



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

**TESIS  
DOCTOR EN QUÍMICA**

Síntesis y caracterización mesomórfica de  
dímeros cristalino líquidos esmécticos

Claudia M. Heggilustoy

**BAHIA BLANCA**

**ARGENTINA**

2011

## PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre 26 de Junio de 2007 y el 15 de Diciembre de 2011, bajo la dirección del Dr. Raúl O. Garay

(Firma del Alumno)



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La defensa oral de la presente tesis ha sido aprobada el  
...../...../..... , mercedo la calificación de

.....

Firma y sello del responsable del área

*Mi más sincero agradecimiento al Dr. Raúl O. Garay, Director de Tesis, por su dedicación y apoyo para la realización y finalización de este trabajo de investigación. A su grupo de trabajo por la ayuda, paciencia y conocimientos brindados en estos años.*

*A la Dra. Rosana Montani por su colaboración en el desarrollo de esta Tesis y en especial por la gran amistad y cariño que me brindó desde el primer día, gracias.*

*A la Universidad Nacional del Sur, al INQUISUR, a CONICET, a mi familia, a mi esposo y a todas aquellas personas que directa o indirectamente colaboraron en esta tesis.*

## RESUMEN

El control de las organizaciones supramoleculares en materia condensada es un área de intensa investigación en el tema de los materiales orgánicos. En particular, la autoorganización en sistemas mesomórficos conduce a materiales donde la anisotropía del medio pone de manifiesto propiedades optoelectrónicas de interés. En la búsqueda de cristales líquidos con propiedades nuevas o mejoradas se han realizado una gran variedad de combinaciones estructurales que han dado lugar a un gran número de materiales orgánicos mesomorfos con distintas formas, tamaños y polaridades.

En este contexto, dos unidades mesogénicas rígidas unidas por un espaciador conformacionalmente flexible constituye un dímero cristalino líquido. El comportamiento mesogénico de los dímeros es más sensible a las variaciones estructurales que el comportamiento de los compuestos calamíticos diméricos.

El objetivo central de este trabajo fue la síntesis y caracterización de las propiedades mesomórficas de estructuras diméricas zigzag y arqueadas, poniendo énfasis en estas últimas, donde los segmentos mesogénicos semirrígidos están formados por anillos aromáticos que están unidos directamente o mediante grupos carboxilato,  $-\text{COO}-$ , y el análisis de relaciones de estructura-propiedades mesomórficas haciendo hincapié en su capacidad para formar supraestructuras moleculares laminares esmécticas.

Durante el transcurso de este trabajo se realizó la síntesis de cuatro series de dímeros cristalino líquidos y compuestos calamíticos, los cuales en conjunto suman más de cincuenta cristales líquidos nuevos que en su gran mayoría presentan fases laminares esmécticas. Su comportamiento mesomórfico se estudió posteriormente mediante microscopía de luz polarizada, calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X a temperatura variable y en casos seleccionados, por dilatometría, diagrama de fases de mezclas binarias y difracción de rayos X de muestras orientadas.

El análisis de los resultados experimentales y del modelado molecular mostró que el modelo intercalado a nivel local citado en la literatura no explicaba los resultados obtenidos para la organización esméctica en dímeros arqueados, en su lugar aparece como más exacto un modelo donde los dímeros se organizan localmente en bicapas con desplazamientos verticales para maximizar las interacciones cuadrupolares estabilizantes, desplazamientos que causan cambios no periódicos en las capas a nivel mesoscópico. Aparentemente, existe en estos dímeros arqueados una tensión entre la minimización de interacciones dipolares desfavorables y el llenado del espacio eficiente. Para aliviar esta competencia, se adoptan estructuras esmécticas no convencionales en las cuales ambos factores pueden ser

minimizados, incluyendo fases esmécticas tipo de Vries que son de interés tecnológico en el campo de los cristales líquidos ferro- y antiferroelectricos.

Los criterios de diseño molecular empleados durante este trabajo fueron:

a) elección inicial del bifenilo como mesógeno por su estabilidad térmica y química con grupos carboxílicos o éteres como conectores y variación en la orientación interna de los mesógenos, y por ende la del dipolo asociado al mesógeno

b) variación de las longitudes de los conectores flexibles y de las cadenas terminales alifáticas

c) aumento de la flexibilidad y polaridad del mesógeno utilizando el grupo benzoiloxibenceno,

d) variación la polaridad y conformación de las cadenas terminales utilizando grupos etilenoxi, y extensión del mesógeno utilizando el grupo bifenilcarboxiloxibenceno.

## ABSTRACT

Control over supramolecular organizations in condensed matter is an important matter in materials science and functional applications. In particular, self-assembly of mesomorphic systems led to materials with interesting optoelectronic properties sprig from the anisotropy of the media. In the search for novel or improved properties of liquid crystals, a vast array of structural combinations have been carried out resulting in a great number of shapes, sizes and polarities of mesomorphic organic materials.

In this context, two rigid mesogenic units connected by a conformationally flexible spacer constitute a liquid crystal dimer. Their mesomorphic behavior is more sensitive to structural modifications than the behavior of calamitic compounds.

Our aim was to study the synthesis and characterization of the mesomorphic properties of dimeric zigzag and bent structures, stressing the analysis on the later, where the semirigid mesogenic groups consist of aromatic rings tethered by carboxylic groups, -COO-, emphasizing on their ability to form smectic layered organizations of nanoscopic size.

Four structurally related dimeric liquid crystal series mostly smectic bent-shaped dimers, and several calamitic liquid crystal, that add to more than fifty new liquid crystal compounds were synthesized. Then, the mesomorphic behaviour of dimers was analyzed by a combination of polarizing optical microscopy, differential scanning calorimetry, temperature-dependent X-ray diffraction, phase diagrams of binary mixtures, computational techniques and, in selected cases, by dilatometry and X-ray diffraction on oriented samples.

The analysis of experimental results and molecular modeling showed that the intercalated model cited in the literature did not explain the results obtained for the smectic organizations display by the bent-shaped dimers. Instead, it seems to be more appropriate a model where dimers organize locally in monolayers with vertical shifts to maximize the stabilizing quadrupolar interactions, therefore these shifts produce non-periodical modifications in the layers at the mesoscopic level. Apparently, in these dimers there is a tension between the minimization of unfavourable dipolar interaction and the efficient filling of the space. To release this tension, bent-shaped dimers adopt non-conventional layered organizations in which both factors can be equilibrated, including smectic phases of "de Vries"-type which are of technological interest in the ferro- and antiferroelectric liquid crystals field.

The criteria chosen for the molecular design were:

a) To use biphenyl as a mesogen due to its great thermal and chemical stability with carboxylic or ether groups as connector and we synthesized a series of bent-shaped dimers in which the mesogens differ in their relative orientation along the long molecular axis of the dimers.

b) To introduce length variation of the aliphatic flexible spacers and terminal chains.

c) To increase mesogenic flexibility and polarity using the benzoyloxyphenylene group,

d) To modify conformational flexibility and polarity of terminal chains using ethyleneoxy groups instead of aliphatic ones and to extend the mesogen length using the biphenylcarboxyloxyphenylene group.

## INDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<i>i</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>iii</i>
<b>ÍNDICE</b> .....	<i>v</i>
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 CRISTALES LÍQUIDOS.....	1
1.2 CRISTALES LÍQUIDOS DE BAJA MASA MOLECULAR.....	2
1.2.1 Clasificación estructural.....	2
1.2.2 Mesofases presentes en sistemas calamíticos termotrópicos.....	2
1.2.3 Microsegregación en mesógenos calamíticos.....	5
1.3 DÍMEROS CRISTALINO LÍQUIDOS.....	7
1.3.1 Dímeros cristalino líquidos simétricos y asimétricos.....	7
1.3.2 Efecto de la longitud y paridad del espaciador flexible. Efectos par-impar.....	9
1.3.2.1 Interpretación molecular de los efectos par-impar en fases nemáticas.....	10
1.3.2.2 Influencia del punto de enlace del conector.....	12
1.3.2.3 Influencia de la naturaleza del grupo que une el conector en los efectos par-impar.....	14
1.3.3 Efecto de la naturaleza química del espaciador.....	14
1.3.4 Efecto de la estructura molecular del grupo mesogénico.....	16
1.3.5 Efecto de la naturaleza de las cadenas o grupos terminales.....	16
1.3.5.1 Dímeros simétricos y fases esmécticas.....	17
1.3.5.2 Dímeros asimétricos y fases esmécticas.....	20
1.3.6 Fases esmécticas frustradas: comportamiento inusual en dímeros arqueados	27
<b>CAPITULO 2. OBJETIVOS</b> .....	31
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	35
3.1 DCLs SÍMETRICOS ARQUEADOS CON GRUPOS OXIBIFENILENCARBOXÍLICOS. <i>Influencia de la dirección de los grupos</i> .....	35
3.1.1 Consideraciones generales.....	35
3.1.2 Síntesis.....	36
3.1.3 Comportamiento mesomórfico. Evidencia térmica y óptica.....	37
3.1.4 Comportamiento mesomórfico. Evidencia estructural (rayos X) y modelado molecular (RM1).....	42
3.1.5 Diagrama de fases de mezclas binarias de 6B5-hh/6BM5.....	44
3.1.6 Conclusiones.....	46
3.2 DCLs CON GRUPOS OXIBIFENILENCARBOXÍLICOS. <i>Influencia del desfase entre las longitudes de los conectores y las cadenas terminales sobre sus comportamiento mesomórfico</i> .....	48
3.2.1 Consideraciones generales.....	48
3.2.2 Síntesis.....	50



<b>3.2.3 Dímeros de la serie nB5</b> .....	51
3.2.3.1 Comportamiento mesomórfico SmC de los dímeros <b>4B5</b> y <b>6B5</b> .....	51
3.2.3.2 Comportamiento mesomórfico de los dímeros <b>8B5</b> , <b>10B5</b> , <b>12B5</b> y <b>14B5</b> .....	55
3.2.3.3 Análisis global de las fases presentes en la serie <b>nB5</b> .....	60
<b>3.2.4 Dímeros de las series nBm</b> .....	63
3.2.4.1 Comportamiento mesomórfico de los dímeros <b>nBm</b> con $m = 3,5,7$ (arqueados) ...	65
3.2.4.2 Comportamiento mesomórfico de los dímeros <b>nBm</b> con $m = 4,6$ (zigzag).....	71
3.2.4.3 Correlación entre la evidencia estructural (rayos X) y modelado molecular (AM1) en los dímeros <b>nBm</b> .....	74
<b>3.2.5 Conclusiones</b> .....	75
3.2.5.1 Modelo de empaquetamiento local uniforme en monocapas e intercalado a nivel mesoscópico.....	75
3.2.5.2 Modelo de empaquetamiento local diferenciado en monocapas e intercalado a nivel mesoscópico.....	77
<b>3.3 DCLs SIMÉTRICOS CON GRUPOS OXIBENZOILOXIBENZOICOS. Influencia del aumento de la flexibilidad y polaridad del mesógeno</b> .....	82
3.3.1 Consideraciones generales.....	82
3.3.2 Síntesis.....	82
3.3.3 Comportamiento mesomórfico.....	85
3.3.4 Modelos de organización conformacional, molecular y esméctica.....	89
<b>3.4 DCLs SIMÉTRICOS CON GRUPOS OXIBIFENILENCARBOXÍLICOS Y OXIBIFENILENCARBOXILOXIFENILENOXI. Efecto de las cadenas terminales etilenoxi y de la extensión del mesógeno</b> .....	91
3.4.1 Consideraciones generales.....	91
3.4.2 Síntesis.....	92
3.4.3 Comportamiento mesomórfico de compuestos con el mesógeno bifenilo.....	94
3.4.4 Comportamiento mesomórfico de compuestos con el mesógeno bifenilencarboxiloxifenilo.....	96
3.4.5 Modelos de organización conformacional, molecular y esméctica.....	106
<b>CAPITULO 4. CONCLUSIONES</b> .....	109
<b>CAPITULO 5. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	113
5.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	113
5.2 SÍNTESIS.....	116
5.2.1 Síntesis de los 1-bromoalcanos .....	116
5.2.2 Síntesis de 4'-hidroxibifenilen-4-carboxilato de metilo (2).....	117
5.2.3 Síntesis de los ácidos 4'-alquinoxibifenilen-4-carboxílicos (3a-f).....	118
5.2.4 Síntesis de 4'-hidroxibifenilen-4-carboxilato de butilo (4a).....	120
5.2.5 Síntesis de 4'-(6-hidroxihexiloxi)bifenilen-4-carboxilato de hexilo (5a).....	121
5.2.6 Síntesis de 4'-hexiloxibifenilen-4-carboxilato de pentilo (6BM5).....	122
5.2.7 Síntesis de los dímeros nBm-tt.....	123
5.2.8 Síntesis de 6B6-ht.....	124
5.2.9 Síntesis de 6BT6-ht.....	124

5.2.10 Síntesis de los dímeros nBm-hh con n = par (4-14).....	125
5.2.11 Síntesis de 4'-hexiloxibifenileno-4-carboxilato de (5-hidroxibutilo) (6a).....	131
5.2.12 Síntesis de los dímeros 6,8Bm.....	132
5.2.13 Síntesis de los ácidos 4-alkiloxibenzoicos (7a-h).....	133
5.2.14 Síntesis del 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzaldehído (8).....	137
5.2.15 Síntesis del ácido 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzoico (9a).....	137
5.2.16 Síntesis de los 4-(4-alkiloxibenzoiloxi)benzoatos de bencilo (10b-e).....	138
5.2.17 Síntesis de los ácidos 4-(4-alkiloxibenzoiloxi)benzoicos (9b-e).....	140
5.2.18 Síntesis del dímero 8Bz5.....	141
5.2.19 Síntesis de los dímeros nBzm con n = 6-10.....	142
5.2.20 Síntesis del ácido 4-benciloxibenzoico (11).....	146
5.2.21 Síntesis de 1,5-(4-benciloxibenzoiloxi)pentano (12).....	146
5.2.22 Síntesis de 1,5-(4-hidroxibenzoiloxi)pentano (13).....	147
5.2.23 Síntesis de los dímeros nBz5 con n = 11, 12, 14.....	147
5.2.24 Síntesis de 1-(2-bromoetoxi)-2-etoxietano (14).....	149
5.2.25 Síntesis del ácido 4'-[2-(2-etoxi etoxi)]-4-bifenilcarboxílico (15).....	149
5.2.26 Síntesis de los dímeros E <sub>3</sub> Bm.....	150
5.2.27 Síntesis de 4-dodeciloxifenol (16).....	151
5.2.28 Síntesis de los monómeros nBPM12.....	152
5.2.29 Síntesis de los dímeros E <sub>3</sub> ,nBm.....	153
5.2.30 Síntesis de espaciadores difenólicos.....	154
5.2.31 Síntesis de los dímeros E <sub>3</sub> BPm y 8BPm.....	155
5.2.32 Síntesis de 8B5P.....	157
Anexo 1 Espectros de RMN de <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.....	159
Anexo 2 Termogramas de DSC de los ciclos de primer enfriamiento y segundo calentamiento.....	169
Anexo 3 Texturas obtenidas por microscopía de luz polarizada.....	175
Anexo 4 Patrones de difracción de Rayos X a temperatura variable.....	179

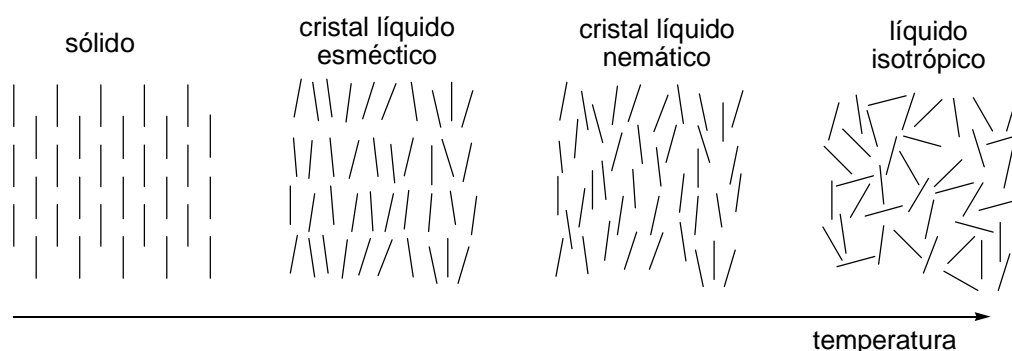


# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN GENERAL

### 1.1 CRISTALES LIQUIDOS

La transición desde el estado cristalino, es decir, un sólido altamente ordenado, hasta el estado líquido, o sea un medio isotrópico desordenado, a menudo ocurre en un proceso de múltiples pasos a través de fases intermedias denominadas mesofases. En estas mesofases, el orden del estado cristalino se pierde solo parcialmente y las moléculas individuales poseen movilidad por lo cual son designadas como fases cristalino líquidas, los compuestos que presentan esas fases se denominan cristales líquidos.<sup>1,2</sup>



**Figura 1.1.** Mesofases termotrópicas. Fase Sólida: existe orden posicional y orientacional. Mesofase esméctica: se pierde parte del orden posicional y existe orden orientacional. Mesofase nemática: sólo existe orden orientacional. Fase líquida: no existe orden posicional u orientacional.

Cuando se calienta un compuesto puro y este funde para formar una mesofase el fenómeno se denomina termotropismo. Así, cuando la aparición de las mesofases depende de la temperatura estas son denominadas mesofases termotrópicas. En la Figura 1.1 se muestran esquemáticamente las dos mesofases más comunes, la fase esméctica, Sm; y la fase nemática, N. En este trabajo describiremos compuestos cristalino líquidos termotrópicos.

Sin embargo cabe mencionar que en ciertos sistemas multicomponente (soluto + solvente) se forman mesofases cuya aparición depende tanto de la concentración de soluto como de la temperatura de la mezcla, y en este caso las mesofases son denominadas mesofases liotrópicas.

La importancia de los cristales líquidos en la ciencia de los materiales así como en la ciencia de la vida se basa en que combinan orden y movilidad en un nivel molecular. Los

<sup>1</sup> Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor and Francis, London, **1997**.

<sup>2</sup> Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. Eds. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

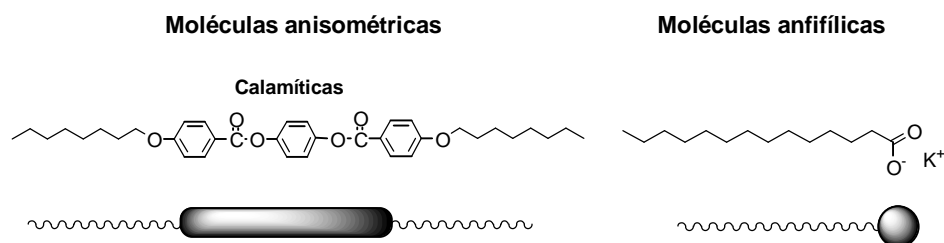
crisales líquidos termotrópicos poseen aplicaciones importantes, la principal es su uso en visores electroópticos aunque también se utilizan en la fabricación de sensores de temperatura, ventanas inteligentes y pigmentos reflectantes selectivos.

Los sistemas liotrópicos, jabones y detergentes, son incorporados en procesos de limpieza como así también son importantes en la industria cosmética. Además, el estado cristalino líquido está presente en la vida. Las membranas biológicas basan su organización en el estado cristalino líquido y además el ADN puede formar mesofases liotrópicas.

## 1.2 CRISTALES LIQUIDOS DE BAJA MASA MOLECULAR

### 1.2.1 Clasificación estructural

Los cristales líquidos tanto los de baja masa molar como los macromoleculares, pueden tener diferentes estructuras moleculares. Típicamente, los compuestos de baja masa molecular que son capaces de producir fases cristalino líquidas se clasifican como pertenecientes a una de dos clases distintas de materiales: los mesógenos anisométricos y las moléculas anfifílicas.



**Figura 1.2** Ejemplos típicos de los principales tipos de moléculas que forman cristales líquidos.

En la Figura 1.2 se muestran ejemplos típicos de los principales tipos de moléculas que forman fases cristalino líquidas. La primera clase incluye moléculas anisométricas en forma de vara (calamíticas) o disco (discóticas) que en la mayoría de los casos generan cristales líquidos exclusivamente termotrópicos. La segunda clase incluye moléculas anfifílicas como detergentes y lípidos que forman mesofases liotrópicas e inclusive termotrópicas. Es claro que pueden existir compuestos que presentan ambos tipos de comportamiento y en este caso se denominan anfotrópicos.<sup>3</sup>

### 1.2.2 Mesofases presentes en sistemas calamíticos termotrópicos

Dado que el tema principal de este trabajo es la relación entre la estructura molecular y el comportamiento cristalino líquido en una clase de materiales a los cuales se los conoce como dímeros cristalino líquidos formados por moléculas calamíticas termotrópicas, sólo

<sup>3</sup> Tschierske, C. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 298.

trataremos en mayor detalle los aspectos referidos a moléculas en forma de varilla, mientras que los otros tipos de moléculas u organizaciones supramoleculares que forman sistemas cristalino líquidos no serán tratados aquí.<sup>4</sup>

Sin tener en cuenta la estructura molecular específica de las especies que las forman, las fases cristalino líquidas pueden ser clasificadas de acuerdo al grado de orden alcanzado por sus partes constituyentes y la simetría dentro de las mesofases tal como se adelantó en la Figura 1.1.

Las mesofases en las cuales se mantiene el orden orientacional, pero se pierde totalmente el orden posicional son llamadas cristales líquidos nemáticos. Sin embargo, el orden posicional a menudo sólo se pierde en una o en dos dimensiones. Dichas mesofases que retienen parte del orden posicional cristalino y forman capas o láminas se denominan esmécticas. Gran cantidad de las moléculas calamíticas muestran una mesofase nemática y/o mesofases posicionalmente ordenadas o esmécticas.

La fase esméctica es más ordenada que la nemática. Hay varias fases esmécticas, es decir, la fase esméctica muestra polimorfismo. Esto se debe a que la naturaleza laminar de las fases esmécticas permite varias combinaciones de correlaciones moleculares tanto *entre* las capas como *dentro* de la capa.

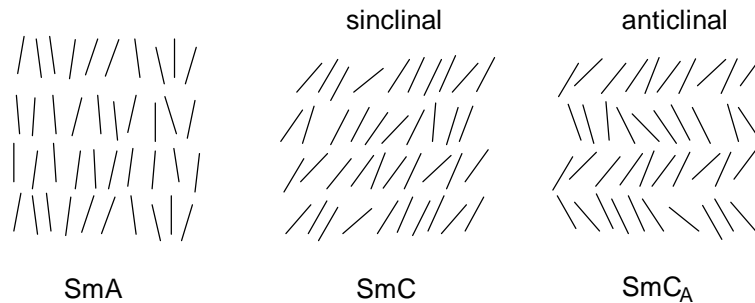
Para analizar en primer lugar las correlaciones moleculares entre las capas, en la Figura 1.3a sólo se muestran las fases esmécticas del tipo fundido SmA y SmC, o sea, sin orden posicional adicional dentro de las capas. En la fase SmA los mesógenos se encuentran con una distribución aleatoria de las inclinaciones de su eje polar (eje molecular longitudinal) con respecto a la normal de la capa, por lo que esta fase es ópticamente uniaxial. En forma sencilla, se puede considerar que todos los mesógenos se encuentran dentro de la capa sin correlación lateral y orientados paralelamente a la normal. La misma organización con los mesógenos perpendiculares a la capa se encuentra tanto en la capa inferior como en la superior.

En el caso de la fase SmC, los mesógenos poseen su eje polar distribuido y correlacionado alrededor de un ángulo con respecto a la normal de la capa. En forma sencilla, se puede considerar que todos los mesógenos se encuentran dentro de la capa sin correlación lateral e inclinados con respecto a la normal. Cuando la misma organización con los mesógenos inclinados se encuentra tanto en la capa inferior como en la superior, la fase se denomina SmC sinclinal y dado que es la más frecuente se la menciona simplemente como SmC. Por otro lado, si la orientación de la inclinación cambia alternadamente en 180

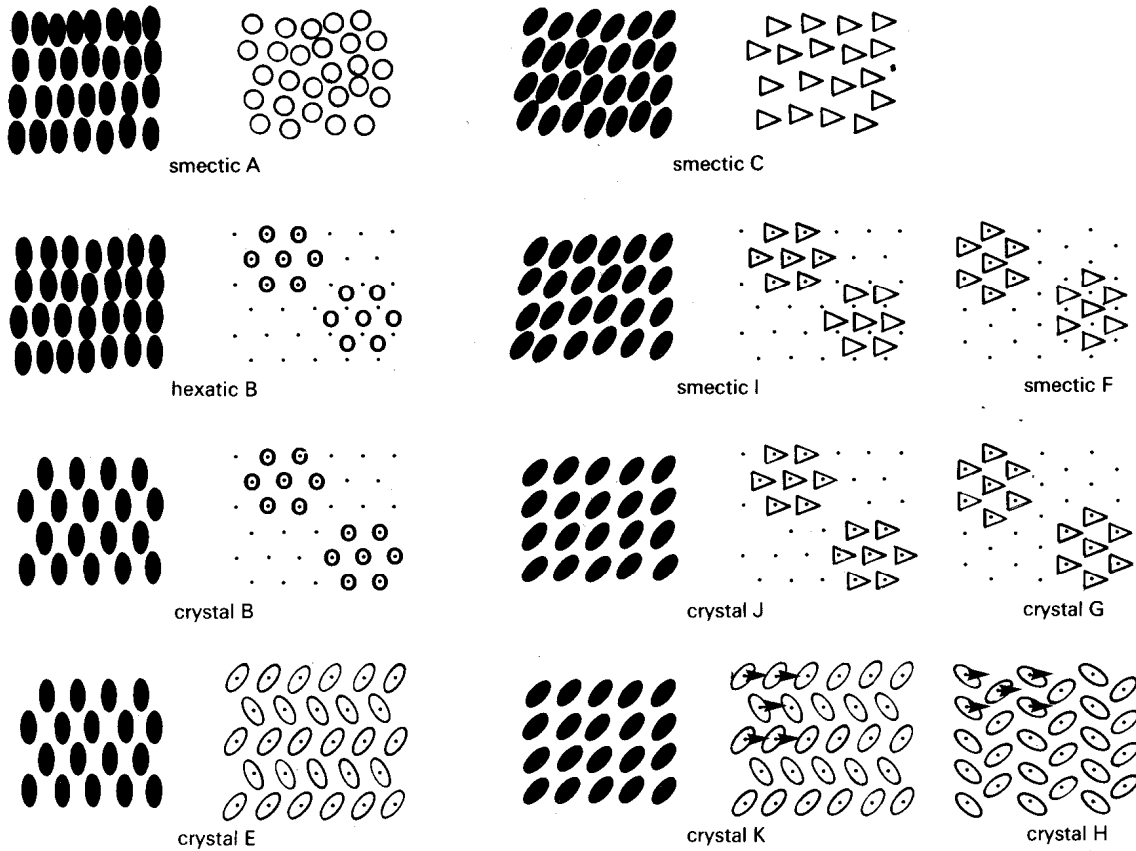
---

<sup>4</sup> Demus, D. *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 75.

grados, la fase se denomina SmC anticlinal y se menciona como SmC<sub>A</sub>. Cabe mencionar que si bien los ordenamientos sinclinales son muy frecuentes, los ordenamientos anticlinales son raramente observados en cristales líquidos que poseen un único mesógeno.



a) Correlaciones moleculares *entre* láminas. Vista lateral de mesofases termotrópicas de fluidos ordenados posicionalmente formados por moléculas calamíticas. Fase esméctica A = SmA, fase esméctica C = SmC y fase esméctica C anticlinal = SmC<sub>A</sub>.



b) Correlaciones moleculares *entre* y *dentro* de las láminas. Vista lateral y superior de cada mesofase con mesógenos paralelos (SmB, B, E) e inclinados (SmI, SmF, J, G, K y H).<sup>5</sup>

**Figura 1.3.** Correlaciones moleculares *entre* láminas y *dentro* de láminas. Cristales líquidos esmécticos y cristales esmécticos.

<sup>5</sup> a) Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystal-Textures and Structures*, Leonard Hill, London, 1984, pagina 153. b) Referencia 1, página 53.

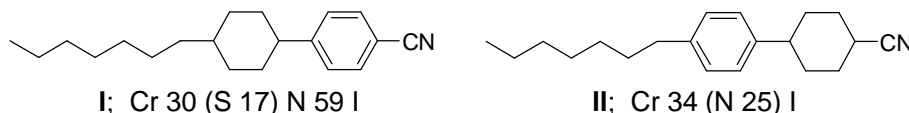
En principio, las mesofases laminares (esmécticas) termotrópicas se pueden dividir en los cristales líquidos esmécticos y los cristales esmécticos, ver la Figura 1.3b.

Ya se describieron las mesofases esmécticas de menor orden, SmA y SmC. Además, la presencia de orden posicional dentro de las capas de las fases SmA y SmC con correlación lateral local ( $\sim 150\text{-}600 \text{ \AA}$ ) pero sin correlación de largo rango dentro de la capa (y además sin que exista correlación entre las capas) origina una serie de organizaciones que pueden considerarse verdaderos líquidos, aunque sean más viscosos que las fases nemáticas, y por lo tanto son cristales líquidos. Este es el caso de las fases con los mesógenos ordenados localmente de manera hexagonal dentro de la capa, ya sea con los mesógenos perpendiculares a la capa (SmB o SmB<sub>n</sub> o hexática B) o inclinados según el vértice (SmI) o un lado (SmF) de la red hexagonal. En la Figura 1.3b la dirección de la inclinación está indicada por la dirección de las secciones “triangulares” de las moléculas.

Por otro lado, en los cristales esmécticos existe correlación posicional de largo alcance dentro de la capa y entre las capas. Estos cristales esmécticos no son líquidos sino cristales blandos. Sin embargo, dado que poseen considerable desorden en la orientación molecular son mesofases y no verdaderos cristales. Los mesógenos perpendiculares a la capa se pueden organizar de manera hexagonal (B) o rectangular (E) en fases uniaxiales. De la misma manera, los mesógenos inclinados se pueden organizar de manera hexagonal (J y G) o rectangular (K y H) en fases biaxiales.

### 1.2.3 Microsegregación en mesógenos calamíticos

La influencia de la distribución intramolecular en mesógenos calamíticos de unidades estructurales polares y no polares en la formación de las fases nemática y esméctica es un hecho muy conocido,<sup>6</sup> aunque la microsegregación es un concepto inherente a los sistemas liotrópicos. Como regla general, se ha demostrado que las unidades rígidas polares y aromáticas no deben ser interrumpidas por segmentos no polares alifáticos o cicloalifáticos.



**Figura 1.4.** Cristales líquidos con distinta distribución de unidades polares y apolares y una cadena terminal alifática ( $n = 7$ ).

Los compuestos I y II, por ejemplo, difieren exclusivamente en la posición del anillo apolar de ciclohexano y esto tiene una gran influencia sobre la estabilidad de sus mesofases

<sup>6</sup> Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.



respectivas. En I las partes polares y no polares están segregadas. Por otro lado, en el cristal líquido II el anillo ciclohexano lipofílico separa el grupo nitrilo polar del anillo aromático polar.

Esto significa que además de la geometría molecular y los efectos espaciales conformacionales, la microsegregación también contribuye a la estabilización de las mesofases. Generalmente, la microsegregación estará favorecida en moléculas con un contraste intramolecular bien definido, es decir, en compuestos con segmentos polares/rígidos y no-polares/flexibles muy diferentes. En estos casos, las fases cristalino líquidas esmécticas son estabilizadas. Como vimos anteriormente, si esas regiones diferentes se alternan dentro de la molécula, la estabilidad de las fases cristalino líquidas disminuye.

Usualmente se considera que la organización paralela de los núcleos rígidos de las moléculas calamíticas es el factor más importante que origina su cristalinidad líquida. Pero sólo la formación de fases nemáticas depende exclusivamente del factor geométrico, o sea de la forma anisométrica rígida de las moléculas individuales.

La formación de las capas esmécticas es inducida principalmente por la microsegregación. En realidad, las unidades rígidas calamíticas proveen un contraste intramolecular a las cadenas alifáticas flexibles usualmente unidas a ellas. Como resultado, las fases esmécticas son estabilizadas por el alargamiento de cadenas alifáticas terminales.

A partir de una cierta longitud de las cadenas terminales alifáticas flexibles (aproximadamente  $n > 6$ ), los núcleos rígidos y las cadenas alifáticas se separan en diferentes regiones formando superficies de contacto. Debido a que esas dos unidades poseen un diámetro aproximadamente igual, en la mayoría de los casos los agregados resultan laminares (capas esmécticas). Además, la topología de la conexión de las cadenas flexibles en los extremos de las unidades rígidas provee una preorientación distinta de esas cadenas y de esa manera la formación de las capas esmécticas es adicionalmente favorecida. Así, pequeñas diferencias entre el llenado espacial de los núcleos rígidos y las cadenas terminales colgantes pueden ser compensados inclinando los núcleos aromáticos con respecto a la capa normal, la cual conduce a fases esmécticas inclinadas (fases  $S_C$ ).

En resumen, las propiedades únicas de los cristales líquidos son alcanzadas por la combinación del orden y movilidad en un nivel molecular. La movilidad es causada por el movimiento térmico de las moléculas, mientras que el orden es provisto por una combinación de anisometría molecular, fuerzas atractivas y micro-segregación.

Dependiendo de la estructura molecular particular una de esas fuerzas ordenadoras puede predominar. Por ejemplo, el estado nemático es principalmente causado por la anisometría de las moléculas o de los agregados mientras que los sistemas liotrópicos de los

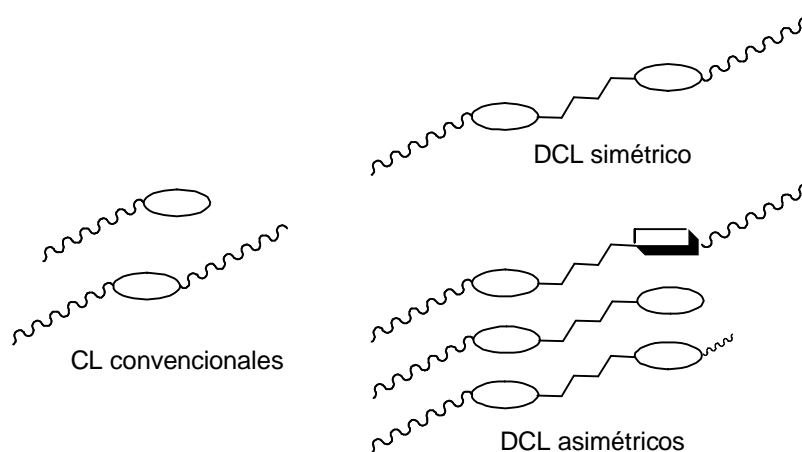
detergentes o lípidos están predominantemente organizados por micro-segregación y fuerzas atractivas.

La separación de las unidades químicamente distintas (rígida, flexible, alifática, polar, perfluorinada, oligosiloxano, etc.) lleva a la formación de interfases que separan regiones con distintas características. Esa microsegregación depende del grado de las diferencias químicas y estructurales. En bloques pequeños como en los lípidos, la diferencia química entre bloques debe ser grande pero si las unidades diferentes son de gran tamaño, aún muy pequeñas diferencias en la estructura química conducen a la microsegregación.

### 1.3 DIMEROS CRISTALINO LIQUIDOS

#### 1.3.1 Dímeros cristalino líquidos simétricos y asimétricos

Desde el punto de vista estructural, la gran mayoría de los cristales líquidos termotrópicos de baja masa molar están formados por moléculas que contienen una unidad central semi-rígida o mesogénica a la cual se unen una o dos cadenas alquílicas terminales, ver Figura 1.5.<sup>7</sup> Los dímeros cristalino líquidos, DCL, pueden ser divididos en dos clases generales: simétricos y no simétricos. En un DCL simétrico las dos unidades mesogénicas semirígidas idénticas son unidas por un espaciador flexible, que normalmente consiste de una cadena lineal alquílica, mientras que en un dímero no simétrico la estructura de los mesógenos es diferente. Por lo tanto, un dímero simétrico posee un plano de simetría interno. Esta asimetría puede desaparecer por multitud de variaciones estructurales tales como: por la presencia de mesógenos diferentes, cadenas terminales diferentes, falta de una cadena terminal, distinta longitud de las cadenas terminales, etc.



**Figura 1.5** Arquitectura molecular de CL convencionales y de DCL simétricos y asimétricos.

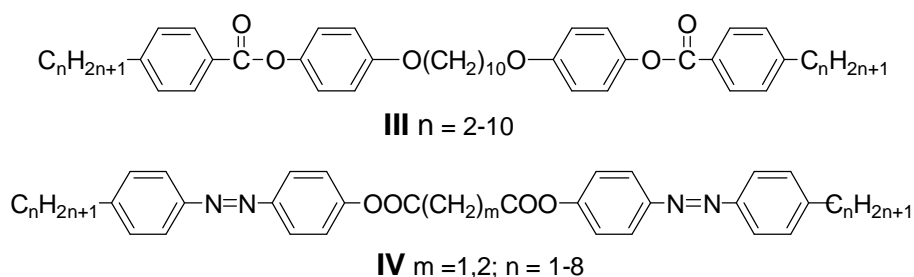
<sup>7</sup> Gray, G.W. in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed. Luckhurst, G. R.; Gray, G. W. Academic Press, London, 1979, pp. 1.

Como vimos en la sección anterior, las interacciones anisotrópicas entre los mesógenos de cristales líquidos convencionales, que generalmente consisten de anillos aromáticos unidos a través de pequeños grupos, dan origen al fenómeno de cristalinidad líquida. Por otro lado, las cadenas alquílicas terminales generalmente contribuyen tanto a aumentar la microsegregación como a disminuir el punto de fusión del compuesto permitiendo así que se manifieste el comportamiento cristalino líquido.

Aunque durante mucho tiempo se consideró que el centro de un cristal líquido de baja masa molecular debía ser una unidad rígida, durante los años '80 Griffin y Britt<sup>8</sup> observaron propiedades de cristalinidad líquida en diésteres formados por dos unidades mesogénicas unidas por un espaciador, **III** (Esquema 1.1), es decir que contenían un centro altamente flexible en lugar de uno semi-rígido.

Este informe, que en realidad era un intento para obtener información con el fin de explicar el comportamiento mesomórfico de polímeros cristalino líquidos de cadena principal semi-flexible que presentaban un rango inusual de comportamiento cristalino líquido,<sup>9,10</sup> tuvo gran repercusión y modificó completamente dicha concepción y abrió un amplio campo de estudio en una nueva arquitectura molecular, ver Figura 1.5. Cabe destacar que en esta época se demostró también que varias estructuras moleculares no convencionales presentaban cristalinidad líquida.<sup>11</sup>

**Esquema 1.1**



También es importante destacar que Griffin y Britt en realidad no descubrieron los dímeros cristalino líquidos ya que dos reportes previos realizados por Vorländer en 1927 en alcoxiarobencenos, **IV**, y por Strzelecki en 1975 ya consignaban su existencia aunque tuvieron bajo impacto y fueron esencialmente pasados por alto.<sup>12,13</sup>

<sup>8</sup> Griffin, A. C.; Britt, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4957.

<sup>9</sup> Ober, C. K.; Jin, J.; Lenz, R. W. *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *59*, 103.

<sup>10</sup> Bhowmik, P. K.; Garay, R. O.; Lenz, R. W. *Makromol.Chem.* **1991**, *192*, 415.

<sup>11</sup> Demus, D. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 75.

<sup>12</sup> Vorländer, D. *Z. Phys. Chem.* **1927**, *126*, 449.

<sup>13</sup> Rault, J.; Liebert, L.; Strzelecki, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1175.

Los dímeros, y en menor medida otros oligómeros, han sido el foco de considerable interés en investigación no sólo por su potencial tecnológico, sino también porque exhiben un inusual comportamiento de cristal líquido en comparación con los mostrados por los mesógenos convencionales de baja masa molar.<sup>14,15,16</sup> Estos comportamientos incluyen la marcada dependencia de sus propiedades de transición en el largo y paridad de los espaciadores flexibles que unen las unidades mesogénicas, la observación de una transición nemática–nemática y la ocurrencia de fases esmécticas alternadas.

A partir de todos los estudios realizados en DCL se comprobó que las temperaturas de transición y el tipo de mesofases observadas dependen de cada uno de los elementos constitutivos de su estructura molecular, es decir, de:

- a. la longitud y paridad del espaciador flexible
- b. la naturaleza química del espaciador
- c. la estructura molecular del grupo mesogénico
- d. la naturaleza de las cadenas o grupos terminales.

A continuación se analizará en detalle el efecto de dichas modificaciones estructurales en el comportamiento mesomórfico de DCL.

### 1.3.2 Efecto de la longitud y paridad del espaciador flexible. Efectos par-impar

Para ejemplificar estos efectos inusuales mostrados por los DCL, se muestra a continuación el comportamiento de la serie de dímeros simétricos **BCBOM**, **V**, Esquema 1.2, que puede considerarse la serie de DCL más extensamente estudiada y la única serie para la cual se ha preparado una gama tan amplia de longitudes de cadena del espaciador: desde tres hasta veinticuatro unidades de metilenos,  $m = 3-24$ .<sup>17,18</sup>

Cabe señalar que consideraciones de tipo sintéticas son la razón principal por la cual generalmente sólo los dímeros que poseen espaciadores de entre 3 y 12 átomos de carbono son informados en la literatura. En este caso se encontró que los veintidos homólogos pertenecientes a esta serie presentan un comportamiento nemático.

La Figura 1.6 muestra las dependencias de sus temperaturas de fusión, de la transición nemática-isotrópica,  $T_{NI}$ , y del cambio de entropía asociado con la transición nemática-isotrópica,  $\Delta S_{NI}/R$ , respecto al largo del espaciador,  $m$ . Puede observarse que las

<sup>14</sup> Imrie, C. T.; Henderson, P. A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 298.

<sup>15</sup> Imrie, C. T.; Henderson, P.A. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 2096.

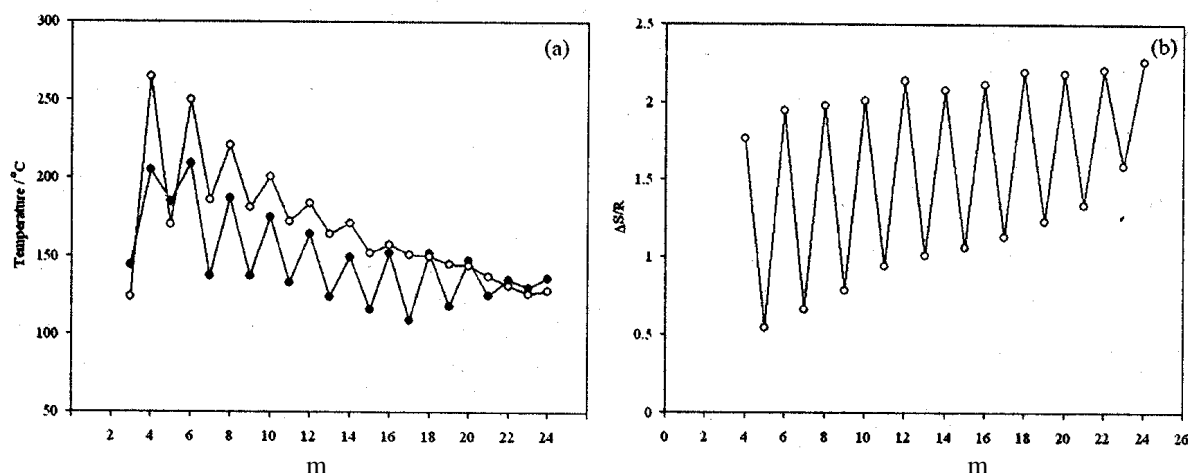
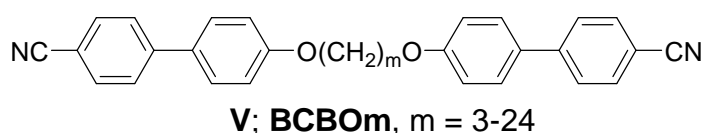
<sup>16</sup> Imrie, C. T.; Henderson, P.A.; Yeap, G.-Y. *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 755.

<sup>17</sup> Emsley, J. W.; Luckhurst, G. R.; Shilstone, G. N.; Sage, I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 102, 223.

<sup>18</sup> Luckhurst, G. R. *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 1335.

temperaturas de la transición N-I alternan para espaciadores de longitud corta, siendo los miembros pares los que exhiben los valores más altos. Esta alternancia es fuertemente atenuada al aumentar la longitud del espaciador y para espaciadores con una longitud de 14 o más el efecto desaparece y la  $T_{NI}$  disminuye monótonamente al aumentar  $m$ . La misma alternancia se observa para los puntos de fusión de los dímeros donde nuevamente los miembros pares de la serie presentan los valores más altos, sin embargo estos no tienden a ser atenuados al aumentar el largo del espaciador.

### Esquema 1.2



**Figura 1.6.** Dependencia de (a) las temperaturas de fusión (●) y de la transición N-I (○),  $T_{NI}$ , y (b) el cambio de entropía asociado con la transición N-I,  $\Delta S_{NI}/R$ , respecto al número,  $m$ , de grupos metileno en el espaciador flexible para la serie **BCBom**.

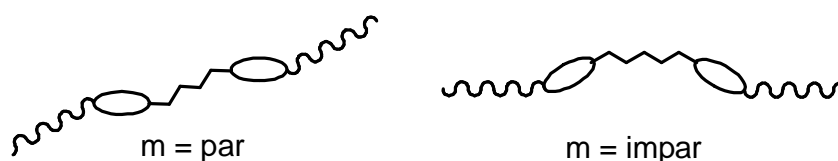
Asimismo,  $\Delta S_{NI}/R$  también presenta una alternancia pronunciada al variar el largo y la paridad del espaciador, que se mantiene aún para los espaciadores más largos aunque hay un pequeño descenso en los valores absolutos de la alternancia. En este, y en otros estudios, se ha observado que el cambio de entropía transicional para un miembro par es alrededor del triple del valor que presenta un miembro impar,  $(\Delta S_{NI}/R)_{\text{par}} \sim 3 (\Delta S_{NI}/R)_{\text{impar}}$ . Así, el comportamiento mostrado en la Figura 1.6 representa un comportamiento típico para una serie de DCL.

#### 1.3.2.1 Interpretación molecular de los efectos par-impar en fases nemáticas

Los marcados efectos par-impar en las propiedades transicionales de los dímeros que presentan fases nemáticas al variar el largo y la paridad del espaciador son a menudo atribuidas a la dependencia de la forma molecular del dímero respecto al número de átomos

que unen las dos unidades mesogénicas, considerando que el espaciador adopta una conformación completamente *trans*, ver Figura 1.7.

Es decir, un dímero con miembros pares tiene una forma en zig-zag en la cual las unidades mesogénicas están anti-paralelas mientras que un dímero con miembros impares tiene una forma acodada en la cual las unidades mesogénicas están inclinadas una respecto de la otra. Entonces, la estructura para un dímero con miembros pares es considerada más compatible con la organización molecular encontrada en la fase N de los CL convencionales que con la forma arqueada propuesta para dímeros con  $m = \text{impar}$ .



**Figura 1.7.** Forma molecular de DCL simétricos con espaciadores con número par (zig-zag) e impar (arqueada) de metilenos.

Se encuentra así que el dímero con miembros impares (arqueado) se comporta como un mesógeno convencional de baja masa molar mientras que los dímeros con miembros pares (zig-zag) presentan cambios entrópicos considerablemente mayores.

El análisis riguroso de la dependencia de las propiedades transicionales con la longitud y paridad del espaciador debe incluir un gran número de conformaciones y no solamente la conformación *trans*.<sup>19</sup> En la fase isotrópica aproximadamente la mitad de los confórmeros de los dímeros de miembros pares son esencialmente lineales mientras que para un dímero de miembros impares sólo el 10% son lineales. La distribución conformacional cambiará en la transición I' N siendo favorecidos aquellos confórmeros más anisotrópicos en la fase N. La medida en que la distribución conformacional será modificada depende de la energía conformacional de los confórmeros anisotrópicos, la cual es mayor para dímeros con miembros impares que para los pares.

Por lo tanto, en la transición hacia la fase nemática para los dímeros con miembros pares, la mayoría de los dímeros acodados son convertidos a la forma lineal la cual mejora el orden orientacional de la fase nemática dando como resultado una  $\Delta S_{N/R}$  mayor que la esperada para un mesógeno convencional de baja masa molar.

En comparación, para un dímero de miembros impares la diferencia de energía libre entre los confórmeros acodados y lineales es tal que el orden orientacional de la fase N es

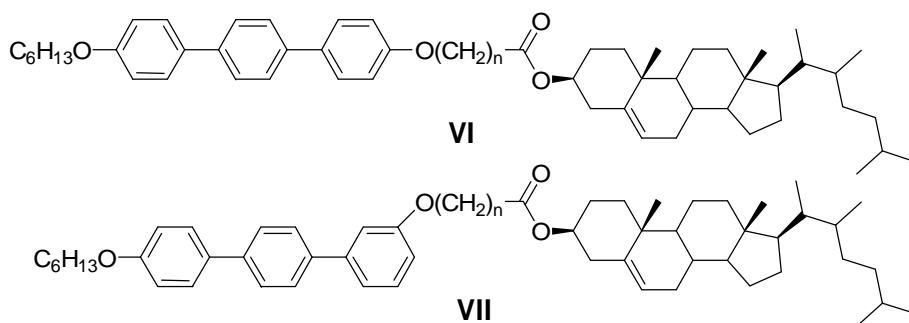
<sup>19</sup> Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R. in Handbook of Liquid Crystals, ed. Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 801.

insuficiente para convertir confórmeros acodados en confórmeros lineales. Así, el orden orientacional de la fase N no mejora, observándose una  $\Delta S_{Nl}/R$  menor.

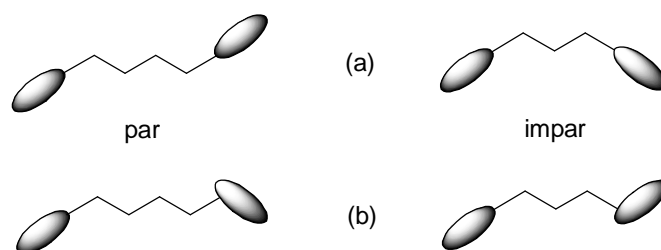
### 1.3.2.2 Influencia del punto de enlace del conector

El sentido de la alternancia en las propiedades transicionales exhibida por los dímeros puede ser invertida cambiando el punto de enlace del espaciador con las unidades mesogénicas de la posición para a la posición meta.

#### Esquema 1.3



Marcelis *et al.*<sup>20</sup> informó las propiedades de dos series de dímeros no simétricos para las cuales la única diferencia era que el espaciador estaba unido en la posición *para* en uno, **VI**, y en la posición *meta* en el otro, **VII**, ver Esquema 1.3.



**Figura 1.8.** Representaciones esquemáticas de las formas moleculares de dímeros con miembros impares y pares cuyos grupos mesogénicos están unidos por (a) dos uniones para y (b) una unión para y una unión meta.

El sentido de alternancia en las temperaturas de isotropización y entropías difiere para las dos series. Para los materiales con unión *para* los miembros pares de la serie muestran los valores más altos de temperatura de isotropización y cambios de entropía asociados.

En contraste, para los materiales con unión meta son los miembros impares en lugar de los pares los que presentan las temperaturas de transición más altas y las entropías transicionales más grandes. Esto puede ser interpretado en términos de las formas moleculares promedio y el cambio en la posición de unión ya que ahora hay más

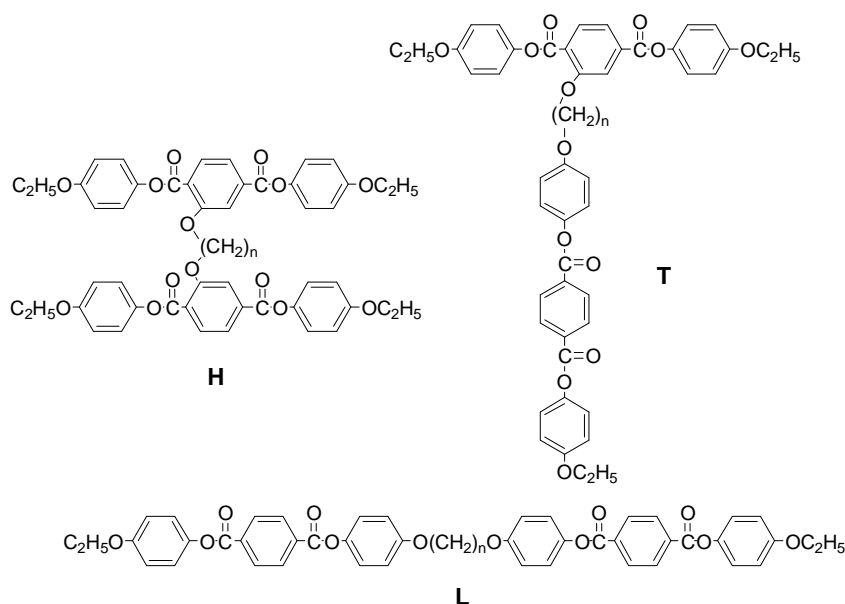
<sup>20</sup> Marcelis, A. T. M.; Koudijs, A.; Sudhölter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 1515.

conformaciones para los materiales de miembros impares con unión *meta* los cuales mantienen las dos unidades mesogénicas más o menos paralelas de lo que están para un espaciador par. Esta diferencia de forma se muestra esquemáticamente en la Figura 1.8 para las conformaciones totalmente *trans* de un miembro par y uno impar para cada serie.

Sin embargo se pueden efectuar cambios más drásticos en la arquitectura molecular, ver Esquema 1.4. Por ejemplo, si bien la gran mayoría de los DCL consisten en dos unidades mesogénicas idénticas unidas en posiciones terminales, Jin et al. investigaron los efectos del cambio de los puntos de enlace de los espaciadores a las unidades mesogénicas de la parte terminal a su centro.<sup>21</sup>

Las tres posibles estructuras son el dímero lineal convencional, **L**, un dímero con forma de **H** con las unidades mesogénicas unidas lateralmente y un dímero con forma de **T** conteniendo una unidad mesogénica unida de manera lateral y terminal.

**Esquema 1.4**



Los dímeros lineales muestran las temperaturas de isotropización más altas y los dímeros laterales las más bajas. El comportamiento esméctico sólo es observado para dímeros laterales mientras que los dímeros en **T** y los lineales muestran exclusivamente un comportamiento nemático.

Este estudio sólo considera espaciadores pares ( $n = 4, 8, 12$ ) y para las tres series la temperatura de isotropización decrece a medida que aumenta el largo del espaciador. Se ha sugerido que la fuerte tendencia nemática de los dímeros en **T** implica que el espaciador

<sup>21</sup> Bae, W.-S.; Lee, J.-W.; Jin, J.-I. *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 59.

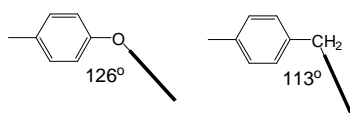


adopta conformaciones en las cuales las dos unidades mesogénicas están más o menos coparalelas. Esto está sustentado por la débil dependencia de la temperatura de isotropización con el largo de los espaciadores observada para los dímeros en **T** con respecto a la observada para los dímeros lineales convencionales.

### 1.3.2.3 Influencia de la naturaleza del grupo que une el conector en los efectos par-impar

Las magnitudes de las alternancias vistas para las  $T_{NI}$  y las  $\Delta S_{NI}/R$  asociadas a medida que varía el largo y la paridad del espaciador depende de la naturaleza del grupo que une el espaciador con los mesógenos. Por ejemplo, el cambio en el espaciador de una unión éter,  $-O-(CH_2)_n-O-$ , a una unión metileno,  $-CH_2-(CH_2)_n-CH_2-$ , produce un descenso en las  $T_{NI}$  pero esta reducción es mucho mayor para espaciadores impares que para los pares.<sup>22,23,24</sup>

En contraste, el cambio de entropía es mayor para dímeros pares unidos por espaciadores  $-(CH_2)-$  que para el correspondiente compuesto unido  $-O-$ , pero esta tendencia se invierte para dímeros impares. Así las magnitudes de las alternancias son mayores para materiales con uniones metilenos que las que presentan uniones eter. Estas diferencias relativamente sorprendentes en el comportamiento transicional fueron interpretadas en términos de las diferencias en la geometría molecular y específicamente, el ángulo de enlace entre el eje *para* del grupo mesogénico y el primer enlace en el espaciador.<sup>25</sup>



**Figura 1.9.** Representaciones esquemáticas de la influencia sobre la geometría molecular del grupo que une el espaciador.

Para los materiales con uniones éter este ángulo de enlace es mayor que para los dímeros con uniones metileno. Así, la conformación totalmente *trans* de un dímero con uniones éter presenta mayor linealidad que la correspondiente a un dímero con uniones metileno y esta mayor anisotropía molecular origina  $T_{NI}$  más elevadas.

### 1.3.3 Efecto de la naturaleza química del espaciador

La mayoría de los DCL contienen espaciadores alquílicos flexibles como se mostró con **V**, **VI** y **VII**. Sin embargo, la dependencia de las propiedades de los dímeros con la naturaleza química del espaciador ha sido estudiada por muchos grupos. El primer estudio sistemático de la dependencia de las propiedades transicionales de dímeros cristalino

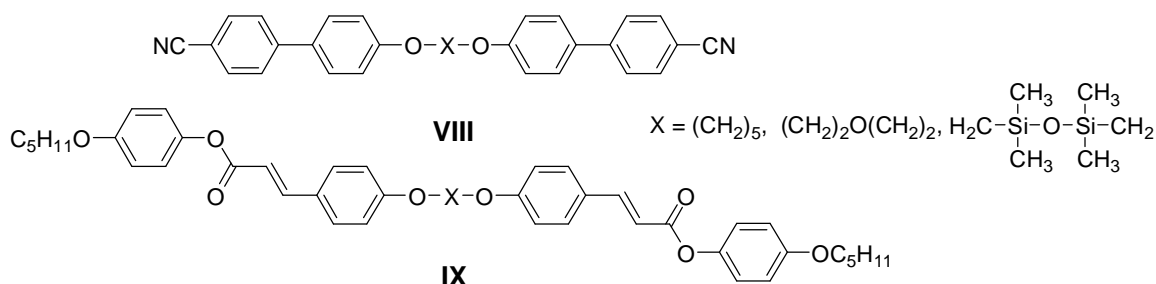
<sup>22</sup> Barnes, P.; Douglass, A. G.; Heeks, S. K.; Luckhurst, G. R. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 603.

<sup>23</sup> Henderson, P. A.; Niemeyer, O.; Imrie, C. T. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 463.

<sup>24</sup> Henderson, P. A.; Seddon, J. M.; Imrie, C. T. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1499.

<sup>25</sup> Ferrarini, A.; Luckhurst, G. R.; Nordio, P. L.; Roskilly, S. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1460.

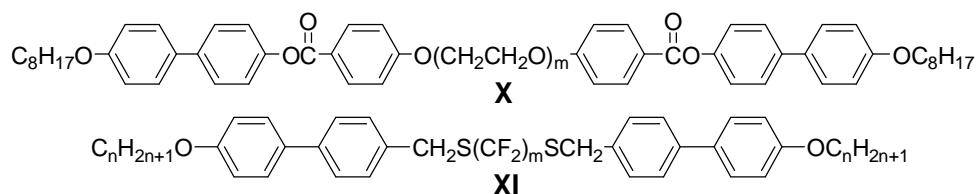
líquidos con la naturaleza química del espaciador fue llevada a cabo por Creed *et al.* en los dos grupos de dímeros que presentan carácter nemático, Figura 1.10.<sup>26</sup> En ambas series, la cadena alifática mostró las temperaturas de isotropización más altas y las más bajas se observaron con el espaciador disiloxano. Esta tendencia sugiere una relación inversa entre la temperatura de isotropización y la flexibilidad del espaciador.



**Figura 1.10.** Estructuras moleculares de DCL simétricos en los cuales se modificó la naturaleza química del espaciador.

Por otro lado, Kato y sus colaboradores han estudiado la serie **X** que posee grupos oligo(etilenoxi) como espaciadores, Esquema 1.5.

#### Esquema 1.5



El interés en estas cadenas polares radica en su potencial aplicación como conductores iónicos anisotrópicos. Estos DCL presentan fases esmécticas y nemáticas.<sup>27</sup> Sin embargo, con la adición de triflato de litio desaparece el comportamiento nemático, lo que se atribuyó a la solvatación preferencial de los iones litio por los segmentos oligo(etilenoxi) lo cual aumenta la tendencia hacia la microsegregación y favorece la formación de la fase esméctica. En estos materiales se han medido conductividades anisotrópicas de aproximadamente  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  en la fase SmA. Estos dímeros pueden ser considerados como análogos de baja masa molecular de polímeros cristalino líquidos de cadena lateral iónicamente conductores.<sup>28</sup>

<sup>26</sup> Creed, D.; Gross, J. R.; Sullivan, S. L.; Griffin, A. C.; Hoyle, C. E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *149*, 185.

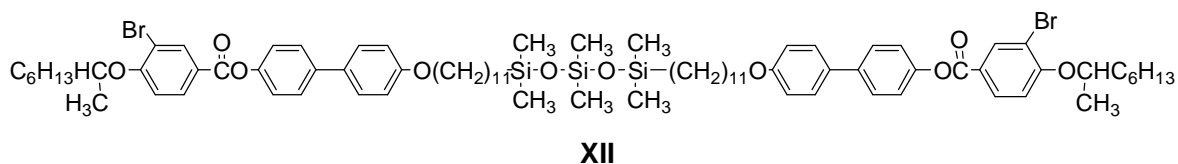
<sup>27</sup> Ohtake, T.; Kanie, K.; Yoshizawa, M.; Mukai, T.; Ito-Akita, K.; Ohno, H.; Kato, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *364*, 589.

<sup>28</sup> Imrie, C. T.; Ingram, M. D.; McHattie, G. S. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 832.

Por otro lado, el reemplazo del espaciador alquílico por uno que contiene un segmento perfluoroalquílico, ver serie **XI**<sup>29</sup> en Esquema 1.5, genera dímeros de naturaleza exclusivamente esméctica. La gran preferencia para la formación de la fase esméctica se debería a las interacciones desfavorables entre el espaciador perfluoroalquílico polar y las cadenas terminales oxialquílicas apolares.

Al igual que los espaciadores perfluoroalquílicos, el uso de espaciadores basados en el disiloxano genera dímeros que tienen tendencia a formar fases esmécticas por microsegregación.<sup>30,31</sup> Además, los siloxanos inducen a los mesógenos a inclinarse dentro de la capa y formar fases SmC. Así, Coles et al.<sup>32</sup> han insertado un siloxano a la mitad del espaciador de DCL. Este dímero sólo exhibe la fase SmC<sub>A</sub><sup>\*</sup>. La supresión del comportamiento nemático en materiales de este tipo ha sido atribuida al aumento en la separación de la microfase de los segmentos aromáticos, el siloxano y los segmentos alquílicos.

**Esquema 1.6**



### 1.3.4 Efecto de la estructura molecular del grupo mesogénico

La mayoría de los DCL informados en la literatura contienen unidades mesogénicas aromáticas convencionales similares a las encontradas en los CL convencionales, tales como arilazometinos o arilazo- derivados. Las tendencias en las temperaturas de transición son también similares. Por ejemplo, el aumento de la longitud del núcleo rígido mediante la inserción de enlaces insaturados cortos entre los anillos aromáticos aumenta las temperaturas de isotropización, mientras que la sustitución lateral hace que las temperaturas de isotropización disminuyan.

### 1.3.5 Efecto de la naturaleza de las cadenas o grupos terminales

Es muy difícil aislar el efecto de la naturaleza de las cadenas o grupos terminales sobre las temperaturas de transición y el tipo de mesofases que forman los DCL de las otras modificaciones estructurales, principalmente aquellas que están relacionadas con la

<sup>29</sup> Yang, X. T.; Takeshita, S.; Yano, S. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 365, 1095.

<sup>30</sup> Olsson, N.; Helgee, B.; Andersson, G.; Komitov, L. *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 1139.

<sup>31</sup> Guillon, D.; Osipov, M. A.; Mery, S.; Siffert, M.; Nicoud, J. F.; Bourgoigne, C.; Sebastiao, P. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2700.

<sup>32</sup> Robinson, W. K.; Carboni, C.; Kloees, P.; Perkins, S. P.; Coles, H. J. *Liq. Cryst.* **1998**, 25, 301.

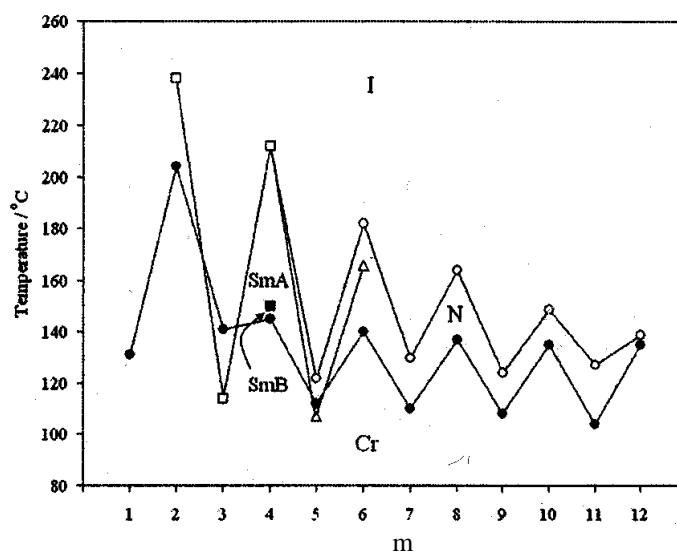
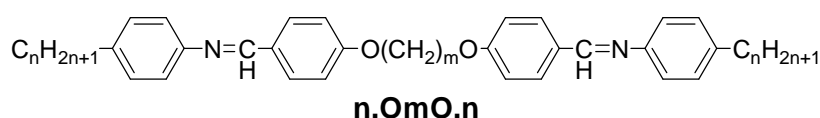
naturaleza del espaciador. Por ello es conveniente separar el análisis en el comportamiento mesomórfico de los DCL simétricos por un lado y los DCL asimétricos por el otro.

### 1.3.5.1 Dímeros simétricos y fases esmécticas

Dado que un DCL posee regiones químicamente distintas, cabría pensar que regularmente presentarían comportamientos esmécticos. Sin embargo, luego del redescubrimiento de los DCL en los años '80 se sintetizaron numerosos dímeros nuevos y se observó que la gran mayoría presentaban sólo comportamiento nemático. Hasta se llegó a pensar que la arquitectura dimérica inherentemente suprimía la formación de fases esmécticas.

La situación era relativamente inesperada dado que, ver sección 1.2.3, la formación de la fase esméctica es por lo general favorecida por la inhomogeneidad molecular que provoca disparidad en las fuerzas de las diversas interacciones entre los segmentos moleculares diferentes generando así la fuerza motriz para la separación de microfases y por lo tanto una organización molecular esméctica. Recién en los años '90 se reportó la primer familia de DCL, **n.OmO.n**, que presentaban un rico polimorfismo esméctico, ver Esquema 1.7.<sup>33</sup>

#### Esquema 1.7



**Figura 1.11.** Dependencia de las temperaturas de transición con el número de unidades metileno,  $m$ , en el espaciador flexible para la serie **4.OmO.4**; ● indica el punto de fusión, □ las transiciones SmA-I, ○ las transiciones N-I, △ las transiciones SmA-N y ■ las transiciones SmB-SmA.

La Figura 1.11 muestra la dependencia de las temperaturas de transición con  $m$  para la serie **4.OmO.4** (posee grupos butoxi como cadenas terminales) que presenta tanto

<sup>33</sup> Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Seddon, J. M. *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 203.

comportamiento nemático como esméctico. Se aprecia claramente la pronunciada alternancia en las temperaturas de isotropización, que se reduce a medida que  $m$  aumenta.

Los miembros más cortos de la serie ( $m = 2,3,4$ ) presentan exclusivamente un comportamiento esméctico, los espaciadores de longitud intermedia ( $m = 5,6$ ) mostraban ambas fases nemática y esméctica, mientras que para los miembros más largos ( $m \geq 7$ ) sólo se observó un comportamiento nemático.

Así, el aumento en el largo del espaciador parecía promover el predominio del comportamiento nemático por encima del esméctico. Se informaron las propiedades transicionales de 11 series homólogas de esta familia ( $m = 1-12$ ;  $n = 0-10$ ) llevando a la observación de un grupo de fases esmécticas que incluía las fases esmécticas A, C y F y las fases hexática B y cristal G.

Este estudio reveló una relación empírica simple entre la aparición de fases esmécticas y la estructura molecular de dímeros simétricos: para que se observe un comportamiento esméctico la longitud de la cadena terminal debe ser mayor que la mitad del largo del espaciador. Más aún, los estudios de difracción de rayos X mostraron que todas las fases esmécticas poseían una estructura de monocapa, Figura 1.12. La relación entre la estructura molecular y el comportamiento esméctico resultó ser válida para un gran número de dímeros simétricos. En realidad, frecuentemente se menciona que se conocen pocas excepciones.

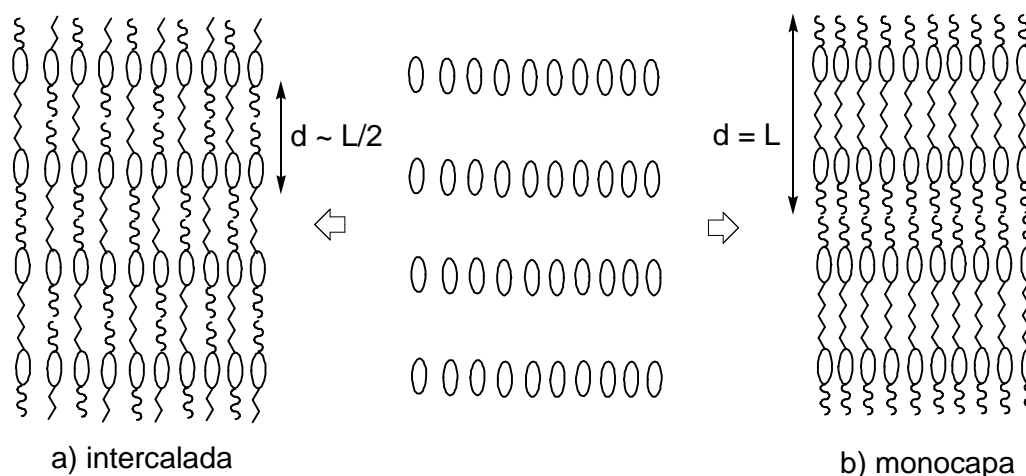
La formación de la fase esméctica se debe a una separación de microfase donde las unidades mesogénicas forman un dominio mientras que las cadenas alquílicas constituyen otro. La fuerza impulsora para la separación de microfase puede ser pensada en términos energéticos o bien entrópicos. Energéticamente, si la media de las interacciones mesógeno-mesógeno y cadena-cadena es más favorable que las interacciones mezcladas mesógeno-cadena entonces ocurrirá la separación de fase. Entrópicamente, se puede considerar que la interacción entre la unidad mesogénica rígida y la cadena flexible ordena la cadena y por lo tanto es desfavorable y da origen a una separación de microfase.

Así, para materiales convencionales se observa que un aumento en el largo de una cadena alquílica terminal promueve un comportamiento esméctico. Esta relación también se mantiene en sistemas poliméricos, ya que un aumento en la longitud del espaciador, tanto en un polímero cristalino líquido de cadena principal semi-flexible como en un polímero cristalino líquido de cadena lateral, promueve el comportamiento esméctico a expensas del nemático.

Para DCL simétricos se pueden formar dos organizaciones esmécticas principales, Figura 1.12. Los DCL pueden organizarse de manera que los espaciadores estén mezclados con las cadenas terminales; esto se denomina fase esméctica intercalada, Figura 1.12a.

Alternativamente, todas las unidades mesógenicas de una capa están unidas a unidades mesógenicas situadas en la misma capa adyacente, Figura 1.12b. En esta organización de monocapa, hay tres dominios compuestos por las unidades mesogénicas, los espaciadores y las cadenas terminales.

Energéticamente, las interacciones laterales entre las unidades mesogénicas, las cuales son importantes en la formación de la fase esméctica, son idénticas en ambas estructuras mientras que entrópicamente, la mezcla aleatoria de las cadenas en la estructura intercalada parecería ser más favorable que su efectiva separación de microfase en la estructura de monocapa. Estas dos estructuras plausibles son las únicas si ignoramos la posibilidad de que los dímeros puedan adoptar conformaciones tipo herradura las cuales se consideran que son energéticamente muy desfavorables.



**Figura 1.12.** Esquemas mostrando las posibles formas de construir una fase esméctica usando dímeros cristalino líquidos a partir de unidades mesogénicas ordenadas en capas y que luego se unen (a) mezclando el espaciador y las cadenas alquílicas terminales originando una fase intercalada o (b) sin mezclar los diferentes tipos de cadenas dando una estructura en monocapa.

Una estructura intercalada se caracteriza por un espaciamiento de capa,  $d$ , que es aproximadamente la mitad del largo molecular,  $L$ , mientras que en la variante de monocapa el espaciado de la capa debería ser aproximadamente el largo molecular,  $d = L$ . Los datos de difracción de rayos X para la serie **n.OmO.n** muestran que sólo se forman fases esmécticas de monocapa descartando la posibilidad de la estructura intercalada.

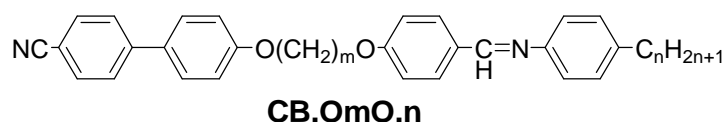
Además, la observación empírica que la ocurrencia de las fases esmécticas sucede cuando  $n > m$  fue racionalizada en términos de volumen ocupado<sup>33</sup> porque la posibilidad que estos dímeros simétricos formen una estructura intercalada no es favorable ya que las cadenas terminales sólo pueden acomodarse dentro de la estructura intercalada si la longitud combinada de las dos cadenas es igual o menor que la longitud del espaciador,  $2n \leq m$ .

Así, los autores concluyen con la observación general que los dímeros simétricos tienen una fuerte tendencia a exhibir fases esmécticas de monocapa y cuando lo hacen la longitud de las cadenas terminales normalmente excede la mitad de la longitud del espaciador. Para racionalizar esta observación, se sugirió que la interacción entre un espaciador y una cadena terminal es desfavorable y así desestabiliza la organización intercalada. Este término entálpico desfavorable compensaría el término entrópico favorable lo cual llevaría a la formación de una fase intercalada. Todavía no se ha encontrado una interpretación molecular de por qué ocurre esto.

### 1.3.5.2 Dímeros asimétricos y fases esmécticas

Un dímero no simétrico está compuesto de moléculas que contienen dos mesógenos diferentes.<sup>34,35</sup> En la mayoría de los casos las unidades mesogénicas diferentes fueron elegidas porque establecen una interacción intermolecular específica favorable entre grupos mesogénicos ricos en electrones con grupos mesogénicos deficientes en electrones.

#### Esquema 1.8



La familia más estudiada de tales compuestos son los dímeros **CB.OmO.n**, Esquema 1.8.<sup>36,37,38,39</sup> Esta estructura dimérica fue elegida porque se sabía que mezclas binarias de cristales líquidos convencionales de baja masa molar no esmécticos que contenían estas unidades mesogénicas presentaban un comportamiento esméctico, las llamadas fase esmécticas inducidas.<sup>40</sup> Además, el comportamiento de fase de los correspondientes dímeros simétricos relacionados era conocido, permitiendo comparar el comportamiento de los dímeros no simétricos con las mezclas binarias de los dímeros simétricos. La dependencia de las temperaturas de transición con el número de átomos de carbono en el espaciador flexible,  $m$ , para la serie **CB.OmO.10** se muestra en la Figura 1.13.

Las temperaturas de la transición cristal líquido-isotrópica muestran una marcada alternancia que se atenúa al aumentar la longitud del espaciador, lo cual como vimos

<sup>34</sup> Wu, C. C. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1380.

<sup>35</sup> Do, E. D.; Kim, K. N.; Kwon, Y. W.; Jin, J. I. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 511.

<sup>36</sup> Hogan, J. L.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R. *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 645.

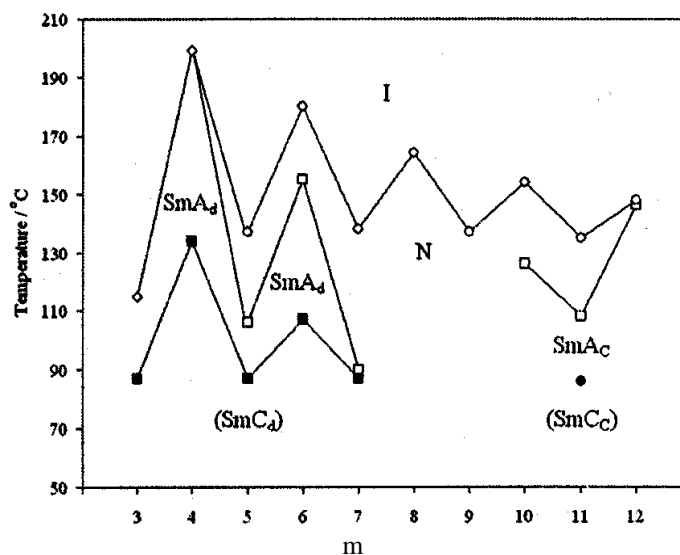
<sup>37</sup> Attard, G. S.; Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Roskilly, S. J.; Seddon, J. M.; Taylor, L. *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 529.

<sup>38</sup> Attard, G. S.; Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Roskilly, S. J.; Seddon, J. M.; Taylor, L. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1455.

<sup>39</sup> Imrie, C. T. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 1449.

<sup>40</sup> Park, J. W.; Bak, C. S.; Labes, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4398.

anteriormente es un comportamiento típico de dímeros cristalino líquidos. Sin embargo, la dependencia del comportamiento esméctico con la longitud del espaciador es inusual. Los primeros miembros de la serie,  $m = 3-7$ , presentan una fase  $SmA$  como lo hacen los miembros más largos,  $m = 10-12$ . Sin embargo, para valores intermedios de la longitud del espaciador,  $m = 8$  y  $9$ , sólo se observó comportamiento nemático. Esto es muy distinto al comportamiento de dímeros simétricos para los cuales un aumento en  $m$  simplemente tiende a promover el comportamiento nemático.



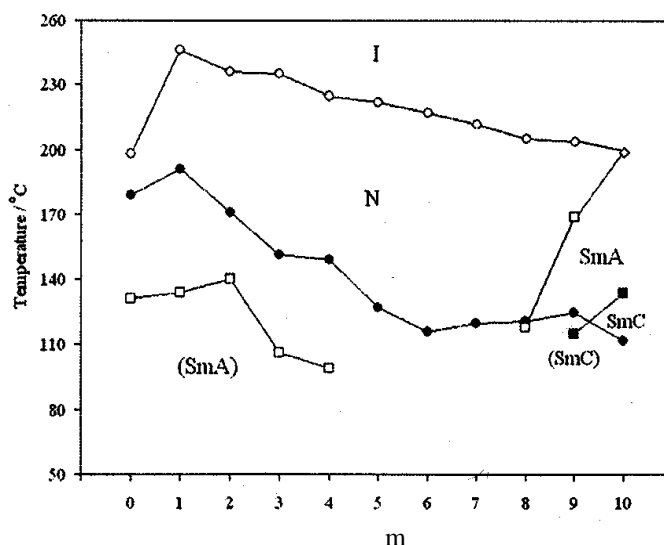
**Figura 1.13.** Dependencia de las temperaturas de transición con el número de unidades metileno,  $m$ , en el espaciador alquílico flexible para la serie **CB.OmO.10**.<sup>57,59</sup> ◇ indica las transiciones  $SmA$  interdigitada-isotrópica, ○ las transiciones  $N$ -isotrópica, ■ las transiciones  $SmA$  interdigitada- $SmC$  interdigitada, □ las transiciones  $SmA$  interdigitada- $N$ , □ las transiciones  $SmA$  intercalada- $N$ , ● las transiciones  $SmA$  intercalada- $SmC$  intercalada.

El efecto de la variación de la longitud de la cadena terminal se muestra para **CB.O4O.n** en la Figura 1.14. Los once miembros de esta serie presentan fases cristalino líquidas enantiotrópicas. La dependencia de la temperatura de la transición  $N$ - $I$  respecto a  $m$  es similar al comportamiento observado para mesógenos de baja masa molar que tienen temperaturas de transición altas.<sup>41</sup>

Puede verse también que los primeros cinco miembros presentan fases  $SmA$  y  $N$ . Los siguientes tres homólogos presentan sólo fases  $N$ . El comportamiento esméctico luego reaparece a partir del homólogo octilo. Finalmente, el miembro decilo presenta sólo comportamiento esméctico.

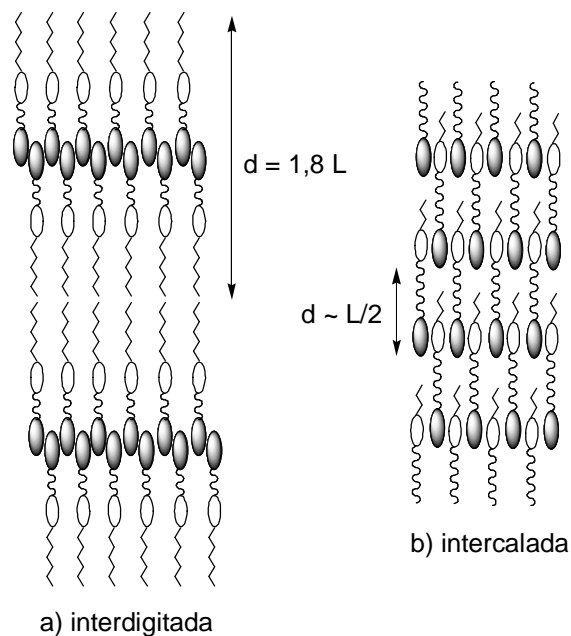
<sup>41</sup> Imrie, C. T.; Taylor, L. *Liq. Cryst.* **1989**, 6, 1.





**Figura 1.14.** Dependencia de las temperaturas de transición respecto al número de átomos de carbono,  $n$ , en la cadena alquílica terminal para la serie **CB.O4O.n**. ● indica los puntos de fusión, ○ indica las transiciones N-I (isotrópica), ◇ las transiciones SmA-I, ■ las transiciones SmC interdigitada-SmA interdigitada y □ las transiciones SmA-N.

Para la serie **CB.OmO.10** la relación entre la periodicidad esméctica o espaciamento de la capa,  $d$ , con la longitud molecular estimada para una conformación totalmente trans,  $L$ , es dependiente del largo del espaciador flexible. Así,  $d/L = 1,8$  para las fases esmécticas observadas para  $n = 3-7$ , mientras que para  $n = 10-12$  estos valores caen a sólo 0,5.



**Figura 1.15.** Representación esquemática de (a) una fase esméctica A interdigitada y (b) una fase esméctica A intercalada compuesta por dímeros no simétricos.

El mayor valor de  $d/L = 1,8$  es indicativo de una fase esméctica A interdigitada en la cual las partes iguales de la molécula se superponen, ver Figura 1.15a. La fuerza impulsora

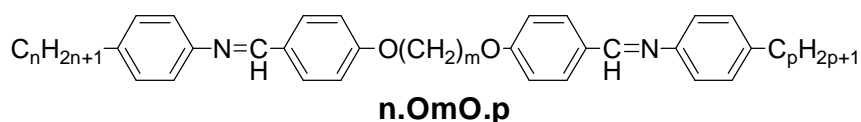
para la formación de esta fase fue atribuida a la interacción electrostática entre los grupos polares y polarizables cianobifenilo mientras que la fase esméctica resulta de la inhomogeneidad molecular derivada de las largas cadenas alquílicas terminales. Los valores menores de  $d/L \sim 0,5$  cuando  $n = 10-12$  indican la formación de una fase SmA intercalada en donde partes diferentes de la molécula se superponen, ver Figura 1.15b. La fuerza motriz de la formación de esta fase es atribuida parcialmente a la interacción electrostática cuadrupolar entre los mesógenos diferentes que tienen momentos cuadrupolares de signos opuestos.<sup>64,42</sup>

Es evidente de la Figura 1.15b que la habilidad para acomodar las cadenas terminales en el espacio entre las capas de los grupos mesogénicos en una organización intercalada está determinada en gran medida por la longitud del espaciador lo que implica que la estructura intercalada sólo será observada si la longitud de la cadena terminal es igual o más corta que la del espaciador.

Observando el comportamiento de fases en las Figuras 1.13 y 1.14 para las series **CB.OmO.10** y **CB.O4O.n** respectivamente, esta predicción se confirma. Así, las fases esmécticas A intercaladas son observadas para la serie **CB.OmO.10** cuando  $m = 10-12$  y para la serie **CB.O4O.n** cuando  $n = 0-4$ . Cuando el largo de la cadena terminal es mucho mayor que el del espaciador se pueden predecir fases SmA interdigitadas. Así, las fases SmA interdigitadas son observadas para la serie **CB.OnO.10** cuando  $n = 3-7$  y para la serie **CB.O4O.m** cuando  $m = 8-10$ . Para relaciones intermedias de  $m/n$  el comportamiento esméctico desaparece en ambas series, sugiriendo que ninguna modificación esméctica es favorable y entonces, se observa un comportamiento nemático.

Blatch y Luckhurst demostraron que el rol de las interacciones específicas entre los grupos mesogénicos distintos en dímeros no simétricos para promover la formación de fases esmécticas intercaladas era más importante que los efectos de volumen excluido o limitaciones en el llenado de espacios. Para ello, estudiaron una familia de dímeros no simétricos, **n.OmO.p**, en los cuales la falta de simetría derivaba sólo de la diferencia en la longitud de las cadenas terminales.<sup>43</sup>

### Esquema 1.9



En los dímeros no simétricos **n.OmO.p** los grupos mesogénicos son idénticos lo que elimina la posibilidad de interacciones específicas entre ellos. El comportamiento de estos

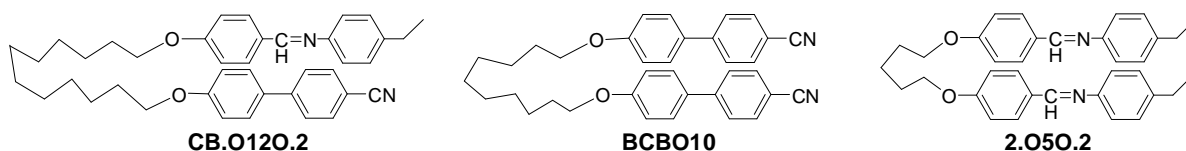
<sup>42</sup> Blatch, A. E.; Fletcher, I. D.; Luckhurst, G. R. *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 801.

<sup>43</sup> Blatch, A. E.; Luckhurst, G. R. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 775.

dímeros asimétricos estuvo esencialmente de acuerdo con lo descrito con anterioridad para la serie **n.OmO.n** de dímeros simétricos y sólo se observaron fases esmécticas en monocapa. Esto sugiere fuertemente que la interacción específica entre las dos unidades mesogénicas diferentes es necesaria para estabilizar la organización intercalada.

Sin embargo, la estructura propuesta para la fase SmA intercalada mostrada en la Figura 1.15b no tiene en cuenta completamente el comportamiento de los dímeros no simétricos **CB.OmO.n**. Así, para **CB.O12O.2** se observa una fase SmA intercalada muy estable pero dada la falta de coincidencia en la longitud del espaciador y la cadena terminal es difícil ver cómo se empaquetan las moléculas eficientemente en una organización intercalada sin una considerable concentración de huecos.

Esta observación llevó a sugerir que los dímeros podían plegarse sobre si mismos, adoptando conformaciones estabilizadas por las interacciones favorables donador-aceptor entre los grupos mesogénicos distintos, Figura 1.16. Es fácil visualizar como estas estructuras con forma de herradura pueden ser empaquetadas en un ordenamiento esméctico en el cual la periodicidad es aproximadamente la mitad de la longitud molecular en una conformación completamente *trans*. Sin embargo, esta opinión no fue apoyada por la observación de que la fase SmA intercalada tiene viscosidades rotacionales considerablemente más elevadas que las fases esmécticas interdigitadas, a temperaturas comparables, lo cual es consistente con la estructura de red de la fase SmA intercalada, Figura 1.15b.<sup>42</sup>

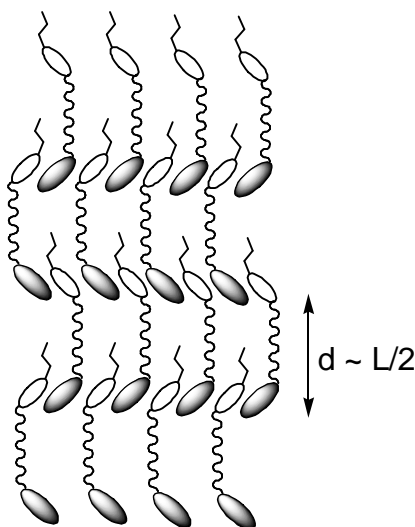


**Figura 1.16.** Representación esquemática de las conformaciones plegadas del dímero asimétrico **CB.O12O.2** y de los dímeros simétricos **2.O5O.2** y **BCBO10**.

