

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS PORTADORES DE  
GRUPOS  $\pi$ -CONJUGADOS DE TIPO *P*-FENILENO Y HALUROS DE  
BIPIRIDINIO (VIOLÓGENOS)**

## RESUMEN

*En el presente trabajo se reporta la síntesis de penta(p-fenileno)s funcionalizados con cadenas  $\omega$ -bromo-n-oxialquílicas de 10 y 12 carbonos (VI y VII). También se presenta la síntesis de sales de biperidinio (VIII, IX y X) obtenidas mediante reacciones de cuaternización del 4,4'-biperidil con los dibromo alquiloxi penta(p-fenileno)s. Todas las moléculas fueron caracterizadas por resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  NMR) y en la mayoría su estructura fue confirmada por análisis elemental. El estudio térmico y termotrópico de estos materiales se efectuó mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría de barrido diferencial (DSC) y microscopía óptica de luz polarizada (POM). Mientras que sus propiedades ópticas fueron analizadas por espectroscopia de absorción UV-vis y emisión fluorescente. Los resultados obtenidos indicaron que los dibromo alquiloxi penta(p-fenileno)s desarrollan mesofases nemáticas monotrópicas caracterizadas por una textura de Schlieren, observándose que la mesofase presentada por el pentámero VII es más estable en comparación con la mostrada por el pentámero VI. Además, se determinó que la incorporación de los bromos en las cadenas oxialquílicas terminales disminuye la temperatura de isotropización comparándolos con pentámeros homólogos sin bromo reportados en la literatura. En tanto que las sales de biperidinio VIII y IX presentaron transiciones de cristal líquido poco definidas en DSC debido a que conservan cierto orden residual derivado de la síntesis, no obstante, por POM se observó para ambas sales una textura de bastones y una textura homeotrópica relacionadas con la presencia de mesofases esmécticas no inclinadas. Por su parte la sal polimérica X no presentó transiciones térmicas durante su caracterización por DSC, por lo que se sometió a un tratamiento térmico para poder definir sus transiciones. Sin embargo en POM esta sal polimérica desarrolló una textura birrefringente durante el enfriamiento del líquido isotrópico que podría relacionarse con una fase líquido-cristalina de poca fluidez. Tanto los pentámeros dibromados como las sales de biperidinio presentaron bandas de absorción ubicadas entre longitudes de onda de 274 a 332 nm y bandas de emisión alrededor de los 401 nm. Las propiedades termotrópicas de los dibromo penta(p-fenileno)s y de las sales iónicas de biperidinio aunadas a sus propiedades ópticas, los convierte en materiales interesantes en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes.*

## ÍNDICE

Sección	Pág.
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>Capítulo 2. ANTECEDENTES</b> .....	2
2.1 Cristales líquidos.....	2
2.2 Estructura química básica de los cristales líquidos.....	3
2.3 Clasificación de los cristales líquidos.....	3
2.3.1 Cristales líquidos liotrópicos.....	4
2.3.2 Cristales líquidos termotrópicos.....	4
2.3.2.1 Fase nemática (N).....	6
2.3.2.2 Fases esmécticas (Sm).....	8
2.4 Análisis microscópico de cristales líquidos.....	8
2.4.1 Textura homeotrópica.....	9
2.4.2 Textura de <i>Schlieren</i> .....	10
2.4.3 Textura de abanico cónico focal.....	10
2.4.4 Textura de mosaico.....	11
2.4.5 Transiciones en texturas microscópicas.....	12
2.5 Análisis térmico de cristales líquidos.....	13
2.6 Cristales líquidos $\pi$ -conjugados.....	15
2.6.1 Electroluminiscencia en materiales conjugados.....	15

2.6.2 Moléculas derivadas del <i>p</i> -fenileno.....	16
2.6.3 Acoplamiento Suzuki-Miyaura.....	17
2.7 Cristales líquidos iónicos de tipo piridinio.....	20
2.7.1 La reacción de Menshutkin.....	21
2.8 Justificación.....	24
2.9 Hipótesis.....	25
2.10 Objetivos.....	25
2.10.1 Objetivos particulares.....	25
<b>Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
3.1 Materiales.....	26
3.1.1 Reactivos.....	26
3.1.2 Disolventes.....	27
3.2 Metodología.....	28
3.2.1 Síntesis de los compuestos precursores.....	29
3.2.1.1 Síntesis del 1,4-dibutoxibenceno ( <b>I</b> ).....	29
3.2.1.2 Síntesis del 1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno ( <b>II</b> ).....	29
3.2.1.3 Síntesis del ácido 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico ( <b>III</b> ).....	30
3.2.1.4 Síntesis del 4-( <i>n</i> -bromoalquiloxi)-4'-bromobifenilo ( <b>IV</b> y <b>V</b> ).....	31
3.2.2 Síntesis de los dibromo-penta( <i>p</i> -fenileno)s ( <b>VI</b> y <b>VII</b> ).....	33
3.2.3 Síntesis de las sales de piridinio.....	34

3.2.3.1 Síntesis de las sales de piridinio ( <b>VIII</b> y <b>IX</b> ).....	34
3.2.3.2 Síntesis de sales de piridinio ( <b>X</b> y <b>XI</b> ).....	35
3.3 Caracterización.....	37
3.3.1 Resonancia magnética nuclear (NMR).....	37
3.3.2 Análisis elemental (EA).....	37
3.3.3 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).....	37
3.3.4 Microscopia óptica de luz polarizada (POM).....	37
3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	38
3.3.6 Caracterización óptica.....	38
<b>Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES</b> .....	39
4.1. Síntesis y caracterización química.....	39
4.1.1 Caracterización química de compuestos precursores ( <b>I</b> - <b>V</b> ).....	40
4.1.2 Caracterización química de los dibromo penta( <i>p</i> -fenileno)s ( <b>VI</b> y <b>VII</b> ) .....	45
4.1.3 Caracterización química de las sales de bipyridinio <b>VIII</b> y <b>IX</b> , y de la sal polimérica <b>X</b> .....	47
4.2 Caracterización termotrópica.....	54
4.2.1 Dibromo penta( <i>p</i> -fenileno)s.....	54
4.2.2 Sales de bipyridinio.....	59
4.3 Caracterización óptica.....	67
<b>Capítulo 5. CONCLUSIONES</b> .....	71

<b>Capítulo 6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>74</b>
<b>Trabajo futuro.....</b>	<b>77</b>
<b>Glosario.....</b>	<b>78</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>80</b>
<b>Identificación de las estructuras químicas.....</b>	<b>83</b>

## 1 INTRODUCCIÓN

El diseño y síntesis de oligómeros  $\pi$ -conjugados con propiedades luminiscentes y de cristal líquido constituye actualmente una de las áreas más atractivas en la búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones en optoelectrónica, ya que estos son capaces de formar películas delgadas de gran superficie con una emisión de luz intensa en un amplio intervalo de frecuencias <sup>(1)</sup>. Por lo cual en los últimos tiempos, esto ha hecho posible la fabricación de diodos electroluminiscentes de tipo orgánico (OLED). Dentro de este grupo de materiales conjugados se encuentran los alquilo-penta(*p*-fenileno)s, los cuales son derivados del poli(*p*-fenileno). Estas moléculas resultan de gran interés debido a que las cadenas oxialquílicas en el segmento aromático promueven la solubilidad, resolviendo de esta forma el problema que se presenta con el poli(*p*-fenileno), además al mismo tiempo estas cadenas le confieren a la molécula la posibilidad de desarrollar ciertos estados de orden en el estado líquido. Sin embargo, una desventaja observada en estos pentámeros es que a temperatura ambiente son altamente cristalinos, lo que impide la preparación de películas homogéneas y por ende, limita su potencial de aplicación. Para resolver dicho problema en este trabajo se propone la modificación de la estructura química de los pentámeros mediante la funcionalización de ambos extremos de sus cadenas oxialquílicas con un átomo de bromo. Estos pentámeros funcionalizados podrán ser utilizados en la preparación de películas homogéneas o como intermediarios para producir nuevas moléculas  $\pi$ -conjugadas del tipo viológeno con posibilidad de presentar propiedades de cristal líquido. Estas moléculas del tipo viológeno se pueden preparar gracias a que los bromuros de alquilo reaccionan fácilmente con la piridina o con alguno de sus derivados mediante una reacción de cuaternización del átomo de nitrógeno para formar sales de piridinio (reacción de Menshutkin)<sup>(2)</sup>. De aquí que en el presente trabajo se describe la síntesis, caracterización y el estudio de las propiedades de cristal líquido de oligómeros de tipo *p*-fenileno simétricos modificados con cadenas  $\omega$ -bromo-*n*-oxialquílicas ( $n=10$  y  $12$  átomos de carbono). Además, se presenta la aplicación de estos pentámeros funcionalizados con bromo como precursores en la síntesis de nuevas moléculas iónicas de tipo biperidinio, las cuales también desarrollan propiedades de cristal líquido y presentan propiedades fotoluminiscentes.

## 2 ANTECEDENTES

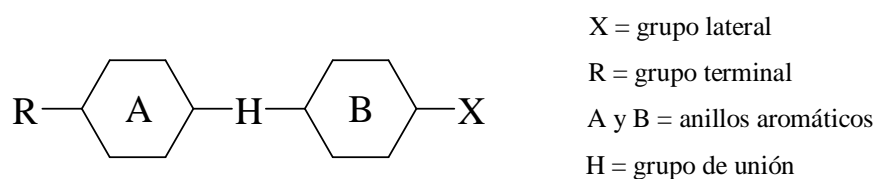
### 2.1 Cristales líquidos

Los cristales líquidos son considerados como el cuarto estado de la materia, ya que sus propiedades son intermedias entre el estado sólido cristalino y el estado líquido amorfo; de ahí que estos presenten mesofases o estados mesomórficos. Una de las características más interesantes de los cristales líquidos es que fluyen como líquidos y a su vez (y al mismo tiempo) son compuestos anisotrópicos, en los cuales el índice de refracción, la permitividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y las propiedades mecánicas dependen de la dirección en que estas propiedades son medidas <sup>(3)</sup>. Es importante recalcar que aunque todas las fases de cristal líquido son formadas por compuestos anisotrópicos no todas las moléculas anisotrópicas forman fases líquido cristalinas <sup>(4)</sup>.

Existen diferentes tipos de sistemas que exhiben propiedades de cristal líquido como ciertas clases de moléculas orgánicas, soluciones micelares o surfactantes, polímeros de cadena principal o lateral y un gran número de sistemas biológicos, por mencionar algunos ejemplos.

### 2.2 Estructura química básica de los cristales líquidos

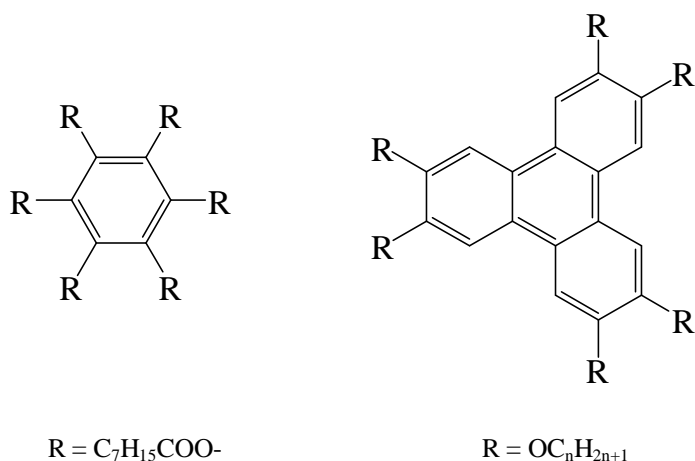
Las moléculas que poseen la capacidad de formar mesofases generalmente consisten de dos partes, un segmento rígido que puede ser un núcleo mesógeno aromático o cicloalifático y un segmento flexible, formado por una o más cadenas alifáticas. El núcleo mesógeno puede ser de tipo rodillo o de tipo discoideo. En el primer caso, la longitud del núcleo mesógeno es mayor que su diámetro. La estructura básica para cristales líquidos de tipo rodillo de bajo peso molecular o monómeros de cristales líquidos poliméricos se muestra en la figura 2.1.



**Figura 2.1.** Estructura básica de los cristales líquidos de tipo rodillo.



Por otro lado, las moléculas con núcleo discoideo también exhiben propiedades de cristal líquido. En este caso, el núcleo mesógeno es un segmento aromático rígido unido a 3, 4, 6, 8 ó 9 cadenas flexibles. En la figura 2.2 se muestran dos ejemplos típicos de moléculas discoides <sup>(5)</sup>.



**Figura 2.2** Estructuras básicas de cristales líquidos de tipo discoideo.

### 2.3 Clasificación de los cristales líquidos

Los cristales líquidos se pueden clasificar de acuerdo a la forma en que se desarrollan sus distintas mesofases, como cristales líquidos liotrópicos y cristales líquidos termotrópicos.

#### 2.3.1 Cristales líquidos liotrópicos

El mesomorfismo (fases líquido cristalinas) en los cristales líquidos liotrópicos se desarrolla en mezclas de moléculas de diferente naturaleza en respuesta a cambios en la concentración y la temperatura <sup>(5)</sup>. Un ejemplo simple de cristal líquido liotrópico es el que se desarrolla en soluciones de moléculas anfifílicas en agua. Por su naturaleza química, las cabezas polares de estas moléculas permanecen en el agua, mientras que sus colas no polares hidrofóbicas tienden a alejarse de ésta. Partiendo de una solución diluida, a medida que se aumenta la cantidad de moléculas anfifílicas se llega a concentraciones específicas donde éstas se aglomeran para formar micelas, luego columnas y finalmente lamelas. En algunas ocasiones se presenta una fase cúbica entre la fase de micelas y la de columnas; en

este caso las micelas se ordenan formando estructuras con periodicidad cúbica. También las columnas tienden a ordenarse pero lo hacen en un arreglo hexagonal. Sólo las fases cúbica, hexática y lamelar son de tipo cristal líquido. A la fase laminar se le conoce comúnmente como fase esméctica.

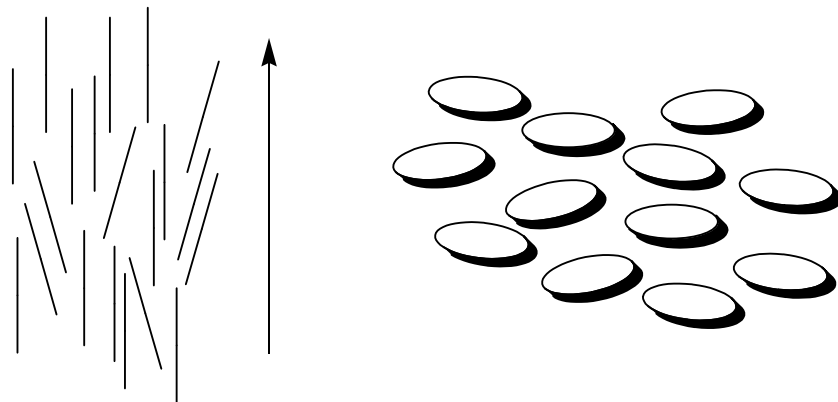
Por otro lado, este tipo de cristales líquidos no son adecuados para utilizarse en aplicaciones en optoelectrónica, debido a que es necesario colocar el material en forma de película sobre un sustrato sólido. Por este motivo los cristales líquidos de interés en este trabajo son únicamente los termotrópicos.

### **2.3.2 Cristales líquidos termotrópicos**

Un cristal líquido termotrópico está formado por un sólo componente químico y sus mesofases se desarrollan exclusivamente en función de la temperatura al calentar un sólido o al enfriar un líquido isotrópico; o bien, por calentamiento o enfriamiento de una mesofase termodinámicamente estable <sup>(6)</sup>. Las principales mesofases termotrópicas son la nemática (regular y colestérica) y las esmécticas.

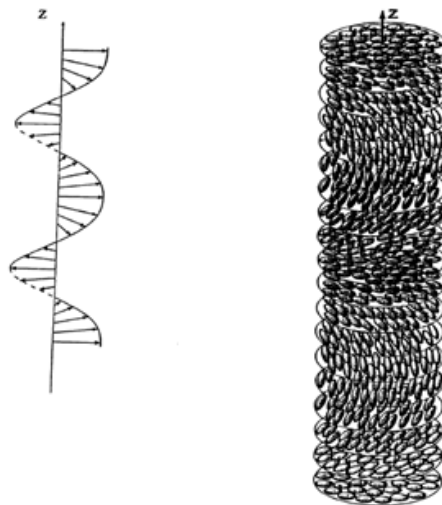
#### **2.3.2.1 Fase nemática (N)**

En esta mesofase el desorden molecular es mayor que en las otras fases líquido cristalinas. La fase nemática posee orden orientacional, en donde los ejes moleculares en promedio tienden a alinearse en dirección de un vector director. Por este motivo las propiedades de la fase nemática son diferentes en dirección paralela y en dirección perpendicular al vector director. Hay que mencionar que este tipo de mesofase no posee orden lamelar u orden posicional <sup>(7)</sup>. Una representación de esta mesofase se muestra en la figura 2.3.



**Figura 2.3** Fase nemática desarrollada en moléculas alargadas (izquierda) y moléculas tipo disco (derecha). La flecha indica la dirección del vector director.

Una variación de la fase nemática es la nemática torcida o colestérica (Ch). Esta recibe su nombre por los estudios realizados en derivados del colesterol, en donde las moléculas presentaban este tipo de fases <sup>(7)</sup>. Usualmente, esta fase se produce cuando las moléculas que forman un cristal líquido son intrínsecamente quirales o cuando se introducen dopantes quirales a una fase nemática regular <sup>(4)</sup>. La quiralidad del sistema conduce a una distorsión helicoidal en la cual el vector director rota continuamente a lo largo de la fase colestérica, como se observa en la figura 2.4.



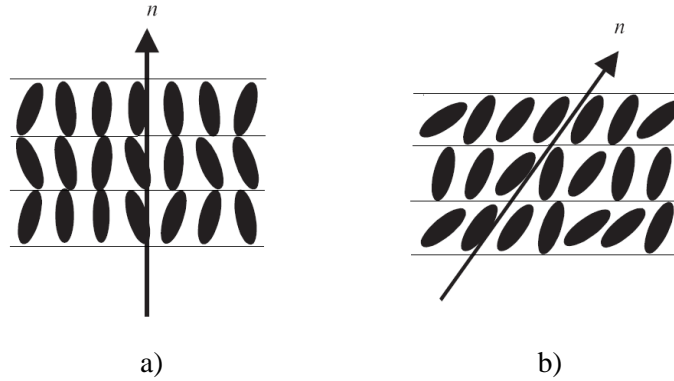
**Figura 2.4** Estructura de una fase nemática quiral o colestérica <sup>(4)</sup>.

### 2.3.2.2 Fases esmécticas (Sm)

En contraste a la fase nemática en la cual las moléculas poseen solamente orden orientacional, existen algunas otras fases líquido-cristalinas conocidas como esmécticas <sup>(8)</sup>, que además del orden orientacional exhiben un cierto grado de orden posicional y en capas. El orden posicional de las moléculas en una mesofase esméctica se presenta en una sola dimensión formando capas o planos lamelares cuyo espesor es función de la estructura esméctica.

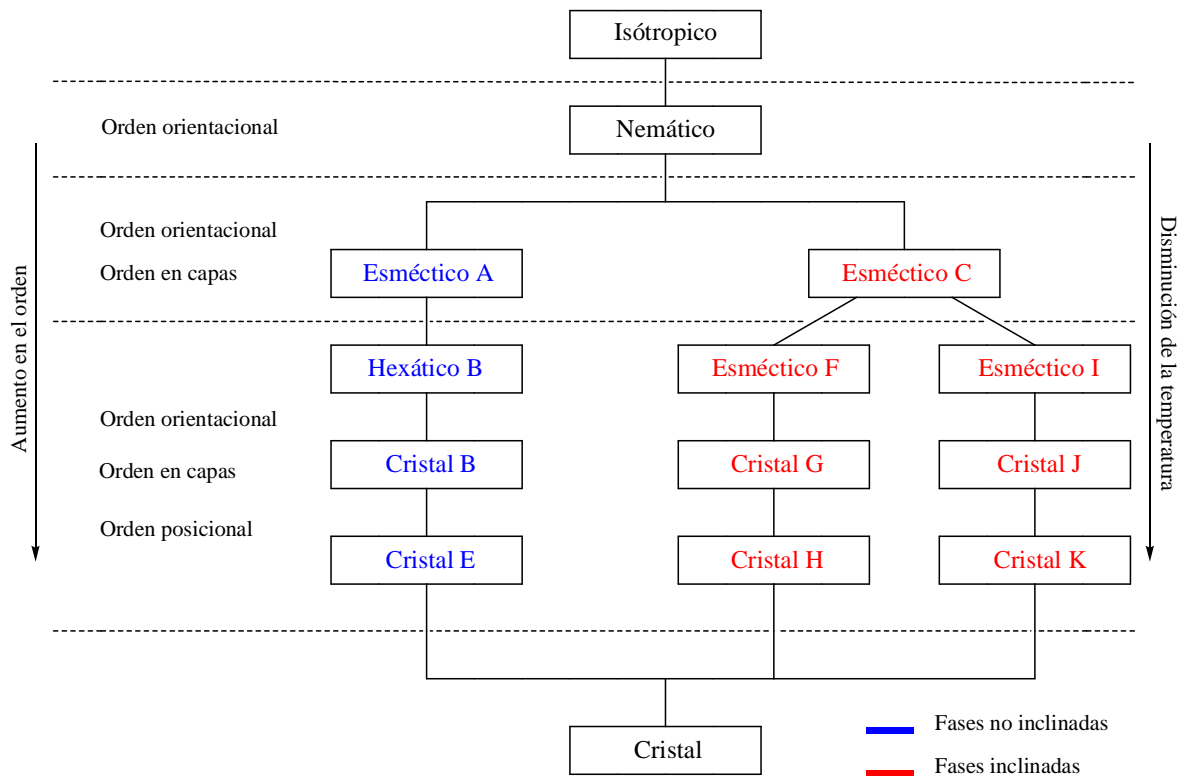
Los diferentes tipos de fases esmécticas que existen se pueden dividir en dos grupos; esmécticas ortogonales e inclinadas. En las fases ortogonales o no inclinadas, el vector director de las moléculas es perpendicular a las capas esmécticas, mientras que en las inclinadas este vector forma un ángulo de inclinación fijo con respecto a la normal de las capas, como se representa en la figura 2.5.

La fase no inclinada más sencilla y de menor orden es la esméctica A (SmA). En esta fase, la orientación promedio del eje de las moléculas es ortogonal al plano de las capas esmécticas y no existe un orden posicional al interior de éstas. En este grupo también se encuentra la fase hexática B, que presenta orden orientacional y orden posicional al interior de las capas, en donde las moléculas forman arreglos hexagonales. Otras fases no inclinadas son las fases cristal B y cristal E. La principal característica de la fase cristal B es que la orientación molecular promedio es normal a las capas esmécticas y dentro de cada capa las moléculas se ordenan en una forma triangular. Al igual que en la fase cristal B, las moléculas en la fase cristal E se encuentran en un arreglo triangular (hexagonal o también llamado arreglo rectangular centrado) dentro de las capas, pero se diferencia del cristal B por el menor movimiento rotacional de las moléculas. Además, en la fase E el movimiento térmico de las moléculas se reduce hasta un punto en el que su acomodo tiene un diseño de espiga (*herringbond*) dentro de la capa <sup>(4)</sup>.



**Figura 2.5** Arreglo molecular para las fases a) SmA y b) SmC.

Por otro lado, la mesofase esméctica inclinada de menor orden es la esméctica C (SmC), en donde las moléculas tienen orden orientacional pero no existe orden posicional al interior de la capas. Otras dos fases inclinadas con un nivel de orden mayor que la SmC son las fases esméctica F y la esméctica I, que además del orden orientacional también poseen un orden posicional y las moléculas forman arreglos hexagonales al interior de las capas. La diferencia entre estas dos mesofases se debe a que las moléculas pueden estar inclinadas en dos direcciones diferentes con respecto al enrejado hexagonal. En la fase SmF se favorece la inclinación en una dirección perpendicular a las caras del hexágono, mientras que en la esméctica I las moléculas se inclinan hacia los vértices de éste. Cuando ambas fases se presentan en el mismo material, la esméctica I es siempre la fase de mayor temperatura <sup>(4)</sup>. Algunas otras fases inclinadas de mayor orden son las fases cristal G, J, H y K que debido a que presentan un orden tridimensional son mejor identificadas como cristales plásticos <sup>(6)</sup>. Las moléculas en las fases G, J, H y K se encuentran inclinadas aprox. de 25 a 30° con respecto a la normal de las capas, de una manera similar a las hexáticas SmF y SmI en una dirección perpendicular a las caras del hexágono (G, H) o hacia los vértices del hexágono (J, K). Al igual que en la fase cristal E, las moléculas en las fases H y K tienen una organización de espiga.

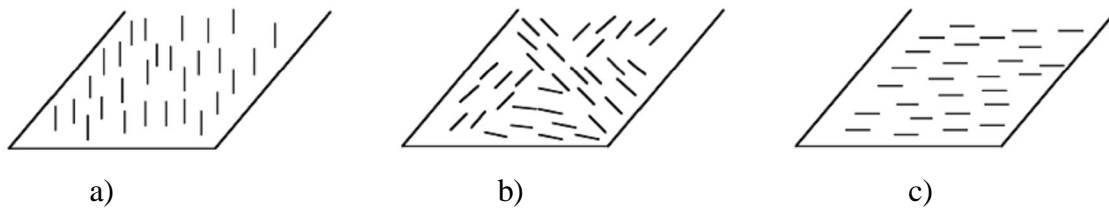


**Figura 2.6** Clasificación de cristales líquidos.

La identificación de las fases cristal líquido se lleva a cabo mediante el uso combinado de distintas técnicas de análisis, tales como calorimetría de barrido diferencial (DSC), microscopía óptica de luz polarizada (POM) y difracción de rayos X (XRD). La información obtenida por cada una de estas técnicas permite de forma directa o indirecta determinar la presencia de una fase cristal líquido y la naturaleza de ésta, como se describe a continuación.

#### 2.4 Análisis microscópico de cristales líquidos

Las texturas microscópicas de un cristal líquido dependen principalmente de la alineación de las moléculas con respecto al sustrato (portaobjetos). Existen tres tipos de alineación: perpendicular al sustrato (homeotrópico), paralelo al sustrato (homogénea) o una mezcla de los dos <sup>(6)</sup>. Los dos principales factores que afectan esta alineación son la estructura de las moléculas en observación y la superficie del sustrato (portaobjetos y cubreobjetos).

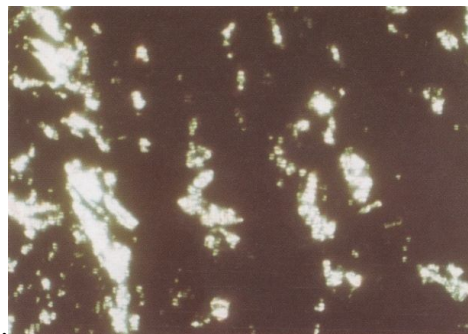


**Figura 2.7** Representación de una alineación homeotrópica (a) y una homogénea (b) y (c).

Cuando un cristal líquido se analiza entre dos polarizadores colocados en posición cruzada, es posible observar una o más de cuatro principales texturas microscópicas, homeotrópica, de *Schlieren*, de abanico cónico focal y de mosaico. Estas texturas presentan algunas ligeras variaciones dependiendo de la mesofase que las presenta.

