TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN POLÍMEROS

AUTOR: LETICIA LARIOS LÓPEZ FIRMA filicia formas doras

TITULO: Síntesis de oligómeros y polímeros de tipo p-fenileno y estudio de su comportamiento termotrópico y propiedades ópticas

ASESOR:	Dr	. Dámaso Navarro Rodríguez	FIRMA
CO-ASESO	DR:	Dr. Daniel Guillon	FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a <u>1</u> de Diciembre de 2003



Sello de la Institución

Firma del Director General del CIQA

1 Jun



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS DE TIPO *p*-FENILENO Y ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO TERMOTRÓPICO Y PROPIEDADES ÓPTICAS

Presentada por:

LETICIA LARIOS LOPEZ

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesores

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez Dr. Daniel Guillon

Saltillo, Coah.

Diciembre de 2003

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA Programa de Doctorado en Polímeros

TESIS

SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS DE TIPO P-FENILENO Y ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO TERMOTRÓPICO Y PROPIEDADES ÓPTICAS

Presentada por:

LETICIA LARIOS LÓPEZ

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN POLÍMEROS

Asesorada por:

DR. DÁMASO NAVARRO RODRÍGUEZ DR. DANIEL GUILLON

SINODALES

Dr. José Luis Angulo Sánchez Presidente

Dr. Roberto Benavides Cantú 1er. Vocal

Dra. Graciela Morales Balado Secretario

Dra. Guillermina Burillo Amezcua 2do. Vocal

Dr. José Elías Pérez López 3er Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2003

DECLARACION

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental y de Resultados de este documento provienen de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis y que dicha información pertenece al Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila, a <u>1</u> de <u>Diciembre</u> de <u>2003</u>

Seturia farios forgez LETICIA LARIOS LÓPEZ

Nombre y Firma del Sustentante

a

Esta investigación fue realizada en el **Centro de Investigación en Química Aplicada** con el apoyo financiero del mismo Centro y del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** a través del proyecto 35163-U y de la beca de doctorado No. 68941. Agradezco el apoyo de estas instituciones.

Dedico esta Tesis

A mis padres: José Larios Carrillo y Domitila López Manzo

Porque muchas veces estuve a punto de claudicar y sus manos, siempre firmes, me sostuvieron como un reflejo del Amor de Dios por quien fui creada.

A mis hermanos: Francisco Javier, Beatriz, Delia, José, Ma. Irene, Gloria, Nora, Lourdes, Ma. Hilda y Susana.

Doy gracias **a Dios** por la maravillosa familia que me regaló y a todos ustedes por la confianza que me han tenido en todos los momentos de mi vida.

La búsqueda del conocimiento es un anhelo en el corazón del hombre y todos los anhelos descansan en Ti...

Agradecimientos

Al **Dr. Dámaso Navarro Rodríguez** y al **Dr. Daniel Guillon** por la confianza depositada en mí y por su guía invaluable en el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales, el Dr. José Luis Ángulo Sánchez, la Dra. Graciela Morales Balado, el Dr. Roberto Benavides Cantú, la Dra. Guillermina Burillo Amezcua y el Dr. Elías Pérez López, quienes con sus comentarios enriquecieron el contenido de este trabajo de investigación.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), especialmente a su director el **Dr. Juan Méndez Nonell** y a toda la Coordinación del Programa de Posgrado.

A mis compañeros del departamento de Química de Polímeros especialmente a Claudia, Aidé, Héctor y a la Dra. Ivana por haberme dado un ambiente de trabajo agradable.

Al grupo de materiales orgánicos (GMO) del Instituto de Física y Química de los materiales de Estrasburgo, Fr. (IPCMS) de forma especial a **Ms. Laurence Oswald** y al **Dr. Bertrand Donnio** por su apoyo durante mi estancia en el IPCMS.

A Rosa Julia, Leticia y Lucía por hacerme sentir parte de su familia y apoyarme en todo momento.

A todos mis amigos que con su amistad han alegrado muchas veces mi vida.

SÍNTESIS DE OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS DE TIPO *p*-FENILENO Y ESTUDIO DE SU COMPORTAMIENTO TERMOTRÓPICO Y PROPIEDADES ÓPTICAS

Resumen

Con el propósito de contribuir al mejor entendimiento de la relación estructura/propiedades de materiales de tipo p-fenileno, en este trabajo fueron sintetizados nuevos oligómeros tri-, pentay hepta(p-fenileno)s tipo rodillo (rod-like) modificados con cadenas oxialquílicas de diferente longitud. También fueron sintetizados dos monómeros metacrílicos modificados con oligo(alquiloxi-p-fenileno)s de tres y cinco ciclos aromáticos. Todos los materiales fueron analizados por ¹H-NMR y en la mayoría de los casos su estructura fue confirmada por el análisis elemental. Además, fue realizado un estudio sistemático del comportamiento térmico y las propiedades ópticas de absorción y de emisión UV-vis de estos materiales. Para lo cual se utilizaron diversas técnicas de análisis tales como microscopía óptica de luz polarizada, calorimetría de barrido diferencial, difracción de rayos-X, espectroscopía de absorción UV-vis y fluorescencia. Los resultados obtenidos fueron interpretados en términos de los cambios morfológicos y ópticos presentados con la variación de la longitud de las cadenas oxialquílicas y del número de unidades aromáticas presentes en la molécula. De acuerdo con estos resultados, gran parte de las moléculas estudiadas exhibieron mesomorfismo termotrópico con la formación de mesofases nemáticas (N) y esmécticas inclinadas (S_C, S_{F/I}, S_X) caracterizadas por texturas de tipo schlieren, de abanico cónico-focal y homeotrópico. La estructura y la temperatura de estas mesofases dependió fuertemente del número de fenilenos y de la longitud de las cadenas oxialquílicas presentes en la molécula. Asimismo, fue determinado que estas cadenas promueven la solubilidad de la molécula sin modificar sus características ópticas de absorción y de emisión de luz. Por otro lado, las mesofases esmécticas desarrolladas en el polímero metacrílico modificado con mesógenos tri(p-fenilénico)s mostraron una estructura de bicapa con los grupos mesogénicos ordenados en una posición inclinada ($\theta < 45^{\circ}$) en las cuales, los grupos mesogénicos de dos cadenas poliméricas se encuentran intercalados formando estructuras altamente estables. Finalmente, el estudio de las características ópticas de absorción y emisión de luz de estas moléculas indicó que los tri, penta y hepta(p-fenileno)s modificados con un grupo butoxi en el anillo central exhiben dos bandas de absorción cuyos máximos están centrados en 300 y en 330 nm. No obstante, en todos los casos fue observada una sola banda de emisión con un máximo alrededor de 400 nm que corresponde a una emisión azul de alta energía, la cual es considerada de interés tecnológico. Los resultados obtenidos en este trabajo ofrecen la posibilidad de utilizar moléculas p-fenilénicas tipo rodillo, por ejemplo los penta(p-fenileno)s en un arreglo nemático altamente orientado, como emisores de luz linealmente polarizada en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes.

i

Sección	Página
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Generalidades y antecedentes	3
2.1 Materiales orgánicos conjugados	3
2.1.1 Preparación de películas delgadas	6
2.1.2 Métodos de orientación molecular	8
2.2 Materiales con propiedades de cristal líquido, CL	9
2.2.1 Clasificación de los cristales líquidos	10
2.2.1.1 CL Termotrópicos en moléculas con geometría tipo rodillo	11
Fases nemáticas	11
Fases esmécticas	13
2.2.1.2 CL Termotrópicos en moléculas con geometría discoide	16
2.2.2 Polímeros con propiedades de cristal líquido	17
2.2.2.1 Cristales líquidos poliméricos de cadena principal, CLPCP	17
2.2.2.2 Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral, CLPCL	18
2.3 Moléculas del tipo poli(p-fenileno), PPP	21
2.3.1 Rutas de síntesis	21
2.3.2 Comportamiento termotrópico	24
2.3.2 Propiedades ópticas del PPP y sus derivados	25
Justificación del trabajo de Tesis	28
Hipótesis	29
Objetivo	29
Capítulo 3. Parte experimental. Materiales, procedimientos de síntesis y técnie de análisis	cas 30
3.1 Materiales y procedimientos de síntesis	30
3.1.1 Reactivos y disolventes	30
3.1.2 Síntesis de oligo(<i>p</i> -fenileno)s simétricos	31
<u>Tri(p-fenileno)s</u>	32
Penta(p-fenileno)s	35
Hepta(p-fenileno)s	38

ÍNDICE

3.1.3 Síntesis de oligo(p-fenileno)s asimétricos	39			
4(4-ω-bromododeciloxifenil)-1-(4-tetradeciloxifenil)benceno, oF3Bra-0	41			
<u>1-(4'-tetradeciloxibifenil)-4-(4'-ω-hidroxiundeciloxibifenil)-2,5-dibutoxi</u>				
benceno, oF5OHa-4	42			
3.1.4 Monómeros metacrílicos modificados con oligo(p-fenileno)s	42			
Ácido metacrílico modificado con el tri(p-fenileno), mMMA-F3	42			
Cloruro de metacriloilo modificado con el penta(p-fenileno), mMMA-F5	43			
3.2 Técnicas de análisis y métodos de caracterización	44			
3.2.1 Caracterización química	44			
Resonancia magnética nuclear, NMR	44			
Análisis elemental, E.A	44			
3.2.2 Caracterización fisicoquímica	44			
Microscopía óptica de luz polarizada, POM	44			
Calorimetría de barrido diferencial, DSC	45			
Difracción de rayos-X, XRD	45			
Análisis termogravimétrico, TGA	46			
3.2.3 Caracterización óptica por UV-vis y Fluorescencia	46			
Capítulo 4. Presentación y discusión de resultados. Parte A: Síntesis y	40			
La Caracterización química de moleculas del tipo PPP	48			
4.1 Oligo(p-tentieno)s simetricos	40 54			
4.2 Moleculas metacrificas modificadas con $\operatorname{ongo}(p$ -reimeno)s	54			
Capítulo 5. Presentación y discusión de resultados. Parte B: Caracterización térmica y óptica de moléculas del tipo PPP	60			
5.1 Oligo(p-fenileno)s simétricos modificados con cadenas oxialquílicas	60			
5.1.1 Comportamiento termotrópico de los tri(p-fenileno)s	60			
5.1.2 Comportamiento termotrópico de los penta(p-fenileno)s	71			
5.1.3 Comportamiento termotrópico de los hepta(p-fenileno)s	77			
5.1.4 Comportamiento óptico de oligo(p-fenileno)s	82			
5.2 Monómeros y polímeros metacrílicos modificados con oligo(alquiloxi-p-fenileno)s				
5.2.1 CLPCL con mesógenos tri(<i>p</i> -fenileno)s, pMMA-F3	90			
5.2.2 CLPCL con mesógenos penta(<i>p</i> -fenileno)s, pMMA-F5	104			

Capítulo 6. Conclusiones	109
Capítulo 7. Referencias y bibliografía	112
Trabajo a futuro	117
Lista de Figuras	118
Lista de Tablas	123
Símbología, abreviaciones y estructuras químicas	124
Glosario	126

CAPÍTULO 1. Introducción

En los últimos años, ha sido reportado que algunos materiales orgánicos π -conjugados, por ejemplo el poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) [Burroughes y col., 1990] y el politiofeno [Ohmori y col., 1997], son capaces de emitir un haz luminoso cuando se les aplica una corriente eléctrica (fenómeno conocido como electroluminiscencia) o bien, cuando son sometidos a una fuente luminosa (fotoluminiscencia). Estas características luminiscentes han hecho de estos materiales el centro de atención de un gran número de trabajos, tanto en el ámbito científico como tecnológico, principalmente por su gran potencial en aplicaciones diversas que van desde la fabricación de diodos emisores de luz hasta la fabricación de pantallas planas de televisión y de computadoras, así como de algunos otros dispositivos electrónicos.

Otras moléculas π -conjugadas interesantes que también han demostrado poseer propiedades de emisión, similares a las observadas en el PPV y de interés principal en este trabajo de investigación, son los oligómeros y polímeros de tipo p-fenileno [Grem y col., 1993;1997; Athouël y col., 1997]. Si bien el poli(p-fenileno) (PPP) es un polímero rígido y de excelente estabilidad térmica presenta los inconvenientes de ser prácticamente insoluble y de fundir con degradación. Con frecuencia, la baja solubilidad de estos materiales, incluso en tamaños oligoméricos, provoca la formación de agregados e impide la elaboración de películas de morfología uniforme, las cuales son requeridas para las aplicaciones antes mencionadas. Sin embargo, tales problemas de solubilidad han sido minimizados por la inserción de cadenas alquílicas u oxialquílicas en el segmento aromático [Vahlenkamp y col., 1994] dando lugar a poli(p-fenileno)s modificados (PPPm). Estos segmentos flexibles pueden formar parte de la cadena principal en un arreglo alternado con los segmentos rígidos [Kallitsis y col., 1997; Kakali y col., 1998] o también pueden encontrarse injertados a lo largo de la cadena polimérica principal [Finkelmann, H., 1987]. Con la presencia de estos grupos, la solubilidad de la molécula es promovida sin perder con ello su rigidez, ni sus características de emisión luminiscente.

Por otro lado, la inserción de cadenas flexibles a un esqueleto aromático (rígido) puede conferir a la molécula la capacidad de formar estructuras ordenadas en el estado líquido, denominadas fases líquido-cristalinas o mesofases [Weiss y Ober, 1990]. Desde su

descubrimiento, hace poco más de un siglo [Reinitzer, F., 1888], este fenómeno de cristalinidad líquida ha sido ampliamente estudiado y actualmente, varias mesofases (p.ej. nemática, esméctica A y esméctica C) ya son utilizadas en diversas aplicaciones tecnológicas. La capacidad única de los cristales líquidos (CL) para auto-organizarse de forma espontánea favorece la preparación de películas moleculares orientadas, lo cual parece ser primordial para obtener una emisión de luz con características particulares, como por ejemplo una emisión de luz polarizada [Hamaguchi y Yoshino, 1995]. Esta capacidad de los CL resulta conveniente puesto que para orientar las moléculas no se requiere de una fuerza mecánica externa que actúe en detrimento de la homogeneidad de la película y de sus propiedades ópticas. Asimismo, se ha reportado que el transporte de carga intermolecular puede ser muy efectivo aún en una fase fluida, por ejemplo las mesofases esmécticas [Lüssem y col., 1995]. De aquí que los materiales *p*-fenilénicos con características luminiscentes de interés tecnológico [Grem y col., 1993;1995, Athouël y col., 1997] y a la vez con capacidad de desarrollar mesofases líquido-cristalinas [Kallitsis y col., 1997; Oriol y col., 2001], hayan sido el principal interés del presente trabajo.

Con el propósito de contribuir al mejor entendimiento de la relación estructura/propiedades de materiales de tipo PPP, en este trabajo se sintetizaron nuevos oligómeros *p*-fenilénicos tipo rodillo (*rod-like*) con estructura química diferente. Las variaciones en la estructura química fueron principalmente, la longitud de las cadenas oxialquílicas y el número de unidades aromáticas presentes. También se sintetizaron y caracterizaron nuevos monómeros metacrílicos modificados con oligo(alquiloxi-*p*-fenileno)s de tres y cinco ciclos aromáticos. Todos los materiales sintetizados en el presente trabajo fueron analizados por ¹H-NMR y en la mayoría de los casos su estructura fue confirmada por el análisis elemental. En cuanto a su comportamiento térmico y propiedades ópticas de absorción y de emisión UV-vis, se hizo un estudio sistemático, el cual demostró que gran parte de las moléculas estudiadas exhibieron mesomorfismo termotrópico con la formación de fases líquido-cristalinas nemática (N) y esmécticas inclinadas (S_C, S_{F/I}, S_X). En tanto, los espectros de emisión de los oligómeros en solución y en película exhibieron una sola banda de emisión con un máximo alrededor de 400nm, que corresponde a una emisión azul de alta energía, la cual es de interés tecnológico.

CAPÍTULO 2. Generalidades y antecedentes

2.1 Materiales orgánicos conjugados

Una molécula orgánica conjugada, como se ilustra en la Fig. 2.1, se caracteriza por contener en su estructura enlaces sencillos y enlaces dobles o triples alternados a lo largo de la cadena de carbono. En los enlaces dobles (o triples) conjugados existe una interacción electrónica, asociada con un fenómeno de deslocalización de los electrones π . Esto significa que en la molécula, la densidad electrónica π está distribuida en toda la región de conjugación [Fessenden y Fessenden, 1983]. Además, estos electrones π pueden ser excitados hasta un arreglo electrónico tal que, sin haber un rompimiento de los enlaces, la molécula es capaz de absorber radiación en las regiones ultravioleta y visible.

El efecto de la deslocalización de los electrones π es mayor conforme el número de dobles enlaces aumenta, como ocurre en los oligómeros y polímeros conjugados. En éstos, los niveles de energía del arreglo electrónico están menos separados y las bandas de absorción se mueven hacia la región de cuantos de energía más pequeños (del ultravioleta a la región visible) [Barrow, G.M., 1963]. Esta característica en los materiales conjugados ha dado lugar a una serie de descubrimientos, como el reportado por Shirakawa y col. (1977) y que presenta, por primera vez, a los polímeros conjugados como materiales semiconductores y conductores. Estos autores reportaron que el poliacetileno (CH)x, ahora conocido como el prototipo de polímero conductor, podía ser dopado –adición de átomos que tienen propiedades electrónicas– aumentando en varios millones de veces su conductividad.



Figura 2.1 Ejemplos típicos de moléculas orgánicas policonjugadas. a) el poliacetileno yb) el poli(*p*-fenileno).

En el proceso de dopaje, los átomos agregados al polímero actúan cediendo electrones libres a los enlaces poliméricos (n-dopados) o bien, provocando una deficiencia de electrones (p-dopados); en ambos casos, la cadena del polímero se torna eléctricamente inestable y al aplicar una diferencia de potencial, los electrones se desplazan por el polímero. De aquí que a estos polímeros se les conozca como "metales sintéticos" [MacDiarmid, A.G., 2002]. Puesto que solo se conocían las propiedades aislantes de los polímeros sintéticos, este descubrimiento fue revolucionario y según Heeger, premio Nobel 2000, dio inicio a la "cuarta generación" de los materiales poliméricos [Heeger, A.J., 2002]. Esta nueva generación de materiales se caracteriza por exhibir propiedades ópticas y eléctricas similares a los metales conductores o semiconductores, conservando al mismo tiempo las propiedades mecánicas y las ventajas de procesamiento, típicas de un polímero sintético.

No obstante que el interés inicial en los polímeros conjugados estuvo relacionado con su capacidad conductora (dopado), el estudio de la química y la física de estos materiales en un estado semiconductor (sin dopar) también ha atraído fuertemente la atención. Particularmente después de 1990, cuando un grupo de investigadores en Cambridge reportaron por primera vez, que un polímero conjugado como es el poli(p-fenilen vinileno), PPV podía ser utilizado como un elemento activo en la fabricación de diodos emisores de luz, comúnmente conocidos como LED -acrónimo de light-emitting diode- [Burroughes y col., 1990]. Estos dispositivos son semiconductores que emiten luz cuando una corriente eléctrica pasa a través de ellos y que en su forma más simple, como se ilustra en la Fig. 2.2, están formados de un sustrato transparente rígido (p.ej. el vidrio) o flexible como el poli(etilen tereftalato) [Kwon, S.H. y col., 2002], un electrodo positivo transparente del tipo ITO, acrónimo de indium-tin oxide, una película delgada de un polímero conjugado (electroluminiscente) y un electrodo negativo constituido normalmente por un metal (p.ej. aluminio, calcio o magnesio). La simplicidad en la manufactura de estos dispositivos, así como la ventaja de los polímeros para ser procesados en películas resistentes, flexibles y de mayor área superficial activa que los materiales inorgánicos, utilizados hasta entonces en la fabricación de LED's [Enciclopedia Encarta, 2001], son algunas de las propiedades que han contribuido a que el interés en la búsqueda de nuevos materiales orgánicos conjugados, tanto de alto (polímeros) como de bajo peso molecular (oligómeros), se haya incrementado de forma importante en lo últimos años.



Figura 2.2 Esquema de un diodo emisor de luz

Algunas de las macromoléculas π -conjugadas de interés científico y tecnológico, que han sido estudiadas en la última década bajo esta perspectiva son el poli(*p*-fenileno) [Grem y Leising, 1993; Yang, Y. y col., 1996], el politiofeno [Ohmori y col., 1997; Granström, M., 1997] y los fenilen-oxadiazoles [Greiner, A., 1998], representadas en las estructuras de la Fig. 2.3.



Figura 2.3 Ejemplos de unidades π -conjugadas utilizadas en polímeros electroluminiscentes. (a) *p*-fenilen vinilenos, (b) *p*-fenileno, (c) tiofenos y (d) fenilen-oxadiazoles.

Además de los LED's, otros dispositivos "electrónicos plásticos" [Heeger, A.J., 2002] desarrollados a partir de un polímero conjugado son los foto-diodos plásticos de alta sensibilidad, lásers, celdas fotovoltáicas, transistores y circuitos integrados, procesadores de imágenes de alta velocidad, etc. En tales aplicaciones, el polímero es utilizado en forma de película, la cual debe poseer ciertas características como ser delgada, homogénea, con estabilidad termomecánica, transparente, amorfa y de excelente estabilidad al calor, la luz y al ambiente [Greiner, A., 1998].

Por lo tanto, la preparación de películas delgadas parece ser relevante en la obtención de un haz luminoso con características específicas, como por ejemplo, para una emisión de luz linealmente polarizada es necesario la orientación unidireccional de los grupos emisores (moléculas conjugadas) en la película. Existen diversas técnicas para la preparación y orientación molecular de películas delgadas [Arias-Marín y col., 2002], algunas de las más comunes son descritas a continuación.

2.1.1 Preparación de películas

Las técnicas más comunes para la preparación de películas delgadas son el recubrimiento por centrifugación (SC, *spin coating*) [Brodie y Muray, 1992], la evaporación a alto vacío (PVD, *physical vapor deposition*) [Le Moigne y col., 1991], el depósito de una película Langmuir-Blodgett (LB) [Roberts, 1990; Cimrová y col., 1996] y la técnica de auto-ensamblaje por adsorción [Netzer y Sagiv, 1983; Lvov y col., 1993]. Existen otras técnicas más complejas como son la oxidación térmica a alta temperatura y la oxidación anódica [Okuzaki y Kubota, 2001].

La técnica de *recubrimiento por centrifugación* es quizá, el método más sencillo para obtener películas delgadas de morfología homogénea a partir de una disolución. El espesor y la homogeneidad de la película dependen principalmente del disolvente, de la concentración de la disolución y de la velocidad de rotación [Cecchi y col, 2001]. Sin embargo, esta técnica no puede ser aplicada cuando los materiales forman agregados insolubles, lo cual ocurre con frecuencia en los sistemas aromáticos π -conjugados.

La técnica de *evaporación a alto vacío* consiste en la evaporación a presión reducida del material mediante un proceso de calentamiento (evaporación térmica) o por bombardeo intenso con iones energéticos (*sputtering*). El vapor generado es condensado sobre la superficie de un sustrato formando una película delgada. El uso de esta técnica requiere de un ambiente puro y un alto vacío (presión menor a 10⁻⁷ torr). De esta forma es posible elaborar películas monomoleculares cuyo grado de orientación molecular depende de la naturaleza del sustrato, su temperatura y la velocidad a la cual el vapor es condensado sobre la superficie de éste [Andreev y col., 2001].

La técnica de *Langmuir-Blodgett*, por otro lado, también permite obtener películas delgadas en monocapa y multicapa pero desde una interfase aire/agua. El depósito molecular capa por capa ofrece una gran flexibilidad de control sobre el espesor y la orientación molecular de la película [Cimrová y col., 1996]. No obstante, para emplear con éxito esta técnica es importante que las moléculas posean un carácter amfifilico; es decir, que contengan una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica.

La técnica de *auto-ensamblaje por adsorción* está fundamentada en la atracción iónica de cargas opuestas, en la cual, un sustrato sólido cuya superficie está cargada positivamente se sumerge en una solución que contiene un polielectrolito aniónico. Posteriormente, la superficie es lavada con agua para eliminar el polianión no adsorbido y el sustrato nuevamente se sumerge en una solución conteniendo un polielectrolito catiónico, de donde otra capa es adsorbida, restaurando la superficie cargada positivamente. Esta operación se repite sucesivamente hasta obtener una película en capas múltiples (multicapa).

Los sustratos utilizados en la preparación de películas delgadas pueden ser de tipo rígido como el vidrio, el silicio monocristalino y el dióxido de silicio [Althouël y col., 1999] o flexibles, como el policarbonato y el poli(etilen tereftalato) [Kwon, S.H. y col., 2002].

2.1.2 Métodos de orientación molecular

En varias de las técnicas mencionadas, las películas presentan cierto grado de orientación, lo cual parece realzar la capacidad de transporte de carga del material semiconductor en una determinada dirección. De esta forma, la anisotropía del sistema crea diferencias de conductividad entre las direcciones paralela y perpendicular con respecto a la orientación de las moléculas [Lussem y col., 1995; 1996]. La orientación de las moléculas en las películas, además de estar influenciada por las condiciones de preparación [Peter Pushnig y Claudia ambrosch-Draxl, 1999] también puede ser inducida utilizando un tratamiento de orientación adecuado. Un método de orientación frecuentemente utilizado es la alineación mecánica de las moléculas, la cual consiste en someter la película de polímero a un proceso de frotamiento con un paño (rubbing) [Hamaguchi y Yoshino, 1995] o bien, de estiramiento (stretching) [Lemmer y col., 1996]. Ambos procesos de alineación mecánica presentan algunos inconvenientes, como por ejemplo, en la alineación por frotamiento la película está expuesta a la contaminación por pequeñas fibras desprendidas del paño utilizado en el rodillo y a la formación de minúsculas estrías por el roce del paño afectando la homogeneidad de la película y por ende, su aplicación final [Chaudhari y col., 2001]. En cuanto al proceso de estiramiento, debe utilizarse una velocidad moderada para evitar que la película presente fallas o incluso llegue a romperse.

Otro método de alineación molecular desarrollado recientemente es *el bombardeo iónico*, en donde la superficie de la película es expuesta a una corriente de iones que provocan que las moléculas sean orientadas en la misma dirección del movimiento de estos [Chaudhari y col., 2001]. Los resultados de esta nueva tecnología son prometedores, no obstante aún existen algunas interrogantes que requieren de mayor estudio como por ejemplo, el tiempo de procesamiento o de exposición, la confiabilidad, etc. [van Haren, 2001].