Las fases esmécticas intercaladas no sólo son observadas para estos dímeros asimétricos sino también para mezclas binarias con los correspondientes dímeros simétricos.<sup>36,37</sup> Por ejemplo, cada una de las mezclas binarias de miembros de la serie **2.OmO.2** con  $m = 2-6$  y **BCBO10** muestran fases esmécticas A con una relación de  $d/L = 0,5$ ; donde L ahora indica la media aritmética de las longitudes estimadas para una conformación molecular completamente *trans* de los dos dímeros, a pesar de que los dímeros simétricos constituyentes son exclusivamente nematógenos. Este valor de  $d/L$  sugiere fuertemente la formación de una fase intercalada. Sin embargo, es difícil visualizar la organización molecular dentro de tal estructura dada la disparidad de las longitudes de los

espaciadores flexibles de los dos dímeros simétricos y presumiblemente implica un grado de orden traslacional relativamente pequeño dentro de la fase. Sin embargo, esta observación tiende a apoyar la organización intercalada propuesta de los dímeros mostrada en la Figura 1.15b en lugar de una que consiste en conformaciones plegadas, ver Figura 1.16, porque no está claro por qué estos dímeros simétricos adoptarían una conformación plegada.

La fase SmA intercalada fue la primer fase esméctica intercalada descubierta, pero también fueron observadas fases SmC e I intercaladas y las fases J y B intercaladas para la serie **CB.OmO.n**.<sup>36,37</sup> En particular, la fase SmC intercalada de **CB.O9O.6** mostraba una textura óptica Schlieren conteniendo singularidades de dos y cuatro brazos, lo que implica que la dirección de la inclinación alternaba entre las capas formando una organización esméctica anticlinal. El valor de  $d/L \sim 0,5$  indica una organización intercalada de las moléculas y la Figura 1.17 muestra una representación esquemática de la organización molecular propuesta dentro de la fase. La alternancia de la dirección de la inclinación al pasar de una capa a la próxima significa que el ángulo de inclinación macroscópico de la fase es cero pero localmente, dentro de una capa, no es cero.



**Figura 1.17.** Esquema de la organización molecular encontrada dentro de una fase SmC intercalada compuesta de dímeros asimétricos arqueados.

Esta estructura propuesta para la fase SmC intercalada fue apoyada por resultados de espectroscopía de resonancia de espín electrónico que demostraron que dentro de la fase hay dos directores distintos con direcciones de inclinación que difieren en  $180^\circ$ .<sup>44</sup> El valor máximo del ángulo de inclinación dentro de una capa demostró ser de  $18^\circ$  lo cual es consistente con la geometría molecular de un dímero de miembros impares en el cual los grupos mesogénicos forman un ángulo de alrededor de  $15^\circ$  con el espaciador. Un posible

<sup>44</sup> Le Masurier, P. J.; Luckhurst, G. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1593.

modelo para describir la transición de una fase intercalada SmA a una fase intercalada SmC implica una polarización de la distribución de las direcciones de inclinación de las unidades mesogénicas resultando en una correlación de largo alcance del ángulo de inclinación.

Esta alternancia de la dirección de la inclinación entre las capas es una característica estructural también observada para una fase SmA mostrada por polímeros cristalino líquidos de cadena principal semi-flexible<sup>45</sup> y de la fase SmC antiferroeléctrica.<sup>46</sup>

En cada uno de estos casos el requerimiento para la observación de esta alternancia en la dirección de inclinación es una correlación entre los grupos mesogénicos. Para la fase SmC antiferroeléctrica el origen de esta correlación son las fuerzas dipolares entre las moléculas quirales, para los polímeros es proporcionada por el espaciador flexible y la estructura polimérica del sistema, mientras que para los dímeros asimétricos la correlación puede tener su origen en la interacción específica entre los grupos mesogénicos diferentes. Las fases esmécticas intercaladas alternantes por lo general sólo se observan en dímeros asimétricos que poseen espaciadores largos impares sugiriendo que la dificultad que estas moléculas acodadas experimentan en el empaquetamiento en una organización intercalada puede ser la fuerza impulsora para la formación de esta fase.

Aunque las fases esmécticas intercaladas han sido observadas para un gran número de dímeros asimétricos,<sup>47</sup> es importante destacar que tales fases también han sido observadas para un pequeño número de dímeros simétricos.<sup>48,49,50,51</sup>

No está claro lo que impulsa la formación de organizaciones intercaladas para estos materiales, aunque se ha sugerido que las interacciones dipolares específicas en estos casos puede contrarrestar la interacción aparentemente desfavorable entre los espaciadores y las cadenas terminales discutida anteriormente para dímeros simétricos. Sin embargo, es notable que en estos casos las fases esmécticas intercaladas alternantes son observadas sólo para dímeros acodados reforzando la idea de que la forma molecular juega un papel importante en la formación de la fase.

---

<sup>45</sup> Tokita, M.; Osada, K.; Watanabe, J. *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 477.

<sup>46</sup> Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 307.

<sup>47</sup> Marcelis, A. T. M.; Koudijs, A.; Karczmarzyk, Z.; Sudholter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 1357.

<sup>48</sup> Watanabe, J.; Komura, H.; Niori, T. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 455.

<sup>49</sup> Watanabe, J.; Izumi, T.; Niori, T.; Zennyoji, M.; Takanishi, Y.; Takezoe, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *346*, 77.

<sup>50</sup> Weissflog, W.; Lischka, C.; Diele, S.; Wirth, I.; Pelzl, G. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 43

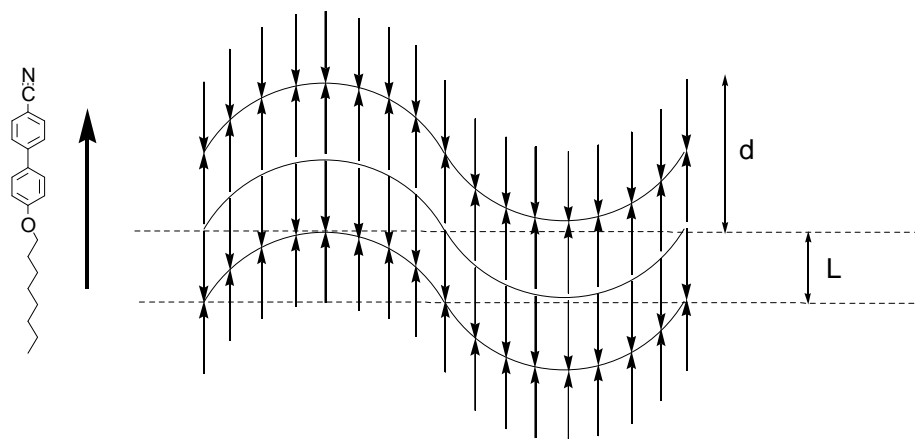
<sup>51</sup> Sepelj, M.; Lesac, A.; Baumeister, U.; Diele, S.; Nguyen, H. L.; Bruce, D. W. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1154.

### 1.3.6 Fases esmécticas frustradas: comportamiento inusual en dímeros arqueados.

Las fases esmécticas moduladas, incommensurables y reentrantes son tres ejemplos de fases esmécticas frustradas. Todas estas fases esmécticas frustradas tienen el mismo origen: surgen de una competencia entre diferentes escalas de longitud que se contraponen, pero difieren en la forma que dicha frustración se resuelve.<sup>52</sup>

Por ejemplo, los alcoxicianobifenilos<sup>53</sup> presentan fases esmécticas moduladas. Estos compuestos tienen un grupo terminal polar y forman pares moleculares anti-paralelos para minimizar la energía dipolar. Para tal sistema, las periodicidades que compiten son la longitud molecular y la longitud de los pares moleculares anti-paralelos.

Si estas moléculas forman una organización de capas cuya periodicidad es aproximadamente la longitud molecular, los espacios se llenan más eficientemente pero se introducen interacciones dipolares desfavorables entre moléculas vecinas. Alternativamente, si las moléculas forman capas con pares moleculares antiparalelos se minimiza la energía dipolar pero se llena el espacio mucho menos eficientemente. Para aliviar esta competencia, se adoptan estructuras en las cuales ambas periodicidades pueden ser acomodadas, Figura 1.18. La fase  $Sm\bar{A}$  (llamada modulada o antifase o ribbon) es un ejemplo de tales organizaciones.<sup>53,54</sup>



**Figura 1.18.** Las moléculas se muestran como flechas para indicar su momento dipolar. Las dos líneas de trazos indican los límites de una capa de ancho molecular  $L$  con polaridad alternada que es generada por una bicapa ondulatoria (modulada) de pares antiparalelos de grosor  $d$ .

Los dímeros cristalino líquidos presentan una rica variedad de fases esmécticas frustradas. En la serie de dímeros simétricos ***m.OnO.m***, ver Esquema 1.7 en pag. 17, se

<sup>52</sup> Prost, J.; Barois, P. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1983**, *80*, 65.

<sup>53</sup> Hardouin, F.; Levelut, A. M.; Achard, M. F.; Sigaud, G. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1983**, *80*,

53.

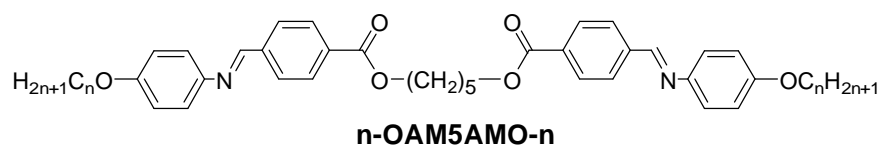
<sup>54</sup> Hardouin, F. *Physica A* **1986**, *140*, 359.

identificó una nueva fase hexática modulada para dímeros arqueados con espaciadores impares largos ( $m = 9,11$ ) y cadenas terminales largas ( $n = 10, 12, 14$ ) en la cual las monocapas esmécticas hexáticas inclinadas tienen una modulación periódica en su estructura esméctica análoga a la fase esméctica C modulada.<sup>55</sup> En esta fase, denominada Sm1, los mesógenos están inclinados simétricamente con respecto a la normal de la capa y la modulación se desplaza solamente a lo largo del eje  $b$ . En contraste, los correspondientes dímeros con  $m = \text{par}$  que adoptan una estructura molecular zig-zag forman fases esmécticas en monocapa convencionales, con  $d \sim L$ .

Es claro entonces, que la forma molecular (arqueada o en zig-zag) nuevamente juega un papel crítico en la determinación del comportamiento de fase y se ha sugerido que los dímeros arqueados se entrelazan dando origen a una periodicidad  $d'$  la cual se ubica entre la longitud molecular y el doble de la longitud molecular, es decir,  $L < d' < 2L$ . Es esta longitud la cual luego compite con la correspondiente a la periodicidad de la monocapa,  $L$ .

Más recientemente, Takanishi *et al.* observaron estructuras de capas esmécticas frustradas para una serie de dímeros simétricos **n-OAM5AMO-n**, Esquema 1.10, pero nuevamente, esto sólo fue detectado para la serie con  $m = 5$  que genera dímeros arqueados.<sup>56</sup>

#### Esquema 1.10



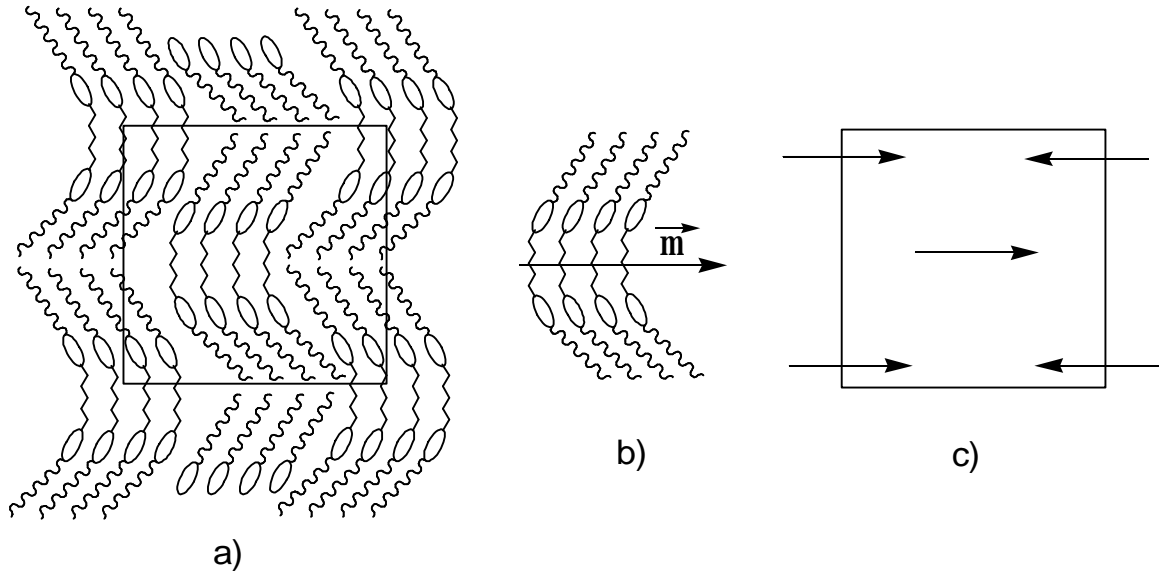
Los resultados de difracción de rayos X, en ausencia y en presencia de un campo eléctrico, para el dímero **6-OAM5AMO-6** mostraron que  $d = L/2$  lo que sugiere que los dímeros forman una estructura intercalada.

Resultados similares de difracción de rayos X se obtuvieron con los homólogos con cadenas terminales más largas ( $n = 8,10,12$ ) en ausencia de un campo eléctrico,  $d = L/2$ . Sin embargo, en el difractograma de estos tres dímeros realizado en presencia de un campo eléctrico aparecen dos señales adicionales que indican la existencia de periodicidades adicionales y que fueron interpretadas como generadas por la formación periódica de bloques de monocapa orientados en sentido opuesto. Es claro que la diferencia entre  $n$  y  $m$  hace que la monocapa sea la organización que maximiza el empaquetamiento molecular. Sin

<sup>55</sup> Date, R. W.; Luckhurst, G. R.; Shuman, M.; Seddon, J. M. *J. Phys. II* **1995**, 5, 587.

<sup>56</sup> Takanishi, Y.; Toshimitsu, M.; Nakata, M.; Takada, N.; Izumi, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Watanabe, J.; Takahashi, Y.; Iida, A. *Phys. Rev. E* **2006**, 74, 051703.

embargo, una monocapa de dímeros arqueados presenta una polarización a lo largo de la capa. Por ello, la formación de esta estructura frustrada esta gobernada por la competencia entre la minimización de la polarización y la estabilidad del empaquetado molecular. Cabe destacar que los bloques diméricos se extienden entre  $50\text{\AA}$  ( $n = 8$ ) y  $100\text{-}150\text{\AA}$  ( $n = 10, 12$ ).



**Figura 1.19.** a) Fase SmC frustrada del dímero arqueado formada por bloques diméricos en monocapa orientados en sentido opuesto. b) Representación del momento dipolar a lo largo de un bloque dimérico. c) Minimización de la polarización a nivel macroscópico.





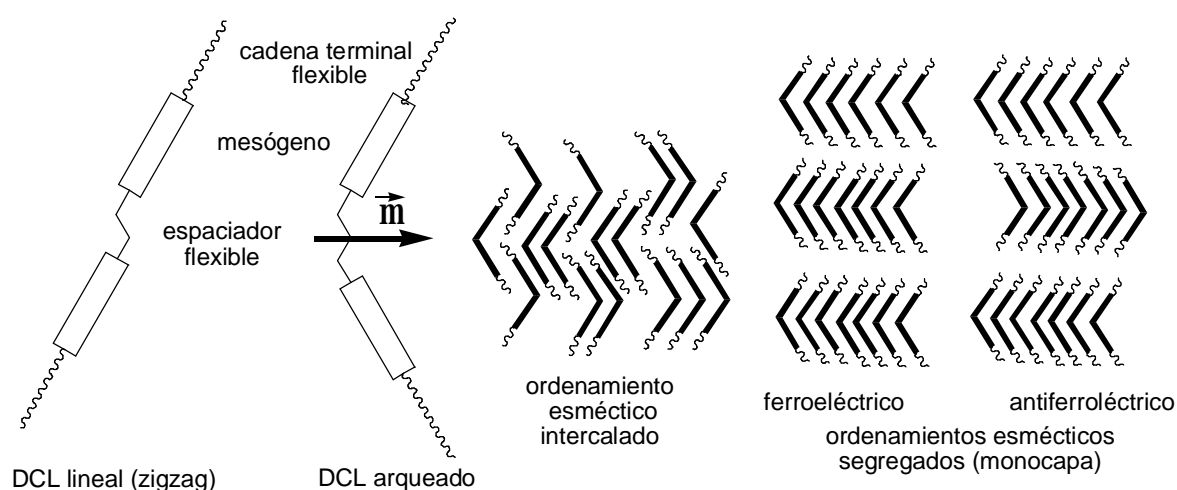
## CAPITULO 2

### OBJETIVOS

Gran parte de la importancia de los materiales orgánicos como materiales avanzados subyace en las infinitas posibilidades que ofrece la síntesis orgánica para variar las estructuras y supraestructuras moleculares o macromoleculares en función de grupos funcionales (alcoholes, ácidos, etc.), polaridad (polietileno, teflón), quiralidad (reconocimiento molecular anfitrión-invitado, cristales líquidos colestéricos), amfifilicidad (jabones, copolímeros de bloque), diversidad conformacional (moléculas segmentadas varilla-espiral), arquitectura molecular (varillas, discos, esferas, etc.), autoorganización (sólidos amorfos, cristales, cristales plásticos, cristales líquidos, etc.) y dimensionalidad (monocapas, nano-, meso-, y macro-estructuras). La variación estructural permite el diseño y la modificación metódica de las propiedades que hacen interesantes los distintos sistemas moleculares.

Así, el control de las organizaciones supramoleculares en el estado sólido es un área de intensa investigación en el tema de los materiales orgánicos. En particular, la autoorganización en sistemas mesomórficos conduce a materiales donde la anisotropía del medio pone de manifiesto propiedades optoelectrónicas de interés.

En particular, los dímeros cristalinos líquidos con espaciadores alifáticos con número par de metilenos ( $m = \text{par}$ ) adoptan mayoritariamente conformaciones zig-zag que pueden generar mesofases de tipo N o SmA. Por el contrario, los dímeros análogos con  $m = \text{impar}$  adoptan conformaciones arqueadas que pueden conducir a la formación de supraestructuras moleculares de tipo SmC. Cabe destacar que los dímeros arqueados poseen un momento dipolar perpendicular al eje longitudinal molecular.



Potencialmente, los DCL arqueados pueden presentar mesofases intercaladas con un ordenamiento antiferroeléctrico o con los dímeros segregados en monocapa de tipo  $\text{SmC}_A$ . En

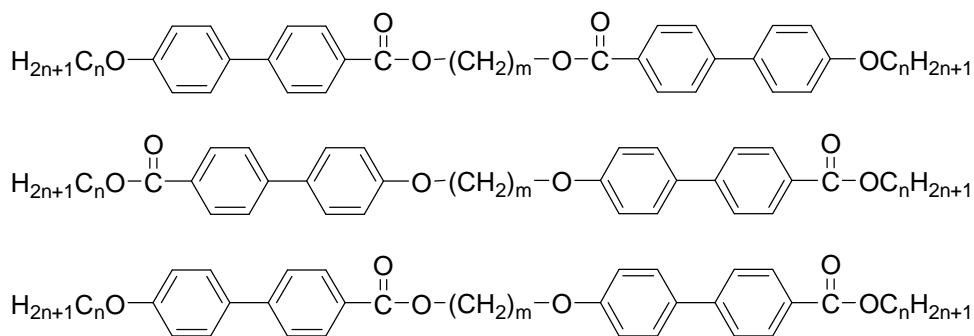
este último caso, los mesógenos segregados pueden formar ordenamientos ferroeléctricos o antiferroeléctricos donde la polarización espontánea se orienta perpendicularmente a la normal de las capas.

Esta clase de ordenamientos permiten orientar mesógenos y obtener materiales con propiedades optoelectrónicas macroscópicas tales como el comportamiento ferroeléctrico u conductividad eléctrica anisotrópica, ya que la misma característica estructural, es decir la presencia de enlaces  $\pi$  conjugados, conduce a sistemas semirrígidos con propiedades mesogénicas y a la vez potencian las propiedades optoelectrónicas.

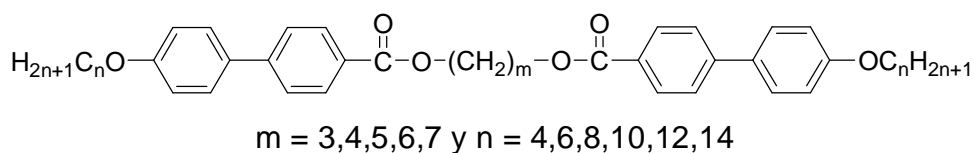
El objetivo central de este trabajo fue la síntesis y caracterización de las propiedades mesomórficas de estructuras diméricas zig-zag y arqueadas, poniendo énfasis en estas últimas, donde los segmentos mesogénicos semirrígidos están formados por anillos aromáticos que están unidos directamente o mediante grupos carboxilato,  $-\text{COO}-$ , con el objeto de analizar relaciones de estructura-propiedades mesomórficas haciendo hincapié en su capacidad para formar supraestructuras moleculares laminares esmécticas que son de tamaño nanoscópico.

Los criterios de diseño molecular empleados durante este trabajo fueron:

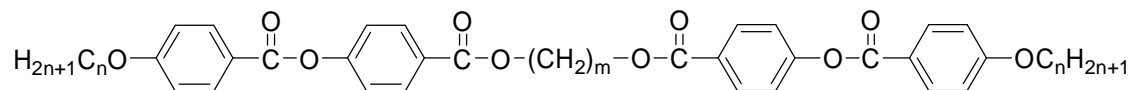
a) elección inicial del bifenilo como mesógeno por su estabilidad térmica y química con grupos carboxílicos o éteres como conectores y variación en la orientación interna de los mesógenos, y por ende la del dipolo asociado al mesógeno (Sección 3.1),



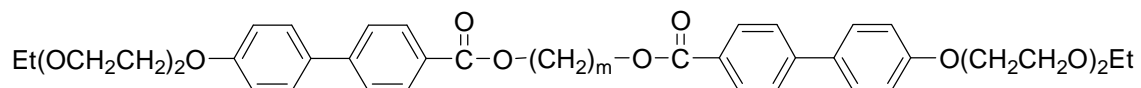
b) variación de las longitudes de los conectores flexibles y de las cadenas terminales alifáticas (Sección 3.2),



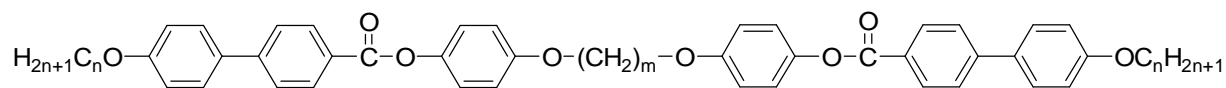
c) aumento de la flexibilidad y polaridad del mesógeno utilizando el grupo benzoiloxibenceno (Sección 3.3),



d) variación de la polaridad y conformación de las cadenas terminales utilizando grupos etilenoxi,



y extensión del mesógeno utilizando el grupo bifenilcarboxiloxibenceno (Sección 3.4).





## CAPITULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSION

## 3.1 DCLs SIMETRICOS ARQUEADOS CON GRUPOS OXIBIFENILENCARBOXÍLICOS.

Influencia de la dirección de los grupos sobre su comportamiento mesomórfico.

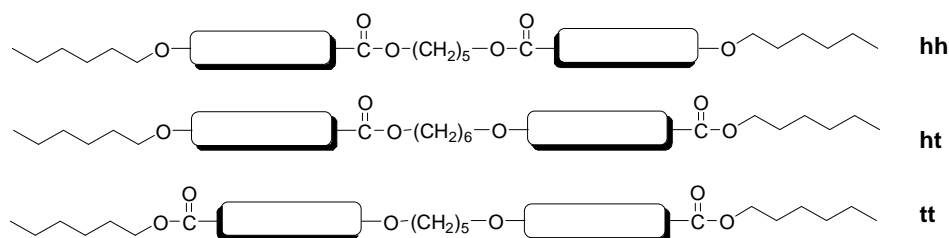
## 3.1.1 Consideraciones generales

Como se mencionó en la sección 1.3, las propiedades cristalino líquidas de los DCLs incluyen una fuerte dependencia de sus propiedades transicionales con el largo y la paridad de los espaciadores alifáticos porque se considera que estas cadenas metilénicas se encuentran extendidas adoptando conformaciones anti dentro de las mesofases, por lo que a los dímeros con espaciadores pares se les atribuye una forma molecular en zig-zag mientras que a los dímeros con miembros impares se asignan formas moleculares arqueadas.

Se conoce asimismo que el comportamiento de la mesofase es influenciado por la longitud y la estructura de las unidades mesogénicas, la naturaleza y el largo del espaciador y las cadenas terminales, la existencia de grupos laterales y por la estructura, posición y dirección de los grupos conectores. Sin embargo, esta última modificación estructural ha sido poco estudiada en DCLs, aunque existen estudios en sistemas morfológicamente relacionados con los DCLs arqueados como son los CL banana.<sup>57,58</sup>

Nuestro objetivo inicial fue entonces estudiar el rol que cumple la dirección de los grupos mesogénicos sobre el comportamiento mesomórfico de dímeros constituídos por unidades rígidas de bifenilenos. Sintetizamos una serie de dímeros arqueados relacionados estructuralmente en los cuales ambos grupos oxibifenilencarboxílicos difieren en su orientación relativa a lo largo del eje molecular longitudinal del dímero. Los dímeros arqueados tienen arquitecturas moleculares de dos bloques simétricos donde alternan cadenas alifáticas no polares y bifenilenos rígidos que son favorables para la generación de fases laminares.

Esquema 3.1



<sup>57</sup> Białecka-Florjańczyk, E.; Śledzińska, I.; Górecka, E.; Przedmojski, J. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 401.

<sup>58</sup> Šepelj, M.; Lesac, A.; Baumeister, U.; Diele, S.; Bruce, D. W.; Hameršak, Z. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2050.

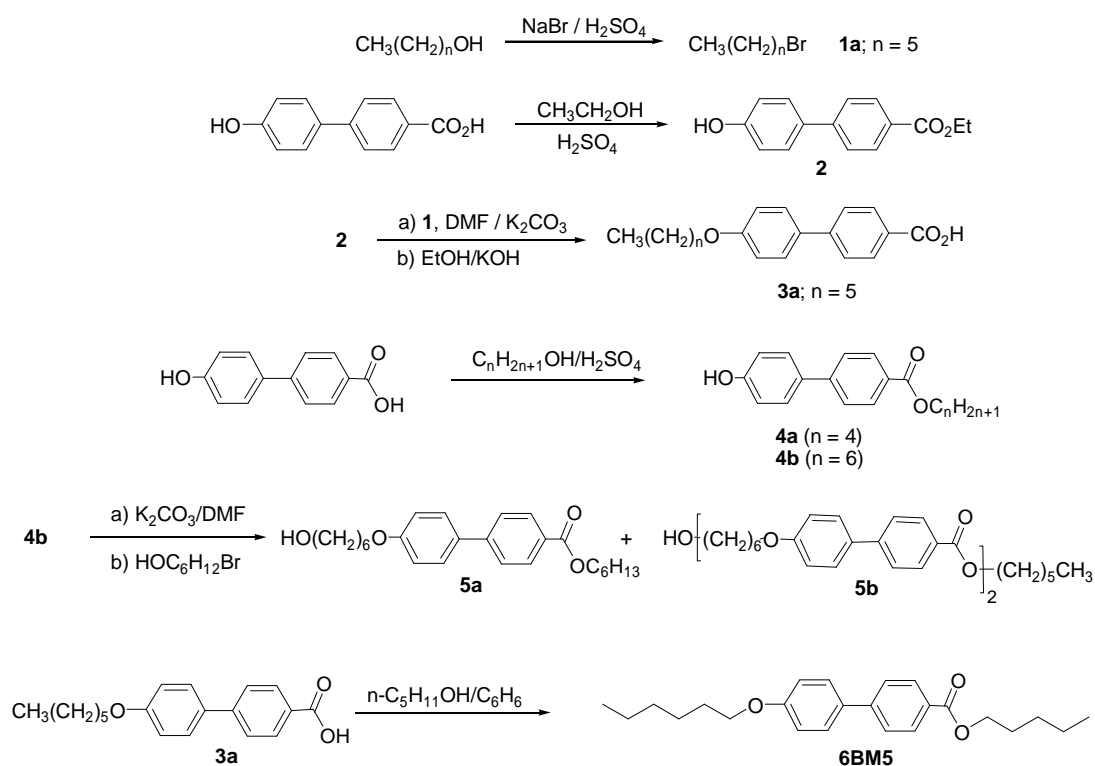
En estos dímeros se puede considerar que el ordenamiento de los mesógenos se construye a partir de unidades 4'-oxibifenilén-4-carboxílicas unidas cabeza a cabeza como se muestra para **6B5-hh** en el Esquema 3.1 y en la Figura 3.2, esto es, ambos grupos carboxílicos están unidos por un espaciador de cinco átomos de carbono y poseen cadenas terminales de seis miembros, o bien "cabeza a cola" en **6B6-ht**, o "cola a cola" en **6B5-tt** y **4B5-tt**.

En **6B6-ht** se utilizó un espaciador con seis grupos metilenos en lugar de cinco para compensar la falta de un grupo carboxílico en uno de los grupos conectores y de esta forma mantener la naturaleza arqueada de la estructura del dímero.

La regla nemotécnica utilizada denomina primero el número de carbonos de la cadena terminal (**n**) luego identifica el mesógeno (**B** = bifenilo), luego la longitud del espaciador alifático (**m**), por ejemplo, **6B5**. En los casos especiales del compuesto monomérico y del trimérico, su carácter se explicitó incluyendo las letras **M** y **T**, respectivamente.

### 3.1.2 Síntesis

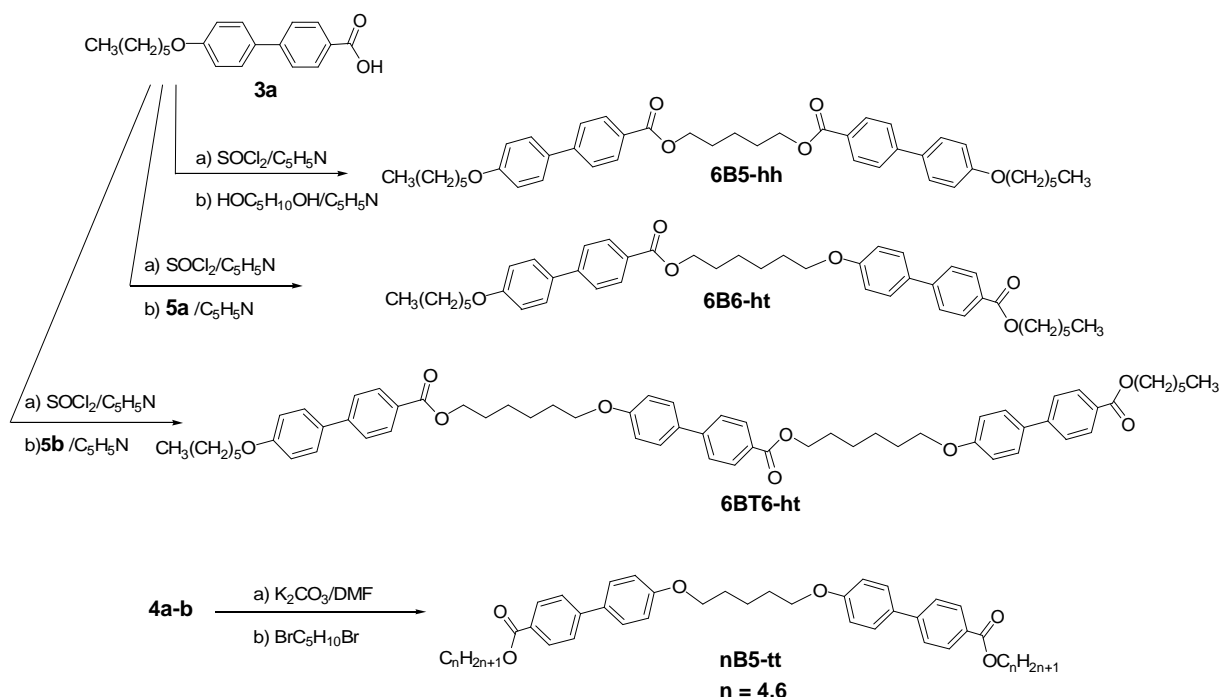
La síntesis del compuesto monomérico **6BM5** y de los precursores sintéticos de los dímeros arqueados se muestran en la Figura 3.1 mientras que las síntesis de los dímeros arqueados **6B5-hh**, **6B6-ht**, **6B5-tt** y **4B5-tt** y del trímero **6BT6-ht** se muestran en la Figura 3.2.



**Figura 3.1.** Síntesis de los precursores sintéticos de los dímeros y del compuesto modelo **6BM5**.

Las rutas sintéticas involucran reacciones de alquilación y esterificación típicas. El ácido 4-hexiloxibifenileno-4'-carboxílico se obtuvo a partir de una modificación de la técnica de Gray.<sup>59</sup> Se puede resaltar que una pequeña cantidad del dímero  $\omega$ -hidroxilado **5b**, es decir, el producto de la autotransesterificación de **5a**, se obtuvo inesperadamente de la mezcla de reacción para obtener **5a**. De esta manera, pudimos obtener el trímero **6BT6-ht** mediante una ruta sintética corta.

En general se hizo énfasis en la pureza en lugar del rendimiento, debido a que es sabido que la presencia de pequeñas cantidades de solvente o impurezas afectan significativamente el comportamiento térmico de los compuestos mesogénicos.<sup>60</sup> Así, todos los ésteres finales fueron recristalizados al menos tres veces aún cuando su espectro <sup>1</sup>H-RMN correspondiese a una sustancia pura y fueron secados cuidadosamente bajo vacío.



**Figura 3.2.** Síntesis de los dímeros **hh**, **ht** y **tt**; y del trímero **6BT6**.

### 3.1.3 Comportamiento mesomórfico. Evidencia térmica y óptica.

El comportamiento de transición de fase de los dímeros se investigó utilizando métodos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica de luz polarizada (MLP). En la Tabla 3.1 se muestran las temperaturas de transición y las entalpías asociadas obtenidas de los termogramas de DSC de los ésteres observados en el enfriamiento a una velocidad de 5 °C/min.

<sup>59</sup> Gray, G. W.; Hartley, G. B.; Jones, B. *J. Chem. Soc.* **1955**, 1412.

<sup>60</sup> Thiemann, T.; Vill, V. in *Handbook of Liquid Crystals*, Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. Eds.; Wiley-VCH, Weinheim; **1998**, Vol. 1, ch. IV, p 107.



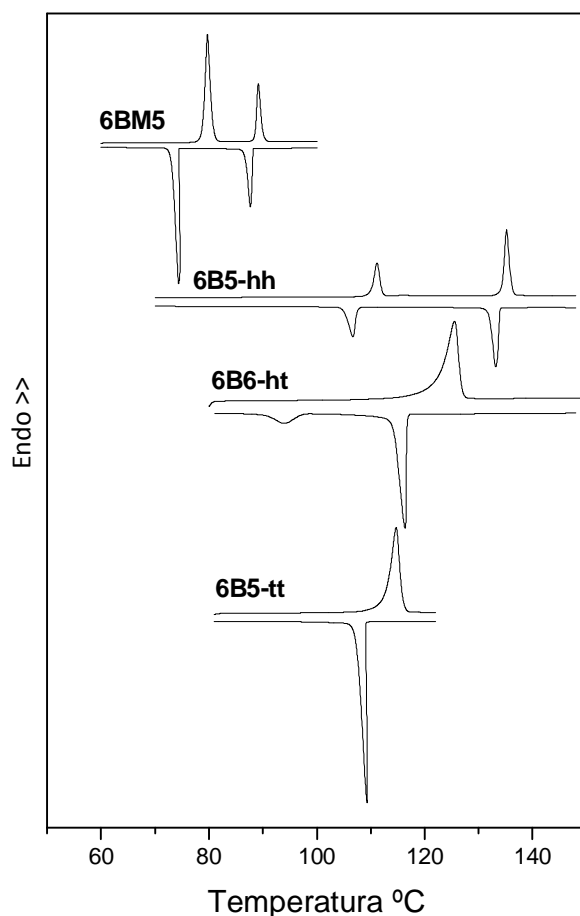
**Tabla 3.1.** Secuencia de fase, temperatura de transición de fase, cambios entálpicos y entrópicos de los ésteres alcoxibifenilencarboxílicos.<sup>a)</sup>

	Transiciones de fase, temperaturas de transición (en °C) [ $\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$ ; $\Delta S/R$ ]	
<b>6BM5</b>	Cr 74 [21,3; 7,4] SmA 88 [9,10; 3,0] I	
<b>6B5-hh</b>	CrE 107 [13,9; 4,4] SmC <sub>A</sub> 136 [23,2; 6,9] I	
<b>6B6-ht</b>	CrX 94 [12,9; 4,2] B 116 [59,8; 18,5] I	
<b>6BT6-ht</b>	CrX 114 [2,8; 0,9] B 125 [28,5; 8,6] I	
<b>6B5-tt</b>	Cr 109 [58,7; 18,5] I	
<b>4B5-tt</b>	Cr 106 [41,9; 13,3] I	

<sup>a)</sup> Registrados en el primer ciclo de enfriamiento.

La Figura 3.3 muestra un conjunto de diagramas de DSC para el primer ciclo de enfriamiento (1CE) y el subsecuente ciclo de calentamiento (2CC) para los dímeros **6B5-hh**, **6B6-ht** y **6B5-tt** así como también el correspondiente al monómero **6BM5**.

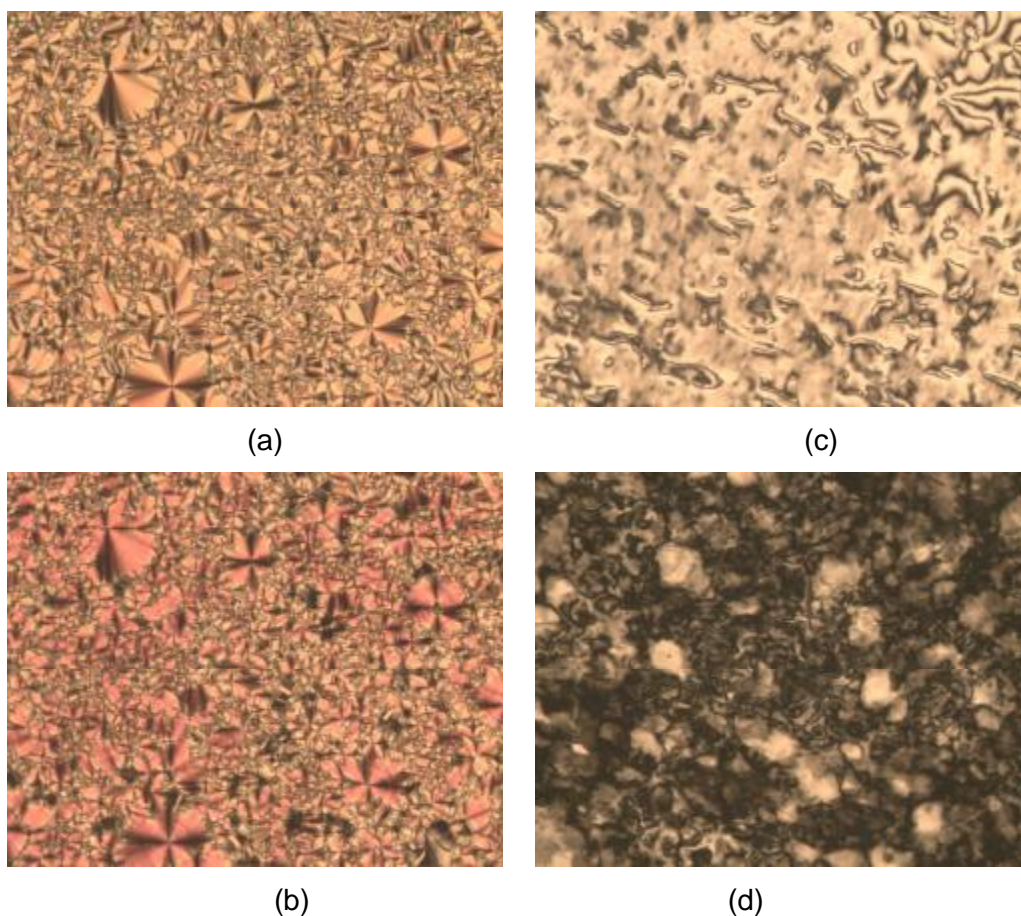
**5-hh**, **6B6-ht** y **6B5-tt** así como también el correspondiente al monómero **6BM5**.



**Figura 3.3.** Termogramas de DSC de los ciclos de primer enfriamiento y segundo calentamiento.

En este conjunto de diagramas de DSC, es evidente que el comportamiento térmico es muy distinto para los tres dímeros. Sin embargo, la mayoría de los compuestos poseen un comportamiento enantiotrópico, es decir: los procesos de transiciones de fases exotérmicos observados durante el enfriamiento son reflejados en el 2CC mediante procesos endotérmicos que invierten aquellas transiciones de fase que ocurren durante el enfriamiento. La excepción es el **6B6-ht** que presenta una transición endotérmica adicional en el CE.

El termograma de DSC de **6B5-hh** muestra dos transiciones de fase de primer orden tanto en el CC como en el CE con cambios entálpicos relativamente grandes indicando que a estas dos temperaturas se produce una apreciable reorganización molecular. El cambio entálpico asociado a la última transición a 136 °C es demasiado grande como para ser atribuido a una transición desde una fase nemática de bajo orden a la fase isotrópica. En cambio podría corresponder a un proceso de isotropización desde una fase más ordenada.



**Figura 3.4.** Texturas de **6B5-hh**. Sustrato de vidrio sin tratar, a) 134 °C y b) 96 °C. Sustrato de vidrio cubierto con DTS, c) 132 °C y d) 106 °C.

De hecho, las observaciones mediante MLP de muestras delgadas de **6B5-hh** que fueron preparadas fundiendo una mínima cantidad de compuesto entre un portaobjeto y cubreobjeto no tratados, mostraban claramente que en el enfriamiento desde el líquido isotrópico se formaba una mesofase que presentaba una textura en forma de abanicos rotos

con algunas pequeñas áreas schlieren (Figura 3.4a). De hecho, es de esperarse que **6B5-hh**, que tiene una estructura de dímero arqueada, tienda a formar fases SmC inclinadas las cuales aparecen como texturas típicas en forma de abanicos o schlieren. Al continuar enfriando, se produce la transición a una fase, la cual presenta una textura paramorfológica de abanicos cónicos focales con arcos concéntricos (Figura 3.4b). La aparición de estos arcos permanentes es un indicio de un cristal blando E, una fase no inclinada.

Estas observaciones fueron confirmadas utilizando sustratos de vidrio tratados con DTS (dodeciltriclorosilano). Estas superficies alifáticas promueven la formación de organizaciones esmécticas planares donde las capas esmécticas están paralelas a la superficie del vidrio. En este caso, favorecen la formación de las texturas planares schlieren en lugar de la textura de abanico cónico focal. Así se obtiene una textura schlieren que cubre todo el campo óptico (Figura 3.4c). A 132 °C la textura presenta no solo singularidades de 4 cepillos ( $s = \pm 1$ ) las cuales son típicas de una textura SmC sinclinal, sino que también se observan varias singularidades de dos cepillos ( $s = \pm \frac{1}{2}$ ) las cuales han sido observadas en fases intercaladas de dímeros esmectogénicos.<sup>61,62</sup> En fases SmC<sub>A</sub> anticlónicas, la manifestación de tales singularidades es el resultado de una dirección de inclinación opuesta de los grupos mesogénicos entre capas adyacentes.<sup>63,64</sup> Al continuar con el enfriamiento la textura schlieren de la fase SmC<sub>A</sub> cambia a una textura de tipo mosaico o platelet no bien definida (Figura 3.4d) que no es incongruente con la mostrada en la Figura 3.4b y asignada a la fase E.

Por otro lado, el monómero **6BM5** presenta sólo una fase no inclinada SmA. La microscopía óptica revela que se forma una fase SmA típica al enfriar desde el líquido isotrópico, la cual exhibe texturas de abanico cónico focal y homeotrópica. Al continuar enfriando se forma una fase cristalina.

A diferencia del correspondiente al dímero **hh**, el termograma de DSC de **6B5-tt** muestra sólo una transición tanto en el CE como en el CC indicando la ausencia de cristalinidad líquida. Más aún, al enfriar desde el líquido isotrópico se observó mediante MLP un crecimiento esferulítico altamente birrefringente típico de las transiciones Cr-I.

Finalmente, tampoco se encontró ninguna evidencia de comportamiento cristalino líquido en los estudios térmicos y ópticos del dímero cabeza a cola **6B6-ht** así como tampoco para el trímero **6BT6-ht**. Ambos diagramas de DSC muestran dos tipos de transiciones de fase en el ciclo de enfriamiento. La primera transición tiene un cambio entálpico relativamente

<sup>61</sup> Weissflog, W.; Lischka, CH.; Diele, S.; Pelzl, W. G. *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 43.

<sup>62</sup> Pocięcha, D.; Kardas, D.; Gorecka, E.; Szydłowska, J.; Mieczkowski, J.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 34.

<sup>63</sup> Attard, G. S.; Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Roskilly, S. J.; Seddon, J. M.; Taylor, L. *Liq. Cryst.* **1994**, *16*, 529.

<sup>64</sup> Watanabe J.; Kinoshita, S. *J. Phys. II* **1995**, *2*, 1237.

pequeño pero el que está asociado a la última transición ancha en el CC a 125 °C es mayor y presenta un efecto de sobreenfriamiento. Las observaciones mediante MLP indicaron que el proceso de isotropización ocurre a 116 °C. Sorpresivamente, al enfriar el fundido isotrópico aparecía una muy pequeña birrefringencia en el campo negro, a pesar que la muestra no era fluída. La textura parecía estar compuesta de algunas gotas y delgadas varillas brillantes en un campo negro representativo de un alineamiento homeotrópico de los mesógenos. Si se continúa enfriando, sólo se observa un pequeño aumento de la birrefringencia a 94 °C. Las observaciones llevadas a cabo utilizando sustratos de vidrio tratados con DTS dieron resultados similares.

A fin de aclarar la naturaleza de la transición al estado isotrópico, se usaron velocidades de enfriamiento y subsecuente calentamiento de 2.5, 5, 10 y 20 °C/min para registrar las trazas de DSC de los dímeros **6B5-hh**, **6B6-ht** y **6B5-tt**. Mientras que el compuesto cristalino líquido **6B5-hh** presentaba un pequeño sobreenfriamiento en el barrido a 20 °C/min de cerca de 1.5 °C en la última transición, como es esperado para una transición desde una mesofase al estado isotrópico, se encontró una gran dependencia con la velocidad de enfriamiento de cerca de 7-11 °C para el compuesto cristalino **6B5-tt** así como también para **6B6-ht**, lo cual es típico para transiciones desde la fase cristalina al estado isotrópico. Entonces, la fase sólida ópticamente uniaxial de **6B6-ht** muy probablemente tenga una organización de cristal blando B. Un comportamiento térmico similar al observado para el dímero **6B6-ht** y evidencia de la presencia de una fase ópticamente uniaxial fue encontrada también para el trímero **6BT6-ht**.

Así, encontramos que la organización cola a cola de los mesógenos en **6B5-tt** inhibe cualquier formación de mesofases. Más aún, el dímero más corto cola a cola **4B5-tt** fue sintetizado para comprobar si la ausencia de mesomorfismo en **6B5-tt** podría deberse a un defasaje entre la longitud del espaciador y las cadenas terminales. De hecho, se observaron comportamientos térmicos y ópticos similares para ambos dímeros cola a cola, indicando así que la longitud de las cadenas terminales no juega ningún papel en su falta de cristalinidad líquida.

De manera semejante, la organización cabeza a cola de los mesógenos en **6B6-ht** no conduce a la formación de mesofases fluidas. Las observaciones mediante MLP y las trazas de DSC indicaron que sólo estaban presentes fases cristalinas blandas ópticamente uniaxiales del tipo B en el dímero **6B6-ht**, en el compuesto hidroxilado **5b** y en el trímero **6BT6-ht**. Un estudio previo<sup>65</sup> informó que el polímero poli(hexilenoxibifenilencarboxi) presentaba una mesofase fluida inclinada SmC<sub>A</sub>, sugiriendo así que la estabilización de una

---

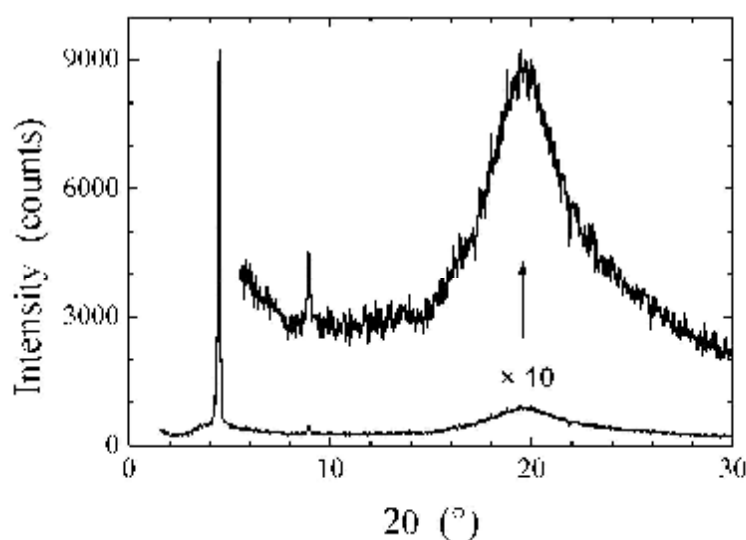
<sup>65</sup> Nakata, Y.; Watanabe J. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1699.

fase esméctica en la organización cabeza a cola sólo puede ser alcanzada en el estado polimérico.

### 3.1.4 Comportamiento mesomórfico. Evidencia estructural (rayos X) y modelado molecular (RM1).

Es claro que una mesofase fluida esméctica está presente exclusivamente en el dímero donde los mesógenos oxibifenilencarboxílicos están unidos cabeza a cabeza por lo que se realizaron mediciones de difracción de rayos X a temperatura variable para el dímero **6B5-hh** durante el enfriamiento desde el estado isotrópico (133 °C) hasta temperatura ambiente (30 °C) y se comparó los resultados con las dimensiones moleculares obtenidas por modelamiento molecular a nivel semiempírico (RM1).<sup>66</sup> Para obtener L, se midió la distancia L' entre los dos átomos de hidrógeno más alejados en la estructura del dímero minimizada con las cadenas dispuestas en conformaciones totalmente anti y se sumó el valor correspondiente a dos radios de van der Waals del hidrógeno ( $L = L' + 2r$ ,  $r = 1,2 \text{ \AA}$ )

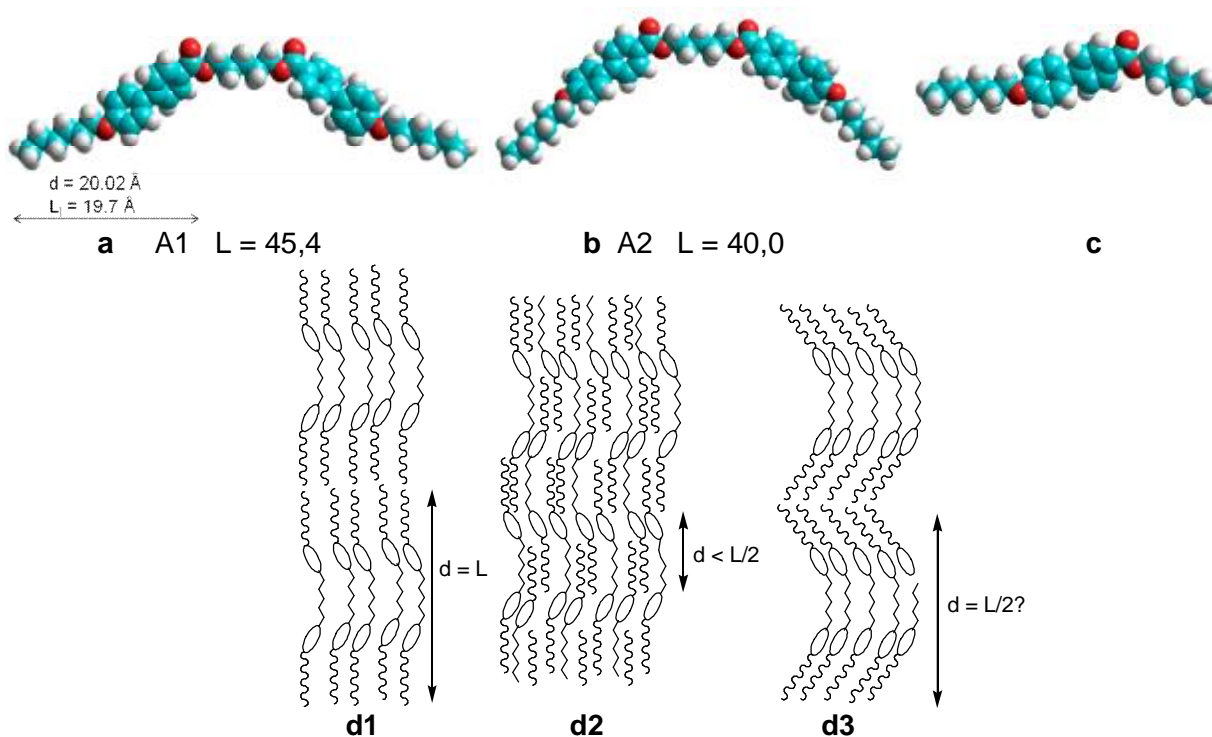
En la Figura 3.5 podemos ver que el difractograma de **6B5-hh** registrado a 120 °C presenta el patrón correspondiente a una mesofase esméctica, donde se aprecia un máximo de difracción difuso externo situado a ángulos mayores ( $2\theta \approx 19,45^\circ$ ) que se asigna a la interacción de moléculas paralelas vecinas y por lo tanto corresponde a la distancia intermolecular promedio entre los mesógenos ( $d \approx 4,56 \text{ \AA}$ ) que refleja la falta de orden lateral entre los mesógenos dentro de dichas capas. El máximo de difracción agudo interno ( $2\theta \approx 4,79^\circ$ ) corresponde al espaciamiento laminar  $d = 20,02 \text{ \AA}$ . Dado que la condición de Bragg,  $n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$ , se cumple para distintos valores de n, la señal pequeña ( $2\theta \approx 9,6^\circ$ ) corresponde a  $n = 2$ .



**Figura 3.5.** Patrón de difracción de rayos X de **6B5-hh** a 120 °C.

<sup>66</sup> Stewart, J. J. P. *et al. J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1101.

Estos resultados permiten hacer una comparación entre el espaciado interlaminar obtenido por difracción de rayos X observado a 120 °C,  $d = 20,02 \text{ \AA}$ , con el valor de la longitud molecular,  $L = 45,4 \text{ \AA}$  (entonces  $L/2 = 22,7 \text{ \AA}$ ), o bien con la unidad repetitiva del arreglo estructural en la organización intercalada con las cadenas extendidas,  $L_1 = 19,7 \text{ \AA}$  (ver Figura 3.6a). La cercanía entre el valor experimental  $d$  y el valor calculado  $L_1$  indicaría que este compuesto formaría una estructura en capa en la cual las moléculas se intercalarían aleatoriamente para formar una capa compuesta de un grupo mesogénico más una cola terminal (menos de la mitad de la molécula), como se muestra en la Figura 3.6.d2. Pero en esta organización intercalada, dado que  $n \sim m$ , el área seccional de dos anillos aromáticos inclinados deberían corresponder al área seccional de tres cadenas alifáticas erguidas. Aunque a priori no se puede descartar esta posibilidad completamente, resulta poco probable en función de la aparición de la fase ordenada (de tipo CrE) a menor temperatura. En esta última fase el área seccional de un anillo aromático se corresponde con el área seccional de una cadena alifática (ver sección 3.2).



**Figure 3.6.** a) Estructura RM1 en fase gaseosa del dímero **6B5-hh**, conformación A1. b) Estructura RM1 en fase gaseosa del dímero **6B5-hh**, conformación A2. c) Estructura RM1 en fase gaseosa de **6BM5**. d) Representación esquemática de mesofases compuestas por DCLs con  $m = \text{impar}$ . d1) Monocapa, espaciado laminar igual a la longitud molecular  $L$ , conformación A1. d2) fase esméctica intercalada, conformación A1. d3) Monocapa, conformación A2.

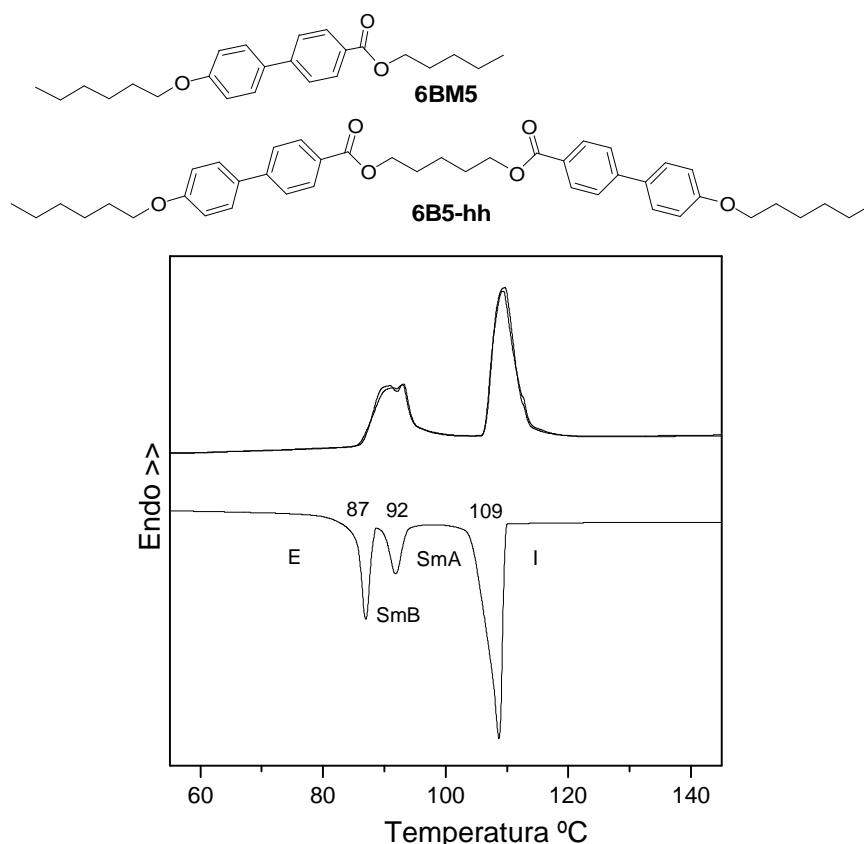
Sin embargo, otra conformación posible de **6B5-hh** (Figura 3.6.b) donde las cadenas terminales poseen una orientación aún más angular posee  $L = 40,0 \text{ \AA}$  (entonces  $L/2 = 20,0 \text{ \AA} \approx d = 20,02 \text{ \AA}$ ) también cumpliría con la observación experimental. Sin embargo, en este caso

es difícil visualizar una organización distinta a la monocapa mostrada en la Figura 3.6.d3 donde el grosor laminar corresponda a  $L/2$ . Por ello ninguna de las tres organizaciones postuladas a nivel local ( $d_1$ ,  $d_2$  y  $d_3$ ) conforma completamente las observaciones experimentales.

En síntesis, el dímero forma una mesofase anticlinal  $SmC_A$ , cuya naturaleza exacta no es posible definir con la evidencia reunida, debido a la influencia del espaciador impar aunque su precursor monomérico forma una fase no inclinada  $SmA$ . Además, el aumento en la  $T_{SI}$  al pasar del monómero **6BM5** al dímero **6B5-hh** evidencia que las unidades mesogénicas en el dímero están mucho más correlacionadas que en el compuesto monomérico; de la misma manera el aumento al doble de  $\Delta S_{SI}/R$  demuestra un incremento significativo del orden orientacional de los grupos mesogénicos (ver Tabla 3.1).

### 3.1.5 Diagrama de fases de mezclas binarias de 6B5-hh/6BM5

La naturaleza colectiva e inherentemente interlaminar de las organizaciones anticlónicas pueden ser susceptibles a pequeñas perturbaciones. Así, se estudió la estabilidad de la mesofase  $SmC_A$  a través del comportamiento mesomórfico de mezclas binarias de **6B5-hh/6BM5** cuyo diagrama de fases se muestra en la Figura 3.8.

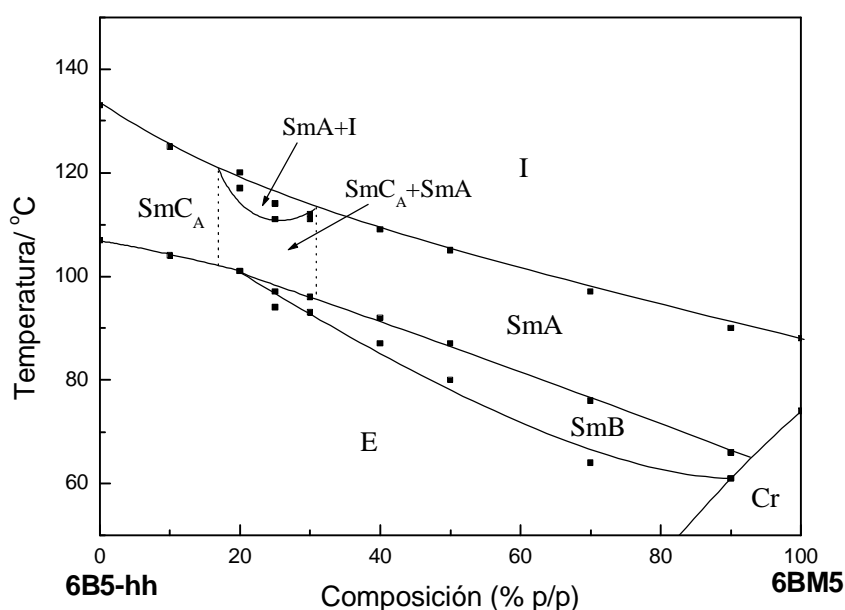


**Figura 3.7.** Termogramas de DSC de los ciclos 1CC, 1CE y 2CC de una mezcla (40:60) de **6B5-hh** y **6BM5**.



Las mesofases presentes en la mezclas binarias se identificaron mediante MLP. El compuesto calamítico **6BM5** posee una estructura similar a uno de los brazos del dímero y debería ser en términos de estructura y polaridad químicamente compatible con el dímero.

La mezcla del dímero arqueado **6B5-hh** con el compuesto monomérico lineal **6BM5** no origina una fase nemática menos ordenada en detrimento de la fase esméctica. Más aún, a pesar de que este diagrama de fases (Figura 3.8) no muestra una miscibilidad continua a lo largo de todo el rango de composiciones, sí muestra una estabilización general de las fases esmécticas y, en particular, una estabilización de la fase SmA a costa de la fase SmC.



**Figura 3.8.** Diagrama de fases composición vs temperatura para el sistema binario con los compuestos **6B5-hh** y **6BM5**. Las líneas de puntos fueron agregadas como una ayuda visual para circunscribir la región de no miscibilidad.

En la Figura 3.8 observamos primero que la fase inclinada SmC<sub>A</sub> es estable en mezclas con una fracción de peso de hasta el 20% del compuesto lineal **6BM5**. Luego, las mesofases inclinada y no inclinada coexisten en un rango de entre 20% y 30 % p/p y finalmente la fase SmA es la única fase esméctica de bajo orden presente a medida que aumenta la concentración del esmectógeno más corto.

Se han observado resultados análogos (estabilización de fases SmA) en mezclas binarias de compuestos calamíticos químicamente similares que contienen un solo esmectógeno pero con longitudes moleculares muy diferentes y han sido atribuidos a la anulación de volumen libre, que es generado por las diferencias de longitud molecular, mediante fluctuaciones fuera de la capa de los mesógenos.<sup>67,68</sup>

<sup>67</sup> Kapernaum, N.; Hartley, C. S.; Roberts, J. C.; Lemieux, R. P.; Giesselmann, F. *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5, 65.

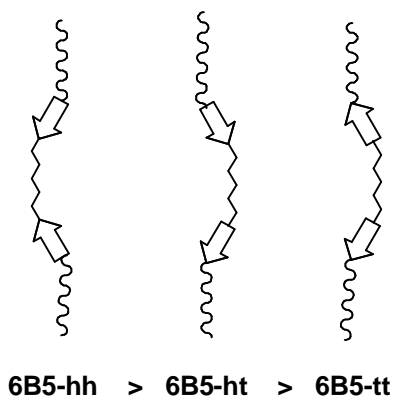


Sin embargo, la naturaleza arqueada de nuestros dímeros no permite extrapolar los modelos realizados para los sistemas calamíticos. Si bien es probable que el monómero lineal introduzca volumen libre en el empaquetamiento esméctico, la ocurrencia de una fase SmA uniaxial en una mezcla con un contenido del dímero arqueado (con mesógenos inclinados con respecto a la normal de la capa) de 65 % en peso no puede explicarse mediante fluctuaciones fuera de la capa que continuarían manteniendo el ángulo de los mesógenos del dímero con respecto a la normal.

Además, una mesofase uniaxial SmB que no estaba presente en ninguno de los dos esmectógenos aparece por debajo de todo el rango de la fase SmA. También existe una fase cristalina de bajo orden E que ocurre debajo de las mesofases SmC<sub>A</sub> y SmB. La estructura y caracterización de ambas mesofases uniaxiales, SmB y cristal blando E, se discutirá en la próxima sección 3.2.

### 3.1.6 Conclusiones

En resumen,<sup>69</sup> la temperatura de isotropización más alta y mesomorfismo son observados para el dímero con los grupos carboxílicos polares orientados hacia adentro (**hh**), y por lo tanto con los momentos dipolares del mesógeno orientados hacia el interior del dímero, pero cuando los grupos carboxílicos se mueven de su posición interna hacia la periferia de los grupos mesogénicos se observan temperaturas de fusión cada vez más bajas y una gran tendencia al orden cristalino.



La correlación anticlínica de la fase SmC<sub>A</sub> es perturbada por la adición de aproximadamente 15% p/p de un compuesto calamítico formando mezclas binarias con fases uniaxiales SmA donde se ha perdido la correlación polar entre los mesógenos dentro las capas.

<sup>68</sup> Kapernaum, N.; Hartley, C. S.; Roberts, J. C.; Schoerg, F.; Krueerke, D.; Lemieux, R. P.; Giesselmann, F. *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 2099.

<sup>69</sup> Heggulustoy, C. M.; Montani, R. S.; Darda, M. B.; Del Rosso, P. G.; Garay, R. O. *ARKIVOC*, **2011**, (vii) 283.

Por otro lado, no es posible asignar un modelo de organización supramolecular que permita describir a nivel local y/o mesoscópico la ocurrencia de una fase SmC anticlínica de periodicidad  $d = L/2$  en el dímero **6B5-hh** o explicar la presencia de una fase ortogonal a menor temperatura (E?).

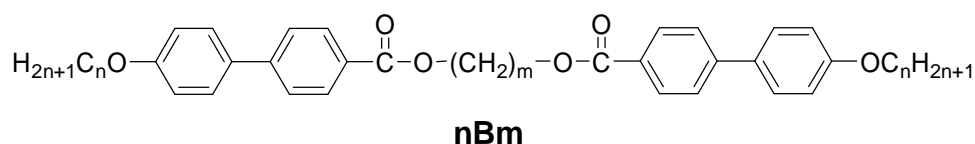
### 3.2 DCLs CON GRUPOS OXIBIFENILENCARBOXÍLICOS.

**Influencia del desfasaje entre las longitudes de los conectores y las cadenas terminales sobre su comportamiento mesomórfico.**

#### 3.2.1 Consideraciones generales

En vista de los resultados obtenidos con los dímeros arqueados **6B5-hh**, **6B6-ht** y **6B5-tt**, que indicaron que la única organización molecular que presentaba carácter mesomórfico era aquella que tenía los grupos carboxílicos orientados “cabeza a cabeza”, se centró la atención en los dímeros similares a **6B5-hh** que a partir de aquí llamaremos **nBm**, donde  $n$  = longitud de la cadena terminal,  $m$  = longitud del espaciador flexible y **B** es el grupo rígido oxibifenilencarboxílico.

#### Esquema 3.2



Los antecedentes que se encuentran en la bibliografía muestran que el mesomorfismo de los dímeros con cadenas terminales butoxi ( $n = 4$ ), la serie **4Bm**, fue estudiado por Watanabe<sup>48</sup> quien encontró un marcado carácter alternante entre dímeros lineales ( $m = 4, 6, 8$ ) que presentaban una mesofase SmA y los dímeros arqueados ( $m = 5, 7, 9$ ) que mostraban una fase SmC de naturaleza anticlinal, asimismo postuló en base a resultados de difracción de rayos X ( $d = L/2$ ) que todas estas fases estaban formadas a nivel local por estructuras intercaladas.

Este estudio ha sido mencionado por Imrie<sup>14,15</sup> quien remarcó que la naturaleza alternada de las organizaciones esmécticas era “atípica” ya que no conformaba el postulado básico que establece que los dímeros simétricos no forman estructuras intercaladas sino que sólo presentan fases esmécticas cuando la longitud de la cadena terminal era mayor que la mitad del largo del espaciador ( $n > m/2$ ), adoptando entonces una estructura de monocapa; mientras que en el caso de  $n \leq m$  forman fases nemáticas. Cabe destacar que implícito en este modelo de organizaciones laminares está el concepto que sólo dos cadenas alifáticas pueden ocupar el mismo área de sección transversal que dos anillos aromáticos.

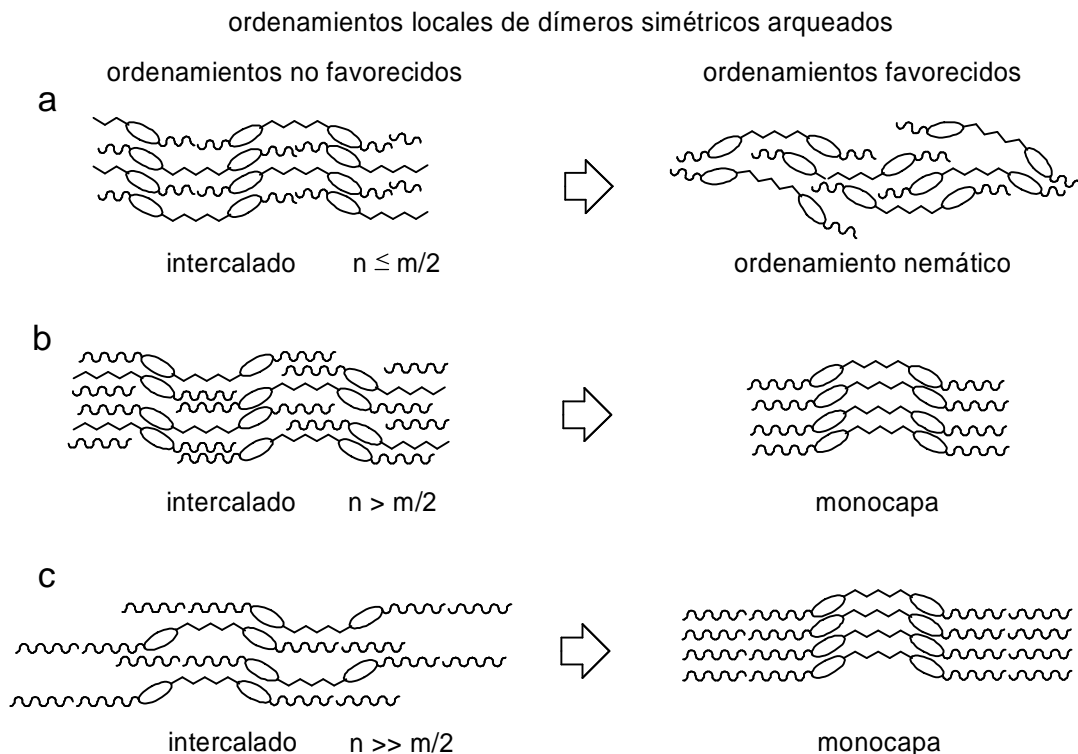
Si bien es muy probable que el postulado anterior - que se encuentra citado en la literatura hasta el año 2007 - tenga un alcance restringido, es útil como punto de partida para analizar las diferentes posibilidades que se pueden presentar en autoorganizaciones supramoleculares de DCLs.

En el Esquema 3.3a se esquematiza una organización esméctica intercalada para dímeros arqueados con  $n \approx m/2$  que no sería estable según este marco conceptual y debería reorganizarse para formar fases nemáticas estables o sistemas no mesomórficos.

Asimismo, en el Esquema 3.3b la organización intercalada con  $n \approx m$  (o sea  $n > m/2$ ) no sería estable y su reorganización conduciría a fases esmécticas en monocapa. Sin embargo, en la serie **4Bn** todos los miembros forman fases esmécticas que serían intercaladas a nivel local según Watanabe,<sup>48</sup> con la excepción de **4B3** que no presenta mesomorfismo. De la misma forma, la evidencia mostrada en la Sección 3.1 indica que **6B5** presenta un comportamiento similar a **4B5** ( $SmC_A$ ) y aparentemente no forma monocapa según los resultados de difracción de rayos X ( $d \sim L/2$ ). Un detalle a notar es que esta organización intercalada implica que tres cadenas alifáticas ocupan el mismo área de sección transversal que dos anillos aromáticos.

El Esquema 3.3c muestra una organización intercalada con  $n > m$  (o sea  $n \gg m/2$ ) que resultaría claramente inestable tanto en función de conceptos de microsegregación basados en la rigidez (cadena flexible alifática vs. sistema aromático rígido) o polaridad (cadena alifática no polar vs. mesógeno polar) de los elementos que forman el dímero, como en conceptos de volumen libre; por lo tanto su reorganización conduciría a fases esmécticas organizadas en monocapa.

### Esquema 3.3



En esta sección 3.2 se presentan los resultados obtenidos al incrementar la longitud de la cadena terminal ( $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14$ ) con el objeto de producir un desfase entre la cadena terminal y el espaciador ( $n > m$ ), ver Esquema 3.3c, y estudiar el comportamiento cristalino líquido de dímeros lineales y arqueados ( $m = 3, 4, 5, 6, 7$ ) para comprobar si esta variación estructural:

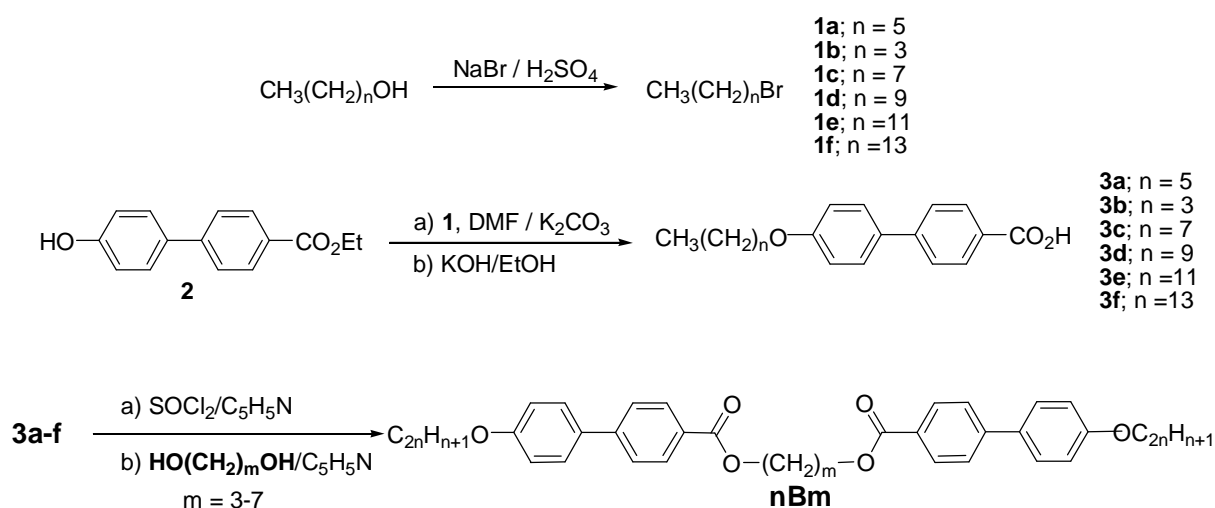
- conservaba el carácter laminar (esméctico) de las mesofases
- o retenía sólo el orden orientacional (nemático),
- o bien se perdía completamente el carácter mesomórfico.

En el caso de retención del orden esméctico, se deseaba también comprobar si las estructuras con  $n \approx m$  eran realmente intercaladas, y si lo eran, si estas organizaciones intercaladas se desestabilizaban por aumento de la longitud de las cadenas terminales y generaban organizaciones no intercaladas de monocapa, que en el caso de los dímeros arqueados ( $m = \text{impar}$ ) pueden conducir a ordenamientos ferroeléctricos con moléculas no quirales como son estos dímeros simétricos.

Se destaca que únicamente se utilizaron cadenas con  $n = \text{par}$  para evitar alternancias en el comportamiento mesomórfico introducida por la variación de la paridad de la cadena terminal entre los dímeros con  $n = \text{par}$  y los dímeros con  $n = \text{impar}$ .

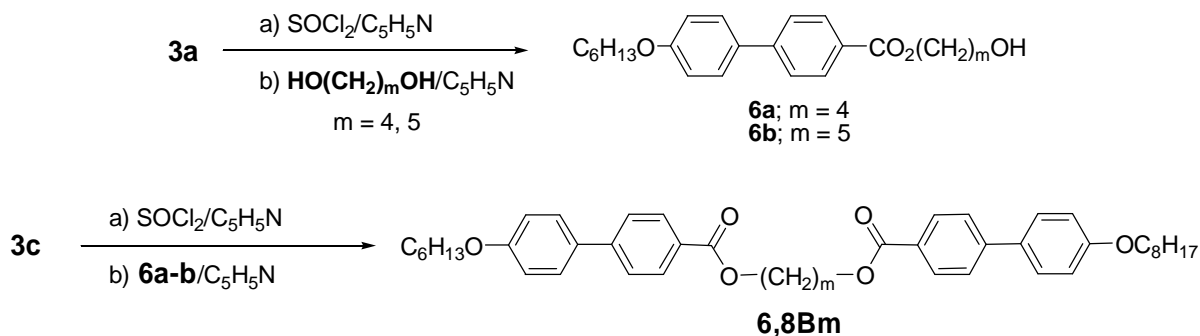
### 3.2.2 Síntesis

Las síntesis de los dímeros simétricos lineales ( $m = 4, 6$ ) y arqueados ( $m = 3, 5, 7$ ) **nBm** se muestran en la Figura 3.9 y la síntesis de los dímeros asimétricos **6,8Bm**, es decir con cadenas terminales (hexil y octil) con distinta longitud ( $m = 4, 5$ ), se muestran en la Figura 3.10. El anexo A1.1 incluye espectros de RMN de algunos dímeros seleccionados.



**Figura 3.9.** Síntesis de los dímeros simétricos **nBm**.

Durante la purificación final de los dímeros se tomaron los recaudos con respecto a la pureza de los dímeros similares a los mencionados en la sección 3.1.2. Cabe aclarar que sólo para la serie **nB5** se sintetizaron todos los miembros de la serie ( $n = 6, 8, 10, 12, 14$ ), en otras series la pérdida del carácter mesomórfico hizo innecesario la síntesis de todos los miembros de dichas series. Asimismo, se sintetizaron los miembros con  $m = 3, 4, 5, 6, 7$  de la serie **4Bm** ya reportados en la literatura<sup>47</sup> y se analizaron nuevamente.



**Figura 3.10.** Síntesis de los dímeros asimétricos **6,8Bm**.

### 3.2.3 Dímeros de la serie **nB5**

El estudio se inició sintetizando los dímeros arqueados con  $m = 5$  hasta alcanzar un gran desfasaje entre  $m$  y  $n$ . Por esta razón, el análisis del comportamiento mesomórfico se realizará primero para la serie **nB5** (Sección 3.2.3.1, Sección 3.2.3.2 y Sección 3.2.3.3).

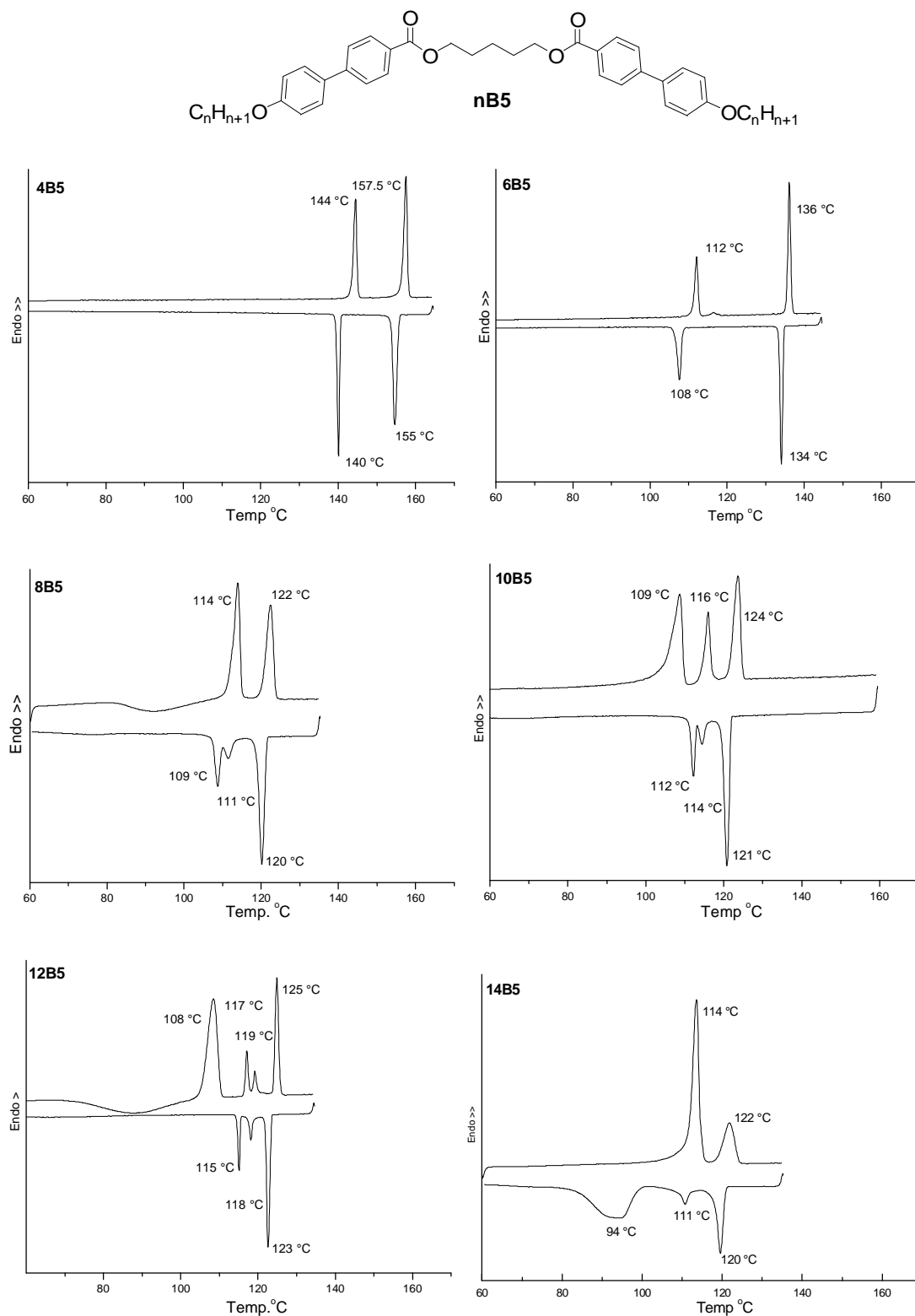
Luego, en la siguiente sección se discutirá el comportamiento en base a los resultados de DSC, MLP y difracción de rayos X a temperatura variable para la serie **nBm** con  $m = 3, 4, 5, 6, 7$  (Sección 3.2.4).

En la Sección 3.2.5 se presenta la discusión final, incluyendo mediciones de difracción de rayos X en muestras orientadas de **6B5** y **12B5**, la determinación del volumen molecular de **6B5** por dilatometría y el análisis del diagrama de fases de mezclas binarias de **6B5** y **8B5**.

La Figura 3.11 muestra diagramas de DSC para el primer ciclo de enfriamiento (1CE) y el subsecuente segundo ciclo de calentamiento (2CC) registrados con una velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  para todos los dímeros **nB5** ( $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14$ ) sintetizados.

#### 3.2.3.1 Comportamiento mesomórfico $\text{SmC}$ de los dímeros **4B5** y **6B5**

Es evidente que el comportamiento térmico no es muy distinto para los dímeros **4B5** y **6B5** (Figura 3.11). Ya se demostró claramente en la sección 3.1.3 el carácter esméctico anticlínico de la fase que aparece a mayor temperatura en **6B5**, mientras que para **4B5** se ha reportado que también posee a mayor temperatura una mesofase  $\text{SmC}_A$ .

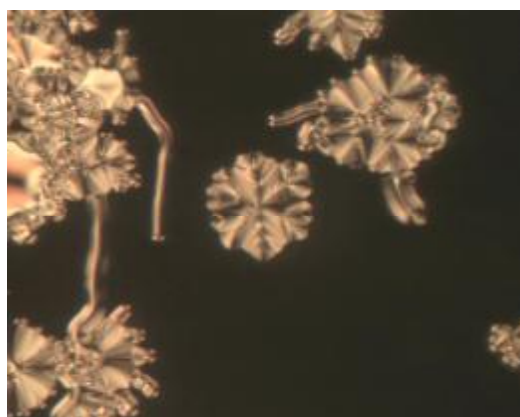


**Figura 3.11.** Termogramas de DSC de los ciclos de primer enfriamiento y segundo calentamiento de la serie **nB5**.

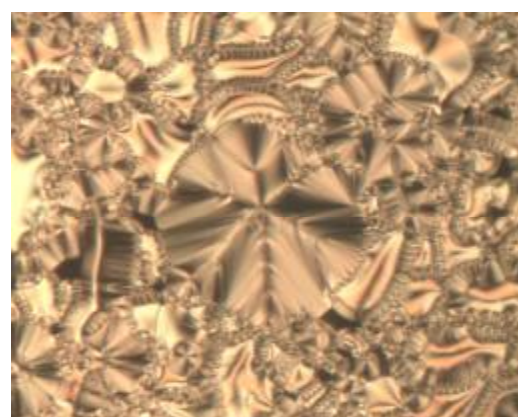
En nuestras observaciones mediante MLP de **4B5** se apreció que la textura se desarrollaba en patrones que sugieren un ordenamiento esméctico, ver en la Figura 3.12a (156 °C), hasta cubrir toda el área, ver la Figura 3.12b (153 °C). Estos patrones en abanicos

poco convencionales, en forma de flor y de gusanos, no son tan típicos como los observados anteriormente para **6B5** (Figura 3.4) y dificultaron la identificación de la mesofase por MLP.

Sin embargo en ciertas áreas se desarrolló una textura Schlieren que es típica de las mesofases nemáticas o esmécticas inclinadas (SmC). Al seguir enfriando por debajo de la primera transición térmica, la textura en abanicos en forma de flor cambia a una textura paramorfótica en abanicos con arcos concéntricos. Al mismo tiempo, la textura Schlieren pasa a una textura tipo mosaico o platelet, ver la Figura 3.12c. Esto sugiere que la fase a menor temperatura de **4B5** es un cristal esméctico E, al igual que para **6B5** (Figura 3.4b).

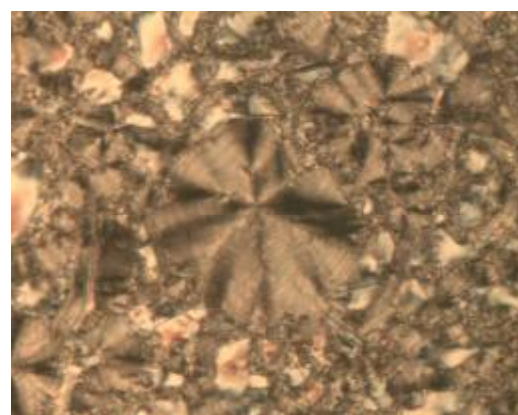


a. Textura natural (156 °C)



b. Textura planar obtenida por frotación (153 °C)

**β**



c. (139 °C)

**Figura 3.12.** Texturas de **4B5**. En las tres fotografías se muestra la misma zona.

Los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X a temperatura variable de **4B5** confirman la naturaleza de fase SmC y sugieren un carácter de cristal blando E, para la fase de baja temperatura. Por ejemplo, el patrón observado a 140 °C es típico de una fase esméctica E, ver Figura 3.13a, donde ya no se aprecia exclusivamente un máximo de difracción difuso externo situado a ángulos mayores ( $2\theta \approx 20^\circ$ ), por ejemplo, a 150 °C, ver Figura 3.13b, sino que en esta zona aparecen también máximos agudos correspondientes a



las distancias  $a$  y  $b$  que describen al ordenamiento lateral de moléculas paralelas vecinas en una celda ortorrómbica, ver Figura 3.14.