#### 2.4.1 Textura homeotrópica

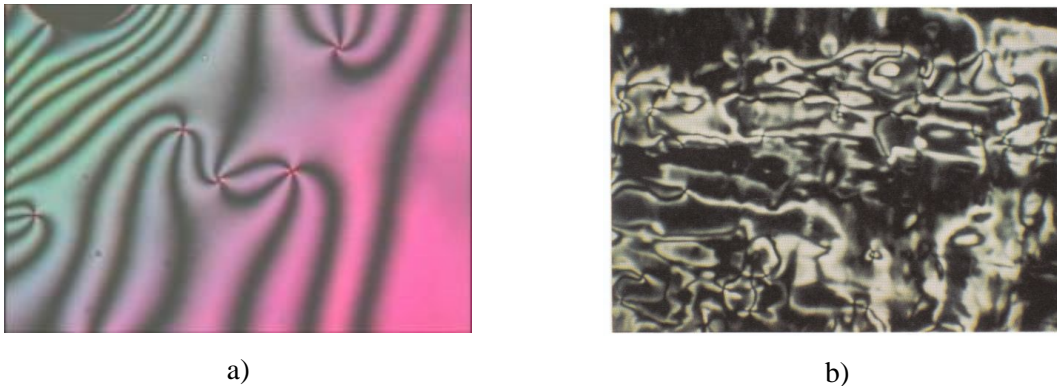
En una textura homeotrópica perfecta se observaría un campo totalmente oscuro, sin embargo es difícil obtener este tipo de alineación, por lo que generalmente se observan texturas homeotrópicas con una alineación imperfecta (figura 2.8). Esta textura puede ser observada sólo en mesofases uniaxiales, tal como la fase nemática y las fases esmécticas no inclinadas SmA y SmB.



**Figura 2.8** Textura de una alineación homeotrópica parcial <sup>(3)</sup>.

### 2.4.2 Textura de *Schlieren*

Con frecuencia, la textura de *Schlieren* es altamente coloreada como se aprecia en la figura 2.9a y consiste de dos o cuatro bandas de extinción que radian a partir de un punto en común. Esta textura es comúnmente asociada con una mesofase nemática, sin embargo también puede presentarse en mesofases de un mayor nivel de orden con algunas ligeras diferencias, como es el caso de la mesofase SmC (figura 2.9b).

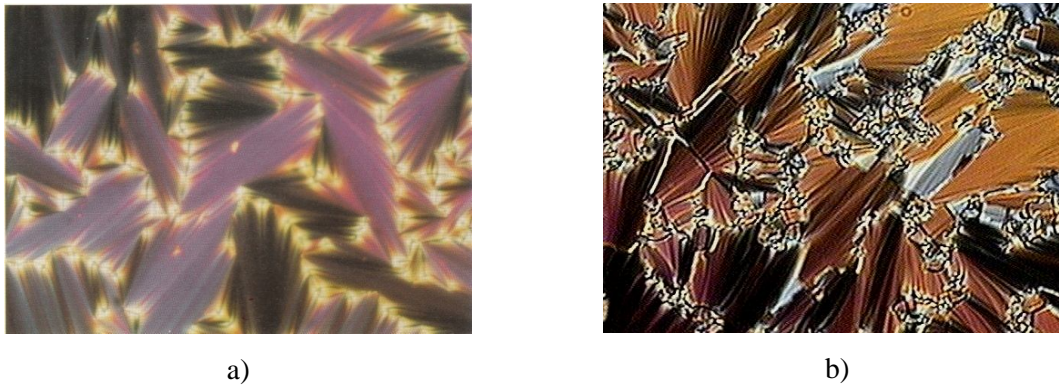


**Figura 2.9** Texturas de *Schlieren* para las fases a) nemática <sup>(9)</sup> y b) SmC <sup>(3)</sup>.

### 2.4.3 Textura de abanico cónico focal

Las texturas de abanico cónico focal son particularmente útiles para identificar las mesofases esmécticas, debido a que poseen características específicas para cada tipo de mesofase. Aun cuando esta textura no se observa para fases nemáticas, sí podría presentarse en fases nemáticas quirales (colestéricas) <sup>(4)</sup>. La textura de abanico cónico focal se presenta principalmente en las fases SmC, SmA y SmB (figura 2.10), aunque también puede presentarse en fases esmécticas más ordenadas debido a su paramorfismo, esto es, que se originan a partir de otra fase esméctica. Cabe resaltar que en la fase SmC, la superficie de los abanicos se observa un tanto fracturada o de apariencia mal definida <sup>(10)</sup> (figura 2.10b).

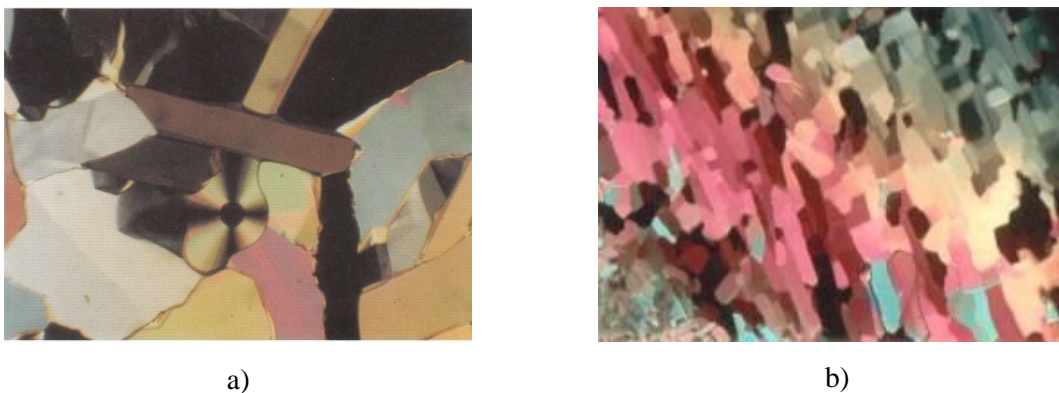




**Figura 2.10** Textura de abanico cónico focal de las fases a)  $SmA^{(3)}$  y b)  $SmC^{(11)}$ .

#### 2.4.4 Textura de mosaico

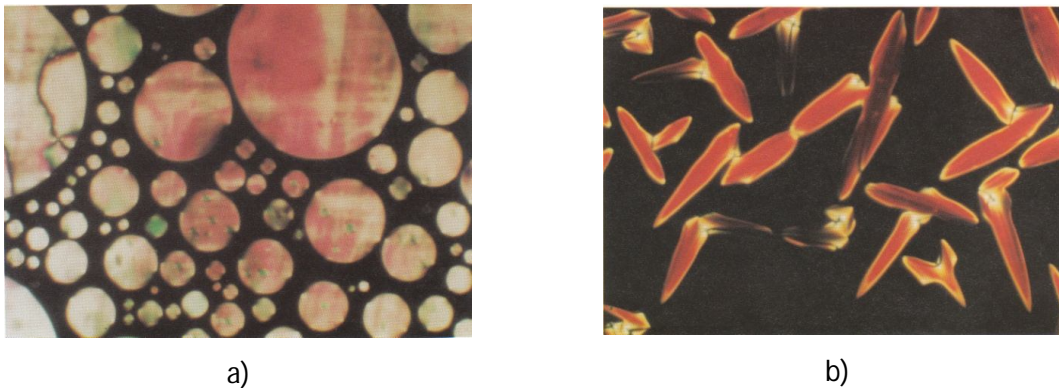
Esta textura se presenta en varias fases esmécticas con orden de  $SmB$  o mayor, y también puede presentarse en cristales de muestras alineadas de forma homogénea u homeotrópicamente. Por esta razón no es característica de una fase específica; por ejemplo, una mesofase  $SmB$  muestra mayormente una textura de mosaico en lugar de una de abanico cuando se obtiene de una fase nemática o isotrópica (figura 2.11) y muestra una textura de abanico cuando se obtiene de una fase  $SmA$ .



**Figura 2.11** Textura de mosaico de las fases a)  $SmB^{(3)}$  y b) cristal  $G^{(9)}$ .

### 2.4.5 Transiciones en texturas microscópicas

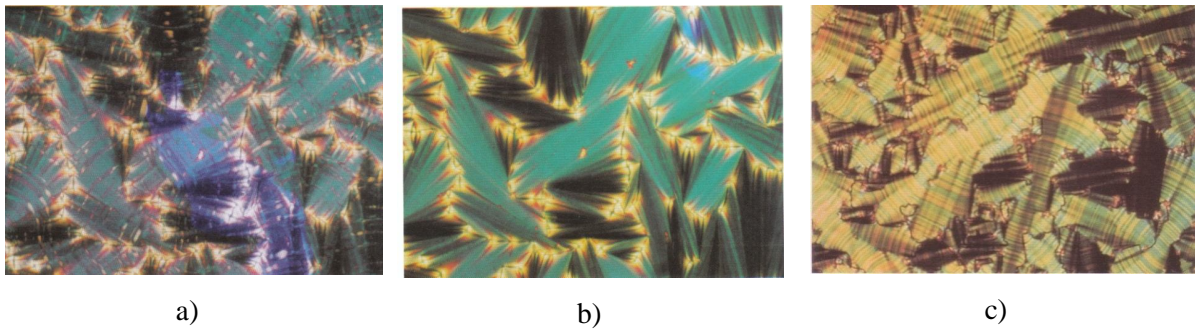
De igual importancia que una textura específica para la identificación de una mesofase, lo son los cambios que ocurren en una textura durante la transición de fase. Por ejemplo, la formación de gotas que crecen y después se fusionan cuando el líquido isotrópico es enfriado indica una fase nemática (figura 2.12a), la fusión de bastones indica la presencia de fases SmA (figura 2.12b) y la formación de una textura de mosaico indica o una SmB o una fase esméctica más ordenada (figura 2.11).



**Figura 2.12** a) Texturas de gotas formadas durante el enfriamiento y b) bastones que indican la presencia de una fase SmA <sup>(3)</sup>.

Además, al calentar una fase nemática cerca de su temperatura de transición hacia el estado isotrópico resulta frecuentemente en una textura de *Schlieren* más coloreada y de mayor fluidez, presentándose un efecto de centelleo debido a la fluctuación del director de la fase nemática. Este centelleo es raramente observado en alguna otra mesofase.

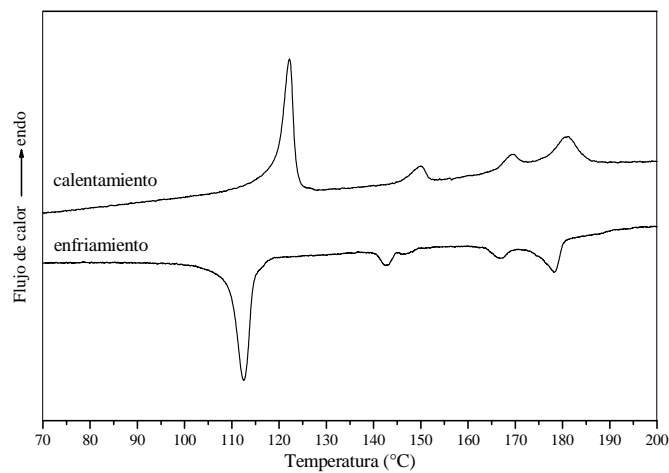
Algunas veces también se observa la aparición de arcos o barras a través de los abanicos de las fases SmA ó SmC (figura 2.13a) lo que indica que se está desarrollando una fase CrB o CrE. En el caso de una fase CrB, este efecto de arcos desaparece una vez que la fase está totalmente formada (figura 2.13b), mientras que en la fase CrE las barras o arcos no desaparecen (figura 2.13c).



**Figura 2.13** a) Formación de arcos en la transición SmC-CrB, b) textura de abanico cónico focal en la fase CrB y c) textura de abanico cónico focal de la fase CrE<sup>(3)</sup>.

## 2.5 Análisis térmico de cristales líquidos

Como se mencionó anteriormente, las mesofases termotrópicas que un material pueda desarrollar dependen de la temperatura, y las transiciones entre dos fases que poseen diferentes niveles de orden involucran la absorción o liberación de calor. Es así que, la técnica más común para estudiar las transiciones térmicas en los cristales líquidos es la calorimetría de barrido diferencial (DSC), que además de indicar el número y la posición de las transiciones, proporciona información sobre la entalpía de cada transición. En la figura 2.15 se muestra un ejemplo de termogramas de DSC donde se observan las distintas transiciones líquido-cristalinas durante el calentamiento y enfriamiento de un cristal líquido molecular del tipo *p*-fenileno<sup>(12)</sup>.



**Figura 2.14** Termogramas de DSC obtenidos para una molécula de tipo *p*-fenileno<sup>(12)</sup>.

A diferencia de las transiciones térmicas asociadas con los cambios de estado físico; sólido-líquido o líquido-sólido, las transiciones térmicas relacionadas con las fases cristal líquido son de baja entalpía. Por ejemplo, la transición de la fase SmA a la nemática o al líquido isotrópico muestra una entalpía cercana a  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  y una entalpía aun más baja se observa en la transición de fase nemática a SmC, la cual exhibe una entalpía de transición de  $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  por lo que algunas veces se considera de naturaleza de segundo orden <sup>(10)</sup>. Aunque las transiciones de baja entalpía son difíciles de observar, pueden ser vistas en ocasiones utilizando muestras más grandes, incrementando la sensibilidad o cambiando la velocidad de calentamiento, sin embargo algunas veces las entalpías en estas transiciones son tan pequeñas que no pueden detectarse incluso con los más sofisticados instrumentos. Otras transiciones de baja energía incluyen la SmC a SmA, y la CrG a SmF. Para la transición SmC a SmA no existe calor latente, pero sí hay un pequeño cambio de entalpía debido a la variación en el ángulo de inclinación de las moléculas dentro de las capas lamelares.

Por otro lado, las transiciones térmicas de estado físico normalmente no se producen a la misma temperatura en ambos sentidos, es decir, la temperatura de cristalización no es la misma que la temperatura de fusión, a esta diferencia de temperaturas se le conoce como histéresis. En el caso de los cristales líquidos moleculares, una transición se considera líquido-cristalina si su histéresis es menor de 0.6 grados, de otra forma se considera una transición de estado físico <sup>(5)</sup>. Sin embargo, esto no aplica en sistemas poliméricos, debido a que estos poseen una mayor viscosidad y por lo tanto un menor movimiento que en cristales líquidos de bajo peso molecular. Además, los picos en las transiciones de polímeros son usualmente mucho más anchos debido a la presencia de una distribución de pesos moleculares y/o irregularidades en las cadenas poliméricas.

No obstante que el análisis por DSC es una herramienta importante en la caracterización de las mesofases, la información obtenida por esta técnica no es suficiente para su identificación, por lo que se requiere de una técnica complementaria como es POM que aporte información acerca de las texturas ópticas registradas para cada fase de cristal líquido.

## 2.6 Cristales líquidos $\pi$ -conjugados

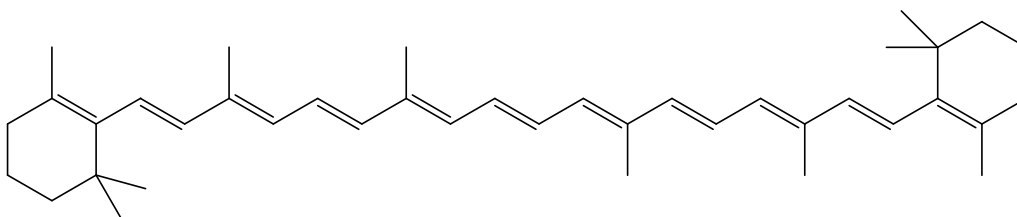
En la última década, la síntesis de cristales líquidos  $\pi$ -conjugados se ha intensificado debido a que éstos son considerados como semiconductores orgánicos que presentan propiedades físicas interesantes como la electroluminiscencia en la región del UV-visible<sup>(1)</sup>. Por lo tanto la combinación de sus propiedades líquido-cristalinas y de luminiscencia los hace atractivos para aplicaciones en optoelectrónica.

### 2.6.1 Electroluminiscencia en materiales conjugados

A finales de la década de los 60, Pope y col.<sup>(13)</sup> observaron que un cristal de antraceno era capaz de emitir luz al aplicarle un campo eléctrico; este fenómeno despertó el interés del ámbito científico por el estudio de materiales conjugados con propiedades electroluminiscentes. Este interés se debe principalmente a la posibilidad de desarrollar dispositivos electrónicos con buenas propiedades de emisión de luz.

Un material conjugado es aquel que en su estructura química tiene dobles o triples enlaces separados por un enlace sencillo. Debido a la interacción entre estos dobles o triples enlaces conjugados este tipo de sistemas tiende a ser más estable que sistemas similares con dobles enlaces aislados. Una molécula que posee solamente enlaces sigma no se ve afectada por radiaciones que tengan una longitud de onda mayor a 200 nm, sin embargo en sistemas conjugados los electrones  $\pi$  que poseen pueden ser excitados con una mayor facilidad y de esta forma ser promovidos a niveles de energía más altos. Los sistemas conjugados normalmente tienen orbitales vacantes de baja energía por lo que las transiciones electrónicas hacia estos orbitales desocupados dan lugar a absorciones características en la región UV del espectro electromagnético. Por ejemplo, el etileno posee dos orbitales  $\pi$ , uno de enlace ( $\pi$  HOMO) y uno de anti enlace ( $\pi^*$  LUMO), cuando el etileno se encuentra en su estado fundamental posee dos electrones en su orbital de enlace, de esta forma un fotón con la cantidad adecuada de energía es capaz de excitar a uno de estos electrones al orbital de anti enlace. A esta transición se le conoce como transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Esta transición en el etileno da una absorción de luz a 171 nm (164kcal/mol), por lo que la mayoría de los espectrómetros no la detectan, ya que queda oculta en la absorción del oxígeno del aire. Por otro lado hay sistemas conjugados con una menor energía de

transición que absorben a una longitud de onda mayor a 200 nm. En general en cuanto un sistema posea una mayor cantidad de dobles o triples enlaces conjugados absorberá luz de una mayor longitud de onda <sup>(14)</sup>. Tal es el caso del  $\beta$ -caroteno, el cual tiene una estructura altamente conjugada y absorbe a una longitud de onda de 454 nm, en la región visible del espectro electromagnético (figura 2.15).



**Figura 2.15** Estructura química del  $\beta$ -caroteno.

Entre las moléculas conjugadas de mayor importancia se pueden mencionar a los poli(ariletinileno)s (PAE)s, los poli(*p*-fenilvinilideno)s (PFV)s y los poli(*p*-fenileno)s (PPF)s. Sin embargo, estas tres clases de compuestos presentan el inconveniente de ser poco solubles en disolventes comunes debido a la fuerte interacción  $\pi$  entre sus anillos aromáticos. Para solucionar este problema se han intentado principalmente dos estrategias. La primera consiste en funcionalizar los segmentos  $\pi$  conjugados con cadenas laterales alquílicas y con ello tratar de romper un poco las interacciones entre las moléculas <sup>(15)</sup>. La segunda es el uso de moléculas de menor tamaño (oligómeros), en lugar de polímeros. En este sentido se ha reportado que la emisión de luz en moléculas con una conjugación de 7 unidades repetitivas puede competir con la emisión de un polímero conjugado <sup>(1)</sup>.

### 2.6.2 Moléculas derivadas del *p*-fenileno

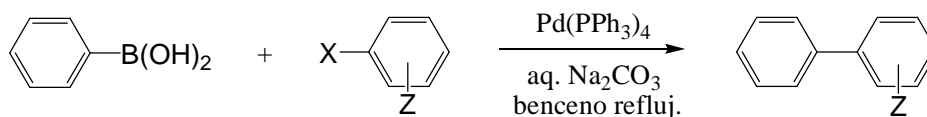
Uno de los materiales luminiscentes de mayor importancia lo constituyen las moléculas que contienen grupos *p*-fenilenos. Se ha reportado, que estos materiales son capaces de desarrollar fases líquido-cristalinas en función de la temperatura, además de presentar buenas propiedades de emisión de luz. Por ejemplo, Kallitsis y col. <sup>(16)</sup> sintetizaron oligo y poliéteres aromáticos con unidades oligo(*p*-fenilénica)s laterales que mostraron propiedades

líquido-cristalinas y fotoluminiscencia. Por otro lado, Kakali y col. <sup>(17)</sup> observaron transiciones múltiples, así como buenas propiedades luminiscentes en poliésteres aromáticos del tipo *p*-fenilenos de cadena principal portadores de sustituyentes alcoxi. En otro trabajo, Kostandakopoulou y col. <sup>(18)</sup> estudiaron una serie de oligómeros y polímeros de cadena principal del tipo penta(*p*-fenileno) utilizando distintos tipos de cadena lateral (alquil- y alcoxi-). Estos autores reportaron que estos materiales exhibieron buenas propiedades ópticas y diferentes transiciones térmicas tanto en los oligómeros como en los polímeros. Otros derivados de los *p*-fenilenos reportados son los alquiloxi-penta(*p*-fenileno)s, los cuales resultan interesantes debido a que las cadenas oxialquílicas en el segmento aromático promueven la solubilidad de la molécula, y al mismo tiempo le confieren la posibilidad de desarrollar ciertos estados de orden en el estado líquido. Finalmente, Larios y col. <sup>(19)</sup> reportaron la síntesis de penta(*p*-fenileno)s simétricos modificados con cadenas oxialquílicas de distintos tamaños que desarrollan mesofases nemáticas enantiotrópicas; esto es, fases que se presentan durante el calentamiento y el enfriamiento de un material. Comúnmente moléculas que poseen grupos *p*-fenilénicos en su estructura son preparados por la reacción de acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura de ácidos arilborónicos y bromuros de arilo en presencia de Pd(0).

### 2.6.3 Acoplamiento Suzuki-Miyaura

Existen varios métodos que permiten el acoplamiento intermolecular entre dos arilos con distintos sustituyentes, métodos que conducen a biarilos simétricos. Entre estos métodos se encuentran el de Ullman en donde se acoplan complejos de cobre-arilo con haluros de arilo a temperaturas elevadas <sup>(20,21)</sup>, el de Meyers donde se acopla un aril oxazolona con un aril Grignard por medio de una sustitución nucleófila aromática <sup>(22)</sup>, el de Stille en el que reaccionan triflatos de arilo con estannatos de arilo utilizando complejos de Pd(0) o una combinación de complejos de paladio con sales de cobre como catalizadores <sup>(23,24,25)</sup> y por último la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura en la que se lleva a cabo un acoplamiento de haluros de arilo con ácidos arilborónicos, utilizando compuestos de paladio (0) como catalizadores en presencia de una base. La primera síntesis de biarilos utilizando este último método fue realizada en 1981 por Suzuki y Miyaura por lo que desde entonces esta reacción lleva su nombre. Entre los primeros acoplamientos llevados a cabo

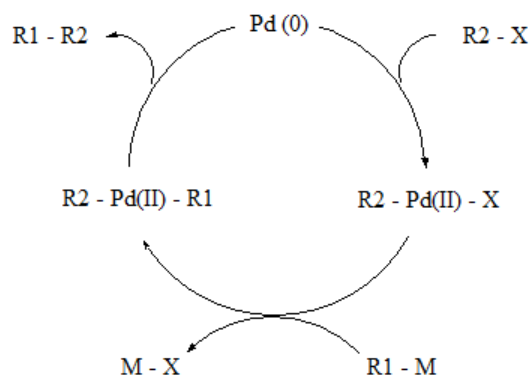
por Suzuki se encuentra el del ácido fenilborónico con varios haluros de alquilo utilizando como catalizador el  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (figura 2.16).



**Figura 2.16** Síntesis de biarilos por medio de la reacción de acoplamiento cruzado<sup>(26)</sup>.

Con el paso del tiempo este procedimiento se ha ido modificando, ya que se comenzaron a utilizar otros catalizadores de paladio ( $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ )<sup>(27,28)</sup>, otras bases ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )<sup>(26, 29)</sup>, así como otro tipo de disolventes (DMF, DME y THF)<sup>(26, 30, 31)</sup>. A partir del estudio del acoplamiento de Suzuki, las reacciones orgánicas en las cuales se utiliza paladio han tenido un desarrollo muy grande, debido a las excelentes características que presenta este metal de transición. Además, el paladio brinda la posibilidad de formar diferentes tipos de enlace carbono-carbono en presencia de muchos grupos funcionales, como los grupos carbonilo o hidroxilo por mencionar algunos, por lo cual no es necesario utilizar grupos protectores. Por otra parte, los reactivos y catalizadores de paladio son poco sensibles al oxígeno o a la humedad e incluso a medios ácidos, por lo que se facilita llevar a cabo estas reacciones en forma práctica. Para este tipo de reacción en general se utilizan catalizadores de paladio con ligantes fosfina ya que son estables cuando se someten a calentamientos prolongados, sin embargo algunas veces se ha logrado obtener velocidades de reacción extremadamente altas utilizando catalizadores sin ligantes fosfina como el  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ <sup>(28)</sup>. En la figura 2.17 se representa el ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura, la cual implica tres etapas principales; adición oxidativa, transmetalación y eliminación reductiva.





**Figura 2.17** Ciclo catalítico para la reacción de Suzuki-Miyaura.

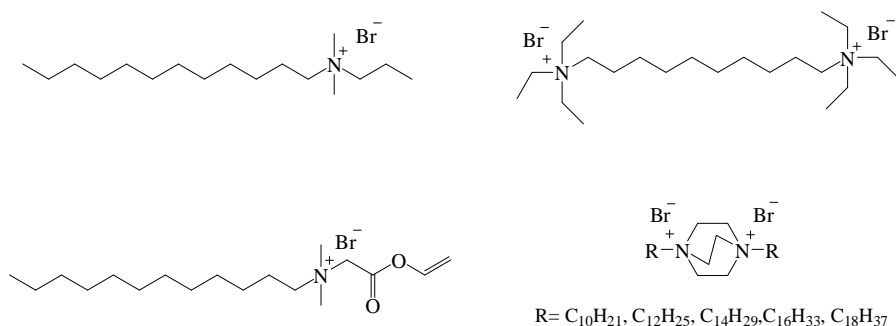
De acuerdo con este mecanismo, en la adición oxidativa, el Pd (0) forma un complejo con el haluro de arilo oxidándose a Pd (II), este paso es el que generalmente determina la velocidad de reacción en el ciclo catalítico, por lo que la reactividad disminuye según el grupo saliente del haluro de arilo en el siguiente orden  $I > Br \gg Cl$ . Haluros de arilo activados por la proximidad de un grupo electro atractor son más reactivos a la adición oxidativa que los compuestos con grupos donadores. Posteriormente se lleva a cabo una transmetalación, en donde el complejo formado reacciona con el compuesto borónico (en presencia de una base). Esto es posible gracias a que el grupo borónico es un excelente electrófilo, por lo cual es capaz de extraer el átomo de halógeno para obtener de esta forma un nuevo compuesto organometálico poco estable. Por último, en la eliminación reductiva debido a la inestabilidad del complejo organometálico, se forma un nuevo enlace carbono-carbono entre los orbitales de los anillos aromáticos, dando como resultado la reducción del paladio (II) a paladio (0). Aunque el impedimento estérico en los haluros de arilo no afecta en la formación de biarilos sustituidos se han reportado bajos rendimientos en reacciones en las que se utilizan ácidos arilborónicos orto-disustituidos <sup>(26)</sup>. Una notable mejora en la velocidad de reacción se puede llevar a cabo con la adición de bases fuertes como  $Ba(OH)_2$  o  $NaOH$  acuoso, ambos en benceno y DME, aunque para ácidos arilborónicos poco impedidos se ha observado que las bases débiles tienen un mejor efecto.