Una alternativa interesante para obtener películas orientadas, es el uso de moléculas orgánicas con estructura química en forma de rodillo (*rod-like*). Es sabido que estas moléculas son capaces de autoalinearse para formar fases líquido-cristalinas termotrópicas de tipos nemático y esméctico (ver secc. 2.2) [Leadbetter, 1987]. Usualmente, las películas de estos materiales

son preparadas mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación utilizando un sustrato preorientado. Posteriormente, éstas son sometidas a un tratamiento térmico controlado, con el cual las moléculas (grupos emisores) se alinean en la misma dirección de orientación del sustrato. Sin embargo, la posibilidad de alineación depende de la naturaleza de las fases líquido-cristalinas desarrollas en el material. Esta capacidad de orientación espontánea es favorable ya que no se requiere de una fuerza mecánica externa que traiga consigo algunos de los inconvenientes anteriormente mencionados. Además, se ha reportado que el transporte de carga intermolecular puede ser muy efectivo aún en una fase fluida, como son las mesofases esmécticas [Lüssem y col., 1995]. De aquí que los materiales que combinan propiedades luminiscentes con propiedades de cristal líquido sean el principal interés en el desarrollo de este trabajo.

2.2 Materiales con propiedades de cristal líquido, CL

El término "cristal líquido" fue utilizado por primera vez por Lehmann (1890) para describir a los materiales que manifiestan un comportamiento mesomórfico; es decir, estados físicos intermedios entre una estructura periódica perfectamente ordenada (cristal sólido) y otra estructura perfectamente desordenada (líquido isotrópico). Estos estados intermedios parcialmente fluidos son denominados como mesofases o fases líquido-cristalinas y cada una presenta un arreglo estructural característico definido en términos de parámetros sencillos relacionados con el orden en la posición y en la orientación de las moléculas. Además, debido a que una mesofase combina las propiedades de fluidez de los líquidos con la anisotropía de los cristales sólidos, también presenta propiedades ópticas únicas que son una función de la dirección [Weiss y Ober, 1990].

Los materiales con propiedades de cristal líquido poseen una capacidad única de autoorganización molecular espontánea, lo cual es particularmente útil en la integración de las características ópticas específicas en películas moleculares. Más aún, los materiales CL basados en sistemas conjugados parecen tener cierto potencial para ser utilizados en la emisión de luz linealmente polarizada [Lussem y col., 1995; 1996] y muy probablemente, permitiría eliminar a los polarizadores convencionales en ciertos dispositivos electrónicos, como los utilizados en las pantallas planas de computadoras.

2.2.1 Clasificación de los cristales líquidos

Existen dos tipos de sistemas líquido-cristalinos, los termotrópicos y los liotrópicos. Los primeros están formados por un solo componente químico y las fases líquido-cristalinas se desarrollan en función de los cambios de temperatura. En tanto que, los sistemas liotrópicos son mezclas o soluciones de moléculas diferentes como por ejemplo, una solución de agua y jabón, en donde las mesofases desarrolladas son función tanto de la concentración como de la temperatura del sistema [Pershan, 1988]. Aún cuando ambos sistemas pueden exhibir una serie de mesofases con simetrías o grupos espaciales iguales, éstas mantienen diferentes principios de auto-organización [Bertrand, 1996]. No obstante que los cristales líquidos liotrópicos (CLL) representa un tópico de gran interés, no es el objetivo de este trabajo en particular profundizar en ellos, sino más bien en el estudio de los cristales líquidos termotrópicos (CLT). Por lo anterior, el resto del trabajo estará dirigido solamente hacia estos últimos.

Como se mencionó anteriormente, las fases líquido-cristalinas en los sistemas termotrópicos se desarrollan principalmente como un efecto de los cambios de temperatura. Las moléculas mantienen un cierto orden gracias a la acción de fuerzas de Van der Waals y a otro tipo de interacciones que pueden ser de tipo polar o iónico. Las moléculas que poseen la capacidad de formar estas mesofases generalmente consisten de un núcleo mesogénico aromático o cicloalifático (segmento rígido) y de una o más cadenas alifáticas (segmento flexible). El mesógeno puede estar asociado con una forma geométrica tipo rodillo (*rod-like*) o discoide (*disk-like*), como se observa en los ejemplos de la Fig. 2.4.



Figura 2.4 Ejemplos de moléculas con geometría discoide y tipo rodillo.

La estructura o el arreglo molecular de las mesofases termotrópicas depende fuertemente de la geometría del mesógeno presente en la molécula [Toyne, K.J., 1987]. En términos generales, las moléculas con geometría tipo rodillo desarrollan mesofases calamíticas (nemática y esmécticas) en tanto que las moléculas discoides desarrollan mesofases discóticas (nemática y columnares) [Lüssem y Wendorff, 1998]. Estas estructuras mesomórficas pueden ser identificadas mediante el uso combinado de diversas técnicas de caracterización, como por ejemplo, la microscopía óptica de luz polarizada (POM) y la difracción de rayos-X (XRD). La microscopía es una técnica sencilla que al utilizarse con dos polarizadores en posición cruzada, permite obtener un patrón de extinción conocido como textura, característico para cada arreglo microscópico [Weiss y Ober, 1990]. En un procedimiento típico, estas texturas microscópicas son comparadas con otras texturas de mesofases bien caracterizadas reportadas en la literatura [Gray y Goodby, 1984]. Aunque muchas de las mesofases fueron descubiertas mediante el uso de la microscopía óptica, son los estudios de difracción de rayos-X los que han permitido obtener una descripción estructural precisa de estas, principalmente porque cada mesofase presenta arreglos periódicos diferentes, los cuales exhiben un patrón de difracción característico. De aquí que esta técnica sea útil para calcular los parámetros estructurales asociados con dichos estados de orden y con ello, determinar la naturaleza de la mesofase.

A continuación se hará una breve descripción de las características principales de las mesofases termotrópicas, haciendo especial énfasis en la identificación de las mesofases nemática y esmécticas (C, F, I) observadas en los materiales estudiados en el presente trabajo.

2.2.1.1 Cristales líquidos termotrópicos en moléculas con geometría tipo rodillo

Fases nemáticas

En estas fases CL, el grado de desorden es mayor que en cualesquiera de las demás fases líquido cristalinas. En un arreglo nemático, los centros de masa de las moléculas se encuentran distribuidos al azar y no poseen un grado de orden en cuanto a su posición. Sin embargo, los ejes moleculares tienden a orientarse en una misma dirección a lo largo de un vector director, "**n**" como se muestra en la Fig.2.5a. Lo anterior da lugar a una estructura molecular unidireccional con un orden orientacional de largo alcance, que se mantiene aún cuando las moléculas se mueven continuamente deslizándose unas sobre otras. Un caso particular de la fase nemática lo constituye el desarrollado en moléculas quirales, la cual se conoce como mesofase colestérica, Ch. En esta mesofase, las moléculas están orientadas de forma tal que los ejes de alineación en capas adyacentes difieren por un ángulo pequeño, de manera que el conjunto de directores describe una estructura helicoidal como se representa en la Fig. 2.5b [Leadbetter, 1987].



Figura 2.5 Representación de un arreglo mesomórfico (a) nemático y (b) colestérico, en donde n es el vector director.

La mesofase nemática normalmente exhibe dos texturas microscópicas, la homeotrópica y la de *schlieren*. La textura homeotrópica vista entre dos polarizados cruzados solo muestra un campo oscuro, mientras que en la textura de *schlieren* se observan uno o más pares de regiones de extinción con un punto común, como se observa en la Fig. 2.6.



Figura 2.6 Textura de Schlieren de a) cuatro bandas y b) dos bandas de extinción.

Fases esmécticas

En estas mesofases, las moléculas poseen cierto orden translacional que no está presente en la mesofase nemática conservando además, la simetría rotacional y el orden orientacional molecular de estas. Las moléculas tienden a alinearse (a lo largo del vector director **n**) formando capas o planos lamelares cuyo espesor es función de la estructura esméctica. A diferencia de un plano sólido cristalino, las capas esmécticas no son rígidas sino que se deslizan unas sobre otras confiriendo a la mesofase cierto grado de fluidez, sin perder con ello el orden orientacional. Como se representa en la Fig. 2.7, las moléculas pueden estar orientadas de forma que sus ejes moleculares sean ortogonales al plano de las capas esmécticas (p.ej. esméctico A, S_A ver Fig. 2.7a) o bien, formando un cierto ángulo de inclinación (θ) con respecto a la normal al plano de las capas, ocasionando con ello que el espesor lamelar (*d*) sea menor a la longitud de la molécula en su conformación totalmente extendida (L) (p.ej. esméctico C, S_C ver Fig. 2.7b).

Existen diversas modificaciones esmécticas, las cuales pueden agruparse de acuerdo con el orden molecular en el interior de las capas, identificando así, a tres grupos principales.

El primer grupo está formado por aquellas mesofases que sólo poseen un orden orientacional de largo alcance pero ningún orden en cuanto a su posición, como es el caso de S_A y S_C representadas en la Fig. 2.7. En estas mesofases, las moléculas están orientadas a lo largo de un vector director **n** y la distribución lateral dentro de cada capa es al azar, de tal forma que las moléculas pueden girar libremente alrededor de sus propios ejes.



Figura 2.7 Orientación de las moléculas en las capas esmécticas (a) ortogonal y (b) inclinadas. L = longitud de la molécula y d = espesor de la capa.

Particularmente, una mesofase inclinada S_C puede ser identificada por POM debido a que exhibe dos texturas microscópicas naturales, es decir, texturas que son obtenidas a partir del líquido isotrópico o de la mesofase nemática. Dichas texturas son una de *schlieren* y otra de abanico cónico-focal. La textura *schlieren* es similar a la descrita para la fase nemática con la particularidad de que únicamente muestra la textura de cuatro bandas con un punto en común (ver Fig. 2.6a). Por otro lado, una textura de abanico cónico focal se caracteriza por contener ciertas discontinuidades ópticas que son observadas como líneas oscuras en forma de elipses e hipérbolas, las cuales forman dominios que consisten de dos conos con una base circular común. En una mesofase esméctica C, la textura de abanico cónico-focal se observa agrietada y de aspecto arenoso, dando una apariencia mal definida. El patrón de difracción de rayos-X característico de esta mesofase muestra una señal aguda e intensa en la región de los ángulos bajos y una señal difusa (señal ancha) a ángulos altos que indica la falta de orden al interior de las capas esmécticas [Gray y Goodby 1984].

En el segundo grupo están ubicadas las mesofases que además de la orientación molecular poseen cierto grado de orden en cuanto a su posición, estableciendo arreglos de tipo hexagonal dentro de las capas. A este grupo corresponden las mesofases esmécticas B, F e I (S_B , S_F y S_I respectivamente), cuyas estructuras son representadas en la Fig. 2.8. La mesofase S_B es de tipo ortogonal, mientras que S_F y S_I son del tipo inclinado. Estas mesofases inclinadas tienden a ser confundidas debido a que ambas exhiben texturas microscópicas naturales y paramorfóticas similares.



Figura 2.8 Mesofases esmécticas con organización molecular dentro de las capas.

Se dice que una textura es paramorfótica cuando se obtiene desde cualquier otra mesofase diferente a la nemática. Algunas de las texturas paramorfóticas observadas en estas mesofases son de mosaico, esferulítico, de abanico cónico-focal y de *schlieren*-mosaico. Además, los patrones de difracción de rayos-X de las mesofases $S_F y S_I$ también son similares mostrando en ambos casos dos señales bien definidas e intensas. Una señal a ángulos bajos que está relacionada con el espesor de las capas esmécticas y otra señal a ángulos altos que está asociada con el orden hexagonal dentro de las capas. La diferencia principal entre estas dos mesofases es que en S_F el hexágono está inclinado hacia las aristas mientras que en S_I está inclinado hacia los vértices [Gray y Goodby 1984].

Por último, el tercer grupo está formado por diversos arreglos mesomórficos con estructura de capa (lamelar) como los seis tipos representados en la Fig. 2.9, los cuales corresponden a las fases cristal-esmécticas B, G, J, E, K y H [Leadbetter, 1997]. Las estructuras de este grupo poseen un orden tridimensional dentro de las capas, en donde las moléculas han perdido la mayor parte de su libertad de rotación molecular. Más aún, con frecuencia son consideradas como verdaderos cristales desordenados o "cristales esmécticos" [Bertrand, 1996] con simetría hexagonal (B, G, J), ortorómbica (E) o monoclínica (H, K). Aún cuando estas mesofases conservan la estructura de capa, son menos fluidas que las mesofases de los dos grupos anteriores.



Figura 2.9 Cristales desordenados con estructura de capa "cristal-esméctico".

2.2.1.2 Cristales líquidos termotrópicos en moléculas con geometría discoide

En estas mesofases, cuyas primeras evidencias fueron reportadas por Chandrasekhar y col. (1977), los discos moleculares tienden a alinearse de forma que sus planos normales siguen una misma dirección. Existen dos grupos principales de simetrías discóticas, la fase nemáticadiscótica, N_D y las del tipo columnar, Col_X . En la nemática-discótica, las moléculas forman una fase altamente fluida con las normales de los discos alineadas sin guardar particularmente algún orden de largo alcance y el vector director, **n** es paralelo al plano normal molecular. En las fases de tipo columnar, las moléculas se agrupan en columnas formando arreglos cristalinos bi-dimensionales de diferentes simetrías, que pueden ser columnar hexagonal, Col_h , rectangular, Col_r u oblicuo, Col_{obl} como se muestra en la Fig. 2.10 [Eichhorn, H., 2000].



Figura 2.10 Mesofases discóticas de tipos nemática y columnares [Eichhorn, H., 2000].

2.2.2 Polímeros con propiedades de cristal líquido

No obstante que el fenómeno de "cristal líquido" fue observado inicialmente en moléculas pequeñas [Reinitzer, 1888], dicho comportamiento también ha podido observarse en algunos sistemas poliméricos [Finkelmann, 1987]. En estos sistemas, la capacidad de formar orden en el estado líquido está asociada con la presencia de segmentos rígidos (grupos mesogénicos) como parte de la cadena principal del polímero (CLPCP) o bien, como parte de una cadena lateral (CLPCL), como está representado en la Fig. 2.11.

2.2.2.1 Cristales líquidos poliméricos de cadena principal, CLPCP

Los mesógenos que forman la cadena principal en los CLPCP son por lo general grupos fenilenos que están unidos directamente cabeza a cola o bien, que están conectados por un grupo flexible espaciador, como por ejemplo un polimetileno [Ober y Bluhm, 1987]. En el primer caso el polímero exhibe una rigidez alta y con frecuencia, el comportamiento líquidocristalino se presenta a temperaturas cercanas o por encima del punto de degradación. En el segundo caso, la presencia del grupo espaciador favorece el movimiento de la cadena y el polímero posee cierto grado de flexibilidad, lo cual favorece la alineación de los mesógenos (ver Fig. 2.11a).





La formación de las mesofases LC en los sistemas CLPCP está asociada con la capacidad de empaquetamiento de las moléculas anisotrópicas y por tanto, la relación axial de los grupos mesógenos y el grado de flexibilidad de la cadena principal afectará la estabilidad de las mesofases presentes [Finkelmann, 1987].

Las características termotrópicas de los CLPCP fueron utilizadas inicialmente para reducir las temperaturas de procesamiento en la obtención de fibras altamente resistentes [Finkelmann, 1987] y para modificar el comportamiento mecánico de un material por efectos de su orientación molecular macroscópica [Ober y Bluhm, 1987]. Sin embargo, en la última década este interés ha estado dirigido principalmente hacia sus posibles aplicaciones en el campo de la electro-óptica. Por ejemplo, Lüssem y col. (1995; 1996) prepararon una serie de polímeros de cadena principal conteniendo arilenvinilenos unidos por cadenas flexibles de diferente longitud. Estos polímeros mostraron una mesofase esméctica A, cuyos grupos emisores eran fácilmente alineados mediante un proceso de frotamiento mecánico.

2.2.2.2 Cristales líquidos poliméricos de cadena lateral, CLPCL

Los CLPCL por su parte, están formados por una cadena principal, a la cual se encuentran unidos de forma lateral los grupos mesógenos a través de un grupo químico flexible espaciador (ver Fig.2.11b). En la preparación de estos polímeros, diversos sistemas poliméricos han sido utilizados. Algunos de los más comunes son los acrilatos y metacrilatos [Koltzenburg y col., 1998; Oriol y col., 2001], los polisiloxanos [Gray y col., 1989] y las vinilpiridinas [Navarro-Rodríguez y col., 1991; Bravo-Grimaldo, 1996], como se muestra en la Fig. 2.12.

Particularmente, los CLPCL derivados de los ácidos metacrílicos son especialmente interesantes por la relativa sencillez en su síntesis [Finkelmann, 1987]. Además, las cadenas polimetacrílicas son estables térmicamente, poseen alta resistencia mecánica [Sandler y Karo, 1974] y prácticamente no tienen interacción con la radiación electromagnética UV-vis, lo cual es útil en el estudio de las propiedades ópticas de los CLPCL con grupos mesogénicos luminiscentes como es el caso de los *p*-fenilenos.



Figura 2.12 Polímeros líquido-cristalinos de cadena lateral. M es el grupo mesogénico.

Al igual que los cristales líquidos termotrópicos observados en moléculas pequeñas, los polímeros líquido-cristalinos de cadena lateral pueden mostrar termotropismo múltiple. De tal forma que las variaciones de temperatura pueden provocar distintas transiciones térmicas de tipo nemático y esméctico. Una de las principales características de los CLPCL es que el orden en la mesofase está determinado por el grupo mesogénico involucrado [Ober y Weiss, 1990], el cual experimenta ciertas restricciones en cuanto al movimiento rotacional y traslacional dentro de la mesofase [Finkelmann, 1987]. Los grupos mesogénicos pueden ser de tipo calamítico, discótico o amfifílico. Algunos mesógenos calamíticos son ilustrados en la Fig. 2.13 [Gray y col., 1989].

Una gran parte de los CLPCL de tipo metacrílico reportados hasta la fecha han involucrado grupos mesogénicos de dos fenilenos [Duran y Strazielle, 1987; Nakano y col., 1993; Koltzenburg y col., 1998]. Existen pocos estudios que estén relacionados con mesógenos calamíticos de tres fenilenos [Oriol y col., 2001] o más, y ninguno que implique un estudio sistemático del comportamiento termotrópico y características ópticas de este tipo de moléculas.

$$-(CH_2)n - O - OCH_3$$
 (a)

$$- \underbrace{N - (CH_2)_6 O}_{N=N} N = N - \underbrace{NO_2}_{NO_2}$$
(b)

$$-O-(CH_2)_6-O-(CH_2)$$

Figura 2.13 Ejemplos de grupos mesogénicos de tipo calamítico.

Por otro lado, la estructura del grupo espaciador también tiene una importante contribución en las características termotrópicas del polímero. Al parecer, este grupo controla parcialmente las interacciones entre los grupos mesogénicos, asimismo permite disociar los movimientos de los mesógenos y de las cadenas poliméricas [Akiyama y col., 1999]. Un grupo espaciador frecuentemente utilizado es un polimetileno (CH₂) cuya longitud afecta la temperatura y el tipo de transiciones presentes. Por ejemplo, ha sido reportado que un espaciador con menos de seis unidades metilénicas favorece las mesofases nemáticas en tanto que, longitudes de cadena mayores favorece la formación de mesofases esmécticas [Dix, 1993]. No obstante que Gray y col. (1989) propusieron una longitud del espaciador mayor de tres metilenos como un pre-requisito para que exista un fenómeno mesomórfico, otros autores también han reportado características líquido-cristalinas aún en la ausencia de éste [Dix, 1993].

Los CLPCL han atraído fuertemente la atención debido principalmente a su gran potencial en diversas aplicaciones que incluye el almacenamiento de datos ópticos, dispositivos electroópticos, sensores, fases estacionarias para cromatografía, etc [Dix, 1993; Koltzenburg y col., 1998]. Este interés ha ido creciendo en los últimos años, particularmente en el campo de la óptica no-lineal, en el cual los cristales líquidos poliméricos podrían usarse para aplicaciones más específicas en amplificadores ópticos, deflectores láser, moduladores de luz ópticamente direccionados, etc. [PLC, CWRU, 2003].

2.3 Moléculas del tipo poli(p-fenileno), PPP

El poli(*p*-fenileno), PPP es un polímero rígido, insoluble y de excelente estabilidad térmica. Está formado de una serie de unidades bencénicas (fenilenos) unidas en posición *para* y posee una estructura electrónica π -conjugada, con electrones deslocalizados en toda la molécula. Exhibe además, propiedades ópticas luminiscentes similares a las observadas en el PPV [Burroughes y col. 1990]. Por ello, algunas veces ha sido considerado como un derivado del PPV, en donde el doble enlace ha sido suprimido [Segura, J.L., 1998]. Gran parte del potencial de aplicación tecnológica del PPP está relacionado con sus propiedades de emisión en la región espectral del azul y su capacidad de cambiar la longitud de onda de la emisión modificando su estructura química [Grem y Leising, 1993]. Por otro lado, cuando este polímero es tratado con agentes dopantes como por ejemplo con el AsF₅, puede presentar características electrónicas termotrópicas hacen del PPP un polímero con un amplio potencial de aplicación tecnológica. De aquí que haya sido elegido como el material base para efectuar este estudio sistemático que permitió combinar las características ópticas y el comportamiento termotrópico de materiales del tipo *p*-fenileno.

2.3.1 Rutas de síntesis

Para la obtención del PPP y sus derivados han sido reportadas diversas rutas de síntesis, directas e indirectas, como las que se muestran en la Fig. 2.14. Una de las primeras rutas directas (ver Fig. 2.14a), reportada por Kovacic y col. (1963), es la polimerización catiónica oxidativa del benceno en presencia de grandes cantidades de cloruro de cobre (II). Sin embargo, el producto obtenido de esta forma, presenta varias desventajas como son la presencia de defectos estructurales, longitudes de cadena del orden de oligómeros y finalmente, la imposibilidad de remover completamente el cloruro de cobre (II). Evidentemente, estas desventajas van en detrimento de las propiedades estructurales y electrónicas esperadas en el PPP. En otra ruta de síntesis (ver Fig. 2.14b), reportada por Yamamoto y col. (1977), el *p*-dibromobenceno es polimerizado en presencia de magnesio,

utilizando un catalizador de niquel. En este caso, el polímero precipita como un sólido cristalino de bajo peso molecular (del orden de 10-12 fenilenos). En los dos métodos anteriores, el PPP es obtenido como un sólido insoluble, no procesable y peso molecular relativamente bajo. Estas desventajas están relacionadas directamente con los problemas de solubilidad presentes durante la síntesis del polímero. Una alternativa para resolver estos problemas, es utilizar una ruta de síntesis indirecta, la cual involucra la síntesis de un polímero precursor soluble como se muestra en la Fig. 2.14c. Posteriormente, el polímero es sometido a un tratamiento térmico mediante el cual se obtiene el polímero conjugado [Ballard y col., 1988]. No obstante que este método permite obtener el PPP con apariencia física de polvos, películas o fibras [Gin y col., 1994], tiene como desventajas que la conversión del polímero precursor al polímero deseado puede no ser completa y además, que las irregularidades estructurales contenidas en el precursor son mantenidas como defectos no lineales en el polímero final [Ballard y col., 1988]. En el interés de resolver estos problemas vinculados con la regularidad estructural del PPP, otros investigadores ha reportado diversas modificaciones a la ruta de síntesis del polímero precursor [Gin y col., 1992, 1994; Mays, J. y col., 1999].



Figura 2.14 Rutas de síntesis del poli(*p*-fenileno). R = COCH₃, COOCH₃, etc.

Una segunda alternativa que minimiza los problemas de solubilidad durante la síntesis y el procesamiento del PPP, es la modificación de las unidades aromáticas (monómero) por la inserción de cadenas alquílicas, oxialquílicas u algún otro grupo promotor de la solubilidad [Vahlenkamp y col. 1994]. No obstante que el acoplamiento de los grupos laterales promueve la solubilidad del polímero sin que pierda la rigidez de las cadenas, estos grupos también afectan el comportamiento térmico y en general, las propiedades del polímero [Kakali y col., 1998]. Con frecuencia, la síntesis de estos polí(*p*-fenilenos) modificados, PPPm y de algunos otros polímeros relacionados ha sido efectuada por reacciones de acoplamiento, siguiendo el método de Suzuki (1981). De acuerdo con este método, como se muestra en la Fig. 2.15, las reacciones son catalizadas por un compuesto de paladio y ocurren por el acoplamiento entre ácidos borónicos y bromuros de arilo. Algunas de las características más atractivas de este tipo de reacción son el control de una estructura perfecta y procedimientos simples [Schlüter y Wegner, 1993].





2.3.2 Comportamiento termotrópico de poli(p-fenileno)s

No obstante que en los últimos años, una gran variedad de nuevas moléculas solubles del tipo *p*-fenileno han sido sintetizadas, existen pocos reportes acerca del comportamiento térmico y menos aún, de las propiedades mesomórficas de estos materiales. En este sentido, Schlüter y Wegner (1993) y más tarde Vahlenkamp y Wegner (1994) reportaron la fusión isotrópica de algunos poli(2,5-di alcoxi-*p*-fenileno)s solubles obtenidos de acuerdo con la ruta de síntesis de la Fig. 2.15b. Estos autores observaron además, dos transiciones térmicas en los polímeros, las cuales fueron asociadas con la presencia de fases líquido-cristalinas.

En otro estudio, Kallitsis y col. (1997) observaron características líquido cristalinas en polímeros solubles con segmentos rígidos de tres o de cinco fenilenos unidos lateralmente a una cadena principal polimetilénica. Sin embargo, estos autores no reportaron los tipos de estructuras mesomórficas involucradas. Por otro lado, Kakali y col. (1998) también observaron transiciones térmicas múltiples en polímeros con tri- y penta(alcoxi-*p*-fenilenos) como parte de la cadena principal. Con base en la información estructural obtenida por difracción de rayos-X, estos autores propusieron diversas microestructuras de capa cuya naturaleza específica no fue identificada.

Finalmente, otra serie de polímeros de cadena principal que también han involucrado penta(*p*-fenilenos) fue reportada por Kostandakopoulou y col. (1998). En dicho trabajo, fue estudiado el comportamiento térmico de estos polímeros utilizando diferentes tipos de cadena lateral (alquil u oxialquílica) y longitudes del grupo espaciador. A pesar de que estos autores reportaron varias transiciones térmicas tanto en los sistemas poliméricos como oligoméricos, no evaluaron las propiedades líquido-cristalinas en detalle, sino que su interés estuvo dirigido principalmente a las características ópticas de estos materiales en solución.

Por otro lado, también existen diversos estudios del comportamiento térmico de cristales líquidos poliméricos de cadena lateral, en los cuales el grupo mesogénico es de estructura calamítica como por ejemplo, los bifenilenos [Duran y Strazielle, 1987; Koltzenburg y col., 1998] y los terfenilenos [Oriol y col., 2001] mostrados en la Fig. 2.13.
En el caso particular de los mesógenos bifenilénicos, Percec y col. (1991) observaron dos transiciones térmicas durante el enfriamiento y el calentamiento de una serie de polimetacrilatos con grupos bifenilenos laterales. Estas transiciones fueron asociadas con mesofases de tipo esméctico A y esméctico X. Por su parte, Koltzenburg y col. (1998) estudiaron sistemas poliméricos similares y reportaron que las diversas mesofases de tipo nemático y esméctico A se desarrollaban como función de la longitud del grupo espaciador (cadena oxialquílica). En donde, la mesofase esméctica A solamente era observada para longitudes del espaciador mayores a 4 metilenos.