El quiebre en la simetría hexagonal en la fase E con respecto a la  $SmB_h$  ( $SmB$  hexática) y  $SmB_t$  o B (B hexagonal), se explica por la pérdida de la libre rotación alrededor del eje de los mesógenos que puede suceder en materiales sanídicos, que poseen una sección transversal no cilíndrica. En el presente caso, la red con geometría rectangular contiene dos diferentes secciones transversales de mesógenos orientados.

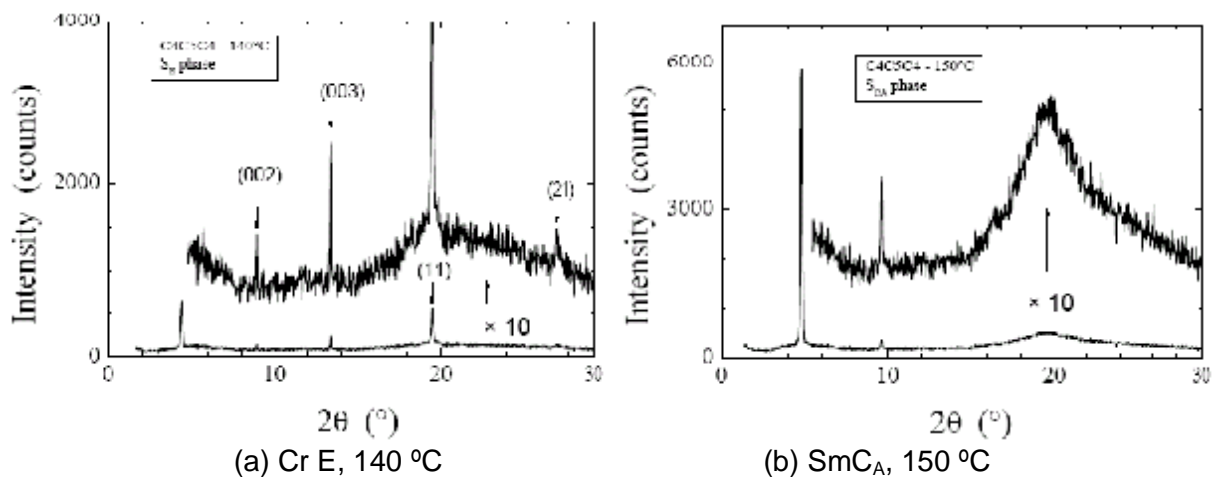


Figura 3.13. Patrón de difracción de rayos X de **4B5**.

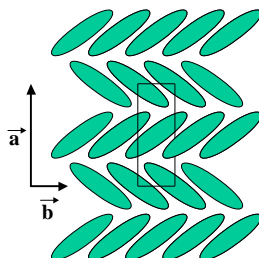


Figura 3.14. Empaquetamiento lateral de los mesógenos dentro de la subcapa.

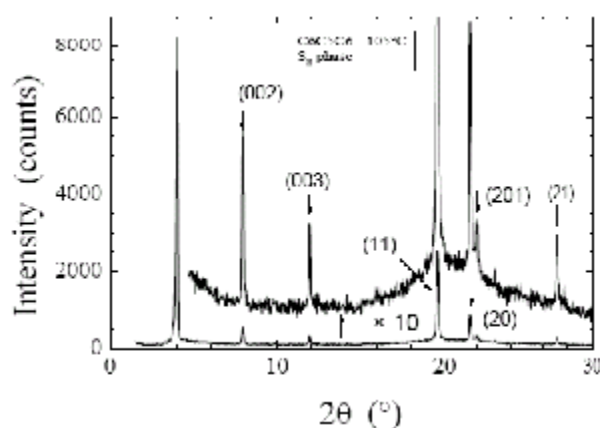


Figura 3.15. Patrón de difracción de rayos X de **6B5**, E a 105 °C.

Los difractogramas de **6B5** también confirmarían el carácter de cristal eméctico blando, E, de su mesofase de baja temperatura, ver Figura 3.15. Se debe tener en cuenta

que en la fase SmC los mesógenos están inclinados mientras que en la fase E convencional se encuentran paralelos a la normal de la capa. Esto hace que el espaciamiento de las capas sea mayor en una fase E. Así, el máximo de difracción agudo interno que corresponde al espaciamiento de las capas en **4B5** aumenta al disminuir la temperatura de  $2\theta = 4,79^\circ$  ( $d = 18,41 \text{ \AA}$ ,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $2\theta = 4,33^\circ$  ( $d = 20,42 \text{ \AA}$ ,  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Similares observaciones se hicieron para **6B5** cuyo espaciado laminar aumentó desde  $d = 19,97 \text{ \AA}$  ( $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $d = 22,38 \text{ \AA}$  ( $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Esto es una confirmación adicional del carácter inclinado de las mesofases observadas a mayor temperatura en los dímeros **4B5** y **6B5**.

Pero a su vez genera la pregunta: aunque toda la evidencia experimental (DSC, MLP y rayos X) sugiere la existencia de una fase E, no sólo en uno sino en los dos dímeros, ¿es posible que el espaciador distorsione sus ángulos como para que los dos mesógenos del dímero se dispongan en la misma dirección?. En principio, la respuesta es negativa porque no existen antecedentes de tamaña distorsión en la literatura. Por lo tanto, la naturaleza de la transición entre las fases SmC<sub>A</sub>" E es incierta a nivel molecular.

### 3.2.3.2 Comportamiento mesomórfico de los dímeros **8B5**, **10B5**, **12B5** y **14B5**

Retomando los resultados del comportamiento térmico de los dímeros de la serie **nB5** presentados en la Figura 3.11, se puede apreciar allí que los dímeros con  $n \geq 8$ , **8B5**, **10B5**, **12B5** y **14B5** presentan trazas de DSC similares en sus CE.

Todos ellos presentan tres exotermas en sus ciclos de enfriamiento, con muy poco sobreenfriamiento para la transición a mayor temperatura, o sea que son cristalino líquidos, y el cambio entálpico asociado a esta última transición es demasiado grande para corresponder a una transición desde una fase nemática a la fase isotrópica. Esto indicaría que el carácter esméctico se conserva al extender las cadenas terminales.

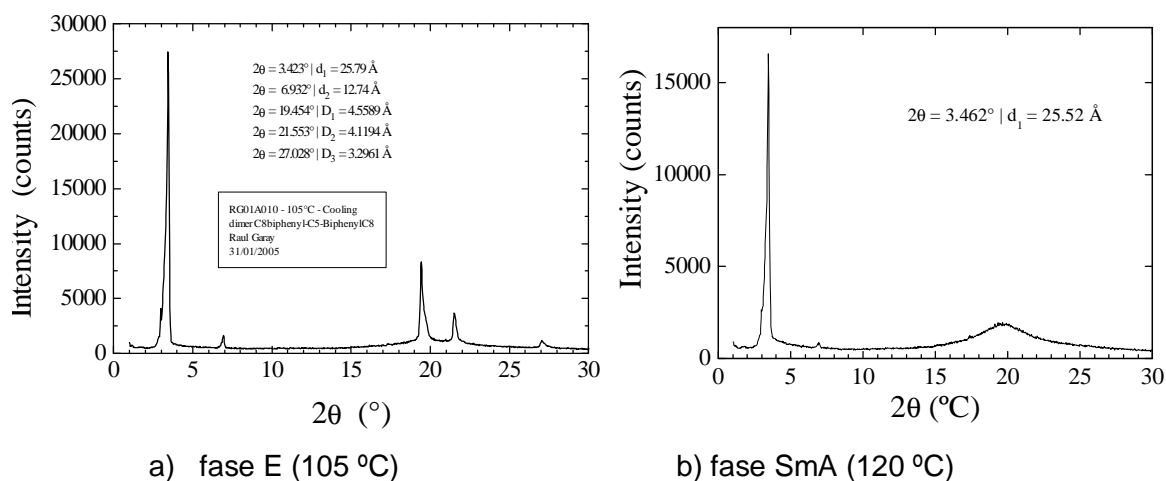
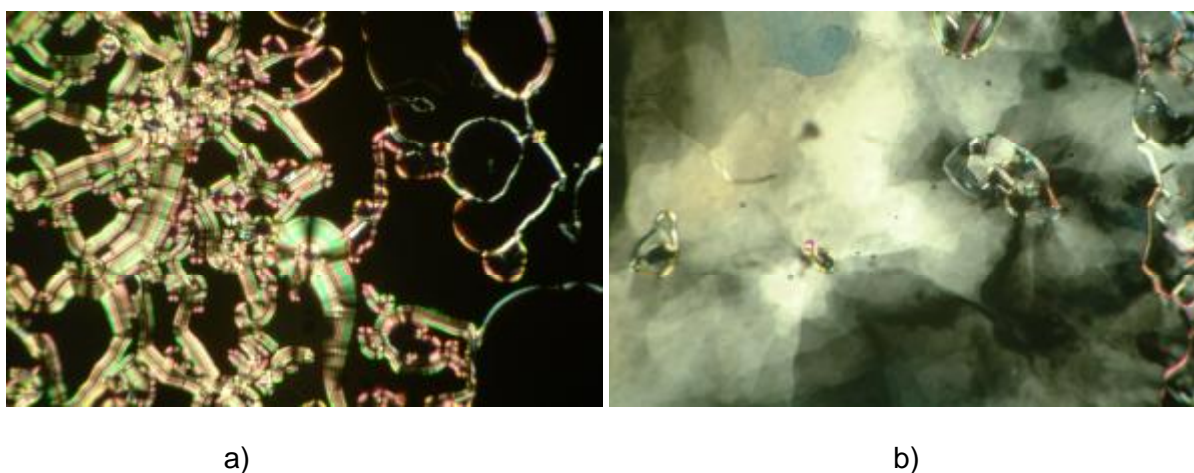


Figura 3.16. Patrones en polvo de **8B5**.

Esto fue confirmado por difracción de rayos X. Por ejemplo, el patrón de rayos X de la fase de alta temperatura de **8B5** es característico de las fases SmA y SmC (Figura 3.16b). Contiene una muy marcada reflexión de primer orden ( $d = 25,52 \text{ \AA}$ ;  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y una débil reflexión de segundo orden en la región de ángulos pequeños correspondiendo al espaciamiento de la capa, además de una reflexión difusa en la región ancha correspondiente a las distancias laterales entre moléculas.

Sorprendentemente, las texturas observadas por microscopía de luz polarizada corresponden a una fase SmA y no a una SmC; en particular, la textura homeotrópica muestra claramente la ausencia de un ángulo de inclinación  $\psi$  de los mesógenos, Figura 3.17a.



**Figura 3.17. 8B5.** a) Texturas abanico no convencional y homeotrópica,  $122 \text{ }^\circ\text{C}$ , sustrato de vidrio sin tratar, y b) Textura platelet,  $108 \text{ }^\circ\text{C}$ , sustrato de vidrio cubierto con DTS.

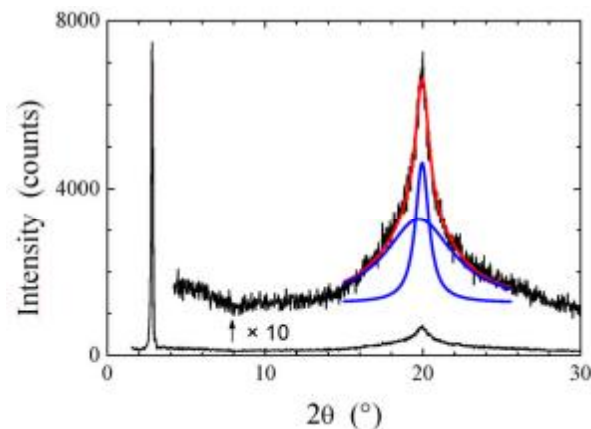
Los dominios homeotrópicos lentamente se vuelven birrefringentes luego de cruzar la transición a la fase de menor temperatura, ver Figura 3.17b, mientras que el patrón de rayos X muestra tres líneas agudas adicionales en la región de ángulos anchos, ver Figura 3.16a, tal cual se observó con los dímeros **4B5** y **6B5**. Este patrón es característico de una fase ortogonal E o inclinada H.

Sin embargo el conjunto de las texturas observadas (Figuras 3.4b, 3.12 y 3.17b) sugieren fuertemente que la fase es E. Además, similares resultados (textura homeotrópica a alta temperatura, textura platelet a menor temperatura y patrón de difracción de rayos X consistente con un ordenamiento ortorrómbico dentro de la capa) también se observaron para los dímeros **10B5**, **12B5** y **14B5**.

Por otra parte, si la fase a menor temperatura fuera inclinada, una disminución en el espaciamiento de la capa estaría asociado a la transición desde la fase SmA (SmA,  $d = 25,52 \text{ \AA}$ ,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mientras que no fue observado ningún cambio significativo (E,  $d = 25,61 \text{ \AA}$ ;  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Por otro lado, la mesofase de **8B5** existente en el rango 109-111 °C ( $\text{SmB}_h$ ?) fue muy difícil de visualizar por MLP y no se detectó por rayos X por su carácter monotrópico. Sin embargo, evidencia obtenida con el dímero **12B5** indicó que este dímero presenta una fase enantiotrópica  $\text{SmB}$  hexática en un rango de 2 °C entre los dominios de las fases E y  $\text{SmA}$ , ver Figura 3.18.

Este dominio intermedio es observado claramente en el ciclo de enfriamiento de las trazas de DSC de los cuatro dímeros con  $n = 8, 10, 12, 14$ . La reflexión semidifusa correspondiente al empaquetamiento de los mesógenos se superpone con la reflexión difusa correspondiente al empaquetamiento de las cadenas alquílicas fundidas. Gracias a la gran diferencia entre los fwhm (Full Width Half Maximum) de ambas señales, éstas pueden ser separadas fácilmente por multiajuste gaussiano.



**Figura 3.18.** Patrones en polvo de **12B5**. Fase  $\text{SmB}_h$  (118 °C).

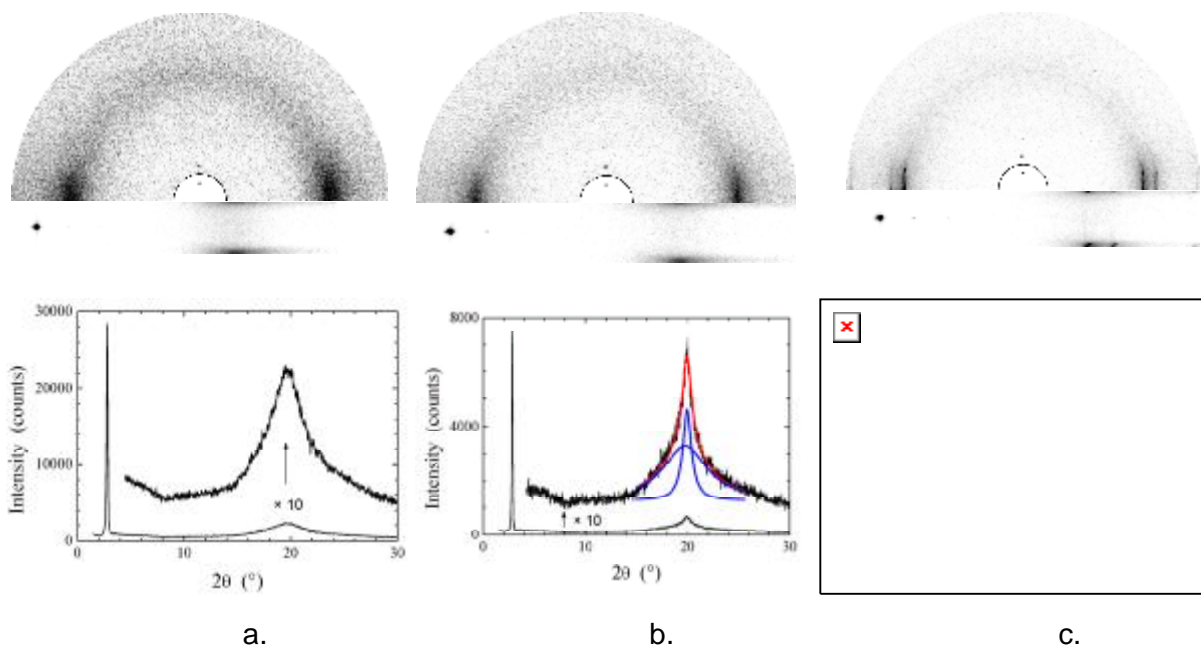
Por lo tanto, tentativamente asignamos a **8B5**, **10B5**, **12B5** y **14B5** la secuencia de fases uniaxiales E- $\text{SmB}_h$ - $\text{SmA}$ , la cual resulta en principio completamente inesperada para el caso de dímeros arqueados.

Aunque se mencionó anteriormente en esta sección que la coincidencia aproximada entre los espaciamientos de las capas en las fases presentes a mayor temperatura ( $\text{SmA}$ ) y a menor temperatura podían ser una prueba indirecta de la naturaleza no inclinada de las fases ordenadas (E), el empaquetamiento ortorrómbico de los mesógenos dentro de su subcapa da origen a líneas agudas en la zona de ángulo ancho formando un patrón que puede ser asignado tanto a una fase ortogonal E como a una fase inclinada H. Esto se debe a que la zona de ángulo ancho no da información acerca de la existencia de un ángulo polar  $\psi$  en la orientación de los mesógenos porque la intensidad difractada cae sobre un plano perpendicular al director. Además, la birrefringencia observada en las distintas texturas, por ejemplo: Figura 3.17b, indica la aparición de un eje óptico adicional que podría ser debido únicamente al empaquetamiento anisotrópico lateral de los mesógenos en la celda

ortorrómbica ópticamente biaxial (E) o al empaquetamiento ortorrómbico sumado a una inclinación de los mesógenos (H). Por ello se contaba únicamente con pruebas directas del carácter ortogonal de la fase de baja temperatura.

Sin embargo, la orientación espontánea de los planos esmécticos en la interfase aire-gota resultó ser un método de alineamiento muy poderoso para los homólogos de cadena larga que exhiben la fase SmA. De esta manera, los patrones de rayos X orientados de **12B5** (ver Figura 3.19) dieron evidencia directa de la ausencia de un ángulo de inclinación  $\psi$  en la fase E, así como también en la fase SmA y en la fase intermedia SmB<sub>h</sub> exhibida para los homólogos con cadenas más largas (ver Figuras 3.19a-c).

En todos los casos todas las reflexiones (001) yacen en el meridiano indicando que los planos esmécticos son paralelos a la superficie de la gota. Las periodicidades laterales entre los mesógenos y las cadenas yacen en el plano normal al eje [001], indicando la ausencia del ángulo de inclinación dentro de las respectivas subcapas.

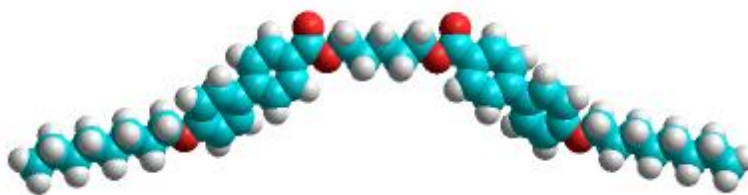


**Figura 3.19.** Difracción de rayos X con incidencia rasante sobre una gota de **12B5**: a) en la fase SmA a 119°C; b) en la fase SmB<sub>h</sub> a 117°C; c) en la fase E a 115°C. Los patrones medidos están en la parte superior, las intensidades dentro del círculo fueron divididas por 50. Justo debajo están los patrones  $(2\theta, \phi)$  transformados en coordenadas cartesianas; el origen de la ordenada  $\phi$  fue ubicada el lado izquierdo del ecuador. En la parte inferior están los correspondientes patrones en polvo.

En la fase SmA el empaque de tipo líquido dentro de ambas subcapas da origen a un halo común, que corresponde a periodicidades  $d \approx 4,5 \text{ \AA}$  sobre largos de correlación  $\xi$  de cerca de  $20 \text{ \AA}$  (calculado por la fórmula Scherrer).

En la fase  $\text{SmB}_h$ , la reflexión semi-difusa atribuida a la celda hexagonal de los mesógenos ( $d = 4,45 \text{ \AA}$ ;  $\xi \approx 100 \text{ \AA}$ , área molecular  $S \approx D^2 \times 2/3^{0,5} = 22,9 \text{ \AA}^2$ ) se superpone al halo difuso de las cadenas ( $D \approx 4,5 \text{ \AA}$ ;  $\xi \approx 20 \text{ \AA}$ ).

Finalmente en la fase E, la presencia de dos reflexiones de primer orden ( $D_{11} = 4,55 \text{ \AA}$ ;  $D_{20} = 4,14 \text{ \AA}$ ) y una reflexión de orden superior indican que los mesógenos se organizan en una red rectangular tipo espina de pescado (a  $110^\circ\text{C}$ :  $a = 8,24 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,46 \text{ \AA}$ ;  $Z = 2$ ;  $S = ab/2 = 22,5 \text{ \AA}^2$ ). No hay una evolución significativa de los parámetros de la red dentro de la serie **nB5**, además del pequeño y trivial encogimiento con el descenso de la temperatura (típicamente  $\Delta S/S \approx 0,5\%$  sobre  $10^\circ\text{C}$ ).



**Figura 3.20.** Estructura en fase gaseosa del dímero **8B5** (conformación A1) por AM1.

$$L = 46,86 \text{ \AA} + 2,4 \text{ \AA} = 49,3 \text{ \AA} \text{ entonces } L/2 = 24,6 \text{ \AA} \approx d = 25,52 \text{ \AA}.$$

Además, el modelado molecular por AM1 de **8B5**, **10B5**, **12B5** y **14B5** indica que el espaciamiento  $d \approx L/2$  (Figura 3.20), lo que sugiere que estos dímeros, al igual que **4B5** y **6B5**, en principio no formarían monocapas (Esquema 3.3c).

Una confirmación adicional de la relación entre el espaciamiento  $d$  y la longitud molecular  $L$  se puede obtener gracias a la presencia de la fase E, que permite calcular el volumen molecular de **8B5** con una buena precisión usando el siguiente procedimiento:

$$\text{El área reticular calculada a partir de } a = 8,239 \text{ \AA} \text{ y } b = 5,473 \text{ \AA} \text{ es } A = 45,09 \text{ \AA}^2$$

$$\text{El área molecular (S) es igual al área reticular/2 (ver Figura 3.14); } S = A/2 = 22,5 \text{ \AA}^2$$

Multiplicando el valor de  $S$  por el largo del mesógeno obtenido por modelado molecular AM1, se deduce el volumen parcial del mesógeno o núcleo rígido.

$$\text{Largo del núcleo rígido [O-Ph-Ph-COO]; } L_c = 10,74 \text{ \AA} \text{ (modelado molecular, AM1)}$$

$$\text{Volumen del núcleo rígido a } 105^\circ\text{C} \text{ (si no está inclinado); } V_c = S \times L_c = 242,1 \text{ \AA}^3$$

El volumen molecular,  $V_m$ , se obtiene agregando el volumen de las colas alifáticas y del espaciador, los cuales son bien conocidos a partir de estudios dilatométricos sobre parafinas y cristales líquidos.

$$\text{Volumen de } \text{CH}_2 \text{ (a } 105^\circ\text{C); } V_{\text{CH}_2} = 26,5616 + 0,02023 \times 105 = 28,686 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Volumen de } \Delta V_{\text{CH}_3} \text{ (a } 105^\circ\text{C); } \Delta V_{\text{CH}_3} = 33,55 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Volumen molecular (a } 105^{\circ}\text{C, E); } V_m = 2 \times V_c + 21 \times V_{\text{CH}_2} + 2\Delta V_{\text{CH}_3} = 1153,7 \text{ \AA}^3$$

El uso en la fase SmA del volumen molecular determinado en la fase E implica un error menor al 1%, debido a que varios estudios dilatométricos anteriores llevados a cabo en cristales líquidos han demostrado que los saltos de volumen asociados a las transiciones entre fases esmécticas están entre 0 y 1%.

Sin embargo, al usar volúmenes moleculares debe ser considerada su dependencia con la temperatura. Así, estudios dilatométricos previos llevados a cabo en dominios cristalino líquidos e isotrópicos también han demostrado que los coeficientes de expansión de volumen no varían más de  $0,0007/^{\circ}\text{C}$ , lo cual corresponde a la expansión del grupo  $\text{CH}_2$  en alcanos fundidos. Entonces, el cambio de volumen del grupo  $\text{CH}_2$  puede ser usado para recalcular el volumen molecular a cualquier temperatura desde el valor calculado en la mesofase cristalina E.

$$V_m[T] = V_m [105^{\circ}\text{C, CrE}] \times V_{\text{CH}_2}[T] / V_{\text{CH}_2}[105^{\circ}\text{C}]$$

$$\text{Entonces } V_m[120^{\circ}\text{C, SmA}] = 1153,7 \text{ \AA}^3 \times 28,989 \text{ \AA}^3 / 28,686 \text{ \AA}^3 = 1165,9 \text{ \AA}^3$$

La relación entre el volumen molecular  $V_m$  y el espaciamiento de la capa  $d_{\text{rayos X}}$  es igual al área molecular  $S_{\text{calc}}$ .

$$S_{\text{calc}} = V_m/d = 1165,9 \text{ \AA}^3 / 25,52 \text{ \AA} = 45,69 \text{ \AA}^2 \quad S_{\text{rayos X}} = 22,5 \text{ \AA}^2$$

El valor obtenido por este cálculo es dos veces el valor determinado de la región WAXS del difractograma y también aproximadamente el doble de los valores usualmente determinados para sistemas calamíticos con mesógenos similares. Esto indica que el espaciamiento de capa observado corresponde a la mitad de la longitud molecular ( $d \approx L/2$ ) y por lo que no se debe considerar  $V_m$  para calcular S sino  $V_m/2$ .

### 3.2.3.3 Analisis global de las fases presentes en la serie **nB5**

El empaquetamiento de los mesógenos dentro del plano corresponde a una celda rectangular que contiene dos mesógenos. Los parámetros de la red son prácticamente constantes dentro de la serie y presentan una muy débil dependencia con la temperatura (Tabla 3.2). En la fase E el director y la normal de la capa están alineados y el área molecular  $S_m$  debería entonces ser igual a la mitad del área de la celda S,  $S_m = S/2$ .

En la fase SmB<sub>n</sub>, detectada y además caracterizada para el dímero **12C5**, la libre rotación del mesógeno resulta en un área transversal  $S/2$  mayor que la correspondiente a la fase más ordenada E (para **12C5**; 22.91 Å vs. 22.49 Å), aunque el espaciamiento de la capa no es significativamente diferente.

Todos los homólogos de la serie **nB5** con  $n \geq 8$  presentan una fase SmA, mientras que los homólogos con cadenas más cortas presentan una fase SmC<sub>A</sub>. Este cambio del comportamiento mesomórfico a una fase esméctica A debido al incremento de la cadena terminal en estos dímeros arqueados fue inesperada y no se corresponde con las observaciones anteriores para dímeros que poseen el grupo oxibifenilencarboxi. Como en el caso de la fase E, el espaciamento  $d$  corresponde en ambos casos (SmC<sub>A</sub> y SmA) a la mitad de la periodicidad del dímero  $L$ .

**Tabla 3.2.** Resultados de difracción de rayos X (en Å). Fase E de los dímeros **nB5**

Dímero	T	n+m+n	d	L <sup>a)</sup>	a	b	S <sub>m</sub> = S/2
<b>14C5</b>	110	33	34,49	65,8	8,262	5,446	22,50
<b>12C5</b>	110	29	31,23	59,4	8,244	5,456	22,49
<b>10C5</b>	110	25	28,41	54,4	8,246	5,456	22,50
<b>8C5</b>	110	21	25,61	49,3	8,239	5,473	22,55
<b>6C5</b>	110	17	22,38	45,4	8,272	5,422	22,43
<b>4C5</b>	140	13	20,37	39,6	8,260	5,437	22,45

a) Longitud molecular del dímero calculada por AM1, conformación A1.

**Tabla 3.3.** Resultados de difracción de rayos X (en Å). Fase SmA y SmC<sub>A</sub> de **nB5**.

Dímero	Fase	n+m+n	T	d	L <sup>a)</sup>
<b>14C5</b>	SmA	33	120	34,84	65,8
<b>12C5</b>	SmA	29	120	31,48	59,4
<b>10C5</b>	SmA	25	120	28,83	54,4
<b>8C5</b>	SmA	21	120	25,52	49,3
<b>6C5</b>	SmC <sub>A</sub>	17	120	20,02	45,4
<b>4C5</b>	SmC <sub>A</sub>	13	150	18,41	39,6

a) Longitud molecular del dímero calculada por AM1, conformación A1.

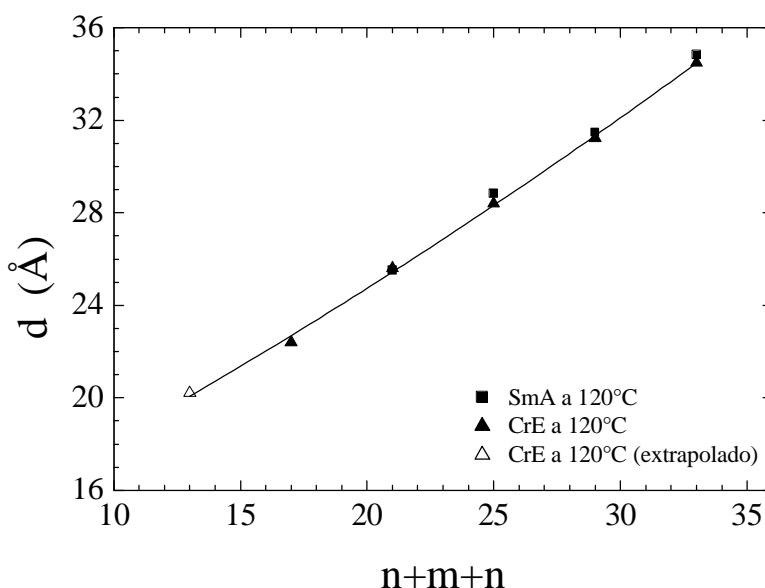
Los valores de espaciamento laminar  $d$  para la fase SmA están muy cercanos a los valores encontrados para la fase E, mientras que para la fase SmC<sub>A</sub> los valores  $d$  son más pequeños que los determinados en las fases E y SmA, lo que podría interpretarse como que los valores del ángulo de inclinación polar  $\psi$  del mesógeno son mayores en la fase SmC<sub>A</sub> (Tabla 3.2 y 3.3).

El análisis de la variación experimental de los valores del espaciamento  $d$  respecto del alargamiento de la cadena ( $n+m+n$ ) indica que existe una correlación ligeramente cóncava con una pendiente promedio de  $1,44/2$  Å (ver Figura 3.21), donde la pendiente encontrada es  $0,72$  Å porque se graficó ( $n+m+n$ ) versus  $d$  y no versus  $2d = L$ .



Teniendo en cuenta que en el caso de las fases esmécticas el área  $S_m$  es idéntica dentro de todas las subcapas, las áreas  $S/2$  obtenidas para el núcleo rígido deben ser comparadas con el área transversal de una cadena alifática completamente estirada y fundida (valor de referencia a 110 °C: 22,67 Å<sup>2</sup>). Vemos en la Tabla 3.2 que los valores de  $S_m = S/2$  para el grupo rígido son aproximadamente constantes y más pequeños que el valor de referencia.

Los valores constantes de  $S_m$  deberían originar una variación lineal de  $d$  versus  $(n+m+n)$ , y en este caso la pendiente debería ser igual a 1,27/2 Å para cadenas perfectamente estiradas.<sup>70</sup> O sea que en fases esmécticas ortogonales donde los mesógenos están alineados perpendicularmente a la capa, el aumento de volumen por la elongación de las cadenas terminales a área constante se debería expresar sólo en un aumento del espaciamiento de la capa.



**Figura 3.21.** Variación del espaciamiento de la capa en la serie **nB5**

Esta discrepancia entre el valor teórico (1,27/2 Å) con la variación experimental de  $d$  (1,44/2 Å) implicaría que existe una inclinación polar  $\psi$  distinta de cero de los mesógenos con respecto al director común y la dirección de la normal de la capa, aunque la inclinación resultante es en promedio cero. La variación experimental de  $d$  se podría explicar entonces por la disminución de la inclinación polar con el aumento de  $(n+m+n)$ .

Los resultados de difracción de rayos X de la serie **nB5** se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Estos claramente confirman que una fase ordenada E existe en toda la serie **nB5**.

<sup>70</sup> Guillon, D.; Skoulios, A.; Benattar, J. J. *J. Phys. Fr.* **1986**, *47*, 133.

2. Todos los homólogos de la serie **nB5** con  $n \geq 8$  presentan una fase SmA, mientras que los homólogos con cadenas más cortas presentan una fase SmC<sub>A</sub>.

3. No existe un ángulo de inclinación  $\psi$  neto en las fases ortogonales SmB<sub>n</sub>, SmA o E (resultados de muestras orientadas).

4. En todos los casos, el espaciamiento de la capa d de la fase SmC<sub>A</sub>, SmA o E corresponde a la mitad de la longitud del dímero ( $d \sim L/2$ ), ver Tabla 3.2 y 3.3.

5. Para ninguno de los términos de la serie pudo ser detectada en el patrón de difracción de rayos X una reflexión adicional correspondiente a la periodicidad de todo el dímero ( $d \approx L$ ) cuyos valores fueron calculados por AM1.

6. La variación del ancho de capa d para las mesofases ortogonales (SmA y E) con el aumento de la longitud de las cadenas terminales no sigue la relación esperada, en cambio sugiere que los mesógenos poseen en todas estas fases un ángulo polar  $\psi$  finito y distinto para cada dímero.

Es claro que un modelo de la organización mesomórfica debería poder explicar a la vez la existencia de fases ortogonales sin ángulo de inclinación  $\psi$  neto (punto 3) y la existencia de un ángulo de inclinación  $\psi$  neto en la orientación de los mesógenos (punto 6).

Además la evidencia obtenida por difracción de rayos X ( $d \approx L/2$ ) sugeriría que no se trata de organizaciones esmécticas de monocapa (no intercaladas). Sin embargo, es complicado visualizar la disposición en la misma capa alifática de segmentos alifáticos con  $m = 5$  y  $n = 14$ , esto dificulta la proposición de un modelo intercalado de organización de la mesofase que además tendría que explicar la ausencia de un ángulo de inclinación colectivo  $\psi$  de los mesógenos.

### 3.2.4 Dímeros de las series nBm

Se encaró entonces el estudio de los dímeros arqueados de la serie **nBm**, o sea no sólo con distintos valores de n sino también con otros espaciadores impares y con espaciadores pares que generan conformaciones lineales (zig-zag). Los resultados de las determinaciones por DSC se muestran en la Tabla 3.4 y 3.5.

Los cambios entálpicos y entrópicos promedio correspondientes a las transiciones SmC<sub>A</sub>" E duplican los valores correspondientes a las transiciones SmA" E.

SmA	$\sum n\Delta H/n = 6.4 \text{ Kcal/mol}$	$\sum n \Delta S/R / n = 2.2$
SmC <sub>A</sub>	$\sum n\Delta H/n = 13.4 \text{ Kcal/mol}$	$\sum n \Delta S/R / n = 4.1$

**Tabla 3.4.** Temperaturas de transición (°C) de los dímeros simétricos **nBm** [ $\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$ ;  $\Delta S/R$ ]

<b>nBm</b>	Cr	E	S <sub>B</sub>	S <sub>CA</sub>	S <sub>A</sub>	I
8B3	• 147 [64,1; 18,4]					•
6B4	• 149 [29,1; 8,3]				• 160 [19,8; 5,5]	•
8B4	• 150 [48,7; 13,9]					•
4B5		• 140 [14,9; 4,4]		• 155 [19,5; 5,5]		•
6B5		• 108 [11,9; 3,8]		• 134 [20,0; 5,9]		•
8B5		• 109 [4,0; 1,3]	• 111 [5,1; 1,6]		• 120 [16,2; 5,0]	•
10B5		• 112 [5,2; 1,6]	• 114 [6,1; 2,2]		• 121 [20,1; 6,2]	•
12B5		• 115 [6,7; 2,1]	• 118 [8,7; 2,7]		• 123 [19,3; 5,8]	•
14B5		• 94 [51,1; 16,8]	• 111 [5,9; 1,8]		• 120 [19,4; 5,9]	•
4B6	• 137 [10,5; 3,1]				• 177 [21,4; 5,7]	•
6B6	• 110 [40,3; 8,6]				• 152 [20,9; 5,9]	•
8B6	• 129 [50,8; 13,1]					•
10B6	• 127 [49,1; 14,8]					•
4B7	• 94 [18,1; 5,9]			• 137 [19,3; 5,7]		•
6B7	• Cr <sub>1</sub> 91 [1,3; 0,4] Cr <sub>2</sub> 88 [21,3; 7,1]			• 127 [20,7; 6,2]		•
8B7	• 89 [24,1; 8,0]			• 112 [19,8; 6,2]		•
10B7	• 105 [54,5; 16,4]					•
12B7	• 105 [77,6; 21,3]					•

**Tabla 3.5.** Temperaturas de transición (°C) de los dímeros asimétricos **6.8Bm** [ $\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$ ;  $\Delta S/R$ ]

<b>6.8Bm</b>	Cr	E	S <sub>CA</sub>	N	I
6.8B4	• Cr <sub>1</sub> 147 [2,7; 0,8] Cr <sub>2</sub> 146 [29,7; 8,5]			• 150 [9,3; 2,6]	•
6.8B5		• 106 [9,0; 2,9]	• 122 [22,2; 6,7]		•

Los resultados de las caracterizaciones térmicas, ópticas y de difracción de rayos X se resumen en los Esquemas 3.4 y 3.5 (datos experimentales adicionales de dímeros seleccionados se muestran en los anexo A2, A3 y A4).

### Esquema 3.4

Mesofase a mayor temperatura de **nBm**

<b>nBm</b> \m	3	4	5	6	7
<b>4Bm</b>	no CL <sup>b)</sup>	SmA <sup>b)</sup>	SmC <sub>A</sub>	SmA	SmC <sub>A</sub>
<b>6Bm</b>	no CL	SmA	SmC <sub>A</sub>	SmA	SmC <sub>A</sub>
<b>6,8Bm</b>		N	SmC <sub>A</sub>		
<b>8Bm</b>		no CL	no CL	SmA	no CL
<b>10Bm</b>			SmA	no CL	no CL
<b>12Bm</b>			SmA		no CL
<b>14Bm</b>			SmA		

a) **No CL** El dímero no es cristalino líquido.  Se asume que el dímero no será CL.

b) Tomado de la referencia 48.

### Esquema 3.5

Mesofase a menor temperatura de **nBm**

<b>nBm</b> \m	3	4	5	6	7	
<b>4Bm</b>			E	Cr	Cr	
<b>6Bm</b>			Cr	E	Cr	Cr
<b>8Bm</b>			Cr	E/SmB	Cr	Cr
<b>10Bm</b>	Cr		E/SmB	Cr	Cr	
<b>12Bm</b>			E/SmB		Cr	
<b>14Bm</b>			E/SmB			

a) **Cr** El dímero es un cristal.  Se asume que el dímero es un Cr.

#### 3.2.4.1 Comportamiento mesomórfico de los dímeros **nBm** con $m = 3, 5, 7$ (arqueados)

El polimorfismo de los dímeros arqueados de la serie **nBm** con  $m = \text{impar}$  muestra una fuerte dependencia de la longitud del espaciador. En primer lugar, los dímeros **nB3** no son cristales líquidos.

En segundo lugar, ya vimos en la sección 3.2.3 que los homólogos cortos ( $n = 4, 6$ ) de la serie **nC5** muestran fases inclinadas SmC<sub>A</sub>, esto incluye además al dímero asimétrico **6.8C5**, mientras que los más largos presentan una fase ortogonal SmA.

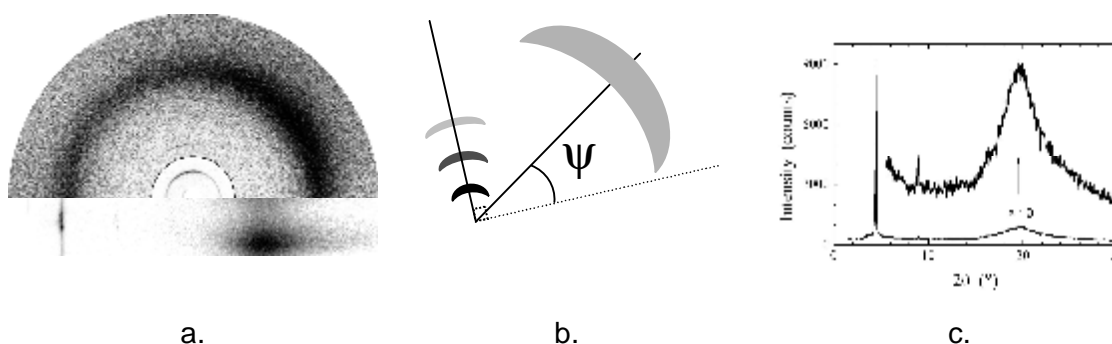
La extensión del espaciador de 5 a 7 carbonos en los homólogos cortos **4B7** y en **6B7** no modifica el patrón de comportamiento descrito anteriormente para **4B5** y **6B5** en lo que respecta a la mesofase observada a mayor temperatura. Las trazas de DSC, las observaciones por MLP y los difractogramas de rayos X indicaron la presencia de una fase  $SmC_A$  en ambos dímeros **4B7** y **6B7**. Finalmente, **8B7** presenta una fase  $SmA$  monotrópica que sólo pudo ser detectada por MLP y los dímeros más largos ( $n = 10, 12$ ) no son cristalino líquidos.

Los homólogos más largos de la serie **nB5** y **nB7** se diferencian en la manera en que resuelven el mayor defasaje entre las longitudes del espaciador y de las cadenas terminales. Mientras que los homólogos más largos de la serie **nB5** pierden la correlación de la inclinación polar entre los mesógenos y forman una fase  $SmA$ , los homólogos más largos de la serie **nB7** pierden toda correlación molecular y no presentan comportamiento mesomórfico, pasando directamente del cristal al estado líquido (isotrópico).

Así, los homólogos más cortos de **nB5** y **nB7** presentan una característica común, es decir, todos ellos exhiben una fase esméctica anticlínica cuando la longitud de cadena terminal es más corta o de longitud comparable a la del espaciador ( $n \leq m$ ).

Dado que el ángulo de inclinación  $\psi$  es una de las características estructurales más importante de la mesofase  $SmC$ , es importante analizar su variación con el aumento de  $(n+m+n)$ .

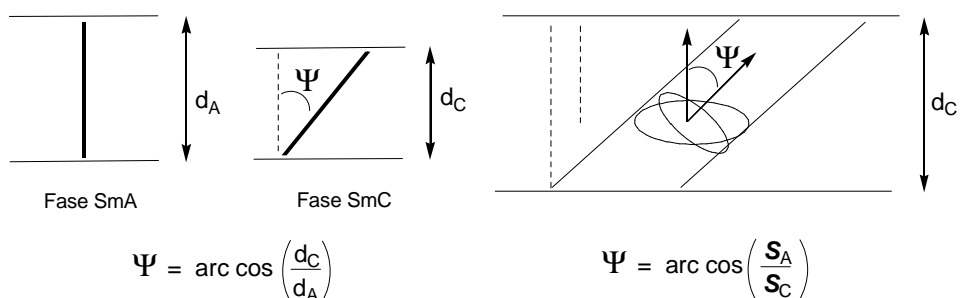
En primer lugar se efectuaron experimentos de difracción de rayos X con incidencia rasante sobre una gota de **6B5** en la fase  $SmC_A$ . Si bien la orientación espontánea de los planos esmécticos en la interfase aire-gota resultó ser un método de alineamiento muy poderoso para los homólogos de cadena larga que exhiben la fase  $SmA$ , este método no fue muy eficiente para los homólogos de cadena corta que exhiben la fase  $SmC_A$ .



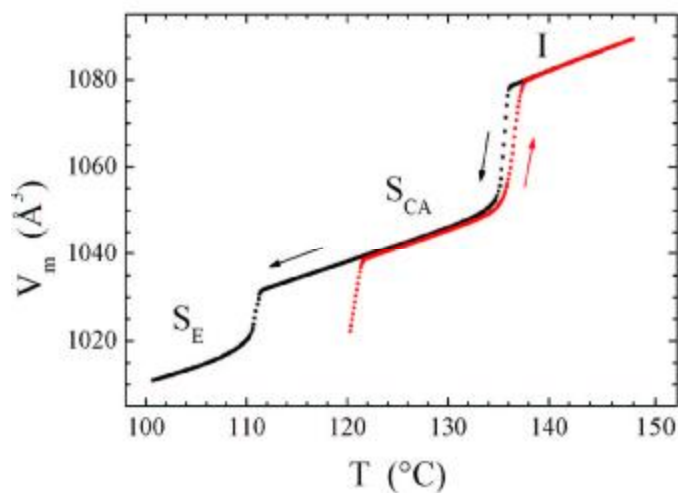
**Figura 3.22.** a) Difracción de rayos X con incidencia rasante sobre una gota de **6B5** en la fase  $SmC_A$ . Los patrones medidos están en la parte superior, las intensidades dentro del círculo fueron divididas por 5. Justo debajo están los patrones  $(2\theta, \phi)$  transformados en coordenadas cartesianas. b). Ubicación de las reflexiones en los patrones medidos y determinación del ángulo de inclinación  $\psi$ . c). Patrones en polvo en la fase  $SmC_A$

Sin embargo, los patrones orientados obtenidos para **6B5** fueron de suficiente calidad para permitir la medición indirecta del ángulo de inclinación  $\psi$ . Así,  $\psi$  se estimó en  $24\pm 5^\circ$  (a  $120^\circ\text{C}$ ) del baricentro de los arcos que corresponden a las reflexiones (00l) y a los empaquetamientos dentro de las subcapas (ver Figura 3.22).

### Esquema 3.6



Se podrían haber deducidos ángulos de inclinación más precisos de la relación de los espaciamientos de las capas entre la fase  $\text{SmC}_A$  y las fases no inclinadas usando la fórmula  $\psi = \arccos(d_C/d_A)$  (Esquema 3.6) pero estaría involucrado un error sistemático relacionado con la variación simultánea de la densidad de empaquetamiento.

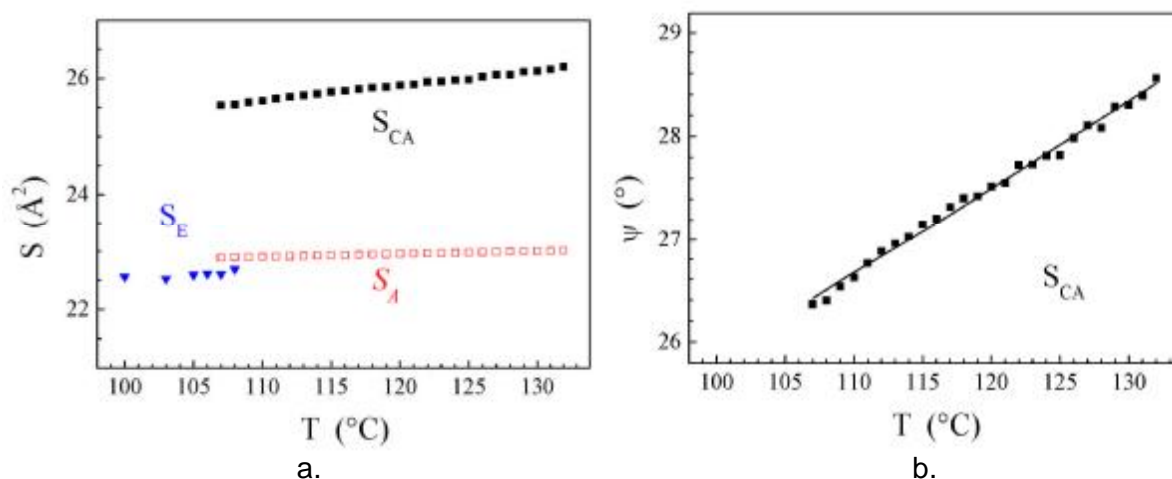


**Figura 3.23.** Volumen molecular de **6B5** versus temperatura medido por dilatometría.

Para evitar este error, el ángulo de inclinación se calculó usando la relación de las áreas moleculares  $S$ , las cuales fueron obtenidas a partir de los volúmenes moleculares  $V_m$  y de los espaciamientos de la capa  $d$ . Así, en primer lugar el  $V_m$  fue medido directamente por dilatometría para **6B5** en un amplio rango de temperaturas (ver Figura 3.23) y luego se calculó el área que ocupa una molécula del dímero en la capa empleando la fórmula  $S = V_m/Nd$  con  $N = 2$  ya que las moléculas contienen dos mesógenos y  $d$  corresponde a una periodicidad de subcapas con un solo mesógeno. Destacamos que a diferencia de los sistemas calamíticos clásicos que exhiben fases  $\text{SmC}$ , la isotropización está asociada a un

inusual aumento de volumen del 2,6%, pero que la importancia de la disminución del volumen asociada a la transición hacia una fase ordenada (1,2%) es común.<sup>70</sup>

Las variaciones lineales en los rangos de las fases  $SmC_A$  y E luego fueron usados para calcular los volúmenes moleculares en toda la serie de dímeros, asumiendo aditividad de volumen parcial y sumando el bien conocido volumen parcial del metileno en parafinas líquidas,<sup>71</sup>. Las áreas moleculares fueron luego calculadas de acuerdo a la fórmula  $S = V_m/Nd$ .



**Figura 3.24.** Dímero **6B5**. a) Área molecular en las fases  $CrE$  (triángulos azules) y  $SmC_A$  (cuadrados negros); áreas moleculares extrapoladas de los dominios de la fase  $SmA$  de los homólogos de cadenas más largas (cuadrados rojos). b) Ángulos de inclinación versus temperatura en la fase  $SmC_A$ .

Considerando el homólogo **6B5**, el área molecular de aproximadamente  $22,5 \text{ \AA}^2$  encontrada en la fase E (ver Figura 3.24a) está en concordancia con el área de una red rectangular determinada directamente de la parte WAXS de los patrones de rayos X (vide supra).

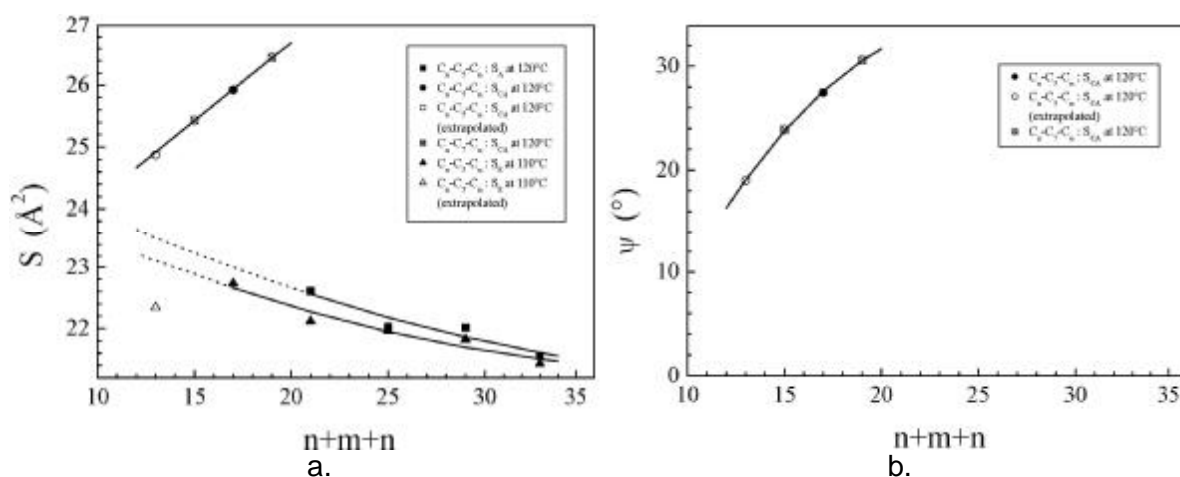
Las áreas moleculares en la fase  $SmC_A$  son aproximadamente 20% mayores que para la fase E, en parte debido a la contribución del ángulo de inclinación. Así, los ángulos de inclinación fueron calculados con estas áreas moleculares y con los valores extrapolados de los dominios de la fase  $SmA$  de los homólogos de cadenas más largas: los ángulos de inclinación  $\psi$  obtenidos varían entre  $26$  y  $29^{\circ}$  (ver Figura 3.24b), en concordancia con los valores directamente medidos de los patrones orientados ( $24 \pm 5^{\circ}$ ).

Sorpresivamente, el ángulo de inclinación  $\psi$  aumenta con el aumento de la temperatura, lo cual es justamente opuesto a lo que ocurre en los casos de sistemas

<sup>71</sup> Doolittle, A. K. J., Appl. Phys., (1951) 22 1471

calamíticos clásicos que presentan un polimorfismo SmC.<sup>72,73</sup> En ese caso común, las fluctuaciones térmicas reducen las correlaciones entre inclinaciones moleculares locales y por ende disminuye el ángulo de inclinación promedio en los dominios esmécticos, pero aquí el proceso es obviamente diferente.

En consistencia con los valores obtenidos de la parte WAXS de los patrones de rayos X (vide supra), no se encontraron variaciones significativas del área molecular en la fase E dentro de la serie, ni versus la temperatura ni versus el largo total de la cadena (ver Figura 3.25a).



**Figura 3.25.** Serie **nBm** con  $m$  impar. a) Área molecular versus largo total de cadenas en las fases CrE, SmA y SmC<sub>A</sub>. b) Ángulo de inclinación versus largo total de cadenas en la fase SmC<sub>A</sub>.

Las áreas moleculares en la fase SmA exceden las correspondientes a la fase CrE únicamente un 1%. Por el contrario, el marcado aumento del área molecular en la fase SmC<sub>A</sub> con el largo total de la cadena (Figura 3.25a) implica que el ángulo de inclinación varía de 19 a 31 $^\circ$ , notablemente no se encontraron diferencias significativas entre ambos términos de la serie **nB5** y ambos términos de la serie **nB7**.

Esta variación es paradójica, ya que la fase SmC<sub>A</sub> es reemplazada por la fase SmA para  $n+m+n > 20$ , por lo tanto el ángulo de inclinación  $\psi$  aumenta continuamente con el largo de cadena hasta que desaparece totalmente la inclinación en el límite de los dominios de la fase SmA. En realidad, generalmente se encuentra lo opuesto para sistemas calamíticos que presentan un polimorfismo esméctico.

Para aclarar esta particular dependencia del ángulo de inclinación  $\psi$  con la temperatura y el largo de cadena, hubiera sido de ayuda un compuesto que muestre las

<sup>72</sup> a) Taylor, T. R.; Arora, S. L.; Ferguson, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 25, 722. b) Gray, G.; Goodby, J. W. G., *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow, London, Philadelphia, **1984**.

<sup>73</sup> Heinrich, B.; Guillon, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 268, 21.

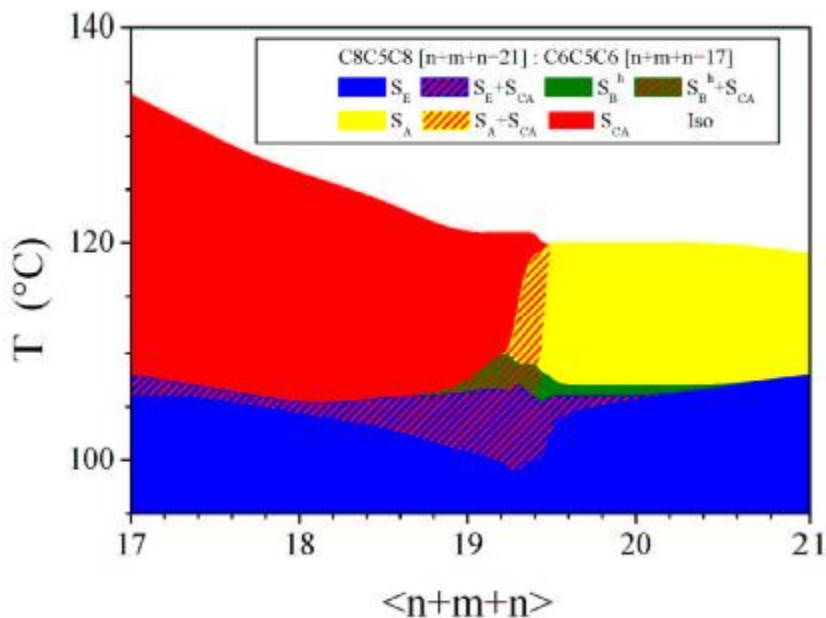


fases  $SmA$  y  $SmC_A$  al mismo tiempo. Desafortunadamente este compuesto no existe en la serie  $nBm$ .

Sin embargo mediante la mezcla de dos homólogos vecinos que presenten respectivamente ambas fases puede ser posible obtener un rango de concentración con una secuencia de fase que contenga ambas fases. Esta fue la razón para investigar el sistema binario entre **6B5** [ $n+m+n = 17$ ] y **8B5** [ $n+m+n = 21$ ] (ver figura 3.26). Para crear este diagrama de fases se prepararon mezclas binarias de concentraciones fijas y su rango mesomórfico fue caracterizado mediante DSC y escaneado con patrones de rayos X.

Un resultado notable fue la total miscibilidad de las fases E de ambos compuestos en el diagrama de fases, confirmando que estas fases son realmente idénticas.

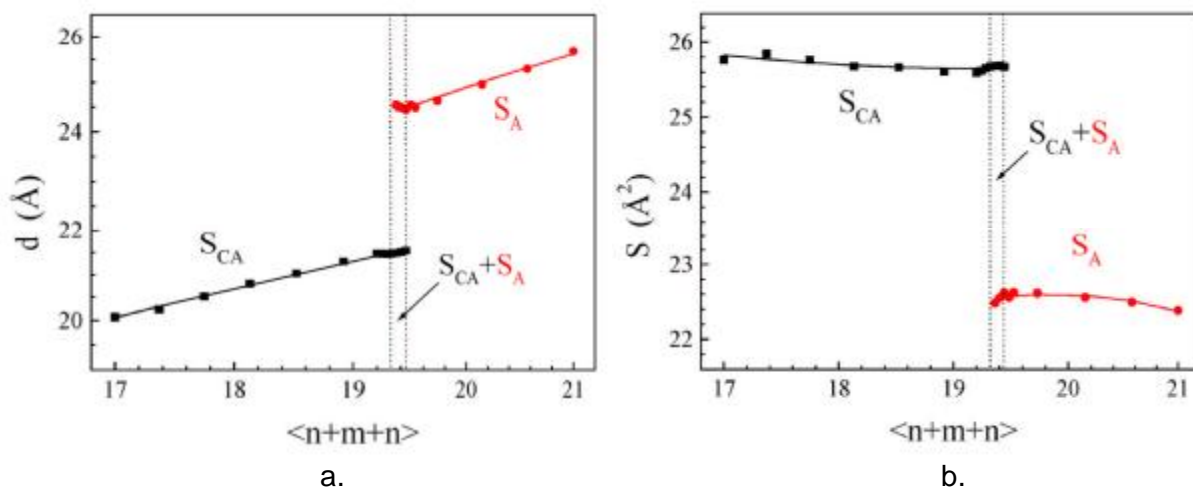
La transición de primer orden desde la fase E a la fase  $SmA$  o a la fase  $SmC_A$  en el compuesto puro trivialmente se divide en zonas coexistentes a concentraciones intermedias, pero también involucra el cruce de un dominio  $SmB_h$  inyectado en una gran parte del diagrama.



**Figura 3.26.** Diagrama de fase del sistema binario entre **6B5** [ $n+m+n = 17$ ] y **8B5** [ $n+m+n = 21$ ]

Los respectivos dominios de las fases  $SmC_A$  y  $SmA$  se unen justo sobre una delgada y casi vertical banda de inmiscibilidad. En analogía con polimorfismo  $SmC$ - $SmA$  para sistemas calamíticos convencionales, cabría esperar un progresivo descenso del ángulo de inclinación terminando en su desaparición a través de una línea de transición de segundo orden. Sin embargo, aquí la presencia de una banda de inmiscibilidad implica un proceso de primer orden, mientras que el espaciamiento de la capa no se desvía significativamente de la variación lineal con la composición en cada dominio esméctico (Figura 3.27a). Las áreas

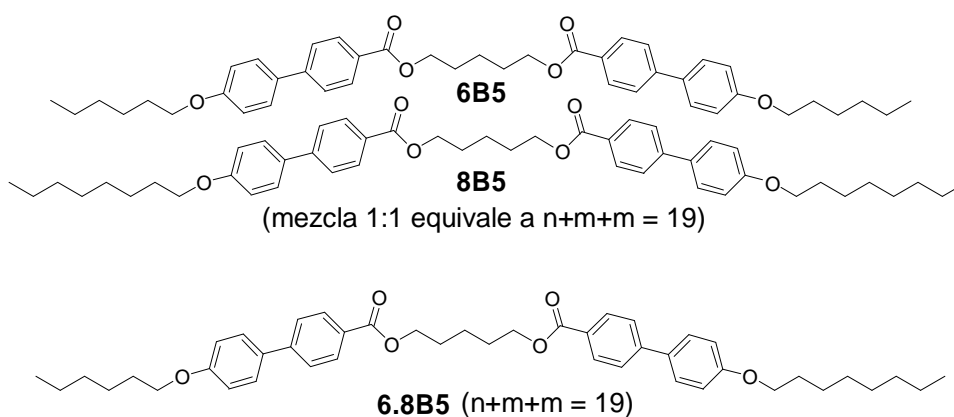
moleculares en ambas fases y el ángulo de inclinación en la fase  $SmC_A$  son prácticamente independientes de la composición: a  $115^\circ C$   $\psi$  está comprendido entre  $27^\circ$  y  $29^\circ$  (Figura 3.27b).



**Figura 3.27.** Sistema binario: **6B5** [ $n+m+n = 17$ ] y **8B5** [ $n+m+n = 21$ ], a) Espesor de la capa versus composición de la mezcla ( $115^\circ C$ ). b) Área molecular versus composición ( $115^\circ C$ ).

Notablemente, el dimero asimétrico **6.8B5** (Esquema 3.7) presenta un comportamiento  $SmC_A$  tal cual lo esperado según el diagrama de fases, ya que este compuesto sería el equivalente en el diagrama binario a la mezcla 1:1 o sea  $n+m+n = 19$ , composición que está por debajo de la zona inmiscible.

### Esquema 3.7



Finalmente, cabe señalar que el comportamiento en la mesofase que aparece a menor temperatura es muy simple para los dímeros arqueados. Solo la serie **nB5** presenta una fase que corresponde a un cristal blando, E. Aunque cabe agregar que aquellos dímeros que presentan una mesofase  $SmA$ , presentan en un rango reducido una mesofase  $SmB$ .

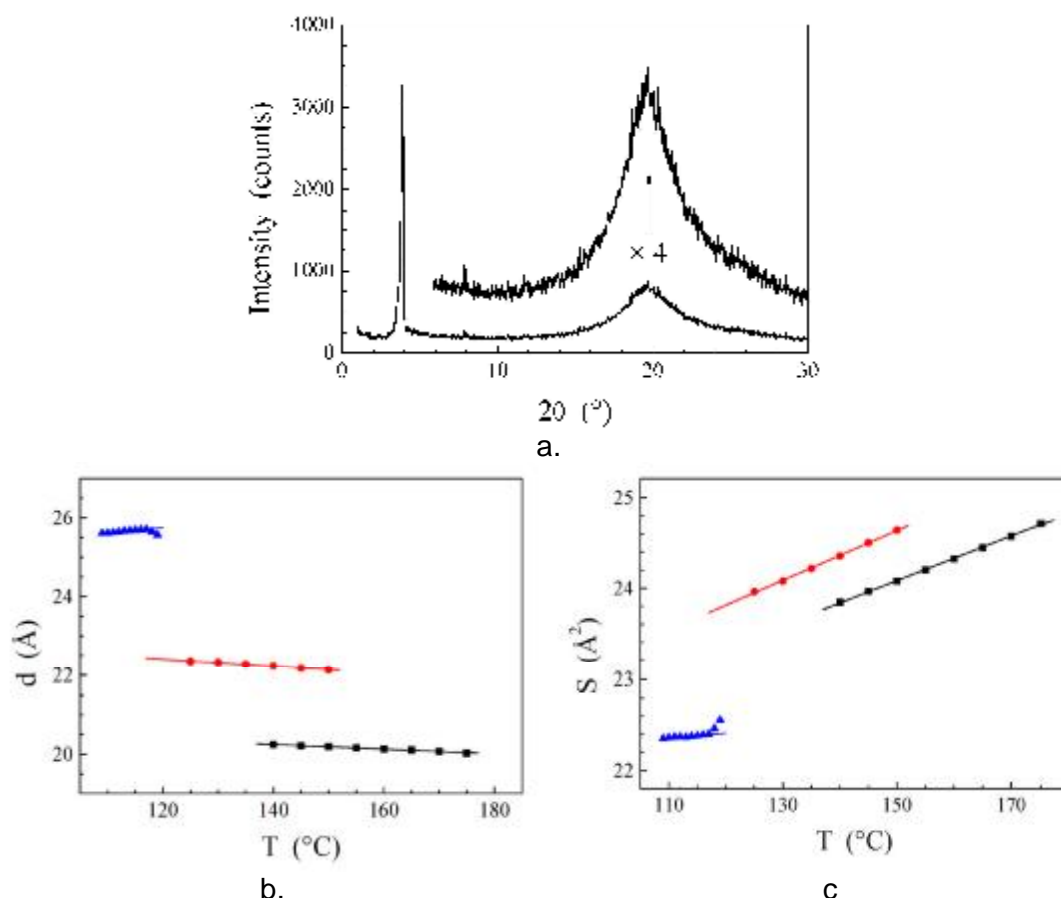
#### 3.2.4.2 Comportamiento mesomórfico de los dímeros **nBm** con $m = 4, 6$ (zig-zag)

La única mesofase que aparece en los dímeros lineales de serie **nB4** y **nB6** con  $m$  = par muestra muchas de las características de los difractogramas de rayos X asociados al

comportamiento típico exhibido por compuestos calamíticos, con excepción de las propiedades térmicas transicionales que son muy distintas a las exhibidas por sus contrapartes monoméricos.

Estas similitudes se mantienen si la longitud de la cadena terminal es más corta o al menos comparable con la longitud del espaciador ( $n \leq m$ ). Así, dímeros simétricos cortos con  $n = 4$  o  $6$  exhiben sólo fases SmA clásicas, pero nuevamente su polimorfismo depende de la longitud del espaciador ya que las correlaciones posicionales se pierden al aumentar en dos átomos de carbono la longitud de cadena terminal total ( $2n$ ), así el dímero asimétrico lineal **6,8B4** muestra sólo una fase nemática.

Por otra parte, el siguiente alargamiento en dos átomos de carbono de la longitud de cadena terminal total ( $2n$ ) destruye todas las correlaciones y los homólogos más largos ( $m \geq 8$ ) no presentan comportamiento mesomórfico.



**Figura 3.28.** Comparación de las fases SmA de **8B5** y de dos **nBm** con  $m$  par. a). Patrones de rayos X para **6B6** a 130°C en la fase SmA, b) Espaciado de la capa y c) área molecular versus temperatura, en la fase SmA, para **8B5** (triángulos azules), **4B4** (cuadrados negros) y **6B6** (círculos rojos); la longitud de las líneas coincide con el ancho del rango de la fase SmA.

Existe similitud entre la naturaleza de la fase SmA observada en dímeros arqueados y la de la fase SmA observada en dímeros lineales, además esta naturaleza no es diferente de

la observada en la fase SmA convencional de compuestos calamíticos. La forma del patrón de rayos X de las fases de los dímeros **nBm** con m par (ver Figura 3.28a) es clásica y no difiere de los obtenidos en fases SmA para **nBm** con m impar (ver Figura 3.16 y 3.19a). En efecto, los patrones de ambas series (dímeros arqueados y lineales) contienen sólo reflexiones de periodicidades  $L/2$ , mientras que la forma de las señales del espaciamento esméctico, el empaquetamiento en el plano y el ancho de estas reflexiones (longitudes de la correlación) también son similares.

Sin embargo, existen diferencias en la dependencia del espaciamento de la capa con la temperatura: los dímeros con m par, **nB4** y **nB6**, muestran el leve descenso usual con el aumento de la temperatura debido a la expansión lateral causada por las fluctuaciones térmicas, mientras que los dímeros con m impar muestran un muy leve aumento (ver Figura 3.28b).

Este leve incremento del espaciamento en **8B5** en realidad sólo sigue la expansión de volumen, como se muestra del área molecular anclada en un valor cercano al mínimo en la fase E, aunque un análisis cuidadoso revela el comienzo de un aumento a unos grados por debajo del punto de isotropización (ver Figura 3.28c).

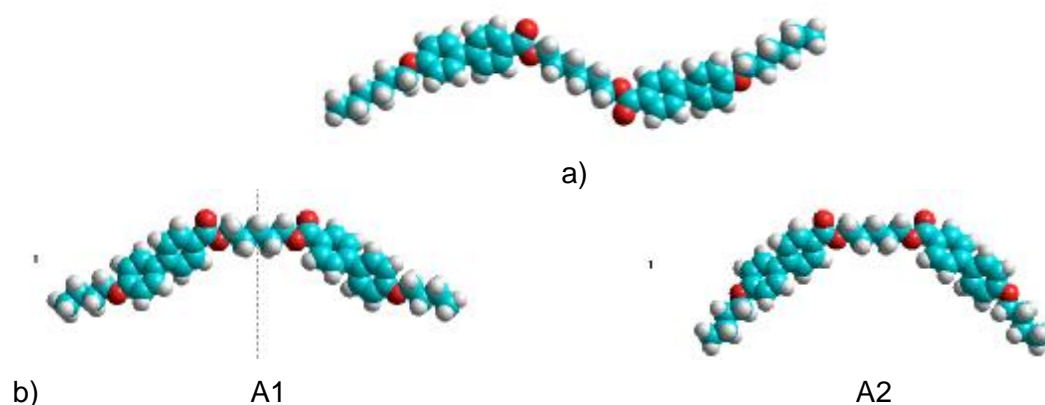
Finalmente, cabe remarcar que no hay evidencias de una fase SmA no convencional en el caso de la serie **nBm** con m impar salvo por la caída de la estabilidad del empaquetamiento esméctico, la fase SmA aparece en los dímeros impares a menor temperatura que en los pares, o sea que esta fase aparece cuando los mesógenos aún se encuentran densamente empaquetados, y desaparece tan pronto como la densidad de empaque empieza a descender.

La evidencia de que la fase SmA sólo existe para dímeros arqueados en un angosto rango de área molecular, cercano a la máxima densidad de empaquetamiento del mesógeno, asigna un pequeño papel a las fluctuaciones térmicas en la evolución del empaque dentro del dominio esméctico.

Como una consecuencia inmediata, este último está determinado principalmente por la otra variable en estudio, es decir, el espesor de las subcapas alifáticas. Así, aumentando este espesor más allá de un cierto límite, la correlación entre las inclinaciones de los mesógenos se pierde y la transición hacia la fase SmA es alcanzada: este límite corresponde a una cierta proporción de los componentes en el diagrama de fase, de acuerdo con el límite casi vertical entre los dominios de las fases SmA y SmC<sub>A</sub> y también con la ausencia de homólogos que presenten ambas fases.

### 3.2.4.3 Correlación entre la evidencia estructural (rayos X) y modelado molecular (AM1) en los dímeros *nBm*.

El modelado molecular muestra que dímeros con  $m = \text{par}$  y con sus espaciadores totalmente estirados pueden adoptar conformaciones lineales (Figura 3.29a). Por otro lado, los dímeros arqueados pueden adoptar dos conformaciones, A1 y A2, que difieren en el ángulo entre el eje de las cadenas alifáticas terminales y el eje inercial longitudinal tal cual se mostró para el dímero **6B5** en las Figuras 3.6a y 3.6b de la página 47. Aquí se muestran estas mismas conformaciones para el dímero **4B5** en las Figuras 3.29b y 3.29c.



**Figura 3.29.** a) Conformación lineal (zig-zag) de **6B6** (AM1). b) Conformaciones AM1 arqueadas A1 y A2 de **4B5** donde se incluyen los eje inerciales.

**Tabla 3.6.** Espaciamiento laminar ( $d$ , Å) y longitudes moleculares ( $L$ , Å)

n	m	n+m+n	Experimental		Modelado molecular (AM1)		
			$d_E$	$d_{SmC/A}$	$L_{A2}/2$ <sup>b)</sup>	$L_{A1}/2$ <sup>b)</sup>	$L_{Lineal}/2$ <sup>d)</sup>
6	4	16	-	21,1			21,7
4	6	14	-	20,1			19,5
6	6	18	-	22,3			22,8
4	5	13	20,4	18,4	17,5	19,8	
6	5	17	22,4	20,0	20,0	22,7	
6,8	5	19	24,1	21,1	20,8	23,6	
8	5	21	25,6	25,6	20,9	24,8	
10	5	25	28,4	28,9	22,3	27,2	
12	5	29	31,2	31,5	23,6	29,7	
14	5	33	34,5	34,8	24,8	32,9	
4	7	15		19,3	18,3	20,6	
6	7	19		20,7	19,5	23,0	

a)  $L$  = la suma de la distancia desde el centro de los dos átomos de hidrógeno más alejados y dos radios de van der Waals para el átomo de H. b)  $L/2$  conformación arqueadas (A1 y A2), d)  $L/2$  conformación lineal.

En la Tabla 3.6 vemos que el modelado molecular de los dímeros arqueados claramente muestra que el espaciamiento  $d$  en la fase inclinada  $SmC_A$  se corresponde con la mitad de la longitud molecular calculada,  $L/2$ , para la conformación A2 y que la distancia  $L/2$  calculada para la conformación A1 se corresponde con el espaciamiento de las fases  $SmA$  y E. Por ejemplo en el dímero **4B5**, para la fase E ( $d = 20,4 \text{ \AA} \approx 19,8 \text{ \AA} = L/2$ ) correlaciona con A1 y la fase  $SmC_A$  ( $d = 18,4 \text{ \AA} \approx 17,5 \text{ \AA} = L/2$ ) correlaciona con A2.

Por otro lado, existe buena correlación entre el espaciamiento en la fase  $SmA$  con  $L/2$  de la conformación zig-zag de los dímeros lineales.

### 3.2.5 Modelos de organización conformacional, molecular y esméctica

Las correlaciones explicitadas en la sección anterior apoyan la suposición que el espaciador y/o los grupos carboxilatos no modifican su conformación al pasar de una fase a otra manteniendo así los dímeros con  $m = \text{impar}$  su carácter acodado en todas las fases, ya sean estas ortogonales o inclinadas.

#### 3.2.5.1 Modelo de empaquetamiento local uniforme en monocapas e intercalado a nivel mesoscópico

Un punto a analizar es la ubicación de los dímeros dentro de las capas. En consistencia con trabajos anteriores sobre dímeros que contienen el mismo mesógeno bifenilo con cadenas terminales cortas como butilos,<sup>48</sup> los patrones de rayos X no contienen reflexiones de la periodicidad de los dímeros ( $L$ ), sino que sólo contienen reflexiones de la periodicidad de las subcapas con un solo mesógeno ( $L/2$ ).

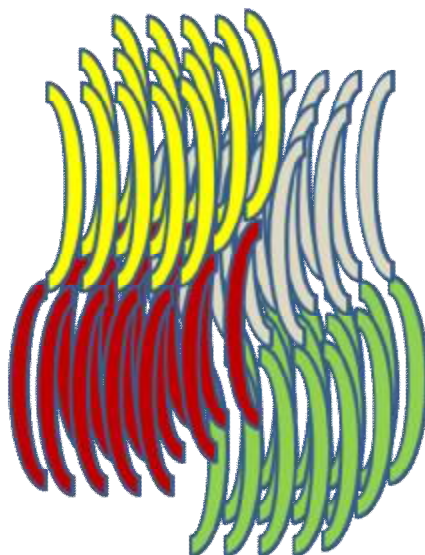
La desaparición de la periodicidad del dímero implica que las subcapas alifáticas a ambos lados de las subcapas de los mesógenos tienen el mismo espesor; el modelo propuesto por Watanabe que satisface esta condición consiste en una organización de tipo intercalada con una distribución aleatoria de las cadenas terminales y los espaciadores en ambas subcapas. En un trabajo posterior sobre otros dímeros con longitudes de cadenas terminales variables este modelo fue usado nuevamente, sin embargo se pudo apreciar la desestabilización de la capa esméctica cuando el largo de las cadenas terminales era mayor que la mitad del espaciador.<sup>74</sup>

Según el enfoque del presente trabajo, este modelo intercalado no describe satisfactoriamente el empaquetamiento local, debido a que la diferencia del largo entre las cadenas terminales y la mitad del espaciador alcanza los  $15 \text{ \AA}$  dentro de la serie **nBm**, es decir, más que el largo de los mesógenos. La yuxtaposición de las colas y los espaciadores al menos debería resultar en una organización de capa frustrada como la que fue descrita

<sup>74</sup> Niori, T.; Adachi, S.; Watanabe, J. *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 139.

para otros dímeros arqueados<sup>56,75</sup> o incluso causar el quiebre de las subcapas de los mesógenos en cintas con la aparición de las estructuras moduladas (ver Sección 1.3.6).

Sin embargo este modelo intercalado puede describir satisfactoriamente el empaquetamiento cuando es llevado a nivel mesoscópico. Así, localmente los dímeros se organizarían en monocapas incluyendo la segregación de los espaciadores y las cadenas terminales en diferentes subcapas (Figura 3.30), pero algunos defectos aleatorios podrían causar cambios en las capas a nivel mesoscópico y entonces las subcapas alifáticas podrían aparecer aleatoriamente mezcladas en el nivel de longitud  $L/2$  de correlación esméctica.



**Figura 3.30.** Esquema de empaquetamiento local uniforme en monocapas e intercalado a nivel mesoscópico. Los bloques diméricos poseen un tamaño no uniforme y mucho mayor que el representado en el esquema.

Con esta suposición, el modelo puede ser desarrollado para incluir la variación del ángulo de inclinación  $\psi$  de la fase  $\text{SmC}_A$  en  $\text{nBm}$  versus el largo de la cadena terminal. Así, los cambios aleatorios de las subcapas borrarían las diferencias entre los espesores de las subcapas alifáticas a nivel local hacia un espesor de subcapa  $L/2$  promedio, único a nivel macroscópico.

El mismo proceso también borraría las diferentes inclinaciones totales hacia una única capa no inclinada promedio a nivel macroscópico,  $\text{SmA}$ . Como el alargamiento de las cadenas terminales mejora la segregación anfipática con los mesógenos y también aumenta la discrepancia con el largo del espaciador, por lo que el número de cambios en la subcapa disminuye. Según esta evolución, se produciría una aparente inclinación reducida para cadenas cortas y gran número de cambios, pero esta inclinación aparente aumentaría con el

<sup>75</sup> Takanishi, Y.; Izumi, T.; Watanabe, J.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Iida, A. *J. Mat. Chem.* **1999**, *9*, 2771.

largo de la cadena hasta el valor de saturación coincidiendo con la inclinación local en las bicapas.

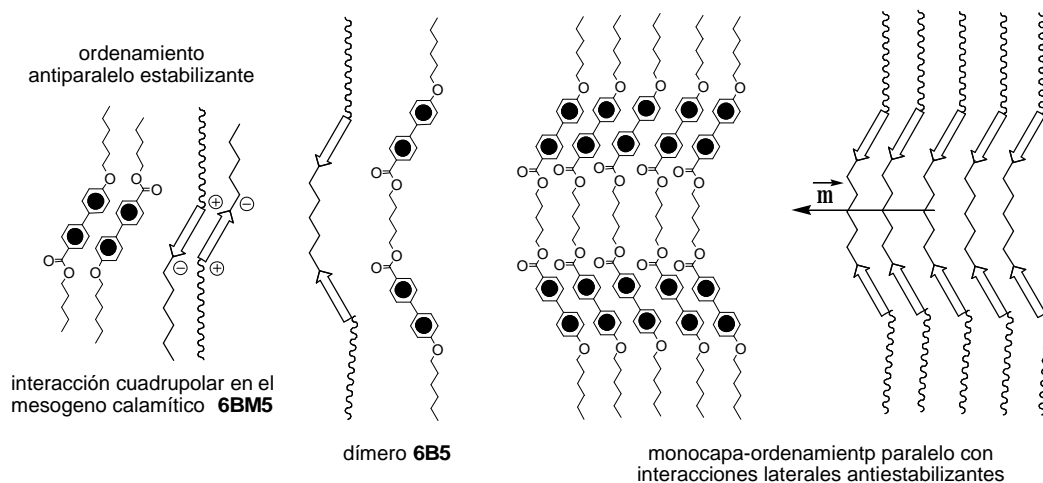
Sin embargo, este modelo, aunque ajusta a la variación experimental de  $\psi$  en la fase  $SmC_A$ , no explica la aparición de la fase E de similar espaciamento laminar que la  $SmA$  y además no toma en cuenta la interrupción repentina del aumento del ángulo de inclinación  $\psi$  mediante una transición de primer orden asociada a la total desaparición de la inclinación.

### 3.2.5.2 Modelo de empaquetamiento local diferenciado en monocapas e intercalado a nivel mesoscópico

En este modelo se mantiene el esquema básico de organización en monocapa a nivel local y en capas desplazadas entre si o bloques diméricos extensos intercalados a nivel mesoscópico.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que la formación de cuadrupolos es la fuerza impulsora para el ordenamiento esméctico ortogonal  $SmA$  o su cambio a la fase inclinada  $SmC$  entre mesógenos calamíticos cuya estructura es similar a la unidad repetitiva de los dímeros **nBm** (Esquema 3.8).<sup>76</sup>

**Esquema 3.8**



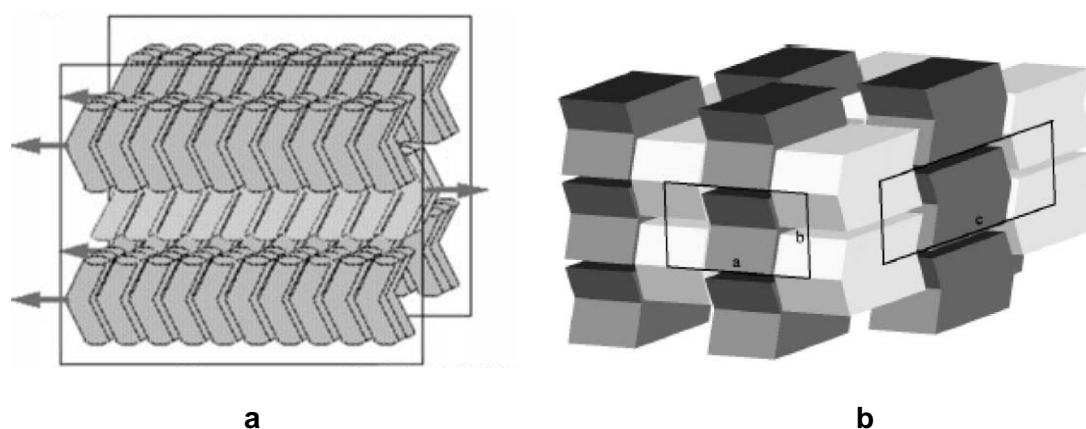
Sin embargo, los mesógenos al ordenarse en la monocapa no poseen la estabilización cuadrupolar, dando lugar además a un momento dipolar total perpendicular a la normal de la capa. Este tipo de estabilización cuadrupolar sólo tiene lugar en la interfase de los bloques diméricos adyacentes cuando se desplazan  $L/2$  uno respecto del otro. Además, si la orientación de los bloques alterna en  $180^\circ$ , los momentos dipolares totales se cancelan y el ordenamiento macroscópico es antiferroeléctrico (Figura 3.30).

<sup>76</sup> Goodby, J. W.; Saez, I. M.; Cowling, S. J.; Gasowska, J. S.; MacDonald, R. A.; Sia, S.; Watson, P.; Toyne, K. J.; Hird, M.; Lewis, R. A.; Lee, S.-E.; Vaschen, V. *Liq. Cryst.* **2009**, 36, 567.



Aparentemente, existe en estos dímeros arqueados una tensión entre la minimización de interacciones dipolares desfavorables y el llenado del espacio eficiente. Esta situación tendría similitudes con el comportamiento de los alcoxicianobifenilos que presentan fases esmécticas moduladas donde las periodicidades que compiten son la longitud molecular y la longitud de los pares moleculares anti-paralelos. (Sección 1.3.6).

Si los dímeros **nBm** se organizan en capas cuya periodicidad es aproximadamente la longitud molecular, los espacios se llenan más eficientemente pero se introducen interacciones dipolares laterales desfavorables entre dímeros vecinos. Alternativamente, si los dímeros forman capas intercaladas con pares mesogénicos antiparalelos se minimiza la energía dipolar pero se llena el espacio mucho menos eficientemente. Para aliviar esta competencia, se adoptan estructuras en las cuales ambos factores pueden ser minimizados. En muchos casos, tanto dímeros arqueados<sup>75</sup> como compuestos acodados<sup>77</sup> (compuestos banana) forman fases en los cuales las capas esmécticas son rotas de manera periódica formando bloques cuya periodicidad da origen a reflexiones adicionales.



**Figura 3.31.** a) Ordenamiento molecular en una fase esméctica frustrada de un dímero acodado.<sup>75</sup> b) Representación esquemática de una fase columnar rectangular modulada de un compuesto acodado.<sup>77</sup> Los bloques poseen un tamaño uniforme cuya periodicidad da origen a reflexiones adicionales en el patrón de difracción de rayos X.

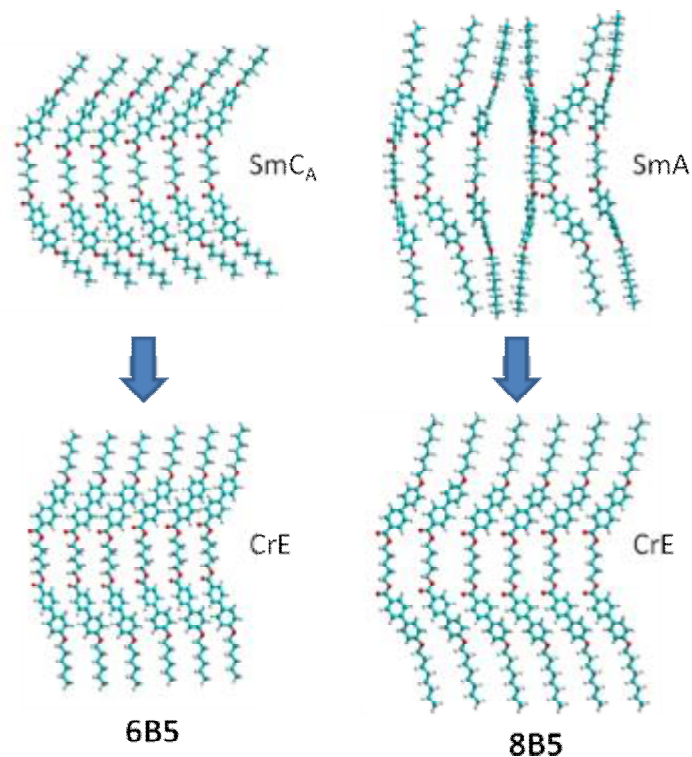
La evidencia experimental para **nBm** ( $d = L/2$ , reflexión  $d = L$  ausente, ausencia de periodicidades adicionales) indica que las capas esmécticas no se quiebran en bloques diméricos de manera periódica en el plano de la capa lo que daría lugar a fases frustradas o moduladas como las observadas, sino que lo hacen de manera aleatoria; sin embargo, en la dirección a la normal de la capa se produce el desplazamiento óptimo ( $L/2$ ) para maximizar las interacciones quadropolares estabilizantes.

<sup>77</sup> Reddy, R. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 907.

Un modelo alternativo a nivel local se apoya en las correlaciones obtenidas entre  $d$  y el modelamiento molecular para postular ordenamientos diferenciados dentro de las monocapas.