Esta reacción ha sido ampliamente utilizada en la síntesis de productos naturales y no naturales así como productos farmacéuticos, entre estos productos se encuentran moléculas derivadas de ferrocenos, ligandos helicoidalmente quirales, receptores de moléculas para oxiácidos, oligómeros, y polímeros aromáticos, entre otros. Dentro de estos últimos se pueden mencionar compuestos ter(*p*-fenilenos) bromoalquiloxi substituidos<sup>(12)</sup>, penta(*p*-fenilenos) modificados con cadenas laterales y terminales alcoxi<sup>(19)</sup>, poli(*p*-fenileno)s<sup>(32)</sup>, y poliéteres con segmentos penta(*p*-fenileno)s en su cadena principal<sup>(18)</sup>. Todos estos materiales se caracterizan por ser moléculas conjugadas que presentan propiedades electroluminiscentes.

## 2.7 Cristales líquidos iónicos de tipo piridinio

Recientemente se reportó la síntesis de moléculas del tipo *p*-fenilenos asimétricas modificadas en uno de sus extremos con cadenas alquílicas y en el otro con cadenas ω-bromoalquílicas. Estas moléculas posteriormente fueron utilizadas para obtener nuevos compuestos iónicos del tipo sal de piridinio con buenas propiedades de cristal líquido<sup>(33)</sup>.

Los cristales líquidos iónicos son definidos como compuestos con propiedades líquido-cristalinas que contienen aniones y cationes atraídos uno al otro por interacciones eléctricas dentro de su estructura química. Debido a su carácter iónico, estas moléculas presentan propiedades significativamente diferentes a los cristales líquidos convencionales, por ejemplo su conductividad iónica.

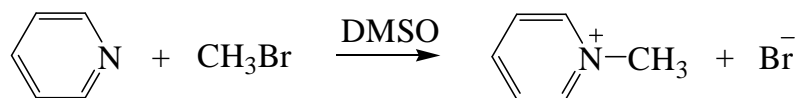


**Figura 2.18** Estructuras de compuestos iónicos con propiedades de cristal líquido<sup>(34)</sup>.

Las sales de amonio pertenecen a este tipo de cristales líquidos, las cuales son bien conocidas por su capacidad como surfactantes catiónicos (figura 2.18). Sin embargo, el estudio de las transiciones de fase en estas sales se ha visto limitado debido a su inestabilidad térmica, ya que generalmente se descomponen antes de fundir, debido a la fuerte interacción iónica que existe entre sus moléculas<sup>(34)</sup>. Por otro lado, en estudios recientes se ha observado que mediante la funcionalización de estas sales con cadenas alquílicas relativamente largas se mejoró su estabilidad térmica. Las sales de amonio cuaternizadas, generalmente desarrollan mesofases de tipo esmécticas ya que las interacciones iónicas en estas tienden a estabilizar las mesofases lamelares. Tal es el caso de las moléculas de tipo bromo 1-n-alkil-(4-metil)piridinio y bromo 1-n-alkil-(4-tolil)piridinio con diferentes longitudes de cadena alquílica estudiadas por Tabrizian y col.<sup>(35)</sup>, las cuales mostraron texturas de tipo abanico cónico focal típicas de mesofases esmécticas, así mismo Navarro y col.<sup>(36)</sup> sintetizaron una serie de haluros de N-alkilpiridinio  $\omega$ -sustituidos con grupos mesogénicos del tipo 4-metoxibifeniloxi observándose tres tipos de mesofases esmécticas A, B y E. Por otra parte, al igual que las moléculas pequeñas también existen polímeros iónicos que presentan mesofases esmécticas definidas. Cheng y col.<sup>(37)</sup> sintetizaron una serie de polímeros iónicos del tipo trans-1,2-bis(4-piridil)etileno con espaciadores flexibles, los cuales exhibieron mesofases termotrópicas esmécticas de alto orden, así como éstas se han reportado distintas moléculas poliméricas que presentan mesofases tipo esmécticas<sup>(38,39)</sup>. Aunque estos materiales en su mayoría presentan mesofases de tipo esmécticas también pueden presentar mesofases comunes como la nemática columnar. Este tipo de moléculas son preparadas comúnmente a través de una reacción de cuaternización del átomo de nitrógeno con bromuros de alquilo; esta reacción se conoce como reacción de Menshutkin.

### 2.7.1 La reacción de Menshutkin

Esta reacción de cuaternización, es un caso especial dentro de las reacciones de  $S_N2$ , ya que en contraste con las reacciones usuales donde uno de los reactivos se encuentra cargados, en esta los reactivos no poseen una carga formal<sup>(40)</sup>. En esta reacción, una amina terciaria es convertida en una sal de amonio cuaternaria a través de un proceso de separación de cargas como se muestra en la reacción de la figura 2.19.



**Figura 2.19** *Reacción de Menshutkin entre bromuro de metilo y piridina* <sup>(41)</sup>.

Esta reacción recibe su nombre debido a que en 1890 el químico ruso Nikolaj Menshutkin publicó un estudio acerca del efecto del disolvente en la alquilación de aminas terciarias con haluros de alquilo. Este estudio fue de tanta importancia para este tipo de reacciones que hoy en día la reacción lleva ese nombre en su honor. Dicho estudio demostró que la velocidad de reacción incrementa dramáticamente con el aumento de la polaridad del disolvente utilizado (aprótico), por lo que no se puede considerar esta reacción independiente del medio en que se realiza. Posteriormente Sola y col.<sup>(2)</sup> propusieron que el aumento de la velocidad de reacción con el aumento de la polaridad del disolvente en la reacción de Menshutkin, a diferencia de una reacción normal de Sn2, se debe a que en la transición de estado ocurre una formación y separación de cargas en lugar de una migración de cargas. En estudios posteriores, Castejon y col.<sup>(41)</sup> observaron que la energía de activación de la reacción disminuía conforme se incrementaba la polaridad del disolvente. Estos estudios, entre algunos otros, han reafirmado con un mayor detalle los resultados obtenidos por Menshutkin en el pasado. Además del disolvente, también existen otros factores que afectan la velocidad con la que se lleva a cabo la reacción, por ejemplo el átomo que funge como grupo saliente en el haluro de alquilo utilizado; esto es, la reacción se facilitara en el siguiente orden Cl < Br < I. Por otro lado, la velocidad de reacción disminuye al incrementarse el volumen de la estructura del haluro de alquilo; de esta forma, un bromuro de isopropilo tendrá una energía de activación mayor en comparación con un bromuro de metilo. Otro factor que influye en la reacción cuando se utilizan aminas terciarias del tipo piridinio como base, es la introducción de sustituyentes alquilo en éstas. Herbert y col <sup>(42)</sup> concluyeron que la introducción de un grupo metilo (posición 2, 3 y 4) en general resulta en un incremento en la velocidad de reacción debido a que aumentan la fuerza de la base, sin embargo el cambio de este grupo metilo en la posición 3 y 4 por grupos etil, isopropil y t-butil sólo mostró un ligero incremento sobre la velocidad de

reacción, mientras que la introducción de un grupo voluminoso en la posición 2 resulta en un incremento en la energía de activación debido al efecto estérico.

Esta reacción se ha utilizado ampliamente para preparar moléculas portadoras de grupos iónicos de tipo biperidinio comúnmente conocidos como viológenos. Este nombre fue utilizado por primera vez por Michaelis cuando observó la formación de un color violeta en el 1,1'-dimetil-4,4'-biperidinio al sufrir una reducción de un electrón para formar un radical catión<sup>(43)</sup>. Estas moléculas son compuestos que exhiben un número importante de propiedades de interés incluyendo conductividad eléctrica, fotocromismo, electrocromismo y termocromismo, además con frecuencia presentan propiedades de cristal líquido termotrópicas o liotrópicas. Entre estos compuestos se pueden mencionar las sales de 1,1'-dialquil-4,4'-biperidinio, las cuales exhiben fases líquido cristalinas tanto termotrópicas como liotrópicas ya sea en su forma molecular o en su forma polimérica<sup>(37)</sup>. Así mismo, Bhowmik y col.<sup>(44)</sup> sintetizaron moléculas poliméricas a partir del 4,4'-biperidil y de los ditosilatos de trans-1,4-ciclohexanodimetanol y 1,8-octanodiol presentando propiedades liotrópicas en una serie de solventes orgánicos polares, además de buenas propiedades luminiscentes.

## 2.8 Justificación

Se ha reportado que moléculas de tipo alquiloxi-penta(*p*-fenileno) poseen excelentes características luminiscentes y al mismo tiempo son capaces de desarrollar fases líquido cristalinas <sup>(19)</sup>. Por lo tanto, esta combinación de propiedades los hace atractivos para su aplicación en el diseño de dispositivos optoelectrónicos. Sin embargo, se ha observado que estos pentámeros son altamente cristalinos a temperatura ambiente, lo que impide la preparación de películas homogéneas y por ende, limita su potencial de aplicación.

Por otro lado, recientemente se reportó la síntesis de cristales líquidos a base de grupos *p*-fenileno asimétricos modificados en uno de sus extremos con una cadena alquílica y en el otro con una cadena  $\omega$ -bromoalquílica; estas moléculas fueron utilizadas posteriormente para obtener nuevas sales de bipyridinio a través de la reacción de Menshutkin <sup>(33)</sup>. Esta reacción también ha sido utilizada en la síntesis de polímeros portadores de grupos iónicos de tipo bipyridinio de cadena principal (conocidos como viológenos), en la cual se ha utilizado el 4,4'-bipyridil y compuestos dibromo funcionalizados. Sin embargo, a la fecha no se ha reportado la síntesis de compuestos viológenos que contengan como grupos mesogenos moléculas conjugadas de cinco unidades *p*-fenilénicas. De estas moléculas se espera que presenten una combinación de propiedades de cristal líquido, luminiscencia y iónicas, además de otras propiedades deseables características de los polímeros.

Tomando en cuenta lo anterior en este trabajo se propone la síntesis, caracterización y el estudio de las propiedades de cristal líquido y fotoluminiscencia de oligómeros y polímeros de tipo *p*-fenileno simétricos modificados en ambos extremos con cadenas  $\omega$ -bromo-*n*-oxialquílicas (10 y 12 átomos de carbono). Estos pentámeros funcionalizados podrán ser utilizados en la preparación de películas homogéneas y como intermediarios para producir nuevos oligómeros y polímeros  $\pi$ -conjugadas de tipo viológeno, con posibilidad de formar película (por su carácter polimérico), lo cual es deseable en la fabricación de dispositivos electrópticos.

## **2.9 Hipótesis**

Los grupos alquiloxi-penta(*p*-fenileno)s en combinación con los grupos iónicos de tipo biperidinio (viológeno) permitirán obtener nuevas moléculas con propiedades termotrópicas y de emisión específicas y con capacidad para formar película.

## **2.10 Objetivos**

Sintetizar y estudiar las propiedades de cristal líquido y ópticas de moléculas portadoras de grupos conjugados de tipo *p*- fenileno y grupos iónicos de tipo biperidinio en su cadena principal.

### **2.10.1 Objetivos particulares**

- Sintetizar los precursores químicos.
- Síntetizar las moléculas  $\pi$ -conjugadas portadoras de grupos terminales bromo.
- Sintetizar los oligómeros y los polímeros portadores de grupos  $\pi$ -conjugados y grupos viológenos.
- Estudiar por DSC y POM el mesomorfismo desarrollado por las moléculas sintetizadas.
- Estudiar las propiedades ópticas de absorción y emisión de las moléculas sintetizadas.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales

Los reactivos y disolventes utilizados en este trabajo fueron adquiridos principalmente de Aldrich Co., J.T. Baker y Jalmek. La mayor parte de ellos fueron utilizados sin previa purificación, con excepción de aquellos marcados con un asterisco (\*).

##### 3.1.1 Reactivos

- 1-bromobutano  $C_4H_9Br$ , PM 137.03 g/mol, pureza 99%, CAS 109-65-9, Aldrich.
- 1,10-dibromodecano  $C_{10}H_{20}Br_2$ , PM 300.09 g/mol, pureza 97%, CAS 4101-68-2, Aldrich.
- 1,12-dibromododecano  $C_{12}H_{24}Br_2$ , PM 328.14 g/mol, pureza 98%, CAS 3344-70-5, Aldrich.
- \*4,4'-bipiridil  $C_{10}H_8N_2$ , PM 156.19 g/mol, pureza 99%, CAS 553-26-4, Aldrich.
- Acido clorhídrico HCl, PM 36.46 g/mol, pureza 17%, CAS 7647-01-00, Aldrich.
- Butillitio  $C_4H_9Li$ , PM 64.06 g/mol, Sol en Hex 1.6 M, CAS 109-72-8, Aldrich.
- Bromo molecular  $Br_2$ , PM 159.81 g/mol, pureza 99.9%, CAS 7726-95-6, Aldrich.
- Bromobifenilfenol  $C_{12}H_9BrO$ , PM 249.11 g/mol, pureza 97%, CAS 29558-77-8, Aldrich.
- Carbonato de potasio  $K_2CO_3$ , PM 138.21 g/mol, pureza 99%, CAS 584-08-07, Aldrich.
- Carbonato de sodio  $NaCO_3$ , PM 105.99 g/mol, pureza 99.5%, CAS 497-19-8, Aldrich.
- Cloruro de calcio  $CaCl_2$ , PM 110.99 g/mol, CAS 10043-52-4, Aldrich.
- Hidroquinona  $C_6H_6O_2$ , PM 110.11 g/mol, pureza 99+%, CAS 123-31-9 Aldrich.
- Hidróxido de sodio NaOH, PM 40 g/mol, pureza, 97+%, CAS 1310-73-2, Aldrich.
- Ioduro de potasio KI, PM 166.01 g/mol, pureza 99+%, 7681-11-0, Aldrich.
- \*Sulfato de calcio dihidratado,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , PM 172.17 g/mol, CAS 10101-41-4 Mallinckrodt.
- Triisopropil borato  $C_9H_{21}BO_3$ , PM 188.08 g/mol, pureza 98+%, CAS 5419-55-6, Aldrich.



- Tetrakis (trifenil-fosfina)paladio(0)  $C_{72}H_{60}P_4Pd$ , PM 1155.58 g/mol, pureza 99%, CAS 14221-01-03, Aldrich.

### 3.1.2 Disolventes

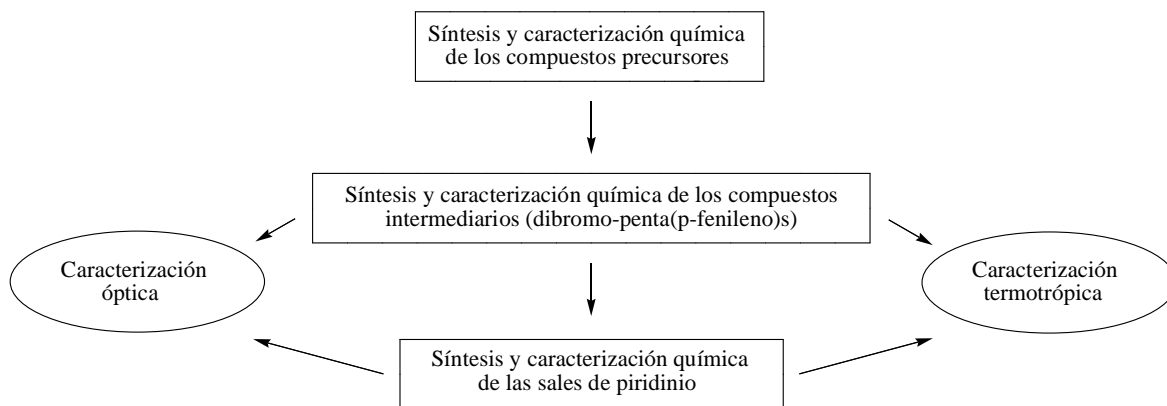
- Acetato de etilo  $C_4H_8O_2$ , PM 88.11 g/mol, pureza 99.90%, CAS 141-78-6, J.T. Baker.
- Acetona  $C_3H_6O$ , PM 58.08 g/mol, pureza 99.5%, CAS 67-64-1, Jalmek.
- Cloroformo  $CHCl_3$ , PM 119.38 g/mol, pureza 99.8%, CAS 67-66-3, Jalmek.
- Cloruro de metileno  $CH_2Cl_2$ , PM 84.93 g/mol, pureza 99.5%, CAS 75-09-2, Jalmek.
- \*N-N-Dimetilformamida  $C_3H_7NO$ , PM 73.1 g/mol, pureza 99.8%, CAS 68-12-2, Aldrich.
- Etanol  $C_2H_6O$  PM 46.06 g/mol, pureza 99.6%, CAS 64-17-5, J.T. Baker.
- Éter etílico  $C_4H_{10}O$ , PM 174.12 g/mol, pureza 99.50%, CAS 60-29-7, Jalmek.
- Hexano  $C_6H_{16}$ , PM 86.18 g/mol, pureza 98.5%, CAS 110-54-3, Jalmek.
- Metanol  $CH_4O$ , PM 32.04 g/mol, pureza 99.96%, CAS 67-56-1 J.T. Baker.
- Tetracloruro de carbono  $CCl_4$ , PM 153 g/mol, pureza 99+%, CAS 56-23-5, Aldrich.
- \*Tetrahidrofurano  $C_4H_8O$ , PM 72.11 g/mol, pureza 99+%, CAS 109-99-9, Aldrich.
- \*Tolueno  $C_7H_8$ , PM 92.14 g/mol, pureza 99.5%, CAS 108-88-3, Aldrich.

### *Purificación de los reactivos y los disolventes*

- 1) El 4,4'-bipiridil fue recristalizado con tolueno y secado en una estufa de vacío a una temperatura de 45°C por 24 horas.
- 2) El sulfato de calcio dihidratado fue deshidratado hasta sulfato de calcio anhidro calentando a 250°C por 8 horas antes de ser utilizado.
- 3) La N-N-dimetilformamida (DMF) se secó con sulfato de calcio anhidro por 72 horas y posteriormente se destiló a presión reducida a una temperatura de 58°C.
- 4) El tetrahidrofurano (THF) se destiló utilizando un complejo de sodio/benzofenona previamente a su uso.
- 5) El tolueno se lavó con HCl concentrado y luego con una solución acuosa de  $NaHCO_3$ . Por último, se secó con  $CaCl_2$  y se destiló utilizando de Na metálico.

### 3.2 Metodología

En la figura 3.1 se muestra el esquema general de la metodología que se siguió para llevar a cabo este trabajo de investigación.



**Figura 3.1** Metodología general que incluye la síntesis y caracterización de los materiales estudiados.

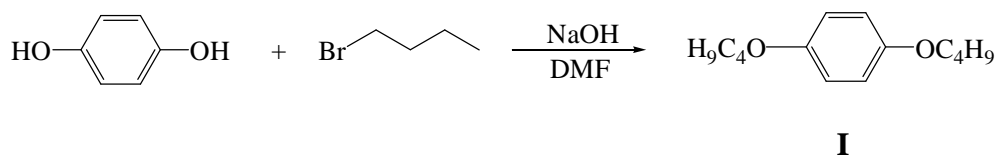
Dentro de esta metodología las reacciones que se utilizaron para la síntesis de los productos finales y de sus precursores fueron:

- 1) Reacción de Williamson <sup>(14)</sup>: para funcionalizar los anillos aromáticos con cadenas oxialquílicas.
- 2) Reacción de halogenación con Br<sub>2</sub> <sup>(11)</sup>: para obtener los compuestos dibromados precursores de los ácidos arilborónicos.
- 3) Reacción de boronación de los halogenuros de arilo <sup>(15)</sup>: para preparar los ácidos arilborónicos.
- 4) Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre ácidos arilborónicos y bromuros de arilo <sup>(26)</sup>: para preparar mesógenos funcionalizados con bromo en los extremos.
- 5) Reacción de Menshutkin <sup>(40)</sup>: para obtener las sales cuaternarias del tipo bipyridinio.

### 3.2.1 Síntesis de los compuestos precursores

#### 3.2.1.1 Síntesis del 1,4-dibutoxibenceno (I)

En un matraz bola de una boca de 500 mL, provisto de agitación magnética y un refrigerante, se mezclaron 16.58g (150 mmol) de hidroquinona y 50 mL de DMF. Posteriormente se agregaron 14.57g (364 mmol) de NaOH y 40 mL de DMF. Esta mezcla se agitó por 2.5 horas para después adicionarle 33 mL (307 mmol) de 1-bromobutano. La reacción se mantuvo en agitación y en calentamiento a 90°C por 16 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se agregaron 250 mL de agua destilada fría. El matraz de reacción se colocó en un baño de hielo y se dejó en agitación por 1 hora. El producto fue filtrado y lavado en primera instancia con una mezcla metanol/agua (1:2) y después con abundante agua. El producto **I** (figura 3.2) obtenido como cristales color café claro se secó en una estufa a vacío a 30°C por 24 horas. El rendimiento de la reacción fue del 84.6 %.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 6.8 ppm (s, 4H, Ar), 3.9 ppm (t, 4H,  $-\text{CH}_2\alpha\text{-O}$ ), 1.7 ppm (q, 4H,  $-\text{CH}_2\beta\text{-O}$ ), 1.5 ppm (sext, 4H,  $-\text{CH}_2\gamma\text{-O}$ ), 0.99 ppm, (t, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ).

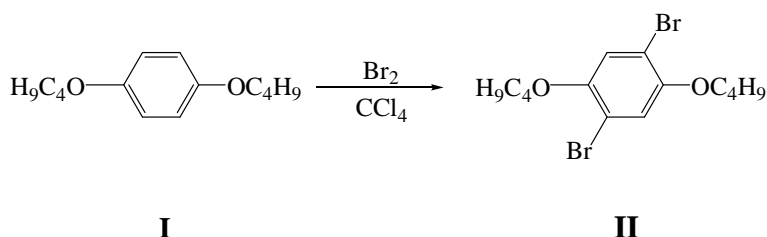


**Figura 3.2** Reacción de Williamson para obtener el 1,4-dibutoxibenceno.

#### 3.2.1.2 Síntesis del 1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno (II)

A un matraz bola de una boca y de 1 L provisto de un refrigerante y una trampa de agua (para atrapar el HBr que se desprende) se agregaron 12.17g (54.7 mmol) del compuesto **I**, 250 mL de tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) y 7.04 mL (136 mmol) de  $\text{Br}_2$ . La reacción se agitó y calentó a 80°C por 22 horas. Después de este tiempo se detuvo la reacción y el sistema se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El  $\text{CCl}_4$  fue eliminado en un evaporador rotatorio a presión reducida a una temperatura de 40°C. Los cristales obtenidos fueron

purificados por columna empacada con sílica-gel utilizando una mezcla eluente de  $\text{CHCl}_3$ /hexanos (4:1). El producto se disolvió en  $\text{CHCl}_3$  y se precipitó con hexano para posteriormente ser filtrado y lavado con un poco más de hexanos. Finalmente, el compuesto **II** (figura 3.3) se obtuvo como cristales color blanco con un rendimiento de reacción del 80.5%.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ = 7.1 ppm (s, 2H, Ar), 3.9 ppm (t, 4H,  $-\text{CH}_2\alpha\text{-O}$ ), 1.8 ppm (q, 4H,  $-\text{CH}_2\beta\text{-O}$ ), 1.5 ppm (sext, 4H,  $-\text{CH}_2\gamma\text{-O}$ ), 1 ppm (t, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ).

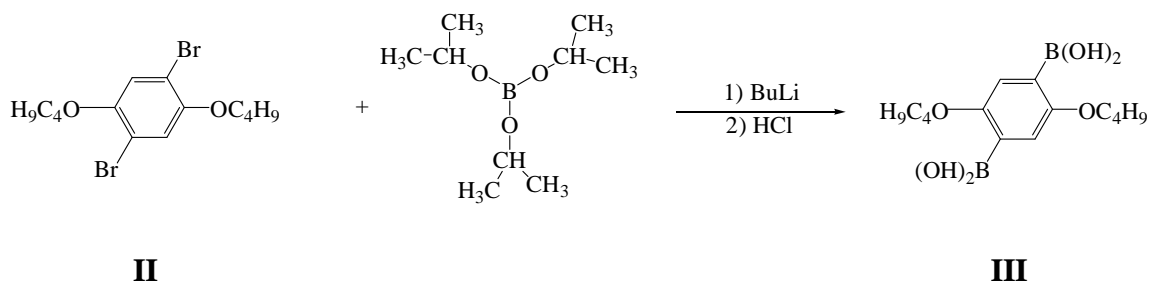


**Figura 3.3** Reacción para obtener 1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno a partir de 1,4-dibutoxibenceno.

### 3.2.1.3 Síntesis del ácido 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico (III)

En un matraz de tres bocas de 1L perfectamente seco, en atmósfera inerte (argón) y provisto de dos embudos de adición, se disolvieron 7g (18.4 mmol) del compuesto **II** en 250 mL de THF. El matraz de reacción se colocó en un baño de hielo seco/etanol hasta que alcanzó una temperatura de  $-78^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se agregaron gota a gota 23 mL (36.8 mmol) de butillitio 1.6 M en hexanos. La reacción se agitó por 2 horas para posteriormente agregar lentamente una solución de 36.8 mL (160.5 mmol) de triisopropil borato en 74 mL de THF. Después de cuatro horas de haber terminado la adición se procedió a retirar el baño de hielo seco/etanol y se continuó agitando por 22 horas. Por último, se agregaron 250 mL de una solución de  $\text{HCl}$  2N y se siguió agitando por tres horas más. Terminada la reacción, la mezcla se transfirió a un embudo de separación que contenía 200 mL de éter etílico y 70 mL de agua destilada, en donde se separaron las fases acuosa y

orgánica. Esta última se lavó con agua destilada hasta pH neutro. La fase orgánica se recuperó y los disolventes fueron eliminados en un evaporador rotatorio. El sólido obtenido fue puesto a secar en una estufa a vacío a 30°C por un tiempo de 24 horas. Posteriormente el producto fue lavado con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtrado y secado nuevamente a vacío a una temperatura de 30°C por 24 horas. El producto **III** (figura 3.4) se recuperó como un polvo blanco con un rendimiento de reacción del 46.8%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF<sub>D</sub>) δ= 7.4 ppm (s, 2H, Ar), 4.1 ppm (t, 4H, -CH<sub>2</sub>α-O), 1.8 ppm (q, 4H, -CH<sub>2</sub>β-O), 1.5 ppm (sext, 4H, -CH<sub>2</sub>γ-O), 1 ppm (t, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).



**Figura 3.4** Reacción de boronación para obtener el ácido 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico.

### 3.2.1.4 Síntesis del 4-(n-bromoalquilo)-4'-bromobifenilo (IV, n=10 y V, n = 12).

Esta reacción se llevó a cabo mediante dos métodos, los cuales serán descritos a continuación.