En relación con los terfenilenos, Oriol y col. (2001) reportaron una buena estabilidad térmica para una serie de monómeros y polímeros líquido-cristalinos de metacrilatos con terfenilenos como grupos mesogénicos (ver Fig. 2.13c). Estos autores reportaron además, la presencia de un fenómeno de mesomorfismo en estos sistemas poliméricos, en donde las texturas de *schlieren* y cónico focal observadas fueron asociadas con mesofases de tipo nemático y esméctico A, respectivamente. Estas mesofases fueron corroboradas por los patrones de difracción de rayos-X característicos. Por último, Oriol y col. (2001) también reportaron algunas características de estos polímeros, como por ejemplo que cristalizan por enfriamiento del fundido, que muestran solubilidad baja y que pueden formar agregados.

2.3.3 Propiedades ópticas del PPP y sus derivados

Grem y col. (1993;1995) estudiaron las propiedades electroluminiscentes del PPP obtenido desde un polímero precursor (ver secc. 2.3.1). Estos autores reportaron por primera vez una emisión azul (de alta energía) en un LED construido a base de un polímero π -conjugado, como es el poli(*p*-fenileno). No obstante, como fue mencionado anteriormente, este polímero presenta fuertes problemas de solubilidad, por lo cual sus derivados solubles han atraído más la atención en los últimos años, como por ejemplo aquellos modificados con cadenas alquílicas u oxialquílicas. Estos PPP modificados, además de ser estables térmicamente, ofrecen la posibilidad de cambiar el color de la emisión [Segura, J.L., 1998]. Evidentemente, la inserción de grupos solubles en el PPP modifica sus propiedades de conductividad, siendo menos drástico el cambio en el caso de los PPPm modificados con cadenas oxialquílicas que con sus equivalentes alquílicas [Segura, J.L., 1998].

Aún cuando varios PPPm modificados con grupos oxialquílicos han sido obtenidos utilizando reacciones de acoplamiento entre ácidos borónicos y bromuros de arilo (ver secc. 2.3.1), solamente algunos de ellos han sido caracterizados en cuanto a sus propiedades ópticas de absorción/emisión y aplicación potencial en dispositivos luminiscentes. Por ejemplo, Vahlenkamp y col. (1994) únicamente reportaron valores de emisión alrededor de λ =410 nm en poli(2,5-di alcoxi-*p*-fenileno)s solubles. En otro estudio, Cimrová y col. (1996) reportaron una emisión de luz polarizada a partir de un PPPm modificado con cadenas iso-pentoxi. En la construcción del LED, estos autores utilizaron películas del PPPm obtenidas por la técnica de Langmuir y Blodgett (ver secc. 2.1.2) y además, asociaron la emisión de luz polarizada con cierta orientación en la película del PPPm soluble. Otros trabajos han demostrado una eficiencia cuántica elevada en dispositivos electroluminiscentes basados en poli(*p*-fenileno)s modificados [Stampfl y col., 1995; Yang y col., 1996].

Por otro lado, estos sistemas modificados también presentan otras características que afectan directamente las propiedades de conductividad de los polímeros. Por ejemplo, la variación de los ángulos de torsión de anillos consecutivos, la deslocalización electrónica y las interacciones electrostáticas al interior de la molécula, la naturaleza y la posición de los grupos sustituyentes, etc., son algunas de las características que hacen de los PPPm sistemas complejos, difíciles de entender y de estudiar, incluso desde un punto de vista fenomenológico. A este respecto, Athouël y col. (1997 y 1999) propusieron a los sistemas oligoméricos como una alternativa para entender con mayor claridad las propiedades de conductividad de los materiales orgánicos. El estudio de los oligómeros conjugados parece atractivo porque estos materiales pueden ser obtenidos con alta pureza y con estructura química y longitudes de conjugación bien definidas [Zojer y col., 1999].

Athouël y col. (1997 y 1999) estudiaron las propiedades ópticas de oligo(*p*-fenileno)s de tres, cuatro, seis y ocho ciclos aromáticos. Utilizando la técnica de *evaporación a alto vacío* (ver secc. 2.1.1), estos autores prepararon una serie de películas en diversos sustratos como vidrio,

26

dióxido de silicio y silicio monocristalino. Con base en la caracterización espectroscópica de sus materiales, Athouël y col. sugirieron que basta una conjugación de 8 ciclos aromáticos para obtener una respuesta electro-óptica similar a un PPP de alto peso molecular. Propuesta que está en ligera discordancia con los 10 ciclos aromáticos propuestos más tarde por Seoul y col. (2002).

A pesar de los excelentes resultados en las propiedades de emisión, los oligo(*p*-fenileno)s estudiados por Athouël y col. (1997; 1999) aún presentan el problema de ser insolubles. Por lo que, al igual que en los polímeros modificados PPPm, la inserción de cadenas alquílicas u oxialquílicas puede considerarse como una opción para resolver estos problemas de solubilidad. Sin embargo, no existen muchos estudios en cuanto a oligo(*p*-fenileno)s modificados se refiere. En los estudios reportados, los oligómeros han sido considerados más bien como precursores en la obtención de moléculas poliméricas. Este es el caso de Konstandakopoulou y col. (1998), quienes sintetizaron algunos penta(*p*-fenileno)s similares a los propuestos en este trabajo, pero no estudiaron con mayor detalle sus propiedades CL. Algunos casos similares son encontrados en los trabajos reportados por Kallitsis y col. (1998).

Justificación del trabajo de Tesis

Ha sido reportado que las moléculas de tipo p-fenileno poseen características luminiscentes [Grem y col., 1993;1995] y al mismo tiempo, son capaces de desarrollar fases líquidocristalinas termotrópicas (nemática y esmécticas) [Kallitsis y col., 1997; Oriol y col., 2001]. La combinación de estas dos propiedades le confiere a estos materiales el potencial para ser utilizados en aplicaciones específicas (p. ej. en la fabricación de dispositivos emisores de luz linealmente polarizada que en determinado momento permitiría eliminar a los polarizadores convencionales). A pesar de que en los últimos años, gran variedad de nuevas moléculas solubles del tipo p-fenileno han sido sintetizadas, existen pocos reportes acerca del comportamiento térmico y menos aún, de las propiedades mesomórficas de estos materiales.

Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo fue propuesta la síntesis y la caracterización de una serie de oligómeros y polímeros *p*-fenilénicos con posibilidad de exhibir las dos propiedades mencionadas. Los oligo(*p*-fenileno)s simétricos sintetizados tienen una estructura química tipo rodillo (*rod-like*), cuya geometría favorece la formación de mesofases calamíticas termotrópicas. Es bien sabido que las propiedades de emisión luminiscente dependen de la longitud de conjugación de la molécula, por lo que se plantea el estudio de oligómeros de 3, 5 y 7 fenilenos unidos en posición *para* modificados con cadenas oxialquílicas de diferente longitud, esto último con la finalidad de promover la solubilidad del sistema. Por otro lado, de acuerdo con estudios preliminares que sugirieron propiedades mesomórficas en los trímeros y pentámeros, mesógenos de este tipo fueron considerados como una opción viable para obtener cristales líquidos poliméricos de cadena lateral (CLPCL) con características mesomórficas y luminiscentes. Dado que los mesógenos de un CLPCL se encuentran injertados lateralmente a la cadena principal a través de un grupo flexible espaciador, fueron elegidos espaciadores relativamente largos (11 y 12 carbonos) para evitar cualquier impedimento estérico que limitara o perturbara los probables estados de orden.

La caracterización sistemática de estos materiales, como ha sido planteado en este trabajo, podría contribuir a esclarecer la relación que existe entre la estructura química de este tipo de moléculas y sus propiedades termotrópicas/ópticas, lo cual es importante para optimizar el uso de estos materiales así como proyectar nuevas y mejores aplicaciones.

Hipótesis

Puesto que las moléculas tipo rodillo (*rod-like*) formadas por una parte rígida y otra flexible son capaces de presentar arreglos moleculares en el estado líquido (mesomorfismo), se espera que los oligo(alquiloxi-*p*-fenileno)s, propuestos como materiales de estudio en la presente investigación, desarrollen fases líquido-cristalinas termotrópicas. Asimismo, debido a que el segmento rígido está formado por unidades *p*-fenilénicas con una estructura π -conjugada, se piensa que estos materiales también exhibirán propiedades ópticas de absorción y emisión de radiación UV-vis interesantes.

Además, ya que las características termotrópicas de un cristal líquido polimérico (CLP) dependen de forma importante del mesógeno involucrado, se espera que la inserción de mesógenos oligo(alquiloxi-*p*-fenileno)s a una matriz polimérica metacrílica dará lugar a nuevos cristales líquidos poliméricos de cadena lateral que desarrollen mesomorfismo termotrópico. Se considera que los grupos espaciadores utilizados son suficientemente largos (cadenas oxialquílicas de 11 y 12 carbonos), de tal forma que no afectan los posibles estados de orden observados en los mesógenos involucrados.

Objetivo

Estudiar el comportamiento termotrópico y las propiedades ópticas luminiscentes de oligo(*p*-fenileno)s de 3, 5 y 7 anillos aromáticos modificados con cadenas oxialquílicas de diferente longitud así como, evaluar las características termotrópicas de dos CLPCL de tipo metacrílico con mesógenos tri y penta(*p*-fenileno)s tipo rodillo, con el fin de contribuir al mejor entendimiento de la relación estructura/propiedades de estos materiales.

CAPÍTULO 3. Parte experimental. Materiales, procedimientos de síntesis y técnicas de análisis

Este capítulo está dividido en dos secciones principales, en las cuales son expuestas la metodología experimental correspondiente a la síntesis de nuevos materiales de tipo *p*-fenileno (primera sección) y las técnicas de análisis utilizadas para su caracterización química, fisicoquímica y óptica (segunda sección).

3.1 Materiales y procedimientos de síntesis

En términos generales, los procedimientos utilizados en la síntesis de nuevas moléculas del tipo PPP involucraron reacciones de Williamsom [Smith y March, 2001], de formación de ácidos aril-borónicos desde bromuros de arilo [Miyaura y Suzuki, 1995] y de acoplamiento catalizadas con Paladio [Miyaura y col.,1981]. Además, con la finalidad de evitar cualquier confusión en relación con la identificación de las moléculas obtenidas, a cada una de ellas se le ha asignado arbitrariamente una clave diferente según puede consultarse en las Tablas 3.1 (pág. 31) y 3.2 (pág. 39).

3.1.1 Reactivos y disolventes

Los reactivos y los disolventes fueron adquiridos en Aldrich, Co. y en ciertos casos en J.T. Baker. A menos que se indique lo contrario, estos fueron utilizados como se recibieron.

Los reactivos utilizados fueron hidroquinona, 1,4-bromofenol, 4,4'-bromofenilfenol, ácido 1,4-bromofenilborónico, 1,12-dibromododecano, 1-bromo-n-alcano (n=3, 4, 8, 10, 12, 14, 16), 1,11-bromoundecanol, hidróxido de sodio, ácido clorhídrico (37% vol), carbonato de sodio, butilitio 1.6M en hexanos, tri-isopropilborato, ácido metacrílico, sulfato de magnesio, tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0), Bromo molecular, trietilamina, cloruro de metacriloilo. Los disolventes utilizados fueron dimetilformamida (DMF), dimetoxietano (DME), cloruro de

metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, heptano, tetrahidrofurano (THF), tolueno, benceno, metanol, etanol, hexanos, éter etílico, cloroformo-*d* y THF-*d*. El THF fue destilado desde un complejo de sodio/benzofenona inmediatamente antes de su uso.

3.1.2 Síntesis de oligo(p-fenileno)s simétricos

La estructura química de los oligómeros del tipo PPP obtenidos en este trabajo, puede representarse de forma general por el Esquema 3.1, en donde x indica los ciclos aromáticos a cada lado del anillo central y $\mathbf{R_1}$, $\mathbf{R_2}$ y $\mathbf{R'}$ corresponden a los diferentes tipos de cadenas oxialquílicas que modifican el segmento rígido. En la Tabla 3.1 se muestran las características de los oligómeros simétricos; nótese que en este caso $\mathbf{R_1}$ y $\mathbf{R_2}$ son iguales.



Esquema 3.1

Tabla 3.1 Características de los oligómeros simétricos de tipo PPP

Clave	x	R ₁ =R ₂	R'	Peso molecular g/gmol
oF314s-0	1	-O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	Н	655.06
oF316s-0	1	-O(CH ₂) ₁₅ CH ₃	Н	711.17
oF314s-4	1	-O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	799.27
oF58s-4	2	-O(CH ₂) ₇ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	783.15
oF510s-4	2	-O(CH ₂) ₉ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	839.25
oF512s-4	2	-O(CH ₂) ₁₁ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	895.36
oF514s-4	2	-O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	951.47
oF516s-4	2	-O(CH ₂) ₁₅ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	1007.58
oF714s-4	3	-O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	1103.67
oF716s-4	3	-O(CH ₂) ₁₅ CH ₃	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	1159.77

o=oligo, F=fenilen, 3, 5 o 7=número de fenilenos, 8-16=longitud de las cadenas terminales, s=simétrico, -0=no sustituidos y -4=sustituidos con un grupos butoxi.

Tri(p-fenileno)s simétricos

El procedimiento de síntesis para la obtención de los tri(*p*-fenileno)s simétricos está representado en la Fig. 3.1. Como puede observarse en esta figura, la síntesis de cada tri(*p*-fenileno) requirió de diversas etapas y la estructura de cada uno de los compuestos intermediarios dependió de la longitud de las cadenas oxialquílicas laterales del trímero (14 ó 16 carbonos). Con el propósito de ilustrar un procedimiento típico, solamente será descrita la obtención de los intermediarios asociados con cadenas tetradeciloxialquílicas, aunque el procedimiento es similar para otras longitudes de cadena como puede consultarse en Larios-López y col. (2003).



Figura 3.1 Síntesis de los tri(*p*-fenileno)s simétricos. (i)NaOH, DMF, BrC_nH_{2n+1}; (ii)BuLi, [(CH₃)₂CHO]₃B, THF, HCl; (iii)Na₂CO₃, Benceno, [P(C₆H₅)₃]₄Pd(0); (iv)CCl₄, Br₂.

1,4-dibutoxibenceno (1)

En un matraz de 500 mL equipado con un condensador y una trampa de humedad con CaCl₂, fueron agregados 150 mmol de hidroquinona, 364 mmol de NaOH y 90 mL de dimetilformamida (DMF). Posteriormente, 33 mL de 1-bromobutano fueron agregados al matraz de reacción y el sistema fue calentado hasta 90°C utilizando un baño de aceite. Al inicio, la mezcla de reacción tenía un color guinda, el cual viró a café conforme transcurrió la reacción. Después de 22 horas, el baño de aceite fue removido. Luego que el sistema alcanzó la temperatura ambiente (Ta), 250 mL de agua destilada con hielo fueron agregados, observándose la formación de un precipitado rosa pálido. El precipitado fue recuperado por filtración y lavado con 300 mL de una mezcla de metanol/agua (1:2). El 1,4-dibutoxibenceno (el precipitado) fue lavado una vez más con agua destilada y fue secado a temperatura ambiente en vacío durante 25 horas. El rendimiento de la reacción fue de 80 %.

1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno (2)

En un matraz bola de un litro fueron colocados 52.6 mmol de **1** y 290 mL de CCl_4 , obteniéndose una solución homogénea de color café claro. Enseguida, 132 mmol de Br_2 fueron adicionados al matraz de reacción y el sistema fue calentado lentamente hasta 80°C. Transcurrido el tiempo de reacción (24h), el disolvente fue removido en el rotavapor y el producto fue purificado en una columna empacada con silica-gel, utilizando una mezcla de CCl_4 :heptano (2:1) como eluente. El producto puro fue obtenido como cristales blancos y el rendimiento de la reacción fue superior al 90%.

Acido 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico (3)

En un matraz de tres bocas de un litro, perfectamente seco y con atmósfera inerte (argón) fueron agregados 20 mmol de 2 y 260 mL de THF seco. Esta mezcla fue enfriada hasta -78°C utilizando un baño de etanol/hielo seco. Posteriormente, 25 mL de una solución de Butilitio 1.6 M en hexanos fueron adicionados gota a gota. Terminada la adición, el sistema fue mantenido a -78°C por dos horas. Enseguida, una mezcla de 40 mL de tri-isopropilborato en 80 mL de THF fue agregada muy lentamente al matraz de reacción. Después de tres horas de haber terminado la adición de la segunda mezcla, el baño de enfriamiento fue removido y el sistema fue mantenido en agitación a temperatura ambiente por 15 horas. Finalmente, la mezcla de reacción fue hidrolizada con 250 mL de HCl 2N y agitada por 3 horas más. Para la

33

recuperación del producto, el contenido del matraz de reacción fue colocado en un embudo de separación conteniendo 300 mL de éter y 50 mL de agua. La fase orgánica fue lavada dos veces con agua destilada y los disolventes fueron removidos en el rotavapor. El producto fue lavado abundantemente con CH_2Cl_2 y una vez seco, fue disuelto en THF, filtrado y recuperado como un polvo blanco con un rendimiento aproximado del 30%.

4-tetradeciloxibromobenceno (4)

En un matraz de 250 mL, acondicionado con un condensador, agitación magnética y una trampa de CaCl₂ para mantener el sistema libre de humedad, fueron agregados 40.5 mmol de 1,4-bromofenol, 40.5 mmol de 1-bromotetradecano, 48.6 mmol de NaOH y 15 mL de DMF. La mezcla fue mantenida en agitación a 115°C por 24 horas. Terminada la reacción, el baño de aceite fue removido y el sistema alcanzó la temperatura ambiente. El contenido del matraz fue vertido en 300mL de agua destilada fría y mantenido en agitación por una hora. El producto fue recuperado por filtración y recristalizado dos veces desde etanol (EtOH). El rendimiento de la reacción fue superior al 80 %.

Acido 4-Tetradeciloxifenilborónico (5)

El procedimiento es similar al descrito para el compuesto **3**. En este caso fueron utilizados 13.5 mmol de **4**, 200 mL de THF seco, 15 mmol de butlilitio 1.6 M en hexanos y 30 mmol de tri-isopropilborato en 50 mL de THF seco. La hidrólisis fue efectuada con 45 mL de HCl 2N. El rendimiento de la reacción fue del 60%.

4-Tetradeciloxi-4'-bromobifenilo (6)

El procedimiento es similar al descrito para el compuesto 1. Los reactivos utilizados en este caso fueron 60.2 mmol de 4,4'-bromofenilfenol, 66.2 mmol de 1-bromotetradecano, 66.3 mmol de NaOH y 20 mL de DMF. El producto fue obtenido como hojuelas de color blanco nacarado y el rendimiento de la reacción fue superior a 80%.

1,4-bis(4-tetradeciloxifenil)benceno (oF314s-0)

En un matraz de dos bocas de 100 mL acondicionado con un condensador y un embudo de adición fueron colocados 1.34 mmol de 6, 20 mL de di-metoxietano (DME), 6.7 mL de Na₂CO₃ 2M y 15 mg del catalizador tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0). La mezcla fue desgasificada, saturada con argón y calentada hasta 90°C. Una segunda mezcla constituida por

1.49 mmol de 5 en DME/etanol (5/2), previamente desgasificada y saturada con argón, fue adicionada lentamente al matraz de reacción. El sistema fue mantenido a 90°C durante 20 h. Posteriormente, el producto fue extraído con éter en un embudo de separación, lavado tres veces con agua destilada y purificado por cristalización desde dioxano en ebullición. El rendimiento de la reacción fue de 62%.

1,4-bis(4'-hexadeciloxifenil)benceno (oF316s-0)

De forma similar a la descrita para el **oF314s-0**, este tri(*p*-fenileno) fue sintetizado siguiendo la ruta mostrada en la Fig. 3.1. Este trímero fue obtenido con un rendimiento del 72%. Cabe señalar que en este caso fue utilizado el 1-bromohexadecano en la primera etapa (i) de síntesis y por tanto, los intermediarios 4, 5 y 6 requeridos para obtener el **oF316s-0** estuvieron modificados con cadenas hexadeciloxialquílicas laterales.

1,4-bis(4'-tetradeciloxifenil)-2,5-dibutoxibenceno (oF314s-4)

En un matraz de tres bocas acondicionado con un condensador y un embudo de adición fueron colocados 3.8 mmol de 4, 75 mL de benceno, 19 mL de Na₂CO₃ 2M y 150 mg del catalizador tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0). La mezcla fue desgasificada, saturada con argón y calentada hasta 80°C. Una segunda mezcla constituida por 1.6 mmol de 3, 10 mL de benceno y 10 mL de etanol, previamente desgasificada y saturada con argón, fue adicionada lentamente al matraz de reacción. Terminada la adición, la reacción fue mantenida a reflujo durante cinco horas, después de lo cual el baño de aceite fue removido. La mezcla de reacción fue colocada en un embudo de separación conteniendo 200 mL de agua destilada. La fase orgánica fue lavada dos veces con agua destilada y enseguida, los disolventes fueron removidos en el rotavapor. El sólido fue disuelto en CH_2Cl_2 , pasado por una columna corta empacada con sílica gel y posteriormente, fue precipitado con EtOH. El producto fue recuperado por filtración y secado a temperatura ambiente en vacío. El rendimiento de la reacción fue de 13%.

Penta(p-fenileno)s simétricos

La obtención de estos oligo(p-fenileno)s fue efectuada de acuerdo con las dos rutas de síntesis mostradas en la Fig. 3.2. Mientras que la ruta A requiere de los nuevos compuestos 7 y 8, cuyos procedimientos serán descritos a continuación, en la ruta B se utilizan los intermediarios 3 y 6 obtenidos previamente en la síntesis de los tri(p-fenileno)s.



Figura 3.2 Rutas de síntesis de los penta(p-fenileno)s simétricos. (i)NaOH, DMF, BrC_nH_{2n+1};
(ii) Anhidrido acético, H₂SO₄ (iii)Na₂CO₃, Benceno, [P(C₆H₅)₃]₄Pd(0).

4-acetoxi-(4'-bromofenil)fenol (7)

En un matraz de 100 mL fueron mezclados 17.3 mmol de 4,4'-bromofenilfenol, 11 mL de anhídrido acético y 3 gotas de ácido sulfúrico. La mezcla resultante fue mantenida en agitación a 60°C por una hora. Después fue enfriada a temperatura ambiente, diluida con 50 mL de agua fría y mantenida en agitación por 24 horas más, observándose la formación de un precipitado blanco. El sólido fue recuperado por filtración, lavado con metanol y recristalizado desde hexano. El producto fue obtenido con un rendimiento de 77%.

1,4-bis(4'-acetoxibifenil)-2,5-dibutoxibenceno (8)

En un matraz de tres bocas de 250 mL equipado con un agitador magnético, un condensador de reflujo y una línea de atmósfera de argón fueron colocados 7.35 mmol del compuesto 7, 3.08 mmol de 3 y 0.2 mmol de tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0). El sistema fue

desgasificado y saturado con argón antes de que 15 mL de tolueno y 6.5 mL de una solución de Na₂CO₃ 2M fueran agregados. La reacción fue mantenida a reflujo durante 24 horas y después fue enfriada hasta la temperatura ambiente. El sólido precipitado fue recuperado por filtración y lavado con metanol y con hexano. Por último, el sólido fue recristalizado desde una mezcla de tolueno/hexano en ebullición, obteniéndose cristales blancos en forma de agujas con un rendimiento mayor a 45%.

1,4-bis(4'-tetradeciloxibifenil)-2,5-dibutoxibenceno (oF514s-4)

De acuerdo con la ruta B, el procedimiento es similar al descrito para el compuesto **oF314s-4**. La primer mezcla consistió de 5 mmol del compuesto **6**, 100 mL de benceno, 25 mL de Na₂CO₃ 2M y 200 mg del catalizador tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0). La segunda mezcla consistió de 2.1 mmol de **3**, 10 mL de benceno y 10 mL de etanol. En la purificación del producto, la fase orgánica fue lavada dos veces con agua destilada y los disolventes fueron removidos en el rotavapor. El sólido obtenido fue pasado por una columna empacada con sílica-gel utilizando una mezcla de cloroformo/hexano (2:1) y el producto disuelto en CH₂Cl₂ fue precipitado dos veces con etanol agregado gota a gota. El producto fue recuperado por filtración y secado a 50°C en vacío. El rendimiento de la reacción fue de 21%.

1,4-bis(4'-n-alquiloxibifenil)-2,5-dibutoxibenceno (oF5ns-4)

Siguiendo un procedimiento típico para la ruta A, en un matraz de 250 mL equipado con un condensador y agitación magnética fueron colocados 1 mmol del compuesto **8**, 3 mmol del 1-bromo-n-alcano, 1/3 mmol de TBAH, 10 mmol de NaOH y 50 mL de DMF. La mezcla de reacción fue desgasificada, saturada con argón y mantenida libre de humedad (utilizando una trampa con CaCl₂ o un globo con argón). Posteriormente, esta mezcla fue calentada hasta 95°C y mantenida en agitación a esta temperatura durante 48 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, el sistema fue enfriado hasta la temperatura ambiente y el precipitado, recuperado por filtración, fue lavado con agua abundante hasta pH neutro. Una vez seco, el sólido fue pasado por una columna empacada con sílica-gel utilizando cloroformo como eluente y el producto fue precipitado con metanol adicionado gota a gota. De esta forma fue posible obtener un producto puro con rendimientos desde 55 hasta 90% dependiendo del 1-bromo-n-alcano utilizado.

Hepta(p-fenileno)s simétricos

Los hepta(p-fenileno)s oF714s-4 y oF716s-4 fueron obtenidos siguiendo la ruta de síntesis mostrada en la Fig. 3.3. Los procedimientos para obtener los intermediarios 3 y 6 requeridos ya fueron descritos previamente y el intermediario 9 fue obtenido de acuerdo con el siguiente procedimiento.

1-(4-tetradeciloxifenil)-4-(4-bromofenil)benceno (9)

En un matraz de 500 mL, equipado con un condensador de reflujo, un embudo de adición y atmósfera inerte de argón, fueron introducidos 20 mmol de **6**, 100 mL de benceno, 800 mg de $[P(C_6H_5)_3]_4Pd(0)$ y 14 mL de Na₂CO₃ 2M. La mezcla fue desgasificada y calentada hasta 80°C. Posteriormente, una segunda mezcla formada por 12 mmol de ácido 1,4-bromofenil borónico, 10 mL de benceno y 10 mL de etanol fue adicionada lentamente al matraz de reacción. El sistema fue mantenido en agitación a 80°C durante 3 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, el sistema fue enfriado hasta la temperatura ambiente, observándose la presencia de un precipitado, el cual fue recuperado por filtración y lavado tres veces con agua destilada. Posteriormente, este sólido fue puesto en tetracloruro de carbono a reflujo, recuperado por filtración y puesto a secar en vacío. El rendimiento de la reacción fue de 33%.



