



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

Mesomorfismo no convencional en dímeros
cristalino líquidos acodados

María Belén Darda

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2021

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 el 29 de junio de 2010 y el 21 de octubre de 2021, bajo la dirección de Dr. Raúl O. Garay, Director, y Dra. Rosana S. Montani, Co-Directora.



Lic. María Belén Darda



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el...../...../..... , mereciendo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

“La vida no es fácil para ninguno de nosotros. Debemos tener perseverancia y, sobre todo, confianza en nosotros mismos. Debemos creer que estamos dotados para algo y que esto debe ser alcanzado”. Marie Curie

En la finalización de una etapa tan esperada e importante de mi vida, quiero agradecer en primer lugar a mis directores, Dr. Raúl O. Garay y Dra. Rosana S. Montani, por brindarme un lugar en su grupo y enseñarme el arte de los cristales líquidos. A mis compañeros, con quienes compartí muchos lindos momentos en el laboratorio.

A mis padres, Elba y Victor, por ser siempre mis principales motivadores y formadores de lo que soy hoy. Quienes con su amor incondicional me enseñaron a creer en mí y a perseverar para cumplir mis objetivos...Este logro, también, es de ustedes.

A mi marido, Jose, el amor de mi vida, que con su paciencia y motivación, me alentó en la finalización de este proceso.

A mi familia y amigos, por alentarme, bajarme a tierra y escucharme. Sin su amor y apoyo no hubiera llegado hasta donde estoy hoy.

Por último, quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por mi beca doctoral. Al INQUISUR y al Departamento de Química, en cuyas instalaciones se realizó este trabajo de tesis.

RESUMEN

Los dímeros cristalino líquidos curvados presentan un gran interés debido a la potencial generación de nuevas mesofases no convencionales, donde a los factores tradicionales que influyen el mesomorfismo como forma, tamaño y polaridad molecular se agrega la variable conformacional, que origina fases quirales a partir de dímeros curvados aquirales. Estas propiedades notables están relacionadas con la capacidad de los dímeros acodados aquirales de quedar fijos, en estado condensado de las mesofases, en conformaciones curvadas-torcidas quirales.

Durante este trabajo se sintetizaron y se analizó el comportamiento mesomórfico de tres series de dímeros acodados con distintos grupos mesogénicos, que presentan una estructura general de tipo **apolar-polar-apolar-polar-apolar**, haciendo incapié dentro de cada serie en el efecto de aumentar el componente apolar sobre el mesomorfismo de estos dímeros con segmentos semirígidos aromáticos como partes polares y cadenas alifáticas apolares como espaciadores y cadenas terminales.

En la primera serie estudiada, con grupos estilbenos como mesógenos, se observó que la disposición ortogonal dimérica daba lugar a una mesofase fluida SmC_A ópticamente biaxial que por elongación de las cadenas terminales producía una fase fluida SmA ortogonal, que es no convencional en dímeros curvados. En la segunda serie con grupos bifenilcarboxiloxibenceno se obtuvo evidencia térmica y estructural que sugiere que sus transiciones $SmC-SmA$ son no convencionales, posiblemente de tipo de Vries. Finalmente, varios homólogos de la última serie estudiada de dímeros acodados, con grupos difenilimino como mesógenos, forman estructuras laminares complejas denominadas conglomerados oscuros. La serie estudiada aquí es la única, dentro de cuatro series estructuralmente isoméricas, que presenta este comportamiento no convencional.

Es claro que los dímeros cristalino líquidos curvados si bien son una fuente de nuevas mesofases no convencionales con potenciales aplicaciones tecnológicas, la naturaleza de estas mesofases y sus relaciones estructura-propiedad todavía ofrecen muchos interrogantes.

ABSTRACT

Bent liquid crystalline dimers are of great interest due to the potential generation of new unconventional mesophases, where to the traditional factors that influence mesomorphism, such as shape, size, and molecular polarity, is added the conformational variable, which originates chiral phases from achiral bent dimers. These remarkable properties are related to the ability of the achiral bent dimers to remain fixed, in the condensed state of the mesophases, in chiral twist-bent conformations.

During this work, we synthesized and analyzed the mesomorphic behavior of three series of bent dimers with different mesogenic groups, which present a general **apolar-polar-apolar-polar-apolar** type structure, emphasizing within each series the effect of increasing the apolar component on the mesomorphism of these dimers with aromatic semirigid segments as polar parts and apolar aliphatic chains as spacers and terminal chains.

In the first series studied, with stilbene groups as mesogens, it was observed that the orthogonal dimeric arrangement gave rise to an optically biaxial SmCA fluid mesophase that by elongation of the terminal chains produced an orthogonal SmA fluid phase, which is unconventional in curved dimers. In the second series with biphenylcarboxyloxybenzene groups, thermal and structural evidence was obtained suggesting that their SmC-SmA transitions are unconventional, possibly of the de Vries type. Finally, several homologues of the last studied series of layered dimers, with diphenylimino groups as mesogens, form complex lamellar structures called dark conglomerates. The series studied here is the only one, within four structurally isomeric series, to exhibit this unconventional behavior.

It is clear that while bent liquid crystalline dimers are a source of new unconventional mesophases with potential technological applications, the nature of these mesophases and their structure-property relationships still offer many questions.

INDICE

RESUMEN	<i>i</i>
ABSTRACT	<i>iii</i>
INDICE	<i>v</i>
Traducción de términos usados en el área de cristales líquidos.....	<i>ix</i>
CAPITULO 1. INTRODUCCION	1
1.1 CRISTALES LIQUIDOS	1
1.2 ESTRUCTURA DE LAS FASES DE CRISTALES LIQUIDOS CALAMITICOS	3
1.2.1 Introducción.....	3
1.2.2 Mesofases de moléculas calamíticas.....	4
1.2.3 Estructura de mesofase nemática.....	5
1.2.4 Estructuras de las mesofases esmécticas.....	6
1.2.4.1 Estructuras de las mesofases esmécticas ortogonales.....	6
1.2.4.2 Estructuras de las mesofases esmécticas inclinadas.....	11
1.2.5 Clasificación general de mesofases termotrópicas de moléculas calamíticas aquirales.....	14
1.3 ESTRUCTURA QUIMICA Y PROPIEDADES MESOGENICAS	15
1.3.1 Bloques constitutivos de cristales líquidos calamíticos.....	15
1.3.2 Interacciones electrostáticas.....	16
1.3.3 Efecto de sustituyentes laterales.....	17
1.3.4 Forma molecular.....	19
1.3.5 Formas moleculares y volumen vacío.....	21
1.4 DIMEROS CRISTALINO LIQUIDOS	21
1.4.1 Consideraciones generales.....	21
1.4.2 Mesofases nemáticas en dímeros CL simétricos.....	23
1.4.3 Mesofases esmécticas de monocapa en dímeros CL simétricos.....	26
1.4.4 Mesofases esmécticas intercaladas e interdigitadas en dímeros CL no simétricos.....	27
1.4.5 Fases esmécticas intercaladas y frustradas en dímeros CL simétricos.....	29
1.4.6 Fases no convencionales observadas en dímeros CL curvados.....	33
1.4.6.1 Fase nemática curvada-torcida, N _{TB}	33
1.4.6.2 Fase conglomerado oscuro, DC.....	34
1.4.6.3 Fase SmA tipo de Vries.....	35
1.5 CARACTERIZACION DE CRISTALES LIQUIDOS	36
1.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	36
1.5.1.1 Transiciones Térmicas.....	36
1.5.1.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	36
1.5.1.3 Transiciones térmicas de primer orden.....	37
1.5.1.4 Transiciones térmicas de segundo orden.....	41

1.5.2 Microscopía de luz polarizada (MLP)	42
1.5.2.1 Defectos en las mesofases.....	43
1.5.2.2 Texturas. Texturas de líquidos isotrópicos, cristales y cristales líquidos.....	44
1.5.2.3 Texturas homogéneas y no homogéneas. Alineación plana y homeotrópica.....	47
1.5.3 Difracción de rayos X (DRX).....	49
CAPITULO 2 OBJETIVOS	52
CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION	54
3.1 DIMEROS CRISTALINO LIQUIDOS CURVADOS CON GRUPOS ESTILBENO	54
3.1.1 Consideraciones generales.....	54
3.1.2 Síntesis.....	54
3.1.3. Comportamiento mesomórfico de los dímeros n-St5.....	56
3.1.4 Análisis del comportamiento mesomórfico de los dímeros n-St5.....	74
3.2 DIMEROS CURVADOS CON GRUPOS BIFENILCARBOXILOXIBENCENO CONECTADOS POR GRUPOS ETER	83
3.2.1 Consideraciones generales.....	83
3.2.2 Síntesis.....	83
3.2.3 Comportamiento mesomórfico de los dímeros n-BP5.....	85
3.2.4 Análisis del comportamiento mesomórfico de los dímeros n-BP5.....	94
3.3 DIMEROS CRISTALINO LIQUIDOS CURVADOS CON GRUPOS DIFENILIMINO	99
3.3.1 Consideraciones generales.....	99
3.3.2 Síntesis.....	100
3.3.3 Comportamiento mesomórfico de los dímeros nY-m	101
3.3.3.1 Dímeros nY-m curvados con m = impar.....	101
3.3.3.2 Dímeros nY-m lineales con m = par.....	113
3.3.4 Análisis del comportamiento mesomórfico de los dímeros nY-m.....	122
CAPITULO 4 CONCLUSIONES	130
CAPITULO 5 PARTE EXPERIMENTAL	136
5.1 MATERIALES Y METODOS	136
5.1.1 Preparación de los vidrios cubiertos con dodeciltriclorosilano (DTS) para las observaciones de MLP.....	137
5.1.2 Modelado molecular.....	137
5.2 SOLVENTES Y REACTIVOS	138
5.3 SINTESIS DE LOS DIMEROS n-St5	138
5.3.1 Síntesis de los 1-bromoalcanos (1).....	138
5.3.1.1 1-bromoheptano (1e).....	138
5.3.1.2 1-Bromobutano (1b).....	138
5.3.1.3 1-Bromohexano (1d).....	139
5.3.1.4 1-Bromooctano (1f).....	139
5.3.1.5 1-Bromononano (g).....	139
5.3.1.6 1-Bromododecano (1i).....	139

5.3.2 Síntesis de los 4-alcoxibenzaldehídos (2a-i).....	139
5.3.2.1 4-propiloxibenzaldehído (2a).....	139
5.3.2.2 4-butiloxibenzaldehído (2b).....	140
5.3.2.3 4-pentiloxibenzaldehído (2c).....	140
5.3.2.4 4-hexiloxibenzaldehído (2d).....	140
5.3.2.5 4-heptiloxibenzaldehído (2e).....	141
5.3.2.6 4-octiloxibenzaldehído (2f).....	141
5.3.2.7 4-noniloxibenzaldehído (2g).....	141
5.3.2.8 4-deciloxibenzaldehído (2h).....	142
5.3.2.9 4-dodeciloxibenzaldehído (2i).....	142
5.3.3 Síntesis de Cloruro de p-metilbenzoilo (3).....	142
5.3.4 Bis(4-metilbenzoato) de 1,5-pentanodiol (4).....	142
5.3.5 Bis[4-(bromometil)benzoato] de 1,5-pentanodiol (6).....	143
5.3.6 Síntesis del difosfonato (7).....	144
5.3.7 Síntesis de los dímeros n-St5.....	144
5.3.7.1 Dímero 3-St5.....	145
5.3.7.2 Dímero 4-St5.....	145
5.3.7.3 Dímero 5-St5.....	146
5.3.7.4 Dímero 6-St5.....	146
5.3.7.5 Dímero 7-St5.....	146
5.3.7.6 Dímero 8-St5.....	147
5.3.7.7 Dímero 9-St5.....	147
5.3.7.8 Dímero 10-St5.....	148
5.3.7.9 Dímero 12-St5.....	148
5.4 SINTESIS DE LOS DIMEROS n-BP5.....	148
5.4.1 Síntesis de los 1-bromoalcanos (1).....	148
5.4.2 Síntesis de 4'-hidroxibifenilen-4-carboxilato de metilo (8).....	149
5.4.3 Síntesis de los ácidos 4'-alquiloxibifenilen-4-carboxílicos (9a-f).....	149
5.4.3.1 Acido 4'-(2-etilhexiloxi)-bifenilen-4-carboxílico (9f).....	150
5.4.3.2 Acido 4'-heptiloxibifenilen-4-carboxílico (9a).....	150
5.4.3.3 Acido 4'-octiloxibifenilen-4-carboxílico (9b).....	150
5.4.3.4 Acido 4'-deciloxibifenilen-4-carboxílico (9c).....	150
5.4.3.5 Acido 4'-dodeciloxibifenilen-4-carboxílico (9d).....	151
5.4.3.6 Acido 4'-tetradeciloxibifenilen-4-carboxílico (9e).....	151
5.4.4 Síntesis de 1,5-bis-(4-hidroxifeniloxy) pentano (11).....	152
5.4.5 Síntesis de los dímeros n-BP5.....	152
5.4.5.1 Dímero 7-BP5.....	152
5.4.5.2 Dímero 8-BP5.....	152
5.4.5.3 Dímero 10-BP5.....	153
5.4.5.4 Dímero 12-BP5.....	153
5.4.5.5 Dímero 14-BP5.....	154
5.4.5.6 Dímero 2,6-BP5.....	154
5.5 SINTESIS DE LOS DIMEROS nY-m.....	155
5.5.1 Síntesis de los alcoxibencilidenaminofenoles (12).....	155
5.5.1.1 (E)-4-[(4-hexiloxibenciliden)amino]fenol (12a).....	155
5.5.1.2 (E)-4-[(4-octiloxibenciliden)amino]fenol (12b).....	155

5.5.2 Síntesis de los dicloruros de ácido (13)	156
5.5.2.1 Dicloruro del ácido propanodioico (13a)	156
5.5.3 Síntesis de los dímeros nY-m	156
5.5.3.1 1,3-Malonato de bis[4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-1)	156
5.5.3.2 1,4-Succinato de bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-2)	156
5.5.3.3 1,5-glutarato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-3)	156
5.5.3.4 1,6-adipato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-4)	157
5.5.3.5 1,7-pimelato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-5)	157
5.5.3.6 1,8-Suberato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-6)	158
5.5.3.7 1,9-Azelato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-7)	158
5.5.3.8 1,10-Sebacato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-8)	159
5.5.3.9 1,3-Malonato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-1)	159
5.5.3.10 1,4-Succinato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-2)	160
5.5.3.11 1,5-Glutarato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-3)	161
5.5.3.12 1,6-Adipato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-4)	161
5.5.3.13 1,7-pimelato de Bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-5)	161
5.5.3.14 1,8-Suberato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-6)	162
5.5.3.15 1,9-Azelato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-7)	162
5.5.3.16 1,10-Sebacato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-8)	163
ANEXO I	165
ANEXO II	173

Traducción de términos usados en el área de cristales líquidos

disclination lines	líneas de disclinacion
brush	escobilla
herringbone pattern	patrón espiga
oily streaks	vetas oleosas
stripe	estría
striation	estriación
cross-hatched lines	líneas entrecruzadas
inconmensurate	sin relación
cluster	conglomerado
powder pattern	patrones en polvo
twist-bend nematic phase	fase nemática curvada-torcida
schlieren texture	textura schlieren
treaded texture	Textura hilada
focal-conic texture	textura cónica focal
mosaic texture	textura mosaico
fan texture	textura abanico
broken-fan texture	textura abanico roto
arced fan texture	textura abanico con arcos
paramorphotic texture	textura paramorfa
platelet texture	textura platelet
domain texture	textura de dominios
undulation texture	textura ondulada
tile texture	textura loseta
pseudo-isotropic (homeotropic) texture	textura pseudo-isotrópica (homeotropica)
optically isotropic homeotropic texture	textura homeotropica ópticamente isotrópica
non-birefringent (homeotropic) texture	textura no-birefringente (homeotropica)

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 CRISTALES LIQUIDOS

Los estados intermedios entre una fase sólida y una líquida se denominan estados cristalino líquidos o estados mesomórficos, el orden presente en este estado es menor que el observado en el estado sólido pero mayor que el de la fase líquida.^{1,2} Por lo tanto, el estado mesomórfico es un estado de la materia en el cual el grado de orden molecular es intermedio entre el perfecto tridimensional, es decir orden posicional y orientacional de largo alcance, encontrado en sólidos cristalinos y la ausencia de orden de largo alcance encontrado en líquidos isotrópicos, gases y sólidos amorfos. Generalmente, este estado intermedio tiene un orden orientacional de largo alcance y a su vez puede tener un orden o desorden posicional.

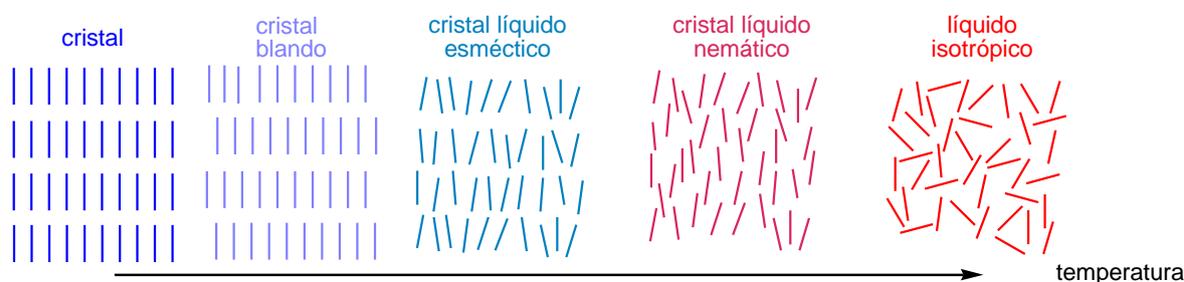


Figura 1.1. Lugar de las fases cristalino líquidas en el esquema general de los estados comunes de la materia

El término *mesofase* deriva del griego en el cual la raíz *meso* significa *intermedio*. Por lo tanto, fue introducido para describir estados intermedios de la materia basándose en que tales estructuras son definitivamente no cristalinas y a veces no líquidas. Esta fase no posee orden posicional de largo alcance, pero si tiene orden en una misma dirección. La fase ocurre sobre un rango definido de temperatura, presión o concentración dentro del estado mesomórfico.

Por ende, los cristales líquidos se pueden dividir en dos clases, **cristales líquidos termotrópicos** y **cristales líquidos liotrópicos**. En los primeros, las mesofases son formadas por calentamiento de un sólido o enfriamiento de un líquido isotrópico, o por calentamiento o enfriamiento de una mesofase termodinámicamente estable. En cambio, la segunda clase forman mesofases por disolución de un mesógeno anfílico en un solvente adecuado, bajo las condiciones apropiadas de concentración y temperatura. En este caso, no se obtiene una solución verdadera, sino que el estado resultante posee las características de la fase cristalino líquida. Los jabones, detergentes y polipéptidos son materiales que forman cristales líquidos

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

² J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, V. Vill. Eds. *Handbook of Liquid Crystals*, 2cd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.

liotrópicos. Por otro lado, también existen *materiales anfotrópicos* los cuales pueden exhibir tanto mesofases termotrópicas como liotrópicas.

En esta instancia, es importante destacar que la palabra *mesomórfica* se usa para describir los atributos de las estructuras de una fase cristalina líquida (CL); mientras el término *mesogénico* se aplica a estructuras o moléculas que son capaces de formar fases CL.

Existen diferentes tipos de estructuras mesogénicas o mesógenos, ver **Figura 1.2**.

- *Mesógeno calamítico* compuesto de moléculas o macromoléculas con estructuras moleculares en forma de varillas o listones.
- *Mesógeno discótico* compuesto de moléculas de forma relativamente plana, de disco o de hoja.
- *Mesógeno piramidal* compuesto de moléculas derivadas desde un núcleo rígido cónico.
- *Mesógeno policaténar* compuesto de moléculas que tienen un núcleo rígido alargado con múltiples cadenas flexibles unidas al final.
- *Mesógeno cola de golondrina* compuesto de moléculas con un alargado núcleo rígido con una cadena flexible unido al final y una cadena ramificada flexible, con ramas de aproximadamente la misma longitud que las otras.
- *Mesógenos sanídicos* compuesto de moléculas con forma de tabla.
- *Mesógenos anfifílicos* – un compuesto formado de moléculas que constan de dos partes con propiedades contrarias, los cuales pueden ser hidrofílicas e hidrofóbicas.



Figura 1.2 Diferentes formas de los mesógenos.

Ahora bien, si un mesógeno consta de moléculas con dos, tres o más unidades mesogénicas, usualmente de estructuras idénticas, se denomina *dímeros*, *trímeros*, etc. Por consiguiente, si el mesógeno consta de solo una unidad mesogénica es un *monómero*.

Las moléculas cristalino líquidas están subdivididas en el núcleo central (grupo mesogénico), los grupos de enlace, grupos laterales dispuestos lo largo del eje longitudinal y grupos terminales que se encuentran en los extremos de la molécula. A continuación, en la **Figura 1.3** se ilustran las partes de este tipo de sistemas.

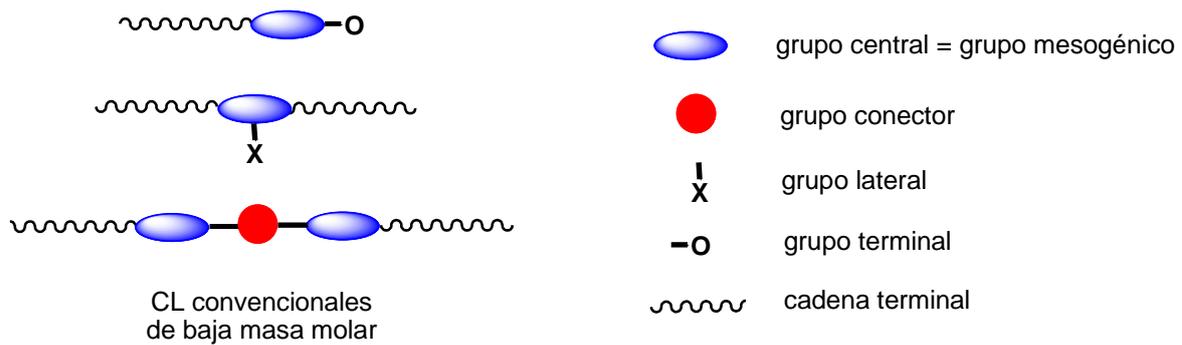


Figura 1.3 Partes de la estructura de CL calamíticos.

1.2 ESTRUCTURA DE LAS FASES DE CRISTALES LIQUIDOS CALAMITICOS

1.2.1 Introducción

La descripción de las estructuras de las fases cristalino líquidas formadas por moléculas calamíticas se centra en el análisis de las características estructurales que definen cada estado cristalino líquido. Para esto, primero se debe comprender cada paso de formación de estas mesofases. Cuando un sólido cristalino se funde a un líquido, la red fuertemente organizada colapsa para producir un líquido desordenado donde las moléculas se trasladan, voltean y rotan libremente. Por lo tanto, en el punto de fusión las moléculas son sometidas simultáneamente a cambios grandes y rápidos del orden rotacional, posicional y orientacional. Si el proceso de fusión es precedido por un comportamiento cristalino líquido hay una disminución gradual del orden. Los pasos progresivos de esta disminución que ocurren con el aumento de temperatura producen una variedad de estados intermedios termodinámicamente estables entre el sólido y el líquido. Esta colección de fases estructuralmente únicas constituye el estado cristalino líquido termotrópico.

Así, los cristales líquidos son fases orientacionalmente ordenadas, que ocurren entre la ruptura del orden posicional/traslacional en la fusión de un sólido y la ruptura del orden orientacional en el proceso de fusión hacia un líquido. Este proceso de fusión ocurre en pasos. Inicialmente las moléculas comienzan a oscilar sobre uno o más ejes. Luego, las moléculas pierden el orden posicional de largo alcance, pero mantienen el orden posicional de corto alcance y el orientacional de largo alcance. Por último, desaparece totalmente el orden, tanto de largo como corto alcance, para producir un líquido completamente desordenado.

El primer paso en la ruptura del orden cristalino de las moléculas calamíticas relativamente estáticas (Cr) es la oscilación sobre un eje dado (usualmente su eje longitudinal) para dar una fase cristalina de tipo esméctica denominada cristal blando (Cr blando), que poseen un ordenamiento molecular en capas. Segundo, se pierde el orden posicional de largo alcance para producir una mesofase cristalino líquida esméctica (Sm). Tercero, desaparece el orden local de las capas, pero el orden orientacional permanece con el eje molecular

longitudinal apuntando aproximadamente en la misma dirección para dar la fase nemática (N). Finalmente, este orden se rompe para dar un líquido amorfo isotrópico (I). Esta descripción del proceso de fusión para moléculas calamíticas se muestra en la **Figura 1.4**.

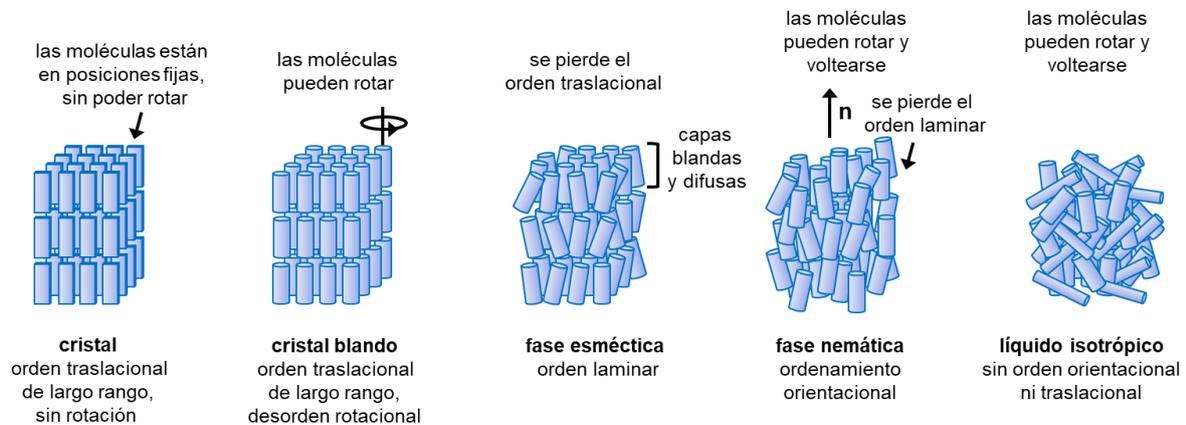


Figura 1.4 Fases termotrópicas de mesógenos calamíticos. Fase cristalina y fase cristalina blanda: existe orden posicional y orientacional. Mesofase esméctica: se pierde parte del orden posicional y existe orden orientacional. Mesofase nemática: solo existe orden orientacional. Fase líquida: no existe orden posicional u orientacional.

Las mesofases son termodinámicamente estables, o sea, permanentemente estables a temperaturas y presiones definidas. Las mesofases observadas por encima del punto de fusión durante el calentamiento se denominan enantiotrópicas. Mientras que aquellas fases que solo ocurren por debajo del punto de fusión, en el sobreenfriamiento del cristal, son metaestables y se denominan monotrópicas. Transiciones entre las diferentes mesofases cristalino líquidas ocurren invariablemente en temperaturas definidas y con poca histéresis entre ciclos de calentamiento y enfriamiento.

1.2.2 Mesofases de moléculas calamíticas

La pérdida del orden en la fusión del estado cristalino puede ser dividido en pequeños cambios progresivos del orden de empaquetamiento de las moléculas. Estos cambios progresivos corresponden a la formación de modificaciones de capas estructuralmente distintas clasificadas por estudios de miscibilidad y denominadas como SmA, SmB, SmC, SmC_A, SmF, SmI, B, E, G, H, J y K. En la fase nemática se pueden identificar la N y la N_{tb}.

El ordenamiento termodinámico de las fases en estado esméctico fue realizado inicialmente mediante estudios de miscibilidad usando diagramas de fases. Posteriormente, las características estructurales de las modificaciones esmécticas y nemáticas, tales como la extensión del orden posicional, ordenamiento con orientación inclinado, estructura del empaquetamiento y orden de orientación de enlace, se han caracterizado mediante técnicas de difracción de rayos X.

El conocimiento actual define la siguiente secuencia de mesofases:

I, N, N_{TB}, SmA, SmC, SmC_A, [SmB, SmI, SmF], B, J, G, E, K, H, Cr

→ Orden creciente →

Donde I es el líquido isotrópico, N y N_{TB} son fases nemáticas, SmA, SmB, SmC, SmC_A, SmI, y SmF son cristales líquidos esmécticos y B, J, G, E, K, y H son fases cristalinas blandas tipo esmécticas, **Figura 1.6**.

1.2.3 Estructura de mesofase nemática

La fase nemática clásica, N, es un fluido ordenado en una dimensión, con las moléculas ordenadas solo orientacionalmente. Las moléculas tienden a alinearse paralelas entre sí con sus ejes longitudinales apuntando aproximadamente en la misma dirección. La dirección longitudinal promedio a la cual las moléculas apuntan, es conocida como vector director de la fase, o director \hat{n} , **Figura 1.5**. Las moléculas calamíticas son libres de rotar sobre sus ejes longitudinales y simultáneamente voltear sobre sus ejes cortos. Los tiempos de relajación cuando voltean sobre sus ejes cortos son mucho más largos ($\approx 10^5$ a 10^6 veces/segundo) que sobre su eje longitudinal ($\approx 10^{11}$ a 10^{12} veces/segundo). O sea que en la fase nemática hay moléculas apuntando en la misma dirección que el director como también apuntando en la dirección opuesta.

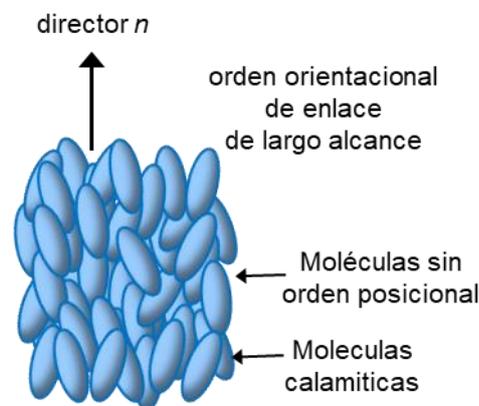


Figura 1.5. Estructuras de la fase nemática formada por moléculas calamíticas.

La fase nemática presenta birrefringencia o doble refracción, debido a la naturaleza anisotrópica de sus propiedades ópticas. La birrefringencia consiste en desdoblar un rayo de luz incidente en dos rayos linealmente polarizados de manera perpendicular entre sí como si el material tuviera dos índices de refracción distintos. La primera de las dos direcciones sigue las leyes normales de la refracción y se llama rayo ordinario; la otra tiene una velocidad y un índice de refracción variables y se llama rayo extraordinario. Además, en la mayoría de las fases nemática las moléculas están rotacional y orientacionalmente desordenadas respecto a sus ejes cortos, por lo tanto, la fase es ópticamente uniaxial.

Las características de la fase nemática curvada torcida, N_{TB} , se analizarán en la sección 1.4.6 ya que son los dímeros cristalino líquidos acodados los que presentan esta nueva mesofase.

1.2.4 Estructuras de las mesofases esmécticas

Las mesofases esmécticas pueden ser clasificadas en cuatro subgrupos considerando el grado de ordenamiento posicional en el plano y el ordenamiento orientacional de la inclinación del eje longitudinal respecto a los planos de la capa, ver un esquema simplificado en la **Figura 1.6**. En dos subgrupos ortogonales, las moléculas tienen su eje longitudinal, en promedio, normal a las capas. Entre ellos se diferencian por la extensión del ordenamiento posicional de las moléculas. En las fases SmA y SmB las moléculas tienen un orden posicional de corto alcance, mientras que en los cristales blandos B y E las moléculas tienen un ordenamiento posicional de largo alcance en tres dimensiones.

	Fases ortogonales	Fases inclinadas	
Cristales líquidos	SmA SmB	SmC SmC _A SmI SmF	Orden de corto alcance
Cristales blandos	B E	J G K H	Orden de largo alcance

Figura 1.6. Mesofases esmécticas, cristales blandos y cristales líquidos

En los dos subgrupos inclinados las moléculas están inclinadas respecto a los planos de la capa. En las fases SmC, SmC_A, SmI y SmF las moléculas tienen un ordenamiento de corto alcance, mientras que en los cristales blandos G, H, J y K las moléculas tienen un ordenamiento tridimensional de largo alcance.

Por lo tanto, esmécticas A, C, C_A, B, I y F son cristales líquidos esmécticos, mientras que B, E, G, H, J y K son fases cristalinas blandas que tienen propiedades un tanto diferentes de los cristales normales. Por ejemplo, sus moléculas constituyentes están dispuestas en capas y se reorientan rápidamente sobre su eje longitudinal.

1.2.4.1 Estructuras de las mesofases esmécticas ortogonales

Estructura de la fase esméctica A

En la fase SmA las moléculas se acomodan en capas con sus ejes longitudinales perpendiculares (en promedio) a los planos de la capa, o sea de manera ortogonal, **Figura 1.7**. Las mismas experimentan una rápida rotación de 10^{11} veces/segundo sobre su eje longitudinal. Con volteos sobre sus ejes cortos en una escala de tiempo de 10^6 veces/segundo. No hay una periodicidad traslacional de las moléculas en o entre los planos de las capas, solo hay ordenamiento de corto alcance que se extiende sobre unos pocos centros moleculares ($\approx 1.5\text{--}2.5$ nm), formando ondas de densidad unidimensional producto

de estas capas difusas, que en la escala macroscópica son casi inexistentes. Además, las moléculas dentro de láminas se inclinan aleatoriamente en ángulos leves, aproximadamente $14-15^\circ$, respecto al normal de la capa. Esto hace que el espaciamiento de la capa sea levemente más corto que la longitud molecular. Asimismo, dado que la inclinación es aleatoria la fase es ópticamente uniaxial con los ejes ópticos perpendiculares a las láminas.

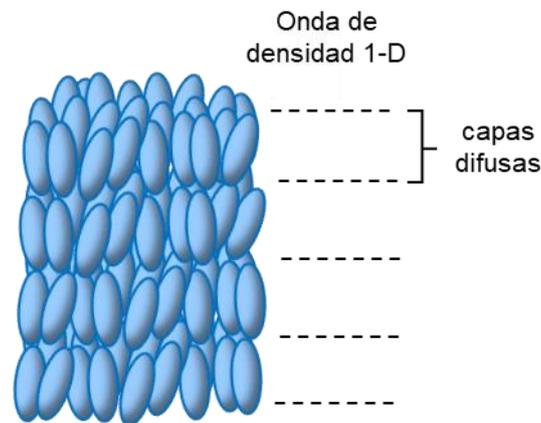


Figura 1.7. Estructura de la fase esméctica A ortogonal.

La fase SmA puede tener también otras variaciones, en las que las moléculas no están organizadas en monocapas sino formando estructuras de semi-bicapas y bicapas. Un ordenamiento semi-bicapa es causado por interdigitación o apareamiento lateral parcial de las moléculas, que ocurre cuando las moléculas tienen grupos terminales polares, tal como grupos ciano. Las moléculas se superponen parcialmente de tal manera que el grupo terminal polar interacciona con el núcleo central de las moléculas adyacentes. Así, las moléculas producen una estructura de semibicapa que tiene un espaciado de aproximadamente 1.4 veces la longitud molecular. Esta fase es frecuentemente identificada con el símbolo SmA_d donde d representa sistema dimérico, **Figura 1.8.**

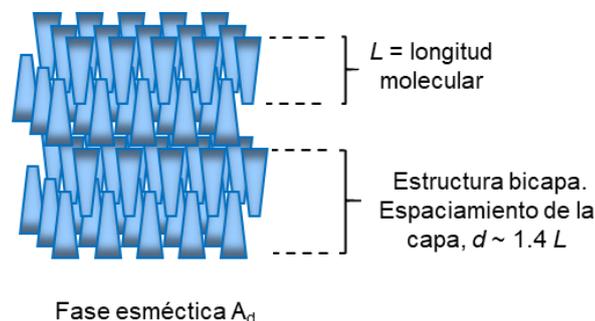


Figura 1.8. Estructura de la fase esméctica SmA_d .

En cambio, en una estructura bicapa no interdigitada el espaciado es aproximadamente dos veces la longitud molecular individual. En este caso, los grupos polares terminales de las moléculas están adyacentes formando dímeros. Esta fase se denomina fase esméctica SmA_2 y tienen un ordenamiento anti ferroeléctrico debido a que

las moléculas dentro de cada capa individual apuntan en direcciones contrarias, **Figura 1.9**. Al igual que las otras fases SmA, las moléculas en la fase SmA₂ están en movimiento dinámico, y consecuentemente la dimerización de las moléculas está en constante flujo. También hay moléculas polares que no forman estructuras en bicapas, sino que forman monocapas donde las moléculas están organizadas de manera cabeza-cola, **Figura 1.9**. Esta fase ha sido denominada como SmA₁.

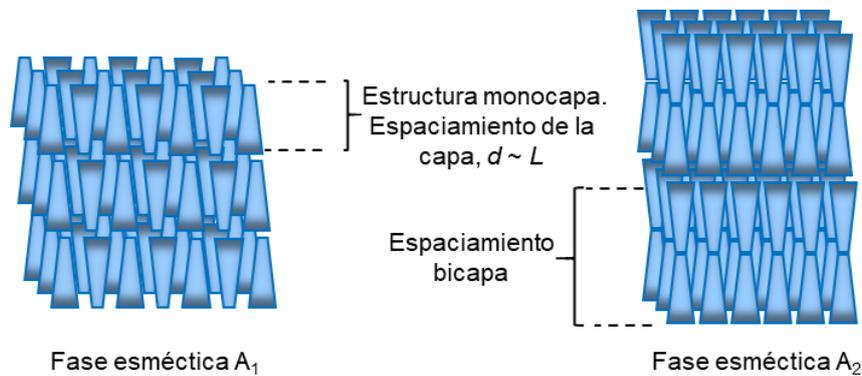


Figura 1.9. Estructura de las fases esmécticas SmA₁ y SmA₂.

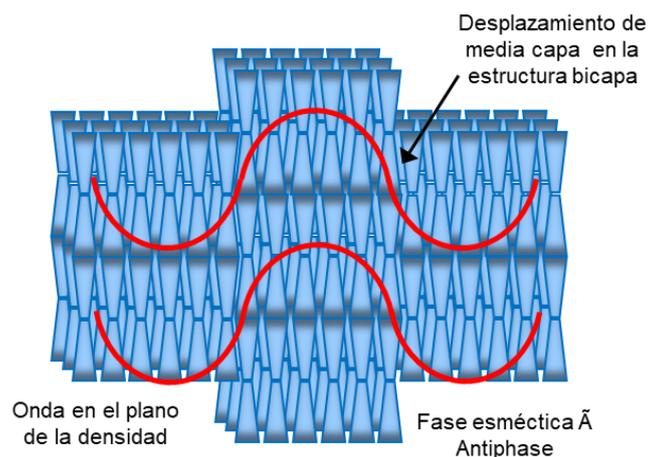


Figura 1.10. Estructura de la fase esméctica SmA Antiphase.

Hay otras variaciones de la fase SmA más complejas, por ejemplo, una estructura compuesta de capas tipo SmA₂ donde las capas tienen una correlación periódica en el plano que se extiende sobre un gran número de moléculas, y es producida por un desplazamiento de la mitad en la estructura laminar, **Figura 1.10**. Debido a este desplazamiento periódico de las bicapas en capas adyacentes se forma una estructura ondulante. En el punto donde hay un cambio en el ordenamiento de la capa, aparece una región de la fase SmA₁ dentro de la fase SmA₂. Por lo tanto, la estructura de esta fase puede ser observada como una composición de capas donde las moléculas apuntan en la misma dirección, y otras en las que esta dirección se invierte. Esta estructura ha sido denominada fase "cinta" o antifase, y

se la denomina Sm \tilde{A} . Se cree que esta fase se forma debido a incompatibilidades entre las longitudes de las especies monoméricas y diméricas.

Se aprecia, entonces, que las fases SmA pueden llegar a ser más complicadas que la representación simple del ordenamiento molecular en capas ortogonales. Es importante recordar que la estructura de la capa es débil y que las interacciones diméricas en moléculas con grandes dipolos pueden jugar un rol fundamental en la estructuración de la fase.

Estructura en la fase hexática B

La estructura de la fase SmB hexática (llamadas SmB o SmB_h o SmB_{hex}) tiene puntos en común con la de fase SmA. Por ejemplo, las moléculas están organizadas en capas con su eje longitudinal ortogonal al plano de las capas y experimentan reorientaciones rápidas sobre su eje longitudinal en escalas de tiempo similares a las de la fase SmA. Por otro lado, en el plano de las capas las moléculas forman empaquetamientos hexagonales compactos con ordenamientos periódicos de corto alcance que se extienden de 15 a 70 nm. Y aunque no hay correlación entre estos grupos hexagonales compactos, la ocurrencia de estos arreglos de corto alcance no correlacionados se extiende a largas distancias en tres dimensiones, **Figura 1.11**.

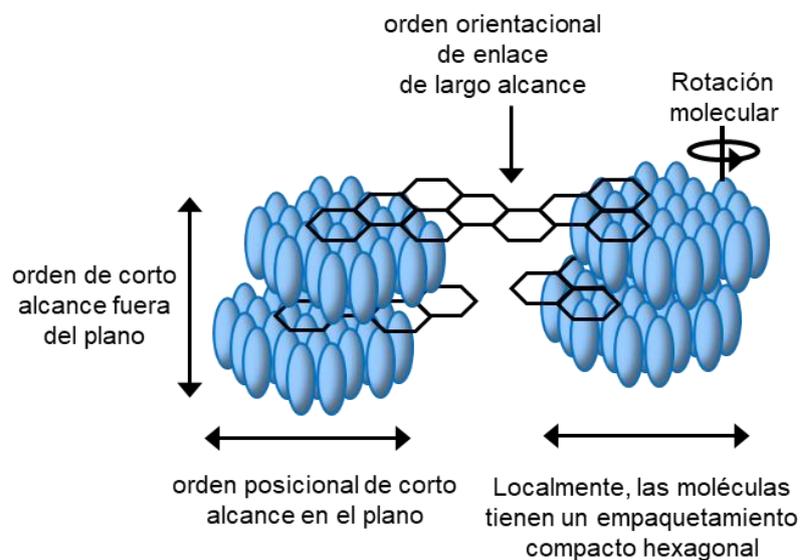


Figura 1.11 Estructura de la fase esméctica B hexática.

Como la orientación del arreglo hexagonal se extiende en tres dimensiones, este ordenamiento es referido como orden de orientación de enlace de largo alcance. Al moverse fuera de un dominio de empaquetamiento hexagonal compacto, se encuentra un dominio similar de arreglo hexagonal que tiene la misma orientación, aunque no habrá una correlación del orden posicional entre ambos dominios. Cuando la fase SmB se forma en enfriamiento desde la fase SmA lo hace vía una transición de fase de primer orden. Esta

transición de fase, no obstante, es relativamente débil y a veces se aproxima a una de segundo orden.

Estructura del cristal blando B

En la fase cristalina blanda B, como la SmB y la SmA, es ortogonal. Como con otras fases, las moléculas experimentan movimientos reorientacionales rápidos sobre sus ejes longitudinales 10^{11} veces/segundo. La diferencia entre esta fase y la fase SmB, es que las moléculas tienen orden traslacional de largo alcance en tres dimensiones extendiéndose a infinito, **Figura 1.12**. Esta mesofase tiene orden orientacional de enlace de largo alcance, el cual toma la forma de red de empaquetamiento hexagonal con la misma orientación pasando de capa en capa y se extiende a infinito dentro de la capa. Por lo tanto, la estructura de empaquetamiento del cristal y el orden orientacional de enlace son idénticos.

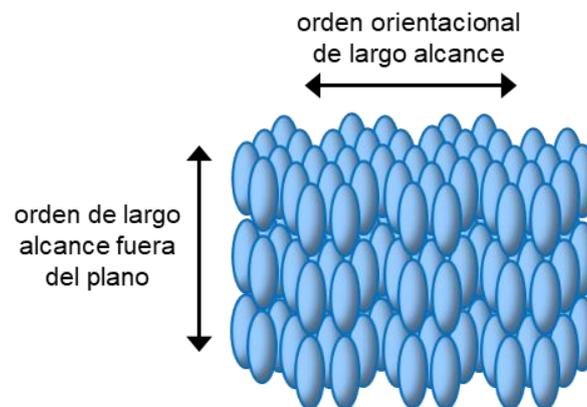


Figura 1.12. Estructura de la fase ortogonal cristalina blanda B.

La fase B puede ser distinguida de la fase SmB por la comparación de sus patrones de difracción de rayos X. El patrón de difracción de rayos X para la fase hexática B muestra una dispersión difusa, mientras en una fase B el perfil de dispersión es agudo. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las fases B sugieren que las moléculas no están suficientemente separadas lateralmente como para permitir la libre rotación de las moléculas sobre su eje longitudinal. Esto indica que el movimiento rotacional de las moléculas por lo general debe ser cooperativo.

Estructuras del cristal blando E

En la estructura de la fase cristal blando E es ortogonal. Localmente las moléculas están empaquetadas en un arreglo ortorrómbico tipo de espina de pescado, por lo tanto, la fase es biaxial, **Figura 1.13**. Las moléculas están muy cerca y no pueden tener libre rotación sobre sus ejes axiales. Las mismas están sometidas a movimientos rápidos reorientacionales sobre sus ejes longitudinales en una escala de tiempos de 10^{11} veces/segundo; pero este movimiento no es completo sino oscilatorio. De esta manera, las

moléculas están aleteando cooperativamente sobre sus ejes longitudinales. Las capas en esta fase están mucho más definidas que en la fase SmA y las moléculas tienen un arreglo periódico de largo alcance en el plano y fuera de él.

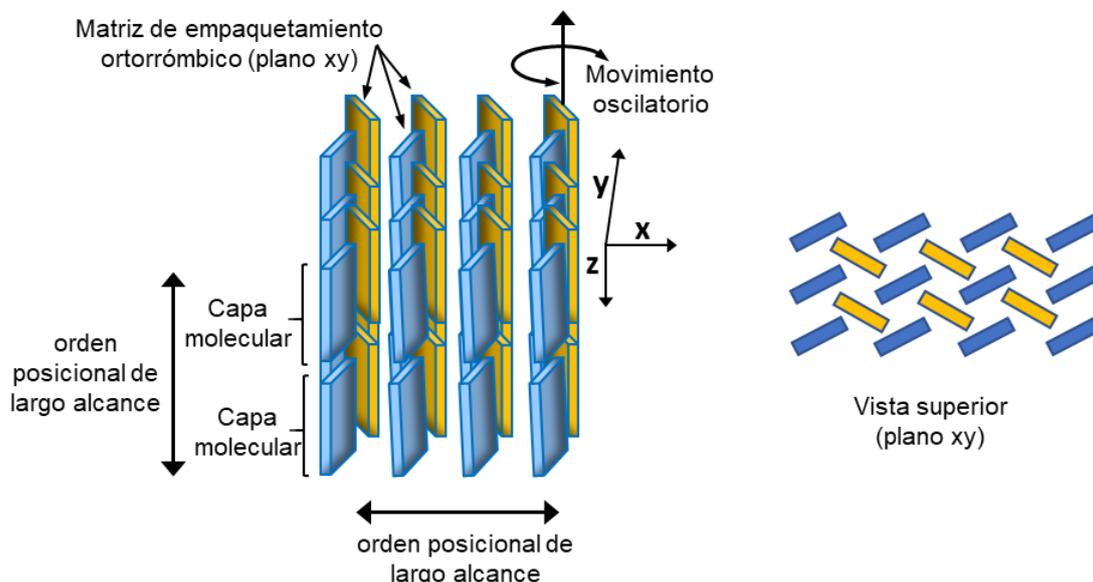


Figura 1.13. Estructura de la fase ortogonal cristalina blanda E.

1.2.4.2 Estructuras de las mesofases esmécticas inclinadas

Estructuras de la fase esméctica C

En la fase SmC las moléculas están organizadas en capas difusas, en las cuales moléculas están inclinadas respecto a los planos de las capas en un ángulo dependiente de la temperatura. Las moléculas dentro de las capas están empaquetadas aleatoriamente en distancias largas, en el corto rango poseen ordenamientos hexagonales débiles de muy corto alcance, ~ 1.5 nm. En cualquier dominio las moléculas están inclinadas aproximadamente en la misma dirección dentro y entre capas, **Figura 1.14**. En consecuencia, el orden orientacional inclinado entre sucesivas capas es preservado sobre distancias largas, de modo que la fase esméctica C es débilmente ópticamente biaxial.

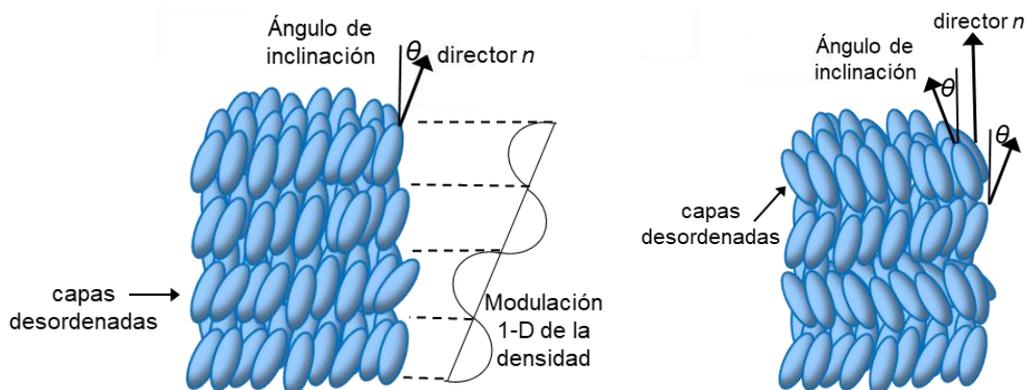


Figura 1.14 Estructura de la fase SmC inclinada y de la fase SmCA inclinada alternante

En la fase SmC alternada, SmC_A , el ordenamiento en el plano de las moléculas es idéntico a la de la fase SmC, pero la dirección de inclinación alterna en 180° en el paso de una capa a la siguiente. De este modo produce una estructura de capa en zigzag llamado ordenamiento anticlínico, en contraposición al sinclínico de la SmC. Por ende, el director global de la fase es normal a los planos de la capa, **Figura 1.14**. No hay correlación posicional de largo alcance de las moléculas entre las capas, aunque el ordenamiento orientacional parece ser de largo alcance.

Las fases SmC formadas por interacción entre las moléculas son idénticas a las encontradas en fases SmA, excepto que las moléculas están inclinadas respecto al plano de la capa, y pueden ser descritas de la misma manera, **Figura 1.15** y **Figura 1.16**.

-SmC₁ es una fase SmC convencional con moléculas orientadas aleatoriamente cabeza-cola

-SmC₂ es una fase bicapa con ordenamiento antiferroeléctrico de las moléculas.

-SmC_d es una fase semi-bicapa interdigitada formada con asociaciones moleculares.

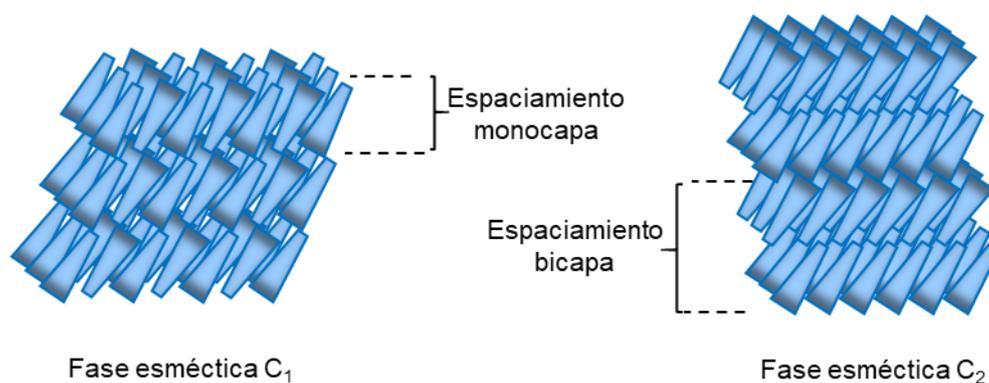


Figura 1.15. Estructuras monocapa y bicapa de la fase esméctica C

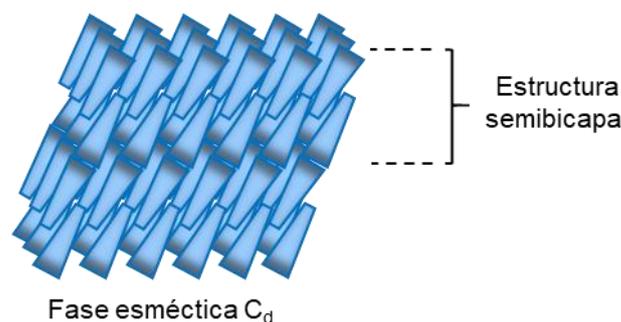


Figura 1.16. Estructuras semibicapa interdigitada de la fase esméctica SmC_d

Estructuras de las fases esmécticas I y F

La fase esméctica I es un equivalente inclinado de la fase ortogonal SmB, es decir, es una fase hexática apilada tridimensionalmente. En la fase esméctica SmI las moléculas están inclinadas como en la fase SmC, ver **Figura 1.17**. En la fase SmI, el ordenamiento en

el plano es mucho más extensivo, las moléculas tienen un empaquetamiento hexagonal compacto respecto al director de la fase al igual que la fase SmB. Este ordenamiento posicional se extiende sobre distancias de 15-60 nm dentro de la capa y es de corto alcance. La fase posee orientación de enlace de largo alcance donde el empaquetamiento hexagonal permanece en la misma orientación sobre largas distancias en tres dimensiones. Así, la orientación inclinada entre las capas es preservada sobre muchas capas. Otra característica asociada con la inclinación en la fase SmI es que la misma apunta hacia un vértice de la red de empaquetamiento hexagonal. Las moléculas en la fase esméctica I, como las fases esméctica C y hexática B, están en movimiento dinámico sobre sus ejes longitudinales, presumiblemente en una escala de tiempo similar. La rotación se espera que sea de naturaleza cooperativa debido a que los centros moleculares están separados por una distancia de 0.4-0.5 nm.

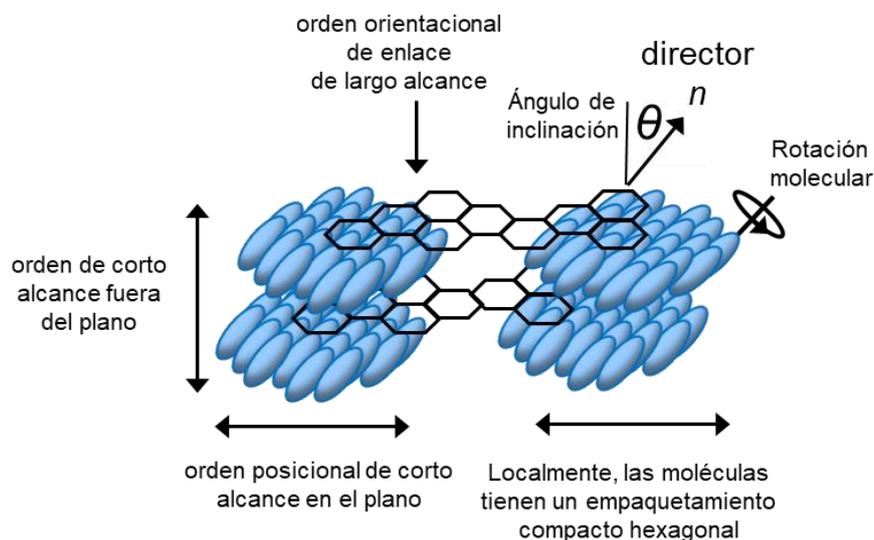


Figura 1.17 Estructura de la fase esméctica I hexática.

La estructura de la fase esméctica SmF es prácticamente idéntica a la de la fase esméctica I. La diferencia primordial entre las dos fases es la dirección de inclinación, la cual en la fase SmI es dirigida hacia el vértice de la red hexagonal, mientras en la fase SmF es dirigida hacia el borde de la red. La dinámica molecular es similar a las fases de las SmI y SmC. Las correlaciones posicionales entre las capas son débiles, así la mesofase podría ser considerada como un sistema bidimensionalmente ordenado pero débilmente acoplado.

Estructuras de las fases de los cristales blandos J y G

Las modificaciones J y G son los análogos cristalinos blandos de las fases hexáticas SmI y SmF, respectivamente. Por ejemplo, en la fase J las moléculas están dispuestas en capas donde sus ejes longitudinales están inclinadas respecto a los planos de la capa. Las mismas están dispuestas en una estructura empaquetada hexagonal de corto alcance. La

principal diferencia entre los cristales blandos J y G es la misma que entre las fases SmI y SmF, esto es, para la modificación G la inclinación es dirigida hacia el borde del empaquetamiento hexagonal, mientras en J ésta es dirigida hacia el vértice.

Esencialmente, en lo que respecta al alcance del ordenamiento posicional, estas modificaciones son cristalinas. Sin embargo, las dinámicas moleculares de estas dos formas de cristales blandos son un poco diferentes de aquellas observadas en cristales. Por ejemplo, las moléculas están sometidas a movimientos rápidos reorientacionales sobre sus ejes longitudinales. Además, suceden muchas rotaciones internas moleculares, tales como cambios conformacionales *trans-gauche*.

Estructuras de las fases de los cristales blandos H y K

Estas dos fases inclinadas son equivalentes a la fase ortogonal E, excepto porque las moléculas están inclinadas respecto a los planos de la capa. Las moléculas están dispuestas en capas tal que tiene un ordenamiento periódico de largo alcance. El empaquetamiento intercapa es también correlacionado sobre largas distancias, produciendo así una estructura cristalina blanda. En estas fases, como en los cristales blandos J y G, las moléculas están sometidas a movimientos rápidos reorientacionales sobre sus ejes longitudinales, pero en este caso se asume naturaleza oscilatoria, como en la fase E.

1.2.5 Clasificación general de mesofases termotrópicas de moléculas calamíticas aquirales

Podemos ahora agregar a la clasificación de la **Figura 1.6** las descripciones detalladas de las estructuras de las fases calamíticas. La **Figura 1.18** describe la relación entre cristales ordenados, cristales blandos, cristales líquidos y el líquido isotrópico. En resumen, los cristales desordenados tienen ordenamiento posicional de largo alcance mientras que los cristales líquidos tienen ordenamiento posicional periódico de corto alcance. La extensión del orden de orientación de enlace diferencia las fases cristalino-líquidas hexáticas y no hexáticas.

En un verdadero ordenamiento posicional de largo alcance (LRO), las posiciones de las moléculas se repetirán hacia el infinito. Un patrón de difracción agudo debería ser observado para estas fases (cristales y cristales desordenados). Para un ordenamiento de cuasi-largo alcance, el orden posicional decae algebraicamente. Finalmente, para las mesofases menos ordenadas el orden posicional decae exponencialmente y las moléculas tienen un ordenamiento de corto alcance (SRO). Para las fases hexática, el orden posicional fue descrito como corto alcance, pero el orden orientacional (orden de enlace) fue descrito como largo alcance.

Cristales ordenados	Cristales desordenados	Cristales líquidos		Líquidos isotrópicos
	Cristales laminares blandos	Esmécticos		Nemáticos
		Capas débilmente correlacionadas Orden de bajo alcance	Capas líquidas con ondas monodimensionales de densidad	
		Ortogonales		
	Hexagonal B Ortorrómbico E	SmB	SmA SmA ₁ SmA ₂ SmA _d Sm \tilde{A}	N, N _{tb}
		Inclinados		
	Pseudohexagonal G I Monoclínicos H K	SmF SmI	SmC SmC ₁ SmC ₂ SmC _d	

Figura 1.18. Relaciones entre cristales ordenados, cristales desordenados, cristales líquidos y líquidos isotrópicos

1.3 ESTRUCTURA QUIMICA Y PROPIEDADES MESOGENICAS

1.3.1 Bloques constitutivos de cristales líquidos calamíticos

La regla que las estructuras elongadas favorecen la formación de fases cristalino líquidas fue establecida hace más de 100 años por Vorländer. Ésta es todavía válida para compuestos calamíticos. Tal cual se muestra en la **Figura 1.19**, la mayoría de los compuestos cristalino líquidos con forma de varilla constan de dos o más anillos aromáticos, heterocíclicos o alicíclicos, que están enlazados directamente a otros o unidos por grupos conectores. Además, pueden tener grupos o cadenas terminales flexibles y sustituyentes laterales. Los sustituyentes laterales son, en la mayoría de los casos, pequeñas unidades tales como halógenos, grupos metilos o grupos ciano.

Así, el diseño molecular típico consiste en un grupo central relativamente rígido con cadenas terminales flexibles, las cuales en la mayoría de los casos son cadenas alifáticas, **Figura 1.19**. Esto genera estructuras con secciones rígidas polares rodeadas por cadenas flexibles no polares, estas partes son incompatibles entre sí, no se mezclan. Por tanto, tenderían a segregarse macroscópicamente sino estuvieran unidas por enlaces covalentes, dando lugar así a fenómenos de microsegregación.

Cuando este tipo de estructura molecular se auto-organiza, generalmente, lo hace de manera tal que sus partes aromáticas, rígidas y polarizables se empaquetan juntas, mientras

que sus cadenas alifáticas, flexibles/dinámicas y no polares hacen lo mismo por otro lado. De esta manera, el sistema total se convierte en una nanofase segregada localmente.

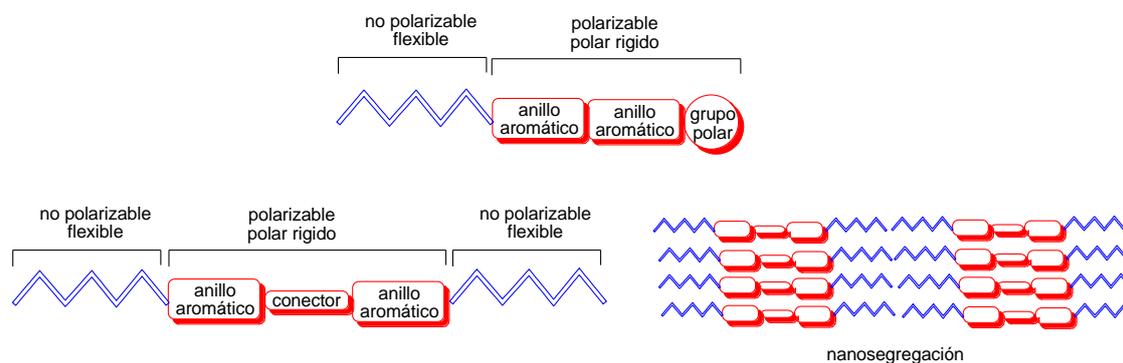


Figura 1.19. Diseño típico de cristales líquidos calamíticos

Para materiales moleculares que exhiben propiedades mesomórficas, las moléculas constituyentes están en movimiento dinámico, así las interacciones moleculares son dependientes del tiempo y, como consecuencia, débiles. Por ende, los cristales líquidos son sensibles a pequeños cambios térmicos, mecánicos o eléctricos. Entonces, cuando se describen las interacciones que estabilizan la formación de la mesofase, lo que se evalúa en realidad son balances entre fuerzas electrónicas e impedimento estérico.

1.3.2 Interacciones electrostáticas

Para ilustrar las interacciones electrostáticas se puede tomar como ejemplo el 4-pentiloxi-4'-cianobifenil (5OCB) que tiene un gran dipolo de aproximadamente 4.2 D situado paralelo al eje longitudinal de la molécula, el cual está generado por el grupo donador alcoxi y el grupo aceptor nitrilo. Las interacciones π - π hacen que las unidades aromáticas se asocien más fuertemente que las cadenas alifáticas terminales, las cuales se asocian principalmente mediante las fuerzas de dispersión de London. Por este motivo, la orientación preferida de las moléculas es en forma paralela, ver **Figura 1.20**.

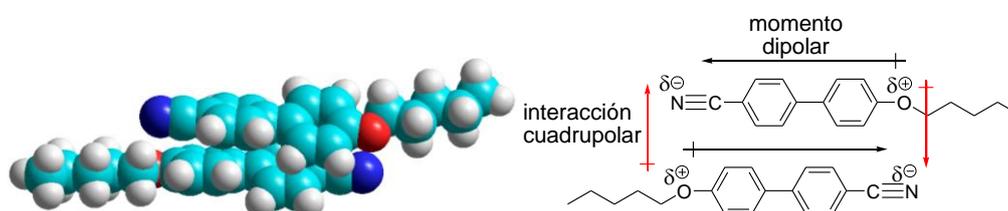


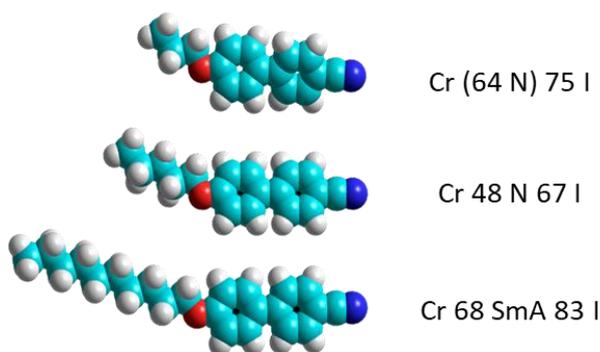
Figura 1.20. Estructura del dímero del 5OCB. Polarización del 5OCB y el acoplamiento cuadrupolar que estabiliza el ordenamiento antiparalelo

Las moléculas se empaquetan de forma tipo cabeza-cola con el objetivo de minimizar las interacciones dipolares, pero para mantener las interacciones π - π las moléculas se solapan

parcialmente, creando así un acoplamiento cuadrupolar que estabiliza mucho más este ordenamiento, **Figura 1.20**.

La variación en las temperaturas de transición nemática a líquido isotrópico de los homólogos de la serie de los 4-alcoxi-4'-cianobifenilos a medida que aumenta su longitud refleja la tendencia a la nanosegregación de las zonas aromáticas y alifáticas, ver **Tabla 1.1**. En cadenas alifáticas cortas el estado cristalino es dominante, mientras que para cadenas largas las fases esmécticas son las preferidas. Entre estos dos extremos el balance entre estas se puede encontrar la fase nemática y puntos bajos de fusión.

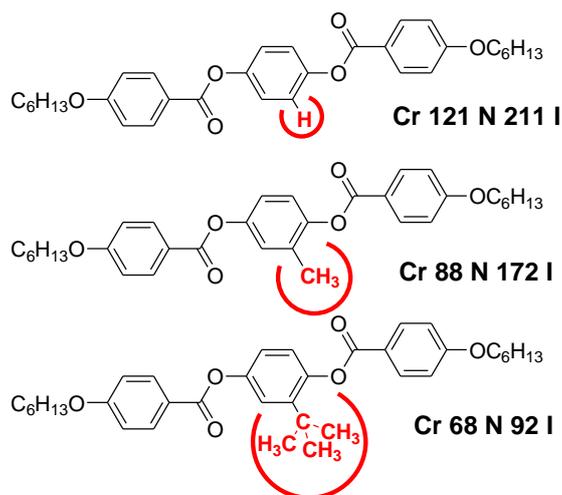
Tabla 1.1. Temperaturas de transición y mesofases formadas en función de la longitud de la cadena de alcoxicianobifenilos con $n = 3$ (cristal), $n = 5$ (nemático) y $n = 10$ (esméctico).



1.3.3 Efecto de sustituyentes laterales

Los efectos de introducir un grupo lateral en un núcleo nemático mesogénico en principio se podrían dividir en dos clases: estéricos y electrónicos. En la práctica, los efectos estéricos y electrónicos no pueden separarse totalmente.

Tabla 1.2. Temperaturas de transición de mesógenos sustituidos lateralmente



Se ha determinado que los sustituyentes laterales no polares, que introducirían efectos electrónicos mínimos, perturban significativamente el empaquetamiento molecular en

compuestos calamíticos y disminuyen tanto el punto de fusión, $T_{Cr \rightarrow N}$, como el de isotropización o clarificación, $T_{N \rightarrow I}$. La **Tabla 1.2** muestra que la introducción de un sustituyente alifático al anillo fenilo central resulta en una reducción significativa en el punto de fusión y clarificación. Al aumentar el tamaño del grupo lateral, al pasar de hidrógeno a metilo y luego a ter-butilo, el punto de clarificación cae abruptamente pero el punto de fusión, en comparación, lo hace suavemente. Por lo tanto, la estabilidad del estado cristalino líquido es más afectado por la repulsión estérica lateral que el estado sólido.

Cuando se introducen grupos laterales polares, electronegatividad de los sustituyentes o la magnitud de los momentos dipolares no muestran una relación directa con el comportamiento cristalino líquido de los compuestos, **Figura 1.21**.³ Sin embargo, al incluir sustituyentes polares como Br, CN y NO₂ se observa una reducción significativa en la temperatura de isotropización, pero esto es debido al aumento tamaño del sustituyente y no a la magnitud de su momento dipolar. Sin embargo, los puntos de isotropización decrecen linealmente con el aumento del volumen de van der Waals de los sustituyentes. En definitiva, las repulsiones estéricas afectan directamente al punto de isotropización, mientras que las polaridades relativas de los sustituyentes tienen un efecto mucho menor. Los efectos de repulsiones estéricas separan las partes polares de las moléculas que interactúan y así reducen las fuerzas intermoleculares de van der Waals.

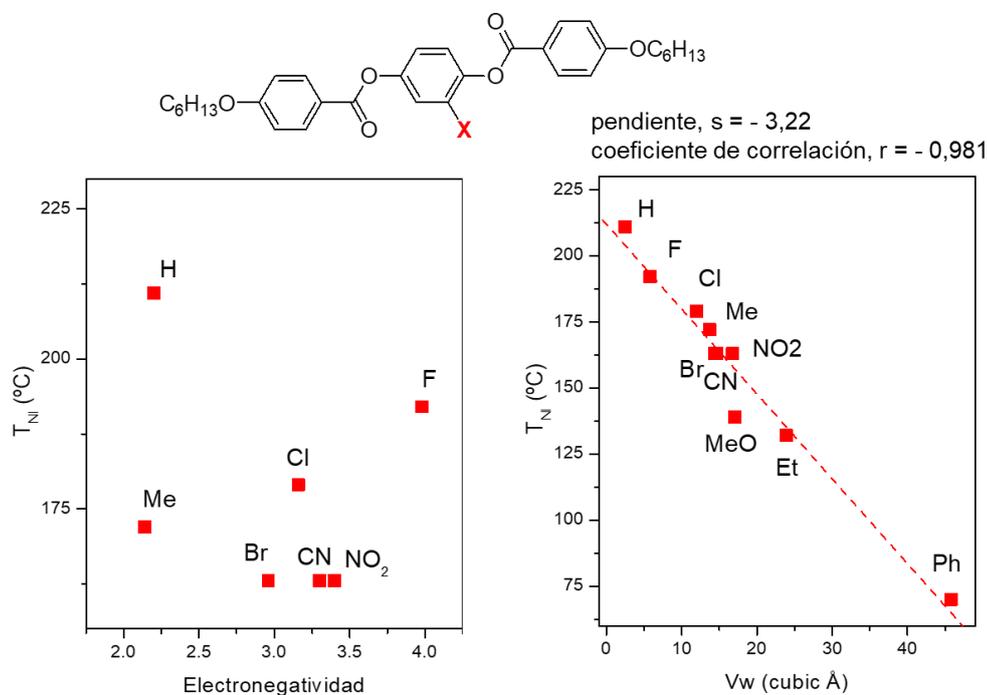


Figura 1.21. Efectos estéricos y electrónicos sobre las temperaturas de isotropización de compuestos calamíticos.

³ D. Demus, H. Zaslach, *Flüssige Kristalle in Tabellen (Vol. II)*, VEV Deutscher Verlag, Leipzig, Rep. Dem. Alemana, **1984**.

1.3.4 Forma molecular

La forma molecular y el empaquetamiento de las moléculas afectan la polarizabilidad y la formación de cuadrupolos que estabilizan la formación de las mesofases. La organización de moléculas calamíticas que tienen dos cadenas flexibles terminales depende de la longitud absoluta y relativa de dichas cadenas. Es importante tener en cuenta que las moléculas están en rotación sobre sus ejes longitudinales y que los modelos son solo fotografías instantáneas.

La superficie del corte transversal del área de van der Waals que ocupa la molécula cuando rota sobre su eje longitudinal puede ser usado para investigar los requerimientos de empaquetamiento de los mesógenos en consideración. La **Figura 1.22a** muestra una representación del volumen rotacional que ocupa una molécula de 4-n-octiloxibifenilcarboxilato de butilo mediante la superposición de su molécula con su imagen rotada 180° alrededor de su eje longitudinal. Este volumen en forma de cuña puede ser usado para representar un empaquetamiento de dos moléculas del éster butílico con orientación en paralelo (**Figura 1.22 b**) o antiparalelo (**Figura 1.22 c y d**).

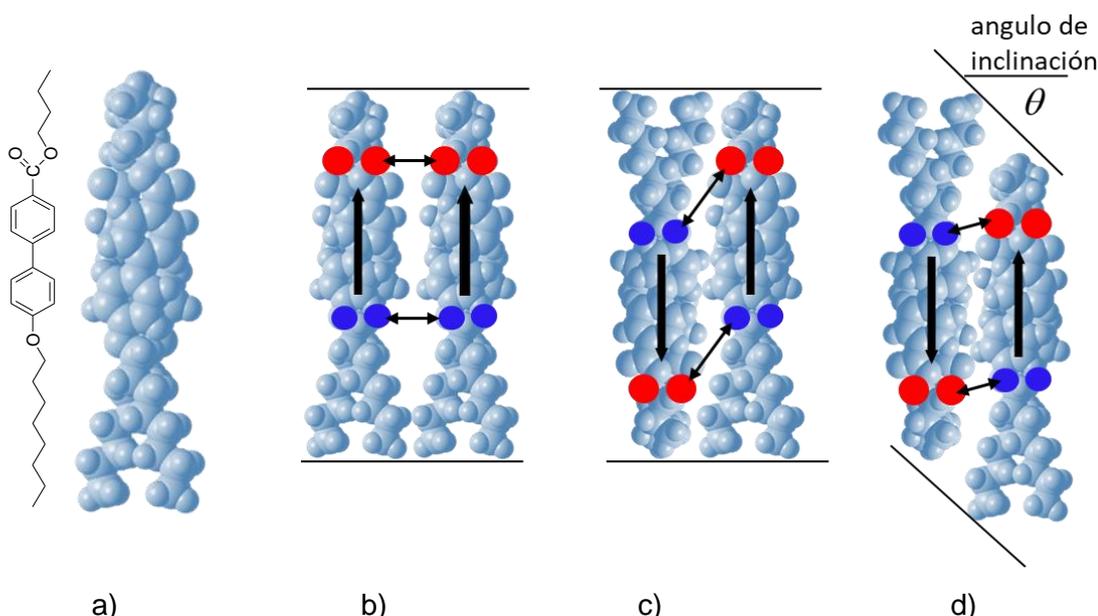


Figura 1.22. a) Representación del volumen rotacional que ocupa la molécula mediante la superposición de una molécula con su imagen rotada 180° alrededor de su eje longitudinal. Empaquetamiento de los volúmenes de rotación: b) Paralelo, c) antiparalelo, con los extremos moleculares situados al mismo nivel, d) ordenamiento antiparalelo escalonado.

En la orientación paralelo, las interacciones dipolares más cercanas ocurren a través de los oxígenos de los grupos funcionales éster y éter, representados por los círculos en la **Figura 1.22b**. Aunque las moléculas tienen regiones centrales polarizables, los dipolos laterales se repelen en esta orientación y los dipolos longitudinales son paralelos impidiendo la estabilización de la estructura por la formación cuadrupolar. Los arreglos antiparalelos, sin

embargo, tienen interacciones laterales constructivas creando un sistema cuadrupolar que estabiliza el empaquetamiento molecular, **Figura 1.22c** por las flechas longitudinales. Por lo tanto, el arreglo antiparalelo es más estable que el paralelo. En el arreglo antiparalelo con las moléculas del éster butílico totalmente niveladas (**Figura 1.22c**), como ocurre en una fase esméctica A, los grupos polares están más apartados que si las moléculas estuvieran escalonadas entre sí, **Figura 1.22d**. El ordenamiento escalonado conduce a interacciones dipolares fuertes y es más estable; e induce a un ordenamiento inclinado de los mesógenos dentro de la capa.

Los ésteres homólogos del octiloxibifenilcarboxilato con cadenas alifáticas más cortas y más largas exhiben fases esmécticas ortogonales (Fases SmA, SmB y Cr E), en las cuales las moléculas están orientadas de manera vertical en las capas. Los homólogos con cadenas de longitud intermedia muestran, además de la fase SmA, una fase a menor temperatura con las moléculas inclinadas respecto al plano de la capa (Fase SmC). Como la estructura mesogénica semirígida es siempre la misma, es evidente que el cambio en el tipo de mesofase es impulsado por la longitud relativa de las cadenas alifáticas.

La forma del volumen de revolución del éster metílico es como un trompo, **Figura 1.23a**. Si una molécula con una forma rotacional de este tipo se acerca mucho a otra molécula similar de manera ortogonal y antiparalela, se maximiza la ocupación del espacio, aunque sus volúmenes de rotación se interpenetran y solo pueden rotar si lo hacen de manera cooperativa, como sucede en una fase SmB, donde estas moléculas se empaquetan de manera compacta con sus centros moleculares a muy pequeña distancia (3-4 Å). Esta es una fase cuya estabilidad se debe a la maximización de la ocupación del espacio. Si se reduce la temperatura, se producirá una contracción a través de la capa. Esto resulta en la formación de una fase cristalina blanda E donde las moléculas ya no podrán girar libremente, sino que solo oscilarán y de esta manera, la fase se vuelve biaxial.

En el éster octílico las dos cadenas terminales tienen la misma longitud, de este modo la interacción cuadrupolar es máxima cuando las moléculas adoptan ordenamientos antiparalelos ortogonales, tipo SmA, **Figura 1.23b**. Pero la forma de rodillo del éster octílico no es propicio para compartir espacio y, por lo tanto, las fases tipo cristal blando están desfavorecidas.



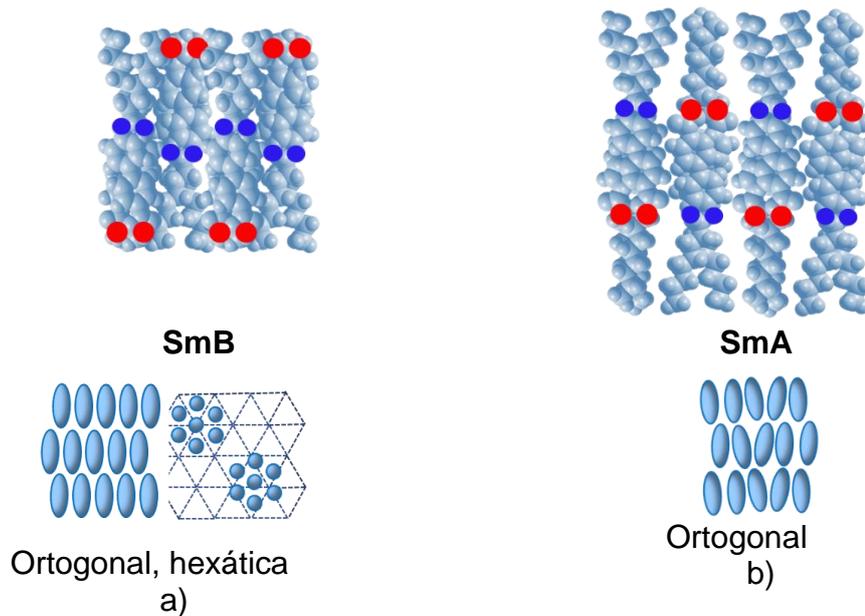


Figura 1.23. Empaquetamiento de los volúmenes de rotación de los derivados con a) $n = 1$ y b) $n = 8$ esquema de las mesofases que forman.

1.3.5 Formas moleculares y volumen vacío

Las formas moleculares que favorecen la formación de las fases esmécticas generalmente están compuestas de un núcleo central aromático con dos cadenas alifáticas flexibles unidas a él, que forman un ángulo respecto al núcleo como resultado de un ángulo enlace covalente, dando así una estructura de zigzag. La unidad central forma una capa estructurada y las cadenas alifáticas tratan de llenar el espacio remanente entre las capas de las fases. Sin embargo, el área transversal del núcleo es usualmente mayor que el de las cadenas alifáticas, por lo tanto, introduce volumen vacío a la estructura de la fase. Una manera de reducir el volumen vacío y estabilizar las mesofases es incorporar grupos laterales o finales en las cadenas alifáticas, de tal manera que su área transversal sea similar a la de los núcleos aromáticos, tal como grupos metilo o siloxanos.

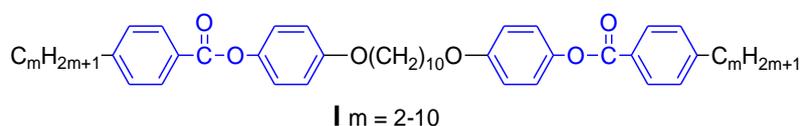
1.4 DIMEROS CRISTALINO LÍQUIDOS

1.4.1 Consideraciones generales

A principios de la década de los 80, Griffin y Britt sintetizaron compuestos modelo de polímeros semiflexibles cristalino líquidos que tenían dos unidades mesogénicas conectadas a

través de una cadena alquílica y demostraron que esos materiales exhibían comportamiento cristalino líquido formando mesofases nemáticas, Serie I, **Esquema 1.1.**⁴

Esquema 1.1. Serie de dímeros I



Este resultado fue muy sorprendente dado que el conocimiento de ese momento indicaba que los cristales líquidos convencionales de baja masa molar requerían un núcleo anisométrico semirígido.⁵ Sin embargo, estos nuevos materiales líquido cristalinos poseían un núcleo muy flexible.

Estos compuestos se denominan ahora dímeros cristalino líquidos, DCL, nombre que se prefiere otros tales como gemelos o bimesógenos, y han sido objeto de intensa investigación por dos razones. Primero, las propiedades transicionales y de autoorganización de los dímeros son marcadamente diferentes a los de cristales líquidos convencionales de baja masa molar que contienen un solo grupo mesogénico, CL-BMM. En segundo lugar, las propiedades de transición de los dímeros dependen de la longitud y paridad del espaciador flexible de manera que se asemeja a la observada para los polímeros de cadena principal semiflexibles.⁶

Casi todos los dímeros sintetizados y estudiados consisten de dos unidades mesogénicas calamíticas (con forma de varilla) que están enlazados a través de una cadena alquílica flexible que normalmente contiene entre 3 y 12 grupos metileno, **Esquema 1.2**. En principio, los dímeros se pueden subdividir en dímeros simétricos que tienen dos unidades mesogénicas idénticas y en dímeros asimétricos que contienen dos grupos mesogénicos diferentes, ver **Figura 1.24**. Durante la década de los 80 y principios de los 90 Imrie, Dale y Luckhurst comenzaron a estudiar intensivamente varias series de DCL. Estudiaron DCL simétricos como la serie II que forman mesofases nemáticas⁷ y la serie III que presentan mesofases nemáticas y esmécticas,⁸ y también DCL asimétricos, como la serie IV. Estas series de dímeros pueden considerarse los análogos diméricos de la serie V de 4-n-alkiloxi-4'-cianobifenilos y de la serie

⁴ Griffin, A. C.; Britt, T. R. Effect of molecular structure on mesomorphism. 12. Flexible-center Siamese-twin liquid crystalline diesters-a "prepolymer" model *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4957.

⁵ Gray, G.W. in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed. Luckhurst, G. R.; Gray, G. W. Academic Press, London, **1979**, pp. 1.

⁶ G. R. Luckhurst, Liquid crystal dimers and oligomers: experiment and theory *Macromol. Symp.* **1995**, *96*, 1.

⁷ Emsley, J. W.; Luckhurst, G. R.; Shilstone, G. N.; Sage, I. The preparation and properties of the α , ω -bis(4, 4'-cyanobiphenyloxy) alkanes: nematogenic molecules with a flexible core. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *102*, 223.

⁸ Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Seddon, J. M. Smectogenic dimeric liquid crystals. The preparation and properties of the α, ω -bis(4-n-alkylanilinebenzylidene-4'-oxy)alkanes. *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 203.

VI de N-(4-nalquiloiloxibencilideno)-4'-n-alquilanilinas, respectivamente, que son probablemente las series más estudiadas de CL convencionales de baja masa molar.

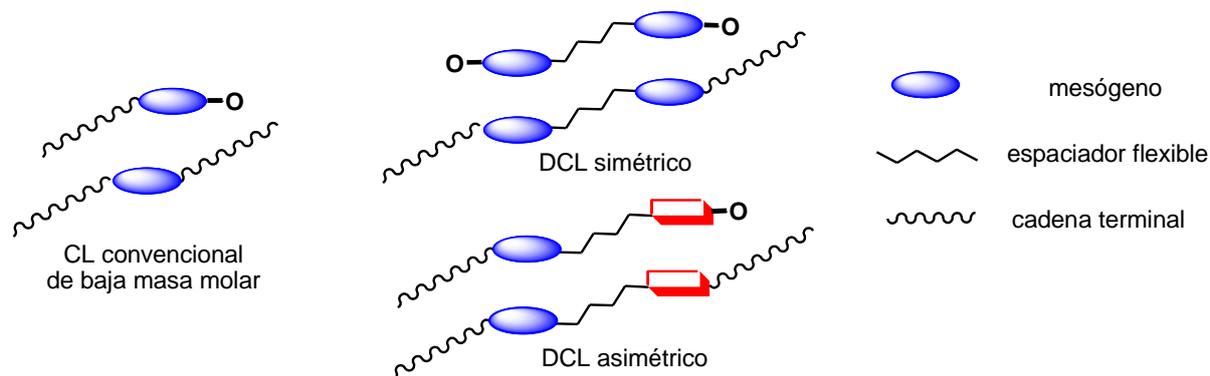
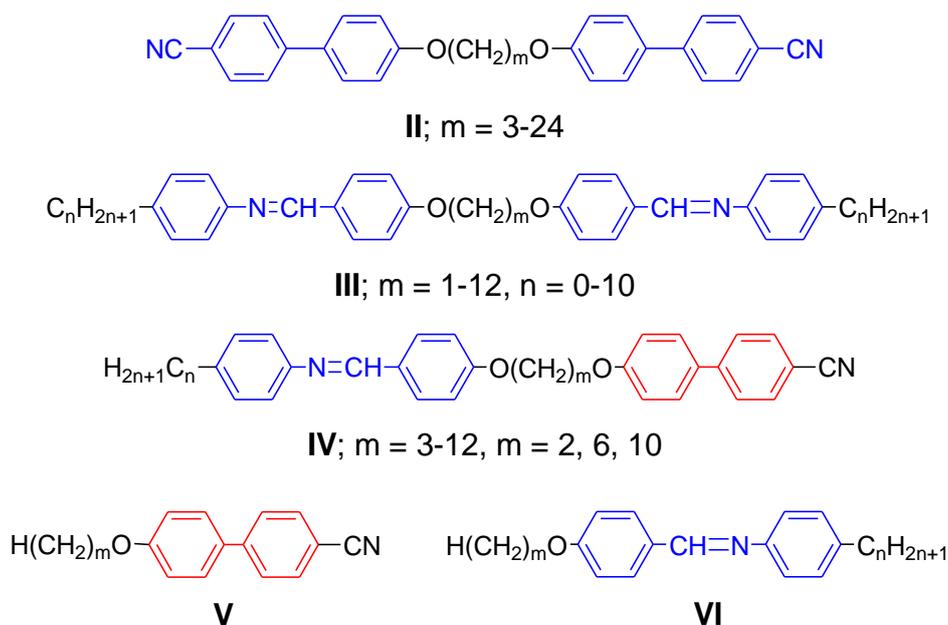


Figura 1.24 Estructuras de CL convencionales y de DCL con mesógenos calamíticos

Esquema 1.2. Series de dímeros II, III, IV, V y VI



1.4.2 Mesofases nemáticas en dímeros CL simétricos

La Figura 1.25 muestra, para la serie II, las dependencias 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 tanto la T_{NI} como $\Delta S_{NI}/R$ muestran un gran efecto par-impar cuando se varía la longitud y la paridad del espaciador. Y se aprecia que los miembros pares de la serie II exhiben los valores más altos en los dos parámetros. El término paridad se refiere a la cantidad de metilenos presentes en el espaciador, es decir, si m es par o impar.

