov, I.V., Galyametdinov, Yu.G., Liquid-Crystalline and Orientation Properties of Lanthanide Complexes with β -Enaminoketone. *Russ. J. Coord. Chem.*, 31, **2005**, 757-760.
70. Binnemans, K., Gschneidner Jr., K.A., Bunzli, J.C.G., Pecharsky, V.K., Handbook on the physics and chemistry of rare earths. *Amsterdam: Elsevier*, 35, **2005**, 107-272.
73. Goossens, K., Nockemann, P., Driesen, K., Goderis, B., Gorller-Walrand, C., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Pouzet, E., Binnemans, K., Cardinaels, T., Imidazolium Ionic Liquid Crystals with Pendant Mesogenic Groups. *Chem. Mater.*, 20, **2008**, 157-168.
90. Escande, A., Guenee, L., Terrazzi, E., Jensen, T.B., Nozary, H., Piguët, C., Enthalpy/Entropy Compensation in the Melting of Thermotropic Nitrogen-Containing Chelating Ligands and Their Lanthanide Complexes: Successes and Failures. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2746.
91. Piguët, C., Bunzli, J.C.G., Donnio, B., Guillon, D., Thermotropic lanthanidomesogens. *Chem. Commun.*, **2006**, 3755-3768.
92. Terazzi, E., Suarez, S., Torelli, S., Nozary, H., Imbert, D., Mamula, O., Rivera, J.P., Guillet, E., Benech, J.M., Bernardinelli, G., Scopelliti, R., Donnio, B., Guillon, D., Bunzli, J.C.G., Piguët, C., Introducing bulky functional lanthanide cores into thermotropic metallomesogens: a bottom-up approach. *Adv. Funct. Mater.*, 16, **2006**, 167.
104. Piechocki, C., Simon, J., Andre, J.J., Guillon, D., Petit, P., Skoulios, A., Weber, P., Synthesis and physico-chemical studies of neutral and chemically oxidized forms of bis(octaalkyloxypthalocyaninato) lutetium. *Chem. Phys. Lett.*, 122, **1985**, 124-128.
128. Li, W., Yin, S.Y., Wang, J.F., Wu, L.X., Tuning Mesophase of Ammonium Amphiphile-Encapsulated Polyoxometalate Complexes through Changing Component Structure. *Chem. Mater.*, 20, **2008**, 514-522.
129. Lin, X., Li, W., Zhang, J., Sun, H., Yan, Y., Wu, L., Thermotropic Liquid Crystals of a Non-Mesogenic Group Bearing Surfactant-Encapsulated Polyoxometalate Complexes. *Langmuir*, 26, **2010**, 13201-13209.
130. Kim, H.S., Hoa, D.T.M., Lee, B.J., Park, D.H., Kwon, Y.S., Synthesis and photoluminescent property of Eu-containing organic-inorganic hybrid polyoxometalate. *Curr. Appl. Phys.*, 6, **2006**, 601-604.
131. Zhao, Y., Li, Y., Li, W., Wu, Y., Wu, L., Preparation, Structure, and Imaging of Luminescent SiO₂ Nanoparticles by Covalently Grafting Surfactant-Encapsulated Europium-Substituted Polyoxometalates. *Langmuir*, 26, **2010**, 18430-18436.
132. Cuan, J., Yan, B., Photofunctional hybrid materials with polyoxometalates and benzoate modified mesoporous silica through double functional imidazolium ionic liquid linkage. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 183, **2014**, 9-16.
133. Yin, S., Li, W., Wang, J., Wu, L., Mesomorphic structures of protonated surfactant-encapsulated polyoxometalate complexes. *J. Phys. Chem. B*, 112, **2008**, 3983-3988.
134. Xu, J., Zhao, S., Han, Z., Wang, X., Song, Y.F., Layer-by-Layer Assembly of Na₉ [EuW₁₀O₃₆] \cdot 32H₂O and Layered Double Hydroxides Leading to Ordered Ultra-Thin Films: Cooperative Effect and Orientation Effect. *Chem. Eur. J.*, 17, **2011**, 10365 - 10371.
135. Yin, S.Y., Sun, H., Yan, Y., Li, W., Wu, L.X., Hydrogen-Bonding-Induced Supramolecular Liquid Crystals and Luminescent Properties of Europium-Substituted Polyoxometalate Hybrids. *J. Phys. Chem. B*, 113, **2009**, 2355-2364.
136. Wang, Z., Zhang, R., Ma, Y., Peng, A., Fua, H., Yao, J., Chemically responsive luminescent switching in transparent flexible self-supporting [EuW₁₀O₃₆]⁹⁻ agarose nanocomposite thin films. *J. Mater. Chem.*, 20, **2010**, 271-277.