Figura 3.3 Rutas de síntesis de los hepta(*p*-fenileno)s simétricos. (i) Na₂CO₃, Benceno, $[P(C_6H_5)_3]_4Pd(0).$

1,4-bis(4"-tetradeciloxiterfenil)-2,5-dibutoxibenceno (oF714s-4)

El procedimiento es similar al descrito para el compuesto **oF314s-4**, con la diferencia de que para la primera mezcla fueron utilizados 4 mmol de **9**, 150 mL de benceno, 3.4%mol de $[P(C_6H_5)_3]_4Pd(0)$ y 20 mL de Na₂CO₃ 2M. En tanto que la segunda mezcla consistió de 2 mmol de **3**, 10 mL de etanol y 10 mL de benceno. El tiempo de reacción fue de 24 horas y la recuperación del producto fue efectuada de la siguiente forma. El producto fue extraído con éter en un embudo de separación y lavado con agua destilada. Una vez que los disolventes fueron removidos en el rotavapor, el producto fue purificado en una columna empacada con sílica gel utilizando CCl₄:heptano (2:1) y CH₂Cl₂ como eluentes. El producto fue obtenido con un rendimiento apenas de 1.5%.

1,4-bis(4"-hexadeciloxiterfenil)-2,5-dibutoxibenceno (oF716s-4)

De forma similar a la descrita para el **oF714s-4**, este hepta(p-fenileno) fue sintetizado siguiendo la ruta mostrada en la Fig. 3.3 y fue obtenido con un rendimiento de 2%. Cabe señalar que en este caso fue utilizado el 1-bromohexadecano en la síntesis del intermediario **6** y por tanto, el intermediario **9** requerido para obtener el **oF716s-4** estuvo modificado con cadenas hexadeciloxialquílicas laterales.

3.1.3 Síntesis de oligo(p-fenilenos) asimétricos

La estructura química de los oligómeros asimétricos sintetizados es similar a la representada por el Esquema 3.1. A diferencia de los oligómeros simétricos descritos previamente, R_1 es diferente de R_2 como puede observarse en la Tabla 3.2. En las claves asignadas, la letra "a" indica el carácter asimétrico de la molécula, en tanto que Br u OH se refiere al bromo o al grupo hidróxido ubicado en la posición ω de una de las cadenas oxialquílicas laterales del oligómero.

		C		1	
Clave	X	R ₁	R ₂	R'	
oF3Bra-0	1	-O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	-O(CH ₂) ₁₂ Br	Н	
oF5OHa-4	2	-O(CH ₂) ₁₃ CH ₃	-O(CH ₂) ₁₁ OH	-O(CH ₂) ₃ CH ₃	

 Tabla 3.2 Características de los oligómeros asimétricos de tipo PPP.

La síntesis del tri(*p*-fenileno) asimétrico **oF3Bra-0** fue efectuada mediante tres reacciones básicas, como está representado en la Fig. 3.4. En tanto que para el penta(*p*-fenileno) **oF5OHa-4** se siguió la ruta de síntesis representada en la Fig. 3.5 (pág. 41). A continuación se describen los procedimientos utilizados para obtener los diversos intermediarios requeridos.

4-ω-bromododeciloxi-1-bromobenceno (10)

En un matraz de 250 mL fueron mezclados 34.7 mmol de 1-bromofenol, 43.25 mmol de NaOH y 15 mL de DMF. Posteriormente, esta mezcla fue adicionada lentamente a una segunda mezcla de 104 mmol de 1,12-dibromododecano en 25 mL de DMF. El sistema de reacción fue calentado a una temperatura de 100°C durante 15 horas con agitación vigorosa y atmósfera de argón. Transcurrido el tiempo de reacción, el baño de aceite fue removido y cuando la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente, fue vertida en 450 mL de agua destilada fría. El sólido precipitado fue recuperado por filtración y lavado repetidas veces con MeOH. El producto puro fue obtenido como un polvo blanco.



oF3Bra-0

Figura 3.4 Síntesis del tri(*p*-fenileno) oF3Bra-0. (i) NaOH, DMF; (ii) BuLi, THF, [(CH₃)₂CHO]₃B; (iii)Na₂CO₃, THF, [P(C₆H₅)₃]₄Pd(0).

40

Acido 4'-tetradeciloxibifenil borónico (11)

El procedimiento es similar al descrito para el compuesto **3**. Sin embargo, debido a algunos problemas de solubilidad, la solución de BuLi fue agregada a -20° C. Para esta reacción fueron utilizados 11.23 mmol del compuesto **6** en 200 mL de THF, 14.5 mmol de BuLi y 6mL de triisopropilborato en 60 mL de THF. La hidrólisis fue efectuada con 40 mL de HCl 2N. El rendimiento de la reacción fue mayor a 30%.

4(4-\omega-bromododeciloxifenil)-1-(4-tetradeciloxifenil)benceno (oF3Bra-0)

En un matraz de dos bocas acondicionado con un condensador de reflujo, un agitador magnético y una llave para gas inerte (argón) fueron mezclados 3.3 mmol del compuesto **10**, 3 mmol del compuesto **11**, 20 mL de una solución de Na₂CO₃ 2M y 23 mL de THF. Esta mezcla fue desgasificada y saturada dos veces con argón antes de adicionar 35 mg del catalizador tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0). El sistema fue calentado hasta 80°C y mantenido en agitación vigorosa durante 24 horas. Terminado el tiempo de reacción, el sistema fue enfriado a temperatura ambiente. Posteriormente, 50 mL de agua destilada fueron adicionados al matraz de reacción, observándose un precipitado verde pálido. Este sólido fue recuperado por filtración y lavado con 100 mL de metanol. El producto fue purificado por recristalización en dioxano caliente y el rendimiento fue superior a 60%.



Figura 3.5 Ruta de síntesis del penta(p-fenileno) oF5OHa-4. (i) NaOH, DMF.

1-(4'-tetradeciloxibifenil)-4-(4'-hidroxibifenil)-2,5-dibutoxibenceno (12)

En un matraz de 250 mL fueron colocados 0.778 mmol del compuesto 8, 2.5 mmol de NaOH, 0.29 mmol de TBHA y 38 mL de DMF. La mezcla permaneció en agitación a temperatura ambiente por 30 minutos, enseguida fue calentada hasta 95°C. Después de 6 horas, 0.776 mmol de 1-bromotetradecano fueron adicionados lentamente al matraz de reacción. Transcurrido el tiempo de reacción (24 horas), el sistema fue enfriado hasta la temperatura ambiente y la DMF fue removida en el rotavapor. El sólido fue pasado por una columna de sílica-gel utilizando CH_2Cl_2 como eluente. De esta forma fueron obtenidos dos productos, el monosustituido (12) y el disustituido (oF514s-4). El compuesto 12 fue obtenido con un rendimiento alrededor del 40%.

1-(4'-tetradeciloxibifenil)-4-(4'-ω-hidroxiundeciloxibifenil)-2,5-dibutoxibenceno (oF5OHa-4)

En un matraz de dos bocas de 250 mL fueron mezclados 0.132 mmol de **12**, 0.6 mmol de NaOH y 90 mL de una mezcla etanol/agua (8/1). La mezcla fue calentada hasta 70°C y mantenida en agitación durante dos horas. Posteriormente, 0.2 mmol de 1-bromoundecanol fueron agregados y el sistema fue calentado hasta 80°C durante 48 horas. Al término de este lapso de tiempo, los disolventes fueron removidos en el rotavapor. El sólido obtenido fue lavado con agua abundante y secado a vacío. Por último, el producto fue purificado por columna utilizando CH₂Cl₂ como eluente. El rendimiento de la reacción fue de 35%.

3.1.4 Monómeros metacrílicos modificadas con oligo(p-fenileno)s asimétricos

Ácido metacrílico modificado con el tri(p-fenileno)asimétrico oF3Bra-0 (mMMA-F3)

En un matraz de 250 mL equipado con un condensador de reflujo y atmósfera inerte de argón fueron mezclados 1.16 mmol de KHCO₃, 1.17 mmol de ácido metacrílico y 10 mL de DMF. Enseguida, 0.43 mmol de **oF3Bra-0**, 0.04 mmol de hidroquinona y 100 mL de DMF fueron agregados al matraz. La mezcla fue calentada hasta 100°C y mantenida en agitación durante 22 horas. Una vez que el sistema alcanzó la temperatura ambiente, el sólido precipitado fue recuperado por filtración y lavado con agua destilada abundante hasta pH neutro. Posteriormente, el monómero obtenido (ver la Fig. 3.6) fue puesto a secar en vacío y el rendimiento de la reacción fue superior a 90%.



Figura 3.6 Síntesis del monómero mMMA-F3. La letra <u>m</u> en la clave asignada indica que se trata de una molécula monomérica.

Polimerización del mMMA-F3

En un matraz, provisto de agitación magnética, un condensador de reflujo y atmósfera inerte de argón, fueron mezclados 0.28 mmol del monómero **mMMA-F3** y 90 mL de THF. El sistema fue desgasificado y calentado hasta 60°C. Enseguida, fue adicionada una solución de AIBN (en una relación 1% molar con respecto al monómero) en THF y el sistema fue mantenido a 60°C durante 22 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, el polímero fue precipitado con metanol y recuperado por filtración. El polímero fue purificado por precipitación utilizando cloroformo y metanol.

Cloruro de metacriloilo modificado con el penta(p-fenileno) asimétrico (mMMA-F5)*

En un matraz de 250 mL fueron agregados 0.058 mmol del **oF5OHa-4**, 5 mL de THF seco y 0.12 mmol de trietilamina. Esta solución fue enfriada en un baño con hielo y enseguida, fueron adicionados lentamente 0.082 mmol de cloruro de metacriloilo (destilado inmediatamente antes de su uso). Terminada la adición, el baño de enfriamiento fue removido y el sistema fue mantenido en agitación a la temperatura ambiente durante toda la noche. El contenido del matraz fue vertido en agua destilada y el producto precipitado fue recuperado por filtración, disuelto en THF y precipitado con éter.

^{*}Puesto que los resultados preliminares de la caracterización térmica del **mMMA-F5** no evidenciaron algún tipo de mesomorfismo, aunado a los bajos rendimientos en la síntesis de sus precursores, por el momento fue descartada la polimerización en solución. No obstante, se mostrará más adelante que este monómero puede polimerizar térmicamente cuando está confinado entre dos cubreobjetos.

3.2 Técnicas de análisis y métodos de caracterización

3.2.1 Caracterización química

La síntesis química requiere que los productos finales así como cada uno de sus intermediarios sea perfectamente caracterizado en cuanto a su estructura química y a su pureza. Para ello, fueron utilizadas dos técnicas de análisis adecuadas como son la resonancia magnética nuclear (NMR) y el análisis elemental de dichos materiales (E.A.).

Resonancia magnética nuclear, NMR

Los espectros ¹H-NMR fueron registrados con un espectrómetro Modelo Eclipse⁺ de 300 MHz de Jeol y una estación de trabajo Silicon Graphics con sistema operativo UNIX. Los disolventes deuterados utilizados en este trabajo fueron THF para los intermediarios borónicos y cloroformo para todos los demás compuestos. Con excepción de los tri(*p*-fenileno)s sin sustituyentes en el anillo central, los cuales fueron obtenidos a una temperatura de 60°C, todos los espectros fueron obtenidos a la temperatura ambiente.

Análisis elemental, E.A.

Esta técnica fue utilizada para determinar experimentalmente los contenidos porcentuales de carbono e hidrógeno en cada compuesto sintetizado. Dichos resultados fueron comparados con los valores teóricos calculados para cada caso. Este análisis elemental fue efectuado en un equipo Carlo-Erba (1106) ubicado en el Instituto Charles Sadron en Estrasburgo, Francia.

3.2.2 Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de los compuestos de tipo *p*-fenileno involucró el estudio de las transiciones mesomórficas y las texturas microscópicas desarrolladas durante los procesos de calentamiento y/o enfriamiento de las muestras. Para ello fueron utilizadas diversas técnicas como se describe a continuación.

Microscopía óptica de luz polarizada, POM

La técnica de POM fue utilizada en este trabajo para registrar las diferentes texturas microscópicas desarrolladas en los compuestos de tipo *p*-fenileno como función de la

temperatura y compararlas con otras texturas de mesofases bien caracterizadas reportadas en la literatura [Gray y Goodby, 1984]. Para ello, películas delgadas del material de análisis fueron soportadas entre dos cubreobjetos y sometidas a un programa de calentamiento y/o enfriamiento controlado, con una razón de cambio en la temperatura de 2°C/min.

El equipo utilizado en estos experimentos fue un microscopio de luz polarizada Olympus modelo BX60 en modo de trasmisión acondicionado con un sistema de micrografía digital Olympus PM-20 y una platina de calentamiento Mettler FP82HT. En todos los casos, las micrografías fueron obtenidas con una magnificación de 200X.

Calorimetría de barrido diferencial, DSC

Durante un proceso de calentamiento y/o enfriamiento, las moléculas tipo bastón pueden experimentar más de una transición térmica. Algunas de estas transiciones han sido asociadas con diferentes fases líquido-cristalinas.

En este trabajo, la técnica DSC fue empleada para determinar las características térmicas de cada compuesto *p*-fenilénico como función de sus diferentes estructuras químicas. Para dicho análisis, muestras de 3 a 5.5 mg fueron sometidas a ciclos de calentamiento y/o enfriamiento a velocidades de 2 y 5°C/min. El equipo utilizado fue un calorímetro diferencial de barrido Mettler FP84-HT con portamuestras de aluminio.

Difracción de rayos-X, XRD

La difracción de rayos-X es una herramienta de gran utilidad en la identificación de las estructuras mesomórficas, debido a que permite calcular los parámetros estructurales y asociarlos con los diferentes tipos de microestructura observados en POM. En estos estudios, el orden estructural de las mesofases debe ser deducido matemáticamente desde un análisis de los patrones de difracción siguiendo la ecuación de Bragg,

$2dsen\theta = n\lambda$

en donde *d* es la separación de los planos (espesor de las capas cristalinas), θ es el ángulo del haz incidente, n es un entero y λ es la longitud de onda (típicamente $\lambda = 0.154$ nm). El espesor de capa es calculado del patrón de difracción y en combinación con la longitud teórica de la molécula en su conformación totalmente extendida (*L*, obtenida con un programa de

modelamiento molecular, p.ej. Biosym, Sparta, ChemSketch, etc.), puede calcularse el ángulo de inclinación de las moléculas con respecto al plano normal a las capas esmécticas mediante la función trigonométrica

$$\cos\theta = \frac{d}{L}$$

En este trabajo, las muestras analizadas por difracción de rayos-X fueron preparadas en capilares de vidrio Lendemann de 1mm de diámetro y 15mm de longitud. Estas muestras fueron sometidas a distintos ciclos térmicos y los patrones de difracción fueron obtenidos para diversas temperaturas.

El equipo de difracción utilizado fue un generador de rayos-X Philips PW 1009 equipado con un sistema de calentamiento controlado y una cámara Guinier para registrar la difracción. La intensidad de radiación continua fue de 30 mA emitida por el filamento y una longitud de onda de la línea de CuK_{α} (1.542Å). Este equipo está ubicado en el Instituto de Física y Química de los Materiales de Estrasburgo, Francia (IPCMS).

Análisis termogravimétrico, TGA

La estabilidad térmica de los oligo(*p*-fenileno)s fue evaluada en un analizador termogravimétrico 951 DuPont Instruments, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.2.3 Caracterización óptica por UV-vis y Fluorescencia

La caracterización de las propiedades de absorción y de emisión luminiscente de estos materiales fue efectuada por espectrofotometría de absorción y espectrofluorometría de emisón UV-vis en soluciones diluidas en cloroformo grado espectroscópico y en el caso particular de los pentámeros, también en películas.

Para el caso de las pruebas de absorción fueron utilizadas soluciones diluidas de concentración menor a 0.05 mg/mL y para la emisión fue necesario utilizar soluciones aún más diluidas (concentración menor a $3x10^{-4}$ mg/mL). En cuanto a la preparación de las películas, el principal inconveniente encontrado fue que los oligómeros muestran una fuerte tendencia a cristalizar (limitando la elaboración de películas homogéneas) por lo cual, fue necesario el

mezclado previo de estas moléculas con una matriz de poli(metacrilato de metilo) en una relación de 25% en peso de oligómero. Las películas fueron preparadas sobre substratos de vidrio utilizando la técnica de recubrimiento por centrifugación (sección 2.1.1) y soluciones en cloroformo grado espectroscópico.

Los espectros de absorción UV-vis fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu 2401PC y los de emisión fueron obtenidos en un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer modelo LS 50B. Para estos últimos, las moléculas fueron excitadas 10 nm por encima de la longitud de onda de máxima absorción de luz y las aberturas de las rejillas de excitación y de emisión fueron de 2.5nm.

CAPÍTULO 4. Presentación y discusión de resultados. Parte A. Síntesis y caracterización química de moléculas del tipo PPP

La presentación y la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo ha sido dividida en dos capítulos. En este primer capítulo se presentan los resultados correspondientes a la síntesis y la caracterización química de las moléculas del tipo PPP elegidas para este estudio. En el capítulo siguiente, será discutido el comportamiento termotrópico y las propiedades ópticas de estas moléculas. Cabe señalar que las estructuras químicas de las moléculas estudiadas pueden consultarse en la pág. 125.

Los parámetros modificados en las moléculas tipo rodillo de estudio fueron principalmente la longitud de las cadenas oxialquílicas y el número de unidades aromáticas presentes. La estructura química de estas moléculas y de sus intermediarios fue determinada por espectroscopía de ¹H-NMR, de los cuales se escogieron algunos espectros que muestran claramente la naturaleza del compuesto y en algunos casos, la última etapa de su síntesis. Estos resultados son presentados y discutidos a continuación.

4.1 Oligo(p-fenileno)s simétricos

Como fue descrito en la parte experimental (sección 3.1), los oligómeros fueron sintetizados a partir de compuestos comerciales como la hidroquinona, 4-bromofenol, 4,4'-bromofenil fenol, bromoalcanos, bromo y ácido bromofenil borónico (ver las Figs. 3.1-3.3). Aunque el número de etapas de reacción involucrado en la síntesis de cada oligómero depende de la longitud final de la molécula (tri, penta y heptameros), únicamente tres o cuatro reacciones básicas fueron necesarias. Estas fueron una reacción clásica de Williamsom [Smith y March, 2001], la cual se utilizó para introducir una o dos cadenas alquílicas a la unidad aromática. Otra etapa involucró la bromación de la unidad aromática (intermediario 1), que debido al impedimento estérico de los grupos butoxi presentes puede ser controlada a un máximo de dos átomos de bromo unidos en posición *para*. Una etapa más, implicó la formación de ácidos arilborónicos a partir de un intermediario bromo-arílico (intermediarios 2 y 4) [Miyaura y Suzuki, 1995]. Finalmente, los oligo(*p*-fenileno)s fueron obtenidos por una reacción de acoplamiento de Suzuki entre los ácidos arilborónicos y los derivados de bromoarilo [Miyaura y col., 1981]. El uso de los ácidos

48

borónicos como intermediarios es conveniente debido a que estos compuestos toleran un amplio rango de grupos funcionales y son altamente eficientes en reacciones de acoplamiento catalizadas con paladio [Vahlenkamp y col., 1994; Remmers y col., 1996].

En la Fig. 4.1 se muestra el espectro ¹H-NMR del tri(*p*-fenileno) **oF314s-0**, el cual fue obtenido por la reacción de acoplamiento, catalizada con paladio, de los intermediarios **5** y **6** (cuyos espectros están representados en la parte superior de la Fig. 4.1). Este acoplamiento se ve reflejado principalmente en las señales de los protones de los aromáticos así como en sus integrales, las cuales correspondieron a la estructura química del trímero **oF314s-0**.



Figura 4.1 Espectros ¹H-NMR de los intermediarios 5 y 6 (superior) y del trímero oF314s-0.

49

La asignación de las señales fue hecha de la siguiente manera. ¹H-NMR (CDCl₃): δ =0.85-1.0 (t, 6H, CH₂<u>CH₃</u>), 1.2-1.6(m, 44H, CH₂<u>CH₂</u>CH₂), 1.6-1.95 (m, 4H, 2<u>CH₂</u>CH₂O), 4.0-4.1 (m, 4H, CH₂<u>CH₂</u>O), 6.95-7.65(2m, 12H, Ar). Esta estructura fue confirmada con el análisis elemental para C₄₆H₇₀O₂ (655.06): calculado 84.34%C y 10.77%H; experimental 84.35%C y 10.64%H.

De la misma forma, fue sintetizado y caracterizado el tri(*p*-fenileno) **oF316s-0** desde sus respectivos intermediarios. Los espectros ¹H-NMR de ambos trímeros son similares, excepto por la señal en $\delta = 1.2$ -1.6 ppm que en este caso integra para 52H. El análisis elemental para C₅₀H₇₈O₂ (711.17) de 84.45%C, 11.05%H (calculado) y de 84.63%C,11.12%H (experimental) confirmó la estructura química del trímero.

Estos tri(p-fenileno)s mostraron ser parcialmente solubles y además, tienden a formar pequeños agregados en solución. Sin embargo, un aumento en el contenido de cadenas alquiloxi, por ejemplo dos grupos butoxi en el anillo central, favorece la solubilidad de estos trímeros en disolventes comunes como tetrahidrofurano, cloruro de metileno, cloroformo, etc. Este es el caso del trímero oF314s-4, el cual fue obtenido por el acoplamiento de los intermediarios 3 y 4 en presencia de paladio(0), como se describe en la ruta de síntesis de la Fig. 3.1. Los espectros ¹H-NMR de este oligómero y de sus intermediarios 3 y 4 están representados en la Fig. 4.2. El análisis de los espectros permite inferir algunas características de esta reacción de acoplamiento, como por ejemplo, el singulete asociado con los protones orto al grupo éter del intermediario 3 se ha desplazado de 7.38 a 6.95 ppm por efectos del nuevo ambiente electrónico. Además, en el espectro del oligómero se observan dos tripletes (δ =4.03 y 3.92 ppm) asociados con los protones de los CH₂ que hacen la unión éter del butilo (de 3) y del tetradecilo (de 4) con la unidad aromática, respectivamente. La asignación completa de las señales en el espectro ¹H-NMR del oligómero es la siguiente: $\delta(ppm) = 7.55$ y 6.95 (2m, Ar, 10H), 4.03 y 3.92 (2t, OCH₂, 8H), 1.82 y 1.68 (2m, OCH₂CH₂, 8H), 1.4-1.2 (m, CH₂, 48H) y 0.9 (m, CH₂CH₃, 12H). En el análisis elemental, los valores calculados para C₅₄H₈₆O₄(799.27) fueron de 81.15%C y 10.85%H mientras que los experimentales fueron de 80.63%C y 10.69%H.



Figura 4.2 Espectros ¹H-NMR de los intermediarios 3 y 4 (superior) y del oligómero oF314s-4 (inferior).

Por otro lado, los penta(*p*-fenileno)s simétricos pueden obtenerse siguiendo un procedimiento similar al del oligómero **oF314s-4** o bien, como lo describe la ruta A de la Fig. 3.2, la cual involucra la preparación del intermediario **8**. Un compuesto similar a **8**, pero con un grupo hexiloxi en lugar del butoxi, fue obtenido previamente por Konstandakopoulou y col. (1998). Estos autores reportaron un rendimiento de 61%, el cual es ligeramente mayor al 45.5% obtenido en este trabajo. Esta diferencia se acentúa cuando el butoxi es sustituido por un grupo propoxi y el rendimiento de la reacción disminuye aún más (17.5%) [Abrego-García, 2003].

El procedimiento de síntesis de los penta(*p*-fenileno)s descrito por la ruta A resulta sumamente atractivo porque ofrece la versatilidad de variar, en una etapa final, la longitud del bromoalcano y obtener así, una interesante gama de compuestos. Además de que también es posible identificar fácilmente el producto deseado, el cual es obtenido con alta pureza como puede inferirse de los espectros ¹H-NMR del intermediario **8** y del pentámero **oF510s-4** mostrados en la Fig. 4.3. En la comparación de ambos espectros puede observarse que las señales asociadas con los dos grupos acetoxi (singulete a $\delta = 2.3$ ppm y el doblete a $\delta = 7.2$ ppm) del intermediario **8**, ya no están presentes en el espectro del pentámero, lo cual se debe a la doble sustitución por el bromoalcano correspondiente.



Figura 4.3 Espectros ¹H-NMR del intermediario 8 y del oF510s-4 obtenidos en CDCl₃.

Esta sustitución se confirma por las señales características del pentámero observadas en la región de los aromáticos ($\delta = 6.9$ ppm) y en los CH₂ de la cadena alifática ($\delta = 1.2$ -1.5 ppm).

Los penta(p-fenileno)s simétricos obtenidos de esta forma tuvieron longitudes de cadena lateral de 8, 10 y 12 átomos de carbono y los rendimientos fueron de 54.3, 71.7 y 88.5% respectivamente. Como puede inferirse de estos resultados, el aumento en la longitud de la cadena oxialquílica favorece el rendimiento de la reacción.

En este trabajo, también fueron sintetizados dos hepta(p-fenileno)s, **oF714s-4** y **oF716s-4**, los cuales no habían sido sintetizados previamente. Estos compuestos fueron obtenidos por el acoplamiento de los intermediarios **3** y **9**, de acuerdo a la propuesta de síntesis descrita en la Fig. 3.3. El espectro ¹H-NMR del **oF716s-4** está representado en la Fig. 4.4. Como puede observarse, los espectros de los penta(p-fenileno)s (ver Fig. 4.3) y los hepta(p-fenileno)s son similares excepto en la relación de integrales de cada señal. En estos sistemas, la solubilidad de los trímeros precursores es probablemente el principal factor que limita la síntesis de oligómeros con más de siete unidades p-fenilénicas.



Figura 4.4 Espectro ¹H-NMR del hepta(*p*-fenileno) oF716s-4 obtenido en CDCl₃

4.2 Moléculas metacrílicas modificadas con oligo(p-fenileno)s

Debido a sus características termotrópicas y ópticas (las cuales son presentadas en el Cap. 5), los oligómeros escogidos para modificar las moléculas metacrílicas fueron el trímero y el pentámero. Para ello, fue necesario efectuar la síntesis de estos oligo(*p*-fenileno)s precursores (asimétricos) conteniendo un grupo potencialmente reactivo (OH o Br) en un extremo de la cadena oxialquílica. Particularmente, el tri(*p*-fenileno) **oF3Bra-0** se obtuvo por una reacción de acoplamiento entre un ácido aril borónico (intermediario **10**) y un di-bromuro de arilo (intermediario **11**) de acuerdo con la ruta de síntesis de la Fig. 3.4. Los espectros ¹H-NMR correspondientes a cada uno de estos compuestos son mostrados en la Fig. 4.5.