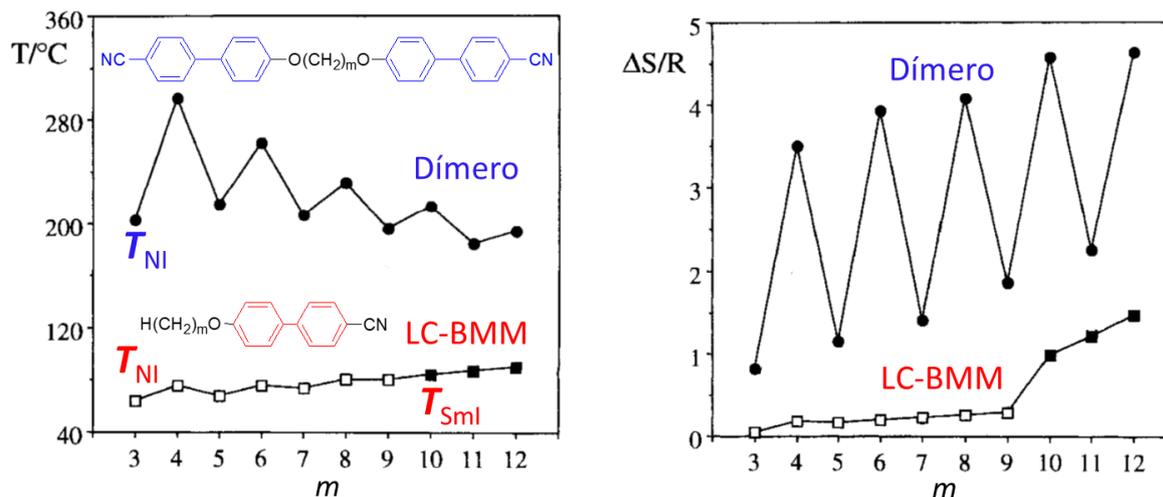


Figura 1.25. Dependencia de la transición N-I (\circ), T_{NI} , respecto al número, m , de grupos metilenos en el espaciador flexible para la serie II. Se muestran además las transiciones N-I (\square), T_{NI} , y SmA-I, T_{SmI} (\blacksquare) respecto al número, m , de grupos metilenos en la cadena terminal para la serie V.

Esta dependencia tanto de T_{NI} como de la entropía asociada al cambio de fase con m es un comportamiento característico en dímeros cristalino líquidos. Además, las temperaturas N-I y las entropías para miembros pares son más altas que para los CL convencionales de la serie V. Por otro lado, las temperaturas N-I y las entropías para miembros impares son más cercanas a las mostradas por los CL convencionales. Se estima que las diferencias entre dímeros pares e impares reflejan, al menos en parte, la diferencia en sus formas moleculares promedio que en gran medida están gobernadas por la paridad del espaciador flexible, **Figura 1.26**.

Es decir, considerando que el espaciador flexible adopta solo conformaciones *anti*, un dímero con un número de (CH_2) par tiene una forma lineal en la cual los mesógenos están dispuestos de manera paralela mientras que un dímero con un número de (CH_2) impar adopta una forma acodada en la cual las unidades mesogénicas están inclinadas una respecto de la otra.

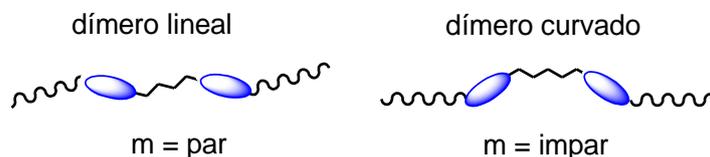


Figura 1.26. Forma molecular de DCL simétricos con espaciadores con número de metilenos par (lineal) e impar (curvada).

Sin embargo, la consideración que el espaciador adopta solo conformaciones *anti* (180°) es simplista, ya que la flexibilidad del espaciador admite conformaciones *semieclipsadas* (90°) y *gauche* (60°) que permite a las moléculas existir en muchos estados conformacionales con diferentes anisotropías moleculares, estas conformaciones pueden conducir a formas curvadas en dímeros pares y a formas lineales en dímeros impares. Así, los cálculos para el estado

isotrópico indican el 75% de las conformaciones son curvadas independientemente de la longitud y paridad de m , y que en la fase nemática el 50% de un conjunto de dímeros pares adopta formas lineales, mientras que en dímeros impares solo el 10% tienen forma lineal, **Figura 1.27.**^{9,10}

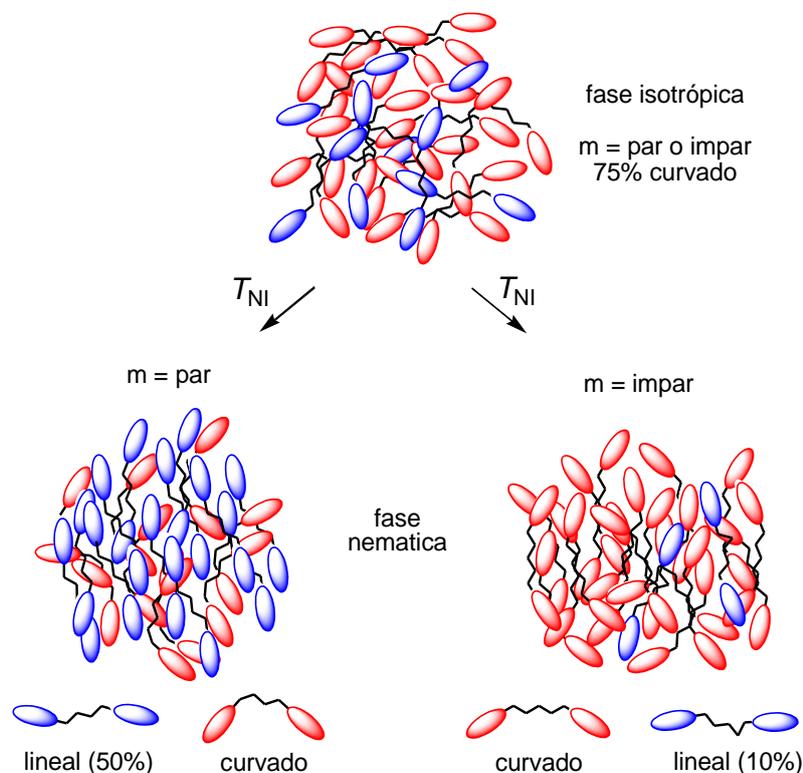


Figura 1.27. Conformaciones lineales y curvadas de dímeros en el líquido isotrópico y en la fase nemática

Esto muestra que existe una sinergia entre estas distribuciones conformacionales y el orden orientacional de la fase nemática, recordando que este último será favorecido por conformaciones lineales. Esto se basa en que la capacidad de la fase para cambiar la distribución conformacional dependerá de la energía conformacional relativa entre los conformeros con distinta forma molecular (lineal o curvada). Esta diferencia de energía es más alta para los dímeros impares que para los pares. Así al disminuir la temperatura, en la transición a la fase nemática muchas de las conformaciones curvadas de un dímero par son convertidas a la forma lineal, aumentando el orden orientacional y aumentando el cambio entrópico más de lo esperado, en comparación con un CL convencional. En dímeros impares, la diferencia de energía libre entre las formas lineales y curvadas es muy grande, y el orden orientacional es insuficiente para convertir un número apreciable de conformaciones curvadas

⁹A. Ferrarini, G. R. Luckhurst, P. L. Nordio, S. J. Roskilly, [Understanding the dependence of the transitional properties of liquid crystal dimers on their molecular geometry](#) *Liq. Cryst.* **1996**, 21, 373.

¹⁰ Luckhurst, G. R. [Liquid crystals: a chemical physicist's view](#) *Liq. Cryst.* **2005**, 32, 1335.

a lineales; así que el orden orientacional solo es escasamente aumentado en el dímero, en comparación con un CL convencional.

Como resumen, se puede decir que los efectos sobre la temperatura N-I de un dímero al variar la estructura química de los mesógenos tienden a reflejar los observados con los CL convencionales.¹¹ Por ejemplo, el aumento de la longitud del núcleo mesogénico semirígido aumenta la temperatura N-I tanto en los sistemas monoméricos y como en los diméricos.¹² De manera similar, los sustituyentes laterales causan que esta temperatura disminuya en ambos sistemas.¹³ Sin embargo, el papel que juega el espaciador en la determinación de las propiedades cristalinas líquidas de un dímero, tanto mediante el control de la forma molecular o restringiendo la población de las orientaciones relativas favorables de los mesógenos, no tiene correlato en los CL de baja masa molar.

1.4.3 Mesofases esmécticas de monocapa en dímeros CL simétricos

Los dímeros CL presentan toda la gama de fases que han sido observadas en CL convencionales, es decir, las fases esmécticas A, B, C y F, así como también las fases cristalinas B, E, G y H. La **Figura 1.28** muestra la dependencia de las temperaturas de transición con la longitud del espaciador m para la serie III (cadenas terminales con $n = 4$) donde se manifiesta nuevamente alternancia en las temperaturas de isotropización, que disminuye cuando m aumenta. Esta serie presenta fases nemáticas y esmécticas, con comportamientos que se pueden resumir en dos observaciones generales.

Primero, los dímeros más cortos ($m = 2,3,4$) tienen solo comportamiento esméctico, los dímeros con espaciadores de longitud intermedia ($m = 5,6$) muestran ambas fases nemática y esméctica, mientras que los miembros más largos ($m \geq 7$) sólo se observan fases nemáticas. En segundo lugar, se observó que el comportamiento esméctico se presentaba solo cuando la longitud de la cadena terminal era mayor que la mitad de la longitud del espaciador, es decir, $n > m/2$. Esta relación empírica fue complementada con la observación mediante estudios de difracción de rayos X que indicó que la longitud de la capa d , era cercana a la de la longitud molecular, L , indicando que los dímeros se organizaban en monocapas en la fase esméctica.

La primera observación, que el aumento de m desestabiliza el comportamiento esméctico y promueve el orden nemático, es opuesto a lo observado en CL convencionales de BMM para los cuales generalmente un aumento en el largo de una cadena del espaciador promueve un comportamiento esméctico a expensas del nemático. En CL convencionales esto

¹¹ Gray, G.W. in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, ed. Luckhurst, G. R.; Gray, G. W. Academic Press, London, **1979**.

¹² Griffin, A. C.; Vadya, S.R.; Hung, R. S. L.; Gorman, S. Effect of Molecular Structure on Mesomorphic Behavior. Cyano Terminated Twin Liquid Crystals *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *149*, 185.

¹³ Imrie, C. T. Laterally substituted dimeric liquid crystals *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 391.

se racionaliza en términos de microsegregación, donde la formación de la fase esméctica se debe a una separación de microfases en las que las unidades mesogénicas forman un dominio mientras que las cadenas alquílicas constituyen otro.

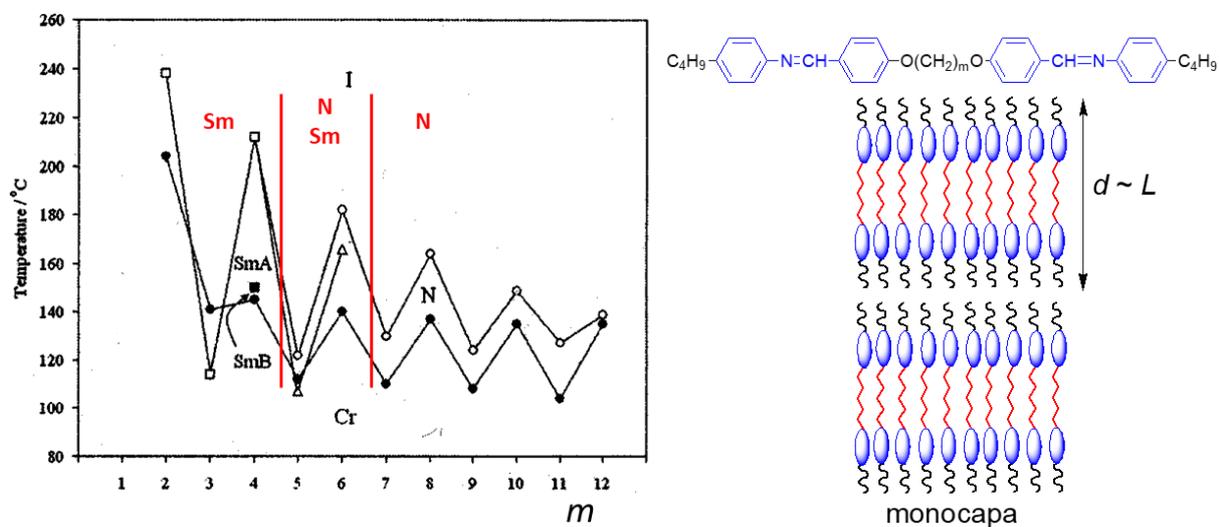


Figura 1.28. Dependencia de las temperaturas de transición con el número de metilenos, m , en el espaciador flexible para la serie III (con $n = 4$); ● indica el punto de fusión, □ las transiciones SmA-I, ○ las transiciones N-I, △ las transiciones SmA-N y ■ las transiciones SmB-SmA. Si incluye un diagrama esquemático de la estructura de monocapa de la fase esméctica.

1.4.4 Mesofases esmécticas intercaladas e interdigitadas en dímeros CL no simétricos

Tal como se muestra en el **Esquema 1.2**, los dímeros no simétricos contienen dos mesógenos diferentes unidos por el espaciador flexible. Inicialmente, estos mesógenos diferentes se eligieron para que establecieran interacciones intermoleculares específicas favorables de tipo donador-aceptor entre ellos; ya que uno era un mesógeno rico en electrones y el otro mesógeno era deficiente en electrones. La familia más estudiada son los dímeros de la serie IV.¹⁴

La dependencia de las temperaturas de transición con el número de metilenos del espaciador, m , para la serie IV se muestra en la **Figura 1.29**. Nuevamente se observa la alternancia en las T_{NI} producida por la longitud y paridad del espaciador, que se atenúa a medida que m aumenta, lo que como vimos antes es un comportamiento típico de DCL simétricos. Pero la dependencia del comportamiento esméctico con m es inusual ya que los primeros miembros, $m = 3-7$, y los miembros más largos, $m = 10-12$, presentan fases esmécticas. Sin embargo, para valores intermedios, $m = 8$ y 9 , sólo se observó comportamiento nemático. Esto se contrapone con el comportamiento de dímeros simétricos en los cuales un aumento en m promueve el comportamiento nemático.

¹⁴ Imrie, C. T. Non-symmetric liquid crystal dimers: how to make molecules intercalate *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 1449.

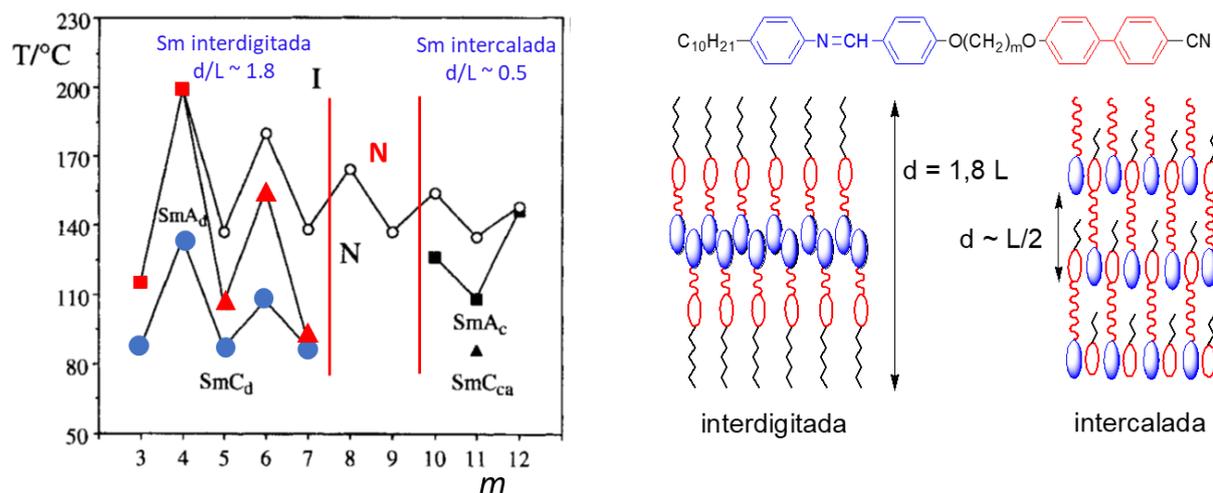


Figura 1.29. Dependencia de las temperaturas de transición con el número de unidades metileno, m , en el espaciador alquílico flexible para la serie IV.^{57,59} ■ indica las transiciones SmA_d -I, ○ las transiciones N-I, ● las transiciones SmC_d - SmA_d , ▲ las transiciones SmA_c -N, ■ las transiciones SmA_c -N, ○ las transiciones SmA_c -N, ▲ las transiciones SmC_{ca} - SmA_c , donde d = interdigitada y c = intercalada. Se incluyen diagramas esquemáticos de las estructuras interdigitada e intercalada de las fases esmécticas.

En esta serie **IV** la relación entre la periodicidad esméctica o espaciamento de la capa, d , y la longitud molecular, L , estimada para una conformación totalmente trans depende fuertemente del largo del espaciador flexible. Así, para $m = 3-7$ se observaron relaciones $d/L = 1,8$, mientras que para $m = 10-12$ estos valores son mucho más pequeños, $d/L = 0,5$.

El valor de $d/L = 1,8$, reminiscente del observado en CL convencionales que interdigitan mostrando $d/L \sim 1,4$ en sus fases esmécticas (ver Sección 1.2.4.1), indica que se forman fases SmA interdigitadas en las cuales las partes iguales de la molécula se superponen, **Figura 1.29**. Presumiblemente, la fuerza impulsora para la interdigitación es la interacción electrostática entre los grupos polares y polarizables cianobifenilo (ver Sección 1.3), mientras que la inhomogeneidad molecular derivada de las largas cadenas alquílicas terminales produce una microsegregación que favorece la fase esméctica. Por otro lado, los valores de $d/L \sim 0,5$ cuando $m = 10-12$ indican ordenamientos moleculares muy diferentes y sugieren la formación de fases SmA intercaladas en donde los mesógenos disímiles interactúan en toda su extensión, **Figura 1.29**. La estabilidad del ordenamiento intercalado se atribuye en parte a interacciones electrostáticas cuadrupolares (ver sección 1.3) entre los mesógenos disímiles.¹⁵ Además, es evidente que el ordenamiento intercalado solo puede acomodar cadenas terminales cuya longitud sea igual o menor a las del espaciador, $n \leq m$, en este caso los espaciadores con $m = 10, 11$ y 12 pueden acomodar la cadena con $n = 10$.

¹⁵ Blatch, A.E.; Fletcher, I. D.; Luckhurst, G. R. The intercalated smectic A phase. The liquid crystal properties of the α -(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)- ω -(4-alkyloxycinnamoate) alkanes *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 801.

En síntesis, los resultados con estos dímeros asimétricos fueron racionalizados, dentro de esta visión de nivel molecular y local, asumiendo que su comportamiento depende de la capacidad de acomodar las cadenas terminales en el espacio entre las capas intercaladas de grupos mesogénicos, lo cual es determinado en gran parte por la longitud del espaciador. Por lo tanto, para que ocurran fases intercaladas, la longitud de las cadenas terminales debe ser igual o más corta que la del espaciador.

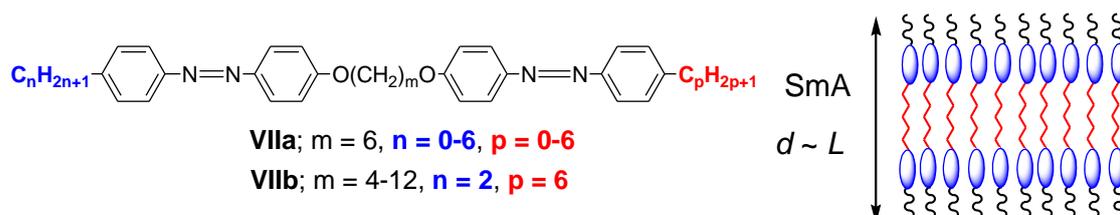
Si las cadenas terminales son mucho más largas que el espaciador, se observan fases interdigitadas. Para longitudes de cadena intermedias la desaparición de la conducta esméctica sugiere que ninguna organización esméctica es favorable, lo cual conduce a un comportamiento nemático.

1.4.5 Fases esmécticas intercaladas y frustradas en dímeros CL simétricos

La clasificación inicial en dímeros simétricos que formaban monocapas y dímeros no simétricos que se organizaban de manera intercalada o interdigitada era limitada y posteriormente se encontraron muchas familias que no conformaban este patrón.

Así, la estabilidad de sus fases esmécticas de una familia de dímeros no simétricos, las series **VII**, **Esquema 1.3**, cuya asimetría derivaba solo de la diferencia en la longitud de las cadenas terminales,¹⁶ se incrementaba con el aumento de la cadena terminal, n , y la disminución del espaciador, m . Tanto en dímeros lineales como curvados, la única fase esméctica observada fue la SmA con estructura de monocapa, con $d/L = 1$, similar a la representada en la **Figura 1.28** para los dímeros simétricos de la serie **III**.

Esquema 1.3. Serie de dímeros VII



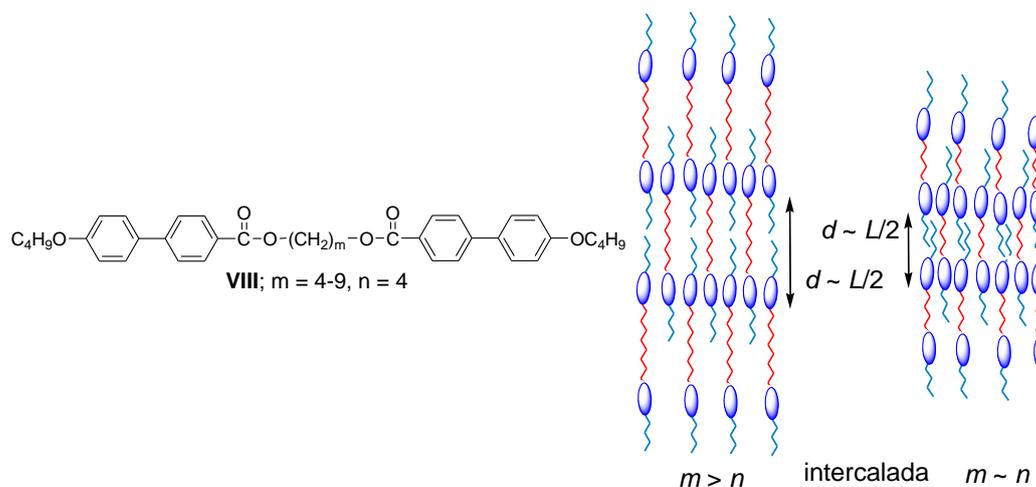
Otro ejemplo más extremo lo muestra la serie **VIII** (**Esquema 1.4**) que presenta un gran efecto par-impar novedoso, donde los dímeros lineales ($m = 4,6,8$) formaban mesofases SmA mientras que los dímeros curvados ($m = 5,7,9$) mostraban fases SmC_A de naturaleza anticlinal (ver sección 1.2), además ninguno formaba fases nemáticas.¹⁷ En base a resultados de

¹⁶ Blatch, A. E.; Luckhurst, G. R. The liquid crystal properties of symmetric and non-symmetric dimers based on the azobenzene mesogenic group *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 775.

¹⁷ Watanabe, J.; Komura, H.; Niori, T. Thermotropic liquid crystals of polyesters having a mesogenic 4,4-benzoate unit smectic mesophase properties and structures in dimeric model compounds. *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 455.

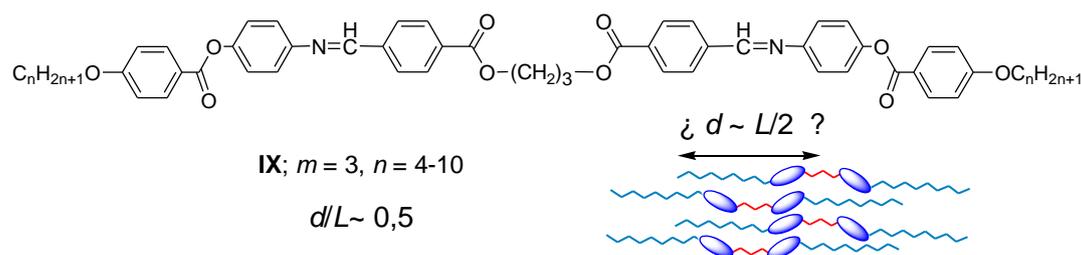
difracción de rayos X ($d/L = 0,5$) se postuló que todas estas fases esmécticas formaban estructuras intercaladas a nivel local.

Esquema 1.4: Serie de dímeros VIII



Sin embargo, es fácil visualizar una estructura intercalada para los dímeros con espaciadores largos ($m > n$) pero es muy difícil representarla para los espaciadores cortos, donde la microfase alifática conjunta de espaciadores y cadenas terminales de tamaño parecido ($m \sim n$) tendría que acomodar tres cadenas flexibles sin desestabilizar las interacciones entre mesógenos. Esto es todavía más evidente en la serie **IX** de dímeros curvados¹⁸ con un espaciador muy corto, $n = 3$, **Esquema 1.5**, donde los resultados por rayos X indicarían que forman estructuras “intercaladas”, $d \sim L/2$ con cadenas terminales muy largas, $n = 10$.

Esquema 1.5. Serie de dímeros IX



Hay casos en donde la evidencia experimental indica que estas diferencias entre espaciadores y cadenas terminales conducen a fases esmécticas frustradas.

La sección 1.3.3 muestra que la organización molecular en las mesofases depende de factores de forma, estéricos y electrónicos. En cristales líquidos de baja masa molecular, la

¹⁸ Weissflog, W.; Lischka, C.; Diele, S.; Wirth, I.; Pelzl, G. The inverse phase sequence SmA-SmC in symmetric dimeric liquid crystals *Liq. Cryst.* **2000**, 27, 43

competencia entre los diferentes factores estéricos y/o electrónicos contrapuestos conducen a la formación de fases esmécticas con estructura de capa frustrada.

Por ejemplo los alcocianobifenilos pueden organizarse de manera anti-paralela para minimizar la energía dipolar (ver sección 1.2.3). Si las moléculas se organizan en pares moleculares antiparalelos hay minimización de la energía dipolar pero el llenado del espacio es menos eficiente.

Alternativamente, si las moléculas se organizan en capas cuya periodicidad es la longitud molecular, los espacios se llenan eficientemente pero existen interacciones dipolares desfavorables entre moléculas vecinas, **Figura 1.30**. Para aliviar esta competencia, adoptan la estructura modulada de la fase $Sm\tilde{A}$, ver sección 1.2.4.1.

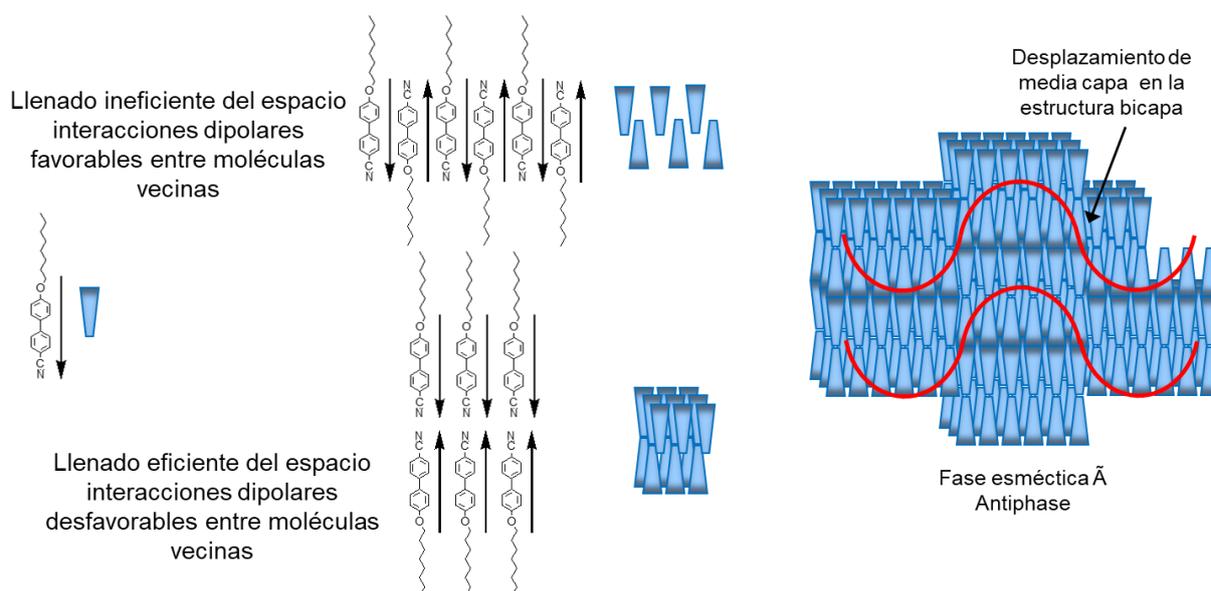


Figura 1.30. Factores estéricos y electrónicos contrarios originan fases frustradas en cristales líquidos convencionales

En el caso de cristales líquidos díméricos esmécticos, la unión entre los dos mesógenos es covalente y el momento dipolar del dímero es la sumatoria de los momentos de los dos mesógenos, **Figura 1.31**. De esta manera la organización de los bloques díméricos, que poseen un momento dipolar neto a nivel local, en mesofases moduladas produce la minimización de las interacciones desestabilizantes a nivel macroscópico dando un ordenamiento macroscópico antiferroeléctrico junto con un eficiente llenado del espacio.

Hay que remarcar que la organización de estos bloques no es tan regular como lo sugieren los esquemas de la **Figura 1.31** y la **Figura 1.32**, sino que sus límites son mucho más difusos y sus tamaños más irregulares.

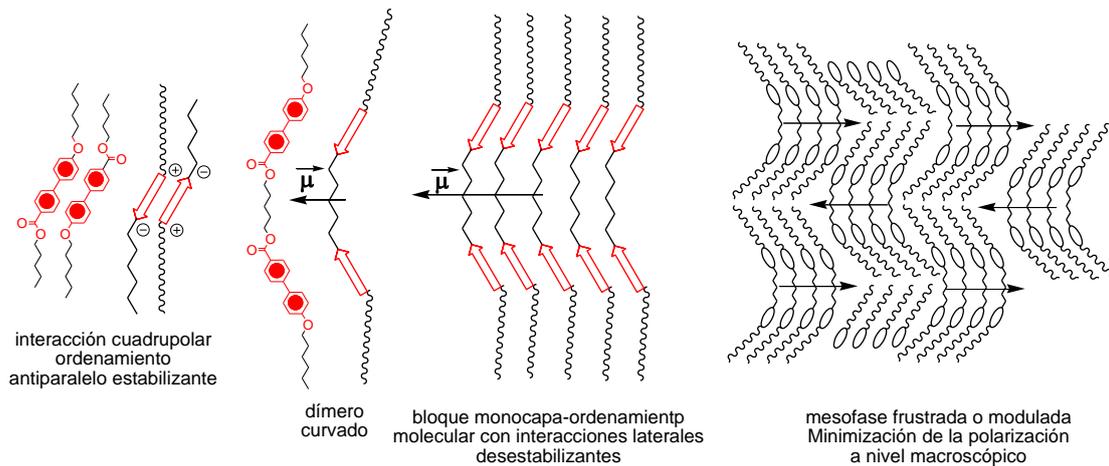


Figura 1.31. Formación de mesofases esmécticas frustradas en dímeros cristalino líquidos esmécticos para minimizar la polarización local a nivel macroscópico.

La formación de estas estructuras frustradas se puede detectar mediante difracción de rayos X (sección 1.5.3) por la aparición de al menos una reflexión adicional que no guarda relación con el espaciamento d . El desplazamiento de los bloques para formar la estructura modulada es de aproximadamente la mitad de la longitud del dímero y lleva a un espaciamento $d \sim L$ y a una modulación dentro de la capa de $d_1 \neq d$. O sea que las organizaciones no están intercaladas a nivel local sino a nivel nanoscópico, **Figura 1.32.**

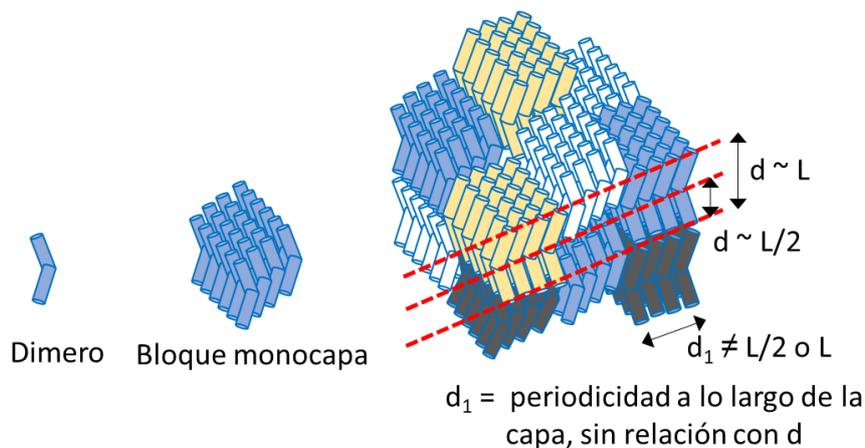


Figura 1.32. Mesofase frustrada. Bloques monocapa intercalados a nivel nanoscópico.

En base a la evidencia de difracción de rayos X se han caracterizado varios sistemas de dímeros cristalino líquidos simétricos con fases esmécticas frustradas,¹⁹ que también son llamadas fases moduladas cuando se acentúa que los bloques constituyentes son fragmentos

¹⁹ Izumi, T., Kang, S., Niori, T., Takanishi, Y., Takezoe, H., Watanabe, J.. Smectic mesophase behavior of dimeric compounds showing antiferroelectricity, frustration and chirality. Jpn. J. Appl. Phys. **2006**, *45*, 1506.

de capas de tipo esmécticas,^{20,21} o fases antifase para resaltar la distinta orientación que adoptan bloques adyacentes, o fases B₁ cuando se enfatiza el carácter curvado del dímero,^{22,23} o también fases columnares cuando se desea destacar la naturaleza columnar de los bloques constituyentes de la mesofase.²⁴

En resumen, los dímeros simétricos no solo forman monocapas ($d \sim L$) como fue originalmente propuesto y organizaciones frustradas ($d \sim L$, $d_1 \neq d/n$), sino que también forman mesofases esmécticas aparentemente intercaladas ($d \sim L/2$) cuya organización molecular no siempre es simple de visualizar, principalmente cuando la cadena terminal es más larga o mucho más larga que el espaciador, $n > m$, **Esquema 1.4** y **Esquema 1.5**.

1.4.6 Fases no convencionales observadas en dímeros CL curvados

1.4.6.1 Fase nemática curvada-torcida, N_{TB}.

La última mesofase descubierta en cristales líquidos calamíticos curvados es una mesofase nemática denominada fase nemática curvada-torcida, N_{TB}, donde el subíndice corresponde a las siglas en inglés twist-bend.

En esta fase las moléculas conservan su orientación de orden de largo alcance característico de la fase nemática pero se curvan y tuercen alrededor del eje z, formando una estructura helicoidal que se asemejaría a las formadas por el ADN. Esta curva espontánea está causada por la estructura curvada del dímero que es originada por el espaciador impar. Pero cuando se introduce esta deformación es muy difícil, o imposible, ocupar el espacio dentro de la fase de manera efectiva. Por lo tanto, las moléculas comienzan a retorcerse alrededor del director para compensar esto, **Figura 1.33**. Así, en la fase N_{TB} además del orden orientacional de largo alcance existe un orden local de tipo posicional. Por el contrario, en la fase tradicional nemática N solo existe orden orientacional de largo alcance. De todas maneras, la naturaleza exacta de esta mesofase no convencional todavía está en discusión,^{25,26} pese a gran cantidad de estudios realizados con diversos tipos de técnicas empleadas en su caracterización.

²⁰ Henderson, P. A.; Seddon, J. M.; Imrie, C. T. Methylene-and ether-linked liquid crystal dimers II. Effects of mesogenic linking unit and terminal chain length *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1499.

²¹ Šepelj, M.; Lesac, A.; Baumeister, U.; Diele, S.; Nguyen, H. L.; Bruce, D. W. Intercalated liquid-crystalline phases formed by symmetric dimers with an α , ω -diiminoalkylene spacer *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1154

²² Pocięcha, D., Kardas, D., Gorecka, E., Szydłowska, J., Mieczkowski, J., Guillon, D.. Modulated and intercalated smectic phases formed by dimeric molecules. *J. Mater. Chem.* **2003** *13*, 34-37.

²³ Yelamaggad, C. V., Nagamani, S. A., Hiremath, U. S., Rao, D. S., Prasad, S. K.. Salicylaldimine-based symmetric dimers: synthesis and thermal behaviour. *Liq. Cryst.* **2002** *29*, 1401-1408.

²⁴ Šepelj, M.; Lesac, A.; Baumeister, U.; Diele, S.; Bruce, D. W.; Hameršak, Z. Dimeric salicylaldimine-based mesogens with flexible spacers: parity-dependent mesomorphism *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2050.

²⁵ Dozov, Ivan, Geoffrey R. Luckhurst. Setting things straight in 'The twist-bend nematic: a case of mistaken identity'. *Liq. Cryst.* **2020**, 1-18.

²⁶ Samulski, E. T., Vanakaras, A. G., Photinos, D. J. The twist bend nematic: a case of mistaken identity. *Liq. Cryst.* **2020**, 1-6.

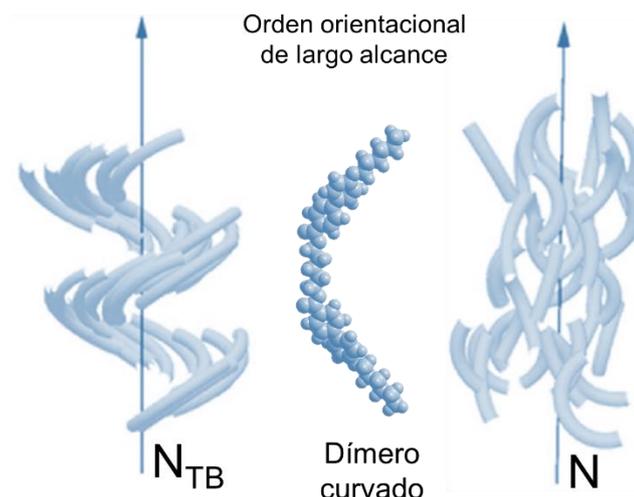
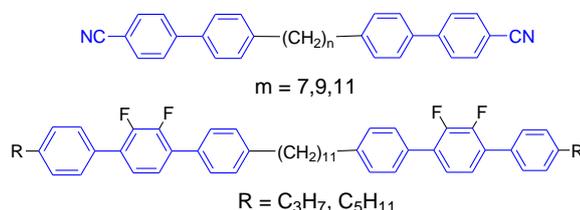


Figure 1.33. Representaciones esquemáticas de las fases nemática curvada-torcida, N_{TB} , y nemática N , formadas por dímeros curvados.

En 2011, tres grupos publicaron estudios de dímeros curvados donde se detectaba la existencia de una nueva fase, la N_{TB} , **Esquema 1.6**. Por supuesto, todos tenían espaciadores con paridad impar, subrayando así la necesidad estructural de una forma molecular curvada para que se produzca esta organización. Dos grupos estudiaron distintos derivados de los dímeros con grupos cianobifenilo,^{27,28} mientras que en el otro mostraron la formación de la fase N_{tb} en dímeros de difluoroterfenilo con cadenas de alquilo terminales.²⁹

Esquema 1.6. Series de dímeros con grupo cianobifenilo y difluoroterfenilo



1.4.6.2 Fase conglomerado oscuro, DC

La fase no convencional conglomerado oscuro (fase DC, dark conglomerate) es relativamente nueva y es un estado no completamente entendido en todas sus variantes. Una variante cristalino líquida está formada por capas SmC deformadas tridimensionalmente que se organizan en super-estructuras tipo esponja, **Esquema 1.7**, que origina su naturaleza óptica isotrópica a nivel macroscópico debido a la ausencia de birrefringencia. Además, las fases DC

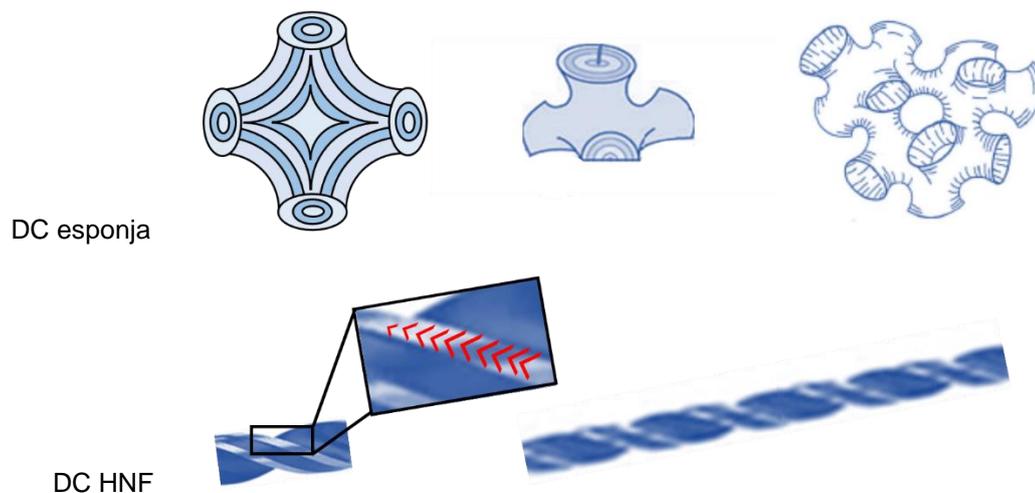
²⁷ Cestari, M., Diez-Berart, S., Dunmur, D. A., Ferrarini, A., De La Fuente, M. R., Jackson, D. J. B., Zimmermann, H. Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1,7-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E* **2011** 84, 031704.

²⁸ Panov, V. P., Nagaraj, M., Vij, J. K., Panarin, Y. P., Kohlmeier, A., Tamba, M. G., Mehl, G. H.. Spontaneous periodic deformations in nonchiral planar-aligned bimesogens with a nematic-nematic transition and a negative elastic constant. *Phys. Rev. Lett.* **2010** 105, 167801.

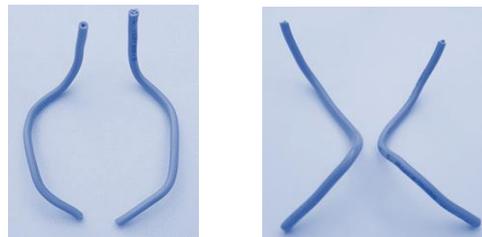
²⁹ Henderson, P. A., Imrie, C. T. Methylene-linked liquid crystal dimers and the twist-bend nematic phase. *Liq. Cryst.* **2011** 38, 1407–1414.

tipo esponja forman conglomerados de dominios quirales con quiralidad opuesta.³⁰ Esta propiedad notable está relacionada con la capacidad de los dímeros acodados aquirales de quedar fijos, en estado condensado, en conformaciones curvadas y torcidas quirales, tal cual se representa con un cable curvado y luego torcido en el **Esquema 1.8**.³¹ Otra variante es la fase HNF (Helical NanoFilament phase), anteriormente conocida como B4, que son cristales blandos que forman nanofilamentos helicoidales homoquirales.³² Como los filamentos homoquirales están segregados, pero dentro de cada dominio están dispuestos al azar, la fase aparece oscura (ópticamente isotrópica).

Esquema 1.7. Conglomerados oscuros (DC)



Esquema 1.8. Conformaciones quirales en dímeros acodados



1.4.6.3 Fase SmA tipo de Vries

En algunos casos se observa que la transición $\text{SmA} \rightarrow \text{SmC}$ transcurre con muy poca o nula variación del espaciado laminar. Este tipo de materiales con fases SmA no convencionales

³⁰ L. E. Hough, M. Spannuth, M. Nakata, D. A. Coleman, C. D. Jones, G. Dantlgraber, C. Tschierske, J. Watanabe, E. Keorblova, D. M. Walba, J. E. MacLennan, M. A. Glaser and N. A. Clark. Chiral Isotropic Liquids from Achiral Molecules. *Science* **2009**, 325, 452.

³¹ Ocak H, Bilgin-Eran B, Prehm M, et al. Bent-core compounds with two branched chains: evidence of a new dark conglomerate mesophase. *Soft Matter* **2013** 9, 4590–4597.

³² Hough, L. E., Jung, H. T., Krüerke, D., Heberling, M. S., Nakata, M., Jones, C. D., Clark, N. A. Helical nanofilament phases. *Science* **2009** 325, 456-460.

se conoce como del tipo De Vries.³³ Su nombre proviene del modelo de cono difuso propuesto por De Vries el cual describe la estructura laminar de la fase SmA con los mesógenos dispuestos con su orientación molecular inclinada y una distribución azimutal aleatoria. La transición SmA→SmC se explica como un ordenamiento de la distribución azimutal que resulta en una contracción nula de la capa.³⁴

1.5 CARACTERIZACION DE CRISTALES LÍQUIDOS

1.5.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

1.5.1.1 Transiciones Térmicas

La clasificación de las transiciones térmicas que ocurren entre distintas fases propuesta por Ehrenfest³⁵ se basaba en como variaba la energía libre del sistema en función de otras variables termodinámicas. De esta manera definió el carácter de la transición entre fases a partir de la primera derivada de la energía libre que fuese discontinua en la transición de fase, y así surge la clasificación en transiciones de primer orden y de segundo orden.

Una transición de 1^{er} orden presenta una discontinuidad en la primera derivada de la energía libre. Los ejemplos más simples de transiciones de 1^{er} orden son los cambios entre sólidos, líquidos y gases donde existe un cambio discontinuo en la densidad, y por lo tanto también en el calor latente. De la misma manera, la transición de la fase nemática al líquido isotrópico es de 1^{er} orden. En la actualidad se considera que una transición de 1^{er} orden involucra un cambio en el calor latente, durante el cual el sistema absorbe o libera una cantidad fija de energía. Así, la temperatura permanece constante durante la transición, durante la cual hay fracciones del sistema que han completado el cambio y otras no.

Una transición de 2^{do} orden es continua con respecto a la primera derivada y presenta una discontinuidad en la segunda derivada de la energía libre. Un cambio entre fases donde la inclinación molecular cambia continuamente durante la transición, caso SmA y SmC, es de 2^{do} orden. En estos casos el calor específico varía continuamente durante la transición.

Hay otras transiciones consideradas de orden infinito, que usualmente son transiciones continuas. Un ejemplo en cristales líquidos es la transición SmA-SmB_h.

1.5.1.2 Calorimetría diferencial de barrido

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, en inglés) mide la capacidad calorífica de un sistema en función de la temperatura con referencia a un standard, generalmente una

³³ De Vries, A. J. The description of the smectic A and C phases and the smectic A–C phase transition of TCOOB with a diffuse-cone model *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 25.

³⁴ Thisayukta, J.; Samulski, E. T. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1554.

³⁵ Jaeger, Gregg "The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution". Archive for History of Exact Sciences. 1998 53: 51–81.

cantidad conocida del elemento Indio. El calorímetro mide el ingreso y egreso relativo de calor de una muestra dentro de una cápsula con referencia a un recipiente de muestra vacío, donde los pequeños cambios que pudiesen existir son equilibrados por los sensores de platino que hacen que las resistencias individuales entreguen más o menos energía (**Figura 1.34**).

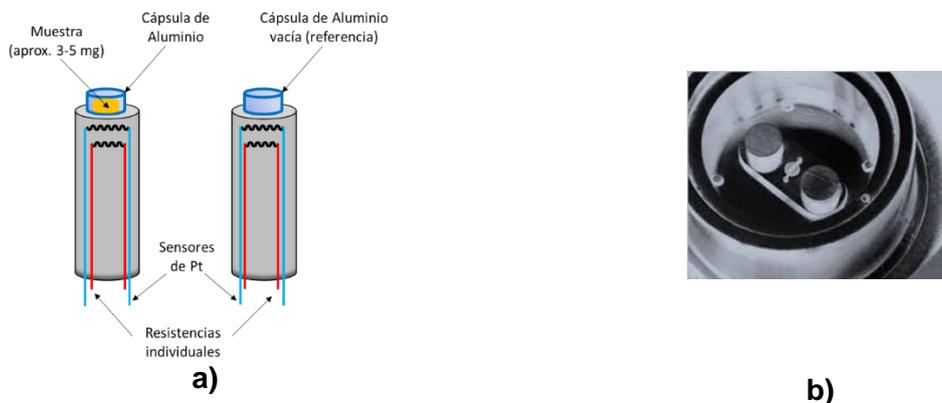


Figura 1.34. a) Representación esquemática de la zona de medición de un equipo TA-Q20. b) Foto de la zona donde se colocan las dos cápsulas.

Esta respuesta sirve luego para corregir el registro del egreso o ingreso de energía en la muestra, que se produce de tal manera que las temperaturas en ambas cápsulas se mantengan iguales durante los ciclos de calentamiento o de enfriamiento. Este registro se presenta como el flujo de calor en milliwatts en función de la temperatura. Como se ingresa en la computadora del equipo una calibración con los milliwatts necesarios para fundir el Indio, cuya capacidad calorífica y la cantidad usada son conocidas, y la cantidad de muestra utilizada en esa medición, la información se presenta en J/g versus temperatura o en Kcal/mol vs temperatura.

1.5.1.3 Transiciones térmicas de primer orden

En el resultado del análisis calorimétrico, las transiciones de fase se observan como picos cuya área son los calores latentes para la transición. Las temperaturas de transición se definen mediante la determinación de la temperatura al que ocurre el máximo gradiente en el flujo de calor ($T_{principio}$, en inglés es T_{onset}) en el pico, y son distintas que las temperaturas del pico de la señal (T_{pico}). Si la transición es de 1^{er} orden, entonces la primera derivada es discontinua pero la segunda no, tal cual se aprecia en la **Figura 1.35**. En la **Figura 1.36** se muestran ambas curvas para el análisis de un cristal líquido.

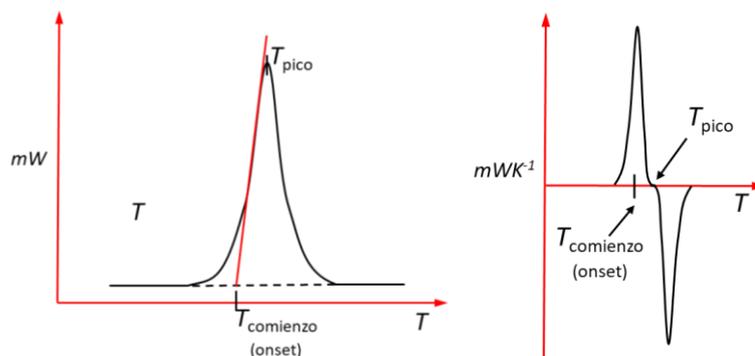


Figura 1.35. Determinación de la temperatura de transición a partir del máximo flujo de calor que ocurre en la transición de fase. Segunda derivada de la curva.

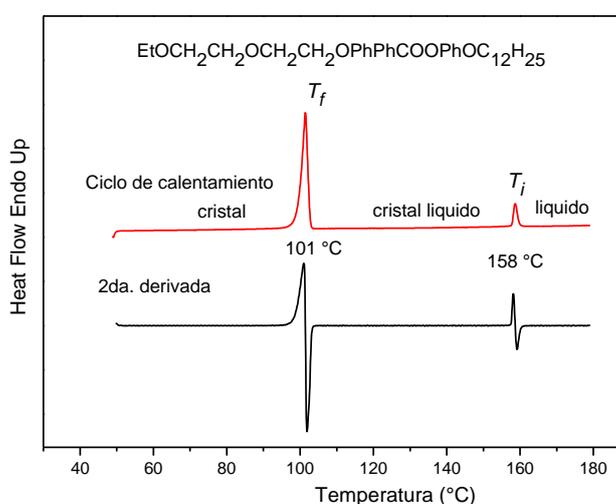


Figura 1.36. Trazo de DSC del ciclo de calentamiento de un cristal líquido

Además, las transiciones entre fases pueden ser enantiotrópicas o monotrópicas. Una transición de fase enantiotrópica ocurre a temperaturas mayores que la del punto de fusión y estas fases son termodinámicamente estables. Un cristal líquido enantiotrópico presenta las mismas fases líquido cristalinas tanto en el ciclo de calentamiento (CC) como en el de enfriamiento (CE).

La **Figura 1.37** muestra un esquema de un termograma de DSC de un material que funde y forma un cristal líquido, y que luego funde nuevamente para formar un líquido isotrópico. La transición de fusión es generalmente el pico más grande, ya que corresponde al desordenamiento de la red cristalina, y el área debajo de la curva es el ΔH de fusión. O sea que la ΔH_f es 5-10 veces más grande que la ΔH_i . Estas señales son típicas de las transiciones de 1^{er} orden. Se recuerda que:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \text{ y como en la transición } \Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ + T \Delta S^\circ \text{ entonces } \Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T$$

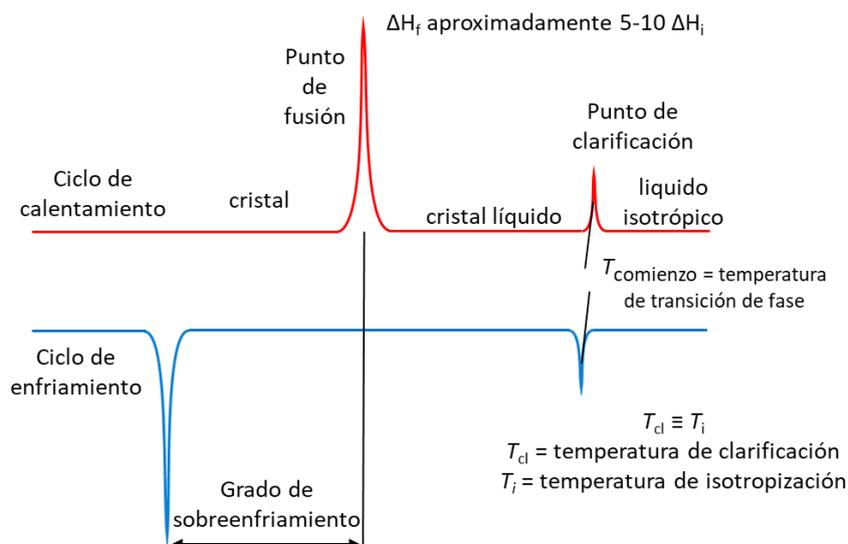


Figura 1.37. Esquema de la traza de DSC. Cristal líquido con transiciones enantiotrópicas.

En el 1CC (**Figura 1.37**) se observa que las T_i del CC y la del CE son muy parecidas. Sin embargo, al seguir enfriando se observa que el comienzo de la cristalización ocurre a temperaturas más bajas que la fusión. Este fenómeno se denomina sobreenfriamiento y ocurre casi siempre en cristales líquidos. Para asegurar la reproducibilidad, es recomendable realizar un ciclo de enfriamiento (1CE) y a continuación un segundo ciclo de calentamiento (2CC) y otro de enfriamiento (2CE). Los resultados que se reportan son los del 1CE y el 2CC, o los del 2CC y 2CE

Una transición de fase monotrópica ocurre por debajo del punto de fusión, y se revela gracias al sobreenfriamiento del material en el CC. La **Figura 1.38** muestra el esquema de un compuesto que presenta una fase líquido cristalina solo en el CE.

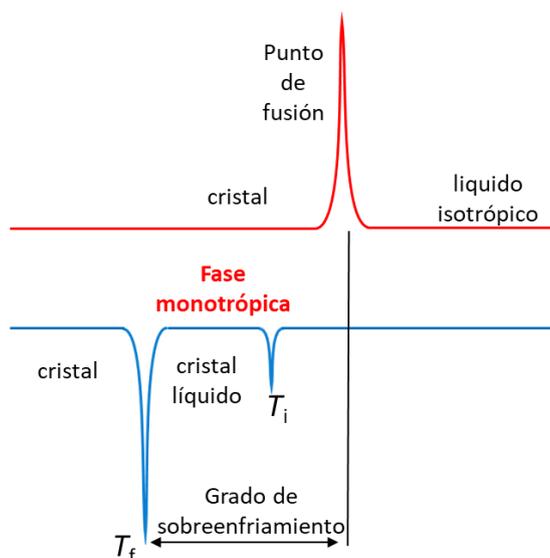


Figura 1.38. Esquema de la traza de DSC de un cristal líquido monotrópico.

La temperatura de fusión en el 1CC, donde el material cristalizó en un solvente a la forma cristalina más estable, puede ser distinta que la del 2CC, donde el material al ser enfriado alcanza el estado cristalino por solidificación, **Figura 1.39**. En algunos casos, esta cristalización en el CE es parcial quedando zonas desordenadas. Luego, cuando el material es calentado nuevamente en el CC2, esta fracción amorfa cristaliza antes de alcanzar la temperatura de fusión en un fenómeno denominado “cristalización fría”.

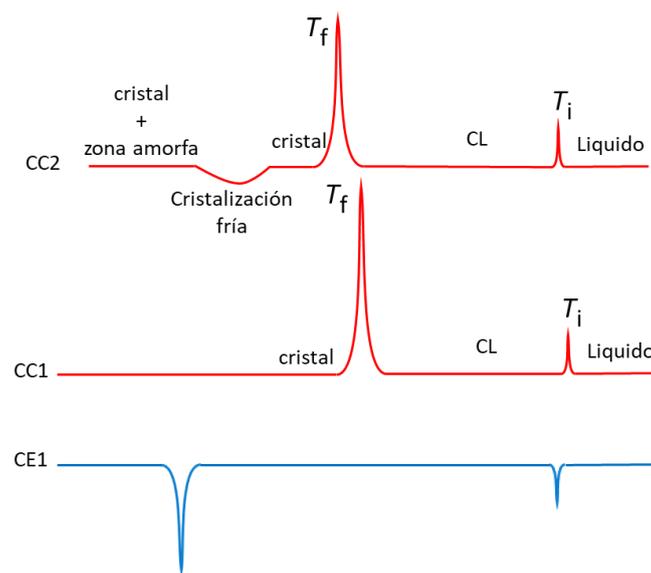


Figura 1.39. Esquema de la traza mostrando el CC2 y el CC2

Ocasionalmente, se observa más de una señal de fusión antes de la fusión a la fase líquido cristalina. Esta es una transición sólido-sólido y representa un cambio en la estructura de la red cristalina. **Figura 1.40**. Generalmente esta primera fusión posee una entalpía menor que la que sigue a continuación.

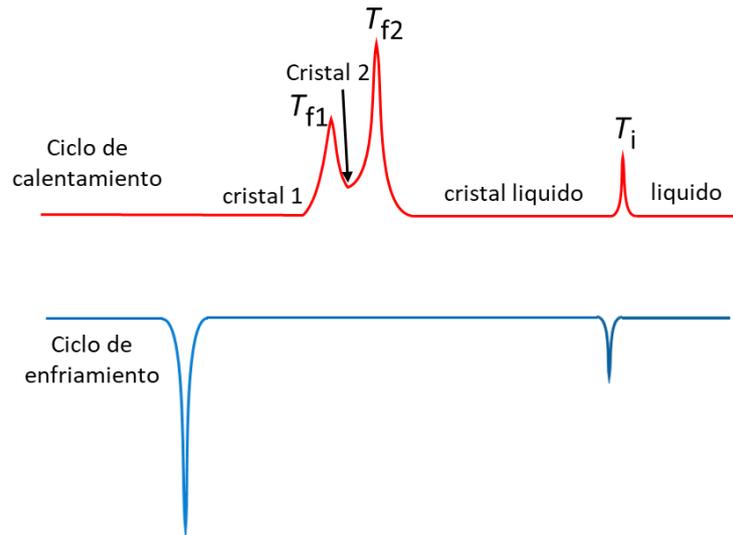


Figura 1.40. Esquema de la traza de un cristal líquido con dos formas cristalinas.

1.5.1.4 Transiciones térmicas de segundo orden

Las transiciones de 2^{do} orden son observadas en cambios de fase entre SmA y SmC, donde el único cambio que sucede es la inclinación promedio de los mesógenos dentro de la capa, lo cual en general ocurre de manera gradual. En la traza de DSC aparece como un peldaño en la línea de base, ya que no hay cambio entálpico, solo hay un cambio en la capacidad calorífica. **Figura 1.41.** Otras transiciones que tienen entalpías muy pequeñas tienden a ser de 2^{do} orden, y hay otras de 1^{er} orden que poseen algunas características de 2^{do} orden, como la transición entre las fases ortogonales SmA-SmB_n, donde el cambio estructural consiste solo en que los mesógenos se organizan localmente dentro de la capa esméctica en una estructura hexagonal, sin tener OLR.

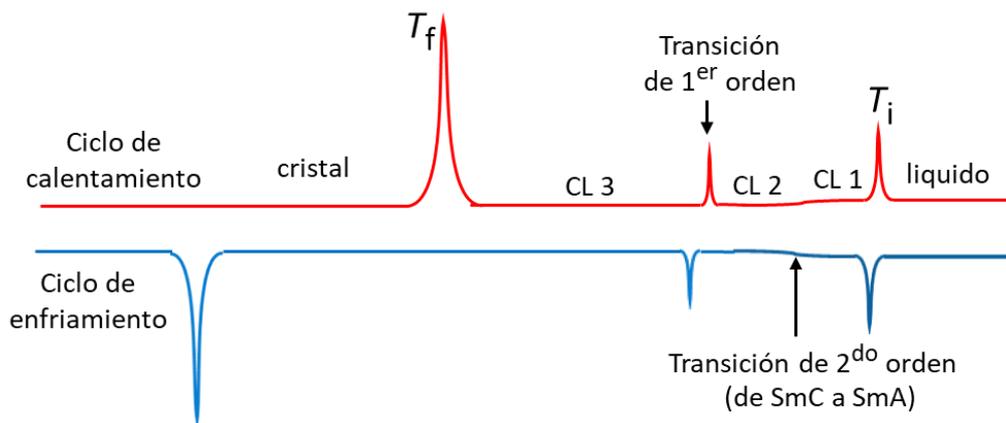


Figura 1.41. Traza esquemática de un CL con transiciones de 1^{er} y de 2^{do} orden.

Estas transiciones de 2^{do} orden pueden ser difíciles de detectar por DSC, por ejemplo, la **Figura 1.42** muestra una expansión de la traza de DSC de la **Figura 1.36** donde se

aprecia la transición SmC-SmA como un pequeño escalón en la línea de base, esta transición se identifica más fácilmente y se confirma mediante MLP, ver Sección 1.5.2.

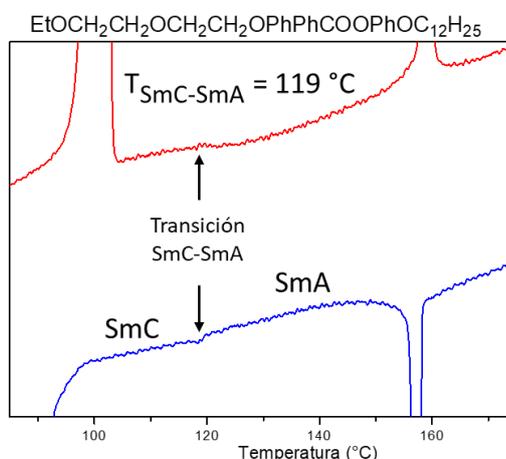


Figura 1.42. Trazo de DSC de un cristal líquido que presenta una transición de 2^{do} orden.

Además, existen cristales líquidos cuyas estructuras con grupos laterales o terminales voluminosos dificulta su empaquetamiento y por lo tanto su cristalización, esto conduce a la formación de vidrios moleculares a temperatura ambiente. Cuando se los calienta, en el CC presentan una transición vítrea, que es de 2^{do} orden, pasando del estado vítreo al estado cristalino líquido a la temperatura de transición vítrea, T_g , con cambio solo en la capacidad calorífica, **Figura 1.43**. Luego, estos materiales isotropizan al estado líquido mediante una transición de 1^{er} orden. En el ciclo de enfriamiento se revierte el proceso, pasando del líquido al cristal líquido seguido del proceso de vitrificación para dar un vidrio donde queda congelado el ordenamiento del cristal líquido, generalmente nemático, esto ocurre con un compuesto que es un cristal líquido vítreo estable.

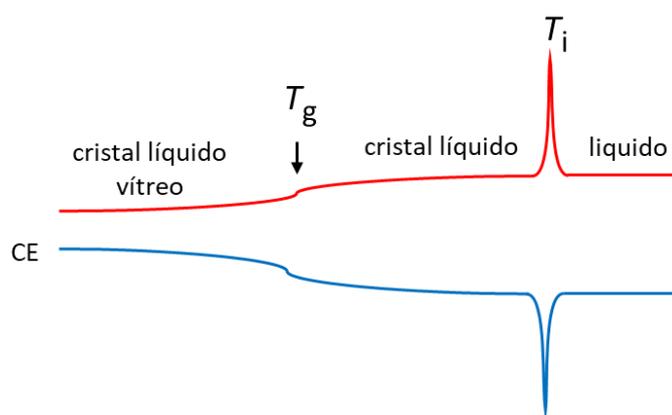


Figura 1.43. Esquema de la traza de DSC de un cristal líquido vítreo estable.

1.5.2 Microscopia de luz polarizada (MLP)

La presencia o ausencia de mesofases en un cristal líquido, y su caracterización inicial cuando están presentes, es realizada mediante la combinación de las técnicas de calorimetría

diferencial de barrido y microscopía de luz polarizada (MLP). La MLP involucra la observación del proceso de fusión del material con un microscopio de luz polarizada y la identificación de texturas que son asociadas con las respectivas mesofases.

El término textura designa a la imagen de una capa delgada de material cristalino líquido observada por medio de un microscopio con luz polarizada con los polarizadores cruzados. Estas observaciones se hacen en ciclos de calentamiento y de enfriamiento que son regulados por una platina calefactora, **Figura 1.44**. El origen de las texturas se encuentra en la anisotropía óptica, una de las propiedades fundamentales de los cristales líquidos, que es originada a su vez por la anisotropía de la geometría molecular y su correspondiente anisotropía de la polaridad y polarizabilidad electrónica. Esta anisotropía electrónica hace que la propagación de un rayo de luz en el medio dependa de la orientación molecular, o sea que el medio sea birrefringente.

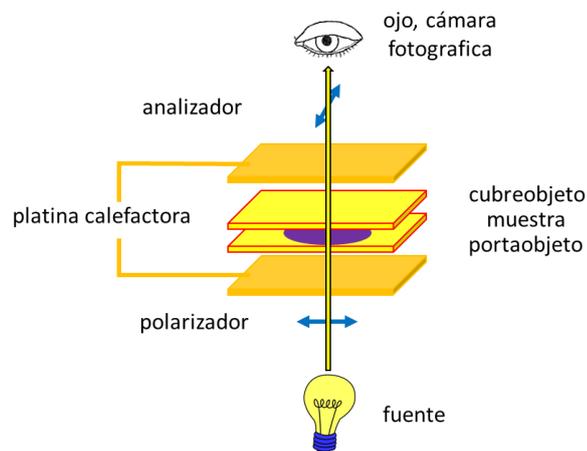


Figura 1.44. Esquema del microscopio de luz polarizada equipado con platina calefactora.

En general, mesofases con distintos grados de orden presentan distintos tipos de texturas; sin embargo, mientras que algunas de estas texturas son típicas de una determinada mesofase hay otras que se observan en varias mesofases.

1.5.2.1 Defectos en las mesofases

La energía necesaria para deformar el ordenamiento existente en la mesofase de un cristal líquido, ya sea nemático o esméctico, es muy pequeña, de modo que aún la perturbación más débil, causada por una partícula de polvo o la falta de homogeneidad superficial, puede distorsionar profundamente el ordenamiento del conjunto de moléculas. La discontinuidad en la traslación en un cristal se denomina dislocación, en forma semejante la discontinuidad en la orientación en un cristal líquido se denomina disclinación.

O sea que una región donde el director está indefinido es una disclinación. Los defectos existentes en un cristal líquido son puntos, líneas o superficies en las cuales no están definidos

el orden posicional o el orden orientacional. Estos defectos tendrían el orden de un líquido isotrópico (el director no está definido). En los defectos cambia la dirección en la cual está orientado el conjunto de moléculas. Los defectos que ocurren en el estado sólido usualmente tienen dimensiones submicroscópicas, mientras que en los cristales líquidos los diferentes defectos son visibles con un microscopio de baja magnificación. Esto se debe a que la energía necesaria para la estabilización de los defectos es mucho más baja en cristales líquidos que en cristales y por lo tanto en las fases cristalinas líquidas pueden ocurrir distorsiones correspondientes a defectos de dimensiones mayores.

Aunque estos defectos son energéticamente desfavorables, se desarrollan en la muestra debido a factores tales como la influencia del recipiente que la contiene (forma, material, etc.) y la historia térmica y mecánica de la misma. La **Figura 1.45a** muestra diagramas de las líneas de campo del director \mathbf{n} alrededor de solo algunas de todas las posibles disclinaciones generadas por defectos puntuales o por defectos lineales normales al plano del papel. Los defectos están normalmente presentes en todas las fases cristalinas líquidas, aunque pueden ser removidos por procedimientos experimentales específicos, ver sección 1.5.2.3. En la mayoría de los casos, los cristales líquidos forman defectos espontáneamente en toda la muestra a medida que se forma una nueva fase. Estos defectos son parte de la estructura de la nueva fase.

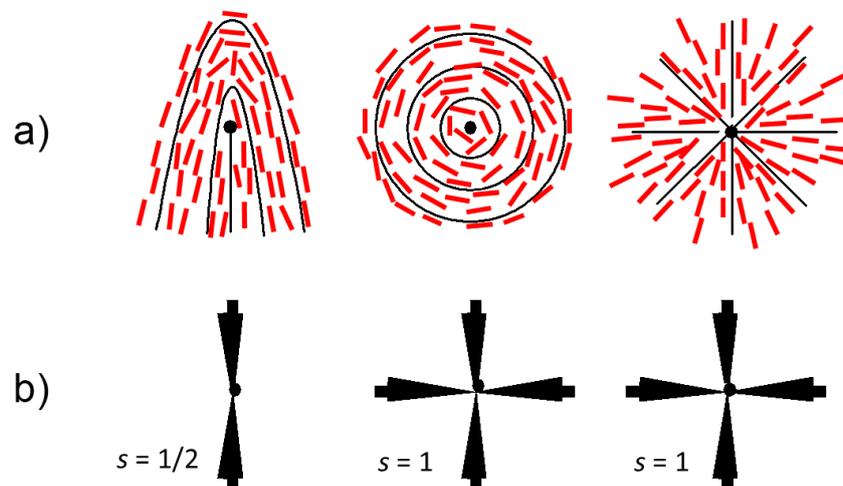


Figura 1.45. a) Líneas de campo del director \mathbf{n} alrededor de disclinaciones que pueden ser consideradas puntuales o disclinaciones lineales normales al plano del papel. b) Zonas claras y oscuras alternadas que corresponden a los respectivos defectos y que se visualizan cuando la muestra se coloca entre polarizadores cruzados.

1.5.2.2 Texturas. Texturas de líquidos isotrópicos, cristales y cristales líquidos

Cuando una fina capa del cristal líquido es colocado entre placas de vidrio y examinado mediante MLP, raramente se ven figuras de interferencia simples. En cambio, se observan

patrones ópticos bastante complejos (texturas) originados por las diferentes combinaciones de defectos presentes. Por ejemplo, las zonas claras y oscuras alternadas que corresponden a los respectivos defectos y que se visualizan cuando la muestra se coloca entre polarizadores cruzados están representados en la **Figura 1.45b**.

Estas texturas son útiles en la identificación de las mesofases ya que el análisis por DSC indica que existen transiciones y el cambio entálpico, pero solo podemos especular lógicamente sobre la naturaleza de estas transiciones. Sin embargo, existe una enorme experiencia y estudios físicos realizados sobre las estructuras que dan origen a las texturas observadas por MLP. Muchas veces estas dos técnicas no son suficientes y es necesario complementar los estudios con la caracterización mediante difracción de rayos X.

Texturas de líquidos isotrópicos y cristales

Un líquido isotrópico, entre polarizadores cruzados, dada la ausencia de birrefringencia solo muestra un campo negro, y con los polarizadores paralelos, tocando el cubreobjeto con una espátula, se observa un líquido con baja viscosidad.

Con un cristal, tanto con polarizadores cruzados (se observan texturas con patrones muy variados, **Figura 1.46**), o paralelos (se observan líneas de fractura y patrones geométricos), hay grandes diferencias ópticas con el líquido. Además la perturbación mecánica con la espátula indica que es un sólido, ya que porta y cubreobjeto se mueven al unísono adheridos mediante la muestra solidificada.

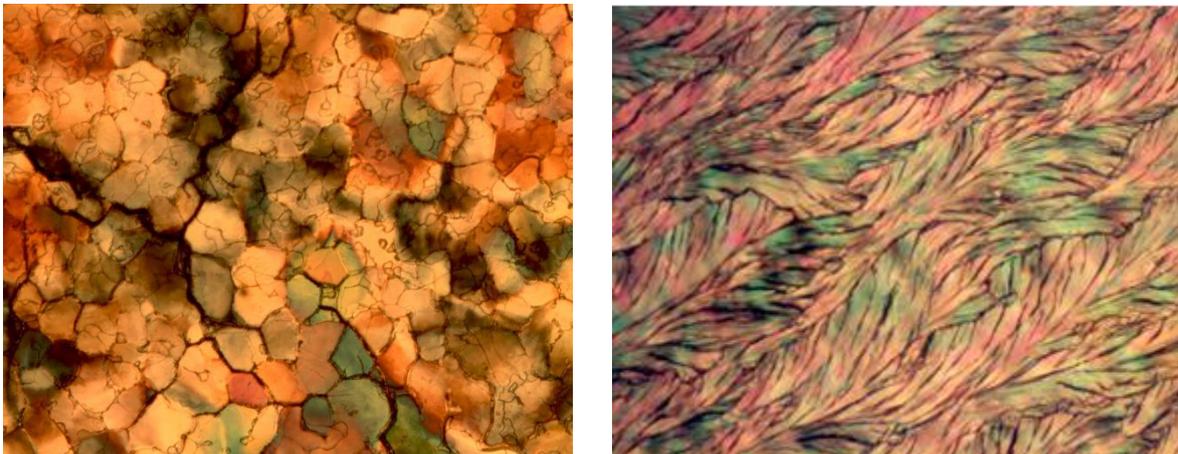


Figura 1.46. Textura de cristales moleculares formados por solidificación de mesofases

Texturas de cristales líquidos y blandos

Las mesofases presentan texturas características de su grado de organización que permiten su identificación. El análisis completo de las texturas características de cada

mesofase es muy extenso.^{36,37,38} Aquí presentamos como ejemplos un número reducido de texturas que son relevantes a los sistemas estudiados en esta tesis.

Así, la **Figura 1.47** muestra la textura mármol, que es la más común de las cuatro texturas presentadas por la fase nemática (mármol, schlieren, en hilos y seudoisotrópica u homeotrópica), con dominios donde el director n tiene distintas orientaciones. Además, la fase nemática muestra movimiento browniano que se advierte con polarizadores cruzados y una apariencia turbia, tipo lechosa, cuando se la observa a simple vista.

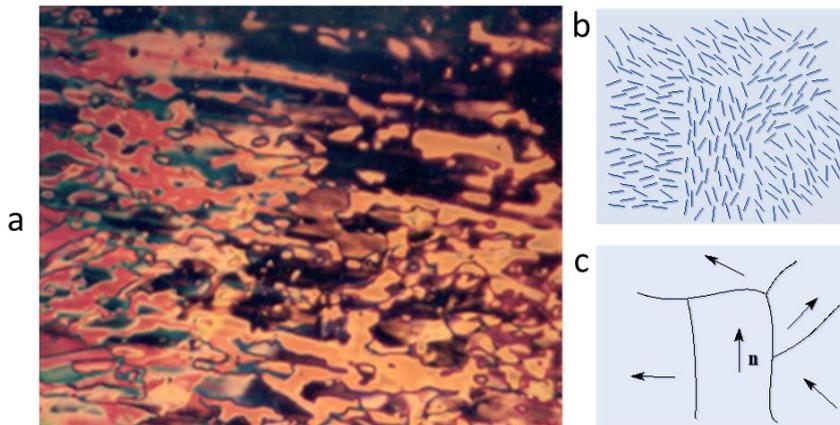


Figura 1.47. a) Fase nemática. Textura mármol. b) Organización nemática con múltiples dominios. c) Diagrama donde la orientación molecular promedio de cada dominio se representa por el director n correspondiente a cada dominio.

En ocasiones, las fases nemáticas entre placas de vidrio sin tratar (ver Sección 1.5.3) tienen las moléculas dispuestas con su eje longitudinal paralelo a las placas, y cuando esta orientación no es homogénea (no es igual en toda la muestra) se forman defectos muy definidos con fuerza $s = \frac{1}{2}$ (dos escobillas) y $s = 1$ (cuatro escobillas) formando una textura schlieren muy colorida, **Figura 1.48a**.

Las mesofases esmécticas SmA presentan las texturas abanico (**Figura 1.48b**), cónica focal (**Figura 1.49**), poligonal, mientras que las SmC muestran las texturas abanico roto, cónica focal y schlieren y la SmB las texturas abanico, mosaico, homeotrópica y schlieren. Los cristales blandos B y E comparten texturas con las mesofases SmA y SmB. Aunque hay texturas que se observan en más de una mesofase, tal como la cónica focal en SmA y SmC o la textura schlieren en las mesofases N, SmC y SmB, muchas veces existen peculiaridades que las diferencian. Por ejemplo, la textura schlieren de una fase SmC es poco colorida o grisácea y solo tiene defectos definidos con fuerza $s = 1$ (cuatro escobillas), **Figura 1.49**.

³⁶ D. Demus, L. Richter *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, New York, **1978**.

<https://doi.org/10.1002/bbpc.19780821035>

³⁷ Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystal-Textures and Structures*, Leonard Hill, London, **1984**. <https://doi.org/10.1002/ange.19850970538>

³⁸ Dierking, I. *Textures of liquid crystals*. John Wiley & Sons, **2003**. DOI:10.1002/3527602054

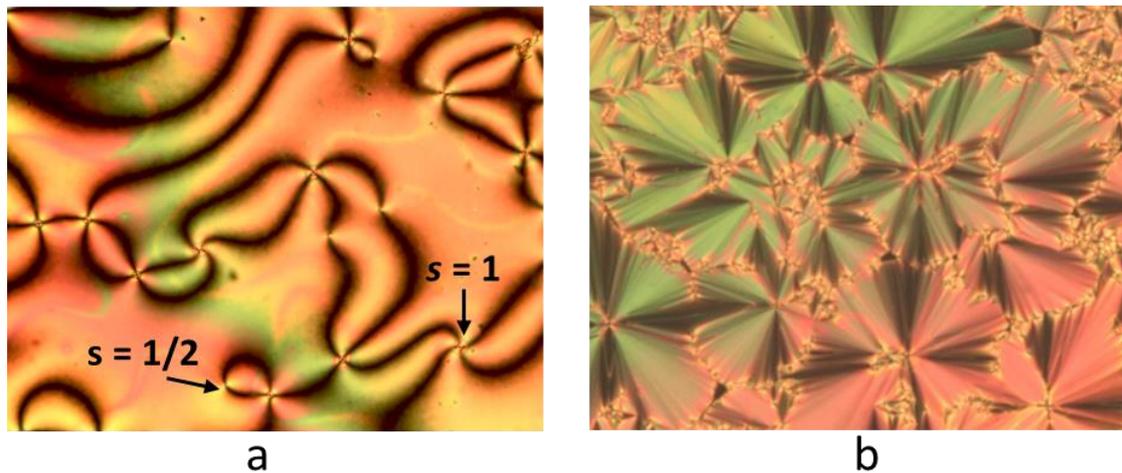


Figura 1.48. a) Fase nemática. Textura schlieren. a) Fase esméctica. Textura abanico.

En la Sección 1.5.1 observamos que en ocasiones una transición SmC-SmA de 2^{do} orden es difícil de observar por DSC, sin embargo la **Figura 1.49** muestra que las texturas observadas para ese compuesto antes y después de la transición son muy diferentes y permiten definir la naturaleza de la transición. A $T = 110\text{ °C}$ se registra una textura schlieren que también se presenta en fases SmC mientras luego de la transición, a $T = 148\text{ °C}$, se registra una textura cónica focal característica de las fases SmA.

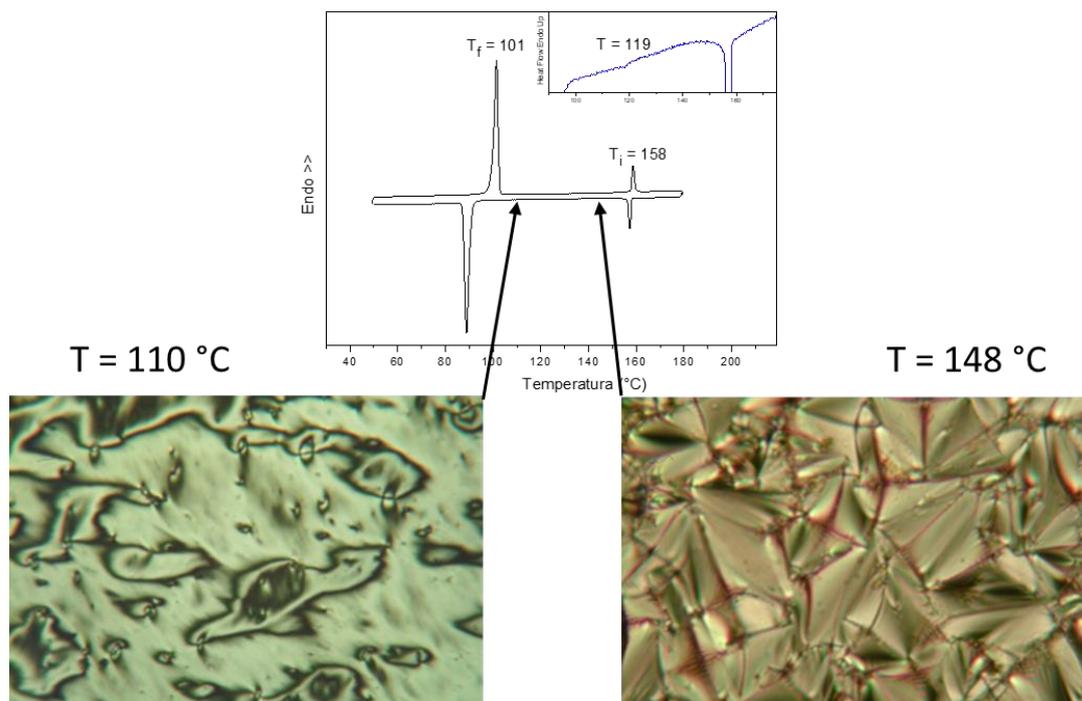


Figura 1.49. Traza de DSC del CE1 y del CC2. El recuadro superior muestra la amplificación de la traza del CE1, que muestra la débil transición térmica SmC-SmA. Mesofase SmA, $T = 148\text{ °C}$, textura cónica focal. SmC, $T = 110\text{ °C}$, textura schlieren.

1.5.2.3 Texturas homogéneas y no homogéneas. Alineación plana y homeotrópica

Las texturas "naturales" con defectos, dominios y orientación no uniforme obtenidas mediante el confinamiento de películas delgadas entre dos sustratos de vidrio cuya superficie

no ha sido modificada con un procedimiento físico o químico suelen servir para la caracterización de cristales líquidos. Sin embargo, en ocasiones las muestras orientadas pueden agregar más información o incluso dilucidar la naturaleza de la fase observada. Los distintos tipos de orientación molecular con respecto al sustrato son representados esquemáticamente en la **Figura 1.50**.

En una alineación plana no homogénea el eje longitudinal de la molécula está orientado en el plano del sustrato, mientras que el ángulo azimutal varía. La alineación plana uniforme ocurre cuando solo el eje molecular largo no solo está orientado en el plano del sustrato, sino que también apunta a lo largo de una dirección azimutal común.

La orientación de las moléculas con su eje longitudinal perpendicular al plano del sustrato se llama homeotrópica, mientras que las orientaciones oblicuas se denominan alineación inclinada o inclinada uniforme, si la dirección de inclinación es fija.