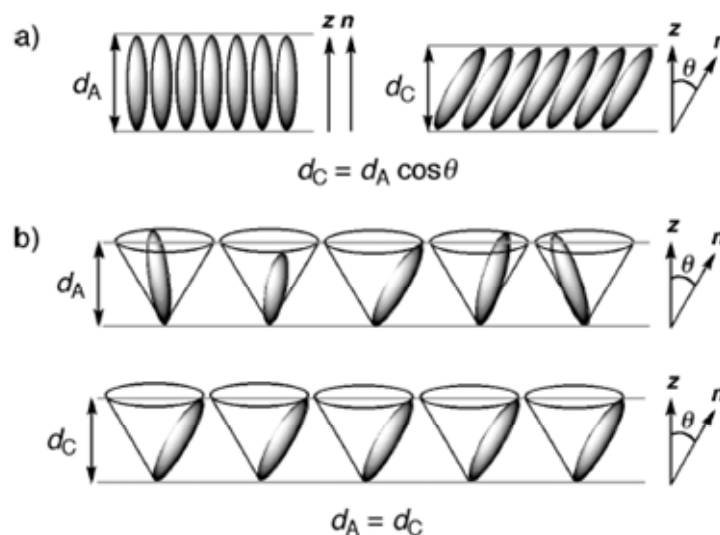
Se aprecia por modelado molecular (Figura 3.9) que el mayor cambio conformacional que diferencia la estructura de los dímeros entre la fase SmC y la SmA es la disposición de las cadenas terminales con respecto al eje molecular longitudinal (conformaciones A1 o A2). Así se aprecia que la transición SmC<sub>A</sub>" E implica un cambio de conformación (A2" A1), mientras que esto no ocurre para la transición SmA" E, (A1" A1). Un esquema plausible de estas transiciones a nivel local sería el siguiente:

**Esquema 3.9**



En este esquema, la formación de la fase SmC<sub>A</sub> en **6B5** es trivial. Sin embargo, la postulación de una fase SmA uniaxial por el dímero arqueado **8B5** no es obvia. Recordemos que las fases fluidas SmA y SmC tienen estructuras laminares difusas descritas por un periodo  $d$  que corresponde al espaciamiento de la capa esméctica. En la fase uniaxial SmA los ejes del orden orientacional y traslacional coinciden, siendo el director  $n$  paralelo a la normal  $z$  de la capa esméctica; en la fase biaxial SmC,  $n$  está inclinado con un ángulo de inclinación  $\theta$  que varía con la temperatura. De acuerdo con el modelo mostrado en la Figura 3.32.a, la transición desde la fase SmA a la SmC está acompañada por una contracción del espaciamiento de la capa  $d$  que está relacionado con el coseno del ángulo  $\theta$  y es del orden de 7 – 10% en materiales calamíticos convencionales.

Sin embargo, en algunos casos poco comunes, se observa una transición SmA" SmC con poca o incluso sin variación del espaciado laminar. Este tipo de materiales cristalino líquidos se conoce como del tipo De Vries,<sup>78</sup> los cuales se caracterizan por presentar contracciones máximas de la capa  $\leq 1\%$  para la transición desde la fase SmA a la fase SmC. Esto deriva del modelo de cono difuso propuesto por De Vries que describe la fase SmA como una estructura laminar en la cual los mesógenos tienen una orientación molecular inclinada y una distribución acimutal aleatoria. De acuerdo a este modelo, la transición SmA" SmC es descrita como un ordenamiento de la distribución acimutal que resulta en una contracción nula de la capa, como se muestra en la Figura 3.32.<sup>79</sup>



**Figura 3.32.** a) Transición SmA" SmC convencional con contracción de la capa. b) Transición SmA" SmC por ordenamiento de la distribución acimutal con contracción nula de la capa.

La postulación de una fase uniaxial tipo de Vries para **8B5** y los demás dímeros arqueados que presentan una fase SmA permite explicar las observaciones ópticas (texturas homeotrópicas), la discrepancia entre el valor teórico ( $1,27/2 \text{ \AA}$ ) con la variación experimental de  $d$  ( $1,44/2 \text{ \AA}$ ) que evidencia la existencia de una inclinación polar  $\psi$  distinta de cero de los mesógenos aunque la inclinación resultante es en promedio cero, los patrones de rayos X orientados de **12B5** que dieron evidencia directa de la ausencia de un ángulo de inclinación  $\psi$  neto dentro de la capa y la menor estabilidad de la fase SmA asignada ahora como tipo de Vries de los dímeros arqueados con respecto a la fase SmA mostrada por los dímeros lineales.

Por otro lado, la interpretación de la organización local de la fase E a nivel local es más especulativa. Partiendo del postulado que el dímero mantiene su conformación acodada A1

<sup>78</sup> De Vries, A. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 25.

<sup>79</sup> Thisayukta, J.; Samulski, E. T. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1554.

luego de la transición  $SmA'' \rightarrow E$ , suposición basada en que el espaciado laminar es similar en ambas fases, una forma de anular la polarización del ordenamiento paralelo es la formación de capas que alternen su orientación dentro del empaquetamiento ortorrómbico de la fase CrE, este ordenamiento genera una fase biaxial dentro de la capa debido al ordenamiento ortorrómbico y concuerda con la ausencia de un ángulo de inclinación  $\psi$  neto dentro de la capa, evidencia directa provista por los patrones de rayos X orientados de **12B5**. Hasta el momento, no hemos encontrado evidencia experimental de tal arreglo en otros sistemas moleculares.

### 3.3 DCLs SIMÉTRICOS CON GRUPOS OXIBENZOILOXIBENZOICOS.

#### Influencia del aumento de la flexibilidad y polaridad del mesógeno.

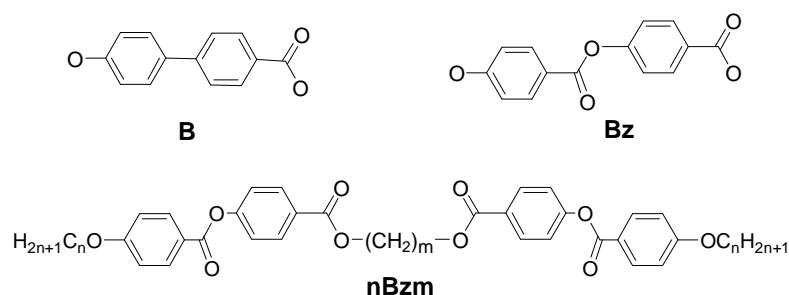
##### 3.3.1 Consideraciones generales

Dado que los dímeros **nBm** con grupos oxibifenilencarboxi con  $m = 5$  y  $n \geq 8$  presentan fases uniaxiales atípicas para estructuras arqueadas, se estudió el cambio del grupo rígido bifenileno por el grupo benzoiloxifenilo con el fin de introducir mayor flexibilidad y polaridad en el grupo mesogénico, aumentando así las interacciones laterales entre los mesógenos y la anfipaticidad entre el grupo mesogénico y las cadenas alifáticas.

Se razonó que este incremento de la microsegregación podría estabilizar la organización en monocapa y aumentar tanto el rango de las mesofases inclinadas ( $SmC_A$ ) como su ocurrencia en los dímeros **nBzm** con largas cadenas alifáticas. Se denominará **Bz** al grupo mesogénico oxibenzoilbenzoico (Esquema 3.10).

En la literatura se encontró una serie de esta familia con cadenas terminales  $n = 12$ , la **12Bzm**<sup>80</sup> (ver Esquema 3.11), de la cual sintetizamos y analizamos nuevamente el comportamiento de sólo un miembro, el **12Bz5**.

Esquema 3.10



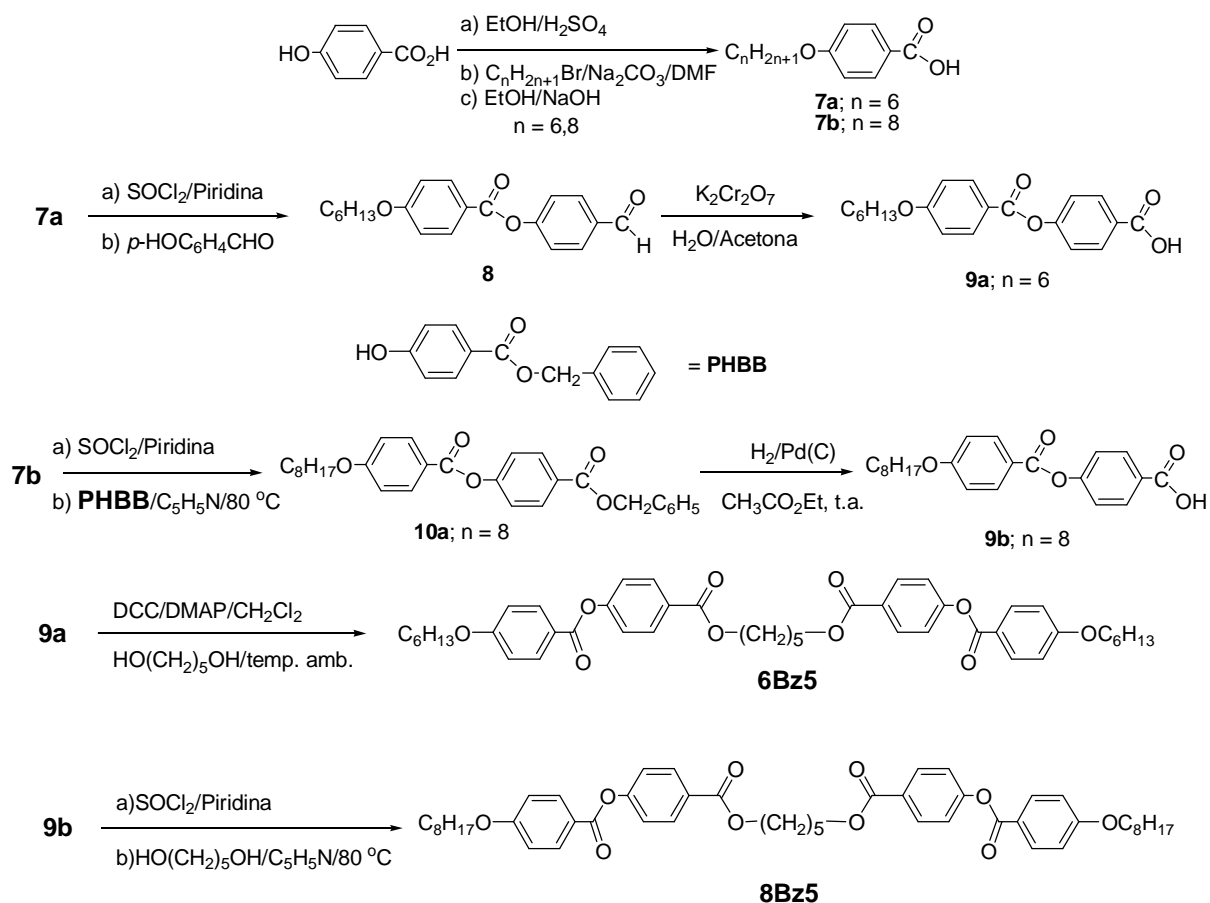
##### 3.3.2 Síntesis

Las síntesis de los dímeros simétricos arqueados **6Bz5** y **8Bz5** se muestra en la Figura 3.33, mientras que la síntesis del resto de los dímeros lineales y arqueados **nBzm** se muestran en las Figuras 3.34 y 3.35. Los aspectos sintéticos demandaron mucho más atención y tiempo en esta serie **nBzm** que en la serie **nBm**.

En principio, luego de sintetizar los cloruros de ácido **7a-b** se evaluaron dos rutas sintéticas para obtener los ácidos carboxílicos **9a-b**. Así, a partir de **7a** se formó el aldehído **8** que fue oxidado con buen rendimiento para dar **9a** (Figura 3.33).

<sup>80</sup> Achten, R.; Marcelis, A. T. M.; Koudijs, A.; Sudhölter; E. J. R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *411*, 177.

Por otro lado a partir de **7b** se obtuvo el éster bencílico **10a** que luego se hidrolizó en condiciones suaves para dar el ácido **9b**. Este último procedimiento fue elegido por su simplicidad técnica para obtener el resto de los ácidos **9c-e** (ver Figura 3.34).



**Figura 3.33.** Síntesis de los dímeros **6Bz5** y **8Bz5**.

Asimismo, la reacción de diesterificación para obtener el dímero **8Bz5** a partir del cloruro del ácido **7b** dio buen resultado, sin embargo no rindió el diéster **6Bz5** a partir de **7b**. Por el contrario, la esterificación directa del ácido **7a** con DCC/DMAP tuvo éxito.

Este método dio resultados más consistentes y fue usada para obtener 11 de los 15 dímeros **mBzn** sintetizados de esta serie (ver Figura 3.34).

Aunque el espectro de RMN del crudo de la reacción con DCC/DMAP indicó en todos los casos que el rendimiento de la reacción era muy alto, los rendimientos finales fueron bajos luego de la purificación por cromatografía que es necesaria para eliminar subproductos de los reactivos y se comprobó que los dímeros **nBzm** son muy susceptibles a la hidrólisis durante la cromatografía.

En vista de los problemas de inestabilidad de los dímeros frente a silicagel se diseñó una ruta sintética que admite la purificación de los dímeros sólo por recristalización lo que

permite aumentar la escala de la síntesis de 0,1-0,2 g a 1-2 g que son las cantidades requeridas en otros estudios, por ejemplo, dilatométricos (ver Figura 3.35).

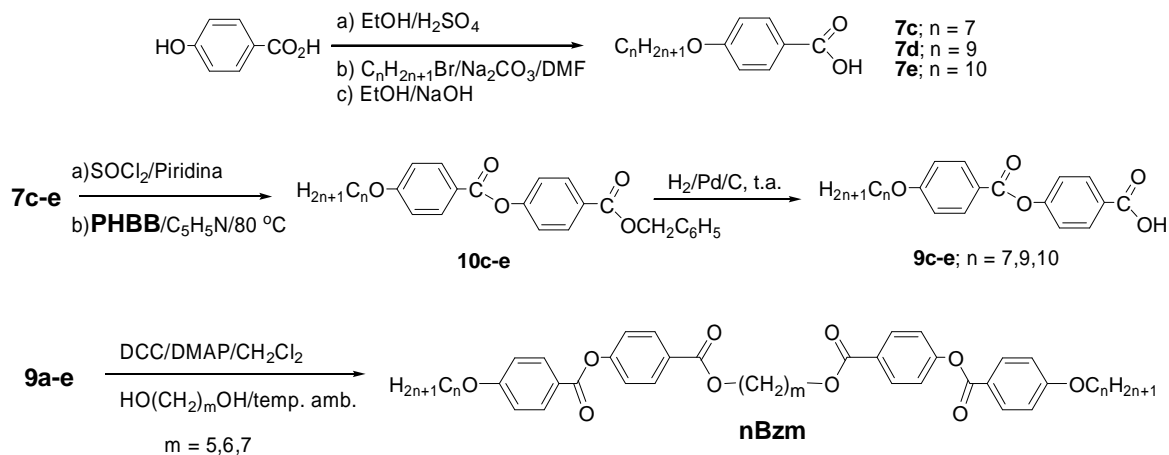


Figura 3.34. Síntesis de los dímeros nBzm

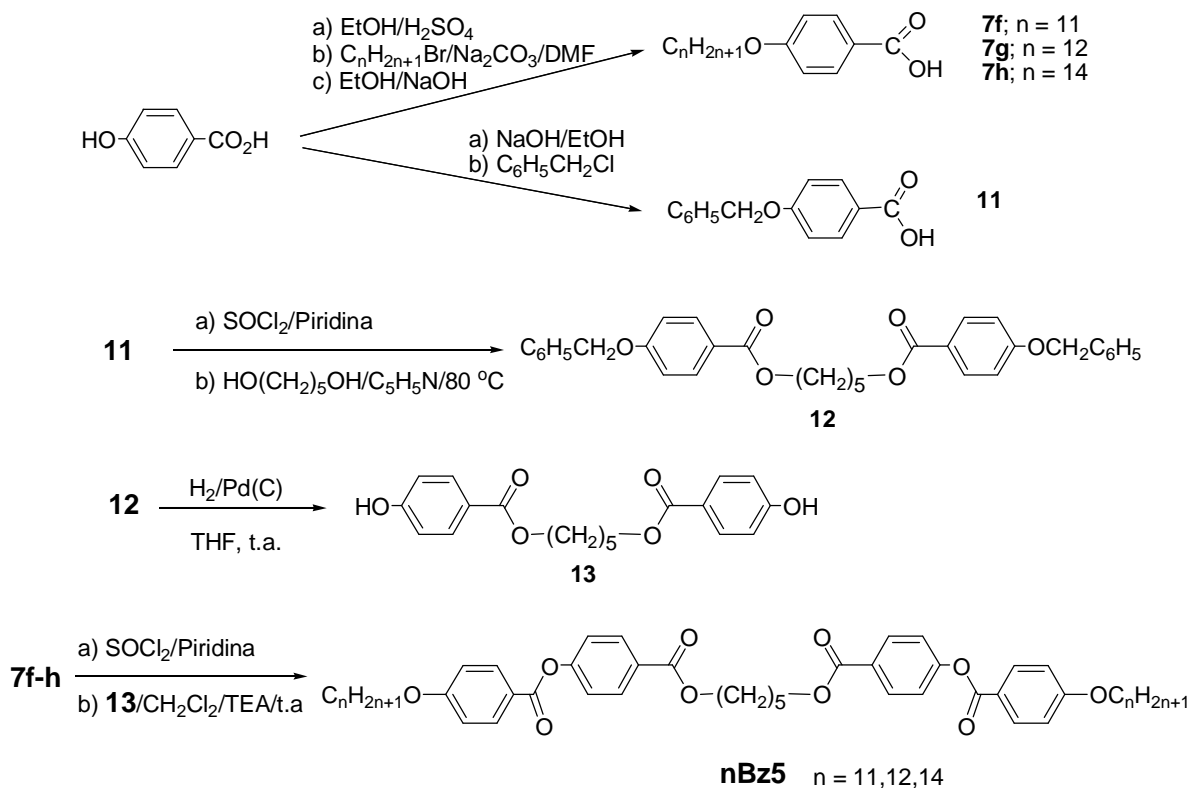
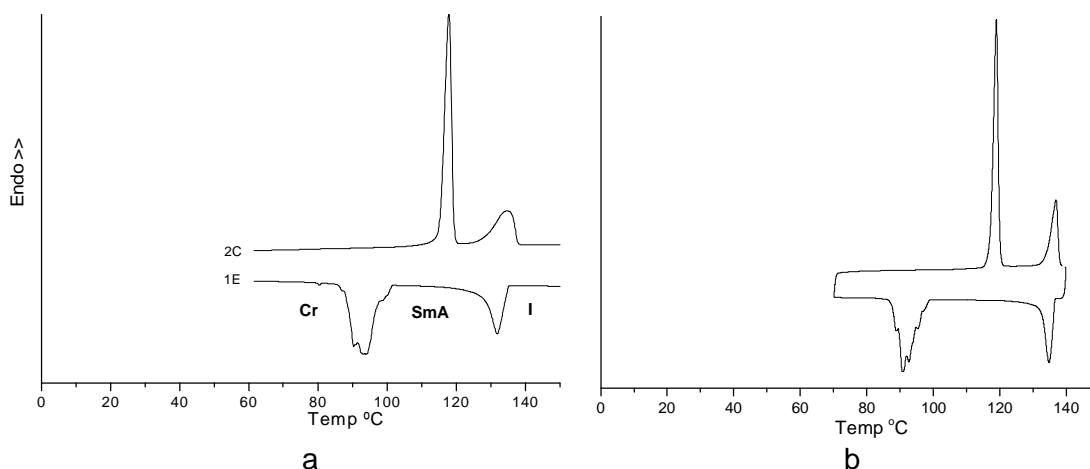


Figura 3.35. Síntesis de los dímeros nBz5.

Cabe mencionar que la purificación mediante cromatografía rinde productos puros a juzgar por sus espectros de RMN y el análisis mediante placas de TLC; sin embargo sólo recrystalizaciones posteriores a la cromatografía dan productos con rangos menores en sus transiciones térmicas tal cual se puede apreciar en las trazas de DSC mostradas en la Figura 3.36 que corresponden al **6Bz6** antes y después de su recrystalización en benceno:ciclohexano (1:1).



**Figura 3.36.** Trazas de DSC de **6Bz6**. a) Luego de la cromatografía. b) Recristalizado posteriormente en benceno:ciclohexano (1:1)

### 3.3.3 Comportamiento mesomórfico

La Tabla 3.7 muestra las temperaturas de transición y entalpías para el 1CE y el subsecuente 2CC determinadas por DSC (Ver anexo A2.2).

Las asignaciones de las mesofases se realizaron mediante MLP, observaciones que luego se complementaron con estudios del comportamiento de los espaciamientos  $d$  de las mesofases determinadas por difracción de rayos X a temperatura variable y las longitudes moleculares obtenidas por modelado molecular (AM1) de los dímeros **nBzm** (Tabla 3.7).

Los dímeros arqueados **nBzm** ( $m = \text{impar} = 5, 7$ ) presentan sólo una mesofase, que para casi todos los casos donde  $n \leq 10$  es una mesofase inclinada anticlínica,  $SmC_A$ , de acuerdo con las observaciones ópticas mediante microscopía de luz polarizada (excepto el dímero **6Bz5** que forma una mesofase monotrópica SmA). En todos los casos se aprecia un gran sobreenfriamiento en la traza de DSC (ver Tabla 3.7), y aunque la muestra cristaliza parcialmente no forma un cristal blando tipo E, esta cristalización parcial quedó en ocasiones evidenciada por una exoterma en el CC (cristalización en frío), ver Figura 3.37 donde se muestran los resultados obtenidos para **8Bz5**.

La naturaleza anticlínica de la mesofase esméctica se pone de manifiesto por la presencia de varias singularidades de dos cepillos ( $s = \pm 1/2$ ) en la textura mostrada en la Figura 3.37. Al igual que en el caso de la serie **nBm**, el espaciamiento laminar para estos dímeros arqueados y zig-zag de la serie **nBzm** no se corresponde con la longitud molecular  $L$  sino que tiene valores cercanos a  $L/2$  (Tabla 3.7 y Figura 3.37).



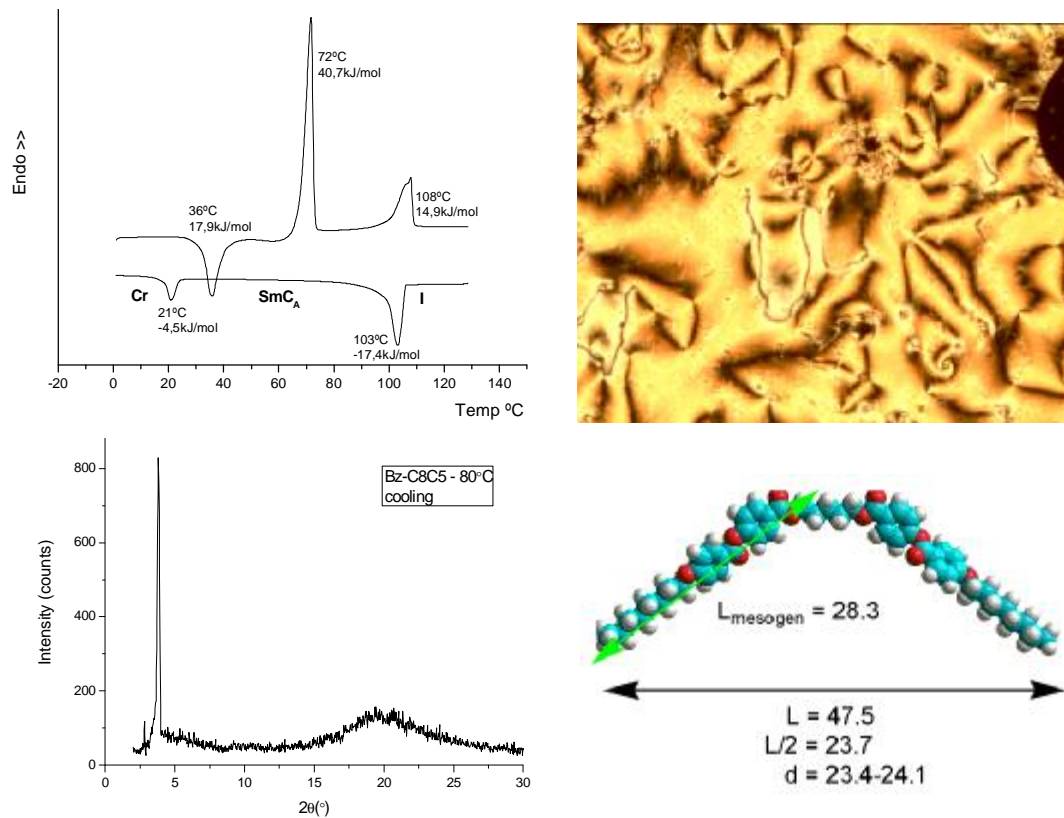


Figura 3.37. Trazas de DSC de **8Bz5**, textura y difractograma obtenidos a 80 °C y modelado molecular de la conformación A2 (AM1).

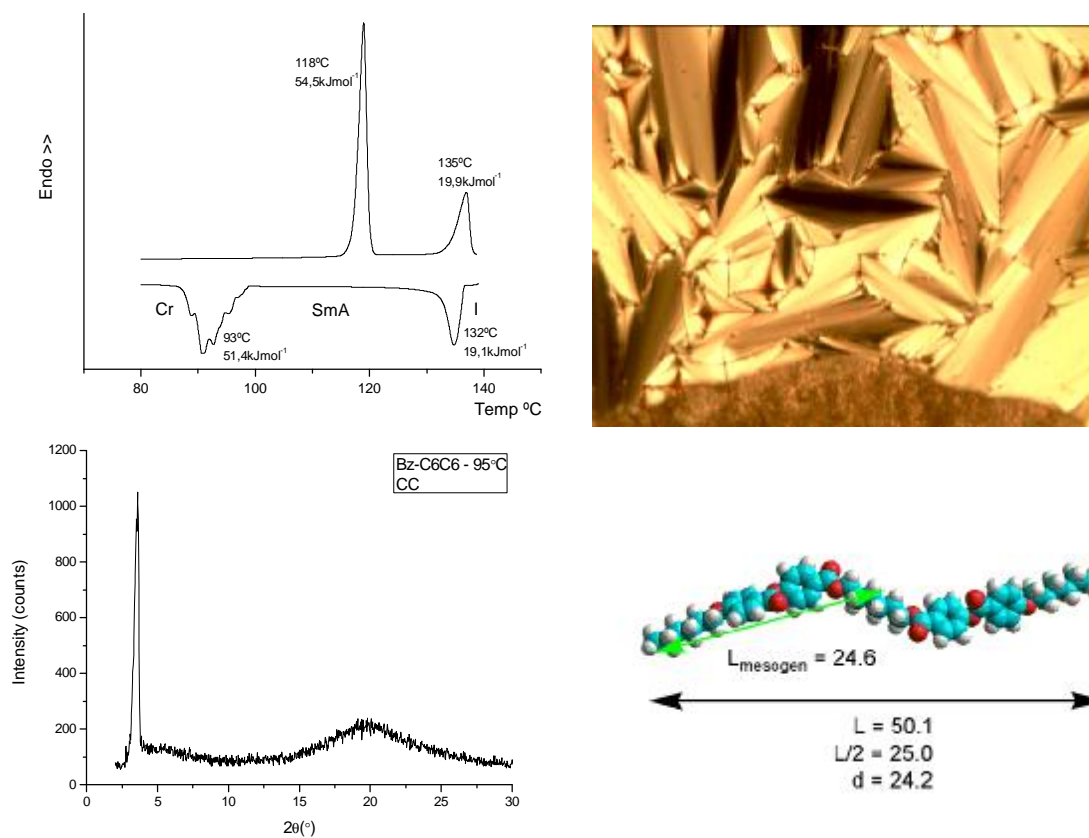


Figura 3.38. Trazas de DSC de **6Bz6**, textura y difractograma obtenidos a 95 °C y modelado molecular en la conformación extendida del dímero zig-zag (AM1).

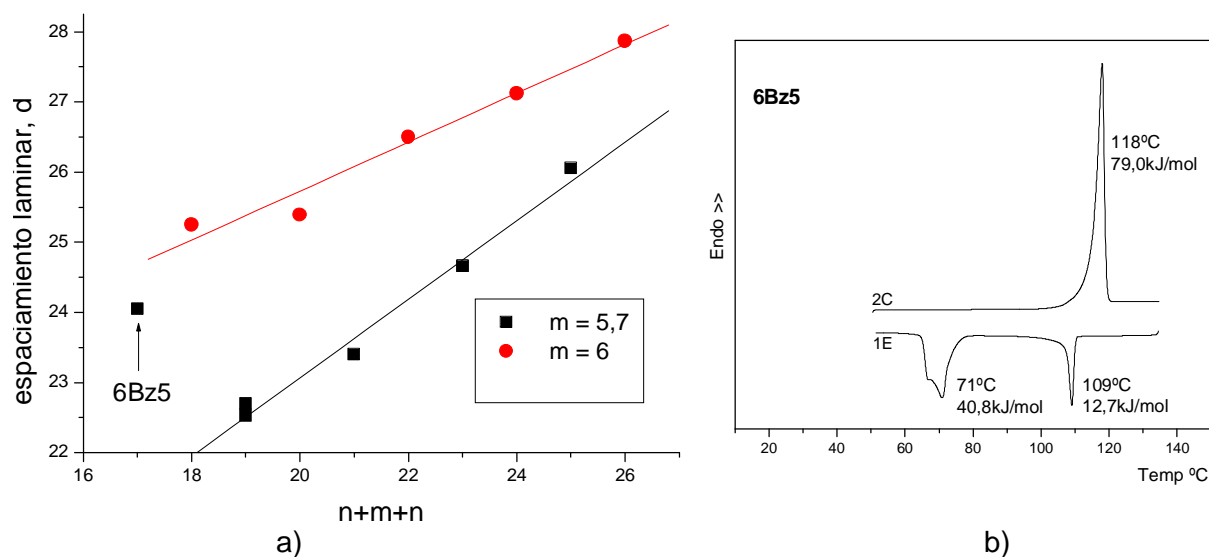
**Tabla 3.7.** Temperaturas de transición, entalpías, espaciamentos de las mesofases y modelado molecular de los dímeros **nBzm**<sup>a)</sup>

Dímero	Ciclo	Cr		SmC <sub>A</sub>	SmA	I	d	L/2
<b>6Bz5</b>	2C	•	118 [79,0]		(•) 109 [12,7]	•	24,05	23,3 <sup>b)</sup>
	1E		71 [40,8]					20,7 <sup>c)</sup>
<b>7Bz5</b>	2C	•	88 [55,8]	•	110 [19,0]	•	22,53	22,9 <sup>c)</sup>
	1E		53 [33,0]		109 [18,8]			
<b>8Bz5</b>	2C	•	72 [40,7]	•	108 [14,9]	•	23,40	23,7 <sup>c)</sup>
	1E		21 [4,5]		103 [17,4]			
<b>9Bz5</b>	2C	•	81 [85,2]	•	104 [20,0]	•	24,66	24,8 <sup>c)</sup>
	1E		45 [59,7]		102 [19,8]			
<b>10Bz5</b>	2C	•	79 [69,9]	•	100 [18,7]	•	26,06	25,9 <sup>c)</sup>
	1E		54 [59,0]		99 [18,9]			
<b>11Bz5</b>	2C	•	89 [84,5]		•	97 [17,3]		
	1E		57 [72,2]			96 [17,6]		
<b>12Bz5</b>	2C	•	83 [76,6]		•	97 [19,0]	30,5 <sup>e)</sup>	30,1 <sup>c)</sup>
	1E		48 [65,3]			96 [19,5]		
<b>14Bz5</b>	2C	•	87 [92,7]		•	98 [19,4]		
	1E		64 [89,0]			96 [20,6]		
<b>6Bz7</b>	2C	•	74 [54,7]	•	105 [17,2]	•	22,70	23,5 <sup>c)</sup>
	1E		<-10		102 [20,0]			
<b>8B7</b>	2C	•	84 [62,1]	•	105 [22,6]	•	24,66	24,9 <sup>c)</sup>
	1E		11 [16,0]		102 [22,2]			
<b>6Bz6</b>	2C	•	118 [54,5]		•	135 [19,9]	25,25	24,9 <sup>d)</sup>
	1E		93 [51,4]			132 [19,1]		
<b>7Bz6</b>	2C	•	120 [84,3]		•	130 [23,9]	25,39	25,3 <sup>d)</sup>
	1E		105 [84,1]			128 [22,3]		
<b>8Bz6</b>	2C	•	116 [59,8]		•	124 [14,2]	26,50	27,4 <sup>d)</sup>
	1E		96 [67,1]			122 [15,3]		
<b>9Bz6</b>	2C	•	110 [77,8]		•	118 [18,2]	27,12	28,9 <sup>d)</sup>
	1E		93 [75,5]			117 [19,1]		
<b>10Bz6</b>	2C	•	113 [75,1]		•	116 [11,3]	27,87	29,9 <sup>d)</sup>
	1E		87 [72,3]			114 [14,5]		

a) Las temperaturas de transición, (°C) y las entalpías, [kJmol<sup>-1</sup>] se midieron por DSC a una velocidad de barrido de 5 °C/min, mientras que los espaciamentos d (Å) de las mesofases fueron obtenidos mediante RX con temperatura variable. b) Conformación A1 (AM1). c) Conformación A2 d) Conformación extendida del dímero zig-zag. e) Valor obtenido de la ref. 80.

Por otro lado, los dímeros lineales **nB6** presentan una fase SmA cuyas texturas en abanicos son típicas de estas mesofases no inclinadas. La caracterización de **6Bz6** se muestra como ejemplo (ver Figura 3.38). Se observa nuevamente que los espaciamentos laminares corresponden a la mitad de la longitud molecular (L/2). Sin embargo, a diferencia de la serie **nBm**, estos dímeros no pierden sus propiedades cristalino líquidas cuando  $n > m$ , aunque su estabilidad disminuye a medida que aumenta  $n$ , por ejemplo, el dímero lineal **6Bz6** presenta un rango esméctico de 17 °C mientras que el dímero lineal **10Bz6** presenta un rango esméctico de 3 °C y posiblemente dímeros más largos no sean esmécticos, de hecho, el

único reporte<sup>80</sup> de **12Bz6** indica que es nemático en un rango reducido (7 °C), posiblemente un mayor incremento en la longitud de la cadena terminal provoque la pérdida total de mesomorfismo en los dímeros lineales.

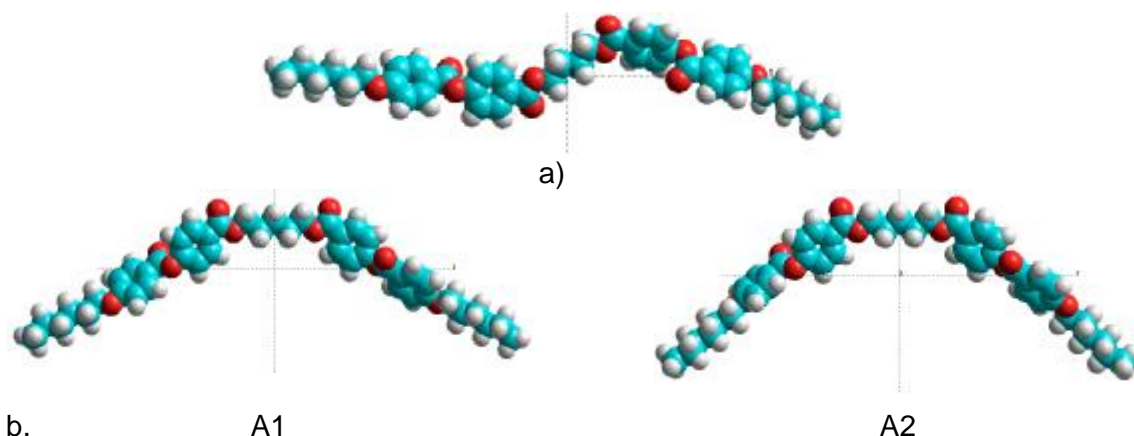


**Figura 3.39.** a) Variación del espaciamiento de la capa en la serie **nBzm**. b) Trazas de DSC de **6Bz5**

Se observó que la dependencia del espaciamiento laminar con  $m+n+m$  en la serie **nBzm** era más pronunciada en los dímeros arqueados ( $m = \text{impar}$ ) que en los dímeros lineales ( $n = \text{par}$ ) (Figura 3.39a), esto es inesperado porque se asume que la estructura lineal es más susceptible a la elongación de las cadenas terminales y que esto se reflejará en el espaciamiento laminar de la fase ortogonal  $S_{mA}$ . Sin embargo, la ausencia de datos del área molecular  $S_m$  no permite mayor elaboración de los resultados.

Al contrario de **6B5** que presentaba una fase  $S_{mC_A}$ , el dímero arqueado **6Bz5** muestra una fase  $S_{mA}$  monotrópica (se observa sólo en el ciclo de calentamiento) que se identificó en primera instancia por las texturas similares a la mostrada en la Figura 3.38, aunque posteriormente se la caracterizó por difracción de rayos X, estudio que fue posible debido al sobreenfriamiento de  $\approx 50$  °C mostrado por el dímero **6Bz5** (Figura 3.39b).

Sin embargo existen similitudes entre las series **nBm** y **nBzm**. Nuevamente se observó que al aumentar  $n$  se produce un cambio de la organización  $S_{mC_A}$  a la  $S_{mA}$  en los dímeros arqueados, que en este caso se produce al pasar de 10 a 11 el número de átomos de carbono en las cadenas terminales de **nBz5**, cuando en **nB5** el cambio se producía entre 7 y 8. Así los dímeros **11Bz5**, **12Bz5** y **14Bz5** presentan texturas típicas de fases esmécticas no inclinadas  $S_{mA}$ , incluyendo en todos los casos la textura homeotrópica que evidencia sin lugar a dudas el carácter óptico uniaxial de la mesofase.



**Figura 3.40.** a) Conformación lineal (zig-zag) de **6B6** (AM1). b) Conformaciones AM1 arqueadas A1 y A2 de **4B5** donde se incluyen los eje inerciales.

Además, al igual que para **nBm** el espaciado laminar de los dímeros arqueados **7Bz5-10Bz5** en la fase  $SmC_A$  se corresponde con la conformación A2 (Figura 3.40b), mientras que el espaciado obtenido para la fase  $SmA$  del dímerno arqueado **6Bz5** ( $d = 24,05 \text{ \AA} \approx 23,3 \text{ \AA} = L/2$ ) y la reportada para **12Bz5** ( $d = 30,5 \text{ \AA} \approx 30,1 \text{ \AA} = L/2$ )<sup>80</sup> correlaciona con la conformación A1.

### 3.3.4 Modelos de organización conformacional, molecular y esméctica

El comportamiento mesomófico de los dímeros sintetizados de la serie **nBzm** se resume en el Esquema 3.11.

**Esquema 3.11**

<b>nBzm</b> \m	5	6	7
<b>6Bzm</b>	(SmA)	SmA	SmC <sub>A</sub>
<b>7Bzm</b>	SmC <sub>A</sub>	SmA	
<b>8Bzm</b>	SmC <sub>A</sub>	SmA	SmC <sub>A</sub>
<b>9Bzm</b>	SmC <sub>A</sub>	SmA	
<b>10Bzm</b>	SmC <sub>A</sub>	SmA	
<b>11Bzm</b>	SmA		
<b>12Bzm</b>	SmA <sup>a),b)</sup>	N <sup>b)</sup>	SmC <sup>b)</sup>
<b>14Bzm</b>	SmA		

a) Asignado como SmA en base a nuestros resultados. Coincide con la asignación previa.<sup>80</sup> b) Resultados tomados de la referencia 80.

En general, el cambio del grupo bifenilo por benzoilato de fenilo como mesógeno no produjo una alteración en el esquema general de propiedades mesomórficas de los dímeros arqueados y lineales. Los dímeros arqueados mostraron fases  $SmC_A$  y  $SmA$ . Los dímeros lineales mostraron fases  $SmA$ .

Las diferencias consisten en que las temperaturas de transición son menores y los rangos de la mesofase son mayores en la serie **nBzm** comparados con los valores de la serie **nBm**. Asimismo, la serie **nBzm** presenta gran tendencia al sobreenfriamiento. Por otro lado, ninguno de los miembros de la serie **nBzm** muestra fases con mayor orden dentro de la capa esméctica tales como la fases  $SmB_h$  o el cristal blando E.

En la sección anterior (3.2) se mostró que un modelo intercalado a nivel local no describía los resultados obtenidos para la organización esméctica en dímeros arqueados **nBm**, en su lugar aparece como más exacto un modelo donde los dímeros se organizan localmente en bicapas con desplazamientos verticales para maximizar las interacciones cuadrupolares estabilizantes, desplazamientos que causan cambios en las capas a nivel mesoscópico. Por otro lado, el comportamiento de los dímeros lineales aparecía como clásico.

Los datos experimentales ( $d = L/2$ ) obtenidos para esta serie **nBzm** confirman las observaciones realizadas para los dímeros arqueados de la serie **nBm** y a la vez ponen claramente de manifiesto que tampoco los dímeros lineales poseen un comportamiento clásico ya que es difícil plantear una organización intercalada para dímeros cuya diferencia entre la longitud de cadena terminal y la mitad del espaciador alcanza cerca de 10 Å como es el caso de **10Bz6**. Es probable entonces que también los dímeros lineales adopten organizaciones de monocapa con fluctuaciones que hagan aparecer mezcladas las subcapas alifáticas.

Nuevamente se observó que al aumentar  $n$  en los dímeros arqueados se produce un cambio inesperado de la fase inclinada  $SmC_A$  a la ortogonal  $SmA$ . Dado que en **nBz5** se produce al pasar  $n$  de 10 a 11, cuando en **nB5** el cambio se producía entre 7 y 8, queda demostrado que la relación  $n/m$  no juega ningún rol en esta transformación. También se pone de manifiesto el carácter especial del espaciador  $m = 5$ , que parece favorecer la aparición de fases uniaxiales en dímeros arqueados.

### 3.4 DCLs SIMETRICOS CON GRUPOS OXIBIFENILENCARBOXÍLICOS Y OXIBIFENILENCARBOXILOXIFENILENOXI.

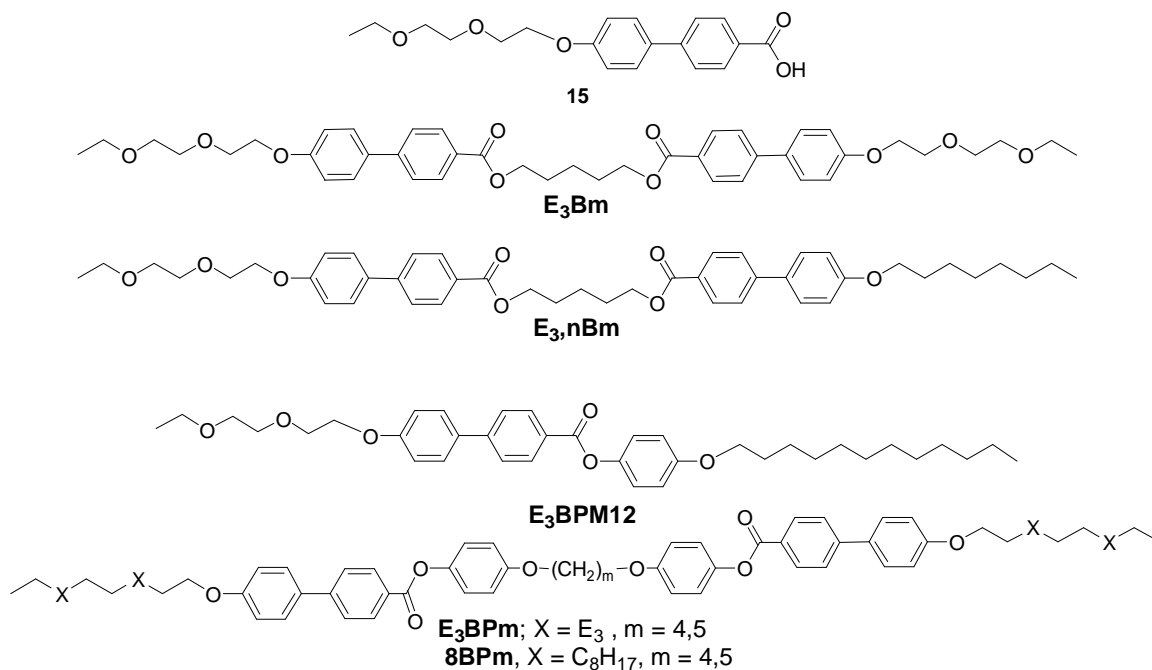
#### Efecto de las cadenas terminales polares etilenoxi y de la extensión del mesógeno sobre su comportamiento mesomórfico

##### 3.4.1 Consideraciones generales

El reemplazo de cadenas terminales metilénicas apolares en mesógenos calamíticos por segmentos oxietilénicos polares conduce a cambios significativos en su comportamiento de agregación en el volumen, en la superficie o en los límites de la fase, así como también en su momento dipolar y actividad ionófora. Sin embargo, las cadenas oligo-oxietilénicas usualmente disminuyen las temperaturas de isotropización de las mesofases de moléculas calamíticas y perturban fuertemente las microestructuras laminares tales como las fases esmécticas.

Este comportamiento ha sido habitualmente atribuido a la tendencia de las unidades oxietilénicas a adoptar conformaciones *gauche* dando como resultado cadenas helicoidales con una mayor área promedio lateral por cadena y una longitud menor que las cadenas alifáticas lineales de la misma longitud.

Esquema 3.12



Sin embargo, la introducción en la estructura molecular de mesógenos esmectogénicos que contengan cadenas oxietilénicas es de interés debido a que se esperaba que fenómenos de microsegregación conduzcan a estructuras laminares estables de monocapa con transiciones SmC y SmA dado que los cristales líquidos calamíticos con el

mesógeno bifenilencarboxiloxifenilo presentan ambas fases. Dado que los dímeros arqueados **nB5** y **nBz5** son los que presentaron los comportamientos más interesantes, se trabajó con los espaciadores  $m = 4, 5$ .

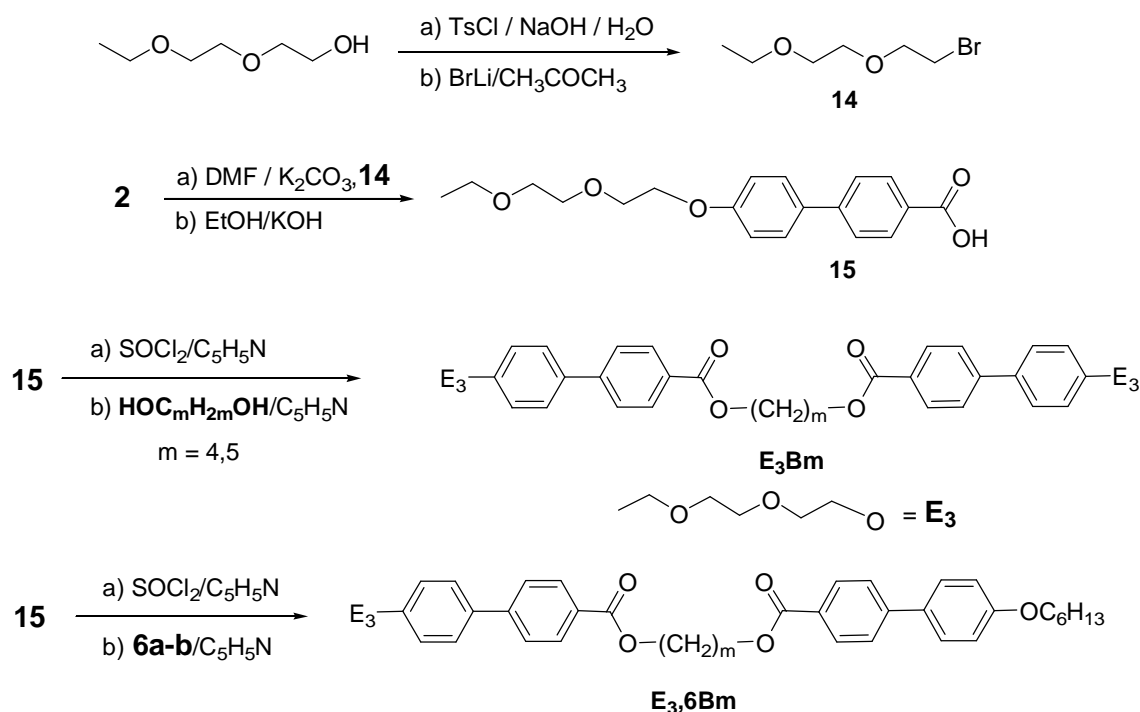
Con este objetivo se sintetizaron una serie de compuestos a partir de un nuevo esmectógeno calamítico, una cadena terminal cadena oxietilénica, **15** (Esquema 3.12), con distintas arquitecturas moleculares de tri-bloque (cadena oxietilénica polar, segmento rígido, cadena alifática no polar).

En primer lugar se estudiaron los dímeros simétricos **E<sub>3</sub>Bm** y los asimétricos **E<sub>3</sub>,nBm**. Posteriormente se estudiaron los compuestos con un mesógeno de mayor longitud, el compuesto **E<sub>3</sub>BPM12** y los dímeros simétricos **E<sub>3</sub>BPm** y **8BPm**.

La regla nemotécnica utilizada denomina primero la cadena oxietilénica polar (**E<sub>3</sub>**) o el número de carbonos de la cadena terminal alifática (**n**), o ambos en el caso de los dímeros asimétricos, luego identifica el mesógeno (**B** = bifenilo o **BP** = bifenilencarboxiloxifenilo), luego la longitud del espaciador alifático (**m**), por ejemplo, **E<sub>3</sub>B5**. En el caso especial de los compuestos monoméricos, su carácter se explicitó incluyendo la letra **M**.

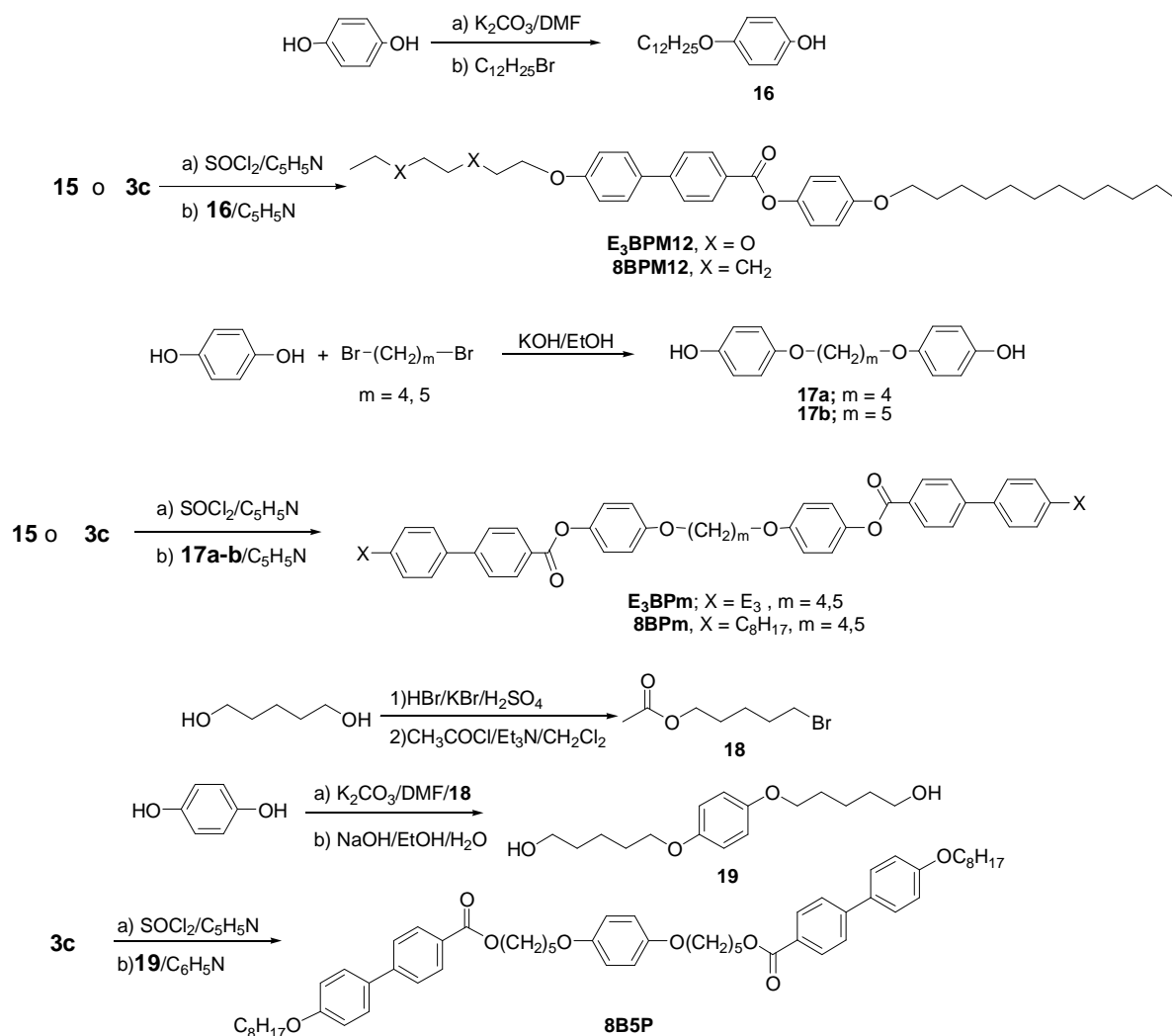
### 3.4.2 Síntesis

La síntesis del ácido **15** y sus dímeros simétricos y asimétricos se describe en la Figura 3.41.



**Figura 3.41.** Síntesis de los dímeros simétricos **E<sub>3</sub>Bm** y asimétricos **E<sub>3</sub>,6Bm**

Los compuestos precursores de los dímeros fueron preparados mediante procedimientos sintéticos conocidos.<sup>81</sup> El uso del bromuro en lugar del tosilato mejoró significativamente la síntesis de **15** en términos del rendimiento y la facilidad de aislamiento del producto.



**Figura 3.42.** Síntesis de los dímeros simétricos **E<sub>3</sub>Bm**, del dímero simétrico **8B5P** y de los dímeros asimétricos **E<sub>3</sub>,6Bm**

La síntesis de los compuestos con el mesógeno extendido bifenilencarboxiloxifenilo (**BP**), o sea, los compuestos monoméricos **E<sub>3</sub>BPM12** y **8BPM12** y los dímeros simétricos **E<sub>3</sub>BPm** y **8BPm**, se muestra en la Figura 3.42. También se muestra en la Figura 3.42 la síntesis del dímero simétrico **8B5P** que se utilizó como ayuda en la caracterización del dímero **8BP5**.

Cabe destacar que los intentos de obtener los dímeros **E<sub>3</sub>BPm** y **8BPm** mediante esterificación directa del ácido **1a** usando DCC/DMAP así como también mediante

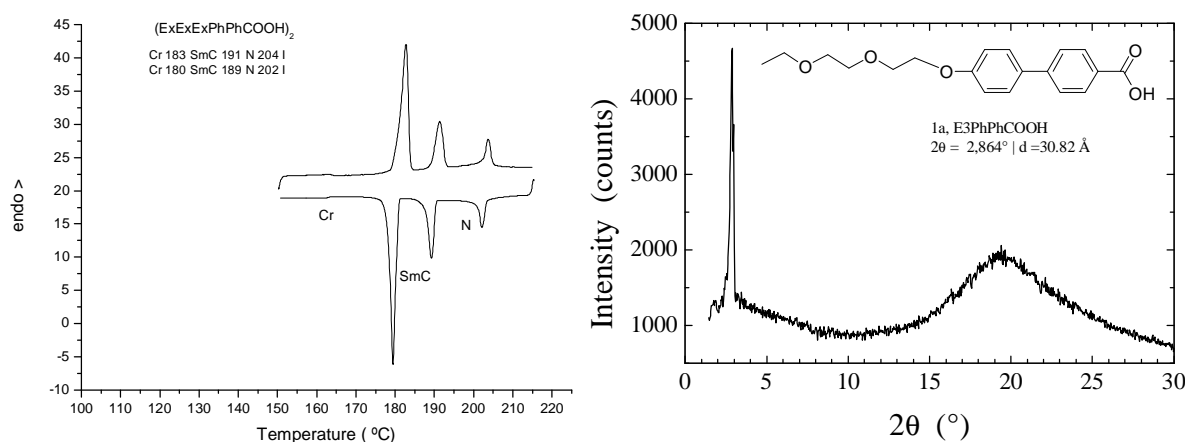
<sup>81</sup> Montani, R. S.; Garay, R. O.; Cukiernik, F. D.; Garland M. T.; Baggio, R. *Acta Cryst. C* **2009** C65, 081.



condensación del cloruro de ácido de **1a** con el bifenol en presencia de piridina utilizando diferentes condiciones fallaron en nuestras manos. Finalmente, se lograron sintetizar estos dímeros mediante el uso de una condensación directa la cual consiste en el tratamiento *in situ* del ácido con una mezcla fría de  $\text{SOCl}_2$ /piridina seguida de la adición del bifenol, un procedimiento que ha sido usado para obtener poliésteres fenólicos de elevado peso molecular.<sup>82</sup>

### 3.4.3 Comportamiento mesomórfico de compuestos con el mesógeno bifenilo

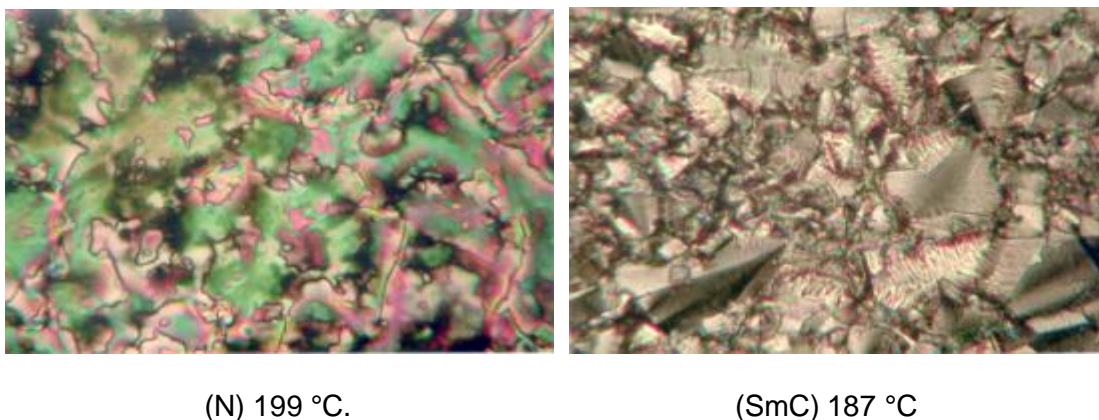
En primer lugar se investigó el comportamiento mesomórfico del ácido **15** y se comprobó que presentaba comportamiento esméctico enantiotrópico aunque el rango no era muy amplio tal cual se aprecia en su traza de DSC mostrada en la Figura 3.43. La curva de DSC de **15** muestra tres tipos de transiciones de fase en ambos ciclos de calentamiento y enfriamiento con cambios entálpicos relativamente grandes mientras que las texturas observadas mediante MLP confirmaron que **15** exhibe una fase esméctica enantiotrópica y una fase nemática (Figura 3.44).



**Figura 3.43.** Trazas de DSC de **15** y difractograma obtenido a 187 °C

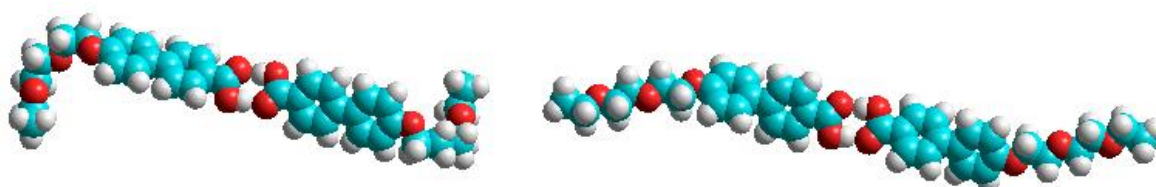
Las texturas de abanicos cónicos focales observadas mediante MLP así como también el espaciado  $d$  interlaminar de 30,8 Å (Figura 3.43), el cual fue obtenido del patrón de difracción de rayos X en polvo que pudo ser registrado a 187 °C, justo antes de la cristalización de la muestra, son compatibles con estructuras en capa en las cuales los ejes moleculares longitudinales de los mesógenos pueden adoptar una disposición tanto paralela, fase SmA, como inclinada, SmC, con respecto a la normal del plano de la capa.

<sup>82</sup> Higashi, F.; Mashimo, T.; Takahashi, I. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1986**, *24*, 97-102.



**Figura 3.44.** Texturas de las fases nemática y esméctica de **15**.

A fin de aclarar este punto, las observaciones experimentales fueron complementadas con cálculos teóricos en el nivel MP3 MO. Este programa se usó porque usualmente reproduce mejor el enlace puente de hidrógeno que el programa AM1. Como el ácido **15** puede ser considerado como un mesógeno calamítico dimérico formado por asociación puente de hidrógeno,<sup>83,84</sup> la longitud molecular  $L$  del dímero de **15** fue calculada con la cadena oxietilénica en sus conformaciones completamente *anti* y *gauche* (Figura 3.45). Extraordinariamente, esta última conformación alcanzó el mínimo global sin la necesidad de restringir ningún parámetro geométrico, así las longitudes calculadas fueron 49,5 Å y 35,2 Å. Para explicar el valor observado de 30,8 Å es razonable considerar que la capa está formada por dímeros con conformaciones *gauche* que adoptan un ángulo de inclinación promedio de 28°.



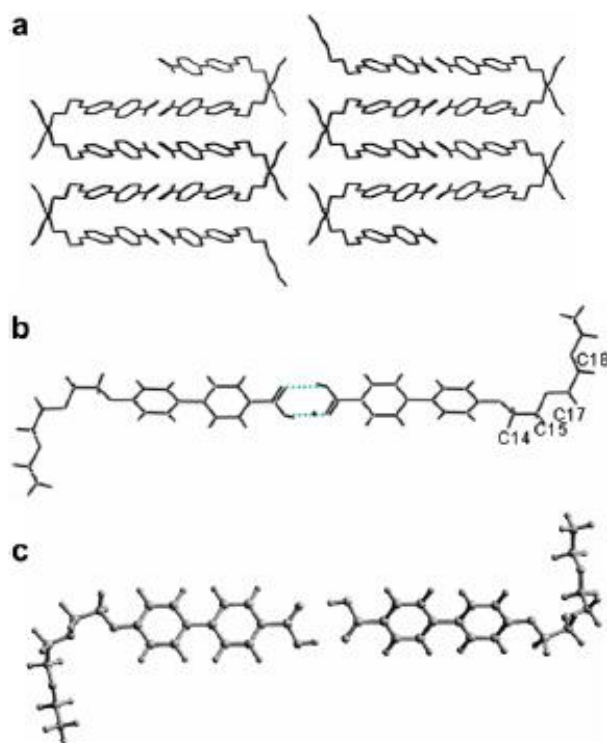
**Figura 3.45.** Conformaciones PM *gauche* ( $L = 35,2$  Å) y completamente *anti* ( $L = 49,5$  Å)

Además, la mejor evidencia de este modelo inclinado fue dado por la estructura de rayos X del monocristal de **15** que había sido previamente reportada por nuestro grupo en un trabajo en colaboración,<sup>79</sup> la cual manifiesta dos características muy reveladoras como puede observarse en la Figura 3.46. Primero, muestra una estructura en capas del tipo esméctica formada por dímeros con interacciones puente de hidrógeno cabeza a cabeza mostrando una fuerte microsegregación entre los segmentos aromáticos y las cadenas oxietilénicas. Segundo, como resultado de las conformaciones *gauche* alrededor de los enlaces C14-C15 y

<sup>83</sup> Swadesh, J.; Fisher, H. *Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 275, 175.

<sup>84</sup> Bryan, R. F.; Fallon, L. *J. Chem. Soc.* **1975**, 1175.

C17-C18, las colas terminales en los dímeros están sobresaliendo hacia afuera de manera que la longitud molecular efectiva en la fase cristalina a lo largo de la dirección del eje longitudinal del dímero es aproximadamente 34 Å, en excelente concordancia con lo estimado por los cálculos PM3. La Figura 3.46 también muestra la conformación de los dímeros observada en el estudio cristalográfico junto con la calculada.



**Figura 3.46.** (a) Diagrama de empaquetamiento de **15** vista según el eje c. (b) Estructura cristalina de rayos X. (c) Estructura en fase gaseosa por PM3.

A pesar del comportamiento esméctico presentado por el dímero supramolecular de **15**, sus dímeros covalentes presentaron propiedades menos interesantes. Lamentablemente, tanto los dímeros arqueados ( $m = 5$ ) como los lineales ( $m = 4$ ) ya sean simétricos **E<sub>3</sub>Bm** y o asimétricos **E<sub>3</sub>,6Bm** ( $m = 4, 5$ ) no son cristales líquidos y sólo presentan una transición cristal a líquido isotrópico en sus trazas de DSC tanto en el CC como en el CE. Evidentemente, el hecho de introducir un segmento flexible no polar en el centro de la molécula disminuye las propiedades mesogénicas. Tal cual se mencionó en la sección 1.3.1, comportamientos similares son muy comunes y en su momento condujeron a que la visión predominante era que el centro de un cristal líquido no polimérico debía ser una unidad rígida.

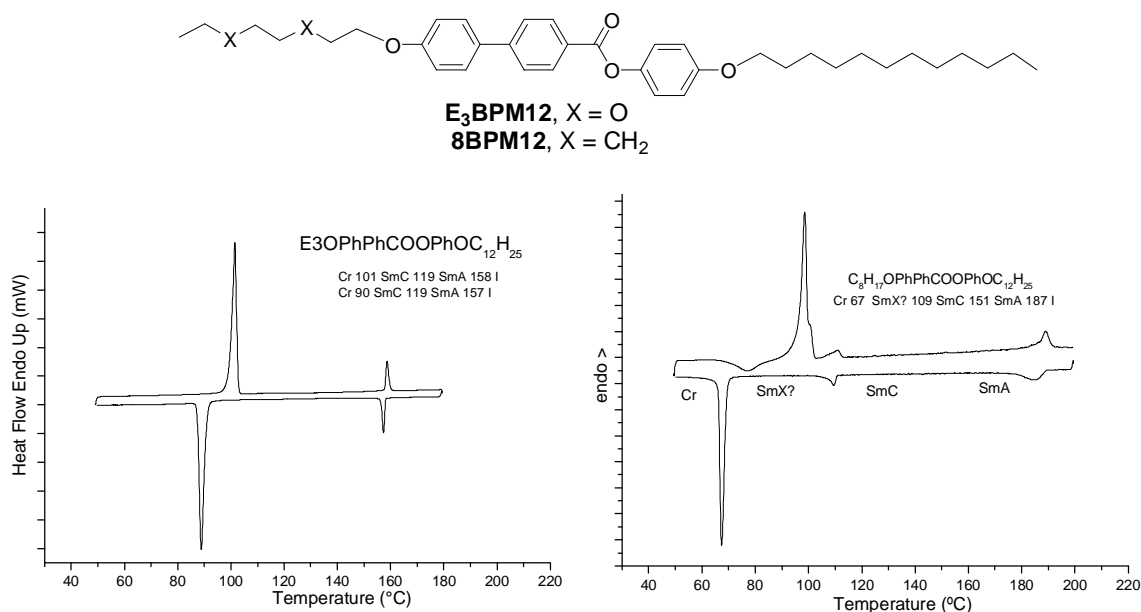
#### 3.4.4 Comportamiento mesomórfico de compuestos con el mesógeno bifenilencarboxiloxifenilo

Dado que las propiedades mesogénicas de moléculas calamíticas están en general directamente relacionadas con la longitud del segmento rígido se incorporó el mesógeno

bifenilencarboxiloxifenilo en lugar del bifenilo. Es probable entonces, que dímeros de este mesógeno extendido posean un mayor rango mesomórfico. Por otro lado, dado que este mesógeno extendido presenta transiciones SmC-SmA, se razonó que esta propiedad podría manifestarse también en sus dímeros.

En primer lugar se estudiaron los compuestos monoméricos **E<sub>3</sub>BPM12** y **8BPM12**. El comportamiento del compuesto **E<sub>3</sub>BPM12** se estudió con el objeto de comprobar si presentaba propiedades cristalino líquidas y luego se evaluó su comportamiento tomando como referencia el compuesto **8BPM12** que posee sólo cadenas alifáticas.

El termograma de DSC (Figura 3.47) del monoéster **E<sub>3</sub>BPM12** con una arquitectura molecular de tri-bloque (cadena oxietilénica polar, bifenilo, cadena alifática) sólo muestra dos transiciones de fase distintas en ambos ciclos de enfriamiento y calentamiento, correspondiendo a las transiciones de fusión y de isotropización.

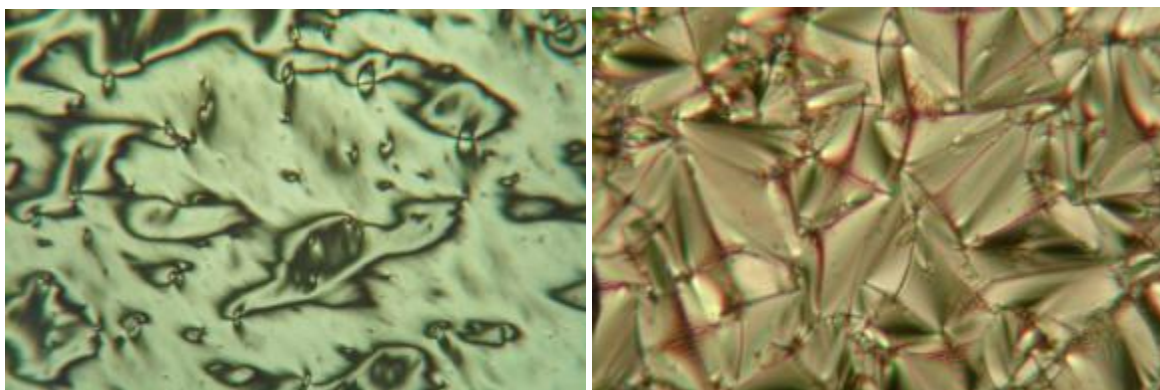


**Figura 3.47.** Trazas de DSC de **E<sub>3</sub>BPM12** y **8BPM12**.

Las observaciones mediante MLP mostraron que **E<sub>3</sub>BPM12** presenta una fase SmA con texturas cónicas focales y homeotrópicas a temperaturas altas y una fase SmC con texturas Schlieren a temperaturas más bajas, con una transición SmA-SmC a aproximadamente 119 °C que no fue detectada por DSC (Figura 3.48).

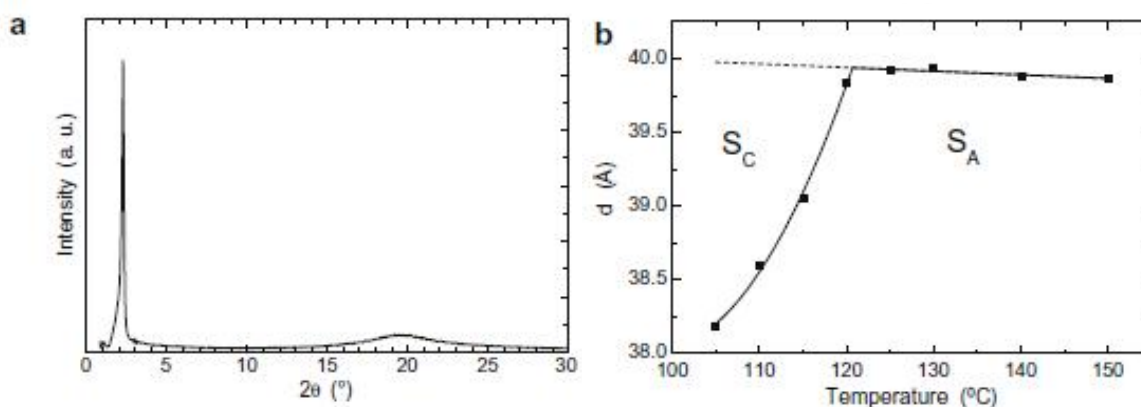
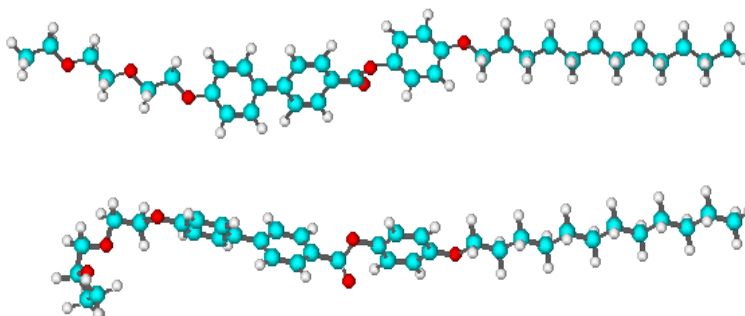
Ésta transición fue confirmada mediante patrones de rayos X registrados entre 105 °C y 150 °C, los cuales son característicos de fases SmA o SmC (Figura 3.49a). Estos contienen una fuerte reflexión de primer orden y una débil reflexión de segundo orden en la región de ángulos pequeños correspondiendo a la capa de apilamiento, junto con una reflexión difusa en la región ancha originada por las distancias laterales entre moléculas, mientras que la

dependencia del espaciamiento de la capa con la temperatura presenta la forma habitual: un aumento con la temperatura en la fase SmC, relacionada con la variación del ángulo de inclinación (17° a 105 °C), y un leve descenso en la fase SmA, relacionado con el descenso del parámetro de orden nemático (Figura 3.49b).



Textura Schlieren (SmC) 110 °C

Textura cónica focal (SmA) 158 °C

**Figura 3.48.** Texturas de las fases esmécticas de **E<sub>3</sub>BPM12**.**Figura 3.49.** (a) Patrones de rayos X de **E<sub>3</sub>BPM12** en la fase SmA a 130 °C. (b) Dependencia de la distancia laminar medida por difracción de rayos X con la temperatura.**Figura 3.50.** Conformaciones PM *gauche* ( $L = 38,8 \text{ \AA}$ ) y completamente *anti* ( $L = 43,7 \text{ \AA}$ )

Para este mesógeno, puede hacerse una comparación directa entre la distancia interlaminar de  $39,9 \text{ \AA}$  obtenida por XRD a  $120 \text{ °C}$  en la fase SmA y los valores de  $L$

calculados por PM3 (Figura 3.50), así, la longitud molecular  $L$  de **E<sub>3</sub>BPM12** fue calculada tanto para la cadena oxietilénica en su conformación completamente *anti*, como también para las conformaciones *gauche*, mientras que para la cadena metilénica, fue calculada sólo para la conformación completamente *anti*.

Las longitudes calculadas fueron 43,7 Å y 38,8 Å respectivamente. Nuevamente, la semejanza entre el valor de  $d$  experimental y el valor de  $L$  calculado indica que las cadenas oxietilénicas están predominantemente en una conformación *gauche* dentro de la fase SmA, conclusión que puede ser extendida en términos termodinámicos a la fase de menor temperatura SmC.

Además, los cálculos de la superficie molecular  $S$  de **E<sub>3</sub>BPM12** de la capa esméctica<sup>85,86,87</sup> usando el volumen molecular y la distancia interlaminar da un valor para el área molecular  $S = V/d$  de 24 Å<sup>2</sup>, un valor cercano al área transversal de un núcleo aromático (cerca de 22 Å<sup>2</sup>). El volumen molecular fue calculado asumiendo que existe aditividad del volumen parcial<sup>76</sup> de las partes constituyentes de **E<sub>3</sub>BPM12**. Los datos cristalográficos del ácido **15** proveen el valor  $V_{E3B} = 425 \text{ Å}^3$  para bifeniloxi con la cadena oxietilénica y el volumen del grupo fenoxi más la cola de 12 átomos de carbono es de 489 Å<sup>3</sup>. De esta manera el volumen de **E<sub>3</sub>BPM12** luego de la corrección por la expansión de los metilenos con la temperatura es de 953 Å<sup>3</sup>.

Entonces, el empaquetamiento eficiente de un núcleo aromático en una capa esméctica es la fuerza ordenadora dominante a pesar del saliente lateral de las cadenas oxietilénicas las cuales pueden estar entrelazadas dentro de la capa como lo están en la fase cristalina de **15** para maximizar el llenado del espacio.

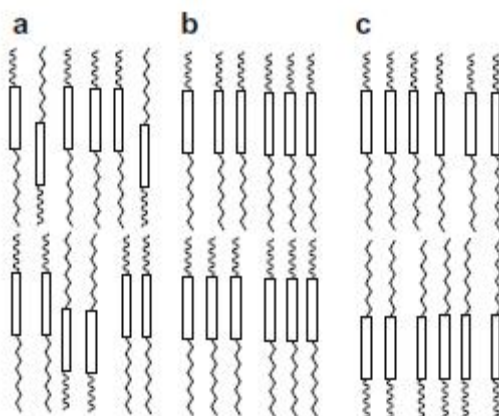
Existen diferentes posibilidades a considerar para la organización en capa de **E<sub>3</sub>BPM12**. A pesar de que las organizaciones mostradas en Figura 3.51(a) y (b) concuerdan con las periodicidades observadas, un empaquetamiento local con los mesógenos apuntando hacia arriba y hacia abajo (Figura 3.51a) no es consistente con la existencia de la fase SmC y no existe ninguna señal en el patrón de rayos X que pueda ser asociada a alguna periodicidad en el plano relacionada.

Además, no es probable que ocurra esta organización debido a la microsegregación entre cadenas alifáticas y oxietilénicas las cuales se sabe que presentan diferentes propiedades anfipáticas. Este último argumento también puede ser usado para descartar una organización en monocapa formada por mesógenos apuntando todos hacia arriba (Figura 3.51b).

<sup>85</sup> Guillon, D.; Skoulios, A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1983**, *91*, 341.

<sup>86</sup> Hardouin, F.; Levelut, A. M.; Achard, M. F.; Sigaud, G. *J. Chim. Phys.* **1983**, *80*, 53.

<sup>87</sup> Guillon, D.; Skoulios, A.; Benattar, J. J. *J. Phys.* **1986**, *47*, 133-138.



**Figura 3.51.** Representación esquemática de la fase SmA de **E<sub>3</sub>BPM12**.

La organización mostrada en la Figura 3.51c tiene las colas polares y no polares segregadas en distintos dominios que resultan en una periodicidad de capa esméctica cercana a 80 Å.

Sin embargo, sólo se observó nuevamente una reflexión aguda correspondiente a  $d = 39,1 \text{ \AA}$  ( $d \approx L/2$ ) en la región de ángulos bajos en los patrones de rayos X obtenidos por una cámara Guinier que puede registrar periodicidades de hasta 90 Å.

Probablemente, la organización es localmente del tipo de bicapa, pero con una distancia de correlación ( $d/2 = L$ ) asociada a la distinción de las subcapas alifáticas y oxietilénicas más cortas que la longitud de correlación global  $d$  asociada a la organización esméctica. Esto explicaría la ausencia de la reflexión asociada a la doble capa y sería satisfactoria acerca de la esperada microsegregación de las colas alifáticas y oxietilénicas.

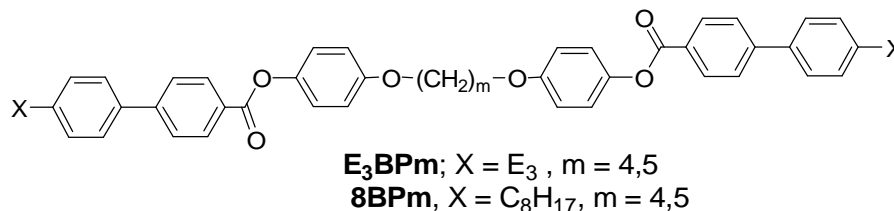
Finalmente, se estudiaron los dímeros formados con el ácido **7**. La comparación entre los comportamientos mesomórficos de **E<sub>3</sub>BPM12**, el dímero lineal **E<sub>3</sub>BP4** y el arqueado **E<sub>3</sub>BP5** con los correspondientes análogos totalmente alifáticos **8BPM12**, **8BP4** y **8BP5** puede hacerse para evaluar el efecto de la cadena oxietilénica terminal sobre las estabildades de las fases esmécticas.

En efecto, los datos de DSC y MLP en la Tabla 3.8 muestran que el comportamiento mesomórfico global de los dos grupos de compuestos en el caso de compuestos lineales no depende de la naturaleza de la cadena terminal sino de la arquitectura molecular total.

Así, tanto **E<sub>3</sub>BPM12** como **8BPM12** presentan fases SmA y SmC con transiciones entálpicas comparables, mientras que los dímeros lineales **E<sub>3</sub>BP4** y **8BP4** presentan fases esmécticas no inclinadas (SmB con texturas mosaicos conteniendo dominios homeotrópicos/SmA con texturas cónicas focales y homeotrópicas) y fases nemáticas con



transiciones entálpicas comparables. Asimismo, también los dímeros arqueados **E<sub>3</sub>BP5** y **8BP5** presentan fases esmécticas (SmA) y nemáticas.



**Tabla 3.8.** Temperaturas de transición y entalpías<sup>a)</sup>

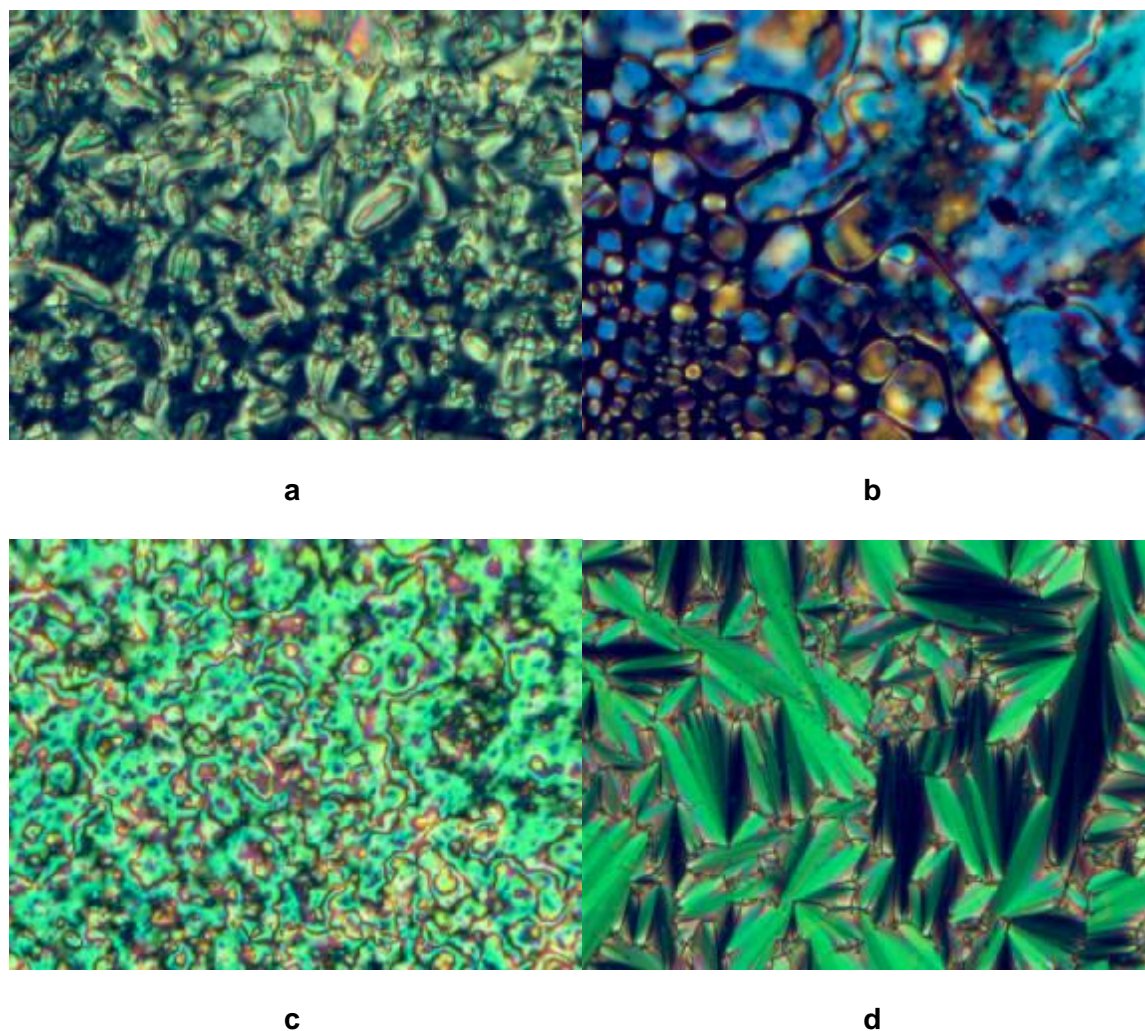
	Cr	SmX	SmB	SmC	SmA	N	I
<b>15</b>	• 185 [14,6]				• 190 [5,35]		• 202 [2,42]
<b>E<sub>3</sub>BPM12</b>	• 90 [48,2]				• 119 <sup>b</sup>	• 157 [5,61]	•
<b>8BPM12</b>	• 67 [36,1]	• 109 [3,00]			• 151 <sup>b</sup>	• 185 [6,90]	•
<b>E<sub>3</sub>BP4</b>	• 198 [81,6]		•			• 211 [1,90]	• 281 [7,30]
<b>8BP4</b>	• 195 [70,4]					• 251 [1,60]	• 303 [8,50]
<b>E<sub>3</sub>BP5</b>	• 136 [22,0]					• 142 [38,6]	• 219 [1,4]
<b>8BP5</b>	• 156 [44,1]			•	• 202 [1,1]	• 219 [1,7]	• 260 [3,6]
<b>8B5P</b>	• 143 [81,1]						•
<b>8BP5/8B5P</b>	• 146 [89,9]			•	• 180 [0,8]	• 201 [1,4]	• 251 [3,4]

a) Las temperaturas de transición, (°C) y las entalpías, [kJmol<sup>-1</sup>] se midieron por DSC. b) La transición sólo fue observada por MLP.

A pesar del hecho de que la estabilidad de la fase esméctica es de algún modo reducida, **E<sub>3</sub>BPM12** aún muestra un apreciable rango esméctico. Pero la presencia de dos colas oxietilénicas en el dímero lineal **E<sub>3</sub>BP4** y arqueado **E<sub>3</sub>BP5** disminuye significativamente el rango esméctico, más probablemente debido a su diseño molecular simétrico (polar/rígido/no polar/rígido/polar).

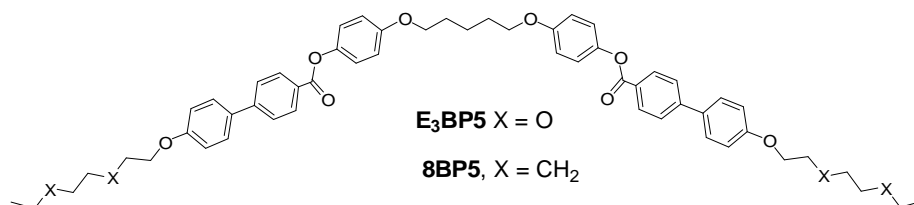
Entonces, a pesar de que sabemos que las conformaciones reales pueden ser modificadas por las moléculas vecinas, por lo que la aplicación de conformaciones calculadas debe ser manejada con cuidado, la combinación de la información experimental y el modelado de estas moléculas polifílicas de tri-bloque indica que una fracción de conformaciones gauche persisten en las cadenas oxietilénicas hasta las temperaturas de isotropización; y que su presencia no impide la formación de organizaciones laminares siempre que la anfipaticidad sea preservada en el diseño molecular.