Figura 4.5 Espectro ¹H-NMR del trímero oF3Bra-0 obtenido en CDCl₃.

De acuerdo con esta figura, en el espectro del **oF3Bra-0** se observa una combinación de las señales características de ambos intermediarios, con la consecuente modificación de integrales. Por ejemplo, el triplete a δ =4 ppm asociado con los protones del CH₂ que hace la unión éter con el trifenileno está integrando para 4H (dos protones corresponden a cada uno de los intermediarios **10** y **11**). Además, en este espectro también puede identificarse el triplete a δ =3.42 ppm que integra para los dos protones vecinos al bromo del extremo de la molécula. La asignación completa de las señales es la siguiente: δ (ppm) =7.6-7.52 (m, 8H, Ar), 7.0-6.95 (d, 4H, Ar), 4.05-3.98 (t, 4H, O<u>CH₂</u>), 3.43-3.37 (t, 2H, <u>CH₂Br</u>), 1.93-1.75 (m, OCH₂<u>CH₂</u>, 8H y BrCH₂<u>CH₂</u>, 2H), 1.56-1.24 (m, 38H, CH₂) y 0.94-0.86 (t, 3H, CH₂<u>CH₃</u>).

Por medio del análisis elemental para $C_{44}H_{65}O_2Br(705.90)$ fue confirmada la estructura química del trímero asimétrico. Estos valores correspondieron a 74.87%C y 9.28%H (teóricos) y 75.42%C y 9.39%H (experimentales).

Posteriormente, el monómero de metacrilato **mMMA-F3** fue obtenido a partir del ácido metacrílico y del trímero **oF3Bra-0** siguiendo el procedimiento reportado por Nakano y col. (1993). El espectro ¹H-NMR correspondiente al monómero se muestra en la Fig. 4.6.



Figura 4.6 Espectro ¹H-NMR del monómero mMMA-F3 obtenido en CDCl₃.

Analizando el espectro ¹H-NMR del monómero **mMMA-F3** (Fig. 4.6) y comparándolo con el espectro del trímero **oF3Bra-0** (Fig. 4.5), se observa un nuevo triplete $\delta = 4.2$ ppm asociado con los protones vecinos al grupo éster que resulta de la inserción del trifenileno a la unidad monomérica, en tanto ya no se observa el triplete a $\delta = 3.42$ ppm correspondiente a los protones vecinos al bromo terminal (CH₂-Br). Además, en la Fig. 4.6 pueden identificarse claramente las señales que corresponden al metilmetacrilato [Nakano y col., 1993], las cuales son dos singuletes a $\delta = 6.1$ y 5.6 ppm (s, 2H, CH₂=C) y otro más a $\delta = 2.0$ ppm (s,CCH₃, 3H). La estructura química de **mMMA-F3** fue confirmada por la técnica de análisis elemental, en donde los valores calculados fueron de 81.08% de C y 9.92% de H, mientras que los experimentales fueron de 80.62% de C y 9.79% de H.

La polimerización del monómero **mMMA-F3** fue efectuada en solución utilizando AIBN como iniciador y el polímero obtenido resultó ser prácticamente insoluble, lo cual impidió su caracterización completa y su procesamiento en películas. De cualquier forma, el producto fue caracterizado por resonancia y el espectro ¹H-NMR obtenido se muestra en la Fig. 4.7.



Figura 4.7 Espectro ¹H-NMR del polímero *p*MMA-F3 obtenido en CDCl₃.

56

En el espectro del *p*MMA-F3, la ausencia de los dos singuletes asociados con el doble enlace del monómero ($\delta = 6.1$ y 5.6 ppm) corroboran la reacción de polimerización. Sin embargo, las señales anchas esperadas para este polímero no fueron observadas sino que en su lugar, se observan señales angostas bien definidas. Lo anterior puede ser explicado asumiendo que la fracción solubilizada en el cloroformo deuterado correspondió solamente a polímero de bajo peso molecular (Mw≈ 1400 g/mol). Por lo tanto, las señales que se verían directamente afectadas, además de los singuletes mencionados, son aquellas asociadas con los protones del metilmetacrilato y protones vecinos (p. ej. el triplete a $\delta = 4.2$ ppm asociado a los protones CH₂-<u>CH₂</u>-O-CO-). Esto también podría explicar la multiplicidad de señales observadas en la región ampliada de la Fig. 4.7.

En este trabajo también fue sintetizado por primera vez el penta(*p*-fenileno) asimétrico **oF5OHa-4**, el cual fue obtenido por una reacción de Williamsom del intermediario **12** y el 1-bromo undecanol, siguiendo el procedimiento descrito en la Fig. 3.5. En la síntesis de este pentámero fueron obtenidos dos productos principales, los cuales fueron separados por cromatografía de columna. De acuerdo con la caracterización por ¹H-NMR, los productos obtenidos fueron el pentámero de interés (30%) y el intermediario **12** (70%) utilizado como reactivo. Probablemente está ocurriendo una saturación en el medio que limita la reacción a rendimientos relativamente bajos.

Los espectros ¹H-NMR de estos compuestos son presentados en la Fig. 4.8. La comparación de ambos espectros explica claramente la modificación del intermediario **12** al producto de interés. En esta figura, el triplete observado en δ =3.65 ppm está asociado a los protones vecinos al OH en el extremo de la cadena oxialquílica [Zaragoza Contreras, 1999]. Otro indicio de la obtención del pentámero se encuentra en el doblete observado en δ =6.95 ppm, correspondiente a los protones en posición *orto* a la nueva unión éter. La asignación completa de las señales observadas en el espectro fue la siguiente: δ (ppm)= 7.7 y 6.9 (2m, 18H, Ar), 4.08-3.93 (m, 8H, O<u>CH₂</u>), 3.65 (t, 2H, <u>CH₂OH</u>), 1.9-1.6 (m, 8H, OCH₂<u>CH₂</u>), 1.6-1.2 (m, 42H, CH₂) y 0.9 (m, 9H, CH₂<u>CH₃</u>).

En el análisis elemental, los valores calculados para $C_{63}H_{88}O_5(925.36)$ fueron de 81.77%C y 9.59%H mientras que los experimentales fueron de 80.92%C y 9.67%H.



Figura 4.8 Espectros ¹H-NMR del intermediario 12 y del penta(*p*-fenileno) oF5OHa-4.

Posteriormente, el pentámero **oF5OHa-4** fue utilizado para modificar el monómero de metacrilato. Es bien sabido que el **OH** del extremo de la molécula tiene capacidad para reaccionar con un cloruro de acilo, como por ejemplo el cloruro de metacriloilo. Este procedimiento para la modificación de monómeros de metacrilato fue utilizado por Nakano y col. (1993) para unir mesógenos con dos anillos aromáticos a un monómero de metacrilato. El espectro ¹H-NMR correspondiente al monómero **mMMA-F5** es mostrado en la Fig. 4.9.

En el espectro del monómero **mMMA-F5**, de manera similar como fue observado para el **mMMA-F3**, pueden identificarse los singuletes a δ =6.1, 5.6 y 2.0 ppm característicos de estos sistemas metacrílicos. Además también se observa el triplete a 4.2 ppm asociado con los protones del CH₂ vecino al grupo éster y la característica ausencia del triplete a 3.65 ppm correspondiente a los protones vecinos al hidroxilo (CH₂-OH).



Figura 4.9 Espectro ¹H-NMR del monómero mMMA-F5 obtenido en CDCl₃.

CAPÍTULO 5. Presentación y discusión de resultados. Parte B. Caracterización térmica y óptica de moléculas del tipo PPP

En este capítulo son presentados y discutidos los resultados correspondientes al estudio del comportamiento termotrópico y de las propiedades ópticas de absorción y emisión UV-vis de moléculas de tipo *p*-fenileno de tamaños oligomérico y macromolecular, modificadas con cadenas oxialquílicas. Dicho estudio fue realizado por una combinación de diversas técnicas como son calorimetría de barrido diferencial (DSC), microscopía óptica de luz polarizada (POM), difracción de rayos-X en polvos (XRD) y espectroscopía de absorción y de emisión UV-vis. Los resultados obtenidos fueron interpretados en términos de los cambios morfológicos, ópticos y calorimétricos ocurridos como función de la longitud de las cadenas oxialquílicas y del número de fenilenos presentes en la molécula.

5.1 Oligo(p-fenileno)s simétricos modificados con cadenas oxialquílicas

La caracterización térmica de los oligo(*p*-fenileno)s mostró que todas las moléculas presentan múltiples transiciones térmicas, como se verá en los termogramas DSC que se irán mostrando en esta sección. El análisis particular de los trímeros **oF314s-0**, **oF316s-0** y **oF314s-4** permitirá analizar la influencia de los grupos butoxi unidos al anillo central. En tanto que, el efecto de variar la longitud de las cadenas oxialquílicas será discutido utilizando una serie de penta(*p*-fenileno)s simétricos con longitudes de cadena de 8, 10, 12, 14 y 16 carbonos y por último, la influencia del número de anillos aromáticos sobre el comportamiento termotrópico y las características ópticas será analizada en moléculas de 3, 5 y 7 fenilenos unidos en posición *para*.

5.1.1 Comportamiento termotrópico de los tri(p-fenileno)s simétricos

Los termogramas DSC, correspondientes a los tri(*p*-fenileno)s, son presentados en las Figs. 5.1 y 5.2. De acuerdo con estos resultados, el **oF314s-0** y el **oF316s-0** exhiben varias transiciones térmicas durante un programa de calentamiento y/o enfriamiento, en tanto que el **oF314s-4** presenta solamente una transición. La magnitud y la posición de estas transiciones están asociadas con un mayor o menor estado de orden de las moléculas.
En ocasiones, dicho orden se manifiesta como una fase líquido-cristalina o mesofase (ver sección 2.2) cuyo grado de orden se encuentra entre un sólido verdaderamente cristalino y un líquido totalmente desordenado (isotrópico) [Weiss y Ober, 1990].



Figura 5.1 Termogramas DSC de los trímeros oF314s-0 (superior) y oF316s-0 (inferior) obtenidos durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a 2°C/min.



Figura 5.2 Termogramas DSC del trímero oF314s-4 durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a 2°C/min.

De la comparación de las Figs. 5.1 y 5.2, es interesante notar que en el trímero oF314s-4 existe una marcada disminución en el punto de isotropización (temperatura a la cual el material pierde toda característica anisotrópica) y en el número de transiciones térmicas con respecto a los otros dos trímeros. Es evidente que tales efectos son consecuencia de los dos grupos butoxi unidos al anillo central del oF314s-4, los cuales posiblemente estén actuando como un impedimento estérico que perturba la capacidad de un arreglo molecular en el trímero. Cabe señalar que estos grupos butoxi fueron introducidos al segmento aromático con la finalidad de favorecer su solubilidad en disolventes comunes, como por ejemplo el cloroformo, tetrahidrofurano, diclorometano, etc.

Las transiciones térmicas múltiples observadas en los tri(p-fenileno)s oF314s-0 y oF316s-0 pueden asociarse con un fenómeno polimórfico, en el cual están involucradas diferentes transiciones líquido-líquido (mesofases). En tanto que, la histéresis significativa entre las transiciones endotérmica y exotérmica del oF314s-4 sugiere que esta transición es más bien, de tipo sólido-líquido.

Las temperaturas de transición determinadas por DSC fueron usadas como referencia para registrar las texturas ópticas observadas en POM durante el enfriamiento del líquido isotrópico. El término de <u>textura</u> denota la microestructura de una muestra líquido-cristalina observada entre dos polarizadores con un arreglo cruzado [Weiss y Ober, 1990]. En las Figs. 5.3 y 5.4 se muestran las secuencias de micrografías registradas durante el enfriamiento de los trímeros **oF314s-0** y **oF316s-0**, respectivamente.



a) 189°C



d) 161°C



b) 185°C



e) 137°C



Figura 5.3 Texturas microscópicas POM del tri(*p*-fenileno) oF314s-0 observadas a diferentes temperaturas.

La variedad de las texturas observadas y sus diferentes modificaciones como función de la temperatura manifiestan el carácter termotrópico de estos tri(*p*-fenileno)s. De acuerdo con estas figuras, ambos trímeros exhiben texturas de *schlieren*, de abanico cónico-focal, de mosaico y homeotrópicas, las cuales pueden asociarse con diferentes mesofases esmécticas [Gray y Goodby, 1984]. El trímero **oF314s-0** muestra además, una mesofase nemática caracterizada por la textura de *schlieren* (Fig. 5.3a).



a)182 °C



d)145 °C



b)166 °C



e)137 °C



Figura 5.4 Texturas microscópicas POM del tri(*p*-fenileno) oF316s-0 observadas a diferentes temperaturas.

Como se mencionó en la sección 2.2.1.1, la mayoría de las mesofases exhiben simultáneamente más de una textura óptica. Los campos de observación registrados en las Figs. 5.3 y 5.4 muestran esta coexistencia de texturas a una misma temperatura, por ejemplo la textura de abanico cónico-focal coexiste con una de tipo *schlieren* de cuatro bandas de extinción en la micrografía 5.4b y con una de tipo mosaico en la micrografía 5.4d. Algunas veces, las texturas parecen tener cierta coloración (azul, amarillo, rosa), lo cual puede deberse a un efecto óptico de la retardación de la luz al atravesar una muestra de espesor cristalino variable, como se observa en la textura cónico-focal de la Fig. 5.5 que corresponde a la misma mesofase registrada en la micrografía 5.4a.

La comparación de estas texturas con algunas otras reportadas en la literatura [Gray y Goodby, 1984] así como el orden en el cual se presentan, permite ocasionalmente identificar la estructura mesomórfica asociada a la textura observada. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la información obtenida por las técnicas de DSC y POM requiere ser complementada con un análisis de difracción de rayos-X (que será mostrado más adelante).



Figura 5.5 Textura microscópica POM del tri(*p*-fenileno) oF316s-0 observada a una temperatura de 180°C.

En cuanto al trímero **oF314s-4**, este no mostró mesomorfismo ya que la única característica morfológica observada fue de tipo esferulítico como se muestra en la micrografía de la Fig. 5.6. Esta transición de líquido isotrópico a sólido cristalino se confirma por los patrones de difracción de rayos-X (XRD) mostrados en la misma figura. El difractograma obtenido a una temperatura de 60°C muestra un número importante de picos de difracción característicos del estado cristalino, que no varía significativamente para temperaturas menores (40°C). En tanto que, a una temperatura de 80°C, el estado de orden responsable de la difracción se ha perdido y entonces, se observan dos señales anchas, una a ángulos bajos y otra a ángulos altos, que son características de un líquido isotrópico.

En contraste a los difractogramas obtenidos para el trímero **oF314s-4**, el polimorfismo termotrópico de los trímeros **oF314s-0** y **oF316s-0** se manifiesta en sus correspondientes patrones de difracción de rayos-X mostrados en las Figs. 5.7 y 5.8 respectivamente.



Figura 5.6 Patrones de difracción de rayos-X (izquierda) y textura microscópica esferulítica observada en POM (derecha) para el trímero oF314s-4.



Figura 5.7 Patrones XRD del trímero oF314s-0 obtenidos a diferentes temperaturas. A la derecha se muestra el termograma DSC correspondiente.

Como fue observado en POM, el trímero **oF314s-0** exhibe una mesofase nemática, en la cual las moléculas están orientadas en una misma dirección (siguiendo un vector director **n**) pero no poseen un orden posicional (ver secc. 2.2.1.1). El patrón de difracción característico para esta mesofase normalmente muestra dos señales difusas, una a ángulos altos y otra a ángulos bajos. Estas dos señales difusas también son observadas para un líquido isotrópico (difractograma a 190°C en la Fig. 5.8), de tal forma que es difícil distinguir entre una mesofase nemática y un líquido isotrópico simplemente por la técnica de difracción de rayos-X. En el difractograma del arreglo nemático del **oF314s-0** (190°C), es interesante notar una señal intensa a 2.18° en 2 θ , la cual se debe a fuertes fluctuaciones o arreglos del tipo esméctico C (Sc) dentro de la mesofase nemática y que explican la inhomogeneidad de la textura de *schlieren* en la Fig. 5.3a. Estos arreglos Sc al interior de la mesofase nemática se conocen como grupos cibotácticos [Leadbetter, A.J., 1987].



Figura 5.8 Patrones XRD del trímero oF316s-0 obtenidos a diferentes temperaturas. A la derecha se muestra el termograma DSC correspondiente.

A temperaturas menores que 190°C, ambos trímeros exhiben patrones de difracción característicos de fases esmécticas. En esta mesofase, las moléculas tienden a alinearse (a lo largo del vector director **n**) formando capas o planos lamelares cuyo espesor es función de la simetría esméctica. A diferencia de un plano sólido cristalino, las capas esmécticas no son rígidas sino que se deslizan unas sobre otras confiriendo a la mesofase cierto grado de fluidez, sin perder con ello el orden orientacional (ver secc. 2.2.1.1) [Gray-Goodby, 1984]. La naturaleza esméctica de las mesofases es caracterizada por la presencia de dos o más picos de difracción equidistantes observados a ángulos bajos [Seddon, J.M, 1998]. Utilizando la periodicidad (d_{001}) y siguiendo la Ley de Bragg [Alexander, L.E., 1985] los espesores de las capas esmécticas fueron obtenidos experimentalmente. Estos valores son reportados en la Tabla 5.1.

Trímero	Temperatura °C	Mesofase	L, Å teórico	d, Å exp.	Ángulo de inclinación, θ
oF314s-0	190	N			
	175	Sc	48.9	38.3	38°
	165	$S_F \circ S_I$		40.8	33°
	150	S_X		40.8	33°
oF316s-0	190	Ι			
	180	Sc	54.0	40.3	41°
	170	$S_F \circ S_I$		42.5	38°
	150	S _X		43.3	37°

Tabla 5.1 Parámetros morfológicos de los tri(*p*-fenileno)s **oF314s-0 y oF316s-0** a diferentes temperaturas.

N=nemática, S=esméctica, L=longitud de la molécula, d=espesor de las capas esmécticas.

La comparación entre los espesores de capa (*d*) y la longitud del oligo(*p*-fenileno) en su conformación totalmente extendida (L) sugiere que las moléculas están inclinadas con respecto a la normal de los planos esmécticos ($\cos\theta = d_{001}/L$). Los ángulos de inclinación observados en la Tabla 5.1 son similares a los reportados en la literatura para una mesofase esmética C [Heinrich y Guillon, 1995]. De acuerdo con los difractogramas de las Figs. 5.7 y 5.8, ambos trímeros exhiben tres mesofases esmécticas que se distinguen entre sí por el número y la forma de las señales de difracción, principalmente en la región de los ángulos altos. La mesofase esméctica de temperatura más alta corresponde a una esméctica C, la cual es obtenida de forma natural por enfriamiento desde la mesofase nemática en el trímero **oF314s-0** y desde el líquido isotrópico en el **oF316s-0**. En la región de los ángulos altos, la mesofase Sc se caracteriza por la presencia de una banda ancha en 19.5° que indica la falta de orden posicional al interior de las capas esmécticas [Gray y Goodby, 1984].

En el enfriamiento de la mesofase Sc, el espesor de la capa esméctica aumenta ligeramente sin llegar a igualar a L (como se observa en la Tabla 5.1). Al mismo tiempo, la señal difusa en la región de los ángulos altos (en 19.2°) comienza a observarse más angosta y mejor definida, indicando la existencia de un ordenamiento de tipo hexagonal lateral de las moléculas al interior en las capas, similar al que se ha reportado para una mesofase esméctica F (S_F) o esméctica I (S₁) en derivados de *bis*-4-n-alquilanilina [Guillon y col., 1986].

Las mesofases inclinadas $S_F y S_I$ tienden a ser confundidas debido a que ambas exhiben texturas microscópicas similares, como las mostradas en las Figs. 5.3d y 5.4b,c. La diferencia estructural entre estas dos mesofases es que en la mesofase S_F el hexágono está inclinado hacia las aristas mientras que en S_I está inclinado hacia los vértices [Gray y Goodby 1984].

Continuando con el enfriamiento de esta mesofase hexática, los patrones de difracción (150°C) muestran hasta cuatro picos equidistantes en la región de los ángulos bajos (ver la ampliación en la Fig. 5.8), los cuales indican la existencia de un arreglo molecular en capas, característico de una mesofase de tipo esméctico [Gray y Goodby, 1984]. Sin embargo, en la región de los ángulos altos el patrón cambia drásticamente, mostrando dos señales principales, una señal ancha a 19.1° y otra angosta a 21.5°. Estas dos señales pueden estar asociadas con un arreglo bidimensional dentro de las capas esmécticas, sin embargo no fue posible determinar la naturaleza exacta de esta mesofase esméctica por lo cual hasta el momento fue denominada como esméctica X, S_X.

Los patrones de difracción para temperaturas inferiores a 150°C, no incluidos en las Figs. 5.7 y 5.8, muestran a un sólido verdaderamente cristalino caracterizado por la presencia de múltiples señales de difracción tanto en ángulos bajos como en ángulos altos. No obstante que resulta interesante elucidar la naturaleza de estos cristales sólidos así como la relación que puedan tener con la geometría tipo rodillo de estas moléculas, es un estudio que sale de los objetivos de este trabajo.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los diagramas polimórficos correspondientes a los tri(*p*-fenileno)s estudiados pueden representarse de la siguiente forma:



5.1.2 Comportamiento termotrópico de los penta(p-fenileno)s simétricos

Por otro lado, el análisis calorimétrico de los cinco penta(*p*-fenileno)s simétricos con longitudes de cadenas laterales de 8, 10, 12, 14 y 16 carbonos mostró que en todos los pentámeros se desarrollan de dos a tres transiciones térmicas. Los termogramas DSC correspondientes a estos procesos de calentamiento y de enfriamiento son presentados en las Figs. 5.9 y 5.10, respectivamente. En la Fig. 5.9 se observa claramente que un incremento en la longitud de las cadenas oxialquílicas laterales lleva consigo un desplazamiento de la posición de la última endoterma (la de baja magnitud) hacia temperaturas más bajas, como también ha sido observado en algunos sistemas similares [Konstandakopoulou y col., 1988]. En los termogramas de la Fig. 5.9, es interesante advertir que la posición de la penúltima endoterma (la de mayor magnitud) no muestra una variación significativa para cadenas laterales mayores a doce carbonos. Las transiciones endotérmicas observadas a temperaturas menores a 100°C pueden deberse a transiciones en el estado sólido o bien, a la fusión de cristales lamelares formados por las cadenas alquílicas presentes en las moléculas [Lee y col., 1997].



Figura 5.9 Termogramas DSC de los pentámeros oF5ns-4 durante un proceso de calentamiento a 2°C/min. En cada termograma se indica el número de carbonos de las cadenas oxialquílicas laterales.



Figura 5.10 Termogramas DSC de los pentámeros oF5ns-4 durante un proceso de <u>enfriamiento</u> a 2°C/min. En cada termograma se indica el número de carbonos de las cadenas oxialquílicas laterales.

Además, la Fig. 5.10 muestra que la variación en la longitud de las cadenas oxialquílicas no afecta solamente las características de la fusión de los penta(*p*-fenileno)s, sino que también influye en la posición y en las entalpías de las transiciones observadas durante el proceso de enfriamiento.

A diferencia del polimorfismo observado en los tri(*p*-fenileno)s, en esta serie de pentámeros simétricos parece haber solo una transición (a la temperatura más alta) que podría corresponder a una mesofase líquido-cristalina. Esto se infiere principalmente por la comparación de la posición y la magnitud de cada transición observada durante los procesos de calentamiento y de enfriamiento. Los valores correspondientes a estos parámetros térmicos son presentados en la Tabla 5.2, en la cual la transición III fue designada arbitrariamente como aquella transición de temperatura más alta, aún en los casos en donde solo estuvieron presentes dos transiciones térmicas.

Pentámero	Temperaturas /°C [cambio de entalpía, ∆H/KJ·mol ⁻¹]						
oF5ns-4	Transición endotérmica			Transición exotérmica			
	Ι	II	III	Ι	II	III	
oF58s-4		150.2[41.9]	156.3[2.4]		137.5[41.3]	156.2[3.7]	
oF510s-4	86.6[2.7]	123.6[38.9]	141.3[2.3]	88.1[2.1]	116.5[41.3]	141.2[3.2]	
oF512s-4	106[35.5]	110.3[19.3]	128.6[2.6]		106[24.3]	128.3[2.2]	
oF514s-4		109.4[87]	115.9[1.5]	91.7[65.3]	104.6[24]	117[2.5]	
oF516s-4	66.4[1.1]	84.4[1.8]	111.3[105.8]	83.4[2.5]	104.4[9.7]	107.7[2.3]	

Tabla 5.2 Parámetros térmicos de los penta(*p*-fenileno)s simétricos obtenidos por DSC durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 2°C/min.

Las transiciones térmicas registradas por DSC fueron también observadas por microscopía óptica de luz polarizada. De acuerdo con estas observaciones, para temperaturas por arriba de la transición endotérmica III, en todos los casos fue obtenido un líquido isotrópico, el cual es observado en POM como un campo totalmente oscuro (con los dos polarizadores en una posición cruzada). Durante el enfriamiento del líquido isotrópico, todos los penta(*p*-fenileno)s desarrollaron una textura de *schlieren*, con 2 y 4 bandas de extinción, como es mostrado en las micrografías de la Fig. 5.11. Las variaciones en el color de las texturas de *schlieren* son originadas principalmente por un fenómeno de retardación de la luz, el cual depende del espesor de la muestra cristalina [McCrone, 1979]. Dicha textura está asociada con una mesofase nemática, la cual fue observada en todos los pentámeros, a excepción del **oF516s-4**, durante un proceso de calentamiento. Particularmente, el pentámero **oF516s-4** desarrolló una mesofase nemática solamente durante el enfriamiento del líquido isotrópico y por lo tanto, la mesofase nemática observada es de tipo monotrópico.

El subsecuente enfriamiento de la mesofase nemática dio lugar a un sólido cristalino, que en algunos casos manifestó una transición sólido-sólido posterior, como puede observarse en la Tabla 5.2. Normalmente, las transiciones sólido-sólido o sólido-líquido presentan una marcada histéresis durante los procesos de calentamiento y de enfriamiento. En contraste, una transición líquido-líquido usualmente mantiene su posición y su magnitud, como fue observado para la transición de mayor temperatura en los termogramas de las Figs. 5.9 y 5.10.



oF58s-4



oF512s-4



oF510s-4



oF514s-4



oF516s-4

Figura 5.11 Micrografías POM de los penta(*p*-fenileno)s simétricos que muestran la textura *schlieren* característica de una mesofase nemática.