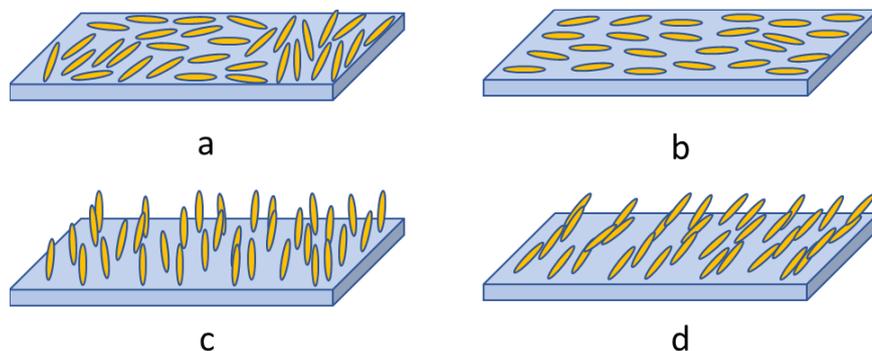


Figura 1.50. Alineación: a) plana no homogénea, b) plana uniforme, c) homeotrópica, d) inclinada uniforme.

Las películas de cristales líquidos sin defectos y con las moléculas alineadas perpendicularmente a los sustratos (alineación homeotrópica) o paralelas a ellos (alineación plana) pueden ser preparadas por un tratamiento anterior adecuado de las superficies de vidrio.

La orientación plana parcial se puede lograr simplemente frotando unidireccionalmente el sustrato de vidrio con papel para lentes o tela de algodón. La alineación plana uniforme se logra depositando una fina capa polimérica de una poliamida en la superficie del sustrato que luego es frotado unidireccionalmente.

La orientación homeotrópica se puede lograr cubriendo las superficies del vidrio mediante una capa de tensioactivo con cabeza polar y largas cadenas no polares o mediante el tratamiento químico de las superficies con agentes que se unen covalentemente a la superficie, y generan una capa que interactúa con el cristal líquido tal cual se grafica en la **Figura 1.51**. Un compuesto muy usado para este tratamiento es el dodeciltriclorosilano (DTS). Este último método es preferible porque no se produce migración del tensioactivo al seno de la mesofase.

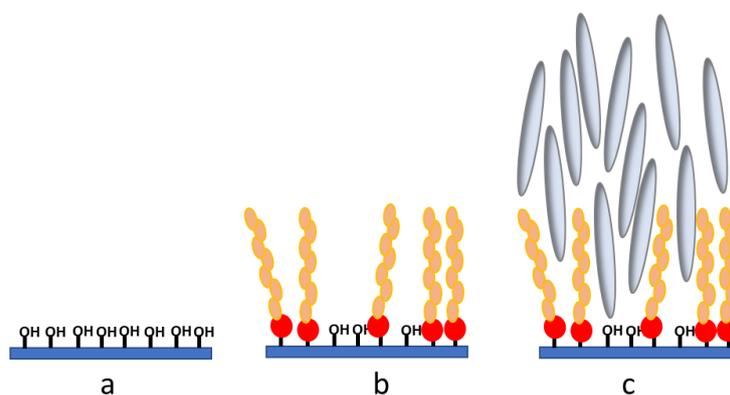


Figura 1.51. a) Vidrio sin tratar, b) vidrio tratado, c) orientación homeotrópica del cristal líquido inducida por su interacción con las cadenas orgánicas.

1.5.3 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica muy eficaz para la caracterización de sistemas mesomórficos, que generalmente se utiliza de manera posterior a la caracterización mediante DSC y MLP, aunque su utilización es menos frecuente. Los tipos de orden presentes en la mesofase pueden ser caracterizados mediante la difracción de gran ángulo, WAXD (Wide Angle X-ray Diffraction) que proporciona información sobre el ordenamiento y tipo de empaquetamiento adoptado por los mesógenos, **Figura 1.52**.

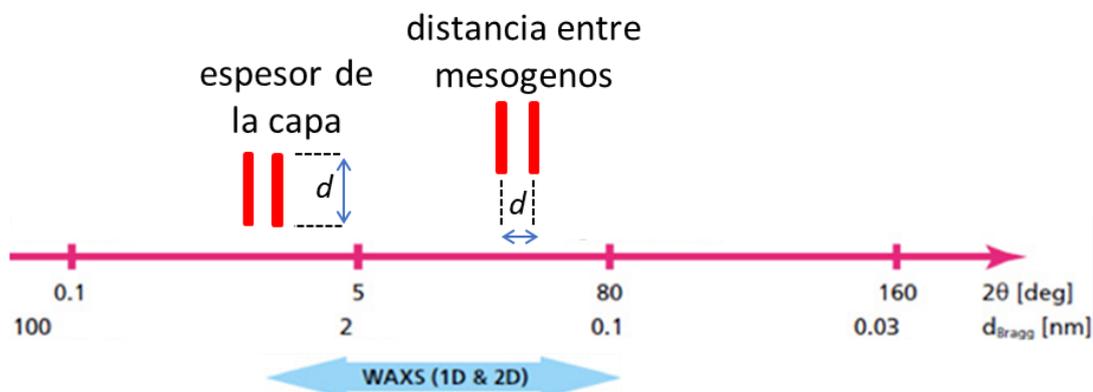


Figura 1.52. Zona de trabajo del WAXD. Relación inversa entre espaciamientos y el ángulo 2θ de las reflexiones (Ley de Bragg)

La identificación realizada mediante MLP y DSC de las mesofases en cristales líquidos se confirma o enriquece mediante la observación de los difractogramas obtenidos a partir de muestras pulverulentas. Las reflexiones presentes en los difractogramas se pueden clasificar en anillos o reflexiones interiores que aparecen a pequeños ángulos de difracción ($2\theta \sim 3^\circ$) y anillos o reflexiones exteriores a ángulos mayores ($2\theta \sim 20^\circ$).

Las reflexiones interiores corresponden a los espaciamientos de las capas de mesógenos o de su longitud molecular mientras que las reflexiones exteriores corresponden a los espaciamientos laterales de los mesógenos. Además, la apariencia de estas reflexiones, ya sea ancha o aguda, provee información sobre el tipo y grado de ordenamiento presente.

Por ejemplo, una fase nemática muestra una reflexión difusa ancha ($2\theta \sim 20^\circ$) que corresponde a un espaciamiento intermolecular de aproximadamente 4 a 6 Å, **Figura 1.53a**. Esta señal ancha indica la falta de orden periódico lateral. A ángulos pequeños, los difractogramas nemáticos presentan una segunda reflexión difusa que en sistemas simples usualmente corresponde a aproximadamente la longitud del mesógeno, e indica que no hay orden posicional en la dirección del eje molecular longitudinal de los mesógenos. El patrón de DRX de un líquido isotrópico que es muy similar al que se obtiene con las fases nemáticas.

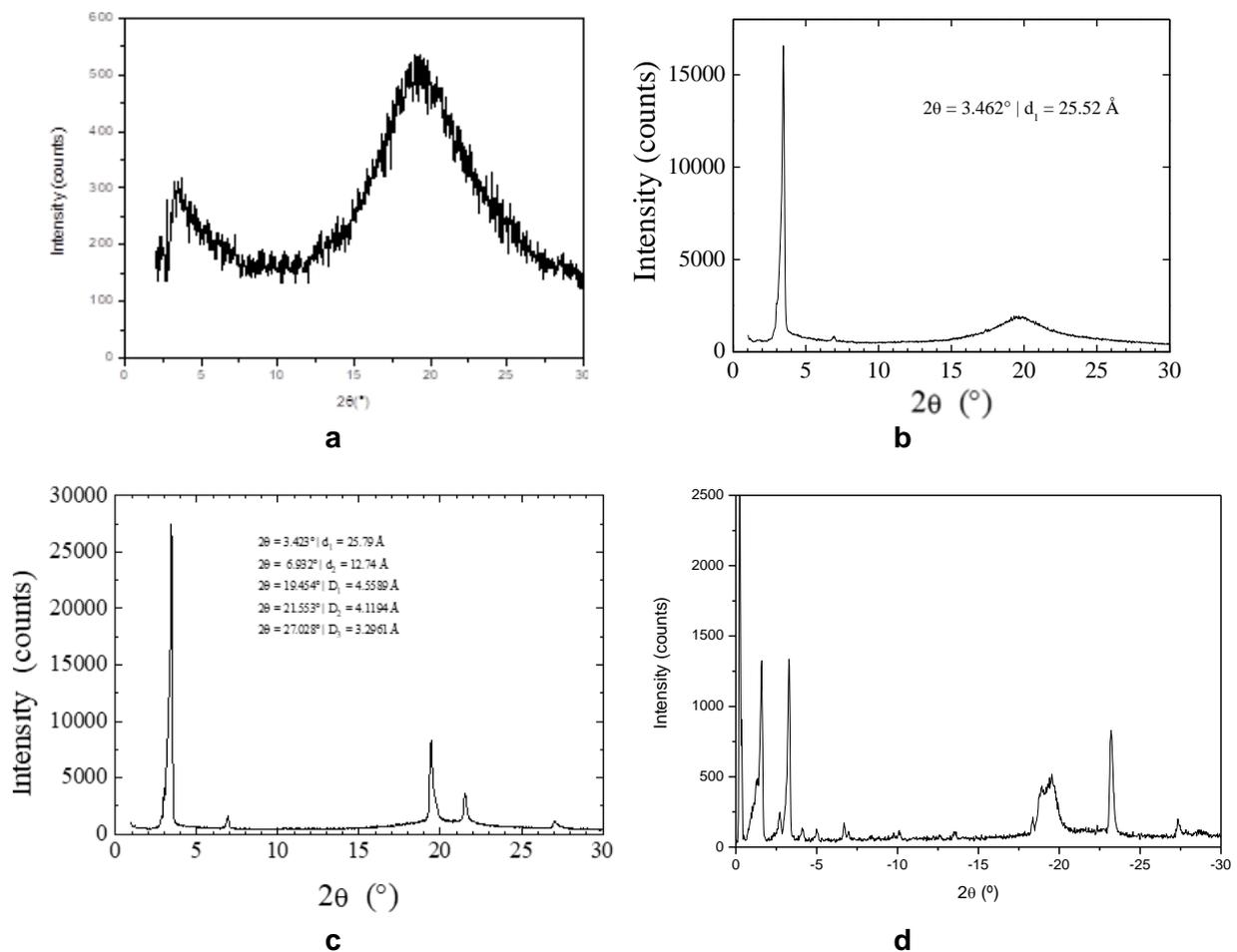


Figura 1.53. . a) Fase nemática. b) Fase SmA o SmC. c) Cristal blando E. d) Cristal.

Los estados esmécticos de bajo orden, SmA y SmC, muestran difractogramas característicos de una estructura laminar con desorden dentro de la capa, **Figura 1.53b**. Estos difractogramas presentan una reflexión aguda interna que corresponde al espesor de las capas y una reflexión ancha externa que refleja la falta de orden lateral entre los mesógenos dentro de las capas.

Las fases SmC muestran patrones similares a los de las fases SmA, con la salvedad que el espaciamiento de las capas es menor, pero esto no puede inferirse directamente del valor d observado.

Es necesario utilizar un programa de modelamiento molecular para obtener el valor teórico de la longitud molecular L para luego compararlo con d . Por otro lado, los cristales blandos E presentan difractogramas donde se observan varias reflexiones agudas en la parte externa, **Figura 1.53c**. Mientras que un cristal presenta gran cantidad de reflexiones, **Figura 1.53d**.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

La naturaleza de la paridad (par o impar) del espaciador flexible que une los dos segmentos mesógenos en los dímeros cristalino líquidos calamíticos ejerce una gran influencia sobre sus formas moleculares (geometría lineal o acodada), lo que se refleja en sus propiedades mesomórficas. En particular, los dímeros calamíticos acodados son propensos a organizarse en estructuras supramoleculares que resultan inusuales o nuevas cuando se las compara con las presentadas por los cristales líquidos convencionales.

El objetivo central de este trabajo es la síntesis y caracterización de las propiedades mesomórficas de estructuras diméricas curvadas, constituidos por dos segmentos calamíticos semirrígidos similares unidos mediante espaciadores flexibles impares, con el objeto de analizar relaciones de estructura-propiedades mesomórficas haciendo hincapié en su capacidad para formar supraestructuras moleculares no convencionales.

Con ese objetivo se sintetizaron tres familias de materiales calamíticos con distintos grupos mesogénicos. Además, para las dos primeras series de dímeros simétricos se varió la longitud de la cadena terminal, dado que ésta es la modificación estructural más pequeña que se puede hacer de manera sistemática y que, como se ve en la introducción, produce cambios muy marcados en el comportamiento mesogénico debido a la concordancia o discordancia entre las longitudes del espaciador flexible y la cadena terminal alifática. En la tercera serie, se variaron ambas longitudes, las de las cadenas terminales y la del espaciador.

La primera familia estudiada de dímeros simétricos está basada en el mesógeno calamítico semirrígido estilbeno (**St**) que posee una cadena flexible alcoxílica y un grupo carboxílico que lo une al espaciador flexible alifático. El espaciador flexible posee 5 carbonos ($m = 5$), mientras que las cadenas terminales tienen longitudes n entre 3 y 12 carbonos: $-(CH_2)_n-$ con $n = 3,4,5,6,7,8,9,10,12$, ver **Figura 2.1**. Los resultados se presentan en la Sección 3.1.

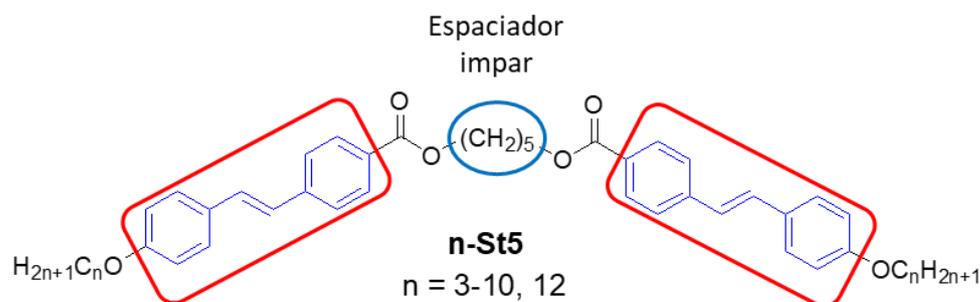


Figura 2.1 Esquema de dímeros con grupo estilbeno (**St**)

La siguiente familia de dímeros calamíticos está basada en el grupo bifencilcarboxiloxibenceno (**BP**) que posee una cadena flexible alcoxílica y está unido al espaciador flexible alifático mediante un grupo eter. El espaciador flexible posee 5 carbonos ($m = 5$), mientras que las cadenas terminales tienen longitudes entre 3 y 12 carbonos: $-(CH_2)_n-$ con $n = 7,8,10,12, 14$ y $8'$, ver **Figura 3.2**. Los resultados se presentan en la Sección 3.2.

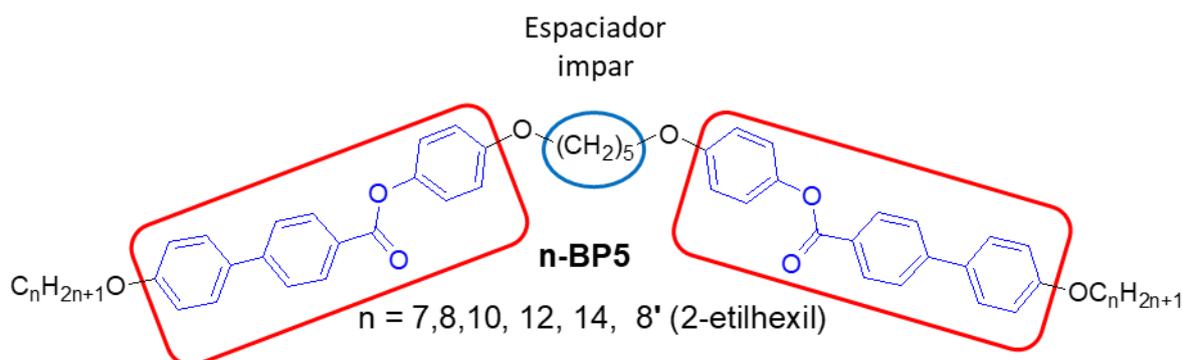


Figura 2.2 Esquema de dímeros con grupo bifencilcarboxiloxibenceno (**BP**)

La última familia de dímeros curvados está basada en el grupo difenilimino, (**Y**) que posee una cadena flexible alcoxílica y un grupo carboxílico que lo une al espaciador flexible alifático. El espaciador flexible posee longitudes entre 1 y 7 átomos de carbono ($m = 1,3,5,7$), mientras que las cadenas terminales tienen longitudes de 6 y 8 carbonos ($n = 6,8$), ver **Figura 2.3**. Los resultados se presentan en la Sección 3.3. Dado el comportamiento inusual de los dímeros curvados, en esta familia también se estudiaron los dímeros lineales, $m = 2,4,6,8$, con el objetivo de contrastar los comportamientos mesogénicos entre los dímeros curvados y los lineales.

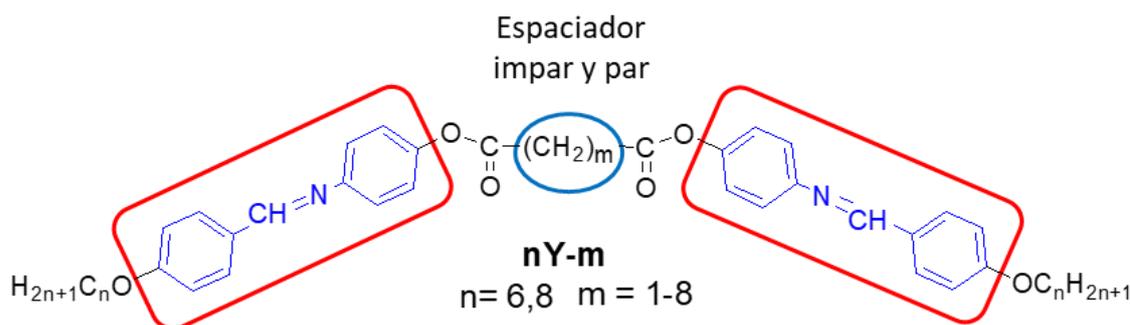


Figura 2.3 Esquema de dímeros con grupo difenilimino (**Y**)

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 DIMEROS CRISTALINO LÍQUIDOS CURVADOS CON GRUPOS ESTILBENO

3.1.1 Consideraciones generales

Las propiedades cristalino líquidas de los dímeros tienen una gran dependencia con la paridad de los espaciadores alifáticos ya que se considera que las cadenas metilénicas se encuentran extendidas adoptando conformaciones anti dentro de las mesofases, siendo este efecto preponderante en las esmécticas, por lo que a los dímeros con espaciadores pares se les atribuye una forma molecular lineal en zig-zag mientras que a los dímeros con miembros impares se asignan formas moleculares curvadas. La forma curvada de los dímeros impares ha sido el origen de una serie de nuevas organizaciones y comportamientos mesomórficos no convencionales que hacen del estudio de estos sistemas curvados un tema de interés actual, ver sección 1.4.



La familia de dímeros estudiados aquí deben su forma curvada al espaciador impar, $(\text{CH}_2)_5$, que une las dos unidades semirígidas estilbena mediante grupos carboxilatos. La única diferencia estructural en estos dímeros es la longitud de las cadenas alifáticas terminales donde n se varió efectuando el menor cambio estructural posible, es decir, se extendieron las dos cadenas terminales con solo un grupo metileno desde $n = 3$ hasta $n = 10$, y además se estudió el homólogo con $n = 12$. Esta variación estructural implica un aumento sistemático de la microfase alifática no polar que separa las capas polares aromáticas y un desfase creciente entre las longitudes de espaciador y las dos cadenas terminales. La regla nemotécnica para nombrar estos dímeros simétricos muestra el número de carbonos de la cadena terminal, n , identifica el mesógeno (**St** = estilbena) y la longitud del espaciador alifático, **5**, por ejemplo, **3-St5**.

3.1.2. Síntesis

La síntesis de los aldehídos se muestra en la **Figura 3.1**. Los bromuros de alquilo **1b**, **1d**, **1e**, **1f**, **1g** y **1i** se sintetizaron a través de una sustitución nucleofílica estandar mediante tratamiento con BrNa y ácido sulfúrico mientras que **1a**, **1c** y **1h** se obtuvieron comercialmente.

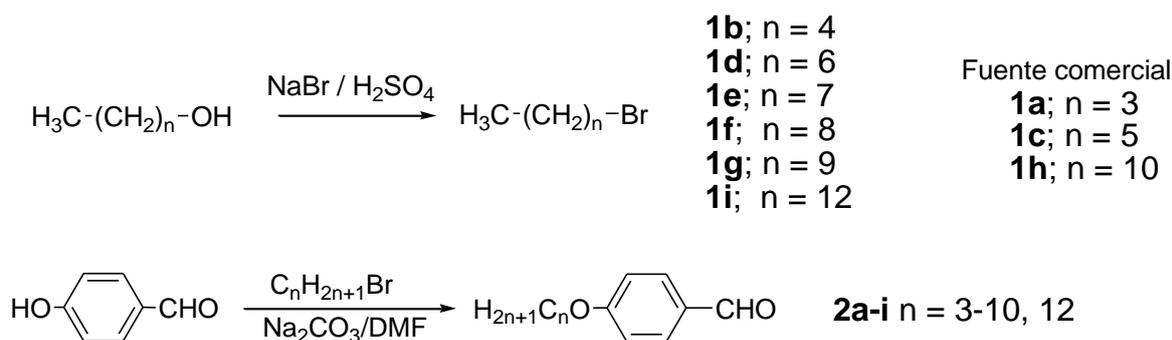


Figura 3.1. Síntesis de los aldehídos **2**.

A continuación se procedió a la síntesis de los dímeros utilizando una estrategia sintética de construcción “desde afuera hacia adentro”, mediante la síntesis del mesógeno utilizando los aldehídos **2** para formar el doble enlace por medio de una reacción de Wittig con el bromuro adecuado, y posterior unión del espaciador flexible tal cual se muestra en la **Figura 3.2**. Sin embargo, la última reacción con el espaciador flexible dio productos de los cuales no fue posible aislar los dímeros en cantidad y pureza adecuada.

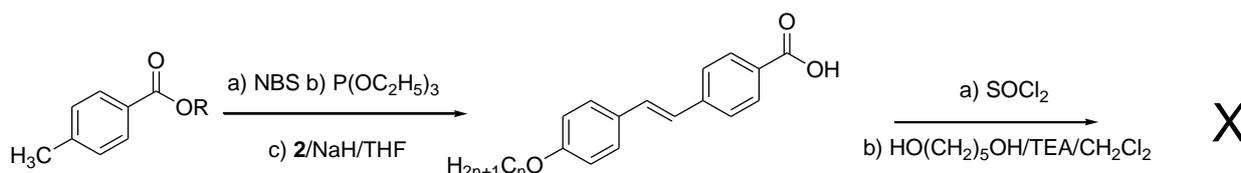


Figura 3.2. Síntesis fallida de los dímeros **n-St5**.

Se eligió entonces una estrategia sintética “de adentro hacia afuera” donde la reacción de formación del doble enlace C=C era la última reacción en la síntesis de los dímeros. Para ello se sintetizó en varios pasos el precursor **7** partiendo del ácido p-metilbenzoico, **Figura 3.3**. Primero se obtuvo el cloruro de ácido **3** y luego se adicionó al espaciador flexible para dar **4**. Finalmente, se sintetizó el dibromuro **6**, que no pudo ser obtenido de manera directa por monobromación de las posiciones bencílicas con dos equivalentes de NBS porque se obtuvo una mezcla de compuestos monobromados, dibromados y tribromados de la cual no fue posible aislar, después de mucho trabajo de purificación, más que un porcentaje mínimo de **6**. Sin embargo, se pudo obtener **6** con un rendimiento de ~20% por tratamiento de **4** con un exceso de NBS y empleando un procedimiento que selectivamente elimina las estructuras dibromadas en **5** dejando solo un bromo en cada posición bencílica.³⁹ Por último, el tratamiento de **6** con trietilfosfito rindió el difosfonato **7** que se empleó junto con los aldehídos **2** para sintetizar los dímeros.

³⁹ Liu, P., Chen, Y., Deng, J., Tu, Y. An efficient method for the preparation of benzylic bromides. *Synthesis*, **2001**, 14, 2078-2080.

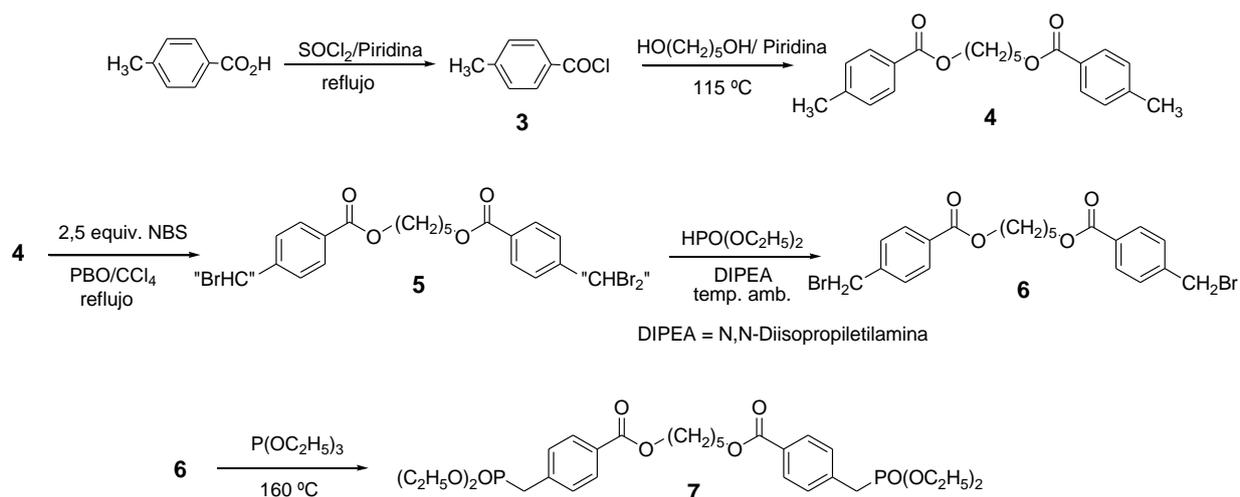


Figura 3.3. Síntesis del precursor 7.

Los dímeros **n-St5** se prepararon mediante el acoplamiento de Horner-Wadsworth-Emmons que utiliza carbaniones estabilizados con el grupo fosfonato dado que esta reacción favorece la producción de alquenos con configuración E cuando se la compara con la reacción de Wittig tradicional, **Figura 3.4**.

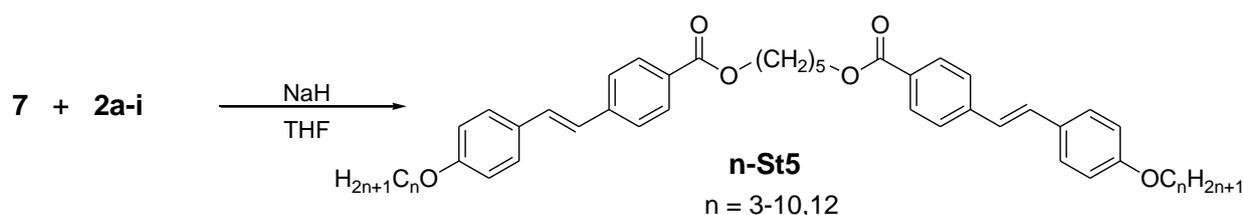


Figura 3.4. Síntesis de los dímeros **n-St5**.

3.1.3. Comportamiento mesomórfico de los dímeros **n-St5**

El comportamiento mesomórfico de los dímeros se caracterizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopía óptica de luz polarizada (MLP) y difracción de rayos X (DRX) de polvo. La **Tabla 3.1** muestra las temperaturas de transición y las entalpías asociadas obtenidas de los termogramas de DSC de los diésteres en el ciclo de enfriamiento a una velocidad de 5 °C/min y resume las observaciones térmicas, ópticas y de DRX mediante la asignación del tipo de mesofase que ocurre entre las transiciones térmicas registradas. Todos los dímeros son cristales líquidos enantiotrópicos que presentan fases esmécticas fluidas (SmA, SmC) y hexagonales (SmB, SmF/I) y cristales blandos (CrE, CrG/J y CrH/K). Ninguno de los dímeros forma fases nemáticas.

Tabla 3.1 Comportamiento térmico de los dímeros **n-St5**^{a)}

	n	Transición	T/°C	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/R^c$
3-St5	3	Cr-sCrX ^{b)}	180	9,71	2,6
		sCrX-SmC _A	190	25,5	6,6
		SmC _A -I	202	16,4	4,1
4-St5	4	Cr-sCrX ^{b)}	175	22,1	5,9
		sCrX-SmC _A	176	19,1	5,1
		SmC _A -I	201	20,0	5,1
5-St5	5	Cr-sCr ^{b)}	131	11,1	3,3
		sCr-CrH ^{b)}	147	1,0	0,3
		CrH-CrG	150	3,2	0,9
		CrG-SmC _A	165	8,9	2,4
		SmC _A -I	188	19,4	5,1
6-St5	6	Cr-CrH ^{b)}	129	4,3	1,3
		CrH-CrG	131	3,1	0,9
		CrG-SmC _A	151	7,1	2,0
		SmC _A -I	177	18,4	4,9
7-St5	7	Cr-CrE ^{b)}	121	9,7	2,0
		CrE-SmF	130	6,0	2,1
		SmF-SmC _A	145	7,5	2,2
		SmC _A -I	168	18,8	5,1
8-St5	8	Cr-Cr ^{b)}	97	25,3	8,2
		CrE-SmB	138	5,8	1,7
		SmB-SmC _A	143	11,6	3,4
		SmC _A -I	157	18,0	5,0
9-St5	9	Cr-sCr ^{b)}	106	20,5	6,5
		sCr-CrE ^{b)}	117	6,9	2,1
		CrE-SmB	145	6,0	1,7
		SmB-SmA	152	13,0	3,7
		SmA-I	157	18,1	5,1
10-St5	10	Cr-CrE ^{b)}	119	38,7	11,9
		CrE-SmB	146	5,1	1,5
		SmB-SmA	154	10,3	2,9
		SmA	157	15,3	4,3
12-St5	12	Cr-CrE ^{b)}	117	39,7	12,3
		CrE-SmB	148	3,9	1,1
		SmB-SmA	156	10,0	2,8
		SmA-I	158	15,4	4,3

a) Primer ciclo de enfriamiento del DSC, salvo indicado, 5 °C/min. b) Registrado en el primer ciclo de calentamiento. c) Entropía molar reducida, adimensional.

El comportamiento mesomórfico de los dímeros con las cadenas terminales más cortas, **3-St5** y **4-St5** es parecido, **Figura 3.5**. En ambos dímeros la transición de fusión solo se observa en el primer ciclo de calentamiento (1CC) de la traza de DSC, mientras que el ciclo de enfriamiento (1CE) y el subsecuente ciclo de calentamiento (2CC) muestran solo dos transiciones térmicas de primer orden. Tanto la primera como la segunda transición poseen

grandes cambios de entropía asociadas (expresadas como la cantidad adimensional $\Delta S/R$, donde $\Delta S = \Delta H/T$), **Tabla 3.1**, esto implica que hay un aumento significativo del desorden. En particular, es evidente que la transición a la fase isotrópica sucede desde una fase que posee bastante orden lo cual sugiere que no se trata de una isotropización desde una fase nemática. Las transiciones a mayor temperatura corresponden a la temperatura de isotropización, T_i , lo que fue confirmado por MLP.

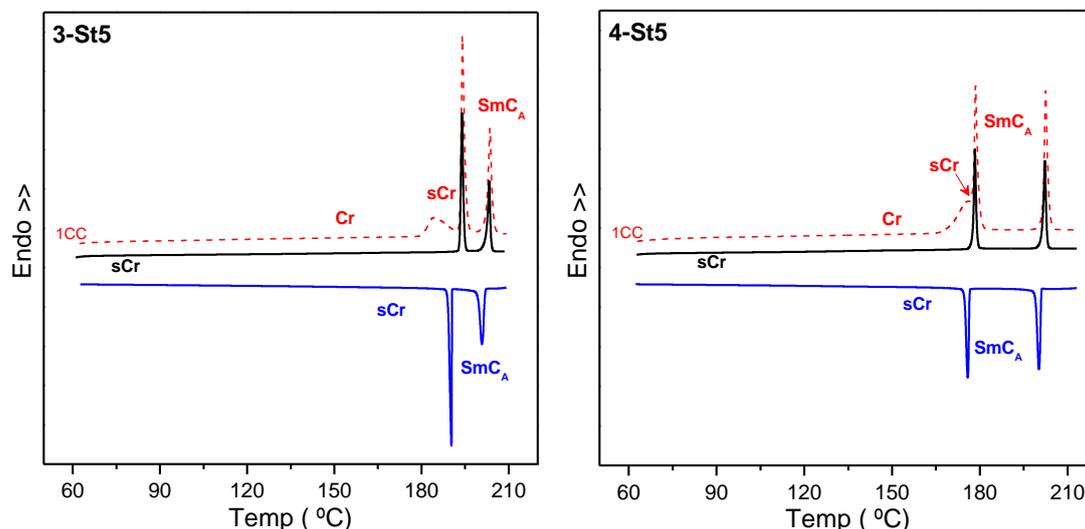


Figura 3.5. Trazas de DSC de los dímeros **3-St5** y **4-St5**. Primer ciclo de calentamiento (1CC), líneas de trazos.

Cuando se calienta por encima de la segunda transición una muestra delgada del compuesto **3-St5** que fue preparada fundiendo una muy pequeña cantidad de compuesto entre dos placas de vidrio no tratado y se la analiza por MLP, a 205 °C se observa un campo óptico completamente negro típico de un líquido isotrópico. Al disminuir la temperatura se observa que a 202 °C comienzan a aparecer esferulitas sobre el fondo isotrópico, **Figura 3.6a**, las cuales no son típicas de una fase esméctica A o C ya que estas mesofases generalmente se separan del líquido isotrópico formando bastones durante la transición que luego coalescen en una textura abanico, ver **Figura 1.49** (pag. 46). En este caso, las esferulitas coalescen formando una textura abanico, con estructuras poligonales en los extremos de los abanicos, similar a las observadas en fases esmécticas, **Figura 3.6b**.

El patrón de difracción de rayos X de polvo de esta mesofase (195 °C) muestra una reflexión (001) interna, aguda e intensa, y otra reflexión (002) débil que corresponden a las distancias de 19,3 Å y 9,7 Å en una proporción 1:2; indicando así la formación de una organización laminar. En la **Tabla 3.2** (ver página 74) se resumen los espaciamientos d_{001} observados en las distintas mesofases de los dímeros **n-St5**.

Estas reflexiones internas están acompañadas por una reflexión difusa ancha a $2\theta \sim 20^\circ$ que refleja el estado casi líquido de las cadenas alifáticas fundidas, **Figura 3.7a**. Aunque este

patrón de difracción indica que **3-St5** forma una organización esméctica, la información provista por DRX y la textura abanico de la **Figura 3.6b** no permiten discernir si la mesofase es ortogonal (SmA) o inclinada (SmC).

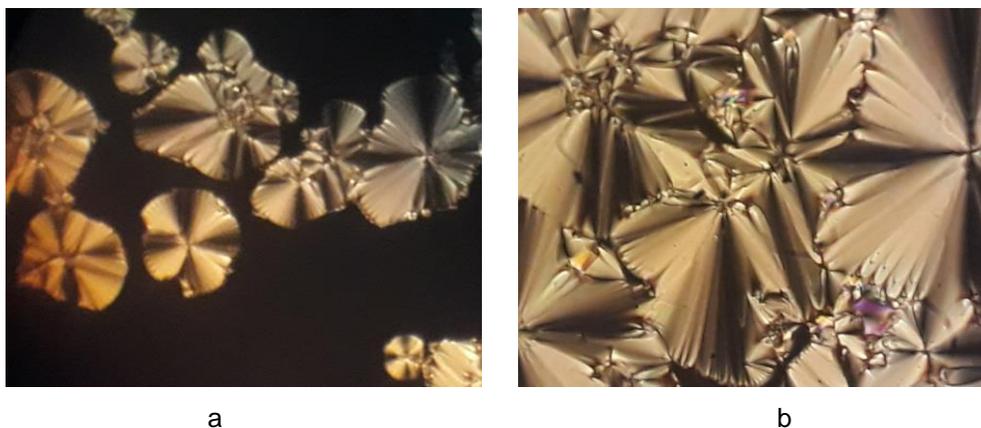


Figura 3.6. Dímero **3-St5**. a) Esferulitas en medio isotrópico, 202 °C. b) Textura abanico natural, placas de vidrio no tratadas, 195 °C.

Sin embargo, cuando se orienta mecánicamente la muestra por frotación (se mueve la placa superior hacia adelante y atrás en una única dirección manteniendo la inferior fija) para obtener una organización planar del compuesto encerrado entre las dos placas de vidrio,⁴⁰ la textura abanico natural observada a 195 °C se transforma en una textura schlieren, **Figura 3.7b**. Estas texturas son observadas en fases nemática y SmC, y no se presentan en SmA. Típicamente, las texturas schlieren de fases nemáticas presentan defectos con dos y cuatro escobillas y las fases SmC solo presentan defectos con cuatro escobillas.

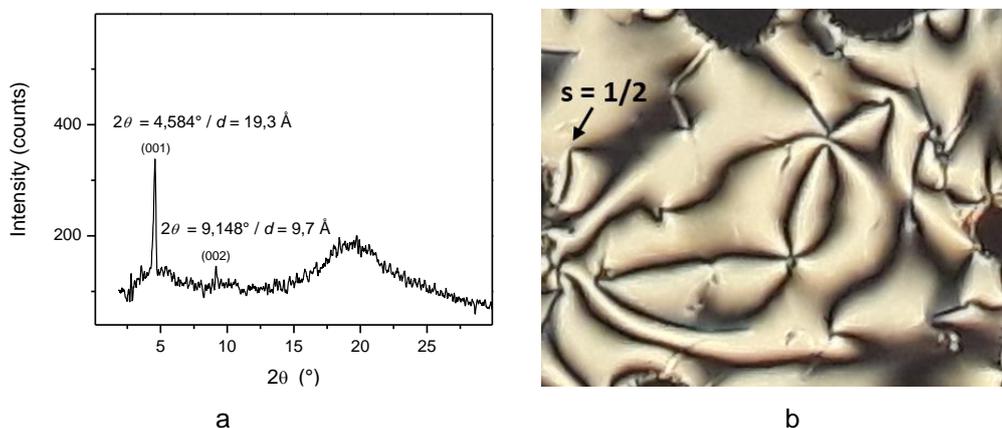


Figura 3.7. Dímero **3-St5**. a) Patrón de difracción de rayos X de polvo, 195 °C. b) Textura schlieren, luego de frotar, placas de vidrio no tratadas, 195 °C.

Sin embargo, la textura schlieren de la **Figura 3.7b** muestra defectos con dos ($s = 1/2$) y cuatro escobillas, indicando que se trata de una fase esméctica inclinada con un ordenamiento entre capas anticlinal, SmC_A, ver **Figura 3.8**. En estas organizaciones laminares el ángulo de

⁴⁰ Introduction to Defect Textures in Liquid Crystals. J. W. Goodby in Handbook of visual display technology, 1289-1314, 2012.

inclinación de los mesógenos dentro de la capa con respecto a la normal toma orientaciones opuestas las capas adyacentes y sus texturas schlieren presentan defectos con dos ($s = 1/2$), cuatro ($s = 1$), y ocasionalmente seis ($s = 3/2$) escobillas.

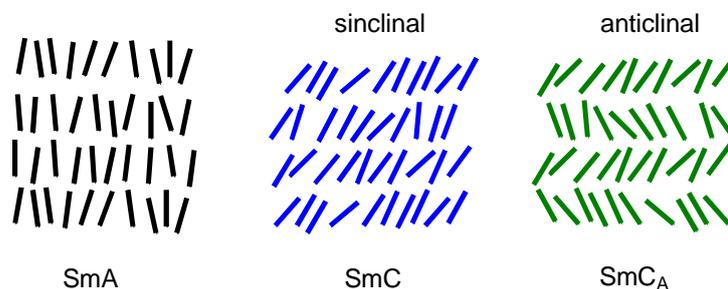


Figura 3.8. Vista lateral de fases fluidas con moléculas calamíticas ordenadas en capas. Fase ortogonal SmA, fase esméctica C común (SmC) con los mesógenos orientados de manera sinclinal (cada capa posee el mismo ángulo promedio), y fase esméctica C anticlinal (SmC_A) con los mesógenos orientados de manera anticlinal (las capas poseen el mismo ángulo promedio alternados de manera opuesta).

Cuando se disminuye aún más la temperatura, a 190 °C la fase SmC_A se transforma rápidamente (~ un segundo) en un cristal blando no identificado, sCrX (soft cristal), como muestra su patrón de difracción a 185 °C, **Figura 3.9a**, que: A) presenta un gran aumento en la intensidad de la reflexión (002) que indica un incremento de la longitud de correlación (o sea que el orden posicional de las capas de mesógenos es de más largo rango), mientras que el espesor de la capa ($d_{001} = 19.2 \text{ \AA}$) es similar al de la fase SmC_A ($d_{001} = 19.3 \text{ \AA}$) por lo que se asume que esta mesofase también es de tipo inclinado. Los espaciamientos d_{001} observados en las distintas mesofases de los dímeros **n-St5** se muestran en la **Tabla 3.2**, y B) hay varias reflexiones agudas en zona externa ($2\theta \sim 20^\circ$) que son producto del ordenamiento lateral de largo rango de los mesógenos dentro de la capa y que indican una organización de cristal blando. La ausencia de patrones de DRX de muestras orientadas impide asignar esta mesofase a alguna de las cuatro organizaciones cristal blando inclinadas, ya sean hexagonales (CrG o CrJ) o monoclinicas (CrH o CrK), (ver sección 1.2.3).

La transición a 190 °C entre las fases SmC_A y sCr también se observó por MLP, **Figura 3.9b**. A esta temperatura se observa el cambio desde la textura abanico a una textura tipo mosaico estriada con zonas paramorfas arqueadas, que se conservan a temperaturas más bajas. Cuando la muestra fotografiada a 190 °C se enfría a 180 °C se obtiene la textura mostrada en la **Figura 3.9c**. Disminuyendo aún más la temperatura a 120 °C esta textura se conserva, **Figura 3.9d**, el único cambio significativo es la aparición de líneas de fractura debido a la contracción de la muestra. Los patrones DRX del ciclo de calentamiento en el intervalo 50-180 °C corresponden a los de un cristal (ver Anexo 1.1) mientras que a 190 °C se registró un difractograma correspondiente a un sCrX similar al mostrado en la **Figura 3.9a**, posteriormente en el ciclo de enfriamiento entre 190 °C y 50 °C solo se registraron los patrones

correspondientes al sCr. Así, la evidencia de DSC, MLP y DRX muestran que **3-St5** no recristaliza en el CE.

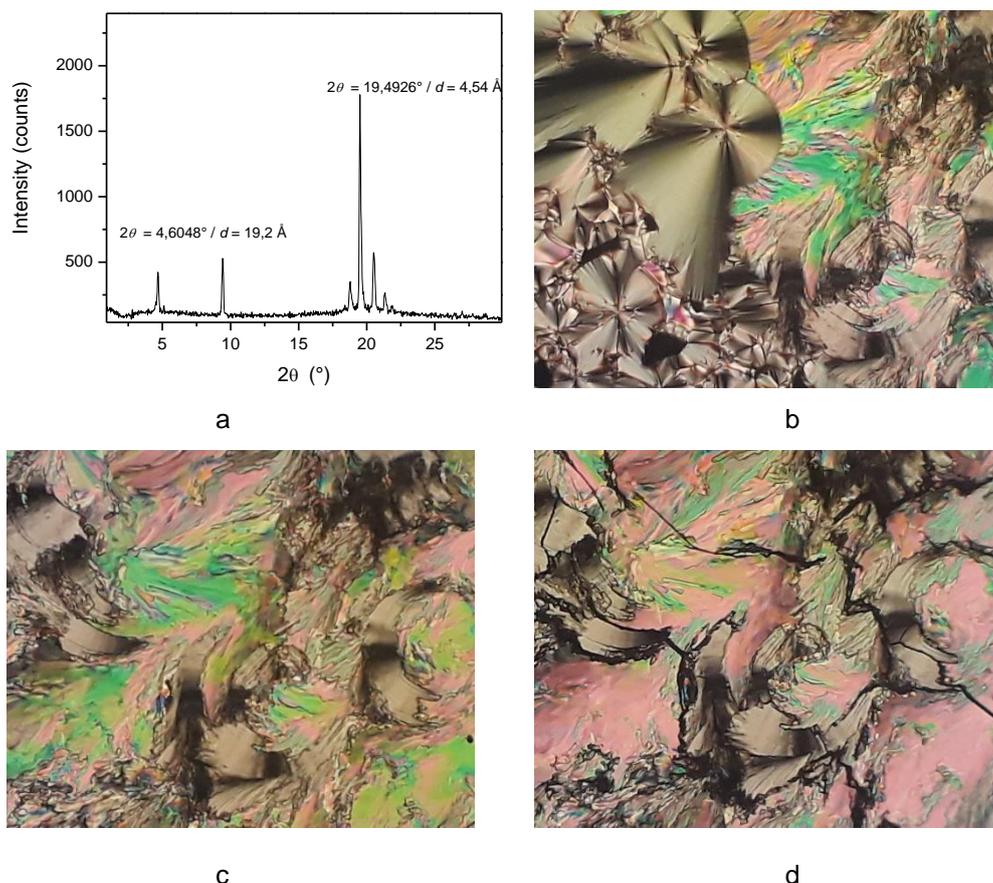


Figura 3.9. Dímero **3-St5**. a) Patrón de difracción de rayos X, 185 °C, CE. b) Transición entre la fase SmC_A (mitad izquierda) y el cristal blando sCrX (mitad derecha), 190 °C. c) Textura tipo mosaico formada desde la textura abanico, 180 °C. d) Misma zona que en c, 120 °C.

El patrón de difracción de rayos X a 190 °C del dímero **4-St5** es similar al del dímero **3-St5** mostrado en la **Figura 3.7** y es consistente con una mesofase esméctica fluida, ya que presenta una reflexión aguda (001) que corresponde al espesor de las capas ($d = 20,2 \text{ \AA}$) y una reflexión difusa ancha a $2\theta \sim 20^\circ$. El análisis mediante MLP del dímero **4-St5** muestra que al enfriar desde el líquido isotrópico a 201 °C se forman esferulitas cuya coalescencia origina una textura abanico natural propia de organizaciones esmécticas, **Figura 3.10a**. Luego de frotar la muestra se logra una organización planar que presenta una textura schlieren que en este caso presenta defectos con dos ($s = 1/2$) y seis ($s = 3/2$) escobillas que confirman la formación de una organización SmC anticlinal, SmC_A, **Figura 3.10b**.



Figura 3.10. Dímero **4-St5**. a) Textura abanico natural, fase SmC_A , placas de vidrio no tratadas, 190 °C b) Textura schlieren de la fase SmC_A , luego de frotar, placas de vidrio no tratadas, 190 °C.

El diagrama de DRX de la **Figura 3.11a** se registró a la temperatura de transición entre las fases, 175 °C, y corresponde a una mezcla de la fase esméctica SmC_A y de la fase cristal blando inclinado. La zona de las reflexiones externas del diagrama se compone de una reflexión difusa ancha que refleja el estado casi líquido de las cadenas alifáticas fundidas en la fase SmC_A sobre la que se superpone un patrón de reflexiones agudas similar al observado para la fase sCr de **3-St5**. Los espaciamientos en ambas mesofases son similares, lo que indica que ambas son inclinadas. Las texturas mosaico, **Figura 3.11b**, observadas por debajo de 175 °C poseen mosaicos más definidos que los observados para la fase cristal blando de **3-St5**.

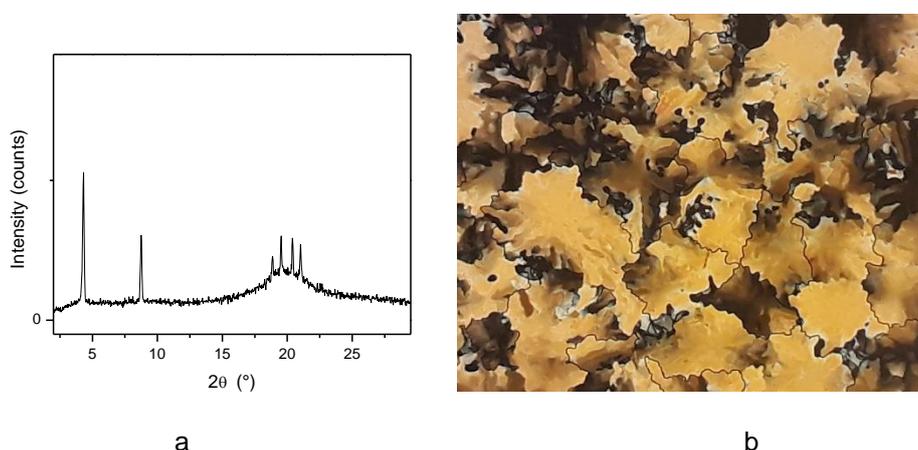


Figura 3.11. Dímero **4-St5**. a) Patrón de difracción de rayos X de polvo, 175 °C, CE. b) Textura mosaico, fase sCr , 161 °C.

Los patrones de difracción de **4-St5** en el ciclo de calentamiento (intervalo 50-160 °C) corresponden a los de un cristal, **Figura 3.12**. La traza de DSC muestra que la fusión del cristal al sCr es seguida muy de cerca por la transición a la fase SmC . Por ello, se registró un difractograma a 170 °C que consiste en una mezcla de las fases Cr y sCr . Notablemente, a 180 °C el difractograma registrado se asemeja al de una fase esméctica hexática, donde el

angostamiento de una reflexión difusa ancha indica un aumento del orden dentro de la capa esméctica con ordenamientos hexagonales de corto rango, que posiblemente sea solo una estructura transicional, la cual fue reemplazada a mayores temperaturas por el patrón típico de una fase esméctica fluida. Posteriormente, en el ciclo de enfriamiento solo se registró el patrón de la fase SmC_A , y entre 170 °C y 50 °C solo se registraron los patrones correspondientes al sCr.

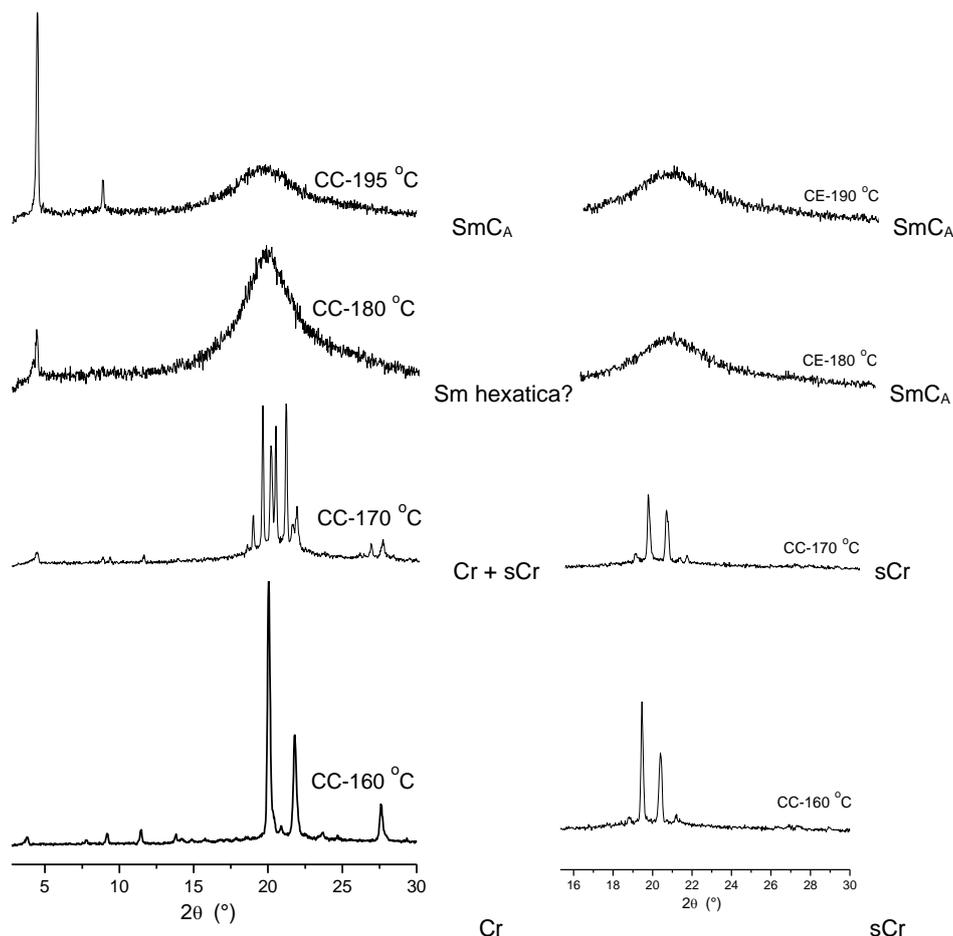


Figura 3.12. Dímero **4-St5**. Patrones de DRX de polvo en el ciclo de calentamiento (CC), izquierda, y en el ciclo de enfriamiento (CE), derecha.

En resumen, los dímeros con cadenas terminales cortas propil y butil, **3-St5** y **4-St5**, presentan un comportamiento mesomórfico similar, cada uno presenta una sola mesofase fluida enantiotrópica, SmC_A . Así, ambos dímeros se organizan en fases inclinadas con ordenamientos anticlinales, SmC_A , que a menor temperatura forman cristales blandos inclinados, pero la ausencia de patrones de DRX de muestras orientadas impide diferenciar entre las distintas fases de cristales blandos.

Los siguientes dos dímeros **n-St5** con cadenas terminales más largas, $n = 5$ y 6 , presentan comportamientos térmicos muy parecidos. La **Figura 3.13** muestra que sus trazas de DSC presentan al menos tres transiciones de primer orden y no dos transiciones como los

dímeros con $n = 3$ y 4 . Curiosamente las transiciones que ocurren a temperaturas más bajas poseen las entropías molares reducidas, $\Delta S/R$, más pequeñas ($\sim 1, 2$ y 5), siendo la transición que ocurre a mayor temperatura la que presenta el mayor cambio entrópico y por lo tanto la mayor pérdida de orden.

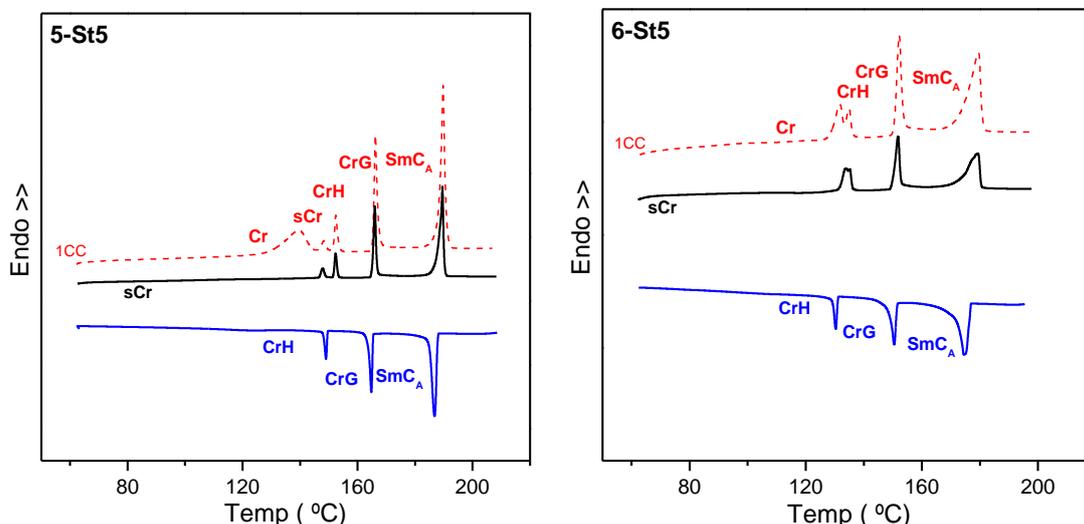


Figura 3.13. Trazas de DSC de los dímeros **5-St5** y **6-St5**. Primer ciclo de calentamiento (1CC), líneas de trazos.

Los resultados de MLP para el dímero **5-St5** obtenidos utilizando vidrio como soporte (serie 1a-c) y vidrio silanizado con DTS, un agente promotor de ordenamientos homeotrópicos, (serie 2a-c) se muestran en la **Figura 3.14**. La serie realizada sin tratamiento en el vidrio soporte muestra que para la fase de mayor temperatura la textura natural es la abanico (**1a**) que se forma a partir de esferulitas (Anexo 1.2). El tratamiento de la superficie de la placa no genera texturas no birrefringentes (homeotrópicas), que aparecen si la fase es ortogonal (SmA), mientras que el frotamiento produce la textura schlieren (**2a**) típica de las fases esmécticas inclinadas anticlinales, SmC_A . Esta asignación se complementa con la observación del patrón de DRX típico de una fase esméctica con una reflexión aguda (d_{001}), Tabla 3.2, **Figura 3.15a**.

La fase intermedia muestra una estructura abanico (**1b**), paramorfa de la textura de la fase anterior, donde ahora el fondo de los abanicos posee líneas de disclinación y mosaicos pequeños, mientras que la textura mosaico **2b**, que proviene de la schlieren **2a**, posee plaquetas grandes y brillantes que junto con el patrón de DRX sugiere que se trata de un cristal blando hexagonal inclinado CrG.⁴¹

Al disminuir la temperatura, el espaciamiento laminar no cambia, indicando que la fase CrG se reordena en otro sCr inclinado. Mientras que la textura paramorfa mosaico **1c** es de

⁴¹ Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystal-Textures and Structures*, 1984, p. 115.

poca ayuda, la textura característica de mosaicos con líneas entrecruzadas **2c** sugiere que la fase formada es un cristal blando monoclinico inclinado CrH.⁴²

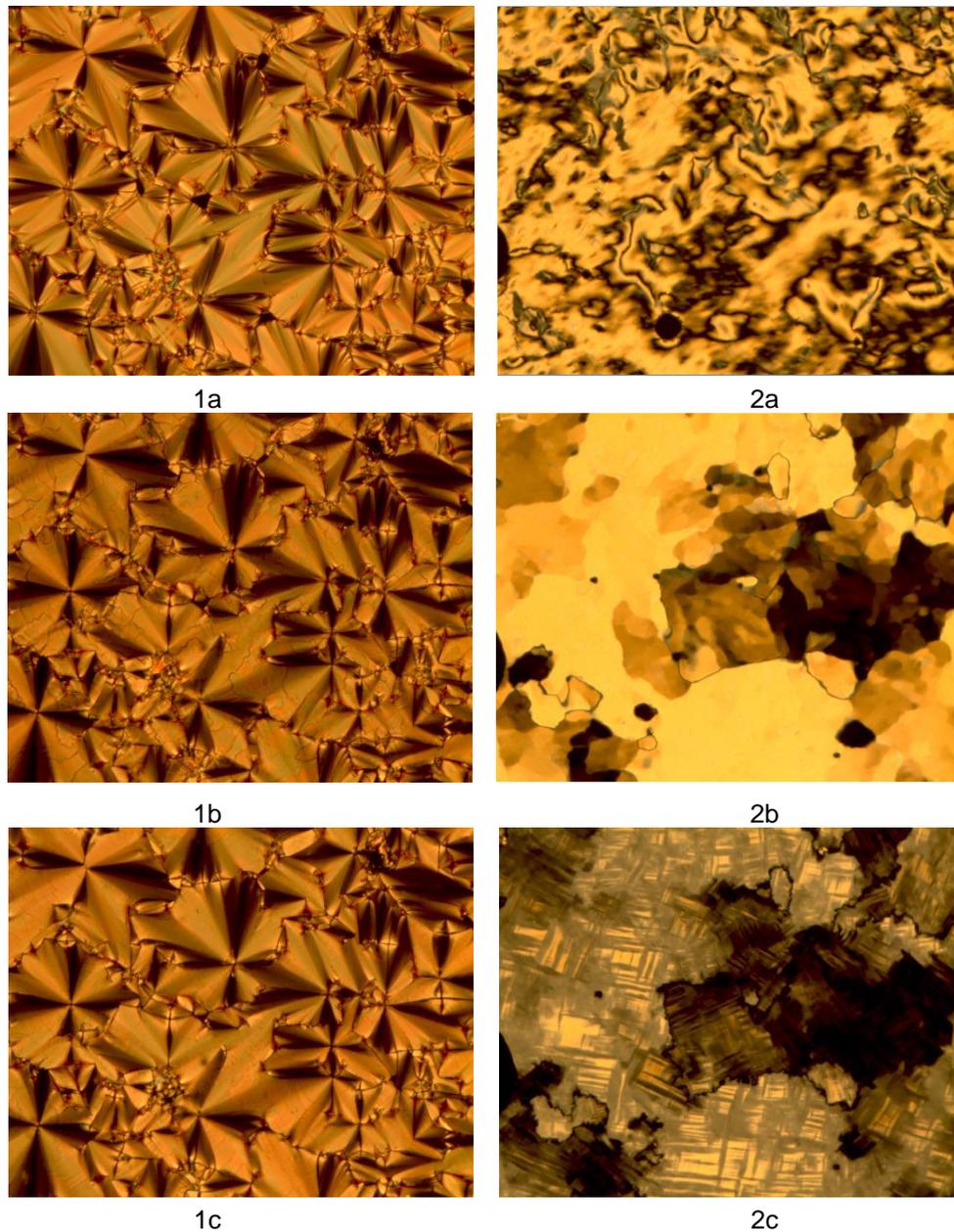


Figura 3.14. Dímero **5-St5**, 1a-c: vidrio común, 2a-c: vidrio silanizado, 300x. 1a) Textura abanico, SmCA, 173 °C. 1b) Textura abanico polimorfa, CrG, 153 °C. 1c) Textura abanico paramorfa, CrH, 120 °C. 2a) Textura schlieren, SmCA, 184 °C. 2b) Textura mosaico, CrG, 153 °C. 2c) Textura mosaico con líneas entrecruzadas, CrH, 148 °C.

⁴² Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystal-Textures and Structures*, 1984, p. 124-125.

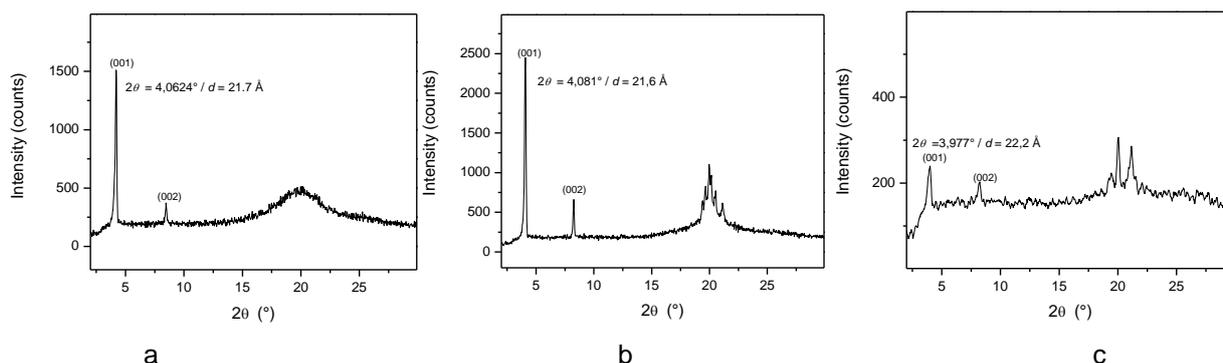


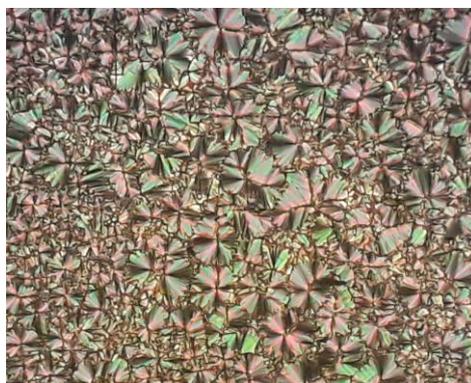
Figura 3.15. Dímero **5-St5**. Patrones de DRX de polvo en el ciclo de enfriamiento (CE). a) 175 °C. b) 160 °C. c) 120 °C.

Los diagramas de DRX del siguiente dímero con cadenas terminales hexilo **6-St5** son similares a los mostrados en la **Figura 3.15** para **5-St5**, y muestran espaciamiento de capa similares ($d_{001} \sim 23 \text{ \AA}$) en las tres mesofases indicando así, que basándose en los resultados por MLP al igual que en el dímero con cadenas terminales pentilo, las mesofases observadas en el CE son inclinadas, Tabla 3.2.

Al disminuir la temperatura desde el estado isotrópico se observa por MLP que a 175 °C comienzan a aparecer esferulitas sobre el fondo isotrópico, **Figura 3.16a** que luego coalescen en una textura abanico, **3.16b**. Al frotar la muestra se obtiene la textura schlieren que presenta una birrefringencia baja y con defectos de dos ($s = 1/2$) escobillas que corresponde a una mesofase esméctica inclinada SmC_A , **3.16c**. Esta mesofase en la transición a la mesofase de menor temperatura, $T = 150 \text{ °C}$, cambia a una textura granulada tipo mosaico, **3.16d**, que luego desarrolla una textura mosaico con áreas pequeñas y baja birrefringencia, **3.16e**, que es un segundo tipo de textura mosaico, observado en las fases CrG cuando proviene de una mesofase con baja birrefringencia⁴³ como por ejemplo es la hexática ortogonal SmB. Finalmente, se observa una textura con líneas entrecruzadas, **3.16f**, que indica un ordenamiento inclinado y rectangular dentro de la capa (un patrón espiga) correspondiente a la fase CrH.



a



b

⁴³ Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystal-Textures and Structures*, 1984, p. 115.

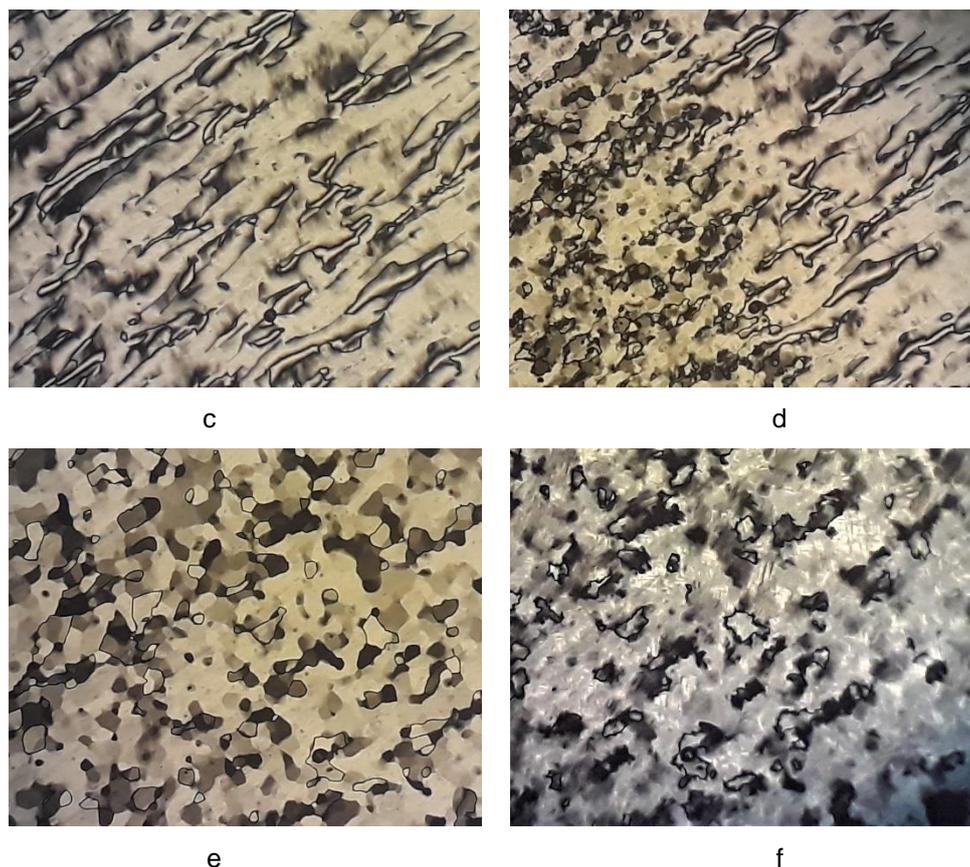


Figura 3.16. Dímero **6-St5**. a) Esferulitas en la transición I-SmCA, 175 °C. b) Textura abanico natural, SmCA, 160 °C. c) Textura schlieren (luego de frotar), SmCA, 162 °C. d) Textura de la transición SmCA-CrG (SmCA parte izquierda, CrG parte derecha), 150 °C. e) Textura mosaico, fase CrG, 145 °C. f) Textura mosaico, CrH, 145 °C.

Los cambios entrópicos para la transición sCr-sCr en ambos dímeros con $n = 5$ y 6 son pequeños ($\Delta S/R \sim 0,9$), están en el orden de una transición N-I en sistemas calamíticos de BMM, y son consistentes con una transición CrG-CrH entre los empaquetamientos hexagonal y monoclinico. En resumen, los dímeros con cadenas terminales pentil y hexil, **5-St5** y **6-St5**, se organizan en fases inclinadas con ordenamientos anticlinales en la secuencia CrH→CrG→SmCA. Sin embargo, en ausencia de mejores patrones de DRX y datos de DRX de muestras orientadas, esta asignación basada principalmente en MLP debe considerarse tentativa.

Los siguientes dímeros, **7-St5** y **8-St5**, presentan una mesofase esméctica fluida, una mesofase esméctica hexática y una mesofase cristalina blanda. Sus trazas de DSC se muestran en la **Figura 3.17**. Solo **8-St5** presenta una fracción de la cristalización tanto en el 1CE como en el 2CC.

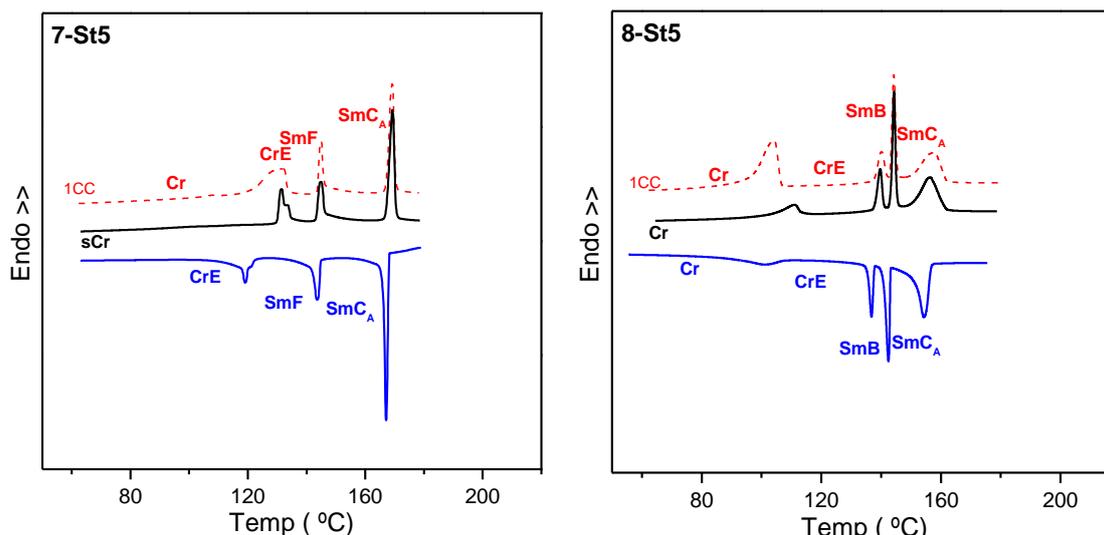


Figura 3.17. Trazas de DSC de los dímeros **7-St5** y **8-St5**. Primer ciclo de calentamiento (1CC), líneas de trazos.

Los resultados de las observaciones por MLP y los patrones de difracción de las tres mesofases de **7St5** están incluidos en la **Figura 3.18**. Disminuyendo la temperatura desde la fase isotrópica se observa la formación de esferulitas que luego coalescen en una textura abanico (ver Anexo 1.3), si esta textura es frotada se obtiene una textura schlieren con defectos con dos cepillos que, junto con el patrón de DRX, indican que es una fase SmC_A , **Figuras 3.18a** y **3.18b**.

La siguiente fase presenta en su patrón de DRX un angostamiento de la reflexión difusa ancha que indica la formación de una mesofase hexática, y que posee un espaciamiento $d_{(001)}$ similar al observado en la fase SmC_A , por lo que se puede concluir que se trata de una fase hexática inclinada, **Figuras 3.18c** y **3.18d**. Esta mesofase que muestra una textura schlieren-mosaico con líneas finas de mosaicos y cepillos schlieren es típica de la fase hexática inclinada SmF .^{44,45}

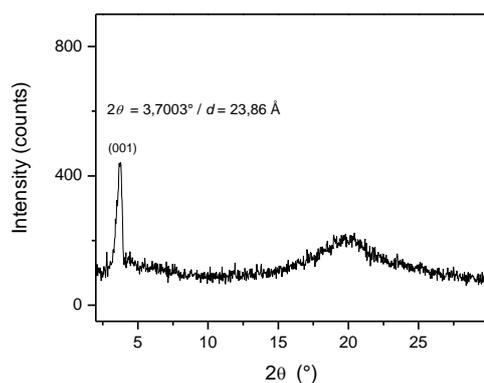
Continuando el enfriamiento, se observa una transición a una mesofase que presenta un patrón de DRX consistente con un ordenamiento ortorrómbico dentro de la capa (presencia de la reflexión $d_{(21)}$) que corresponde a un sCr ortogonal CrE, aunque esta fase, formada a partir de una fase hexática inclinada, no mostró ninguna de las texturas típicas de los CrE, **Figuras 3.18f**. Sin embargo, su espaciamiento $d_{(001)}$ es mayor que el espaciamiento observado para las dos fases anteriores, sugiriendo una transición de un ordenamiento inclinado a uno ortogonal. Se concluye que este dímero presenta la secuencia mesomorfa $CrE \rightarrow SmF \rightarrow SmC_A$.

⁴⁴ Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystal-Textures and Structures*, 1984, p. 131.

⁴⁵ Niezgodá, I., Jaworska, J., Pocięcha, D., Galewski, Z. The kinetics of the E-Z-E isomerisation and liquid-crystalline properties of selected azobenzene derivatives investigated by the prism of the ester group inversion. *Liq. Cryst.* **2015** 42, 1148-1158. Figura 6f.

El dímero con cadenas octilo, **8-St5**, muestra tres mesofases cuyos patrones de DRX son similares a los presentados por el dímero **7-St5**, ver Tabla 3.2. La fase de mayor temperatura luego de enfriar la muestra desde el estado isotrópico presenta por MLP la textura abanico natural y, usando vidrio silanizado y luego de frotar, la textura schlieren típica de una fase SmC_A , **Figuras 3.19**, 1a y 2a.

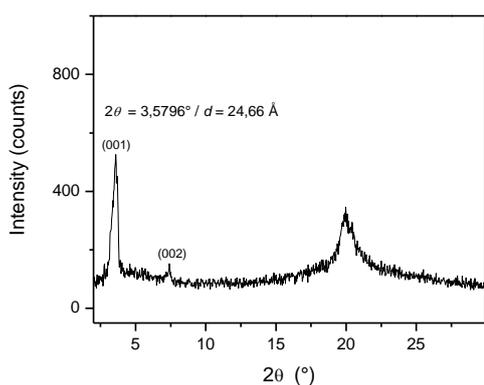
La fase intermedia, con patrón de DRX de tipo hexático y con un espaciamiento mayor que el observado para la fase SmC_A , $d_{(001)} (Sm \text{ hexática}) = 28,7 \text{ \AA}$ y $d_{(001)} (SmC_A) = 24,8 \text{ \AA}$, lo que sugiere un cambio de una fase inclinada a una fase ortogonal, presenta la textura abanico paramorfa pero con pequeños mosaicos sobre el fondo de los abanicos. Lo que es aún más significativo, en vidrio silanizado que promueve el ordenamiento molecular por anclaje homeotrópico, muestra una textura oscura pseudo-isotrópica (homeotrópica) con defectos birrefringentes paramorfos que indica que la mesofase es ortogonal, y junto con los datos de DRX permite asignar a este compuesto la mesofase hexática ortogonal SmB . **Figuras 3.19**, 1b y 2b.



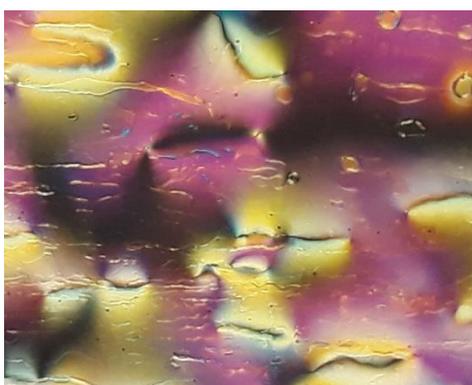
a



b



c



d

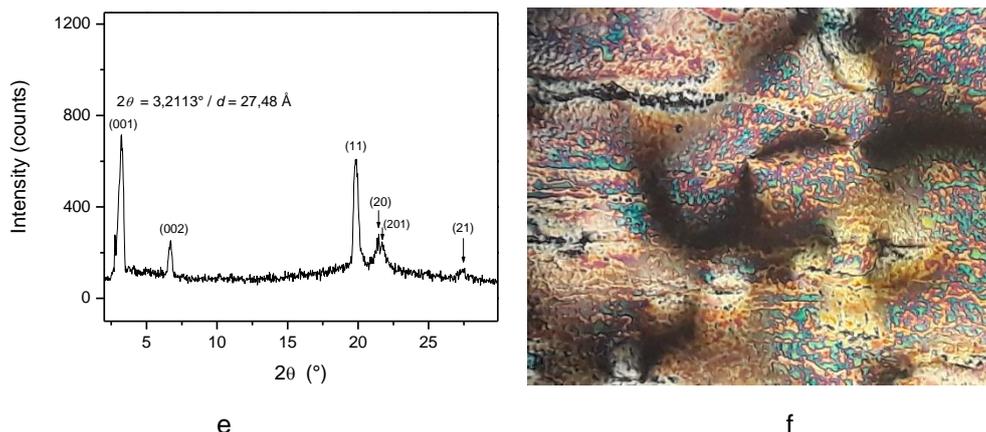
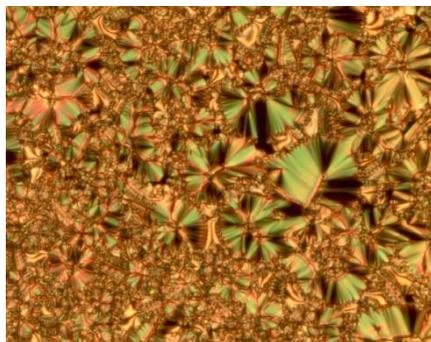
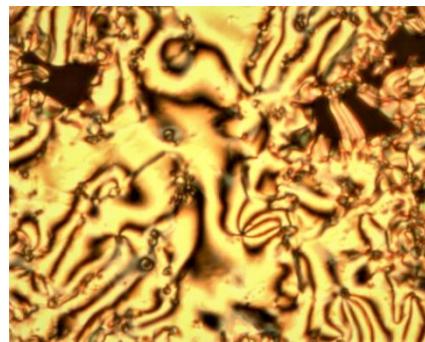


Figura 3.18. Dímero **7St5**. a) DRX de polvo a 150 °C. b) Textura schlieren, SmC_A (luego de frotar), 157°C. c) DRX a 130°C. d) Textura schlieren-mosaico, SmF, 137 °C. e) DRX a 115 °C. f) Textura no convencional, CrE, 117 °C.

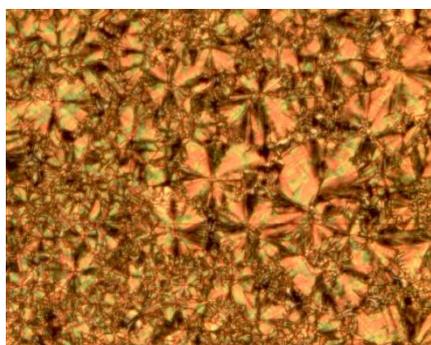
La mesofase de menor temperatura muestra un patrón de DRX típico de un cristal blando CrE con un espaciamiento similar al observado para la fase SmB, $d_{(001)}$ (CrE) = 29,9 Å; $d_{(001)}$ (Sm hexática) = 28,7 Å. Este compuesto muestra texturas típicas de una fase CrE.^{46,47} En la textura abanico, los abanicos paramorfos aparecen ahora cruzados en toda su extensión por arcos radiales dispuestos a distancias irregulares, **Figura 3.19, 1c**, mientras que la muestra alineada ortogonalmente muestra la textura platelet con áreas difusas típica, **Figura 3.19, 2c**. Se concluye que este dímero presenta la secuencia mesomófica CrE→SmB→SmC_A.



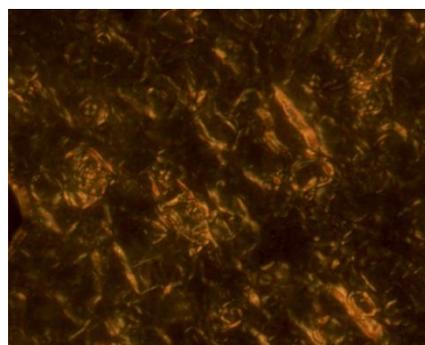
1a



2a



1b



2b

⁴⁶ Gray, G. W.; Goodby, J. W. *Smectic Liquid Crystal-Textures and Structures*, **1984**, p. 91. Figuras 32 y 89.

⁴⁷ Dierking, I. *Textures of liquid crystals*. John Wiley & Sons, **2003**, p 203-204.

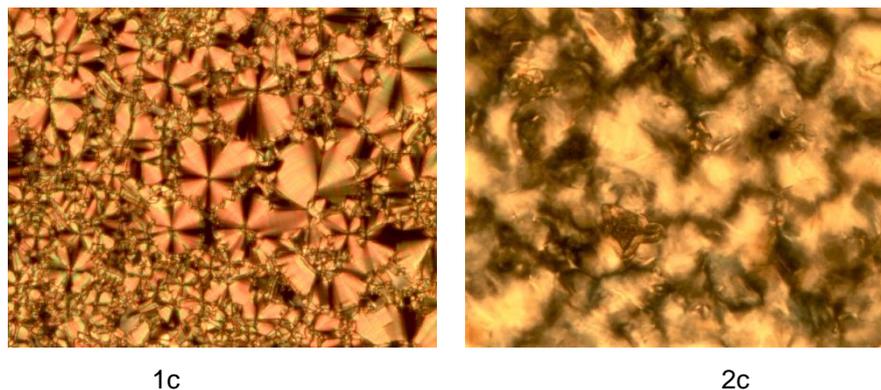
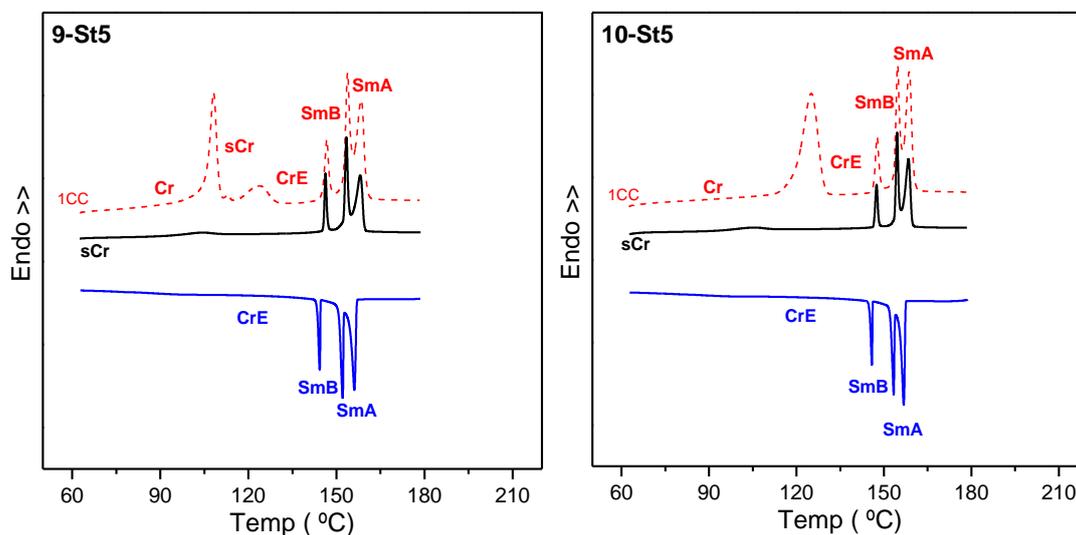


Figura 3.19. Dímero **8-St5**. 1a-c: vidrio común, 2a-c: vidrio silanizado, 300x. 1a) textura natural abanico, SmC_A, 145 °C, 1b) Textura abanico paramorfa, SmB, 143 °C, 1c) Textura abanico paramorfa con arcos, CrE, 137 °C. 2a) Textura schlieren, SmC_A, 145 °C, 2b) Textura homeotrópica con defectos birrefringentes paramorfos, SmB, 142 °C. 2c) Textura platelet, CrE, 118 °C. 200x

A menor temperatura, tal como se observa en la traza de DSC, el compuesto solo cristaliza parcialmente aunque mucho del ordenamiento de la fase CrE permanece, y muestra texturas paramorfos similares a las observadas para CrE aunque cruzadas por grietas debido a la contracción de la muestra, ver Anexo 1.4.

Los dímeros con las cadenas más largas nonil, decil y dodecil, **9-St5**, **10-St5** y **12-St5**, exhiben un comportamiento mesomórfico común. Sus trazas de DSC se muestran en la **Figura 3.20**. La transición de fusión solo se observa completamente en el 1CC, y los siguientes ciclos presentan solo una débil y ancha transición en el rango 100-110 °C. Se observa que la fase de mayor temperatura es desestabilizada gradualmente a medida que aumenta n.