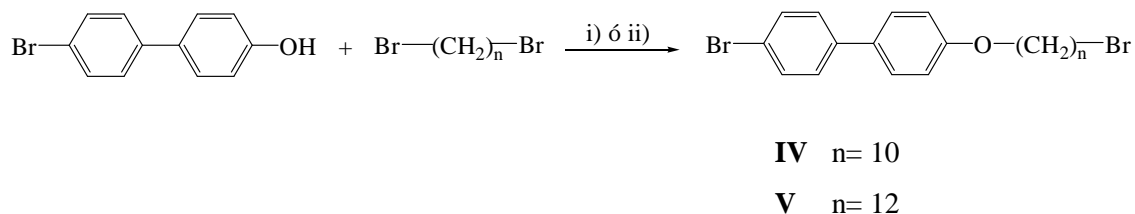
#### Método 1

En un matraz bola de 250 mL, provisto de agitación magnética, un refrigerante y una trampa de humedad (CaCl<sub>2</sub>) se agregaron 6g (24 mmol) de bromobifenilfenol, 45 mL de DMF y 1.2g (30 mmol) de NaOH. Esta mezcla se agitó y calentó a 100°C por 1.5 horas para después adicionarle 21.58g (72 mmol) de dibromoalcano (1,10-dibromodecano ó 1,12-dibromododecano) disueltos en 35 mL de DMF. La reacción se mantuvo en agitación y en calentamiento a 100°C por 68 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se

dejó enfriar hasta temperatura ambiente para posteriormente vaciar el contenido del matraz a un vaso de precipitados con 200 mL de agua destilada fría y se dejó en agitación por 1 hora. El precipitado se recuperó por decantación y se secó en la estufa a vacío a 30°C por un lapso de 24 horas. El producto pastoso obtenido se purificó por columna empacada con sílica-gel utilizando una mezcla eluente de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /hexano (4:1). Después de eliminar los solventes el producto fue disuelto en etanol, filtrado y secado nuevamente en la estufa a presión reducida a 30°C por 24 horas. Ambos productos; **IV** y **V** (figura 3.5) se recuperaron como cristales blancos con un rendimiento aproximado del 37.5%.

## Método 2

En un matraz de 250 mL de 2 bocas provisto de agitación magnética, un refrigerante y una trampa de humedad se agregaron 8g (32.1 mmol) de bromobifenilfenol, 5.31g (38.5 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, un cristal de KI y 100 mL de acetona. Esta mezcla se dejó agitando por 2 horas a una temperatura de 60°C. Enseguida se agregaron 24.08g (80.2 mmol) del dibromoalcano disueltos en 50 mL de acetona, y la reacción se mantuvo en agitación vigorosa a 60°C por un tiempo de 60 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente observándose un sólido precipitado abundante, el cual fue filtrado y lavado varias veces con acetona. El producto se transfirió a un vaso de precipitados donde se mantuvo en agitación con 350 mL de agua destilada por 1 hora para eliminar las sales residuales.

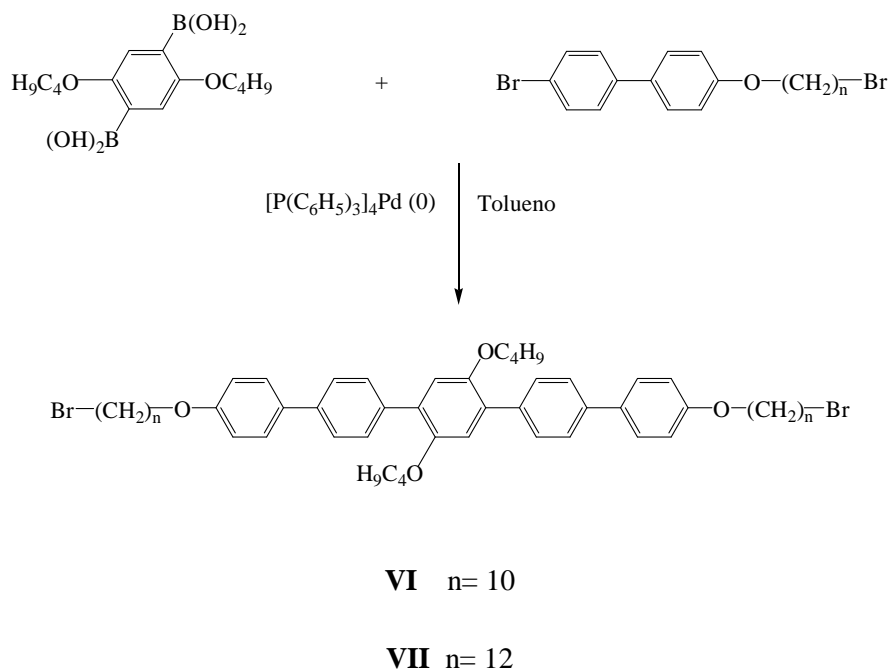


**Figura 3.5** Reacción de Williamson para obtener el 4-(n-bromoalquiloxi)-4'-bromobifenil con cadena alquílica principal de 10 ó 12 carbonos. i) NaOH, DMF; ii) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, acetona.

Después, el producto se recuperó por filtración y se secó en la estufa a vacío a 33°C por 24 horas. Una vez seco, el producto fue disuelto en cloroformo y filtrado para eliminar residuos insolubles. El cloroformo fue eliminado en el evaporador rotatorio y el producto fue puesto a secar en la estufa a vacío a 30°C por 12 horas. Los compuestos **IV** y **V** se recuperaron como cristales blancos con un rendimiento del 70%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.4-7.6 ppm (m, 6H, Ar), 6.9 ppm (d, 2H, Ar), 4 ppm (t, 2H, -CH<sub>2</sub>α-O), 3.4 ppm (t, 2H, CH<sub>2</sub>-Br), 1.7-1.9 ppm (m, 4H, -CH<sub>2</sub>β-O, -CH<sub>2</sub>β-Br), 1.2-1.5 ppm (m, 12H **IV**, 16H **V**, -CH<sub>2</sub>-).

### 3.2.2 Síntesis de los dibromo-penta(p-fenileno)s (1,4-bis(4'-n-bromoalquinoxibifenil)-2,5-dibutoxibenceno) **VI** y **VII**.

En un matraz de 250 mL provisto de agitación magnética y un condensador se agregó 1g (3.22 mmol) del compuesto **III** y 2.98g del compuesto **IV** ó 3.2g del compuesto **V** (6.45 mmol), 0.11g (3.22 mmol) del catalizador [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Pd(0), 19.37 mL de una solución acuosa de NaCO<sub>3</sub> 2M y 50 mL de tolueno. Esta mezcla fue desgasificada y agitada vigorosamente en atmósfera de argón por 50 horas a 100°C. Transcurrido este tiempo, el sistema se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y la mezcla de reacción se transfirió a un embudo de separación de 500 mL para extraer la fase acuosa. Posteriormente el tolueno de la fase orgánica fue eliminado a presión reducida. Finalmente, el producto se purificó en una columna empacada con sílica-gel utilizando CHCl<sub>3</sub> como eluyente. Ambos pentámeros **VI** y **VII** (figura 3.6) fueron obtenidos como sólidos blancos nacarados con un rendimiento de 71.5%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 7.5-7.8 (m, 12H, Ar), 7-7.1 ppm (d, s, 6H, Ar), 3.9-4.1 ppm (m, 8H, -CH<sub>2</sub>α-O), 3.4 ppm (t, 4H, -CH<sub>2</sub>α-Br), 1.8-1.9 ppm (m, 8H, -CH<sub>2</sub>β-O), 1.7-1.8 ppm (m, 4H, -CH<sub>2</sub>β-Br), 1.2-1.5 ppm (m, 28H **VI**, 36H **VII**, -CH<sub>2</sub>-), 0.9 ppm (t, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).



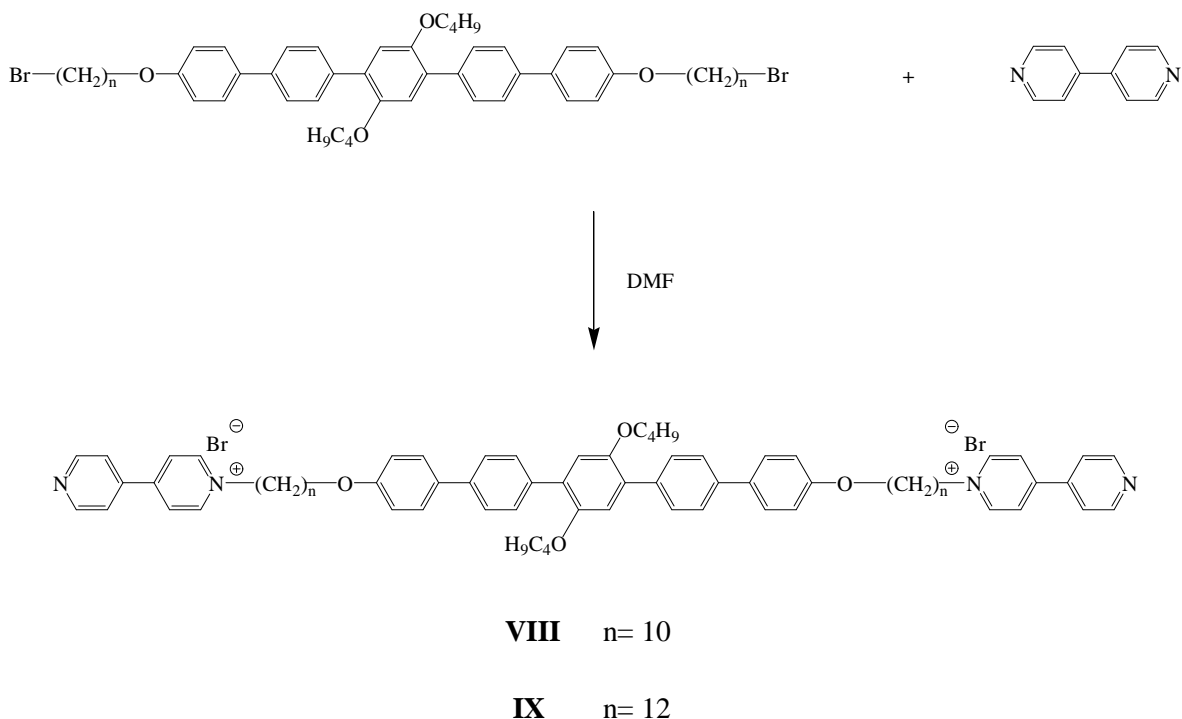
**Figura 3.6** Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura para obtener los pentafenilenos dibromados.

### 3.2.3 Síntesis de las sales de piridinio

#### 3.2.3.1 Síntesis de las sales de piridinio (**VIII** y **IX**)

En un matraz pera *Schlenk* de 50 mL provisto de agitación magnética se colocaron 0.2g del compuesto **VI** (0.2 mmol) o del compuesto **VII** (0.19mmol), 0.156g (1 mmol) de 4,4' bipiridil cuando se utilizó el compuesto **VI** y 0.148g (0.95mmol) cuando se utilizó el **VII**, por último se adicionaron 15 mL de DMF. Esta mezcla fue desgasificada tres veces y agitada vigorosamente en una atmósfera de vacío a una temperatura de 100°C por 8 días. La mezcla de reacción fue precipitada en 150 mL de acetato de etilo. El producto fue recuperado por filtración y secado en una estufa de vacío a una temperatura de 30 °C por 24 horas. Finalmente se obtuvo un sólido color amarillo mostaza en el caso del penta(*p*-fenileno) cuaternizado **VIII** y un sólido color café claro para el caso del penta(*p*-fenileno) cuaternizado **IX** (figura 3.7), con un rendimiento del 94.8 % y 94.7 %, respectivamente.





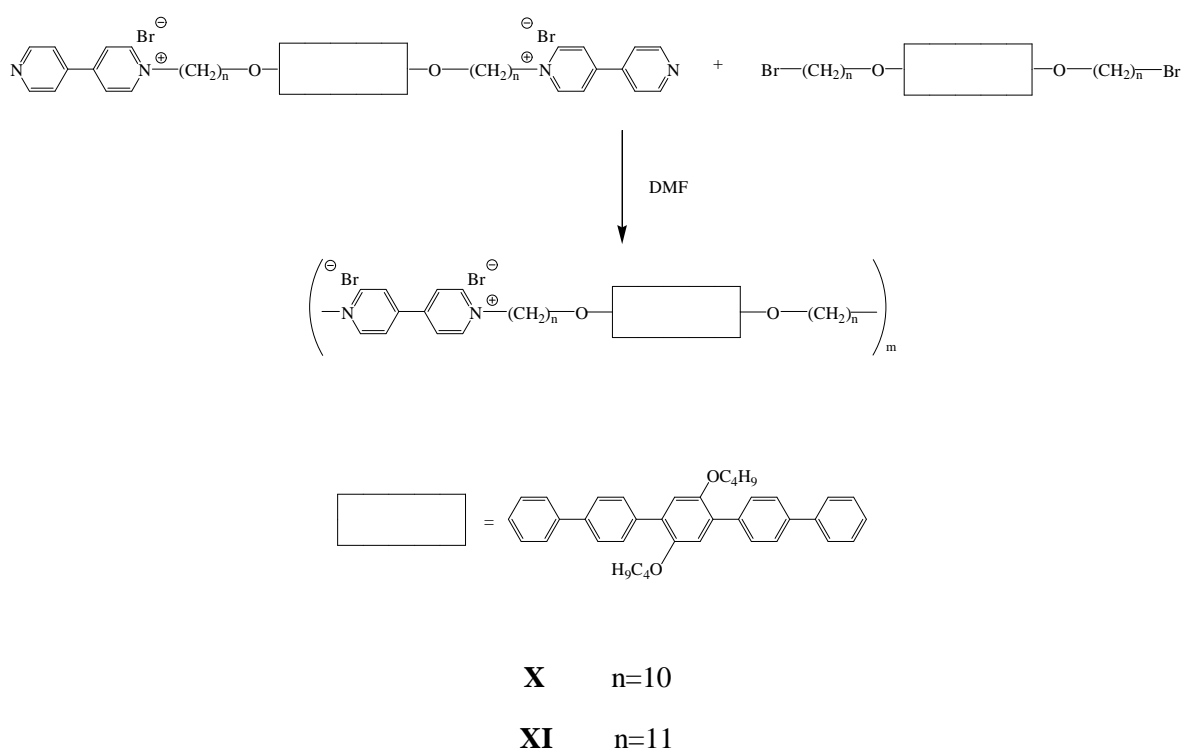
**Figura 3.7** Reacción de cuaternización para obtener las sales de bipyridinio.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ= 9.2 ppm (d, 4H, Ar-bpy), 8.8 ppm (d, 4H, Ar-bpy), 8.3 ppm (d, 4H, Ar-bpy), 7.7 ppm (d, 4H, Ar-bpy), 7.5-7.7 ppm (m, 12 H, Ar), 6.9-7.1 ppm (d, s, 6H, Ar), 4.8 ppm (t, 4H, -CH<sub>2</sub>α-N), 3.9-4.1 ppm (m, 8H, -CH<sub>2</sub>α-O), 2 ppm (m, 4H, -CH<sub>2</sub>β-N), 1.6, 1.8 (m, m, 8H, -CH<sub>2</sub>β-O), 1.1-1.5 ppm (m, 28H **VIII**, 36H **IX**, -CH<sub>2</sub>-), 0.9 ppm (t, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

### 3.2.3.2 Síntesis de sales de piridinio (segunda cuaternización) (X, XI)

En un matraz pera *Schlenk* de 50 mL, provisto de agitación magnética, se colocaron 0.078g del compuesto **VIII** (0.0597 mmol) o 0.064g del compuesto **IX** (0.0475mmol), 0.059g (0.0597 mmol) del compuesto **VI** cuando se utilizó el compuesto **VIII** y 0.049g (0.0475 mmol) del compuesto **VII** cuando se utilizó el **IX** y posteriormente se agregaron 15 mL de DMF. Esta mezcla se desgasificó y enseguida se agitó vigorosamente a una temperatura de 100°C por 8 días. La mezcla de reacción se precipitó en 150 mL de acetato de etilo. El producto (figura 3.8) fue recuperado por filtración y secado a vacío a una temperatura de 30°C por 24 horas. Finalmente se obtuvo un sólido color café claro en el caso del penta(*p*-

fenileno) dicuaternizado donde  $n = 10$  y un sólido color café oscuro para el caso del penta(*p*-fenileno) cuaternizado donde  $n = 12$  con un rendimiento del 68.2% para el compuesto **X** mientras que en el caso del compuesto **XI** se obtuvo un rendimiento muy bajo.  $^1\text{H NMR}$  del compuesto **X** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 9.2$  ppm (d, 16H, Ar-bpydc), 9 ppm (d, 16H, Ar-bpydc), 8.8 ppm (d, 4H, Ar-bpymc), 8.3 ppm (d, 4H, Ar-bpymc), 7.7 ppm (d, 4H, Ar-bpymc), 7.4-7.7 ppm (m, 72H, Ar), 6.8-7.1 ppm (d, s, 36H, Ar), 4.7 ppm (t, 4H,  $-\text{CH}_2\alpha\text{-Nmc}$ ), 4.6 ppm (t, 16H,  $-\text{CH}_2\alpha\text{-Ndc}$ ), 3.7-4 ppm (m, 48H,  $-\text{CH}_2\alpha\text{-O}$ ), 2 ppm (m, 20H,  $-\text{CH}_2\beta\text{-N}$ ), 1.5-1.8 ppm (2m, 48H,  $-\text{CH}_2\beta\text{-O}$ ), 1.1-1.5 ppm (m, 120H,  $-\text{CH}_2\text{-}$ ), 0.9 ppm (t, 36H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ).



**Figura 3.8** Segunda reacción de cuaternización para las sales de bipyridinio.

### 3.3 Caracterización

#### 3.3.1 Resonancia magnética nuclear (NMR)

El análisis de la estructura química por  $^1\text{H}$  NMR fue realizado 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 fueron  $\text{THF}_d$  para el compuesto **III**,  $\text{CDCl}_3$  para los compuestos **I**, **II**, **IV**, **V**, **VI**, **VII** y  $\text{CDCl}_3$  con unas gotas de  $\text{CH}_3\text{OD}$  para los compuestos **VIII**, **IX** y **X**.

#### 3.3.2 Análisis elemental (EA)

Esta técnica fue utilizada para determinar experimentalmente los contenidos porcentuales de carbono, hidrogeno y en algunos casos de nitrógeno en los compuestos sintetizados. Dichos valores fueron comparados con sus correspondientes valores calculados teóricamente. Este análisis se realizó en un equipo Carlo-Erba (1106) ubicado en el instituto Charles Sadron en Estrasburgo, Francia.

#### 3.3.3 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

En este trabajo se utilizó la técnica de calorimetría de barrido diferencial para estudiar las diferentes transiciones térmicas de los compuestos penta(*p*-fenileno)s y sus correspondientes sales. Para este análisis se utilizaron muestras con un peso de entre 3 y 5 mg contenidas en portamuestras de aluminio, las cuales, fueron sometidas a ciclos de calentamiento-enfriamiento con velocidades de 5 a  $10^\circ\text{C}$  por minuto en un calorímetro de barrido diferencial MDSC 2920 de TA Instruments o en un calorímetro de barrido diferencial Mettler FP84-HT acoplado a un controlador Mettler Toledo FP90.

#### 3.3.4 Microscopia óptica de luz polarizada (POM)

Esta técnica se utilizó para observar las diferentes texturas desarrolladas por los penta(*p*-fenileno)s y sus correspondientes sales de piridinio en función de la temperatura. Para esto, las muestras fueron colocadas entre dos cubreobjetos y sometidas a un calentamiento-enfriamiento con una velocidad de cambio de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para realizar estas pruebas se

utilizó una platina de calentamiento Mettler FP82-HT y un microscopio óptico de luz polarizada Olympus con un sistema de micrografía digital.

### **3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Con el fin de evaluar la estabilidad térmica a la degradación de los productos estudiados fue utilizado un analizador termogravimétrico (TGA) 951 Dupont Instruments a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

### **3.3.6 Caracterización óptica**

La caracterización óptica de absorción y emisión luminiscente de los productos intermedios y finales se llevó a cabo en soluciones diluidas con cloroformo grado espectrofotométrico. Para evaluar las propiedades de absorción de los materiales se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401 PC con un intervalo de detección de 190 a 800 nm. La caracterización de las propiedades de emisión luminiscente se efectuó en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS 50B equipado con polarizadores de excitación y de emisión.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. Síntesis y caracterización química

Como se mencionó en la parte experimental, la síntesis de las sales de biperidinio, así como de los compuestos dibromo penta(*p*-fenileno)s y sus precursores consistió de varias etapas, como se representa en el esquema general de la figura 4.1.

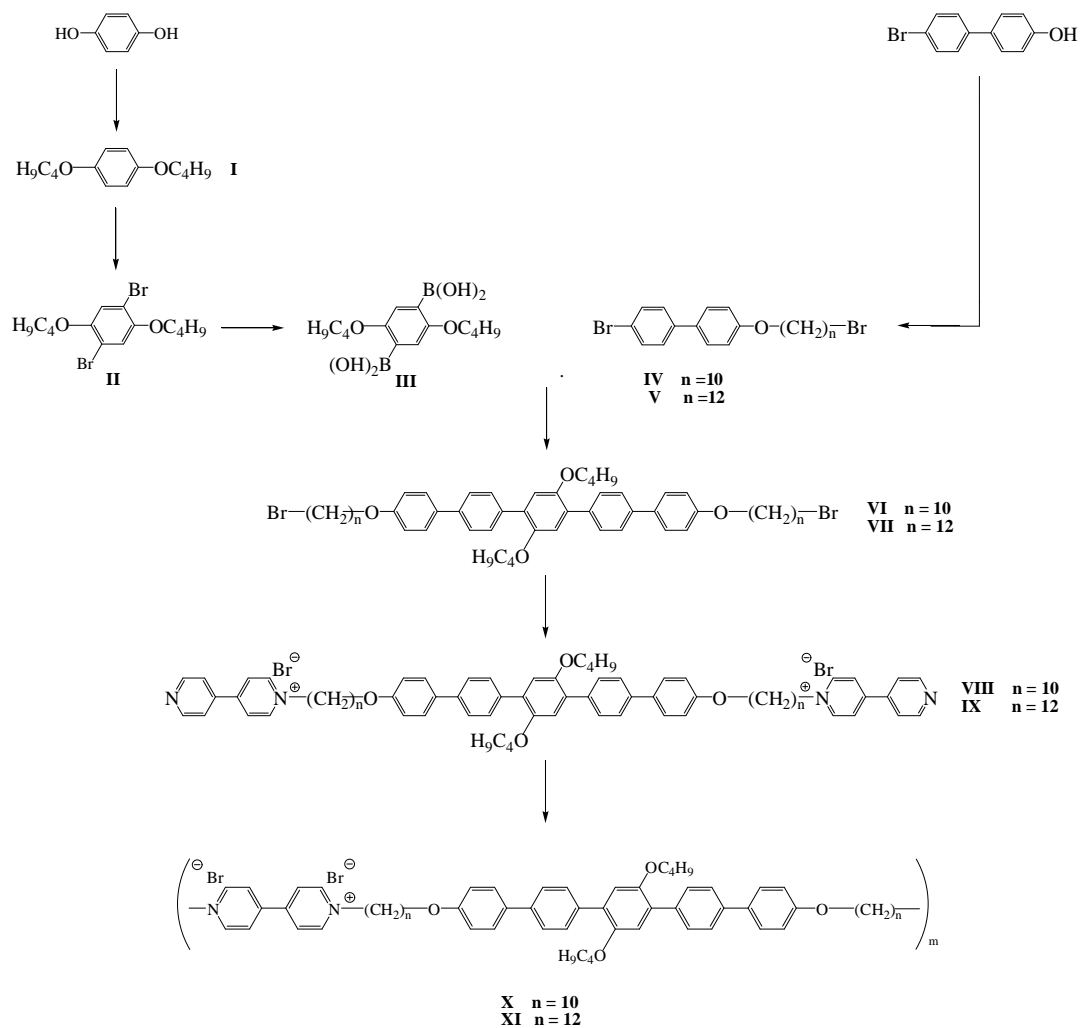
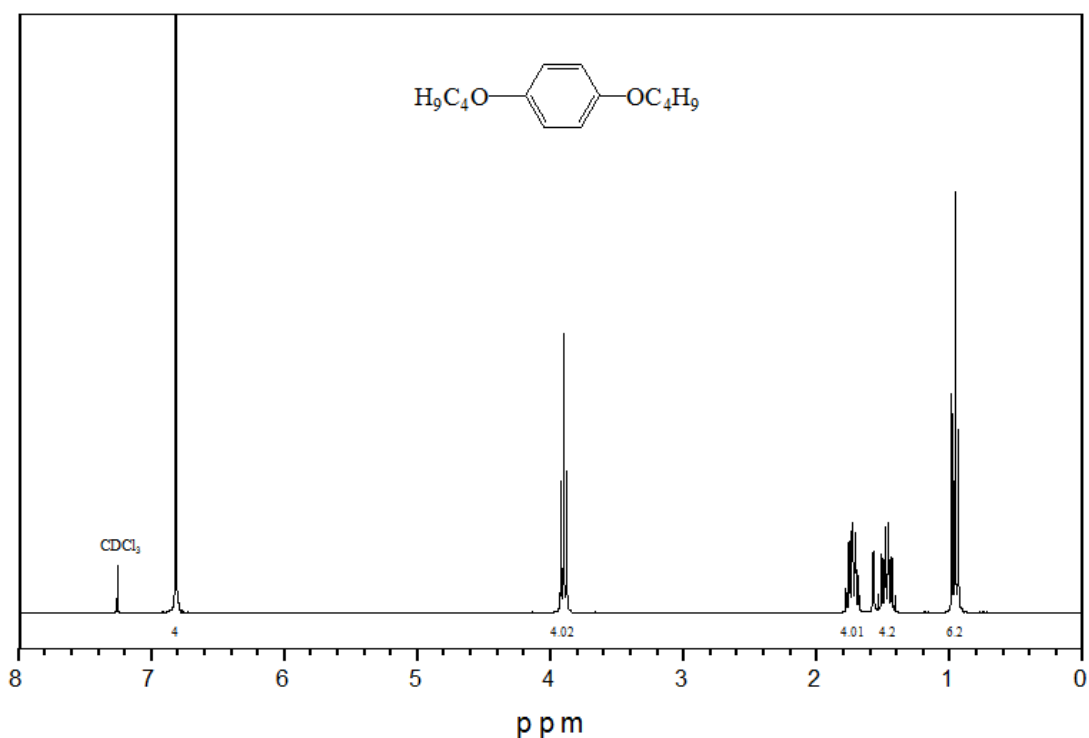


Figura 4.1 Esquema general de síntesis.