De acuerdo con los resultados obtenidos por DSC y POM, la estabilidad de la mesofase nemática, definida como el intervalo de temperaturas en el cual está presente una mesofase [Bravo-Grimaldo, 1996], también es afectada por la longitud de la cadena oxialquílica lateral. Para este grupo de penta(*p*-fenileno)s, dicha estabilidad parece ser máxima en el pentámero **oF510s-4** (Δ T>17°C) disminuyendo después hasta un valor mínimo con la mesofase nemática monotrópica desarrollada en **oF516s-4**.

La variación de la estabilidad de la mesofase nemática es representada más claramente en la Fig. 5.12. En esta figura, se observa que las temperaturas de fusión (Tf = endoterma II) y de isotropización (Ti = endoterma III) aumentaron conforme disminuyó el número de carbonos de las cadenas oxialquílicas. Es interesante notar, que la extrapolación de ambas curvas hacia longitudes de cadena más cortas, cierra una "región mesomórfica". Lo cual podría indicar que, para esta serie en particular, longitudes de cadenas oxialquílicas más largas que 16 carbonos y probablemente más cortas que 6, no podrán desarrollar transiciones líquido-líquido como las observadas en este trabajo.



Figura 5.12 Efecto de la longitud de las cadenas oxialquílicas laterales sobre Ti y Tf en los penta(p-fenileno)s simétricos.

Por otro lado, los patrones de difracción de rayos-X corroboraron la transición de cristal sólido a líquido nemático en los pentámeros, como se ilustra para el **oF510s-4** en la Fig. 5.13. No obstante que en la mesofase N las moléculas están orientadas en una misma dirección (siguiendo un vector director **n**) no tienen un orden posicional y por lo tanto, no forman capas lamelares. De aquí que el patrón de difracción de la mesofase N (135°C) sea prácticamente idéntico al correspondiente para un líquido isotrópico. El mismo comportamiento fue observado para los demás pentámeros.

Finalmente, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por XRD y por POM, el diagrama polimórfico de estos pentámeros puede representarse como,



Con excepción del oF516s-4, el cual mostró una mesofase nemática monotrópica,



Figura 5.13 Patrones de difracción XRD del pentámero oF510s-4.

5.1.3 Comportamiento termotrópico de los hepta(p-fenileno)s simétricos

El análisis térmico de los hepta(*p*-fenileno)s **oF714s-4** y **oF716s-4** efectuado por calorimetría diferencial de barrido indicó que estos oligómeros también exhiben más de una transición termotrópica durante los procesos de calentamiento y de enfriamiento. Los termogramas DSC correspondientes son mostrados en las Figs. 5.14 y 5.15. De acuerdo con estos resultados, el **oF714s-4** exhibe dos transiciones endotérmicas a temperaturas relativamente altas (226 y 254°C). En tanto que en el **oF716s-4** se observan hasta tres transiciones (69, 206 y 233.5°C). De forma similar como fue observado para los oligómeros de tres y cinco fenilenos, el aumento en la longitud de los grupos alquiloxi laterales ocasiona una ligera disminución de la temperatura de isotropización de la molécula (en este caso de 20°C). Además, de manera análoga al comportamiento presentado por el el pentámero **oF516s-4**, también el **oF716s-4** presenta una transición sólido-sólido de baja magnitud (aprox. en 69°C). En algunas ocasiones, estas transiciones endotérmicas localizadas entre 50 y 100°C han sido asociadas con la fusión de cristales formados por cadenas alquílicas lineales [Lee y col., 1997].



Figura 5.14 Termogramas DSC del oF714s-4 durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a 5°C/min.



Figura 5.15 Termogramas DSC del oF716s-4 durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a 5°C/min.

Comparando las temperaturas de isotropización de la serie **oFn14s-4** (en donde n es igual a 3, 5 y 7), se observa que un aumento en la longitud del segmento aromático se refleja en un incremento drástico en la temperatura de dicha transición (desde 75°C para n=3 hasta 254 °C para n=7) hasta el punto en el cual, los oligómeros pueden comenzar a degradarse más que fundir. Además, fue observado que un mayor contenido de unidades fenilénicas conlleva a una disminución en la solubilidad del oligómero. Por lo anterior, este estudio ha estado restringido a moléculas con siete unidades fenilénicas. Sin embargo, como una opción futura podría considerarse la inserción de un mayor número de cadenas oxialquílicas (más de cuatro) para obtener oligómeros con una longitud mayor que siete fenilenos.

Los heptámeros, así como los trímeros y los pentámeros, también mostraron características ópticas (texturas microscópicas y transiciones de mesofases) que correlacionaron con las transiciones térmicas registradas por DSC. Las Figs. 5.16 y 5.17 muestran las secuencias de las texturas observadas para los heptámeros **oF714s-4** y **oF716s-4** durante un proceso de enfriamiento a partir del líquido isotrópico.





Figura 5.16 Texturas microscópicas POM de oF714s-4 observadas a diferentes temperaturas.



b) 208°C

d) 198°C



En las micrografías de las Figs. 5.16a y 5.17a puede observarse que a temperaturas relativamente altas (mayores a 200°C), ambos heptámeros exhiben una textura de *schlieren* de 2 y 4 bandas de extinción, típica de una mesofase nemática. Además, esta textura es observada en intervalos relativamente grandes, es decir de 230 a 250°C en el **oF714s-4** y de 210 a 230°C para el **oF716s-4**. La transición de la mesofase nemática a líquido isotrópico (N \rightarrow I) o viceversa (I \rightarrow N) esta asociada con la transición térmica de mayor temperatura observada en los termogramas DSC correspondientes (Figs 5.14 y 5.15). Conforme disminuye la temperatura comienzan a presentarse algunas modificaciones en la textura como se observa en las micrografías (b) y (c). Finalmente, a temperaturas menores a 200°C, ambos heptámeros exhiben una textura homeotrópica, en la cual las moléculas están alineadas en dirección al observador y por lo tanto, la observación entre los dos polarizados cruzados permite ver solamente un campo totalmente oscuro [Gray y Goodby, 1984].

El análisis de la evolución del orden molecular como función de la temperatura fue complementado con los patrones de difracción de rayos-X obtenidos con una cámara Guinier de alta temperatura. Los patrones XRD del heptámero **oF714s-4** obtenidos para tres temperaturas diferentes son presentados en la Fig. 5.18.





80

Los anillos concéntricos observados en estas imágenes están asociados con los planos de difracción presentes en la muestra. El halo de dispersión difusa observado en el patrón XRD obtenido a 230°C (entre las dos transiciones térmicas registradas en DSC) indica que a esta temperatura no existen planos cristalinos característicos de algún orden de tipo lamelar. Este tipo de patrón usualmente se relaciona con un líquido isotrópico o bien, con una mesofase nemática. Con base en estos resultados, la textura de *schlieren* observada en POM puede entonces ser asociada con una mesofase nemática enantiotrópica.

Por otro lado, los patrones XRD obtenidos a 200°C y a 30°C muestran una serie de anillos concéntricos, a ángulos medios y altos, los cuales caracterizan principalmente a un sólido verdaderamente cristalino (el cual posee un orden tridimensional). Por tanto, la transición térmica de menor temperatura observada durante el calentamiento de la muestra oligomérica se debe a un cambio de estado físico desde un sólido cristalino a un líquido nemático y no precisamente a una transición entre mesofases. De acuerdo con estos resultados, puede inferirse que a temperaturas menores a 200°C el heptámero se encuentra como un sólido cristalino y el campo oscuro (textura homeotrópica) observado en POM probablemente está asociado con un arreglo cristalino regular (p.ej. cúbico), el cual no presenta características anisotrópicas [Maron y Prutton, 1980]. Sin embargo, fundamentar esta propuesta requiere de otros estudios dirigidos a un análisis de los estados de orden tridimensional que van más allá de los objetivos de este trabajo.

Con base en lo expuesto anteriormente, los diagramas polimórficos para estos hepta(*p*-fenileno)s pueden ser representados de la siguiente manera.

Cristal \triangleleft N \triangleleft Isotrópico

5.1.4 Comportamiento óptico de oligo(p-fenileno)s simétricos

Las propiedades ópticas de los oligo(*p*-fenileno)s fueron estudiadas en soluciones diluidas utilizando cloroformo grado espectroscópico y en películas delgadas preparadas por la técnica de recubrimiento por centrifugación (*spin-coating*) (ver secc. 2.1.1). Con excepción de los trímeros **oF314s-0** y **oF316s-0**, todos los oligómeros fueron altamente solubles en cloroformo a temperatura ambiente. Los espectros de absorción y de emisión fueron obtenidos utilizando soluciones muy diluidas ($<6x10^{-4}$ mg/mL), debido a que concentraciones más altas ocasionaron diversos problemas con la saturación de la señal. Esta observación resulta interesante, puesto que sugiere que en aplicaciones prácticas bastaría una mínima cantidad de estos oligo(*p*-fenileno)s para obtener una buena respuesta en las propiedades de absorción/emisión.

Los espectros de absorción y de emisión para los tri(*p*-fenileno)s **oF314s-0** y **oF316s-0** se muestran en la Fig. 5.19. Estos trímeros, además de ser poco solubles, tienden a formar pequeños agregados en solución, lo cual impidió la determinación de los coeficientes de absorción así como la preparación de películas homogéneas. En estos espectros se observa que ambos trímeros exhiben un máximo de absorción y otro de emisión.





El máximo de absorción del **oF314s-0** está localizado a una longitud de onda de 294nm, en tanto que en el **oF316s-0** es observado en 268nm. Debido a que ambas moléculas están formadas de un segmento rígido conjugado similar, esta diferencia en la longitud de onda de los picos podría estar asociado con algunos problemas de agregación de las moléculas en solución, más que con la diferente longitud de las cadenas oxialquílicas laterales. En cuanto a los máximos de emisión, estos fueron observados en 366nm para el **oF316s-0** y en 364.5nm para el **oF316s-0**. La comparación de estos resultados señala que existe un desplazamiento importante en la longitud de onda del máximo de emisión con respecto al de absorción (al menos de 72nm) conocido como *ajuste de Stokes*, el cual indica que existe una diferencia importante entre la geometría de los estados fundamental y excitado [Zollinger, H., 1991].

Por otro lado, cuando los dos grupos butoxi modifican al trímero en el fenileno central, como es el caso del **oF314s-4**, las características espectroscópicas son afectadas notablemente como puede observarse en los espectros de la Fig. 5.20. De acuerdo con esta figura, el espectro de absorción del **oF314s-4** exhibe dos máximos, el primero es observado a 272nm (banda 1) y es de mayor intensidad que el segundo observado a 318nm (banda 2). En tanto que, en el espectro de emisión solamente se observa un máximo a una λ de 380nm.



Figura 5.20 Espectros de absorción UV-vis y emisión fluorescente del trímero oF314s-4 en solución, utilizando cloroformo como disolvente.

Con base en estudios previos de PPP, las dos bandas de absorción pueden ser atribuidas a las transiciones entre los orbitales localizados (λ baja, banda 1) y como un resultado de la conjugación del anillo fenilénico (λ alta, banda 2) [Suzuki, H., 1959].

Un comportamiento óptico similar al del trímero **oF314s-4** fue observado para los penta- y hepta(*p*-fenileno)s, los cuales también exhibieron dos bandas de absorción y una de emisión. En los espectros de la Fig. 5.21, correspondientes a tres penta(*p*-fenileno)s simétricos con 8, 12 y 16 carbonos en las cadenas laterales, se manifiesta claramente que el incremento en el número de carbonos de las cadenas laterales no afecta la forma del espectro ni la posición de los máximos de absorción, por lo que se infiere que las características espectroscópicas de estos oligo(*p*-fenileno)s no se ven afectadas significativamente por la variación en la longitud de los sustituyentes oxialquílicos, en contraste con lo observado en algunos derivados del *ter*-tiofeno, en donde el incremento de la longitud de la cadena alquílica desplaza el máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores [casalbore-Miceli, 2002]. Las observaciones anteriores confirman que las cadenas largas no están afectando la conjugación del segmento rígido sino que solamente ayudan a promover la solubilidad del oligómero.



Figura 5.21 Espectros de absorción de los penta(*p*-fenileno)s simétricos indicados en la figura.

Las longitudes de onda de los máximos de absorción observados en todos los pentámeros estudiados fueron cercanas a 294 y 330nm, mientras que el máximo de emisión fue observado en 404nm. Valores similares fueron reportados por Kallitsis y col. (1997) para polímeros conteniendo segmentos aromáticos de cinco unidades fenilénicas en su cadena principal (λ máx en THF de 330nm en absorción y 407nm en emisión).

Por otro lado, la comparación de las características espectroscópicas de los oligómeros con tres, cinco y siete fenilenos permitió evaluar el efecto de la longitud del segmento aromático sobre el comportamiento óptico de estos materiales. Esta serie se denominó como **oFn14s-4**, en donde "n" indica el número de fenilenos contenidos en la molécula oligomérica. Es interesante notar en los espectros de absorción de la serie **oFn14s-4** mostrados en la Fig. 5.22, que un incremento en el número de fenilenos de la cadena conjugada se manifiesta en un ajuste hipercrómico de la banda 2 con respecto a la banda 1 y en un ajuste batocrómico de los máximos de absorción, que resulta menos marcado que el observado para otros oligómeros conjugados como son los oligo(fenil etinileno)s [Arias-Marín y col., 2000].



Figura 5.22 Espectros de absorción UV-vis de la serie de los oligo(*p*-fenileno)s simétricos oFn14s-4 obtenidos desde soluciones diluidas en CHCl₃.

El efecto hipercrómico observado en la banda 2 parece confirmar la asociación de esta banda con los orbitales deslocalizados de los anillos fenilénicos. Sin embargo, puesto que la absorbancia depende de la estructura electrónica del compuesto, de la concentración de la muestra y de la longitud de la celda empleada [Fessenden y Fessenden, 1983] fue conveniente determinar un parámetro que considerara todos estos factores como es el coeficiente de extinción molar o coeficiente de absortividad (ε). Estos coeficientes fueron obtenidos como la pendiente de la recta que resulta del gráfico de la absorbancia (a la λ máx) con respecto a la concentración. Este procedimiento está ilustrado en la Fig. 5.23 (recuadro superior) en donde los valores de ε obtenidos para el **oF314s-4** fueron de 24.3 (272nm) y 17.9 (318nm). En el gráfico de la Fig. 5.23 (derecha) está representada la variación de ε como función del número de anillos aromáticos en el oligómero.

En cuanto a las características de emisión de la serie **oFn14s-4**, en la Fig. 5.24 se muestran los espectros correspondientes con máximos de emisión en 380, 404 y 409nm para el trímero, el pentámero y el heptámero, respectivamente.



Figura 5.23 Espectros de absorción UV-vis de soluciones de **oF314s-4** en CHCl₃ a diferentes concentraciones (izquierda) y variación del coeficiente de absortividad de los oligómeros de la serie **oFn14s-4** como función del número de fenilenos (derecha).



Figura 5.24 Espectros de emisión de la serie de oligo(*p*-fenileno)s simétricos oFn14s-4 obtenidos desde soluciones diluidas en CHCl₃.

La diferencia de longitud de onda de emisión máxima entre el trímero y el heptámero es de 29nm, lo cual implica que el aumento en la deslocalización electrónica por la adición de anillos aromáticos en este sistema *p*-fenilénico no es muy significativo. Los ajustes de *Stokes* relativamente altos (aprox. 70nm) para estos oligómeros indican que las geometrías de los estados fundamental y excitado son muy diferentes. Este efecto ha sido relacionado con el incremento en los ángulos de torsión de los unidades fenilénicas inducido por los sustituyentes butoxi en el anillo central [Zheng y col., 2002].

Con el objetivo de probar el uso potencial de estos nuevos oligómeros en diodos emisores de luz fueron estudiadas sus propiedades ópticas en películas delgadas. Sin embargo, el principal inconveniente encontrado en estos oligómeros fue su alta tendencia a cristalizar, dificultando la elaboración de películas homogéneas. Por ello, fue necesario la dispersión de estas moléculas en una matriz polimérica como por ejemplo, el poli(vinil carbazol) [Arias-Marín y col., 2002] y el poli(metacrilato de metilo). El poli(vinil carbazol) es un polímero dieléctrico y

altamente fotoconductor de cargas, pero únicamente en la región ultravioleta, por lo que en principio la conducción de electrones en un diodo electroluminiscente no se ve afectada. Sin embargo, la velocidad de cristalización del oligómero disperso sigue siendo tan rápida que no fue posible medir sus propiedades intrínsecas de electroluminiscencia. Por otro lado, el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) es un polímero estable que no presenta propiedades de absorción o de emisión que afecten la respuesta de los oligómeros. Los espectros de absorción de los penta(*p*-fenileno)s dispersos en el PMMA (25% en peso del oligómero) tanto en película como en solución fueron similares entre sí. No obstante, los máximos de absorción en los espectros de las películas presentaron un ligero ajuste batocrómico (hacia la región del rojo), el cual puede estar asociado a las interacciones π - π de los cromóforos o bien, a un fenómeno de agregación en el estado sólido, como ha sido observado en otros sistemas conjugados [Zheng y col., 2002].



Figura 5.25 Espectros de absorción en películas de las mezclas de PMMA y los penta(*p*-fenileno)s simétricos indicados en la figura.

Mientras tanto, las características de emisión no mostraron desplazamientos del máximo en relación con los obtenidos en solución sino que se mantuvieron alrededor de 405 nm, como se representa en la Fig. 5.26. De acuerdo con estos espectros de absorción y de emisión, los ajustes d*e Stokes* en las películas son aproximadamente 40nm más bajos que los obtenidos en solución. Los resultados anteriores sugieren que estos materiales podrían utilizarse como grupos emisores en la región del azul para dispositivos electroluminiscentes.



Figura 5.26 Espectros de emisión en películas de las mezclas de PMMA y los penta(*p*-fenileno)s simétricos indicados en la figura.

5.2 Monómeros y polímeros metacrílicos modificados con oligo(alquiloxi-p-fenileno)s

Los CLPCL derivados de los ácidos metacrílicos son especialmente interesantes por la relativa sencillez en su síntesis [Finkelmann, 1987], por la estabilidad térmica y resistencia mecánica de las cadenas polimetacrílicas [Sandler y Karo, 1974] y porque no poseen prácticamente alguna interacción con la radiación electromagnética UV-vis, lo cual es útil en el estudio de las propiedades ópticas de los CLPCL con grupos mesogénicos luminiscentes como es el caso de los *p*-fenilenos. Una gran parte de los CLPCL de tipo metacrílico reportados hasta la fecha ha involucrado grupos mesogénicos de dos fenilenos [Duran y Strazielle, 1987; Nakano y col., 1993; Koltzenburg y col., 1998]. Existen pocos estudios que estén relacionados con mesógenos calamíticos de tres fenilenos [Oriol y col., 2001] o más, y ninguno que implique un estudio sistemático del comportamiento termotrópico y características ópticas de este tipo de moléculas. Así que en este trabajo fue planteada inicialmente la obtención de dos CLPCL utilizando un tri(p-fenileno) y un penta(p-fenileno) como grupos mesogénicos calamíticos y posteriormente, la caracterización termotrópica de estos compuestos. Este planteamiento estuvo fundamentado principalmente en el rico mesomorfismo (mesofases esmécticas) exhibido por los trímeros sin sustituyentes en el fenileno central (ver secc. 5.1.1), en la mesofase nemática observada en los penta(p-fenileno)s (ver secc. 5.1.2) y en las características de emisión luminiscente centrada en una longitud de onda de 400nm, la cual es una emisión de alta energía. Los resultados correspondientes son presentados a continuación.

5.2.1 CLPCL con mesógenos tri(p-fenileno)s, pMMA-F3

Como fue descrito en el capítulo 3, la obtención de estos CLPCL requirió de la síntesis previa del tri(*p*-fenileno) asimétrico **oF3Bra-0** y del monómero **mMMA-F3**, los cuales mostraron características mesomórficas interesantes como será expuesto a continuación.

De manera análoga como se observó para los trímeros simétricos **oF314s-0** y **oF316s-0** presentados en la sección 5.1.1, el trímero **oF3Bra-0** también desarrolla múltiples transiciones térmicas durante los procesos de enfriamiento y de calentamiento, como se observa en los termogramas de la Fig. 5.27.



Figura 5.27 Termogramas DSC del trímero oF3Bra-0 obtenidos a una velocidad de 5°C/min.

Debido a la semejanza entre las estructuras químicas del trímero asimétrico y el **oF314s-0** (pág. 125) es interesante resaltar las diferencias en el comportamiento térmico de ambos. Por ejemplo, el **oF314s-0** presentó cinco transiciones térmicas (ver Fig. 5.1) en tanto que el trímero **oF3Bra-0** exhibe solamente cuatro transiciones y tiene una temperatura de isotropización de 181°C, la cual es 10°C menor que la observada en el trímero simétrico. Las transiciones registradas en DSC para el **oF3Bra-0** correlacionaron con las diferentes texturas microscópicas observadas en POM; indicando así, la formación de diversas mesofases termotrópicas similares a las desarrolladas en los trímeros simétricos.

La naturaleza esméctica de las fases líquido-cristalinas desarrolladas en el **oF3Bra-0** fue confirmada mediante la técnica de difracción de rayos-X. Los difractogramas XRD obtenidos durante un proceso de enfriamiento a partir del líquido isotrópico (200°C) son mostrados en la Fig. 5.28. En esta figura, el número y la forma de las señales de difracción manifiestan una clara correspondencia entre las diferentes modificaciones de tipo esméctico observadas en los trímeros simétricos **oF314s-0** y **oF316s-0** (secc. 5.1.1) y el trímero **oF3Bra-0**.

91



Figura 5.28 Espectros de difracción XRD del trímero oF3Bra-0 obtenidos a diferentes temperaturas durante el enfriamiento a partir del liquido isotrópico.

De esta forma, los patrones XRD obtenidos para las temperaturas de 175, 160 y 140°C pueden asociarse con las mesofases esmécticas C, F o I y X, respectivamente. Además, los parámetros morfológicos calculados para estas mesofases esmécticas (ver Tabla 5.3) indican que las moléculas del trímero **oF3Bra-0** están inclinadas aprox. 40° con respecto a la normal de los planos esmécticos. Angulos de inclinación similares fueron obtenidos para las mesofases esmécticas desarrolladas en el **oF314s-0** (ver Tabla 5.1). Finalmente, la abundancia de picos de difracción observados para una temperatura de 100°C (y menores) se relaciona con la presencia de un sólido cristalino, el cual se relaciona con la transición térmica de baja temperatura observada en la Fig. 5.27. Esta transición de una fase sólido-cristalina a una fase líquido-cristalina involucra al mismo tiempo un cambio de estado físico y un cambio en el orden molecular. Puesto que este trímero conservó la mayor parte de las características mesomórficas observadas en los tri(*p*-fenileno)s simétricos se consideró como un mesógeno calamítico viable para obtener un monómero de metacrilato, **mMMA-F3** y posteriormente, el polímero **pMMA-F3** con potencial de exhibir propiedades de cristal líquido.

Temperatura °C	Mesofase	L, Å teórico	d, Å exp.	Ángulo de inclinación, θ
200	I			
175	Sc	51.1	40.3	38°
160	$S_F \circ S_I$		40.7	37°
150	$\mathbf{S}_{\mathbf{X}}$		39.1	40°

Tabla 5.3 Parámetros morfológicos del tri(*p*-fenileno) asimétrico **oF3Bra-0** obtenidos a diferentes temperaturas.

La síntesis del monómero **mMMA-F3**, como fue descrito en la sección experimental se efectúo a partir del ácido metacrílico y del trímero asimétrico **oF3Bra-0** siguiendo un procedimiento similar al reportado por Nakano y col. (1993).

El monómero **mMMA-F3** manifestó un comportamiento térmico complejo, como se observa en los termogramas de la Fig. 5.29. De acuerdo con estos resultados, en un primer barrido de calentamiento se presenta un fenómeno térmico que involucra procesos endotérmicos y exotérmicos simultáneos. Por analogía con el comportamiento termotrópico del mesógeno, estas endotermas podrían asociarse a diversas transiciones mesomórficas; en tanto que, la exoterma observada entre 155 y 185°C sugiere que el monómero **mMMA-F3** polimerizó térmicamente, como también ha sido observado que ocurre en otros monómeros de metacrilato [Oriol y col., 2001]. Esta liberación de calor está asociada con la formación de los enlaces σ a partir de los enlaces π de la cadena en crecimiento [Cowie, 1991].

Antes de continuar con la discusión de los resultados que emergieron de la caracterización de este polímero térmico, es conveniente mostrar el estudio de las propiedades mesomórficas del monómero^{*} mMMA-F3. La caracterización de este monómero a través de DSC confirmó la naturaleza mesomórfica de las transiciones térmicas, particularmente a temperaturas superiores a 130°C como se observa en los termogramas de la Fig. 5.30.

^{*} El monómero fue estabilizado con hidroquinona y la polimerización térmica fue inhibida.



Figura 5.29 Polimerización térmica del monómero mMMA-F3 que se infiere por la exoterma observada en el primer barrido de calentamiento a 5°C/min.



Figura 5.30 Termogramas DSC del monómero mMMA-F3 durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a 5°C/min.

Las transiciones térmicas registradas por calorimetría también fueron observadas por microscopía óptica de luz polarizada, aunque en algunos casos los cambios en las texturas no fueron del todo evidentes, como puede notarse en la secuencia de micrografías de la Fig. 5.31. De acuerdo con estas observaciones, el monómero es obtenido como un líquido isotrópico a una temperatura de 173°C (correspondiente a la transición endotérmica de temperatura más alta) y su enfriamiento da lugar a una serie de texturas características de mesofases esmécticas.



a) 168°C



d) 125°C



b) 152°C



e) 100°C



Figura 5.31 Texturas microscópicas POM del monómero mMMA-F3 observadas a diferentes temperaturas.

En la figura anterior, es interesante notar que las micrografías (e) y (f) asociadas con un cristal sólido no varían significativamente con relación a las texturas del cristal líquido, lo cual sugiere que las fuertes interacciones entre los segmentos rígidos de geometría tipo rodillo del líquido anisotrópico se mantienen aún en el estado sólido. Esto se confirma por la textura líquido-cristalina "solidificada" obtenida en el enfriamiento súbito del líquido isotrópico hasta la temperatura ambiente, como se muestra en la Fig. 5.32. En estas micrografías se observan claramente las texturas de (a)*schlieren* y de (b)*schlieren*-abanico cónico focal en el estado sólido, las cuales no presentan la textura de bandas inducidas por solidificación reportadas en algunos otros cristales líquidos de metacrilato [Gu y col., 2003]. Las pequeñas diferencias entre las micrografías de la Fig. 5.31f y 5.32 están indicando que la velocidad de enfriamiento afecta el orden molecular en el estado sólido. Sin embargo, determinar la estabilidad y el tipo del arreglo cristalino relacionado con estas texturas requiere de otro estudio específico que combine las características mesomórficas y el orden en el estado sólido.