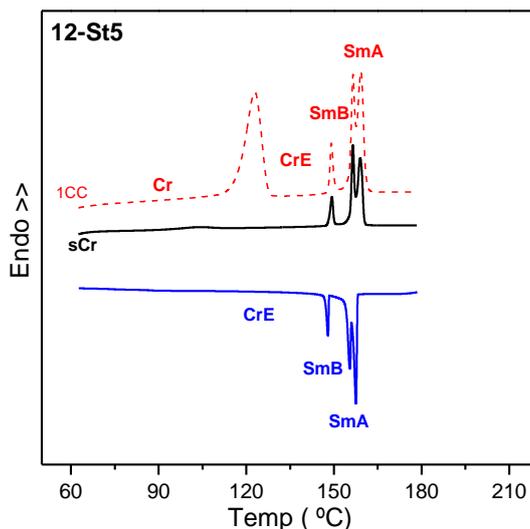
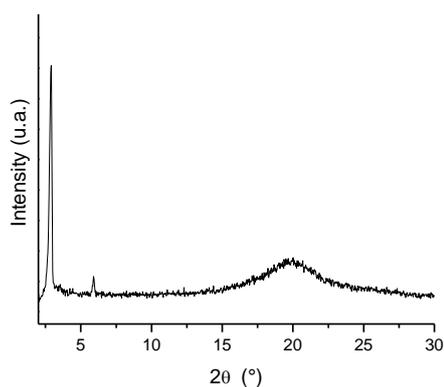


Figura 3.20. Trazas de DSC de los dímeros **9-St5**, **10-St5** y **12-St5**. Primer ciclo de calentamiento (1CC), líneas de trazos.

La **Figura 3.21a** muestra el patrón de DRX de la mesofase esméctica fluida del dímero **9-St5** y la textura de vetas oleosas sobre un fondo homeotrópico típicas de la fase SmA.⁴⁸ El patrón de DRX indica que la mesofase intermedia es esméctica ortogonal hexática, SmB, lo que queda evidente en el angostamiento de la señal en la zona de mayores ángulos y la tendencia a formar texturas con zonas homeotrópicas predominantes, **Figura 3.21b**. La fase a menor temperatura presenta un patrón de DRX correspondiente a un cristal blando CrE y texturas platelet características, **Figura 3.21c**. Para este dímero, las tres mesofases observadas en la secuencia CrE→SmB→SmA son ortogonales y presentan espaciamientos laminares comparables, ver Tabla 3.2.



a

⁴⁸ Dierking, I. *Textures of liquid crystals*. John Wiley & Sons, **2003**, p 189.

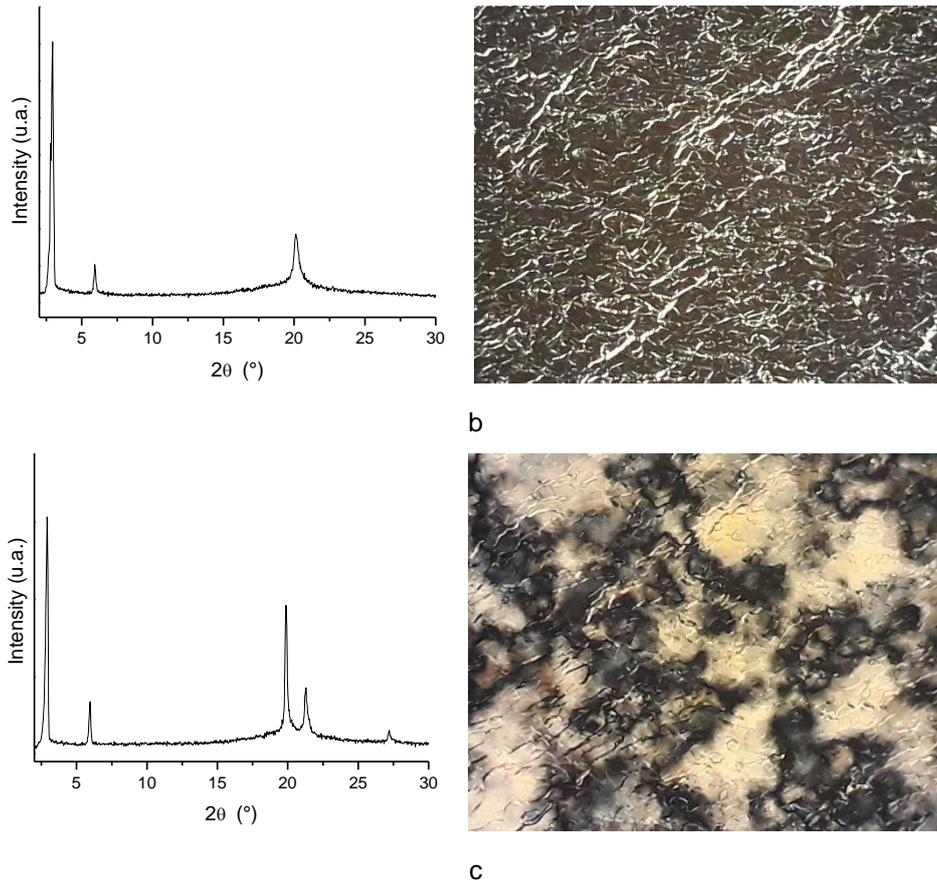
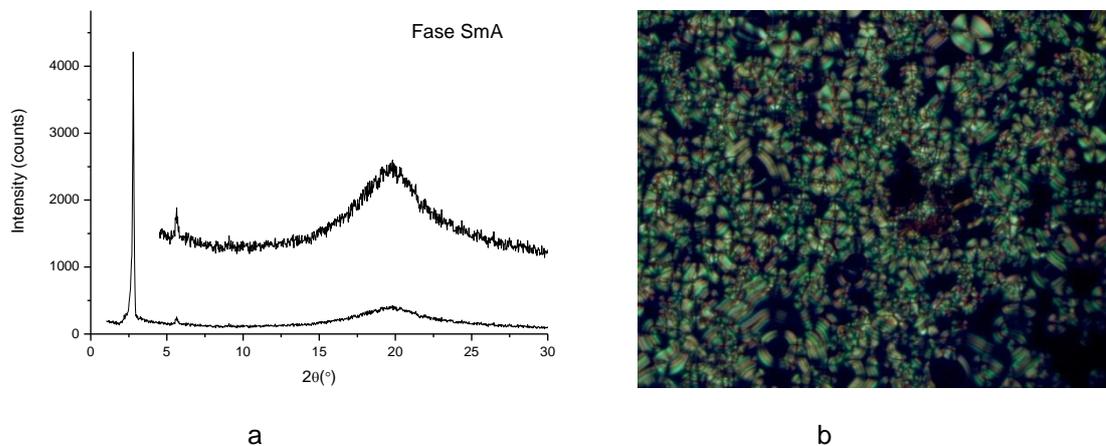


Figura 3.21. Dímero **9-St5**. a) Textura de trazos oleosos sobre fondo homeotrópico, SmA, 155 °C. DRX a 153 °C. b) Textura homeotrópica con estrías birrefringentes paramorfás (luego de frotar), SmB, 146 °C. DRX a 147 °C. c) Textura platelet, CrE, 140 °C. DRX a 141 °C. Vidrio silanizado. 300x

Un comportamiento mesomórfico similar se observó para el dímero **10-St5**, donde a medida que desciende la temperatura los patrones de DRX en la zona de mayores ángulos evidencian que se produce una transición desde el estado isotrópico a una fase esméctica fluida que luego pasa a una fase esméctica hexática, para transformarse después en un cristal blando, CrE, **Figura 3.22**.



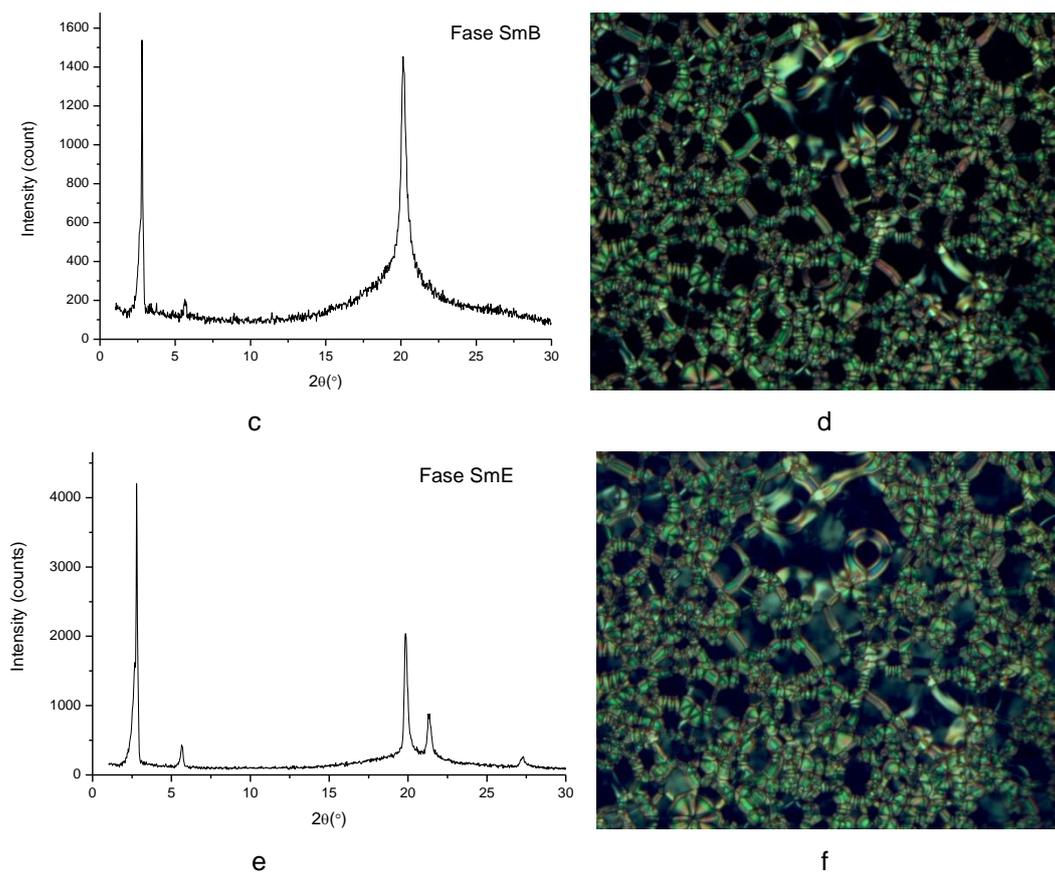


Figura 3.22. Dímero **10-St5**, a) Patrón DRX, 154 °C. b) Textura con vetas aceitosas sobre un fondo homeotrópico de la fase SmA, 154 °C. c) Patrón de DRX, 150 °C. d) Textura paramorfa de la fase SmB, 147 °C. e) Patrón de DRX, 140 °C. f) Textura paramorfa donde las zonas homeotrópicas han desarrollado la textura platelet de la fase CrE, 137 °C. Observaciones de MLP realizadas con vidrio común, 200x.

Las tres fases presentan espaciamientos laminares similares. Las texturas observadas en las fases intermedia y final son paramorfos de la textura natural de vetas oleosas sobre un fondo homeotrópico, **Figura 3.22**. Las zonas homeotrópicas de la textura correspondiente a la última fase desarrollan plaquetas (platelets) difuminadas que confirman que el dímero **10-St5** presenta la secuencia CrE→SmB→SmA. Observaciones con placas silanizadas y frotadas rindieron texturas platelet completas, ver Anexo 1.5.

Finalmente, se determinó que el dímero **12-St5** también presenta la secuencia mesomórfica de fases ortogonales CrE→SmB→SmA, con patrones de DRX y texturas similares a las observadas para los dímeros **9-St5** y **10-St5**, ver Anexo 1.6.

3.1.4 Análisis del comportamiento mesomórfico de los dímeros n-St5

El análisis conjunto del comportamiento mesomórfico de la serie de dímeros curvados **n-St5t** indica que son fuertemente esmectogénicos sin tendencia alguna a formar fases nemáticas. Todos los dímeros son cristales líquidos y presentan fases cristalinas blandas y esmécticas hexáticas y fluidas a medida que aumenta la temperatura (Tablas 3.1 y 3.2, y **Figura 3.23**).

Tabla 3.2 Espaciamiento laminar d^a) de las mesofases de los dímeros **n-St5** y longitudes moleculares L_p^b) calculadas por DFT.

n	Cristal blando				Sm hexática		Sm fluida		$L_p/2^b$
	d_{sCrX}^c	d_{CrH}	d_{CrG}	d_{CrE}	d_{SmF}	d_{SmB}	d_{SmCA}	d_{SmA}	
3	19,2						19,3		18,8
4	19,5						20,3		20,1
5		22,4	22,0				21,9		20,7
6		23,7	23,4				22,7		21,9
7				27,5	24,7		23,9		22,7
8				29,9		28,7	24,8		24,0
9				30,4		30,4		30,5	24,6
10				31,7		31,8		32,0	25,9
12				35,0		35,1		35,3	27,9

a) Espaciamiento laminar en Å (DRX). b) Longitud molecular L_p calculada con el método PBEh-3c. Promedio ponderado de la longitud de cada uno de los conformeros en función de sus energías relativas utilizando la distribución de Boltzman. $L/2$ de conformaciones. c) Fase sCr sin identificar.

Los dímeros más cortos con $n = 3,4,5$ y 6 presentan fases inclinadas cristalinas blandas y una fase esméctica fluida anticlinal SmC_A . Los dímeros con cadenas terminales con mayor longitud ($n = 7,8,9,10,12$) poseen una fase hexática con orden de corto alcance, situada entre la fase esméctica sin orden posicional dentro de la capa y la fase sCr con orden posicional de largo alcance.

Notablemente, también se observa una transición gradual del ordenamiento inclinado a ordenamientos ortogonales en las mesofases, o sea, a ordenamientos que no son comunes en dímeros acodados. Esto ocurre primero en las fases más ordenadas, en **7-St5** en la fase sCr y en **8-St5** en las fases sCr y hexática. Este cambio es completo en los dímeros más largos, $n = 9, 10$ y 12, que presentan las mesofases ortogonales CrE, SmB y SmA. Los espaciamentos laminares $d_{(001)}$ en la Tabla 3.2 resumen claramente el comportamiento descripto.

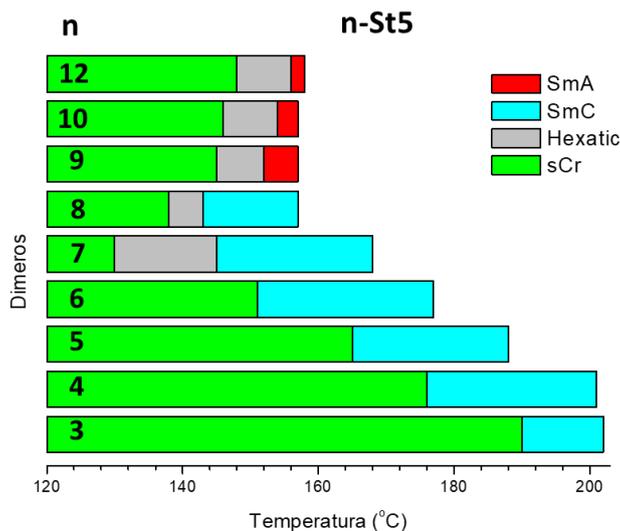


Figura 3.23. Comportamiento mesomórfico de los dímeros **n-St5**.

Con el objeto de correlacionar los espaciamentos laminares observados con la estructura molecular se realizó el modelamiento molecular de los dímeros **n-St5** mediante métodos DFT. Los cálculos se efectuaron mediante el método PBEh-3c en dímeros con las cadenas alifáticas dispuestas en conformaciones totalmente anti. La longitud molecular L se obtuvo midiendo en la estructura minimizada la distancia L^* correspondiente a la distancia entre los dos átomos de carbono extremos de las dos cadenas terminales, a la que se sumó el valor correspondiente a dos radios de van der Waals del grupo metilo, es decir, $L = L^* + 2 r_w(\text{CH}_3)$ con $r_w(\text{CH}_3) = 2 \text{ \AA}$.

En compuestos calamíticos clásicos con solo un grupo mesogénico es habitual elegir arbitrariamente el confórmero más extendido para efectuar las correlaciones entre los datos experimentales de espaciamentos $d_{(001)}$ y las extensiones moleculares calculadas L a lo largo de su eje longitudinal, lo cual da buenos resultados en general. La geometría curvada de los dímeros hace este enfoque insuficiente para calcular L . Por ejemplo, en el dímero **12-St5** los cambios en los ángulos diedros de los grupos funcionales ArCOOR y ArCH=CHAr producen variaciones de L entre los valores 26,4-29,1 Å , **Figura 3.24**.

Por ello, se estimó la longitud molecular L_p como el promedio ponderado de la longitud de cuatro confórmeros en función de sus energías relativas utilizando la distribución de Boltzman, ver Anexo 1.7. Los resultados obtenidos junto con los espaciamentos d de las capas esmécticas están resumidos en la Tabla 3.2.

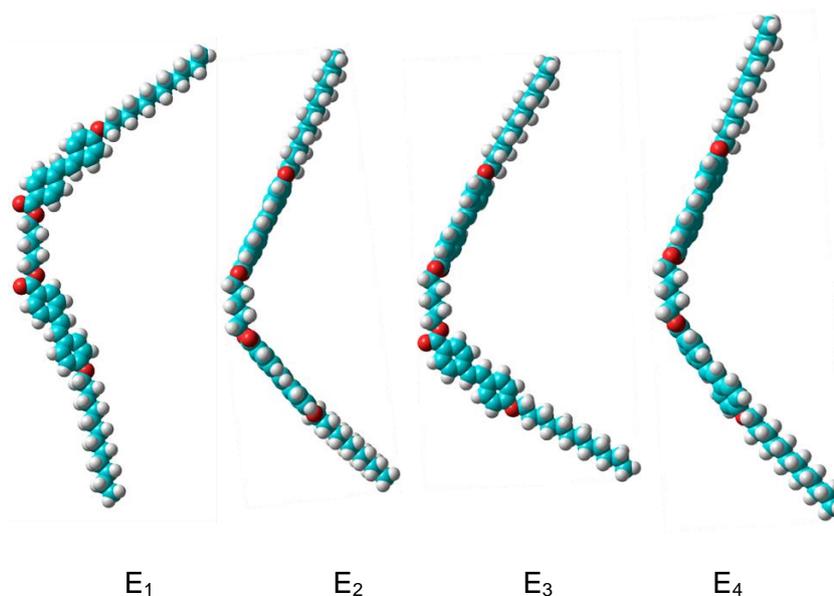
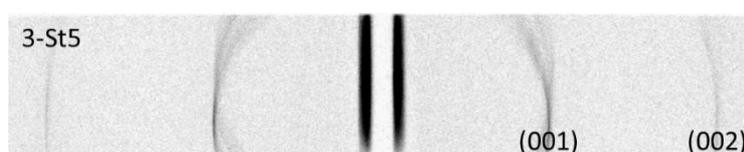


Figura 3.24. Estructuras moleculares de **8-St5** en fase gaseosa calculadas por DFT (PBEh-3c). Conformaciones con las cadenas alifáticas extendidas, E.

El resultado más significativo del cálculo computacional es que las longitudes moleculares L , que para toda la serie **n-St5** se encuentran en el rango 37-56 Å, son mucho mayores que los espaciamentos de las capas obtenidas de las intensas reflexiones laminares d que están en el rango 19-35 Å, Tabla 3.2. En realidad, el modelado molecular indica que $d \approx L/2$, más exactamente, $d/L = 0,51$ para la fase SmC_A y $d/L = 0,62$ para la fase SmA . Esto podría sugerir que los dímeros no forman monocapas y se organizan de forma intercalada. Sin embargo, esta organización intercalada no es posible para la mayoría de estos dímeros que poseen un grupo pentametileno como espaciador y dos cadenas terminales de similar o mayor longitud (ver sección 1.4.5).

Por otro lado, una evidencia adicional que los dímeros no formarían mesofases organizadas a nivel macroscópico en monocapas con $d \sim L$ surge del análisis de la región de ángulos bajos de los patrones de DRX obtenidos por una cámara Guinier que puede registrar periodicidades de hasta 90 Å. Las placas de imágenes de Guinier solo mostraron las reflexiones agudas correspondientes a $d_{(001)} \sim L/2$. Más significativo aún es la ausencia en la región de ángulos bajos de reflexiones adicionales que no guarden relación con $d_{(001)}$, ya que su presencia indicaría la formación de mesofases moduladas o frustradas. La **Figura 3.25** muestra los difractogramas de las fases SmC_A de los dímeros con $n = 3, 5$ y 7 y de las fases SmA de los dímeros con $n = 9$ y 10 .



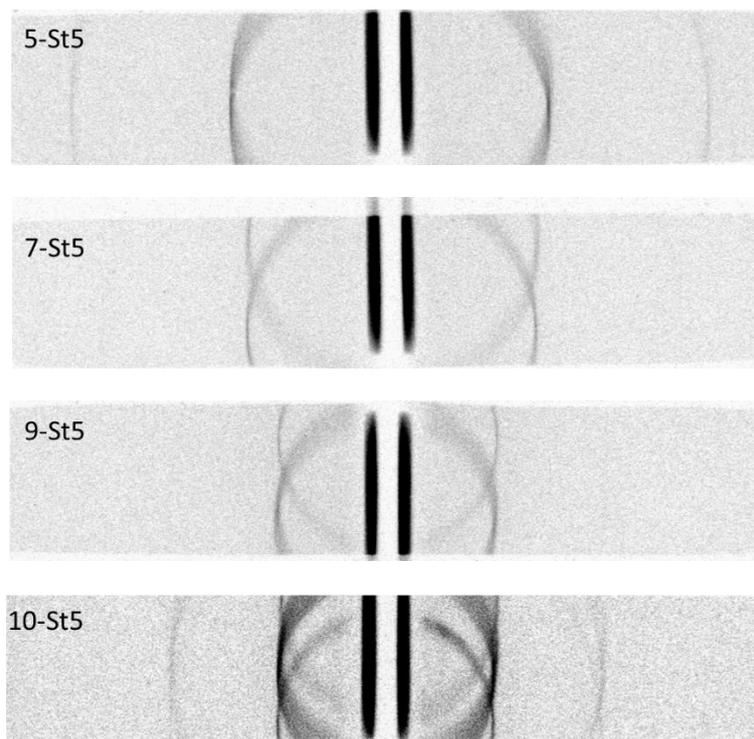
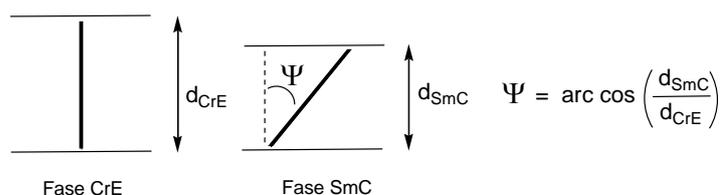


Figura 3.25. Imágenes de DXR (cámara de Guinier). **3-St5**, 195 °C, SmC_A. **5-St5**, 175 °C, SmC_A. **7-St5**, 155 °C, SmC_A. **9-St5**, 154 °C, SmA. **10-St5**, 148 °C, SmA.

La evidencia de MLP y DRX indican que los dímeros con $n = 3-8$ forman fases inclinadas, en estos casos es importante evaluar la correlación de la inclinación polar Ψ del eje longitudinal molecular de los mesógenos, **Esquema 3.1**. Esta característica es una de las propiedades estructurales más importantes de la fase SmC en cristales líquidos convencionales.

Esquema 3.1 Determinación del Angulo de inclinación Ψ



En principio, la circunstancia que dos dímeros (**7-St5** y **8-St5**) presentan tanto una fase inclinada como una ortogonal permitiría deducir ángulos de inclinación Ψ del eje molecular longitudinal en la fase SmC_A a partir de un enfoque tradicional aplicado a cristales líquidos convencionales basado en la relación de los espaciamientos de las capas entre la fase inclinada SmC_A y la fase no inclinada CrE (**Esquema 3.1**) usando la fórmula $\Psi = \arccos (d_{\text{SmC}} / d_{\text{CrE}})$. De esta manera, los Ψ se estimaron en 30° para **7-St5** y en 34° para **8-St5**.

Sin embargo, los valores del espaciamiento d graficados en función del alargamiento molecular ($2n$) muestran que en la fase inclinada SmC_A existe una correlación con una pendiente $P_{\text{DRX}} = 0,56$ y un valor de la ordenada al origen $A_{\text{exp}} = 16,0$, **Figura 3.26**. Asimismo, el valor de la pendiente para la relación de $2n$ y los valores calculados $L_p/2$, $P_{\text{DFT}} = 0,50$, es

muy cercano al experimental, y la ordenada al origen, $A_{\text{calc}} = 15,9$, es casi idéntica. Se debe tener en cuenta que el cálculo de $L_p/2$ el eje molecular está dispuesto de manera ortogonal, $\Psi = 0$, o sea el valor $2A_{\text{calc}}$ corresponde a la distancia entre los dos oxígenos fenólicos (incluye los dos mesógenos inclinados más el espaciador).

Como $A_{\text{exp}} = A_{\text{calc}}$ se deduce que el eje molecular longitudinal del dímero en la fase SmC_A no posee inclinación, esto es, $\Psi = 0$. Entonces, tanto el carácter biaxial como la naturaleza anticlínica mostrado en MLP por los dímeros se debe a su estructura molecular curvada acoplada a una correlación de la inclinación polar de los mesógenos y no a una inclinación del eje molecular longitudinal como en cristales líquidos convencionales que poseen un solo mesógeno.

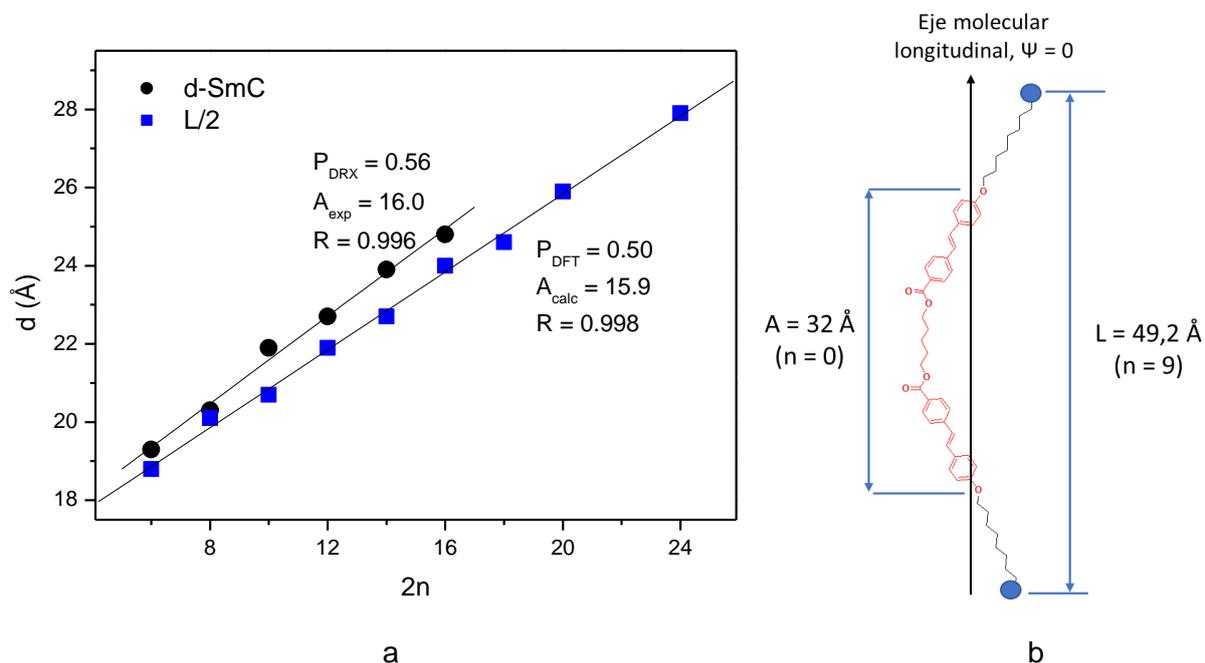


Figura 3.26. a) Variación del espaciamiento de la capa en fases SmC_A en la serie $n\text{-St5}$. b) Longitudes moleculares en un dímero dispuesto ortogonalmente.

Si se descarta la formación de bloques definidos que forman fases moduladas a partir de los resultados de DRX con cámara de Guinier y se tienen en cuenta los resultados de DRX que muestran que $d \sim L/2$ y además se observa que la geometría molecular impide las organizaciones intercaladas, se puede especular que los dímeros a nivel local forman bloques tipo monocapa de tamaño variable que interactúan lateralmente con interacciones estabilizantes cuadrupolares manteniendo así la correlación polar y formando una fase antiferroeléctrica, **Figura 3.27**.

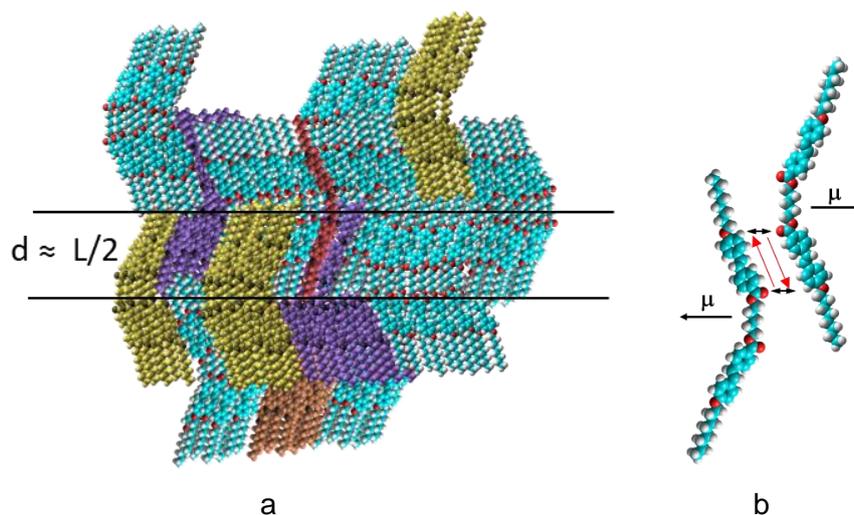


Figura 3.27. a) Empaquetamiento en bloques de monocapas a nivel local, que a nivel macroscópico es intercalado. b) Interacciones cuadrupolares de ordenamientos antiferroeléctricos.

En los homólogos más largos la fase esméctica de mayor temperatura pasa a ser SmA, es decir, una fase ópticamente uniaxial, por lo que se infiere que se pierde la correlación de la inclinación polar de los mesógenos. Se observa un aumento súbito de grosor de la capa de $d/L = 0,51$ para la fase SmC_A a $d/L = 0,62$ para la fase SmA, por lo que se puede descartar que la mesofase SmA sea de tipo de Vries clásico.

Asimismo, en esta fase los valores del espaciamiento d graficados en función del alargamiento molecular ($2n$) muestra que en las fases ortogonales CrE ($n = 7-10,12$), SmB ($n = 8-10,12$) y SmA ($n = 9,10,12$) existe una correlación con una pendiente común, $P_{DRX} = 0,75$, que es mayor que la observada para la fase SmC_A ($P_{DRX} = 0,56$), **Figura 3.28**.

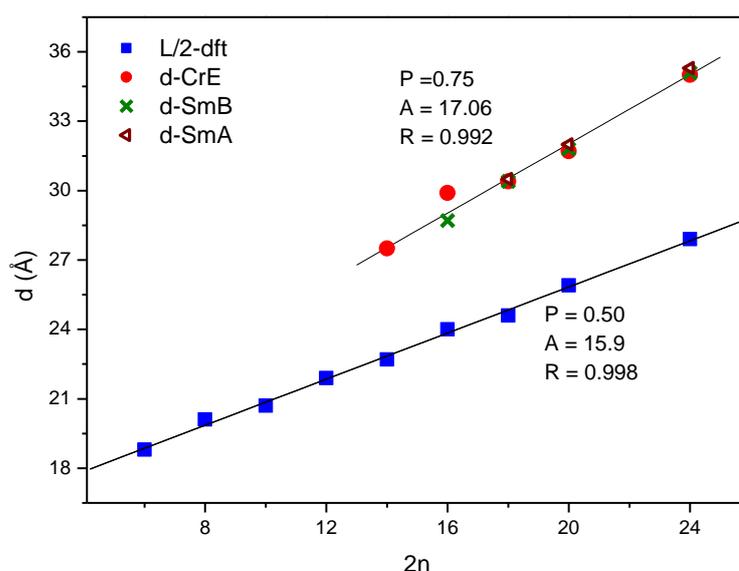


Figura 3.28. Variación del espaciamiento de la capa en fases ortogonales CrE, SmB y SmA en la serie **n-St5**. Se incluyen los valores calculados $L_p/2$ para comparación.

Sin embargo, dada la ausencia de inclinación molecular, la rotación sobre el eje longitudinal ahora tiene que ser irrestricta, ya sea a nivel individual o en bloques, aunque es difícil explicar el aumento del grosor de la capa en mesógenos ya completamente extendidos. La falta de un modelo para la fase SmA impide elaborar acerca de las causas que promueven la transición de fases inclinadas a ortogonales por alargamiento de las cadenas terminales.

Finalmente, si se usan los valores de la entropía molar reducida ($\Delta S_{\text{mol}}/R$) como medida del desorden dentro de la mesofase a la temperatura de isotropización, podemos observar que los miembros con una fase SmC_A y los miembros con una fase SmA presentan valores de $\Delta S_{\text{mol}}/R$ aproximadamente similares en el rango 4,4-5,1. Esto implica que a pesar de su diferente naturaleza ambas fases presentan grados de ordenamiento similares. Y que la extensión de la cadena terminal, si bien produce un cambio macroscópico de ordenamientos inclinados a ortogonales y una desestabilización de la mesofase manifestada por sus rangos de existencia cada vez más reducidos, no produce cambios significativos en el grado de orden de la mesofase que ocurre a mayor temperatura.

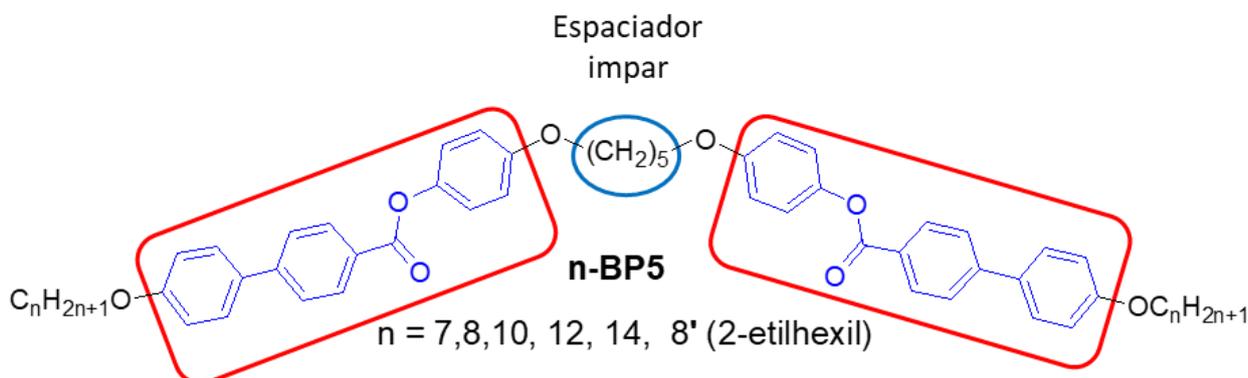
3.2 DIMEROS CURVADOS CON GRUPOS BIFENILCARBOXILOXIBENCENO CONECTADOS POR GRUPOS ETER

3.2.1 Consideraciones generales

La siguiente serie homóloga estudiada, **n-BP5**, de dímeros calamíticos simétricos está basada en el grupo bifencilcarboxiloxibenceno (**BP**) que tiene una cadena flexible alcoxílica terminal y se une al espaciador flexible alifático mediante un grupo éter.

El espaciador flexible posee 5 carbonos ($m = 5$) que confiere a los dímeros una estructura curvada, mientras que las cadenas terminales tienen longitudes entre 7 y 14 carbonos: $-(CH_2)_n-$ con $n = 7, 8, 10, 12, 14$ y además se estudió el dímero con grupos alquílicos ramificados, (el grupo 2-etilhexil), como cadenas terminales.

Por otro lado, se seleccionó el grupo éter como grupo funcional para conectar el espaciador flexible y el mesógeno semirígido con el objeto de evitar las propiedades fuertemente esmectogénicas de los grupos carboxilílicos que típicamente conducen a dímeros que solo muestran fases esmécticas fluídas. El grupo éter generalmente presenta variados polimorfismos con distintas fases esmécticas y fases nemáticas.



La regla nemotécnica empleada para nombrar estos dímeros simétricos muestra en primer lugar el número de carbonos de la cadena terminal, **n**, luego identifica el mesógeno (**BP** = bifencilcarboxiloxibenceno) y la longitud del espaciador alifático, **5**, por ejemplo, **3-BP5**.

El dímero con la cadena terminal octilo había sido estudiado previamente por nuestro grupo. Para efectuar el estudio presentado en esta tesis se sintetizó nuevamente junto con todos los otros miembros de la serie de dímeros **n-BP5** para comparar el efecto del aumento sistemático de la porción no polar de los dímeros en su comportamiento mesomórfico a lo largo de esta serie homóloga.

3.2.2 Síntesis

La síntesis de los ácidos **9a-f** y el conector difenólico **11** se muestra en la **Figura 3.29**. Los bromuros de alquilo **1e**, **1f**, y **1i** se sintetizaron mediante una sustitución nucleofílica

estandar mediante tratamiento con BrNa y ácido sulfúrico mientras que **1h**, **1j** y **1k** se obtuvieron comercialmente.

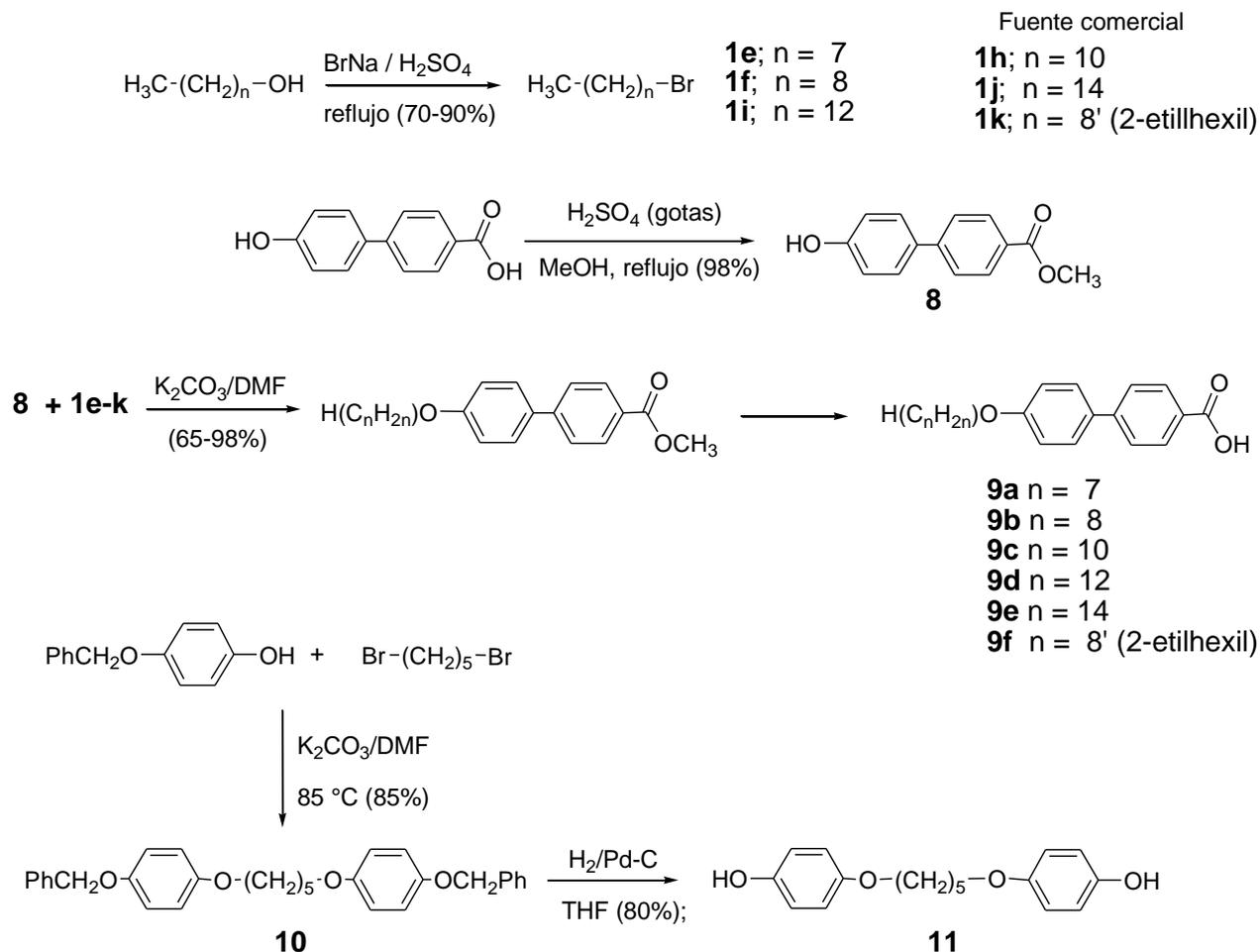


Figura 3.29. Síntesis de los ácidos **9a-f** y el conector difenólico **11**.

Los ácidos **9a-f** se obtuvieron por rutas sintéticas estandar a partir del ácido 4,4'-hidroxibifenilcarboxílico por esterificación con metanol, alquilación e hidrólisis. El espaciador fenólico **11** fue sintetizado por disustitución nucleofílica de dibromopentano con el ion 4-benciloxifenoxi seguido de la liberación de los grupos fenólicos terminales por hidrogenación catalítica. El conector **11** había sido obtenido previamente en nuestro grupo mediante un enfoque de síntesis directa a partir de hidroquinona y el 1,5-dibromo pentano en medio alcalino de KOH/EtOH,⁴⁹ pero esa ruta aparentemente simple conducía a un producto que requería repetidas recristalizaciones y cromatografías para su purificación.

Se optó entonces por una ruta sintética en dos pasos a partir de la hidroquinona que tenía un grupo fenólico protegido por un grupo protector bencilo para efectuar la disustitución y luego

⁴⁹ Griffin, A. C., Havens, S. J. Mesogenic polymers. III. Thermal properties and synthesis of three homologous series of thermotropic liquid crystalline "backbone" polyesters. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1981**, 19, 951-969.

mediante la deprotección utilizando un medio suave, $H_2/10\%Pd-C$ en THF a temperatura ambiente, se libera el espaciador **11** puro con rendimiento global de 70% luego de su recristalización.

Inicialmente, el dímero **8-BP5** se obtuvo mediante una condensación que consiste en el tratamiento in-situ del ácido **9b** con una mezcla fría de $SOCl_2$ /piridina seguido de la adición del difenol **11**.⁵⁰ Este procedimiento directo, así como también uno usando DCC/DMAP y otro basado en la esterificación del cloruro de ácido en piridina a temperatura de reflujo dieron malos resultados con los otros ácidos. Por lo tanto, el resto de los dímeros se obtuvieron por esterificación suave con TEA/ CH_2Cl_2 , inicialmente a 4 °C y luego a temperatura ambiente, del cloruro de ácido, **Figura 3.30**.

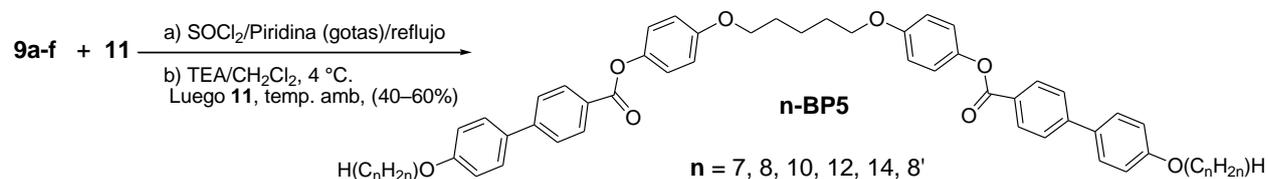


Figura 3.30. Síntesis de los dímeros **n-BP5**.

Los nuevos dímeros se caracterizaron mediante espectroscopía de 1H RMN, ^{13}C RMN y análisis elemental. En general, se puso énfasis en la pureza en lugar de rendimiento ya que la presencia de cantidades muy pequeñas de disolvente o impurezas residuales modifican marcadamente las temperaturas de transición de los cristales líquidos.⁵¹ Por lo tanto, todos los diésteres se recristalizaron al menos tres veces a pesar de que sus espectros de 1H RMN correspondían a una sustancia pura y se secaron al vacío antes del análisis térmico.

3.2.3 Comportamiento mesomórfico de los dímeros **n-BP5**

El comportamiento mesomórfico de los dímeros se caracterizó por una combinación de la microscopía de polarización óptica (MLP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La **Tabla 3.3** muestra las temperaturas de transición y las entalpías asociadas obtenidas de los termogramas de DSC de los dímeros en el ciclo de enfriamiento a una velocidad de 5 °C/min, **Figura 3.31**, y resume las observaciones térmicas y ópticas mediante la asignación del tipo de mesofase que ocurre entre las transiciones térmicas registradas.

⁵⁰ Montani RS, Heggulustoy CM, Donnio B, Guillon D, Garay RO. 4'-(2-(2-Ethoxyethoxy) ethoxy) biphenyl-4-carboxylic acid—a polar smectogen for amphipathic liquid crystals. *Tetrahedron Lett.* **2009**; 50, 5231–5234.

⁵¹ Thiemann T, Vill V. General Synthetic strategies. In: Demus D, Goodby JW, Gray GW, Spiess H-W, Vill V, editors. *Handbook of Liquid Crystals*. Weinheim: Wiley-VCH; 1998. Vol. 1, chapter. IV, p. 107.

Tabla 3.3. Temperaturas de transición de fase y entropías molares reducidas de **n-BP5**.

		Temperaturas de transición /°C [$\Delta S/R$] ^{a)}				
	Cr	SmC _A	SmA	N	I	
7-BP5	• 162[12,8]	• 210 [0,10]	• 228 [0,34]	• 268 [0,71]	•	
8-BP5	• 156 [12,4]	• 202 [0,12]	• 219 [0,41]	• 260 [0,81]	•	
10-BP5	• 154 [14,1]	• 194 [0,33]	• 204 [0,34]	• 244 [0,54]	•	
12-BP5	• 155 [18,6]	• 216 [0,97]	-	• 232 [0,94]	•	
14-BP5	• 150 [19,6]	• 222 [1,39]	-	• 225 [0,82]	•	
2,6-BP5	• 105 [9,1]	-	-	-	•	

^{a)} Temperaturas de transición medidas por DSC, primer ciclo de enfriamiento, 5 °C/min y entropía molar reducida, adimensional.

Todos los dímeros con cadenas terminales alifáticas lineales ($n = 7,8,10,12,14$) son cristales líquidos enantiotrópicos que presentan fases esmécticas fluídas (SmA, SmC) y fases nemáticas. La aparición de fases nemáticas pone de manifiesto la influencia nematogénica del grupo éter como grupo conector. Además, la extensión del mesógeno a tres anillos aromáticos produce una estabilización de todas las mesofases que se refleja en un aumento de las temperaturas de transición. Las trazas de DSC del primer ciclo de enfriamiento y el segundo ciclo de calentamiento se muestran a continuación en la **Figura 3.31**. Todos estos dímeros presentan transiciones de fusión muy definidos en todos sus ciclos de calentamiento/enfriamiento y no muestran tendencia a formar fases sólidas metaestables.

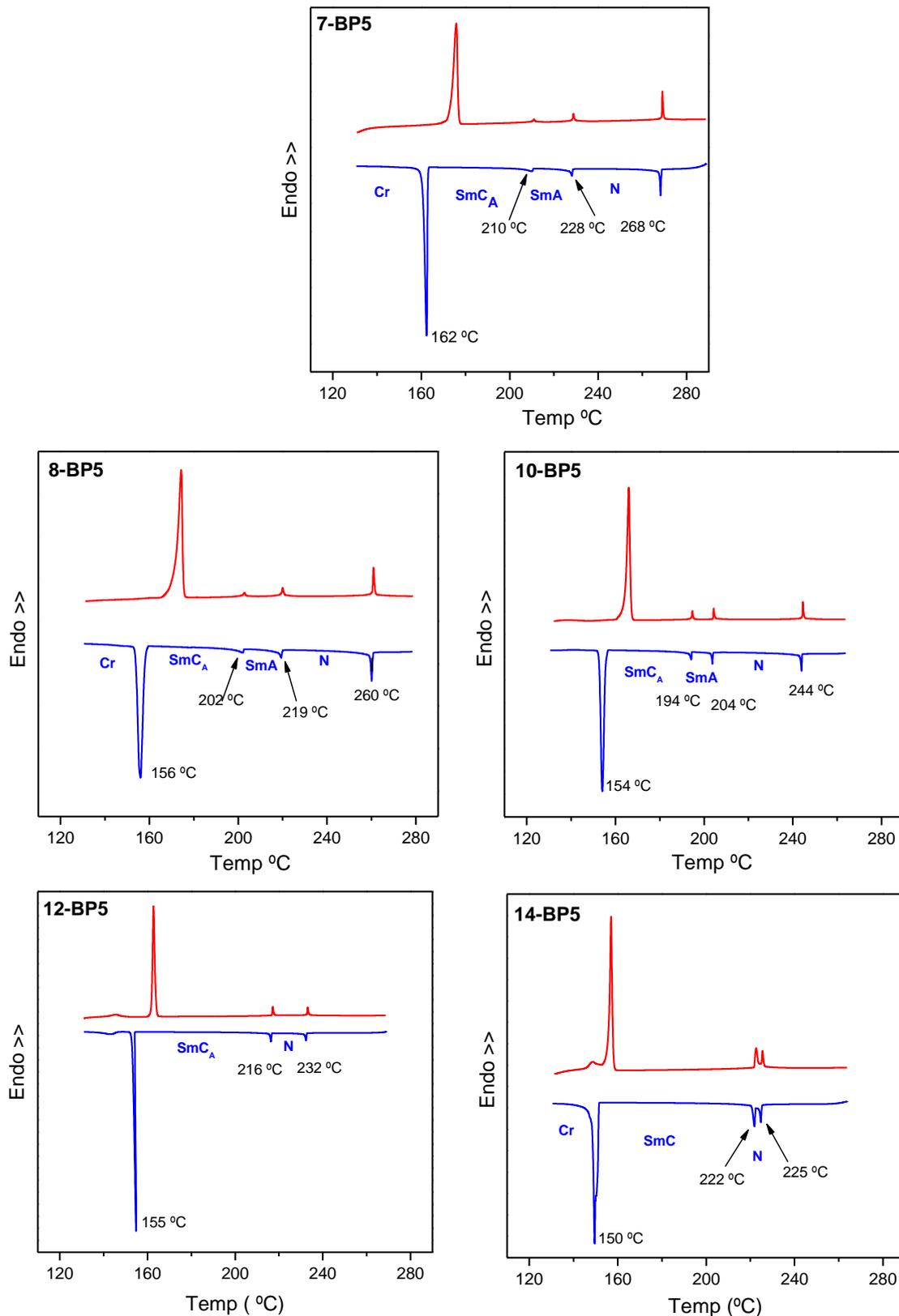


Figura 3.31. Trazas de DSC de los dímeros **n-BP5**.

De particular importancia es la presencia de transiciones SmC-SmA, que no ocurren frecuentemente en dímeros curvados. Sin embargo, se observa que las transiciones SmC-SmA, SmC-N, SmA-N y N-I suceden casi exclusivamente por encima de 200 °C, o sea por

encima del rango de trabajo del equipo de DRX a temperatura variable. Si bien en un estudio previo realizado en nuestro grupo⁵² se analizó por DRX una mezcla (9:1) del dímero **8-BP5** con un compuesto no mesogénico que deprimía sus transiciones térmicas y presentaba la transición SmC-SmA a $T = 182\text{ °C}$, en este caso al analizar la serie completa se tuvo que prescindir de la técnica de DRX. Ese estudio confirmó la existencia de las fases SmC, SmA y N con una relación $d_{(001)}/L \approx 0,5$ para las fases laminares similar a la que presenta la serie **n-St5** presentada en esta tesis.

El dímero con las cadenas terminales más cortas, **7-BP5**, presenta cuatro transiciones de primer orden en su traza de DSC, **Figura 3.31**, donde se observa que durante la fusión se produce la mayor pérdida de orden, por lo que infiere que las siguientes fases no son cristales blandos. Además, las entropías reducidas de las transiciones intermedias son comparables o menores que la correspondiente a la isotropización, quedando claro que se trata de cambios de orden posicional u orientacional de menor magnitud y que corresponderían a transiciones entre fases fluidas de bajo orden tipo SmC y SmA, ver **Tabla 3.3**. El patrón mesomórfico de **7-BP5** es compartido con los dímeros **8-BP5** y **10-BP5**.

Para **7-BP5** se observaron por POM gotitas nemáticas típicas en la transición de fase desde el líquido isotrópico, que cuando coalescen desarrollan una textura Schlieren, **Figura 3.32a**. También se observaron texturas mosaico típicas de fases nemáticas (ver Anexo 1.8). La siguiente transición del dímero **7-BP5** es a una fase esméctica que exhibe fluidez y texturas naturales con multitud de defectos cónico-focales sobre un fondo pseudo-isotrópico, **Figura 3.32b**.

Por enfriamiento adicional, esta fase SmA dio lugar a otra fase esméctica que en las zonas con defectos cónico-focales de la fase SmA ahora exhibe texturas en forma de abanico paramorfos y aumento de la birrefringencia que es típico de una fase SmC. Por otro lado, las zonas homeotrópicas de la fase SmA desarrollaron una textura schlieren con defectos de dos escobillas que indican la presencia de una fase SmC_A, **Figura 3.32c**. El dímero **7-BP5** muestra texturas homeotrópicas completas (pseudo isotrópicas) cuando su aparición es favorecida por las condiciones de anclaje homeotrópico empleando placas de vidrio revestidas con DTS. Estos campos negros (parciales o totales) observables con polarizadores cruzados son indicativos de una organización ortogonal como es la fase SmA, **Figura 3.33**.

⁵² C. M. Heggulustoy. Tesis Doctoral. "Síntesis y caracterización mesomórfica de dímeros cristalino líquidos esmécticos". UNS. 2012.

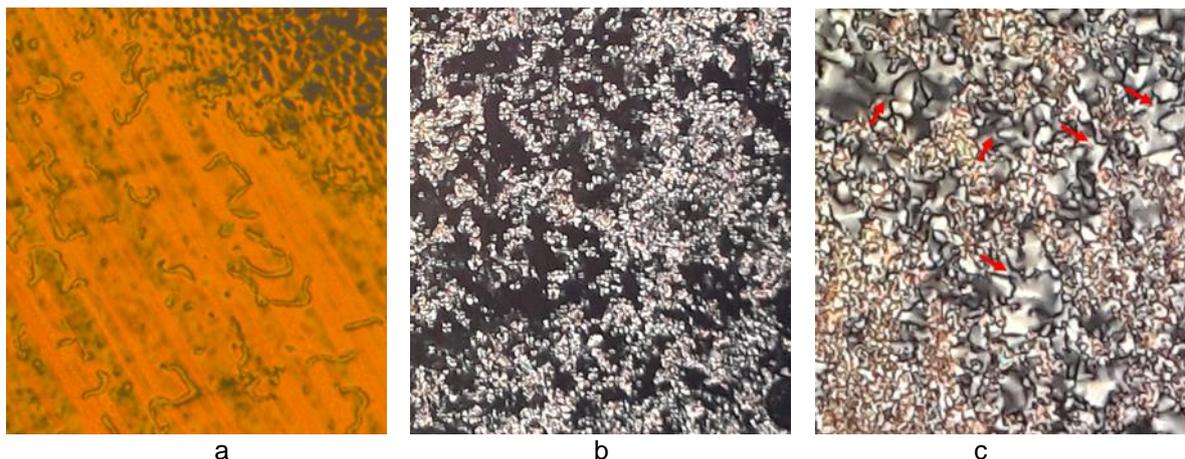


Figura 3.32. Dímero 7-BP5. a) Textura schlieren, fase N, 270 °C. c) Textura schlieren, fase SmCA, 168 °C. Las flechas indican defectos con singularidades $s = \pm 1/2$. Vidrio común. 300x.

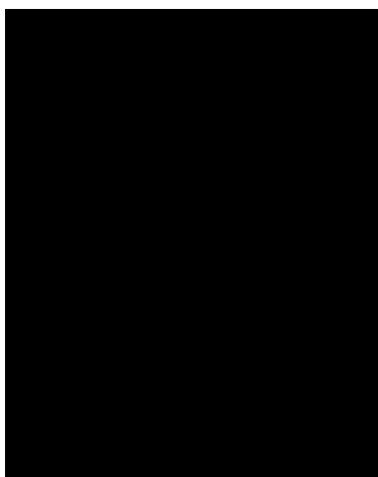


Figura 3.33. Dímero 7-BP5. Textura homeotrópica completa (pseudo isotrópica), SmA, 225 °C. Vidrio silanizado.

El dímero **8-BP5** muestra una fase nemática que se forma a 258 °C al enfriar el líquido isotrópico, esta fase aparece en el seno del líquido isotrópico como gotas nemáticas, (Anexo 1.9) que luego coalescen y forman una textura en hilos o hilada (threaded or thread-like texture), **Figura 3.34a**, así como también (cerca del punto de isotropización) texturas homeotrópicas que si se las perturba mecánicamente muestran relámpagos nemáticos indicando así su naturaleza pseudo-isotrópica.

La fase nemática pasa luego a una fase SmA que presenta texturas homeotrópicas y, cuando se frota la muestra, texturas de abanicos grandes, **Figura 3.34b**. Al continuar el enfriamiento por debajo de la transición observada en la traza de DSC a 202 °C, el patrón básico de la textura se mantiene y sigue siendo una textura en abanicos grandes. Sin embargo, se aprecia que la textura es más brillante, lo que está de acuerdo con el aumento de la birrefringencia esperado cuando se pasa de un sistema uniaxial (fase SmA) a un sistema biaxial (fase SmC). Asimismo, se observa la aparición de estrías paralelas en los abanicos, **Figura**

3.34c. Al frotar se logra una organización planar que favorece el desarrollo de la textura schlieren, que como presenta defectos de dos escobillas, es decir, con singularidades $s = \pm 1/2$, que identifica la fase como anticlinal, SmC_A , **Figura 3.34d.**

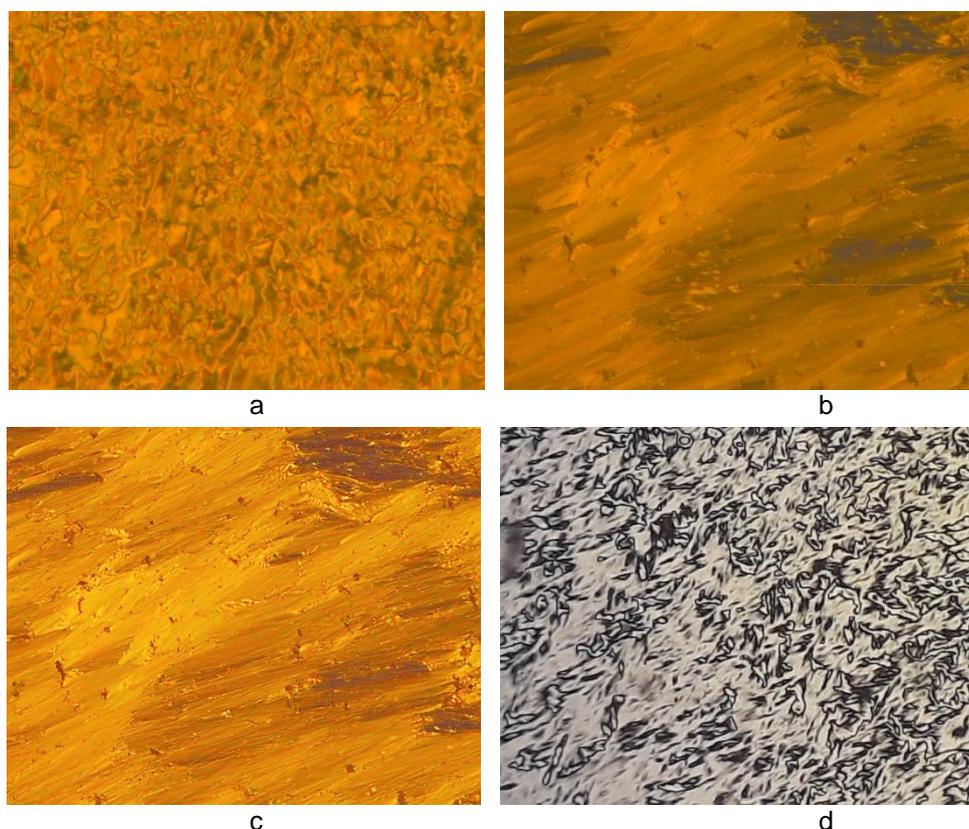


Figura 3.34. Dímero **8-BP5**. a) Textura hilada, fase N, 250 °C. b) Textura abanico, fase SmA, 203 °C. c) Textura abanico paramorfa, fase SmC 158 °C. d) Textura schlieren, fase SmC_A , 180 °C. Vidrio común. 200x.

De la misma manera, el dímero **10-BP5** muestra tres mesofases. Las observaciones mediante MLP efectuadas en el ciclo de enfriamiento, tanto las efectuadas con vidrio silanizado como las efectuadas utilizando vidrio sin tratar, mostraron las texturas marmolada-schlieren con dos y cuatro escobillas características de la fase nemática, **Figuras 3.35a** y **3.35d**. El cambio a la siguiente fase se aprecia por el desarrollo de texturas abanico, **Figuras 3.35b** y **3.35e**, y texturas homeotrópicas típicas de la fase SmA. Estas texturas abanicos se conservan de manera paramorfa en la siguiente fase, cuyas texturas conservan los abanicos, con la particularidad que ahora muestran estrías paralelas, **Figuras 3.35c** y **3.35f**.

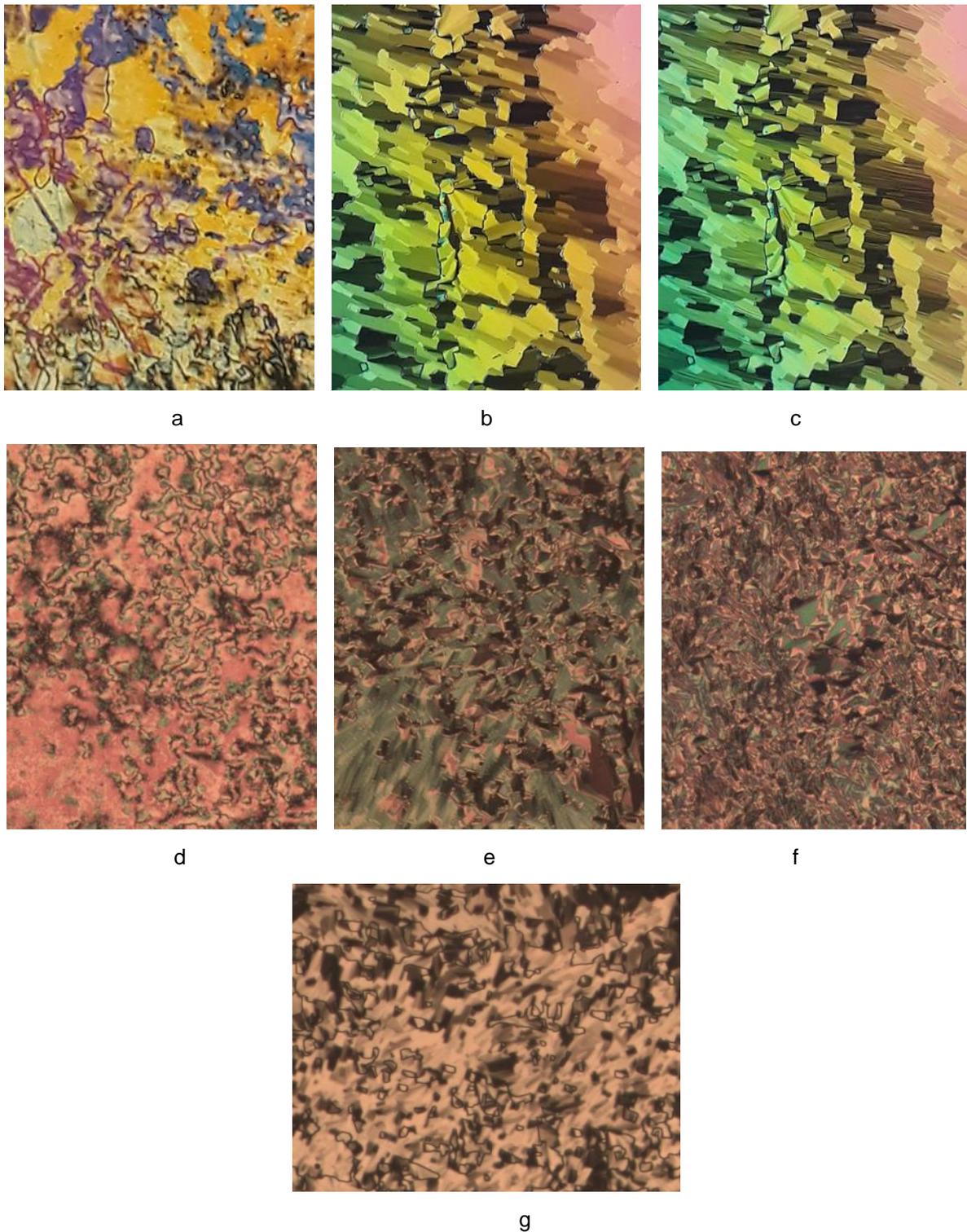


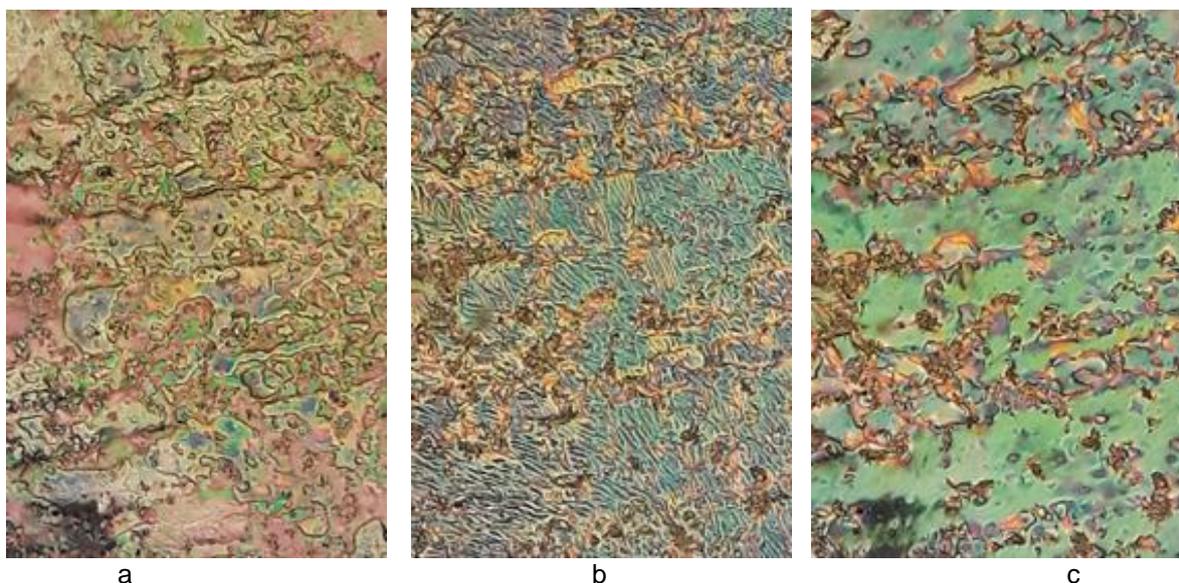
Figura 3.35. Dímero **10-BP5**. Vidrio silanizado. a) textura marmolada-schlieren, fase N, 234 °C b) Textura abanico, fase SmA, 194 °C. c) Textura paramorfa abanico roto con estrías, fase SmCA, 154 °C. Vidrio común. d) textura schlieren, fase N, 229 °C e) Textura abanico, fase SmA, 194 °C. f) Textura paramorfa abanico roto con estrías, fase SmCA, 187 °C. g) Textura schlieren, fase SmCA, luego de frotar, 189 °C. 200x.

Se debe tener en cuenta que las texturas abanico aparecen cuando los planos de las capas esmécticas están más o menos perpendiculares a la placa de vidrio. Los patrones básicos de estas texturas lucen muy similares en las fases SmA y SmC porque lo único que

cambia durante la transición es la inclinación del mesógeno dentro de la capa, y no la configuración de la capa esméctica. Las estrías surgen de la naturaleza aleatoria de la inclinación, ya que dominios con diferente dirección de la inclinación se forman en el fondo de los abanicos durante la transición SmA-SmC, confiriéndoles la apariencia de abanico roto, siendo ésta una textura característica de la fase SmC.

Por otro lado, si los planos esmécticos se disponen de manera paralela a la placa (por ejemplo, por frotación), el eje molecular longitudinal estará dispuesto con la inclinación propia de la mesofase SmC. Este ordenamiento da origen a las texturas schlieren, las cuales no son observadas en fases SmA. Así, el frotamiento mecánico suave a 189 °C de **10-BP5** produjo una textura schlieren con singularidades de cuatro y dos cepillos, propia de la fase anticlinal SmC_A, **Figura 3.35g**.

Los siguientes dos dímeros de la serie estudiada, **12-BP5** y **14-BP5**, presentan solo dos mesofases. La fase de **12-BP5** que ocurre a mayor temperatura es una fase nemática que muestra texturas marmoladas, relámpagos y una gran fluidez, **Figura 3.36a**. Enfriando hasta la siguiente transición de fase a 217 °C, se observa la aparición repentina de una textura transitoria con características de una huella dactilar también llamada textura ondulada^{53,54}, **Figura 3.36b**, que rápidamente da paso a una textura combinada con zonas schlieren y otras zonas de dominios, **Figura 3.36c**. Esta textura posteriormente desarrolla en unas zonas una textura schlieren de la fase SmC_A donde se observan defectos de dos escobillas mientras que en otras zonas desarrolla una textura en abanicos rotos, **Figura 3.37**.



⁵³ Sparavigna A, Mello A, Massa G. Undulation textures at the phase transitions of some alkyloxybenzoic acids. *Phase Transit.* **2009**, 82, 398–408.

⁵⁴ Ester, D. F., Williams, V. E. Exploiting molecular symmetry reduction to enrich liquid crystal phase diversity. *Liq. Cryst.* **2019**, 46, 1505-1516.

Figura 3.36. Dímero **12-BP5**. a) Textura schlieren-marmolada, fase N, 220 °C b) Textura mosaico con barras de transición, fase N-SmC, 217°C. c) Textura de dominios-schlieren, fase SmC_A, 215 °C. Vidrio común.

La textura ondulada transitoria, también llamadas "barras de transición",^{55,56} son observadas justo durante las transiciones N-SmC, y junto con la presencia de las texturas schlieren (que no se forman en fases ortogonales SmA) confirman la formación de una fase inclinada SmC a continuación de la fase N, mientras que la observación de defectos de dos escobillas indica la presencia de una organización anticlinal en la fase SmC.

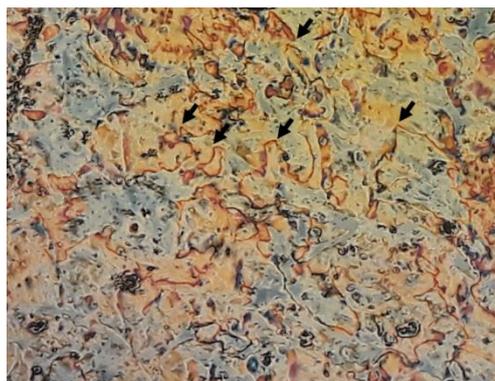


Figura 3.37. Dímero **12-BP5**. Textura schlieren con defectos de dos escobillas ($s = \pm \frac{1}{2}$) resaltados con flechas, fase SmC_A, 212 °C. Vidrio silanizado. 300x.

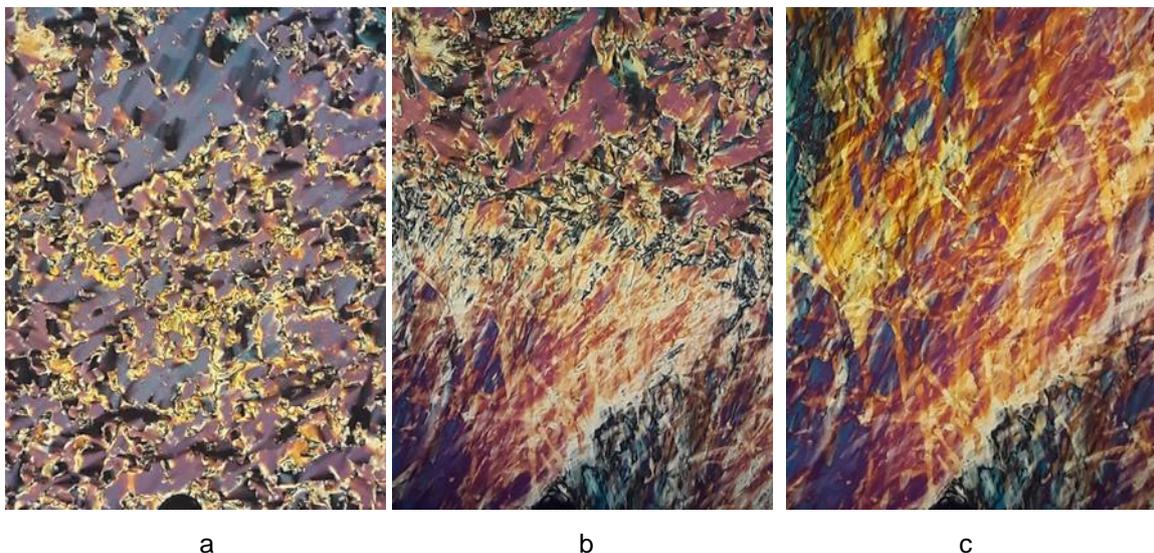


Figura 3.38. Dímero **12-BP5**. a) Textura de dominios-schlieren, fase SmC_A, 162 °C b) Textura de dominios-schlieren, fase SmC_A, en la parte superior, y la textura correspondiente a la cristalización, fase Cr, 156 °C c) Textura de cristal, fase Cr, 154 °C. Vidrio común. 200x.

La fase esméctica del dímero **12-BP5**, **Figura 3.38a**, pasa a la fase cristalina con una transición rápida, **Figura 3.38b**, que se corresponde con su señal aguda de la traza de DSC, para formar un cristal que presenta una textura con zonas de alta birrefringencia pero que, al

⁵⁵ Dierking I. Textures of Liquid Crystals. **2003**. Weinheim: Wiley-VCH. Pag.190.

⁵⁶ Scheffer TJ, Gruler H, Meier G. Periodic free-surface disclination at nematic to smectic C phase transition. *Solid State Commun.* **1972**, 11, 253–257.

igual que otras texturas correspondientes a cristales, solo indican que se formó un cristal y dan limitada información de la organización de la muestra, **Figura 3.38c**.

Igualmente, al enfriar la fase N de **14-BP5**, la naturaleza de la fase SmC se confirmó por la aparición de barras de transición justo a la temperatura de la transición N-SmC formando una textura ondulada transitoria que crece a expensas de la textura schlieren de la fase nemática, **Figura 3.39a**. Esta textura desapareció por enfriamiento adicional mostrando texturas combinadas, esto es, unas zonas muestran la textura schlieren con defectos de dos escobillas ($s = \pm \frac{1}{2}$) y otras zonas la textura de abanicos rotos, **Figura 3.39b**. Una textura exclusivamente schlieren solo se obtuvo utilizando pequeñas cantidades de muestra colocada sobre un sustrato de vidrio común sin cubre objeto, **Figura 3.40**.

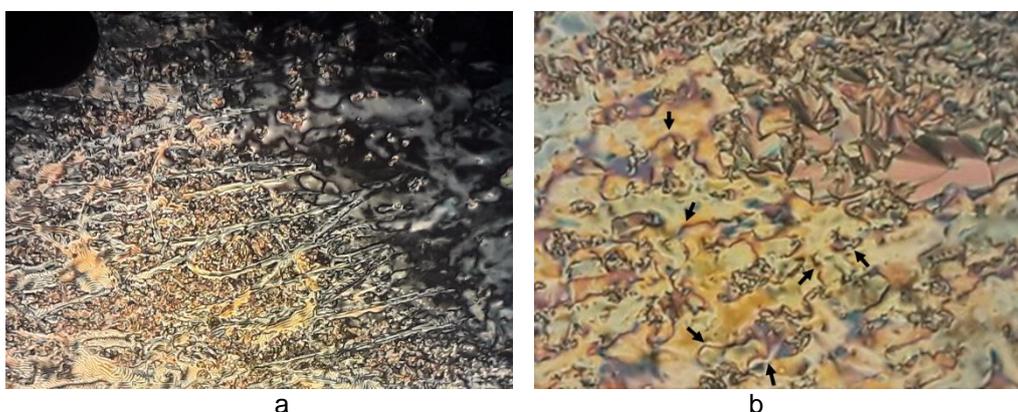


Figura 3.39. Dímero **14-BP5**. a) Textura ondulada (parte inferior izquierda) creciendo sobre la textura schlieren (parte superior derecha) de la fase nemática. 218 °C. b) Textura schlieren con defectos de dos escobillas ($s = \pm \frac{1}{2}$) resaltados con las flechas, y con una zona con la textura de abanicos rotos (parte superior derecha), fase SmC_A, 218 °C. Vidrio común. 300x

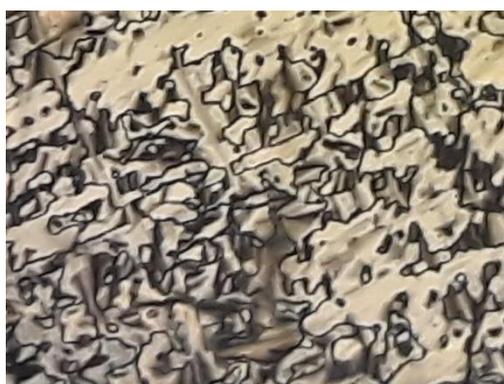


Figura 3.40. Dímero **14-BP5**. Textura schlieren con defectos de dos escobillas ($s = \pm \frac{1}{2}$), fase SmC_A, 170 °C. Sustrato de vidrio común sin cubre objeto. 300x

3.2.4 Análisis del comportamiento mesomórfico de los dímeros n-BP5

Los resultados de DSC y MLP para los dímeros más cortos ($n = 7, 8, 10$) muestran una secuencia de fases I-N-SmA-SmC_A-Cr con transiciones enantiotrópicas de primer orden para los cambios de fase I-N, N-A y A-C. La duplicación de la longitud de la cadena terminal de

alcoxi de **7-BP5** a **14-BP5** tiene efectos muy pequeños en la temperatura de fusión, T_m , **Tabla 3.3** y **Figura 3.41**. El alargamiento de la cadena terminal en dímeros con el aumento de n de 7 al 10 también tiene poca influencia en los rangos de existencia tanto de la fase SmC_A y de la fase N (cada uno ≈ 40 °C), mientras que el rango de la fase SmA es fuertemente disminuido.

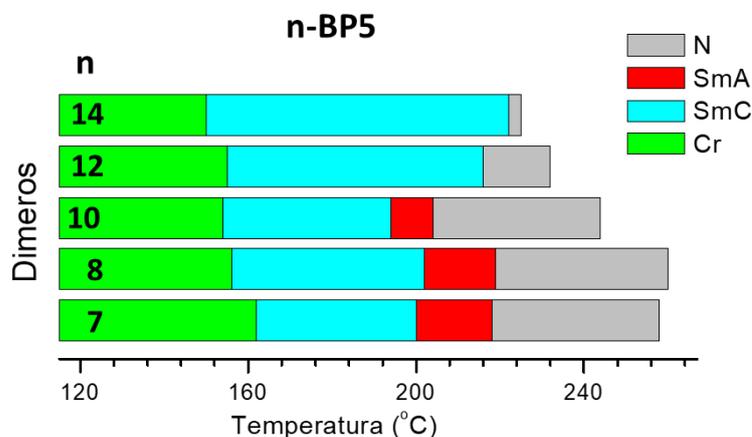


Figura 3.41. Comportamiento mesomórfico de los dímeros n -St5.

La naturaleza anticlinal de la fase SmC_A surge naturalmente de la estructura de los dímeros que poseen dos mesógenos dispuestos con orientaciones opuestas. La presencia de una fase ortogonal SmA en algunos de ellos es menos esperable dada su estructura curvada. Notablemente, las tres transiciones SmA - SmC_A de estos dímeros son fácilmente detectables mediante DSC y muestran un aumento en su carácter de transición de primer orden. Este comportamiento no convencional queda resaltado por el hecho que se ha comprobado que en cristales líquidos de bajo peso molecular con la misma unidad mesogénica que poseen los dímeros n -BP5, la transición de un ordenamiento esméctico ortogonal a uno inclinado posee una naturaleza de segundo orden.⁵⁷ Se ha argumentado⁵⁸ que materiales de tipo De Vries deben presentar transiciones de primer-orden de fase SmC - SmA similares a las mostradas en la **Figura 3.42**. Este comportamiento térmico atípico de **7-BP5**, **8-BP5** y **10-BP5**, en conjunto con los resultados de DRX que para el dímero **8-BP5** mostraron que la transición de fase SmA - SmC_A ocurre con una contracción máxima de capa esméctica de solo 1%, en lugar de la contracción tradicional en mesógenos calamíticos del 7-10%,⁵⁹ si bien no permite asignar definitivamente a estas transiciones SmA - SmC_A un carácter de Vries, pone en evidencia que

⁵⁷ Montani RS, Heggulustoy CM, Donnio B, Guillon D, Garay RO. 4'-(2-(2-Ethoxyethoxy) ethoxy) biphenyl-4-carboxylic acid-a polar smectogen for amphipathic liquid crystals. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50:5231-5234.

⁵⁸ Roberts JC, Kapernaum N, Song QX, Nonnenmacher D, Ayub K, Giesselmann F, Lemieux RP. Design of Liquid Crystals with "de Vries-like" Properties: Frustration between SmA - and SmC -Promoting Elements. *J Am Chem Soc* **2010**, 132, 364–370.

⁵⁹ C. M. Heggulustoy, M. B. Darda, R. S. Montani, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, R. O. Garay. Symmetric bent-shaped liquid crystal dimers showing transitions between optically uniaxial and biaxial smectic phases. *Liquid Crystals*, **2015**, 42, 1013-1023.

sin duda son transiciones no convencionales cuya naturaleza aún no está completamente definida, al igual que la organización interna de la mesofase SmA.

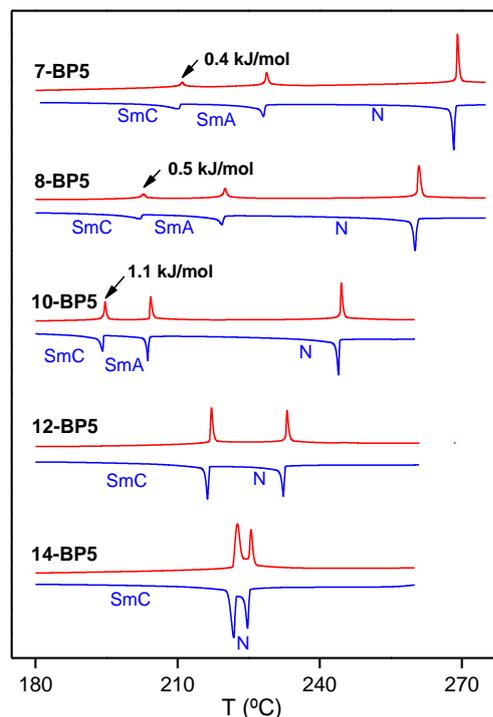


Figura 3.42. Cambio entálpico de las transiciones SmA-SmC de primer orden.

Finalmente, en un intento drástico de disminuir las temperaturas de la transición SmA-SmC a un rango más adecuado para su estudio, se introdujo una ramificación en las cadenas alifáticas terminales utilizando el grupo alquílico 2-etilhexil. La **Figura 3.43** muestra como la modificación estructural acorta la cadena y aumenta el diámetro molecular. Sin embargo, este cambio estructural perturba demasiado las interacciones laterales y el dímero resultante no es cristalino líquido, (ver Anexo 1.10) lo cual pone de manifiesto lo sensitivos que son los ordenamientos mesomórficos a los cambios estructurales. Su empaquetamiento cristalino también es muy perturbado y más desordenado, ya que el punto de fusión de **2,6-BP5** es 50 °C más bajo que el correspondiente al dímero **8-BP5** con la cadena lineal que tiene el mismo número de átomos de carbono, y sus respectivos cambios de entropías reducidos en la transición de fusión son 9,1 y 12,4.

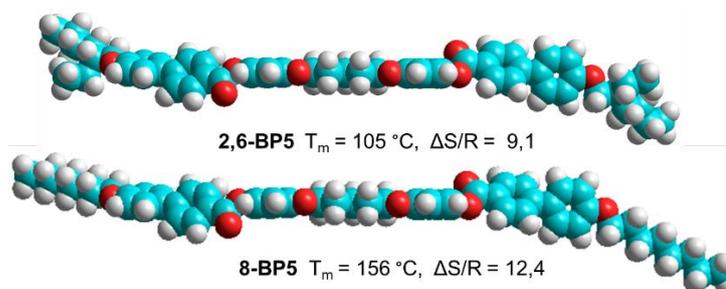


Figura 3.43. Vista superior de las estructuras minimizadas por DFT (PBEh-3c) del derivado 2-etilhexílico, **2,6-BP5**, y el derivado octílico, **8-BP5**.

Por último, los dímeros más largos **12-BP5** y **14-BP5** mostraron que la extensión de la cadena terminal del **10-BP5** con cuatro y ocho grupos metileno fortalece la fase SmC_A en ambos dímeros y esta aparece en un rango amplio, de 60-70 °C. La naturaleza inclinada de la fase esméctica de **12-BP5** y **14-BP5** se confirmó por la observación de texturas onduladas transitorias justo durante las transiciones nemático-esméctico, y que junto con la presencia de las texturas Schlieren (que no se forman en fases ortogonales SmA) confirman la formación de una fase inclinada SmC a continuación de la fase N . Además, la observación de singularidades de dos escobillas en las texturas schlieren indica la presencia de una organización anticlinal en la fase SmC . Sin embargo, parte del crecimiento de la fase SmC_A se produce a expensas de la otra fase esméctica, que es la fase no convencional SmA , la cual desaparece totalmente.

Asimismo, el aumento de la parte no polar de los dímeros desestabiliza sustancialmente la fase nemática. Así, vemos que **14-BP5** es solo nematogénico en un rango de 3 °C. Este comportamiento es típico de cristales líquidos calamíticos de BMM, donde la extensión de las cadenas terminales produce la aparición de fases esmécticas y la desaparición de fases nemáticas. El cambio entrópico asociado a la isotropización ($\Delta S_{NI}/R \sim 0,5-0,8$) también es típico para transiciones de primer orden de la fase nemática a la fase isotrópica mostradas en dímeros simétricos impares. Vemos entonces que estas fases nemáticas son convencionales y además no muestran ninguna evidencia de formación de la fase nemática curvada torcida, N_{TB} .