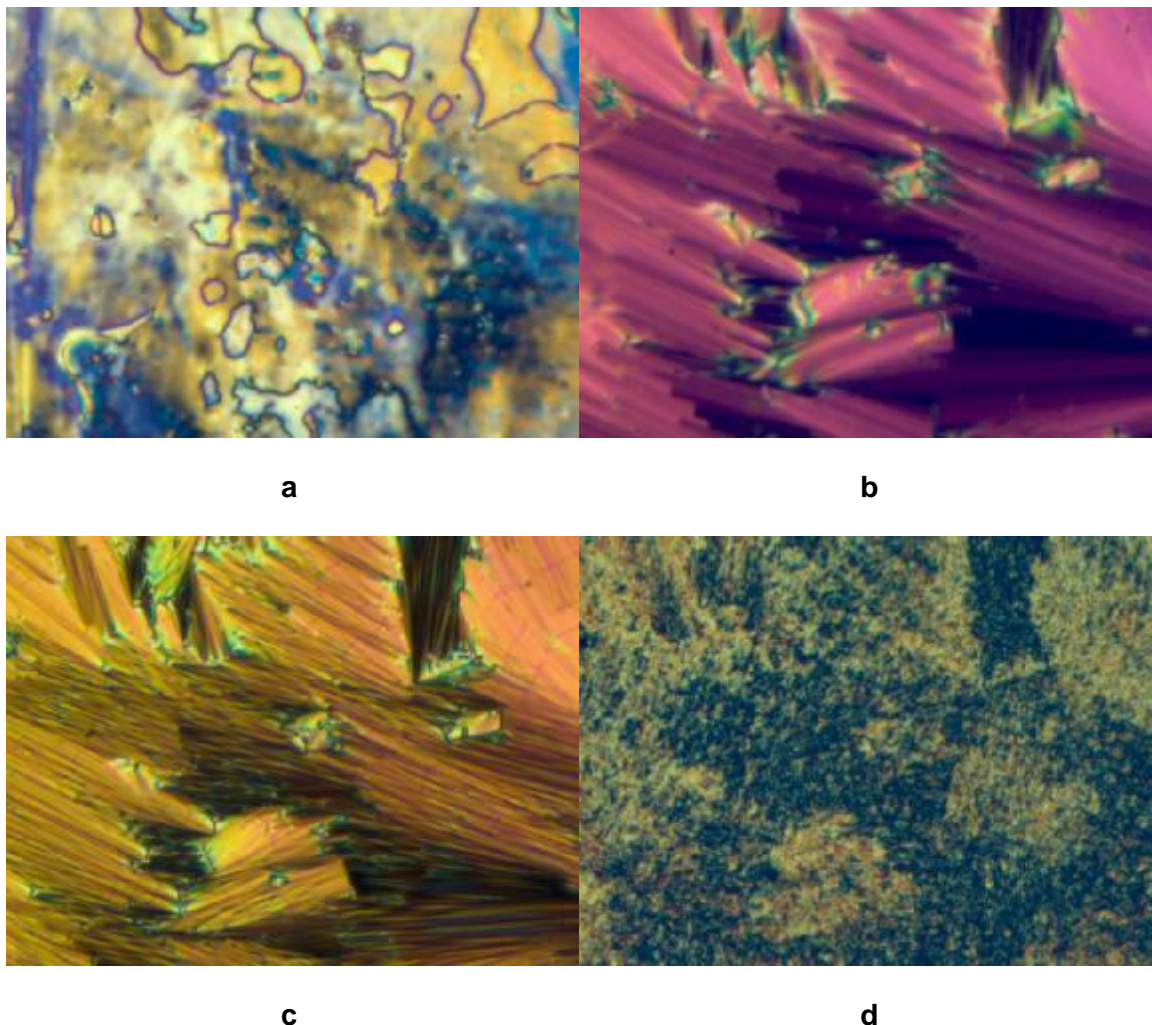
**Figura 3.52.** Texturas de  $E_3BP5$ . Sustrato de vidrio sin tratar. a) 141 °C, bâtonnets esmécticos A separándose desde la textura homeotrópica nemática. b) Sustrato de vidrio cubierto con DTS. Enfriando desde 240 °C (fase isotrópica) a 220 °C, (gotas nemáticas separándose desde el líquido isotrópico), c) 148 °C, textura Schlieren de la fase nemática; d) 138 °C, Textura cónica focal (fase SmA).

El análisis del comportamiento esméctico de los dímeros arqueados  $E_3BP5$  y  $8BP5$  se hará más detallado, porque al igual que ciertos miembros arqueados de las series  $nBm$  y  $nBzm$ , estos dímeros presentan fases ópticamente uniaxiales no convencionales.



En comparación con el dímero  $E_3B5$  el mesógeno extendido estabiliza la formación de mesofases en  $E_3BP5$  [Cr 136 SmA 142 N 219 I], sin embargo las cadenas oxietilénicas y el espaciador alifático acodado desestabilizan fuertemente la formación de organizaciones laminares y promueven la aparición de una mesofase nemática en un gran rango de

temperatura que pasa al estado isotrópico a 219 °C. Sin embargo, la evidencia óptica (ver Figura 3.52) indica que la fase esméctica que aparece en un rango mucho más pequeño (136-142 °C) no es la esperada SmC para un dímero arqueado, sino que es ortogonal (SmA).



**Figura 3.53.** Texturas de **8BP5**. Sustrato de vidrio cubierto con DTS. (a) 200 °C, textura mosaico nemática, (b) 190 °C Textura cónica focal (fase SmA), (c) 160 °C Textura cónica focal (fase SmC), y (d) 100 °C, textura de la fase cristalina.

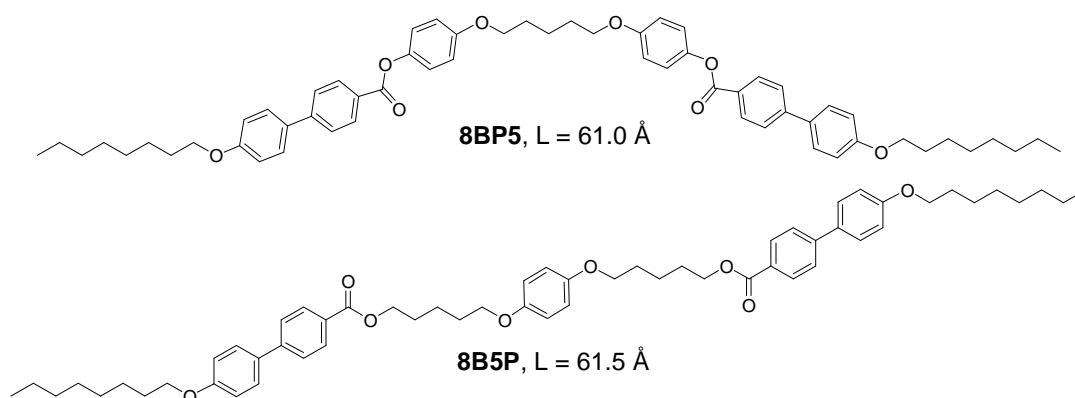
Por otro lado, en comparación con el dímero **8B5** [CrE 120 SmB 111 SmA 120 I], el dímero **8BP5** [Cr 156 SmC 202 SmA 219 N 260 I] presenta mesofases hasta altas temperaturas y su comportamiento mesomórfico no es muy diferente del presentado por el dímero con cadenas oxietilénicas **E<sub>3</sub>BP5** aunque su rango esméctico es mucho mayor (148-203 °C). Nuevamente, se observa la ocurrencia de una mesofase uniaxial SmA para este dímero acodado (ver Figura 3.53).

Sin embargo, la característica más destacada es que éste es el único dímero arqueado que sintetizamos que presenta una fase esméctica ortogonal (SmA) y una fase

esmética inclinada (SmC), lo que da la oportunidad de estudiar la transición SmC-SmA directamente y no por medios indirectos como se hizo con **nBm** en la sección 3.2.4.

Sin embargo, la transición entre la fase inclinada (SmC) y la fase ortogonal (SmA) ocurre por encima del límite de trabajo para realizar difracción de rayos X (200 °C).

Entonces, con el objeto de reducir la temperatura de la transición SmC-SmA se sintetizó el dímero **8B5P** (ver Figura 3.54) que posee una longitud molecular en su conformación A1,  $L = 61.5 \text{ \AA}$ , muy parecida a la del dímero **8BP5**,  $L = 61.0 \text{ \AA}$ , para que no perturbara significativamente el carácter laminar de las mesofases, pero que al tener un mesógeno más corto presentara las transiciones térmicas a menor temperatura. El compuesto resultó no ser cristalino líquido y funde a 143 °C (Tabla 3.8).

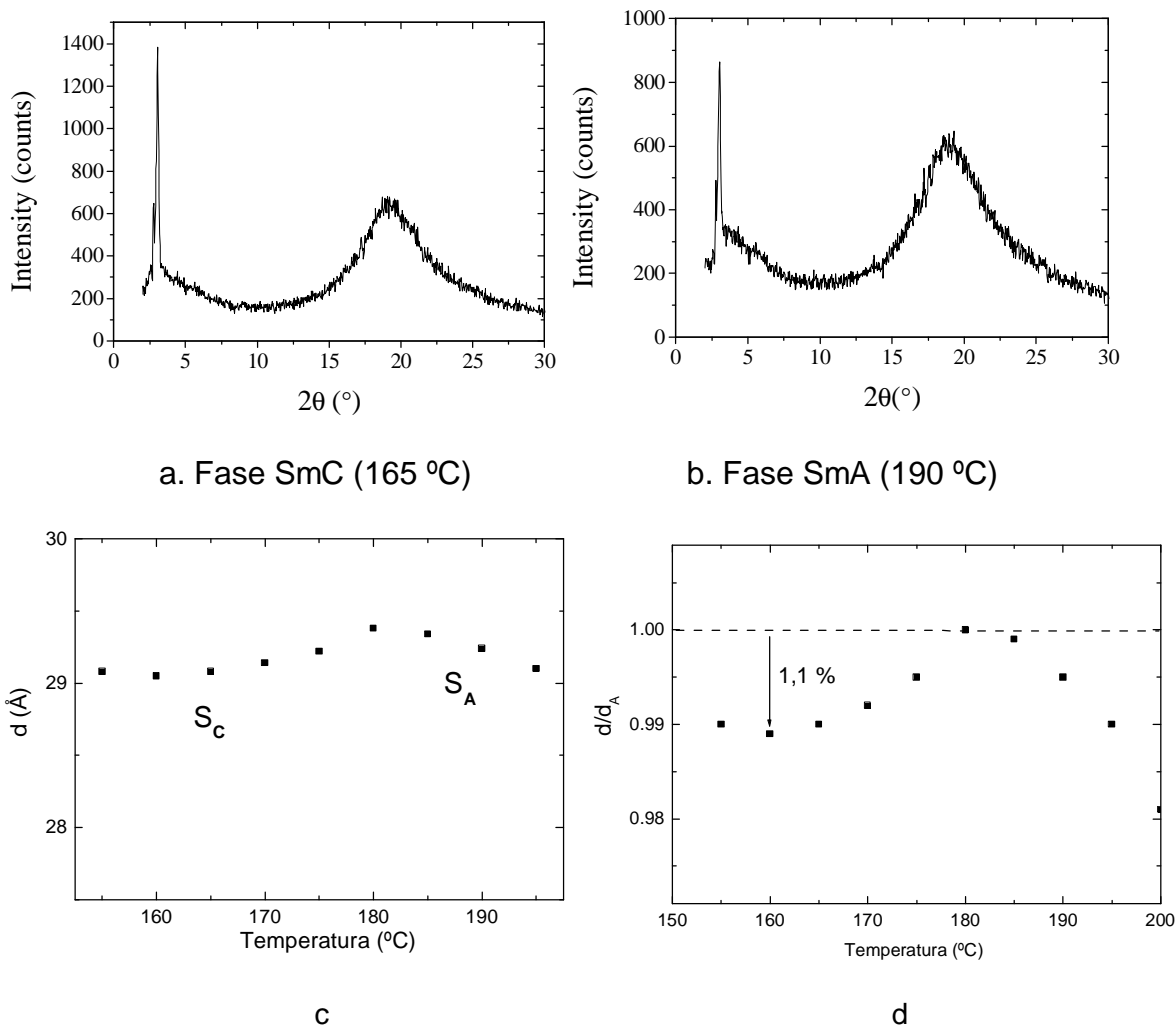


**Figure 3.54.** Longitudes moleculares de los dímeros **8BP5** y **8B5P**.

Se estudió entonces la mezcla binaria de **8BP5** con **8B5P** (9:1) que presentó una transición SmC-SmA a 182 °C. Los difractogramas obtenidos para **8BP5-8B5P** en el rango 148-203 °C son típicos de las mesofases SmC y SmA con una señal a bajos ángulos que surge de la correlación lateral entre mesógenos y cuyo espaciado promedio corresponde a la longitud del mesógeno semirrígido ( $d = 29\text{-}29,5 \text{ \AA} \approx 30,5 \text{ \AA} = L/2$ ) y otro halo a grandes ángulos que refleja el espaciado lateral entre los grupos mesogénicos (aprox. 4 Å).

Sin embargo, el gráfico del espaciado laminar  $d$  versus la temperatura no sigue el patrón acostumbrado con un aumento del espaciado laminar  $d$  con la temperatura en la fase SmC y un leve descenso en la fase SmA (ver Figura 3.47). En el caso de **8BP5-8B5P** el espaciado no varía significativamente con la disminución de la temperatura por debajo de la transición SmC-SmA (ver Figura 3.55c).

Sólo se produce una reducción máxima del espaciado laminar de 1 % al correlacionarse el ángulo polar de los mesógenos. Asimismo, el coeficiente de expansión térmico negativo que se manifiesta claramente en la fase SmA parece persistir en la fase SmC.



**Figura 3.55.** a) Fase SmC. b) Fase SmA. c) Distancia laminar medida por difraccion de rayos X vs. temperatura. d) Espaciamento laminar reducido vs. Temperatura.

Este comportamiento es típico de los cristales líquidos con propiedades “tipo de Vries”<sup>78,79,88</sup> (ver sección 3.2.5.2) la transición SmC-SmA donde el ordenamiento del ángulo polar se produce sin variación del espaciamento laminar ya que los mesógenos están previamente inclinados pero sin correlación.

Esto es claramente aplicable a nuestro sistema dímérico, ya que el espaciador impone un ángulo intramolecular a los mesógenos que se acomodarían en la capa de manera aleatoria en la fase SmA y que en un cierto punto cuando disminuye la temperatura correlacionan su ángulo polar de manera de organizarse en capas inclinadas obligatoriamente anticlónicas a nivel local y sin necesidad que ocurran cambios conformacionales en las cadenas terminales del dímero que siempre se encuentra en su conformación A1 (Ver Esquema 3.8a).

<sup>88</sup> Roberts, J.; Kapernaum, N.; Giesselmann, F.; Lemieux, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 364.

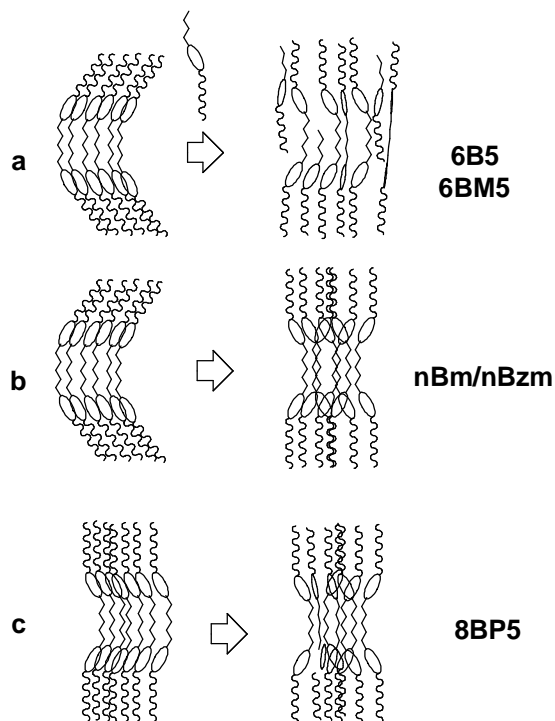
### 3.4.5 Modelos de organización conformacional, molecular y esméctica

En conclusión, no se observó un efecto estabilizador de las estructuras laminares por efecto de la microsegregación impuesta por las cadenas polares etilenoxi.

Sin embargo, se encontró un dímero, el **E3BP5**, que presenta una fase SmA y otro dímero, el **8BP5**, que presenta una fase esméctica ortogonal (SmA) y una fase esméctica inclinada (SmC) donde sólo se observa una reducción máxima del espaciamiento laminar de 1 % al correlacionarse el ángulo polar de los mesógenos que sugiere fuertemente que se trata de una mesofase uniaxial de tipo de Vries. Los resultados del estudio de **8BP5** por difracción de rayos X de la transición SmC-SmA pueden relacionarse con los resultados obtenidos para los dímeros arqueados de la serie **nB5** y **nBz5** teniendo en cuenta principalmente que se observaba un ángulo polar no nulo de los mesógenos en algunas de sus mesofases.

El caso de **6B5**, el agregado de mesógeno calamítico **6BM5** produce espacios libres que perturban la correlación polar en la capa y el sistema forma una mesofase uniaxial SmA (ver sección 3.1.6). En los dímeros arqueados **nB5** y **nBz5** el aumento de n produce a la vez la pérdida de la correlación polar y un cambio de conformación de las cadenas terminales (A2" A1), como resultado los dímeros con  $n \geq 8$  (nBm) o  $n \geq 11$  (nBzm) presentan una fase SmA tipo de Vries (ver secciones 3.2.5.2 y 3.3.4). El dímero **8BP5** en la conformación A1 pierde la correlación polar debido a la temperatura.

**Esquema 3.8**



Cabe destacar que este tipo de materiales cristalino líquidos del tipo de Vries (presentan contracciones máximas de la capa  $\leq 1\%$  para la transición SmA-SmC) es de interés tecnológico actual porque podrían resolver los problemas encontrados en la aplicación de cristales líquidos ferro- y antiferroeléctricos.

Estos problemas están relacionados con el hecho que la contracción de la capa encontrada en cristales líquidos esmécticos comunes produce fracturas y otros defectos (líneas zig-zag) que degradan la calidad del film que está confinado entre dos sustratos vítreos. Esta transición es inevitable porque el cristal líquido se enfría desde el estado isotrópico a la fase SmC\* vía la fase SmA\* para producir el film alineado (monodominio).<sup>68,88,89</sup>

---

<sup>89</sup> Lagerwall, J. P. F.; Giesselmann, F. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 20.





## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de cuatro series de dímeros cristalino líquidos **nBm**, **nBzm**, **E<sub>3</sub>Bm** y **E<sub>3</sub>BPm** y compuestos calamíticos, los cuales en conjunto suman más de cincuenta cristales líquidos nuevos que en su gran mayoría presentan fases laminares esmécticas.

Estos compuestos se sintetizaron, se purificaron y se caracterizaron estructuralmente. Su comportamiento mesomórfico se estudió posteriormente mediante microscopía de luz polarizada, calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X a temperatura variable y en casos seleccionados, por dilatometría, diagrama de fases de mezclas binarias y difracción de rayos X de muestras orientadas.

En primer lugar, el análisis del polimorfismo de los dímeros arqueados **6Bm-hh**, **6Bm-ht** y **6Bm-tt** indicó que únicamente es cristal líquido el dímero con los grupos carboxílicos polares orientados hacia adentro del dímero (**hh**), y por lo tanto con los momentos dipolares del mesógeno orientados hacia el interior. Pero cuando los grupos carboxílicos se mueven de su posición interna hacia la periferia de los grupos mesogénicos se observan temperaturas de fusión cada vez más bajas y una gran tendencia al orden cristalino. La correlación anticlínica de la fase esméctica SmC<sub>A</sub> de **6Bm-hh** es perturbada por la adición de aproximadamente 15% p/p de un compuesto calamítico formando mezclas binarias que muestran fases uniaxiales SmA donde se ha perdido la correlación polar entre los mesógenos dentro de las capas.

A continuación se centró la atención en los dímeros similares a **6B5-hh**. El polimorfismo de los dímeros arqueados de la serie **nBm** con  $m = \text{impar}$  muestra un gran carácter esmectogénico y una fuerte dependencia de la longitud del espaciador. Así, los dímeros con  $m = 3$  no son cristalino líquidos. Por el contrario, los homólogos cortos ( $n \geq 6$ ) de la serie **nB5** muestran fases inclinadas esmécticas anticlínicas SmC<sub>A</sub> mientras que los de mayor longitud ( $n \geq 8$ ) presentan inesperadamente una fase ortogonal SmA. Por último, mientras que los homólogos cortos de la serie **nB7** exhiben fases SmC<sub>A</sub> los dímeros más largos no son cristalino líquidos. Sólo los dímeros **nB5** presentan además la fase SmB<sub>h</sub> o el cristal blando E. Por otro lado, todos los homólogos lineales cortos de la serie **nBm** ( $n \geq 6$ ) presentan una fase SmA. En todos los casos el espaciamiento laminar  $d$  de la capa esméctica corresponde a la mitad de la longitud molecular del dímero.

El análisis de los resultados experimentales y del modelado molecular mostró que el modelo intercalado a nivel local no describía los resultados obtenidos para la organización esméctica en dímeros arqueados **nBm**, en su lugar aparece como más exacto un modelo



donde los dímeros se organizan localmente en bicapas con desplazamientos verticales para maximizar las interacciones cuadrupolares estabilizantes, desplazamientos que causan cambios en las capas a nivel mesoscópico. Aparentemente, existe en estos dímeros arqueados una tensión entre la minimización de interacciones dipolares desfavorables y el llenado del espacio eficiente. Si los dímeros **nBm** se organizan en capas cuya periodicidad es aproximadamente la longitud molecular, los espacios se llenan eficientemente pero se introducen interacciones dipolares laterales desfavorables entre dímeros vecinos. Alternativamente, si los dímeros forman capas intercaladas con pares mesogénicos antiparalelos se minimiza la energía dipolar pero se llena el espacio mucho menos eficientemente. Para aliviar esta competencia, se adoptan estructuras en las cuales ambos factores pueden ser minimizados.

En general, el cambio del grupo bifenilo por benzoilato de fenilo como mesógeno no alteró el patrón general del mesomorfismo de los dímeros arqueados y lineales. Los dímeros arqueados mostraron fases  $SmC_A$  y  $SmA$ , y los dímeros lineales mostraron fases  $SmA$ . Las diferencias consisten en que las temperaturas de transición son menores y los rangos de la mesofase son mayores en la serie **nBzm** comparados con los valores de la serie **nBm**. Por otro lado, ninguno de los miembros de la serie **nBzm** muestra fases con mayor orden dentro de la capa esméctica tales como la fase  $SmB_h$  o el cristal blando E. Los datos experimentales ( $d = L/2$ ) obtenidos para esta serie **nBzm** confirman las observaciones realizadas para los dímeros arqueados de la serie **nBm** y a la vez ponen claramente de manifiesto que tampoco los dímeros lineales poseen un comportamiento clásico ya que es difícil plantear una organización intercalada para dímeros cuya diferencia entre la longitud de cadena terminal y la mitad del espaciador alcanza a cerca de 10 Å. Es probable entonces que también los dímeros lineales adopten organizaciones de monocapa con fluctuaciones que hagan aparecer mezcladas las subcapas alifáticas. Nuevamente, se observó que al aumentar n en los dímeros arqueados se produce un cambio inesperado de la fase inclinada  $SmC_A$  a la ortogonal  $SmA$ . Dado que en **nBz5** se produce al pasar n de 10 a 11, cuando en **nB5** el cambio se producía entre 7 y 8, queda demostrado que la relación n/m no juega ningún rol en esta transformación. También se pone de manifiesto el carácter especial del espaciador con  $m = 5$ , que parece favorecer la aparición de fases uniaxiales en dímeros arqueados.

Finalmente se analizó el efecto de mesógenos esmectogénicos con cadenas oxietilénicas ya que se esperaba que favorecieran la formación de monocapas con transiciones  $SmC$ - $SmA$ . Sin embargo no se observó un efecto estabilizador de las estructuras laminares por efecto de la microsegregación impuesta por las cadenas polares etilenoxi. Sin embargo, se encontró un dímero arqueado, el **E<sub>3</sub>BP5**, que presenta una fase  $SmA$  y otro dímero, el **8BP5**, que presenta una transición  $SmA$ - $SmC$  donde se observa una reducción

máxima del espaciamiento laminar de 1 % al correlacionarse el ángulo polar de los mesógenos, esto sugiere fuertemente que se trata de una mesofase uniaxial tipo de Vries.

Los resultados del estudio de **8BP5** por difracción de rayos X de la transición SmC-SmA pueden relacionarse entonces con los resultados obtenidos para los dímeros arqueados de la series **nB5** y **nBz5**. El caso de **6B5**, el agregado de mesógeno calamítico **6BM5** produce espacios libres que perturban la correlación polar en la capa y el sistema forma una mesofase uniaxial SmA. En los dímeros arqueados **nB5** y **nBz5** el aumento de n produce a la vez la pérdida de la correlación polar y un cambio de conformación de las cadenas terminales (A2" A1), como resultado los dímeros con  $n \geq 8$  (nBm) o  $n \geq 11$  (nBzm) presentan una fase SmA tipo de Vries. Finalmente, el dímero **8BP5** en la conformación A1 pierde la correlación polar por efecto de la temperatura.

Es posible entonces que la geometría de los dímeros arqueados pueda ser una fuente de cristales líquidos o mezclas de ellos que presenten mesofases uniaxiales tipo de Vries que son de interés actual por motivos tecnológicos.



## CAPITULO 5

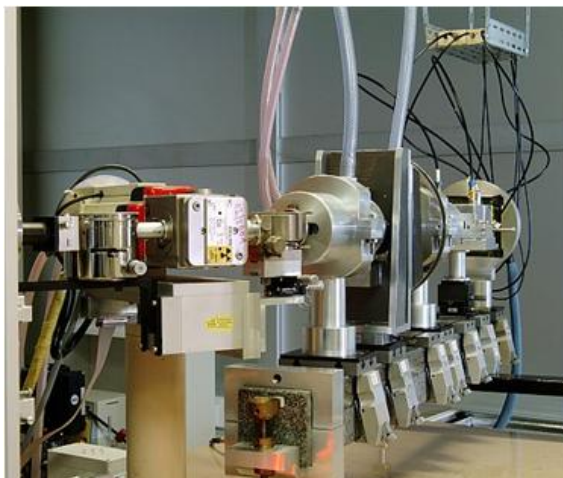
### PARTE EXPERIMENTAL

#### 5.1 MATERIALES Y MÉTODOS

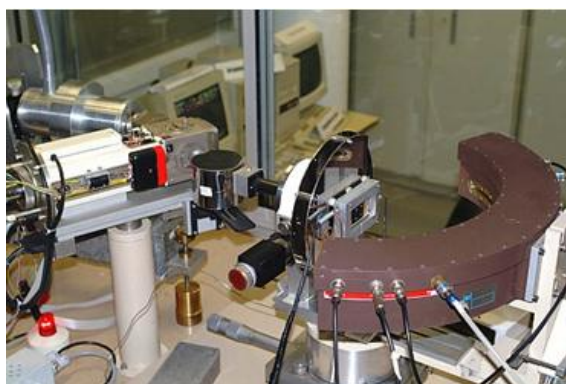
Los puntos de fusión fueron determinados con un aparato Kofler y no están corregidos. Las cromatografías en capa delgada se realizaron sobre placas de aluminio cubiertas de silicagel 60 F254 (Merck) de 0,2 mm de espesor. Las manchas se revelaron por iluminación con luz ultravioleta de 254 y 366 nm. Las cromatografías en columna se realizaron sobre silicagel 60 de 220-240 mesh.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron registrados con un equipo Bruker ARX300 a 25 °C. La caracterización de las transiciones térmicas fue realizada mediante calorimetría diferencial de barrido con equipos Perkin Elmer DSC7 o TAQ20; las muestras de aproximadamente 5 mg fueron estudiadas bajo corriente de N<sub>2</sub> a una velocidad de barrido de 5 °C/min, tanto para el ciclo de enfriamiento (CE) como los dos de calentamiento (CC), luego de ser colocadas en cápsulas de aluminio. El comportamiento térmico fue observado en un microscopio óptico de luz polarizada (Leitz Ortholux) equipado con una platina calefactora Mettler FP52. Las muestras delgadas fueron preparadas fundiendo una pequeña cantidad de compuesto entre un porta y un cubre objeto los cuales podían o no estar cubiertos con dodecitríclorosilano (DTS). Las velocidades de calentamiento y enfriamiento varían entre 0,1 y 5 °C/min.

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en el Institut de Physique et Chimie des Matériaux (Strasbourg, Francia). Las muestras pulverizadas se introdujeron dentro de capilares de Lindemann de 1 mm de diámetro. Los patrones de DRX fueron obtenidos mediante dos experimentos diferentes. La línea monocromática de emisión K $\alpha_1$  del Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) se obtuvo utilizando una cámara Debye-Scherrer o una cámara Guinier, ambas equipadas con un monocromador de cuarzo inclinado y un horno eléctrico. El diagrama de difracción de la cámara D-S fue registrado con un contador gaseoso curvo Inel CPS 120 asociado a un sistema computacional de adquisición de datos, pudiendo registrarse periodicidades de hasta 60 Å. La temperatura de la muestra fue controlada en un rango de  $\pm 0,5 \text{ °C}$ . El diagrama de difracción de la cámara Guinier fue registrado en una placa radiográfica; los parámetros de la celda fueron calculados de las posiciones de las reflexiones a ángulos de Bragg más bajos, los cuales, en todos los casos eran los más intensos. Se pudieron registrar periodicidades de hasta 90 Å, y la temperatura de la muestra fue controlada en un rango de  $\pm 0,5 \text{ °C}$ .



Sistema de difracción de rayos X a temperatura variable.



Cámara térmica y detector Inel CPS 120.

*Rayos X rasantes.* Los patrones de DRX fueron obtenidos utilizando la línea monocromática de emisión  $K\alpha_1$  del Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) la cual se obtuvo utilizando un tubo generador sellado (900 W) equipado con un ocular Kirkpatrick-Baez. Los patrones de RX se registraron en placas radiográficas de fósforo, escaneadas con un escáner Storm820 de Molecular Dynamics con una resolución de  $50 \mu\text{m}$ . El experimento se realizó utilizando vidrios cubiertos con DTS, colocando una gota del compuesto sobre el vidrio y este sobre una platina calefactora ubicada entre el monocromador y el detector a una distancia de 107,3 mm del mismo. La gota del cristal líquido se irradió con un haz casi paralelo al portaobjeto. En la interface CL-aire las moléculas se orientan y debido a la curvatura convexa de la gota es posible trabajar bajo las condiciones de la ley de Bragg.

*Dilatometría.* Bajo el término dilatometría se agrupan un conjunto de técnicas que permiten seguir la evolución, a presión constante, del volumen específico de una muestra en función de la temperatura. Inicialmente desarrolladas para el estudio de polímeros, estas técnicas fueron, desde los años 70, trasladadas al dominio de las moléculas cristalino líquidas, debido al interés de su utilización combinada con la DRX.

La técnica utilizada fue desarrollada por Kovacs, para el estudio de polímeros, y aplicada por Guillon al estudio de cristales líquidos. Esta consiste en seguir la posición de un menisco en el seno de un capilar calibrado de sección homogénea, que consta de un bulbo (reservorio) de vidrio en el que se coloca la muestra cuidadosamente desgasificada y se completa con mercurio; el bulbo se sumerge en un baño termostático y se hace variar su temperatura escalonadamente. Después de finalizar con los estudios de temperatura creciente y descendente previstos, el bulbo se vacía por el orificio del capilar eliminando el mercurio junto con la muestra. Se reemplaza por mercurio puro y se lo somete al mismo ciclo de medidas ascendente y descendente que el anterior; lo que permite determinar el volumen y su evolución en función de la temperatura, accediéndose así a los valores absolutos de volumen específico de la muestra, dentro del rango de las temperaturas estudiadas. La temperatura del baño termostático se controla por una computadora mientras que la adquisición de datos se realiza mediante la utilización de una mira catetométrica montada sobre una corredera, que permite apuntar con gran precisión la posición del menisco con relación a un origen arbitrario siguiendo así su evolución en el transcurso de la experiencia.



Equipo de dilatometría

*Preparación de los vidrios cubiertos con dodeciltriclorosilano (DTS) para las observaciones de MLP.* Los portaobjetos para microscopía fueron sumergidos en una solución piraña recién preparada (70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) por 30 min a 80 °C usando nitrógeno para proporcionar agitación, y luego enjuagados exhaustivamente con agua desionizada. Precaución: La solución piraña debe ser manejada con cuidado. Ha detonado

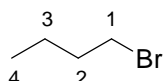
inesperadamente al ser mezclada con cantidades significativas de material orgánico oxidable. A continuación los portaobjetos fueron limpiados con una solución básica (70% KOH, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por 30 min a 80 °C y luego enjuagados nuevamente con agua desionizada, etanol y finalmente metanol, fueron secados bajo corriente de nitrógeno y almacenados toda la noche a 110 °C. Los portaobjetos limpios fueron sumergidos en una solución 10 mM de dodeciltriclorosilano (DTS) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> por 30 min a temperatura ambiente, enjuagados con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y secados bajo nitrógeno.

*Modelado molecular.* El modelado molecular de los compuestos fue realizado a nivel semiempírico utilizando el programa RM1-MO implementado en el conjunto de programas Hyperchem (Hypercube Inc., versión 8.0.4 para windows, serial # 12-800-1501800054, 2007). Se asumió que el modelado fue llevado a cabo en fase gaseosa a 0 °K. Las operaciones de minimización fueron realizadas usando el método del gradiente conjugado y fijando como condición de terminación un gradiente de 0,01 kcal/mol. Las conformaciones de menor energía potencial fueron encontradas por minimización de la función energía junto con la búsqueda de conformaciones en torno a varios enlaces. La longitud molecular del dímero fue definida como la máxima distancia entre los centros de los átomos de hidrógeno terminales más dos veces el radio de van der Waals del hidrógeno, conocido como 1,20 Å.<sup>90</sup>

## 5.2 SÍNTESIS

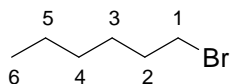
**5.2.1 Síntesis de los 1-bromoalcanos.** Se utilizó la misma técnica para todos los halogenuros de alquilo primarios. Se detalla una síntesis a modo de ejemplo.

**1-Bromobutano (1a).** En un balón de una boca se calentó a reflujo una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20,4 mL), butanol (24,1g; 0,236 moles) y NaBr (25 g; 0,24 moles) en agua (20,0 mL). Luego de 20 h de calentamiento a reflujo a 115 °C se observó la formación de dos fases. Se volcó el contenido del balón a una ampolla de decantación y se separó la fase orgánica. Esta fase se lavó con agua (15 mL), una solución al 10% de NaOH (15mL) y agua (15 mL). Se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se destiló. Se obtuvo un compuesto líquido translúcido. Rendimiento: 91 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,41 (t; 2H<sup>1</sup>; J = 6,67 Hz); 1,84 (q; 2H<sup>2</sup>; J = 7,25 Hz); 1,47 (m; 2H<sup>3</sup>); 0,93 (t; 3H<sup>4</sup>; J = 7,44 Hz).

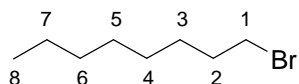


**1-Bromohexano (1b).** Rendimiento: 88 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,40 (d; 2H<sup>1</sup>; J = 6,87 Hz); 1,86 (q; 2H<sup>2</sup>; J = 7,25 Hz); 1,50-1,26 (m; 6H<sup>3,4,5</sup>); 0,90 (t; 3H<sup>6</sup>; J = 6,87 Hz).

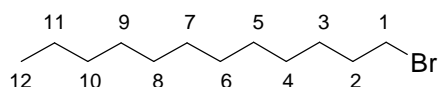
<sup>90</sup> Bondi, A J. *Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441



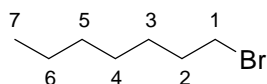
**1-Bromooctano (1c).** Rendimiento: 75%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,40 (t; 2H<sup>1</sup>; *J* = 6,97 Hz); 1,88 (q; 2H<sup>2</sup>; *J* = 6,91 Hz); 1,60-1,21 (m; 10H<sup>3-7</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>8</sup>; *J* = 6,80 Hz).



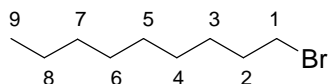
**1-Bromododecano (1e).** Rendimiento: 85 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,40 (t; 2H<sup>1</sup>; *J* = 6,88 Hz); 1,86 (q; 2H<sup>2</sup>; *J* = 6,93 Hz); 1,58-1,18 (m; 18H<sup>3-11</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>12</sup>; *J* = 6,70 Hz).



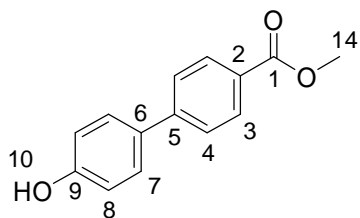
**1-Bromoheptano (1g).** Rendimiento: 87%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,41 (t; 2H<sup>1</sup>; *J* = 6,83 Hz); 1,86 (q; 2H<sup>2</sup>; *J* = 7,01 Hz); 1,61-1,15 (m; 8 H<sup>3-6</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>7</sup>; *J* = 6,52 Hz).



**1-Bromononano (1h).** Rendimiento: 85 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,40 (t; 2H<sup>1</sup>; *J* = 6,87 Hz); 1,86 (q; 2H<sup>2</sup>; *J* = 7,10 Hz); 1,61-1,19 (m; 12H<sup>3-8</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>9</sup>; *J* = 6,67 Hz).



**5.2.2 Síntesis de 4'-hidroxibifenilen-4-carboxilato de metilo (2).** Se calentó a reflujo durante 24 h una solución de ácido 4'-hidroxi-4-bifeniloico (53,0 g; 0,246 moles) en MeOH (101 mL) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98 % (2,5 mL). Luego de eliminar el solvente en evaporador rotatorio se colocó el sólido obtenido en un büchner y se lo lavó con H<sub>2</sub>O destilada hasta reacción neutra en el papel indicador del líquido de lavado. El sólido obtenido se secó por pasaje de aire durante 24 h y luego se recristalizó en acetato de etilo. Se obtuvo un compuesto sólido de punto de fusión 229 °C. Rendimiento: 96%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,68 Hz); 7,61 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,68 Hz); 7,52 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 8,76 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,76 Hz); 4,91 (s; 1H<sup>10</sup>); 3,94 (s; 3H<sup>11</sup>).

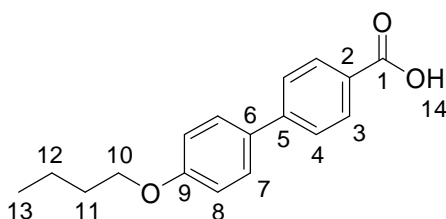




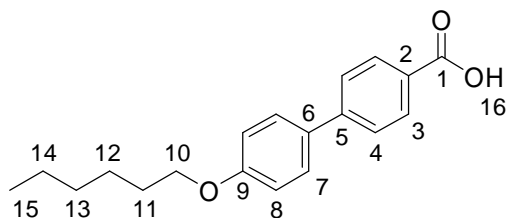
**5.2.3 Síntesis de los ácidos 4'-alquiloxibifenilen-4-carboxílicos (3a-f).** Para la síntesis de los distintos ácidos se utilizó la misma técnica. Se detalla una síntesis a modo de ejemplo.

**Acido 4'-butiloxibifenilen-4-carboxílico (3a).** Se lo obtuvo en dos pasos. Primero se sintetizó el éster metílico como se detalla a continuación. En un balón de dos bocas se calentó a reflujo y con agitación una mezcla del éster **2** (12,6 g; 52 mmoles) y DMF (100 mL) hasta disolución total. Se agregó  $K_2CO_3$  (10 g; 72 mmoles) previamente secado con llama en cápsula de porcelana y mortereado, tomando la solución un color amarillento. Se mantuvo el calentamiento a reflujo a una temperatura de 130 °C durante 3 h y luego se agregó bromuro de butilo (9,5 mL; 69 mmol). Después de 20 h a temperatura de reflujo (120°C) se obtuvo una solución color caramelo. Se volcó la mezcla de reacción en 400 mL de agua destilada y se filtró a través de un Büchner lavando el filtrado con agua destilada (250 mL). Rendimiento: 11,38 g; 94%.

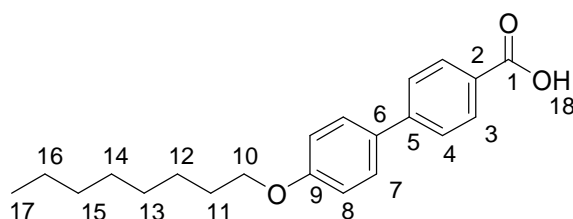
A continuación se realizó la hidrólisis del éster obteniéndose el ácido **3a**. En un balón de una boca se calentó a reflujo una mezcla del éster (11,38 g; 0,04 moles) con KOH (10,1 g; 0,18 moles) y EtOH (101 mL) durante 24 h observándose la formación de espuma. Luego del calentamiento se observó la formación de un sólido blanco. El contenido del balón se volcó en una mezcla de agua (350 mL) y HCl al 35% (25 mL). El precipitado se filtró a través de un Büchner. El sólido blanco se recristalizó en ácido acético (190 mL). Al enfriar se obtuvo un sólido blanco nacarado que se lavó con acetato de etilo (4 x 10 mL) para eliminar los restos de ácido acético. Rendimiento: 8,3 g; 64%. RMN- $^1H$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12,70 (s;  $1H^{14}$ ); 7,85 (d;  $2H^3$ ;  $J = 8,02$  Hz); 7,61 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,20$  Hz); 7,54 (d;  $2H^7$ ;  $J = 8,58$  Hz); 6,91 (d;  $2H^8$ ;  $J = 8,58$  Hz); 3,89 (t;  $2H^{10}$ ;  $J = 6,49$  Hz); 1,59 (q;  $2H^{11}$ ;  $J = 6,87$  Hz); 1,32 (sext;  $2H^{12}$ ;  $J = 7,44$  Hz); 0,81 (t;  $3H^{13}$ ;  $J = 7,43$  Hz).



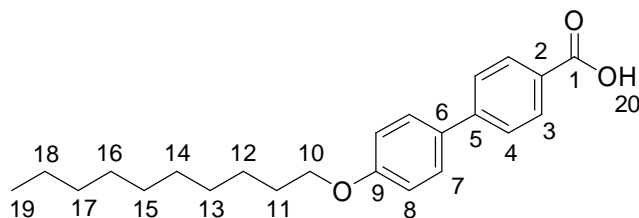
**Acido 4'-hexiloxibifenilen-4-carboxílico (3b).** Rendimiento del éster: 13,76 g; 98%. Rendimiento del ácido: 8,9 g; 63%. RMN- $^1H$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12,98 (s;  $1H^{16}$ ); 7,85 (d;  $2H^3$ ;  $J = 8,02$  Hz); 7,61 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,20$  Hz); 7,54 (d;  $2H^7$ ;  $J = 8,58$  Hz); 6,91 (d;  $2H^8$ ;  $J = 8,58$  Hz); 3,89 (t;  $2H^{10}$ ;  $J = 6,49$  Hz); 1,80 (q;  $2H^{11}$ ;  $J = 6,87$  Hz); 1,48-1,32 (m;  $6H^{12,13,14}$ ); 0,81 (t;  $3H^{15}$ ;  $J = 7,43$  Hz).



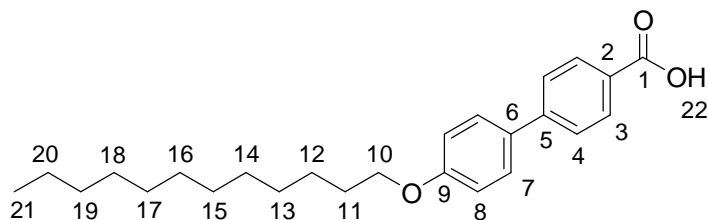
**Acido 4'-octiloxibifenil-4-carboxílico (3c).** Rendimiento del éster: 9,1 g; 65%. Rendimiento del ácido: 2,3 g; 27%. RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12,83 (s; 1H<sup>16</sup>); 7,98 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,42 Hz); 7,74 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,42 Hz); 7,67 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 8,78 Hz); 7,03 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,78 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,58 Hz); 1,73 (q; 2H<sup>11</sup>; *J* = 6,61 Hz); 1,48-1,32 (m; 10H<sup>12-16</sup>); 0,81 (t; 3H<sup>17</sup>; *J* = 6,74 Hz).



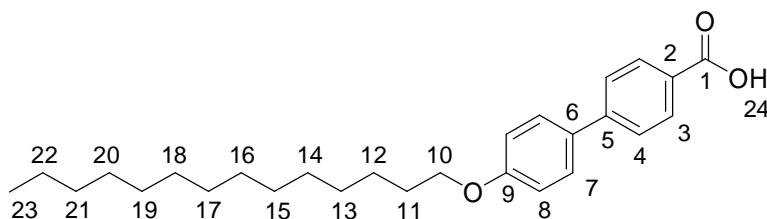
**Acido 4'-deciloxibifenil-4-carboxílico (3d).** Rendimiento del éster: 12,7 g; 98%. Rendimiento del ácido: 6,21 g; 48%. RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12,85 (s; 1H<sup>20</sup>); 7,98 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,35 Hz); 7,73 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,35 Hz); 7,66 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 8,75 Hz); 7,03 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,75 Hz); 4,02 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,50 Hz); 1,73 (q; 2H<sup>11</sup>; *J* = 6,75 Hz); 1,49-1,17 (m; 14H<sup>12-18</sup>); 0,86 (t; 3H<sup>19</sup>; *J* = 6,66 Hz).



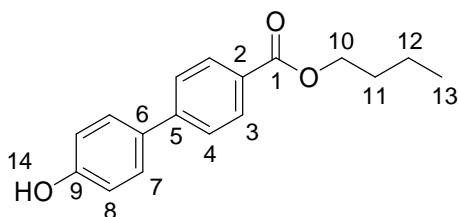
**Acido 4'-dodeciloxibifenil-4-carboxílico (3e).** Rendimiento del éster: 11,3 g; 86%. Rendimiento del ácido: 10,2 g; 94%. RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12,82 (s; 1H<sup>22</sup>); 7,98 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 7,90 Hz); 7,74 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 7,90 Hz); 7,67 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 7,29 Hz); 7,04 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 7,29 Hz); 4,02 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,40 Hz); 1,73 (q; 2H<sup>11</sup>; *J* = 6,67 Hz); 1,48-1,13 (m; 18H<sup>12-20</sup>); 0,86 (t; 3H<sup>21</sup>; *J* = 6,13 Hz).



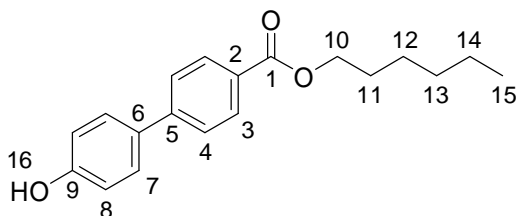
**Acido 4'-tetradeciloxibifenilen-4-carboxílico (3f).** Rendimiento del éster: 12,5 g; 94%. Rendimiento del ácido: 11,2 g; 93%. RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) δ: 12,85 (s; 1H<sup>24</sup>); 7,98 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 8,35 Hz); 7,74 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 8,35 Hz); 7,67 (d; 2H<sup>7</sup>; J = 8,80 Hz); 7,03 (d; 2H<sup>8</sup>; J = 8,80 Hz); 4,02 (t; 2H<sup>10</sup>; J = 6,45 Hz); 1,73 (q; 2H<sup>11</sup>; J = 6,73 Hz); 1,53-1,13 (m; 22H<sup>12-22</sup>); 0,85 (t; 3H<sup>23</sup>; J = 6,69 Hz).



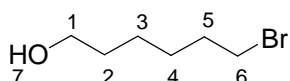
**5.2.4 Síntesis de 4'-hidroxibifenilen-4-carboxilato de butilo (4a).** Se calentó a reflujo durante 48 h una solución del ácido 4'-hidroxibifenilen-4-carboxílico (20,0 g; 93,8 mmol) en butanol (100 mL) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98 % (2 mL). Luego de una destilación con vacío el contenido del balón de aspecto oleoso y color caramelo, se volcó en agua destilada y se extrajo el compuesto con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 30 mL). Se evaporó el solvente obteniéndose un sólido color caramelo. Rendimiento: 20,8 g; 82%. P.f.: 92 – 94°C. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 8,40 Hz); 7,60 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 8,40 Hz); 7,51 (d; 2 H<sup>7</sup>; J = 8,58 Hz); 6,94 (d; 2H<sup>8</sup>; J = 8,58 Hz); 4,88 (s; 1H<sup>14</sup>); 4,35 (t; 2H<sup>10</sup>; J = 6,68 Hz); 1,77 (q; 2H<sup>11</sup>; J = 7,82 Hz); 1,49 (m; 2H<sup>12</sup>); 0,99 (t; 3H<sup>13</sup>; J = 7,44 Hz). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 167,0 (C<sup>1</sup>); 156,2 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,5 (C<sup>3</sup>); 130,1 (C<sup>7</sup>); 128,5 (C<sup>2,7</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,9 (C<sup>8</sup>); 65,0 (C<sup>10</sup>); 30,8 (C<sup>11</sup>); 19,7 (C<sup>12</sup>); 13,7 (C<sup>13</sup>).



**4'-hidroxibifenilen-4-carboxilato de hexilo (4b).** El éster se sintetizó siguiendo la misma metodología detallada para el compuesto **4a**, el sólido obtenido se recristalizó en benceno obteniéndose un sólido color pardo. Rendimiento: 15,6 g; 96%. P.f.: 92 – 95 °C. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 8,4 Hz); 7,60 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 8,4 Hz); 7,52 (d; 2H<sup>7</sup>; J = 8,6 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>8</sup>; J = 8,6 Hz); 5,04 (s; 1H<sup>14</sup>); 4,34 (t; 2H<sup>10</sup>; J = 6, 7 Hz); 1,79 (q; 2H<sup>11</sup>; J = 6,7 Hz); 1,64-1,27 (m; 6H<sup>12,13,14</sup>); 0,92 (t; 3H<sup>15</sup>; J = 7,04 Hz). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,7 (C<sup>1</sup>); 155,9 (C<sup>9</sup>); 145,1 (C<sup>5</sup>); 130,1 (C<sup>3</sup>); 18,6 (C<sup>2,6,7</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,8 (C<sup>8</sup>); 65,2 (C<sup>10</sup>); 31,5 (C<sup>13</sup>); 28,7 (C<sup>11</sup>); 25,7 (C<sup>12</sup>); 22,5 (C<sup>14</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).

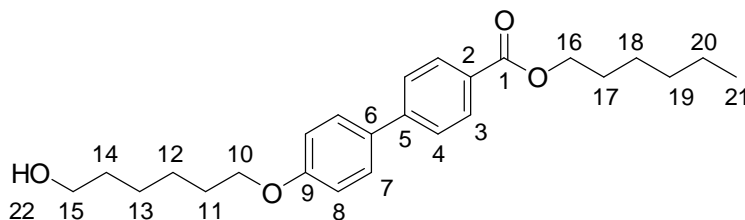


**5.2.5 Síntesis de 4'-(6-hidroxihexiloxi)bifenilen-4-carboxilato de hexilo (5a).** En primer lugar se sintetizó el 6-bromohexanol como se describe a continuación. En un balón de dos bocas se calentó bajo reflujo una solución de 1,6-hexanodiol (14,18 g; 0,12 mol), tolueno (700 mL), ligroína (30 mL) y HBr al 48% (40,46 g). Luego de 1,5 h bajo calentamiento a reflujo con agitación, se volcó el contenido del balón a una ampolla de decantación y se recogió la fase orgánica, se evaporó el solvente obteniéndose un líquido color caramelo. Rendimiento: 17,95 g; 83 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,65 (t; 2H<sup>1</sup>; *J* = 6,48 Hz); 3,41 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,86 Hz); 1,87 (q; 2H<sup>5</sup>; *J* = 6,86 Hz); 1,66-1,28 (m; 6H<sup>2,3,4,7</sup>). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 62,7 (C<sup>1</sup>); 33,7 (C<sup>6</sup>); 32,7 (C<sup>5</sup>); 32,4 (C<sup>2</sup>); 27,9 (C<sup>4</sup>); 24,9 (C<sup>3</sup>).

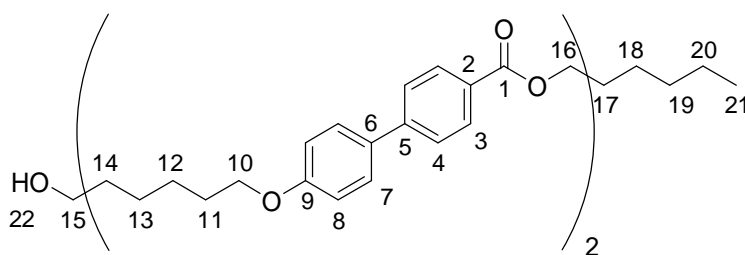


En un segundo paso se preparó una mezcla del compuesto **4b** (1,5 g; 5 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,38 g; 10,0 mmol) mortereado y seco en DMF (15 ml). Se agitó durante 1h a 120 °C en atmósfera de N<sub>2</sub>. Luego se agregó lentamente 6-bromohexanol (1,09 g; 6 mmol) y la mezcla fue calentada a reflujo durante 60 h. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la mezcla se volcó en agua (100 ml) para precipitar el producto, el cual se recrystalizó en etanol.

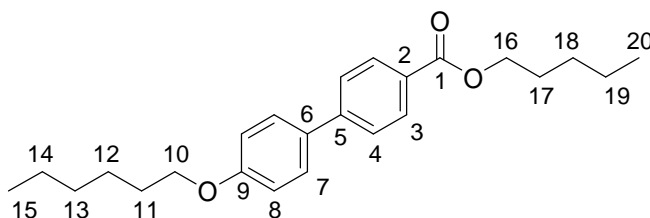
El filtrado etanólico fue evaporado y el residuo se purificó por cromatografía en columna (cloroformo-metanol 9:1) obteniéndose el hidroxíster **5a** como un sólido blanco. Rendimiento: 0,85 g; 43%. P.f.: 93 – 95 °C. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,61 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,56 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 8,77 Hz); 6,98 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,77 Hz); 4,33 (t; 2H<sup>16</sup>; *J* = 6,68 Hz); 4,02 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,48 Hz); 3,68 (t; 2H<sup>15</sup>; *J* = 6,48 Hz); 1,90-1,72 (m; 4H<sup>11,17</sup>); 1,68-1,28 (m; 14H<sup>12-14,18-20,22</sup>); 0,92 (t; 3H<sup>21</sup>; *J* = 6,95 Hz). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,4 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,7 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,0 (C<sup>10</sup>); 65,1 (C<sup>16</sup>); 62,9 (C<sup>15</sup>); 32,7 (C<sup>14</sup>); 31,5 (C<sup>19</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 28,7 (C<sup>17</sup>); 25,9 (C<sup>12</sup>); 25,7 (C<sup>13</sup>); 25,6 (C<sup>18</sup>); 22,5 (C<sup>20</sup>); 14,0 (C<sup>21</sup>).



Una pequeña cantidad de un polvo beige fue aislado por filtración de la recristalización en etanol de **5a** y recristalizado dos veces en DMF obteniéndose un sólido que resultó ser el dímero **5b**, es decir, el producto no esperado de la alquilación y posterior autotransesterificación de **5a**. Rendimiento: 0,11 g; 15%. P.f.: 118 – 120 °C. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ = 8,07 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,70-7,48 (m; 8H<sup>4,7</sup>); 7,05-6,90 (m; 4H<sup>8</sup>); 4,46-4,27 (m; 4H<sup>16</sup>); 4,10-3,98 (m; 4H<sup>10</sup>); 3,68 (t; 2H<sup>15</sup>; *J* = 6,43 Hz); 1,96-1,27 (m; 24H<sup>11-14,17-20,22</sup>); 0,92 (t; 3H<sup>21</sup>; *J* = 6,95 Hz). NMR-<sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,4 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,5 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 114,9 (C<sup>8</sup>); 68,0 (C<sup>10</sup>); 65,0 (C<sup>16</sup>); 62,8 (C<sup>15</sup>); 32,7 (C<sup>14</sup>); 31,4 (C<sup>19</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 28,7 (C<sup>17</sup>); 25,9 (C<sup>12</sup>); 25,7 (C<sup>13</sup>); 25,5 (C<sup>18</sup>); 22,5 (C<sup>20</sup>); 14,0 (C<sup>21</sup>).

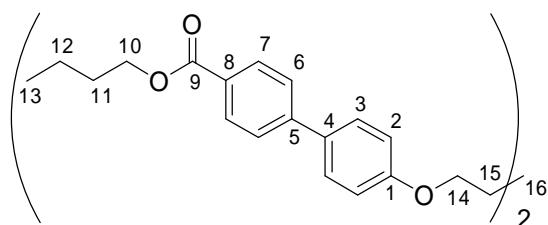


**5.2.6 Síntesis de 4'-hexiloxibifenilen-4-carboxilato de pentilo (6BM5).** Se disolvió el ácido **3b** (0,80 g; 2,7 mmol) en un exceso de n-pentanol (30 mL) y a la mezcla se agregó benceno (20 mL) y ácido sulfúrico concentrado (0,3 mL). La mezcla se calentó a reflujo durante toda la noche, luego la mezcla de reacción fría se lavó con una solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> al 3% (2 x 50 mL), agua (50 mL) y se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se evaporó el benceno hasta que sólo quedó la solución del producto en pentanol. A esta solución se agregó hexano (15 mL) y se dejó en heladera durante toda la noche. El precipitado resultante se filtró y se recristalizó primero en hexano y luego dos veces en metanol, obteniéndose un sólido blanco en forma de agujas. Rendimiento: 0,47 g; 46 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 7,82 Hz); 7,62 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 7,82 Hz); 7,56 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 8,77 Hz); 6,98 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,01 Hz); 4,34 (t; 2H<sup>16</sup>; *J* = 6,68 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,48 Hz); 1,88-1,72 (m; 4H<sup>11,17</sup>); 1,60-1,27 (m; 10H<sup>12-14,18,19</sup>); 1,01-0,87 (m; 6H<sup>15,20</sup>). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,6 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 65,0 (C<sup>16</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 28,5 (C<sup>17</sup>); 28,2 (C<sup>18</sup>); 25,7 (C<sup>12</sup>); 22,6 (C<sup>14</sup>); 22,4 (C<sup>19</sup>); 14,0 (C<sup>15,20</sup>).

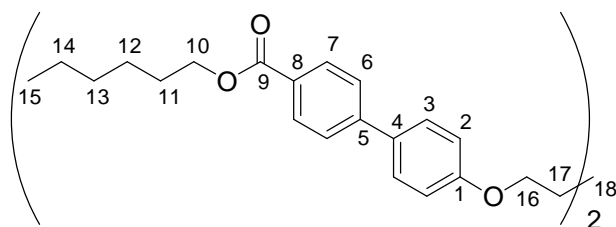


**5.2.7 Síntesis de los dímeros nBm-tt.** Los dímeros se obtuvieron mediante la reacción de los ésteres **4a-b** con el 1,5-dibromopentano utilizándose en ambos casos la técnica que se describe a continuación.

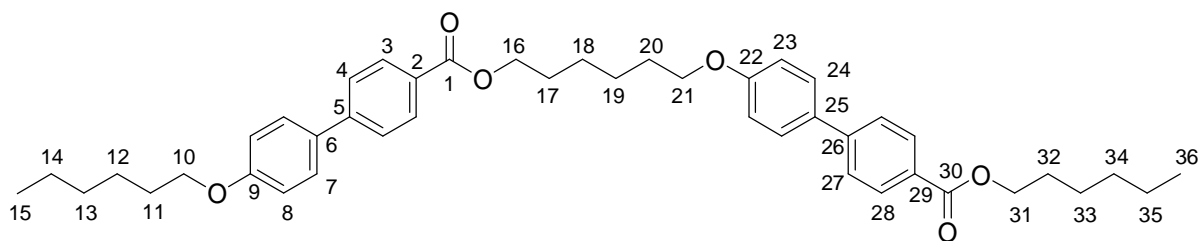
**4B5-tt.** En un balón de dos bocas se calentó a reflujo y con agitación una mezcla del éster **4a** (20,8 g; 77,2 mmol) y DMF (110 mL) hasta disolución total. Luego se agregó  $K_2CO_3$  (20 g; 145 mmoles) mortereado y seco, tomando la solución un color amarillento. Se mantuvo el calentamiento a reflujo a  $150^\circ C$  durante 3 h luego de lo cual se agregó con ampolla niveladora de presión 1,5-dibromopentano (8,9 g; 38,6 mmol) observándose un burbujeo intenso. Luego de 24 h de calentamiento a reflujo se obtuvo una solución color caramelo. Se precipitó el dímero con agua destilada (250 mL) y se filtró a través de un büchner lavando el filtrado con agua destilada (150 mL). El sólido obtenido se recrystalizó dos veces en ácido acético (2 x 80 mL) y finalmente en una mezcla de EtOH (30 mL) y ácido acético (17 mL). Se obtuvo así un sólido blanco. Rendimiento: 19,2 g; 82%. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,07 (d;  $4H^7$ ;  $J = 8,58$  Hz); 7,61 (d;  $4H^6$ ;  $J = 8,39$  Hz); 7,56 (d;  $4H^3$ ;  $J = 8,96$  Hz); 6,99 (d;  $4H^2$ ;  $J = 8,78$  Hz); 4,34 (t;  $4H^{10}$ ;  $J = 6,65$  Hz); 4,06 (t;  $4H^{14}$ ;  $J = 6,30$  Hz); 1,92 (q;  $4H$ ;  $J = 7,24$  Hz); 1,83-1,66 (m;  $6H$ ); 1,50 (sext;  $4H$ ;  $J = 7,41$  Hz); 1,00 (t;  $6H^{13}$ ;  $J = 7,24$  Hz). NMR- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 166,2 ( $C^9$ ); 159,0 ( $C^1$ ); 144,8 ( $C^5$ ); 131,9 ( $C^7$ ); 129,7 ( $C^8$ ); 128,3 ( $C^3$ ); 128,0 ( $C^4$ ); 126,0 ( $C^6$ ); 114,7 ( $C^2$ ); 67,6 ( $C^{14}$ ); 64,4 ( $C^{10}$ ); 30,5 ( $C^{11}$ ); 28,6 ( $C^{15}$ ); 22,4 ( $C^{16}$ ); 18,9 ( $C^{12}$ ); 13,4 ( $C^{13}$ ).



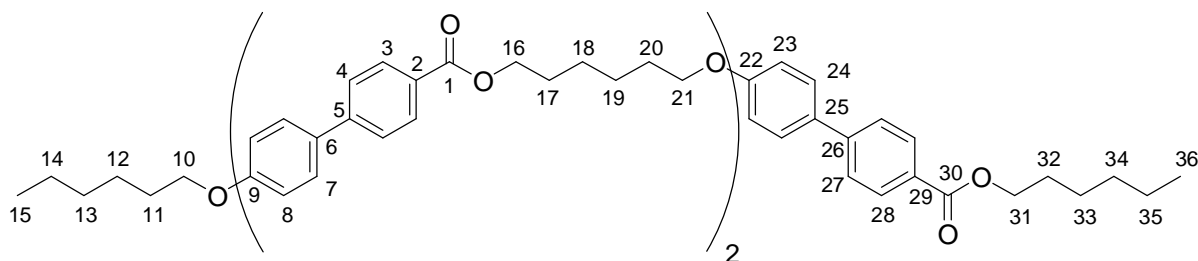
**6B5-tt.** Se obtuvo un sólido blanco. Rendimiento: 2,3 g; 78%. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,02 (d;  $4H^7$ ;  $J = 8,56$  Hz); 7,56 (d;  $4H^6$ ;  $J = 8,53$  Hz); 7,51 (d;  $4H^3$ ;  $J = 8,96$  Hz); 6,94 (d;  $4H^2$ ;  $J = 8,93$  Hz); 4,28 (t;  $4H^{10}$ ;  $J = 6,66$  Hz); 4,01 (t;  $4H^{16}$ ;  $J = 6,30$  Hz); 1,86 (q;  $4H^{11}$ ;  $J = 6,47$  Hz); 1,79-1,58 (m;  $8H^{14,17}$ ); 1,48-1,23 (m;  $10H^{12,13,18}$ ); 0,86 (t;  $6H^{15}$ ;  $J = 6,96$  Hz). NMR- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 165,9 ( $C^9$ ); 158,8 ( $C^1$ ); 144,5 ( $C^5$ ); 131,6 ( $C^7$ ); 129,5 ( $C^8$ ); 128,0 ( $C^3$ ); 127,7 ( $C^4$ ); 125,8 ( $C^6$ ); 114,5 ( $C^2$ ); 67,4 ( $C^{10}$ ); 64,5 ( $C^{16}$ ); 30,9 ( $C^{13}$ ); 28,4 ( $C^{17}$ ); 28,2 ( $C^{11}$ ); 25,1 ( $C^{12}$ ); 22,2 ( $C^{14}$ ); 22,0 ( $C^{18}$ ); 13,5 ( $C^{15}$ ).



**5.2.8 Síntesis de 6B6-ht.** Una mezcla del ácido **3b** (0,47 g; 1,6 mmol) y  $\text{SOCl}_2$  (3,0 mL) se calentó a reflujo con agitación durante 4 h. El  $\text{SOCl}_2$  remanente se eliminó por destilación al vacío. Al sólido obtenido se agregó una solución de **5a** (0,56 g; 1,4 mmol) en piridina seca (8 mL) y la mezcla se calentó a reflujo durante 24 h. Luego se volcó en una solución acuosa de HCl al 10% para precipitar el producto. El sólido obtenido se retomó con  $\text{CHCl}_3$  (80 ml), se lavó con una solución acuosa de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  al 3% (3 x 100 mL) a fin de eliminar el ácido carboxílico remanente, se secó el solvente con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se evaporó. Luego se recristalizó tres veces en ácido acético y finalmente en DMF obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 0,62 g; 65%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,07 (d; 4H;  $J = 8,39$  Hz); 7,61 (d; 2H;  $J = 8,39$  Hz); 7,60 (d; 2H;  $J = 8,58$  Hz); 7,55 (d; 2H;  $J = 8,77$  Hz); 7,54 (d; 2H;  $J = 8,77$  Hz); 6,98 (d; 2H;  $J = 8,77$  Hz); 6,97 (d; 2H;  $J = 8,77$  Hz); 4,37 (t; 2H;  $J = 6,48$  Hz); 4,33 (t; 2H;  $J = 6,87$  Hz); 4,03 (t; 2H;  $J = 6,29$  Hz); 4,00 (t; 2H;  $J = 6,68$  Hz); 1,91-1,72 (m; 8H); 1,64-1,31 (m; 16H); 0,96-0,89 (m; 6H). NMR- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166,6; 159,5; 159,4; 145,3; 145,2; 132,3; 132,2; 130,0; 128,7; 128,5; 128,3; 128,2; 126,4; 115,0; 68,2; 68,0; 65,1; 64,8; 31,6; 31,5; 29,7; 29,2; 29,1; 28,8; 28,7; 25,9; 25,8; 25,7; 22,6; 22,5; 14,0; 13,9. Calculado para  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_6$  (678,9): C: 77,84; H: 8,02%. Encontrado: C: 77,60; H: 8,19%.



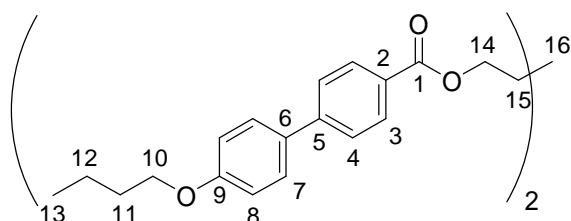
**5.2.9 Síntesis de 6BT6-ht.** El trímero se sintetizó a partir del ácido **3b** y el compuesto **5b** utilizando el método descrito para la obtención del dímero **6B6-ht**. El sólido se recristalizó tres veces en ácido acético y finalmente en DMF obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 0,56 g; 57%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,07 (d; 6H;  $J = 8,4$  Hz); 7,60 (m; 6H); 7,54 (m; 6H); 6,97 (m; 6H); 4,42-4,29 (m; 6H); 4,08-3,96 (m; 6H); 1,94-1,72 (m; 12H); 1,67-1,25 (m; 20H); 0,92 (t; 3H;  $J = 6,7$  Hz); 0,91 (t; 3H;  $J = 6,9$  Hz). NMR- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166,6; 159,5; 159,4; 145,2; 132,2; 130,0; 128,5; 128,3; 126,4; 115,0; 68,2; 68,0; 65,1; 64,8; 31,6; 31,5; 29,2; 29,1; 28,7; 25,9; 25,8; 25,7; 22,6; 22,5; 14,0. Calculado para  $\text{C}_{63}\text{H}_{74}\text{O}_9$  (975,26): C: 77,59; H: 7,65%. Encontrado: C: 77,42; H: 7,86%.



**5.2.10 Síntesis de los dímeros nBm con n = par (4-14).** Los diésteres se obtuvieron mediante la reacción de los cloruros de ácido con los correspondientes dialcoholes. La técnica empleada en todos los casos es la que se describe a continuación de manera genérica.

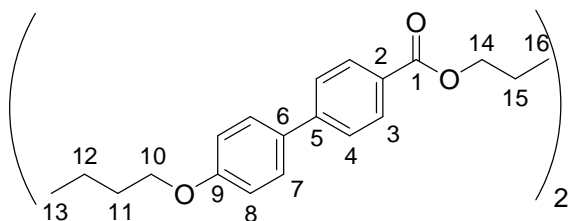
En primer lugar se sintetizaron los cloruros de ácido calentando a reflujo una solución del ácido **3** seleccionado (18,6 mmol),  $\text{SOCl}_2$  (25 mL) y piridina (7 gotas) por 21 horas con agitación a 85 °C. Luego de destilar a presión reducida el  $\text{SOCl}_2$  remanente se obtuvo un sólido color caramelo. Se calentó a reflujo una solución del cloruro de ácido obtenido y el diol correspondiente (2,1:1) en piridina. Luego de 24 h de agitación a 125 °C se volcó en agua destilada y se acidificó con HCl. El precipitado se filtró y se le realizaron lavados con el líquido de filtrado, agua y etanol. El sólido obtenido se retomó con  $\text{CHCl}_3$  (80 mL) y se lavó con una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 3,5% (3 x 100 mL). Se separó la fase orgánica, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó el solvente.

**4B5.** El sólido obtenido se recristalizó en ácido acético y luego en acetona. Rendimiento: 0,86g; 60%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,05 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,39$  Hz); 7,58 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,39$  Hz); 7,51 (d;  $4\text{H}^7$ ;  $J = 8,77$  Hz); 6,94 (d;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 8,77$  Hz); 4,38 (t;  $4\text{H}^{14}$ ;  $J = 6,68$  Hz); 4,01 (t;  $4\text{H}^{10}$ ;  $J = 6,48$  Hz); 1,88 (q;  $4\text{H}^{15}$ ;  $J = 7,06$  Hz); 1,80 (q;  $4\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,68$  Hz); 1,52 (m;  $4\text{H}^{12}$ ); 1,66 (q;  $2\text{H}^{16}$ ;  $J = 8,0$  Hz); 0,99 (t;  $6\text{H}^{13}$ ;  $J = 7,44$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166,5 ( $\text{C}^1$ ); 159,5 ( $\text{C}^9$ ); 145,2 ( $\text{C}^5$ ); 132,1 ( $\text{C}^3$ ); 130,1 ( $\text{C}^2$ ); 128,4 ( $\text{C}^7$ ); 128,2 ( $\text{C}^6$ ); 126,3 ( $\text{C}^4$ ); 115,0 ( $\text{C}^8$ ); 67,8 ( $\text{C}^{10}$ ); 64,5 ( $\text{C}^{14}$ ); 31,3 ( $\text{C}^{11}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{15}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{16}$ ); 19,3 ( $\text{C}^{12}$ ); 13,8 ( $\text{C}^{13}$ ).

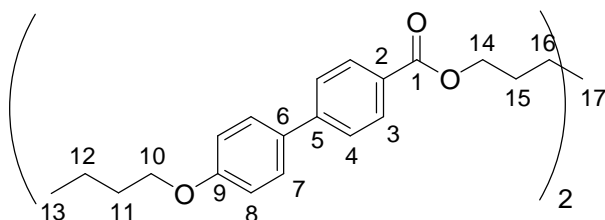


**4B6.** El sólido obtenido se recristalizó en ácido acético y luego en acetona. Rendimiento: 0,26 g; 33%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,07 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 6,43$  Hz); 7,60 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,43$  Hz); 7,50 (d;  $4\text{H}^7$ ;  $J = 8,76$  Hz); 6,98 (d;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 8,76$  Hz); 4,36 (t;  $4\text{H}^{14}$ ;  $J = 6,46$  Hz); 4,01 (t;  $4\text{H}^{10}$ ;  $J = 6,42$  Hz); 1,91-1,74 (m;  $8\text{H}^{11,15}$ ); 1,64-1,44 (m;  $6\text{H}^{12,16}$ ); 0,99 (t;  $6\text{H}^{13}$ ;  $J = 7,31$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166,6 ( $\text{C}^1$ ); 159,5 ( $\text{C}^9$ ); 145,2 ( $\text{C}^5$ ); 132,2 ( $\text{C}^3$ ); 130,0 ( $\text{C}^2$ ); 128,5 ( $\text{C}^7$ ); 128,3 ( $\text{C}^6$ ); 126,4 ( $\text{C}^4$ ); 115,0 ( $\text{C}^8$ ); 67,9 ( $\text{C}^{10}$ ); 64,8 ( $\text{C}^{14}$ ); 31,3 ( $\text{C}^{11}$ ); 28,7 ( $\text{C}^{15}$ ); 25,9 ( $\text{C}^{16}$ ); 19,2 ( $\text{C}^{12}$ ); 13,8 ( $\text{C}^{13}$ ).

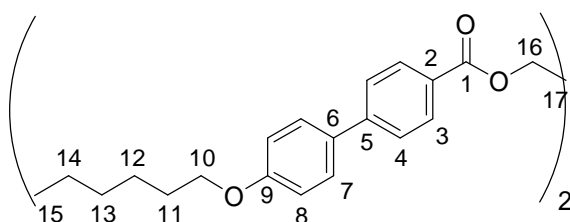




**4B7.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético y luego en acetona. Rendimiento: 0,997 g; 54%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,01 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,08 Hz); 7,61 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,08 Hz); 7,55 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,76 Hz); 6,98 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,76 Hz); 4,34 (t; 4H<sup>14</sup>; *J* = 6,48 Hz); 4,01 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,48 Hz); 1,87-1,73 (m; 8H<sup>11,15</sup>); 1,59-1,43 (m; 10H<sup>12,16,17</sup>); 0,99 (t; 6H<sup>13</sup>; *J* = 7,44 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,6 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 67,9 (C<sup>10</sup>); 64,9 (C<sup>14</sup>); 31,4 (C<sup>11</sup>); 28,9 (C<sup>17</sup>); 28,7 (C<sup>15</sup>); 26,0 (C<sup>16</sup>); 19,3 (C<sup>12</sup>); 13,8 (C<sup>13</sup>).

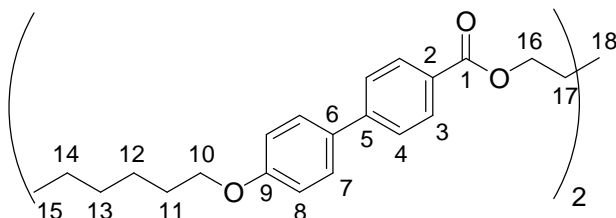


**6B4.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético y luego en acetona. Rendimiento: 0,360 g; 48%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,54 Hz); 7,61 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,56 Hz); 7,55 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,97 Hz); 6,98 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,80 Hz); 4,43 (m; 4H<sup>16</sup>); 4,01 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,50 Hz); 2,05-1,93 (m; 4H<sup>17</sup>); 1,81 (q; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,73 Hz); 1,48 (q; 4H<sup>14</sup>; *J* = 7,12 Hz); 1,42-1,27 (m; 8H<sup>12,13</sup>); 0,92 (t; 6H<sup>15</sup>; *J* = 7,06 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,5 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,3 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,4 (C<sup>16</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 25,7 (C<sup>12</sup>); 25,6 (C<sup>17</sup>); 22,6 (C<sup>14</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).

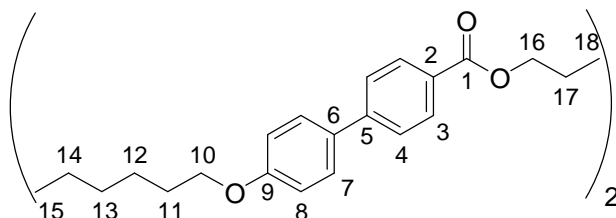


**6B5.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético y luego en acetona. Rendimiento: 1,09 g; 73%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,06 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,58 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,52 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,78 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,78 Hz); 4,38 (t; 4H<sup>16</sup>; *J* = 6,49 Hz); 3,99 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,49 Hz); 1,89 (q; 4H<sup>17</sup>; *J* = 7,82 Hz); 1,81 (q; 4H<sup>11</sup>; *J* = 8,01 Hz); 1,55-1,30 (m; 14H<sup>12-14,18</sup>); 0,92 (t; 6H<sup>15</sup>; *J* = 6,87 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,0 (C<sup>9</sup>); 145,0 (C<sup>5</sup>); 132,0 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>);

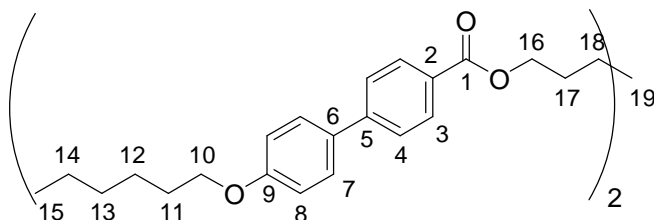
128,5 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,0 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,0 (C<sup>10</sup>); 64,6 (C<sup>16</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,0 (C<sup>11</sup>); 28,4 (C<sup>17</sup>); 26,0 (C<sup>12</sup>); 22,7 (C<sup>14</sup>); 22,6 (C<sup>18</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).



**6B6.** El sólido obtenido se recristalizó en acetona. Rendimiento: 0,810g; 57%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,06 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,74 Hz); 7,60 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,61 Hz); 7,54 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,78 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,83 Hz); 4,36 (t; 4H<sup>16</sup>; *J* = 6,57 Hz); 4,01 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,56 Hz); 1,85-1,77 (m; 4H<sup>11,17</sup>); 1,59-1,43 (m; 4H<sup>14</sup>); 1,37 (q; 12H<sup>12,13,18</sup>; *J* = 3,63 Hz); 0,92 (t; 6H<sup>15</sup>; *J* = 7,05 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,5 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,8 (C<sup>16</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 28,7 (C<sup>17</sup>); 25,9 (C<sup>12</sup>); 25,7 (C<sup>18</sup>); 22,6 (C<sup>14</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).

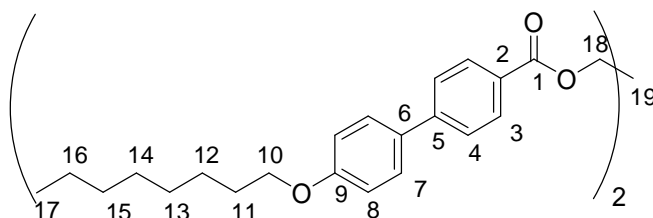


**6B7.** El sólido obtenido se recristalizó en ácido acético. Rendimiento: 1,16 g; 63%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,45 Hz); 7,61 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,45 Hz); 7,55 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,76 Hz); 6,98 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,76 Hz); 4,34 (t; 4H<sup>16</sup>; *J* = 6,48 Hz); 3,99 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,48 Hz); 1,87-1,74 (m; 8H<sup>11,17</sup>); 1,60-1,29 (m; 20H<sup>12-14,18,19</sup>); 0,91 (t; 6H<sup>15</sup>; *J* = 7,06 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,4 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,6 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,9 (C<sup>16</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 28,9 (C<sup>19</sup>); 28,7 (C<sup>17</sup>); 26,0 (C<sup>18</sup>); 25,7 (C<sup>12</sup>); 22,6 (C<sup>14</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).

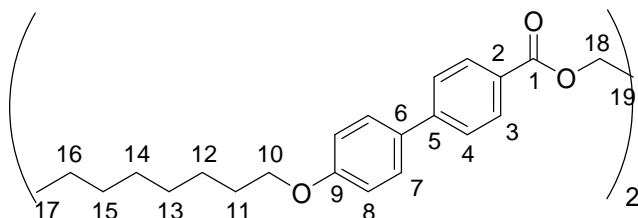


**8B3.** El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel; CHCl<sub>3</sub>) y luego se recristalizó en una mezcla de CHCl<sub>3</sub> y etanol (1:1,25). Rendimiento: 0,330 g; 30%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,99 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,51 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,46 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,76 Hz); 6,90 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,76 Hz); 4,47 (t; 4H<sup>18</sup>; *J* = 6,10 Hz); 3,93 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,58 Hz); 2,22 (q; 2H<sup>19</sup>);

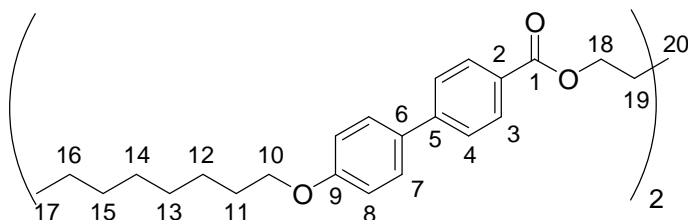
$J = 6,01$  Hz); 1,74 (q;  $4H^{11}$ ;  $J = 6,67$ Hz); 1,50-1,15 (m;  $20H^{12-16}$ ); 0,82 (t;  $6H^{17}$ ;  $J = 6,68$  Hz). RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 166,5 ( $C^1$ ); 159,5 ( $C^9$ ); 145,4 ( $C^5$ ); 132,2 ( $C^3$ ); 130,1 ( $C^2$ ); 128,3 ( $C^7$ ); 128,2 ( $C^6$ ); 126,4 ( $C^4$ ); 115,0 ( $C^8$ ); 68,2 ( $C^{10}$ ); 61,9 ( $C^{18}$ ); 31,8 ( $C^{15}$ ); 29,4 ( $C^{11,13}$ ); 29,3 ( $C^{14}$ ); 28,4 ( $C^{19}$ ); 26,1 ( $C^{12}$ ); 22,6 ( $C^{16}$ ); 14,0 ( $C^{17}$ ).



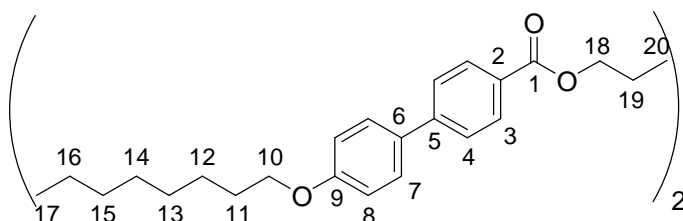
**8B4.** El sólido obtenido se recristalizó en ácido acético. Rendimiento: 0,450 g; 54%. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,08 (d;  $4H^3$ ;  $J = 8,38$  Hz); 7,61 (d;  $4H^4$ ;  $J = 8,38$  Hz); 7,55 (d;  $4H^7$ ;  $J = 8,84$  Hz); 6,98 (d;  $4H^8$ ;  $J = 8,84$  Hz); 4,50-4,37 (m;  $4H^{18}$ ); 4,01 (t;  $4H^{10}$ ;  $J = 6,47$  Hz); 2,05-1,91 (m;  $2H^{19}$ ); 1,81 (q;  $4H^{11}$ ;  $J = 6,97$  Hz); 1,56-1,19 (m;  $20H^{12-16}$ ); 0,90 (t;  $6H^{17}$ ;  $J = 6,39$  Hz). RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 166,5 ( $C^1$ ); 159,5 ( $C^9$ ); 145,3 ( $C^5$ ); 132,2 ( $C^3$ ); 130,1 ( $C^2$ ); 128,4 ( $C^7$ ); 128,3 ( $C^6$ ); 126,4 ( $C^4$ ); 115,0 ( $C^8$ ); 68,2 ( $C^{10}$ ); 64,4 ( $C^{18}$ ); 31,8 ( $C^{15}$ ); 29,4 ( $C^{11,13}$ ); 29,3 ( $C^{14}$ ); 26,1 ( $C^{12}$ ); 25,7 ( $C^{19}$ ); 22,6 ( $C^{16}$ ); 14,1 ( $C^{17}$ ).



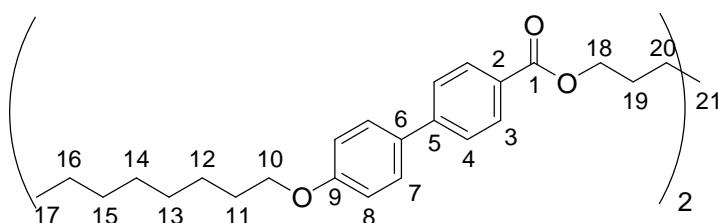
**8B5.** El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel;  $CHCl_3$ ) y se recristalizó primero en una mezcla de  $CHCl_3$  y etanol (1:1,5) y luego en ácido acético. Rendimiento: 2,34 g; 66%. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,05 (d;  $4H^3$ ;  $J = 8,40$  Hz); 7,58 (d;  $4H^4$ ;  $J = 8,40$  Hz); 7,51 (d;  $4H^7$ ;  $J = 8,77$  Hz); 6,94 (d;  $4H^8$ ;  $J = 8,77$  Hz); 4,38 (t;  $4H^{18}$ ;  $J = 6,49$  Hz); 3,99 (t;  $4H^{10}$ ;  $J = 6,49$  Hz); 1,86 (q;  $4H^{19}$ ;  $J = 7,18$ Hz); 1,81 (q;  $4H^{11}$ ;  $J = 7,06$  Hz); 1,54-1,24 (m;  $22H^{12-16,20}$ ); 0,89 (t;  $6H^{17}$ ;  $J = 6,48$  Hz). RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 166,6 ( $C^1$ ); 159,5 ( $C^9$ ); 145,2 ( $C^5$ ); 132,2 ( $C^3$ ); 130,0 ( $C^2$ ); 128,3 ( $C^7$ ); 126,5 ( $C^6$ ); 126,4 ( $C^4$ ); 115,0 ( $C^8$ ); 68,1 ( $C^{10}$ ); 64,6 ( $C^{18}$ ); 31,8 ( $C^{15}$ ); 29,4 ( $C^{11,13}$ ); 29,3 ( $C^{14}$ ); 29,2 ( $C^{19}$ ); 28,4 ( $C^{12}$ ); 26,1 ( $C^{16}$ ); 22,6 ( $C^{20}$ ); 14,1 ( $C^{17}$ ).



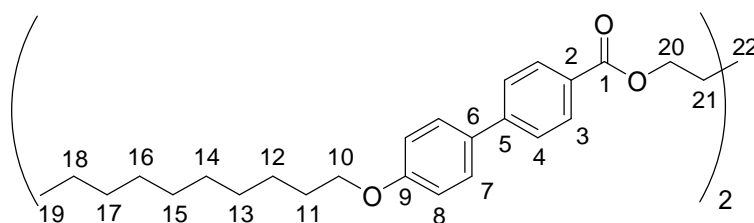
**8B6.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético. Rendimiento: 0,805 g; 43%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,60 Hz); 7,61 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,20 Hz); 7,55 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,70 Hz); 6,98 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,80 Hz); 4,37 (t; 4H<sup>18</sup>; *J* = 6,60 Hz); 4,02 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,70 Hz); 1,87-1,77 (m; 8H<sup>11,19</sup>); 1,60-1,29 (m; 24H<sup>12-16,20</sup>); 0,91 (t; 6H<sup>17</sup>; *J* = 6,29 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,5 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,8 (C<sup>18</sup>); 31,8 (C<sup>15</sup>); 29,4 (C<sup>11,13</sup>); 29,3 (C<sup>14</sup>); 28,7 (C<sup>19</sup>); 26,0 (C<sup>12</sup>); 25,9 (C<sup>20</sup>); 22,7 (C<sup>16</sup>); 14,1 (C<sup>17</sup>).



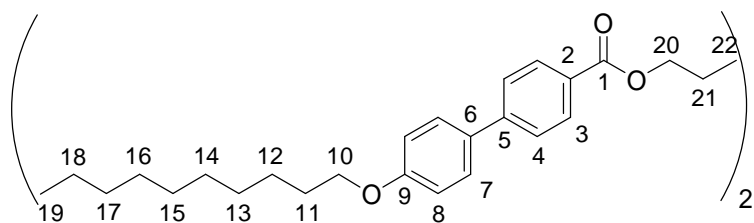
**8B7.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético. Rendimiento: 0,512 g; 35%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,60 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,54 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,77 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,77 Hz); 4,34 (t; 4H<sup>18</sup>; *J* = 6,58 Hz); 4,00 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,48 Hz); 1,81 (q; 4H<sup>19</sup>; *J* = 7,06 Hz); 1,61-1,22 (m; 30H<sup>11-16,20,21</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>17</sup>; *J* = 6,68 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,4 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,5 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 114,9 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,9 (C<sup>18</sup>); 31,8 (C<sup>15</sup>); 29,4 (C<sup>11,13</sup>); 29,2 (C<sup>14</sup>); 28,7 (C<sup>19,21</sup>); 26,1 (C<sup>12</sup>); 26,0 (C<sup>20</sup>); 22,6 (C<sup>16</sup>); 14,0 (C<sup>17</sup>).



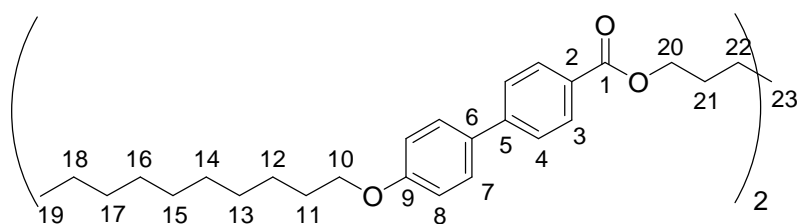
**10B5.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético. Rendimiento: 0,450 g; 50%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,06 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,33 Hz); 7,59 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,33 Hz); 7,52 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,75 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,75 Hz); 4,39 (t; 4H<sup>20</sup>; *J* = 6,38 Hz); 4,00 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,49 Hz); 1,96-1,77 (m; 8H<sup>11,21</sup>); 1,74-1,24 (m; 30H<sup>12-18,22</sup>); 0,90 (t; 6H<sup>19</sup>; *J* = 6,66 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,5 (C<sup>1</sup>); 159,4 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,1 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>1</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,6 (C<sup>20</sup>); 31,8 (C<sup>17</sup>); 29,4 (C<sup>11,13-15</sup>); 29,3 (C<sup>16</sup>); 29,2 (C<sup>21</sup>); 28,4 (C<sup>12</sup>); 22,7 (C<sup>18</sup>); 22,6 (C<sup>22</sup>); 14,0 (C<sup>19</sup>).