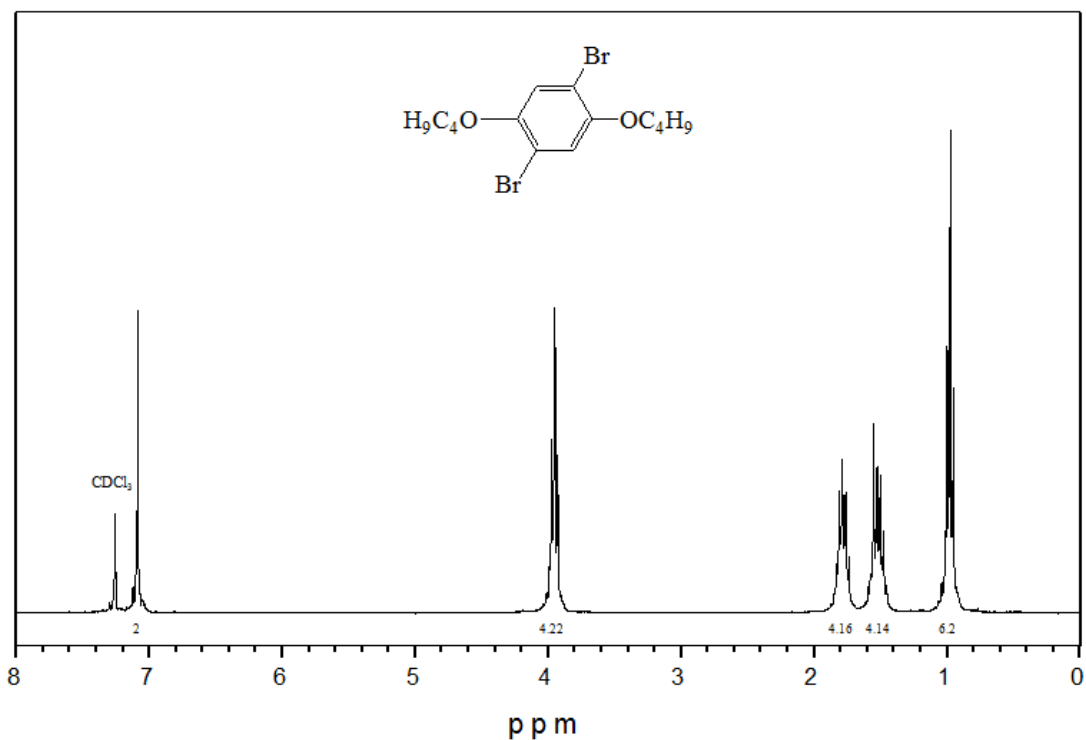
### 4.1.1 Caracterización química de compuestos precursores (I - IV)

En este trabajo se sintetizaron distintos tipos de moléculas pequeñas, las cuales se utilizaron como precursores de los dibromo penta(*p*-fenileno)s y de las sales de tipo biperidinio estudiadas. El primer compuesto sintetizado fue el 1,4-dibutoxibenceno (**I**), que fue obtenido mediante una reacción de Williamson entre la hidroquinona y el 1-bromobutano en un medio de reacción de DMF <sup>(14, 45)</sup>. El producto se recuperó como cristales color café claro con un rendimiento de 84.6 %. En la Figura 4.2 se muestra el espectro de <sup>1</sup>H NMR correspondiente al compuesto **I**. En este espectro se observan claramente los desplazamientos químicos que confirman la estructura del 1,4-dibutoxibenceno. Es así que de 0.9 a 1.8 ppm se observan las señales correspondientes a los metilos y metilenos de las cadenas butoxialquílicas; mientras que, el triplete a 3.9 ppm se debe a los metilenos unidos al oxígeno y finalmente el singulete a 6.8 ppm corresponde a los H del anillo aromático. Estos desplazamientos en las señales concuerdan con la información publicada en libros de espectroscopia <sup>(46)</sup>.



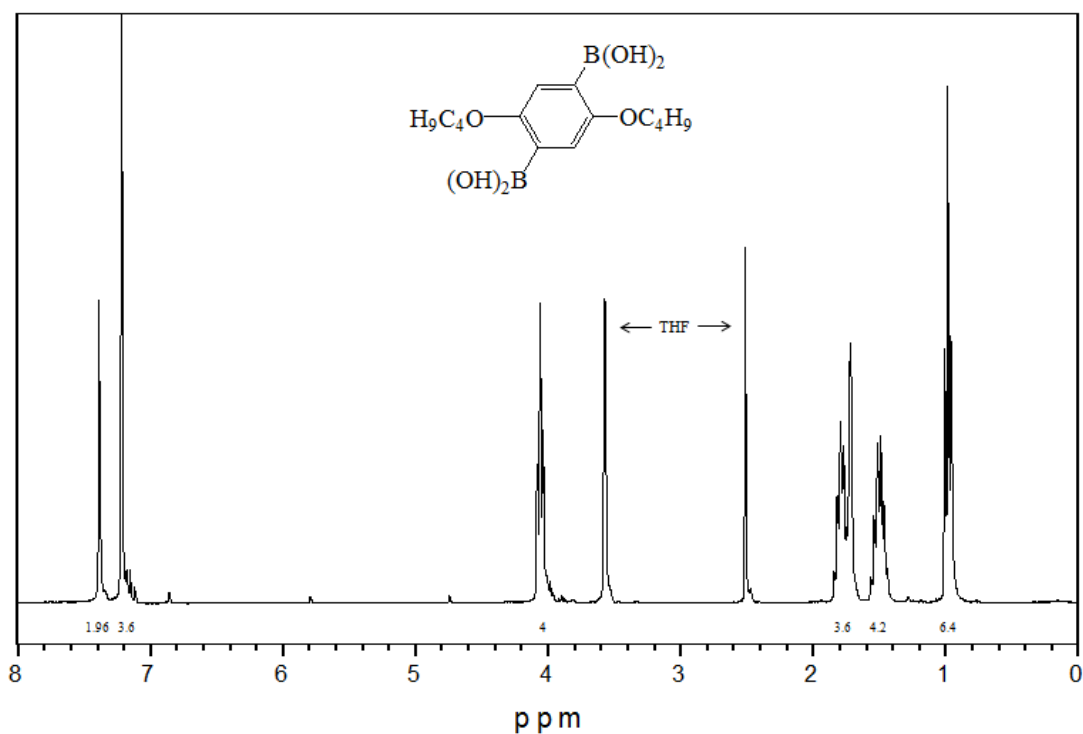
**Figura 4.2** Espectro de <sup>1</sup>H NMR del 1,4-dibutoxibenceno obtenido en CDCl<sub>3</sub>.

Posteriormente, el compuesto **I** se utilizó como reactivo para la síntesis del 1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno (**II**), mediante la bromación del anillo aromático con Br<sub>2</sub> en un medio de reacción de CCl<sub>4</sub>. Este precursor se obtuvo como cristales color blanco, con un rendimiento de reacción del 80.5% y con una buena pureza, de acuerdo con el espectro de <sup>1</sup>H NMR de la figura 4.3. En este espectro se observan prácticamente los mismos desplazamientos de los protones de las cadenas oxialquílicas. La diferencia principal entre los compuestos **I** y **II** radica en la señal de los H del anillo aromático la cual se corrió a campos más bajos; esto es de 6.8 a 7.1 ppm. Asimismo la integral de esta señal es la mitad de la integral de la señal asignada a los metilenos alfa al oxígeno (δ=3.9ppm), lo cual indica que ahora sólo son 2 hidrógenos, y que están siendo afectados por la presencia de un grupo electronegativo, en este caso el bromo.



**Figura 4.3** Espectro de <sup>1</sup>H NMR del 1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno obtenido en CDCl<sub>3</sub>.

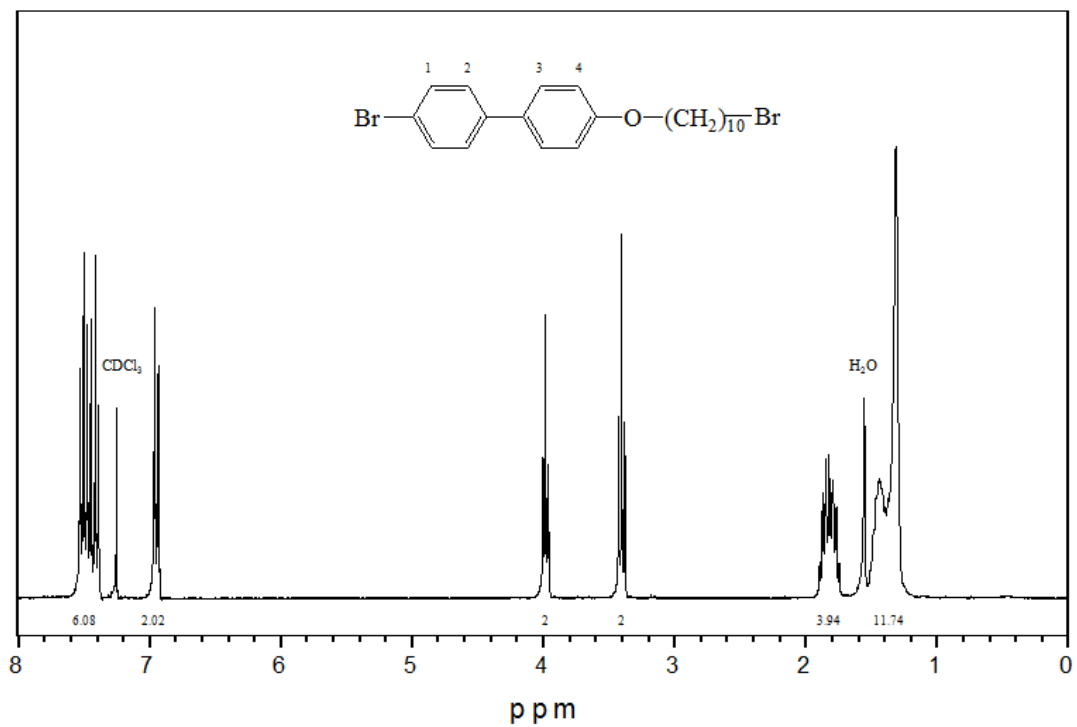
En una etapa siguiente, se obtuvo el 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico (**III**) a través de la boronación del compuesto **II** utilizando triisopropil borato y BuLi en condiciones de atmósfera inerte siguiendo procedimientos bien establecidos en la literatura <sup>(15)</sup>. El producto **III** fue obtenido como un polvo blanco con un rendimiento de 46.76 %. En la figura 4.4 se muestra el espectro de <sup>1</sup>H NMR del compuesto **III**, en donde resalta que el cambio más importante se observa en las señales de los metilenos unidos al oxígeno y de los H del anillo aromático. Estas dos señales se desplazan a campos bajos, de 3.9 a 4.1 ppm en el caso de los metilenos unidos al oxígeno y de 7.1 a 7.4 ppm para los H del anillo aromático como se ha reportado en la literatura <sup>(11)</sup>. Este cambio se debe a la modificación del ambiente electrónico al introducir la funcionalidad borónica. Asimismo se observa una señal a 7.2 ppm que corresponde a los H del los grupos hidroxilos de esta nueva funcionalidad. Las señales asignadas a los metilenos intermedios y a los metilos se mantuvieron prácticamente sin cambio.



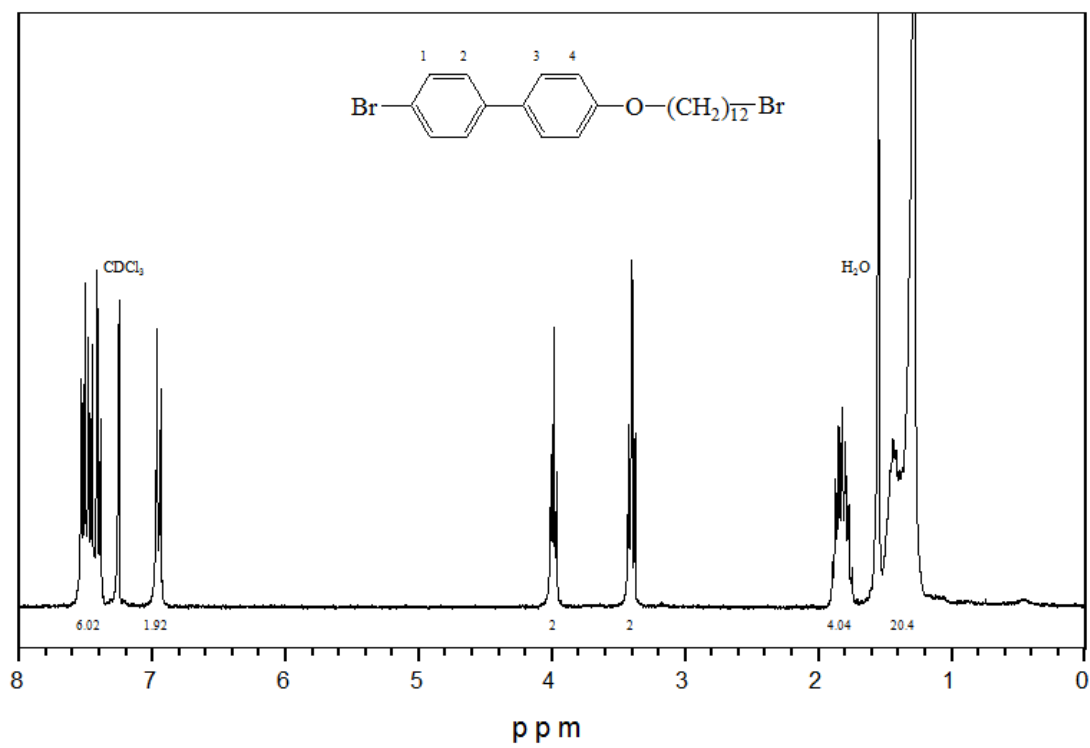
**Figura 4.4** Espectro de <sup>1</sup>H NMR del 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico obtenido en THF<sub>d</sub>.



Para completar la serie de precursores necesarios se sintetizaron los 4-(n-bromoalquíloxi)-4'-bromobifenilos (**IV** y **V**), los cuales se obtuvieron a través de una reacción de Williamson del bromobifenilfenol con el dibromoalcano correspondiente. Como se mencionó en la parte experimental, para la síntesis de estos compuestos se utilizaron dos combinaciones diferentes de base y medio de reacción: a) NaOH y DMF y b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y acetona. Inicialmente se utilizó el sistema a), donde se obtuvo un pobre rendimiento y el procedimiento de purificación resultó complejo. En contraste, usando el sistema b) se obtuvieron mejores resultados, ya que se disminuyó la temperatura de reacción, el procedimiento de purificación fue más sencillo y rápido y además, se logró mejorar el rendimiento de reacción de un 37.58% a un 67%. Esta mejora, se puede atribuir por una parte a que el producto obtenido tiene una menor solubilidad en el medio de reacción utilizado para el método No. 2 (acetona). Por lo que en este, el producto se recupera con una mayor facilidad y por lo tanto en una mayor cantidad. Los productos fueron recuperados como cristales nacarados color blanco. En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los espectros de <sup>1</sup>H NMR de los compuestos **IV** y **V**, respectivamente. Ambos espectros son prácticamente iguales ya que los dos presentan señales de 1.2 a 1.9 ppm que corresponden a los metilos y metilenos intermedios de la cadena oxialquílica, un triplete en 3.4 ppm asignado a los metilenos unidos al Br, un desplazamiento en 4 ppm correspondiente a los metilenos unidos al oxígeno y por último, se observa un conjunto de señales en 6.9-7.6 ppm asignadas a los H aromáticos en posición *orto* al grupo hidroxilo (hidrógenos en la posición 1 a 6.9 ppm) y los hidrógenos en las posiciones 2, 3 y 4 de la parte aromática de la molécula (7.4 ppm), según se ha reportado en trabajos previos para moléculas parecidas<sup>(27)</sup>. La similitud entre estos dos espectros es evidente debido a que de una molécula a otra sólo cambió la longitud de la cadena alquílica por lo cual sólo existe un cambio en la integral asignada a los hidrógenos intermedios de las cadenas oxialquílicas.



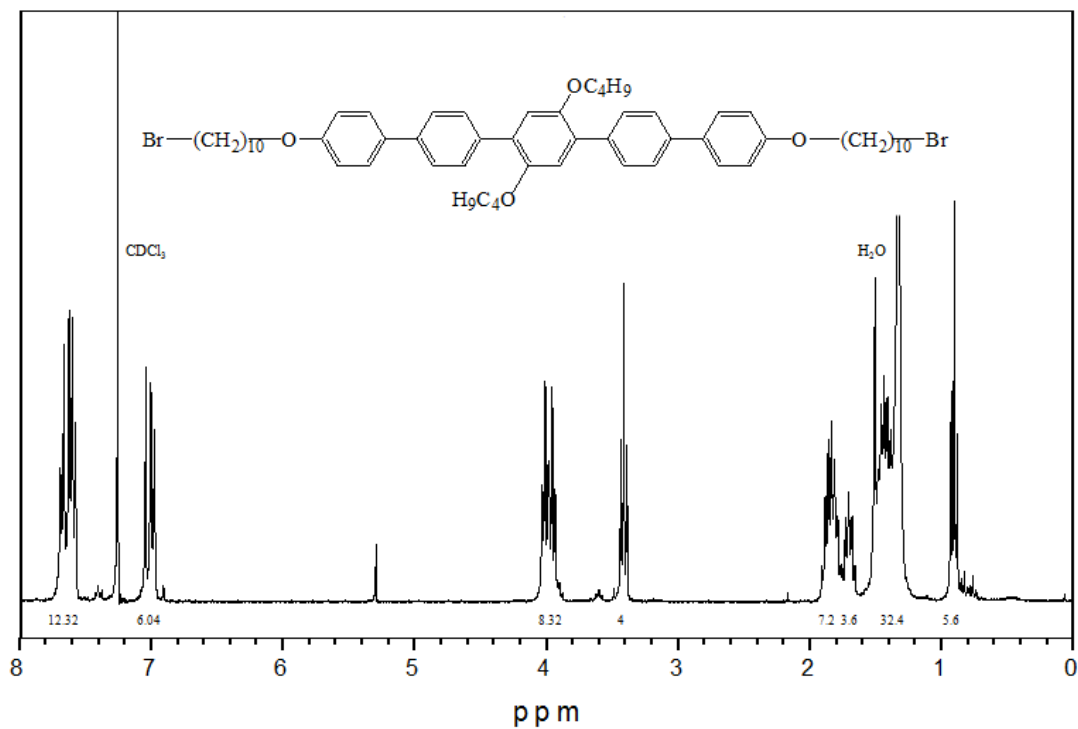
**Figura 4.5** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR del 4-(10-bromodeciloxi)-4'-bromobifenilo.



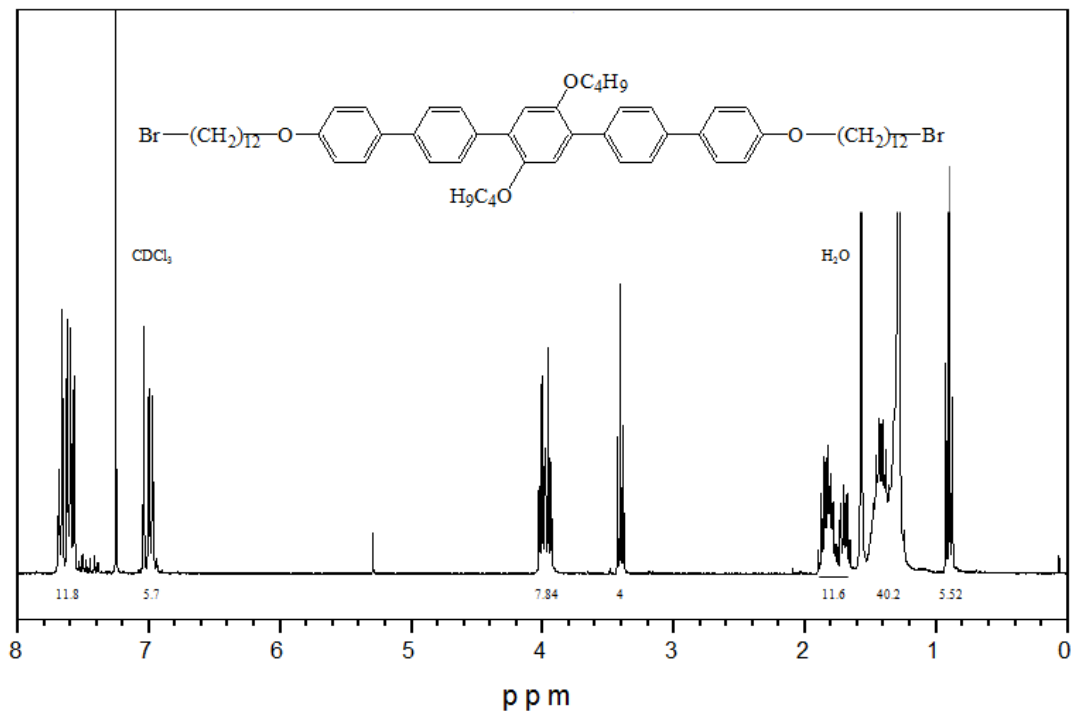
**Figura 4.6** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR del 4-(12-bromododeciloxi)-4'-bromobifenilo.

#### 4.1.2 Caracterización química de los dibromo penta(*p*-fenileno)s

Una vez obtenidos los compuestos **III**, **IV** y **V** fue posible llevar a cabo las reacciones de acoplamiento correspondientes para obtener los compuestos *p*-fenilénicos dibromados. En la figura 4.7 y 4.8 se presentan los espectros de  $^1\text{H}$  NMR de los compuestos 1,4-bis(4'-n-bromoalquinoxibifenil)-2,5-dibutoxibenceno (**VI** y **VII**) obtenidos mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura catalizada con Paladio<sup>(26)</sup>. Este acoplamiento se ve reflejado principalmente en los desplazamientos correspondientes a los protones aromáticos de los precursores **III** y **IV** (ó **V**). Por ejemplo, el singulete asociado con los protones *orto* al grupo butoxi del precursor **III** se desplazó de 7.4 a 7.05 ppm debido al cambio en el ambiente electrónico. Además, en un intervalo de desplazamiento de 3.75 a 4.15 ppm se observan los dos tripletes sobrelapados correspondientes a los protones alfa al oxígeno de los precursores arilborónico (**III**) y bromo arilo (**IV** ó **V**) como se ha reportado en trabajos previos<sup>(21)</sup>. Al igual que en el caso de los precursores **IV** y **V** los espectros de los dibromo penta(*p*-fenileno)s **VI** y **VII** son prácticamente iguales, además de las señales ya mencionadas en ambos se observan un multiplete en un desplazamiento de 7.75 ppm que corresponde a los H aromáticos de la parte conjugada<sup>(47)</sup>, un triplete con un desplazamiento de 3.4 ppm asignado a los H de los metilenos unidos al Br, además de las señales de los metilos en 0.9 y de los metilenos intermedios de las cadenas oxialquílicas en un intervalo de 1.2 a 1.9 ppm. Ambos pentámeros se recuperaron como un polvo blanco nacarado con un rendimiento de reacción del 71.5%. Los dos compuestos fueron solubles en disolventes de uso común como cloruro de metileno y cloroformo. Estas estructuras ( $\text{C}_{58}\text{H}_{76}\text{Br}_2\text{O}_4$  y  $\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{Br}_2\text{O}_4$ ) fueron confirmadas por medio del análisis elemental en el cual se obtuvo una buena concordancia entre los valores teóricos 69.87% C y 7.68% H y experimentales 70.19% C y 7.43% H para el compuesto **VI**, mientras que para el compuesto **VII** se obtuvieron valores teóricos de 70.71% C y 8.04% H y experimentales de 69.68% C y 8.262% H. Como se aprecia los valores difieren un poco, sin embargo esto se debe a que esta clase de compuestos tienden a asociarse comúnmente con una molécula de agua, como lo reportaron Navarro y col. en 1990<sup>(48)</sup>. Por lo tanto, si se calcula el porcentaje teórico, tomando en cuenta una molécula de agua asociada a la estructura de este compuesto, los resultados son los siguientes 69.52% C y 8.09% H los cuales da una buena concordancia con los valores obtenidos experimentalmente.



**Figura 4.7** Espectro de <sup>1</sup>H NMR del 1,4-bis(4'-10-bromodeciloxybifenil)-2,5-dibutoxybenzene. CDCl<sub>3</sub>.



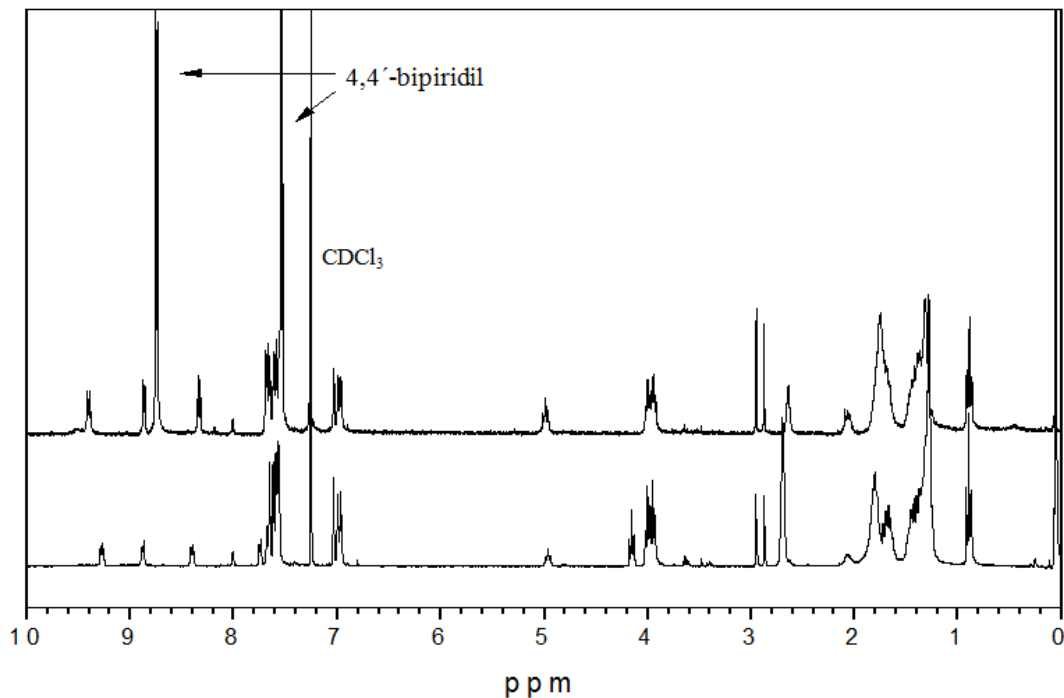
**Figura 4.8** Espectro de <sup>1</sup>H NMR del 1,4-bis(4'-12-bromododeciloxybifenil)-2,5-dibutoxybenzene. CDCl<sub>3</sub>.

Una de las ventajas de funcionalizar el pentámero con un átomo de bromo es que los bromuros de alquilo reaccionan fácilmente con la piridina o alguno de sus derivados mediante una reacción de cuaternización del átomo de nitrógeno para formar sales de piridinio<sup>(33)</sup>. Como las sintetizadas en el presente trabajo.

#### 4.1.3 Caracterización química de las sales de bipyridinio VIII y IX, y de la sal polimérica X

Con la finalidad de establecer las condiciones adecuadas para obtener los polímeros iónicos de cadena principal (viológenos)<sup>(40)</sup>, se efectuaron varias reacciones de polimerización en una relación 1:1, utilizando como monómeros los dibromo penta(*p*-fenileno)s **VI** y **VII** y el monómero 4,4'-bipyridil. En este tipo de reacción la bifuncionalidad bromo de los pentámeros cuaterniza efectivamente al nitrógeno del grupo piridínico mediante una reacción de Menshutkin. Para favorecer la reacción de cuaternización se utilizaron condiciones de temperatura elevadas (de 80 a 110°C) y tiempos de reacción relativamente largos (de 5 a 11 días), así como un disolvente de alta constante dieléctrica, según se ha reportado para la síntesis de sales moleculares y poliméricas de piridinio<sup>(48)</sup>.