Es evidente, que la simple inspección de las micrografías de la Fig. 5.31 no permite elucidar la naturaleza esméctica de las diferentes mesofases termotrópicas observadas en el monómero **mMMA-F3**, por lo cual fueron obtenidos los patrones de difracción de rayos-X reportados en la Fig. 5.33. De acuerdo con estos patrones, el monómero exhibe el mismo comportamiento esméctico que el tri(*p*-fenileno) mesogénico implicado (ver Fig. 5.28). En este arreglo, las moléculas alineadas a lo largo del vector director **n** forman las capas esmécticas cuyo espesor está dado por la distancia d₀₀₁ (pico de difracción observado en la región de los ángulos bajos).



(a)schlieren



(b)schlieren-cónico focal

Figura 5.32 Texturas "solidificadas" del monómero mMMA-F3.


Figura 5.33 Espectros de difracción de rayos-X del monómero **mMMA-F3** obtenidos durante el enfriamiento a partir del liquido isotrópico a diferentes temperaturas.

La comparación entre los espesores de capa y la longitud del monómero en su conformación totalmente extendida (L) sugiere que las moléculas están inclinadas con respecto a la normal de los planos esmécticos ($\cos\theta = d_{001}/L$). Los ángulos de inclinación correspondientes son reportados en la Tabla 5.4.

Tabla	5.4	Parámetros	morfológicos	del	monómero	mMMA-F3	obtenidos	a
		diferentes te	emperaturas.					

Temperatura °C	Mesofase	L*, Å teórico	d, Å exp.	Ángulo de inclinación, θ
185	Ι			
166	Sc	56.8	39.9	45.3°
156	S _F ó S _I		40.3	44.8°
140	$\mathbf{S}_{\mathbf{X}}$		40.5	44.5°

*L fue obtenida teóricamente utilizando el programa de modelamiento ACD/ChemSketch.

De acuerdo con los difractogramas de la Fig. 5.33, el monómero **mMMA-F3** exhibe tres mesofases esmécticas que se distinguen entre sí por el número y la forma de las señales de difracción, principalmente en la región de los ángulos altos. La mesofase obtenida desde el líquido isotrópico corresponde a una esméctica C, caracterizada por la presencia de una señal ancha en 19.8° que indica la falta de orden posicional al interior de las capas esmécticas [Gray y Goodby, 1984]. En el enfriamiento de la mesofase Sc, el espesor de la capa esméctica aumenta ligeramente sin llegar a igualar a L, como se observa en la Tabla 5.4. Al mismo tiempo, la señal difusa en la región de los ángulos altos (en 19.8°) comienza a observarse más angosta y mejor definida, indicando la existencia de un ordenamiento de tipo hexagonal lateral de las moléculas al interior en las capas ($S_{F/l}$). Finalmente, continuando con el enfriamiento de esta mesofase hexática, los patrones de difracción (140°C) en la región de los ángulos altos cambia drásticamente, mostrando dos señales principales, una señal ancha a 19.4° y otra angosta a 21.8°. Estas dos señales pueden estar asociadas con un arreglo bidimensional dentro de las capas esmécticas pero de naturaleza esméctica no definida con exactitud (S_X).

Polimerización del monómero mMMA-F3

El monómero **mMMA-F3** fue polimerizado en solución (AIBN/THF) de acuerdo con el procedimiento descrito en la parte experimental. El polímero obtenido de esta forma fue identificado como *ps*MMA-F3. Asimismo, este monómero fue polimerizado térmicamente durante un barrido de calentamiento, como se mostró en la Fig. 5.29 y el polímero térmico fue identificado como *pt*MMA-F3. No obstante que los polímeros obtenidos en ambos procedimientos fueron prácticamente insolubles y difíciles de procesar, algunas características mesomórficas del mesógeno prevalecieron, dando a estos polímeros las características líquidocristalinas que serán mostradas a continuación.

En las Figs. 5.34 y 5.35 son presentados los termogramas DSC correspondientes a los polímeros *ps*MMA-F3 y *pt*MMA-F3, respectivamente. En estas figuras, es interesante notar importantes diferencias en las características térmicas de ambos polímeros, principalmente en relación al número de transiciones observadas y a la temperatura de la última transición endotérmica (temperatura de isotropización).



Figura 5.34 Termogramas DSC del polímero *ps*MMA-F3 durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 5°C/min.



Figura 5.35 Termogramas DSC del polímero *pt*MMA-F3. A)primer calentamiento después de polimerizar, B)enfriamiento desde 280°C y C)enfriamiento desde 220°C a una velocidad de 5°C/min.

El polímero *ps*MMA-F3 tiene una temperatura de isotropización similar a la observada en su monómero precursor (alrededor de 175°C), en tanto que el polímero *pt*MMA-F3 todavía presentó algunas transiciones térmicas incluso a temperaturas superiores a 220°C. Estas transiciones sin embargo, mostraron cierta dependencia de la temperatura máxima de calentamiento, según se infiere de la Fig. 5.35. De acuerdo con estos termogramas, cuando el polímero *pt*MMA-F3 es sometido a un enfriamiento desde 220°C exhibe tres exotermas; en cambio, en el enfriamiento desde 280°C solo se observan dos exotermas bien definidas y algunas otras transiciones de menor magnitud entre 175-205°C.

El análisis termogravimétrico del polímero *pt*MMA-F3 indicó alta estabilidad térmica (ver Fig. 5.36) incluso a temperaturas superiores a los 300°C, por lo tanto la variación en el número de exotermas bien podría estar asociada con cierto orden residual en los CLPCL que involucre una "temperatura de equilibrio" análoga a la temperatura de fusión de equilibrio observada en los polímeros semicristalinos [Avila-Orta, 2001]. No obstante, esta propuesta requiere de un estudio más específico en el área de los CLPCL.



Figura 5.36 Análisis TGA del polímero *pt*MMA-F3. Se muestra la derivada de la curva de pérdida en peso, DTGA.

Por otro lado, las texturas microscópicas observadas por POM confirmaron las características mesomórficas de estos polímeros. Las micrografías de la Fig. 5.37 y 5.38 muestran principalmente, las texturas de abanico cónico focal y homeotrópica típicas de mesofases esmécticas registradas durante el enfriamiento de los polímeros *pt*MMA-F3 y *ps*MMA-F3, respectivamente.



a) 230°C



d) 187°C



b) 216°C



e) 180°C







f) 150°C

Figura 5.37 Texturas microscópicas POM del polímero *pt*MMA-F3 observadas a diferentes temperaturas.



a) 166°C

b) 125°C



Gran parte de las modificaciones observadas en estas texturas microscópicas ocurrieron de manera gradual y sólo en algunos casos, por ejemplo en las micrografías b-c y e-f de la Fig. 5.37, el cambio fue verdaderamente notable. Las texturas observadas en estas micrografías son típicas de mesofases esmécticas sin embargo, la naturaleza exacta de estas fue determinada por la difracción de rayos-X.

Los patrones de difracción de rayos-X del polímero térmico fueron obtenidos a diferentes temperaturas como se representa en la Fig. 5.39. Estos patrones XRD muestran una serie de picos de difracción equidistantes en la región de los ángulos bajos (siguiendo una relación de 1:2:3:4), los cuales caracterizan a una estructura esméctica (S_A , S_C , etc.) [Seddon, J.M., 1998]. Las señales de difracción a ángulos bajos son observadas incluso a una temperatura de 230°C, como lo indican los anillos concéntricos del patrón XRD de la Fig. 5.39 (parte superior derecha). En la región de los ángulos altos también se observan de una a dos señales, cuya forma y número permite identificar el tipo de mesofase esméctica involucrado en cada transición mesomórfica. Los espesores de las capas fueron calculados desde la periodicidad d₀₀₁ y los valores obtenidos son reportados en la Tabla 5.5.

La comparación del promedio de las distancias d_{001} (75±3Å) y d_{002} (37±3Å) con respecto a la longitud del monómero (L=57Å) sugiere que la capa esméctica tiene una estructura de bicapa, con los grupos mesogénicos ordenados en una posición inclinada (θ <45°).



Figura 5.39 Patrones XRD del polímero ptMMA-F3 obtenidos a diferentes temperaturas.

Si en la estructura de bicapa los grupos mesogénicos de dos cadenas poliméricas estuvieran intercalados, como ha sido propuesto para otros sistemas CLPCL [Oriol y col., 2001], probablemente las transiciones mesomórficas durante el calentamiento del polímero no serían observadas claramente. Este orden molecular al interior de las capas esmécticas también justificaría el "orden residual" discutido anteriormente, así como la variación gradual de las texturas microscópicas observadas en POM.

Tabla	5.5	Parámetros	morfológicos	del	polímero	ptMMA-F3	obtenidos	a
		diferentes ter	mperaturas.					

Temperatura °C	Mesofase	L, Å del monómero	d ₀₀₁ , d ₀₀₂ Å	Ángulo de inclinación, θ
>230	I	•••		ann seo seò den
230	Sc	56.8	72.6, 36.5	50°
200	S _F ó S _I		74.7, 37.6	48.5°
170	S _X		77.6, 39.3	46.2°

Finalmente, ha sido demostrado que las características mesomórficas presentadas por el CLPCL *pt*MMA-F3 son similares a las desarrolladas por el tri(*p*-fenileno) mesogénico (como cristal líquido molecular), lo cual confirma que el orden de las mesofases observadas en un CLPCL está determinado por el grupo mesogénico involucrado [Weiss y Ober, 1990].

5.2.2 CLPCL con mesógenos penta(p-fenileno)s, pMMA-F5

La obtención de estos CLPCL requirió de la síntesis previa del penta(*p*-fenileno) asimétrico **oF5OHa-4** y del monómero **mMMA-F5**, los cuales mostraron las características térmicas interesantes que serán expuestas a continuación.

El pentámero **oF5OHa-4**, igual que algunos de los pentámeros simétricos presentados en la sección anterior, desarrolla dos transiciones térmicas durante los procesos de enfriamiento y de calentamiento, como se observa en los termogramas de la Fig. 5.40.



Figura 5.40 Termogramas DSC del pentámero oF5OHa-4 obtenidos a una velocidad de 5°C/min.

Debido a la semejanza entre las estructuras químicas del pentámero asimétrico y el **oF514s-4** es interesante resaltar las diferencias en el comportamiento térmico de ambos. Por ejemplo, aún cuando ambos pentámeros exhiben dos transiciones térmicas y una temperatura de isotropización muy similar (aprox. 116°C), la posición de la primera endoterma en el **oF5OHa-4** es 10°C menor que la correspondiente del pentámero simétrico. Estas dos transiciones térmicas se observan bien definidas tanto en los procesos de calentamiento como de enfriamiento, indicando que las transiciones de fase involucradas tienen carácter enantiotrópico. De acuerdo con las observaciones ópticas, solamente la transición de temperatura más alta está asociada con una fase líquido-cristalina. En la Fig. 5.41 se muestran las texturas microscópicas correspondientes a cada una de las transiciones registradas en DSC. La micrografía 5.41a muestra una textura de *schlieren* de dos y cuatro bandas de extinción y varias zonas homeotrópicas. De forma similar como fue observado en los pentámeros simétricos, las texturas de este tipo caracterizan a una mesofase nemática.

Por otro lado, la micrografía 5.41b muestra a una estructura altamente cristalina desarrollada desde varios centros de crecimiento radial (esferulítico). Esta transición involucró además, un cambio de estado físico desde un líquido nemático a un sólido cristalino que se confirma por la variación en las señales de difracción de los patrones XRD mostrados en la Fig. 5.42.



a) 112°C

b) 94°C

Figura 5.41 Texturas microscópicas POM del pentámero oF5OHa-4 observadas a diferentes temperaturas.



Figura 5.42 Patrones XRD del pentámero asimétrico oF5OHa-4 registrados a diferentes temperaturas.

Los patrones XRD de la Fig 5.42 fueron obtenidos durante un proceso de enfriamiento a partir del líquido isotrópico (T=120°C). La similitud en los difractogramas obtenidos a 120 y 105°C confirman la naturaleza nemática de la fase líquido-cristalina, en tarito que el cambio de estado físico, relacionado con la transición térmica de menor temperatura, también fue corroborado por las nuevas señales de difracción observadas a 90°C.

Debido a que el pentámero asimétrico posee la capacidad de desarrollar una mesofase nemática enantiotrópica fue considerado como un mesógeno interesante para modificar el cloruro de metacriloilo, según fue descrito en la sección experimental. El monómero de metacrilato obtenido de esta forma fue designado como **mMMA-F5** y su caracterización térmica por DSC se muestra en la Fig. 5.43. De acuerdo con estos termogramas, durante un primer barrido de calentamiento el monómero presenta una sola transición endotérmica (109°C) y no hay indicios de que hubiese ocurrido una polimerización térmica como fue observado en el **mMMA-F3**.

106



Figura 5.43 Termogramas DSC del monómero mMMA-F5 obtenidos para tres ciclos térmicos a una velocidad de 5°C/min. C=calentamiento y E=enfriamiento.

Después de estos ciclos térmicos (de calentamiento y enfriamiento), el monómero fue analizado nuevamente por resonancia magnética nuclear y en el espectro de ¹H-NMR fueron observadas todavía las señales características del monómero **mMMA-F5** (ver Fig. 4.9), confirmando que el monómero no polimerizó térmicamente en el calorímetro.

Por otro lado, la morfología del monómero no experimentó cambios significativos durante el calentamiento, excepto por la clara fusión de los cristales a una temperatura de 110°C. Sin embargo, es importante resaltar que durante el enfriamiento del líquido isotrópico (desde una temperatura de 140°C) se presentaron diversos cambios morfológicos como se observa en las micrografías de la Fig.5.44. Esta figura ilustra la cristalización de la muestra confinada entre los dos cubreobjetos, la cual parece haber polimerizado térmicamente. Una observación similar fue reportada por Oriol y col. (2001) para un monómero con un trímero mesogénico.

Las micrografías de la Fig. 5.44 indican claramente que durante el enfriamiento del polímero no se observan las texturas características de una mesofase termotrópica sino que solamente se obtiene un sólido cristalino cuya morfología no varía significativamente para temperaturas más bajas a las mostradas. La ausencia de mesomorfismo termotrópico en esta molécula metacrílica modificada con el mesógeno penta(*p*-fenilénico) podría deberse a que el pentámero precursor **oF5OHa-4** desarrolló solamente una mesofase nemática, la cual posee un orden molecular más bajo que cualquier otra mesofase y cualquier restricción, por pequeña que sea, romperá esta capacidad de orden. Así que probablemente mesógenos con características nemáticas no serán capaces de producir CLPCL, de aquí que deba buscarse la modificación del pentámero precursor a fin de que mesofases de mayor orden molecular como son las de tipo esméctico sean favorecidas.



a) 120°C









Figura 5.44 Morfología del mMMA-F5 después de polimerizar térmicamente. Las micrografías fueron registradas durante el enfriamiento del líquido isotrópico.

CAPÍTULO 6. Conclusiones

Este trabajo comprendió la síntesis de nuevas moléculas de tipo *p*-fenileno modificadas con cadenas oxialquílicas, así como el estudio de su comportamiento termotrópico y de sus propiedades ópticas de absorción y de emisión UV-vis. Los resultados obtenidos fueron interpretados en términos de los cambios morfológicos (estructurales) y ópticos que ocurrieron al variar la longitud de las cadenas oxialquílicas y del número de fenilenos en la molécula.

En la síntesis de las moléculas *p*-fenilénicas fueron utilizados diversos procedimientos que involucraron reacciones de acoplamiento entre ácidos aril borónicos y bromoarilos en presencia de un catalizador de Paladio. En general, los oligómeros y sus intermediarios fueron obtenidos con rendimientos relativamente altos, excepto en el caso de los heptámeros cuyos intermediarios trifenilenos, a pesar de tener una cadena oxialquílica lateral, mostraron baja solubilidad. Por lo anterior, la longitud de los oligómeros sintetizados estuvo limitada a un máximo de siete fenilenos unidos en posición *para*.

También fueron sintentizados dos monómeros metacrílicos modificados con mesógenos calamíticos tri- y penta(*p*-fenileno)s. El mesógeno tri(*p*-fenilénico) **oF3Bra-0** fue obtenido con rendimientos superiores al 60% en tanto que el penta(*p*-fenilénico) fue obtenido con un rendimiento apenas del 35%, por lo cual sería conveniente replantear la ruta de síntesis de este último. El monómero **mMMA-F3** fue polimerizado en solución y de acuerdo al análisis por GPC, el producto obtenido es de bajo peso molecular.

En cuanto al estudio del comportamiento termotrópico de estas moléculas fue demostrado que con excepción del trímero **oF314s-4**, todos los oligómeros sintetizados exhibieron mesomorfismo. Las mesofases termotrópicas desarrolladas por estos materiales fueron de naturaleza esméctica inclinada y nemática, caracterizadas por texturas de tipo *schlieren*, de abanico cónico-focal y homeotrópico. Particularmente, los tri(p-fenileno)s (sin sustituyentes en el anillo central) exhibieron hasta tres mesofases esmécticas y una nemática, mientras que los penta y hepta(p-fenileno)s sólo desarrollaron una mesofase nemática. Al parecer, las cadenas laterales (butoxi) en el anillo central de las moléculas impiden el empaquetamiento

molecular característico de las fases esmécticas, favoreciendo la formación de mesofases menos ordenadas como es la nemática.

La temperatura a la cual se presentaron las mesofases también estuvo influenciada por la longitud de las cadenas oxialquílicas laterales (en moléculas con un mismo número de fenilenos). El estudio sistemático de este efecto sobre el comportamiento termotrópico de los oligómeros señaló que un aumento en la longitud de las cadenas laterales se traduce en una disminución en las temperaturas de las transiciones térmicas (de fusión e isotropización). Un efecto contrario fue observado en los oligómeros con una misma longitud del sustituyente oxialquílico (14 carbonos) y diferente número de ciclos aromáticos (3, 5 y 7 fenilenos). En estos, la posición en las transiciones térmicas se desplazó drásticamente hacia temperaturas más altas cuando el número de fenilenos (segmento rígido) fue incrementado. Asimismo, en este estudio fue evidenciado el carácter enantiotrópico de la mesofase nemática observada en los penta(*p*-fenileno)s con excepción del pentámero **oF516s-4**, el cual desarrolló una mesofase nemática monotrópica (durante el enfriamiento).

Por otro lado, el monómero **mMMA-F3** y su polímero correspondiente, mostraron un comportamiento termotrópico similar al de su grupo mesogénico precursor, el cual exhibió tres mesofases esmécticas (S_C , $S_{F/I}$ y S_X). La polimerización térmica de este monómero fue efectuada en un DSC y los parámetros morfológicos obtenidos por la técnica de XRD indicaron que las mesofases esmécticas desarrolladas tienen una estructura de bicapa con los grupos mesogénicos ordenados en una posición inclinada. Además, fue propuesto que en la estructura de bicapa los grupos mesogénicos de dos cadenas poliméricas se encuentran intercalados formando estructuras altamente estables. En cuanto al monómero **mMMA-F5**, no hubo evidencia de una polimerización térmica durante un ciclo de calentamiento en DSC, sin embargo, esta polimerización sí fue detectada durante el análisis por POM. No obstante, en el análisis tanto del monómero como del polímero correspondiente no fueron observadas características mesomórficas. Al parecer, la capacidad de orden de la mesofase nemática, observada en el mesógeno penta(*p*-fenilénico) precursor, no pudo mantenerse en la modificación del monómero y quizá, la estructura química del mesógeno debiera modificarse para favorecer la formación de las mesofases esmécticas.

Los espectros de absorción de los trímeros sin sustituyentes en el anillo central exhibieron una sola banda de absorción con un máximo entre 268 y 294nm. Tal variación se debió a fenómenos de agregación de las moléculas en solución. En tanto que, los espectros de absorción UV-vis en solución para los tri, penta y hepta(*p*-fenileno) de la serie **oFn14s-4** (n=3, 5 y 7) exhibieron dos máximos cuya longitud de onda presentó un ligero ajuste batocrómico como función del número de anillos de la cadena conjugada. El primer máximo de absorción observado alrededor de 300nm (banda1) fue atribuido a las transiciones entre los orbitales localizados y el segundo máximo localizado alrededor de 330nm (banda2) fue asociado con la conjugación de los anillos fenilénicos. El ajuste hipercrómico de la banda 2 con respecto al incremento en el número de fenilenos confirmó la asociación en los espectros de las películas presentaron un ajuste batocrómico (desplazamiento al rojo), con respecto a los obtenidos en solución. En tanto, los espectros de emisión de los oligómeros en solución y en película exhibieron una sola banda de emisión con un máximo alrededor de 400nm.

Los espectros de absorción y de emisión UV-vis en las moléculas estudiadas indicaron que las cadenas oxialquílicas laterales no afectan la conjugación del segmento rígido, sino que solamente ayudaron a promover la solubilidad del oligómero.

A pesar de que la baja solubilidad en los trímeros (sin sustituyentes en el anillo central) y la fuerte tendencia a cristalizar de todos los oligómeros impidió la elaboración de películas delgadas homogéneas fue determinado que los máximos de emisión de los oligómeros están alrededor de 400nm (una emisión de alta energía). Aún cuando se requiere de algunas modificaciones en las moléculas *p*-fenilénicas que permitan disminuir las temperaturas de las transiciones mesomórficas e incrementar la solubilidad de estos sistemas para que la elaboración de películas delgadas sea favorecida, los resultados obtenidos en este trabajo ofrecen la posibilidad de utilizar este tipo de moléculas *p*-fenilénicas como emisores de luz linealmente polarizada en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes, por ejemplo, utilizando una mesofase nemática altamente orientada como la exhibida en los penta(*p*-fenileno)s estudiados.

CAPÍTULO 7. Referencias y bibliografía

- 1. Abrego-García, E., Prácticas profesionales en el CIQA, Julio de 2003
- 2. Akiyama, E., Nagase, Y., Koide, N. y Araki, K., Liq. Crys., 26, No. 7, 1029-1037(1999)
- Alexander, L.E., "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Ed. Robert E. Krieger Publishing Company, 1985
- 4. Athouël, L., Wéry, J., Dulieu, B., Buisson, J.P. y Froyer, G., Synthetic Metals, 84, 287-288(1997)
- Athouël, L., Resel, R., Koch, N., Meghdadi, F. Froyer, G. y Leising, G., Synthetic Metals, 101, 627-628(1999)
- Arias-Marín, E., Tesis Doctoral, IPCMS (CNRS), Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo, Francia, 2000
- Arias, E., Moggio, I., Navarro, D., Romero, J., Larios, L., LeMoigne, J., Guillón, D., Maillou, T., González, V. y Geffroy, B., *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 46, Núm.1, 23-31(2002)
- 8. Avila-Orta, C.A., "Cristalización no-isotérmica y comportamiento en la fusión de copolímeros al azar de P(ET/CT)", Tesis doctoral, CIQA, Saltillo, Coah., 2001
- Ballard, D.G.H., Courtis, A., Shirley, I.M. y Taylor, S.C., *Macromolecules*, 21, 294-304(1988)
- Barrow, G.M., "The Structures of Molecules. An introduction to Molecular Spectroscopy", W.A. Benjamin, Inc., U.S.A., 1963
- 11. Bravo-Grimaldo, E., Tesis "Síntesis y estudio del polimorfismo de cristales líquidos moleculares y poliméricos del tipo piridínico", Saltillo, Coah., p.74, 1996
- 12. Brodie, I., Muray, J.J. "The Physics of Micro/Nano-Fabrication". Plenum Press, New York, 1992
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L. y Holmes, A.B., *Nature*, **347**, 539-541(1990)
- Casalbore-Miceli, G., Camaioni, N., Gallazzi, M.C., Albertin, L., Fichera, A.M., Geri, A. y Girotto, E.M., Synthetic Metals, 125, 307-311(2002)
- Polymer and Liquid Crystals, <u>http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/main.htm</u>, CWRU, U.S.A., 2003

- 16. Chaudhari, P., Lacey, J., Doyle, J., Galligan, E., Lien, S.A., Callegari, A., Hougham, G., Lang, N.D., Andry, P.S., John, R., Yang, K., Lu, M., Cal, Ch., Speidell, J., Purushothaman, S., Ritsko, J., Samant, M., Stöhr, J., Nakagawa, Y., Katoh, Y., Saitoh, Y., Sakai, K., Satoh, H., Odahara, S., Nakano, H., Nakagaki, J. y Shiota, Y., *Nature*, **411**, 56-59(2001)
- 17. Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K. y Suresh, K.A., Pramana, 9, No. 5, 471-480, 1977
- 18. Cimrová, V., Remmers, M., Neher, D. y Wegner, G., Adv. Mater., 8, No. 2, 146-148(1996)
- Cowie, J.M.G., "Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials", 2nd Edition, Blackie Academic & Professional, 1991.
- 20. Dix, L. R., Trip, 1, 25-30(1993)
- 21. Donnio, B., Tesis Doctoral, Sheffield, Gran Bretaña, 1996
- 22. Duran, R. y Strazielle, C., Macromolecules, 20, 2853-2858(1987)
- 23. Eichhorn, H., J. Porphyrins Phthalocyanines, 4, 88-102(2000)
- 24. Fessenden R.J. y Fessenden, J.S. "Química Orgánica", Grupo Editorial Iberoamérica, 1983
- 25. Finkelmann, H., "Thermotropic Liquid Crystals", Ed. G.W. Gray, J. Wiley and Sons, vol.22, p. 145-170, 1987
- 26. Gin, D.L., Conticello, V.P. y Grubbs, R.H., J. Am. Chem. Soc., 114, 3167-3169(1992)
- 27. Gin, D.L., Conticello, V.P. y Grubbs, R.H., J. Am. Chem. Soc., 116, 10507-10519(1994)
- 28. Granström, M., Polym. Adv. Technol., 8, 424-430(1997)
- 29. Gray, G.W., Hawthorne, W.D., Hill., J.S., Lacey, D., Lee, M.S.K., Nestor, G. y White, M.S., *Polymer*, **30**, 964-971(1989)
- Gray, G.W. y Goodby, J.W.G., "Smectic Liquid Crystals. Textures and Structures", Ed. Leonard Hill, 1984
- 31. Greiner, A., Polym. Adv. Technol., 9, 371-389(1998)
- 32. Grem, G. y Leising, G., Synth. Met., 55-57, 4105-4110(1993)
- 33. Grem, G., Martin, V., Meghdadi, F., Para, C., Stampfl, J., Tasch, S. y Leising, G., Synth. Met., 71, 2193-2194(1995)}
- 34. Guillon, D., Skoulios, A. y Benaltar, J.J., J. de Physique, 47, 133(1986)
- 35. Gu, Q., Wu, Ch., Chen, S. y Huang, Y., Liq. Crys., 30, No.2, 117-123(2003)
- 36. Hamaguchi, M. y Yoshino, K., Appl. Phys. Lett., 67, No. 23, 3381-3383(1995)
- 37. Heeger, A.J., Synth. Met., 125, 23-42(2002)