**10B6.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético. Rendimiento: 0,58 g; 45%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,60 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,54 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,74 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,74 Hz); 4,36 (t; 4H<sup>20</sup>; *J* = 6,58 Hz); 4,00 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,58 Hz); 1,91-1,74 (m; 8H<sup>11,21</sup>); 1,64-1,21 (m; 32H<sup>12-18,22</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>19</sup>; *J* = 6,64 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,5 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,8 (C<sup>20</sup>); 31,9 (C<sup>17</sup>); 29,6 (C<sup>11,13-15</sup>); 29,3 (C<sup>16</sup>); 28,8 (C<sup>21</sup>); 26,1 (C<sup>12</sup>); 25,9 (C<sup>22</sup>); 22,7 (C<sup>18</sup>); 14,1 (C<sup>19</sup>).

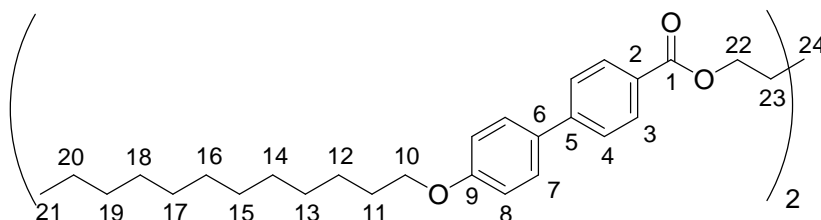


**10B7.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético y luego en etanol. Rendimiento: 0,700 g; 40%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,43 Hz); 7,61 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,43 Hz); 7,54 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,75 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,75 Hz); 4,34 (t; 4H<sup>20</sup>; *J* = 6,77 Hz); 4,00 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,60 Hz); 1,81 (q; 4H<sup>21</sup>; *J* = 6,82 Hz); 1,58-1,23 (m; 38H<sup>11-18,22,23</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>19</sup>; *J* = 6,60 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,1 (C<sup>2</sup>); 128,6 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,9 (C<sup>20</sup>); 31,9 (C<sup>17</sup>); 29,5 (C<sup>11,13-15</sup>); 29,4 (C<sup>16</sup>); 29,3 (C<sup>21,23</sup>); 26,1 (C<sup>12</sup>); 26,0 (C<sup>22</sup>); 22,6 (C<sup>18</sup>); 14,1 (C<sup>19</sup>).

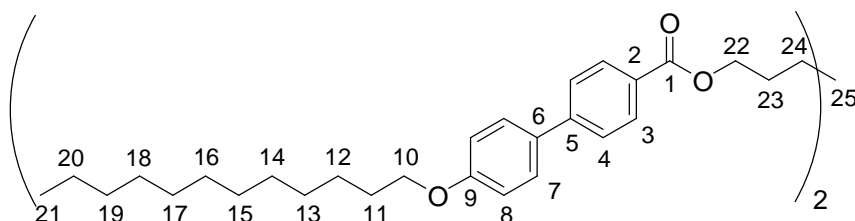


**12B5.** El sólido obtenido se recrystalizó en ácido acético y luego en una mezcla de CHCl<sub>3</sub> y etanol (1:1,25). Rendimiento: 0,328 g; 24%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,06 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,55 Hz); 7,59 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,55 Hz); 7,52 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,81 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,81 Hz); 4,39 (t; 4H<sup>22</sup>; *J* = 6,24 Hz); 4,00 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,57 Hz); 1,94-1,75 (m; 8H<sup>11,26</sup>); 1,73-1,22 (m; 38H<sup>12-20,24</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>21</sup>; *J* = 6,70 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,3 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0

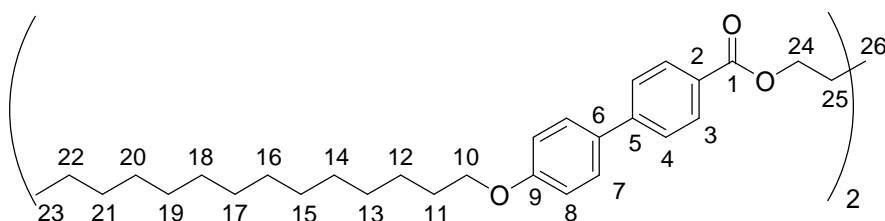
(C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,6 (C<sup>22</sup>); 31,9 (C<sup>19</sup>); 29,6 (C<sup>11,13-17</sup>); 29,4 (C<sup>18</sup>); 28,4 (C<sup>23</sup>); 26,1 (C<sup>12</sup>); 22,7 (C<sup>20</sup>, C<sup>24</sup>); 14,1 (C<sup>21</sup>).



**12B7.** El sólido obtenido se recristalizó en ácido acético. Rendimiento: 0,339 g; 24%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,34 Hz); 7,61 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,34 Hz); 7,54 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,71 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,71 Hz); 4,35 (t; 4H<sup>22</sup>; *J* = 6,68 Hz); 4,00 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,60 Hz); 1,81 (q; 4H<sup>23</sup>; *J* = 6,91 Hz); 1,62-1,19 (m; 46H<sup>11-20,24,25</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>21</sup>; *J* = 6,76 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,6 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,9 (C<sup>22</sup>); 31,9 (C<sup>19</sup>); 29,6 (C<sup>11,13-17</sup>); 29,4 (C<sup>18</sup>); 28,7 (C<sup>23</sup>); 28,7 (C<sup>25</sup>); 26,1 (C<sup>12</sup>); 26,0 (C<sup>24</sup>); 22,7 (C<sup>20</sup>); 14,1 (C<sup>21</sup>).

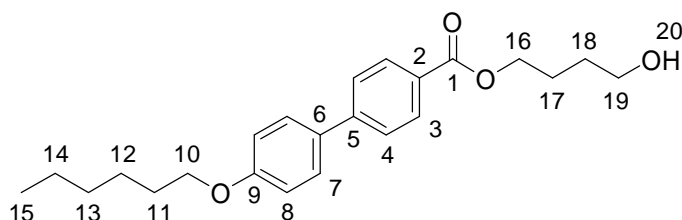


**14B5.** El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (sílica gel; CHCl<sub>3</sub>) y se recristalizó primero en una mezcla de CHCl<sub>3</sub>:etanol (1:1,2) y luego en ácido acético. Rendimiento: 0,180 g; 22%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,06 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,59 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,52 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,75 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,75 Hz); 4,39 (t; 4H<sup>24</sup>; *J* = 6,36 Hz); 4,00 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 6,60 Hz); 1,97-1,74 (m; 8H<sup>11,25</sup>); 1,74-1,21 (m; 46H<sup>12-22,26</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>23</sup>; *J* = 6,63 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,3 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,6 (C<sup>24</sup>); 31,9 (C<sup>21</sup>); 29,7 (C<sup>11,13-19</sup>); 29,6 (C<sup>20</sup>); 29,3 (C<sup>25</sup>); 28,4 (C<sup>12</sup>); 26,1 (C<sup>22</sup>); 22,7 (C<sup>26</sup>); 14,1 (C<sup>23</sup>).

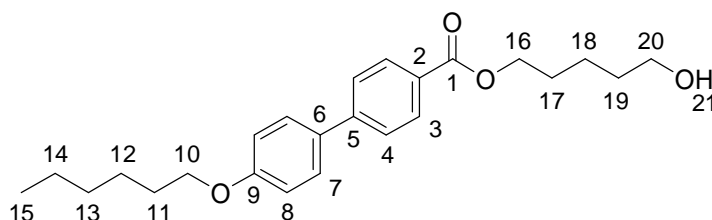


**5.2.11 Síntesis de 4'-hexiloxibifenileno-4-carboxilato de (5-hidroxitulano) (6a).** Se calentó a reflujo una solución de 1,4-butanodiol (25 mL; 277 mmol) y piridina (10 mL) a la cual se agregó una solución del cloruro del ácido **3b** (3,8 g; 12 mmol) en piridina (25 mL) con ampolla

igualadora de presión. Luego de 24 h de agitación a 125 °C la mezcla de reacción se volcó en agua (400mL) destilada y se filtró el precipitado obteniéndose un sólido pastoso color gris, el cual se retomó con CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> (70 mL) y se lavó con una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3,5% (2 x 50 mL), agua (80 mL) y finalmente con una solución de HCl al 10% (60 mL). Se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y evaporó el solvente. El compuesto se recrystalizó en ciclohexano (40 mL). Rendimiento: 2,36 g; 53%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 8,42 Hz); 7,61 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 8,67 Hz); 7,55 (d; 2H<sup>7</sup>; J = 8,97 Hz); 6,98 (d; 2H<sup>8</sup>; J = 8,95 Hz); 4,38 (t; 2H<sup>16</sup>; J = 6,40 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>10</sup>; J = 6,49 Hz); 3,74 (t; 2H<sup>19</sup>; J = 6,36 Hz); 1,96-1,22 (m; 13H<sup>11-14,17,18,20</sup>); 1,00-0,85 (m; 3H<sup>15</sup>). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,3 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,7 (C<sup>16</sup>); 62,4 (C<sup>19</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,3 (C<sup>11</sup>); 29,2 (C<sup>18</sup>); 25,7 (C<sup>12</sup>); 25,3 (C<sup>17</sup>); 22,6 (C<sup>14</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).



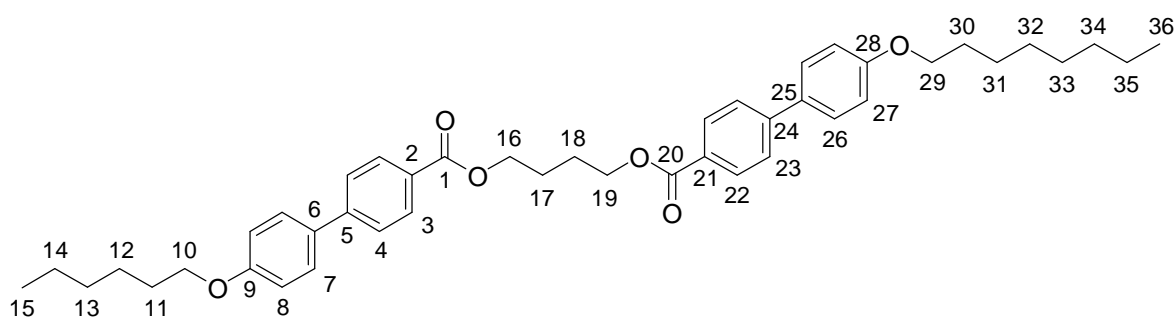
**4'-hexiloxibifenileno-4-carboxilato de (5-hidroxipentilo) (6b).** Se repitió la técnica de obtención del compuesto **6a** utilizando una solución del cloruro del ácido **3b** (2,8 g; 8,8 mmol) y 1,5-pentanodiol (10 mL; 95 mmol) en piridina (10 mL). Rendimiento: 0,75 g; 60%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 8,24 Hz); 7,62 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 8,24 Hz); 7,55 (d; 2H<sup>7</sup>; J = 8,82 Hz); 6,98 (d; 2H<sup>8</sup>; J = 8,61 Hz); 4,36 (t; 2H<sup>16</sup>; J = 6,58 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>10</sup>; J = 6,56 Hz); 3,69 (t; 2H<sup>20</sup>; J = 6,08 Hz); 1,94-1,18 (m; 15H<sup>11-14,17-19,21</sup>); 1,04-0,83 (m; 3H<sup>15</sup>). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,5 (C<sup>9</sup>); 145,3 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,5 (C<sup>7</sup>); 128,2 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,8 (C<sup>16</sup>); 62,7 (C<sup>20</sup>); 32,3 (C<sup>19</sup>); 31,5 (C<sup>13</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 28,6 (C<sup>17</sup>); 25,7 (C<sup>12</sup>); 22,6 (C<sup>14</sup>); 22,4 (C<sup>18</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).



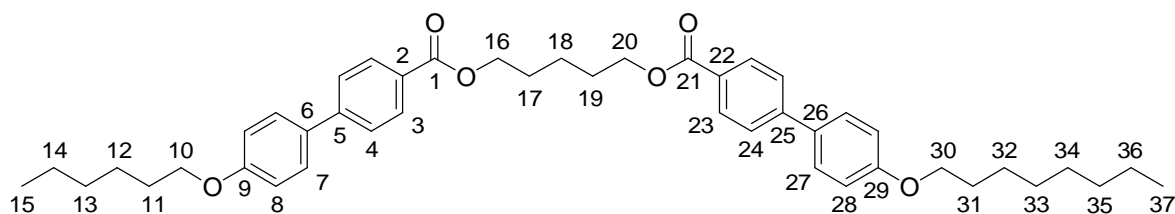
**5.2.12 Síntesis de los dímeros 6,8Bm.** Estos compuestos se sintetizaron siguiendo una misma metodología, la cual se ejemplifica mediante la síntesis del **6,8B4** detallada a continuación.

**6,8B4.** Se calentó a reflujo una solución del cloruro del ácido **3c** (0,700 g; 2,03 mmol) y el compuesto **6a** (0,626 g; 1,63 mmol) en piridina (5 mL). Luego de 14 h de agitación a 135 °C

se diluyó con  $\text{CHCl}_3$  (25 mL) y se agregó HCl (70 mL) y agua (30 mL). Se lavó con  $\text{CHCl}_3$  (3 x 10 mL), se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró y se evaporó el solvente obteniéndose un sólido oscuro. Este se disolvió en una mezcla de etanol (20 mL) y MEK (20 mL), se evaporó el solvente y se recristalizó en ácido acético (40 mL). Rendimiento: 0,88 g; 77%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,08 (d;  $4\text{H}^{3,22}$ ;  $J = 8,15$  Hz); 7,61 (d;  $4\text{H}^{4,23}$ ;  $J = 8,45$  Hz); 7,55 (d;  $4\text{H}^{7,26}$ ;  $J = 8,59$  Hz); 6,98 (d;  $4\text{H}^{8,27}$ ;  $J = 8,58$  Hz); 4,49-4,36 (m;  $4\text{H}^{16,19}$ ); 4,00 (t;  $4\text{H}^{10,29}$ ;  $J = 6,46$  Hz); 2,05-1,92 (m;  $4\text{H}^{17,18}$ ); 1,81 (q;  $4\text{H}^{11,30}$ ;  $J = 6,65$  Hz); 1,57-1,21 (m;  $16\text{H}^{12-14,31-35}$ ); 0,97-0,82 (m;  $6\text{H}^{15,36}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166,5 ( $\text{C}^{1,20}$ ); 159,5 ( $\text{C}^{9,28}$ ); 145,3 ( $\text{C}^{5,24}$ ); 132,2 ( $\text{C}^{3,22}$ ); 130,1 ( $\text{C}^{2,21}$ ); 128,4 ( $\text{C}^{7,26}$ ); 128,3 ( $\text{C}^{6,25}$ ); 126,4 ( $\text{C}^{4,23}$ ); 115,0 ( $\text{C}^{8,27}$ ); 68,2 ( $\text{C}^{10,29}$ ); 64,4 ( $\text{C}^{16,19}$ ); 31,8 ( $\text{C}^{13}$ ); 31,6 ( $\text{C}^{34}$ ); 29,3 ( $\text{C}^{11,30,32}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{33}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{31}$ ); 25,7 ( $\text{C}^{12}$ ); 25,6 ( $\text{C}^{17,18}$ ); 22,6 ( $\text{C}^{14}$ ); 22,5 ( $\text{C}^{35}$ ); 14,1 ( $\text{C}^{15}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{36}$ ).



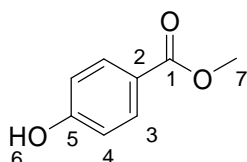
**6,8B5.** Se repitió la técnica de obtención del compuesto **6,8B4** utilizando una solución del cloruro del ácido **3c** (0,700 g; 2,03 mmol) y el compuesto **6b** (0,650 g; 1,7 mmol) en piridina (3 mL). Rendimiento: 0,833 g; 68%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,08 (d;  $4\text{H}^{3,23}$ ;  $J = 8,53$  Hz); 7,59 (d;  $4\text{H}^{4,24}$ ;  $J = 8,61$  Hz); 7,52 (d;  $4\text{H}^{7,27}$ ;  $J = 8,94$  Hz); 6,95 (d;  $4\text{H}^{8,28}$ ;  $J = 8,84$  Hz); 4,39 (t;  $4\text{H}^{16,20}$ ;  $J = 6,40$  Hz); 4,00 (t;  $4\text{H}^{10,30}$ ;  $J = 6,60$  Hz); 1,95-1,75 (m;  $8\text{H}^{11,17,19,31}$ ); 1,58-1,23 (m;  $18\text{H}^{12-18,32-36}$ ); 0,98-0,85 (m;  $6\text{H}^{15,37}$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166,5 ( $\text{C}^{1,20}$ ); 159,5 ( $\text{C}^{9,28}$ ); 145,2 ( $\text{C}^{5,24}$ ); 132,1 ( $\text{C}^{3,22}$ ); 130,0 ( $\text{C}^{2,21}$ ); 128,4 ( $\text{C}^{7,26}$ ); 128,3 ( $\text{C}^{6,25}$ ); 126,4 ( $\text{C}^{4,23}$ ); 115,0 ( $\text{C}^{8,27}$ ); 68,2 ( $\text{C}^{10,30}$ ); 64,9 ( $\text{C}^{16,20}$ ); 31,8 ( $\text{C}^{13}$ ); 31,6 ( $\text{C}^{35}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 29,3 ( $\text{C}^{31,33}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{34}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{17,19}$ ); 26,1 ( $\text{C}^{32}$ ); 25,7 ( $\text{C}^{12}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{14}$ ); 22,6 ( $\text{C}^{36}$ ); 22,5 ( $\text{C}^{18}$ ); 14,1 ( $\text{C}^{15}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{37}$ ).



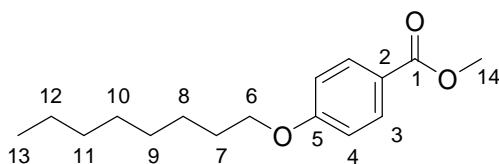
**5.2.13 Síntesis de los ácidos 4-alkiloxibenzoicos (7a-h).** Estos compuestos se sintetizaron en tres pasos siguiendo una misma metodología, la cual se ejemplifica mediante la síntesis detallada a continuación.



**Ácido 4-octiloxibenzoico (7b).** En primer lugar se sintetizó el 4-hidroxibenzoato de metilo. A una solución de ácido 4-hidroxibenzoico (69 g; 0,49 moles) en metanol (205 mL; 5,06 moles) se agregó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5,5 mL; 0,103 moles) a temperatura ambiente y con agitación, luego se calentó a reflujo durante 10 h. Una vez eliminado el solvente en evaporador rotatorio se lavó el sólido obtenido con  $\text{H}_2\text{O}$  en un büchner hasta que el eluyente dio reacción neutra en el papel indicador. P.f.: 127 - 129 °C. Rendimiento: 67,3 g; 89%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,96 (d;  $2\text{H}^3$ ;  $J = 8,80$  Hz); 6,87 (d;  $2\text{H}^4$ ;  $J = 8,80$  Hz); 5,46 (s;  $1\text{H}^6$ ); 3,89 (s;  $3\text{H}^7$ ).

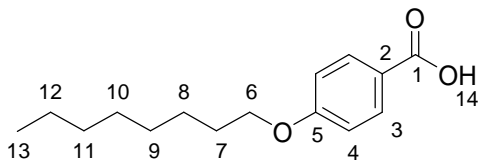


Luego se obtuvo el 4-octiloxibenzoato de metilo. En un balón seco y en atmósfera de  $\text{N}_2$  se colocó el 4-hidroxibenzoato de metilo (31 g; 0,20 moles) y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (35 g, 0,25 moles) mortereado y seco, luego se agregó DMF (45 mL). Se calentó con agitación durante 1 h y posteriormente se agregó una solución del bromuro **1c** (48 mL; 0,28 moles) en DMF (15 mL) con goteo lento por medio de una ampolla igualadora de presiones y se continuó el calentamiento a reflujo durante 11 h más. Luego de enfriar, la solución se volcó sobre  $\text{H}_2\text{O}$  (400 mL) con agitación y se separó la capa orgánica. Sobre la capa acuosa se realizaron extracciones con  $\text{CCl}_4$  (2 x 100 mL). Las capas orgánicas combinadas se lavaron sucesivamente con  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 100 mL), HCl 5% (100 mL) y nuevamente  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL), se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó el solvente. Se obtuvo un compuesto semisólido de color ámbar. P.f.: 35 °C. Rendimiento: 52,0 g; 97%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7,97 (d;  $2\text{H}^3$ ;  $J = 6,9$  Hz); 6,89 (d;  $2\text{H}^4$ ;  $J = 6,9$  Hz); 3,99 (t;  $2\text{H}^6$ ;  $J = 6,0$  Hz); 3,87 (s;  $3\text{H}^{14}$ ); 1,81-1,75 (m;  $2\text{H}^7$ ); 1,47 (m;  $2\text{H}^8$ ); 1,31-1,28 (m;  $8\text{H}^{9-12}$ ); 0,89 (t;  $3\text{H}^{13}$ ;  $J = 6,3$  Hz).

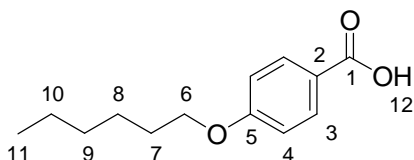


Finalmente mediante la hidrólisis del éster se obtuvo el ácido **7b**. Se preparó una solución de KOH (38 g; 0,68 moles) en  $\text{H}_2\text{O}$  (38 mL) y se llevó a un volumen de 150 mL con metanol. Esta solución se agregó a un balón que contenía el éster (52 g; 0,196 moles) y se calentó a reflujo con agitación por 4 h. Se agregó metanol (45 mL) y  $\text{H}_2\text{O}$  (65 mL) para disolver totalmente el sólido formado en las paredes del balón y se mantuvo toda la noche con agitación bajo reflujo. Luego de enfriar a temperatura ambiente se disolvió el sólido formado con  $\text{H}_2\text{O}$  (500 mL), se filtró la solución obtenida a través de un filtro de vidrio sinterizado y se la trató con HCl (95 mL). El precipitado formado se filtró, se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (2

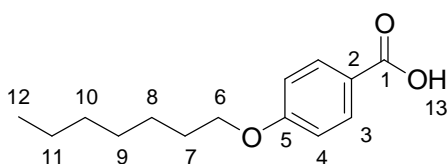
L), se dejó secar al aire y se recristalizó en etanol (440 mL). Se obtuvo un sólido blanco, P.f.: 143 – 144 °C. Rendimiento: 47,1 g; 96%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,90 (s; 1H<sup>14</sup>); 8,06 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,64 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,76 Hz); 4,03 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,61 Hz); 1,81 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,63 Hz); 1,54-1,22 (m; 10H<sup>8-12</sup>); 0,90 (t; 3H<sup>13</sup>; *J* = 6,76 Hz).



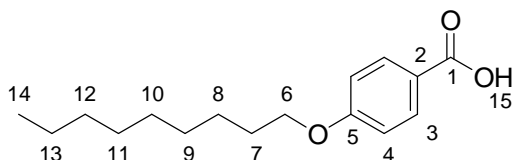
**Ácido 4-hexiloxibenzoico (7a).** Éster metílico: Rendimiento: 20,3 g; 98%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ = 7,97 (d; 2H; *J* = 6,9 Hz); 6,89 (d; 2H; *J* = 6,9 Hz); 3,99 (t; 2H; *J* = 6,6 Hz); 3,88 (s; 3H); 1,81-1,76 (m; 2H); 1,46 (m; 2H); 1,36-1,32 (m; 4H); 0,91 (t; 3H; *J* = 6,3 Hz). Ácido: Rendimiento: 18,1 g; 95%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,40 (s; 1H<sup>12</sup>); 8,03 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,80 Hz); 6,92 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,80 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,55 Hz); 1,80 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,71 Hz); 1,53-1,22 (m; 6H<sup>8-10</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>11</sup>; *J* = 6,71 Hz).



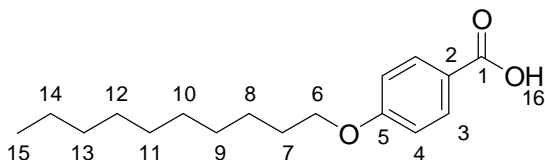
**Ácido 4-heptiloxibenzoico (7c).** Éster metílico: Rendimiento: 19,5 g; 96%. Ácido: Rendimiento: 16,9 g; 92%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,60 (s; 1H<sup>12</sup>); 8,05 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,91 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,910 Hz); 4,03 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,55 Hz); 1,81 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,70 Hz); 1,53-1,30 (m; 8H<sup>8-11</sup>); 0,92 (t; 3H<sup>11</sup>; *J* = 6,99 Hz).



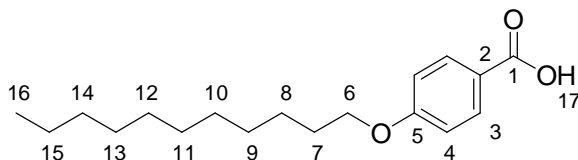
**Ácido 4-noniloxibenzoico (7d).** Éster metílico: Rendimiento: 18,7 g; 98%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,97 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,89 Hz); 6,90 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,89 Hz); 4,00 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,55 Hz); 3,88 (s; 3H<sup>15</sup>); 1,79 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,67 Hz); 1,62-1,19 (m; 12H<sup>8-13</sup>); 0,88 (t; 3H<sup>14</sup>; *J* = 6,64 Hz). Ácido: Rendimiento: 20,8 g; 96%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,00 (s; 1H<sup>15</sup>); 8,05 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,90 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,90 Hz); 4,03 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,54 Hz); 1,81 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,67 Hz); 1,53-1,19 (m; 12H<sup>8-13</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>14</sup>; *J* = 6,64 Hz).



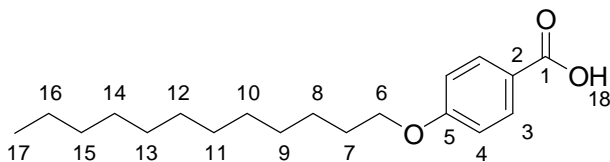
**Ácido 4-deciloibenzoico (7e).** Éster metílico: Rendimiento: 19 g; 100%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,97 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,90 Hz); 6,89 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,90 Hz); 4,00 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,55 Hz); 3,88 (s; 3H<sup>16</sup>); 1,79 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,65 Hz); 1,67-1,19 (m; 14H<sup>8-14</sup>); 0,88 (t; 3H<sup>15</sup>; *J* = 6,64 Hz). Ácido: Rendimiento: 17,8 g; 99%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,00 (s; 1H<sup>16</sup>); 8,05 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,78 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,78 Hz); 4,03 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,46 Hz); 1,81 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,62 Hz); 1,59-1,18 (m; 14H<sup>8-14</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>14</sup>; *J* = 6,16 Hz).



**Ácido 4-undeciloibenzoico (7f).** Éster metílico: Rendimiento: 5,5 g; 55%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,98 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,75 Hz); 6,90 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,87 Hz); 4,00 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,55 Hz); 3,88 (s; 3H<sup>17</sup>); 1,80 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,65 Hz); 1,53-1,16 (m; 16H<sup>8-15</sup>); 0,88 (t; 3H<sup>16</sup>; *J* = 6,35 Hz). Ácido: Rendimiento: 1,12 g; 23%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 12,0 (s; 1H<sup>17</sup>); 8,05 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,80 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,80 Hz); 4,02 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,49 Hz); 1,81 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,67 Hz); 1,55-1,16 (m; 16H<sup>8-15</sup>); 0,88 (t; 3H<sup>16</sup>; *J* = 6,54 Hz).

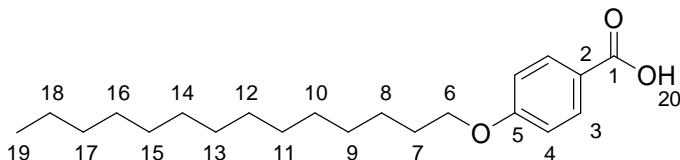


**Ácido 4-dodeciloibenzoico (7g).** Éster metílico: Rendimiento: 8,9 g; 89%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,98 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,82 Hz); 6,90 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,82 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,55 Hz); 3,88 (s; 3H<sup>18</sup>); 1,80 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,67 Hz); 1,60-1,16 (m; 18H<sup>8-16</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>17</sup>; *J* = 6,64 Hz). Ácido: Rendimiento: 5,0 g; 58%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,3 (s; 1H<sup>18</sup>); 8,05 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,94 Hz); 6,93 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,94 Hz); 4,03 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,55 Hz); 1,80 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,66 Hz); 1,58-1,15 (m; 18H<sup>8-16</sup>); 0,88 (t; 3H<sup>17</sup>; *J* = 6,68 Hz).

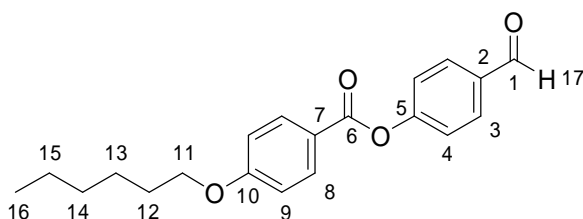


**Ácido 4-tetradeciloibenzoico (7h).** Éster metílico: Rendimiento: 9,2 g; 100%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,98 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,97 Hz); 6,90 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,97 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,56 Hz); 3,88 (s; 3H<sup>20</sup>); 1,80 (q; 2H<sup>7</sup>; *J* = 6,65 Hz); 1,52-1,19 (m; 22H<sup>8-18</sup>); 0,88 (t; 3H<sup>19</sup>; *J* = 6,68 Hz). Ácido: Rendimiento: 5,6 g; 64%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,2 (s; 1H<sup>20</sup>); 8,05 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,95 Hz);

6,93 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,95$  Hz); 4,03 (t;  $2H^6$ ;  $J = 6,55$  Hz); 1,81 (q;  $2H^7$ ;  $J = 6,63$  Hz); 1,53-1,21 (m;  $22H^{8-18}$ ); 0,89 (t;  $3H^{19}$ ;  $J = 6,72$  Hz).

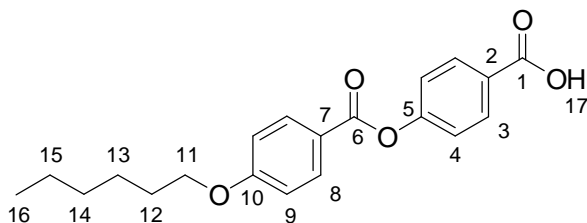


**5.2.14 Síntesis del 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzaldehído (8).** Para la obtención de este aldehído primero se preparó el cloruro del ácido **7a**. En un balón de dos bocas se colocó el ácido **7a** (20 g; 0,096 moles),  $\text{SOCl}_2$  (50 mL; 0,685 moles) y dos gotas de piridina. Se calentó a reflujo, con agitación y en atmósfera de  $\text{N}_2$ , durante 8 h. Luego se destiló el  $\text{SOCl}_2$  remanente. Previo a su uso se purificó mediante una destilación a presión reducida (140 °C; 0,2 mmHg). Se obtuvo así un líquido de color ámbar. Rendimiento: 20,5 g; 91%. A continuación se calentó a reflujo y con agitación una mezcla del cloruro de 4-hexiloxibenzoilo (6,0 g; 24,9 mmoles), 4-hidroxibenzaldehído (5,69 g; 46,6 mmoles) y piridina (60 mL). Después de 48 h de calentamiento a reflujo se volcó en agua (200 mL) destilada y se acidificó con HCl. Se extrajo con  $\text{CCl}_4$  (4 x 30 mL). La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó. El sólido obtenido se retomó con  $\text{CCl}_4$  (60 mL) y se lavó con una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 3% (3 x 60 mL) dejándolo en agitación durante 3 h cada lavado. La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó el solvente obteniéndose un líquido amarillo viscoso. Rendimiento: 6,4 g; 79%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 10,02 (s;  $1H^{17}$ ); 8,14 (d;  $2H^3$ ;  $J = 8,95$  Hz); 7,96 (d;  $2H^8$ ;  $J = 8,63$  Hz); 7,40 (d;  $2H^9$ ;  $J = 8,63$  Hz); 6,98 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,95$  Hz); 4,06 (t;  $2H^{11}$ ;  $J = 6,61$  Hz); 1,83 (q;  $2H^{12}$ ;  $J = 6,66$  Hz); 1,58-1,28 (m;  $6H^{13,14,15}$ ); 0,93 (t;  $3H^{16}$ ;  $J = 6,95$  Hz).



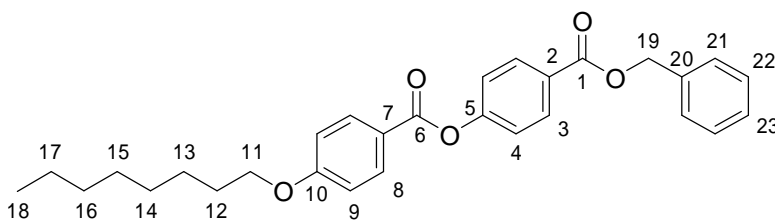
**5.2.15 Síntesis del ácido 4-(4-hexiloxibenzoiloxi)benzoico (9a).** En un balón se disolvió el aldehído **8** (6,38 g; 19,5 mmol) en acetona (50 mL). Mediante ampolla igualadora de presión se agregó con agitación y a temperatura ambiente una mezcla de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (2,3 g; 8 mmol),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3 mL) y agua destilada (11 mL). Una vez finalizado el agregado se dejó la mezcla en agitación a 50 °C durante 48 h obteniéndose una solución color verde intenso. Ésta se volcó en agua destilada (250 mL) acidulada con HCl (3 mL) apareciendo un precipitado amarillento que se filtró por vacío. Rendimiento: 5,8 g; 87%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 11,29 (s;  $1H^{17}$ ); 8,19 (d;  $2H^3$ ;  $J = 8,81$  Hz); 8,14 (d;  $2H^8$ ;  $J = 8,96$  Hz); 7,34 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,81$  Hz); 6,98 (d;  $2H^9$ ;  $J = 8,96$

Hz); 4,06 (t;  $2H^{11}$ ;  $J = 6,55$  Hz); 1,83 (q;  $2H^{12}$ ;  $J = 6,70$  Hz); 1,59–1,29 (m;  $6H^{13,14,15}$ ); 0,93 (t;  $3H^{16}$ ;  $J = 7,02$  Hz). RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 170,9 ( $C^1$ ); 164,3 ( $C^6$ ); 163,8 ( $C^{10}$ ); 155,6 ( $C^5$ ); 132,4 ( $C^8$ ); 131,9 ( $C^3$ ); 126,6 ( $C^2$ ); 122,0 ( $C^7$ ); 121,0 ( $C^4$ ); 114,4 ( $C^9$ ); 68,5 ( $C^{11}$ ); 31,5 ( $C^{14}$ ); 29,1 ( $C^{12}$ ); 25,6 ( $C^{13}$ ); 22,5 ( $C^{15}$ ); 14,0 ( $C^{16}$ ).



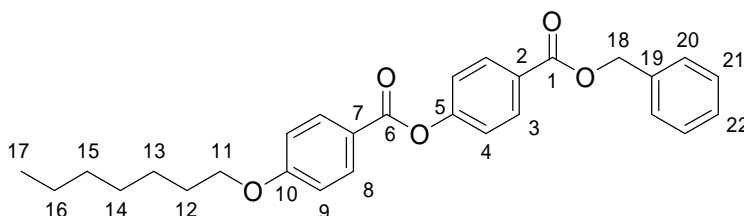
**5.2.16 Síntesis de los 4-(4-alkiloxibenzoiloxi)benzoatos de bencilo (10b-e).** Para la obtención de estos compuestos en primer lugar se sintetizaron los correspondientes cloruros de los ácidos **7b-e** de acuerdo a la técnica descrita para el cloruro de 4-hexiloxibenzoílo. Luego se sintetizaron los ésteres bencilicos utilizando la metodología descrita a continuación a modo de ejemplo.

**4-(4-octiloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo (10b).** En un balón de dos bocas se calentó a reflujo y con agitación una mezcla del cloruro del ácido **7b** (6,0 g; 22,3 mmoles), 4-hidroxibenzoato de bencilo (6,62 g; 29 mmoles) y piridina (60 mL). Después de 48 h se volcó el contenido del balón en agua destilada (250mL) y HCl (200 mL). Se extrajo con  $CHCl_3$ . La fase orgánica se secó con  $Na_2SO_4$  anhidro, se filtró y evaporó. Se recrystalizó en metanol (150 mL). Se obtuvo así un sólido de color blanco nacarado. P.f.: 57 - 58 °C. Rendimiento: 5,4 g; 53 %. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,15 (d;  $2H^3$ ;  $J = 8,74$  Hz); 8,13 (d;  $2H^8$ ;  $J = 8,90$  Hz); 7,48-7,34 (m;  $5H^{20-23}$ ); 7,29 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,74$  Hz); 6,97 (d;  $2H^9$ ;  $J = 8,90$  Hz); 5,38 (s;  $2H^{19}$ ); 4,05 (t;  $2H^{11}$ ;  $J = 6,56$  Hz); 1,83 (q;  $2H^{12}$ ;  $J = 6,65$  Hz); 1,54-1,24 (m;  $10H^{13-17}$ ); 0,90 (t;  $3H^{18}$ ;  $J = 6,75$  Hz). RMN- $^{13}C$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 165,7 ( $C^1$ ); 164,3 ( $C^6$ ); 163,8 ( $C^{10}$ ); 155,0 ( $C^5$ ); 136,1 ( $C^{20}$ ); 132,4 ( $C^8$ ); 131,3 ( $C^3$ ); 128,6 ( $C^{22}$ ); 128,3 ( $C^{23}$ ); 128,2 ( $C^{21}$ ); 127,6 ( $C^2$ ); 121,8 ( $C^7$ ); 121,1 ( $C^4$ ); 114,4 ( $C^9$ ); 68,4 ( $C^{11}$ ); 66,8 ( $C^{19}$ ); 31,8 ( $C^{16}$ ); 29,3 ( $C^{14}$ ); 29,2 ( $C^{15}$ ); 29,1 ( $C^{12}$ ); 26,0 ( $C^{13}$ ); 22,6 ( $C^{17}$ ); 14,0 ( $C^{18}$ ).

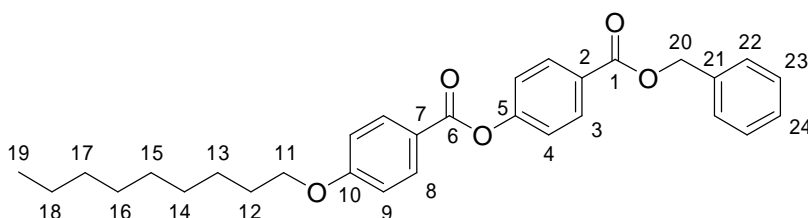


**4-(4-heptiloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo (10c).** P.f.: 61 - 63 °C. Rendimiento: 7,2 g; 62%. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,15 (d;  $2H^3$ ;  $J = 8,83$  Hz); 8,13 (d;  $2H^8$ ;  $J = 8,95$  Hz); 7,49-7,33 (m;  $5H^{19-22}$ ); 7,29 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,83$  Hz); 6,97 (d;  $2H^9$ ;  $J = 8,95$  Hz); 5,38 (s;  $2H^{18}$ ); 4,05 (t;  $2H^{11}$ ;  $J = 6,55$  Hz); 1,83 (q;  $2H^{12}$ ;  $J = 6,62$  Hz); 1,54-1,25 (m;  $8H^{13-16}$ ); 0,91 (t;  $3H^{17}$ ;  $J = 6,64$  Hz). RMN-

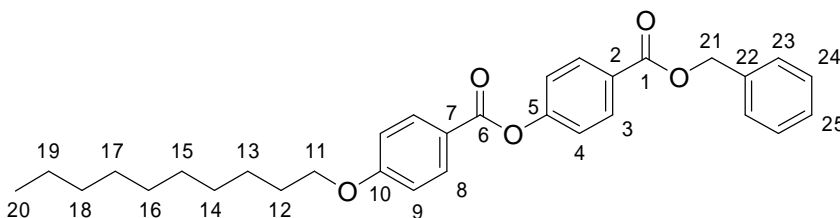
$^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,7 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,8 ( $\text{C}^{10}$ ); 155,0 ( $\text{C}^5$ ); 136,0 ( $\text{C}^{19}$ ); 132,4 ( $\text{C}^8$ ); 131,3 ( $\text{C}^3$ ); 128,6 ( $\text{C}^{21}$ ); 128,2 ( $\text{C}^{22}$ ); 127,6 ( $\text{C}^{2,20}$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,1 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 66,8 ( $\text{C}^{18}$ ); 31,8 ( $\text{C}^{15}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{12}$ ); 29,0 ( $\text{C}^{14}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{13}$ ); 22,6 ( $\text{C}^{16}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{17}$ ).



**4-(4-noniloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo (10d).** P.f.: 72 – 74 °C. Rendimiento: 8,1 g; 65%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,15 (d;  $2\text{H}^3$ ;  $J = 8,81$  Hz); 8,13 (d;  $2\text{H}^8$ ;  $J = 8,94$  Hz); 7,50-7,33 (m;  $5\text{H}^{21-24}$ ); 7,29 (d;  $2\text{H}^4$ ;  $J = 8,81$  Hz); 6,97 (d;  $2\text{H}^9$ ;  $J = 8,94$  Hz); 5,38 (s;  $2\text{H}^{20}$ ); 4,05 (t;  $2\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,55$  Hz); 1,83 (q;  $2\text{H}^{12}$ ;  $J = 6,61$  Hz); 1,56-1,20 (m;  $12\text{H}^{13-18}$ ); 0,90 (t;  $3\text{H}^{19}$ ;  $J = 6,71$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,7 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,8 ( $\text{C}^{10}$ ); 155,0 ( $\text{C}^5$ ); 136,0 ( $\text{C}^{21}$ ); 132,3 ( $\text{C}^8$ ); 131,3 ( $\text{C}^3$ ); 128,6 ( $\text{C}^{23}$ ); 128,2 ( $\text{C}^{24}$ ); 127,6 ( $\text{C}^{2,22}$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,1 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 66,8 ( $\text{C}^{20}$ ); 31,9 ( $\text{C}^{17}$ ); 29,5 ( $\text{C}^{16}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{14}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{12}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{15}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{13}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{18}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{19}$ ).

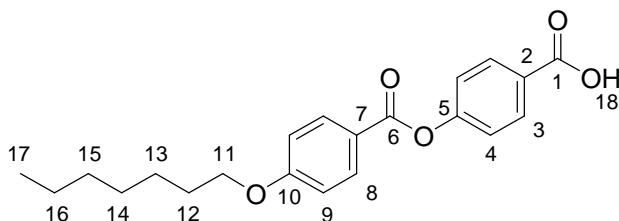


**4-(4-deciloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo (10e).** P.f.: 60 – 61 °C. Rendimiento: 7,2 g; 70%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,15 (d;  $2\text{H}^3$ ;  $J = 8,84$  Hz); 8,13 (d;  $2\text{H}^8$ ;  $J = 8,96$  Hz); 7,49-7,33 (m;  $5\text{H}^{22-25}$ ); 7,29 (d;  $2\text{H}^4$ ;  $J = 8,84$  Hz); 6,97 (d;  $2\text{H}^9$ ;  $J = 8,96$  Hz); 5,38 (s;  $2\text{H}^{21}$ ); 4,05 (t;  $2\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,55$  Hz); 1,83 (q;  $2\text{H}^{12}$ ;  $J = 6,64$  Hz); 1,55-1,20 (m;  $12\text{H}^{13-19}$ ); 0,89 (t;  $3\text{H}^{20}$ ;  $J = 6,70$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,7 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,8 ( $\text{C}^{10}$ ); 155,0 ( $\text{C}^5$ ); 136,0 ( $\text{C}^{21}$ ); 132,3 ( $\text{C}^8$ ); 131,3 ( $\text{C}^3$ ); 128,6 ( $\text{C}^{24}$ ); 128,2 ( $\text{C}^{25}$ ); 127,6 ( $\text{C}^{2,23}$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,1 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 66,8 ( $\text{C}^{21}$ ); 31,9 ( $\text{C}^{18}$ ); 29,5 ( $\text{C}^{17}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{13,15}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{12}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{16}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{14}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{19}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{20}$ ).

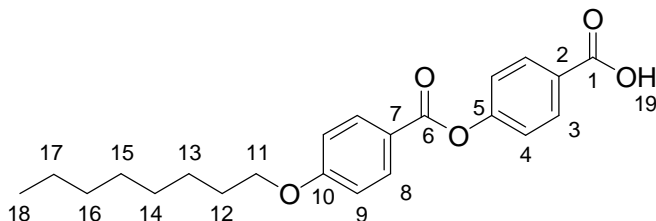


**5.2.17 Síntesis de los ácidos 4-(4-alkiloxibenzoiloxi)benzoicos (9b-e).** Estos ácidos se sintetizaron siguiendo una misma metodología, la cual se detalla a continuación a modo de ejemplo.

**Ácido 4-(4-heptiloxibenzoiloxi)benzoico (9c).** En un balón de 200mL se disolvió el éster **10c** (3,0 g; 6,3 mmoles) en acetato de etilo (150 mL) y se agregó Pd/C (10% Pd/C; 80 mg). La mezcla se agitó durante 7 días en atmósfera de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente, luego se evaporó el solvente y se disolvió el residuo en THF (45 mL). Se separó el Pd/C por filtración, se evaporó el solvente y se recristalizó en etanol (18 mL) obteniéndose un sólido color blanco nacarado. Rendimiento: 2,05 g; 92%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 10,55 (s; 1H<sup>18</sup>); 8,20 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,65 Hz); 8,15 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,85 Hz); 7,34 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,65 Hz); 6,99 (d; 2H<sup>9</sup>; *J* = 8,85 Hz); 4,06 (t; 2H<sup>11</sup>; *J* = 6,53 Hz); 1,83 (q; 2H<sup>12</sup>; *J* = 6,69 Hz); 1,55-1,24 (m; 8H<sup>13-16</sup>); 0,91 (t; 3H<sup>17</sup>; *J* = 6,63 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 171,0 (C<sup>1</sup>); 164,2 (C<sup>6</sup>); 163,9 (C<sup>10</sup>); 155,6 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,8 (C<sup>3</sup>); 126,7 (C<sup>2</sup>); 122,0 (C<sup>7</sup>); 121,1 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,7 (C<sup>11</sup>); 31,8 (C<sup>16</sup>); 29,2 (C<sup>13</sup>); 29,1 (C<sup>14</sup>); 26,2 (C<sup>12</sup>); 22,6 (C<sup>15</sup>); 14,1 (C<sup>17</sup>).

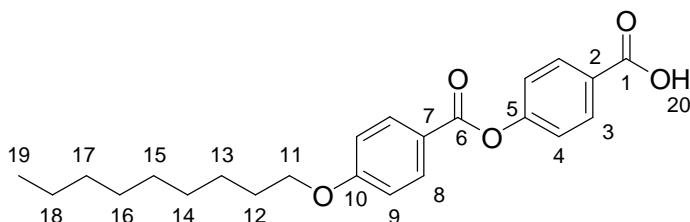


**Ácido 4-(4-octiloxibenzoiloxi)benzoico (9b).** Rendimiento: 1,43g; 89%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,29 (s; 1H<sup>19</sup>); 8,19 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,83 Hz); 8,14 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,97 Hz); 7,34 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,83 Hz); 6,98 (d; 2H<sup>9</sup>; *J* = 8,97 Hz); 4,06 (t; 2H<sup>11</sup>; *J* = 6,56 Hz); 1,83 (q; 2H<sup>12</sup>; *J* = 6,66 Hz); 1,56-1,23 (m; 10H<sup>13-17</sup>); 0,90 (t; 3H<sup>18</sup>; *J* = 6,79 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 171,1 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 155,6 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,8 (C<sup>3</sup>); 126,6 (C<sup>2</sup>); 122,0 (C<sup>7</sup>); 121,0 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 31,8 (C<sup>16</sup>); 29,3 (C<sup>12</sup>); 29,2 (C<sup>14</sup>); 29,1 (C<sup>15</sup>); 26,0 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>17</sup>); 14,0 (C<sup>18</sup>).

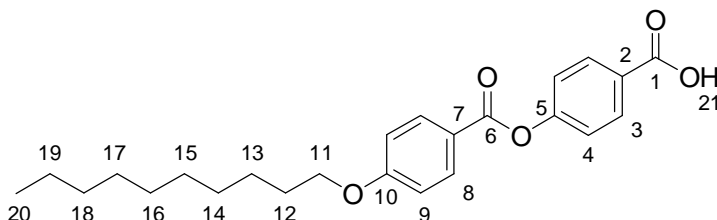


**Ácido 4-(4-noniloxibenzoiloxi)benzoico (9d).** Rendimiento: 2,8 g; 92%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,29 (s; 1H<sup>20</sup>); 8,20 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,65 Hz); 8,15 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,85 Hz); 7,34 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,65 Hz); 6,99 (d; 2H<sup>9</sup>; *J* = 8,85 Hz); 4,06 (t; 2H<sup>11</sup>; *J* = 6,53 Hz); 1,83 (q; 2H<sup>12</sup>; *J* = 6,70 Hz); 1,93-1,73 (m; 12H<sup>13-18</sup>); 0,90 (t; 3H<sup>19</sup>; *J* = 6,59 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 171,1 (C<sup>1</sup>); 164,2 (C<sup>6</sup>);

163,7 (C<sup>10</sup>); 155,8 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,6 (C<sup>3</sup>); 126,7 (C<sup>2</sup>); 122,1 (C<sup>7</sup>); 121,0 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,5 (C<sup>11</sup>); 31,9 (C<sup>17</sup>); 29,3 (C<sup>12</sup>); 29,2 (C<sup>16</sup>); 29,1 (C<sup>13,15</sup>); 26,1 (C<sup>14</sup>); 22,8 (C<sup>18</sup>); 14,1 (C<sup>19</sup>).



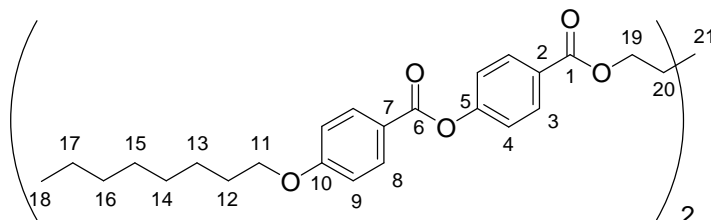
**Ácido 4-(4-deciloibenzoiloxi)benzoico (9e).** Rendimiento: 1,75 g; 88%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 11,17 (s; 1H<sup>21</sup>); 8,20 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 8,76 Hz); 8,15 (d; 2H<sup>8</sup>; J = 8,93 Hz); 7,34 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 8,76 Hz); 6,98 (d; 2H<sup>9</sup>; J = 8,93 Hz); 4,06 (t; 2H<sup>11</sup>; J = 6,54 Hz); 1,83 (q; 2H<sup>12</sup>; J = 6,65 Hz); 1,56-1,19 (m; 14H<sup>13-19</sup>); 0,89 (t; 3H<sup>20</sup>; J = 6,59 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 171,1 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 155,6 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,8 (C<sup>3</sup>); 126,6 (C<sup>2</sup>); 122,0 (C<sup>7</sup>); 121,0 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 31,8 (C<sup>16</sup>); 29,3 (C<sup>12</sup>); 29,2 (C<sup>14</sup>); 29,1 (C<sup>15</sup>); 26,0 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>17</sup>); 14,0 (C<sup>18</sup>). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 171,1 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 155,6 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,8 (C<sup>3</sup>); 126,6 (C<sup>2</sup>); 122,0 (C<sup>7</sup>); 121,0 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 31,9 (C<sup>18</sup>); 29,5 (C<sup>16</sup>); 29,4 (C<sup>17</sup>); 29,3 (C<sup>15</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 28,4 (C<sup>14</sup>); 26,0 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>19</sup>); 14,0 (C<sup>20</sup>).



**5.2.18 Síntesis del dímero 8Bz5.** El compuesto se sintetizó en dos pasos. En primer lugar se preparó el cloruro de 4-octiloxibenzoiloxibenzoilo calentando a reflujo una solución del ácido **9b** (0,8 g; 2,16 mmol), SOCl<sub>2</sub> (3,5 mL) y piridina (6 gotas). Luego de 22 h de agitación a 75 °C se obtuvo una solución color verdosa. Se destiló el SOCl<sub>2</sub> obteniéndose un sólido color ocre que se usó directamente en el próximo paso. Rendimiento: 840 mg; 100 %. A continuación se calentó a reflujo una solución del cloruro (840 mg; 2,16 mmol) y 1,5-pentanodiol (90 mg; 0,86 mmol) en piridina (6 mL). Luego de 72 h de agitación a 125°C se volcó en agua (50mL) destilada y se acidificó con HCl. El precipitado se filtró por vacío y se le realizaron lavados con el líquido de filtrado y agua destilada. El sólido obtenido se retomó con CCl<sub>4</sub> (60 mL) y se lavó con una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 3% (3 x 50 mL) dejándolo en agitación durante 2 h cada lavado. La fase orgánica se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó el solvente. El compuesto se purificó por cromatografía en columna (sílica gel; CHCl<sub>3</sub>). Rendimiento: 0,86 g; 60%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,11 (d; 4H<sup>3</sup>; J = 8,94 Hz); 8,10 (d; 4H<sup>8</sup>; J = 8,73 Hz); 7,28 (d; 4H<sup>4</sup>; J = 8,73 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>9</sup>; J = 8,94 Hz); 4,38 (t; 4H<sup>11</sup>; J = 6,40 Hz); 4,04 (t; 4H<sup>19</sup>; J = 6,55 Hz); 1,94-1,76 (m;



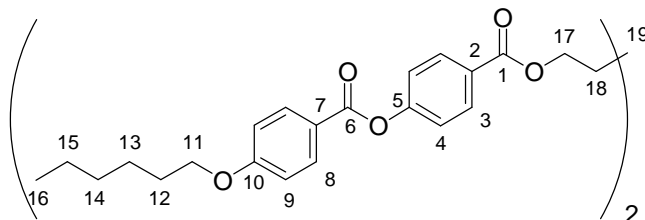
$8\text{H}^{12,20}$ ); 1,54-1,23 (m;  $22\text{H}^{13-17,21}$ ); 0,90 (t;  $6\text{H}^{18}$ ;  $J = 6,73$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,9 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,8 ( $\text{C}^{10}$ ); 154,8 ( $\text{C}^5$ ); 132,4 ( $\text{C}^8$ ); 131,1 ( $\text{C}^3$ ); 127,8 ( $\text{C}^2$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,2 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 64,7 ( $\text{C}^{19}$ ); 31,8 ( $\text{C}^{16}$ ); 29,3 ( $\text{C}^{12}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{14}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{15}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{20}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{13}$ ); 22,6 ( $\text{C}^{17,21}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{18}$ ).



**5.2.19 Síntesis de los dímeros nBzm con  $n = 6-10$ .** Los diésteres se obtuvieron mediante la reacción de los ácidos **9a-e** con los correspondientes dialcoholes. La técnica empleada en todos los casos es la que se describe a continuación de manera genérica.

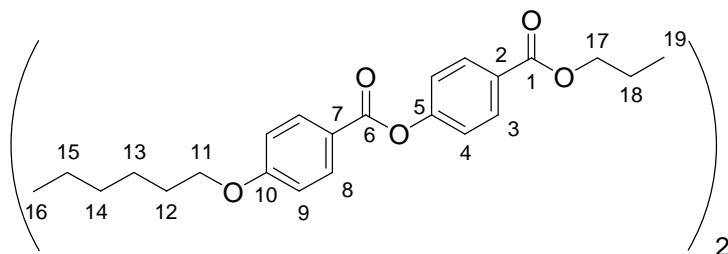
En un balón de dos bocas se colocó con agitación una mezcla del ácido **9** (2,1 mmol) y del diol (1,05 mmol) correspondientes a la cual se agregó DMAP (0,19 mmol) disuelta en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6 mL) observándose la formación de un precipitado blanquecino. Luego de 2 h de agitación a temperatura ambiente se agregó la DCC (3,15 mmol) disuelta en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6 mL). Se continuó la agitación durante 48 h y se filtró para eliminar el sólido. Se evaporó el solvente y se realizó una cromatografía en columna (sílica gel;  $\text{CHCl}_3$ ). Finalmente, por medio de una recristalización en una mezcla de ciclohexano/benceno (5:1) se obtuvo el dímero puro.

**6Bz5.** Rendimiento: 382 mg; 48%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,11 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,88$  Hz); 8,10 (d;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 8,74$  Hz); 7,28 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,67$  Hz); 6,95 (d;  $4\text{H}^9$ ;  $J = 8,85$  Hz); 4,38 (t;  $4\text{H}^{17}$ ;  $J = 6,40$  Hz); 4,04 (t;  $4\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,55$  Hz); 1,94-1,76 (m;  $8\text{H}^{12,18}$ ); 1,70-1,29 (m;  $14\text{H}^{13-15,19}$ ); 0,93 (t;  $6\text{H}^{16}$ ;  $J = 6,98$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,9 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,8 ( $\text{C}^{10}$ ); 154,8 ( $\text{C}^5$ ); 132,4 ( $\text{C}^8$ ); 131,1 ( $\text{C}^3$ ); 127,8 ( $\text{C}^2$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,2 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 64,7 ( $\text{C}^{17}$ ); 31,5 ( $\text{C}^{14}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{12}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{18}$ ); 25,7 ( $\text{C}^{13}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{15}$ ); 22,6 ( $\text{C}^{19}$ ); 14,0 ( $\text{C}^{16}$ ).

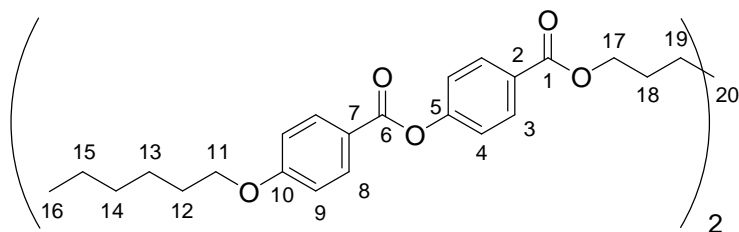


**6Bz6.** Rendimiento: 120 mg; 17%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,13 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,80$  Hz); 8,11 (d;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 8,54$  Hz); 7,28 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,66$  Hz); 6,97 (d;  $4\text{H}^9$ ;  $J = 8,88$  Hz); 4,35 (t;  $4\text{H}^{17}$ ;  $J = 6,53$  Hz); 4,05 (t;  $4\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,54$  Hz); 1,89-1,76 (m;  $8\text{H}^{12,18}$ ); 1,59-1,31 (m;  $16\text{H}^{13-15,19,20}$ ); 0,92 (t;  $6\text{H}^{16}$ ;  $J = 6,97$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,9 ( $\text{C}^1$ ); 164,4 ( $\text{C}^6$ ); 163,8 ( $\text{C}^{10}$ ); 154,8 ( $\text{C}^5$ ); 132,4 ( $\text{C}^8$ ); 131,1

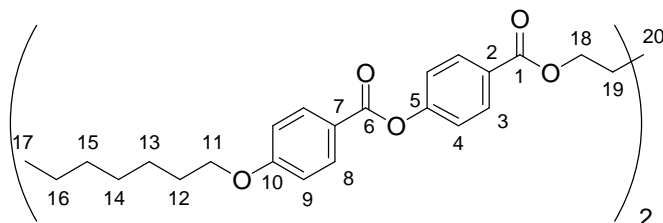
(C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,2 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 65,0 (C<sup>17</sup>); 31,5 (C<sup>14</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 28,7 (C<sup>18</sup>); 25,8 (C<sup>13</sup>); 25,6 (C<sup>19</sup>); 22,6 (C<sup>15</sup>); 14,0 (C<sup>16</sup>).



**6Bz7.** Rendimiento: 120 mg; 21%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,13 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,95 Hz); 8,11 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,79 Hz); 7,29 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,79 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,95 Hz); 4,34 (t; 4H<sup>17</sup>; *J* = 6,61 Hz); 4,05 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,56 Hz); 1,89-1,73 (m; 8H<sup>12,18</sup>); 1,58-1,29 (m; 20H<sup>13-15,19,20</sup>); 0,92 (t; 6H<sup>16</sup>; *J* = 7,07 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,0 (C<sup>1</sup>); 164,4 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,2 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 65,1 (C<sup>17</sup>); 31,5 (C<sup>14</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 29,0 (C<sup>20</sup>); 28,7 (C<sup>18</sup>); 26,0 (C<sup>19</sup>); 25,6 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>15</sup>); 14,0 (C<sup>16</sup>).

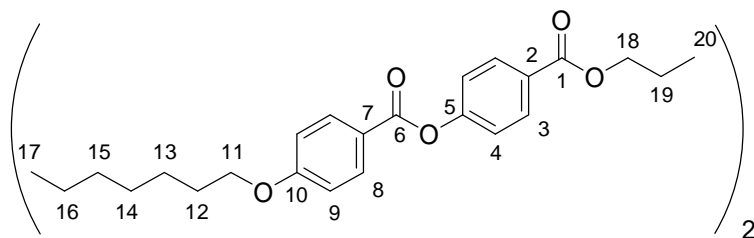


**7Bz5.** Rendimiento: 87 mg; 17%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,11 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,90 Hz); 8,10 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,78 Hz); 7,28 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,74 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,90 Hz); 4,38 (t; 4H<sup>18</sup>; *J* = 6,48 Hz); 4,04 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,47 Hz); 1,94-1,77 (m; 8H<sup>12,19</sup>); 1,71-1,25 (m; 20H<sup>13-16,20</sup>); 0,91 (t; 6H<sup>17</sup>; *J* = 6,76 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,2 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 64,7 (C<sup>18</sup>); 31,8 (C<sup>15</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 29,0 (C<sup>14</sup>); 28,4 (C<sup>19</sup>); 25,9 (C<sup>13</sup>); 22,7 (C<sup>16</sup>); 22,6 (C<sup>20</sup>); 14,0 (C<sup>17</sup>).

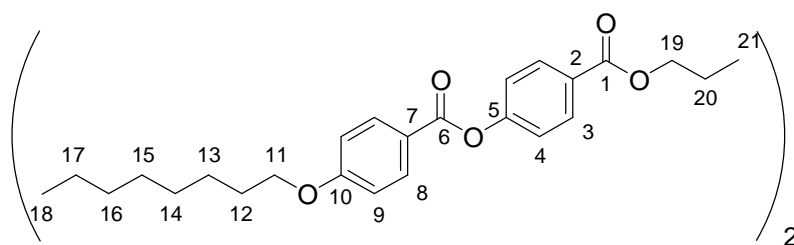


**7Bz6.** Rendimiento: 177 mg; 33%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,13 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,90 Hz); 8,11 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,76 Hz); 7,29 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,81 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,97 Hz); 4,35 (t; 4H<sup>18</sup>; *J* = 6,62 Hz); 4,05 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,66 Hz); 1,90-1,76 (m; 8H<sup>12,19</sup>); 1,62-1,24 (m; 20H<sup>13-16,20</sup>); 0,91 (t; 6H<sup>17</sup>; *J* = 6,71 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,1

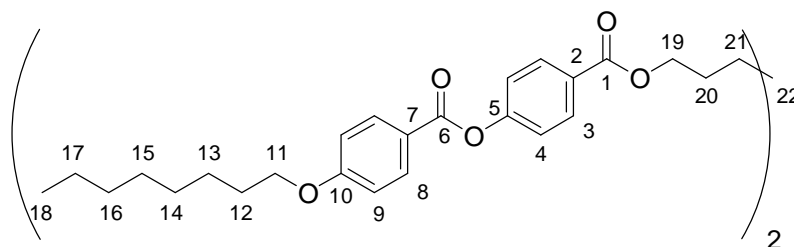
(C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,2 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 65,0 (C<sup>18</sup>); 31,7 (C<sup>15</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 29,0 (C<sup>14</sup>); 28,7 (C<sup>19</sup>); 25,9 (C<sup>13</sup>); 25,8 (C<sup>20</sup>); 22,6 (C<sup>16</sup>); 14,0 (C<sup>17</sup>).



**8Bz6.** Rendimiento: 894 mg; 28%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,13 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,89 Hz); 8,11 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,71 Hz); 7,28 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,79 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,96 Hz); 4,35 (t; 4H<sup>15</sup>; *J* = 6,55 Hz); 4,05 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,55 Hz); 1,91-1,75 (m; 8H<sup>12,20</sup>); 1,59-1,25 (m; 24H<sup>13-17,21</sup>); 0,90 (t; 6H<sup>18</sup>; *J* = 6,78 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,2 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 65,0 (C<sup>19</sup>); 31,8 (C<sup>16</sup>); 29,3 (C<sup>12</sup>); 29,2 (C<sup>14</sup>); 29,1 (C<sup>15</sup>); 28,7 (C<sup>20</sup>); 26,0 (C<sup>21</sup>); 25,8 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>17</sup>); 14,0 (C<sup>18</sup>).

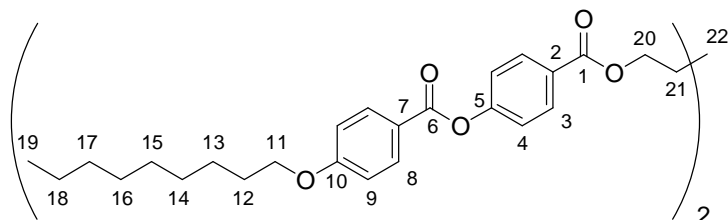


**8Bz7.** Rendimiento: 105 mg; 19%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,13 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,94 Hz); 8,11 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,81 Hz); 7,29 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,81 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,97 Hz); 4,34 (t; 4H<sup>19</sup>; *J* = 6,57 Hz); 4,05 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,60 Hz); 1,89-1,73 (m; 8H<sup>12,20</sup>); 1,58-1,22 (m; 28H<sup>13-17,21,22</sup>); 0,90 (t; 6H<sup>18</sup>; *J* = 6,78 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,1 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 65,1 (C<sup>19</sup>); 31,8 (C<sup>16</sup>); 29,3 (C<sup>12,14</sup>); 29,2 (C<sup>15</sup>); 29,1 (C<sup>22</sup>); 28,9 (C<sup>20</sup>); 28,7 (C<sup>13</sup>); 25,9 (C<sup>21</sup>); 22,6 (C<sup>17</sup>); 14,0 (C<sup>18</sup>).

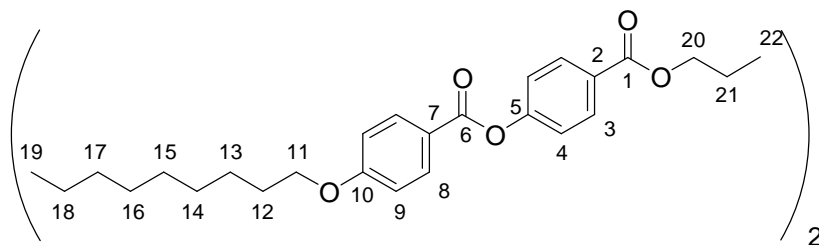


**9Bz5.** Rendimiento: 120 mg; 22%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,10 (d; 8H<sup>3,8</sup>; *J* = 8,44 Hz); 7,28 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 9,38 Hz); 6,94 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,40 Hz); 4,37 (t; 4H<sup>20</sup>; *J* = 6,21 Hz); 4,04 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,41 Hz); 1,96-1,74 (m; 8H<sup>12,21</sup>); 1,72-1,19 (m; 26H<sup>13-18,22</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>19</sup>; *J* = 6,63 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,7 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,8 (C<sup>2</sup>);

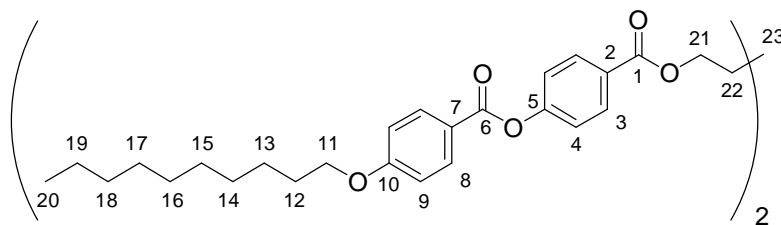
121,8 (C<sup>7</sup>); 121,2 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 64,7 (C<sup>20</sup>); 31,8 (C<sup>17</sup>); 29,5 (C<sup>21</sup>); 29,4 (C<sup>16</sup>); 29,2 (C<sup>14</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 28,4 (C<sup>15</sup>); 26,0 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>18,22</sup>); 14,0 (C<sup>19</sup>).



**9Bz6.** Rendimiento: 120 mg; 23%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,13 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,83 Hz); 8,10 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,69 Hz); 7,29 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,76 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,95 Hz); 4,35 (t; 4H<sup>20</sup>; *J* = 6,62 Hz); 4,05 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,56 Hz); 1,90-1,74 (m; 8H<sup>12,21</sup>); 1,62-1,20 (m; 28H<sup>13-18,22</sup>); 0,90 (t; 6H<sup>19</sup>; *J* = 6,65 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,2 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 65,0 (C<sup>20</sup>); 31,8 (C<sup>17</sup>); 29,5 (C<sup>21</sup>); 29,3 (C<sup>16</sup>); 29,2 (C<sup>14</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 28,7 (C<sup>15</sup>); 26,0 (C<sup>13</sup>); 25,8 (C<sup>22</sup>); 22,6 (C<sup>18</sup>); 14,0 (C<sup>19</sup>).

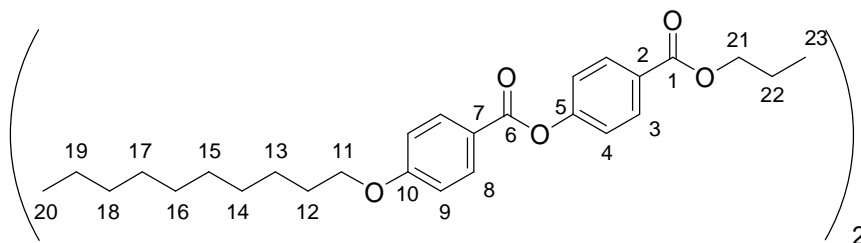


**10Bz5.** Rendimiento: 178 mg; 33%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,11 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,89 Hz); 8,10 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,75 Hz); 7,28 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,79 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,79 Hz); 4,38 (t; 4H<sup>21</sup>; *J* = 6,40 Hz); 4,04 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,46 Hz); 1,95-1,76 (m; 8H<sup>12,22</sup>); 1,71-1,22 (m; 30H<sup>13-19,23</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>20</sup>; *J* = 6,70 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,7 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,8 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,1 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 64,7 (C<sup>21</sup>); 31,9 (C<sup>18</sup>); 29,5 (C<sup>16,22</sup>); 29,4 (C<sup>17</sup>); 29,3 (C<sup>15</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 28,4 (C<sup>14</sup>); 26,0 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>19,23</sup>); 14,0 (C<sup>20</sup>).

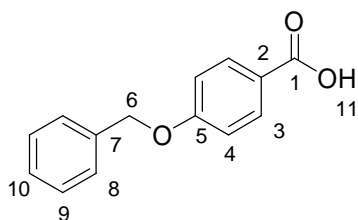


**10Bz6.** Rendimiento: 70 mg; 17%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,13 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,65 Hz); 8,11 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 8,59 Hz); 7,29 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,66 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>9</sup>; *J* = 8,87 Hz); 4,35 (t; 4H<sup>21</sup>; *J* = 6,56 Hz); 4,05 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 6,46 Hz); 1,91-1,74 (m; 8H<sup>12,22</sup>); 1,61-1,21 (m; 32H<sup>13-19,23</sup>); 0,89 (t; 6H<sup>20</sup>; *J* = 6,64 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 164,3 (C<sup>6</sup>); 163,8 (C<sup>10</sup>); 154,8 (C<sup>5</sup>); 132,4 (C<sup>8</sup>); 131,1 (C<sup>3</sup>); 127,9 (C<sup>2</sup>); 121,8 (C<sup>7</sup>); 121,1 (C<sup>4</sup>); 114,4 (C<sup>9</sup>); 68,4 (C<sup>11</sup>); 65,0 (C<sup>21</sup>); 31,9 (C<sup>18</sup>); 29,5

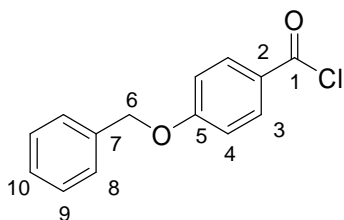
(C<sup>16,22</sup>); 29,4 (C<sup>17</sup>); 29,3 (C<sup>15</sup>); 29,1 (C<sup>12</sup>); 28,7 (C<sup>14</sup>); 26,0 (C<sup>23</sup>); 25,8 (C<sup>13</sup>); 22,6 (C<sup>19</sup>); 14,0 (C<sup>20</sup>).



**5.2.20 Síntesis del ácido 4-benciloxibenzoico (11).** A una solución del ácido 4-hidroxibenzoico en etanol (109 mL) e NaOH 2M (109 mL) se agregó cloruro de bencilo y se calentó a reflujo con agitación. Luego de 2 h se agregó lentamente una solución acuosa de NaOH 5M (87 mL). Después de 1 h de calentamiento se redujo el volumen de la mezcla a la mitad, se adicionó H<sub>2</sub>O (220 mL) y una solución acuosa de HCl 3M (250 mL) para precipitar el sólido, el cual se recrystalizó en etanol absoluto obteniéndose un sólido blanco. P.f.: 188 °C. Rendimiento: 15,6 g; 63 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 9,03 Hz); 7,04 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 9,03 Hz); 7,48-7,31 (m; 5H<sup>8,9,10</sup>); 5,17 (s; 2H<sup>6</sup>).

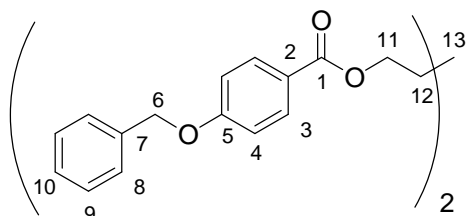


**5.2.21 Síntesis de 1,5-(4-benciloxibenzoiloxi)pentano (12).** Primero se obtuvo el cloruro de 4-benciloxibenzoilo calentando a reflujo una mezcla del ácido 11 (14,50 g; 63,5 mmol), SOCl<sub>2</sub> (28 mL) y dos gotas de piridina durante 5 h en atmósfera de N<sub>2</sub>. Luego se destiló el SOCl<sub>2</sub> remanente obteniéndose así un líquido de color ámbar. Rendimiento: 15,8 g; 98%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,08 (d; 2H<sup>3</sup>; J = 9,00 Hz); 7,04 (d; 2H<sup>4</sup>; J = 9,00 Hz); 7,54-7,31 (m; 5H<sup>8,9,10</sup>); 5,17 (s; 2H<sup>6</sup>).

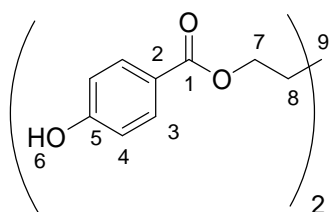


En un segundo paso se calentó a reflujo una solución del cloruro obtenido (15,83 g; 64,2 mmol) y 1,5-pentanodiol (2,91 g; 27,9 mmol) en piridina (60 mL). Luego de 24 h de agitación a 90 °C se volcó en agua (50 mL) destilada y se acidificó con HCl. El precipitado se filtró por vacío y se le realizaron lavados con agua destilada. El sólido obtenido se retomó con

$\text{CCl}_4$  (90 mL) y se lavó con una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 3% (3 x 50 mL) dejándolo en agitación durante 2 h cada lavado. La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó el solvente. El compuesto se recrystalizó dos veces en ácido acético obteniéndose un sólido color beige. Rendimiento: 10,7 g; 71%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,99 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,80$  Hz); 6,98 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,80$  Hz); 7,49-7,29 (m;  $10\text{H}^{8,9,10}$ ); 5,11 (s;  $4\text{H}^6$ ); 4,32 (t;  $4\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,41$  Hz); 1,84 (q;  $4\text{H}^{12}$ ;  $J = 6,90$  Hz); 1,61 (q;  $2\text{H}^{13}$ ;  $J = 6,90$  Hz).



**5.2.22 Síntesis de 1,5-(4-hidroxibenzoiloxi)pentano (13).** En un balón de 100 mL se disolvió el éster **12** (10,69 g; 19,8 mmol) en THF (50 mL) y se agregó Pd/C (10% Pd/C; 200 mg). La mezcla se agitó durante 3 días en atmósfera de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente, luego se separó el Pd/C por filtración, se evaporó el solvente y se recrystalizó el sólido en una mezcla de acetona/agua (1:1) obteniéndose un sólido color ocre. Rendimiento: 5,6 g; 79%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9,14 (s;  $2\text{H}^6$ ); 7,83 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,52$  Hz); 6,80 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,52$  Hz); 4,24 (t;  $4\text{H}^7$ ;  $J = 6,35$  Hz); 1,77 (q;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 6,98$  Hz); 1,55 (q;  $2\text{H}^9$ ;  $J = 7,09$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 166,2 ( $\text{C}^1$ ); 161,5 ( $\text{C}^5$ ); 131,6 ( $\text{C}^3$ ); 121,5 ( $\text{C}^2$ ); 115,2 ( $\text{C}^4$ ); 64,1 ( $\text{C}^7$ ); 28,3 ( $\text{C}^8$ ); 22,6 ( $\text{C}^9$ ).

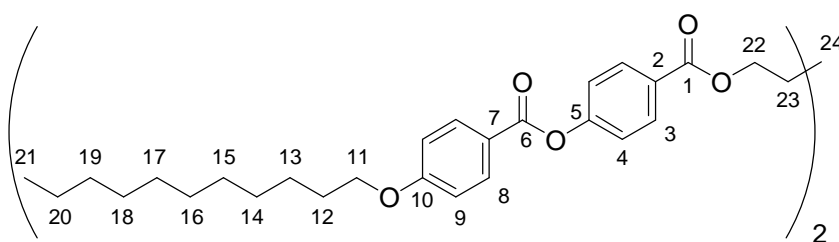


**5.2.23 Síntesis de los dímeros nBz5 con n = 11, 12, 14.** Para la obtención de estos compuestos en primer lugar se sintetizaron los correspondientes cloruros de los ácidos **7f-h** de acuerdo a la técnica descrita para el cloruro de 4-hexiloxibenzoílo (Sección 5.2.14). Luego se sintetizaron los dímeros utilizando una misma metodología la que se describe a continuación de manera genérica.

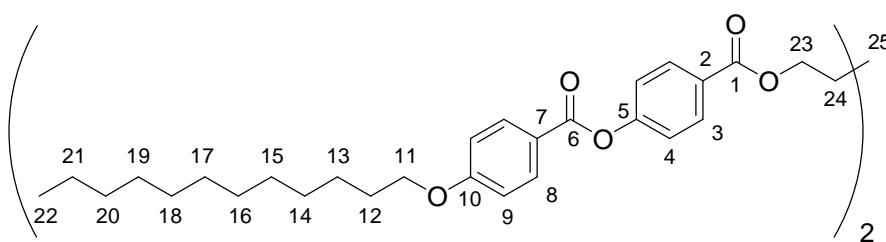
A una suspensión del compuesto **13** (112 mg; 0,33 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) se agregó trietilamina (0,2 mL) y se agitó a temperatura ambiente en atmósfera de  $\text{N}_2$  hasta disolución total. Luego se agrega lentamente y con jeringa una solución del cloruro de ácido correspondiente (0,69 mmol) y se deja en agitación durante 24 h. La mezcla se lavó con una solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  al 5% (3 x 10 mL). Se extrajo la fase orgánica y se evaporó el solvente. El sólido obtenido se disolvió en benceno y nuevamente se realizaron lavados con

la solución de  $\text{NaHCO}_3$  al 5% (10 x 10 mL). La fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y se evaporó el solvente. Finalmente el sólido se recristalizó en una mezcla de benceno/ciclohexano (1:5) obteniéndose el dímero puro.

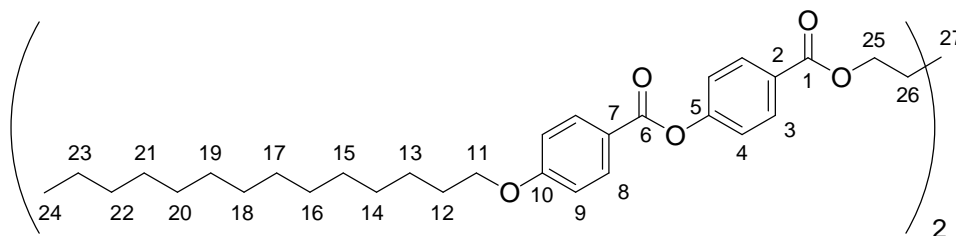
**11Bz5.** Rendimiento: 123 mg; 43%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,11 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,93$  Hz); 8,10 (d;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 8,78$  Hz); 7,28 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,78$  Hz); 6,94 (d;  $4\text{H}^9$ ;  $J = 8,93$  Hz); 4,37 (t;  $4\text{H}^{22}$ ;  $J = 6,39$  Hz); 4,04 (t;  $4\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,55$  Hz); 1,93-1,76 (m;  $8\text{H}^{12,23}$ ); 1,70-1,21 (m;  $34\text{H}^{13-20,24}$ ); 0,89 (t;  $6\text{H}^{21}$ ;  $J = 6,69$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,9 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,7 ( $\text{C}^{10}$ ); 154,8 ( $\text{C}^5$ ); 132,4 ( $\text{C}^8$ ); 131,1 ( $\text{C}^3$ ); 127,8 ( $\text{C}^2$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,1 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 64,7 ( $\text{C}^{22}$ ); 31,9 ( $\text{C}^{19}$ ); 29,6 ( $\text{C}^{23}$ ); 29,5 ( $\text{C}^{17,18}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{15}$ ); 29,3 ( $\text{C}^{12}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{14}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{16}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{13}$ ); 22,6 ( $\text{C}^{20,24}$ ); 14,1 ( $\text{C}^{21}$ ).



**12Bz5.** Rendimiento: 196 mg; 48%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,11 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,97$  Hz); 8,10 (d;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 8,79$  Hz); 7,28 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,76$  Hz); 6,94 (d;  $4\text{H}^9$ ;  $J = 8,93$  Hz); 4,37 (t;  $4\text{H}^{23}$ ;  $J = 6,40$  Hz); 4,04 (t;  $4\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,54$  Hz); 1,94-1,76 (m;  $8\text{H}^{12,24}$ ); 1,70-1,21 (m;  $38\text{H}^{13-21,25}$ ); 0,88 (t;  $6\text{H}^{22}$ ;  $J = 6,66$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,9 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,7 ( $\text{C}^{10}$ ); 154,8 ( $\text{C}^5$ ); 132,4 ( $\text{C}^8$ ); 131,1 ( $\text{C}^3$ ); 127,8 ( $\text{C}^2$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,1 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 64,7 ( $\text{C}^{23}$ ); 31,9 ( $\text{C}^{20}$ ); 29,6 ( $\text{C}^{16,24}$ ); 29,5 ( $\text{C}^{17,18}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{15}$ ); 29,3 ( $\text{C}^{19}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{12}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{14}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{13}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{21,25}$ ); 14,1 ( $\text{C}^{22}$ ).



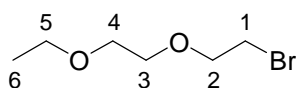
**14Bz5.** Rendimiento: 120 mg; 47%. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8,11 (d;  $4\text{H}^3$ ;  $J = 8,95$  Hz); 8,10 (d;  $4\text{H}^8$ ;  $J = 8,81$  Hz); 7,28 (d;  $4\text{H}^4$ ;  $J = 8,77$  Hz); 6,94 (d;  $4\text{H}^9$ ;  $J = 8,95$  Hz); 4,37 (t;  $4\text{H}^{25}$ ;  $J = 6,41$  Hz); 4,04 (t;  $4\text{H}^{11}$ ;  $J = 6,54$  Hz); 1,93-1,76 (m;  $8\text{H}^{12,26}$ ); 1,70-1,22 (m;  $46\text{H}^{13-23,27}$ ); 0,88 (t;  $6\text{H}^{24}$ ;  $J = 6,68$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 165,9 ( $\text{C}^1$ ); 164,3 ( $\text{C}^6$ ); 163,7 ( $\text{C}^{10}$ ); 154,8 ( $\text{C}^5$ ); 132,4 ( $\text{C}^8$ ); 131,1 ( $\text{C}^3$ ); 127,8 ( $\text{C}^2$ ); 121,8 ( $\text{C}^7$ ); 121,1 ( $\text{C}^4$ ); 114,4 ( $\text{C}^9$ ); 68,4 ( $\text{C}^{11}$ ); 64,7 ( $\text{C}^{25}$ ); 31,9 ( $\text{C}^{22}$ ); 29,7 ( $\text{C}^{26}$ ); 29,5 ( $\text{C}^{15-20}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{21}$ ); 29,1 ( $\text{C}^{12}$ ); 28,4 ( $\text{C}^{14}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{13}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{23,27}$ ); 14,1 ( $\text{C}^{24}$ ).



**5.2.24 Síntesis de 1-(2-bromoetoxi)-2-etoxietano (14).** Para la síntesis de este compuesto en primer lugar se preparó el tosilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo como se describe a continuación. A una solución de NaOH (27%) se agregó con agitación vigorosa, 2-(2-etoxietoxi)etanol (33,5 g; 0,25 moles). Posteriormente se agregó, en forma lenta, cloruro de tosilo pulverizado en un mortero (47 g; 0,25 moles). Luego de 24 h de agitación a una temperatura inferior a 20 °C, se agregó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) e NaOH al 10% (25 mL). Se volcó en una ampolla de decantación y se separaron las fases. La fase acuosa se volvió a extraer con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). La fase orgánica obtenida se lavó con NaOH al 10% (2 x 15 mL), se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se evaporó el solvente. Se retomó la muestra líquida con CCl<sub>4</sub> (100 mL) y se agregó H<sub>2</sub>O (100 mL), se agitó durante 20 minutos y se separaron las fases. Este procedimiento se repitió 4 veces. Se secó la fase orgánica con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y evaporó obteniéndose un líquido denso color caramelo. Rendimiento: 57,5 g; 79%.

A continuación se sintetizó el bromuro de litio. En un erlenmeyer que contenía Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (40,0 g; 0,54 moles) se agregaron mediante una ampolla de decantación HBr concentrado (182 mL) hasta pH = 3. Se calentó a sequedad obteniéndose un sólido grisáceo. Se colocó en una cápsula de porcelana y se llevó a sequedad total. Se mortereó rápidamente y se obtuvo un polvo higroscópico blanco. Rendimiento: 124 g; 88%.

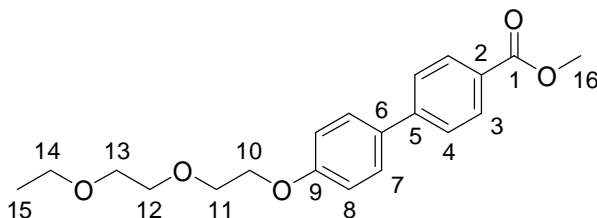
Finalmente se sintetizó el compuesto **14** colocando en un balón acetona anhidra (220 mL), el tosilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (34,4 g; 0,12 moles) y BrLi (10,4 g; 0,12 moles). Se calentó a reflujo durante 24 h bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La solución tomó coloración café con leche y pasó de transparente a opaca. El sólido obtenido se filtró y a la solución remanente se le evaporó el solvente en evaporador rotatorio. El concentrado se retomó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL), se lavó con agua (2 x 150 mL), se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se evaporó el solvente. Se obtuvo así un líquido denso color caramelo. Rendimiento: 21,4 g; 91%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 3,78 (t; 2H<sup>2</sup>; J = 6,4 Hz); 3,74 (t; 2H<sup>3</sup>; J = 6,4 Hz); 3,66 (t; 2H<sup>4</sup>; J = 6,4 Hz); 3,48 (c; 2H<sup>5</sup>; J = 7,06 Hz); 3,45 (t; 2H<sup>1</sup>; J = 7,2 Hz); 1,18 (t; 3H<sup>6</sup>; J = 7,06 Hz).