De acuerdo a la estructura química de los polímeros viológenos propuestos, se esperaría que en los espectros de <sup>1</sup>H NMR correspondientes se observaran dos dobletes asociados a los H en posición *orto* y *meta* al <sup>+</sup>N; sin embargo, en estos espectros se observan 4 dobletes ( 9.4, 8.9, 8.3 y 7.7 ppm ) como se muestra en la figura 4.9 (inferior). Es evidente que estas 4 señales se deben a la presencia de 4 H con ambientes electrónicos diferentes, lo cual sugiere que la cuaternización sólo se dio en uno de los N del bipyridil. Para confirmar lo anterior se efectuó una reacción entre el pentámero **VI** y un exceso del monómero 4,4'-bipyridil (1:5); con lo cual se buscó favorecer únicamente la monocuaternización del bipyridil. En la figura 4.9 se presentan los espectros de los dos casos mencionados. Con excepción de las señales observadas en el espectro superior que aparecen en 7.5 y 8.7 ppm (H del 4,4'-bipyridil neutro), en ambos espectros se aprecian las mismas señales, con lo cual se confirma que una relación 1:1 de los monómeros conduce solamente a la monocuaternización del bipyridil y no a un polímero de cadena principal.



**Figura 4.9** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR para los productos obtenidos de las reacciones entre el compuesto **VI** y el 4,4'-bipiridil en una relación 5 a 1 (superior) y 1 a 1 (inferior).

No obstante los resultados anteriores, las sales de bipyridinio monocuaternizadas **VIII** y **IX** resultan interesantes debido a que por la combinación del grupo bipyridil y del segmento conjugado pueden presentar propiedades de luminiscencia y probablemente mesofases distintas a las de sus pentámeros precursores. Así mismo estos nuevos compuestos podrían servir como macromonómeros para posteriores cuaternizaciones con moléculas dibromo pentafenilénicas (como se describirá más adelante) y para reacciones de polimerización con otras moléculas dibromadas.

Como se mencionó en la parte experimental estas reacciones se llevaron a cabo en DMF en una atmósfera de vacío por un tiempo de 8 días; y después, el producto fue recuperado precipitando en acetato de etilo según procedimientos ya establecidos<sup>(39, 49)</sup>. Es interesante mencionar que durante el transcurso de la reacción ocurrieron algunos cambios de color; de amarillo muy tenue a verde y por último a azul, como también se ha observado en otros estudios de reacciones de cuaternización de compuestos piridínicos<sup>(48)</sup>. Cabe mencionar que estos cambios en color aparentemente dependen del progreso de la reacción y del vacío que

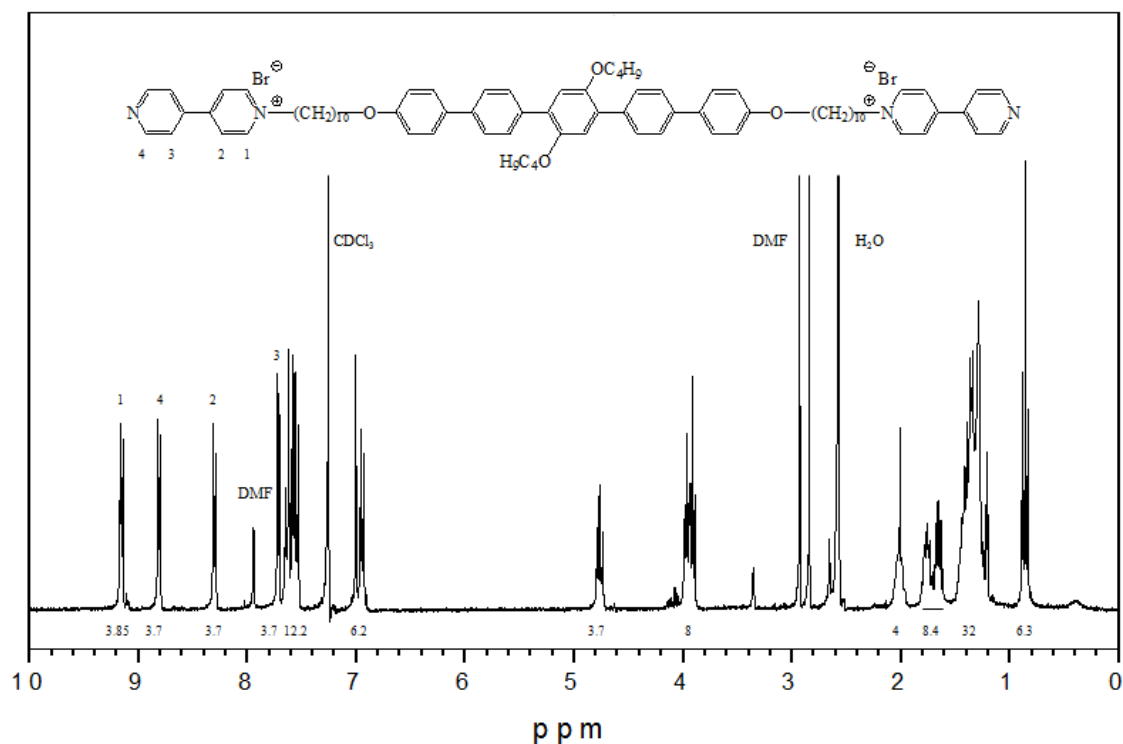
existe dentro del matraz, ya que como se observa en la figura 4.10, al momento de retirar la atmósfera de vacío del sistema, el color azul que la mezcla había adquirido durante la reacción fue desapareciendo paulatinamente.



**Figura 4.10** *Secuencia de fotos de la desaparición del color azul característico de la reacción de cuaternización al retirar la atmósfera de vacío en el sistema.*

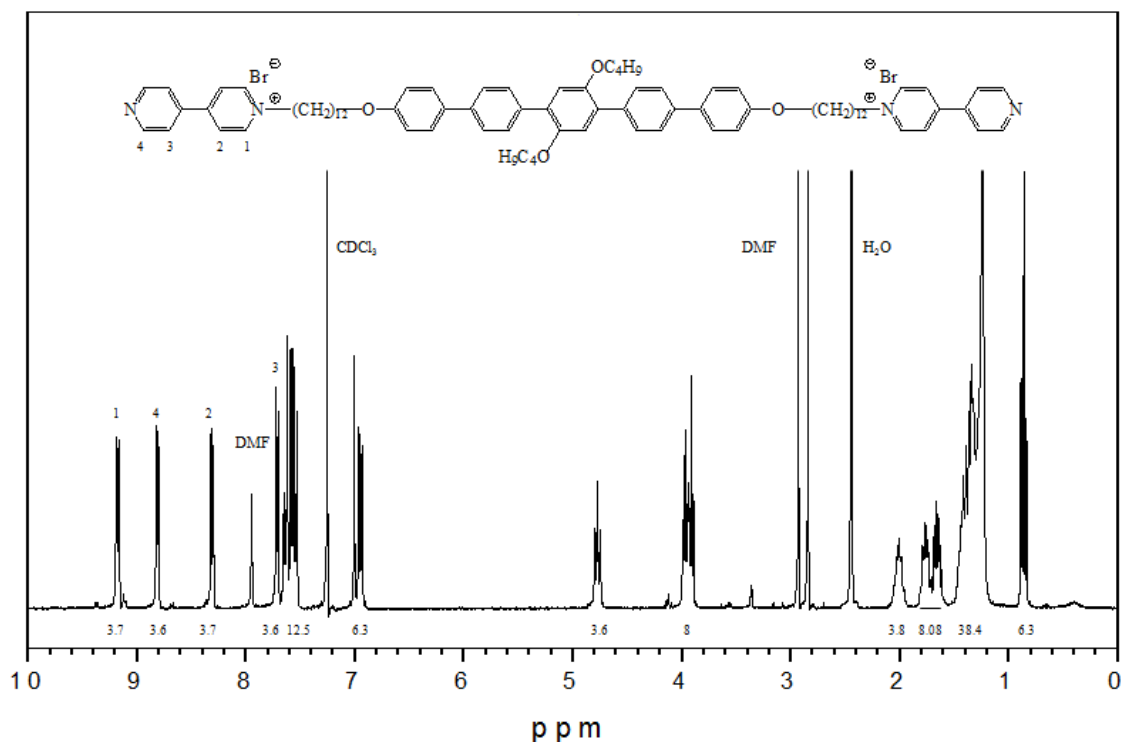
Debido a su carácter iónico, las sales de piridinio obtenidas fueron parcialmente solubles en cloroformo, por lo que para su disolución completa y su caracterización química por  $^1\text{H}$  NMR fue necesario adicionar unas gotas de metanol deuterado. De esta forma se obtuvieron los espectros de  $^1\text{H}$  NMR de las figuras 4.11 y 4.12 que corresponden a los compuestos **VIII** y **IX**, respectivamente. Las diferencias en las señales comparándolos con los espectros de sus precursores es el resultado del cambio en el ambiente electrónico de los protones, debido a la cuaternización del grupo piridínico; aquí se aprecia principalmente la desaparición del triplete en 3.4 ppm correspondiente a los protones de los metilenos unidos a los bromos de los extremos de las cadenas oxialquílicas. Además, se presentan 4 dobletes en la región de los aromáticos de 7.7 - 9.2 ppm asignados a los H aromáticos de la sal de biperidinio. Así mismo, se observa una nueva señal en 4.8 ppm correspondiente a los protones del grupo metileno unido al nitrógeno del grupo biperidinio <sup>(35)</sup>. La señal en 0.9 ha sido asignada a los metilos de las cadenas laterales mientras que las señales en el intervalo de 1.2 a 2.1 corresponden a los metilenos intermedios de la cadena oxialquílica principal. Las sales se recuperaron como un sólido color beige-amarillo en el caso del compuesto

**VIII** y como un sólido café en el caso del compuesto **IX**, obteniéndose un rendimiento de reacción del 94.9% y del 94.7% respectivamente. Al igual que con sus precursores, la estructura de estos compuestos fue confirmada mediante un análisis elemental, el cual dio los siguientes resultados para el compuesto **VIII**: valor teórico 4.28% N, 71.55% C y 7.08% H y experimental 3.901% N, 68.91% C y 7.48% H. Mientras que para el compuesto **IX** los resultados fueron: valor teórico 4.1% N, 72.13% C y 7.38% H y experimental 3.70% N, 68.66% C y 7.91% H. Estos resultados varían un poco de lo esperado, sin embargo, tal diferencia se puede explicar tomando en cuenta el carácter iónico de estos compuestos, por lo cual es fácil que interaccionen con moléculas de agua. Es así, que considerando 3 y 4 moléculas de agua asociadas a los grupos piridinio de los compuestos **VIII** y **IX** respectivamente, los valores teóricos calculados son 4.11% N, 68.71% C y 7.24% H (compuesto **VIII**) y 3.90% N, 68.51% C y 7.57% H (compuesto **IX**). Estos valores muestran una mayor concordancia con los obtenidos de manera experimental. En cuanto a sus propiedades ópticas, al igual que en precursores dibromados en ambas sales iónicas se observó fluorescencia al exponerlos a la luz UV, como se describirá más adelante.



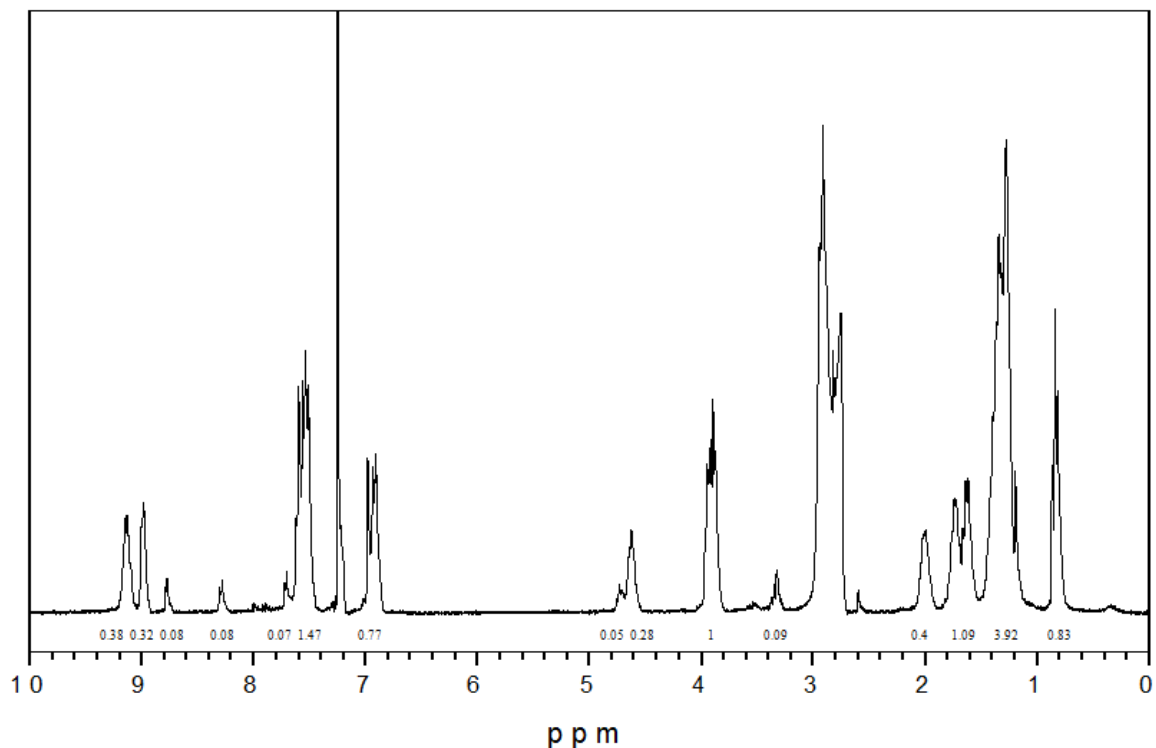
**Figura 4.11** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de la sal de bipyridinio **VIII**.  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ .





**Figura 4.12** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR de la sal de biperidinio IX.  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ .

Probando la estrategia de utilizar las sales de piridinio monocuaternizadas como macromonómeros se efectuó la reacción Menshutkin del compuesto VIII y el pentámero VI para obtener los polímeros viológenos. En la figura 4.13 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$  NMR que corresponde al polímero obtenido. En este se observan principalmente la aparición de señales amplias en 9 y 9.3 ppm asignadas a los H aromáticos del grupo biperidinio dicuaternizado, y en 4.6 ppm atribuida a los H de los metilenos unidos al  $^+\text{N}$  de la sal polimérica dicuaternizada. Por otro lado, se aprecian cuatro señales débiles a 4.8, 7.7, 8.3 y 8.8 ppm las cuales podría sugerir la presencia de macromonómero residual, ya que debido al gran parecido que existe entre la estructura química del macromonómero y la del polímero viológeno, es posible que no se hayan podido separar durante el proceso de purificación.



**Figura 4.13** Espectro de  $^1\text{H}$  NMR correspondiente a la sal polimérica **X**.

La presencia de las señales a un desplazamiento de 9.2 ,9 y 4.6 ppm es sin duda un indicio del éxito en posteriores reacciones de cuaternización, por esta razón se obtuvieron señales amplias debido al complejo ambiente electrónico presente en moléculas de mayor tamaño. En la tabla 1 se muestra con mayor claridad la asignación que se dio a cada señal observada en el espectro de  $^1\text{H}$  NMR de la sal polimérica **X**. El producto se obtuvo como un polvo color café oscuro, el cual fue parcialmente soluble en cloroformo, por lo que al igual que con su precursor fue necesario adicionar unas gotas de metanol para llevar a cabo una disolución completa.

**Tabla 1.** Asignación de los desplazamientos químicos observados en  $^1\text{H}$  NMR para la sal polimérica **X**.

<i>Tipo de H</i>	$\delta(\text{ppm})$	<i>Observaciones</i>
H bip pol	9.2	Hidrógeno asociado al grupo biperidinio dicuaternizado del la sal polimérica.
H bip pol	9	Hidrógeno asociado al grupo biperidinio dicuaternizado del la sal polimérica.
H bip mc	8.8	Hidrógeno asociado al grupo biperidinio monocuaternizado.
H bip mc	8.3	Hidrógeno asociado al grupo biperidinio monocuaternizado.
H bip mc	7.8	Hidrógeno asociado al grupo biperidinio monocuaternizado.
H pent pol	6.8-7.7	Hidrógenos asociados a los segmentos <i>p</i> -fenilénicos de la sal polimérica.
CH <sub>2</sub> -N mc	4.7	Hidrógenos asociados a los metilenos unidos al <sup>+</sup> N del grupo biperidinio monocuaternizado.
CH <sub>2</sub> -N pol	4.6	Hidrógenos asociados a los metilenos unidos <sup>+</sup> N de la sal polimérica.
O-CH <sub>2</sub>	3.9	Hidrógenos asociados a los metilenos unidos al O.
CH <sub>2</sub> $\beta$ -N	2	Hidrógenos asociados a los metilenos en posición beta.
CH <sub>2</sub> $\beta$ -O	1.5-1.9	Hidrógenos asociados a los metilenos en posición beta al O.
(CH <sub>2</sub> ) inter	1.1-1.5	Hidrógenos asociados a los metilenos de la parte intermedia de las cadenas alquílicas.
CH <sub>3</sub>	0.8	Hidrógenos asociados a los grupos metilos.

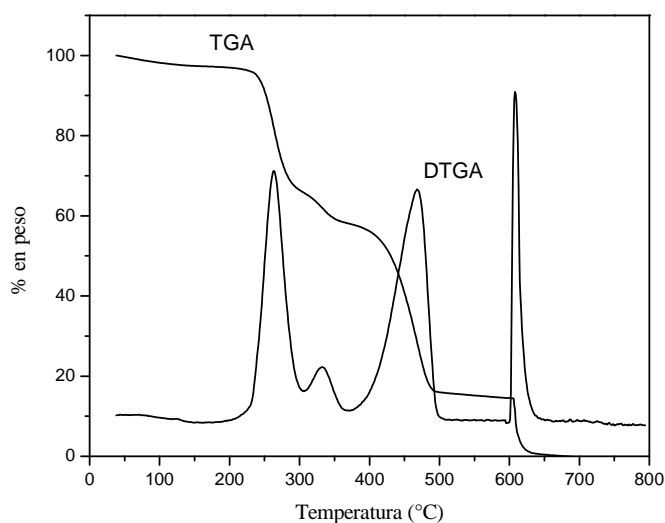
Nota: bip = biperidil, mc = monocuaternizado, pol = polímero, pent = pentafenileno, inter = intermedios

Para la polimerización entre el compuesto **IX** y el compuesto **VII** no se obtuvieron los resultados esperados, ya que las señales en el espectro de  $^1\text{H}$  NMR atribuidas a la dicuaternización del biperidil tuvieron una intensidad muy débil.

## 4.2 Caracterización termotrópica

### 4.2.1 Dibromo penta(*p*-fenileno)s

La estructura química de los materiales estudiados en este trabajo es de tipo rodillo formada de segmentos rígidos y flexibles que son una condición necesaria para que se desarrollen ciertos estados de orden cristalino (o mesofases) en el estado líquido como función de la temperatura <sup>(50)</sup>. Previo a la caracterización termotrópica de las moléculas sintetizadas, fue necesario evaluar su estabilidad térmica mediante un análisis termogravimétrico (TGA). En la figura 4.14 se muestra el termograma obtenido por TGA del compuesto **VII**. Los resultados obtenidos de este análisis, indican que ambos pentámeros dibromados tienen buena estabilidad térmica, mostrando temperaturas de inicio de degradación de 230°C.

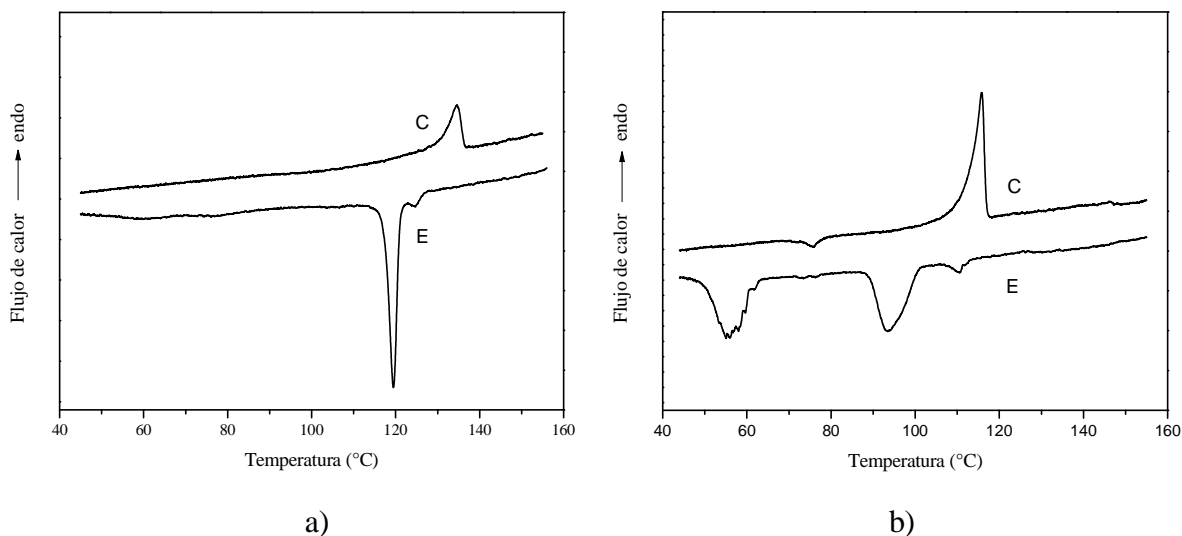


**Figura 4.14** *Análisis de TGA del compuesto VII.*

Una vez determinada la estabilidad térmica de los penta(*p*-fenileno)s se efectuó su correspondiente análisis termotrópico utilizando las técnicas de calorimetría de barrido diferencial y microscopia óptica de luz polarizada.

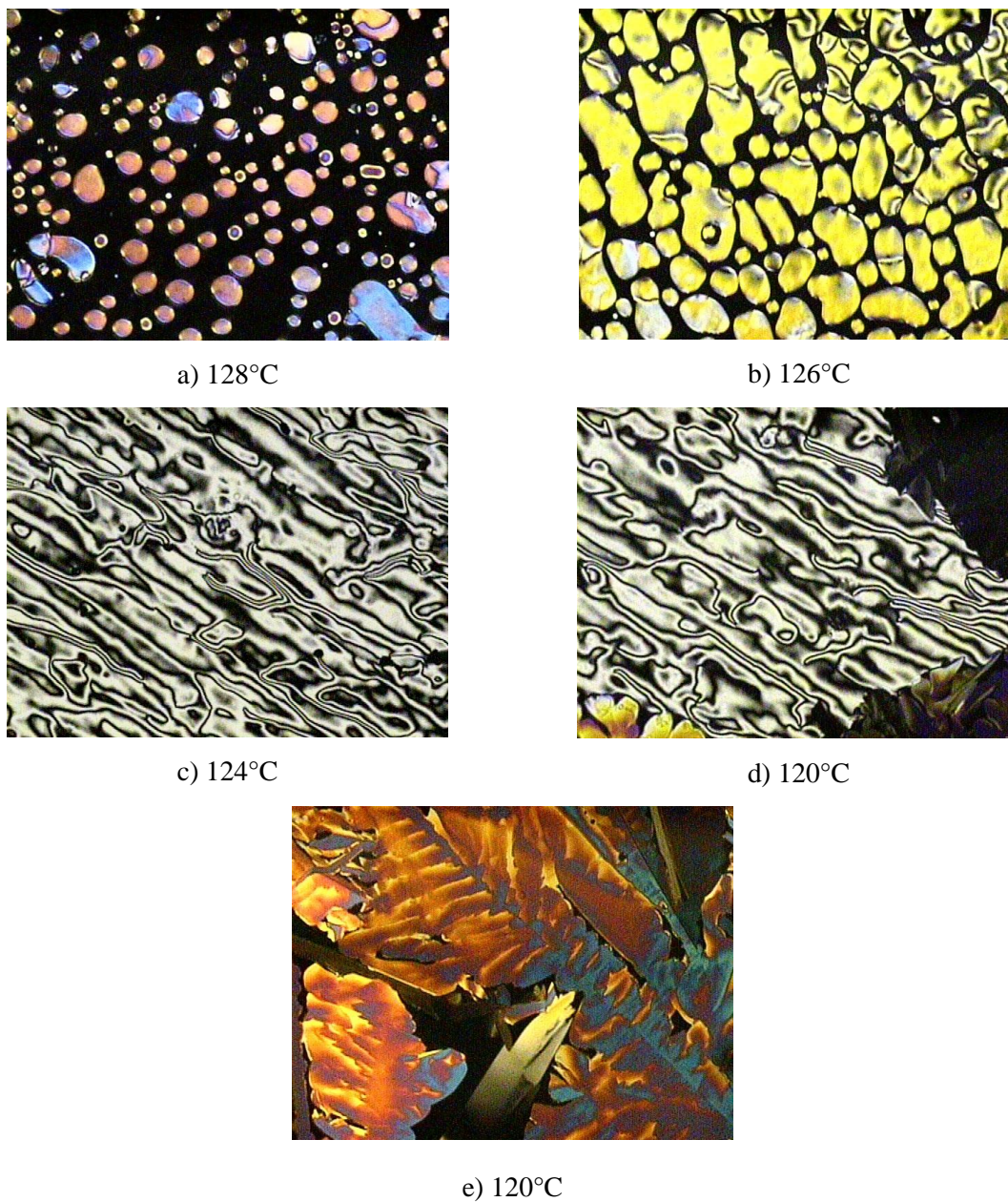
En la figura 4.15 se presentan los termogramas de DSC obtenidos durante el calentamiento y enfriamiento de los pentámeros **VI** (a) y **VII** (b). De acuerdo con estos termogramas, durante el calentamiento ambos pentámeros exhibieron solamente una transición térmica, cuya posición y magnitud muestra el efecto de la longitud de la cadena oxialquímica principal sobre la temperatura de fusión (o de isotropización) de los dibromo penta(p-fenileno)s; es así que el incremento únicamente de dos metilenos en la longitud de la cadena oxialquímica causa una disminución de hasta 20°C en la temperatura de fusión. Por otra parte durante el enfriamiento, el pentámero **VI** exhibe dos transiciones térmicas (125 y 119 °C) mientras que el compuesto **VII** exhibe tres transiciones (111, 93 y 55°C). Es importante notar que en ambos pentámeros la primera transición que se observa es de baja magnitud y que podría estar asociada con una fase cristal líquido. Además, la diferencia de temperaturas entre esta transición y la de mayor magnitud, correspondiente a la cristalización, es más grande para el pentámero modificado con cadenas de 12 carbonos (**VII**) que el modificado con cadenas de 10 (**VI**). La diferencia entre estas transiciones se refiere a la estabilidad de la mesofase; es así, que el pentámero **VII** desarrolla una mesofase más estable que el pentámero **VI**.