Este comportamiento se puede explicar a partir de los últimos estudios sobre los factores que influyen la aparición de la fase N_{TB} .⁶⁰ Se ha encontrado que la forma molecular es la causa primaria en la formación de la fase N_{TB} , ya que este parámetro es el que define el volumen libre y el empaquetamiento denso de las moléculas. Así, la formación de la fase N_{TB} ⁶¹ requiere un ángulo entre ambos sistemas aromáticos del dímero que esté dentro del rango 110°-130°, siendo el óptimo de 120°, y es independiente de los ángulos específicos o el momento dipolar o la polarizabilidad de los distintos grupos funcionales presentes en la estructura del dímero curvado. El ángulo inter-aromático depende del mesógeno, del espaciador y del grupo conector, pero es independiente de la longitud de las cadenas terminales, por lo que toda la serie **n-BP5** posee un ángulo inter-aromático común a todos los dímeros cuyo valor es 142°, esto es, fuera del rango requerido para la existencia de la fase N_{TB} , **Figura 3.44**.

⁶⁰ John W. Goodby. Free volume, molecular grains, self-organisation, and anisotropic entropy: machining materials, *Liq. Cryst.* **2017**, 44, 1755-1763.

⁶¹ Mandle RJ, Archbold CT, Sarju J, Andrews, JI, Goodby, JW. The dependency of nematic and twist-bend mesophase formation on bend angle. *Nature Sci Rep.* **2016**, 6, 36682.

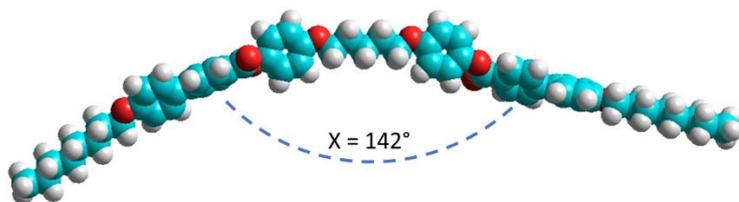


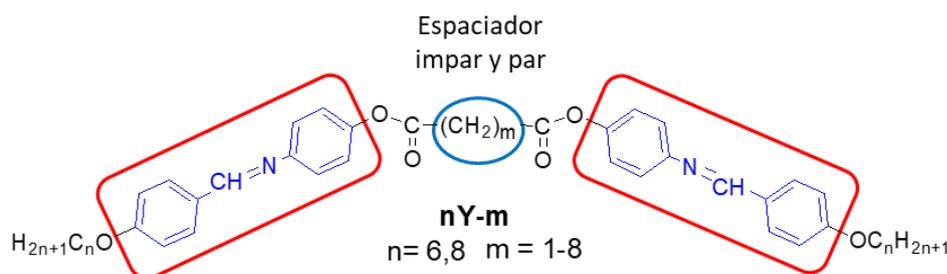
Figura 3.44. Vista lateral de la estructura minimizada por DFT (PBEh-3c) de **8-BP5** mostrando el ángulo inter-aromático χ .

En resumen, vemos que, al contrario de la serie **n-St5** donde el aumento de n producía un cambio a una fase esméctica uniaxial no convencional SmA, aquí en la serie **n-BP5** el incremento de la longitud de las cadenas terminales produce la desaparición de la fase SmA no convencional. Por otro lado, el análisis de las diferentes texturas observadas en la fase nemática indicó que eran texturas clásicas de la fase N y ninguna de ellas correspondía a observadas en la mesofase N_{TB} , lo cual fue corroborado por consideraciones teórico-computacionales.

3.3 DIMEROS CRISTALINO LIQUIDOS CURVADOS CON GRUPOS DIFENILIMINO.

3.3.1 Consideraciones generales

La última familia de dímeros curvados estudiados en este trabajo de tesis está basada en el grupo difenilimino. La regla nemotécnica empleada para nombrar estos dímeros simétricos muestra en primer lugar el número de carbonos de la cadena terminal, **n**, luego identifica el mesógeno (**Y** = difenilimino) y la longitud del espaciador alifático, **m**, por ejemplo, **6Y-5**.



En esta familia de dímeros curvados el grupo difenilimino, **Y**, posee una cadena terminal flexible alcoxílica, y la particularidad que el grupo carboxílico está con orientación opuesta, es decir, el grupo carbonilo está unido al espaciador flexible alifático mientras que el mesógeno se une al grupo carboxilo mediante un grupo fenólico. Este cambio en la orientación interna del grupo carboxilo modifica profundamente el comportamiento mesomórfico en otros dímeros simétricos.

Ya se mencionó en la Sección 3.2 que las estructuras **-COO-** son esmectogénicas mientras que las estructuras **-O-** son nematogénicas y presentan un mesomorfismo variado, ver **Diagrama 3.2**. Sin embargo, los cambios mesomórficos observados cuando se modifica de la estructura **-COO-** a la estructura **-OOC-** son más drásticos. Por ejemplo, dímeros simétricos curvados y lineales con grupos cianoestilbeno y la estructura **-COO-** se organizan en fases nemáticas, mientras que aquellos que poseen la estructura **-OOC-** no presentan cristalinidad líquida.⁶² Además, series de dímeros con la estructura **-OOC-** y grupos mesogénicos tropona⁶³ o benzoxazol⁶⁴ presentan solo fases inclinadas SmC, independientemente de que posean espaciadores pares o impares. Los dímeros **nY-m** estudiados aquí tienen un espaciador flexible con longitudes entre 1 y 7 átomos de carbono (**m** = 1,3,5,7), mientras que las cadenas terminales tienen longitudes de 6 y 8 carbonos (**n** = 6,8). Dado el comportamiento inusual de

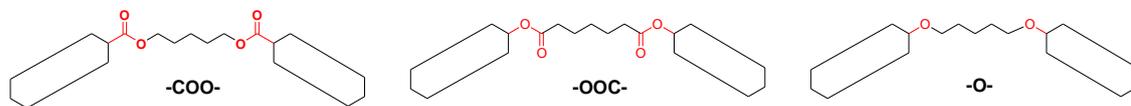
⁶² Aoki, H., Mihara, T., Koide, N. Synthesis and thermal properties of twin dimers containing cyanostilbene groups as a mesogenic group. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, *408*, 53-70.

⁶³ Mori, A., Kubo, K., Takemoto, M., Kitaura, H., Ujiie, S. Dimeric liquid crystals with 5-(4-alkoxybenzoyloxy) troponone or 4-(4-alkoxybenzoyloxy) phenyl cores: evaluation of the tilt angles of the cores, spacers, and side chains. *Liquid crystals*, **2006**, *33*, 521-530.

⁶⁴ Liao, C. C., Wang, C. S., Sheu, H. S., Lai, C. K. Symmetrical dimer liquid crystals derived from benzoxazoles. *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 7977-7985.

los dímeros con la estructura **-OOC-**, en esta familia de dímeros también se estudió la serie de dímeros lineales ($m = 2,4,6,8$), con el objetivo de contrastar los comportamientos mesogénicos entre los dímeros curvados y los lineales.

Diagrama 3.2.



3.3.2. Síntesis

La síntesis de los mesógenos **12a** y **12b**, a partir de los aldehídos aromáticos sustituidos en la posición *para* por una cadena alcoxílica con 6 y 8 átomos de carbono, **6d** y **6f**, mediante una condensación con 4-aminofenol en etanol en condiciones acídicas se muestra en la **Figura 3.45**. Allí también se grafica la síntesis de los dicloruros de ácido **13a-h** a partir de los ácidos por tratamiento con cloruro de tionilo y posterior evaporación de este reactivo a presión reducida. Soluciones de los diácidos comerciales en solventes orgánicos fueron tratados con agentes desecantes químicos y posteriormente con tamices moleculares, y ocasionalmente fueron recristalizados.

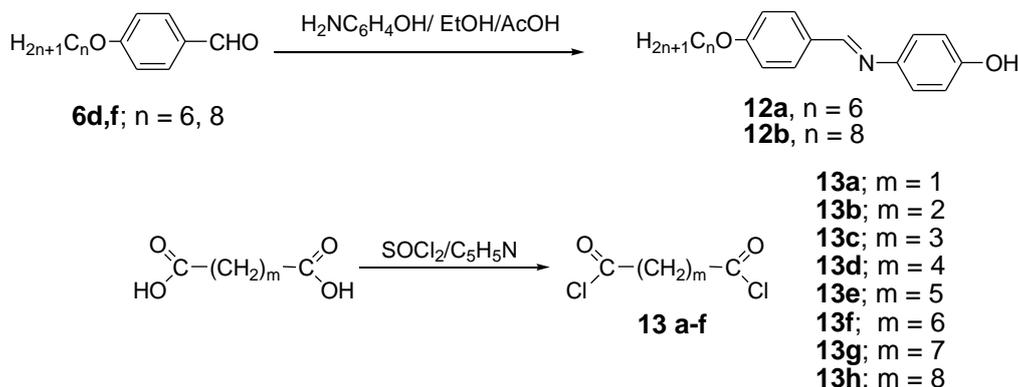


Figura 3.45. Síntesis de los mesógenos **12a** y **12b** y los conectores **13a-h**.

Inicialmente se intentó la síntesis de los diésteres **nY-m** por esterificación directa de los diácidos y **12a** con DCC/DMAP pero durante la cromatografía para eliminar los productos secundarios de la reacción se produce la ruptura del grupo imino. Por ello, se recurrió a la síntesis utilizando los cloruros de ácido y los fenoles, procedimiento que dio buenos resultados, luego de una digestión en metanol, pasaje por celite/carbón activado y recristalización en benceno, ver **Figura 3.46**. Los nuevos dímeros se caracterizaron mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C , y se secaron al vacío antes del análisis térmico.

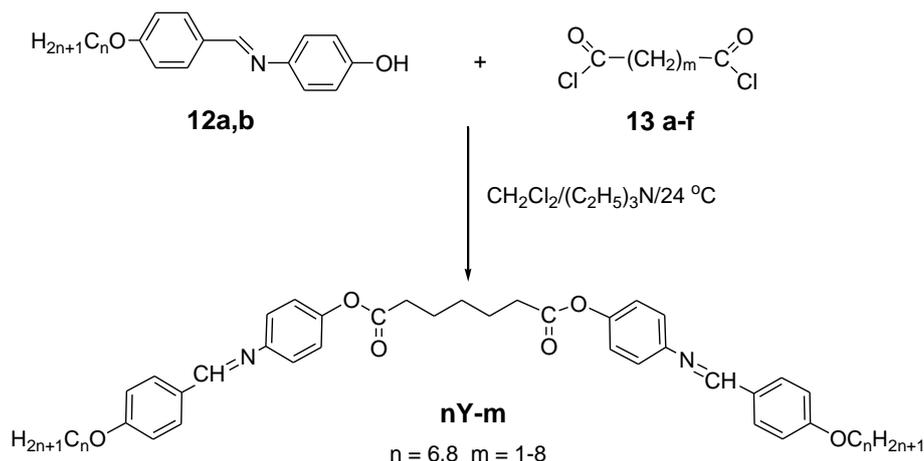


Figura 3.46. Síntesis de los dímeros nY-m.

3.3.3 Comportamiento mesomórfico de los dímeros nY-m

3.3.3.1 Dímeros nY-m curvados con m = impar. En primer lugar se analiza el comportamiento de los dímeros con espaciadores con número de átomos de carbono impares que les confiere una estructura curvada. La **Tabla 3.4** muestra las temperaturas de transición y las entalpías asociadas obtenidas de los termogramas de DSC de los dímeros y resume las observaciones térmicas y ópticas mediante la asignación del tipo de mesofase que ocurre entre las transiciones térmicas registradas.

Tabla 3.4 Comportamiento térmico de los dímeros nY-m, m = impar^{a)}

	m	Transición	T/°C	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/R^{\circ}$
6Y-1	1	Cr-Cr? ^{b)}	58	5,3	1,9
		V-I ^{b)}	117	14,9	4,6
6Y-3	3	DC - I	165	39,4	10,8
6Y-5	5	Cr - N	157	64,5	18,0
		N - I	165	2,2	0,6
6Y-7	7	DC - N	147	2,6	0,7
		DC - I	156	51,3	14,7
8Y-1	1	Cr-Cr? ^{b)}	47	28,9	9,9
		V-I ^{b)}	110	13,9	4,8

8Y-3	3	DC-I	154	40,0	11,2
8Y-5	5	DC - N	151	63,2	17,9
		N - I	155	1,7	0,5
8Y-7	7	DC - N	146	51,2	14,5
		N - I	148	0,33	0,10

a) Primer ciclo de enfriamiento del DSC, salvo indicado, 5 °C/min. b) Registrado en el primer ciclo de calentamiento, V = vidrio. c) Entropía molar reducida, adimensional.

La traza de DSC de los dímeros **6Y-1** y **8Y-1** con el espaciador más corto, $m = 1$, presentan fusiones en el 1CC, que en el 2CC solo se repite para **8Y-1** luego de una cristalización fría, ver **Figura 3.47**. Por otro lado, las trazas del 1CE no muestran transiciones en ninguno de los dos dímeros curvados, indicando una fuerte tendencia a formar fases vítreas al enfriar desde el estado isotrópico.

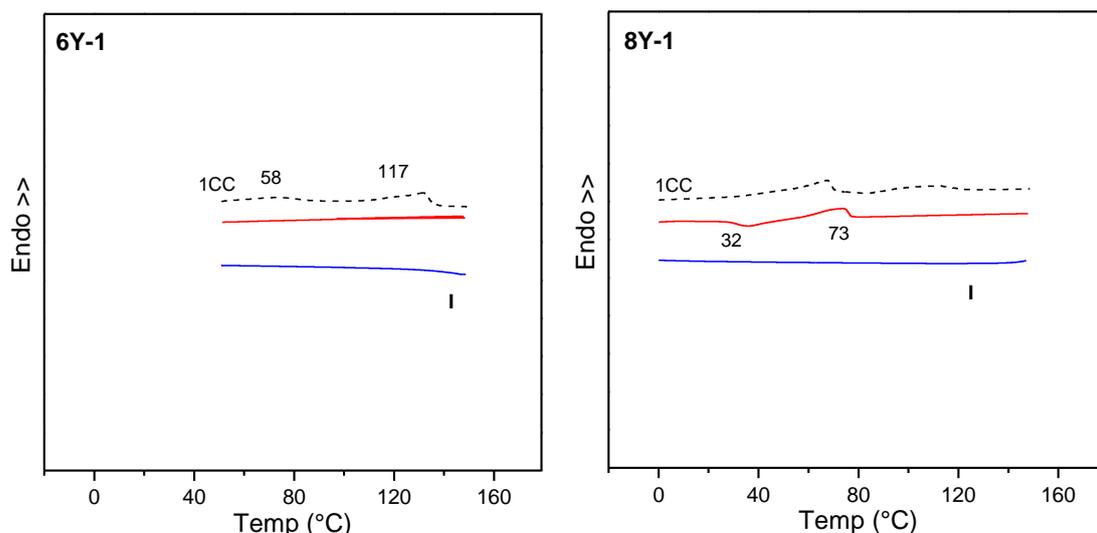


Figura 3.47. Trazas de DSC de **6Y-1** y **8Y-1**. Primer ciclo de calentamiento, líneas de trazos.

El dímero **6Y-1** no muestra birrefringencia y su apariencia visual entre los sustratos de vidrio es la de un material aceitoso, sin embargo, posee muy alta viscosidad, y no se puede desplazar el cubreobjeto a 80 °C. Cuando se lo observa con luz plana polarizada (polarizadores en paralelo), **Figura 3.48a**, no se observan texturas cristalinas, y con los polarizadores cruzados el campo visual es totalmente oscuro, antes y después del punto de ablandamiento de 125 °C, observado por MLP.

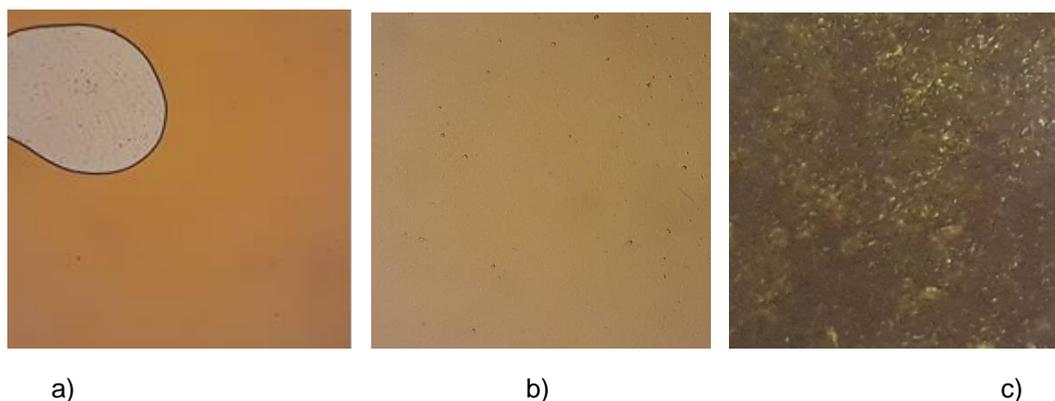


Figura 3.48. a) Dímero **6Y-1**. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observado con luz plana polarizada, polarizadores en paralelo (Incluye una gota de aire). b) Dímero **8Y-1**. $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observado con luz plana. c) La misma zona observada con polarizadores cruzados. Área: $460 \times 460\text{ }\mu\text{m}$.

El dímero **8Y-1** muestra una transición de fusión, $T_m = 73\text{ }^{\circ}\text{C}$, y una zona ancha a aproximadamente $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calentando y observando la muestra con polarizadores cruzados se ve un campo negro con muy pequeñas zonas birrefringentes (cielo estrellado) a $114\text{ }^{\circ}\text{C}$, que a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ cambia y el campo se torna totalmente oscuro. Al enfriar el líquido isotrópico fluido aparece nuevamente el cielo estrellado y no se observa ningún cambio adicional hasta temperatura ambiente, **Figuras 3.48b** y **3.48c**. Al igual que para **6Y-1**, la traza de DSC de **8Y-1** no presenta T_g hasta $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, su comportamiento es el de un sólido vítreo ópticamente anisotrópico.

Los dímeros con el espaciador de tres átomos de carbono, **6Y-3** y **8Y-3**, presentan una única transición que puede ser asignada al proceso de fusión, ver **Figura 3.49**. Cuando se los observa en reflexión (a simple vista) se aprecia que la parte que luce amorfa de la muestra a ciertos ángulos se ve celeste, **Figura 3.50**, o sea que presentan el fenómeno de iridiscencia.

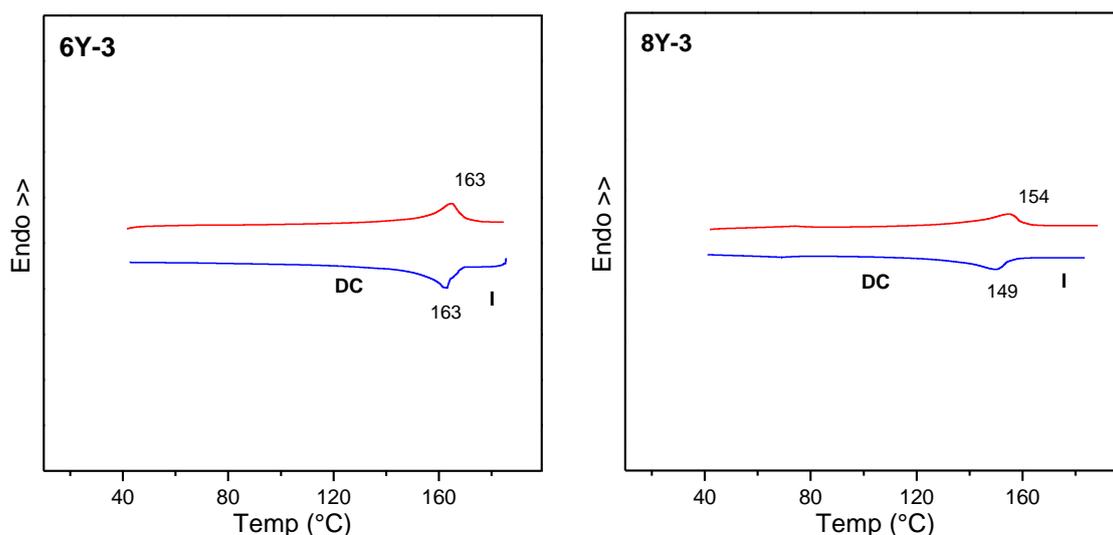


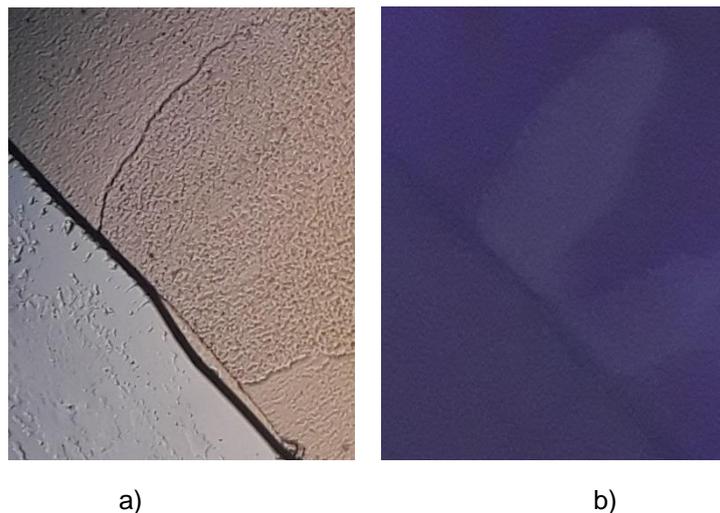
Figura 3.49. Trazas de DSC de **6Y-3** y **8Y-3**.



Figura 3.50. $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observados en reflexión, fotografía común. Las flechas señalan las partes que cristalizan, principalmente en los bordes. Área: $4 \times 6\text{ mm}$. a) Dímero **6Y-3**. b) Dímero **8Y-3**.

Al enfriar el dímero **6Y-3** desde la fase isotrópica el campo ocular permanece totalmente oscuro, pero si se ilumina con luz plana a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa la formación de una microestructura que no es birrefringente, y presenta texturas en hebras cortas y claras además de líneas de separación de dominios, **Figura 3.51a**. Cuando se aumenta mucho la iluminación y tiempo de exposición de la fotografía, se observan dominios claros y oscuros, **Figura 3.51b**. El comportamiento de **8Y-3** es similar.

La **Figura 3.51c** muestra la textura que se observa con luz plana mientras que con polarizadores cruzados e iluminación normal solo se ve el campo oscuro, pero aumentando la iluminación y tiempo de exposición se pueden observar que algunos dominios esferulíticos aparecen con distinta birrefringencia, **Figura 3.51e**. Todo esto sugiere que pueden tratarse de conglomerados con quiralidad opuesta como los que presentan las fases conglomerado oscuro, fases DC. Estas texturas y dominios se mantienen hasta temperatura ambiente.



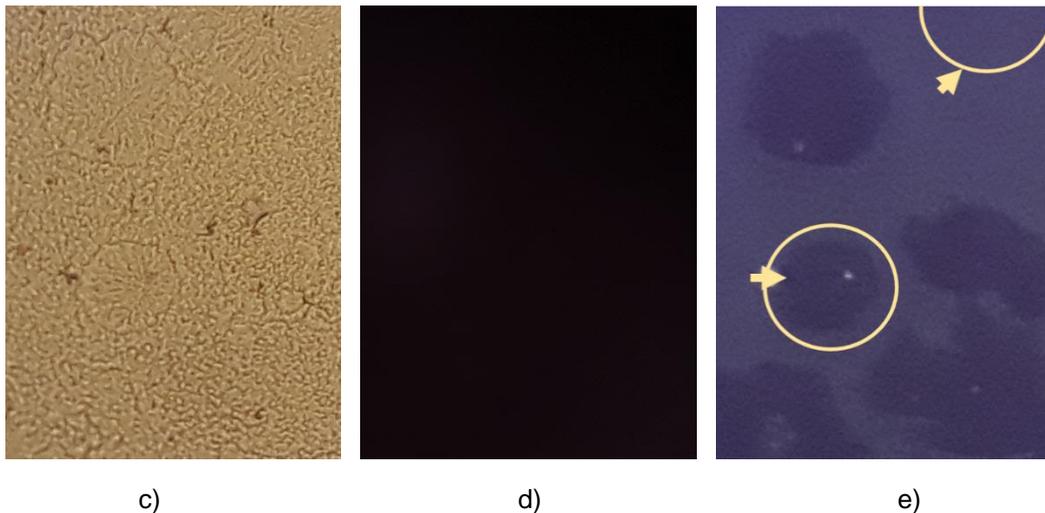


Figura 3.51. Dímero **6Y-3**. $T = 140\text{ °C}$. a) Con luz plana. b) Con polarizadores cruzados, aumentando mucho la iluminación y tiempo de exposición. **8Y-3**. $T = 150\text{ °C}$. c) Con luz plana. d) Con polarizadores cruzados. e) Con polarizadores cruzados, aumentando mucho la iluminación y tiempo de exposición. Los círculos resaltan estructuras esferulíticas con distinta birrefringencia. Área: $700 \times 930\ \mu\text{m}$.

Por otro lado, cuando se descruza ligeramente el analizador con respecto al polarizador ($\pm 10^\circ$) aparecen zonas oscuras y claras mucho más definidas en las texturas del dímero **6Y-3**. Estos dominios invierten su tono en las texturas obtenidas con la rotación horaria con respecto las antihorarias, es decir, los dominios que eran oscuros se volvieron claros y viceversa, **Figura 3.52**. Este comportamiento revela que se trata de dominios con quiralidad opuesta y confirma que la fase vítrea es un conglomerado oscuro. El dímero **8Y-3** presenta un comportamiento similar cuando se lo observa con polarizadores ligeramente descruzados.

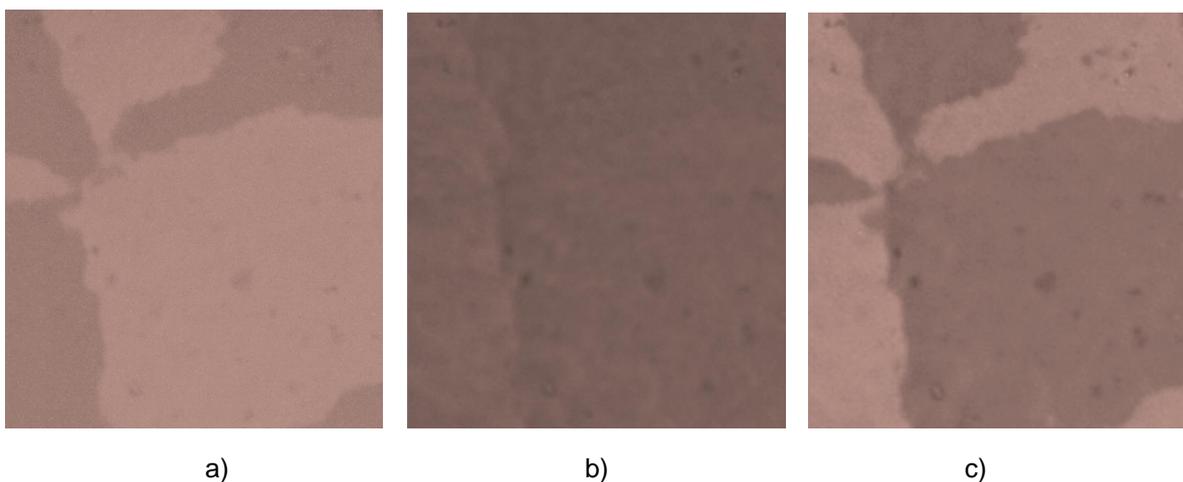


Figura 3.52. Dímero **6Y-3**. Texturas de la fase DC a $T = 120\text{ °C}$. b) entre polarizadores cruzados, a) después de girar el analizador 10° desde la posición cruzada en el sentido horario y c) en el sentido contrario, indicando la presencia de un conglomerado de dominios oscuros y brillantes con quiralidad opuesta. Área: $400 \times 460\ \mu\text{m}$.

Las zonas de los bordes de las películas de **6Y-3** y **8Y-3** (indicadas con una flecha en la **Figura 3.50**) son zonas cristalinas birrefringentes que muestran las texturas comunes de

los cristales, **Figura 3.53**, y que crecen muy lentamente, con cambios casi imperceptibles de semana a semana. Y no se observa cristalización alguna en las trazas de DSC que se registran con velocidades de $5^{\circ}/\text{min}$, el ciclo de enfriamiento solo muestra la transición del líquido isotrópico a la fase DC.

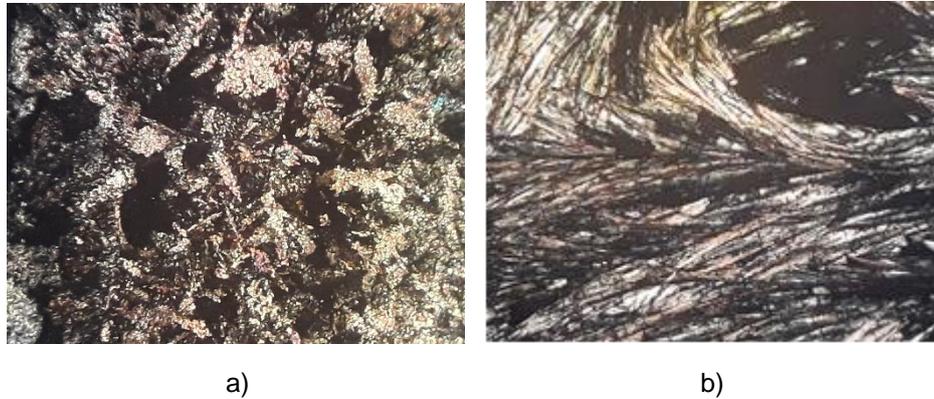


Figura 3.53. $T = 22^{\circ}\text{C}$. a) **6Y-3**. Fase Cr. b) **8Y-3**. Fase Cr. Área: $460 \times 620 \mu\text{m}$.

Los dos dímeros con el espaciador de cinco átomos de carbono presentan una traza de DSC donde se observa una mesofase enantiotrópica de corto rango ($\sim 2\text{-}5^{\circ}\text{C}$) en el ciclo de calentamiento, **Figura 3.54**. El dímero más corto, **6Y-5**, al fundir presenta una textura mosaico. Y luego de la isotropización a 164°C , en el ciclo de enfriamiento este dímero muestra una mesofase que se identificó como nemática por MLP por su fluidez y texturas mosaico, schlieren, y homeotrópicas, **Figura 3.55a**. Esta mesofase de bajo orden se transforma en cristal birrefringente de manera súbita, donde la fase cristalina avanza rápidamente como un frente cristalino que cubre el ocular en menos de un segundo, **Figura 3.55b**. Además, las películas de este dímero no presentan iridiscencia.

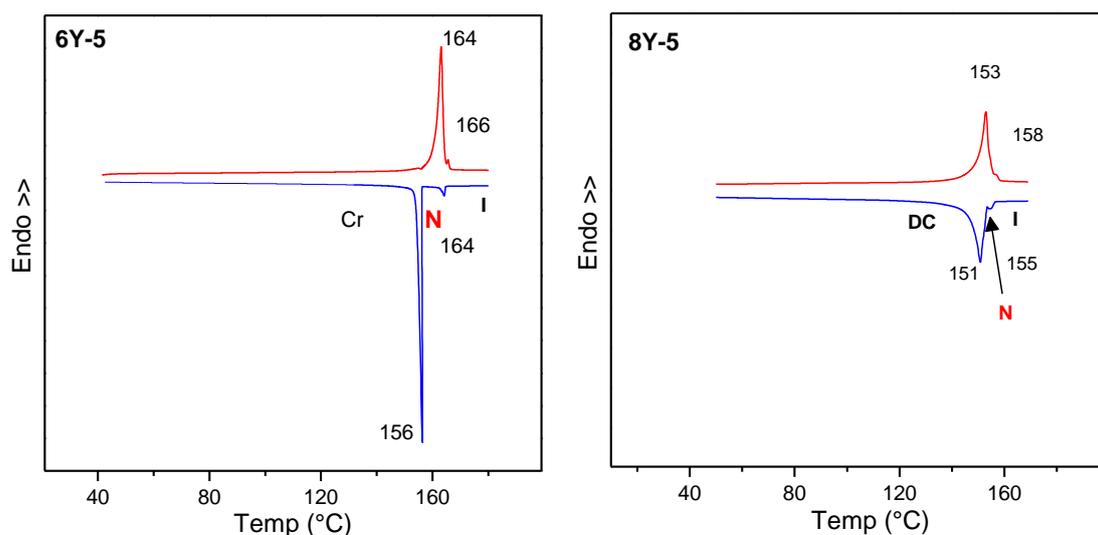


Figura 3.54. Trazas de DSC de **6Y-5** y **8Y-5**.

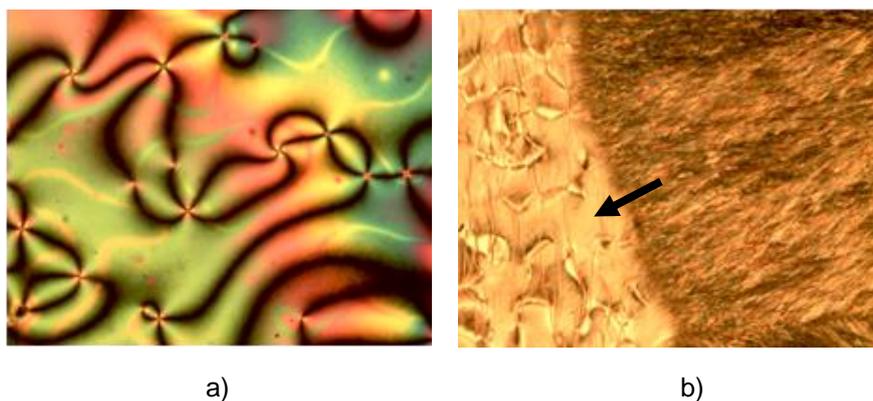


Figura 3.55. Dímero **6Y-5**. a) $T = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura schlieren. Fase N. b) $T = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura schlieren (izq.) y textura cristalina birrefringente (der.). Transición N-Cr. Área: $460 \times 620\text{ }\mu\text{m}$.

El mesomorfismo de **8Y-5** no es convencional. Presenta iridiscencia celeste cuando se lo observa con un cierto ángulo en reflexión (a simple vista). Desde arriba, a 90° , se ve amarillento, **Figuras 3.56a** y **3.56b**. Luce amorfo a simple vista, sin zonas cristalinas. Enfriando el líquido isotrópico durante un muy breve intervalo muestra texturas mosaico, homeotrópica y schlieren. Y luego el campo oscurece totalmente formando una fase DC, como se ve en las texturas de las **Figuras 3.56c** y **3.56d** con dominios oscuros y claros con quiralidad opuesta.

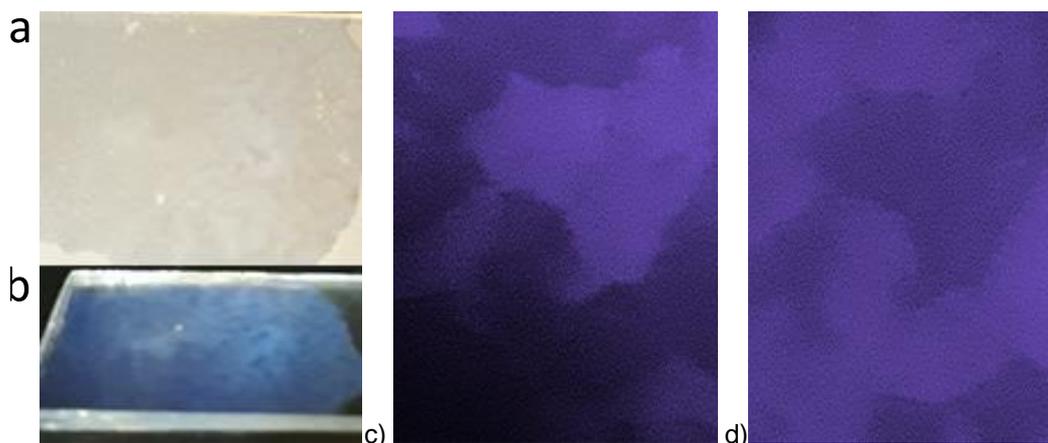


Figura 3.56. **8Y-5**. $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) En reflexión, fotografía común a 90° y b) desde el costado. c) después de girar el analizador 10° desde la posición cruzada en el sentido horario y d) en el sentido antihorario.

Las trazas de DSC de los dos dímeros curvados **6Y-7** y **8Y-7** con $m = 7$, **Figura 3.57**, muestran que el dímero con la cadena terminal hexilo presenta una mesofase enantiotrópica con mayor rango de existencia que la del dímero con la cadena octilo. Las mesofases de bajo orden de ambos dímeros presentan texturas schlieren-mosaico con zonas homeotrópicas y gotas nemáticas tanto en el proceso de isotropización como en el de formación de la mesofase a partir de medio isotrópico, todo esto indica que son fases nemáticas. Las películas de los dos dímeros presentan iridiscencia celeste, aunque **6Y-7** muestra mayor tendencia a cristalizar que **8Y-7**, **Figura 3.58**.

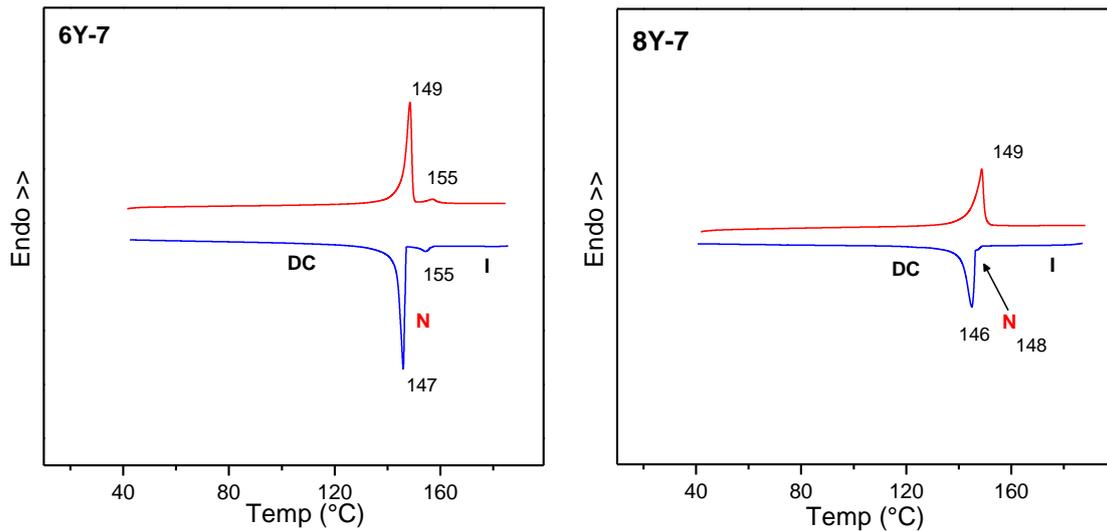


Figura 3.57. Trazas de DSC de **6Y-7** y **8Y-7**.

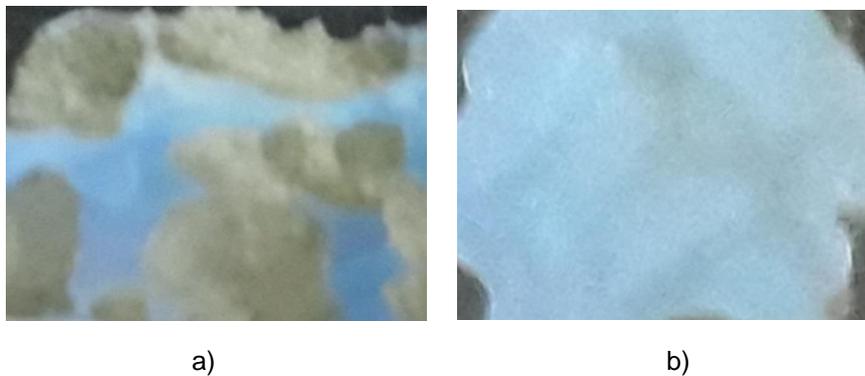


Figura 3.58. $T = 22\text{ °C}$. Observado en reflexión. a) Dímero **6Y-7**. b) Dímero **8Y-7**.

El comportamiento mesomórfico del dímero **6Y-7** resultó ser complejo. El enfriar desde el líquido isotrópico este dímero forma una fase nemática con texturas naturales que presentan ordenamientos planares (textura schlieren), **Figura 3.59a**, y luego evolucionan a ordenamientos ortogonales (textura homeotrópica) en vidrio no tratado, **Figura 3.59b**. Al continuar el enfriamiento, la fase nemática genera simultáneamente dos tipos de texturas sin elementos en común, ver **Figura 3.59c**, donde en la parte superior muestra una textura mosaico colorida propia de las fases esmécticas, con dominios fluctuantes. La otra, en el rincón inferior izquierdo es estática con una textura en hebras cortas. Estas dos fases tienen un desarrollo mesomórfico posterior diferente.

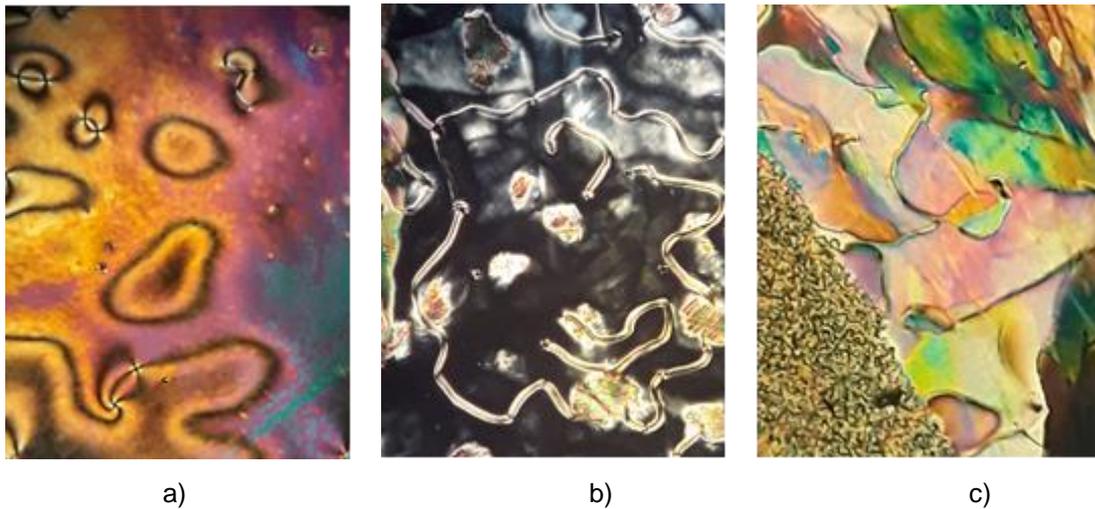
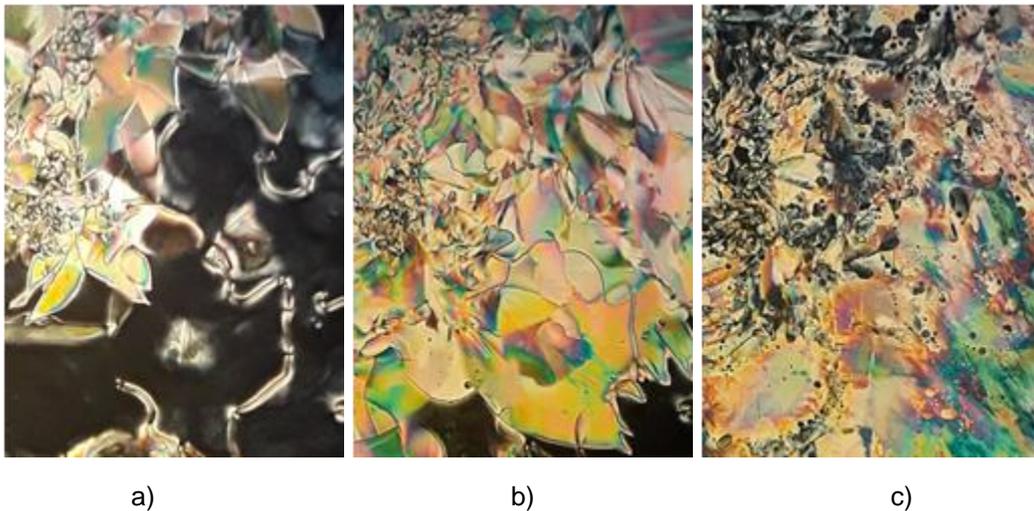


Figura 3.59. Dímero **6Y-7**. Ciclo de enfriamiento. a) $T = 156$ °C. Textura schlieren, fase N. b) $T = 153$ °C. Textura homeotrópica con líneas de disclinación superficiales. Fase N. c) $T = 151$ °C. Texturas transicionales. Parte superior en mosaico y en hebras cortas en la zona inferior. Área: 460×620 μm .

La **Figura 3.60** muestra la secuencia observada al continuar el enfriamiento de **6Y-7**, en la zona que posee la textura homeotrópica mostrada en la **Figura 3.59b**. Primero comienza a crecer la fase transicional (solo existe un rango de ca. 1 °C) a expensas de la fase nemática homeotrópica (**a**) y se expande para ocupar toda el área, (**b**). Inmediatamente en su seno comienza a crecer una nueva fase en forma de gotas negras (**c**) que luego coalescen (**d**) y dan lugar a una nueva fase con zonas de baja birrefringencia (**e**), de manera que en un rango de dos grados se pasa de la fase nemática a un material con zonas de muy baja birrefringencia (**f**). Película: <https://bit.ly/2YHGEbe>.



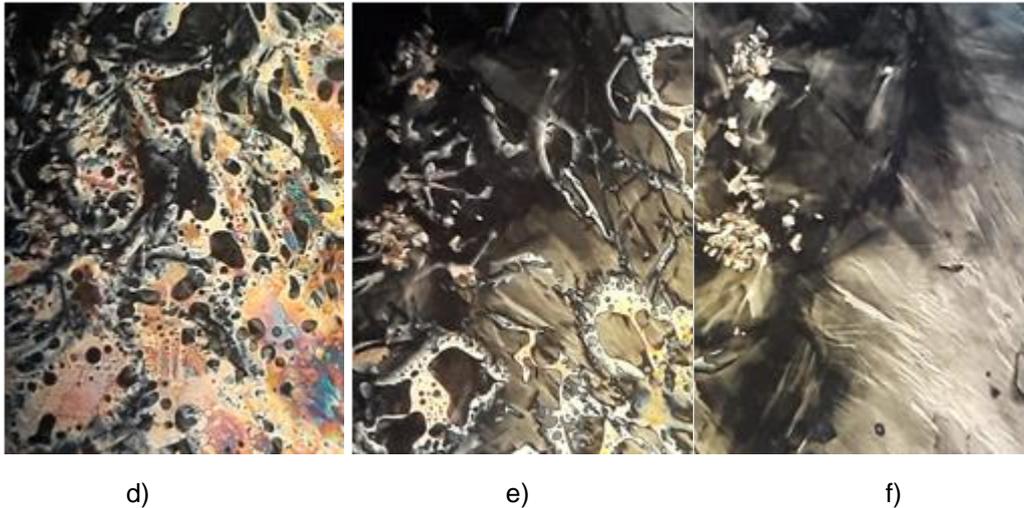
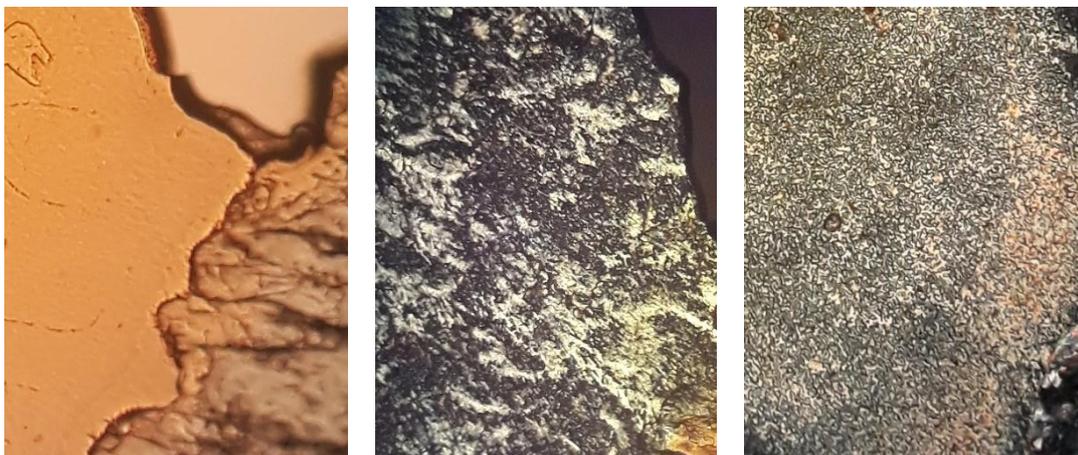


Figura 3.60. Secuencia (enfriamiento) de **6Y-7**, desde su fase N con un ordenamiento ortogonal.

A continuación, en la **Figura 3.61** se muestra un ciclo de calentamiento y en la **Figura 3.62** el subsiguiente ciclo de enfriamiento de **6Y-7** observados por MLP. Durante toda la secuencia de calentamiento y enfriamiento se observó la misma zona. Las zonas iridiscentes (ver **Figura 3.58a**) lucen amorfas con luz plana y se diferencian claramente de las cristalinas (**a**), $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las partes iridiscentes (amorfas) muestran una textura con zonas brillantes y oscuras con los polarizadores cruzados, (**b**), notamos que en el rincón inferior derecho de (**b**) hay una parte coloreada cristalina. La textura se mantiene sin cambios durante el calentamiento desde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $138\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A esta temperatura toda la zona que lucía amorfa con luz plana cambia a una textura en hebras cortas, (**c**), semejante a la observada en el rincón inferior izquierdo de la **Figura 3.59c**. Esta textura transicional comienza un cambio a la fase nemática a aproximadamente a $143\text{ }^{\circ}\text{C}$, (**d**) y a $146\text{ }^{\circ}\text{C}$ está casi completa, (**e**), con la excepción de la zona que lucía cristalina inicialmente. A $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ vemos que el rincón previamente cristalino desarrolla una textura nemática schlieren con baja birrefringencia y que a $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ desaparece fundiéndose con el resto de la muestra (**f**). O sea que la fase amorfa y la cristalina funden a temperaturas cercanas, pero no iguales. Luego a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ la muestra isotropiza.



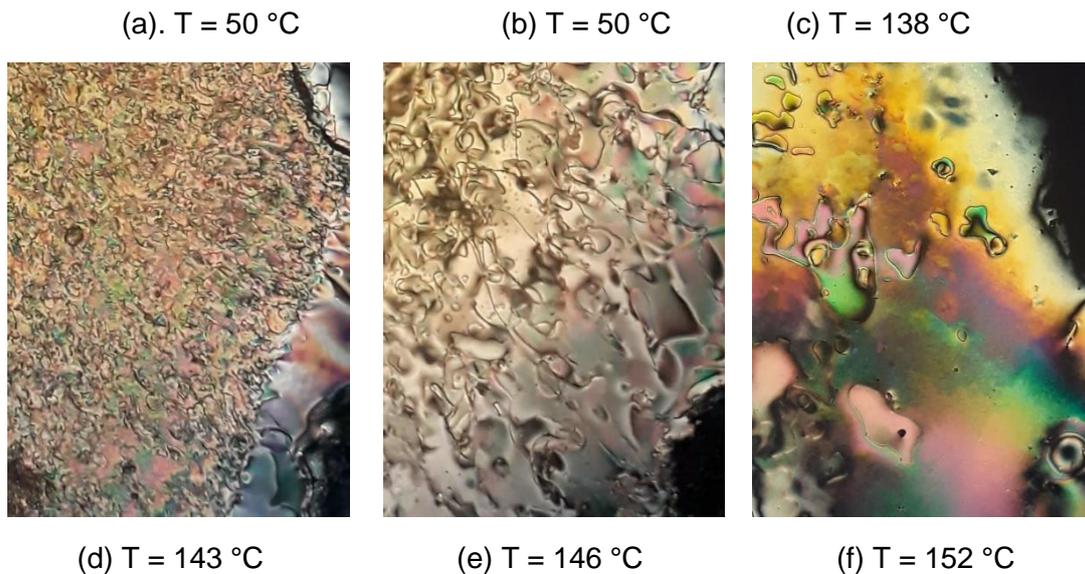


Figura 3.61. Secuencia (enfriamiento) de **6Y-7**, desde su fase N con un ordenamiento ortogonal

La **Figura 3.62** muestra el subsiguiente ciclo de enfriamiento de **6Y-7** observado por MLP. Al disminuir la temperatura a $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se forman gotas nemáticas a $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ que luego coalescen en una textura schlieren-mosaico con líneas de disclinación superficiales (hilos brillantes), o sea se forma una organización planar, **(a)**. A $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ aparece, **(b)** y **(c)**, una fase transicional semejante a la observada en el ciclo de calentamiento (**Figura 3.61c**) que crece como un cristal (Película: <https://bit.ly/3va5Pii>) y al final de la transición muestra una textura con dominios cubiertos por pequeñas hebras cortas brillantes. Esta fase disminuye su birrefringencia al disminuir la temperatura y cambia a una textura con dominios claros y oscuros, **(e)**. Sin embargo, aunque esta fase muestra zonas amorfas iridiscentes y presenta baja birrefringencia con polarizadores cruzados por lo que se puede asignar como una fase DC, hay que destacar que no se observaron los dominios quirales.

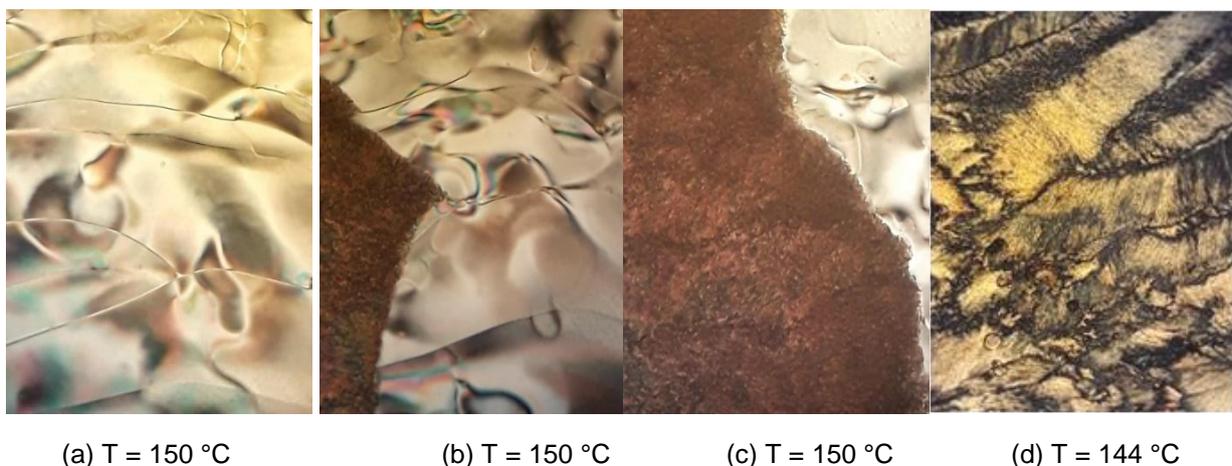


Figura 3.62. Secuencia (enfriamiento) de **6Y-7**, desde su fase N con un ordenamiento planar.

La **Figura 3.63** muestra que al enfriar la fase nemática del dímero **8Y-7** con una organización planar a $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produce un proceso parecido al mostrado en la **Figura**

3.62 para **6Y-7**. Primero aparece en el seno de la textura schlieren una fase transicional con una nueva textura parecida a la observada para el dímero **6Y-7**, **(a)** y **(b)**, que da lugar a una textura en hebras cortas, **(c)**, que al disminuir la temperatura forma una nueva textura con dominios claros y oscuros. En este caso se observaron dominios claros y oscuros cuyo tono se invierte después de girar el analizador desde la posición cruzada en el sentido horario y antihorario, indicando la presencia de conglomerados de dominios oscuros y claros con quiralidad opuesta. Esto ocurre tanto en la zona donde se observaron las texturas oscuras, **Figura 3.64e** y **f**, como en otras zonas de la muestra donde no hay textura observable, **Figura 3.64g** y **h**. Si el enfriamiento desde la fase isotrópica se hace rápidamente, aparecen gotas nemáticas que no alcanzan a coalescer completamente antes que aparezca la fase DC. En un momento comienza a crecer la fase DC dentro de las gotas nemáticas y en la fase isotrópica remanente hasta oscurecer completamente el campo, **Figura 3.64**, esta secuencia grafica claramente la formación de la fase DC. Película: <https://bit.ly/3oQOie2>.

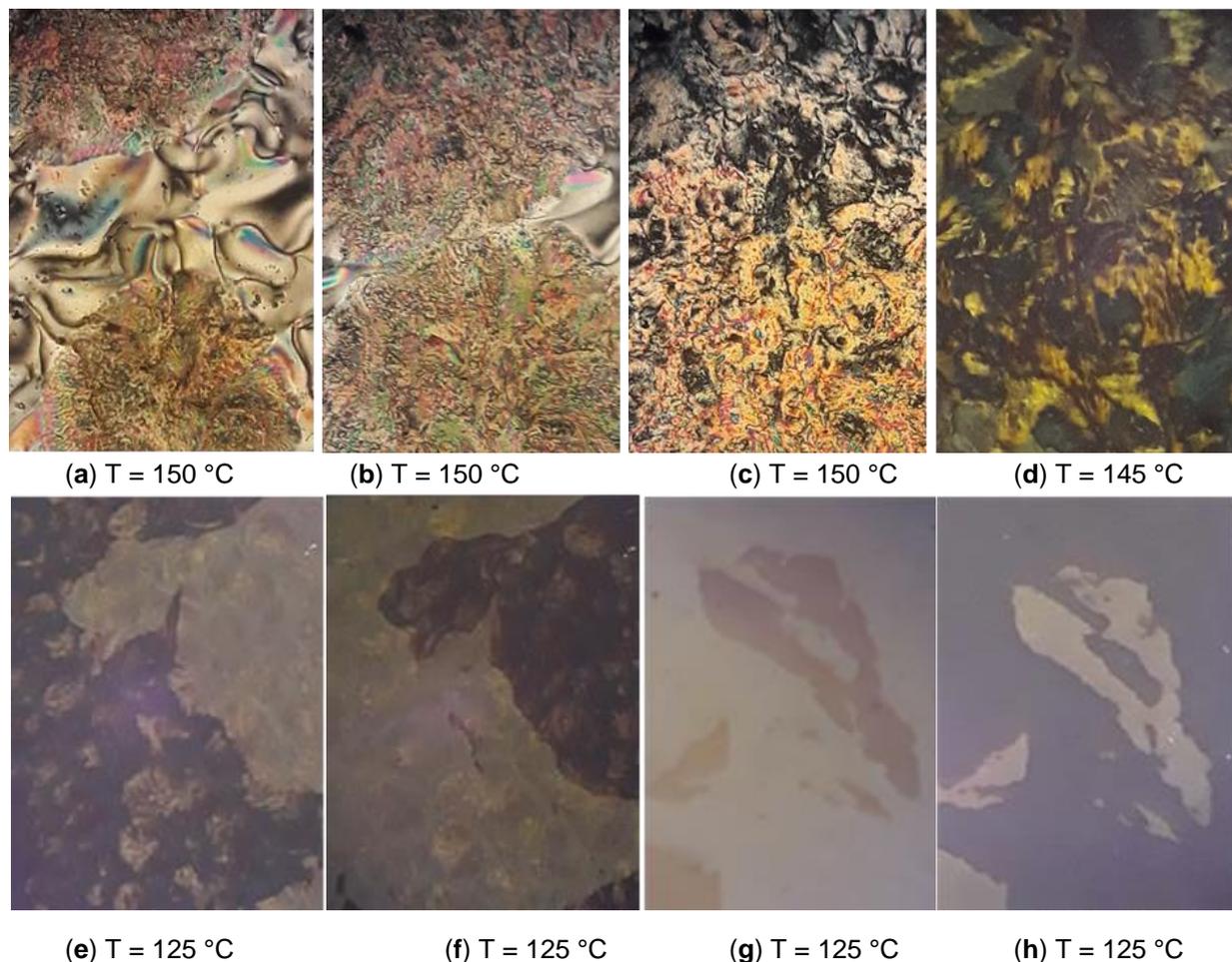


Figura 3.63. Secuencia observada por MLP en el enfriamiento de **8Y-7**, desde su fase nemática con un ordenamiento mayormente planar: a, b, c, d. Texturas de la fase DC a T = 125 °C. e) Después de girar el analizador 10° desde la posición cruzada en el sentido horario y f) en el antihorario. Otra zona de la misma muestra. g) Giro horario y h) antihorario. Área: 400x460 μm .

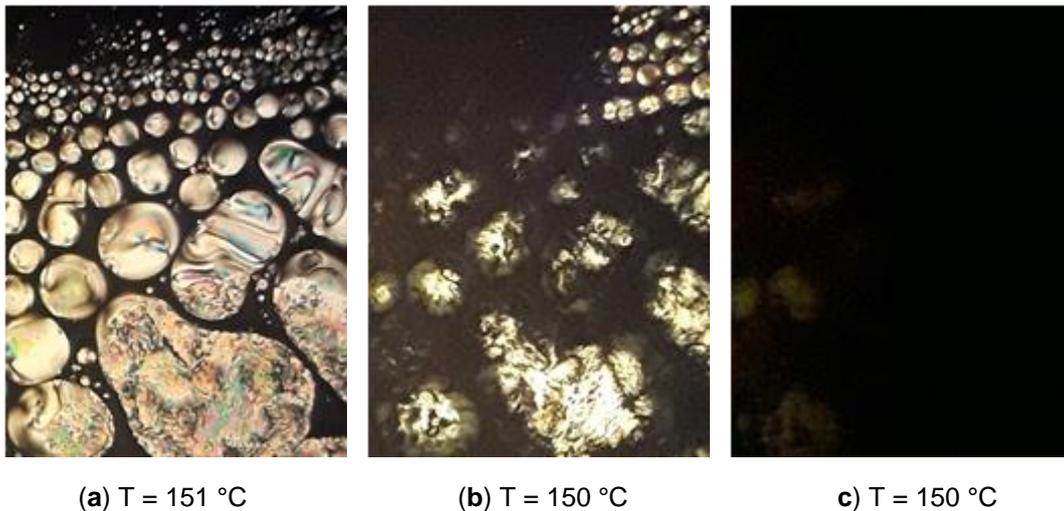


Figura 3.64. Dímero **8Y-7**. a) Inicio transición. La fase DC modifica la textura de las gotas nemáticas, crece desde la parte inferior derecha. b) Una esferulita oscura crece desde la parte superior izquierda incluyendo partes isotrópicas y esferulitas. c) Momento antes de extinguirse la birrefringencia y quedar el campo totalmente oscuro.

3.3.3.2 Dímeros nY-m lineales con m = par

En segundo lugar se analiza el comportamiento de los dímeros con espaciadores con número par de átomos de carbono que les confiere una estructura lineal. En este caso el comportamiento mesomórfico de los dímeros se caracterizó por una combinación de la microscopía de polarización óptica (POM), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X.

Tabla 3.5 Comportamiento térmico de los dímeros nY-m, con m = par^{a)}

	m	Transición	T/°C	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/R^{\text{b)}}$
6Y-2	2	Cr – sCr	169	42,4	11,5
		sCr – SmC _A	189	11,4	3,0
		SmC _A – N	213	5,7	1,4
		N – I	230	13,3	3,2
6Y-4	4	Cr – sCr	133	33,8	10,0
		sCr – SmC _A	181	14,0	3,7
		SmC _A – N	186	5,4	1,4
		N – I	218	11,7	2,9
6Y-6	6	Cr – sCr	117	37,2	11,4
		sCr – N	167	20,6	5,6

		N - I	192	11,9	3,1
6Y-8	8	Cr - sCr	124	40,2	12,2
		sCr - N	155	25,0	7,0
		N - I	178	11,0	2,9
8Y-2	2	Cr - sCr	162	44,8	12,4
		sCr - SmC _A	184	10,3	2,7
		SmC _A - I	228	28,3	6,8
8Y-4	4	Cr - sCr	122	40,2	12,2
		sCr - SmC _A	174	13,6	3,7
		SmC _A - I	209	31,4	7,8
8Y-6	6	Cr - sCr	108	41,9	13,2
		sCr - SmC _A	169	10,9	3,0
		SmC _A - N	179	4,6	1,2
		N - I	182	4,7	1,2
8Y-8	8	Cr - sCr	116	42,4	13,1
		sCr - N	165	28,5	7,8
		N - I	169	12,0	3,3

a) Primer ciclo de enfriamiento del DSC, 5 °C/min. b) Entropía molar reducida, adimensional.

Las trazas de DSC de la **Figura 3.65** muestran que los dos dímeros, **6Y-2** y **6Y-4**, con los espaciadores más cortos, $m = 2$ y 4 , y con cadenas terminales hexilo, presentan tres mesofases que, al extender la longitud del espaciador, $m = 6$ y 8 , se reducen a dos.

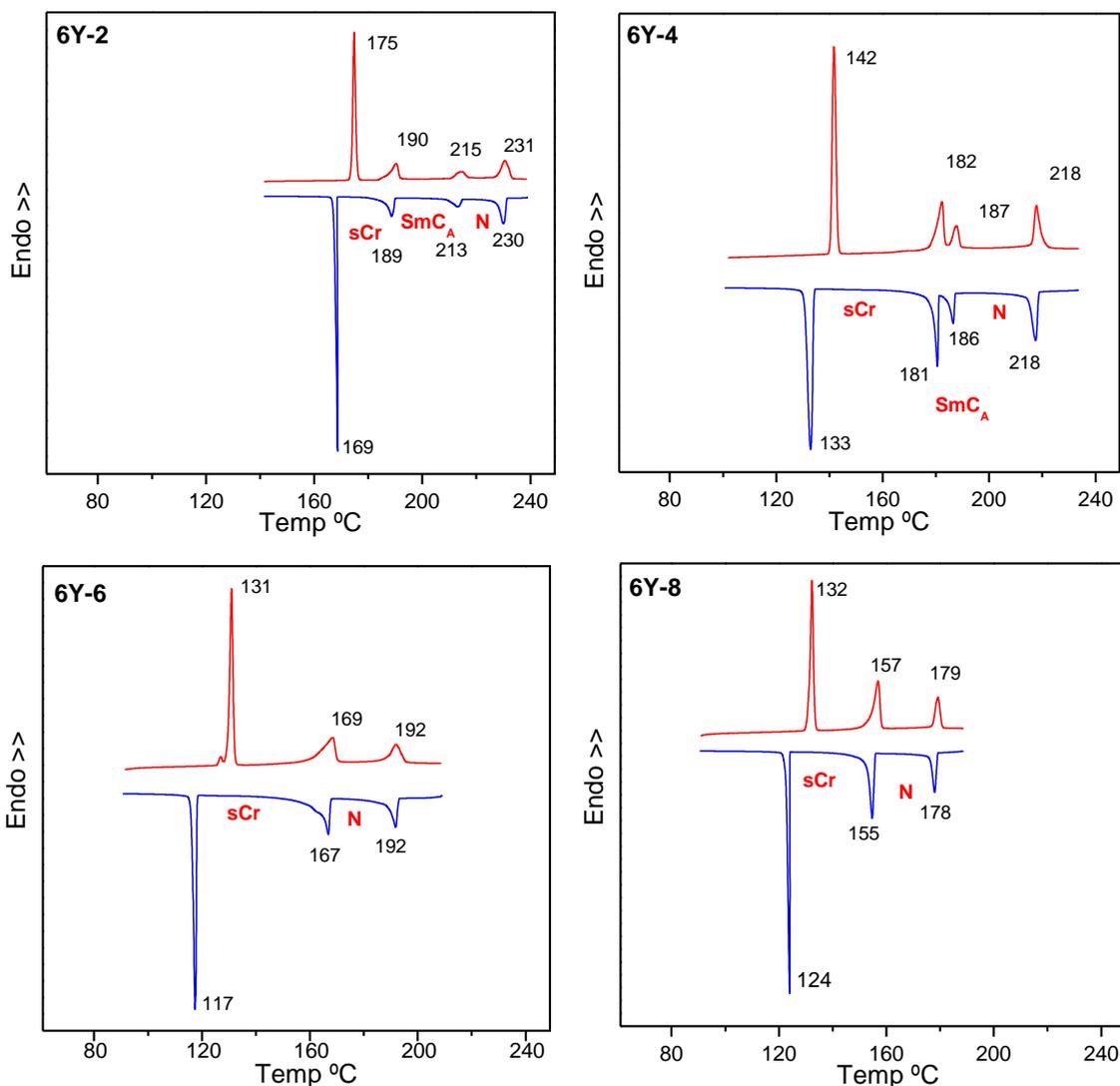


Figura 3.65. Trazas de DSC de nY-m, con n = 6 y m = 2,4,6,8.

Las observaciones realizadas mediante MLP del dímero **6Y-2** indicaron que en el ciclo de enfriamiento la primera mesofase que se forma es nemática, la que se identificó por su textura schlieren, **Figura 3.66a**, y gotas nemáticas (ver Anexo 1.11a). Posteriormente se forma una textura de abanicos rotos, **Figura 3.66c**, típica de una fase esméctica fluida y que junto con su patrón de DRX a 195 °C, que muestra una reflexión interna aguda que corresponde a 35,5 Å, confirma la naturaleza laminar de la mesofase. Además, la aparición de una textura ondulada transitoria en el momento de la transición N-Sm, **Figura 3.66b**, confirmó que se trataba de una fase esméctica inclinada, SmC. Y la textura schlieren confirma su naturaleza anticlinal, **Figura 3.66f**. Continuando el enfriamiento de la muestra se forma una textura loseta, **Figura 3.66d**, que corresponde a una fase con muy alta viscosidad, típica de una fase cristalina blanda, y su patrón de DRX (ver Anexo 1.11b) presenta un espaciado laminar similar al de la fase SmC que lo antecede y varias reflexiones agudas en la zona externa ($2\theta \sim 20^\circ$), ver Tabla 1.7, por lo que se deduce que es un sCr inclinado.



Figura 3.66. Dímero **6Y-2**. a) $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura schlieren. Fase N. b) $T = 212\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura ondulada transitoria. c) $T = 208\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura abanicos rotos. Fase SmC. d) $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura loseta. Fase sCr. e) $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura cristalina-mosaico, transición sCr-Cr. Fase sCr. f) $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura cristalina. Fase SmC_A. Vidrio común. Área: $460 \times 620\text{ }\mu\text{m}$.

La **Figura 3.67** muestra el análisis mediante MLP del dímero **6Y-4** que tiene características similares a las del dímero más corto **6Y-2**. Presenta una fase nemática con texturas schlieren, **Figura 3.67a**, luego muestra una textura ondulada durante la transición N-SmC, **Figura 3.67b**. La fase siguiente presenta texturas abanico roto, **Figura 3.67c**, y schlieren con defectos de dos cepillos, **Figura 3.67d**, y una señal aguda que corresponde a un espaciamiento de $35,5\text{ }\text{Å}$ en su patrón de DRX, por lo cual se concluye que es una fase SmC_A.

Curiosamente, también se observó en este caso una textura transicional ondulada en el pasaje SmC_A-sCr, **Figura 3.67e**. La fase inferior muestra texturas mosaico, **Figura 3.67f**, y un patrón de DRX (ver Anexo 1.12) similar al mostrado por **6Y-7**.

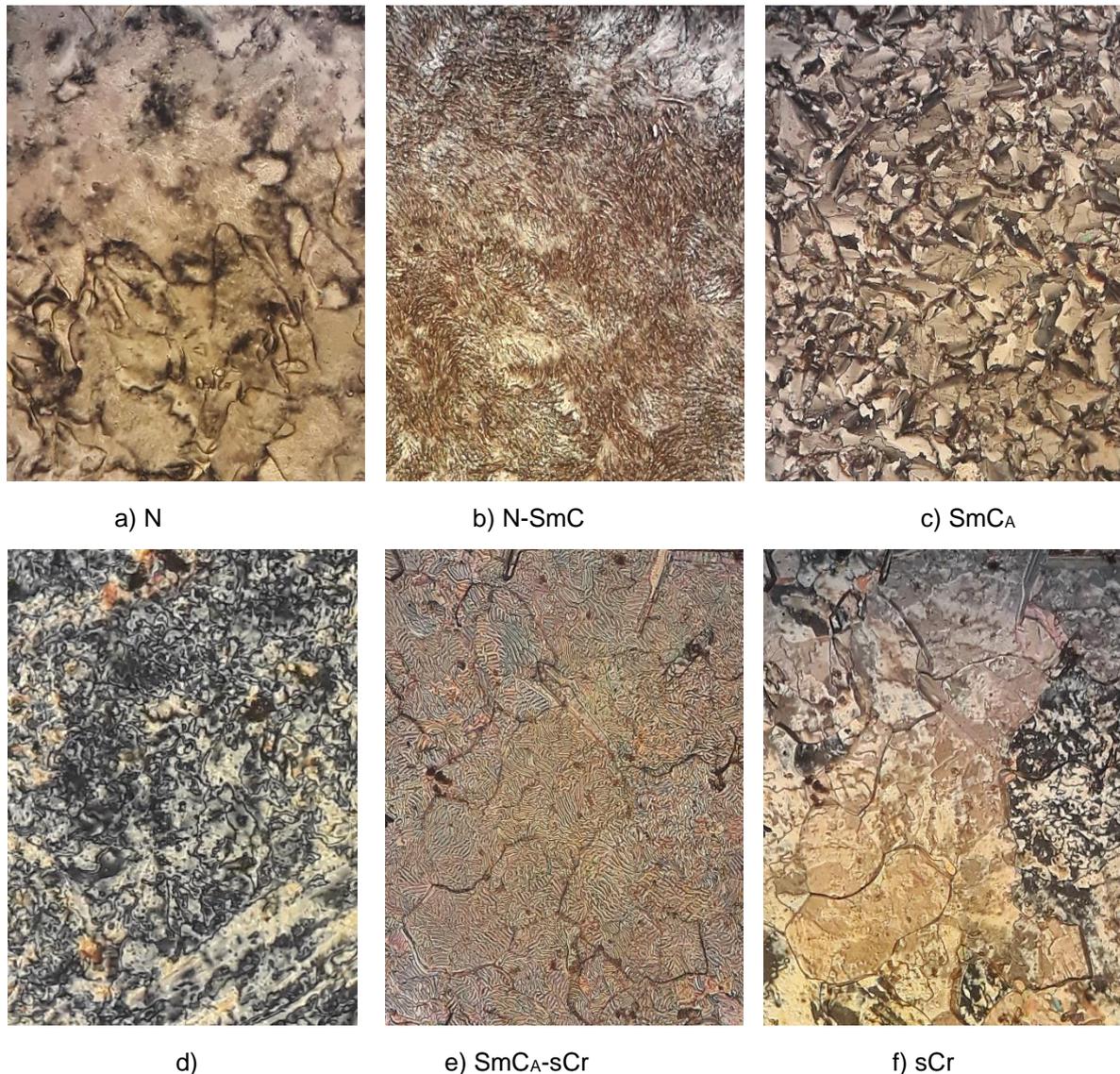


Figura 3.67. Dímero **6Y-4**. a) $T = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura schlieren. Fase N. b) $T = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura ondulada transitoria. c) $T = 187\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura abanicos rotos. Fase SmC_A . d) $T = 184\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura schlieren. Fase SmC_A . e) $T = 183\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura ondulada transitoria. f) $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fase sCr. Vidrio común. Área: 700×930 .

Las trazas de DSC de la **Figura 3.65** muestran que los dos dímeros más largos, **6Y-6** y **6Y-8**, solo muestran dos mesofases. La mesofase de mayor temperatura se asignó como nemática en ambos casos a partir de sus texturas (ver Anexos 1.13 y 1.14), mientras que la fase de menor temperatura de los dos dímeros presenta texturas mosaico, **Figura 3.68**, y patrones de DRX (ver Anexo 1.15) comparables a los que se registraron para los dímeros **6Y-2** y **6Y-4**. La ausencia de texturas platelet típicas de las fases sCr ortogonales y la presencia de reflexiones ($2\theta \sim 17^{\circ}$) por debajo de la señal principal en la parte externa del patrón de DRX, reflexiones que no ocurren en los patrones de las fases CrE, indica que estas dos mesofases son cristales blandos inclinados. La última fase son cristales (Anexos 1.13 y 1.14).

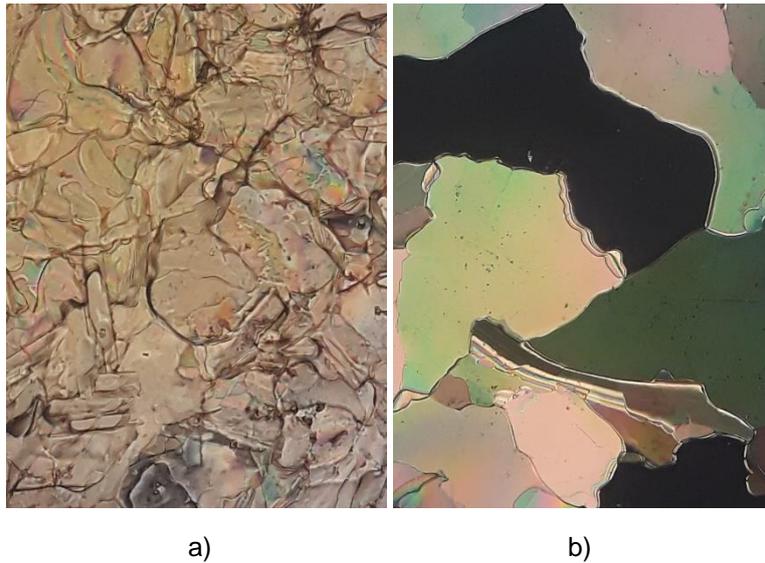
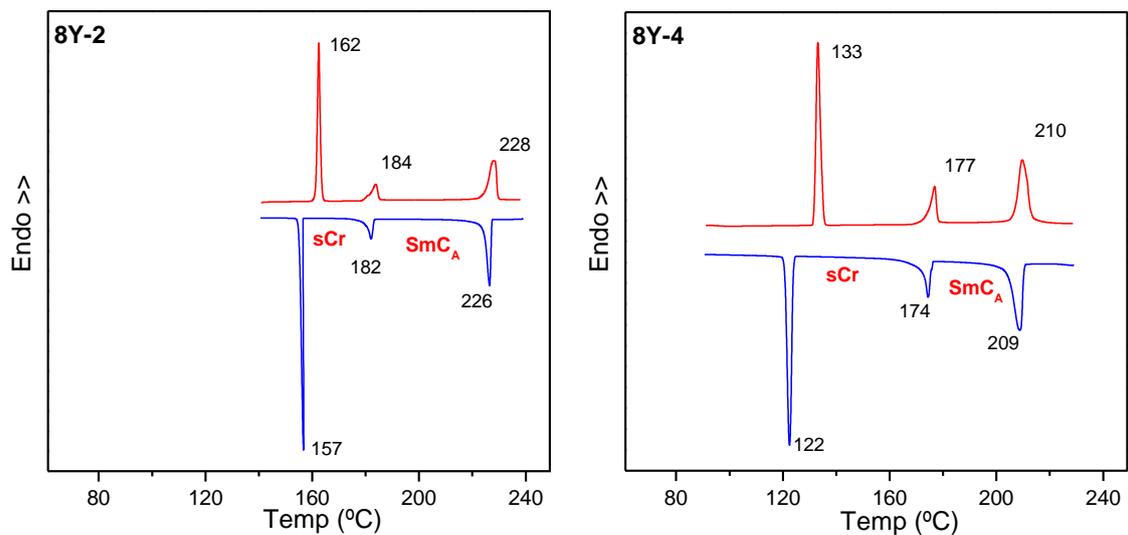


Figura 3.68. a) Dímero **6Y-6**. $T = 188\text{ °C}$. Textura mosaico. Fase sCr. b) Dímero **6Y-8**. $T = 130\text{ °C}$. Textura mosaico. Fase sCr. Vidrio común. Área: $230 \times 310\ \mu\text{m}$.

Las trazas de DSC de la **Figura 3.69** muestran que los dos dímeros, **8Y-2** y **8Y-4**, con los espaciadores más cortos, $m = 2$ y 4 , y con cadenas terminales octilo, presentan dos mesofases, que al extender la longitud del espaciador a $m = 6$ y 8 aumentan a tres.



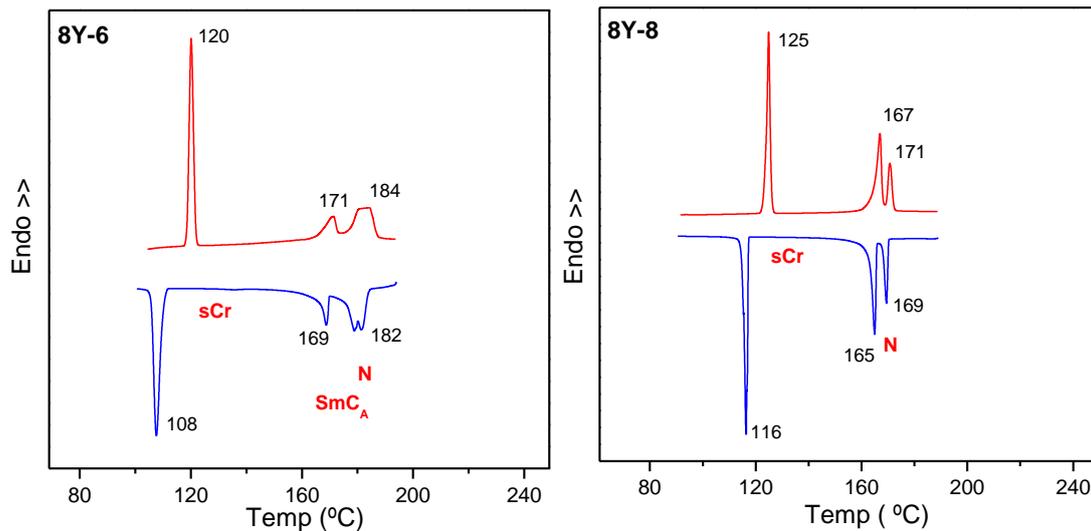


Figura 3.69. Trazas de DSC de $nY-m$, con $n = 8$ y $m = 2,4,6,8$.

Luego de calentar el dímero **8Y-2** al estado isotrópico y disminuir la temperatura se observaron texturas abanicos rotos con zonas schlieren. Como característica particular, los abanicos presentan líneas de quiebre perpendiculares al abanico, atributo comúnmente no observado, **Figura 3.70a**, y al frotar se obtiene texturas schlieren con defectos de dos cepillos, **Figura 3.70b**, por lo que se asignó una fase SmC_A .

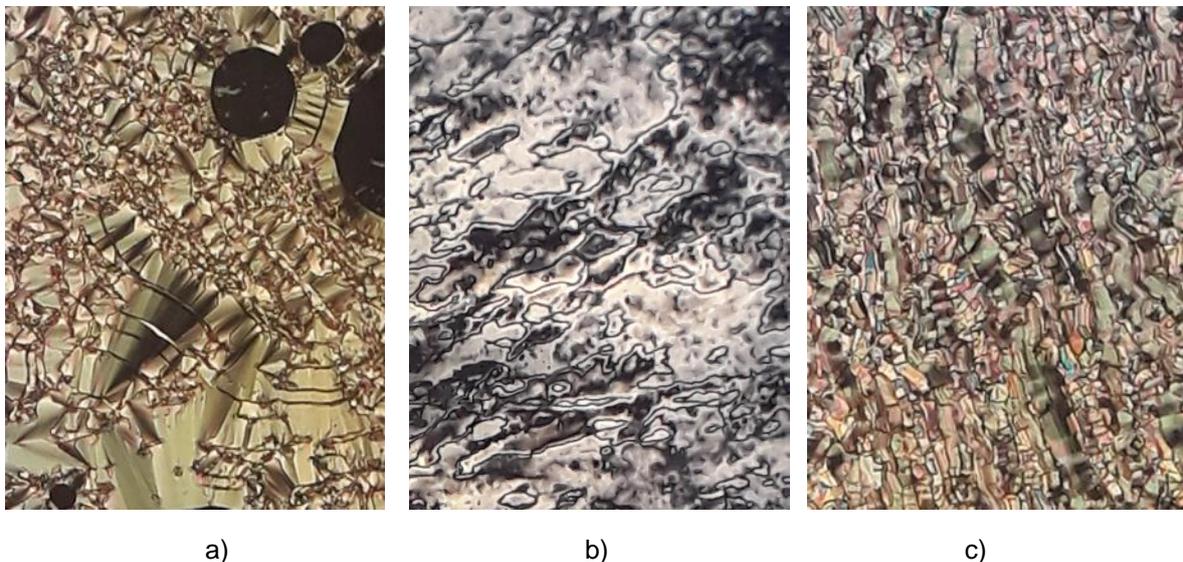


Figura 3.70. Dímero **8Y-2**. a) $T = 205$ °C. Textura abanicos rotos y zonas schlieren. Fase SmC_A . Las zonas negras son gotas de aire. b) Luego de frotar. $T = 202$ °C. Textura Schlieren. Fase SmC_A . c) $T = 172$ °C. Textura loseta. Fase sCr . Vidrio común. Área: 230×310 μm .