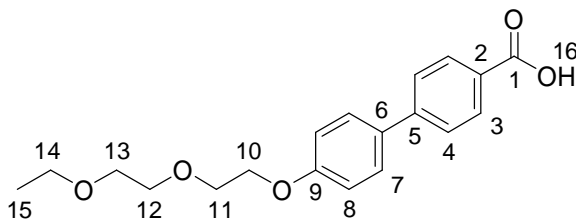
**5.2.25 Ácido 4'-[2-(2-etoxi etoxi)]-4-bifenilcarboxílico (15).** El compuesto se obtuvo en dos pasos. Primero se sintetizó el éster metílico como se detalla a continuación. En un balón de



dos bocas se calentó a reflujo y con agitación una mezcla de 4'-hidroxibifenileno-4-carboxilato de metilo (7,5 g; 32,8 mmol) y DMF (9 mL) hasta disolución total. Se agregó  $K_2CO_3$  (10,9 g; 79,2 mmol) previamente mortereado y seco. Se formó una solución de color amarillenta a la cual se le agregó lentamente a través de ampolla igualadora de presión el bromuro **14** (8,4 g; 42,7 mmol) disuelto en DMF (1 mL). Se dejó a reflujo durante tres días formándose un precipitado marrón. Se precipitó la mezcla de reacción en 150 mL de agua destilada y se filtró por Büchner. El sólido se dejó secar por pasaje de aire durante 24 h obteniéndose un sólido amarillento. Rendimiento: 8,0 g; 71 %. Se separó 1,0 g de compuesto para futuros análisis, el cual se recristalizó en caliente con ciclohexano (20 mL). Rendimiento: 0,95 g; 95 %. P.f.: 95 °C. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,05 (d;  $2H^3$ ;  $J = 8,4$  Hz); 7,59 (d;  $2H^4$ ;  $J = 8,40$  Hz); 7,53 (d;  $2H^7$ ;  $J = 8,77$  Hz); 6,98 (d;  $2H^8$ ;  $J = 8,78$  Hz); 4,17 (t;  $2H^{10}$ ;  $J = 5,01$  Hz); 3,91 (s;  $3H^{16}$ ); 3,87 (t;  $2H^{11}$ ;  $J = 5,01$  Hz); 3,73 (t;  $2H^{12}$ ;  $J = 4,95$  Hz); 3,62 (t;  $2H^{13}$ ;  $J = 4,95$  Hz); 3,52 (c;  $2H^{14}$ ;  $J = 7,05$  Hz); 1,20 (t;  $3H^{15}$ ;  $J = 7,06$  Hz).

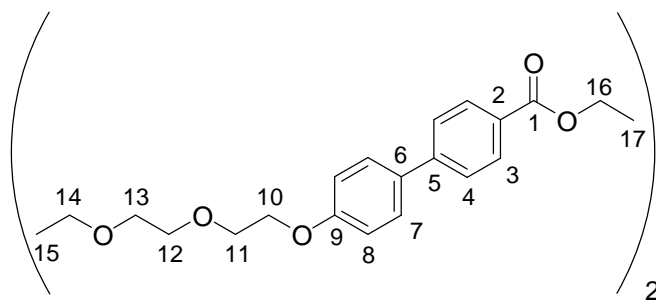


A continuación se calentó a reflujo una mezcla del éster obtenido (3,5 g; 16,3 mmol) con una solución de KOH (3,0 g; 53,4 mmol) en etanol (95 mL) y agua (5 mL) durante 24 h. La mezcla resultante se volcó sobre agua (150 mL) y se agregó HCl concentrado (20 mL) hasta pH ácido. Se formó un precipitado blanco que se filtró en un Büchner, se lavó con  $H_2O$  y luego se dejó secar por pasaje de aire, obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 1,28 g; 38%. P.f.: 195-197 °C. RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8,12 (d;  $2H^3$ ;  $J = 7,05$  Hz); 7,62 (d;  $2H^4$ ;  $J = 7,06$  Hz); 7,54 (d;  $2H^7$ ;  $J = 7,25$  Hz); 6,99 (d;  $2H^8$ ;  $J = 7,25$  Hz); 4,18 (t;  $2H^{10}$ ;  $J = 3,63$  Hz); 3,88 (t;  $2H^{11}$ ;  $J = 3,63$  Hz); 3,73 (t;  $2H^{12}$ ;  $J = 3,62$  Hz); 3,62 (t;  $2H^{13}$ ;  $J = 3,63$  Hz); 3,54 (c;  $2H^{14}$ ;  $J = 6,87$  Hz); 1,21 (t;  $3H^{15}$ ;  $J = 6,87$  Hz).

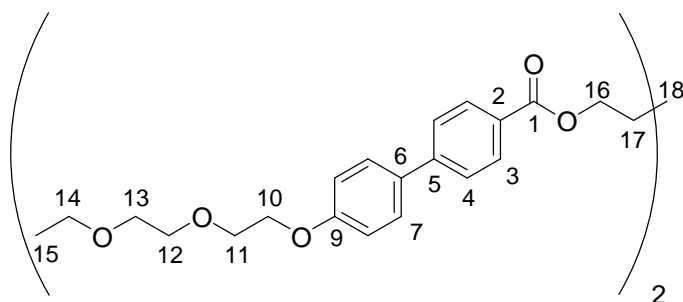


**5.2.26 Síntesis de los dímeros E<sub>3</sub>Bm.** Los diésteres se obtuvieron mediante la reacción del cloruro del ácido **15** con los correspondientes dialcoholes siguiendo la metodología detallada para la obtención de los dímeros **nBm** (Sección 5.2.10).

**E<sub>3</sub>B4.** Rendimiento: 235 mg; 70%. P.f.: 124-126 °C. NMR-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,22 (d; 4H<sup>3</sup>; J = 8,39 Hz); 7,67 (d; 4H<sup>4</sup>; J = 8,39 Hz); 7,58 (d; 4H<sup>7</sup>; J = 8,39 Hz); 6,94 (d; 4H<sup>8</sup>; J = 9,16 Hz); 4,49-4,36 (m; 4H<sup>16</sup>); 4,20 (t; 4H<sup>10</sup>; J = 4,96 Hz); 3,90 (t; 4H<sup>11</sup>; J = 4,96 Hz); 3,73 (t; 4H<sup>12</sup>; J = 4,20 Hz); 3,62 (t; 4H<sup>13</sup>; J = 4,20 Hz); 3,54 (c; 4H<sup>14</sup>; J = 7,06 Hz); 2,05-1,92 (m; 4H<sup>17</sup>); 1,22 (t; 6H<sup>15</sup>, J = 7,06), NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,2 (C<sup>1</sup>); 159,0 (C<sup>9</sup>); 144,3 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>3</sup>); 130,5 (C<sup>2</sup>); 128,2 (C<sup>7</sup>); 127,6 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 70,8 (C<sup>12</sup>); 69,7 (C<sup>13</sup>); 69,5 (C<sup>11</sup>); 67,7 (C<sup>10</sup>); 64,4 (C<sup>16</sup>); 66,5 (C<sup>14</sup>); 25,6 (C<sup>17</sup>); 15,0 (C<sup>15</sup>).

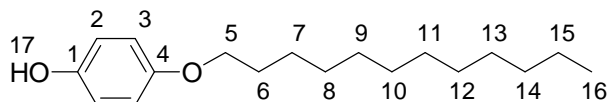


**E<sub>3</sub>B5.** Rendimiento: 196 mg; 63%. P.f.: 92 °C. NMR-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,22 (d; 4H<sup>3</sup>; J = 8,45 Hz); 7,68 (d; 4H<sup>4</sup>; J = 8,45 Hz); 7,59 (d; 4H<sup>7</sup>; J = 8,77 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>8</sup>; J = 9,01 Hz); 4,39 (t; 4H<sup>16</sup>; J = 6,40 Hz); 4,21 (t; 4H<sup>10</sup>; J = 4,92 Hz); 3,90 (t; 4H<sup>11</sup>; J = 4,92 Hz); 3,00-3,69 (m; 4H<sup>12</sup>); 3,67-3,60 (m; 4H<sup>13</sup>); 3,55 (c; 4H<sup>14</sup>; J = 7,01 Hz); 1,95-1,75 (m; 4H<sup>17</sup>); 1,58-1,23 (m; 2H<sup>18</sup>); 1,23 (t; 6H<sup>15</sup>, J = 7,00). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,2 (C<sup>1</sup>); 159,2 (C<sup>9</sup>); 144,5 (C<sup>5</sup>); 132,5 (C<sup>3</sup>); 130,6 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 127,8 (C<sup>6</sup>); 126,6 (C<sup>4</sup>); 115,2 (C<sup>8</sup>); 71,0 (C<sup>12</sup>); 68,9 (C<sup>13</sup>); 68,2 (C<sup>11</sup>); 67,6 (C<sup>10</sup>); 64,9 (C<sup>16</sup>); 63,0 (C<sup>14</sup>); 28,4 (C<sup>17</sup>); 22,5 (C<sup>18</sup>); 15,1 (C<sup>15</sup>).



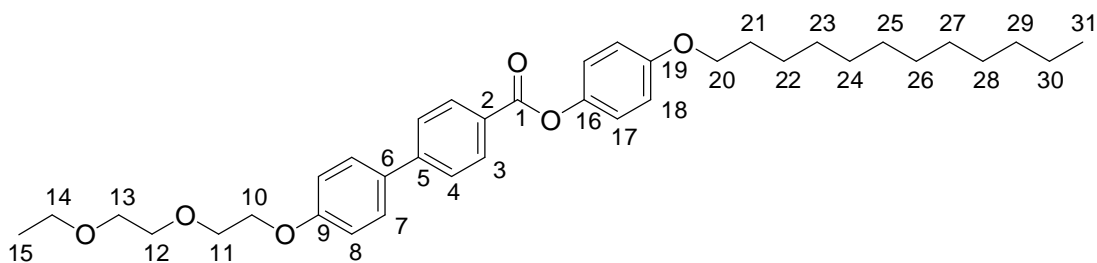
**5.2.27 Síntesis de 4-dodeciloxifenol (16).** A una solución de hidroquinona (27,3 g; 0,15 mmol) y bromuro de dodecilo (27,3 g; 0,15 mmol) en ciclohexanona (75 mL) se agregó K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (31,1 g; 0,225 mmol). Luego que la mezcla de reacción se calentara a refluxo durante toda la noche, se eliminó el solvente por destilación al vacío. El residuo se retomó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL) a fin de separar la hidroquinona. La mezcla se filtro a través de una columna con sílica gel, usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluyente y luego el volumen se redujo a 50 mL. El compuesto obtenido se recristalizó en hexanos filtrándolo en un rango de temperatura de 30 – 60 °C (350

mL). Rendimiento: 22%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6,78-6,76 (m; 2H<sup>2,3</sup>); 4,43 (s; 1H<sup>17</sup>); 3,90 (t; 2H<sup>5</sup>; *J* = 6,68 Hz); 1,76 (q; 2H<sup>6</sup>; *J* = 6,68 Hz); 1,36-1,25 (m; 18H<sup>7-15</sup>); 0,90 (t; 3H<sup>16</sup>; *J* = 6,67 Hz). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 153,9 (C<sup>1</sup>); 149,7 (C<sup>4</sup>); 116,4 (C<sup>2</sup>); 116,1 (C<sup>3</sup>); 69,2 (C<sup>5</sup>); 32,3 (C<sup>14</sup>); 29,8 (C<sup>6, 8-12</sup>); 29,7 (C<sup>13</sup>); 26,5 (C<sup>7</sup>); 23,1 (C<sup>15</sup>); 14,1 (C<sup>16</sup>).



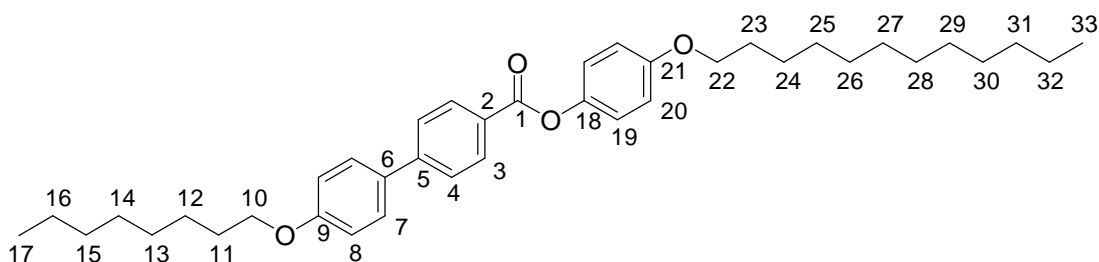
### 5.2.28 Síntesis de los monómeros nBPM12

**E<sub>3</sub>BPM12.** Una mezcla del ácido **15** (0,92 g; 3,2 mmol) y SOCl<sub>2</sub> (5 mL) se calentó a reflujo durante 4 h. El SOCl<sub>2</sub> remanente se eliminó por destilación a presión reducida hasta obtener un peso constante. Luego, se agregó una solución del fenol **16** (1,32 g; 4,7 mmol) en piridina (4 mL). Luego de 3 h de agitación a 125 °C, la mezcla se volcó en una mezcla de ácido sulfúrico con hielo picado (50 mL) y se extrajo la capa acuosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 100 mL). La fase orgánica se lavó con una solución acuosa saturada de NH<sub>4</sub>Cl (20 mL), una solución saturada de NaCl (20 mL) y se secó con CaCl<sub>2</sub>/MgSO<sub>4</sub>. Se evaporó el solvente obteniéndose un sólido que se recrystalizó sucesivamente en CHCl<sub>3</sub>/EtOH (1:4), ciclohexano/EtOH (1:2) y finalmente en ciclohexano/EtOH (3:2). Rendimiento: 0,88 g; 47%. NMR-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,21 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,77 Hz); 7,67 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,77 Hz); 7,58 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 8,77 Hz); 7,12 (d; 2H<sup>17</sup>; *J* = 8,20 Hz); 7,02 (d; 2H<sup>18</sup>; *J* = 8,20 Hz); 6,92 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,77 Hz); 4,20 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 5,34 Hz); 3,96 (t; 2H<sup>20</sup>; *J* = 6,68 Hz); 3,90 (t; 2H<sup>11</sup>; *J* = 5,33 Hz); 3,74 (t; 2H<sup>12</sup>; *J* = 5,53 Hz); 3,62 (t; 2H<sup>13</sup>; *J* = 5,34 Hz); 3,54 (c; 2H<sup>14</sup>; *J* = 6,87 Hz); 1,77 (m; 2H<sup>21</sup>); 1,22-1,27 (m; 18H<sup>22-30</sup>); 1,20 (t; 3H<sup>15</sup>; *J* = 6,87 Hz); 0,88 (t; 2H<sup>31</sup>; *J* = 6,87 Hz), NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,4 (C<sup>1</sup>); 159,2 (C<sup>9</sup>); 156,9 (C<sup>19</sup>); 145,8 (C<sup>16</sup>); 144,4 (C<sup>5</sup>); 132,5 (C<sup>3</sup>); 130,6 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 127,8 (C<sup>6</sup>); 126,6 (C<sup>4</sup>); 122,4 (C<sup>17</sup>); 115,2 (C<sup>8,18</sup>); 71,0 (C<sup>12</sup>); 69,9 (C<sup>13</sup>); 69,7 (C<sup>11</sup>); 68,5 (C<sup>10</sup>); 67,6 (C<sup>20</sup>); 66,7 (C<sup>14</sup>); 31,9 (C<sup>29</sup>); 29,6-29,3 (C<sup>21, 23-28</sup>); 26,0 (C<sup>22</sup>); 22,6 (C<sup>30</sup>); 15,1 (C<sup>15</sup>); 14,1 (C<sup>31</sup>).



**8BPM12.** Una mezcla del ácido **3c** (1,04 g; 3,2 mmol) y SOCl<sub>2</sub> (5 mL) se calentó a reflujo durante 4 h. El SOCl<sub>2</sub> remanente se eliminó por destilación a presión reducida hasta obtener un peso constante. A continuación se agregó una solución del fenol **16** (1,076 g; 3,8 mmol) en piridina (15 mL). Luego de 24 h de agitación bajo reflujo, la mezcla se volcó en una solución

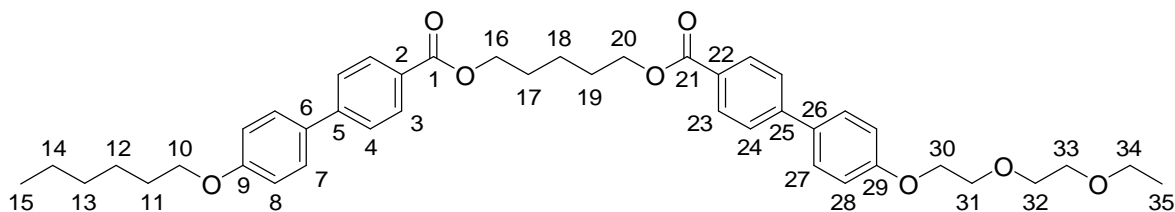
acuosa de HCl al 10%. El sólido obtenido se recristalizó primero en ciclohexano/EtOH (1:3) y luego dos veces en ciclohexano/EtOH (2:5). Rendimiento: 0,32 g; 18%. NMR-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,23 (d; 2H<sup>3</sup>; *J* = 8,58 Hz); 7,69 (d; 2H<sup>4</sup>; *J* = 8,58 Hz); 7,60 (d; 2H<sup>7</sup>; *J* = 8,77 Hz); 7,14 (d; 2H<sup>19</sup>; *J* = 9,15 Hz); 7,01 (d; 2H<sup>20</sup>; *J* = 8,97 Hz); 6,94 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 9,15 Hz); 4,03 (t; 2H<sup>22</sup>; *J* = 6,68 Hz); 3,98 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,68 Hz); 1,81 (m; 4H<sup>11; 23</sup>); 1,33-1,22 (m; 28H<sup>12-16,24-32</sup>); 0,90 (m; 6H<sup>17, 33</sup>), NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,4 (C<sup>1</sup>); 159,2 (C<sup>9</sup>); 156,9 (C<sup>21</sup>); 145,9 (C<sup>18</sup>); 144,4 (C<sup>5</sup>); 132,1 (C<sup>3</sup>); 130,6 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 127,7 (C<sup>6</sup>); 126,6 (C<sup>4</sup>); 122,4 (C<sup>19</sup>); 115,2 (C<sup>8</sup>); 115,0 (C<sup>20</sup>); 68,5 (C<sup>22</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 31,9 (C<sup>31,15</sup>); 29,6 (C<sup>11,13,23,25-29</sup>); 29,4 (C<sup>14,30</sup>); 26,1 (C<sup>12,24</sup>); 22,7 (C<sup>16,32</sup>); 14,1 (C<sup>17,33</sup>).



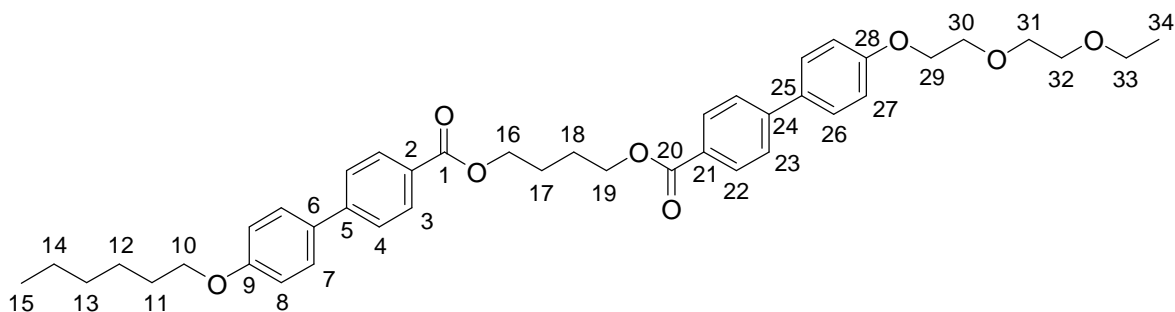
**5.2.29 Síntesis de los dímeros E<sub>3</sub>,nBm.** Estos compuestos se sintetizaron en tres pasos siguiendo una misma metodología, la cual se ejemplifica detalladamente a continuación.

**E<sub>3</sub>,6B5.** En primer lugar se preparó el cloruro del ácido **15** calentando a reflujo una solución del ácido **15** (1,07 g; 3,2 mmol), SOCl<sub>2</sub> (5 mL) y piridina (1 gota). Se destiló el SOCl<sub>2</sub> remanente hasta obtener un peso constante. Rendimiento: 1,24 g; 98%.

A continuación se calentó a reflujo una solución del cloruro del ácido **15** (0,620 g; 1,80 mmol) y **6b** (0,513 g; 1,33 mmol) en piridina (4 mL), Luego de 14 h de agitación a 135 °C se diluyó con CHCl<sub>3</sub> (25 mL) y se agregó HCl al 40% (60 mL) y agua (30 mL), Se lavó con CHCl<sub>3</sub> (3 x 10 mL), se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se evaporó el solvente obteniéndose un sólido oscuro, éste se disolvió en una mezcla de etanol (20 mL) y MEK (20 mL), se evaporó el solvente y se recristalizó en ácido acético (40 mL). Rendimiento: 0,300 g; 32%. P.f.: 138 °C. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,07 (d; 4H<sup>3,23</sup>; *J* = 8,38 Hz); 7,61 (d; 4H<sup>4,24</sup>; *J* = 8,38 Hz); 7,54 (d; 4H<sup>7,27</sup>; *J* = 8,58 Hz); 7,00 (d; 2H<sup>28</sup>; *J* = 8,58 Hz); 6,96 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 8,38 Hz); 4,51-4,36 (m; 4H<sup>16,20</sup>); 4,20 (t; 2H<sup>30</sup>; *J* = 4,95 Hz); 4,01 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,56 Hz); 3,89 (t; 2H<sup>31</sup>; *J* = 4,97 Hz); 3,77-3,70 (m; 2H<sup>32</sup>); 3,66-3,59 (m; 2H<sup>33</sup>); 3,55 (c; 2H<sup>34</sup>; *J* = 6,93 Hz); 2,06-1,90 (m; 4H<sup>17,19</sup>); 1,81 (q; 2H<sup>11</sup>; *J* = 6,67 Hz); 1,59-1,28 (m; 8H<sup>12-14,18</sup>); 1,22 (t; 3H<sup>35</sup>; *J* = 7,04 Hz); 1,00-0,84 (m; 3H<sup>15</sup>). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,5 (C<sup>1,21</sup>); 159,5 (C<sup>29</sup>); 159,1 (C<sup>9</sup>); 145,3 (C<sup>25</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,6 (C<sup>23</sup>); 132,2 (C<sup>3</sup>); 130,1 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,1 (C<sup>28</sup>); 115,0 (C<sup>8</sup>); 71,0 (C<sup>32</sup>); 69,9 (C<sup>33</sup>); 69,6 (C<sup>31</sup>); 68,2 (C<sup>30</sup>); 67,6 (C<sup>10</sup>); 66,7 (C<sup>34</sup>); 64,4 (C<sup>16,20</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 25,7 (C<sup>17,19</sup>); 25,6 (C<sup>12</sup>); 22,6 (C<sup>14,18</sup>); 15,1 (C<sup>35</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).

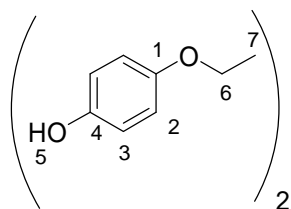


**E<sub>3</sub>,6B<sub>4</sub>**. Rendimiento: 2,36 g; 53%. P.f.: 165 °C. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,06 (d; 4H<sup>3,22</sup>; *J* = 8,40 Hz); 7,58 (d; 4H<sup>4,23</sup>; *J* = 7,23 Hz); 7,52 (d; 4H<sup>7,26</sup>; *J* = 8,58 Hz); 6,98 (d; 2H<sup>27</sup>; *J* = 7,44 Hz); 6,96 (d; 2H<sup>8</sup>; *J* = 7,44 Hz); 4,38 (t; 4H<sup>16,19</sup>; *J* = 6,37 Hz); 4,18 (t; 2H<sup>29</sup>; *J* = 4,94 Hz); 4,00 (t; 2H<sup>10</sup>; *J* = 6,60 Hz); 3,89 (t; 2H<sup>30</sup>; *J* = 4,96 Hz); 3,77-3,71 (m; 2H<sup>31</sup>); 3,66-3,60 (m; 2H<sup>32</sup>); 3,55 (c; 2H<sup>33</sup>; *J* = 7,00 Hz); 1,94-1,59 (m; 6H<sup>11,17,18</sup>); 1,54-1,28 (m; 6H<sup>12-14</sup>); 1,22 (t; 3H<sup>34</sup>; *J* = 7,08 Hz); 0,96-0,87 (m; 3H<sup>15</sup>). RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,5 (C<sup>1,20</sup>); 159,5 (C<sup>28</sup>); 159,1 (C<sup>9</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 144,9 (C<sup>24</sup>); 132,5 (C<sup>22</sup>); 132,1 (C<sup>3</sup>); 130,0 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,3 (C<sup>6</sup>); 126,6 (C<sup>23</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 115,1 (C<sup>27</sup>); 114,9 (C<sup>8</sup>); 71,0 (C<sup>31</sup>); 69,9 (C<sup>32</sup>); 69,7 (C<sup>30</sup>); 68,2 (C<sup>29</sup>); 67,6 (C<sup>10</sup>); 66,7 (C<sup>33</sup>); 64,6 (C<sup>16,19</sup>); 31,6 (C<sup>13</sup>); 29,2 (C<sup>11</sup>); 28,4 (C<sup>12</sup>); 25,7 (C<sup>17,18</sup>); 22,6 (C<sup>14</sup>); 15,1 (C<sup>34</sup>); 14,0 (C<sup>15</sup>).



**5.2.30 Síntesis de espaciadores difenólicos** Fueron sintetizados de acuerdo al método descrito por Griffin y Heavens.<sup>91</sup>

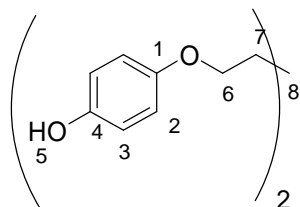
**1,4-bis-(4-hidroxifenoxi)butano (17a)**. Se recristalizó dos veces en etanol al 75% obteniéndose un polvo blanco. P.f.: 190-192 °C. Rendimiento: 0,54 g; 23%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> 5:1): δ: 7,39 (s; 2H<sup>5</sup>); 6,93 (s; 8H<sup>2,3</sup>); 3,87 (t; 4H<sup>6</sup>); 1,82 (m; 4H<sup>7</sup>).



**1,5-bis-(4-hidroxifenoxi)pentano (17b)**. Se recristalizó dos veces en etanol al 50% obteniéndose un polvo blanco. P.f.: 90-92 °C. Rendimiento: 0,75 g; 54%. RMN-<sup>1</sup>H

<sup>91</sup> *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1981, 19, 951-969

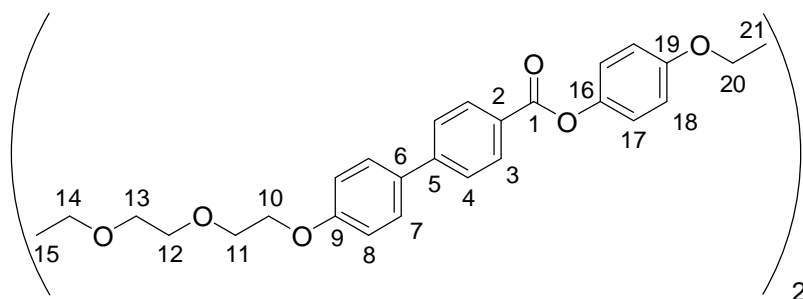
(CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> 5:1):  $\delta$ : 7,96 (s; 2H<sup>5</sup>); 6,62 (s; 8H<sup>2,3</sup>); 3,78 (t; 4H<sup>6</sup>;  $J = 6,48$  Hz); 1,76-1,42 (m; 6H<sup>7,8</sup>).



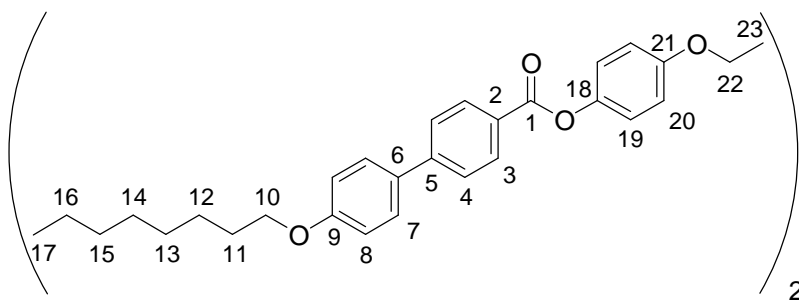
**5.2.31 Síntesis de los dímeros E<sub>3</sub>BPm y 8BPm.** Estos compuestos se sintetizaron siguiendo una misma metodología, la cual se detalla de manera genérica a continuación.

En un balón se colocó SOCl<sub>2</sub> (0,369 g; 3,1 mmol) en baño de hielo y se le agregó lentamente y con jeringa durante aproximadamente 10 min piridina (2;5 mL). La mezcla se mantuvo a 0 °C durante 30 min y luego se agregó lentamente durante 10 min una solución del ácido **15** ó **3c** (2,8 mmol) en piridina (5 mL). Se quitó el baño y la mezcla de reacción se agitó por 30 min. A continuación se agregó una solución del difenol correspondiente (1,0 mmol) en piridina (4 mL) y se calentó la mezcla a 80 °C durante 4 h. Una vez que la mezcla alcanzó la temperatura ambiente se volcó en ácido acético (20 mL) a 0 °C, se filtró el sólido obtenido y este se lavó con etanol (3 x 10 mL). Mediante la recristalización del sólido se obtuvo el dímero puro.

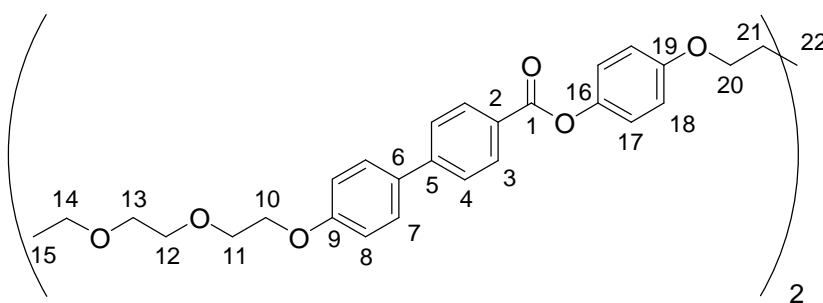
**E<sub>3</sub>BP4.** Se recristalizó primero en tolueno y luego en piridina obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 0,43 g; 48%. NMR-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 8,22 (d; 4H<sup>3</sup>;  $J = 8,39$  Hz); 7,67 (d; 4H<sup>4</sup>;  $J = 8,39$  Hz); 7,58 (d; 4H<sup>7</sup>;  $J = 8,39$  Hz); 7,14 (d; 4H<sup>17</sup>;  $J = 8,96$  Hz); 7,02 (d; 4H<sup>18</sup>;  $J = 8,96$  Hz); 6,94 (d; 4H<sup>8</sup>;  $J = 9,16$  Hz); 4,20 (t; 4H<sup>10</sup>;  $J = 4,96$  Hz); 4,06 (t; 4H<sup>20</sup>;  $J = 5,53$  Hz); 3,90 (t; 4H<sup>11</sup>;  $J = 4,96$  Hz); 3,73 (t; 4H<sup>12</sup>;  $J = 4,20$  Hz); 3,62 (t; 4H<sup>13</sup>;  $J = 4,20$  Hz); 3,54 (c; 4H<sup>14</sup>;  $J = 7,06$  Hz); 2,0 (m; 4H<sup>24</sup>); 1,22 (t; 6H<sup>15</sup>,  $J = 7,06$ ), NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 165,2 (C<sup>1</sup>); 159,0 (C<sup>9</sup>); 156,5 (C<sup>19</sup>); 145,6 (C<sup>16</sup>); 144,3 (C<sup>5</sup>); 132,3 (C<sup>3</sup>); 130,5 (C<sup>2</sup>); 128,2 (C<sup>7</sup>); 127,6 (C<sup>6</sup>); 126,4 (C<sup>4</sup>); 122,5 (C<sup>17</sup>); 115,0 (C<sup>8,18</sup>); 70,8 (C<sup>12</sup>); 69,7 (C<sup>13</sup>); 69,5 (C<sup>11</sup>); 67,7 (C<sup>10</sup>); 67,4 (C<sup>20</sup>); 66,5 (C<sup>14</sup>); 25,9 (C<sup>21</sup>); 15,0 (C<sup>15</sup>).



**8BP4.** Se recristalizó dos veces en piridina obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 0,42 g; 38%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,19 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,64 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,55 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,39 Hz); 7,12 (d; 4H<sup>20</sup>; *J* = 8,96 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>21</sup>; *J* = 8,96 Hz); 6,92 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 9,16 Hz); 4,05 - 4,00 (m; 4H<sup>10,23</sup>); 1,79 (m; 4H<sup>11</sup>); 1,40-1,24 (m; 4H<sup>12-16,24</sup>); 0,88 (t; 6H<sup>17</sup>), NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,4 (C<sup>1</sup>); 159,9 (C<sup>9</sup>); 155,4 (C<sup>22</sup>); 146,0 (C<sup>19</sup>); 144,8 (C<sup>5</sup>); 130,7 (C<sup>3</sup>); 129,4 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 128,1 (C<sup>6</sup>); 126,6 (C<sup>4</sup>); 122,5 (C<sup>20</sup>); 115,3 (C<sup>8, 21</sup>); 68,2 (C<sup>10</sup>); 64,8 (C<sup>23</sup>); 31,8 (C<sup>15</sup>); 29,4 (C<sup>11,13,14</sup>); 28,7 (C<sup>12</sup>); 22,9 (C<sup>16</sup>); 14,0 (C<sup>24</sup>); 13,8 (C<sup>17</sup>).

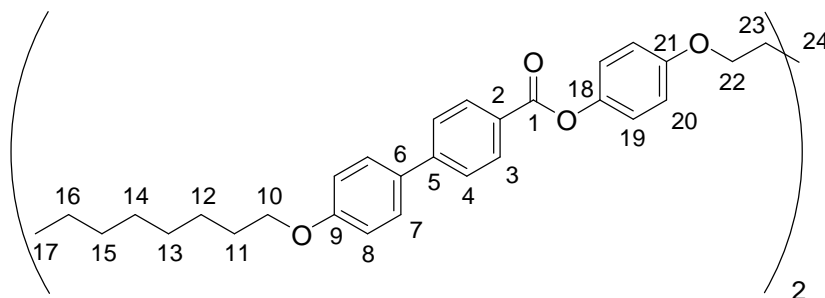


**E<sub>3</sub>BP5.** Se recristalizó en piridina obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 0,48 g; 45%. NMR-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,22 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,45 Hz); 7,68 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,45 Hz); 7,59 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,77 Hz); 7,14 (d; 4H<sup>17</sup>; *J* = 9,01 Hz); 6,77 (d; 4H<sup>18</sup>; *J* = 8,77 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 9,01 Hz); 4,21 (t; 4H<sup>10</sup>; *J* = 4,92 Hz); 4,02 (t; 4H<sup>20</sup>; *J* = 6,27 Hz); 3,90 (t; 4H<sup>11</sup>; *J* = 4,92 Hz); 3,00-3,69 (m; 4H<sup>12</sup>); 3,67-3,60 (m; 4H<sup>13</sup>); 3,55 (c; 4H<sup>14</sup>; *J* = 7,01 Hz); 1,89 (q; 4H<sup>21</sup>; *J* = 6,75 Hz); 1,75-1,50 (m; 2H<sup>22</sup>); 1,23 (t; 6H<sup>15</sup>, *J* = 7,00). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,2 (C<sup>1</sup>); 159,2 (C<sup>9</sup>); 156,8 (C<sup>19</sup>); 145,8 (C<sup>16</sup>); 144,5 (C<sup>5</sup>); 132,5 (C<sup>3</sup>); 130,6 (C<sup>2</sup>); 128,4 (C<sup>7</sup>); 127,8 (C<sup>6</sup>); 126,6 (C<sup>4</sup>); 122,4 (C<sup>17</sup>); 115,2 (C<sup>8,18</sup>); 71,0 (C<sup>12</sup>); 68,9 (C<sup>13</sup>); 68,2 (C<sup>11</sup>); 67,6 (C<sup>10</sup>); 67,0 (C<sup>20</sup>); 63,0 (C<sup>14</sup>); 29,0 (C<sup>22</sup>); 22,7 (C<sup>21</sup>); 15,1 (C<sup>15</sup>).

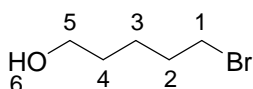


**8BP5.** Se recristalizó dos veces en piridina obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento: 0,42 g; 31%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,22 (d; 4H<sup>3</sup>; *J* = 8,30 Hz); 7,68 (d; 4H<sup>4</sup>; *J* = 8,30 Hz); 7,59 (d; 4H<sup>7</sup>; *J* = 8,68 Hz); 7,14 (d; 4H<sup>20</sup>; *J* = 8,80 Hz); 7,00 (d; 4H<sup>21</sup>; *J* = 8,80 Hz); 6,95 (d; 4H<sup>8</sup>; *J* = 9,01 Hz); 4,02 (t; 4H<sup>10,22</sup>; *J* = 6,40 Hz); 1,95 - 1,77 (m; 8H<sup>11,23</sup>); 1,74-1,22 (m; 4H<sup>12-16,24</sup>); 0,90 (t; 6H<sup>17</sup>; *J* = 6,67 Hz). <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ: 165,9 (C<sup>1</sup>); 160,0 (C<sup>9</sup>); 157,2 (C<sup>21</sup>); 146,3 (C<sup>18</sup>); 144,9

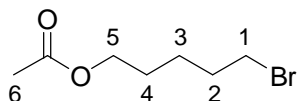
(C<sup>5</sup>); 132,5 (C<sup>3</sup>); 131,1 (C<sup>2</sup>); 128,8 (C<sup>7</sup>); 128,1 (C<sup>6</sup>); 127,0 (C<sup>4</sup>); 122,5 (C<sup>19</sup>); 115,6 (C<sup>8</sup>); 115,4 (C<sup>20</sup>); 68,7 (C<sup>10,22</sup>); 32,2 (C<sup>15</sup>); 29,6 (C<sup>11,13,23</sup>); 29,5 (C<sup>14</sup>); 26,5 (C<sup>12</sup>); 23,2 (C<sup>16</sup>); 23,1 (C<sup>24</sup>); 14,5 (C<sup>17</sup>).



**5.2.32 Síntesis de 8B5P.** En primer lugar se sintetizó el 5-bromopentanol siguiendo la técnica descrita para el 6-bromohexanol (Sección 5.2.5) obteniéndose un líquido color caramelo. Rendimiento: 9,3 g; 87 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3,57 (t; 2H<sup>5</sup>;  $J = 6,23$  Hz); 3,32 (t; 2H<sup>1</sup>;  $J = 6,76$  Hz); 1,90 (q; 2H<sup>2</sup>;  $J = 6,88$  Hz); 1,67-1,47 (m; 4H<sup>3,4</sup>), 1,34 (s; 1H<sup>6</sup>).



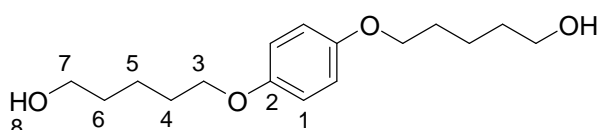
A partir de este alcohol halogenado se obtuvo el 5-acetil-1-bromopentano (**18**). Para ello se preparó una suspensión del bromoalcohol (8,47 g; 51 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (70 mL), se agregó trietilamina (9 mL) y se agitó a temperatura ambiente en atmósfera de N<sub>2</sub> hasta disolución total. Luego se agregó lentamente y con jeringa una solución de cloruro de acetilo (4,40 g; 56 mmol) y se dejó en agitación durante 20 h. La mezcla es lavada con una solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> al 5%. Se extrajo la fase orgánica y se evaporó el solvente obteniéndose un líquido color caramelo. Rendimiento: 9,2 g; 86 %. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 4,09 (t; 2H<sup>5</sup>;  $J = 6,49$  Hz); 3,42 (t; 2H<sup>1</sup>;  $J = 6,72$  Hz); 2,06 (s; 3H<sup>6</sup>); 1,91 (q; 2H<sup>2</sup>;  $J = 7,09$  Hz); 1,68 (q; 2H<sup>4</sup>;  $J = 7,01$  Hz); 1,53 (q; 2H<sup>3</sup>;  $J = 7,10$  Hz).



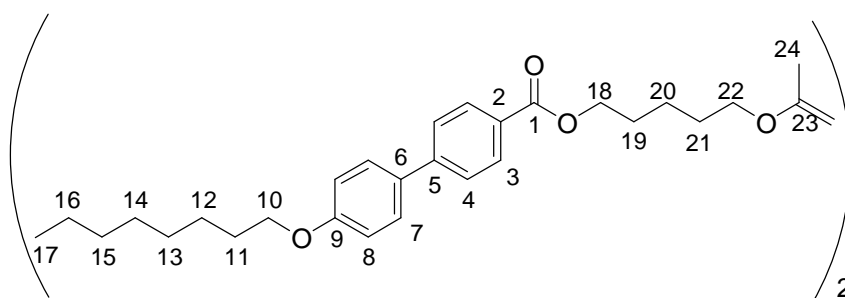
**1,4-(5-hidroxi-pentiloxi)-benceno (19).** Se calentó a reflujo y con agitación una mezcla de hidroquinona (0,7 g; 6 mmol) y DMF (15 mL) hasta disolución total. Se agregó K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 g; 36 mmol) previamente seco y mortereado. Se mantuvo el calentamiento a reflujo a una temperatura de 130 °C durante 1 h y luego se agregó el bromuro **18** (3,0 g; 14 mmol). Después de 24 h de calentamiento a reflujo a 120 °C se volcó la mezcla de reacción en 100 mL de agua destilada. Se retomó el sólido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se lavó con NaOH al 5% (2 x 25 mL). Se evaporó el solvente obteniéndose un sólido color chocolate. Rendimiento: 1,2 g; 65%.



Luego se realizó la hidrólisis calentando a reflujo una mezcla del compuesto anterior (1,2 g; 4,2 mmol) con una solución de KOH (0,8 g; 13,9 mmol) en etanol (25 mL) y agua (1,5 mL) durante 24 h. La mezcla resultante se volcó sobre agua (50 mL) y se agregó HCl concentrado (10 mL) hasta pH ácido. Se formó un precipitado blanco que se filtró, se lavó con H<sub>2</sub>O y luego se dejó secar por pasaje de aire. Finalmente se recrystalizó en acetato de etilo obteniéndose un sólido color ocre. Rendimiento: 0,70 g; 76%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6,80 (s; 4H<sup>1</sup>); 3,90 (t; 4H<sup>3</sup>; J = 6,26 Hz); 3,66 (t; 4H<sup>7</sup>; J = 6,19 Hz); 1,86-1,45 (m; 12H<sup>4,5,6,8</sup>). NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 152,9 (C<sup>2</sup>); 115,4 (C<sup>1</sup>); 68,4 (C<sup>3</sup>); 62,7 (C<sup>7</sup>); 32,4 (C<sup>6</sup>); 29,1 (C<sup>4</sup>); 22,3 (C<sup>5</sup>).

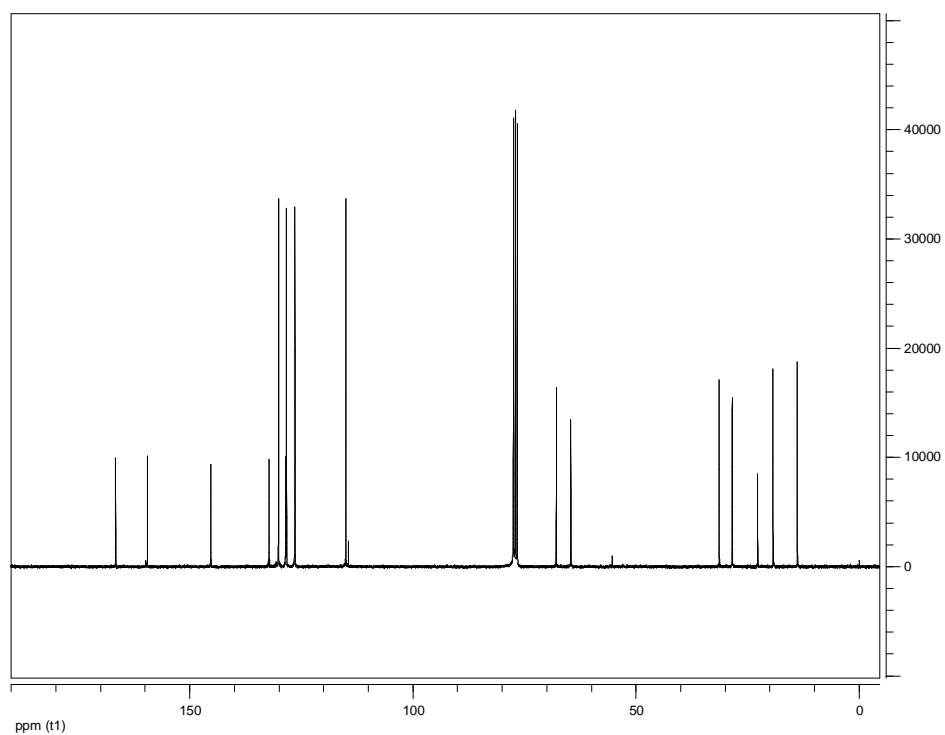
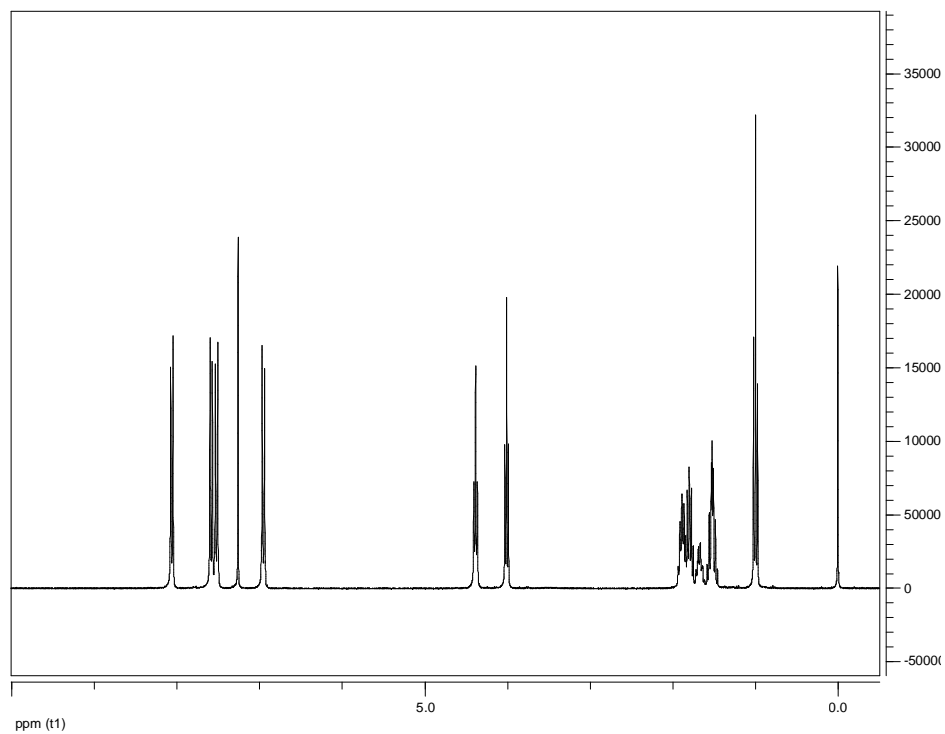
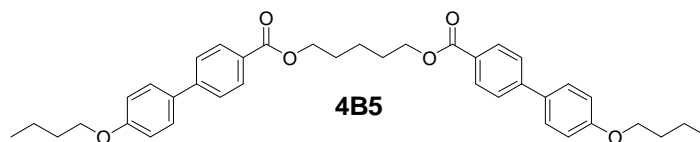


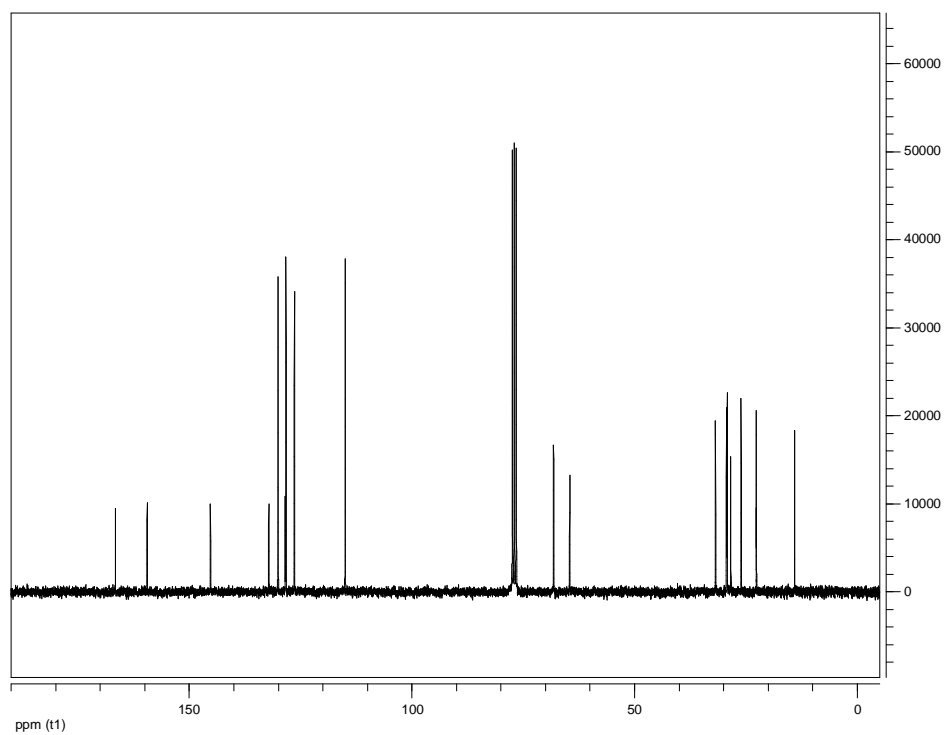
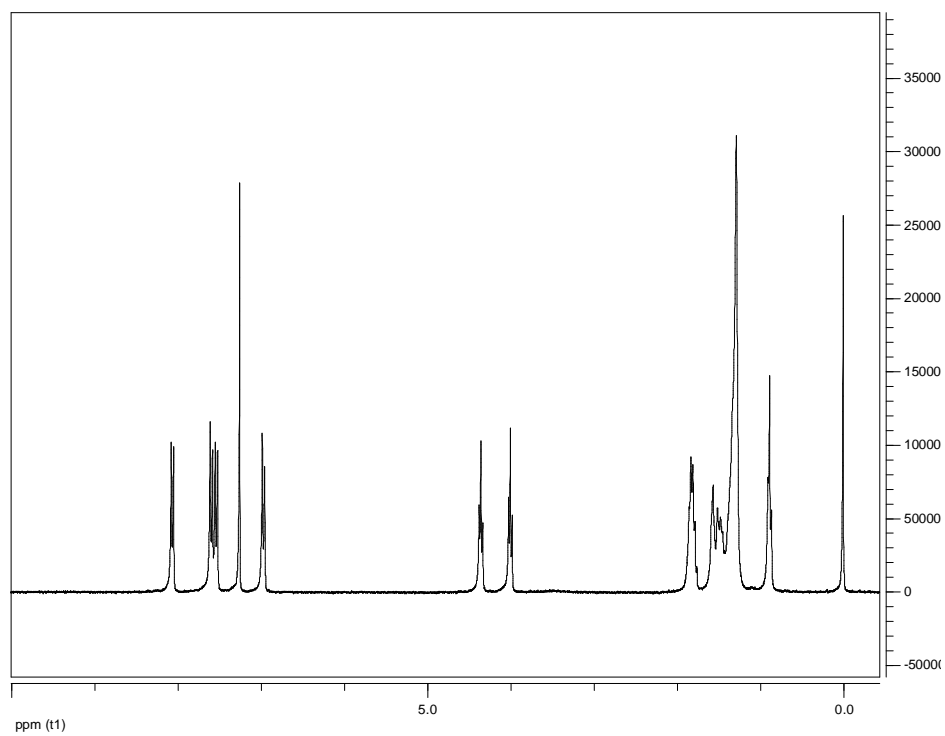
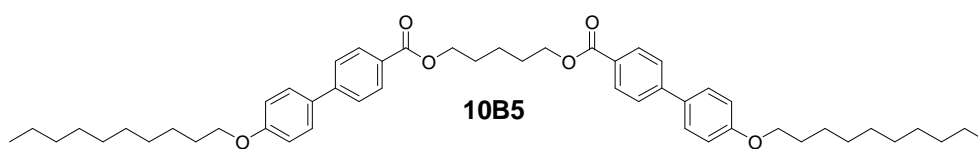
**8B5P.** Este compuesto se sintetizó siguiendo la metodología detallada para los dímeros **nBm-hh** (Sección 5.2.10), utilizando el cloruro del ácido **3c** y el dialcohol **19**. El sólido obtenido se recrystalizó primero en ácido acético y luego en piridina. Rendimiento: 215 mg; 60%. RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,06 (d; 4H<sup>3</sup>; J = 8,45 Hz); 7,60 (d; 4H<sup>4</sup>; J = 8,45 Hz); 7,54 (d; 4H<sup>7</sup>; J = 8,77 Hz); 6,97 (d; 4H<sup>8</sup>; J = 8,77 Hz); 6,81 (s; 4H<sup>24</sup>); 4,35 (t; 4H<sup>18</sup>; J = 6,48 Hz); 3,99 (t; 4H<sup>10</sup>; J = 6,57 Hz); 3,93 (t; 4H<sup>22</sup>; J = 6,34 Hz); 1,91-1,20 (m; 36H<sup>11-16,19-21</sup>); 0,88 (t; 6H<sup>17</sup>; J = 6,75 Hz), NMR-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δ: 166,6 (C<sup>1</sup>); 159,4 (C<sup>9</sup>); 153,1 (C<sup>23</sup>); 146,0 (C<sup>19</sup>); 145,2 (C<sup>5</sup>); 132,2 (C<sup>6</sup>); 130,0 (C<sup>3</sup>); 128,4 (C<sup>2</sup>); 128,3 (C<sup>4</sup>); 126,4 (C<sup>7</sup>); 115,4 (C<sup>8</sup>); 114,9 (C<sup>24</sup>); 68,3 (C<sup>10</sup>); 68,1 (C<sup>22</sup>); 64,8 (C<sup>18</sup>); 31,8 (C<sup>15</sup>); 29,4 (C<sup>19</sup>); 29,2 (C<sup>13</sup>); 29,0 (C<sup>21</sup>); 28,5 (C<sup>11,14</sup>); 26,0 (C<sup>12</sup>); 22,7 (C<sup>20</sup>); 22,6 (C<sup>16</sup>); 14,1 (C<sup>17</sup>).

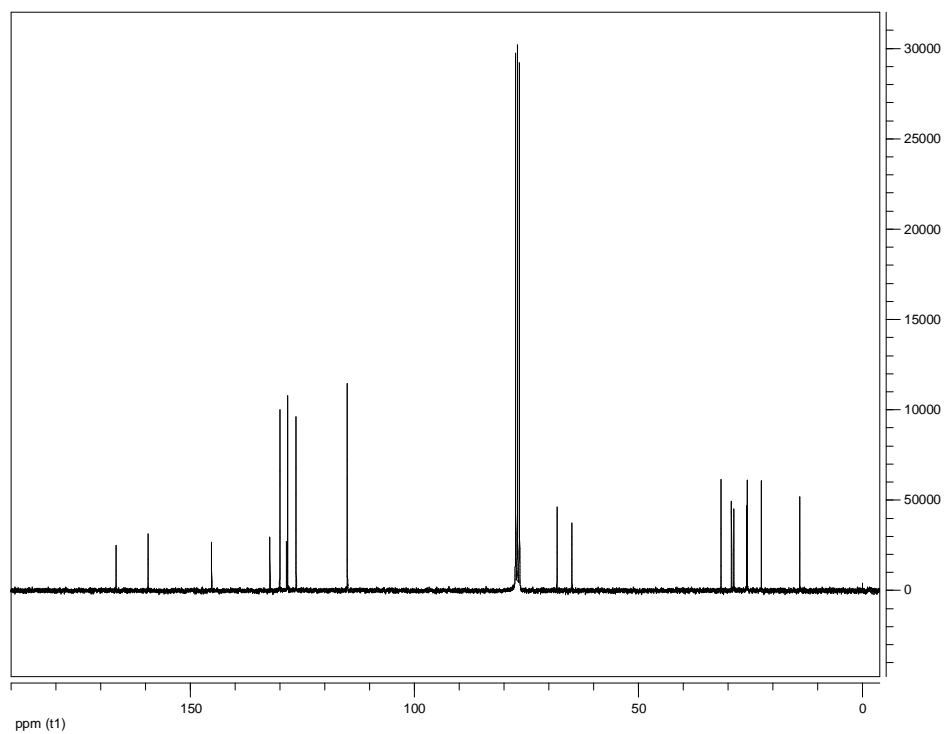
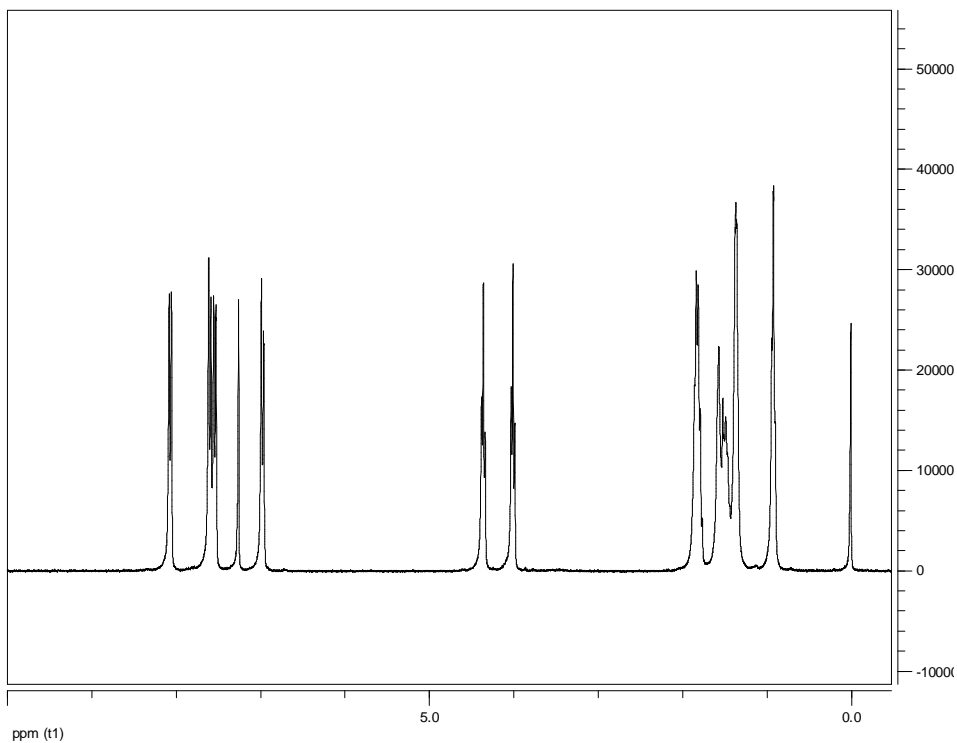
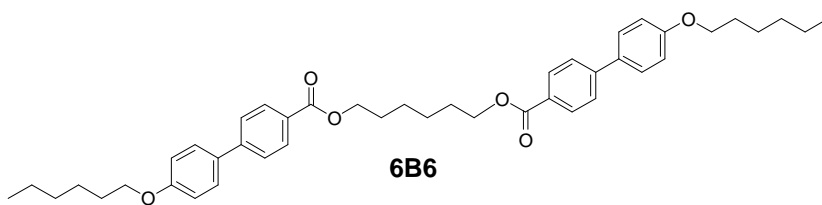


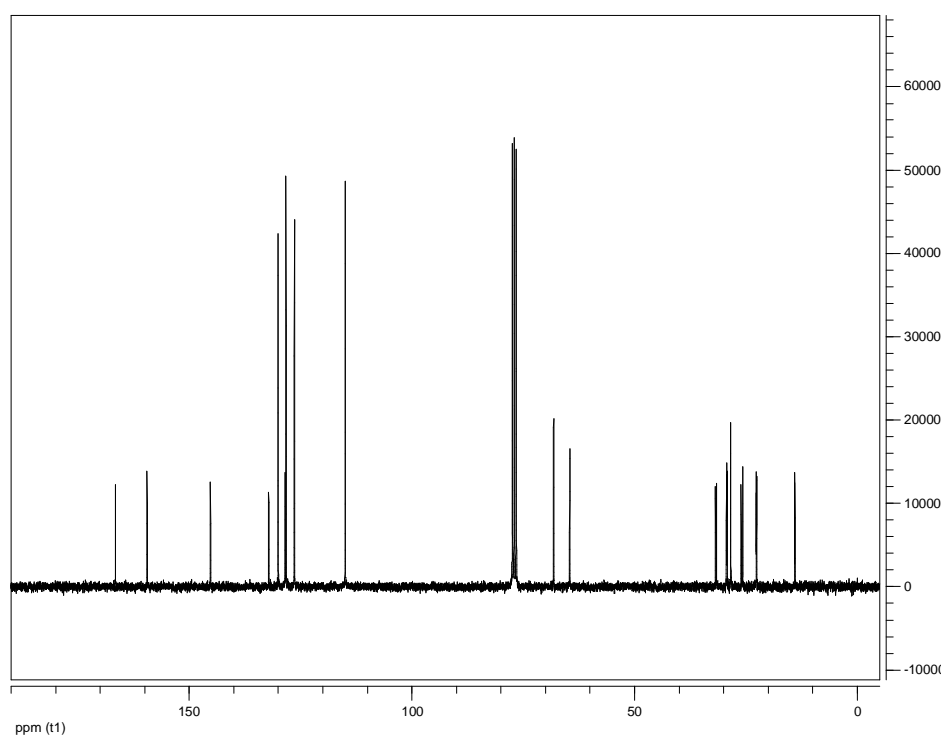
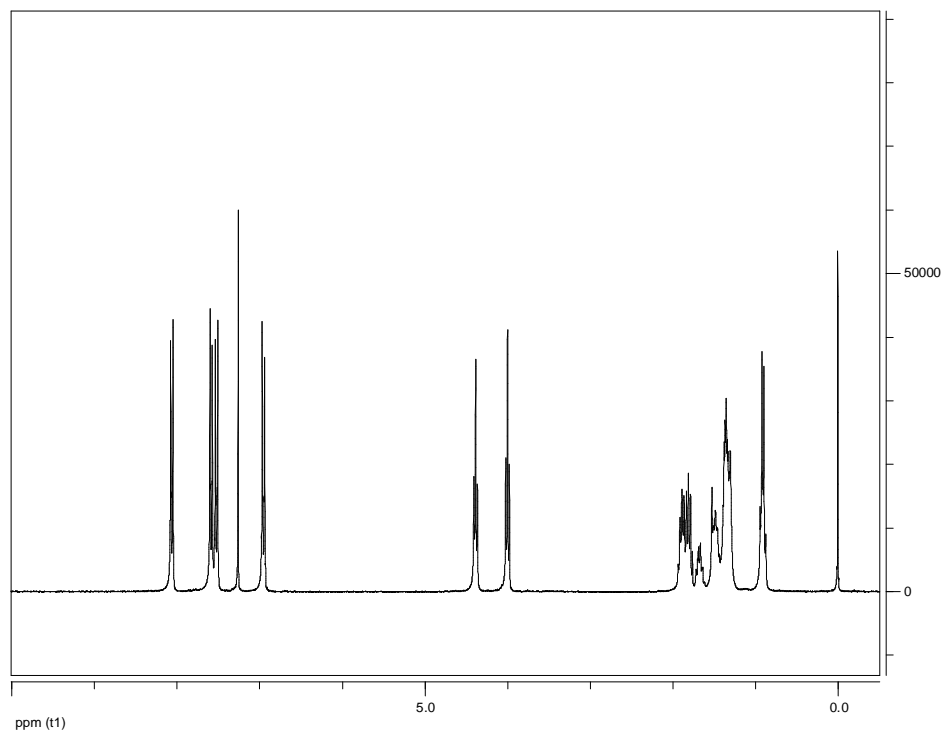
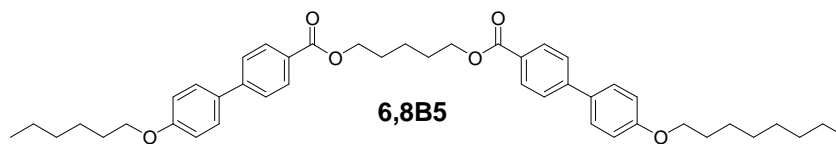
## A1 Espectros de RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .

### A1.1 Dímeros de la serie nBm simétricos y asimétricos.

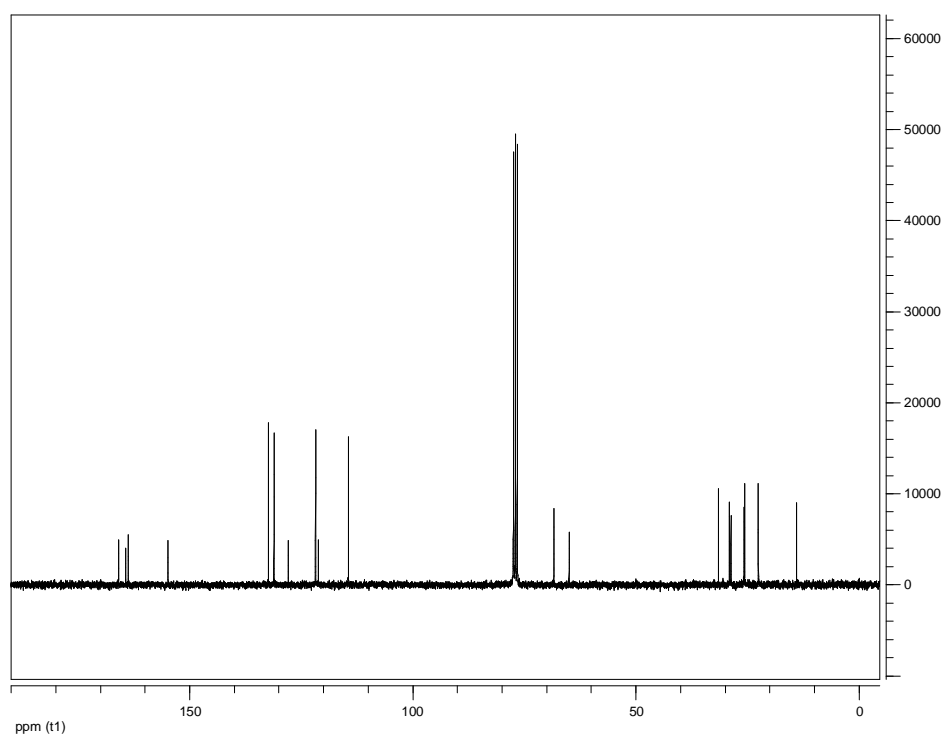
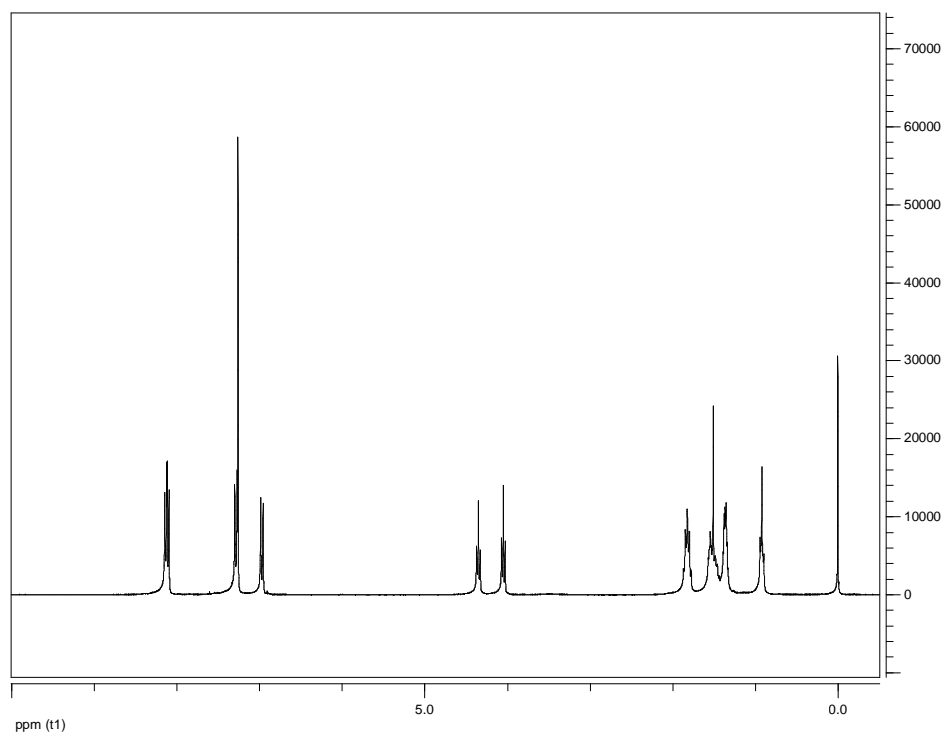
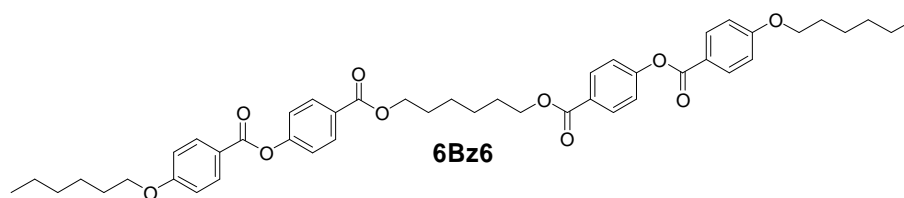


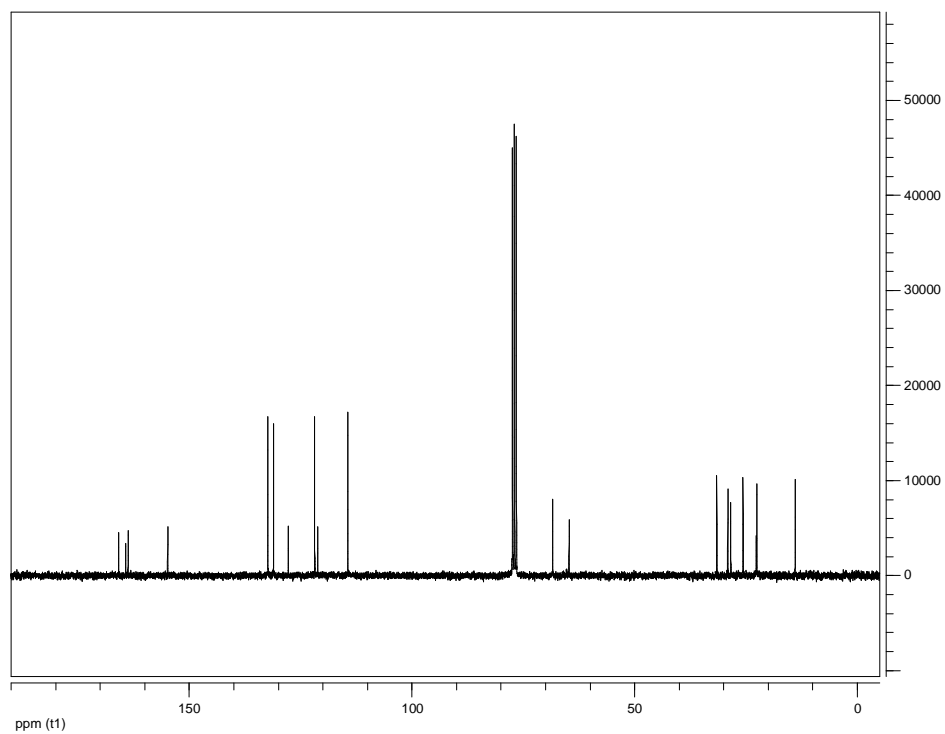
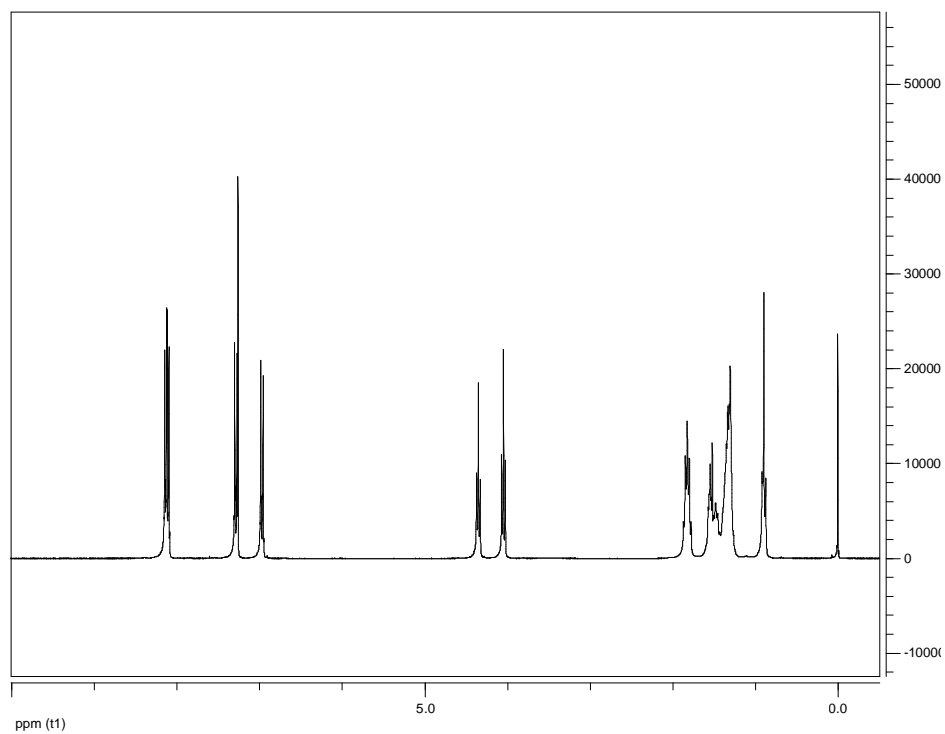
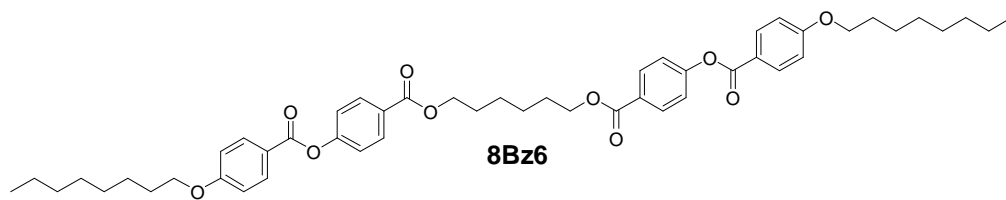


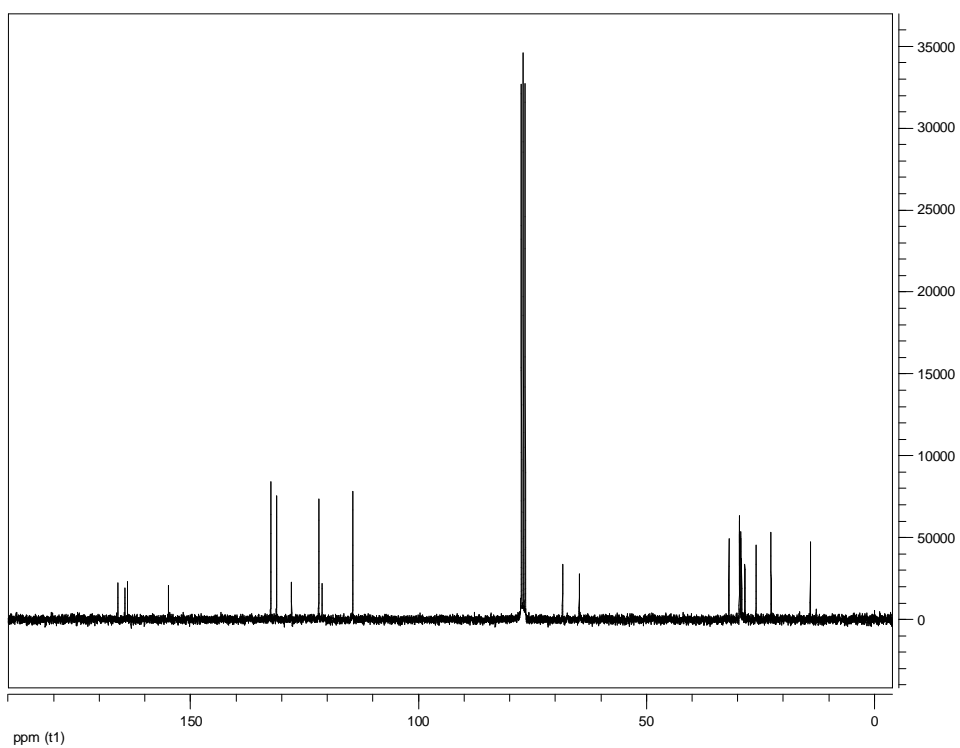
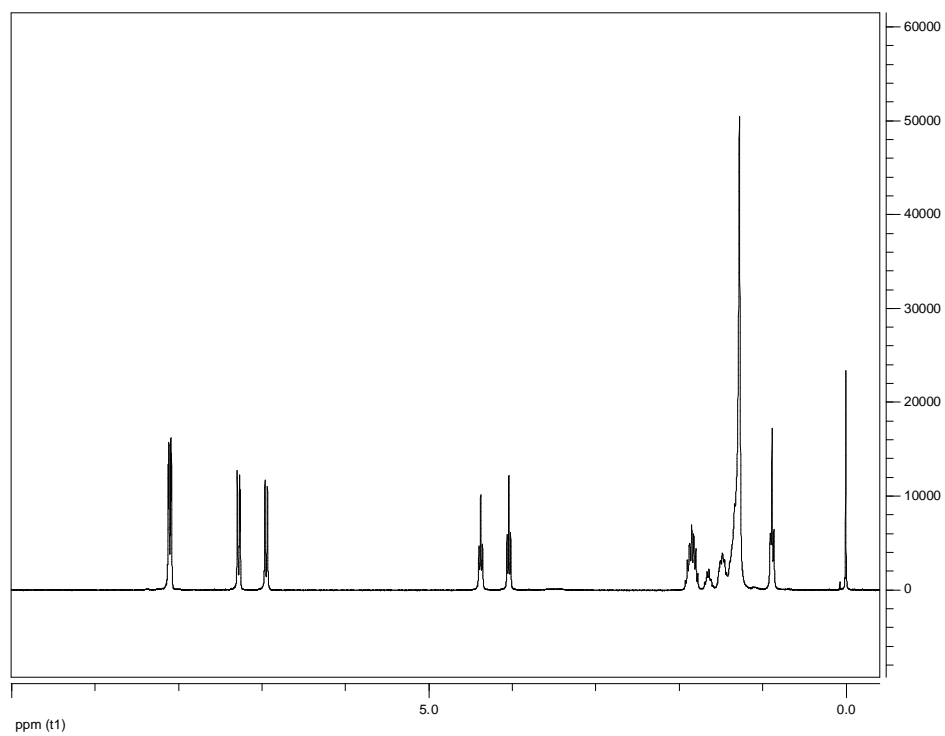
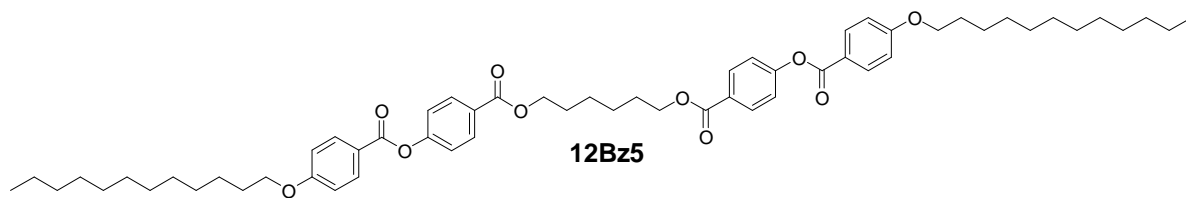




## A1.2 Dímeros de la serie nBzm.

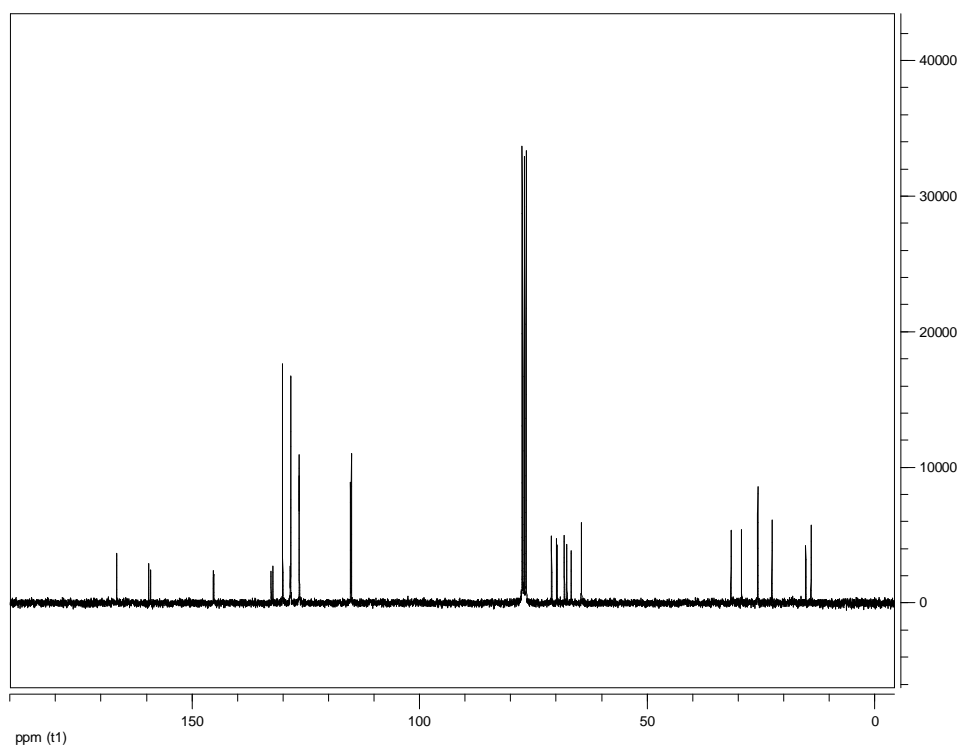
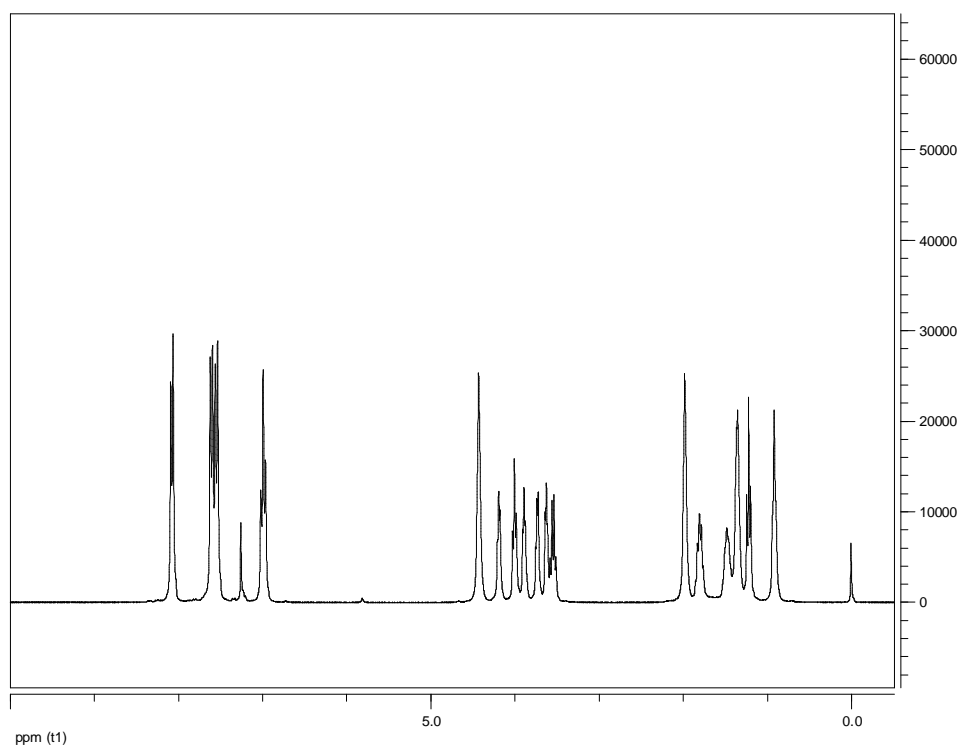
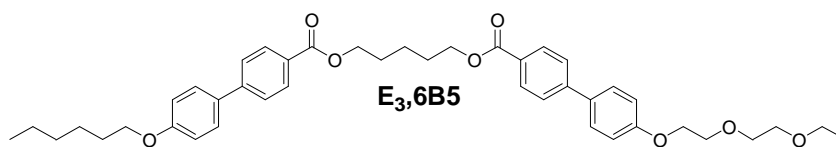




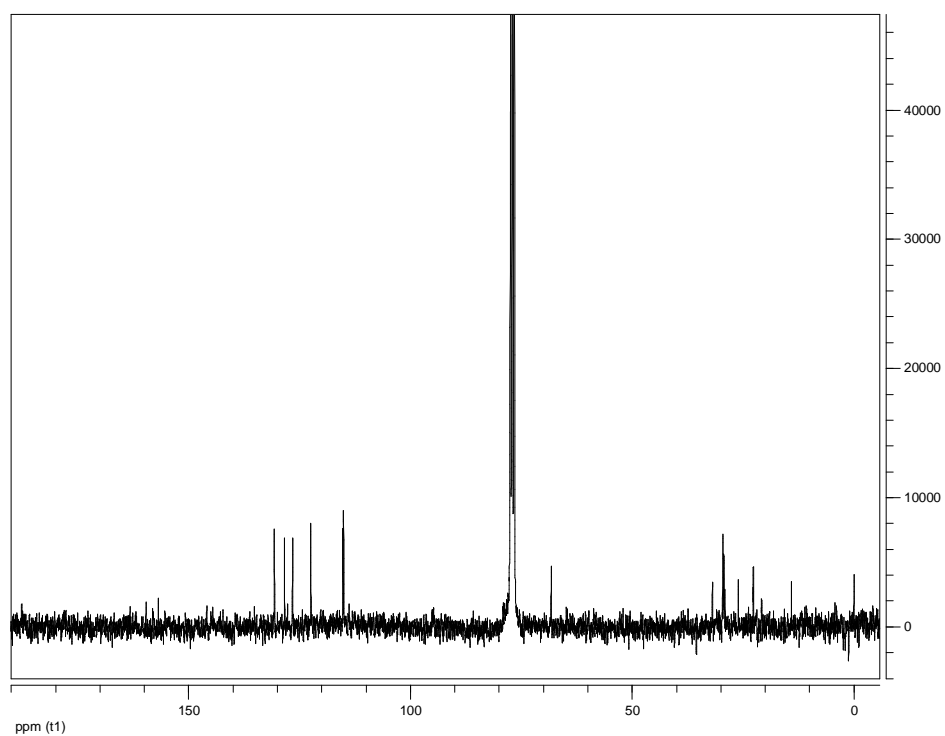
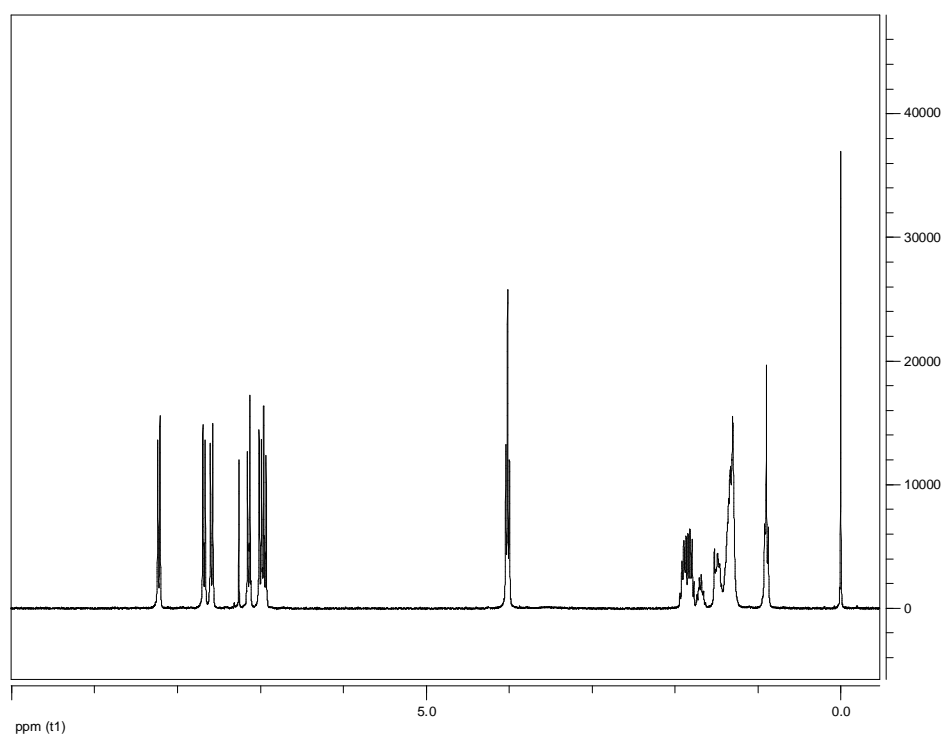
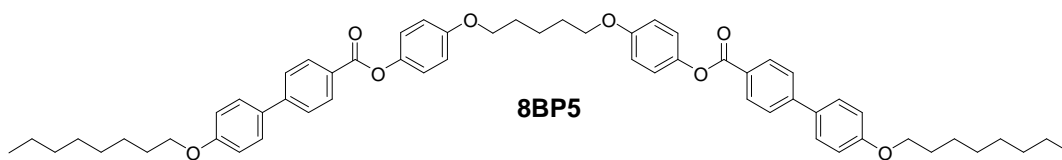


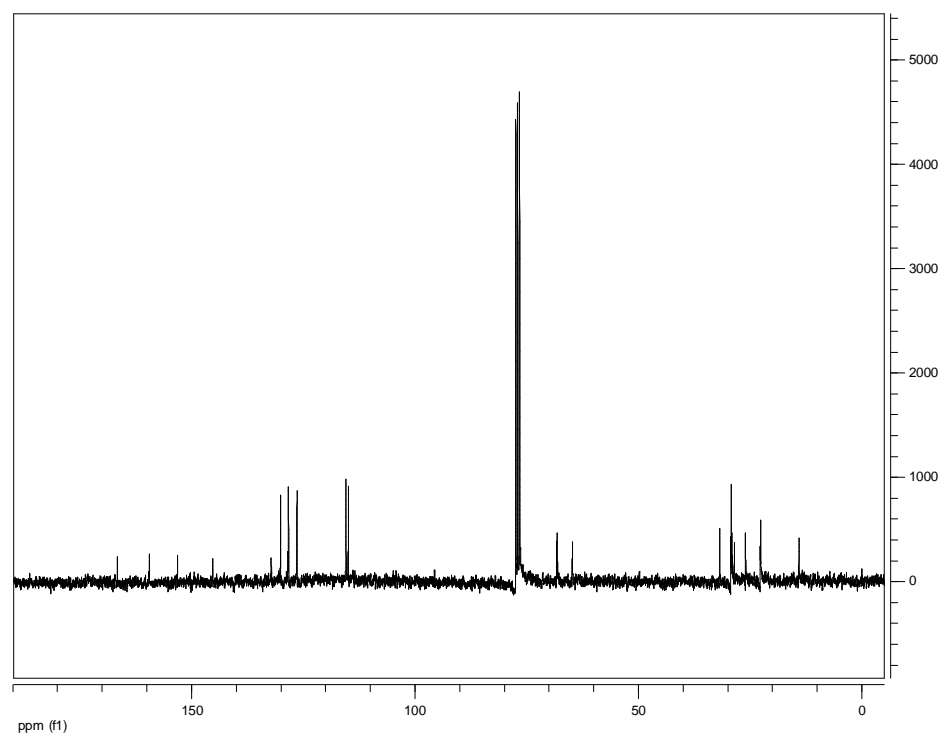
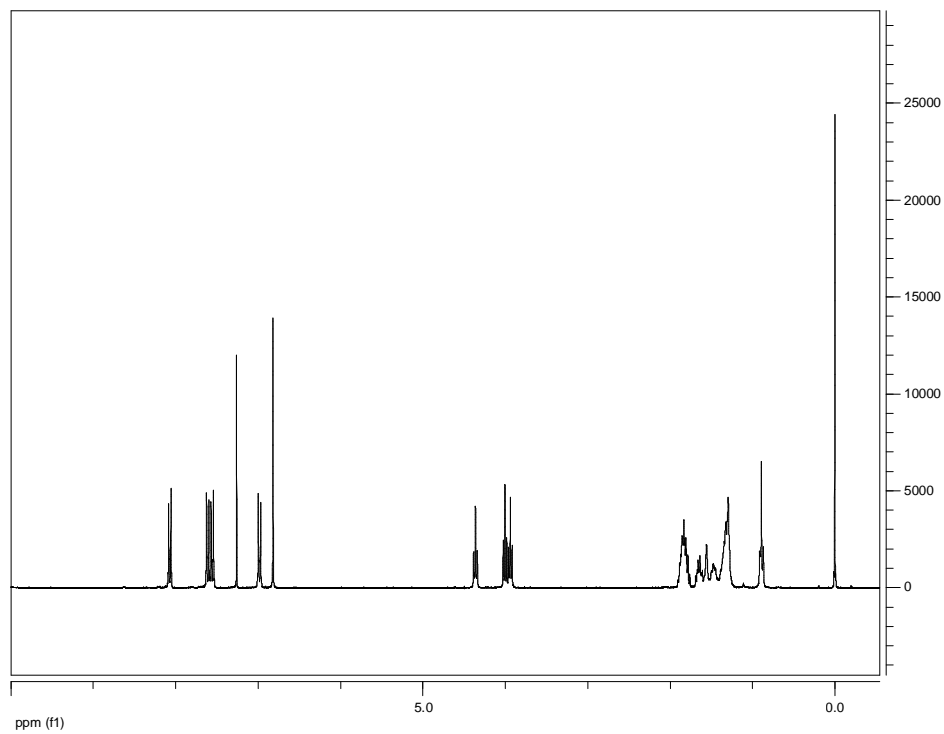
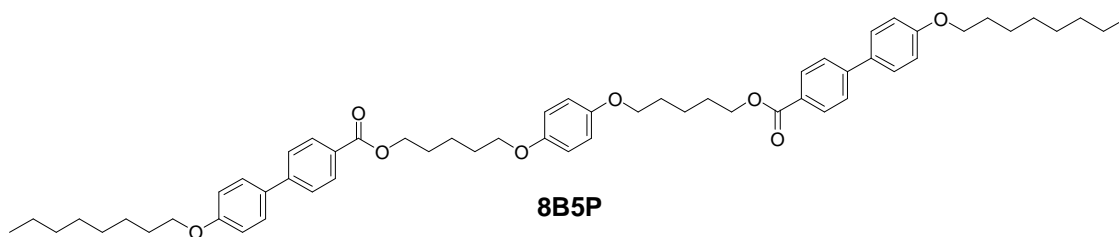


## A1.3 Dímero de la serie E3,6Bm



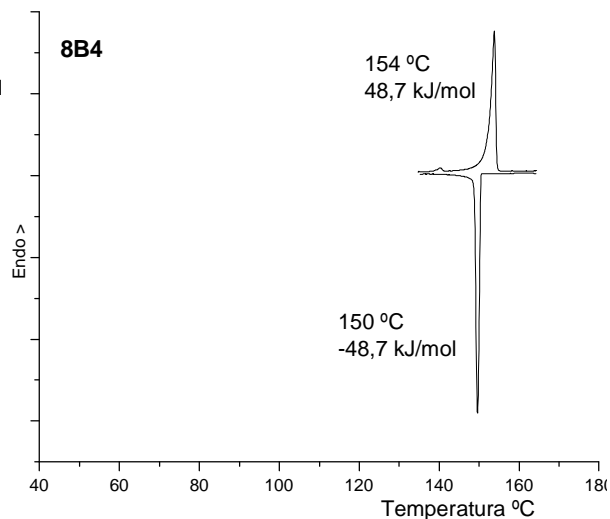
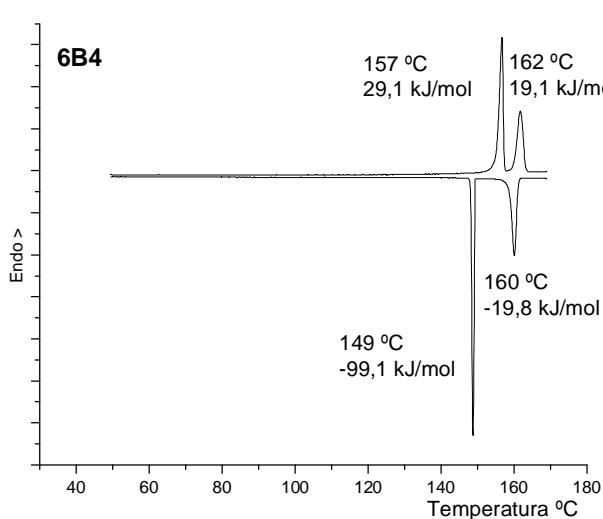
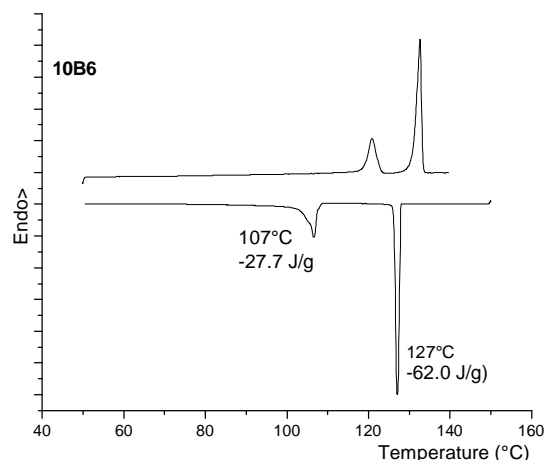
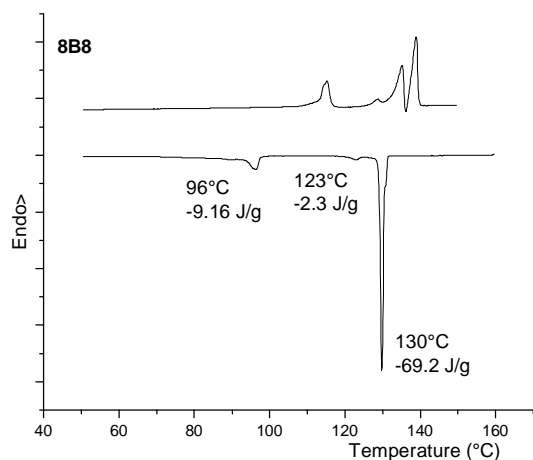
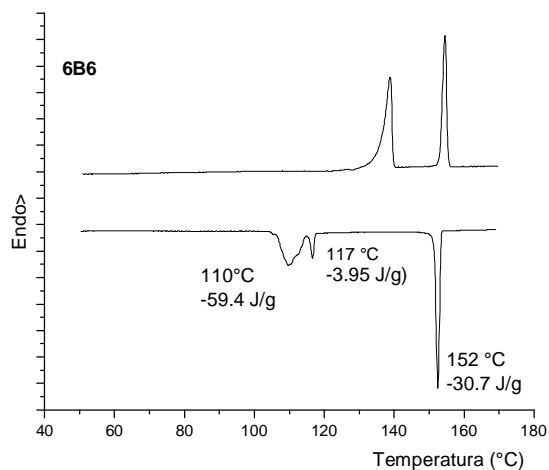
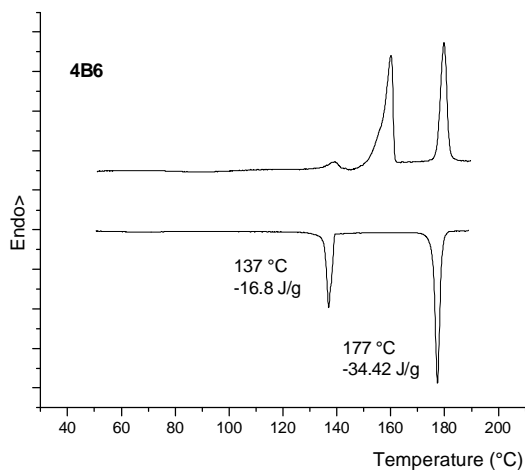
## A1.4 Dímeros de la serie nBPm.