Comparando el comportamiento térmico de los pentámeros **VI** y **VII** con pentámeros homólogos sin bromo reportados por Larios y col.<sup>(19)</sup>, es evidente que la incorporación de los bromos en las cadenas oxialquímicas terminales (en lugar de un hidrógeno) disminuye la temperatura de isotropización de 142 a 134°C para el dibromo penta(p-fenileno) de 10 carbonos (**VI**) y de 130 a 114°C para el dibromo penta(p-fenileno) de 12 carbonos (**VII**). Esto se puede explicar, si se considera que el Br es un átomo de mayor tamaño en comparación con el H, por lo que al calentar los pentámeros con Br, gracias a la voluminosidad de este átomo se facilita el desacoplamiento de las cadenas oxialquímicas, lo cual se ve reflejado en la disminución de la temperatura de isotropización.



**Figura 4.15** Termogramas de DSC de los pentámeros a) **VI** y b) **VII** obtenidos a una velocidad de calentamiento (C) y enfriamiento (E) de 2°C/min.

Las temperaturas de las transiciones térmicas obtenidas por DSC se utilizaron como referencia para efectuar la caracterización por (POM). Es sabido que cada fase presenta una textura característica cuando se observa a través de dos polarizadores colocados en posición cruzada <sup>(51)</sup> y su comparación con otras texturas de mesofases bien caracterizadas reportadas en la literatura permite inferir en primera instancia la presencia de cierto orden líquido cristalino. En la figura 4.16 se presenta una secuencia de micrografías del pentámero **VI** registradas durante el enfriamiento desde el líquido isotrópico. En esta secuencia primero se observa la aparición de gotas (128°C), que al disminuir la temperatura (126°C) se fusionan para formar una textura de *Schlieren* (124°C) de 2, 4 y 6 bandas de extinción, la cual es característica de una fase cristal líquido de tipo nemático <sup>(4, 52)</sup>. Esta textura sólo se desarrolla durante el enfriamiento por lo que se atribuye a una mesofase nemática monotrópica. El subsecuente enfriamiento de esta mesofase da lugar a la formación de un cristal sólido como se observa en las micrografías d) y e).



**Figura 4.16** *Secuencia de texturas microscópicas POM del pentámero VI obtenidas a diferentes temperaturas.*

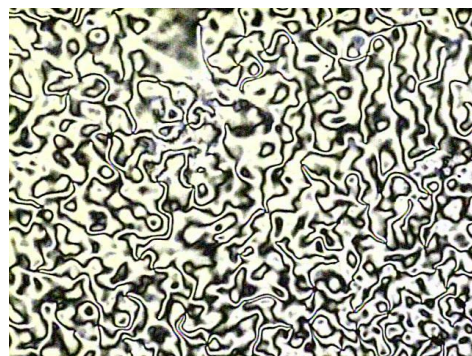
En la figura 4.17 se muestra la secuencia de micrografías obtenidas durante el enfriamiento desde el líquido isotrópico que corresponden al pentámero VII. Este pentámero dibromado presenta un comportamiento similar a su homólogo de 10 carbonos, ya que también desarrolla únicamente una textura de tipo *Schlieren* a partir del líquido isotrópico y el



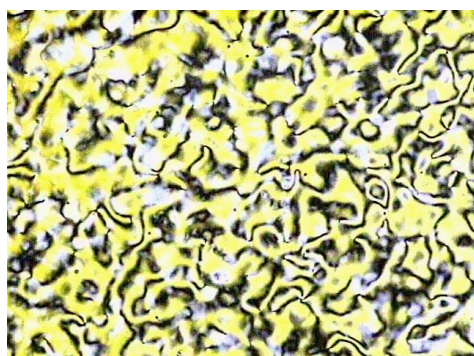
subsecuente enfriamiento da lugar a la formación de un cristal sólido. Sin embargo, es importante resaltar que la textura de *Schlieren* desarrollada en el pentámero **VII** se observa en un intervalo más amplio de temperatura que el pentámero **VI**, lo cual confirma la mayor estabilidad de la mesofase desarrollada en el pentámero de 12 carbonos.



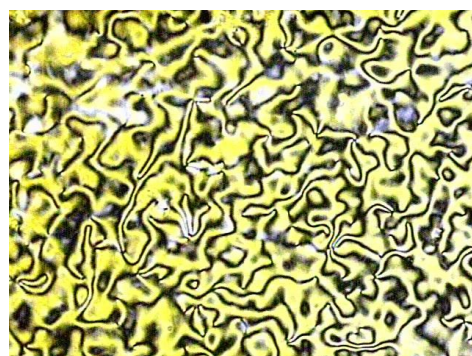
a) 117°C



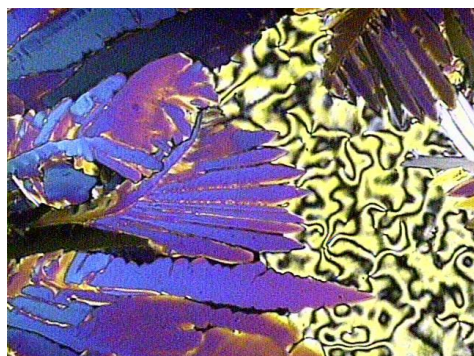
b) 116°C



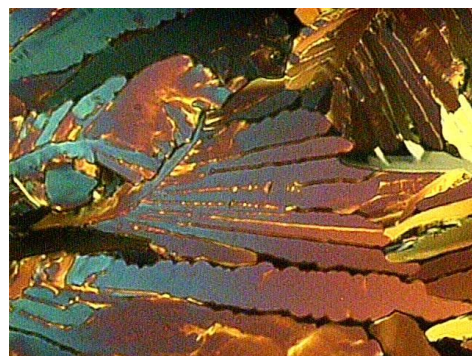
c) 115°C



d) 110°C



e) 91°C



f) 91°C

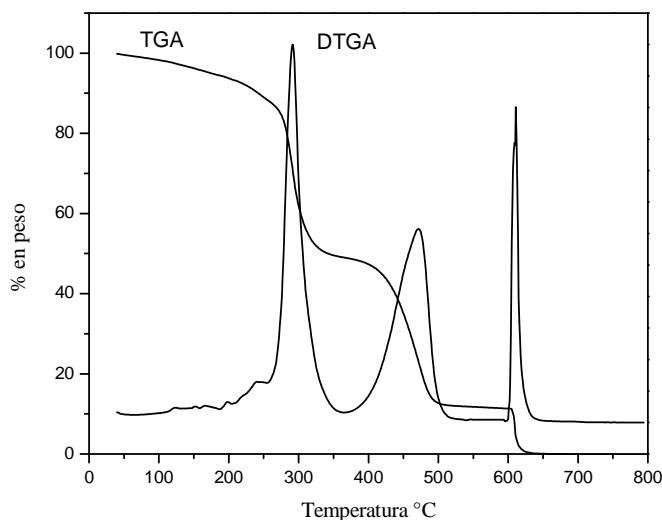
**Figura 4.17** *Secuencia de Texturas microscópicas POM a diferentes temperaturas que corresponden al pentámero VII.*



#### 4.2.2 Sales de biperidinio

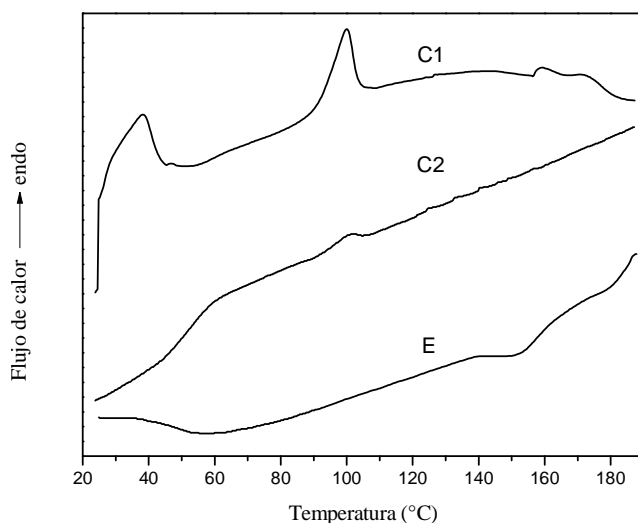
Al igual que en los dibromo penta(*p*-fenileno)s, la estabilidad térmica de las sales de biperidinio también fueron evaluadas mediante un análisis termogravimétrico.

En la figura 4.18 se presenta el análisis de TGA de la sal de biperidinio monocuaternizada **VIII**. De acuerdo con este análisis, las sales de biperidinio presentan una temperatura de inicio de degradación de 195°C (**VIII**) y de 200°C (**IX**), lo cual indica que estos compuestos son menos estables térmicamente que sus precursores dibromados. Un comportamiento similar ha sido reportado para otras sales de piridinio, en donde la presencia de un grupo iónico piridinio en la molécula reduce la estabilidad térmica con respecto a su precursor bromo funcionalizado <sup>(33, 53)</sup>.



**Figura 4.18** Análisis de TGA de la sal de biperidinio **VIII**

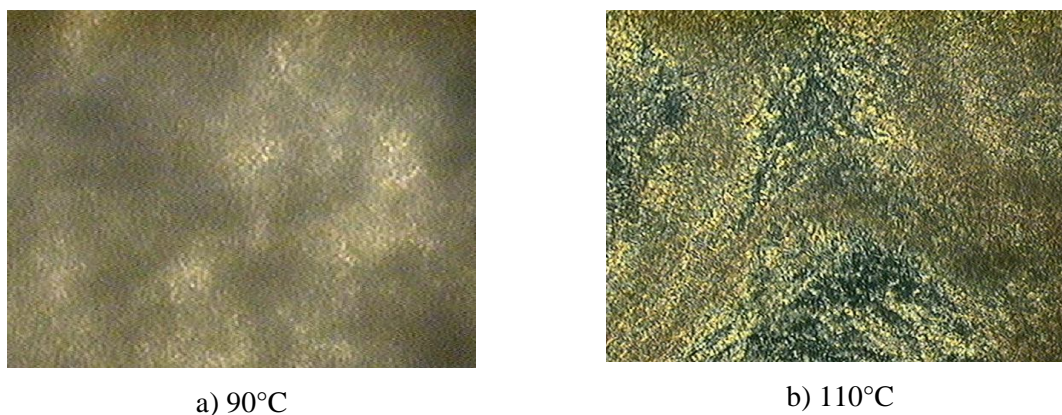
Los derivados iónicos de bupiridinio no exhibieron transiciones térmicas en DSC tan definidas como sus pentámeros dibromados precursores, sino que mostraron un comportamiento térmico complejo, como se muestra en los termogramas de DSC de la figura 4.19 que corresponden a la sal de bupiridinio monocuaternizada **VIII**. De acuerdo con estos termogramas, durante el primer calentamiento se observan dos endotermas bien definidas a 37 y a 100°C aproximadamente, mientras que en el segundo calentamiento se observa sólo una pequeña endoterma cercana a los 100°C. Esto se debe a que en el primer calentamiento se refleja la historia térmica de cualquier orden formado durante el proceso de síntesis, en donde las moléculas tuvieron una mayor movilidad y tiempo para cristalizar, mientras que en el segundo calentamiento se observa únicamente la historia térmica obtenida durante el enfriamiento a una velocidad determinada. Por otro lado, durante el enfriamiento de esta sal de bupiridinio se registraron tres pequeñas transiciones a 180, 150 y 50°C aproximadamente.



**Figura 4.19** Termogramas de DSC del compuesto **VIII** obtenido a una velocidad de calentamiento (C) y enfriamiento (E) de 10°C/min.

En la figura 4.20 se presentan las micrografías que corresponden a la endoterma cercana a los 100°C durante el primer calentamiento en la sal de bupiridinio **VIII**, en éstas se confirma el orden residual de la síntesis en esta sal, en donde a 90°C se tiene una muestra

cristalina (figura 4.20a) y en el calentamiento de esta se observa sólo un ligero cambio en la textura (figura 4.20b) acompañado de un adelgazamiento de la muestra. Esto puede atribuirse a la alta viscosidad del fundido, debida a la fuerte interacción iónica que existe entre cargas positivas y negativas de estas moléculas, impidiendo la formación de texturas microscópicas bien definidas. No obstante lo anterior, el hecho de observar birrefringencia después de la fusión podría indicar la presencia de una fase líquido cristalina.



**Figura 4.20** Micrografías del compuesto **VIII** tomadas durante el primer calentamiento.

En contraste a las observaciones anteriores, durante el enfriamiento del líquido isotrópico de la sal de bipyridinio **VIII** sí fue posible registrar varios cambios en las texturas, y las temperaturas a las cuales estos cambios se presentaron concuerdan bien con las temperaturas de las transiciones térmicas registradas en DSC. Como se observa en la secuencia de micrografías de la figura 4.21, primero se observa la formación de una textura de bastones (182°C), la cual se desvanece al disminuir la temperatura dando lugar a una textura homeotrópica imperfecta (165°C). Al continuar con el enfriamiento, se comienzan a observar algunos agregados cristalinos (155°C) y finalmente, una gran cantidad de esferulitas se desarrollan en todo el campo de observación (80°C) indicando la cristalización del material. Es importante mencionar que las texturas de bastón usualmente preceden a texturas de abanico cónico focal asociadas con fases esmécticas, mientras que las homeotrópicas se asocian con la presencia de mesofases nemática y esmécticas no inclinadas (SmA y SmB) <sup>(4)</sup>. De acuerdo a lo anterior es evidente el carácter de cristal

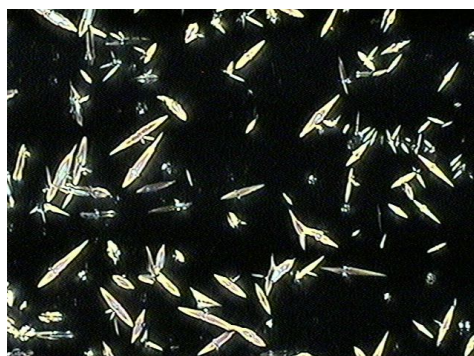
líquido de la sal de bipyridinio **VIII**. Además, estas observaciones concuerdan con las reportadas para grupos piridinicos que por su naturaleza tienden a formar fases esmécticas y por lo cual son conocidos como grupos esmectógenos.



a) 184°C



b) 183°C



c) 182°C



d) 165°C



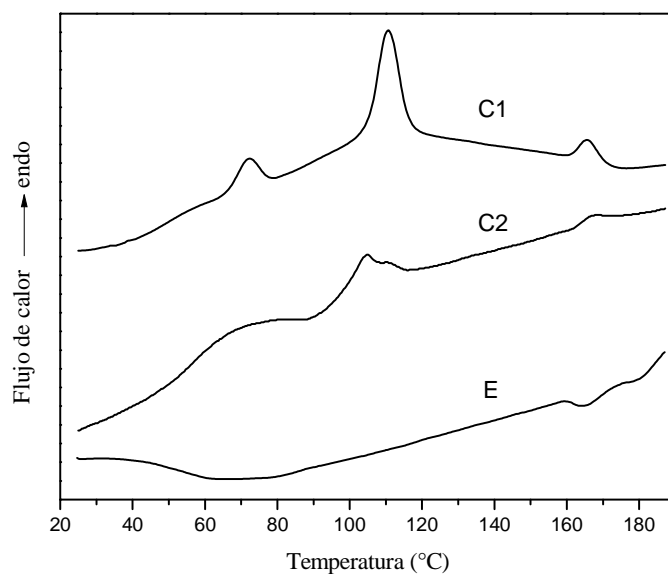
e) 155°C



f) 80°C

**Figura 4.21** *Secuencia de micrografías a diferentes temperaturas del compuesto VIII.*

Por su parte la sal de bipyridinio de 12 carbonos también mostró un comportamiento térmico complejo (figura 4.22) y texturas ópticas en POM (figura 4.23) similares a las de la sal homóloga de 10 carbonos. En la figura 4.22 se muestran los termogramas DSC que corresponden al compuesto **IX**, en donde se presentan 3 transiciones durante el primer calentamiento (70, 110 y 165°C), mientras que en el segundo calentamiento estas mismas transiciones fueron menos perceptibles. Por otra parte, durante el enfriamiento se presentaron tres pequeñas transiciones a 178, 165 y 90°C. En cuanto a su caracterización por POM, al igual que con su sal homóloga, durante el calentamiento sólo se apreciaron pequeños cambios de movilidad (poca fluidez) en las texturas microscópicas. Mientras que durante el enfriamiento, como se muestra en la secuencia de micrografías de la figura 4.23, se desarrolló una textura de bastones (170°C), la cual al disminuir la temperatura se convirtió en una textura homeotrópica, para finalmente cristalizar a una temperatura aproximada de 100°C.



**Figura 4.22** Termogramas de DSC del compuesto **IX** obtenido a una velocidad de calentamiento(C) y enfriamiento (E) de 10°C/min.





a) 170°C



b) 165°C



c) 100°C

**Figura 4.23** *Secuencia de micrografías a diferentes temperaturas del compuesto IX.*

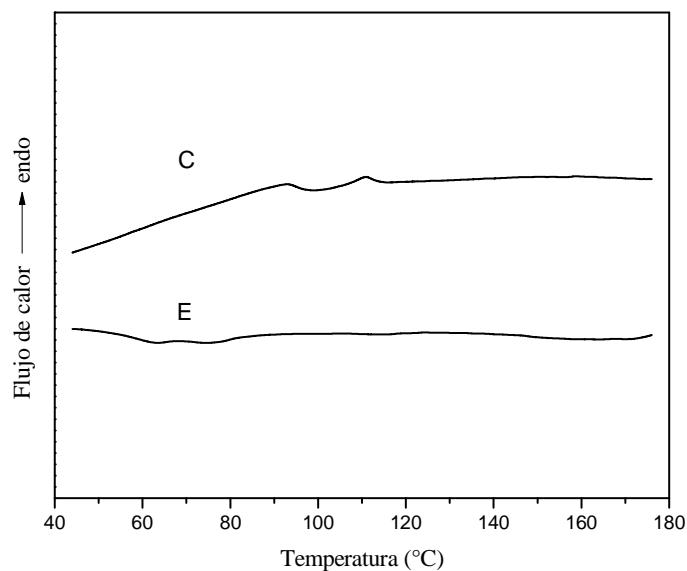
De acuerdo a los resultados obtenidos, las dos sales de bipyridinio presentan un comportamiento termotrópico muy parecido; esto es, durante el enfriamiento ambas sales desarrollaron texturas de bastones que no coalescieron para formar una de abanico cónico focal sino que desarrollaron texturas homeotrópicas. Esto se podría atribuir a la alineación perpendicular de las moléculas iónicas con el sustrato de vidrio utilizado, orientándose en una posición perpendicular al observador, por lo que el haz de luz polarizado no es difractado, dando lugar a la formación de la textura homeotrópica observada.

En cuanto a la naturaleza de la mesofase esméctica observada en ambas sales, esta podría tratarse de una fase SmA debido a la forma del crecimiento de los bastones y su

coexistencia con una textura homeotrópica <sup>(4)</sup>. Sin embargo, la determinación precisa de esta mesofase requiere de una técnica más específica como la difracción de rayos-X. A través de dicha técnica, es posible calcular los parámetros interlamelares característicos para cada fase líquido-cristalina y de esta forma, proponer modelos de arreglo molecular para cada sistema termotrópico.

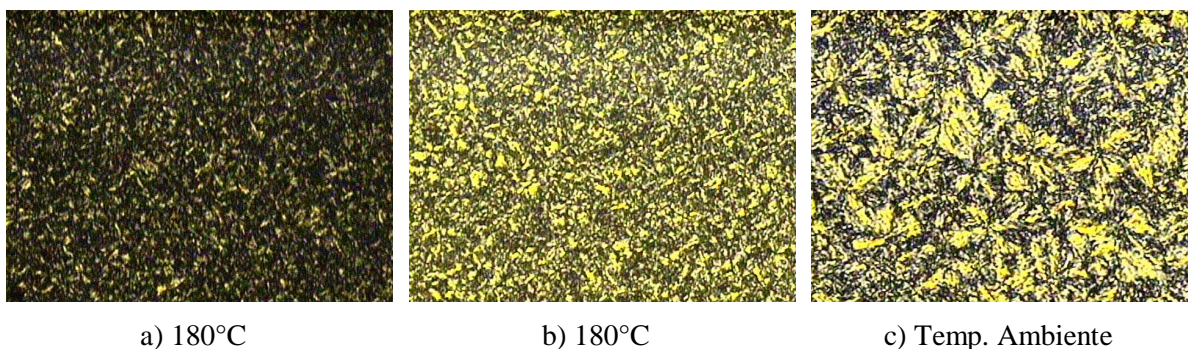
Por otro lado, la sal polimérica **X**, obtenida por un segundo proceso de cuaternización del compuesto **VIII** y el pentámero **VI**, mostró baja fluidez y a diferencia de sus precursores no presentó transiciones térmicas durante su caracterización por DSC. La ausencia de dichas transiciones podría atribuirse al alto orden molecular derivado del proceso de síntesis como se ha reportado en polímeros iónicos de 4-vinilpiridinio <sup>(33)</sup>. Para romper este orden en la sal polimérica se procedió a darle un tratamiento térmico, el cual consistió en calentar la muestra hasta 270°C (por arriba de su temperatura de isotropización) durante 5 segundos y enfriar súbitamente hasta temperatura ambiente.

La muestra tratada térmicamente desarrollo transiciones anchas de baja magnitud durante los ciclos de calentamiento (92°C y 112°C) y enfriamiento (63°C y 76°C) en DSC, como se observa en los termogramas presentados en la figura 4.24.



**Figura 4.24** Termogramas de DSC de la sal polimérica **X** obtenido a una velocidad de calentamiento(C) y enfriamiento (E) de 10°C/min.

No obstante los resultados obtenidos por DSC, en POM (figura 4.25) se observó que durante el enfriamiento del líquido isotrópico se desarrolló una textura viscosa que podría estar asociada con una fase líquido-cristalina. Esta textura fue perceptible a 180°C (figura 4.25a), temperatura a la que se mantuvo la muestra por un tiempo aproximado de 40 min. (figura 4.25b) para favorecer el desarrollo de esta textura<sup>(54)</sup>. Este comportamiento es típico en muestras poliméricas, por lo que debido a la alta viscosidad de su fundido, el movimiento molecular de sus segmentos es lento en comparación con el de los cristales líquidos de baja masa molecular, requiriendo así un tiempo experimental más largo para la formación de un cristal líquido polimérico en equilibrio termodinámico. De este modo, mientras que los cristales líquidos de baja masa molecular desarrollan sus mesofases relativamente rápido, en muestras poliméricas tiene que transcurrir un periodo de tiempo para que estas se desarrollen<sup>(5)</sup>. Al enfriar la muestra no se observó una cristalización propiamente, sino sólo un congelamiento de la textura observada (figura 4.25c). Probablemente esta es la razón por la cual en DSC sólo se observan transiciones de muy baja magnitud como se ha reportado para otros sistemas poliméricos<sup>(55)</sup>.

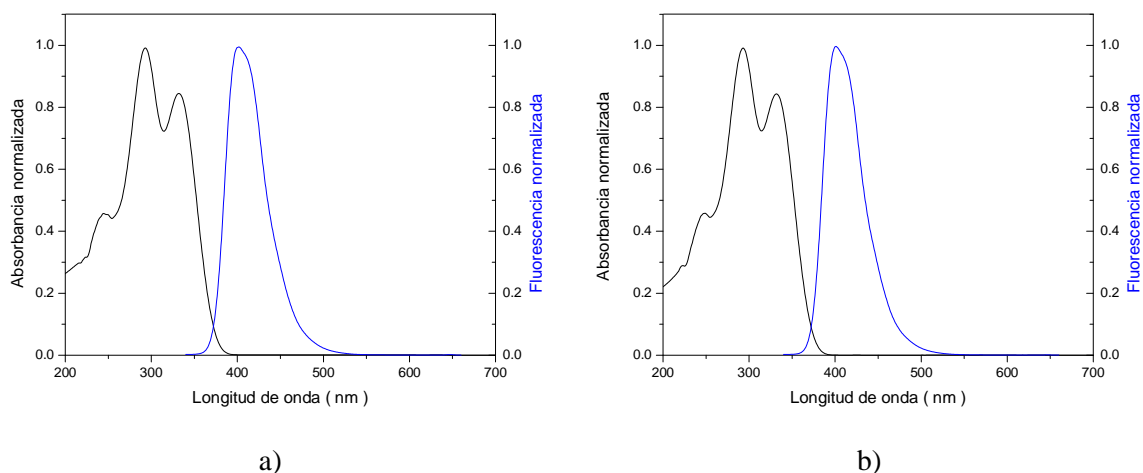


**Figura 4.25** *Texturas de la sal polimérica X observadas durante el enfriamiento*



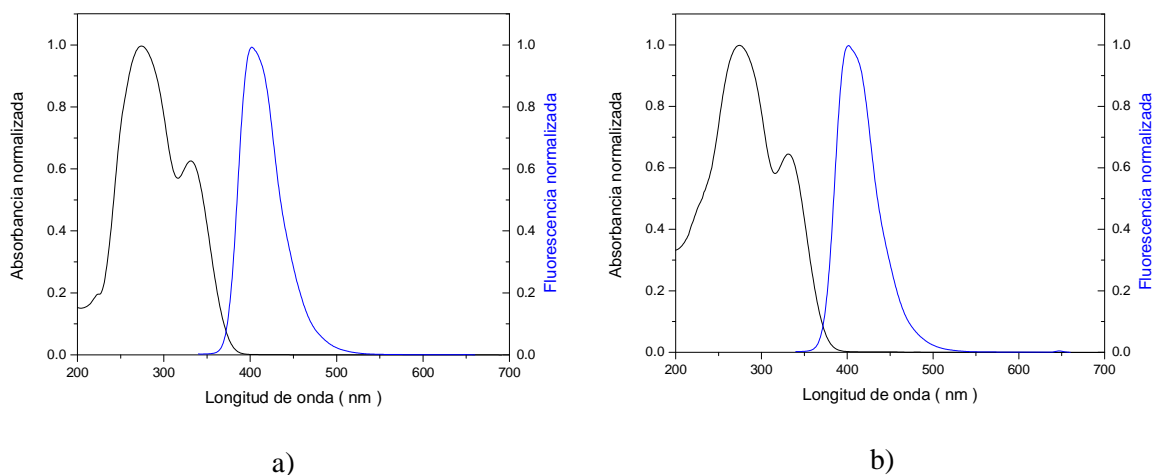
### 4.3 Caracterización óptica

El interés en las moléculas orgánicas conjugadas ha ido en constante aumento desde que en 1990 Burroughes y col.<sup>(56)</sup> reportaron que el poli(fenilenvinileno) exhibe una emisión luminiscente cuando se le aplica una corriente eléctrica. Siguiendo este interés y debido a la naturaleza  $\pi$  conjugada de los dibromo penta(*p*-fenilenos) y de las sales de bipyridinio sintetizados en este trabajo, las propiedades ópticas de estas moléculas fueron evaluadas en soluciones diluidas utilizando cloroformo grado espectrofotométrico para los pentámeros y una mezcla cloroformo/metanol (14:1) para las sales iónicas. Para evitar una saturación en la señal de los equipos por utilizar concentraciones elevadas, los espectros de absorción y de emisión fueron obtenidos utilizando soluciones altamente diluidas, en concentraciones menores a  $6 \times 10^{-4}$  mg/mL. En la figura 4.26 se muestran los espectros de absorción y de emisión de los compuestos dibromo penta(*p*-fenileno)s **VI** y **VII**. Ambos pentámeros exhiben dos máximos de absorción bien definidos (293 y 332 nm) y un máximo de emisión a una longitud de onda aproximada a los 400 nm. El máximo de absorción a una longitud de onda de 293 nm se atribuye a la deslocalización de electrones en el anillo conjugado intermedio que se encuentra sustituido con cadenas oxialquílicas, mientras que el máximo a 332 nm se debe al total del segmento aromático  $\pi$  conjugado. Un comportamiento similar ha sido reportado para otros penta(*p*-fenileno)s, sustituidos con cadenas oxialquílicas<sup>(18)</sup>.