- 38. Heinrich, B. y Guillon, D., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 268, 21(1995)
- 39. Kakali, F., Kallitsis, J., Pakula, T. y Wegner, G., *Macromolecules*, **31**, No. 18, 6190-6198(1998)
- 40. Kallitsis, J.K., Gravalos, K.G., Hilberer, A. y Hadziioannou, G., *Macromolecules*, **30**, No. 10, 2989-2996(1997)
- 41. Koltzenburg, S., Wolff, D., Springer, J. y Nuyken, O., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 36, 2669-2679(1998)
- 42. Konstandakopoulou, F.D., Gravalos, K.G. y Kallitsis, J.K., *Macromolecules*, **31**, No. 16, 5264-5271(1998)
- 43. Kovacic, P. y Jones, M.B., Chem. Rev., 87, 357(1987)
- 44. Kovacic, P y Kyriakis, A., J. Am. Chem. Soc., 85, 454-458(1963)
- 45. Kwon, S.H., Paik, S.Y. y Yoo, J.S., Synth. Met., 130, 55-60(2002)
- 46. Larios-López, L., Navarro-Rodríguez, D., Arias-Marín, E.M., Moggio, I., Reyes-Castañeda, C.V., Donnio, B., LeMoigne, J. y Guillon, D. Liquid Crystals, 30, No. 4, 423-433(2003)
- 47. Leadbetter, A.J., "Thermotropic Liquid Crystals", Ed. G.W. Gray, J. Wiley and Sons, vol.22, p. 1-27, 1987
- 48. Lee, J.L., Pearce, E.M. y Kwei, T.K., Macromolecules, 30, No. 22, 6877-6883(1997)
- 49. Lehmann, O., Z. Krist., 18, 464(1890)
- 50. Lemmer, U., Vacar, D., Moses, D., Heeger, A.J., Ohnishi, T. y Noguchi, T., Appl. Phys. Lett., 68, 3007-3009(1996)
- 51. Le Moigne, J., Kajzar, F. y Thierry, A., Macromolecules, 24, 2622-2628(1991)
- 52. Lüssem, G., Festag, R., Greiner, A., Schmidt, C., Unterlechner, C., Heitz, W., Wendorff, J.H., Hopmeier, M., y Feldmann, J., *Adv. Mater.*, 7, No. 11, 923-925(1995)
- 53. Lüssem, G., Geffarth, F., Greiner, A., Heitz, W., Hopmeier, M., Oberski, M., Unterlechner, C. y Wendorff, J.H., *Liquid Crystals*, **21**, No. 6, 903-907(1996)
- 54. Lüssem, G. y Wendorff, J.H., Polym. Adv. Technol., 9, 443-460(1998)
- 55. Lvov, Y., Decher, G. y Sukhorukov, G., *Macromolecules*, 26, 5396-5399(1993)
- 56. Maron, S.H. y Prutton, C.F., "Fundamentos de Fisicoquímica", Ed. Limusa, México, 1980
- 57. Mays, J., Hong, K., Wang, Y. y Advincula, R.C., *MRS Proceedings Spring, Symp.* F. Organic Nonlinear Optical Materials and Devices, (1999)

- 58. MacDiarmid, A.G., Synth. Met. 125, 11-22(2002)
- 59. McCrone, W.C, McCrone, L.B. y Delly, J.G., "Polarized Light Microscopy", Ed. Ann Arbor Science, 1979
- 60. Miyaura, N. y Suzuki, A., Chem. Rev., 95, 2457(1995)
- 61. Miyaura, N., Yanagi, T. y Suzuki, A., Synth. Comm., 11, 513(1981)
- 62. Navarro-Rodríguez, D., Frère, Y. y Gramain, Ph., Makromol. Chem., 192, 2975-2984(1991)
- 63. Nakano, T., Hasegawa, T. y Okamoto, Y., Macromolecules, 26, 5494-5502(1993)
- 64. Netzer, L. y Sagiv, L., J. Am. Chem. Soc., 105, 674-676(1983)
- 65. Ober, C.K. y Bluhm, T.L., "Current Topics in Polymer Science. Vol. I. Polymer Chemistry and Polymer Physics", Hanser Publishers, N.Y.1987
- 66. Okuzaki, H. y Kubota, I., Macromol. Rapid. Commun., 22, 114-119(2001)
- 67. Ohmori, Y., Hironaka, Y., Yoshida, M., Fujii, A., Tada, N., y Yoshino, K., Polym. Adv. Techno., 8, 403-407(1997)
- 68. Oriol, L., Piñol, M., Serrano, J.L., Martínez, C., Alcalá, R., Cases, R. y Sánchez, C., *Polymer*, **42**, 2737-2744(2001)
- 69. Pershan, P.S., "Structure of Liquid Crystal Phases", Word Scientific Lecture Notes in Physics- Vol-23, World Scientific, 1988
- 70. Percec, V., Lee, M. y Jonsson, H., J. Polym. Sci. Polym. Chem., 29, 327-337(1991)
- 71. Pushnig, P. y Ambrosch-Draxl, C., Phys. Rev. B, 60, No. 11, 7891-7898(1999)
- 72. Reinitzer, F., Monatsh. Chem., 9, 421(1888)
- 73. Remmers, M., Schulze, M. y Wegner, G., Macromol. Rapid. Commun., 17, 239-252(1996)
- 74. Roberts, G.G., "Langmuir-Blodgett", Plenum Press, N.Y., 1990
- 75. Sandler, S.R. y Karo, W., "Organic Chemistry. Polymer Synthesis, Vol. I", Academic Press Inc., 1974
- 76. Schlüter, A.-D. y Wegner, G., Acta Polymer., 44, 59-69(1993)
- 77. Seddon, J.M, "Handbook of liquid Crystals, Vol. I: Fundamentals", Eds. Demus, D., Goodby, J.W., Gray, G.W., Spiess, H.W. y Vill, V., Wiley-VCH, Weinheim, cap. 3, 635-679, 1998
- 78. Segura, J.L. Acta Polym., 49, 319-344(1998)
- 79. Seoul, Ch., Song, W., Kang, G. y Lee, Ch., Synth. Met., 130, 9-16(2002)

- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. y Heeger, A.J., Chem. Commun., 578(1977)
- 81. Smith, M.B. y March, J., "MARCH'S. Advanced Organic Chemistry", 5^a Ed., John Wiley & Sons, Inc. N.Y, 2001
- 82. Stampfl, J., Tasch, S., Leising, G. y Scherf, U., Synth. Met., 71, 2125-2128(1995)
- 83. Suzuki, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 32, 1340-1356(1959)
- Toyne, K. J., "Thermotropic Liquid Crystals", Ed. G.W. Gray, J. Wiley and Sons, vol.22, p. 28-63, 1987
- 85. Vahlenkamp, T. y Wegner, G., Macromol. Chem. Phys., 1933-1952(1994)
- 86. van Haren, J., Nature, 411, 29-30(2001)
- 87. Weiss, R.A. y Ober, C.K., "Liquid Crystalline Polymers", ACS Symposium Series 435. American Chemical Society, Washington, D.C., 1990
- 88. Yamamoto, T., Hayashi, Y. y Yamamoto, Y. Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091(1978)
- 89. Yang, Y., Pei, Q. y Heeger, A.J., Synthetic Metals, 78, 263-267(1996)
- 90. Zaragoza-Contreras, E.A., Tesis Doctoral, CIQA, Saltillo, Coah., 1999
- 91. Zheng, M., Ding, L. y Karasz, F. E., Macromol. Chem. Phys., 203, 1337-1345(2002)
- 92. Zojer, E., Cornil, J., Leising, G. y Brédas, J.L., Phys. Rev. B, 59, No.12, 7957-7968(1999)
- 93. Zollinger, H., "Color Chemistry, Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments", 2nd Ed., VCH, Weinheim, 1991

Trabajo a futuro

Algunas perspectivas de trabajo que dan continuidad a esta investigación son:

La evaluación del efecto de la longitud de los grupos sustituyentes del anillo central sobre las características termotrópicas de la molécula.

El abatimiento de la temperatura de las transiciones térmicas de los oligómero *p*-fenilénicos mediante la inserción de un mayor contenido de cadenas oxialquílicas en los extremos de la molécula, las cuales promuevan a su vez la solubilidad de ésta.

La modificación del mesógeno penta(*p*-fenilénico) que favorezca la formación de fases líquido-cristalinas de mayor estabilidad que confieran a su vez, las características mesomórficas a un CLPCL.

El uso de una cadena polimérica principal acrílica en lugar de la cadena metacrílica, lo cual permitiría abatir las temperaturas de las mesofases en el CLPCL.

Por último, dadas las características luminiscentes de las moléculas *p*-fenilénicas estudiadas, otra perspectiva de trabajo es utilizar estas moléculas en la elaboración de diodos emisores de luz explorando la posibilidad de obtener una emisión linealmente polarizada.

Lista de Figuras

Figura

:

Página

 b) el poli(<i>p</i>-fenileno)
 2.2 Esquema de un diodo emisor de luz
 2.3 Ejemplos de unidades π-conjugadas utilizadas en polímeros electroluminiscentes. (a) <i>p</i>-fenilen vinilenos, (b) <i>p</i>-fenileno, (c) tiofenos y (d) fenilen-oxadiazoles
 electroluminiscentes. (a) <i>p</i>-fenilen vinilenos, (b) <i>p</i>-fenileno, (c) tiofenos y (d) fenilen-oxadiazoles
 fenilen-oxadiazoles
 2.4 Ejemplos de moléculas con geometría discoide y tipo bastón
 2.5 Representación de un arreglo mesomórfico (a) nemático y (b) colestérico, en donde n es el vector director
donde n es el vector director.122.6 Textura de Schlieren de a) cuatro bandas y b) dos bandas de extinción.122.7 Orientación de las moléculas en las capas esmécticas (a) ortogonal (p.ej. S _A) y (b) inclinadas (p.ej. S _C). L = longitud de la molécula y d = espesor de la capa.13
 2.6 Textura de <i>Schlieren</i> de a) cuatro bandas y b) dos bandas de extinción
 2.7 Orientación de las moléculas en las capas esmécticas (a) ortogonal (p.ej. S_A) y (b) inclinadas (p.ej. S_C). L = longitud de la molécula y d = espesor de la capa
 (b) inclinadas (p.ej. S_C). L = longitud de la molécula y d = espesor de la capa
capa
2.8 Mesofases esmécticas con organización molecular dentro de las capas 14
2.9 Cristales desordenados con estructura de capa "cristal-esméctico" 15
2.10 Mesofases discóticas de tipos nemática y columnares [Eichhorn, H., 2000] 16
2.11 Cristales líquidos poliméricos (a) de cadena principal y (b) de cadena lateral 17
2.12 Polímeros líquido-cristalinos de cadena lateral. M es el grupo mesogénico 19
2.13 Algunos ejemplos de grupos mesogénicos de tipo calamítico
2.14 Rutas de síntesis del poli(p-fenileno). a) Kovacic, b) Yamamoto y c) polímero
precursor. $R = COCH_3$, $COOCH_3$, etc
2.15 Rutas de síntesis de poli(p-fenilenos) modificados, PPPm utilizando el
método de Suzuki. R=grupo alquílico, oxialquílico, etc. [Segura, J.L., 1998] 23
3.1 Síntesis de los tri(<i>p</i> -fenileno)s simétricos. (i)NaOH, DMF, BrC_nH_{2n+1} ;
(ii)BuLi, [(CH ₃) ₂ CHO] ₃ B, THF, HCl; (iii)Na ₂ CO ₃ , Benceno,
$[P(C_6H_5)_3]_4Pd(0); (iv)CCl_4, Br_2$

3.2	Rutas de síntesis de los penta(p-fenileno)s simétricos. (i)NaOH, DMF,	
	BrC_nH_{2n+1} ; (ii) Anhidrido acético, H_2SO_4 (iii) Na_2CO_3 , Benceno,	
	$[P(C_6H_5)_3]_4Pd(0)$	36
3.3	Rutas de síntesis de los hepta(p-fenileno)s simétricos. (i) Na ₂ CO ₃ , Benceno,	
	$[P(C_6H_5)_3]_4Pd(0)$	38
3.4	Síntesis del tri(p-fenileno) oF3Bra-0. (i) NaOH, DMF; (ii) BuLi, THF,	
	[(CH ₃) ₂ CHO] ₃ B; (iii)Na ₂ CO ₃ , THF, [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄ Pd(0)	40
3.5	Ruta de síntesis del penta(p-fenileno) oF5OHa-4. (i) NaOH, DMF	41
3.6	Síntesis del monómero mMMA-F3 . La letra <u>m</u> en la clave asignada indica que	
	se trata de una molécula monómerica	43
4.1	Espectros ¹ H-NMR de los intermediarios 5 y 6 (superior) y del oligómero	
	oF314-0 (inferior)	49
4.2	Espectros ¹ H-NMR de los intermediarios 3 y 4 (superior) y del oligómero	
	oF314-4 (inferior)	51
4.3	Espectros ¹ H-NMR del intermediario 8 y del oF510-4 obtenidos en CDCl ₃	52
4.4	Espectro ¹ H-NMR del hepta(<i>p</i> -fenileno) oF716s-4 obtenido en CDCl ₃	53
4.5	Espectro ¹ H-NMR del oligómero oF3Bra-0 obtenido en CDCl ₃	54
4.6	Espectro ¹ H-NMR del monómero mMMA-F3 obtenido en CDCl ₃	55
4.7	Espectro ¹ H-NMR del polímero pMMA-F3 obtenido en CDCl ₃	56
4.8	Espectros ¹ H-NMR del intermediario 12 y penta(<i>p</i> -fenileno) oF5OHa-4	58
4.9	Espectro ¹ H-NMR del monómero mMMA-F5 obtenido en CDCl3	59
5.1	Termogramas DSC de los trímeros oF314s-0 (superior) y oF316s-0 (inferior)	
	obtenidos durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a 2°C/min	61
5.2	Termogramas DSC del trímero oF314s-4 durante los procesos de	
	calentamiento y enfriamiento a 2°C/min	62
5.3	Texturas microscópicas POM del tri(p-fenileno) oF314s-0 observadas a	
	diferentes temperaturas	63
5.4	Texturas microscópicas POM del tri(p-fenileno) oF316s-0 observadas a	
	diferentes temperaturas	64
5.5	Textura microscópica POM del tri(p-fenileno) oF316s-0 observada a una	
	temperatura de 180°C	65

5.6	Patrones de difracción de rayos-X (izquierda) y textura microscópica			
	esferulítica observada en POM (derecha) para el trímero oF314s-4	66		
5.7	Patrones XRD del trímero oF314s-0 obtenidos a diferentes temperaturas. A la			
	derecha se muestra el termograma DSC correspondiente	67		
5.8	Patrones XRD del trímero oF316s-0 obtenidos a diferentes temperaturas. A la			
	derecha se muestra el termograma DSC correspondiente	68		
5.9	Termogramas DSC de los pentámeros oF5ns-4 durante un proceso de			
	calentamiento a 2°C/min. El número de carbonos de las cadenas oxialquílicas			
	laterales es mostrado	71		
5.10	Termogramas DSC de los pentámeros oF5ns-4 durante un proceso de			
	enfriamiento a 2°C/min. El número de carbonos de las cadenas oxialquílicas			
	laterales es mostrado	72		
5.11	Micrografías POM de los penta(p-fenileno)s simétricos que muestran la			
	textura schlieren característica de una mesofase nemática	74		
5.12	Efecto de la longitud de las cadenas oxialquílicas laterales sobre Ti y Tf en los			
	penta(p-fenileno)s simétricos	75		
5.13	Patrones de difracción XRD del pentámero oF510s-4	76		
5.14	4 Termogramas DSC del oF714s-4 durante los procesos de calentamiento y			
	enfriamiento a 5°C/min	77		
5.15	Termogramas DSC del oF716s-4 durante los procesos de calentamiento y			
	enfriamiento a 5°C/min	78		
5.16	Texturas microscópicas POM de oF714s-4 observadas a diferentes			
	temperaturas	79		
5.17	Texturas microscópicas POM de oF716s-4 observadas a diferentes			
	temperaturas	79		
5.18	Patrones de difracción XRD del heptámero oF714s-4 a diferentes			
	temperaturas	80		
5.19	Espectros de absorción UV-vis y emisión fluorescente de los trímeros oF314s-			
	0 (izquierda) y oF316s-0 (derecha) en solución, utilizando CHCl ₃ como			
	disolvente	82		

5.20	Espectros de absorción UV-vis y emisión fluorescente del trímero oF314s-4	
	en solución, utilizando cloroformo como disolvente	83
5.21	Espectros de absorción de los penta(p-fenileno)s simétricos indicados en la	
	figura	87
5.22	Espectros de absorción UV-vis de la serie de los oligo(p-fenileno)s simétricos	
	oFn14s-4 obtenidos desde soluciones diluidas en CHCl ₃	85
5.23	Espectros de absorción UV-vis de soluciones de $oF314s-4$ en CHCl ₃ a	
	diferentes concentraciones (izquierda) y variación del coeficiente de	
	absortividad de los oligómeros de la serie oFn14s-4 como función del número	
	de fenilenos (derecha)	86
5.24	Espectros de emisión de la serie de oligo(p-fenileno)s simétricos oFn14s-4	
	obtenidos desde soluciones diluidas en CHCl ₃	87
5.25	Espectros de absorción en películas de las mezclas de PMMA y los penta(p-	
	fenileno)s simétricos indicados en la figura	88
5.26	Espectros de emisión en películas de las mezclas de PMMA y los penta(p-	
	fenileno)s simétricos indicados en la figura	89
5.27	Termogramas DSC del trímero oF3Bra-0 obtenidos a una velocidad de	
	5°C/min	91
5.28	Espectros de difracción de rayos-X del oF3Bra-0 obtenidos a diferentes	
	temperaturas durante el enfriamiento a partir del liquido isotrópico	92
5.29	Polimerización térmica del monómero mMMA-F3 que se infiere por la	
	exoterma observada en el primer barrido de calentamiento a 5°C/min	94
5.30	Termogramas DSC del monómero mMMA-F3 durante los procesos de	
	calentamiento y enfriamiento a 5°C/min	94
5.31	Texturas microscópicas POM del monómero mMMA-F3 observadas a	
	diferentes temperaturas	95
5.32	Texturas "solidificadas" del monómero mMMA-F3	96
5.33	Espectros de difracción de rayos-X del monómero mMMA-F3 obtenidos	
	durante el enfriamiento a partir del liquido isotrópico a diferentes	
	temperaturas	97

5.34 Termogramas DSC del polímero psMMA-F3 durante los procesos d	e
calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 5°C/min	. 99
5.35 Termogramas DSC del polímero ptMMA-F3. A)primer calentamient	0
después de polimerizar, B)enfriamiento desde 280°C y C)enfriamiento desd	e
220°C a una velocidad de 5°C/min	. 99
5.36 Análisis TGA del polímero <i>pt</i> MMA-F3. Se muestra la derivada de la curva d	e
pérdida en peso, DTGA	100
5.37 Texturas microscópicas POM del polímero ptMMA-F3 observadas	a
diferentes temperaturas	101
5.38 Texturas microscópicas POM del polímero psMMA-F3 observadas	а
diferentes temperaturas	102
5.39 Patrones XRD del polímero ptMMA-F3 obtenidos a diferente	s
temperaturas	103
5.40 Termogramas DSC del pentámero oF5OHa-4 obtenidos a una velocidad d	le
5°C/min	104
5.41 Texturas microscópicas POM del pentámero oF5OHa-4 observadas	а
diferentes temperaturas	105
5.42 Patrones XRD del pentámero asimétrico oF5OHa-4 registrados a diferente	es
temperaturas	106
5.43 Termogramas DSC del monómero mMMA-F5 obtenidos para tres ciclo)S
térmicos a una velocidad de 5°C/min. C=calentamiento y E=enfriamiento	107
5.44 Morfología del mMMA-F5 después de polimerizar térmicamente. La	as
micrografías fueron registradas durante el enfriamiento del líquido isotrópico	108

122

Lista de Tablas

Tabla

3.1	Características de los oligómeros simétricos de tipo PPP	31
3.2	Características de los oligómeros asimétricos de tipo PPP	39
5.1	Parámetros morfológicos de los tri(p-fenileno)s oF314s-0 y oF316s-0 a	
	diferentes temperaturas	69
5.2	Parámetros térmicos de los penta(p-fenileno)s simétricos obtenidos por DSC	
	durante los procesos de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de	
	2°C/min	73
5.3	Parámetros morfológicos del tri(p-fenileno) asimétrico oF3Bra-0 obtenidos a	
	diferentes temperaturas	93
5.4	Parámetros morfológicos del monómero mMMA-F3 obtenidos a diferentes	
	temperaturas	97
5.5	Parámetros morfológicos del polímero ptMMA-F3 obtenidos a diferentes	
	temperaturas	103

Página

Simbología, abreviaciones y estructuras químicas

CL	cristal líquido
CLL	cristal líquido liotrópico
CLT	cristal líquido termotrópico
CLPCL	cristales líquidos poliméricos de cadena lateral
CLPCP	cristales líquidos poliméricos de cadena principal
d	espesor de las capas esmécticas (periodicidad)
DSC	calorimetría de barrido diferencial
F	fenileno
¹ H-NMR	resonancia magnética nuclear de protones
L	longitud de la molécula en su conformación totalmente extendida
LB	Langmuir-Blodgett
LED	diodo emisor de luz
m	monómero
Ν	nemática
0	oligómero
p	polímero
POM	microscopía óptica de luz polarizada
PPP	poli(p-fenileno)
PPV	poli(<i>p</i> -fenilen vinileno)
PVD	evaporación a alto vacío, physical vapor deposition
S	esméctica
S_C	mesofase esméctica C
SC	recubrimiento por centrifugación, spin coating
S _{F/I}	mesofase esméctica F o esméctica I
θ	ángulo de difracción
θ	ángulo de inclinación de las moléculas tipo bastón con respecto a la normal al
	plano de las capas esmécticas.
λ	longitud de onda
XRD	difracción de rayos-X

.

Clave	Estructura química
	Oligo(<i>p</i> -fenileno)s simétricos
oF314s-0	$H_{29}C_{14}O_{-}OC_{14}H_{29}$
oF316s-0	H ₃₃ C ₁₆ O-
oF314s-4	$H_{29}C_{14}O \longrightarrow OC_{4}H_{9} OC_{14}H_{29}$ $H_{9}C_{4}O \longrightarrow OC_{14}H_{29}$
oF5ns-4	$H_{2n+1}C_nO$ $H_{9}C_4O$ OC_4H_9 OC_nH_{2n+1} H_9C_4O $n = 8, 10, 12, 14 y 16$
oF714s-4	$H_{29}C_{14}O \longrightarrow H_{9}C_{4}O \longrightarrow OC_{4}H_{9} \longrightarrow OC_{14}H_{29}$
oF716s-4	$H_{33}C_{16}O \longrightarrow OC_4H_9 \longrightarrow OC_1_6H_{33}$ H_9C_4O

Oligo(p-fenileno)s asimétricos

oF3Bra-0	$H_{29}C_{14}O$ \rightarrow \rightarrow $OC_{12}H_{24}Br$
oF5OHa-4	$H_{29}C_{14}O \rightarrow H_{9}C_{4}O \rightarrow OC_{11}H_{22}OH$



Glosario

Agentes dopantes. Átomos que tienen propiedades electrónicas y que actúan cediendo electrones libres ó provocando una deficiencia de electrones de tal forma que en ambos casos, la molécula se torna eléctricamente inestable.

Ajuste de *Stokes*. Diferencia entre las longitudes de onda de los máximos de absorción y de emisión que refleja la diferente geometría entre los estados fundamental y excitado de una molécula.

Aromático. Compuesto que está formado por una serie de anillos bencénicos.

Anisotrópico. Que sus propiedades dependen de la dirección de medición. En cristales líquidos, esta anisotropía se debe a la alineación y la forma de las moléculas.

Cristal líquido. Fase termodinámicamente estable caracterizada por la anisotropía de sus propiedades sin existir una red cristalina tridimensional.

Cristal sólido. Arreglo cristalino tridimensional.

Efecto batocrómico. Desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores (desplazamiento al rojo).

Efecto hipercrómico. Aumento de la intensidad del máximo de absorción sin modificar su posición.

Estabilidad de una mesofase. Intervalo de temperaturas en el cual existe una mesofase.

Fusión. Temperatura a la cual ocurre un cambio de estado físico desde un sólido a un líquido.

Grupos cibotácticos. Fluctuaciones o arreglos del tipo esméctico C (Sc) al interior de la mesofase nemática.

Grupo flexible espaciador. Segmento flexible entre dos segmentos rígidos o entre el segmento rígido y la cadena polimérica principal.

Isotropización. Temperatura a la cual un líquido pierde todas sus características anisotrópicas.

Isotrópico. Que sus propiedades son independientes de la dirección de medición. En el estado isotrópico las moléculas se encuentran totalmente desordenadas.

Liotrópico. Materiales en los cuales las propiedades líquido-cristalinas son inducidas por la presencia de un disolvente.

Materiales orgánicos conjugados. Moléculas orgánicas que se caracterizan por contener en su estructura enlaces sencillos y enlaces dobles o triples alternados a lo largo de la cadena de carbono.

Mesofase. Fase fluida parcialmente ordenada en una o dos dimensiones cuyo grado de orden se encuentra entre uno verdaderamente cristalino (de orden tridimensional) y un estado desordenado isotrópico.

Mesofase calamítica. Formada por moléculas con geometría tipo bastón (rod-like).

Mesofase discótica. Formada por moléculas con geometría discoide (discotic).

Mesofase enantiotrópica. Fase líquido-cristalina observada tanto en el calentamiento del estado sólido así como en el enfriamiento desde el estado líquido.

Mesofase esméctica. Las moléculas tienden a alinearse (a lo largo del vector director **n**) formando capas o planos lamelares.

Mesofase monotrópica. Fase líquido-cristalina observada solamente cuando la temperatura cambia en una sola dirección (calentamiento o el enfriamiento).

Mesofase nemática. Se caracteriza por que los ejes moleculares tienden a orientarse en una misma dirección a lo largo de un vector director, \mathbf{n} y no poseen ningún grado de orden en cuanto a su posición.

Mesógeno. Molécula compuesta de una parte flexible y otra rígida, con tendencia a formar fases líquido-cristalinas.

Polimorfismo. Fenómeno asociado con diferentes grados de orden en el estado líquido.

Periodicidad. En el caso de las capas esmécticas está dado por la distancia d_{001} registrada en la difracción de rayos-X.

Termotrópico. Materiales en los cuales las propiedades líquido-cristalinas son inducidas solamente por efecto de la temperatura.

Textura. Microestructura de una muestra líquido-cristalina observada a través de un microscopio de luz polarizada cuando los dos polarizadores se encuentran en un arreglo cruzado.

Texturas naturales. Texturas que solo pueden ser obtenidas a partir del líquido isotrópico o de la mesofase nemática.

Texturas paramorfóticas. Texturas que se obtienen desde cualquier otra mesofase cristalina diferente a la nemática.