Para el dímero **8Y-4** se observó un comportamiento mesomórfico (similar al del dímero **8Y-2**) que comprendía una fase SmC_A a mayor temperatura y una fase sCr inclinada a menor temperatura. La **Figura 3.71** muestra la caracterización mediante MLP mientras que los patrones de DRX observados en la fase que aparece a mayor temperatura presentan las

características propias de las mesofases esmécticas y mientras que las fases que ocurren a menor temperatura corresponden a las observadas en cristales blandos inclinados

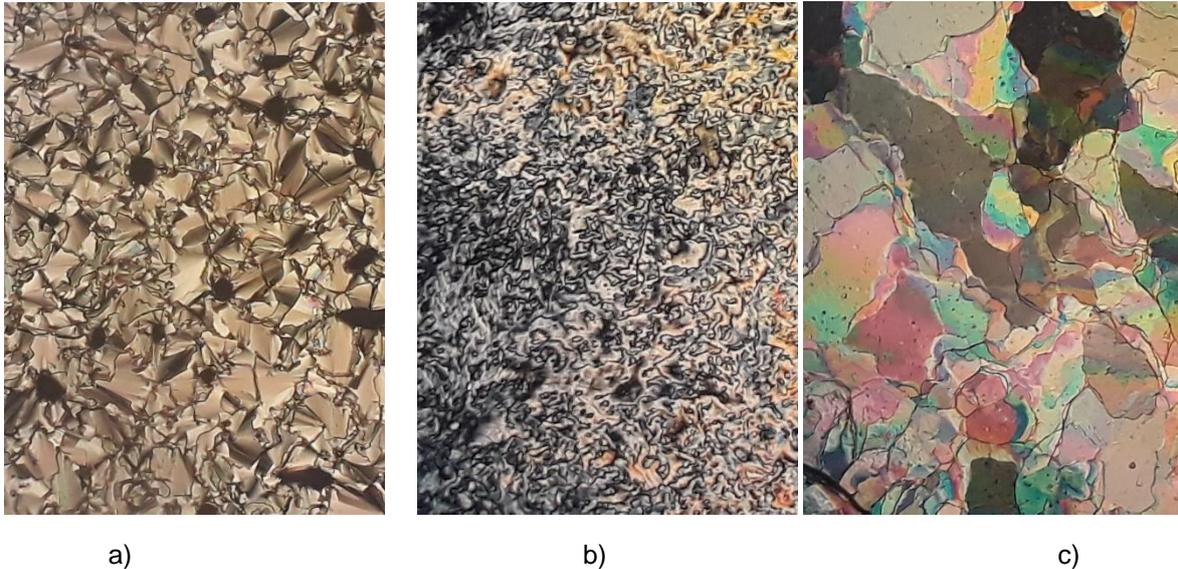


Figura 3.71. Dímero **8Y-4**. a) $T = 195\text{ °C}$. Textura abanicos rotos. Fase SmC. b) $T = 195\text{ °C}$. Textura schlieren con defectos de 2 y 4 escobillas. Parte muy fina de la muestra, sin el vidrio superior. Fase SmCA. c) $T = 146\text{ °C}$. Textura mosaico. Fase sCr. Vidrio común. Área: $230 \times 310\ \mu\text{m}$.

Los dos dímeros con mayor longitud, **8Y-6** y **8Y-8**, presentan una fase nemática adicional a las mostradas por los dímeros cortos **8Y-2** y **8Y-4**. Estas fases nemáticas abarcan un corto rango, tal es así que en el caso del dímero **8Y-6** se observan gotas nemáticas en el seno del líquido isotrópico, **Figura 3.72a**, que cuando aún no han terminado de desarrollarse, cambian a los bastones esmécticos, **Figura 3.72b**, que luego coalescen y forman una textura abanico roto, **Figura 3.72c**, o sea que las dos transiciones ocurren como un único proceso tal cual se observa en su traza de DSC si la velocidad de calentamiento o enfriamiento se hace a velocidades standard de $2\text{-}5\text{ °C/min}$, **Figura 3.69**. Curiosamente, cuando se calentó lentamente ($0,5\text{ °C/min}$) el dímero **8Y-6** se observó la formación de texturas huella digital a 187 °C , por encima de la transición SmC-N, **Figura 3.73a**. También se observó un intenso y extenso movimiento dinámico en las regiones descubiertas (sin el cubreobjeto) de la fase nemática. La **Figura 3.73b** y **3.73c** muestran defectos en la fase nemática que se producen por encima de la transición a la fase esméctica. A temperatura constante dentro del rango de temperaturas de la fase nemática aparecen líneas de defectos que fluyen rápidamente a través de la textura schlieren de la fase. Estas texturas no se pudieron observar en el ciclo de enfriamiento. Ver película: <https://bit.ly/3mIqKfJ>.

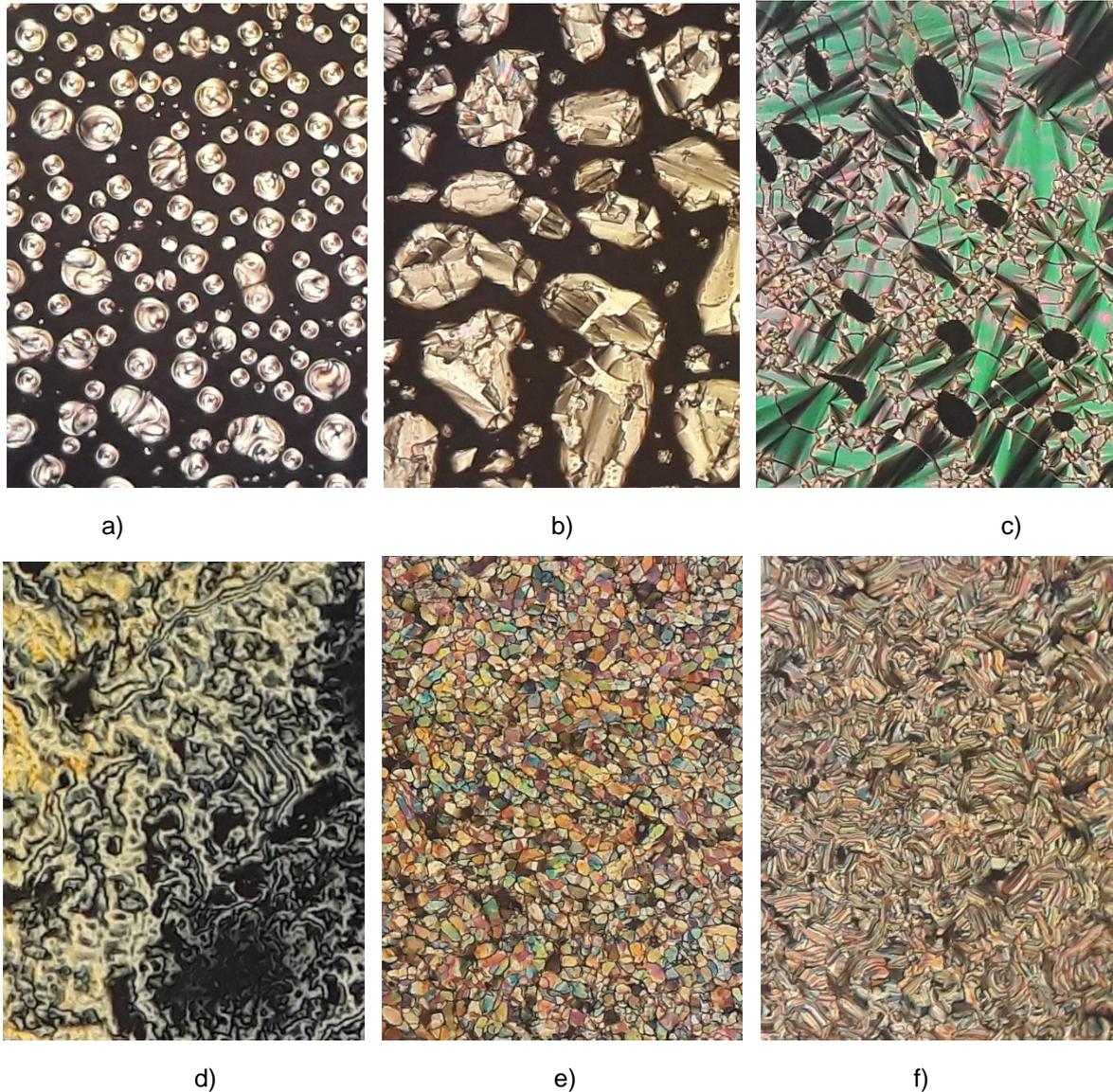


Figura 3.72. Dímero **8Y-6**. a) $T = 186$ °C. Gotas nemáticas con textura schlieren. Fase N/I. b) $T = 184$ °C. Las gotas nemáticas cambian a batonnets. Fase SmA/I. c) $T = 176$ °C. Textura abanicos rotos. SmC. d) $T = 176$ °C. Textura schlieren con defectos de 2 y 4 escobillas. Parte muy fina de la muestra, sin el vidrio superior. Fase SmC_A. e) $T = 155$ °C. Textura mosaico. Ciclo de enfriamiento. Fase sCr. f) $T = 150$ °C. Textura loseta. Ciclo de calentamiento. Fase sCr. Vidrio común. Área: 230x310 μm .

La fase esméctica es inclinada y anticlinal, **Figura 3.72d**, y al enfriar da lugar a una fase sCr que presenta texturas mosaico y loseta, **Figura 3.72e** y **3.72f**. En el dímero **8Y-8** desaparece la fase SmC_A y solo presenta una fase fluida, que es nemática, y luego forma un cristal blando (ver Anexo 1.17). Los patrones de DRX de la fase SmC_A (dímero con $m = 6$) y de las sCr de ambos dímeros son similares a las observadas para el resto de los dímeros con $m =$ par y los valores de espaciamiento laminar están todos en la Tabla 3.7.

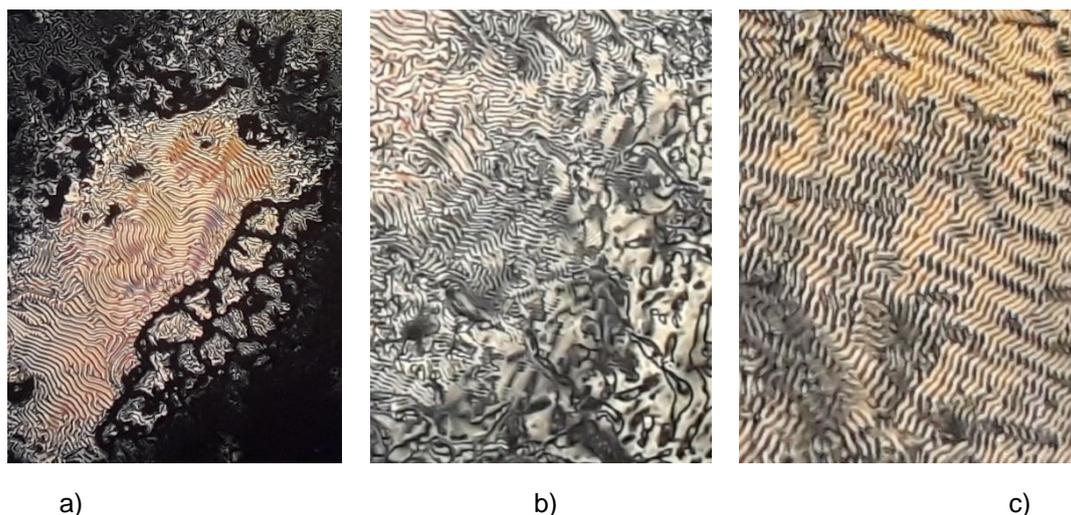


Figura 3.73. Dímero **8Y-6**. a) $T = 187\text{ °C}$. Textura huella digital. Fase N. b) $T = 186\text{ °C}$. Texturas onduladas y schlieren. Área: $460 \times 620\text{ }\mu\text{m}$. c) $T = 186\text{ °C}$. Texturas onduladas. Fase N. $190 \times 140\text{ }\mu\text{m}$

3.3.4 Análisis del comportamiento mesomórfico de los dímeros nY-m

El análisis conjunto del comportamiento mesomórfico de la serie de dímeros curvados **6Y-m** y **8Y-m** con $m = \text{impar}$ indica que, salvo los dímeros con $m = 1$, todos forman mesofases, ya sea altamente desordenadas como son las nemáticas o las extremadamente ordenadas como son los conglomerados oscuros (Tablas 3.4 y 3.6, y **Figura 3.74**).

Si primero centramos el análisis en la ocurrencia de la mesofase más desordenada, la nemática, vemos que es probable que la extensión del espaciador desde un átomo de carbono a cinco átomos de carbono ayude a desacoplar la orientación angular preferida de los dos mesógenos del dímero y promueva así, a alta temperatura y en un corto rango antes de la isotropización, la formación de mesofases nemáticas con solo orden orientacional, **Figura 3.74**.

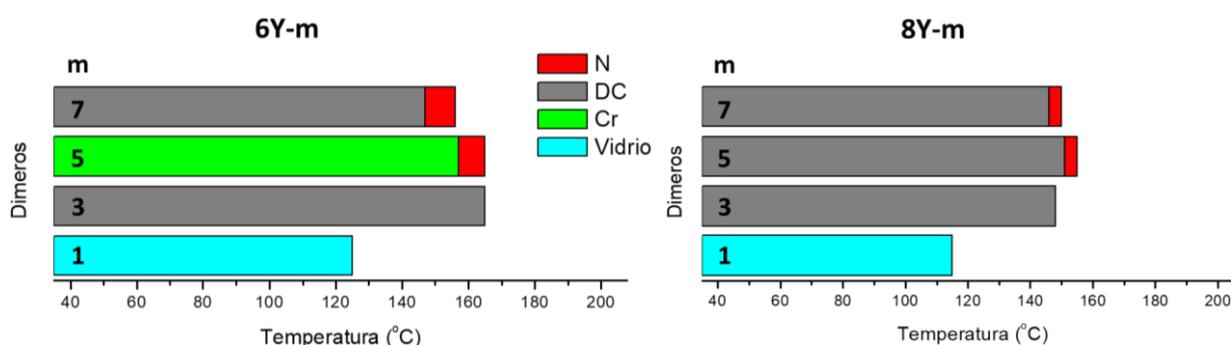


Figura 3.74. Comportamiento mesomórfico de los dímeros **nY-m**, con $m = \text{impar}$.

El modelamiento molecular por DFT indica que el ángulo interaromático χ es de 132 °C y es independiente de la longitud del espaciador, **Figura 3.75**. Este valor cae cerca del límite superior, pero fuera del rango preferido ($\chi = 110\text{-}130\text{ °C}$) para la formación de las mesofases N_{TB} , es lógico entonces que esta familia de dímeros impares solo forme fases nemáticas clásicas, que fueron claramente identificadas como tales por las texturas observadas por MLP.

Por otro lado, la reducción del ya corto rango nemático al aumentar la longitud de la cadena terminal n de 6 a 8 sigue un comportamiento clásico, donde el aumento de la longitud n de las cadenas terminales favorece la formación de fases esmécticas en detrimento las de fases nemáticas.

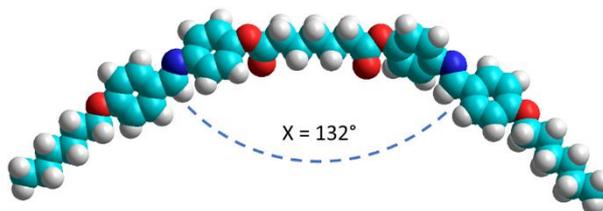


Figura 3.75. Vista lateral de la estructura minimizada por DFT (PBEh-3c) del dímero curvado **6Y-5** mostrando el ángulo interaromático χ .

El análisis global de la ocurrencia de las mesofases más ordenadas muestra que los dímeros con espaciadores de 3, 5 y 7 átomos de carbono presentan un comportamiento mesomórfico no convencional organizándose en mesofases altamente organizadas en capas esmécticas curvadas que forman materiales vítreos ópticamente isotrópicos, o a lo sumo débilmente birrefringentes, es decir, forman fases conglomerado oscuro. La excepción es el comportamiento completamente convencional del dímero **6Y-5** cuya fase nemática da lugar a una fase cristalina a alta temperatura, no siendo clara la razón de este comportamiento.

Los demás dímeros estudiados, con $m = 3,5,7$, al enfriar forman materiales que lucen amorfos, con baja birrefringencia y que presentan reflexión modulada de la luz de manera selectiva según el ángulo de observación, fenómeno al que denominamos iridiscencia aunque, a diferencia del fenómeno observado en la naturaleza o en los derrames de combustible donde existen capas de distinto grosor y se puede apreciar distintos colores a distintos ángulos, en estos materiales solo se observa un color celeste-azulado a un cierto ángulo porque hay un único grosor laminar definido por la longitud del dímero. Todas estas observaciones se resumen en la Tabla 3.6.

Además, en los dímeros **6Y-3**, **8Y-3**, **8Y-5** y **8Y-7** se observaron dominios que invierten su tono cuando se rota de manera horaria o antihoraria el analizador, es decir, los dominios que eran oscuros se volvieron claros y viceversa, comportamiento que revela que se trata de dominios con quiralidad opuesta y confirma que la fase vítrea es un conglomerado oscuro. El dímero **6Y-7** no mostró estos dominios, aunque luce amorfo y presenta iridiscencia celeste, por lo que se le asignó la fase DC. Además, los dímeros **6Y-3**, **8Y-3** y **8Y-5** no presentan textura alguna, mientras que los dímeros **6Y-7** y **8Y-7** presentan texturas con baja birrefringencia.

Tabla 3.6. Características de las fases de los dímeros $nY-m$, con $m = 3,5,7$.

	Aspecto amorfo	Iridiscencia	Dominios quirales	Textura	Coexisten fases amorfa/cristal	Fase
6Y-3	si	si	si	no	si	DC/Cr
8Y-3	si	si	si	no	si	DC/Cr
6Y-5	no	no	no	si	Solo cristal	Cr
8Y-5	si	si	si	no	Solo amorfo	DC
6Y-7	si	si	no	si	si	DC/Cr
8Y-7	si	si	si	si	si	DC/Cr

Las fases DC son termodinámicamente inestables frente al cristal y los dímeros muestran distintas tendencias a cristalizar. Basándonos en la proporción de fracción no iridiscente que presenta texturas cristalinas formada durante el transcurso de días y semanas, se puede decir que el DC menos estable es el de **6Y-7**, mientras que el más estable es el formado por **8Y-5** que no presenta zonas cristalinas luego de meses. Aunque no se realizó ningún estudio al respecto variando velocidades de enfriamiento, se puede afirmar de manera cualitativa que enfriamientos rápidos favorecen la formación de los DC.

En la **Figura 3.74** vemos que el aumento de la longitud del espaciador no produce una marcada variación en el rango de existencia de la fase DC para la serie con $m = 8$. Sin embargo, con $m = 6$, vemos que solo el dímero **6Y-3** forma una fase DC relativamente estable, ya que **6Y-5** no forma un DC y **6Y-7** presenta gran tendencia a cristalizar. Queda claro que el aumento de la longitud de la cadena terminal favorece la formación DC que presentan mayor estabilidad frente a la cristalización y que el dímero **8Y-5** es el que presenta las mejores propiedades mesomórficas

Por otro lado, el análisis conjunto del comportamiento cristalino líquido de la serie de dímeros lineales **6Y-m** y **8Y-m** con $m = \text{par}$ indica que todos son mesomórficos y forman fases nemáticas, esmécticas y cristales blandos inclinados (Tablas 3.5 y 3.7, y **Figura 3.76**).

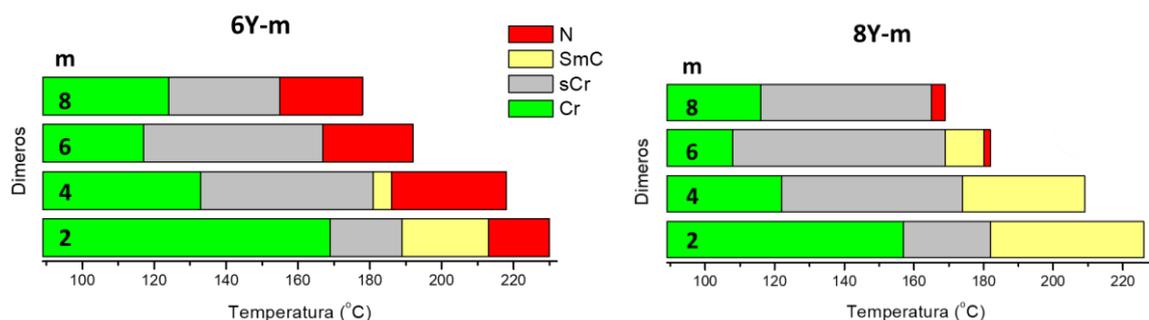


Figura 3.76. Comportamiento mesomórfico de los dímeros **nY-m**, con $m = \text{par}$.

La caracterización mediante MLP indicó que todas las fases laminares fluidas son inclinadas ya que se observan texturas schlieren y texturas transicionales onduladas que ocurren solo en las mesofases inclinadas SmC, y no aparecen en las organizaciones ortogonales como la SmA. Además, se determinó que la relación entre las capas es anticlinal y la fase es entonces de tipo SmC_A, este resultado es inesperado porque esta organización laminar aparece típicamente en dímeros curvados como los analizados en la Sección 3.1 y no en dímeros lineales. Esta fase esméctica es desestabilizada por el aumento de la longitud del espaciador y los dímeros más largos no la forman. La fase nemática por el contrario no es afectada, o es promovida por el aumento de m, y tal es así que en la serie con n = 8 solo ocurre en los dos dímeros más largos.

A temperaturas más bajas aparece una fase cristal blando, ya sea por debajo de la fase nemática o la esméctica, y se forma en todos los dímeros estudiados aquí. La asignación en base a las texturas del carácter ortogonal o inclinado de las fases sCr no es totalmente confiable porque la mayoría de estas organizaciones muestra texturas mosaico, y solo ocasionalmente texturas loseta que están asociadas a organizaciones sCr inclinadas.⁶⁵ Sin embargo, se observó que en los dímeros que poseen las fases SmC_A y sCr, el valor del espaciado laminar registrado en la fase SmC_A es muy parecido al observado en la fase inmediata inferior que es un cristal blando, por lo que se deduce que las fases sCr son también inclinadas, **Tabla 3.7**. Además, cuando se correlaciona el espaciado d de la fase sCr con el número total de carbonos en las cadenas alifáticas (n+m+n) se obtiene una relación lineal (con R = 0,982) que incluye a los tres dímeros que no poseían una fase SmC_A inclinada, **6Y-6**, **6Y-8** y **8Y-8**. De allí que se asigna a todas las fases sCr una naturaleza inclinada, **Figura 3.77**.

Tabla 3.7 Espaciado laminar d^B de las mesofases de los dímeros **nY-m**. Longitudes moleculares L y ángulo de inclinación Ψ en la fase sCr, calculadas por DFT (PBEh-3c).

⁶⁵ Getmanenko, Y.A., Kang, S.W., Shakya, N., Pokhrel, C., Bunge, S.D., Kumar, S., Twieg, R.J. Bis (5-alkylthiophen-2-yl) arene liquid crystals as molecular semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2014** 2, 2600-2611.

dímero		d (Å)		L (Å)	Ψ (°)
n	m	sCr	SmC		
6	2	36,1	35,5	46,9	40
6	4	37,3	37,0	49,2	41
6	6	38,7	-	51,3	41
6	8	40,4	-	53,4	41
8	2	38,2	37,0	51,7	42
8	4	39,7	39,5	55,0	44
8	6	42,3	41,3	56,2	41
8	8	43,4	-	58,8	42

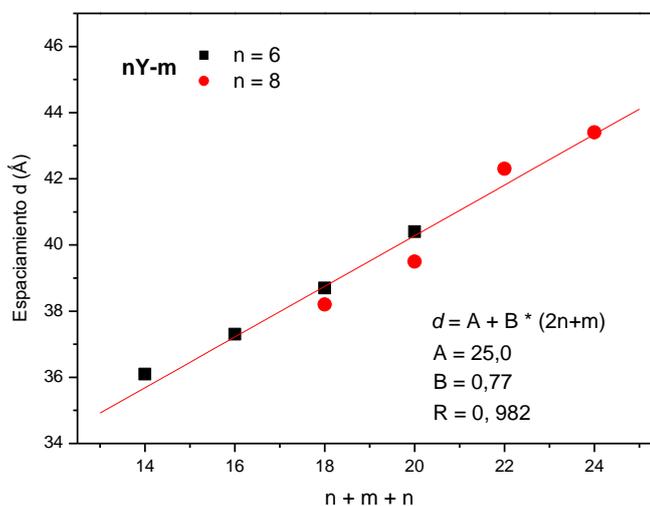


Figura 3.77. Variación del espaciamiento de la capa en fases sCr en la serie **nY-m**.

El ángulo de inclinación Ψ de los dímeros dentro de la capa esméctica se puede calcular partiendo del valor conocido para incremento producido en el grosor de la capa por el alargamiento de la cadena alifática en un metileno, $d_{\text{CH}_2} = 1,27 \text{ \AA}$, en el caso de una disposición ortogonal de la cadena, **Figura 3.78**.

El incremento en el grosor de la capa por metileno será menor en una cadena alifática que se encuentre inclinada con un Angulo Ψ con respecto a la normal de la capa, en este caso, graficando el número total de átomos de carbono alifáticos, $(n+m+n)$, en función del espaciamiento d , la pendiente indica el incremento en la capa por la inclusión de un metileno, y el ángulo se puede calcular con la fórmula $\Psi = \arccos(\text{pendiente}/1,27)$, o sea $\Psi = \arccos(0,77/1,27)$, por lo que resulta $\Psi = 53^\circ$, valor promedio para la serie de dímeros lineales **nY-m** que implica una marcada inclinación de los dímeros dentro de la capa.

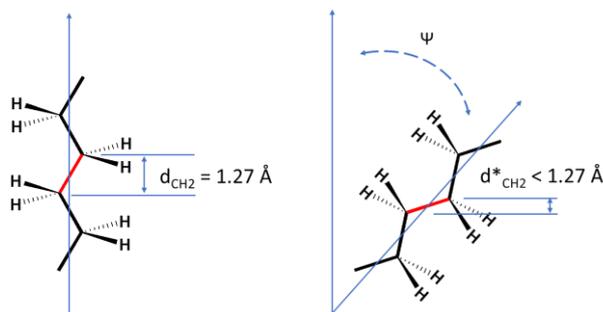


Figura 3.78. Incremento del grosor de la capa esméctica por un metileno de una cadena alifática dispuesta ortogonalmente e inclinada.

Los espaciamentos laminares d observados por DRX también se correlacionaron con la longitud molecular L calculada por modelamiento molecular de los dímeros **nY-m** mediante métodos DFT.

Se empleó el método PBEh-3c para realizar cálculos en dímeros con las cadenas alifáticas dispuestas en conformaciones totalmente anti. La longitud molecular L se obtuvo midiendo la distancia L^* correspondiente a la distancia entre los dos átomos de carbono extremos de las dos cadenas terminales, a la que se sumó el valor correspondiente a dos radios de van der Waals del grupo metilo, es decir, $L = L^* + 2 r_w(\text{CH}_3)$ con $r_w(\text{CH}_3) = 2 \text{ \AA}$, **Tabla 3.7**. Los valores de L o $L/2$ no son cercanos a los valores del espaciamento d , por ejemplo, para **6Y-2** se obtiene $L = 46,9 \text{ \AA}$, $L/2 = 23,4 \text{ \AA}$ y $d = 36,1 \text{ \AA}$. Se deduce entonces que estos dímeros lineales forman monocapas con su eje longitudinal inclinado, ver **Figura 3.79**.

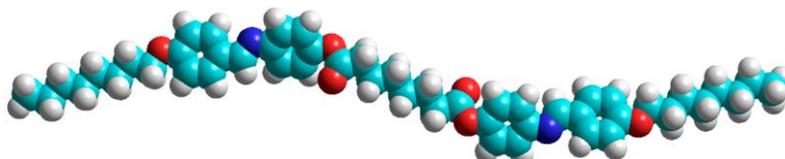


Figura 3.79. Vista lateral de la estructura minimizada por DFT (PBEh-3c) del dímero lineal **8Y-6**.

Estos valores de L permitieron estimar los ángulos de inclinación ψ del eje molecular longitudinal en la fase sCr usando la fórmula $\psi = \arccos(d / L)$. De esta manera, los ψ individuales se estimaron en $\sim 42 \pm 2^\circ$, **Tabla 3.7**, valor que también es relativamente grande, aunque es un poco menor que el valor de 53° calculado anteriormente a partir de la pendiente.

En resumen, tanto los dímeros curvados como los lineales presentan una gran tendencia a la formación de estructuras esmécticas con alto grado de organización, ya sean complejos oscuros en los dímeros impares o cristales blandos en los dímeros pares lo cual posiblemente esté relacionado con las características polares del grupo mesogénico impartidas por el grupo imino.

La elongación del espaciador favorece la formación de fases nemáticas y esmécticas organizadas y desestabiliza las fases esmécticas sin orden intraplano. Mientras que el aumento de la longitud de las cadenas terminales desestabiliza las fases nemáticas, y amplía el rango de las fases esmécticas organizadas, ya sea estabilizándolas, y aumentando su temperatura de transición a la fase de mayor temperatura, o reduciendo la temperatura de fusión Cr-sCr.

En el contexto del estudio realizado aquí vemos que el efecto de la paridad del espaciador es el factor más influyente el comportamiento mesomórfico de los dímeros de la serie **nY-m**, ya que los dímeros curvados forman conglomerados oscuros, DC, mientras que los dímeros lineales forman fases cristalinas blandas, sCr, y esmécticas fluidas, SmC_A.

Sin embargo, el análisis con respecto a otros sistemas relacionados estructuralmente permite poner estos resultados en un contexto más amplio. Así, en la **Figura 3.80** vemos que la serie **1** presenta el comportamiento convencional para un dímero acodado⁶⁶, formando fases SmC_A en un rango de ~ 40 °C, pero la inversión de los grupos iminos perturba fuertemente las propiedades mesomórficas de la serie **2**⁶⁷, que solo presenta fases SmC monotrópicas en un rango reducido a ~ 15 °C.

Por otro lado, la inversión de los grupos carboxílicos en la serie **3**⁶⁸ conserva las propiedades de formación de las mesofases clásicas SmC ya observadas en la serie **1**. Finalmente, la serie **nY-m**, con una inversión con respecto a la estructura de la serie **1** tanto en los grupos imino como en los grupos carboxílicos, es la única que presenta un comportamiento no convencional, formando conglomerados oscuros, DC.

Las propiedades electroópticas de los conglomerados oscuros los hacen muy interesantes por sus potenciales aplicaciones. Por ejemplo, el índice de refracción de la fase DC puede ser sintonizado por un campo eléctrico externo sin cambiar la birrefringencia^{69,70}. Por lo tanto, los dímeros curvados que presentan mesofases DC podrían utilizarse como materiales inteligentes en guías de ondas ópticas, núcleos de fibra óptica, o lentes sintonizables basados

⁶⁶ Takanishi, Y.; Toshimitsu, M.; Nakata, M.; Takada, N.; Izumi, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Watanabe, J.; Takahashi, Y.; Iida, A. Frustrated smectic layer structures in bent-shaped dimer liquid crystals studied by x-ray microbeam diffraction. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 051703.

⁶⁷ Weissflog, W., Lischka, C., Pelz, K., Wirth, I., Diele, S., Pelzl, G. 1,3-propandiol bis(4-(4-alkyloxy-benzylideneamino) benzoates. A new series of mesogenic dimers. *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. A* **2001**, *364*, 279-288.

⁶⁸ Prasad, V., Rao, D. S., Prasad, S. K. Liquid crystalline dimeric compounds with an alkylene spacer. *Liq. Cryst.* **2001** *28*, 761-767.

⁶⁹ Nagaraj M, Gortz V, Goodby JW, et al. Electrically tunable refractive index in the dark conglomerate phase of a bent-core liquid crystal. *Appl Phys Lett.* **2014** *104*, 021903

⁷⁰ Milton, H. E., Nagaraj, M., Kaur, S., Jones, J. C., Morgan, P. B., Gleeson, H. F. Field-induced refractive index variation in the dark conglomerate phase for polarization-independent switchable liquid crystal lenses. *Applied Optics* **2014** *53*, 7278-7284.

en cristales líquidos⁷¹, Así, la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades electroópticas de las fases DC es un campo activo de investigación dentro del desarrollo de sistemas donde la quiralidad surge en cristales líquidos formados por moléculas aquirales⁷².

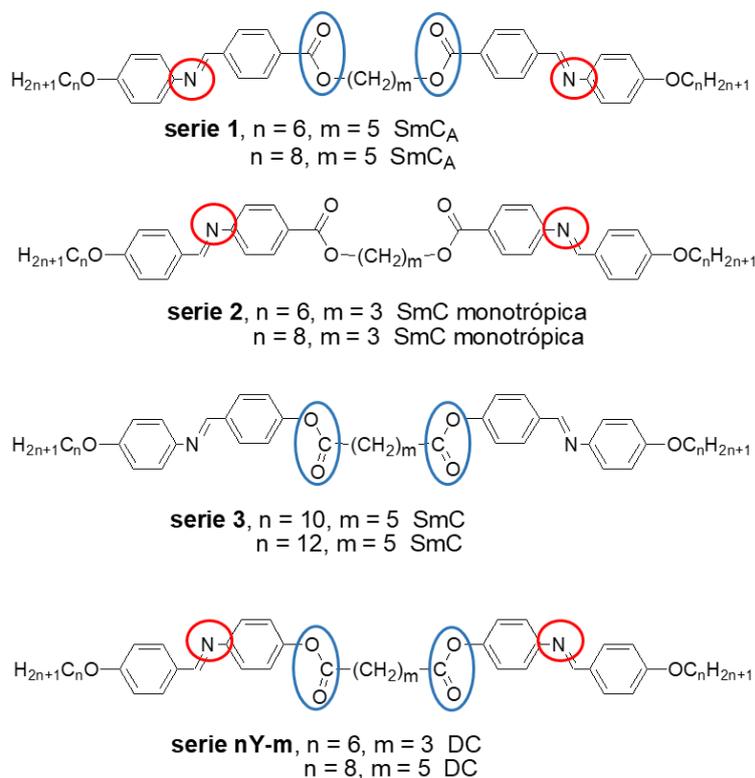


Figura 3.80. Miembros seleccionados de series de dímeros relacionados estructuralmente.

⁷¹ Morris, R., Jones, J. C., Nagaraj, M. Liquid Crystal Devices for Beam Steering Applications. *Micromachines* **2021** 12, 247.

⁷² Lewandowski, W., Vaupotič, N., Pocięcha, D., Górecka, E., Liz-Marzán, L. M. Chirality of Liquid Crystals Formed from Achiral Molecules Revealed by Resonant X-Ray Scattering. *Adv. Mat.* **2020** 32, 1905591.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

La primera parte del trabajo está relacionada con los efectos del alargamiento de la cadena terminal C_n en el comportamiento mesomórfico de los dímeros curvados **n-St5**. Esta es la única variable estructural en la configuración C_n -O-St-COO- C_5 -OOC-St-O- C_n , ya que la longitud del espaciador impar C_5 que le confiere su carácter curvado, el grupo conector -COO- y la naturaleza de las unidades mesogénicas St se mantuvo constante. Todos los dímeros curvados **n-St5** son cristales líquidos, presentan fases cristalinas blandas, esmécticas hexáticas y esmécticas fluidas a medida que aumenta la temperatura, son fuertemente esmectogénicos sin tendencia a formar fases nemáticas, ver **Figura 5.1**.

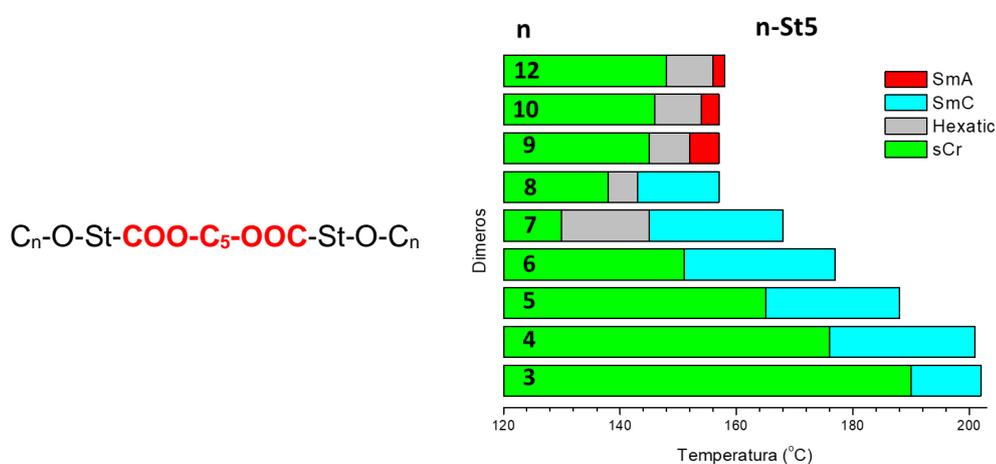


Figura 5.1 Comportamiento mesomórfico C_n -O-St-COO- C_5 -OOC-St-O- C_n

Los dímeros más cortos con $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ presentan una fase esméctica fluida anticlinal SmC_A . El espaciamiento d y la longitud molecular $L_p/2$ calculada por DFT muestran correlaciones similares en función del alargamiento molecular, por lo que se deduce que el eje molecular longitudinal del dímero en la fase SmC_A no posee inclinación. Entonces, tanto el carácter biaxial como la naturaleza anticlínica observado por MLP se debe a su estructura molecular curvada y a la correlación de la inclinación polar de los mesógenos, y no a una inclinación del eje molecular longitudinal como ocurre en cristales líquidos convencionales.

Un aumento mayor de n está asociado a la aparición de ordenamientos hexáticos con $n = 7, 8, 9, 10, 12$ y a la destabilización de los ordenamientos inclinados que se produce de manera gradual. Así, con $n = 7$ solo la fase sCr es ortogonal, con $n = 8$ tanto la fase sCr como la esméctica hexática lo son, mientras que con $n = 9, 10, 12$ las tres mesofases (sCr, SmB y SmA) son ortogonales. Esto indica que el incremento del grosor de la subcapa alifática produce una pérdida de la correlación polar entre las capas adyacentes, y posiblemente de la estabilización antiferromagnética, por lo cual el sistema se desordena disponiéndose en fases esmécticas

SmA. Es decir, una fase ópticamente uniaxial, por lo que se infiere que se pierde la correlación de la inclinación polar de los mesógenos. Simultáneamente, hay un aumento súbito de grosor de la capa, de $d/L = 0,51$ para la fase SmC_A a $d/L = 0,62$ para las fases ortogonales SmA/SmB/CrE, por lo que se puede descartar que la mesofase SmA sea de tipo de Vries.

La evidencia obtenida por DRX en fase SmC_A indica que (a) los dímeros no forman fases moduladas o mesofases organizadas a nivel macroscópico en monocapas con $d \sim L$, (b) muestra solo espaciamentos $d \sim L/2$, y (c) que la geometría molecular impide las organizaciones intercaladas. Se puede suponer así que a nivel local se forman bloques monocapa de tamaño variable que interactúan lateralmente con cuadrupolos estabilizantes, manteniendo así la correlación de la inclinación polar y formando una fase antiferroeléctrica.

En la fase SmA, dada la ausencia de inclinación molecular, la rotación sobre el eje longitudinal ahora tiene que ser irrestricta, ya sea a nivel molecular o en bloques, pero es difícil explicar el aumento del grosor de la capa en dímeros ya completamente extendidos y dispuestos ortogonalmente en la fase SmC_A. La falta de un modelo para esta fase no convencional SmA impide una elaboración acerca de las causas que promueven la transición de fases inclinadas a ortogonales por alargamiento de las cadenas terminales.

Finalmente, los valores de la entropía molar reducida ($\Delta S_{mol}/R$), que miden el desorden dentro de la mesofase a T_{NI} , de los homólogos con fase SmC_A o SmA presentan valores cercanos (rango de 4,4-5,1). Así, ambas fases fluidas presentan grados de ordenamiento similares a pesar de su diferente naturaleza. La extensión de la n , si bien produce un cambio macroscópico de ordenamientos inclinados a ortogonales y una desestabilización de la fase SmA manifestada por sus rangos de existencia cada vez más reducidos, no produce cambios significativos en el grado de orden de la mesofase que ocurre a mayor temperatura.

En la segunda serie de dímeros curvados estudiada, **n-BP5**, en la configuración C_n-O-BP-O-C₅-O-BP-O-C_n todos los parámetros estructurales (espaciador, conectores y mesógenos) se mantuvieron constantes excepto la longitud n de la cadena terminal.

Los dímeros más cortos con $n = 7, 8, 10$ muestran una secuencia de fases I-N-SmA-SmC_A-Cr con transiciones enantiotrópicas de primer orden para los cambios de fase I-N, N-A y SmA-SmC. El alargamiento de la cadena terminal en dímeros con el aumento de n de 7 al 10 tiene poca influencia en los rangos amplios de existencia tanto de la fase SmC_A y como de la fase N, mientras que el rango de la fase SmA es fuertemente disminuido, ver **Figura 5.2**. La naturaleza anticlinal de la fase SmC_A surge naturalmente de la estructura de los dímeros que poseen dos mesógenos dispuestos con orientaciones opuestas. La presencia de la fase ortogonal SmA es menos esperable dada su estructura curvada. Notablemente, las transiciones SmA-SmC_A de estos tres dímeros muestran un aumento en su carácter de

transición de primer orden, lo que es esperable en materiales de tipo De Vries. Este comportamiento no convencional queda resaltado porque la transición SmC-SmA es de segundo orden en cristales líquidos no diméricos con la misma unidad mesogénica. Así, el comportamiento térmico no convencional con $n = 7,8,10$ y el hecho que con $n= 8$ la transición de fase SmA-SmC_A ocurre con una contracción máxima de capa esméctica de solo 1% evidencian que son transiciones no convencionales cuya naturaleza aún no está completamente definida, al igual que la organización interna de la mesofase SmA. Vemos los dímeros más largos con $n = 12,14$ que, al contrario de la serie **n-St5** donde el aumento de n producía un cambio a una fase esméctica uniaxial no convencional SmA, en la serie **n-BP5** el incremento de la longitud de las cadenas terminales produce la desaparición de la fase SmA no convencional.

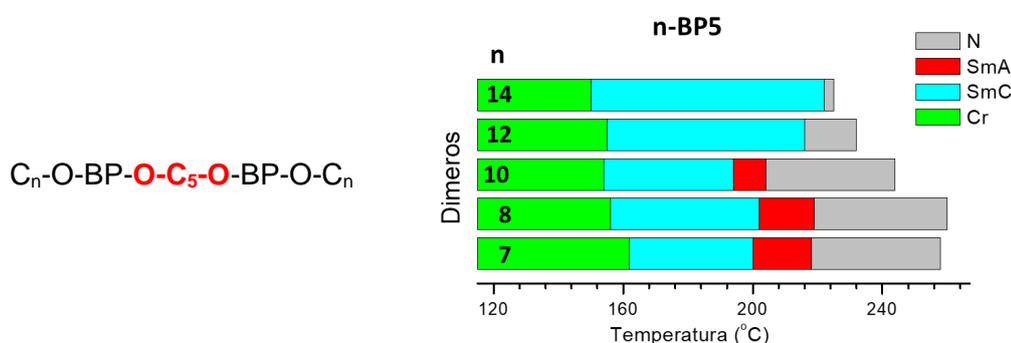


Figura 5.2 Comportamiento mesomórfico $C_n-O-BP-O-C_5-O-BP-O-C_n$

Asimismo, el aumento de la parte no polar de los dímeros desestabiliza sustancialmente la fase nemática, este comportamiento es típico de cristales líquidos calamíticos donde la extensión de n produce la aparición de fases Sm y la desaparición de fases N. Estas fases nemáticas son convencionales y además no muestran ninguna evidencia de formación de la fase nemática curvada torcida, N_{TB} , lo cual fue corroborado por consideraciones teórico-computacionales acerca del ángulo inter-aromático de los dímeros.

En la última serie estudiada de dímeros curvados, $C_n-O-Y-OOC-C_m-COO-Y-O-C_n$, solo los conectores y mesógenos se mantuvieron constantes, ya que se variaron tanto la longitud n de la cadena terminal como la del espaciador m .

Los dímeros curvados con $m = \text{impar}$ indica que, salvo los dímeros con $m = 1$, todos forman mesofases, ya sean altamente desordenadas como son las N o las extremadamente ordenadas como son los conglomerados oscuros, DC. En la ocurrencia de la fase N, vemos que es probable que la extensión de n de 1 a 5 ayude a desacoplar la orientación angular preferida de los dos mesógenos del dímero y promueva así la formación de fases N, a altas temperaturas y en un corto rango antes de la isotropización, ver **Figura 5.3**.



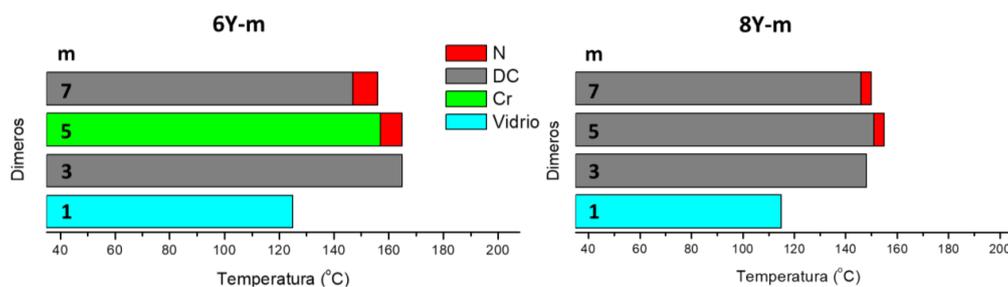


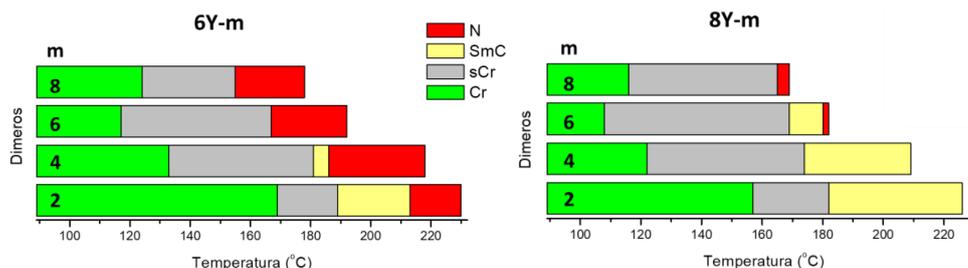
Figura 5.3 Comportamiento mesomórfico $C_n-O-Y-OOC-C_m-COO-Y-O-C_n$

Los dímeros con $n = 3,5,7$ presentan un comportamiento mesomórfico no convencional con mesofases altamente organizadas en capas esmécticas curvadas que forman materiales vítreos ópticamente isotrópicos, o a lo sumo débilmente birrefringentes, casi todos ellos muestran dominios con quiralidad opuesta, todo esto confirma que la fase vítrea es un conglomerado oscuro, DC. La excepción es **6Y-5** que presenta un comportamiento completamente convencional, no siendo claro su origen. Las fases DC son termodinámicamente inestables frente al cristal y los dímeros muestran distintas tendencias a cristalizar, con enfriamientos rápidos que favorecen la formación de los DC. En base a la proporción de la fracción no iridiscente que presenta texturas cristalinas, se puede decir que el DC menos estable es el de **6Y-7**, mientras que el más estable es el formado por **8Y-5** que no presenta zonas cristalinas luego de meses.

La existencia de la fase DC en dímeros con $m = 3,5,7$ con $n = 6$ es muy dependiente de n , solo **6Y-3** forma DC relativamente estable, **6Y-5** no forma un DC y **6Y-7** presenta gran tendencia a cristalizar, sin embargo, con $n = 8$ son insensibles frente al aumento de m . Así, el aumento de la longitud de la cadena terminal favorece la formación DC que presentan mayor estabilidad frente a la cristalización, identificándose a **8Y-5** como el que presenta la mayor estabilidad de la fase DC.

Los dímeros lineales **nY-m** con $m = \text{par}$ son mesomórficos y forman fases nemáticas, esmécticas y cristales blandos. Todas las fases laminares fluidas son inclinadas con una relación anticlinal entre las capas, la fase es entonces SmC_A , resultado inesperado porque esta organización laminar aparece típicamente en dímeros curvados y no en dímeros lineales. Esta fase SmC_A es desestabilizada por el aumento de la longitud del espaciador. La fase nemática por el contrario no es afectada, o es promovida por el aumento de m , y tal es así que en la serie con $n = 8$ solo ocurre en los dos dímeros más largos.





Todos los dímeros muestran una fase cristal blando inclinado, que se identificó como tal en base a la similitud del espaciamento mostrado por las fases SmC_A y sCr . El cálculo de longitud molecular L de los dímeros mediante métodos DFT indica que estos dímeros lineales forman monocapas con su eje longitudinal inclinado con $\Psi \sim 42 \pm 2^\circ$. La elongación del espaciador favorece la formación de fases nemáticas y esmécticas organizadas y desestabiliza las fases esmécticas sin orden intraplano. Mientras que el aumento de la longitud de las cadenas terminales desestabiliza las fases nemáticas, y amplía el rango de las fases esmécticas organizadas, ya sea estabilizándolas y aumentando su temperatura de transición a la fase de mayor temperatura, o reduciendo la temperatura de fusión Cr-sCr.

En conjunto, tanto los dímeros curvados como los lineales presentan una gran tendencia a la formación de estructuras esmécticas con alto grado de organización, ya sean complejos oscuros en los dímeros impares o cristales blandos en los dímeros pares lo cual posiblemente esté relacionado con las características polares del grupo mesogénico impartidas por el grupo imino.

En el contexto de este estudio vemos que el efecto de la paridad del espaciador es el factor más influyente en el comportamiento mesomórfico de los dímeros de la serie $nY-m$, ya que los dímeros curvados tienen un comportamiento no convencional formando conglomerados oscuros, DC, mientras que los dímeros lineales forman fases convencionales del tipo cristalinas blandas, sCr , y esmécticas fluidas, SmC_A .

Por otro lado, el análisis de los dímeros curvados con respecto a otros sistemas relacionados estructuralmente permitió poner estos resultados en un contexto más amplio. Queda claro que la inversión estructural de segmentos constitutivos tiene una profunda influencia en factores polares, estéricos y conformacionales. Así, la inversión de los grupos iminos y/o de los grupos carboxílicos produce comportamientos mesomórficos diferenciados, siendo la serie $nY-m$ la única que presenta un comportamiento no convencional, formando conglomerados oscuros, DC.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1 MATERIALES Y METODOS

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 TA Q20; las muestras de aproximadamente 5 mg fueron estudiadas bajo corriente de N₂ 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 portaobjeto y un cubreobjeto los cuales podían o no estar cubiertos con dodecitrilclorosilano (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 α_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 $\pm 0,5 \text{ °C}$.

5.1.1 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% H₂SO₄, 30% H₂O₂) 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% H₂O₂) 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 CH₂Cl₂ por 30 min a temperatura ambiente, enjuagados con CH₂Cl₂ y secados bajo nitrógeno.

5.1.2 Modelado molecular.

El modelado molecular de los dímeros se llevó a cabo con el paquete de programas ORCA (4.0 ed.),⁷³ partiendo de geometrías iniciales AM1 y utilizando el método PBEh-3c.⁷⁴ Este método híbrido DFT está basado en un funcional PBE0 modificado, una corrección de dispersión (D3)⁷⁵ que incluye contribuciones de fuerzas de van der Waals en el cálculo, la corrección geométrica de “counter-poise” (gCP)⁷⁶ que reduce significativamente los errores debidos a la superposición intra- e inter-molecular de grupos de bases (BSSE) y modificaciones menores a grupo de base DZ de Ahlrichs que rinde estructuras de sistemas grandes próximas a las obtenidas a nivel MP2/TZ, pero con un costo computacional relativo extremadamente bajo. Las operaciones de pre y post-procesamiento se llevaron a cabo mediante el uso de la interfaz gráfica de Gabedit 2.4.7.⁷⁷ El modelado fue llevado a cabo en fase gaseosa a 0 K. Las conformaciones de menor energía potencial fueron encontradas mediante la búsqueda de conformaciones, en torno a varios enlaces. La longitud L molecular se define como la distancia

⁷³ F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, WIREs Comput. Mol. Sci. 2 (2017) 73-78. DOI: 10.1002/wcms.81

⁷⁴ S. Grimme, J.G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets, J. Chem. Phys. 143 (2015) 054107. DOI: 10.1063/1.4927476

⁷⁵ Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory, S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.

⁷⁶ A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems, H. Kruse, S. Grimme. *J. Chem Phys.* **2012**, 136, 154101.

⁷⁷ A.R. Allouche, Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares, J. Comp. Chem. 32 (2011) 174–182. DOI: 10.1002/jcc.21600.

entre los centros de los átomos de carbono terminales, más dos veces el radio de van der Waals del grupo metilo, equivalente a 4,00 Å.^{78,79,80}

5.2 SOLVENTES Y REACTIVOS

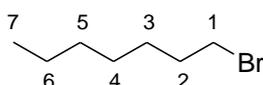
Todos los solventes se purificaron por destilación. La DMF y la piridina se secaron con tamices moleculares de 3 Å en forma de perlas de aproximadamente 2 mm.

Los bromuros de propilo, pentilo, decilo, undecilo, tetradecilo y 2-etilhexilo como así también 1-heptanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 4-hidroxibenzaldehído y 1,5-dibromopentano fueron obtenidos comercialmente.

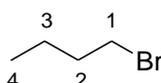
5.3 SINTESIS DE LOS DIMEROS n-St5

5.3.1 Síntesis de los 1-bromoalcanos (1). Los siguientes bromuros se obtuvieron comercialmente: 1-bromopropano (**1a**), 1-bromopentano (**1c**) y 1-bromodecano (**1h**). Fueron comprados a Aldrich. El resto de los halogenuros de alquilo primarios se sintetizaron a partir de los alcoholes correspondientes obtenidos comercialmente utilizando la misma técnica que se detalla para el 1-bromoheptano (**1e**) a modo de ejemplo.

5.3.1.1 1-bromoheptano (1e). En un balón de una boca se calentó bajo reflujo una solución de H₂SO₄ (20,4 mL), heptanol (27,4 g; 0,236 moles) y NaBr (25 g; 0,24 moles) en agua (20,0 mL). Luego de 20 horas bajo calentamiento a reflujo a 115 °C, se observó la formación de dos fases. Se filtró 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 (15 mL) y con agua (15 mL). La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se destiló. Se obtuvo un compuesto líquido translúcido. Rendimiento: 85%. RMN-¹H (CDCl₃) δ: 3,41 (t; 2H¹; J = 6,85 Hz); 1,87 (q; 2H²; J = 7,02 Hz); 1,62–1,15 (m; 8H³⁻⁶); 0,89 (t; 3H⁷; J = 6,52 Hz).



5.3.1.2 1-Bromobutano (1b). Rendimiento: 90 %. ¹H RMN(CDCl₃) δ: 3,41 (t; 2H¹; J = 6,67 Hz); 1,84 (q; 2H²; J = 7,25 Hz); 1,46 (m; 2H³); 0,92 (t; 3H⁴; J = 7,44 Hz).

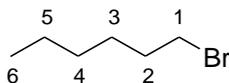


⁷⁸ Van der Waals volumes and radii, Bondi, A *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>

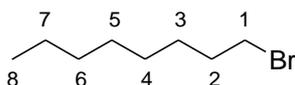
⁷⁹ Richards, Frederic M. "The interpretation of protein structures: total volume, group volume distributions and packing density." *Journal of molecular biology* 82.1 (1974): 1-14. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(74\)90570-1](https://doi.org/10.1016/0022-2836(74)90570-1)

⁸⁰ Tsai, J., Taylor, R., Chothia, C., & Gerstein, M. (1999). The packing density in proteins: standard radii and volumes. *Journal of molecular biology*, 290(1), 253-266. <https://doi.org/10.1006/jmbi.1999.2829>

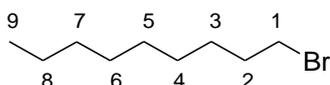
5.3.1.3 1-Bromohexano (1d). Rendimiento: 86 %. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 3,40 (d; 2H^1 ; $J = 6,87$ Hz); 1,86 (q; 2H^2 ; $J = 7,25$ Hz); 1,50-1,26 (m; $6\text{H}^{3,4,5}$); 0,90 (t; 3H^6 ; $J = 6,87$ Hz).



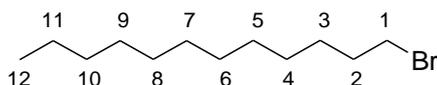
5.3.1.4 1-Bromooctano (1f). Rendimiento: 73%. RMN- ^1H (CDCl_3) δ : 3,40 (t; 2H^1 ; $J = 6,99$ Hz); 1,89 (q; 2H^2 ; $J = 6,92$ Hz); 1,60–1,21 (m; 10H^{3-7}); 0,89 (t; 3H^8 ; $J = 6,80$ Hz).



5.3.1.5 1-Bromononano (1g). Rendimiento: 83 %. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 3,39 (t; 2H^1 ; $J = 6,86$ Hz); 1,86 (q; 2H^2 ; $J = 7,15$ Hz); 1,61-1,19 (m; 12H^{3-8}); 0,89 (t; 3H^9 ; $J = 6,67$ Hz).

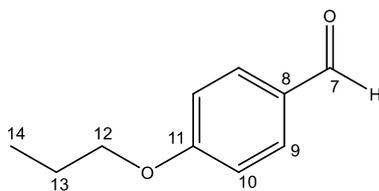


5.3.1.6 1-Bromododecano (1i). Rendimiento: 87 %. RMN- ^1H (CDCl_3) δ : 3,40 (t; 2H^1 ; $J = 6,89$ Hz); 1,88 (q; 2H^2 ; $J = 6,94$ Hz); 1,59–1,20 (m; 18H^{3-11}); 0,92 (t; 3H^{12} ; $J = 6,71$ Hz).

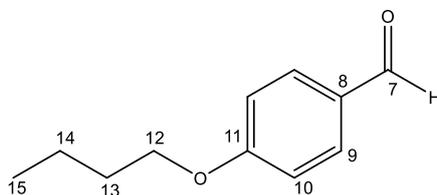


5.3.2 Síntesis de los 4-alcoxibenzaldehídos (2a-i). La técnica utilizada para la obtención de todos los 4-alcoxibenzaldehídos se describe para 4-propiloxibenzaldehído (**2a**).

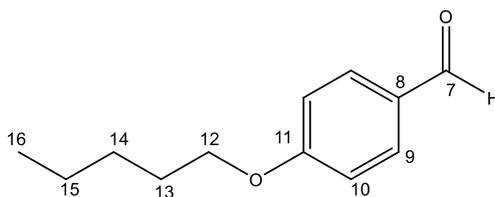
5.3.2.1 4-propiloxibenzaldehído (2a). En un balón de dos bocas se calentó bajo reflujo y con agitación una mezcla de 4-hidroxibenzaldehído (7,33 g; 60 mmoles) y DMF (60 mL) hasta disolución total. Se agregó K_2CO_3 (9,2 g; 66 mmoles) previamente pulverizado en un mortero, luego del agregado la solución tomó un color amarillento. Se mantuvo el calentamiento bajo reflujo a 130°C durante 3 horas y luego se agregó el bromopropano (8,8 g; 72 mmol). Después de 6 h de calentamiento, se obtuvo una solución color rojiza con un sólido blanco en suspensión. Se precipitó el aldehído con 120 mL de agua destilada, se lavó sucesivamente con CCl_4 (4 x 20 mL), agua (4 x 20 mL) y una solución de NaOH al 3% (30 mL). Rendimiento: 8,45 g; 86 %. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 9,88 (s, H^7); 7,82 (d; 2H^9 ; $J = 8,80$ Hz); 7,40 (d; 2H^{10} ; $J = 8,75$ Hz); 4,01 (t; 2H^{12} ; $J = 6,54$ Hz); 1,83 (m; 2H^{13}); 1,05 (t; 3H^{14} ; $J = 7,41$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 190,8 (C^7); 164,4 (C^{11}); 132,0 (C^9); 129,9 (C^8); 114,9 (C^{10}); 70,0 (C^{12}); 22,5 (C^{13}); 10,5 (C^{14}).



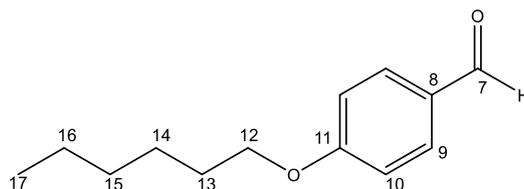
5.3.2.2 4-butiloxibenzaldehído (2b). 4-hidroxibenzaldehído (7,8 g; 57 mmol), K_2CO_3 (7,19 g; 52 mmoles), 1-bromobutano (7,8 g; 57 mmol) y DMF (50 mL). Rendimiento: 2,98 g; 36 %. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,88 (s, H^7); 7,82 (d; $2H^9$; $J = 8,44$ Hz); 7,40 (d; $2H^{10}$; $J = 8,48$ Hz); 4,05 (t; $2H^{12}$; $J = 6,40$ Hz); 1,80 (m; $2H^{13}$); 1,52 (m; $2H^{14}$); 0,99 (t; $3H^{15}$; $J = 7,32$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 191,1 (C^7); 164,7 (C^{11}); 132,3 (C^9); 130,2 (C^8); 115,2 (C^{10}); 68,5 (C^{12}); 31,5 (C^{13}); 19,5 (C^{14}); 14,1 (C^{15}).



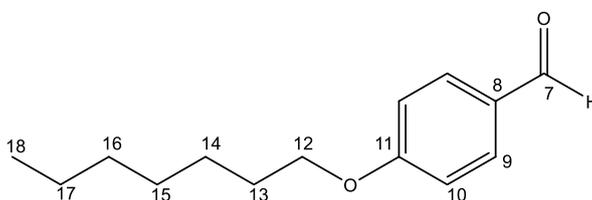
5.3.2.3 4-pentiloxibenzaldehído (2c). 4-hidroxibenzaldehído (5,7 g; 47 mmol), K_2CO_3 (7,20 g; 52 mmoles), 1-bromopentano (8,6 g; 57 mmol) y DMF (50 mL). Rendimiento: 8,18 g; 91 %. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,88 (s, H^7); 7,82 (d; $2H^9$; $J = 8,83$ Hz); 7,40 (d; $2H^{10}$; $J = 8,77$ Hz); 4,04 (t; $2H^{12}$; $J = 6,54$ Hz); 1,82 (m; $2H^{13}$); 1,49 (m; $4H^{14,15}$); 0,94 (t; $3H^{16}$; $J = 7,08$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 191,1 (C^7); 164,7 (C^{11}); 132,4 (C^9); 130,3 (C^8); 115,2 (C^{10}); 68,9 (C^{12}); 29,2 (C^{13}); 28,5 (C^{14}); 22,8 (C^{15}); 14,4 (C^{16}).



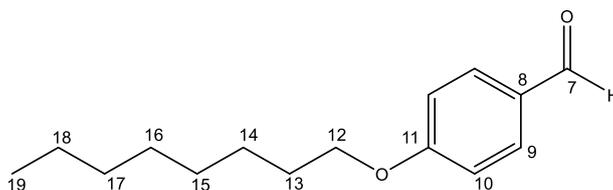
5.3.2.4 4-hexiloxibenzaldehído (2d). 4-hidroxibenzaldehído (5,0 g; 41 mmoles), K_2CO_3 (8,3 g; 60 mmoles), 1-bromohexano (8,01 g; 49 mmol) y DMF (50 mL). Rendimiento: 6,01 g; 70%. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,88 (s, H^7); 7,82 (d; $2H^9$; $J = 8,77$ Hz); 7,40 (d; $2H^{10}$; $J = 8,74$ Hz); 4,04 (t; $2H^{12}$; $J = 6,54$ Hz); 1,81 (m; $2H^{13}$); 1,47 (m; $2H^{16}$); 1,34 (m; $4H^{14,15}$); 0,91 (t; $3H^{17}$; $J = 6,97$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 190,7 (C^7); 164,3 (C^{11}); 132,0 (C^9); 129,8 (C^8); 114,8 (C^{10}); 68,5 (C^{12}); 31,5 (C^{15}); 29,0 (C^{13}); 25,6 (C^{14}); 22,5 (C^{16}); 14,0 (C^{17}).



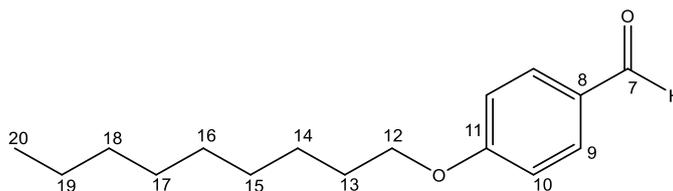
5.3.2.5 4-heptiloxibenzaldehído (2e). 4-hidroxibenzaldehído (5,7 g; 47 mmoles), K_2CO_3 (7,2 g; 52 mmoles), 1-bromoheptano (10,2 g; 57 mmol) y DMF (50 mL). Rendimiento: 6,01 g; 70%. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,88 (s, H^7); 7,83 (d; $2H^9$; $J = 8,81$ Hz); 7,00 (d; $2H^{10}$; $J = 8,72$ Hz); 4,05 (t; $2H^{12}$; $J = 6,54$ Hz); 1,83 (m; $2H^{13}$); 1,47 (m; $2H^{17}$); 1,33 (m; $4H^{14-16}$); 0,91 (t; $3H^{18}$; $J = 6,69$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 191,1 (C^7); 164,7 (C^{11}); 132,4 (C^9); 130,3 (C^8); 115,2 (C^{10}); 68,9 (C^{12}); 32,2 (C^{16}); 29,5 ($C^{13,15}$); 26,3 (C^{14}); 23,0 (C^{17}); 14,4 (C^{18}).



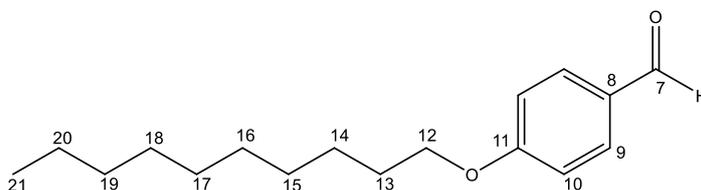
5.3.2.6 4-octiloxibenzaldehído (2f). 4-hidroxibenzaldehído (10 g; 81,9 mmol), K_2CO_3 (17,0 g; 122,8 mmol), bromuro de octilo (19 g; 98,3 mmol) y DMF (100 mL). Rendimiento: 17,9 g; 93%. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,88 (s; H^7); 7,82 (d; $2H^9$; $J = 9,00$ Hz); 6,98 (d; $2H^{10}$; $J = 8,65$ Hz); 4,04 (t; $2H^{12}$; $J = 6,57$ Hz); 1,81 (m; H^{13}); 1,50 (m; $2H^{18}$); 1,23 (m; H^{14-17}); 0,89 (t; $3H^{19}$; $J = 6,76$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 190,7 (C^7); 164,3 (C^{11}); 131,9 (C^9); 129,8 (C^8); 114,8 (C^{10}); 68,4 (C^{12}); 31,8 (C^{17}); 29,2 ($C^{13,15}$); 29,0 (C^{16}); 25,9 (C^{14}); 22,6 (C^{18}); 14,0 (C^{19}).



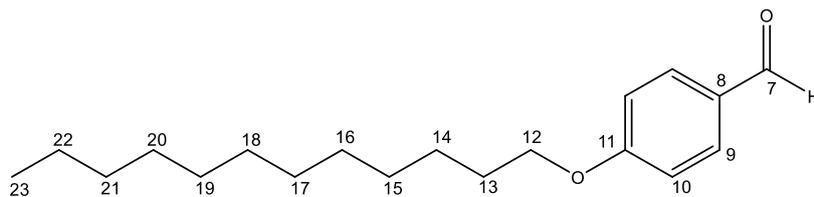
5.3.2.7 4-noniloxibenzaldehído (2g). 4-hidroxibenzaldehído (5,7 g; 47 mmol), K_2CO_3 (7,2 g; 52 mmol), 1-bromononano (11,8 g; 57 mmol) y DMF (50 mL). Rendimiento: 17,9 g; 93%. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,90 (s; H^7); 7,85 (d; $2H^9$; $J = 8,18$ Hz); 6,96 (d; $2H^{10}$; $J = 8,42$ Hz); 4,07 (t; $2H^{12}$; $J = 6,36$ Hz); 1,85 (m; H^{13}); 1,50 (m; $2H^{19}$); 1,32 (m; H^{14-18}); 0,96 (t; $3H^{20}$; $J = 6,50$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 190,7 (C^7); 164,3 (C^{11}); 131,9 (C^9); 129,8 (C^8); 114,8 (C^{10}); 68,5 (C^{12}); 31,8 (C^{18}); 29,5 ($C^{13,15,16}$); 29,3 (C^{17}); 26,0 (C^{14}); 22,6 (C^{19}); 14,0 (C^{20}).



5.3.2.8 4-deciloibenzaldehído (2h). 4-hidroxibenzaldehído (10 g; 82 mmol), K_2CO_3 (12,5 g; 90 mmol), 1-bromodecano (21,7 g; 98 mmol) y DMF (100 mL). Rendimiento: 19,9 g; 93%. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,88 (s; H^7); 7,82 (d; $2H^9$; $J = 8,81$ Hz); 7,40 (d; $2H^{10}$; $J = 8,77$ Hz); 4,04 (t; $2H^{12}$; $J = 6,54$ Hz); 1,81 (m; $2H^{13}$); 1,47 (m; $2H^{20}$); 1,28 (m; H^{14-19}); 0,88 (t; $3H^{20}$; $J = 6,65$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 190,7 (C^7); 164,3 (C^{11}); 131,9 (C^9); 129,8 (C^8); 114,8 (C^{10}); 68,5 (C^{12}); 31,9 (C^{19}); 29,5 ($C^{13,15-17}$); 29,1 (C^{18}); 26,0 (C^{14}); 22,6 (C^{20}); 14,0 (C^{21}).



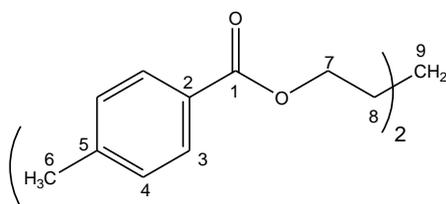
5.3.2.9 4-dodeciloibenzaldehído (2i). 4-hidroxibenzaldehído (10 g; 8,2 mmol), K_2CO_3 (12,5 g; 90 mmol), 1-bromododecano (24,5 g; 98 mmol) y DMF (100 mL). Rendimiento: 18,5 g; 78%. 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 9,87 (s; H^7); 7,82 (d; $2H^9$; $J = 8,80$ Hz); 7,40 (d; $2H^{10}$; $J = 8,75$ Hz); 4,03 (t; $2H^{12}$; $J = 6,54$ Hz); 1,81 (m; $2H^{13}$); 1,44 (m; $2H^{22}$); 1,27 (m; H^{14-21}); 0,88 (t; $3H^{23}$; $J = 6,66$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 190,8 (C^7); 164,4 (C^{11}); 132,0 (C^9); 130,0 (C^8); 114,8 (C^{10}); 68,6 (C^{12}); 32,0 (C^{21}); 29,7 ($C^{13,15-19}$); 29,1 (C^{20}); 26,0 (C^{14}); 22,8 (C^{22}); 14,2 (C^{23}).



5.3.3 Síntesis de Cloruro de p-metilbenzoilo (3). Se colocó en un balón de dos bocas, bajo atmósfera de nitrógeno, el ácido p-metil-benzoico (10,0 g; 73,4 mmol), $SOCl_2$ (70,0 g; 0,588 mol) y piridina (3 gotas). Al adicionar la piridina se observó un burbujeo intenso. Luego de 4 h de calentamiento bajo reflujo a 85 °C, se destiló el $SOCl_2$ remanente. Rendimiento: 11,4 g; 100%.

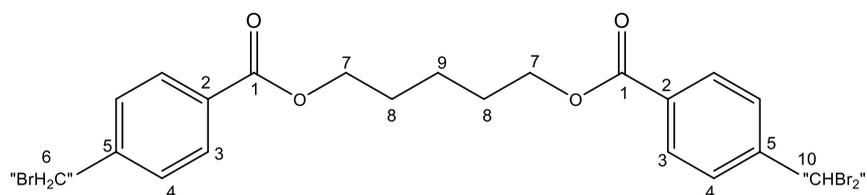
5.3.4 Bis(4-metilbenzoato) de 1,5-pentanodiol (4). Bajo atmósfera de nitrógeno, en un balón de dos bocas se colocó el cloruro p-metilbenzoilo (11,4 g; 73,4 mmol), 1,5-pentanodiol (3,18 g; 30,6 mol) y piridina (30 mL). Se observó la aparición de un sólido blanco que se disolvió al calentar. La mezcla de reacción se mantuvo a 115°C en agitación durante 4 h. Posteriormente,

se volcó la mezcla de reacción en 100 mL de agua acidificada con HCl, se extrajo el compuesto con 3 porciones de 35 mL de CCl₄. Se lavó la fase orgánica con agua y con una solución saturada de NaOH (200 mL, 80 g). Se separó la fase orgánica y se evaporó el solvente a presión reducida. Rendimiento: 4,96 g; 48%. ¹H RMN (CDCl₃) δ: 7,61 (d, 4H³, J = 8,41 Hz); 7,53 (d, 4H⁴, J = 8,25 Hz); 4,35 (t, 4H⁷, J = 6,35 Hz); 2,04 (s, 6H⁶); 1,85 (m, 4H⁸); 1,26 (m, 2H⁹).



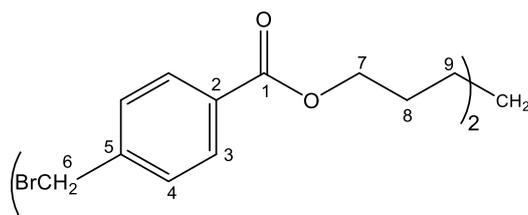
5.3.5 Bis[4-(bromometil)benzoato] de 1,5-pentanodiol (6). Este compuesto se obtuvo en dos pasos.

Primero se obtuvo una mezcla de compuestos polibromados, principalmente di y tribromados, en la posición bencílica, **5**. Bajo atmósfera de nitrógeno, en un balón de dos bocas se disolvió el diéster **4** (6,79 g; 20 mmol) en CCl₄ (50 mL) y se agregó N-bromosuccinimida (8,88 g; 50 mmol) arrastrando los restos del reactivo con CCl₄ (10 mL) Finalmente, se agregó con una jeringa peróxido de benzoilo (124 mg; 0,5 mmoles) disuelto en CCl₄ (5 mL) y se calentó bajo reflujo con agitación magnética. Después de 2 h de calentamiento y agitación se agregó nuevamente mediante una jeringa peróxido de benzoilo (124 mg) disuelto en CCl₄ (5 mL). La solución adquirió un color anaranjado. Luego de 48 h de agitación y calentamiento se observó la aparición de un sólido blanco. Luego de enfriar se agregó acetato de etilo (250 mL) hasta disolver el sólido blanco y se realizaron los siguientes lavados con agua (2 x 150 mL), con una solución de Na₂CO₃ al 7% (2 x 100 mL) y nuevamente con agua (3 x 100 mL). La fase orgánica, se secó con Na₂SO₄ y se evaporó el solvente. Rendimiento: 9,85 g; 92%. ¹H RMN (CDCl₃) δ: 7,61 (d, 4H³, J = 8,38 Hz); 7,53 (d, 4H⁴, J = 8,24 Hz); 6,66 (s, 1H¹⁰); 4,50 (s, 2H⁶); 4,36 (t, 4H⁷, J = 6,28 Hz); 1,86 (m, 4H⁸); 1,26 (m, 2H⁹).

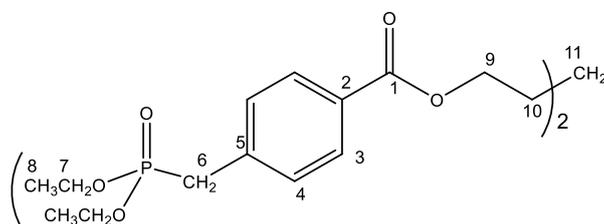


Luego se obtuvo el compuesto dibromado **6**. Para ello, se colocó la mezcla **5** (9,85 g; 17 mmol) disuelta en THF en un balón de dos bocas, bajo atmósfera de nitrógeno y se enfrió a 0°C. Luego se agregó fosfonato de dietilo, HPO(OEt)₂, (26 mL; 27,9 g; 0,20 mol) mediante una ampolla niveladora de presión en aproximadamente 10 min. Luego, se adicionó diisopropiletil amina (35 mL; 26,0 g; 0,20 mol) mediante la ampolla niveladora de presiones en 10 min. Se

observó que la solución pasó de un color amarillo a caramelo con un sólido blanco en suspensión. Se mantuvo en agitación durante 18 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se volcó la mezcla de reacción en agua con hielo (250 mL) y se extrajo con cloroformo, se lavó con una solución HCl (1M; 2 x 50 mL) y con una solución saturada de NaCl (2 x 50 mL). Finalmente, se realizó una digestión en etanol (13 ml). Rendimiento: 1,68 g; 20%. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7,99 (d, 4H^3 , $J = 8,29$ Hz); 7,72 (d, 4H^4 , $J = 8,27$ Hz); 4,50 (s, 2H^6); 4,36 (t, 4H^7 , $J = 6,41$ Hz); 1,85 (m, 4H^8); 1,58 (m, 2H^9).



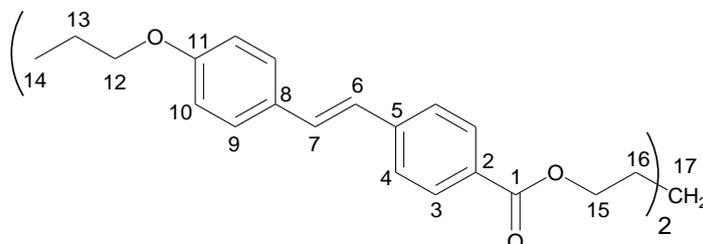
5.3.6 Síntesis del difosfonato (7). Bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó el dibromado **6** (1,0 g; 2,01 mmol) y trietil fosfato ($\text{P}(\text{OEt})_3$) (0,73 g; 0,8 mL; 4,4 mmol) en un balón de dos bocas. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 160°C durante 24 h. Rendimiento: 0,54 g; 44%. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7,98 (d, 4H^3 , $J = 7,75$ Hz); 7,67 (d, 4H^4 , $J = 8,00$ Hz); 4,34 (t, 4H^9 , $J = 6,53$ Hz); 4,01 (t, 8H^7 , $J = 7,08$ Hz); 3,16 (s, 4H^6); 1,84 (m, 4H^{10}); 1,63 (m, 2H^{11}); 1,25 (t, 12H^8 , $J = 7,06$ Hz).



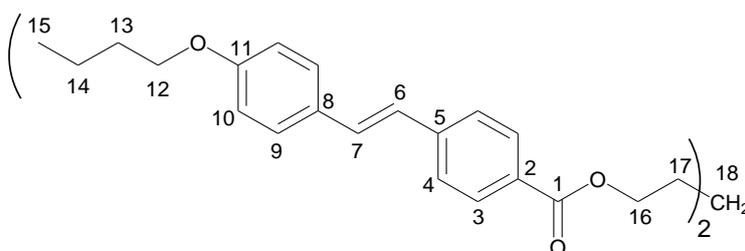
5.3.7 Síntesis de los dímeros n-St5. Los dímeros se obtuvieron mediante una reacción de acoplamiento de Horner-Wadsworth-Emmons que se describe a continuación para el dímero **3-St5**.

5.3.7.1 Dímero 3-St5. Se colocó el difosfonato **7** (0,5 g; 0,82 mmol) disuelto en THF (5 mL) bajo atmósfera de nitrógeno en un balón de dos bocas con un refrigerante y se agregó NaH (60% en aceite; 98 mg; 2,46 mmol), momento en el cual se observó un gran burbujeo, y se cerró con un septum. Luego se colocó un baño de hielo. Por otro lado, en un balón de una boca se disolvió 4-propiloxi-benzaldehído (0,30 g; 1,8 mmol) en THF (5 mL) haciendo burbujear nitrógeno. Esta solución se adicionó a la mezcla de reacción mediante una jeringa en aprox. 15 min. Se observó la formación de un sólido en suspensión. Se retiró el baño de hielo y se mantuvo en agitación durante 2 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se volcó la mezcla de reacción en agua (50 mL) acidificada con HCl (5 mL; 37 %m/m), el sólido obtenido se filtró, se recristalizó primero en DMSO (3 mL), luego en DMF (2 mL) y se lavó con acetato de etilo.

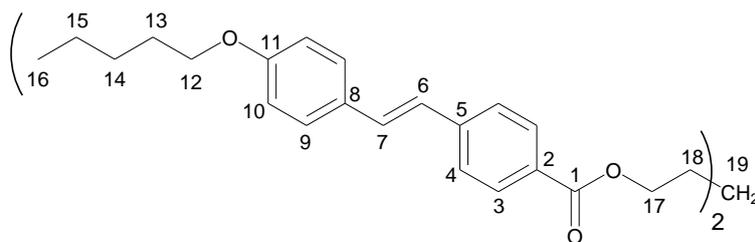
Rendimiento: 0,20 g; 39%. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7,98 (d, 4H^3 , $J = 8,10$ Hz); 7,73 (d, 4H^4 , $J = 8,10$ Hz); 7,42 (d, 4H^9 , $J = 8,38$ Hz); 7,05 (dd, $4\text{H}^{6,7}$, $J = 16,28$ Hz); 6,86 (d, 4H^{10} , $J = 8,37$ Hz); 4,36 (t, 4H^{15} , $J = 6,23$ Hz); 3,94 (t, 4H^{12} , $J = 6,54$ Hz); 1,83 (m, $8\text{H}^{13,16}$); 1,63 (m, 2H^{17}); 1,05 (t, 6H^{14} , $J = 7,39$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 166,6 (C^1); 159,5 (C^{11}); 142,4 (C^5); 132,0 (C^3); 130,1 (C^2); 129,4 (C^6); 128,8 (C^7); 128,2 (C^9); 126,1 (C^8); 125,4 (C^4); 114,9 (C^{10}); 69,7 (C^{12}); 64,7 (C^{15}); 28,5 (C^{16}); 22,8 (C^{13}); 22,7 (C^{17}); 10,7 (C^{14}).



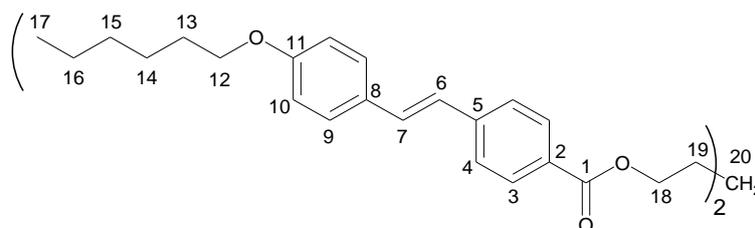
5.3.7.2 Dímero 4-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: difosfonato **7** (0,5 g; 0,82 mmol); p-butoxi-benzaldehído (0,38 g; 2,13 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,098 g; 2,46 mmol). Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,40 g; 74 %. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7,98 (d, 4H^3 , $J = 8,34$ Hz); 7,73 (d, 4H^4 , $J = 8,35$ Hz); 7,42 (d, 4H^9 , $J = 8,71$ Hz); 7,05 (dd, $4\text{H}^{6,7}$, $J = 16,30$ Hz); 6,86 (d, 4H^{10} , $J = 8,70$ Hz); 4,36 (t, 4H^{16} , $J = 6,32$ Hz); 3,98 (t, 4H^{12} , $J = 6,50$ Hz); 1,78 (m, $8\text{H}^{13,17}$); 1,51 (m, 4H^{13}); 1,25 (m, 2H^{18}); 0,99 (t, 6H^{15} , $J = 7,36$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 166,3 (C^1); 159,2 (C^{11}); 142,0 (C^5); 130,7 (C^3); 129,8 (C^2); 129,1 (C^6); 128,5 (C^7); 127,9 (C^9); 125,8 (C^8); 125,1 (C^4); 114,6 (C^{10}); 67,6 (C^{12}); 64,4 (C^{16}); 31,1 (C^{13}); 28,2 (C^{17}); 22,5 (C^{18}); 19,1 (C^{14}); 13,7 (C^{15}).



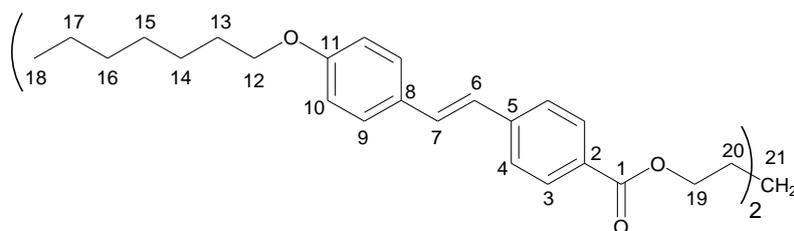
5.3.7.3 Dímero 5-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: **7** (0,5 g; 0,82 mmol); p-pentiloxi-benzaldehído (0,35 g; 1,80 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,098 g; 2,46 mmol). Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,245 g; 43 %. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7,98 (d, 4H^3 , $J = 8,17$ Hz); 7,73 (d, 4H^4 , $J = 8,18$ Hz); 7,42 (d, 4H^9 , $J = 8,49$ Hz); 7,05 (dd, $4\text{H}^{6,7}$, $J = 16,30$ Hz); 6,86 (d, 4H^{10} , $J = 8,49$ Hz); 4,36 (t, 4H^{17} , $J = 6,27$ Hz); 3,97 (t, 4H^{12} , $J = 6,53$ Hz); 1,82 (m, 4H^{18}); 1,65 (m, 4H^{13}); 1,43 (m, $10\text{H}^{14,15,19}$); 0,94 (t, 6H^{16} , $J = 6,88$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 166,5 (C^1); 159,5 (C^{11}); 142,3 (C^5); 130,9 (C^3); 130,0 (C^2); 129,4 (C^6); 128,8 (C^7); 128,1 (C^9); 126,1 (C^8); 125,3 (C^4); 114,9 (C^{10}); 68,2 (C^{12}); 64,5 (C^{17}); 29,0 (C^{13}); 28,4 (C^{18}); 28,2 (C^{14}); 22,7 (C^{15}); 22,4 (C^{19}); 14,1 (C^{16}).



5.3.7.4 Dímero 6-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: **7** (0,5 g; 0,82 mmol); p-hexiloxi-benzaldehído (0,37 g; 1,80 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,098 g; 2,46 mmol). Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,142 g; 24 %. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3) δ : 7,98 (d, 4H^3 , $J = 8,36$ Hz); 7,74 (d, 4H^4 , $J = 8,35$ Hz); 7,42 (d, 4H^9 , $J = 8,70$ Hz); 7,05 (dd, $4\text{H}^{6,7}$, $J = 16,38$ Hz); 6,86 (d, 4H^{10} , $J = 8,76$ Hz); 4,37 (t, 4H^{18} , $J = 6,34$ Hz); 3,97 (t, 4H^{12} , $J = 6,58$ Hz); 1,84 (m, 4H^{19}); 1,65 (m, 4H^{13}); 1,47 (m, 4H^{16}); 1,36 (m, $12\text{H}^{14,15,20}$); 0,91 (t, 6H^{17} , $J = 6,86$ Hz). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3) δ : 166,5 (C^1); 159,5 (C^{11}); 142,3 (C^5); 130,9 (C^3); 130,0 (C^2); 129,4 (C^6); 128,7 (C^7); 128,1 (C^9); 126,0 (C^8); 125,3 (C^4); 114,9 (C^{10}); 68,2 (C^{12}); 64,6 (C^{18}); 31,6 (C^{15}); 29,3 (C^{13}); 28,4 (C^{19}); 25,7 (C^{14}); 22,7 (C^{16}); 22,6 (C^{20}); 14,0 (C^{17}).