Cristale lichide luminescente pe bază de complecși ai lantanidelor

Publicații, postere și prezentări

Lista articolelor publicate în domeniul tezei de doctorat:

1. **Chiriac, F.L.**, Manaila-Maximean, D., Ganea, P., Pasuk, I., Circu, V., Thermal, emission and dielectric properties of liquid crystalline Eu(III), Sm(III) and Tb(III) complexes based on mesogenic 4-pyridone ligands functionalized with cyanobiphenyl groups. *J. Mol. Liq.*, 290, **2019**, 111184.
FI: 4.561
2. **Chiriac, F.L.**, Pasuk, I., Secu, M., Micutz, M., Cîrcu, V., Wide-Range Columnar and Lamellar Photoluminescent Liquid-Crystalline Lanthanide Complexes with Mesogenic 4-Pyridone Derivatives. *Chem. Eur. J.*, 24, **2018**, 13512–13522.
FI: 5.160
3. Pană, A., **Badea, L.**, Iliș, M., Staicu, T., Micutz, M., Pasuk, I., Cîrcu, V., Effect of counterion on the mesomorphic behavior and optical properties of columnar pyridinium ionic liquid crystals derived from 4-hydroxypyridine. *J. Mol. Struct.*, 1083, **2015**, 245–251.
FI: 1.780
4. Pană, A., **Chiriac, F.L.**, Secu, M., Pasuk, I., Ferbinteanu, M., Micutz, M., Cîrcu, V., A new class of thermotropic lanthanidomesogens: Eu(III) nitrate complexes with mesogenic 4-pyridone ligands. *Dalton Trans.*, 44, **2015**, 14196.
FI: 4.177

Lista comunicărilor științifice-Postere/Prezentari orale:

1. **Chiriac, L.F.**, Ilinca, T.A., Ilis, M., Staicu, T., Micutz, M., Circu, V., Liquid crystal with luminescent properties based on lanthanides(III) and platinum(II) complexes. *9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries*, 8-11 May, **2019**, Targoviște, Romania-Prezentare orală.
2. **Chiriac, F.L.**, Manaila-Maximean, D., Ganea, P.C., Circu, V., Design, characterization and dielectric studies of high coordination number of lanthanide(III) complexes with cyanobiphenyl mesogens, *The 6th International Colloquium "Physics of Materials" (PM6)*, November 15-16, **2018**, Bucharest, Romania-Poster.
3. **Chiriac, F.L.**, Staicu, T., Micutz, M., Ilis, M., Circu, V., Liquid crystalline materials with lanthanide ions based on 4-piridona derivatives. *The 6th International Colloquium "Physics of Materials" (PM6)*, November 15-16, **2018**, Bucharest, Romania – Prezentare orală.
4. Manaila-Maximean, D., Circu, V., Ganea, P., **Chiriac, L.F.**, Luminescent and dielectric properties of a series of lanthanide-containing liquid crystals. *14th European Conference On Liquid Crystals.*, June 25 - 30, **2017**, Moscow, Russia, - Poster.
5. **Chiriac, F.L.**, Circu, V., Photophysical properties and mesomorphic behavior of a new class of lanthanide (III) complexes with cyanobiphenyl derivatives. *The 5th International Colloquium 'Physics of Materials'*, November 10-11, **2016**, Bucharest, Romania – Poster.
6. **Chiriac, F.L.**, Cirstea, C., Mitrea, D.G., Circu, V., Bright green light-emitting Tb(III) nitrate complexes based on 4-piridona ligands. *The 5th International Colloquium 'Physics of Materials'*, November 10-11, **2016**, Bucharest, Romania-Poster.
7. **Chiriac, F.L.**, Pasuk, I., Rosu, T., Circu, V., Columnar mesophases from discotic Silver(I) cyclometalated metallomesogens. *INCD ECOIND – International Symposium – Simi 2015 "The Environment And Industry"*, **2015**, Bucuresti – Poster.
8. **Chiriac, F.L.**, Pana, A., Pasuk, I., Rosu, T., Circu, V., Synthesis and luminescence properties of new lanthanide(III)-doped liquid crystal complexes. *INCD ECOIND – International Symposium – Simi 2015 "The Environment And Industry"*, **2015**, Bucuresti – Prezetare orală.
9. **Badea, L.**, Pana, A., Micutz, M., Rosu, T., Circu, V., Luminescent liquid-crystalline Eu(III) complexes with 4-piridona derivatives. *The 4th International Colloquium Physics of Materials*, November 13-14, **2014**, Bucharest, Romania – Poster.