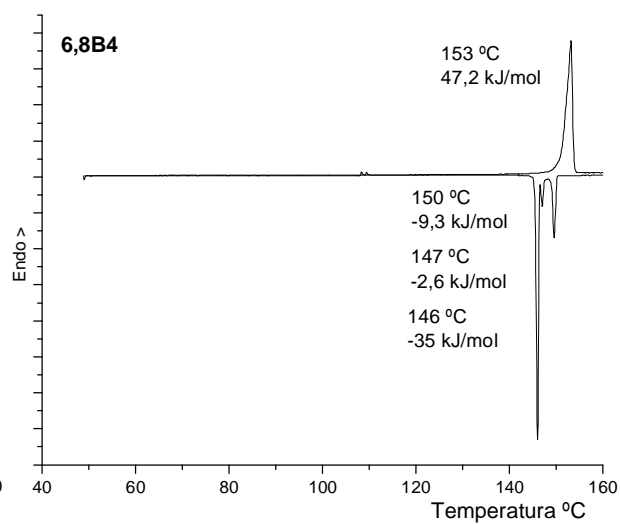
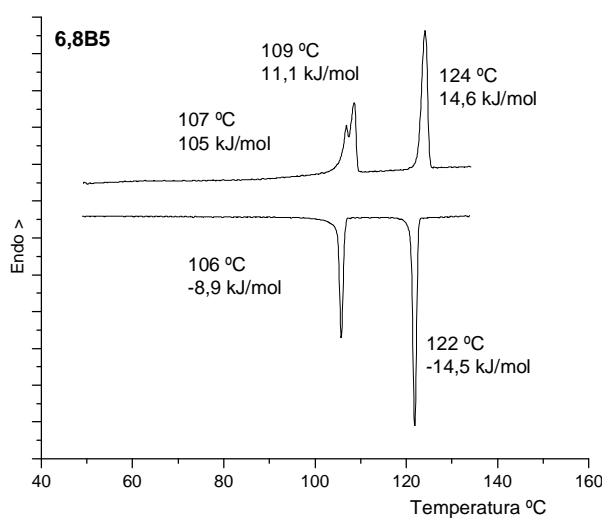
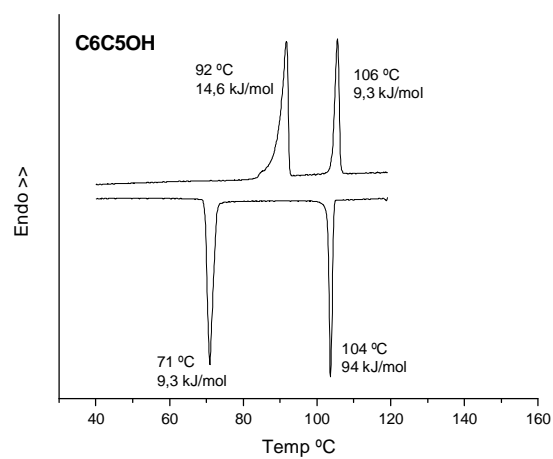
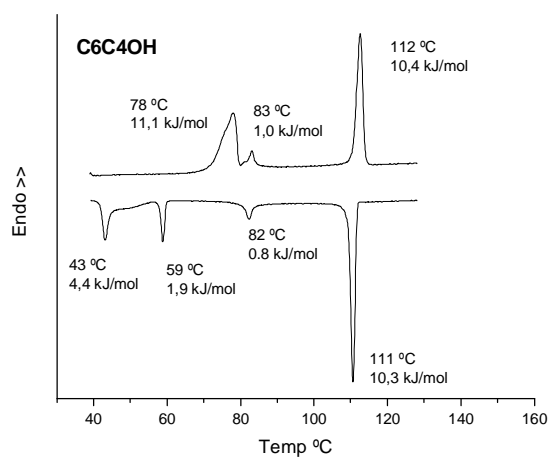


## A2 Termogramas de DSC de los ciclos de primer enfriamiento y segundo calentamiento.

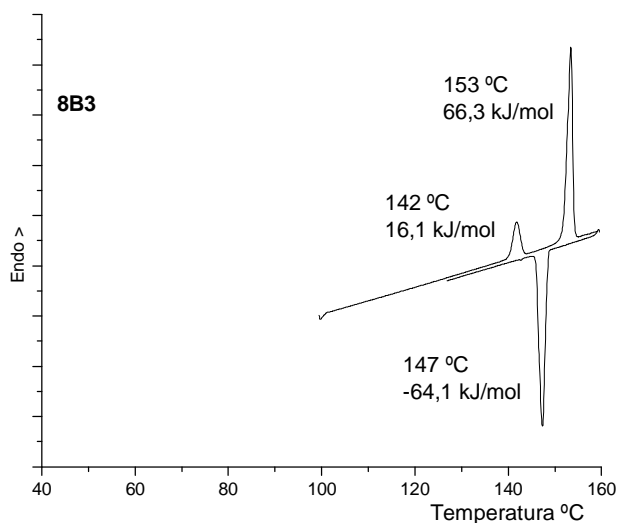
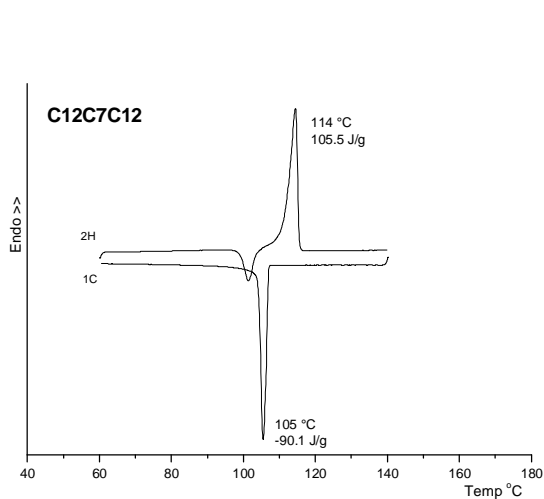
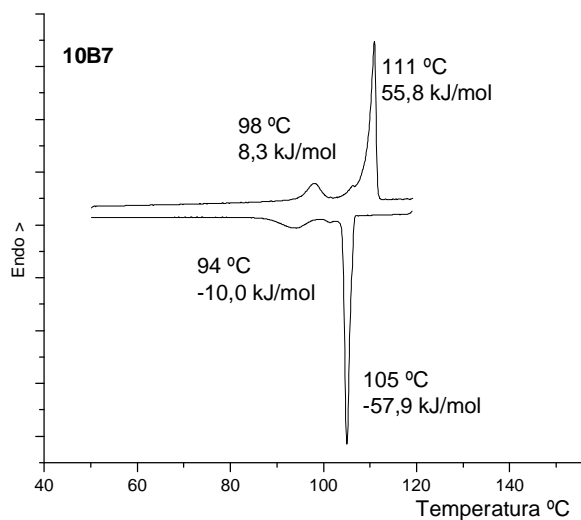
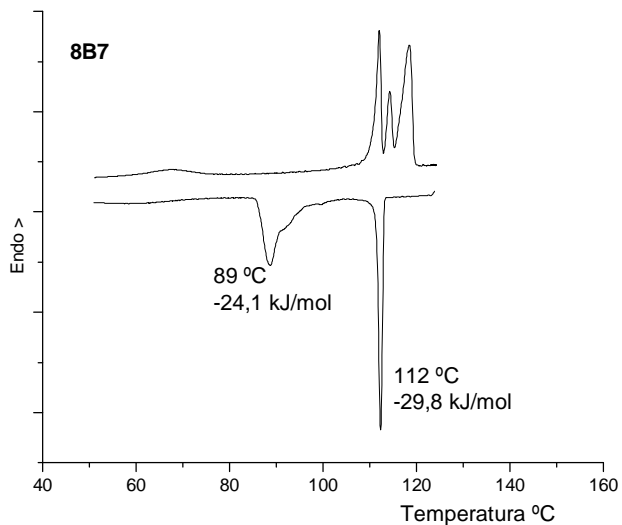
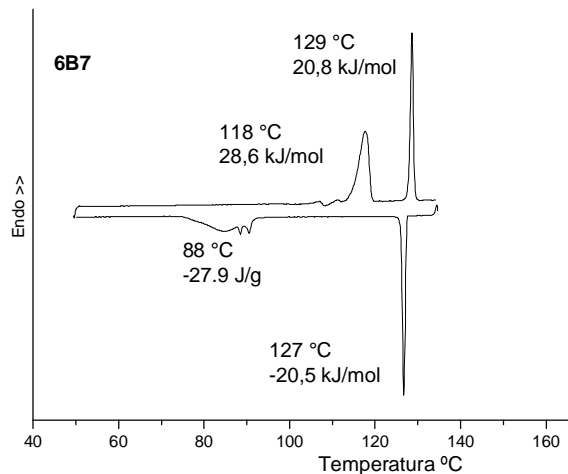
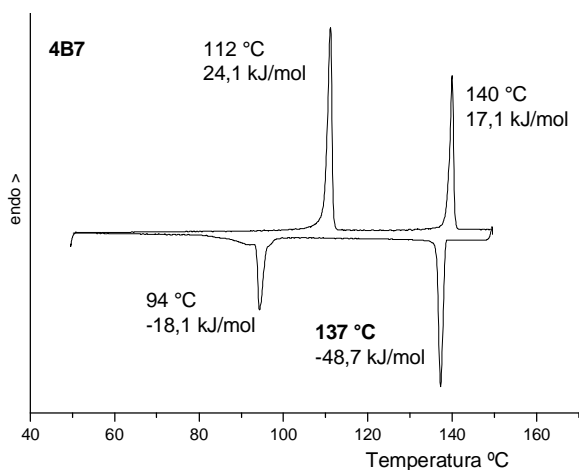
### A2.1.1 Dímeros de la serie nBm simétricos (m par)



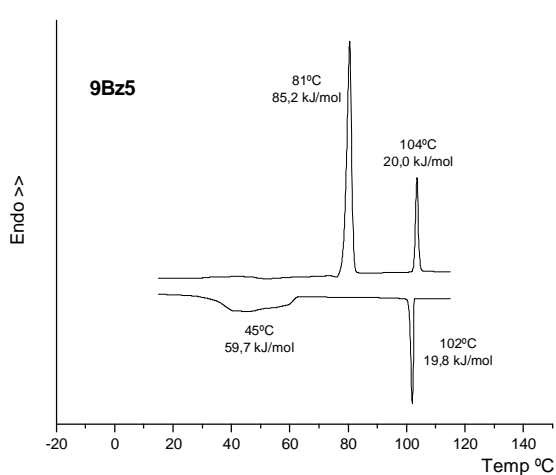
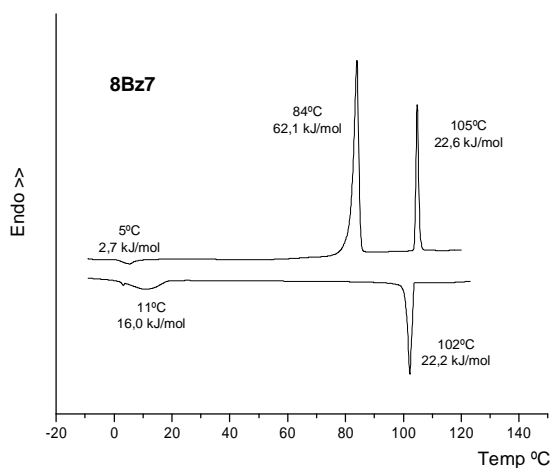
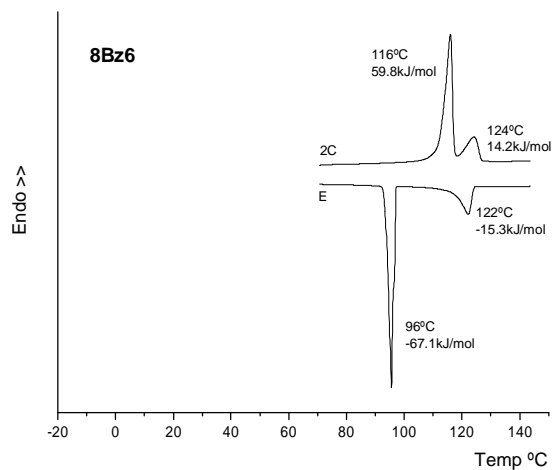
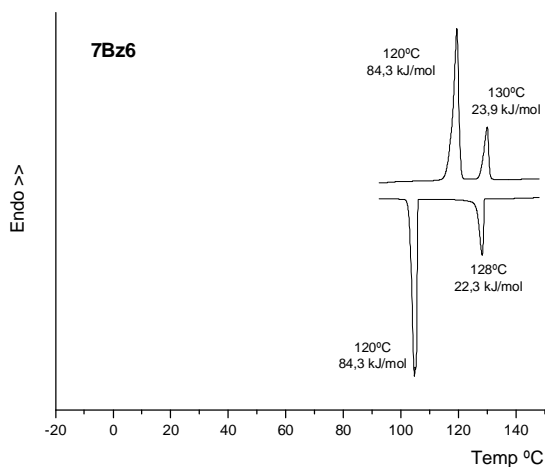
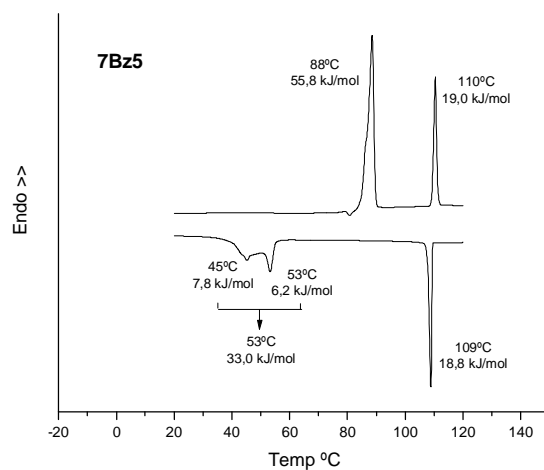
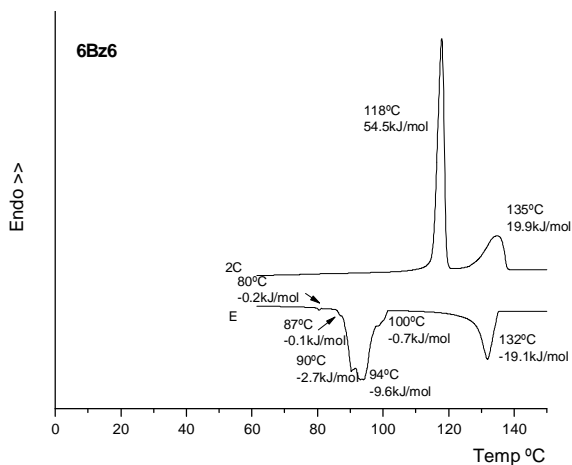
## A2.1.2 Precursores sintéticos y dímeros asimétricos 6,8Bm

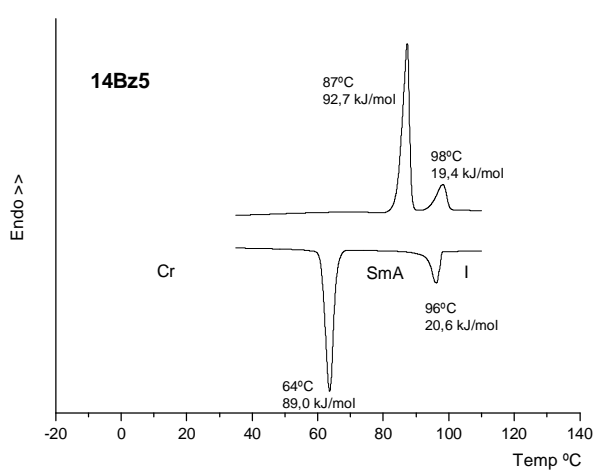
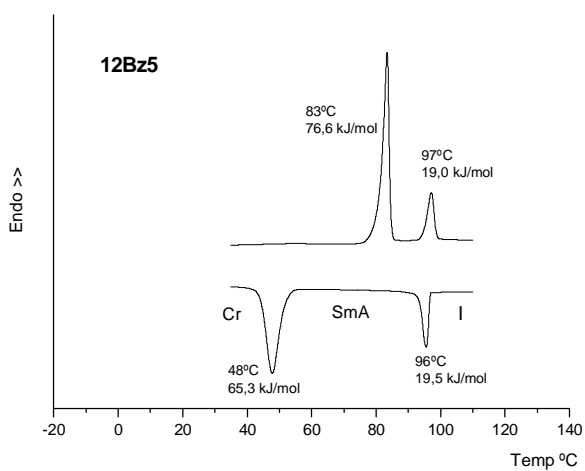
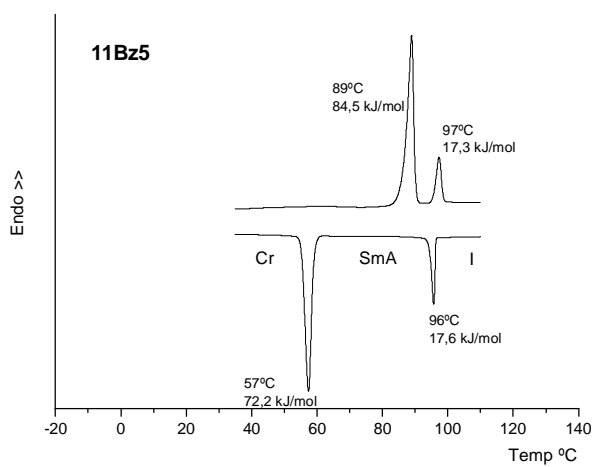
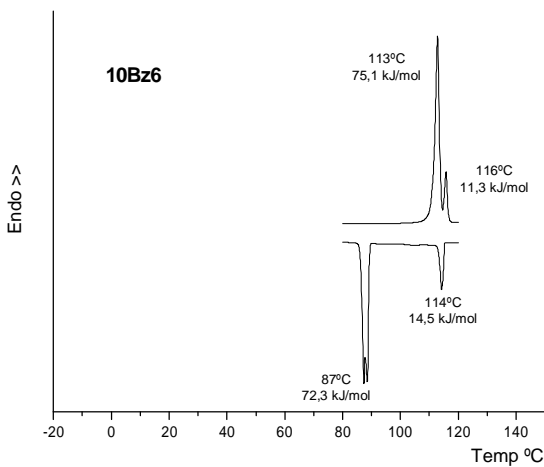
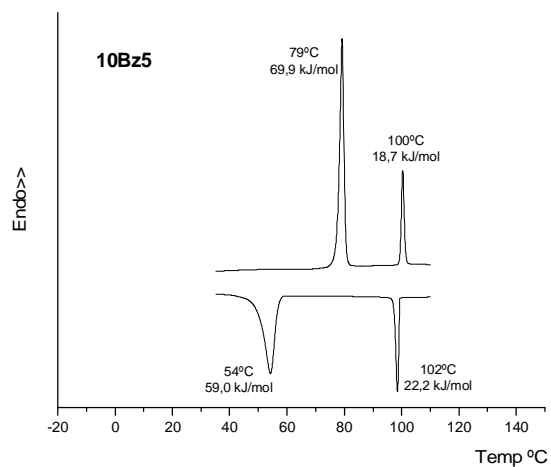
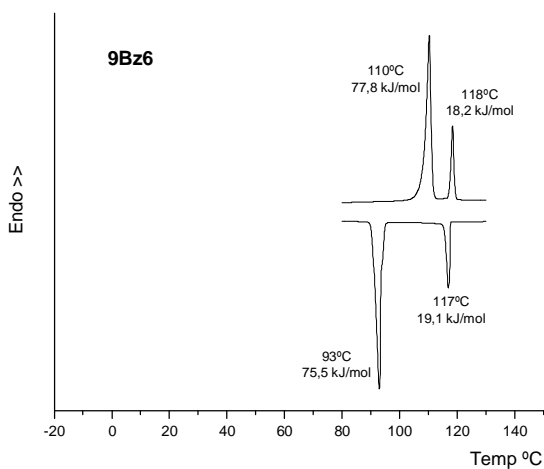


## A2.1.3 Dímeros de la serie nBm simétricos (m impar)



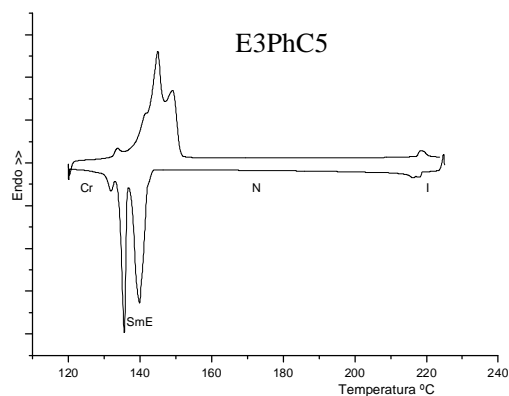
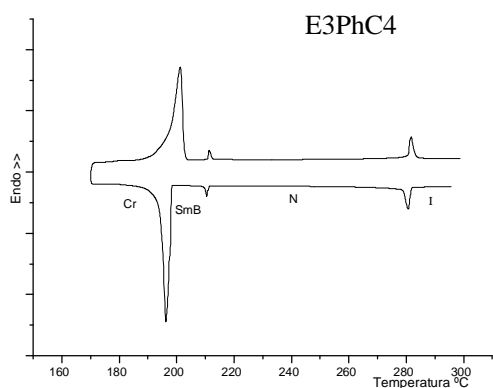
## A2.2 Dímeros de la serie nBzm.



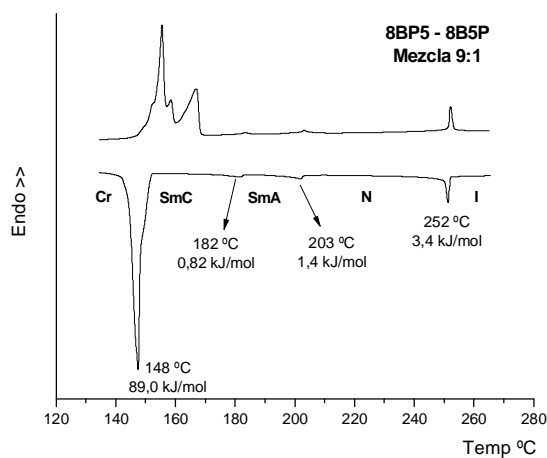
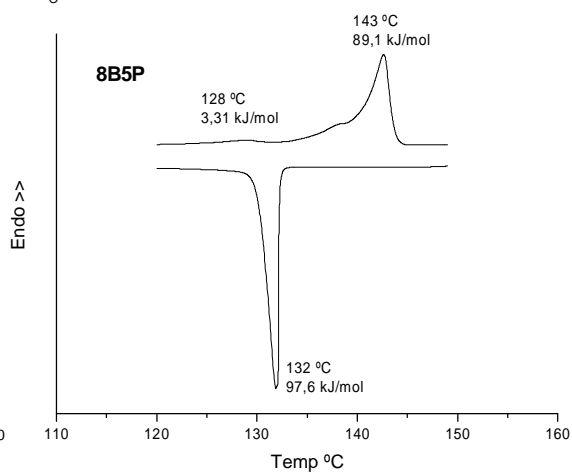
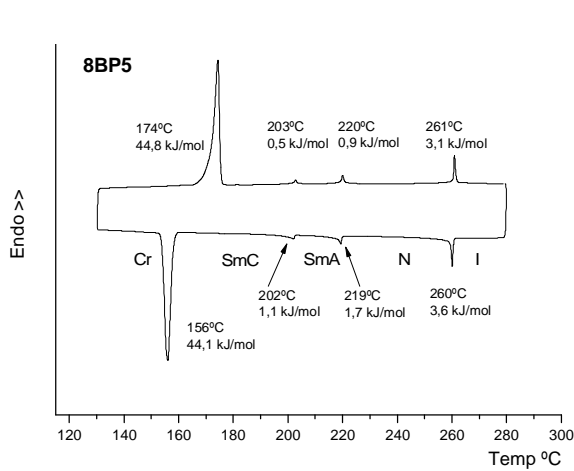
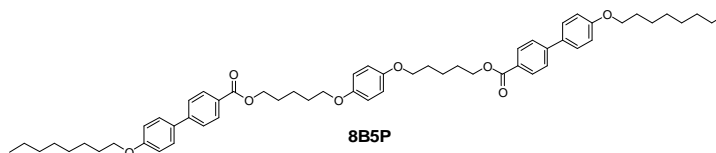
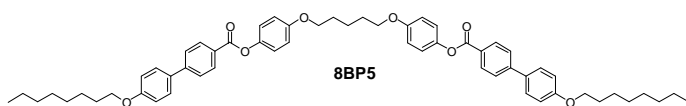




### A2.3 Dímeros de la serie E<sub>3</sub>BPm.



### A2.4 Dímeros de la mezcla 8BP5 – 8B5P



### A3 Texturas obtenidas por microscopía de luz polarizada

#### A3.1 Dímeros de la serie nBm con $m = 7$ .

**4B7.** Al enfriar desde el líquido isotrópico, la textura natural que presenta el dímero es de abanicos (Fig. 1a, 134 °C) la cual cambia a una textura paramorfológica en abanicos con arcos concéntricos que se mantiene hasta los 70 °C (Fig. 1b). Con los vidrios silanizados se obtuvo una textura Schlieren (Fig. 1c, 135 °C) que al enfriar (Fig. 1d, 102 °C) desarrolla una textura tipo mosaico oscuro.

CrE 94 SmC<sub>A</sub> 137 I

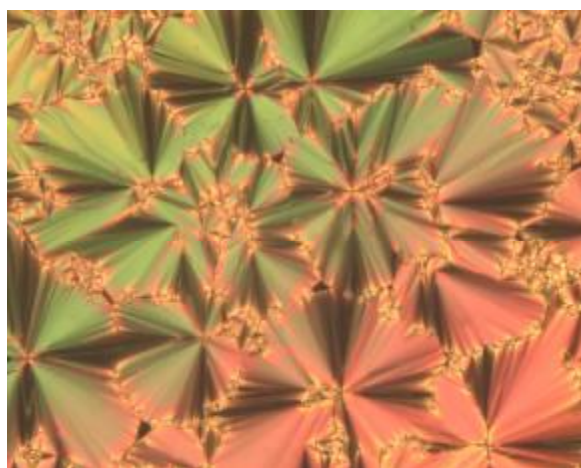


Figura 1a (134 °C)

$\beta$

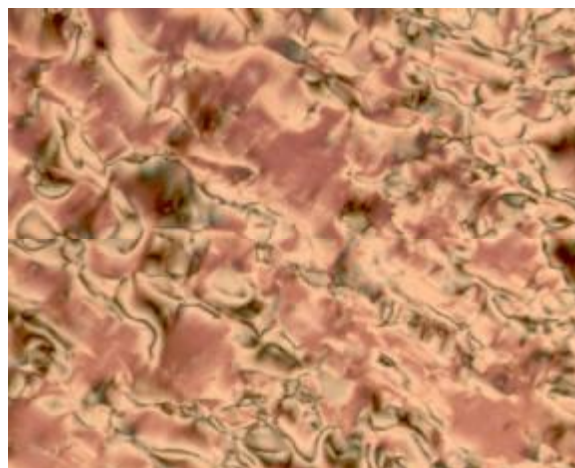


Figura 1c (135 °C)

$\beta$

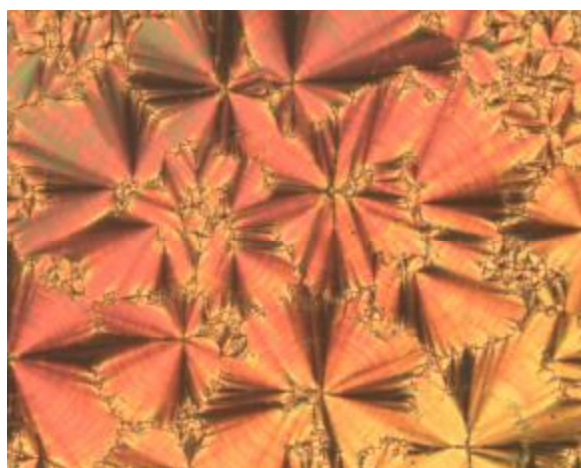


Figura 1b (70 °C)

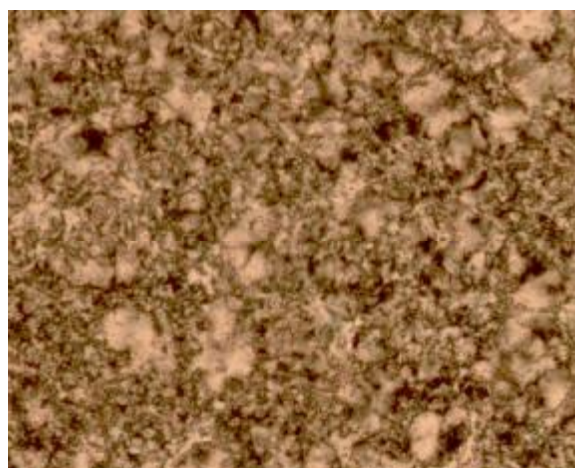


Figura 1d (102 °C)

**6B7.** La textura natural que presenta el dímero es de abanicos (Fig. 2a, 126 °C). Al enfriar, se desarrolla una textura paramorfológica de abanicos con arcos concéntricos (Fig 2b, 90 °C) seguida de una textura tipo mosaico oscuro (Fig. 2c, 90 °C) con líneas blancas perpendiculares a las áreas grisáceas que crece hasta cubrir por completo toda el área (Fig 2d, 89 °C). No fue posible obtener una textura homeotrópica o Schlieren utilizando los vidrios silanizados.

Cr 84 CrE 90 SmA 127 I.

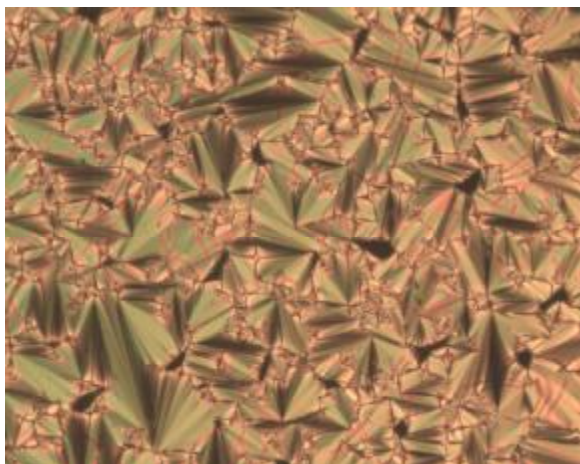


Figura 2a (126 °C)

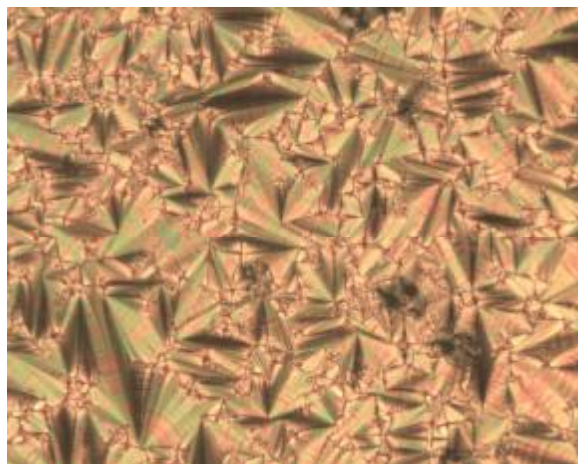


Figura 2b (90 °C)

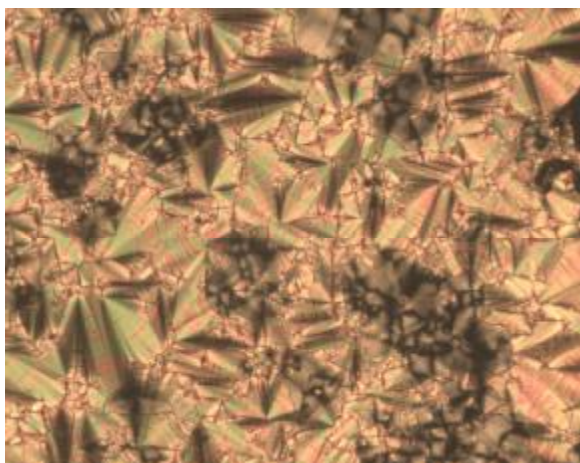


Figura 2c (90 °C)

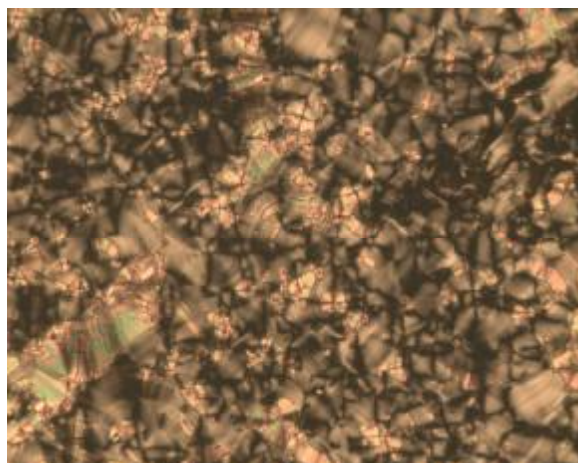


Figura 2d (89 °C)



**8B7.** El dímero presenta una mesofase monotrópica con una textura natural de abanicos rotos (Fig. 3a, 113 °C y Fig. 3b, 112 °C). Al enfriar, se desarrolla una textura tipo mosaico oscuro (Fig. 3c, 89 °C) con líneas blancas perpendiculares a las áreas grisáceas (Fig. 3d, 99 °C). No fue posible obtener una textura homeotrópica o Schlieren utilizando los vidrios silanizados, sin embargo, en estas condiciones el compuesto presentó una mayor tendencia a cristalizar.

Cr 89 SmA 112 I

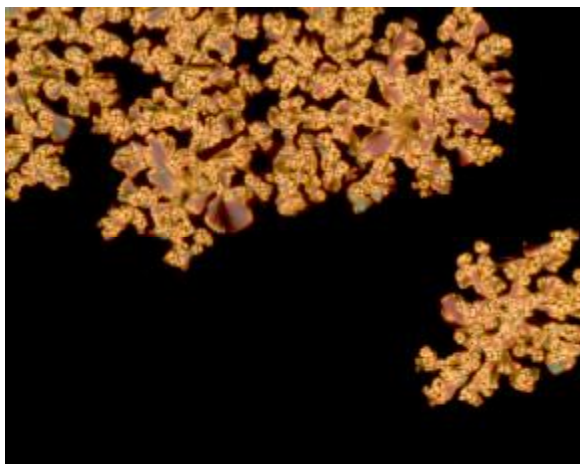


Figura 3a (113 °C)

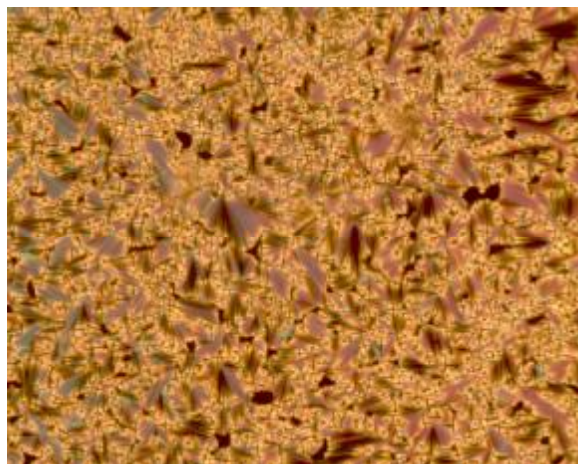


Figura 3b (112 °C)

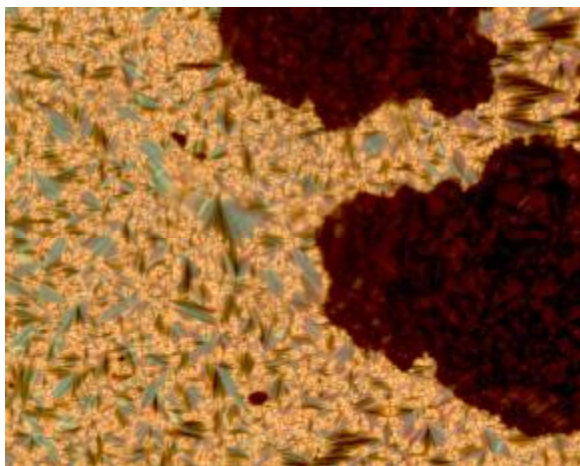


Figura 3c (89 °C)

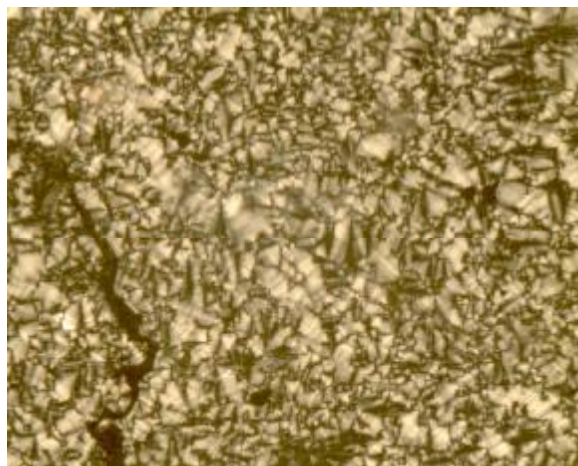


Figura 3d (99 °C)

### A3.2 Dímero de la serie nBzm.

**10Bz5.** Al enfriar desde el líquido isotrópico el dímero presenta una textura natural en forma de abanicos con algunas zonas Schlieren (Fig. 4a, 80 °C). Al cristalizar, se desarrolla una textura paramorfológica de abanicos con arcos concéntricos (Fig 4b, 40 °C) y una textura tipo mosaico. Con los vidrios silanizados se obtuvo una textura de abanicos (Fig. 4c, 80 °C) que luego de frotar los vidrios desarrolla una textura Schlieren (Fig. 4d, 78 °C).

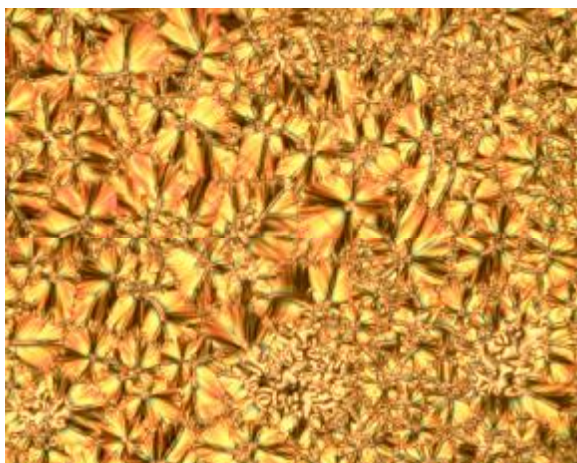


Figura 4a (80 °C)

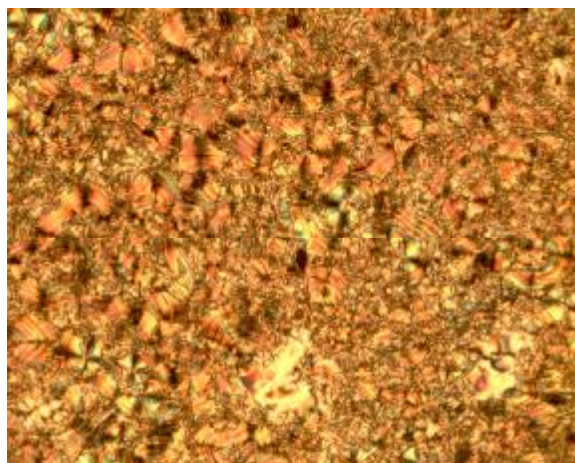


Figura 4b (40 °C)

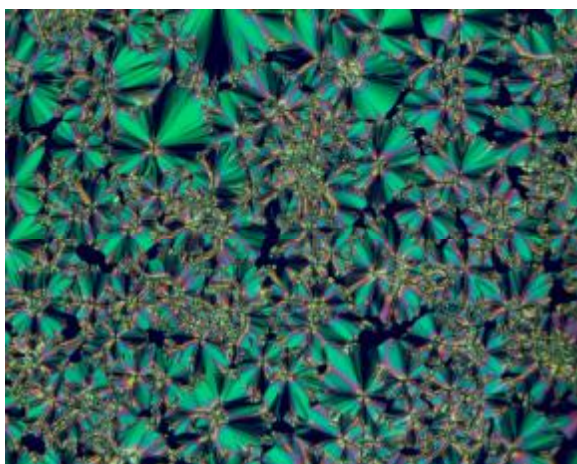


Figura 4c (80 °C)

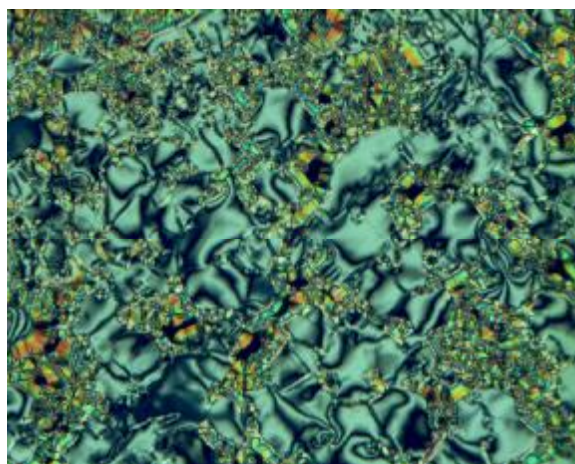
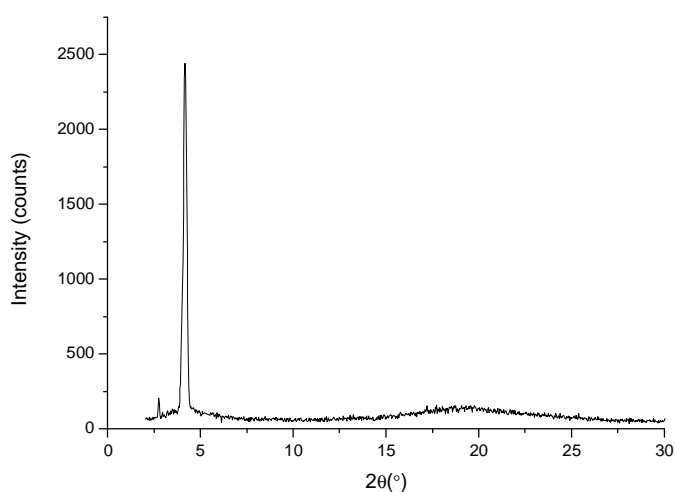
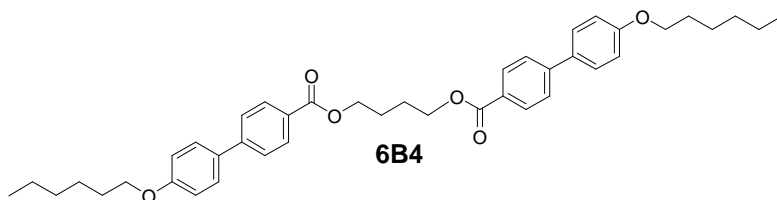


Figura 4d (78 °C)

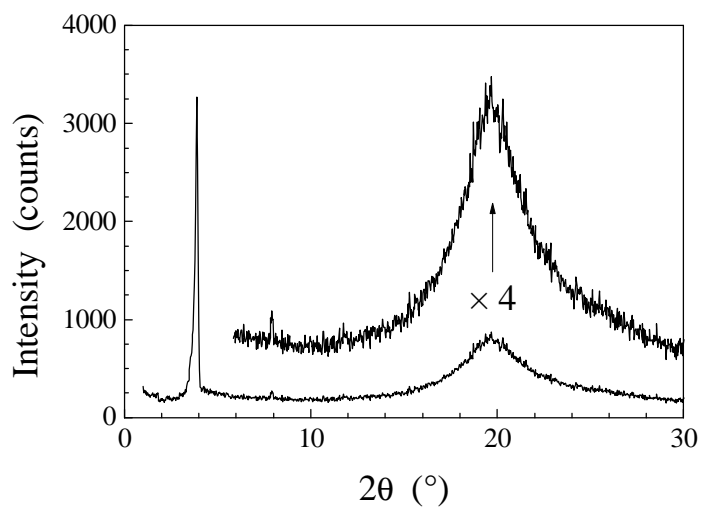
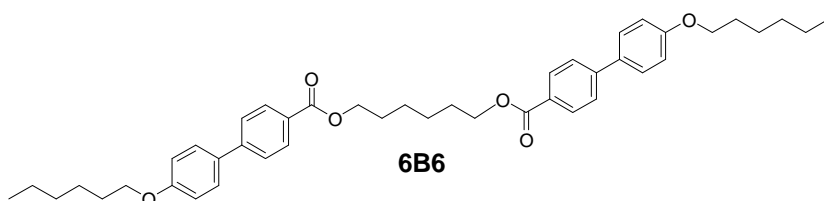
## A4 Patrones de difracción de Rayos X a temperatura variable.

### A4.1 Dímeros de la serie nBm simétricos y asimétricos.

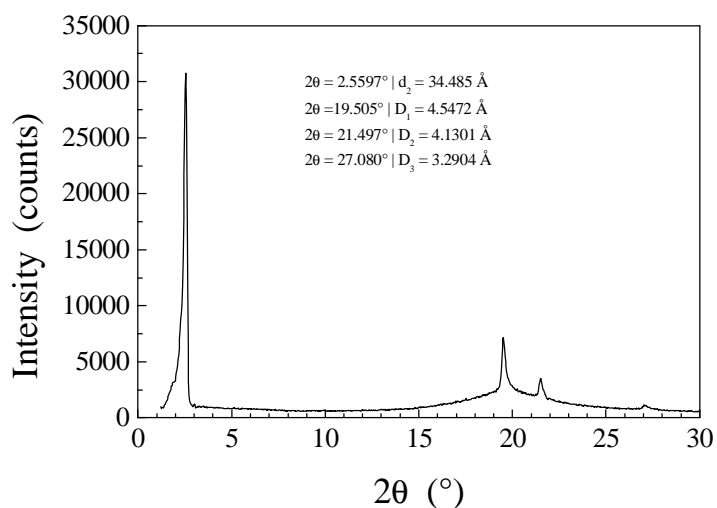
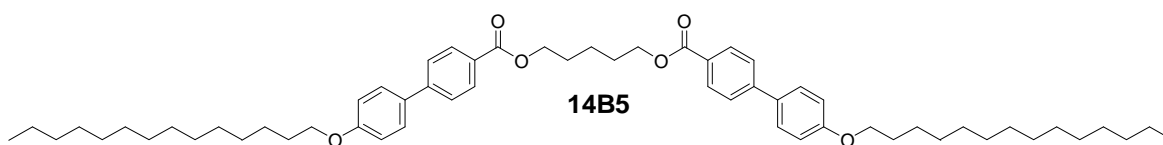


CC				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
155	9,7741	4,54	2,1147	20,87
CE				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
158	9,5413	4,65	2,1092	20,93
156	9,7694	4,54	2,0945	21,07
154	9,8818	4,49	2,0858	21,16
152	9,9340	4,46	2,0839	21,18

Fase SmA (156 °C)



Fase SmA (145 °C)



Fase CrE (110 °C)

Resultados de los experimentos de Difracción de Rayos X para los dímeros nB5 y nB7

#### A. 4B5

##### 1. Espaciamiento de la capa vs temperatura

T°C	fase	2theta°	d Å
154	SCA	4,7999	18,394
152	SCA	4,7957	18,410
150	SCA	4,7945	18,415
148	SCA	4,7910	18,428
146	SCA	4,7914	18,427
142	SE	4,3249	20,413
140	SE	4,3331	20,375

##### 2. Empaquetamiento de los mesógenos dentro del plano esméctico. Reflexiones de la celda bi-dimensional vs Temperatura

T°C	fase	hk	2theta°	d Å
140	SE	11	19,5295	4,5415
140	SE	21	27,0895	3,2888

T°C	fase	d <sub>11</sub> Å	d <sub>21</sub> Å	a Å	b Å	s/2 Å <sup>2</sup>	s <sub>CH<sub>2</sub></sub> Å <sup>2</sup>
140	SE	4,541	3,289	8,260	5,437	22,45	23,14

a, b : parámetros de la celda rectangular

$$a = a = (3/(1/d_{21}^{**2}-1/d_{11}^{**2}))^{**0,5}; b = 1/(1/d_{11}^{**2}-1/a^{**2})^{**0,5}$$

s<sub>CH<sub>2</sub></sub> : área transversal mínima de una cadena estirada y fundida



**B. 6B5**

## 1. Espaciamiento de la capa vs temperatura

T°C	fase	2theta°	d Å
133	SCA	4,4230	19,961
132	SCA	4,4216	19,967
130	SCA	4,4200	19,974
125	SCA	4,4159	19,993
120	SCA	4,4094	20,022
115	SCA	4,4024	20,054
110	SE	3,9433	22,388
105	SE	3,9457	22,374
100	SE	3,9445	22,381

## 2. Empaquetamiento de los mesógenos dentro del plano esméctico.

Reflexiones de la celda bi-dimensional vs Temperatura y reflexiones adicionales de la celda ortorrómbica

T°C	fase	hk/hkl	2theta°	d Å
110	SE	11	19,5595	4,5346
110	SE	20	21,4645	4,1362
110	SE	201	21,8385	4,0662
110	SE	21	27,0920	3,2885
105	SE	11	19,5740	4,5313
105	SE	20	21,5405	4,1218
105	SE	201	21,9175	4,0518
105	SE	21	27,1425	3,2825
100	SE	11	19,5895	4,5277
100	SE	20	21,6015	4,1103
100	SE	201	21,9730	4,0417
100	SE	21	27,1900	3,2769

T°C	fase	c Å	d <sub>11</sub> Å	d <sub>20</sub> Å	a Å	b Å	s/2 Å <sup>2</sup>	s <sub>CH<sub>2</sub></sub> Å <sup>2</sup>
110	SE	22,388	4,535	4,136	8,27	5,422	22,43	22,75
105	SE	22,374	4,531	4,122	8,244	5,424	22,36	22,70
100	SE	22,381	4,528	4,110	8,221	5,425	22,30	22,67

a, b : parámetros de la celda rectangular

$$a = 2 \cdot d_{20}; \quad b = 1 / (1/d_{11}^2 - 1/a^2)^{0,5}$$

a, b, c = espaciamiento de la capa: parámetros de la celda ortorrómbica

s<sub>CH<sub>2</sub></sub> : área transversal mínima de una cadena estirada y fundida

**C. 8B5**

Fase SE a 105 °C

Enumeración de las 3 reflexiones en la zona de ángulos altos:

2th_mes(°)	d_mes(Å)	l	hk	2th_cal(°)	d_cal(Å)
19,454	4,5589	100	11	19,454	4,5589
21,553	4,1194	28	20	21,553	4,1194
27,028	3,2961	9	21	27,068	3,2913

$$a = 8,239 \text{ Å}$$



b=5,473 Å  
 gamma=90°  
 A=45,09 Å<sup>2</sup>

Área Molecular: S=A/2=22,545 Å<sup>2</sup>

Longitud del centro rígido [O-Ph-Ph-COO] : lc=10,74 Å  
 Volumen del centro rígido a 105°C (sin inclinación) : Vc=S\*lc=242,1 Å<sup>3</sup>  
 Volumen del CH<sub>2</sub> a 105°C : VCH<sub>2</sub>=26,5616+0,02023\*105=28,686 Å<sup>3</sup>  
 Volumen de DVCH<sub>3</sub> a 105°C : 33,55 Å<sup>3</sup>

Volumen Molecular a 105°C :

Vm = 2\*Vc + 21\*CH<sub>2</sub> + 2DVCH<sub>3</sub> = 1153,7 Å<sup>3</sup> = 1,15 \*10<sup>3</sup> Å<sup>3</sup>

Volumen molecular a cualquier temperatura T aproximada por:

Vm[T] = Vm[105°C] \* VCH<sub>2</sub>[T] / VCH<sub>2</sub>[105°C]

T°C	Fase archivo	2the1°	2the2°	2the°	2the_corr°	dÅ
122	SA+I 008	3,3786	3,4107	3,3947	3,46131	25,504
120	SA 009	3,3389	3,4327	3,3858	3,45228	25,571
118	SA 010	3,3757	3,4105	3,3931	3,45973	25,516
116	SA 011	3,3464	3,4478	3,3971	3,46378	25,486
114	SA 012	3,3806	3,4215	3,4011	3,46785	25,456
112	SA 013	3,3507	3,4447	3,3977	3,46442	25,481
110	SE 014	3,3297	3,4328	3,3812	3,4476	25,605
108	SE 015	3,3601	3,4181	3,3891	3,45564	25,54
106	SE 016	3,3489	3,4514	3,4001	3,46691	25,463

T°C	Fase archivo	dÅ	VCH <sub>2</sub> _Å <sup>2</sup>	Vm_Å <sup>3</sup>	S_Å <sup>2</sup>	S/2Å <sup>2</sup>	SigmaCH <sub>2</sub> _Å <sup>2</sup>
122	SA+I 008	25,504	29,030	1167,5	45,78	22,89	22,86
120	SA 009	25,571	28,989	1165,9	45,59	22,80	22,83
118	SA 010	25,516	28,949	1164,3	45,63	22,81	22,79
116	SA 011	25,486	28,908	1162,6	45,62	22,81	22,76
114	SA 012	25,456	28,868	1161,0	45,61	22,80	22,73
112	SA 013	25,481	28,827	1159,4	45,50	22,75	22,70
110	SE 014	25,605	28,787	1157,8	45,22	22,61	22,67
108	SE 015	25,546	28,746	1156,1	45,26	22,63	22,63
106	SE 016	25,463	28,706	1154,5	45,34	22,67	22,60

## D. 10B5

### 1. Espaciamiento de la capa vs temperatura

T°C	fase	2theta°	d Å
120	SA	3,0590	28,857
118	SA	3,0792	28,668
116	SA	3,0863	28,602
115	SE	3,0945	28,526
114	SE	3,0996	28,480
110	SE	3,1078	28,404
105	SE	3,1142	28,346

2. Empaquetamiento de los mesógenos dentro del plano esméctico  
Reflexiones de la celda bi-dimensional vs Temperatura

T°C	fase	hk	2theta°	d Å
114	SE	11	19,4905	4,5505
114	SE	20	21,4755	4,1342
114	SE	21	27,0620	3,2921
110	SE	11	19,4920	4,5501
110	SE	20	21,5355	4,1228
110	SE	21	27,0835	3,2895
105	SE	11	19,5090	4,5462
105	SE	20	21,6140	4,1080
105	SE	21	27,1515	3,2814

T°C	fase	d11 Å	d20 Å	a Å	b Å	s/2 Å <sup>2</sup>	s_CH <sub>2</sub> Å <sup>2</sup>
114	SE	4,551	4,134	8,268	5,450	22,53	22,73
110	SE	4,550	4,123	8,246	5,456	22,49	22,67
105	SE	4,546	4,108	8,216	5,458	22,42	22,59

a, b : parámetros de la celda rectangular

$$a = 2 \cdot d_{20}; b = 1 / (1/d_{11}^2 - 1/a^2)^{0,5}$$

s\_CH<sub>2</sub> : área transversal mínima de una cadena estirada y fundida

### E. 12B5

1. Espaciamiento de la capa vs temperatura

T°C	fase	2theta°	d Å
122	SA	2,7932	31,603
120	SA	2,8039	31,482
118	SBH	2,8152	31,356
115	SE	2,8179	31,326
112	SE	2,8230	31,269
110	SE	2,8264	31,231

2. Empaquetamiento de los mesógenos dentro del plano esméctico  
Reflexiones de la celda bi-dimensional vs Temperatura

T°C	fase	hk	2theta°	d Å	FWHM(°)	L Å
118	SBH	11/20	19,9175	4,454	0,80	100
115	SE	11	19,4890	4,551	--	--
115	SE	20	21,4450	4,140	--	--
115	SE	21	27,0250	3,296	--	--
112	SE	11	19,4865	4,551	--	--
112	SE	20	21,4985	4,130	--	--
112	SE	21	27,0555	3,293	--	--
110	SE	11	19,4945	4,550	--	--
110	SE	20	21,5420	4,122	--	--
110	SE	21	27,0925	3,288	--	--

FWHM : Full Width Half Maximum

L : Longitud de correlación de FWHM usando la fórmula Scherrer

T°C	fase	d11 Å	d20 Å	a Å	b Å	s/2 Å <sup>2</sup>	s_CH <sub>2</sub> Å <sup>2</sup>
118	SBH	4,454	4,454	8,908	5,143	22,91	22,79
115	SE	4,551	4,140	8,280	5,448	22,55	22,75
112	SE	4,551	4,130	8,260	5,453	22,52	22,70
110	SE	4,550	4,122	8,244	5,456	22,49	22,67

a, b : parámetros de la celda rectangular

$$a = 2 \cdot d_{20}; b = 1 / (1/d_{11}^2 - 1/a^2)^{0,5}$$

s\_CH<sub>2</sub> : área transversal mínima de una cadena estirada y fundida

## F. 14B5

Fase SE a 110 °C

Enumeración de las 3 reflexiones en la zona de ángulos altos:

2th_mes(°)	d_mes(Å)	I	hk	2th_cal(°)	d_cal(Å)
19,515	4,5472	100	11	19,505	4,5472
21,505	4,1301	34	20	21,497	4,1301
27,080	3,2904	7	21	27,080	3,2913

$$a=8,262 \text{ \AA}$$

$$b=5,446 \text{ \AA}$$

$$\gamma=90^\circ$$

$$A=45,00 \text{ \AA}^2$$

$$\text{Área molecular: } S=A/2=22,50 \text{ \AA}^2$$

Longitud del centro rígido [O-Ph-Ph-COO] :  $l_c=10,74 \text{ \AA}$

Volumen del centro rígido a 110°C (IF UNTILTED) :  $V_c=S \cdot l_c=241,7 \text{ \AA}^3$

Volumen del CH<sub>2</sub> a 110°C:  $V_{CH_2}=26,5616+0,02023 \cdot 110=28,787 \text{ \AA}^3$

Volumen de DVCH<sub>3</sub> a 110°C:  $34,08 \text{ \AA}^3$

Volumen Molecular a 110°C :

$$V_m = 2 \cdot V_c + 33 \cdot V_{CH_2} + 2 \cdot DV_{CH_3} = 1501,5 \text{ \AA}^3 = 1,50 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3$$

Volumen molecular a cualquier temperatura T aproximada por:

$$V_m[T] = V_m[105^\circ\text{C}] \cdot V_{CH_2}[T] / V_{CH_2}[110^\circ\text{C}]$$

T°C	Fase archivo	2the1°	2the2°	2the°	2the_corr°	dÅ
110	SE 010	2,47142	2,5419	2,50666	2,5597	34,485
115	SA 009	2,48140	2,50098	2,49119	2,5439	34,699
120	SA 008	2,44034	2,52188	2,48111	2,53361	34,840

T°C	Fase archivo	dÅ	VCH <sub>2</sub> Å <sup>2</sup>	Vm Å <sup>3</sup>	S Å <sup>2</sup>	S/2 Å <sup>2</sup>	SigmaCH <sub>2</sub> Å <sup>2</sup>
110	SE 010	34,485	28,787	1501,5	43,54	21,77	22,67
115	SA 009	34,699	28,888	1506,8	43,42	21,71	22,75
120	SA 008	34,840	28,989	1512,0	43,40	21,70	22,83

## G. 4B7

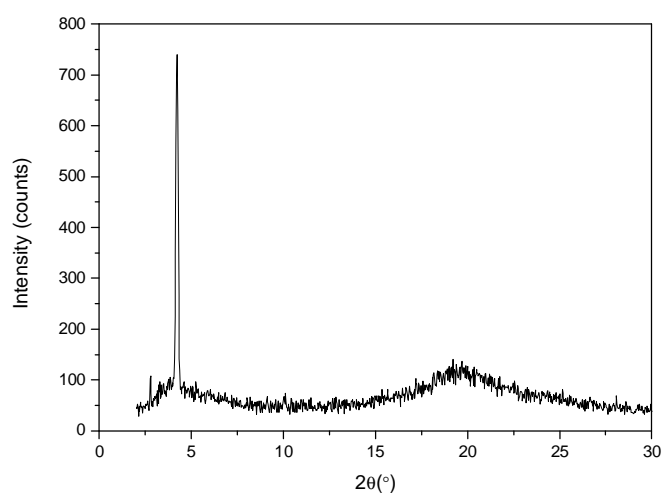
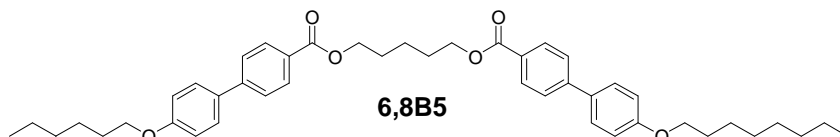
## 1. Espaciamiento de la capa vs temperatura

T°C	fase	2theta°	d Å
140	SCA	4,5712	19,314
138	SCA	4,5769	19,290
136	SCA	4,5773	19,288
134	SCA	4,5803	19,276
132	SCA	4,5798	19,278
130	SCA	4,5820	19,268
125	SCA	4,5816	19,270
120	SCA	4,5815	19,271

## H. 6B7

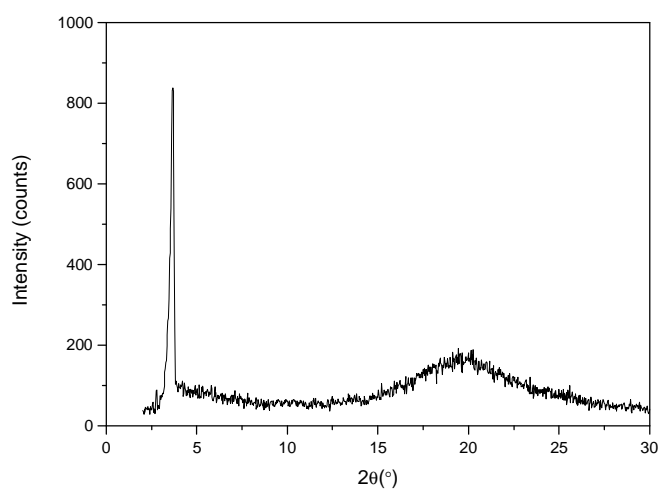
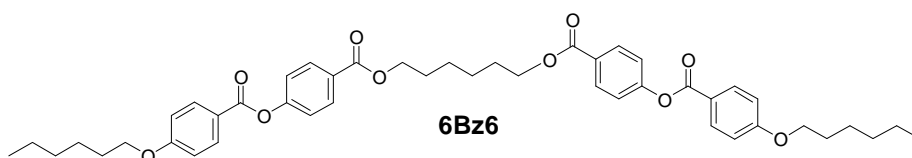
## 1. Espaciamiento de la capa vs temperatura

T°C	fase	2theta°	d Å
125	SCA	4,2630	20,709
120	SCA	4,2610	20,719
115	SCA	4,2576	20,736
110	SCA	4,2546	20,750

Fase SmC<sub>A</sub> (118 °C)

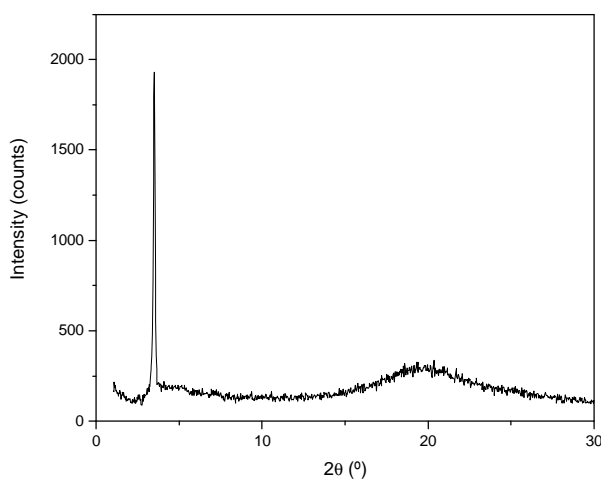
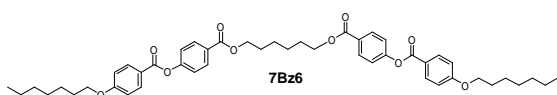
CC				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
110	9,9370	4,46	2,0788	21,23
115	9,9483	4,46	2,0712	21,31
120	9,8944	4,48	2,0824	21,19
CE				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
120	9,9100	4,48	2,092	21,10
118	9,9214	4,47	2,0924	21,10
116	9,9518	4,46	2,0948	21,07
114	9,9480	4,46	2,095	21,07
112	9,9322	4,46	2,0949	21,07
110	9,9059	4,48	2,159	20,44
108	9,9696	4,45	2,0952	21,07

## A4.2 Dímeros de la serie nBzm con m = 6.

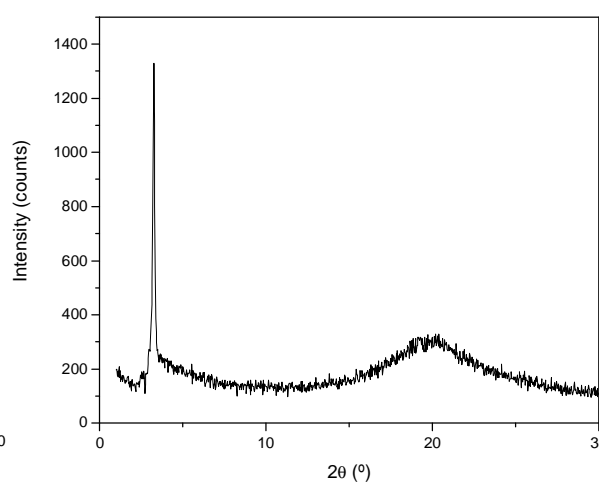
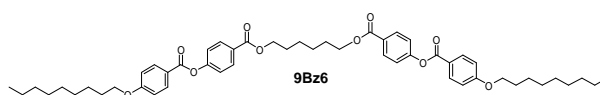


Fase SmA (120 °C)

CC				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
120	9,8880	4,48	1,8101	24,38
130	9,8462	4,50	1,8073	24,42
CE				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
130	9,7641	4,54	1,7624	25,04
125	9,8506	4,50	1,7434	25,31
120	9,8839	4,49	1,7454	25,29
115	9,9248	4,47	1,7498	25,22
110	9,9484	4,46	1,7486	25,24
105	9,9799	4,44	1,7506	25,21
100	10,0167	4,43	1,747	25,26
95	10,0138	4,43	1,7484	25,24

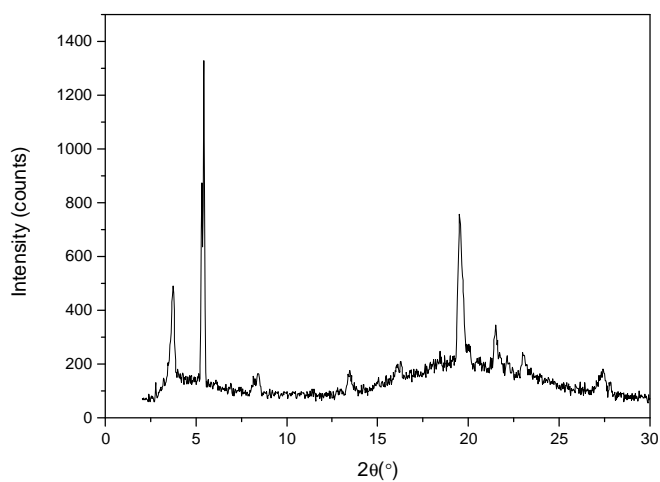
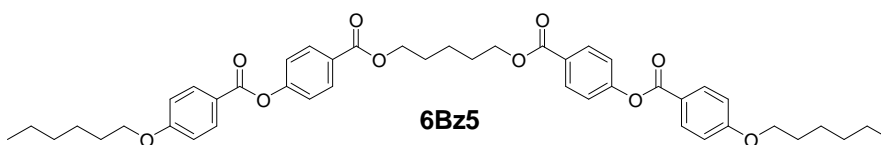


Fase SmA (115 °C)



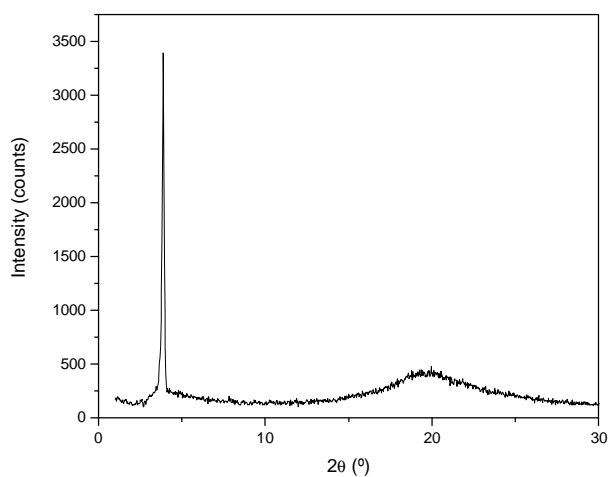
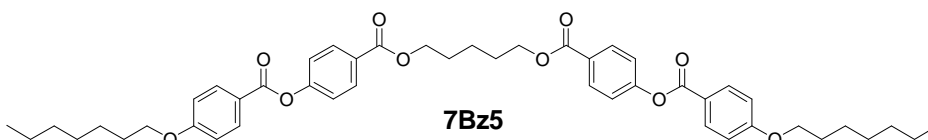
Fase SmA (100 °C)

## A4.3 Dímeros de la serie nBzm con m = 5.



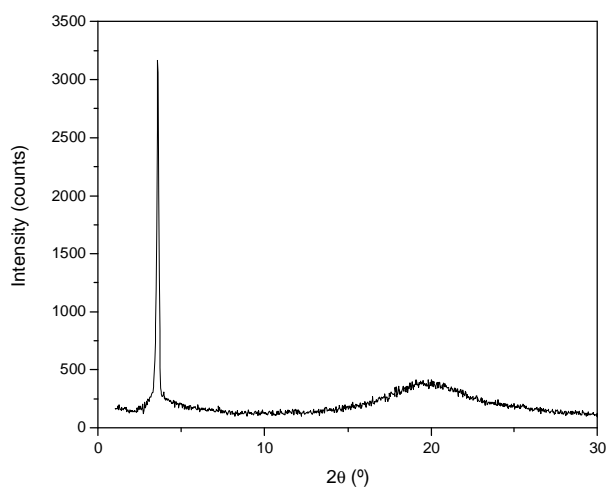
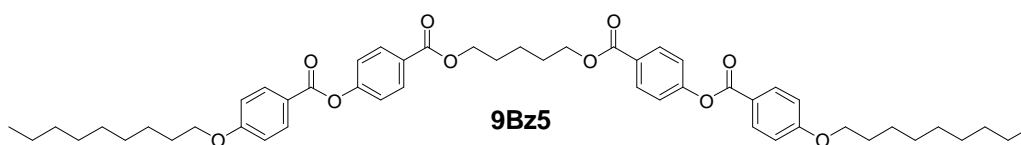
CE				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
110	10,0452	4,42	1,835	24,05

Fase SmA monotrópica (110 °C)



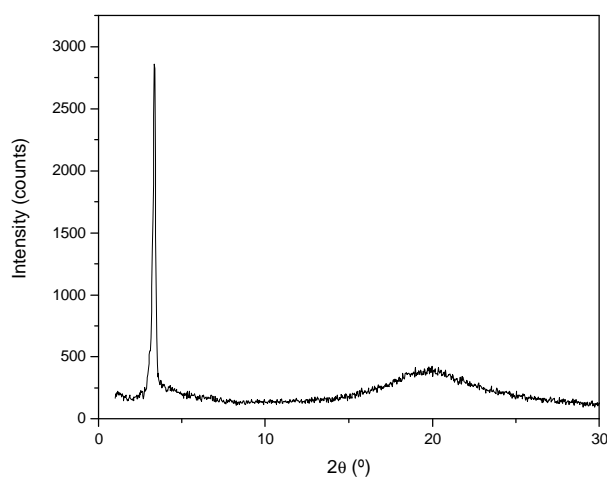
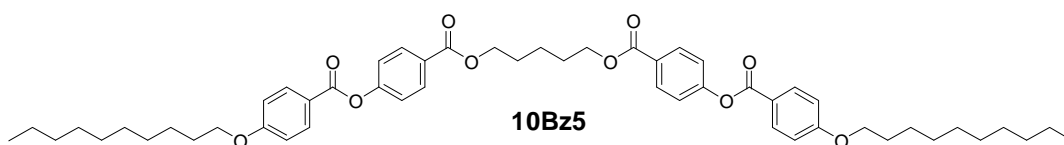
CC				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
90	10,0175	4,43	1,9417	22,73
100	9,9574	4,45	1,9495	22,64
CE				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
100	9,9790	4,44	1,9576	22,55
90	10,0193	4,43	1,9498	22,63
80	10,0586	4,41	1,9412	22,74

Fase SmC<sub>A</sub> (90 °C)



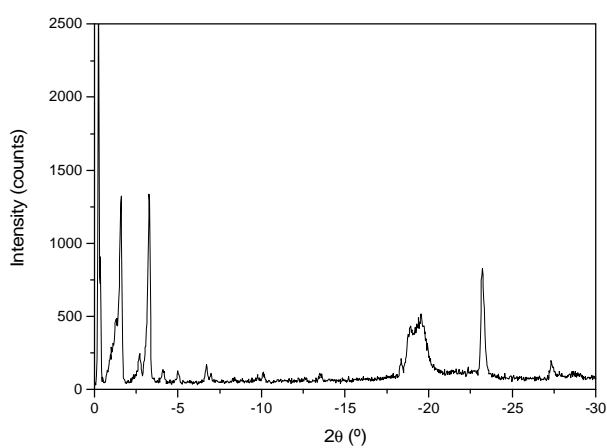
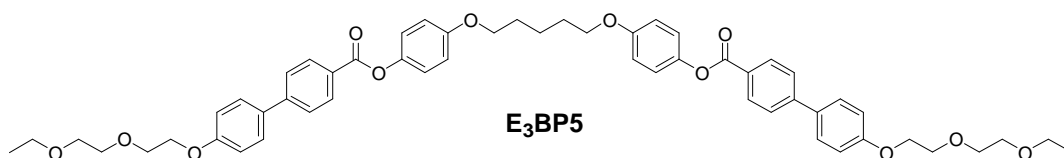
CC				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
90	9,9934	4,44	1,7715	24,92
100	9,9289	4,47	1,7761	24,85
CE				
T°C	theta	d Å	Theta	d Å
100	9,9553	4,46	1,7912	24,64
90	9,9876	4,44	1,7921	24,63

Fase SmC<sub>A</sub> (90 °C)

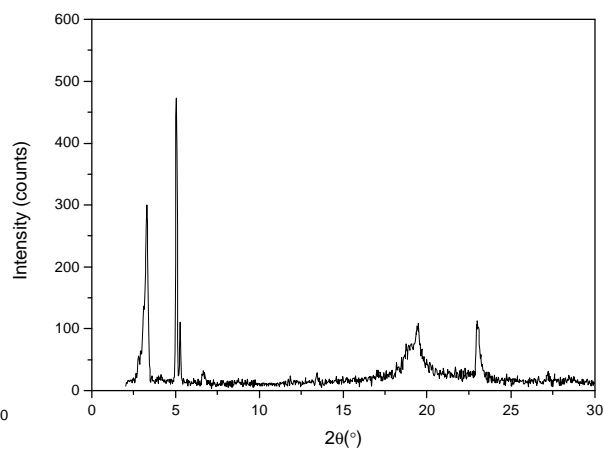


CC				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
90	9,9752	4,43	1,6778	26,31
95	9,9528	4,45	1,6764	26,33
CE				
T°C	theta	d Å	theta	d Å
90	9,9760	4,45	1,6810	26,26
85	10,0082	4,43	1,6837	26,21
80	10,0305	4,42	1,6864	26,17
75	10,0542	4,41	1,6895	26,12
70	10,0750	4,40	1,6923	26,08

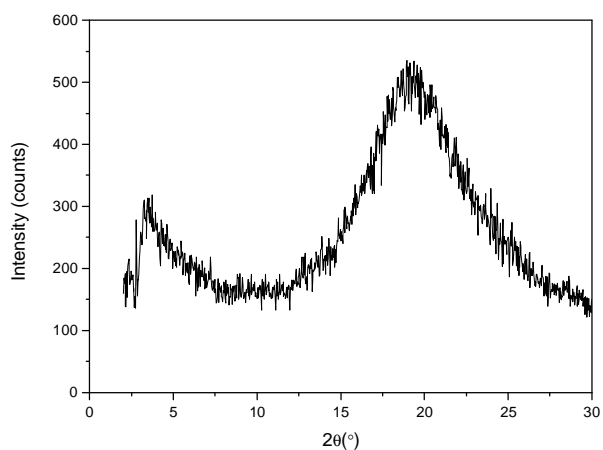
Fase SmC<sub>A</sub> (90 °C)

A4.4 Dímero de la serie E<sub>3</sub>BPm.

Cristal (120 °C)



Fase SmE (139 °C)



Fase Nemática (155 °C)

## CC

T°C	theta	d Å	theta	d Å
170	9,7154	4,56	2,0856	21,16
180	9,6722	4,58	2,2642	15,50
190	9,6267	4,60	2,4524	18,00
200	9,5664	4,63	2,3594	18,71

## CE

T°C	theta	d Å	theta	d Å
190	9,6056	4,62	2,2286	19,80
185	9,6424	4,60	2,3121	19,09
180	9,6748	4,58	2,1253	20,77
175	9,7142	4,56	2,1109	20,91
170	9,7100	4,57	2,0726	21,30