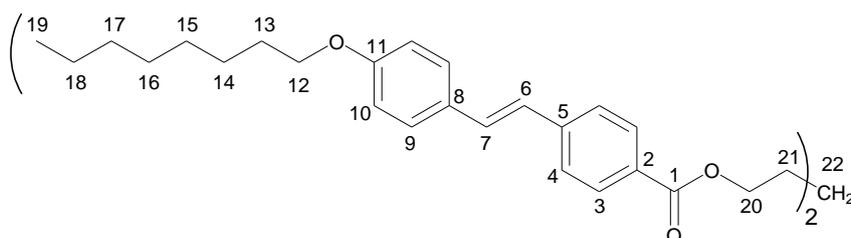


5.3.7.5 Dímero 7-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: **7** (0,5 g; 0,82 mmol); p-heptiloxi-benzaldehído (0,397 g; 1,80 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,098 g; 2,46 mmol). Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,356 g; 60 %. $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3) δ : 7,98 (d, 4H^3 , $J = 8,43$ Hz); 7,74 (d, 4H^4 , $J = 8,39$ Hz); 7,42 (d, 4H^9 , $J = 8,75$ Hz); 7,06 (dd, $4\text{H}^{6,7}$, $J = 16,32$ Hz); 6,86 (d, 4H^{10} , $J = 8,78$ Hz); 4,36 (t, 4H^{19} , $J = 6,36$ Hz); 3,96 (t, 4H^{12} , $J = 6,58$ Hz); 1,82 (m, $4\text{H}^{13,20}$); 1,65 (m, 4H^{17}); 1,32 (m, $12\text{H}^{14,15,16}$); 0,90 (t, 6H^{18} , $J = 6,73$ Hz). $^{13}\text{C RMN}$ (CDCl_3) δ : 166,5 (C^1); 159,4 (C^{11}); 142,2 (C^5); 130,9 (C^3); 130,0 (C^2); 129,3 (C^6); 128,6 (C^7); 128,1 (C^9); 126,0 (C^8); 125,2 (C^4); 114,8 (C^{10}); 68,1 (C^{12}); 64,6 (C^{19}); 31,8 (C^{16}); 29,3 (C^{13}); 29,1 (C^{15}); 28,4 (C^{20}); 26,0 (C^{14}); 22,6 ($\text{C}^{17,20}$); 14,1 (C^{18}).

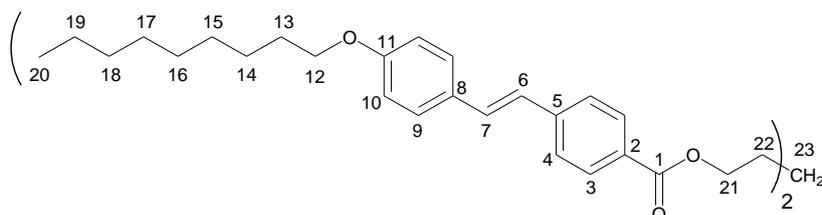


5.3.7.6 Dímero 8-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: **11** (0,5 g; 0,82 mmol); p-octiloxi-benzaldehído (0,42 g; 1,80 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,098 g; 2,46 mmol).

Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,162 g; 26%. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7,98 (d, 4H^3 , $J = 8,36$ Hz); 7,73 (d, 4H^4 , $J = 8,37$ Hz); 7,42 (d, 4H^9 , $J = 8,70$ Hz); 7,05 (dd, $4\text{H}^{6,7}$, $J = 16,31$ Hz); 6,86 (d, 4H^{10} , $J = 8,71$ Hz); 4,37 (t, 4H^{20} , $J = 6,33$ Hz); 3,97 (t, 4H^{12} , $J = 6,55$ Hz); 1,82 (m, 4H^{21}); 1,65 (m, 4H^{13}); 1,48 (m, 4H^{18}); 1,30 (m, $18\text{H}^{14,15,16,17,22}$); 0,89 (t, 6H^{19} , $J = 6,70$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 166,3 (C^1); 159,2 (C^{11}); 142,0 (C^5); 130,7 (C^3); 129,8 (C^2); 129,1 (C^6); 128,5 (C^7); 127,9 (C^9); 125,8 (C^8); 125,0 (C^4); 114,6 (C^{10}); 67,9 (C^{12}); 64,3 (C^{20}); 31,6 (C^{17}); 29,2 ($\text{C}^{13,15}$); 29,1 (C^{16}); 28,1 (C^{21}); 25,9 (C^{14}); 22,6 ($\text{C}^{18,22}$); 13,9 (C^{19}).

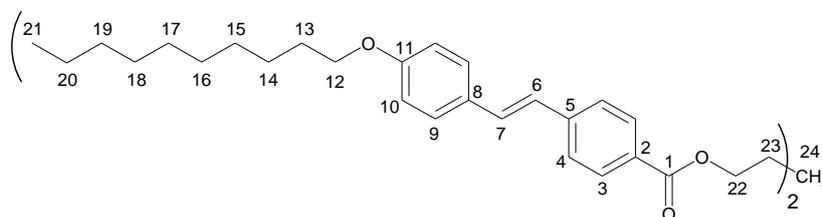


5.3.7.7 Dímero 9-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: **7** (0,50 g; 0,82 mmol); p-nonaloxi-benzaldehído (0,447 g; 1,80 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,127 g; 3,18 mmol). Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,314 g; 48 %. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 7,99 (d, 4H^3 , $J = 8,44$ Hz); 7,74 (d, 4H^4 , $J = 8,44$ Hz); 7,43 (d, 4H^9 , $J = 8,80$ Hz); 7,06 (dd, $4\text{H}^{6,7}$, $J = 16,31$ Hz); 6,86 (d, 4H^{10} , $J = 8,78$ Hz); 4,37 (t, 4H^{21} , $J = 6,34$ Hz); 3,96 (t, 4H^{12} , $J = 6,56$ Hz); 1,82 (m, 4H^{22}); 1,65 (m, 4H^{13}); 1,48 (m, 4H^{19}); 1,29 (m, $18\text{H}^{14-18,23}$); 0,89 (t, 6H^{20} , $J = 6,60$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 166,5 (C^1); 159,4 (C^{11}); 142,2 (C^5); 130,9 (C^3); 129,9 (C^2); 129,3 (C^6); 128,6 (C^7); 128,1 (C^9); 126,0 (C^8); 125,2 (C^4); 114,8 (C^{10}); 68,1 (C^{12}); 64,5 (C^{21}); 31,9 (C^{18}); 29,5 ($\text{C}^{13,15,16}$); 29,4 (C^{17}); 29,3 (C^{22}); 28,4 (C^{14}); 26,0 (C^{19}); 22,6 (C^{23}); 14,1 (C^{20}).

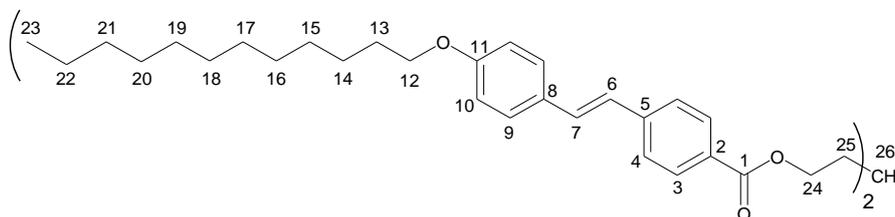


5.3.7.8 Dímero 10-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: **7** (0,65 g; 1,06 mmol); p-deciloxi-benzaldehído (0,61 g; 2,34 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,127 g; 3,18 mmol). Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,158 g; 17 %. ^1H RMN (300 MHz; CDCl_3) δ : 7,99 (d, 4H^3 , $J = 8,28$ Hz); 7,49 (d, 4H^4 , $J = 8,21$ Hz); 7,42 (d, 4H^9 , $J = 8,79$ Hz); 7,15 (d, 2H^6 , $J = 16,47$ Hz); 6,94 (d, 2H^7 , $J = 16,16$ Hz); 6,87 (d, 4H^{10} , $J = 8,42$ Hz); 4,37 (t, 4H^{22} , $J = 6,20$ Hz); 3,97 (t, 4H^{12} , $J = 6,38$ Hz); 1,82 (m, 4H^{23}); 1,67 (m, 4H^{13}); 1,48 (m, 4H^{20}); 1,28 (m, $26\text{H}^{14-19,24}$); 0,89 (t, 6H^{21} , $J = 6,60$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ :

166,4 (C¹); 159,4 (C¹¹); 142,2 (C⁵); 130,9 (C³); 130,0 (C²); 129,4 (C⁶); 128,7 (C⁷); 128,1 (C⁹); 126,0 (C⁸); 125,3 (C⁴); 114,8 (C¹⁰); 68,1 (C¹²); 64,5 (C²²); 31,9 (C¹⁹); 29,6 (C^{13,15,16,17}); 29,4 (C¹⁸); 29,3 (C²³); 28,4 (C¹⁴); 26,1 (C²⁰); 22,7 (C²⁴); 14,1 (C²¹),



5.3.7.9 Dímero 12-St5. Se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos: **7** (0,5 g; 0,82 mmol); del p-dodeciloxi-benzaldehído (0,53 g; 2,46 mmol) e NaH (60% en aceite; 0,098 g; 2,46 mmol). Se recristalizó en DMSO, luego en DMF y se lavó con acetato de etilo. Rendimiento: 0,196 g; 26 %. ¹H RMN (CDCl₃) δ: 7,98 (d, 4H³, J = 8,34 Hz); 7,74 (d, 4H⁴, J = 8,37 Hz); 7,42 (d, 4H⁹, J = 8,37 Hz); 7,05 (dd, 4H^{6,7}, J = 16,29 Hz); 6,86 (d, 4H¹⁰, J = 8,72 Hz); 4,37 (t, 4H²⁴, J = 6,28 Hz); 3,97 (t, 4H¹², J = 6,54 Hz); 1,81 (m, 4H²⁵); 1,65 (m, 4H¹³); 1,46 (m, 4H²²); 1,27 (m, 18H^{14-21,26}); 0,88 (t, 6H²³, J = 6,65 Hz). ¹³C RMN (CDCl₃) δ: 166,5 (C¹); 159,4 (C¹¹); 142,2 (C⁵); 130,9 (C³); 130,0 (C²); 129,3 (C⁶); 128,7 (C⁷); 128,1 (C⁹); 126,0 (C⁸); 125,2 (C⁴); 114,8 (C¹⁰); 68,1 (C¹²); 64,5 (C²⁴); 31,9 (C²¹); 29,6 (C^{13, 15-20}); 29,4 (C²⁵); 28,4 (C¹⁴); 26,0 (C²²); 22,7 (C²⁶); 14,1 (C²³).

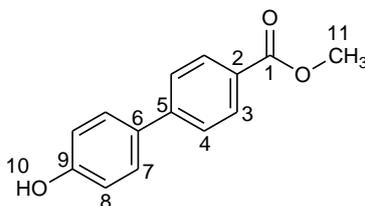


5.4 SINTESIS DE LOS DIMEROS n-BP5

5.4.1 Síntesis de los 1-bromoalcanos (1). En la sección 5.2 se mencionó que 1-bromodecano (**1h**) se obtuvo comercialmente como así también: 1-bromotetradecano (**1j**) y 1-bromo-2-etilhexano (**1k**). El resto de los halogenuros de alquilo primarios se sintetizaron a partir de los alcoholes con la técnica descrita en la sección 5.3.1.1 a modo de ejemplo.

5.4.2 Síntesis de 4'-hidroxibifenilen-4-carboxilato de metilo (8). Una solución de ácido 4'-hidroxi-4-bifeniloico (45,0 g; 0,209 moles) en MeOH (90 mL) y H₂SO₄ (98%; 2,1 mL) se calentó a reflujo durante 24 h. Luego de eliminar el solvente a presión reducida se colocó el sólido obtenido en un filtro büchner y se lo lavó con H₂O destilada hasta reacción neutra del líquido de lavado. El sólido se secó por pasaje de aire durante 24 h y luego se recristalizó en acetato de etilo. Rendimiento: 46,0 g; 96%, p. f.: 228-230 °C. ¹H RMN (CDCl₃) δ: 8,09 (d; 2H³; J = 8,68

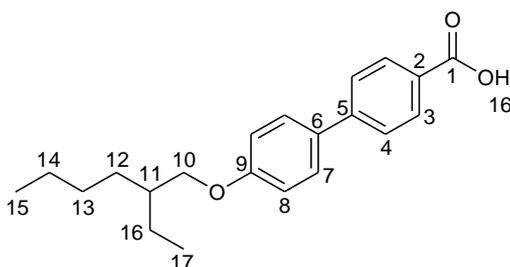
Hz); 7,60 (d; $2H^4$; $J = 8,70$ Hz); 7,52 (d; $2H^7$; $J = 8,76$ Hz); 6,95 (d; $2H^8$; $J = 8,76$ Hz); 4,90 (s; $1H^{10}$); 3,94 (s; $3H^{11}$).



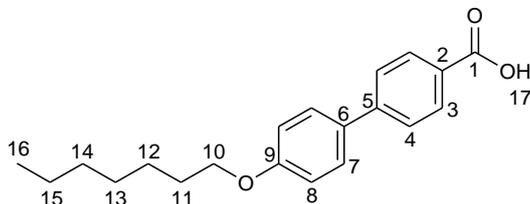
5.4.3 Síntesis de los ácidos 4'-alquinoxibifenilen-4-carboxílicos (9a-f). Para la síntesis de los distintos ácidos se utilizó la misma técnica. Se detalla la síntesis del ácido **9f** a modo de ejemplo.

5.4.3.1 Acido 4'-(2-etilhexiloxi)-bifenilen-4-carboxílico (9f). 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 **8** (2,13 g; 8,79 mmoles) y DMF (15 mL) hasta disolución total. Se agregó K_2CO_3 (2,92 g; 21,1 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 2-etilhexilo (2,33 mL; 12,3 mmol). Después de 20 h a temperatura de reflujo (120 °C) se obtuvo una solución color caramelo. Se volcó la mezcla de reacción en 100 mL de agua destilada y se filtró a través de un Büchner lavando el filtrado con agua destilada (100 mL). Rendimiento: 3,0 g; 96%.

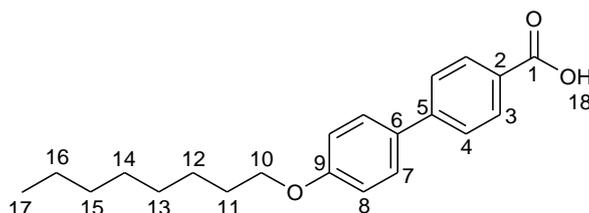
A continuación se realizó la hidrólisis del éster obteniéndose el ácido. En un balón de una boca se calentó a reflujo una mezcla del éster (3,0 g; 8,47 mmoles) con KOH (1,5 g; 26,7 mmoles) y EtOH (50 mL) durante 24 h observándose la formación de espuma. Luego del calentamiento se observó la formación de un sólido blanco. El contenido del balón se volcó en una mezcla de agua (100 mL) y HCl al 35% (40 mL). El precipitado se filtró a través de un Büchner. El sólido blanco se recrystalizó en ácido acético (50 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: 1,9 g; 66%. 1H RMN ($CDCl_3$) δ : 11,50 (s; $1H^1$); 8,13 (d; $2H^3$; $J = 7,31$ Hz); 7,64 (d; $2H^4$; $J = 7,89$ Hz); 7,60 (d; $2H^7$; $J = 8,07$ Hz); 7,25 (d; $2H^8$; $J = 8,07$ Hz); 3,89 (t; $2H^{10}$; $J = 5,01$ Hz); 1,75 (m; $1H^{11}$); 1,46 (m; $2H^{14}$); 1,33 (m; $6H^{12,13,16}$); 0,96 (t; $6H^{15,17}$; $J = 5,48$ Hz).



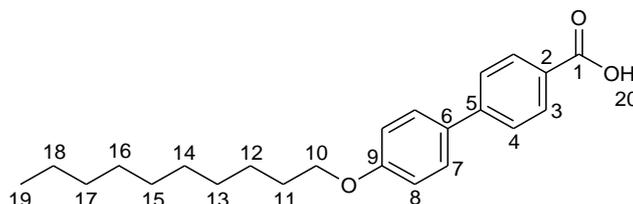
5.4.3.2 Acido 4'-heptiloxibifenilen-4-carboxílico (9a). Rendimiento del éster: 3,30 g; 98%. Rendimiento del ácido: 2,48 g; 80%. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 11,4 (s; 1H^1); 8,11 (d; 2H^3 ; $J = 8,54$ Hz); 7,87 (d; 2H^4 ; $J = 8,54$ Hz); 7,57 (d; 2H^7 ; $J = 8,83$ Hz); 7,28 (d; 2H^8 ; $J = 8,83$ Hz); 4,02 (t; 2H^{10} ; $J = 6,56$ Hz); 2,59 (m; 2H^{11}); 1,82 (m; 2H^{15}); 1,35 (m; $6\text{H}^{12,13,14}$); 0,92 (t; 3H^{16} ; $J = 6,87$ Hz).



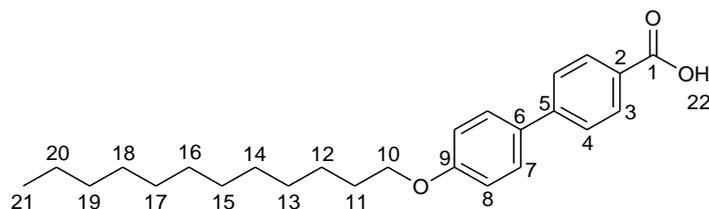
5.4.3.3 Acido 4'-octiloxibifenilen-4-carboxílico (9b). Rendimiento del éster: 9,1 g; 65%. Rendimiento del ácido: 2,3 g; 27%. ^1H RMN (DMSO-d_6) δ : 12,83 (s; 1H^{18}); 7,98 (d; 2H^3 ; $J = 8,42$ Hz); 7,74 (d; 2H^4 ; $J = 8,42$ Hz); 7,67 (d; 2H^7 ; $J = 8,78$ Hz); 7,03 (d; 2H^8 ; $J = 8,78$ Hz); 4,01 (t; 2H^{10} ; $J = 6,58$ Hz); 1,73 (q; 2H^{11} ; $J = 6,61$ Hz); 1,48-1,32 (m; 10H^{12-16}); 0,81 (t; 3H^{17} ; $J = 6,74$ Hz).



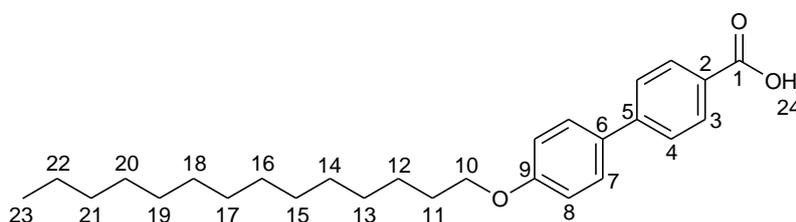
5.4.3.4 Acido 4'-deciloxibifenilen-4-carboxílico (9c). Rendimiento del éster: 12,7 g; 98%. Rendimiento del ácido: 6,21 g; 48%. ^1H RMN (DMSO-d_6) δ : 12,85 (s; 1H^{20}); 7,98 (d; 2H^3 ; $J = 8,35$ Hz); 7,73 (d; 2H^4 ; $J = 8,35$ Hz); 7,66 (d; 2H^7 ; $J = 8,75$ Hz); 7,03 (d; 2H^8 ; $J = 8,75$ Hz); 4,02 (t; 2H^{10} ; $J = 6,50$ Hz); 1,73 (q; 2H^{11} ; $J = 6,75$ Hz); 1,49-1,17 (m; 14H^{12-18}); 0,86 (t; 3H^{19} ; $J = 6,66$ Hz).



5.4.3.5 Acido 4'-dodeciloxibifenilen-4-carboxílico (9d). Rendimiento del éster: 11,3 g; 86%. Rendimiento del ácido: 10,2 g; 94%. ^1H RMN (DMSO-d_6) δ : 12,82 (s; 1H^{22}); 7,98 (d; 2H^3 ; $J = 7,90$ Hz); 7,74 (d; 2H^4 ; $J = 7,90$ Hz); 7,67 (d; 2H^7 ; $J = 7,29$ Hz); 7,04 (d; 2H^8 ; $J = 7,29$ Hz); 4,02 (t; 2H^{10} ; $J = 6,40$ Hz); 1,73 (q; 2H^{11} ; $J = 6,67$ Hz); 1,48-1,13 (m; 18H^{12-20}); 0,86 (t; 3H^{21} ; $J = 6,13$ Hz).

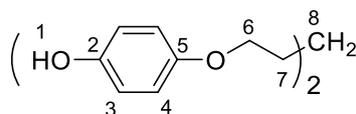


5.4.3.6 Acido 4'-tetradeciloxibifenileno-4-carboxílico (9e). Rendimiento del éster: 12,5 g; 94%. Rendimiento del ácido: 11,2 g; 93%. ^1H RMN (DMSO- d_6) δ : 12,85 (s; 1H^{24}); 7,98 (d; 2H^3 ; $J = 8,35$ Hz); 7,74 (d; 2H^4 ; $J = 8,35$ Hz); 7,67 (d; 2H^7 ; $J = 8,80$ Hz); 7,03 (d; 2H^8 ; $J = 8,80$ Hz); 4,02 (t; 2H^{10} ; $J = 6,45$ Hz); 1,73 (q; 2H^{11} ; $J = 6,73$ Hz); 1,53-1,13 (m; 22H^{12-22}); 0,85 (t; 3H^{23} ; $J = 6,69$ Hz).



5.4.4 Síntesis de 1,5-bis-(4-hidroxifeniloxy) pentano (11). La síntesis del espaciador **11** se llevó a cabo en dos etapas con 70% de rendimiento total. En primer lugar, se añadió K_2CO_3 (25,7 g; 184 mmol), previamente secado a la llama y finamente pulverizado, a una solución de 4-benciloxifenol (15,3 g; 76,5 mmol) en DMF (30 ml). La suspensión se calentó a 85°C durante 1,5 h. A continuación, se añadió gota a gota 1,5-dibromopentano (8,0 g; 34,8 mmol) en DMF (10 ml). Luego de finalizado el agregado la mezcla se mantuvo a 85°C durante 20 horas. El dibencil éter **10** se precipitó en agua, se filtró, se disolvió en CHCl_3 y se eluyó a través de una columna corta de sílice. Este producto se usó en la siguiente etapa. Rendimiento: 13,9 g, 85%.

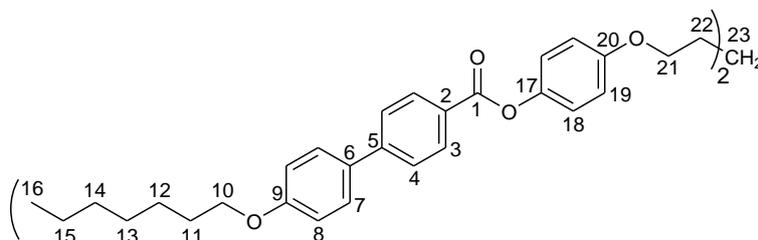
El dibencil éter **10** (13,8 g; 29,4 mmol) se disolvió en THF (220 ml) y se añadió Pd/C (10% Pd/C; 0,2 g). La mezcla se agitó durante 3 días a temperatura ambiente bajo atmósfera de H_2 a temperatura ambiente. Luego se retiró el Pd/C por filtración, se evaporó el THF y el sólido restante se lavó con metanol frío, se recristaliza en EtOH:H $_2$ O (3:1) y se secó. Rendimiento: 7,06 g; 83%; ^1H RMN ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$; 5:1) δ : 7,96 (s, 2H^1); 6,62 (s, $8\text{H}^{3,4}$); 3,78 (t, $J = 6,48$ Hz, 4H^6); 1,76 (m, 4H^7); 1,55 (m, 2H^8). ^{13}C RMN ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6$; 5:1) δ : 153,3 (C5); 149,5 (C2); 116,0 (C3); 115,8 (C4); 68,6 (C6); 29,1 (C7), 22,7 (C8).



5.4.5 Síntesis de los dímeros n-BP5. La mayoría de los dímeros se obtuvieron a partir del cloruro de ácido correspondiente utilizando la técnica que se describe a continuación para **7-BP5**. Solo el dímero **8-BP5** se obtuvo mediante una técnica de esterificación directa.

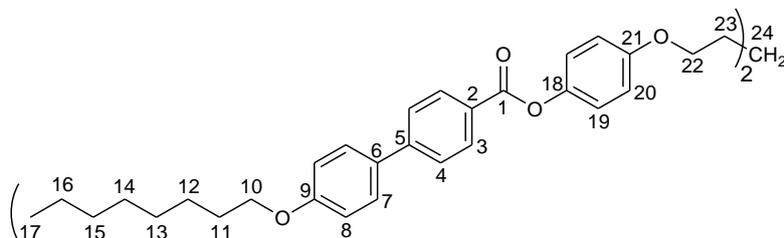
5.4.5.1 Dímero 7-BP5. Una mezcla de ácido 4'-heptiloxibifenilen-4-carboxílico (0,92 g; 3,2 mmol), SOCl_2 (5 ml) y dos gotas de piridina se calentó a reflujo durante 4 h. El exceso de SOCl_2 se eliminó por destilación a presión reducida y luego el sólido se calentó suavemente ($\sim 60^\circ\text{C}$), mientras que se aplicó presión reducida ($\sim 0,5$ torr) hasta que se alcanzó un peso constante.

Por otro lado, 1,5-bis-(4-hidroxifenilo)pentano **11** (0,21 g; 0,72 mmol) y trietilamina (0,4 ml) se disolvieron en CH_2Cl_2 (10 ml) con agitación durante 10 min bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió gota a gota durante 10 min una solución de cloruro de 4'-heptiloxi-4-bifeniloilo (0,50 g; 1,51 mmol) en CH_2Cl_2 (10 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a temperatura ambiente, durante ese tiempo apareció un precipitado. El sólido se filtró y se lavó con agua (3 x 10 ml). Finalmente se recrystalizó dos veces en piridina y una vez en CHCl_3 . Rendimiento: 287 mg; 46%. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,22 (d, 4H^3 , $J = 8,59$ Hz); 7,67 (d, 4H^4 , $J = 8,60$ Hz); 7,58 (d, 4H^7 , $J = 8,83$ Hz); 7,14 (d, 4H^{18} , $J = 9,06$ Hz); 7,00 (d, 4H^{19} , $J = 8,83$ Hz); 6,94 (d, 4H^8 , $J = 9,09$ Hz); 4,02 (t, $8\text{H}^{10,21}$, $J = 6,52$); 1,93 – 1,77 (m, $8\text{H}^{11,22}$); 1,42 – 1,27 (m, $18\text{H}^{12-15,23}$); 0,90 (t, 6H^{16} , $J = 6,75$). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 165,9 (C^1); 160,0 (C^9); 157,2 (C^{20}); 144,9 (C^{17}); 132,5 (C^5); 131,1 (C^3); 128,8 (C^2); 128,1 (C^7); 127,0 (C^6); 126,9 (C^4); 122,8 (C^{18}); 115,6 (C^8); 115,4 (C^{19}); 68,7 ($\text{C}^{10,21}$); 32,2 (C^{14}); 29,7 ($\text{C}^{11,22}$); 29,5 (C^{13}); 26,5 (C^{12}); 23,0 ($\text{C}^{15,23}$); 14,5 (C^{16}).

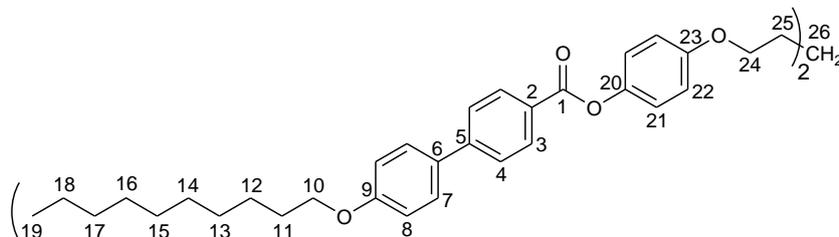


5.4.5.2 Dímero 8-BP5. En un balón de dos bocas dispuesto en un baño de hielo se colocó SOCl_2 (0,184 g; 1,6 mmol). Se agregó piridina (1,25 mL) con una jeringa en forma lenta (aprox. 10 min). La mezcla se mantuvo a 0°C durante 30 min y luego se agregó lentamente durante 10 min una solución del ácido 4'-octiloxibifenilen-4-carboxílico (457 mg; 1,4 mmol) en piridina (2,5 mL). Se quitó el baño y la mezcla de reacción se agitó por 30 min. A continuación, se agregó una solución del 1,5-(4-hidroxifenoxi)-pentano (144 mg; 0,5 mmol) en piridina (2 mL) de una vez y la mezcla se calentó a 80°C durante 4 h. Luego se dejó enfriar y se volcó en ácido acético (10 mL) enfriado con hielo, se filtró el sólido obtenido y se lavó con etanol (3 x 5 mL). Se recrystalizó tres veces en piridina obteniéndose un sólido blanco nacarado. Rendimiento: 140 mg; 31%. ^1H -RMN (CDCl_3) δ : 8,22 (d; 4H^3 ; $J = 8,30$ Hz); 7,68 (d; 4H^4 ; $J = 8,30$ Hz); 7,59 (d;

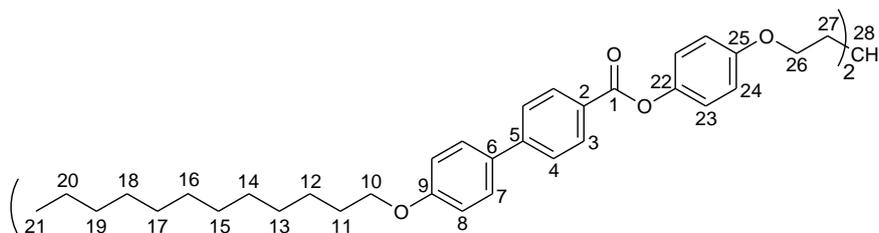
$4H^7$; $J = 8,68$ Hz); 7,14 (d; $4H^{19}$; $J = 8,80$ Hz); 7,00 (d; $4H^{20}$; $J = 8,80$ Hz); 6,95 (d; $4H^8$; $J = 9,01$ Hz); 4,02 (t; $4H^{10,22}$; $J = 6,40$ Hz); 1,95 – 1,77 (m; $8H^{11,23}$); 1,52 – 1,22 (m; $22H^{12-16,24}$); 0,90 (t; $6H^{17}$; $J = 6,67$ Hz). ^{13}C -RMN ($CDCl_3$) δ : 165,9 (C^1); 160,0 (C^9); 157,2 (C^{21}); 146,3 (C^{18}); 144,9 (C^5); 132,5 (C^3); 131,1 (C^2); 128,8 (C^7); 128,1 (C^6); 127,0 (C^4); 122,5 (C^{19}); 115,6 (C^8); 115,4 (C^{20}); 68,7 ($C^{10,22}$); 32,2 (C^{15}); 29,6 ($C^{11,13,23}$); 29,5 (C^{14}); 26,5 (C^{12}); 23,2 (C^{16}); 23,1 (C^{24}); 14,5 (C^{17}).



5.4.5.3 Dímero 10-BP5. Se utilizó la misma técnica empleada para obtener el dímero **7-BP5**. 1,5-(4-hidroxifenoxi)-pentano (0,18 g; 0,64 mmol), trietilamina (0,4 mL; 2,77 mmol), cloruro 4'-deciloxi-4-bifeniloilo (0,50 g; 1,34 mmol) y CH_2Cl_2 (20 mL). Rendimiento: 368 mg; 60%. 1H -RMN ($CDCl_3$) δ : 8,23 (d, $4H^3$, $J = 8,37$ Hz); 7,67 (d, $4H^4$, $J = 8,34$ Hz); 7,59 (d, $4H^7$, $J = 8,73$ Hz); 7,13 (d, $4H^{23}$, $J = 9,01$ Hz); 6,99 (d, $4H^{24}$, $J = 8,81$ Hz), 6,95 (d, $4H^8$, $J = 8,94$ Hz); 4,01 (t, $8H^{10,24}$, $J = 6,15$ Hz); 1,89–1,79 (m, $8H^{11,25}$); 1,36–1,26 (m, $38H^{12-18,26}$); 0,89 (t, $6H^{19}$, $J = 6,55$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 166,9 (C^1); 159,9 (C^9); 156,8 (C^{23}); 145,6 (C^{20}); 144,4 (C^5); 132,5 (C^3); 130,4 (C^2); 128,8 (C^7); 128,7 (C^6); 126,8 (C^4); 122,5 (C^{21}); 115,5 (C^8); 115,3 (C^{22}); 68,6 ($C^{10,24}$); 32,2 (C^{17}); 29,8 ($C^{11,13-15,25}$); 29,6 (C^{16}); 26,4 (C^{12}); 23,1 (C^{18}); 23,0 (C^{26}); 14,4 (C^{19}).

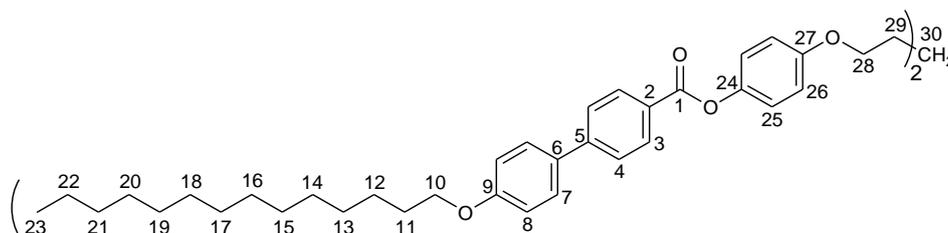


5.4.5.4 Dímero 12-BP5. Se utilizó la misma técnica empleada para obtener el dímero **7-BP5**. 1,5-(4-hidroxifenoxi)-pentano (0,17 g; 0,59 mmol) y trietilamina (0,35 mL; 2,42 mmol), cloruro 4'-dodeciloxi-4-bifeniloilo (0,50 g; 1,25 mmol) y CH_2Cl_2 (20 mL). Rendimiento: 340 mg; 56%. 1H -RMN ($CDCl_3$) δ : 8,22 (d, $4H^3$, $J = 8,31$ Hz); 7,67 (d, $4H^4$, $J = 8,29$ Hz); 7,58 (d, $4H^7$, $J = 8,82$ Hz); 7,14 (d, $4H^{23}$, $J = 9,03$ Hz); 6,99 (d, $4H^{24}$, $J = 8,77$ Hz), 6,94 (d, $4H^8$, $J = 9,01$ Hz); 4,02 (t, $8H^{10,26}$, $J = 6,42$ Hz); 1,91 – 1,79 (m, $8H^{11,27}$); 1,36 – 1,20 (m, $38H^{12-20,28}$); 0,89 (t, $6H^{21}$, $J = 6,71$ Hz). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ : 163,3 (C^1); 159,7 (C^9); 156,9 (C^{25}); 145,9 (C^{22}); 144,5 (C^5); 132,1 (C^3); 130,7 (C^2); 128,4 (C^7); 127,8 (C^6); 126,6 (C^4); 122,5 (C^{23}); 115,2 (C^8); 115,1 (C^{24}); 68,3 ($C^{10,26}$); 31,9 (C^{19}); 29,6 ($C^{11,13-17,27}$); 29,4 (C^{18}); 26,1 (C^{12}); 22,8 (C^{20}); 22,7 (C^{28}); 14,1 (C^{21}).



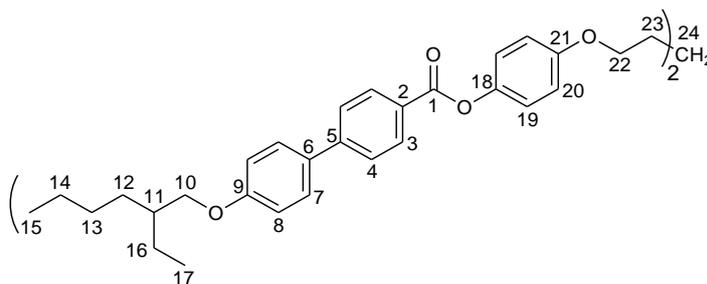
5.4.5.5 Dímero 14-BP5. Se utilizó la misma técnica empleada para obtener el dímero **7-BP5**.

1,5-(4-hidroxifenoxi)-pentano (0,16 g; 0,56 mmol) y trietilamina (0,3 mL; 2,08 mmol), cloruro de 4'-tetradeciloxi-4-bifeniloilo (0,50 g; 1,18 mmol) y CH_2Cl_2 (20mL). Rendimiento: 360 mg; 60%. ^1H -RMN (CDCl_3) δ : 8,22 (d, 4H^3 , $J = 8,57$ Hz); 7,67 (d, 4H^4 , $J = 8,60$ Hz); 7,58 (d, 4H^7 , $J = 8,81$ Hz); 7,14 (d, 4H^{25} , $J = 9,07$ Hz); 6,99 (d, 4H^{26} , $J = 8,82$ Hz); 6,94 (d, 4H^8 , $J = 9,08$ Hz); 4,02 (t, $8\text{H}^{10,28}$, $J = 6,42$ Hz), 1,94 -1,76 (m, $8\text{H}^{11,29}$); 1,38 – 1,23 (m, $46\text{H}^{12-22,30}$); 0,88 (t, 6H^{23} , $J = 6,67$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 165,6 (C^1); 156,9 (C^9); 155,5 (C^{27}); 149,7 (C^{24}); 144,5 (C^5); 132,1 (C^3); 130,7 (C^2); 128,4 (C^7); 127,8 (C^6); 126,7 (C^4); 122,4 (C^{25}); 115,1 (C^8); 115,0 (C^{26}); 68,1 ($\text{C}^{10,28}$); 31,9 (C^{21}); 29,6 ($\text{C}^{11,13-19,29}$); 29,0 (C^{20}); 26,0 (C^{12}); 22,6 (C^{22}); 22,0 (C^{30}); 14,0 (C^{23}).



5.4.5.6 Dímero 2,6-BP5. Se utilizó la misma técnica empleada para obtener el dímero **7-BP5**.

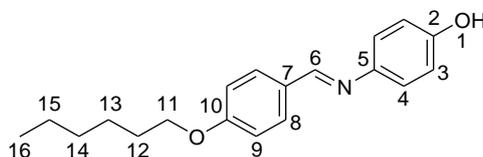
1,5-(4-hidroxifenoxi)-pentano (0,119 g; 0,41 mmol), trietilamina (0,4 mL; 2,77 mmol), cloruro de 4'-2-etilhexiloxi-4-bifeniloilo (0,30 g; 0,87 mmol) y CH_2Cl_2 (20mL). Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 48 h a temperatura ambiente, se lavó la misma con una solución de NaHCO_3 5% y posteriormente con agua destilada. Luego se lo pasó por una columna cromatográfica de silicagel, las fracciones que tenían mezcla del dímero y el ácido de partida se las lavó 3 veces con una solución NaHCO_3 5% durante 30 min en agitación. Rendimiento: 38 mg; 10%. ^1H RMN (CDCl_3) δ : 8,23 (d, 4H^3 , $J = 8,17$ Hz); 7,70 (d, 4H^4 , $J = 8,23$ Hz); 7,60 (d, 4H^7 , $J = 8,52$ Hz); 7,14 (d, 4H^{19} , $J = 8,81$ Hz); 7,01 (d, 4H^{20} , $J = 7,25$ Hz); 6,96 (d, 4H^8 , $J = 8,78$ Hz); 4,02 (t, 4H^{22} , $J = 5,79$); 3,91 (t, 4H^{10} , $J = 5,52$); 1,90 (m, 4H^{11}); 1,73 (m, 4H^{23}); 1,55 – 1,26 (m, $18\text{H}^{12-14,24}$); 0,95 (t, 6H^{15} , $J = 7,29$). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 165,5 (C^1); 159,8 (C^9); 156,8 (C^{21}); 145,9 (C^{18}); 144,4 (C^5); 131,9 (C^3); 131,2 (C^2); 130,7 (C^7); 128,4 (C^6); 127,6 (C^4); 122,5 (C^{19}); 115,2 (C^8); 115,0 (C^{20}); 70,7 (C^{10}); 68,2 (C^{22}); 39,4 (C^{11}); 30,5 (C^{12}); 29,7 ($\text{C}^{13,23}$); 23,9 (C^{16}); 23,0 (C^{14}); 22,7 (C^{24}); 14,1 (C^{15}); 11,1 (C^{17}).



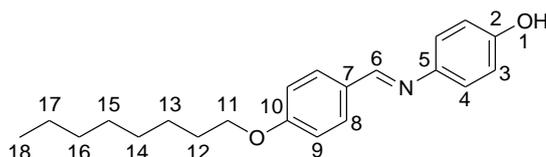
5.5 SINTESIS DE LOS DIMEROS nY-m

5.5.1 Síntesis de los alcoxibencilidenaminofenoles (12)

5.5.1.1 (E)-4-[(4-hexiloxibenciliden)amino]fenol (12a). En un balón de dos bocas se calentó bajo reflujo, durante 6 h, una mezcla de 4-hexiloxibenzaldehído **6d** (4,15 g; 20 mmol) y 4-aminofenol (2,19 g; 20 mmol) en etanol (100 mL) y ácido acético (6 gotas). Luego la mezcla de reacción se enfrió en heladera y al agitarla comenzó a precipitar. Se filtró y se obtuvo un sólido amarillo. Rendimiento: 3,90 g; 65%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8,38 (s; H^6); 7,81 (d; H^8 ; $J = 8,75$ Hz); 7,14 (d; H^4 ; $J = 8,92$ Hz); 6,95 (d; H^9 ; $J = 8,78$ Hz); 6,83 (d; H^3 ; $J = 9,04$ Hz); 5,23 (s; H^1); 4,0 (t; H^{11} ; $J = 6,57$ Hz); 1,80 (q; H^{12} ; $J = 7,01$ Hz); 1,54 – 1,29 (m; $\text{H}^{13,14,15}$); 0,91 (t; H^{16} ; $J = 7,09$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 161,8 (C^6); 158,4 (C^{10}); 154,3 (C^2); 144,9 (C^5); 130,4 (C^8); 129,0 (C^7); 122,2 (C^4); 16,0 (C^3); 114,8 (C^9); 68,2 (C^{11}); 31,5 (C^{14}); 29,1 (C^{12}); 25,7 (C^{13}); 22,6 (C^{15}); 14,0 (C^{16}).



5.5.1.2 (E)-4-[(4-octiloxibenciliden)amino]fenol (12b). En un balón de dos bocas se calentó bajo reflujo una mezcla de 4-octiloxibenzaldehído (6 g; 25 mmol) y 4-aminofenol (2,79 g; 25 mmol) en etanol (125 mL) con ácido acético (7 gotas) durante 6 h. Luego, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, quedando una solución color caramelo que al agitarla comenzó a precipitar. Se filtró quedando un sólido amarillo que por ^1H RMN se determinó puro. Al sobrenadante se lo colocó en heladera y se recrystalizó en etanol, se filtró y se obtuvo un sólido amarillo puro. Rendimiento: 3,96 g; 49%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8,38 (s; H^6); 7,81 (d; H^8 ; $J = 8,76$ Hz); 7,14 (d; H^4 ; $J = 8,81$ Hz); 6,95 (d; H^3 ; $J = 8,78$ Hz); 6,84 (d; H^9 ; $J = 8,74$ Hz); 4,85 (s; H^1); 4,01 (t; H^{11} ; $J = 6,58$ Hz); 1,80 (q; H^{12} ; $J = 7,05$ Hz); 1,54–1,18 (m; $\text{H}^{13,14,15,16,17}$); 0,89 (t; H^{18} ; $J = 6,67$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 161,8 (C^6); 158,5 (C^{10}); 154,4 (C^2); 144,9 (C^5); 130,4 (C^8); 128,9 (C^7); 122,2 (C^4); 116,0 (C^3); 114,8 (C^9); 68,2 (C^{11}); 31,8 (C^{16}); 29,3 ($\text{C}^{12,14}$); 29,2 (C^{15}); 26,0 (C^{13}); 22,6 (C^{17}); 14,0 (C^{18}).



5.5.2 Síntesis de los dicloruros de ácido (13)

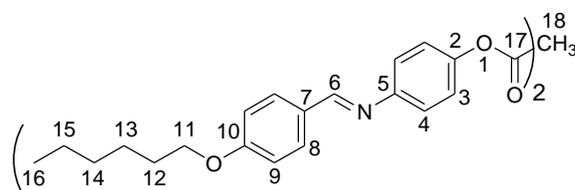
5.5.2.1 Dicloruro del ácido propanodioico (13a). El ácido malónico comercial se disuelve en éter etílico y se seca con Na_2SO_4 . Se filtra el Na_2SO_4 y la solución etérea se coloca con tamices moleculares durante una noche. Luego de retirar los tamices moleculares se destila el solvente a presión reducida.

Se colocó en un balón de dos bocas ácido malónico (5,0 g; 48 mmol), SOCl_2 (17,3 g; 0,144 mol; 10,5 mL) y piridina (2 gotas) bajo atmósfera de argón. Al adicionar la piridina se observó un burbujeo intenso. Luego de 2 h de calentamiento bajo reflujo a 80 °C, se destiló el SOCl_2 hasta alcanzar un peso constante.

El resto de los dicloruros se obtuvieron empleando la técnica descrita anteriormente partiendo de los ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico y sebácico.

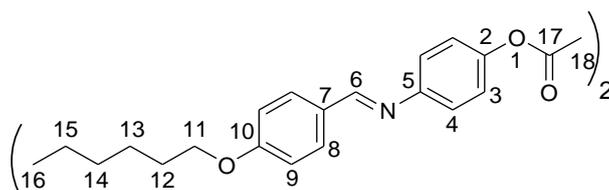
5.5.3 Síntesis de los dímeros nY-m. Los dímeros se obtuvieron mediante una reacción de Wittig que se describe a continuación para el dímero **6Y-1**.

5.5.3.1 1,3-Malonato de bis[4-(4-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-1). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-hexiloxibencilideneamino)fenol **12a** (0,39 g; 1,33 mmol) y la trietilamina (0,5 mL; 3,46 mmol) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de propanodioilo (0,099 g; 0,70 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (30 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (50 mL). Posteriormente, se recrystalizó con una mezcla de CH_2Cl_2 (6 mL) y etanol (17 mL) y se dejó en la heladera. Rendimiento: 196 mg; 45%.

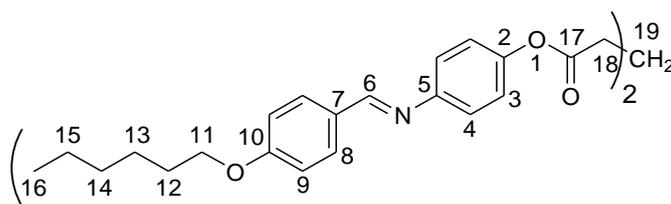


5.5.3.2 1,4-Succinato de bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-2). Se colocó en un balón de dos bocas bajo atmósfera de argón 4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenol (0,8 g; 2,69 mmol), CH_2CH_2 (40 mL) y trietilamina (0,9 mL; 6,23 mmol). Se agitó a temperatura ambiente hasta total disolución. Luego, se adicionó el cloruro de butanodioilo (0,203 g; 1,31 mmol) en CH_2Cl_2 con jeringa, tomando la solución un color marrón oscuro. Se agitó la misma, a

temperatura ambiente durante 20 h. Después, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución al 5% de NaHCO_3 (50 mL). Posteriormente, se evaporó el solvente y parte del sólido resultante fue lavado con metanol (18 mL). Se filtró y se evaporó el solvente con bomba de aceite, resultando un sólido color gris brillante. Rendimiento: 208 mg; 23%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8,36 (s; H^6); 7,82 (d; H^8 ; $J = 8,77$ Hz); 7,19 (d; H^4 ; $J = 8,76$ Hz); 7,11 (d; H^3 ; $J = 9,02$ Hz); 6,96 (d; H^9 ; $J = 8,80$ Hz); 4,02 (t; H^{11} ; $J = 6,60$ Hz); 3,01 (s; H^{18}); 1,81 (q; H^{12} ; $J = 6,99$ Hz); 1,57 – 1,25 (m; $\text{H}^{13,14,15}$); 0,91 (t; H^{16} ; $J = 6,99$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 171,2 (C^{17}); 162,4 (C^6); 160,2 (C^{10}); 150,6 (C^5); 148,8 (C^2); 130,9 (C^8); 129,4 (C^7); 122,6 (C^3); 122,3 (C^4); 115,1 (C^9); 68,6 (C^{11}); 31,9 (C^{14}); 29,7 (C^{12}); 29,4 (C^{18}); 26,1 (C^{13}); 22,9 (C^{15}); 14,4 (C^{16}).

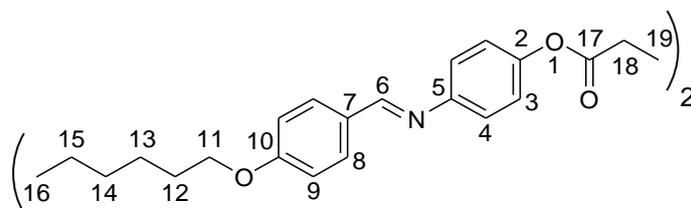


5.5.3.3 1,5-glutarato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-3). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-hexiloxibencilideneamino)fenol (0,4 g; 1,34 mmol) y la trietilamina (0,4 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de pentanodioilo (0,110 g; 0,65 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (20 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (20 mL). Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (20 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo retomó con CH_2Cl_2 y se lo hizo pasar a través de celite y carbón activado. Rendimiento: 88 mg; 19%.

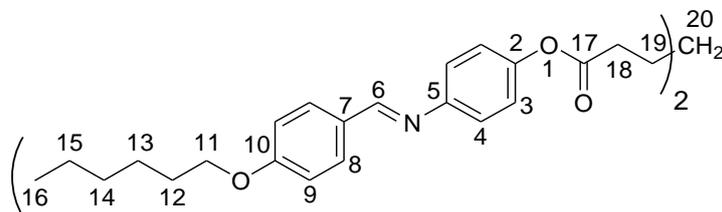


5.5.3.4 1,6-adipato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-4). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenol (0,4 g; 1,34 mmol) y la trietilamina (0,4 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de hexanodioilo (0,119 g; 0,65 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (20 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (20 mL).

Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (20 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recristalizó en benceno (3 mL). Rendimiento: 299 mg; 63%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : ppm 8,36 (s; 4H⁶); 7,82 (d; 4H⁸; J = 8,72 Hz); 7,20 (d; 4H⁴; J = 8,69 Hz); 7,10 (d; 1H³; J = 8,74 Hz); 6,97 (d; 4H⁹; J = 8,61 Hz); 4,02 (t; 2H¹¹; J = 6,49 Hz); 2,65 (t; 2H¹⁸; J = 6,30 Hz); 0,91 (t; 2H¹⁶; J = 6,90 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 172,2 (C¹⁷); δ 162,4 (C⁶); 160,2 (C¹⁰); 150,5 (C⁵); 148,9 (C²); 130,9 (C⁸); 129,4 (C⁷); 122,5 (C³); 122,1 (C⁴); 115,1 (C⁹); 68,6 (C¹¹); 34,4 (C¹⁸); 32,0 (C¹⁴); 29,5 (C¹²); 26,1 (C¹³); 24,7 (C¹⁹); 23,0 (C¹⁵); 14,4 (C¹⁶).

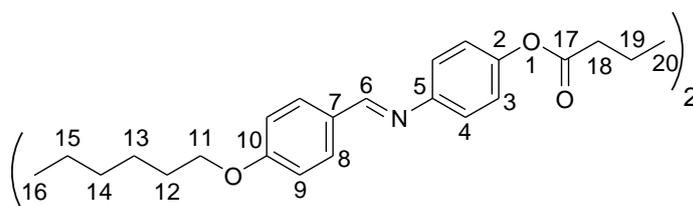


5.5.3.5 1,7-pimelato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-5). Se colocó en el balón de reacción 4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenol (0,90 g; 3,03 mmol) con CH_2Cl_2 (35 mL) y trietilamina (1 mL; 6,92 mmol), bajo atmósfera de argón y se agitó hasta su completa disolución. Luego se adicionó el cloruro de heptanodioilo (0,29 g; 1,48 mmol) en CH_2Cl_2 (2 mL); durante el agregado se observó un burbujeo. Se agitó durante 20 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (50 mL). Se eliminó el solvente en evaporador rotatorio, resultando un sólido marrón. Se recristalizó con una mezcla de CH_2Cl_2 (10 mL) y metanol (5 mL). Rendimiento: 380 mg; 36%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8,36 (s; 2 H⁶); 7,82 (d; 4 H⁸; J = 8,77 Hz); 7,19 (d; 4 H⁴; J = 8,58 Hz); 7,09 (d; 4 H³; J = 8,77 Hz); 6,96 (d; 4 H⁹; J = 8,77 Hz); 4,02 (t; 4 H¹¹; J = 6,58 Hz); 2,61 (t; 4 H¹⁸; J = 7,34 Hz); 1,91 – 1,72 (m; 4 H¹²); 1,65 – 1,25 (m; 20 H^{13,14,15,19,20}); 0,92 (t; 6 H¹⁶; J = 6,96 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 172,0 (C¹⁷); 162,0 (C⁶); 159,8 (C¹⁰); 150,0 (C⁵); 148,5 (C²); 130,5 (C⁸); 129,0 (C⁷); 122,0 (C³); 121,7 (C⁴); 114,7 (C⁹); 68,2 (C¹¹); 34,1 (C¹⁸); 31,5 (C¹⁴); 29,1 (C¹²); 28,5 (C²⁰); 25,7 (C¹³); 24,5 (C¹⁹); 22,6 (C¹⁵); 14,0 (C¹⁶).

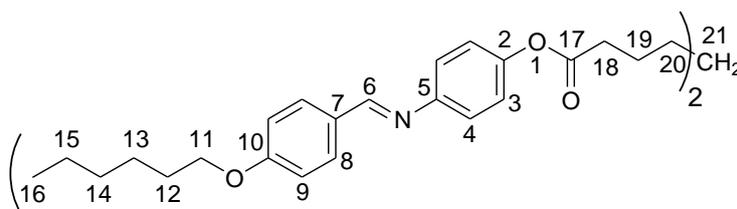


5.5.3.6 1,8-Suberato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-6). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenol (0,6 g; 2,01 mmol) y la trietilamina (0,6 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de octanodioilo (0,208 g; 0,98 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (30 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla

de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO₃ al 5% (30 mL). Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (30 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recrystalizó en benceno (2,5 mL). Rendimiento: 274 mg; 37%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: ppm 8,33 (s; 4H⁶); 7,82 (d; 4H⁸; J = 8,68 Hz); 7,19 (d; 4H⁴; J = 8,74 Hz); 7,09 (d; 4H³; J = 8,72 Hz); 6,97 (d; 4H⁹; J = 8,68 Hz); 4,03 (t; 2H¹¹; J = 6,54 Hz); 2,59 (t; 4H¹⁸; J = 7,38 Hz); 1,81 (m; 4H¹²); 1,51 (m; 4H¹⁹); 1,36 (m; 16H^{13,14,15,20}); 0,92 (t; 6H¹⁶; J = 6,87 Hz). ¹³C RMN (CDCl₃) δ: 172,6 (C¹⁷); 162,4 (C⁶); 160,2 (C¹⁰); 150,4 (C⁵); 148,9 (C²); 130,9 (C⁸); 129,4 (C⁷); 122,5 (C³); 122,1 (C⁴); 115,1 (C⁹); 68,7 (C¹¹); 34,7 (C¹⁸); 31,9 (C¹⁴); 29,6 (C¹²); 29,1 (C²⁰); 26,1 (C¹³); 25,2 (C¹⁹); 22,9 (C¹⁵); 14,4 (C¹⁶).

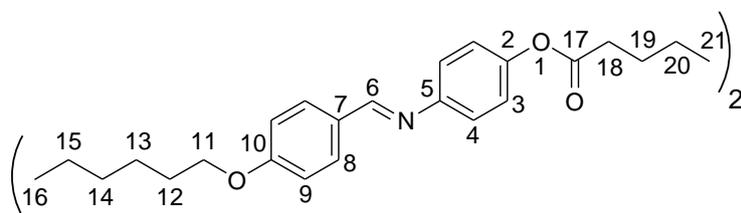


5.5.3.7 1,9-Azelato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-7). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenol (0,4 g; 1,34 mmol) y la trietilamina (0,4 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de nonanodioílo (0,147 g; 0,65 mmol) disuelto en CH₂Cl₂ (20 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO₃ al 5% (20 mL). Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (20 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recrystalizó en benceno (2 mL). Rendimiento: 70 mg; 14%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: ppm 8,36 (s; 4H⁶); 7,82 (d; 4H⁸; J = 8,71 Hz); 7,19 (d; 4H⁴; J = 8,62 Hz); 7,09 (d; 4H³; J = 8,68 Hz); 6,96 (d; 4H⁹; J = 8,69 Hz); 4,02 (t; 4H¹¹; J = 6,53 Hz); 2,57 (t; 4H¹⁸; J = 7,44 Hz); 1,78 (m; 4H¹²); 1,50 (m; 4H¹⁹); 1,36 (m; 18H^{13,14,15,20,21}); 0,92 (t; 6H¹⁶; J = 6,93 Hz). ¹³C RMN (CDCl₃) δ: 172,3 (C¹⁷); 162,0 (C⁶); 159,8 (C¹⁰); 150,0 (C⁵); 148,6 (C²); 130,6 (C⁸); 129,0 (C⁷); 122,1 (C³); 121,7 (C⁴); 114,8 (C⁹); 68,3 (C¹¹); 34,4 (C¹⁸); 31,6 (C¹⁴); 29,2 (C¹²); 28,9 (C^{20,21}); 25,7 (C¹³); 24,9 (C¹⁹); 22,6 (C¹⁵); 14,0 (C¹⁶).

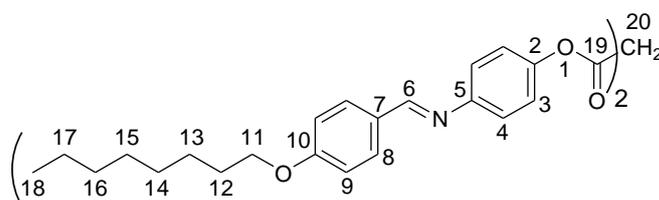


5.5.3.8 1,10-Sebacato de Bis[4-(4-n-hexiloxibencilidenamino)fenilo] (6Y-8). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-hexiloxibencilideneamino)fenol (0,6 g; 2,01

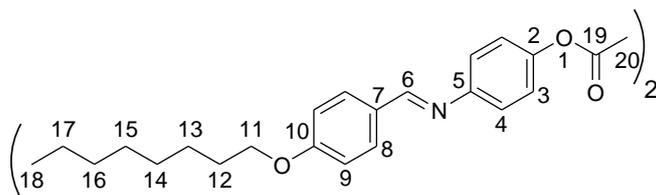
mmol) y la trietilamina (0,6 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de decanodioilo (0,236 g; 0,98 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (30 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (30 mL). Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (30 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recristalizó en benceno (3 mL). Rendimiento: 246 mg; 34%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : ppm 8,37 (s; 4H⁶); 7,81 (d; 4H⁸; J = 8,16 Hz); 7,19 (d; 4H⁴; J = 7,99 Hz), 7,08 (d; 4H³; J = 7,99 Hz); 6,96 (d; 4H⁹; J = 8,12 Hz); 4,02 (t; 4H¹¹; J = 6,24 Hz); 2,56 (t; 4H¹⁸; J = 7,20 Hz); 1,78 (m; 4H¹²); 1,48 (m; 4H¹⁹); 1,36 (m; 20H^{13,14,15,20,21}); 0,92 (t; 6H¹⁶; J = 6,42 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 172,7 (C¹⁷); 162,3 (C⁶); 160,2 (C¹⁰); 150,4 (C⁵); 149,0 (C²); 130,9 (C⁸); 129,4 (C⁷); 122,5 (C³); 122,1 (C⁴); 115,1 (C⁹); 68,7 (C¹¹); 34,8 (C¹⁸); 31,6 (C¹⁴); 29,6 (C¹²); 29,5 (C²¹); 29,4 (C²⁰); 26,1 (C¹³); 25,3 (C¹⁹); 23,0 (C¹⁵); 14,4 (C¹⁶).



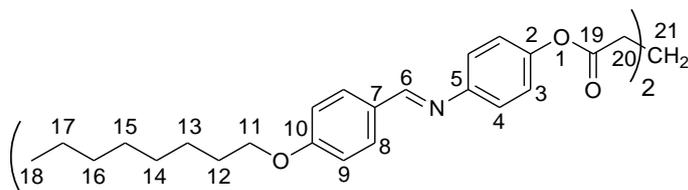
5.5.3.9 1,3-Malonato de bis[4-(4-n-octiloxibencilideneamino)fenilo] (8Y-1). Se colocó en un balón de dos bocas bajo atmósfera de argón 4-(4-n-octiloxibencilideneamino)fenol (0,76 g; 2,34 mmol), la trietilamina (1 mL; 6,92 mmol) y se adicionó el cloruro de propanodioilo (0,175 g; 1,24 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (50 mL). Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla y se realizó un lavado rápido con una solución al 5% de NaHCO_3 (50 mL). Posteriormente, se recristalizó con una mezcla de CH_2Cl_2 y etanol (3 mL / 16 mL) Se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego en heladera. Rendimiento: 273 mg; 91%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8,38 (s; 2 H⁶); 7,80 (d; 4 H⁸; J = 8,77 Hz); 7,13 (d; 4 H⁴; J = 8,58 Hz); 6,94 (d; 4 H⁹; J = 8,77 Hz); 6,84 (d; 4 H³; J = 8,01 Hz); 4,00 (t; 4 H¹¹; J = 6,48 Hz); 3,00 (s; 2 H²⁰); 1,80 (q; 4 H¹²; J = 6,67 Hz); 1,55 – 1,09 (m; 20 H^{13,14,15,16,17}); 0,89 (t; 6 H¹⁸; J = 6,58 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 168,0 (C¹⁹); 161,7 (C⁶); 158,1 (C¹⁰); 154,5 (C⁵); 144,9 (C²); 130,3 (C⁸); 129,1 (C⁷); 122,2 (C³); 116,0 (C⁴); 114,7 (C⁹); 68,2 (C¹¹); 40,0 (C²⁰); 31,8 (C¹⁶); 29,3 (C^{12,14}); 29,2 (C¹⁵); 26,0 (C¹³); 22,6 (C¹⁷); 14,0 (C¹⁸).



5.5.3.10 1,4-Succinato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-2). Se siguió el mismo procedimiento utilizado en la síntesis del dímero (b). Se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenol (0,8 g; 2,46 mmol) en CH_2Cl_2 (40 mL), trietilamina (0,9 mL; 6,23 mmol) y cloruro de butandioilo (0,186 g; 1,20 mmol). Luego del lavado rápido con NaHCO_3 se realizó la digestión con metanol (18 mL). Rendimiento: 0,170 g; 19%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8,36 (s; H^6); 7,82 (d; H^8 ; $J = 8,94\text{Hz}$); 7,17 (d; H^4 ; $J = 8,95\text{Hz}$); 7,11 (d; H^3 ; $J = 8,99\text{ Hz}$); 6,96 (d; H^9 ; $J = 8,63\text{ Hz}$); 4,02 (t; H^{11} ; $J = 6,58\text{ Hz}$); 3,01 (s; H^{20}); 1,81 (q; H^{12} ; $J = 6,86\text{ Hz}$); 1,55 – 1,22 (m; $\text{H}^{13,14,15,16,17}$); 0,89 (t; H^{18} ; $J = 6,56\text{ Hz}$). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 171,2 (C^{19}); 162,4 (C^6); 160,3 (C^{10}); 150,6 (C^2); 148,8 (C^5); 130,9 (C^8); 129,4 (C^7); 122,4 (C^3); 122,1 (C^4); 115,1 (C^9); 68,7 (C^{11}); 32,2 (C^{16}); 29,7 ($\text{C}^{12\text{ y }14}$); 29,6 (C^{15}); 29,6 (C^{20}); 26,4 (C^{13}); 23,0 (C^{17}); 14,4 (C^{18}).

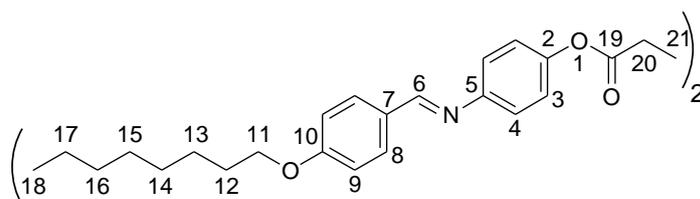


5.5.3.11 1,5-Glutarato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-3). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenol (0,4 g; 1,23 mmol) y trietilamina (0,4 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de pentanodioilo (0,101 g; 0,6 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (20 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (20 mL). Posteriormente, se efectuó una digestión con metanol (20 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo retomó con CH_2Cl_2 y se lo hizo pasar a través de celite y carbón activado. Rendimiento: 207 mg; 45%

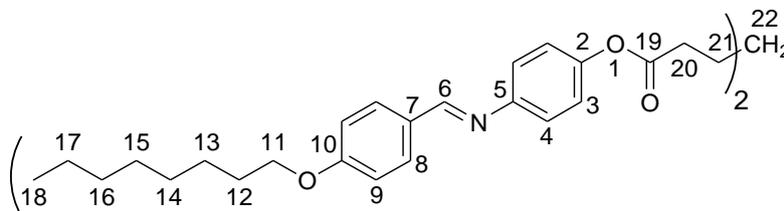


5.5.3.12 1,6-Adipato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-4). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenol (0,4 g; 1,23 mmol) y trietilamina (0,4 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de hexanodioilo (0,110 g; 0,60 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (20 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (20 mL).

Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (20 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recristalizó en benceno (3 mL). Rendimiento: 117 mg; 25%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : ppm 8,34 (s; 4H⁶); 7,82 (d; 4H⁸; J = 8,73 Hz); 7,20 (d; 4H⁴; J = 8,74 Hz); 7,10 (d; 4H³; J = 8,65 Hz); 6,97 (d; 4H⁹; J = 8,74 Hz); 4,03 (t; 4H¹¹; J = 6,54 Hz); 2,65 (t; 4H²⁰; J = 5,82 Hz); 1,80 (m; 4H¹²); 1,51 (m; 4H²¹); 1,31 (m; 20H^{13,14,15,16,17}); 0,90 (t; 6H¹⁸; J = 6,60 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 172,2 (C¹⁹); 162,4 (C⁶); 160,2 (C¹⁰); 150,5 (C⁵); 148,9 (C²); 130,9 (C⁸); 129,4 (C⁷); 122,5 (C³); 122,1 (C⁴); 115,2 (C⁹); 68,7 (C¹¹); 34,4 (C²⁰); 32,2 (C¹⁶); 29,7 (C^{12,14}); 29,6 (C¹⁵); 26,4 (C¹³); 24,8 (C²¹); 23,0 (C¹⁷); 14,5 (C¹⁸).

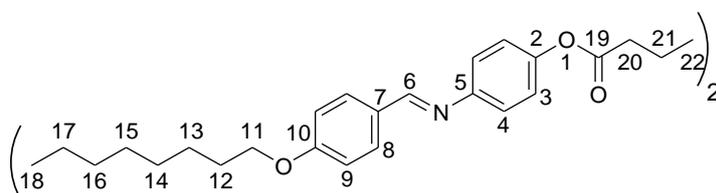


5.5.3.13 1,7-pimelato de Bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-5). Se colocó en el balón de reacción 4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenol (0,90 g; 2,77 mmol) con CH_2Cl_2 (40 mL) y trietilamina (0,9 mL; 6,23 mmol), se agitó hasta su completa disolución, todo bajo atmósfera de argón. Luego de 10 minutos, se adicionó el cloruro de heptandioilo (0,266 g; 1,35 mmol) en CH_2Cl_2 (2 mL) observándose un burbujeo y formación de una nube blanca sobre la solución, la cual pasó de un color amarillo a caramelo. Se agitó durante 20 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se lavó rápidamente con una solución de NaHCO_3 al 5% (50 mL), se realizó la digestión con metanol (30 mL), se filtró y se recristalizó con una mezcla de CH_2Cl_2 (10 mL) y metanol (5 mL). Rendimiento: 557 mg; 52%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8,37 (s; 2 H⁶); 7,82 (d; 4 H⁸; J = 8,77 Hz); 7,13 (d; 4 H⁴; J = 8,77 Hz); 7,09 (d; 4 H³; J = 8,58 Hz); 6,96 (d; 4 H⁹; J = 8,58 Hz); 4,02 (t; 4 H¹¹; J = 6,58 Hz); 2,61 (t; 4 H²⁰; J = 7,34 Hz); 1,93–1,70 (m; 4 H¹²); 1,64–1,16 (m; 26 H^{13,14,15,16,17,21,22}); 0,90 (t; 6 H¹⁸; J = 6,48 Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 172,0 (C¹⁹); 162,0 (C⁶); 159,8 (C¹⁰); 150,0 (C⁵); 148,5 (C²); 130,5 (C⁸); 129,0 (C⁷); 122,0 (C³); 121,7 (C⁴); 114,7 (C⁹); 68,2 (C¹¹); 34,1 (C²⁰); 31,8 (C¹⁶); 29,3 (C^{12,14}); 29,2 (C¹⁵); 28,5 (C²²); 26,0 (C¹³); 24,6 (C²¹); 22,6 (C¹⁷); 14,0 (C¹⁸).

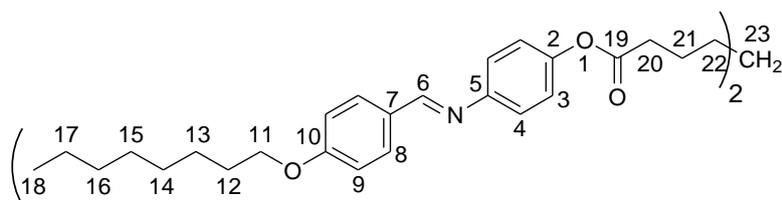


5.5.3.14 1,8-Suberato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-6). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-octiloxibencilideneamino)fenol (0,48 g; 1,47 mmol) y la trietilamina (0,45 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó

el cloruro de octanodioílo (0,152 g; 0,72mmol) disuelto en CH₂Cl₂ (25 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO₃ al 5% (30 mL). Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (30 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recrystalizó en benceno (2 mL). Rendimiento: 204 mg; 35%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: ppm 8,36 (s; 4H⁶); 7,82 (d; 4H⁸; J = 8,68 Hz); 7,19 (d; 4H⁴; J = 8,73 Hz); 7,09 (d; 4H³; J = 8,77 Hz); 6,96 (d; 4H⁹; J = 8,73 Hz); 4,02 (t; 4H¹¹; J = 6,54 Hz); 2,59 (t; 4H²⁰; J = 7,40 Hz); 1,81 (m; 4H¹²); 1,51 (m; 4H²¹); 1,29 (m; 28H^{13,14,15,16,17,22}); 0,90 (t; 6H¹⁸; J = 5,83 Hz). ¹³C RMN (CDCl₃) δ: 172,6 (C¹⁹); 162,3 (C⁶); 160,2 (C¹⁰); 150,4 (C⁵); 148,9 (C²); 130,9 (C⁸); 129,4 (C⁷); 122,5 (C³); 122,1 (C⁴); 115,1 (C⁹); 68,6 (C¹¹); 34,7 (C²⁰); 32,2 (C¹⁶); 29,7 (C^{12,14}); 29,6 (C¹⁵); 29,1 (C²²); 26,4 (C¹³); 25,1 (C²¹); 23,1 (C¹⁷); 14,5 (C¹⁸).

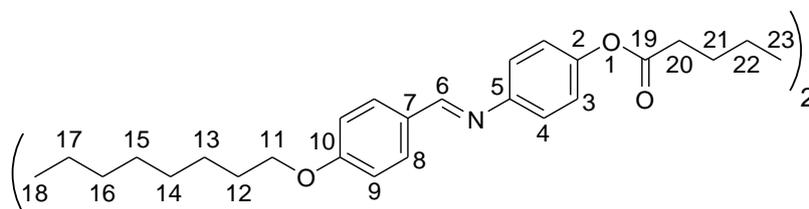


5.5.3.15 1,9-Azelato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-7). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-octiloxibencilideneamino)fenol (0,4 g; 1,23 mmol) y la trietilamina (0,4 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se adicionó el cloruro de nonanodioílo (0,135 g; 0,6 mmol) disuelto en CH₂Cl₂ (20 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO₃ al 5% (20 mL). Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (20 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recrystalizó en benceno (2 mL). Rendimiento: 133 mg; 27%. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ: ppm 8,36 (s; 4H⁶); 7,82 (d; 4H⁸; J = 8,69 Hz); 7,19 (d; 4H⁴; J = 8,66 Hz); 7,09 (d; 4H³; J = 8,74 Hz); 6,96 (d; 4H⁹; J = 8,69 Hz); 4,02 (t; 4H¹¹, J = 6,55 Hz); 2,57 (t; 4H²⁰; J = 7,42 Hz); 1,79 (m; 4H¹²); 1,45 (m; 4H²¹); 1,29 (m; 26H^{13,14,15,16,17,22,23}); 0,90 (t; 6H¹⁸; J = 6,61 Hz).



5.5.3.16 1,10-Sebacato de bis[4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenilo] (8Y-8). Bajo atmósfera de argón se colocó en un balón de dos bocas 4-(4-n-octiloxibencilidenamino)fenol (0,6 g; 1,84 mmol) y trietilamina (0,55 mL) agitando hasta su disolución completa. Luego se

adicionó el cloruro de decanodioílo (0,215 g; 0,89 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 (30 mL). Durante el agregado se observó la emisión de vapores. Después de mantener la mezcla de reacción en agitación durante 20 h a temperatura ambiente, se volcó el contenido del balón de reacción a una ampolla de decantación y se realizó un lavado rápido con una solución de NaHCO_3 al 5% (30 mL). Posteriormente, se realizó una digestión con metanol (30 mL) y se filtró. Al sólido resultante se lo recristalizó en benceno (2,5 mL). Rendimiento: 362 mg; 48%. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : ppm 8,36 (s; 4H^6); 7,82 (d; 4H^8 ; $J = 8,71$ Hz); 7,19 (d; 4H^4 ; $J = 8,74$ Hz); 7,09 (d; 4H^3 ; $J = 8,62$ Hz); 6,96 (d; 4H^9 ; $J = 8,71$ Hz); 4,02 (t; 4H^{11} ; $J = 6,55$ Hz); 2,57 (t; 4H^{20} ; $J = 7,42$ Hz); 1,80 (m; 4H^{12}); 1,47 (m; 4H^{21}); 1,32 (m, $28\text{H}^{13,14,15,16,17,22,23}$); 0,90 (t; 6H^{18} ; $J = 6,65$ Hz). ^{13}C RMN (CDCl_3) δ : 173,0 (C^{19}); 162,4 (C^6); 160,2 (C^{10}); 150,3 (C^5); 149,0 (C^2); 130,9 (C^8); 129,4 (C^7); 122,5 (C^3); 122,1 (C^4); 115,1 (C^9); 68,6 (C^{11}); 34,8 (C^{20}); 32,2 (C^{16}); 29,7 ($\text{C}^{12,14}$); 29,6 ($\text{C}^{15,23}$); 29,4 (C^{22}); 26,4 (C^{13}); 25,3 (C^{21}); 23,0 (C^{17}); 14,4 (C^{18}).



ANEXO I

1.1. Dímero 3-St5.

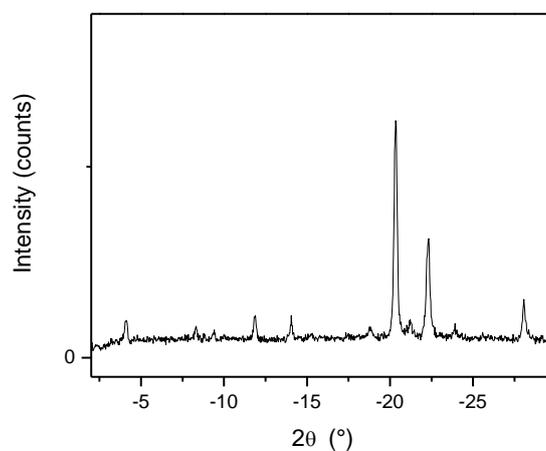


Figura 1.1. Dímero 3-St5. Patrón de DRX, Cr, 100 °C.

1.2. Dímero 5-St5.

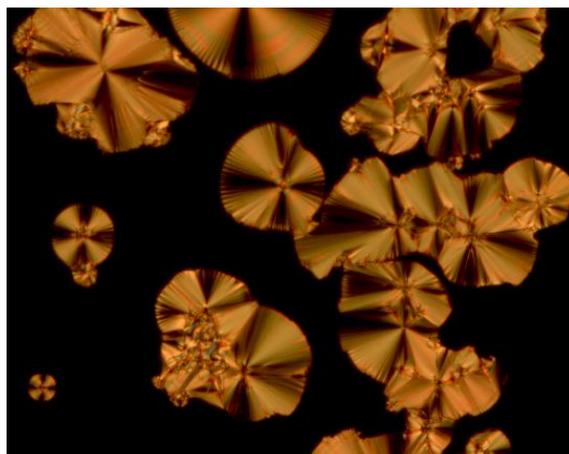


Figura 1.2. Dímero 4-St5. Esferulitas en medio isotrópico, 189 °C. Vidrio. 300x.

1.3. Dímero 7-St5.



Figura 1.3. Dímero 7-St5 a) Esferulitas el medio isotrópico en la transición I-SmC_A, 166 °C. b) Textura abanico natural, SmC_A, 156 °C. Vidrio. 300x

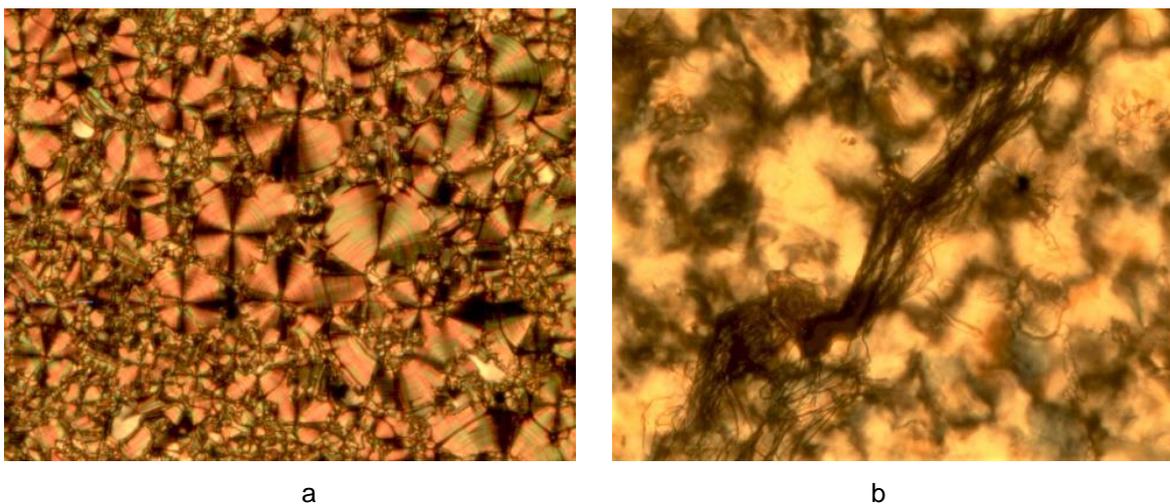
1.4. Dímero 8-St5.

Figura 1.4. Dímero **8-St5**, a) Textura paramorfa abanico, Cr, 80 °C. Vidrio común, 300x. b) Textura platelet paramorfa, Cr, 80 °C. Vidrio silanizado, 300x.

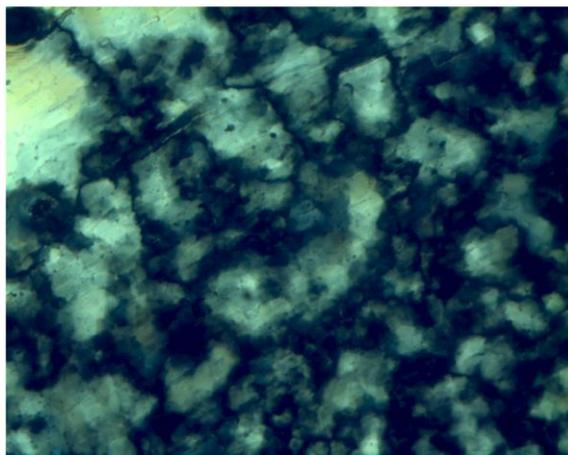
1.5. Dímero 10-St5.

Figura 1.5. Dímero **10-St5**, Textura paramorfa platelet, CrE, 145 °C. Vidrio silanizado, 300x.

1.6. Dímero 12-St5.

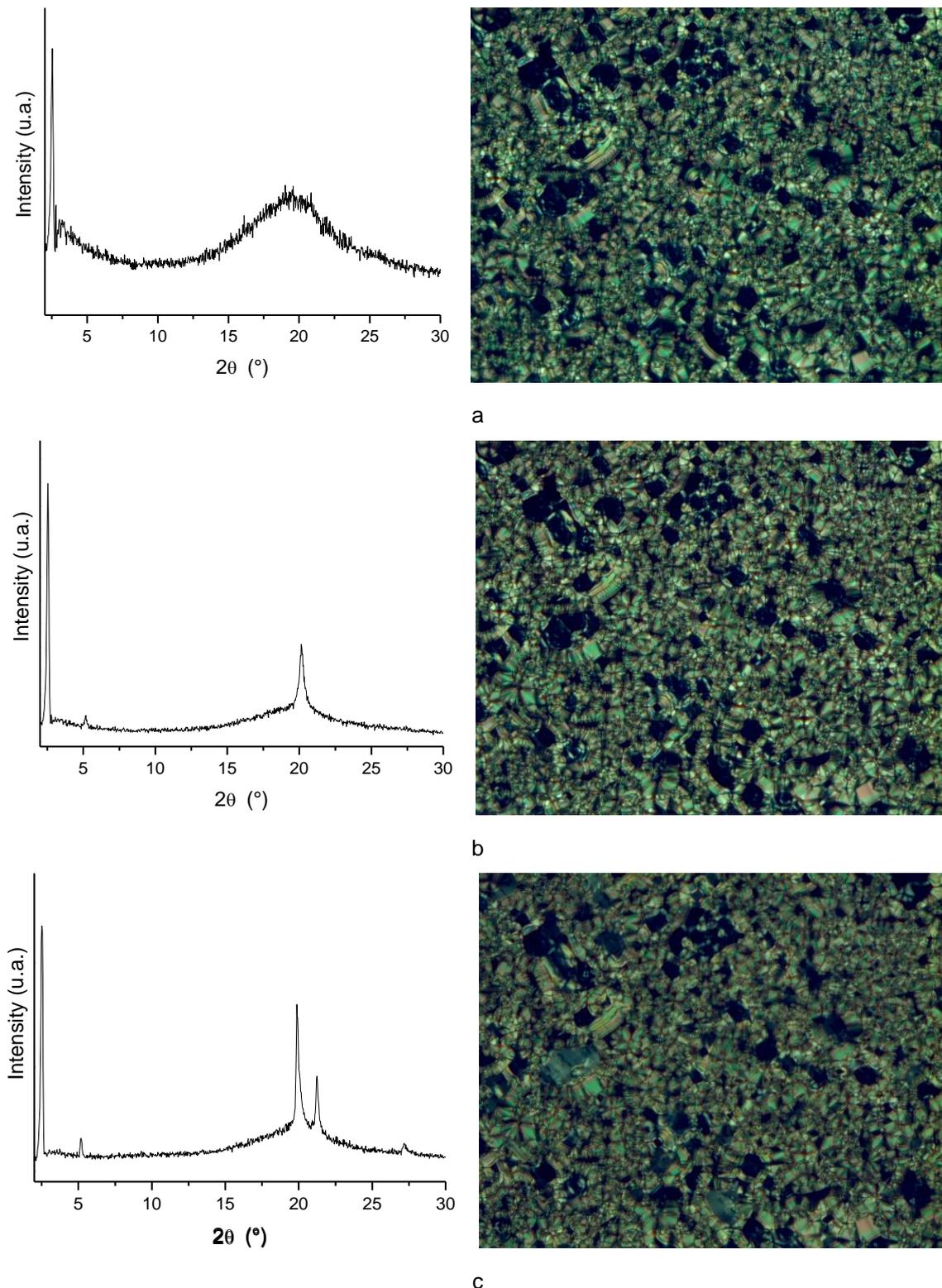


Figura 1.6. Dímero 12-St5, a) Patrón DRX, 156 °C. Textura con vetas oleosas sobre un fondo homeotrópico de la fase SmA, 154 °C. b) Patrón de DRX, 157 °C. Textura paramorfa de la fase SmB, 152 °C. c) Patrón de DRX, 144 °C. Textura paramorfa donde las zonas homeotrópicas han desarrollado la textura platelet de la fase CrE, 130 °C. Observaciones de MLP realizadas con vidrio común, 200x.

1.7. Estimación de la longitud molecular promedio L_p del dímero.

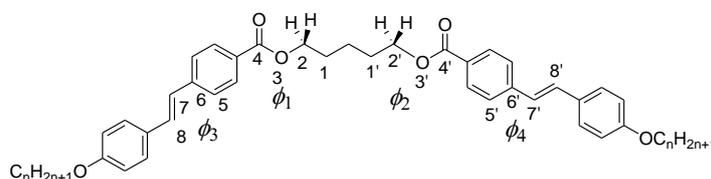
La longitud molecular L se estimó como el promedio ponderado de la longitud de cada uno de los conformeros en función de sus energías relativas utilizando la distribución de Boltzmann. La abundancia de un conformero expresada como su fracción molar, F_M , se puede formular como:

$$F_M = \exp(-\Delta E_M/kT) / \sum \exp(-\Delta E_i/kT)$$

Donde $\omega_M = 1, 2, 3, \dots$ es la degeneración de un conformero (degeneración es el número de conformeros con la misma energía) y $-\Delta E_i$ es la diferencia en energía electrónica con el conformero más estable.

El cálculo de las fracciones molares se hace aquí a partir de las cuatro energías electrónicas, obtenidas en este caso por DFT. La sumatoria se hizo con los cuatro conformeros E_1 ($\omega_M = 1$), E_2 ($\omega_M = 2$), E_3 ($\omega_M = 2$) y E_4 ($\omega_M = 2$) seleccionados. Las diferencias de energía entre conformeros es menor de 0,6 Kcal/mol. Se eligió la temperatura T como el valor medio del rango de existencia de la mesofase esméctica fluída del dímero.

