



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Materiales cristal líquido basados en el sistema híbrido Trifenileno-Siloxano

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área
Ciencias Químicas.

Lic. Andrés Zelcer

Directores de Tesis:

Fabio Daniel Cukiernik
Daniel Guillón

Lugares de trabajo:

INQUIMAE / Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

Buenos Aires, 2007

Materiales cristal líquido basados en el sistema híbrido Trifenileno-Siloxano

En este trabajo se desarrolla la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades térmicas y estructurales de compuestos mesogénicos basados en una arquitectura híbrida trifenileno-siloxano-alcano, con el objetivo de obtener materiales que reúnan propiedades de los segmentos trifenileno, como la formación de mesofases columnares, y de los segmentos siloxano, como la baja viscosidad, la baja tendencia a cristalizar y la baja temperatura de transición vítrea.

Se prepararon tres grupos de compuestos: monoméricos, oligoméricos y poliméricos. En cada uno de estos grupos la movilidad molecular se ve cada vez más restringida. Todos los compuestos estudiados presentaron mesofases columnares hexagonales, generalmente ordenadas, con temperaturas de fusión desde por debajo de temperatura ambiente hasta 78°C y de isotropización desde 52°C hasta 108°C. Salvo excepciones, no se produce la microsegregación de los distintos tipos de segmento sino que la repulsión estérica entre grupos siloxano los lleva a ubicarse en posiciones alejadas en el espacio.

Esta repulsión lleva a efectos drásticos en el comportamiento térmico de isómeros con distinta geometría de sustitución sobre el núcleo aromático, y lleva a la formación de una superestructura en la mesofase de uno de los compuestos estudiados.

Uno de los oligómeros sintetizados puede ser alineado mecánicamente, abriendo la posibilidad de obtener cristales líquidos columnares monodominio. Se propone un mecanismo de orientación en el que las interacciones atractivas entre centros trifenileno funcionan como enlaces entre distintos oligómeros, reforzando el comportamiento correlacionado de por sí ya presente en los cristales líquidos.

Palabras clave

Cristales líquidos; Mesofases columnares; Trifenileno; Compuestos híbridos; Siloxano; Polímeros cristal líquido; Compuestos discóticos; Oligómeros.

Liquid crystalline materials based on the hybrid system Triphenylene-Siloxane

In this work the synthesis, characterization and study of the thermal and structural properties of mesogenic compounds based on a hybrid triphenylene-siloxane-alkane architecture are developed, aiming at the realization of materials that gather properties from the triphenylene moieties, like the induction of columnar mesophases, and from the siloxane moieties, like low viscosity, low tendency to crystallization and low glass transition temperatures.

Three groups of compounds were prepared: monomeric compounds, oligomeric compounds and polymers. In each of these groups the molecular mobility is gradually more hindered. All the studied compounds show hexagonal columnar mesophases, usually ordered, with fusion temperatures ranging from under room temperature up to 78°C, and isotropization temperatures ranging from 52°C up to 108°C. Except for one case, there is no microsegregation of the distinct molecular moieties, but a strong steric repulsion between siloxane groups, that forces them to stay away from each other.

This repulsion has drastic effects on the thermal behaviour of isomers of different substitution geometry, and induces the formation of a superstructure in one compound's mesophase.

One of the oligomers can be mechanically aligned, giving the possibility of realizing monodomain columnar liquid crystals. An orientation mechanism is proposed, in which the attractive interactions between triphenylene centres act as a bond between different oligomers, enhancing the collective behaviour already present in liquid crystalline materials.

Keywords

Liquid crystals; Columnar mesophases; Triphenylene; Hybrid compounds; Siloxane; Liquid crystal polymers; Discotic compounds; Oligomers

Agradecimientos

Desarrollar una tesis en química no es solamente un trabajo de laboratorio, sino que es también una labor humana. Desarrollarla en 2 países permite enriquecerse por el contacto con el doble de personas, y tener el doble de personas a quien agradecer. Lamentablemente también implica estar lejos de seres queridos. Con la certeza de estar realizando algunas omisiones, quiero agradecer:

A mis directores Fabio Cukiernik, Bertrand Donnio y Daniel Guillon, por confiarme y permitirme llevar adelante este proyecto.

A SETCIP y ECOS por financiar parte de los viajes. A todas las fuentes de financiamiento que financiaron la compra de reactivos sin que yo me entere.

A la UBA, a la facultad, al INQUIMAE y al IPCMS por darme un lugar de trabajo.

A Conicet por otorgarme la beca doctoral con la que llevé adelante esta tesis y por otorgarme la beca postdoctoral que me hizo terminarla.

A Zule y Marcia por ayudarme a dar los primeros y segundos pasos en el laboratorio, y a ellas junto con Vinko, Marie, María Ana, Diego, Martín y Flor por acompañarme y aguantarse mis chistes en el labo. A Flor un agradecimiento especial por darme una mano más grande de lo que ella cree que puede dar.

A Luis, Pablo, Meli, Martín, Ale Cadra, Petrone (se te extraña, che), Piesligeros y todos los vecinos del labo T4.

A Leo y Marie, y a Flor, Agus y Marcos por traerme y llevarme tantas veces.

A Ari y a Marina por la buena onda y las charlas cataríticas sobre el doctorado.