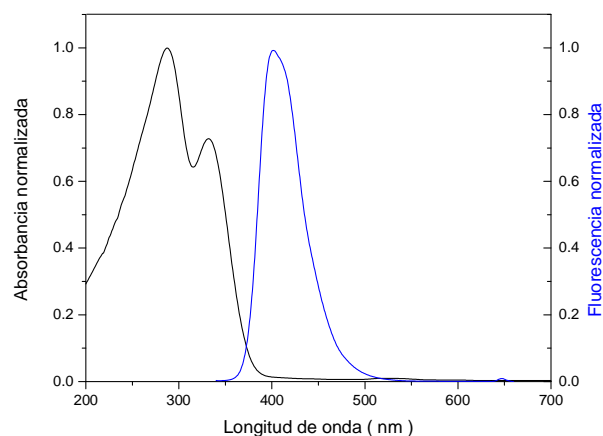
**Figura 4.26** Espectros de absorción UV-Vis y emisión fluorescente a) del compuesto **VI** y b) del compuesto **VII**.

En la figura 4.27 se presentan los espectros de absorción y de emisión de las sales de biperidinio **VIII** y **IX**. En ambos al igual que en sus precursores se observan dos máximos de absorción (274nm y 331nm) y uno de emisión a 401 nm. Los máximos de absorción a 274nm y a 331 nm corresponden a la transiciones  $\pi-\pi^*$  del anillo central sustituido con grupos electrodonadores alcoxi y a la transición  $\pi-\pi^*$  de los electrones en el total de anillos conjugados de la molécula respectivamente.



**Figura 4.27** Espectros de absorción UV-Vis y emisión fluorescente de a) la sal de biperidinio **VIII** y b) la sal de biperidinio **IX**.

Por su parte la sal de biperidinio **X** mostró un comportamiento óptico similar al de sus precursores como se observa en los espectros absorción y de emisión de la figura 4.28. De acuerdo a esta figura el espectro de absorción exhibe dos máximos de absorción (288nm y 332nm) y un máximo de emisión a una longitud de onda cercana a los 401 nm.



**Figura 4.28** Espectros de absorción UV-Vis y emisión fluorescente de Sal poimérica **X**.

Las longitudes de onda de los máximos de absorción observados en estas moléculas se encuentran entre 274 y 332 nm, mientras que los máximos de emisión se ubicaron alrededor de los 401 nm, estos resultados coinciden con valores reportados por Kallitsis y col <sup>(16)</sup> para moléculas conteniendo cinco unidades fenilénicas en su cadena principal.

De acuerdo a los resultados obtenidos no se observó influencia de la longitud de la cadena oxialquímica sobre la conjugación del segmento rígido, ya que tanto para los pentámeros dibromados como para las sales de biperidinio el incremento en el número de carbonos de las cadenas oxialquímicas (de 10 a 12) no afecta la forma ni la posición de los máximos de absorción y emisión. Por otro lado, al cambiar de funcionalidad terminal en las cadenas oxialquímicas (de Br a biperidil) se observa un ajuste hipsocrómico sobre la primer banda de absorción desplazándose de una longitud de onda de 293 nm a una de 274nm, además de un ajuste hiperocrómico atribuido a la absorción del sistema conjugado del biperidil. En cuanto a la sal polimérica **X** se observa un ligero ajuste batocrómico en la longitud de onda de la banda 1 con respecto a la de su sal precursora de biperidinio **VIII** (de 274nm a 288nm). Es evidente que comparando los espectros de estos compuestos existe una diferencia importante en el desplazamiento de la longitud de onda del máximo de absorción con respecto al máximo de emisión (alrededor de 70nm), conocido como ajuste de Stokes <sup>(11)</sup>. Este ajuste nos indica que existe una diferencia significativa entre la geometría del

estado fundamental y el estado excitado, por lo que estas moléculas podrían ser utilizadas como materiales emisores en aplicaciones optoelectrónicas.

Finalmente, es importante mencionar que en este trabajo también se evaluó la capacidad de los pentámeros y de las sales de biperidinio en la preparación de películas, las cuales fueron preparadas por evaporación (casting) utilizando disoluciones con una concentración de 40mg/mL, empleando cloroformo y metanol como disolventes. Tanto en las películas de los pentámeros como de las sales iónicas se observó la formación de agregados cristalinos, los cuales impidieron la obtención de películas homogéneas. Sin embargo, si fue evidente que las películas preparadas con las sales iónicas **VIII**, **IX** y **X** formaron menos agregados cristalinos y fueron más homogéneas que las de los pentámeros dibromados **VI** y **VII**. Estos resultados indican que la funcionalidad biperidil favorece la formación de películas homogéneas, no obstante todavía es necesario optimizar las condiciones de preparación de las películas modificando algunas variables, por ejemplo el disolvente, la temperatura, etc.

## 5 CONCLUSIONES

En este trabajo fueron sintetizados dos nuevos dibromo alquiloxi penta(*p*-fenileno)s modificados con grupos butoxi en el anillo central y cadenas oxialquílicas terminales de 10 y 12 carbonos. Para esta síntesis se utilizaron diversos procedimientos los cuales involucraron principalmente la reacción de acoplamiento de Suzuki la cual se lleva a cabo entre ácidos aril borónicos y bromuros de arilo utilizando un catalizador de Pd(0). Estos pentámeros fueron obtenidos con altos rendimientos (> 70%) y buena pureza, de acuerdo a los resultados de análisis elemental y a la caracterización de las estructuras químicas por resonancia magnética nuclear de protón.

También fueron sintetizadas dos nuevas sales iónicas moleculares y una sal iónica polimérica, mediante la cuaternización de grupos biperidil utilizando los pentámeros funcionalizados con bromo. Estas sales fueron obtenidas con rendimientos superiores al 90% en el caso de las sales iónicas moleculares y superior al 65% para la sal iónica polimérica.

El análisis térmico reveló que ambos pentámeros dibromados tienen buena estabilidad térmica, mostrando temperaturas de inicio de degradación aproximadas a 230°C, mientras que las sales de biperidinio presentan temperaturas de inicio de degradación cercanas a los 200°C, lo cual indica que estos compuestos son menos estables térmicamente que sus precursores dibromados debido a la presencia del grupo iónico biperidinio.

El estudio termotrópico indicó que ambos pentámeros desarrollan una mesofase nemática monotrópica caracterizada por una textura de *Schlieren*. Además, se determinó que el aumento en la longitud de la cadena oxialquílica conlleva a una disminución de la temperatura de isotropización, mientras que la estabilidad de la mesofase observada aumenta; es decir, la mesofase que presenta el pentámero **VII** es más estable que la mostrada por el pentámero **VI**. Comparando el comportamiento térmico de estos pentámeros con el de los pentámeros homólogos sin bromo, reportados en la literatura, es indudable que la incorporación de los bromos en las cadenas oxialquílicas terminales disminuye la temperatura de isotropización.

El comportamiento termotrópico de las sales iónicas **VIII** y **IX** resultó ser un tanto complejo; no obstante, por microscopía óptica de luz polarizada fue posible observar para ambas sales una textura de bastones asociada con las mesofases esmécticas y una textura homeotrópica relacionada con la presencia de mesofases nemática y esmécticas no inclinadas (SmA y SmB), lo cual nos indica sin duda la presencia de mesomorfismo termotrópico en estas sales de biperidinio.

Por su parte, la sal polimérica **X** mostró baja fluidez y a diferencia de su sal precursora no se alcanzaron a apreciar transiciones térmicas durante su caracterización por DSC. Por tal motivo fue necesario tratarla térmicamente calentándola hasta su temperatura de isotropización para así lograr una mejor definición de sus transiciones térmicas. La ausencia de transiciones antes del tratamiento térmico podría atribuirse al alto orden molecular derivado del proceso de síntesis. No obstante los resultados obtenidos por DSC, en POM se observó que durante el enfriamiento del líquido isotrópico se desarrolló una textura viscosa que podría relacionarse con una fase líquido-cristalina. Esta textura fue perceptible a 180°C, temperatura a la que se mantuvo la muestra por un tiempo para favorecer el desarrollo de esta. Este comportamiento es típico en muestras poliméricas, por lo que debido a la alta viscosidad de su fundido, el movimiento molecular de sus segmentos es lento en comparación con el de los cristales líquidos de baja masa molecular, requiriendo así un tiempo experimental más largo para la formación de una fase cristal líquido. Al enfriar la muestra no se observó una cristalización, sino solo un congelamiento de la textura observada. Posiblemente esta es la razón por la cual solo se registran transiciones de muy baja magnitud en DSC.

En cuanto a las propiedades ópticas, tanto los pentámeros dibromados como las sales de biperidinio presentaron bandas de absorción entre las longitudes de onda de 274 y 332 nm y bandas de emisión alrededor de los 401 nm, coincidiendo con valores reportados en la literatura para moléculas que contienen cinco unidades fenilénicas en su cadena principal. De acuerdo a los resultados no se observó influencia de la longitud de la cadena oxialquímica sobre la conjugación del segmento rígido, mientras que el cambio de funcionalidad terminal en las cadenas oxialquímicas propició algunos ajustes en el

desplazamiento de la primera banda de absorción para estas moléculas. Por último, el ajuste de Stokes (alrededor de 70nm) indica que estas moléculas tienen potencial para utilizarse como materiales emisores en dispositivos ópticos.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. Arias E., Moggio I., Navarro D., *Rev. Soc. Quim. Méx.* **2002**, 46, No 1, 26-31.
2. Sola M., Lledos A., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(8), 2873-2891.
3. Koen B., "Ionic liquid crystals", *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148-4204.
4. Kumar S., "Liquid crystals. Experimental study of physical properties and phase transitions", Cambridge, United Kingdom, **2001**.
5. Wang X., Zhou Q., "Liquid crystalline polymers", World Scientific publishing, New Jersey, **2004**.
6. Baron M., "Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals", *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73(5), 845-895.
7. Fisch M., "Liquid crystal, laptops and life", World Scientific, New Jersey, **2004**.
8. Vicari L., "Optical applications of liquid crystals", IOP Publishing, **2003**.
9. Dierking I., "Textures of liquid crystals", Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
10. Gray G., Goodby J., "Smectic liquid crystals. Textures and structures", Ed. Leonard Hill, **1984**.
11. Larios L., Tesis Doctoral, CIQA, Mexico, **2003**.
12. Larios L., Navarro D., Donnio B., Guillon D., *Chem. Lett.* **2006**, 36(6), 652-653.
13. Pope M., Kallmann H., Magnate P., *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2042-2043.
14. Wade L., "Química orgánica", Prentice-Hall, Madrid, **2003**.
15. Vahlenkamp T., Wegner G., *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1933-1952.
16. Kallitsis J., Gravalos K., Hilberer A., Hadziioannou G., *Macromol.* **1997**, 30(10), 2989-2996.
17. Kakali F., Kallitsis J., Pakula T., Wegner G., *Macromolecules* **1998**, 31(18), 6190-6198.
18. Konstandakopoulou F., Gravalos, K., Kallitsis J., *Macromol.* **1998**, 31(16), 5264-5271.
19. Larios L., Navarro D., Rodríguez R., Donnio B., Guillon D., *Liq. Cryst.* **2006**, 33(5), 549-554.
20. Brown E., Robin J., *Tetrahedron lett.* **1997**, 23, 2015-2018.



21. Ziegler F., Fowler K., Kanfer S., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98(25), 8282-8283.
22. Meyers A., Mihelich E., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97(25), 7383-7385.
23. Saá J., Martorell G., *J. Org. Chem.* **1993**, 58(7), 1963-1966.
24. Echavarren A., Stille J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109(18), 5478-5486.
25. Farina V., Krishnan B., Marshall D., Roth G., *J. Org. Chem.* **1993**, 58(20), 5434-5444.
26. Miyaura N., Suzuki A., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
27. Ryu J., Jang C., Yoo Y., Lim S., Lee M., *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8956-8962.
28. Wallow T., Novak B., *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5034-5037.
29. Katz H., *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3932-3934.
30. Alo B., Kandil A., Patil P., Sharp M., Siddiqui M., Snieckus V., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3763-3768.
31. Molander G., Elia D., *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 9198-9202.
32. Rehahn M., Schluter A., Wegner W., *Polymer* **1989**, 30, 1054-1060.
33. Santos R., Tesis de maestria , CIQA, Mexico, **2007**.
34. Binnemans K., *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148-4204.
35. Tabrizian M., Soldera A., Couturier M., Bazuin G., *Liq. Cryst.* **1995**, 18(3), 475-482.
36. Navarro D., Frere Y., Gramain P., Guillon D., Skoulios, A., *Liq Cryst* **1991**, 9(3), 321-335.
37. Cheng P., Subramanyan S., Blumstein A., *Polym. Prepr.* **1991**, 32(1), 138.
38. Bhowmik P., Han H., Nedeltchev A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 44(2), 1028-1041.
39. Bhowmik P. K., Han H., Cebe J.J., Burchett R.A., Sarker A. M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.* **2002**, 40, 659-674.
40. Persson J, Bergu O., Matsson, *J. Org. Chem. Soc.* **1995**, 60, 5037.
41. Castejon H., Kenneth H, B Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2139-2146.
42. Herbert C., Brown, Cahn A., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1715.
43. Monk P., "The viologens, properties, synthesis and applications of the salts of 4,4'-bipyridine", John Wiley and Sons Ltd., England, **1998**.
44. Bhowmik P., Molla A., Han H., Gangoda M., Bose R., *Macromol.* **1998**, 31, 621-630.

45. Morrison R., Boyd R., "Química orgánica", Pearson Education, Mexico, 1998
46. Silverstein R., Webster F., Kiemle D., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley and Sons Inc, New York, **2005**.
47. Friebolin I., "Basic one and two dimensional NMR spectroscopy", VCH, New York, **1993**.
48. Navarro D., Tesis Doctoral, Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo, **1990**.
49. Bhowmik K., Molla A. H., Han H., Gangoda M.E., Bose R.N., *Macromol.* **1998**, 31, 621-630.
50. Finkelmann, H., "Thermotropic liquid crystals", Ed. G.W. Gray, J. Wiley and sons, **1987**.
51. Gray G., Goodby J., "Smectic liquid crystals. Textures and structures", Ed. Leonard Hill, **1984**.
52. Jin J., Smith Jr. D., Glasser S., Perahia D., Foulger H., Ballato J., Kang S., Kumar S., *Macromol.* **2006**, 39, 4646-4649.
53. Cenicerros A., Tesis de Licenciatura, UAdeC, **2005**.
54. Bhowmik K., Han H., Nedeltchev A., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 1028-1041.
55. Rodríguez R., Tesis de Maestría , CIQA, Mexico, **2007**.
56. Burroughes J, Bradley D., Brown A., Marks R., Mackay K., Friend R., Burns P., Holmes A., *Nature* **1990**, 347, 539-541.

## Trabajo futuro

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

La determinación de los parámetros estructurales de las mesofases presentadas por los compuestos **VI**, **VII**, **VIII**, **IX** y **X** por medio de estudios de difracción de rayos X, con el fin de establecer con exactitud el tipo de mesofase que presentan.

Por otro lado, debido a que en el presente trabajo se tuvieron dificultades (atribuidas a la movilidad y a efectos estéricos de los monómeros) para sintetizar los polímeros deseados, se plantean dos rutas alternas de síntesis utilizando monómeros de menor tamaño.

### Ruta 1

Se propone obtener polímeros líquido-cristalinos de cadena principal mediante la reacción de Williamson utilizando los dibromo penta(*p*-fenileno)s **VI** y **VII** como monómeros y moléculas pequeñas bifuncionalizadas con grupos hidroxilo terminales (1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,5-pentanodiol, entre otras) como co-monómeros. De esta forma se obtendrá un polímero con los segmentos penta(*p*-fenilénico)s de interés.

### Ruta 2

Se propone obtener polímeros viológenos mediante la reacción de Menshutkin utilizando como monómeros las sales de bipyridinio **VIII** y **IX**, y como co-monómeros moléculas pequeñas bifuncionalizadas con átomos de bromo en sus extremos (dibromoalcanos). Así se pretende obtener las funcionalidades *p*-fenilénicas y viológenas en un mismo polímero eliminando en gran parte problemas de movilidad.

## Glosario

**Alineación homeotrópica:** Alineamiento molecular cuyo director es perpendicular a la superficie del sustrato, por lo que al ser observado por microscopía óptica se presenta solamente un campo oscuro.

**Efecto batocrómico:** Desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores.

**Efecto hiperocrómico:** Aumento en la intensidad del máximo de absorción sin modificar su posición.

**Efecto hipsocrómico:** Desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda menores.

**Esmectógeno:** Mesógeno que desarrolla mesofases de tipo esméctico.

**Material anisotrópico:** Material cuyas propiedades varían dependiendo de la dirección de la medición

**Mesofase:** Fase fluida parcialmente ordenada en una o dos dimensiones intermedia entre un sólido cristalino y un líquido isotrópico.

**Mesofase enantiotrópica:** Fase de cristal líquido observada tanto en el calentamiento del estado sólido como en el enfriamiento del estado líquido.

**Mesofase monotrópica:** Mesofase que solamente se forma durante el enfriamiento de un líquido isotrópico.

**Mesógeno:** Molécula con tendencia a formar fases líquido-cristalinas.

**Mesomorfismo:** Capacidad que tiene un material de desarrollar fases líquido-cristalinas

**Moléculas Anfifílicas:** Moléculas que poseen un extremo hidrofílico y otro hidrofóbico.

**Optoelectrónica:** Área que combina los sistemas ópticos y sistemas electrónicos

**Paramorfismo:** Fenómeno en el cual se origina una mesofase a partir de una fase esméctica.

**Histéresis:** Comportamiento de algunos materiales que responden a un retraso entre una causa externa y un efecto en sus propiedades.

**Textura:** Microestructura de una muestra líquido-cristalina observada en un microscopio de luz polarizada cuando los polarizadores se encuentran en posición cruzada.

**Transmetalación:** Proceso en el cual dos compuestos organometálicos intercambian sus componentes metálicos.

## Lista de figuras

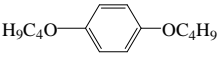
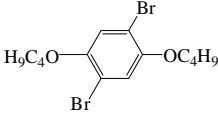
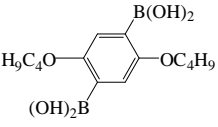
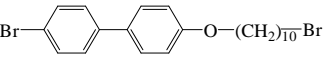
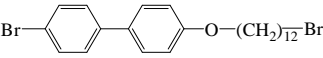
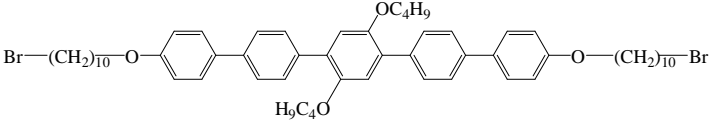
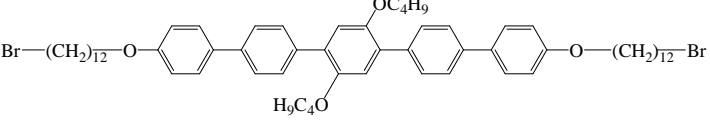
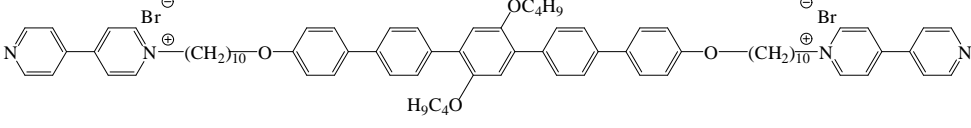
<b>Figura</b>	<b>Pág.</b>
2.1 <i>Estructura básica de los cristales líquidos de tipo rodillo.....</i>	2
2.2 <i>Estructuras básicas de cristales líquidos de tipo discoideo.....</i>	3
2.3 <i>Fase nemática desarrollada en moléculas alargadas y moléculas tipo disco....</i>	5
2.4 <i>Estructura de una fase nemática quirál.....</i>	5
2.5 <i>Arreglo molecular para las fases SmA y SmC.....</i>	7
2.6 <i>Clasificación de cristales líquidos.....</i>	8
2.7 <i>Representación de una alineación homeotrópica y una homogénea .....</i>	9
2.8 <i>Textura de una alineación homeotrópica parcial.....</i>	9
2.9 <i>Texturas de schlieren para una fase nemática y una fase SmC.....</i>	10
2.10 <i>Textura de abanico cónico focal de las fases SmA y SmC.....</i>	11
2.11 <i>Textura de mosaico de una fase SmB y de una fase cristal G.....</i>	11
2.12 <i>Texturas de gotas formadas durante el enfriamiento y bastones que indican la presencia de una fase SmA .....</i>	12
2.13 <i>Formación de arcos en la transición SmC-CrB, textura de abanico cónico focal en la fase CrB y textura de abanico cónico focal de la fase CrE .....</i>	13
2.14 <i>Termogramas de DSC obtenidos para una molécula de tipo p-fenileno.....</i>	13
2.15 <i>Estructura química del <math>\beta</math>-caroteno.....</i>	16
2.16 <i>Síntesis de biarilos por medio de la reacción de acoplamiento cruzado.....</i>	18
2.17 <i>Ciclo catalítico para la reacción de Suzuki-Miyaura.....</i>	19
2.18 <i>Estructuras de compuestos iónicos con propiedades de cristal líquido.....</i>	20
2.19 <i>Reacción de Menshutkin entre bromuro de metilo y piridina.....</i>	22
3.1 <i>Metodología general que incluye la síntesis y caracterización de los materiales estudiados .....</i>	28
3.2 <i>Reacción de Williamson para obtener el 1,4-dibutoxibenceno.....</i>	29
3.3 <i>Reacción para obtener 1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno a partir de 1,4-dibutoxibenceno .....</i>	30

3.4	Reacción de boronación para obtener el ácido 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico.....	31
3.5	Reacción de Williamson para obtener el 4-(n-bromoalquiloxi)-4'-bromobifenil con cadena alquílica principal de 10 y 12 carbonos .....	32
3.6	Reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura para obtener los pentafenilenos dibromados.....	34
3.7	Reacción de cuaternización para obtener las sales de biperidinio.....	35
3.8	Segunda reacción de cuaternización para las sales de biperidinio.....	36
4.1	Esquema general de síntesis.....	39
4.2	Espectro de $^1\text{H}$ NMR del 1,4-dibutoxibenceno obtenido en $\text{CDCl}_3$ .....	40
4.3	Espectro de $^1\text{H}$ NMR del 1,4-dibutoxi-2,5-dibromobenceno obtenido en $\text{CDCl}_3$ .....	41
4.4	Espectro de $^1\text{H}$ NMR del 1,4-dibutoxi-2,5-fenilbisborónico obtenido en $\text{THF}_d$ ..	42
4.5	Espectro de $^1\text{H}$ NMR del 4-(10-bromodeciloxi)-4'-bromobifenilo.....	44
4.6	Espectro de $^1\text{H}$ NMR del 4-(12-bromododeciloxi)-4'-bromobifenilo.....	44
4.7	Espectro de $^1\text{H}$ NMR del 1,4-bis(4'-10-bromodecilo-xibifenil)-2,5-dibutoxibenceno. $\text{CDCl}_3$ .....	46
4.8	Espectro de $^1\text{H}$ NMR del 1,4-bis(4'-12-bromododecilo-xibifenil)-2,5-dibutoxibenceno. $\text{CDCl}_3$ .....	46
4.9	Espectro de $^1\text{H}$ NMR para los productos obtenidos de las reacciones entre el compuesto <b>VI</b> y el 4,4'-biperidil en una relación 5 a 1 (superior) y 1 a 1 (inferior).....	48
4.10	Secuencia de fotos de la desaparición del color azul característico de la reacción de cuaternización al retirar la atmósfera de vacío en el sistema.....	49
4.11	Espectro de $^1\text{H}$ NMR de la sal de biperidinio <b>VIII</b> . $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ .....	50
4.12	Espectro de $^1\text{H}$ NMR de la sal de biperidinio <b>IX</b> . $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ .....	51
4.13	Espectro de $^1\text{H}$ NMR correspondiente a la sal polimérica <b>X</b> .....	52
4.14	Análisis de TGA del compuesto <b>VII</b> .....	54
4.15	Termogramas de DSC de los pentámeros a) <b>VI</b> y b) <b>VII</b> obtenidos a una velocidad de calentamiento (C) y enfriamiento (E) de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .....	56

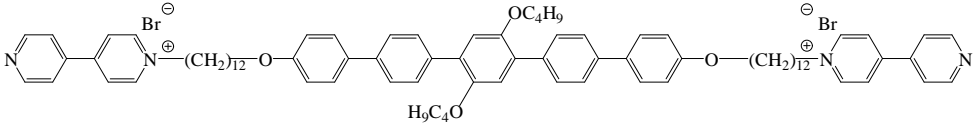
<b>4.16</b>	<i>Secuencia de texturas microscópicas POM del pentámero VI obtenidas a diferentes temperaturas.....</i>	57
<b>4.17</b>	<i>Secuencia de Texturas microscópicas POM a diferentes temperaturas que corresponden al pentámero VII.....</i>	58
<b>4.18</b>	<i>Análisis de TGA de la sal de bupiridinio VIII.....</i>	59
<b>4.19</b>	<i>Termogramas de DSC del compuesto VIII obtenido a una velocidad de calentamiento (C) y enfriamiento (E) de 10°C/min .....</i>	60
<b>4.20</b>	<i>Micrografías del compuesto VIII tomadas durante el primer calentamiento....</i>	61
<b>4.21</b>	<i>Secuencia de micrografías a diferentes temperaturas del compuesto VIII.....</i>	62
<b>4.22</b>	<i>Termogramas de DSC del compuesto IX obtenido a una velocidad de calentamiento(C) y enfriamiento (E) de 10°C/min.....</i>	63
<b>4.23</b>	<i>Secuencia de micrografías a diferentes temperaturas del compuesto IX.....</i>	64
<b>4.24</b>	<i>Termogramas de DSC de la sal polimérica X obtenido a una velocidad de calentamiento(C) y enfriamiento (E) de 10°C/min .....</i>	65
<b>4.25</b>	<i>Texturas de la sal polimérica X observadas durante el enfriamiento.....</i>	66
<b>4.26</b>	<i>Espectros de absorción UV-Vis y emisión fluorescente a) del compuesto VI y b) del compuesto VII .....</i>	67
<b>4.27</b>	<i>Espectros de absorción UV-Vis y emisión fluorescente de a) la sal de bupiridinio VIII y b)la sal de bupiridinio IX .....</i>	68
<b>4.28</b>	<i>Espectros de absorción UV-Vis y emisión fluorescente de Sal poilmérica X.....</i>	69



## Identificación de las estructuras químicas

Identificación	Estructura química
<b>I</b>	
<b>II</b>	
<b>III</b>	
<b>IV</b>	
<b>V</b>	
<b>VI</b>	
<b>VII</b>	
<b>VIII</b>	

## Identificación de las estructuras químicas (cont.)

Identificación	Estructura química
<b>IX</b>	
<b>X</b>	