Los ángulos de torsión son los que conducen a las conformaciones de menor energía, por ejemplo, $\phi_1 = 84^\circ$ y 180° , y para $\phi_3 = 0^\circ$ y 180° . Para el dímero de longitud **3-St5**, se realizó el cálculo con 12 y 39 conformaciones y se concluyó que las cuatro presentadas aquí muestrean eficazmente el espacio conformacional.



E_1 con $\phi_1 = \phi_1 = 180^\circ$, $\phi_3 = 0^\circ$, $\phi_4 = 180^\circ$.

E_2 con $\phi_1 = 84^\circ$, $\phi_1 = -84^\circ$, $\phi_3 = 0^\circ$, $\phi_4 = 180^\circ$.

E_3 con $\phi_1 = 84^\circ$, $\phi_1 = 180^\circ$, $\phi_3 = 0^\circ$, $\phi_4 = 180^\circ$.

E_4 con $\phi_1 = \phi_1 = 84^\circ$, $\phi_3 = 0^\circ$, $\phi_4 = 180^\circ$.

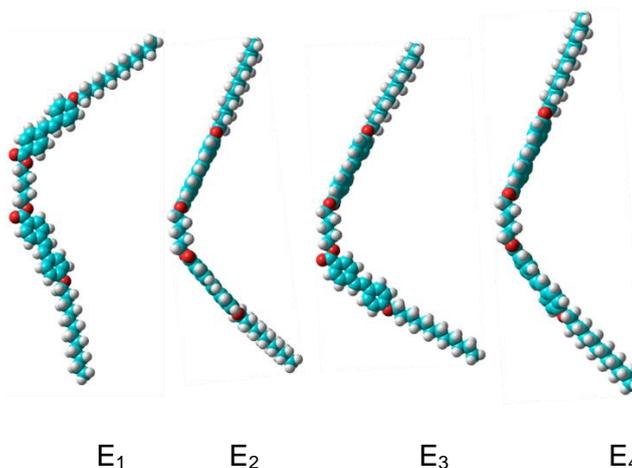


Figura 1.7. Estructuras moleculares de **8-St5** en fase gaseosa calculadas por DFT (PBEh-3c). Conformaciones con las cadenas alifáticas extendidas, E.

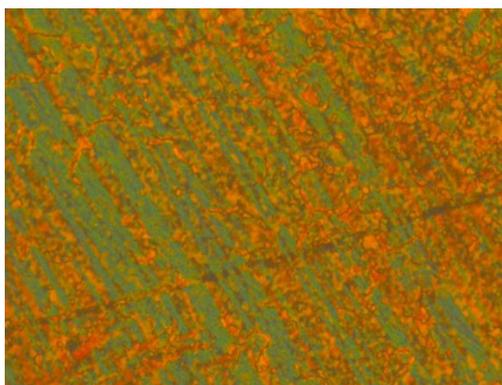
1.8. Dímero 7-BP5.

Figura 1.8. Dímero 7-BP5. Textura marmolada y schlieren, fase N, 238 °C. Vidrio silanizado.

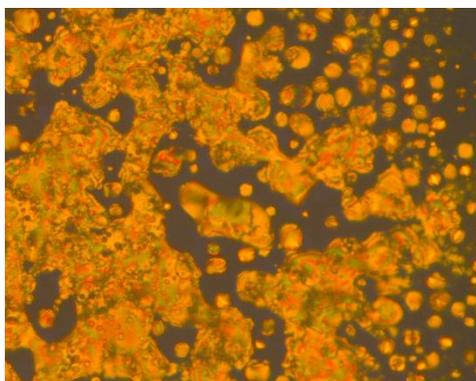
1.9. Dímero 8-BP5.

Figura 1.9. Dímero 8-BP5. Esferulitas nemáticas, fase N, 258 °C. Vidrio silanizado. 200x.

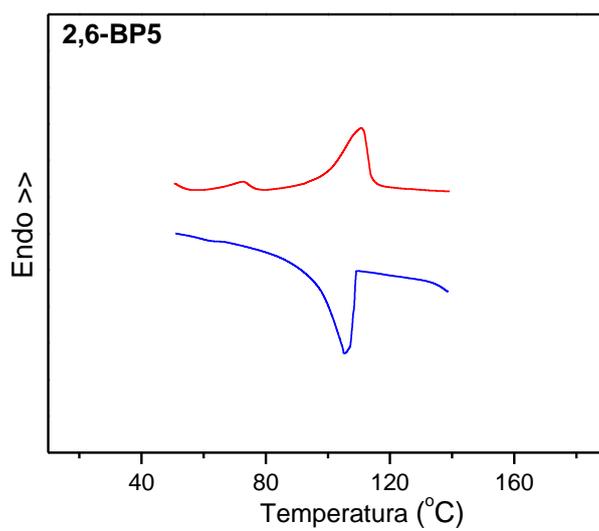
1.10. Dímero 2,6-BP5.

Figura 1.10. Traza de DSC del dímero 2,6-BP5

1.11. Dímero 6Y-2.

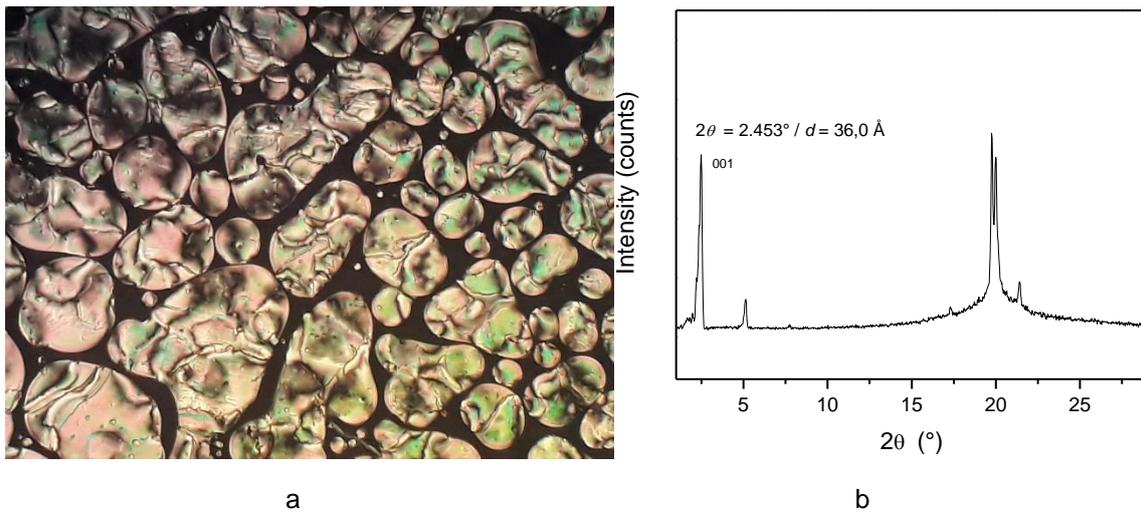


Figura 1.11. a) Dímero 6Y-2. Gotas nemáticas, fase N, 229 °C. b) DRX, 180 °C.

1.12. Dímero 6Y-4.

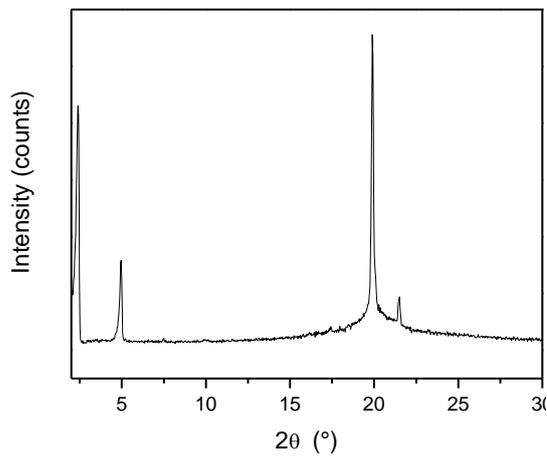


Figura 1.12. Dímero 6Y-4. Patrón de DRX, 160 °C.

1.13. Dímero 6Y-6.

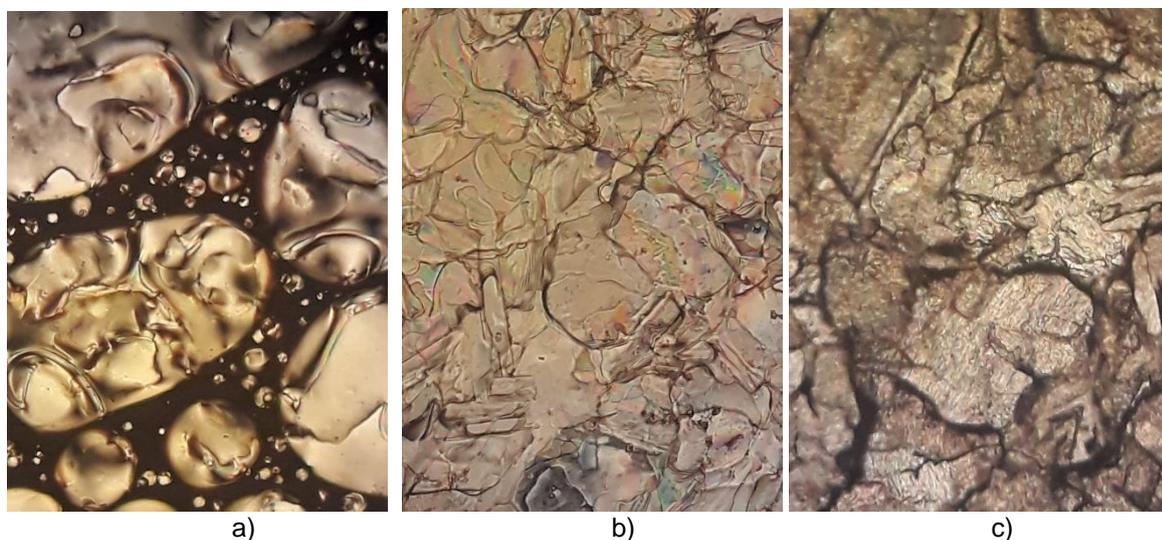


Figura 1.13. Dímero 6Y-6. a) T = 193 °C. Gotas nemáticas con textura schlieren. Fase N/I. b) T = 188 °C. Textura mosaico. c) T = 150 °C. Textura cristalina. Vidrio común. Área: 230x310 μm.

1.14. Dímero 6Y-8.

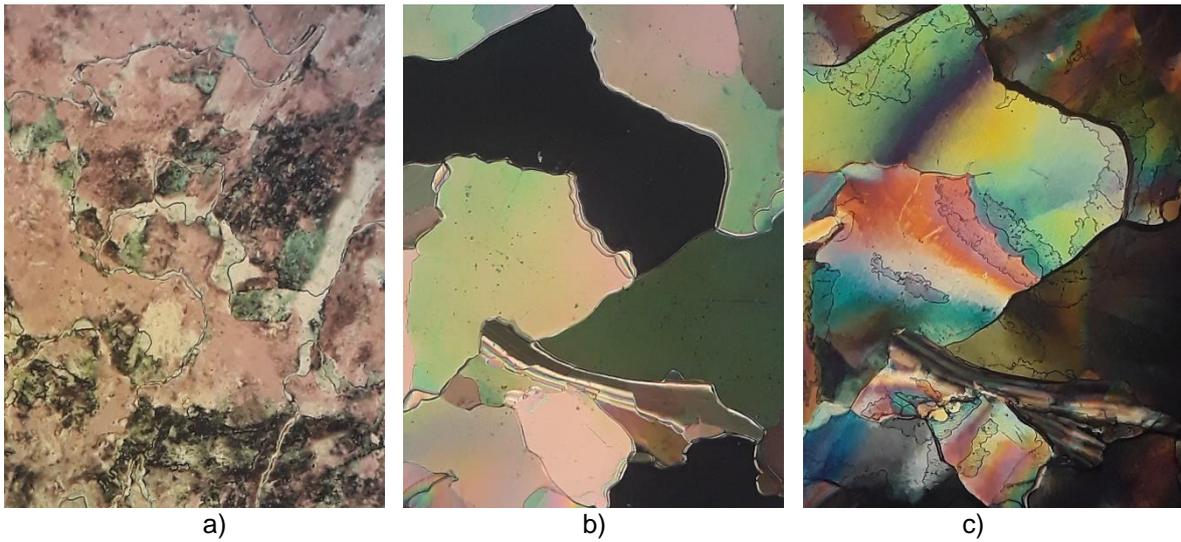


Figura 1.14. Dímero 6Y-8. a) $T = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura schlieren. Fase N. b) $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura mosaico. Fase sCr. c) $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Textura cristalina. Vidrio común. Área: $460 \times 620\text{ }\mu\text{m}$.

1.15. Dímero 6Y-6 y 6Y-8

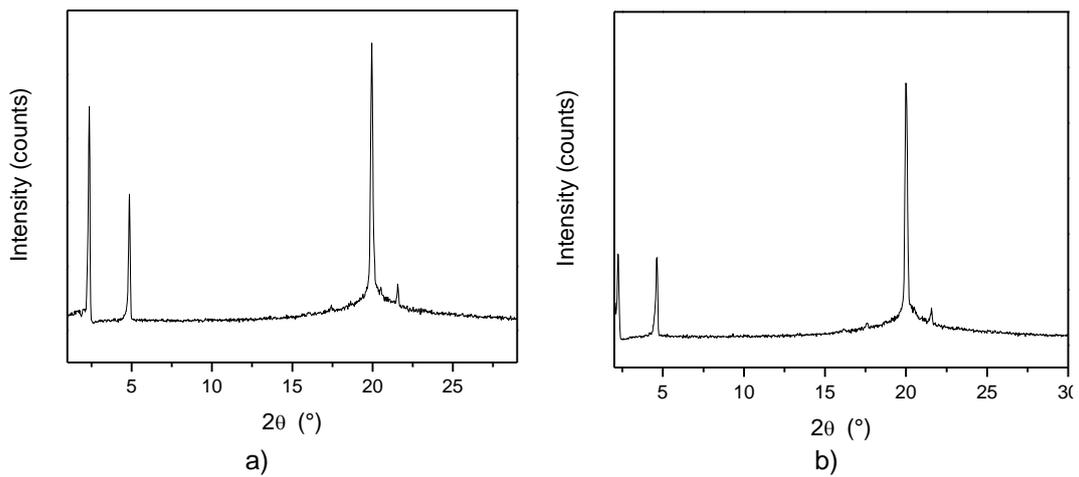
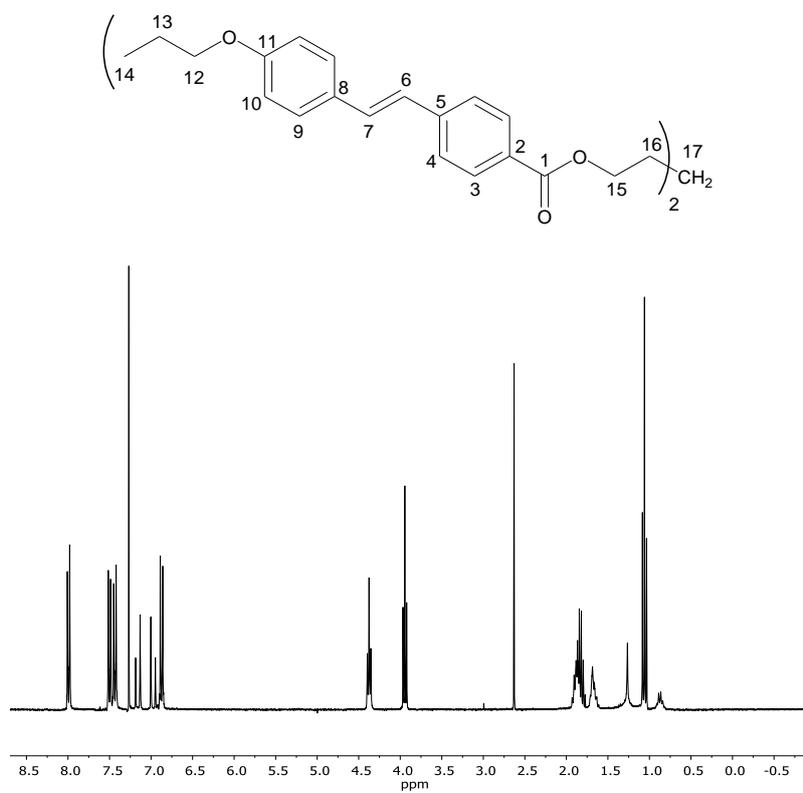


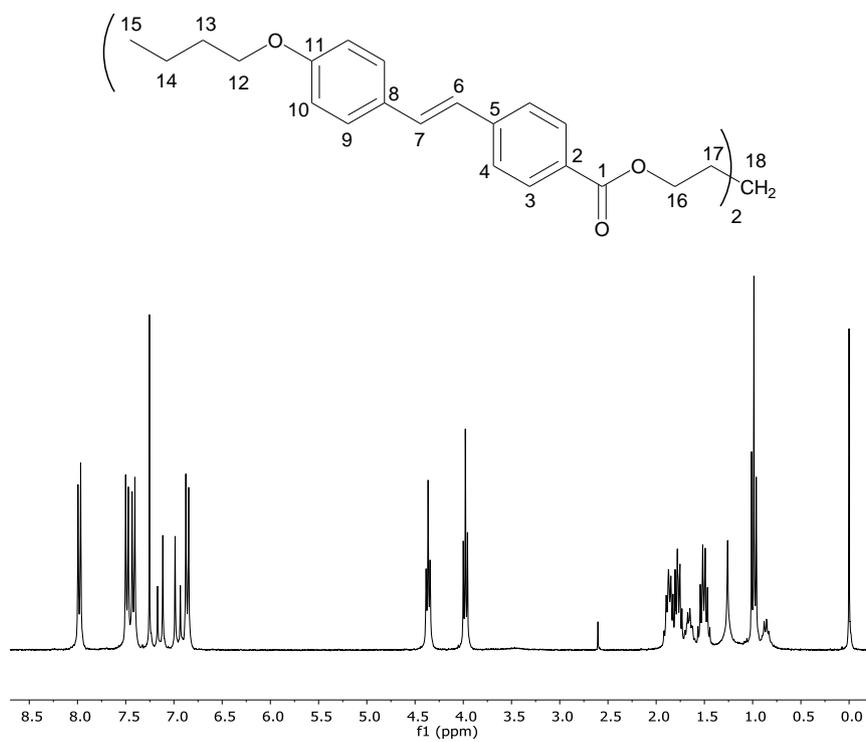
Figura 1.15. a) Dímero 6Y-6. Patrón de DRX, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fase sCr. b) Dímero 6Y-8. Patrón de DRX, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fase sCr.

ANEXO II

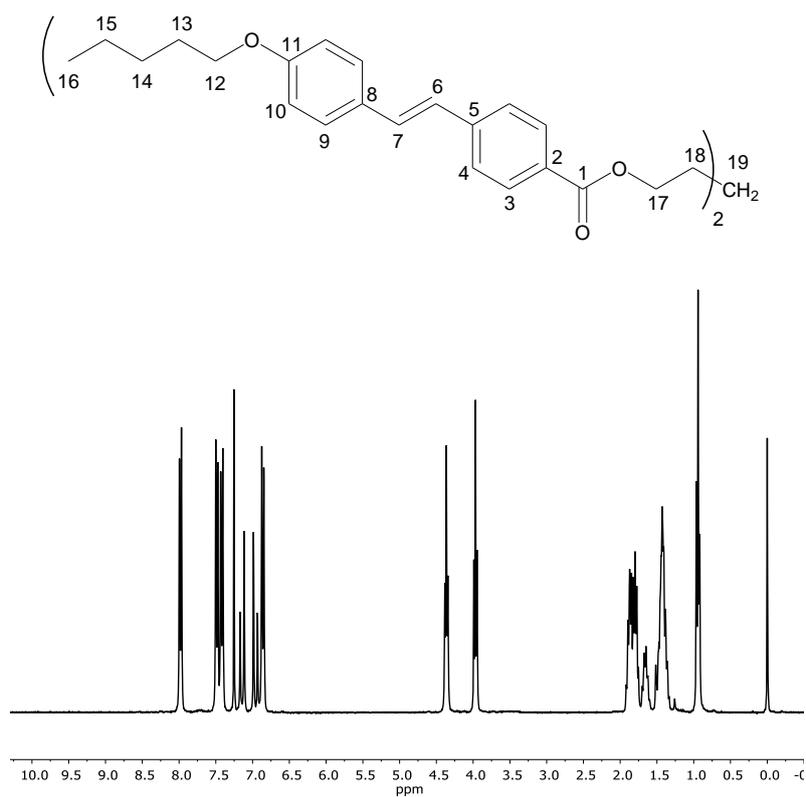
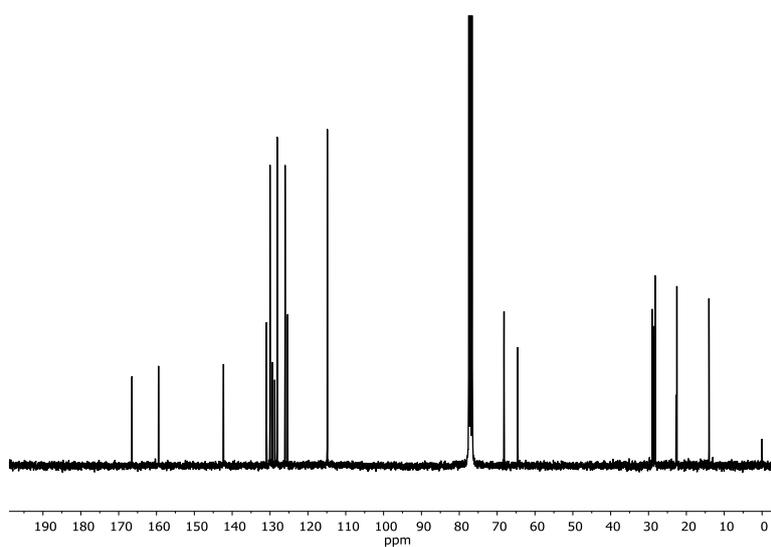
2.1. Dímero 3-St5.

Figura 2.1. Espectro de ^1H RMN de 3-St5.

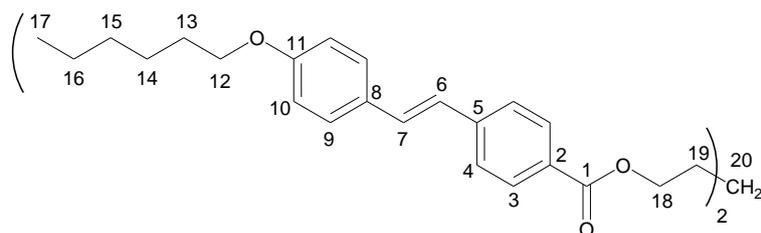
2.2. Dímero 4-St5.

Figura 2.2. Espectro de ^1H RMN de 4-St5.

2.3. Dímero 5-St5.

Figura 2.3. Espectro de ¹H RMN de 5-St5.Figura 2.4. Espectro de ¹³C RMN de 5-St5.

2.4. Dímero 6-St5.



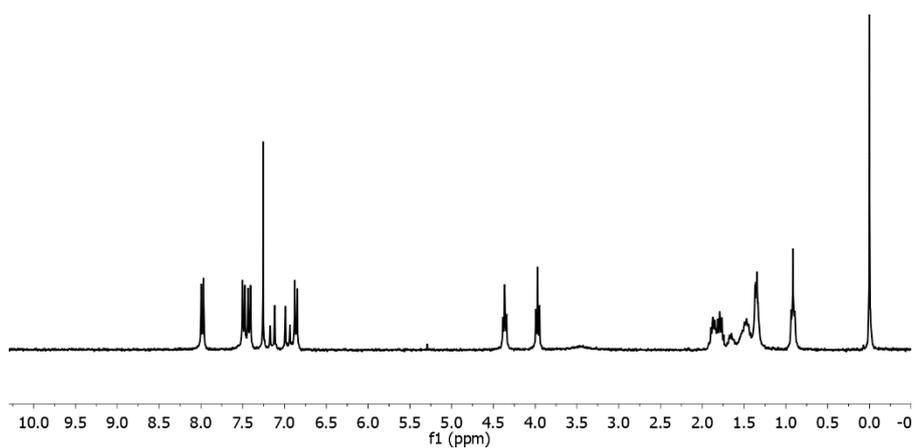


Figura 2.5. Espectro de ^1H RMN de **6-St5**.

2.5. Dímero **7-St5**.

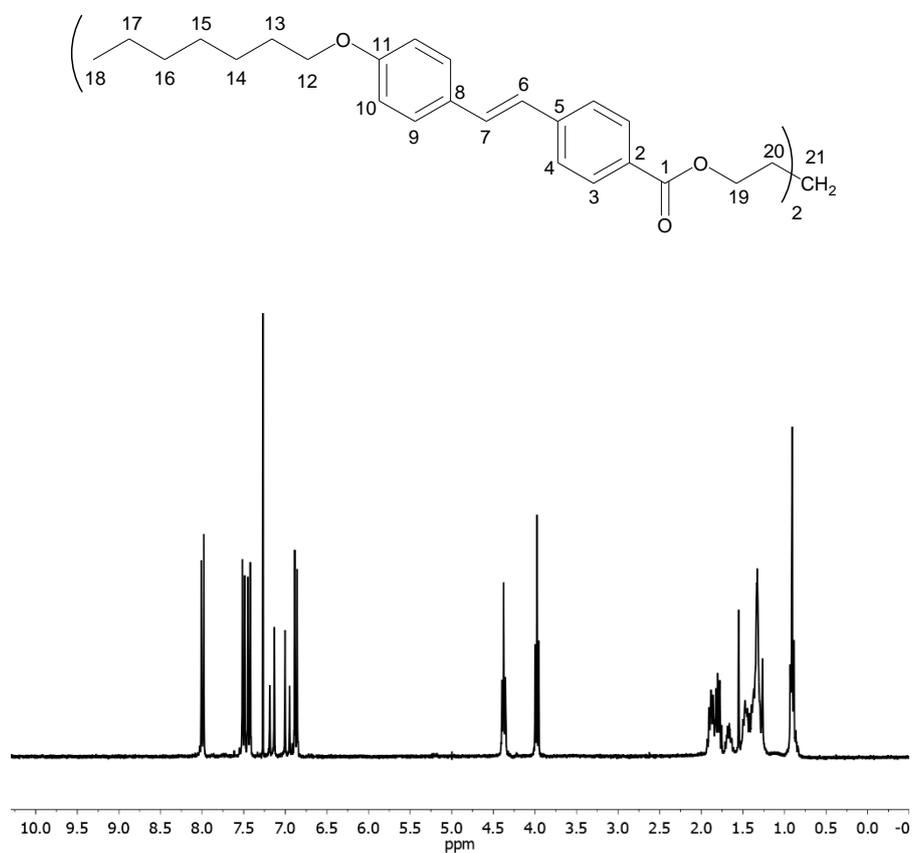
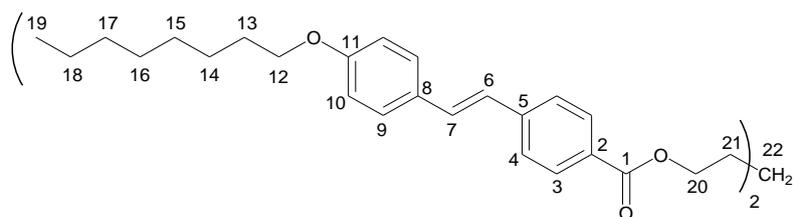


Figura 2.6. Espectro de ^1H RMN de **7-St5**.

2.6. Dímero **8-St5**.



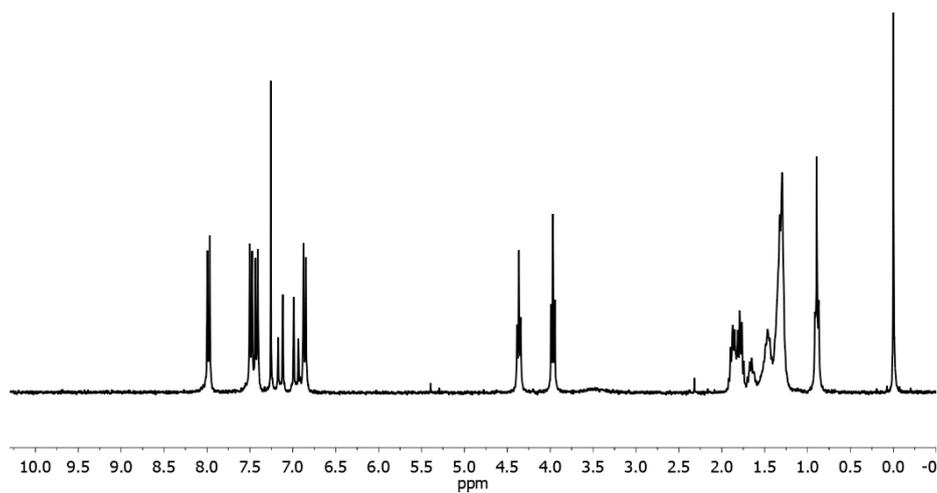


Figura 2.7. Espectro de ^1H RMN de **8-St5**.

2.7. Dímero **9-St5**.

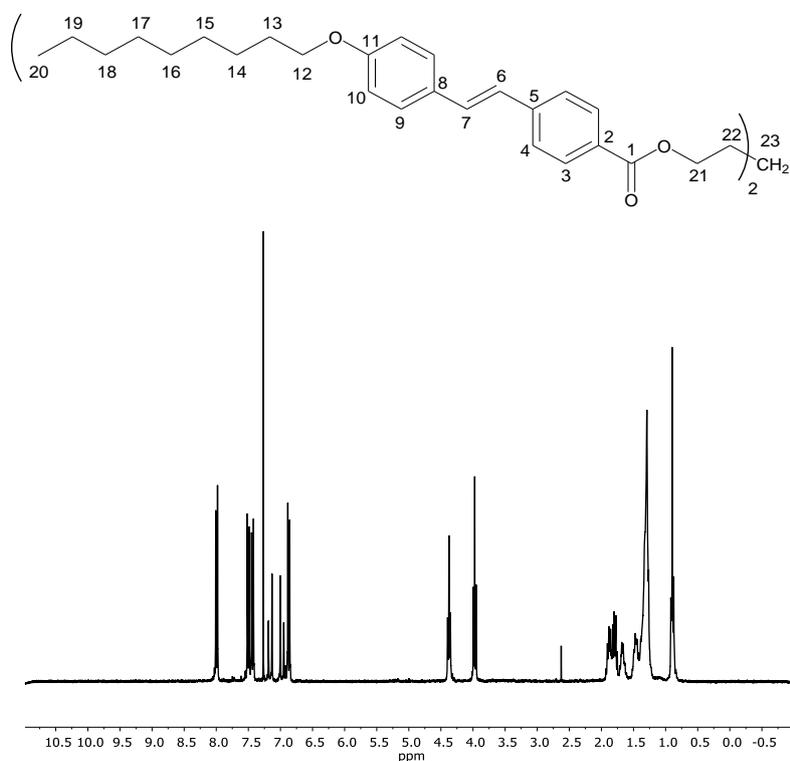
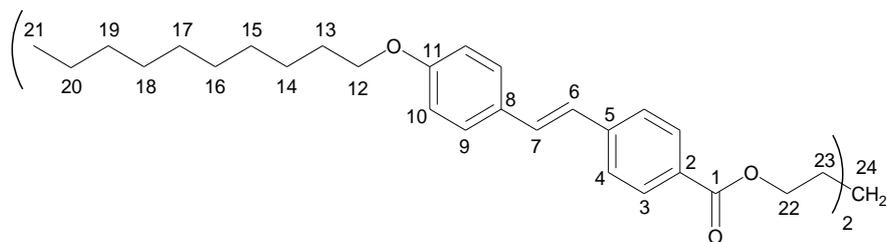


Figura 2.8. Espectro de ^1H RMN de **9-St5**.

2.8. Dímero **10-St5**.



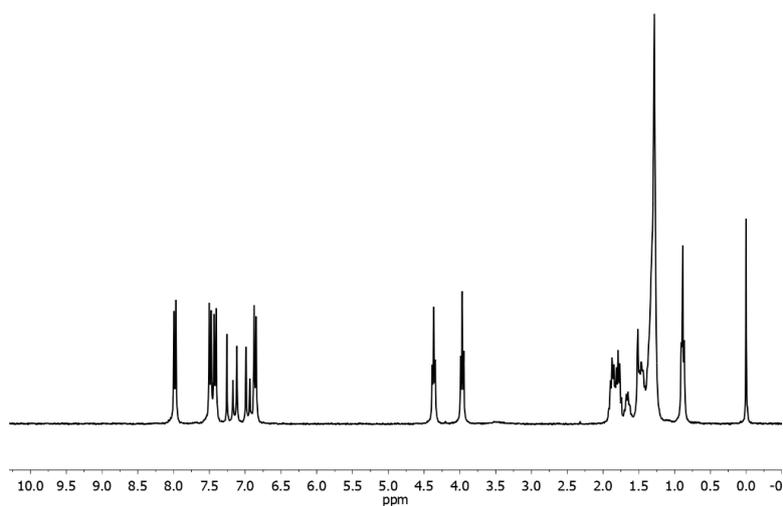


Figura 2.9. Espectro de ^1H RMN de 10-St5.

2.9. Dímero 12-St5.

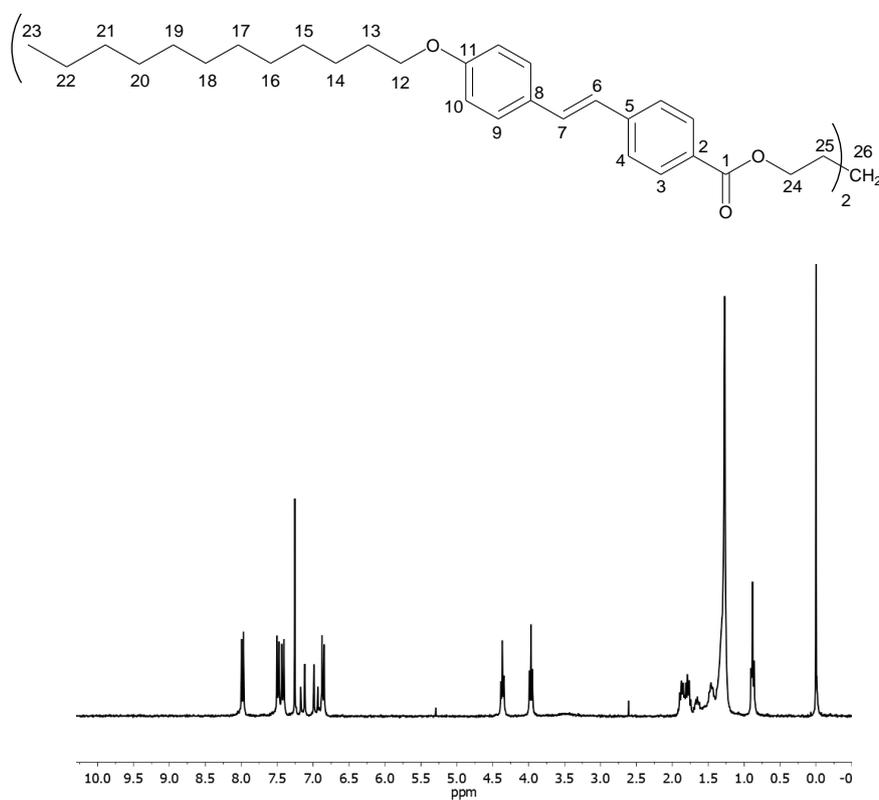
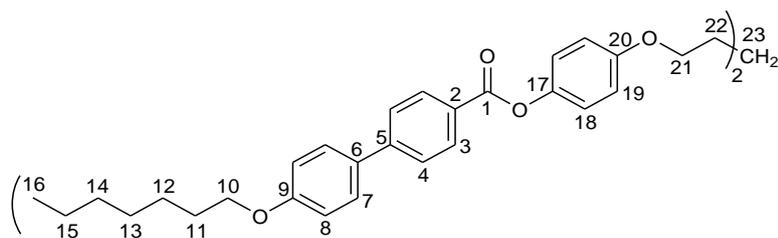


Figura 2.10. Espectro de ^1H RMN de 12-St5.

2.10. Dímero 7-BP5.



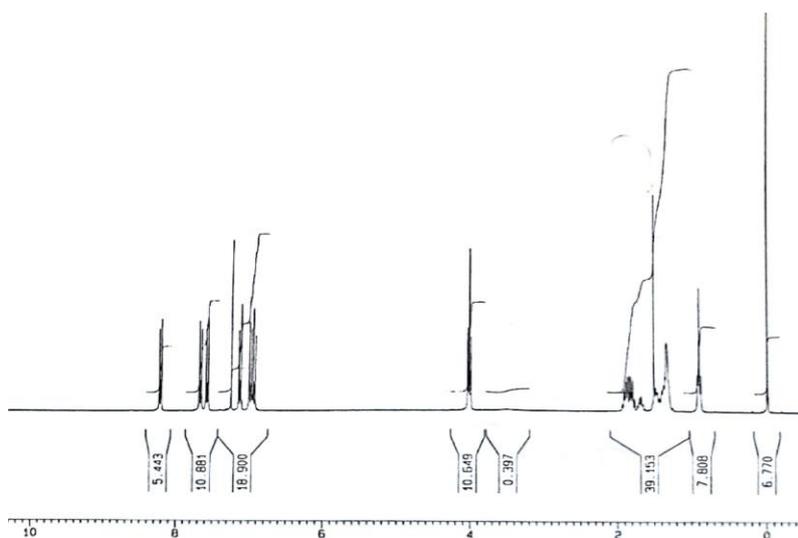


Figura 2.11. Espectro de ^1H RMN de 7-BP5

2.11. Dímero 8-BP5.

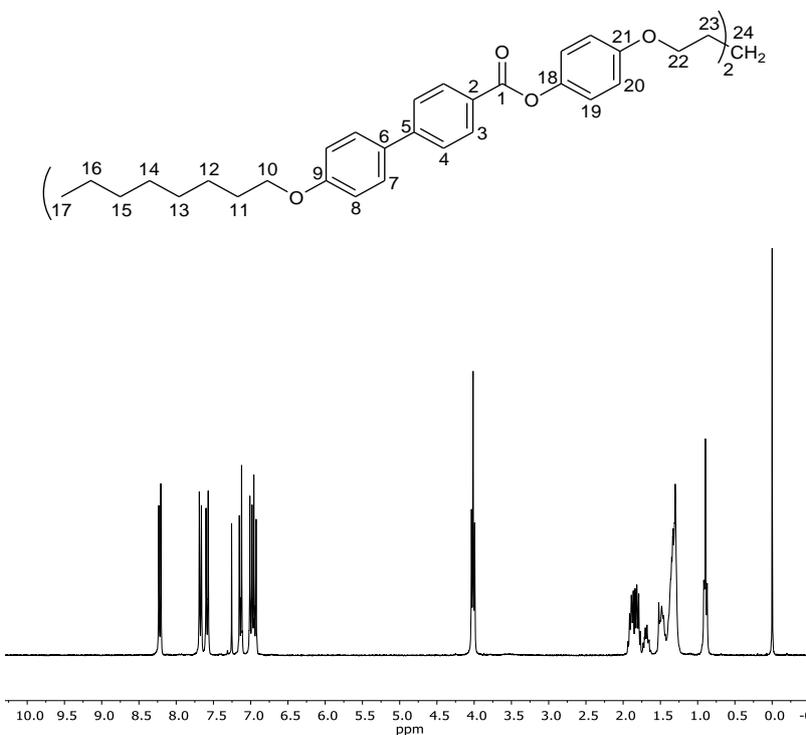
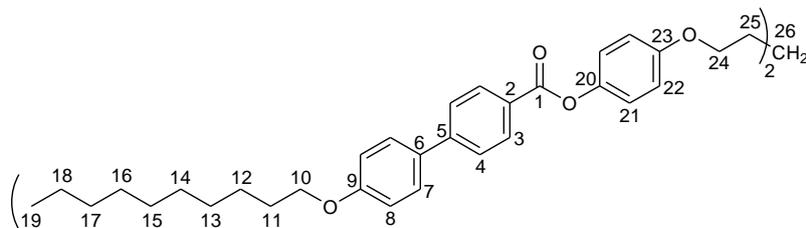


Figura 2.12. Espectro de ^1H RMN de 8-BP5

2.12. Dímero 10-BP5.



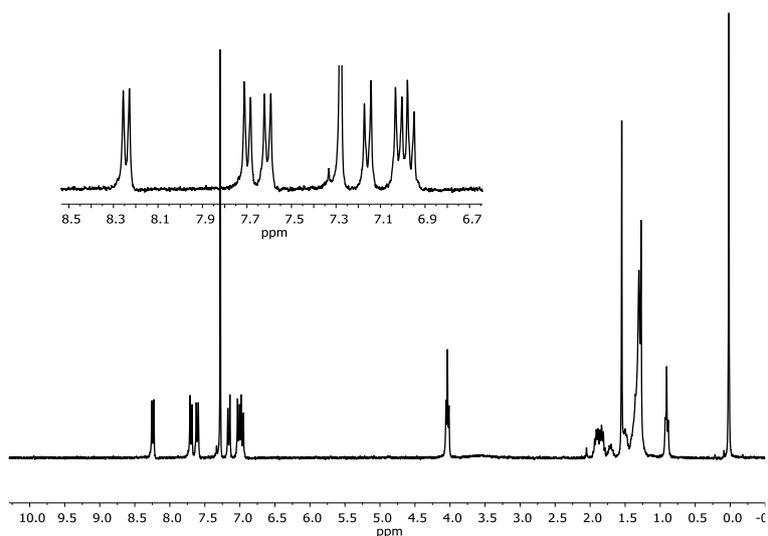


Figura 2.13. Espectro de ^1H RMN de 10-BP5

2.13. Dímero 12-BP5.

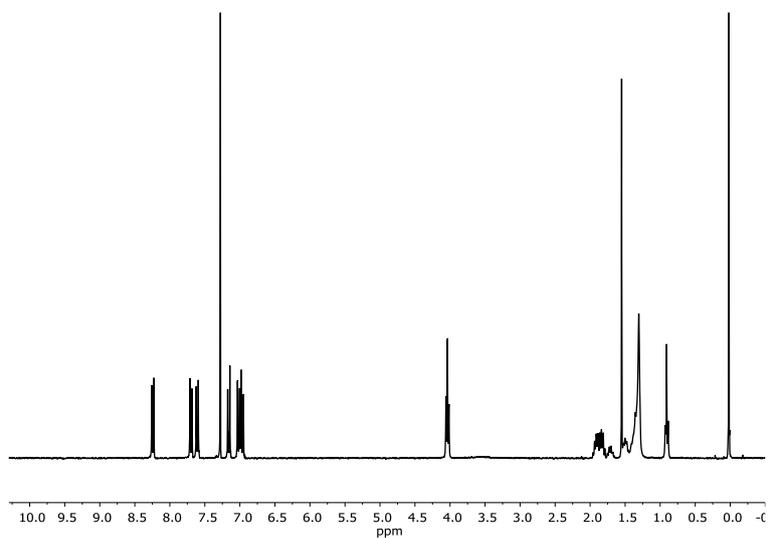
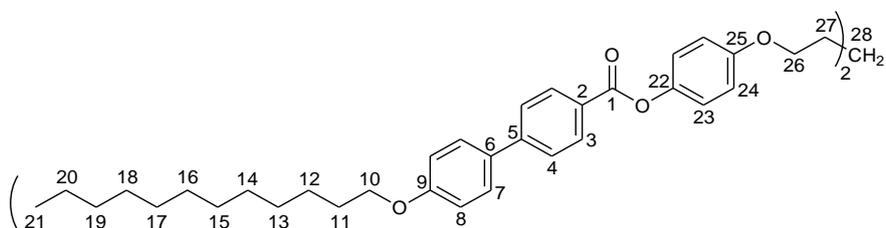
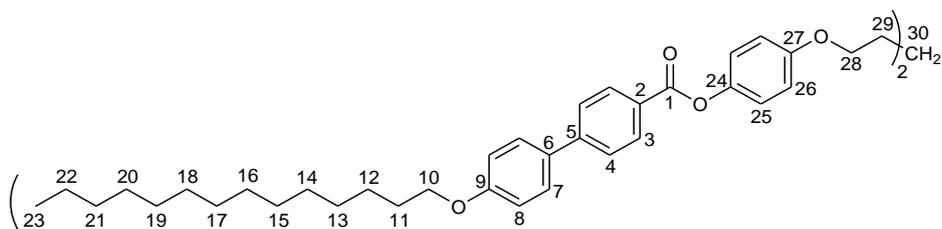


Figura 2.14. Espectro de ^1H RMN de 12-BP5

2.14. Dímero 14-BP5.



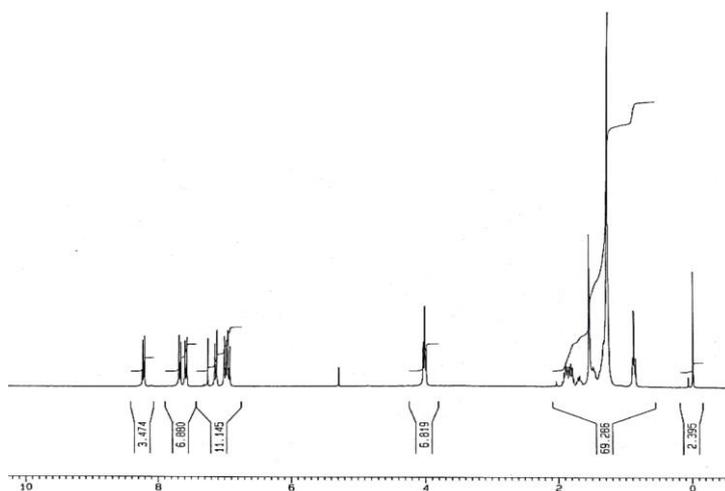


Figura 2.15. Espectro de ^1H RMN de 14-BP5

2.15. Dímero 2,6-BP5.

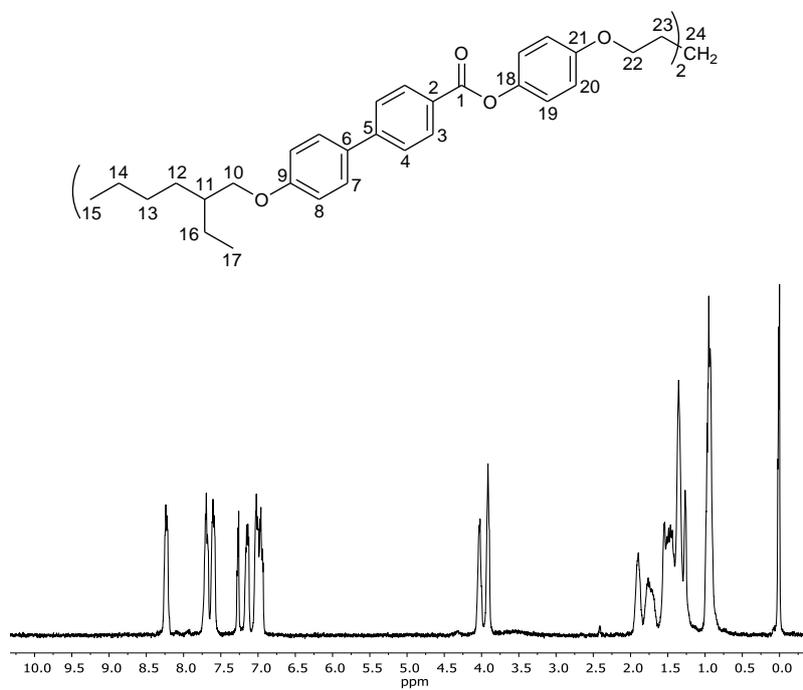


Figura 2.16. Espectro de ^1H RMN de 2,6-BP5

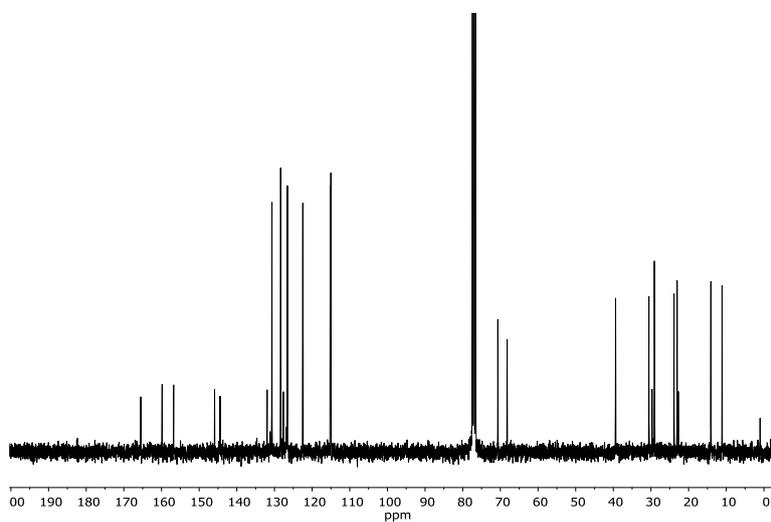
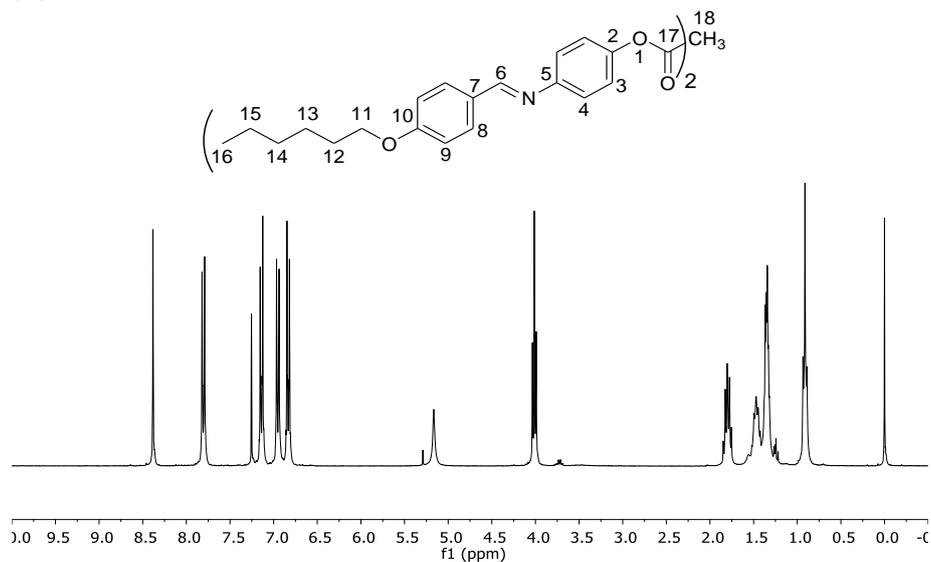
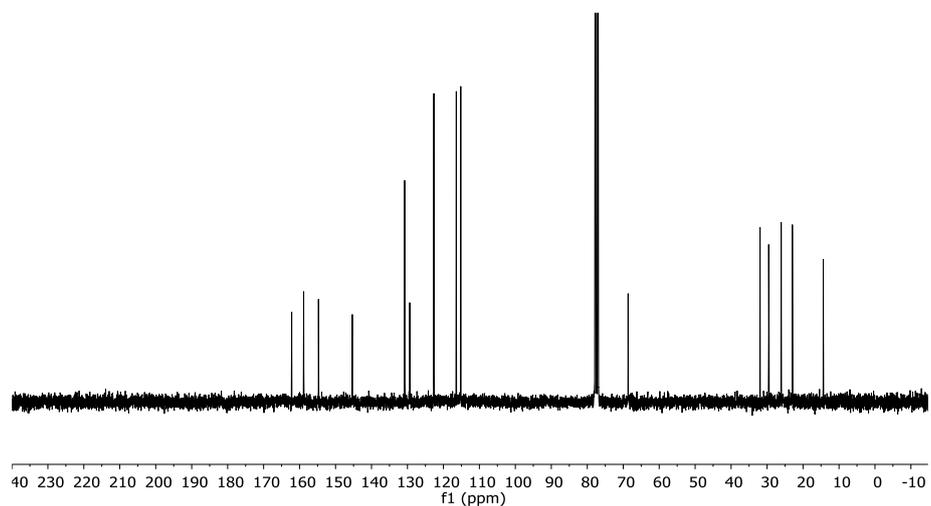
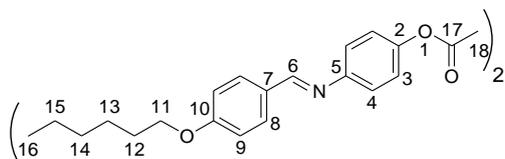


Figura 2.17. Espectro de ^{13}C RMN de 2,6-BP5

2.16. Dímero 6Y-1.

Figura 2.18. Espectro de ^1H RMN de 6Y-1Figura 2.19. Espectro de ^{13}C RMN de 6Y-1

2.16. Dímero 6Y-2.



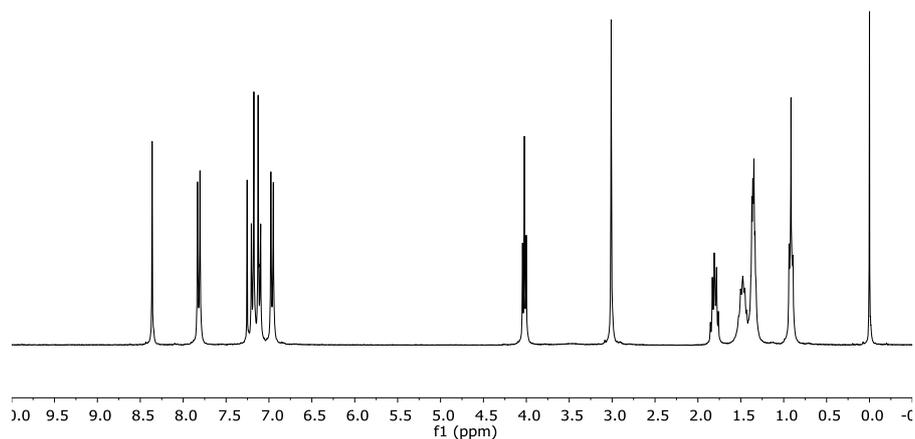


Figura 2.20. Espectro de ^1H RMN de **6Y-2**

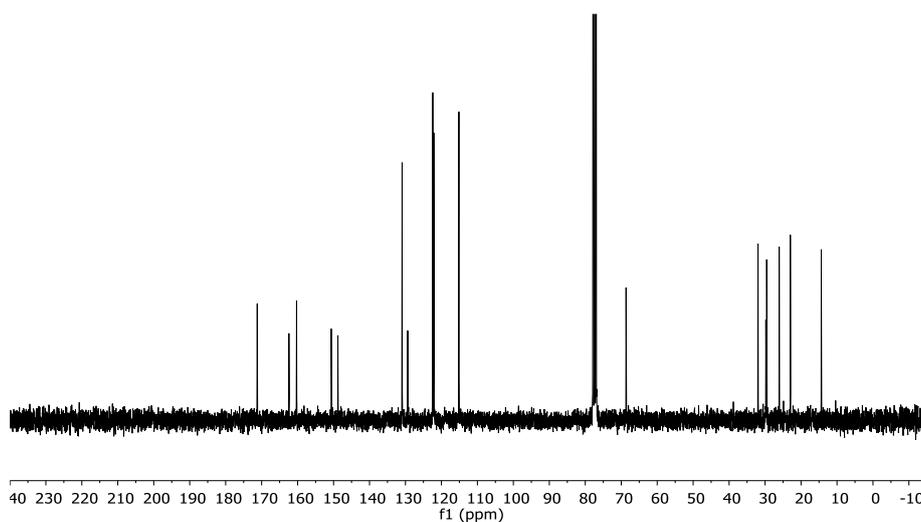
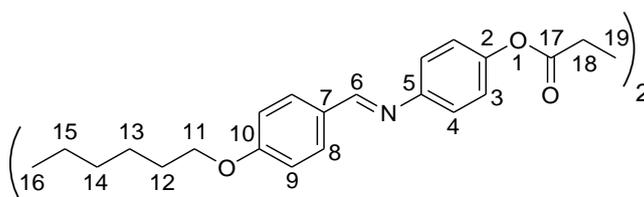


Figura 2.21. Espectro de ^{13}C RMN de **6Y-2**

2.17. Dímero **6Y-4**.



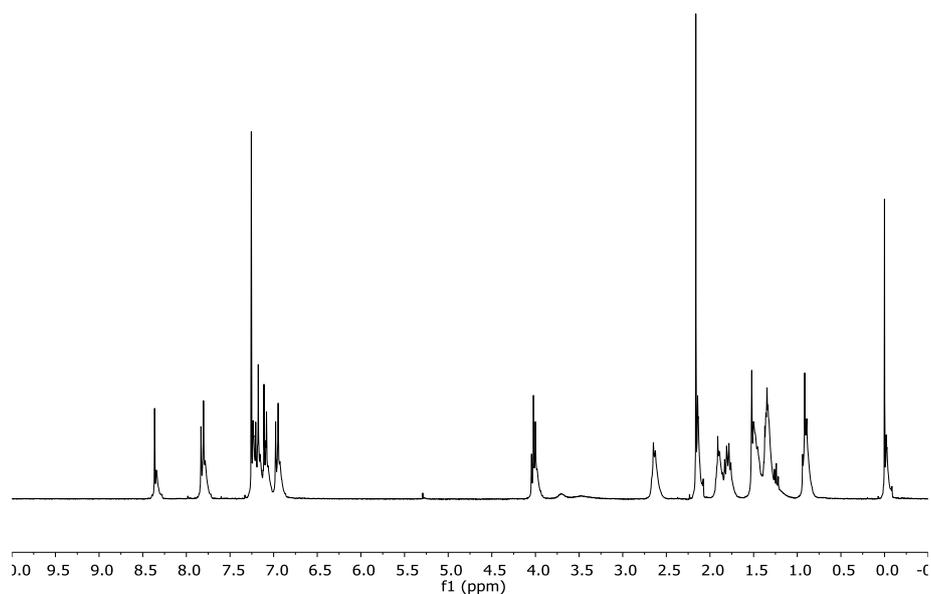


Figura 2.22. Espectro de ^1H RMN de **6Y-4**

2.18. Dímero **6Y-5**.

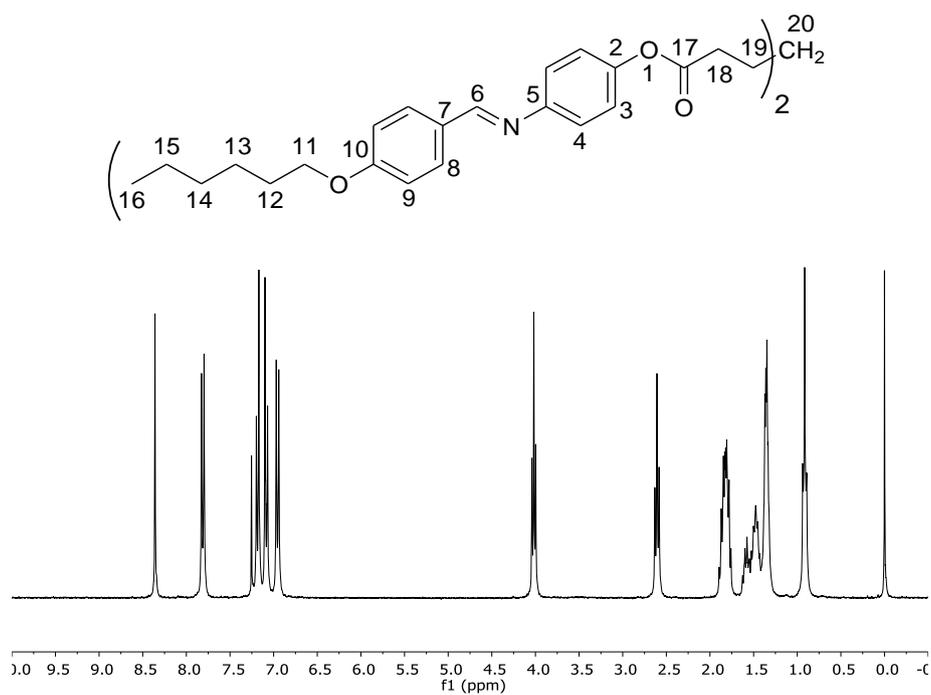


Figura 2.23. Espectro de ^1H RMN de **6Y-5**

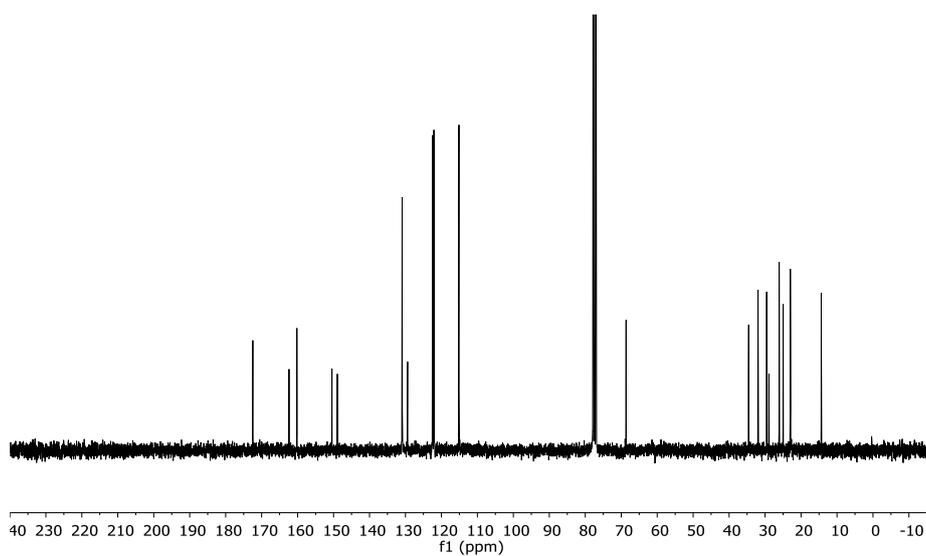


Figura 2.24. Espectro de ^{13}C RMN de **6Y-5**

2.19. Dímero **6Y-6**.

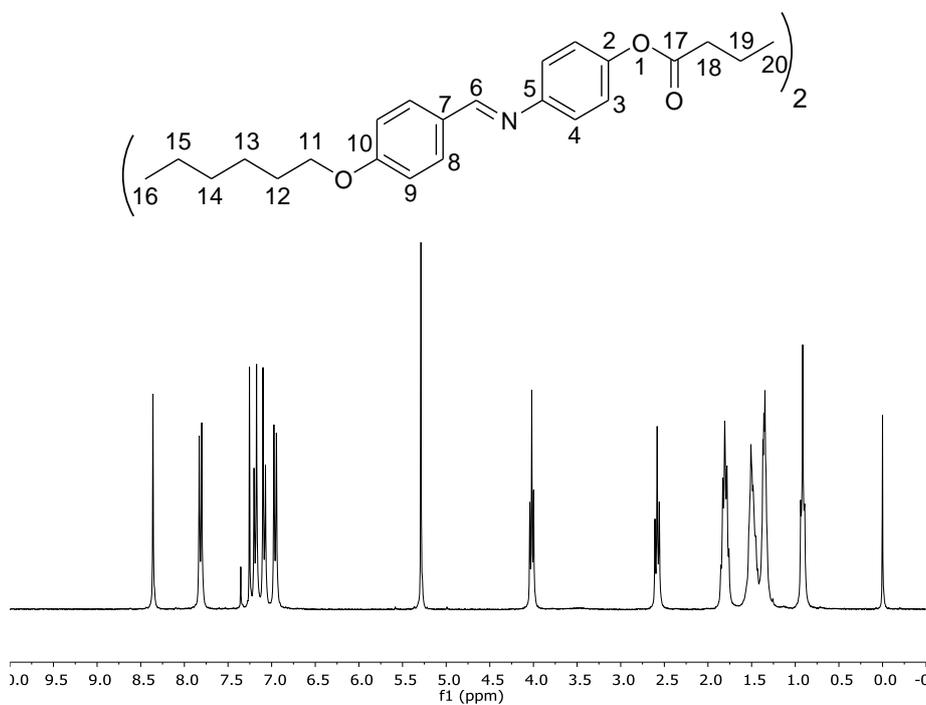


Figura 2.25. Espectro de ^1H RMN de **6Y-6**

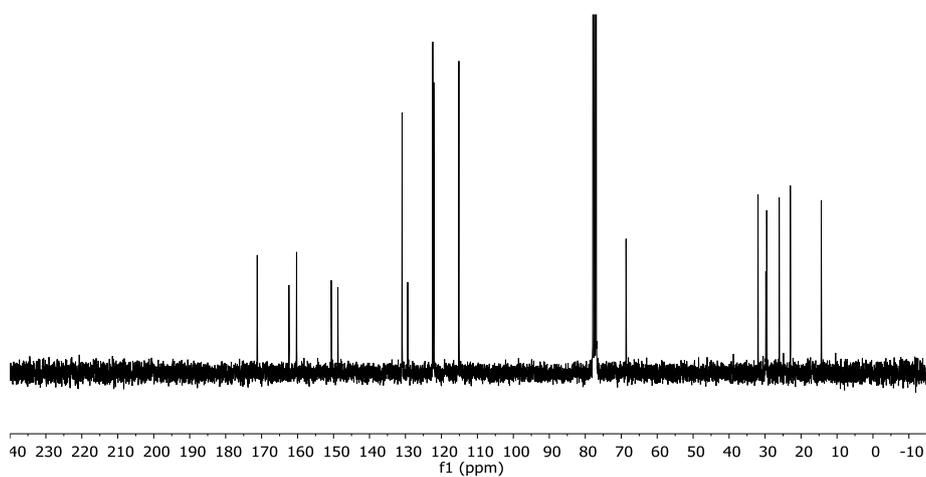
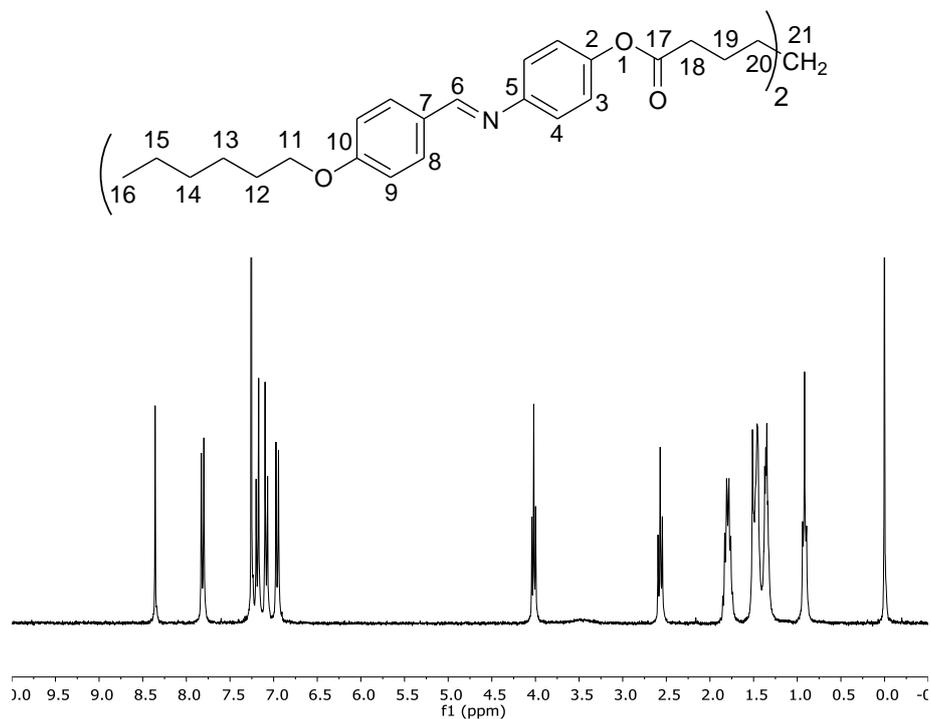
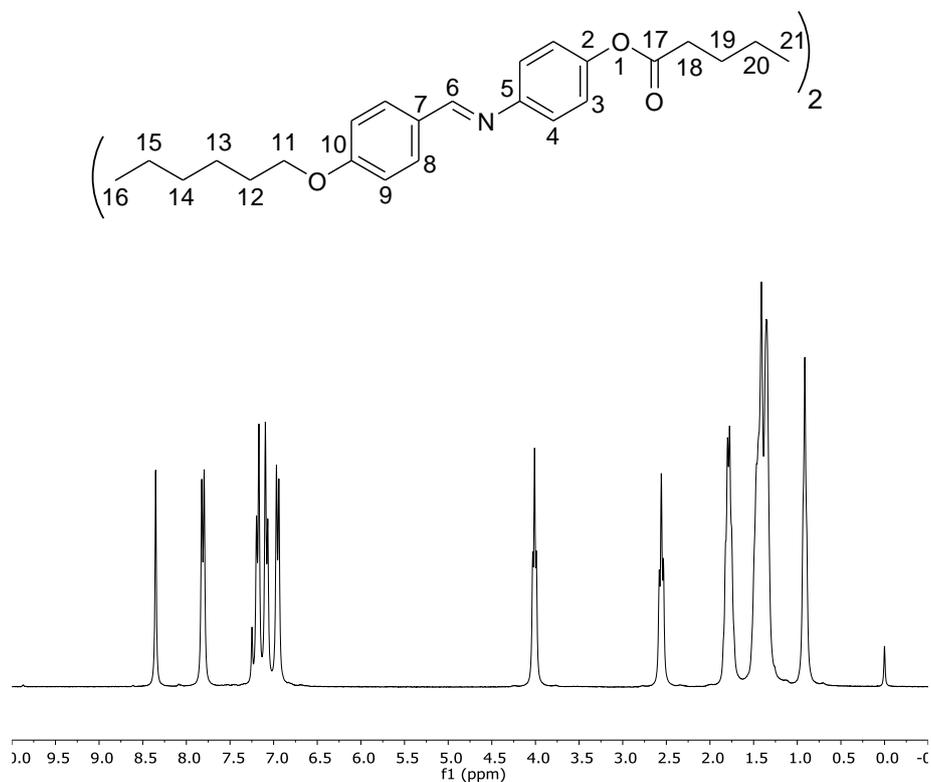


Figura 2.26. Espectro de ^{13}C RMN de **6Y-6**2.20. Dímero **6Y-7**.Figura 2.27. Espectro de ^1H RMN de **6Y-7**2.21. Dímero **6Y-8**.Figura 2.28. Espectro de ^1H RMN de **6Y-8**

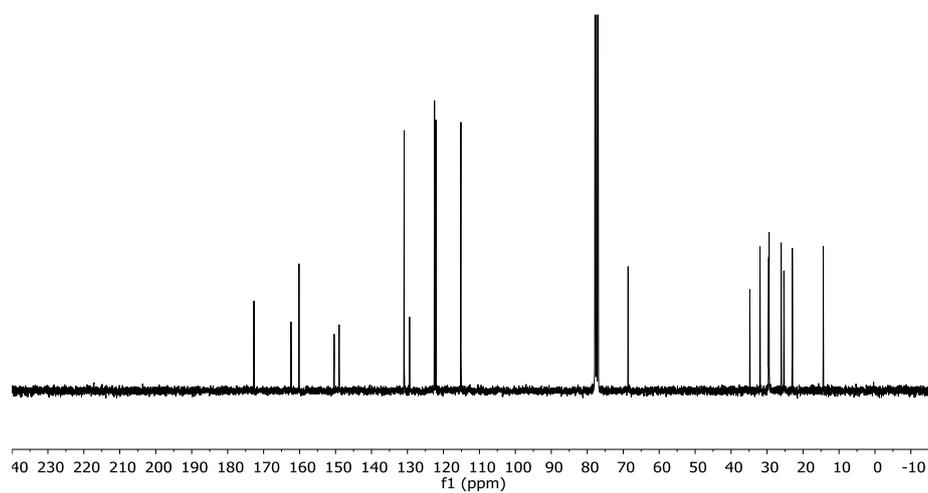


Figura 2.29. Espectro de ^{13}C RMN de **6Y-8**

2.22. Dímero **8Y-1**.

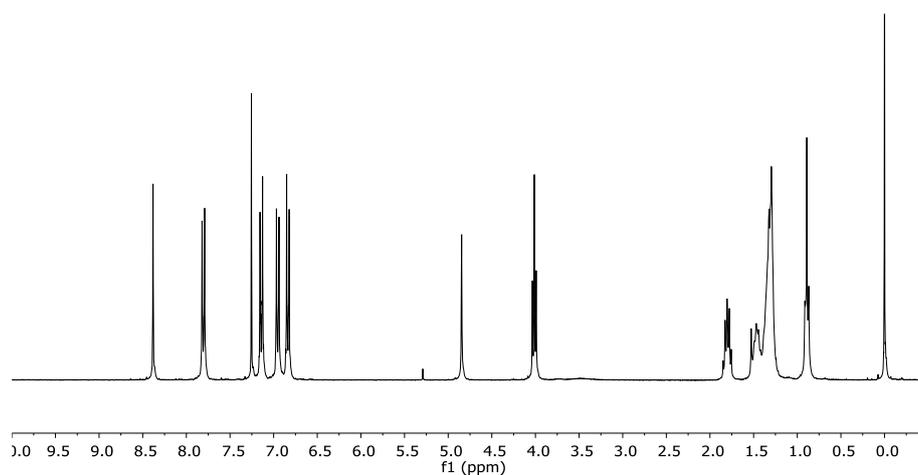
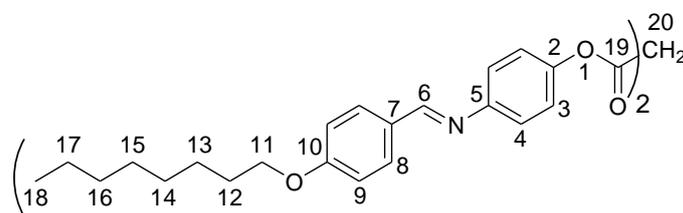
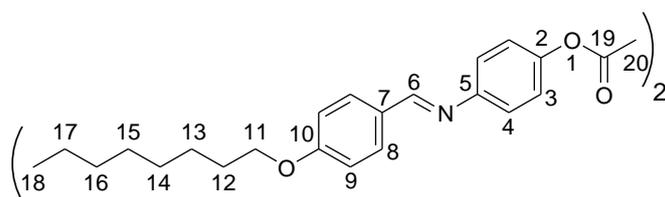


Figura 2.30. Espectro de ^1H RMN de **8Y-1**

2.23. Dímero **8Y-2**.



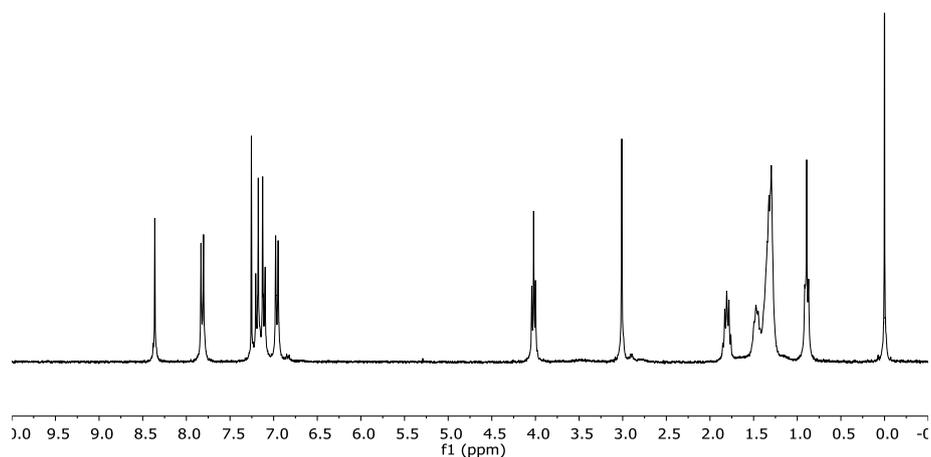


Figura 2.31. Espectro de ^1H RMN de **8Y-2**

2.24. Dímero **8Y-5**.

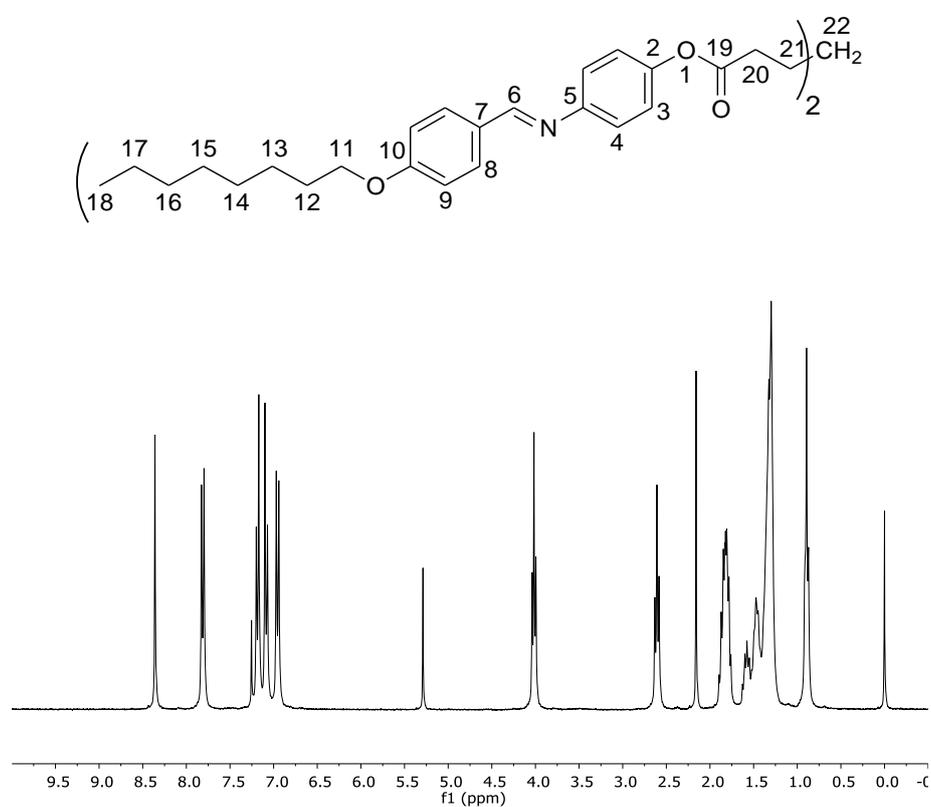


Figura 2.32. Espectro de ^1H RMN de **8Y-5**

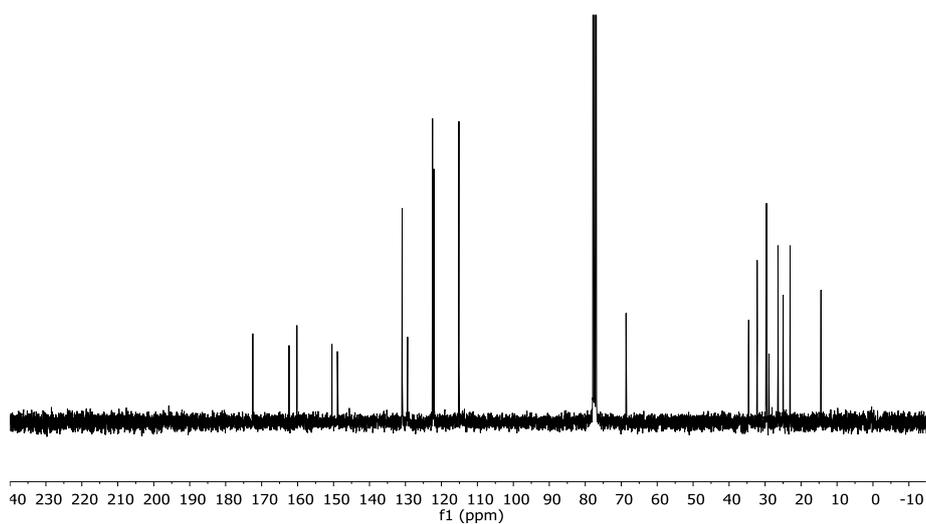


Figura 2.33. Espectro de ^{13}C RMN de **8Y-5**

2.25. Dímero **8Y-6**.

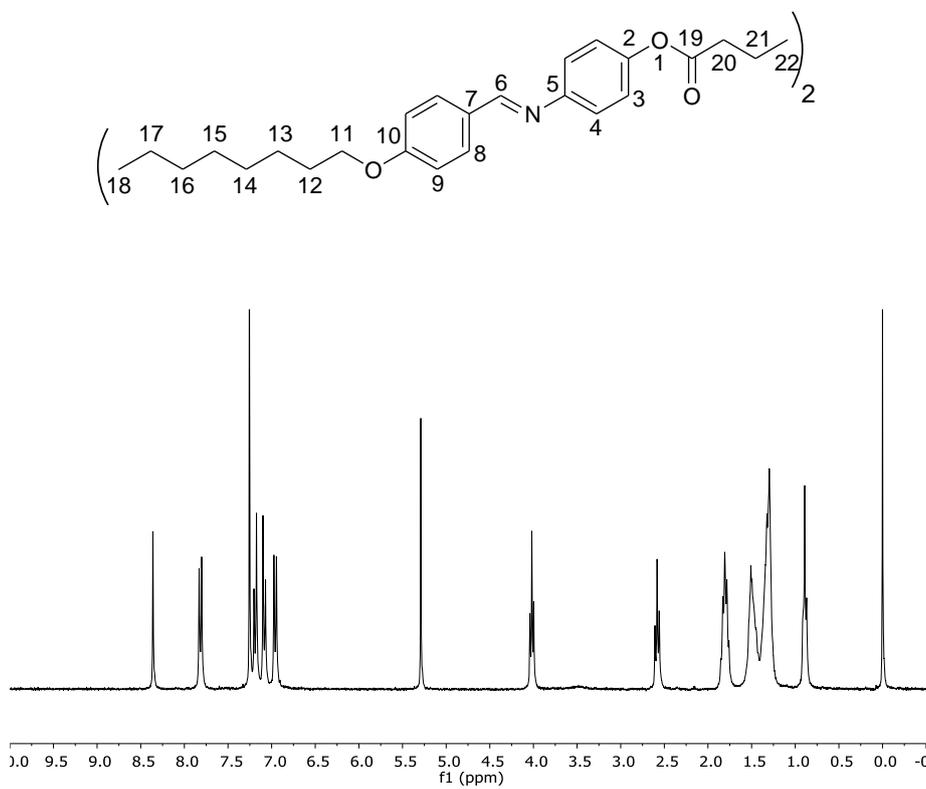


Figura 2.34. Espectro de ^1H RMN de **8Y-6**

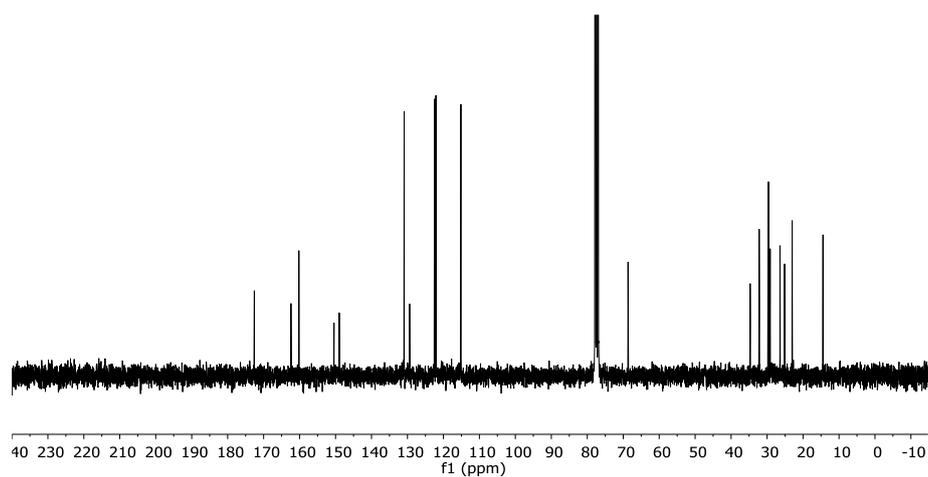


Figura 2.35. Espectro de ^{13}C RMN de **8Y-6**

2.26. Dímero **8Y-7**.

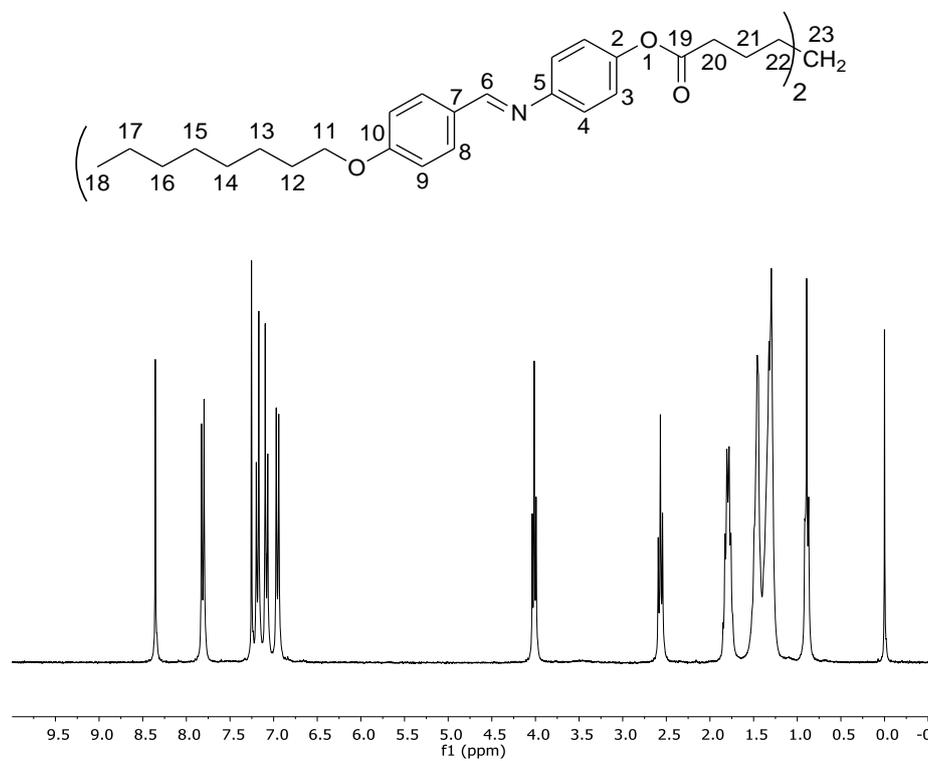


Figura 2.36. Espectro de ^1H RMN de **8Y-7**