A todos los que compartieron conmigo desayunos, almuerzos y meriendas en “la cocinita del fondo”.

A Martín Miranda por soldar todo, por el apoyo y por tenerme paciencia.

A Leo por acercarme al laboratorio de cristales líquidos al inicio de la carrera.

A la gente del Departamento de Química Orgánica que me dio una mano ya sea con charlas, consejos, resonancias u opiniones: a Fernando, Beto y Rosana, a Norma y Mirta, a Carla y María Herminia, a Andrea. A Miriam (con quien a veces hablé de química) también por sus comentarios al principio de la redacción

A Romina y sus compañeras, que me aguantaron medio enero en su laboratorio.

A Pablo G. Del Rosso por sugerirme y darme referencias sobre los acoplamientos catalizados por níquel.

A Sandra Hernandez por hacerme pata vía mail y acompañarme en mi primer viaje a Estrasburgo.

A Fabio, por el aguante durante la redacción, y a su familia, por prestármelo mas de lo normal durante unas semanas

A Pedro por aconsejarme.

A toda la gente del GMO. A Miguel, Teresa, Alfonso y a Firmin, a Agnes, Cyril, Bennoît y Stephane Méry, por las charlas y enseñanzas sobre química y física y por su hacerme sentir como en casa mientras estuve en Francia.

A François, David e Iza, por su ayuda, por su amistad y su compañía.

A Laurence, *¡Oh, diosa de los laboratorios!* por escucharme y ayudarme.

A Los pibes, a todos mis amigos, que me aguantaron y me acompañaron aunque haya estado ausente 5 años y medio.

A la gente de Becas del Conicet, especialmente a Gimena y Maximiliano, por hacer que lo que podría haber sido una pesadilla burocrática sea solo un poco de papeleo.

A toda la gente del departamento y del Instituto que me acompañó en el transcurso de la tesis. A Alejandra, Andrea y María por la buena predisposición y por esforzarse para ayudarme.

Un agradecimiento especial al Dr. Marceca, por su ayuda en el diseño y realización de la línea de vacío que fue indispensable para llevar adelante la tesis (lástima que me hizo limpiar la bomba), y a todo su grupo por las sesiones de brainstorming en las que diseñamos la (aún no utilizada) celda de alineación.

Al Dr Dr Heino Finkelmann por recibirme en su laboratorio de Freiburg, por asesorarme sobre polímeros y elastómeros y por devolverme el entusiasmo por la tesis. A Tony Sanchez por su buena onda y asistencia mientras estuve en Freiburg.

A mi familia por apoyarme siempre.

A mis abuelas.

A Ste, por todo.

A los que me olvido.

Si me ayudan, puedo solo.
Hernan Fainstein

**A Stella, por apoyarme y quererme cuando estoy,
y también cuando no estoy.**

Índice

ÍNDICE.....	11
INTRODUCCIÓN.....	1
CRISTALES LÍQUIDOS.....	3
CLASIFICACIÓN DE CRISTALES LÍQUIDOS.....	5
¿QUÉ LLEVA A LA APARICIÓN DE UNA FASE CRISTAL LÍQUIDO?.....	9
CRISTALES LÍQUIDOS CON MÁS DE UN MESÓGENO.....	10
TRIFENILENOS.....	12
OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	14
COMPUESTOS MONOMÉRICOS.....	17
ANTECEDENTES EN LA SÍNTESIS DE TRIFENILENOS.....	20
ESTRATEGIA SINTÉTICA.....	24
SÍNTESIS DEL NÚCLEO AROMÁTICO SUSTITUIDO.....	24
CARACTERIZACIÓN.....	31
COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	41
CONCLUSIONES.....	51
COMPUESTOS OLIGOMÉRICOS.....	55
ANTECEDENTES.....	57
OBJETIVOS.....	57
ESTRATEGIA SINTÉTICA.....	58
SÍNTESIS.....	61
CARACTERIZACIÓN.....	64
COMPORTAMIENTO TÉRMICO.....	67
CONCLUSIONES.....	79
COMPUESTOS POLIMÉRICOS.....	81
ANTECEDENTES.....	83
OBJETIVOS.....	83
POLÍMEROS LINEALES.....	84
PROPIEDADES MESOMORFAS.....	93
SISTEMAS ENTRECRUZADOS.....	94
SISTEMAS DONOR/ACEPTOR.....	98
CONCLUSIONES.....	99
EXPERIMENTAL.....	101
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MESOMORFO.....	103
SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN.....	103
<i>Condiciones</i>	103
<i>Caracterización</i>	104
<i>Protocolos de síntesis</i>	104
2.2: 1,2-di(hexiloxi)benceno.....	104

2.3: 3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenilen-2-ol.....	105
2.4: 1,2-bis(hexiloxi)-4-iodobenceno.....	106
2.5: 3,4,3',4'-tetrakis(hexiloxi)bifenilo	106
2.6: 2-hexiloxifenol.....	107
2.7: Acetato de 2-hexiloxifenilo.....	108
2.8: 2,3,6,7,10-pentakis(hexiloxi)-11-pent-4-eniloxi-trifenileno	108
2.9: 1,1,3,3,3-pentametil-1-[5-(3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenilen-2-iloxi)- pentil]-disiloxano	109
2.10 1,1,3,3-tetrametil-1-[5-(3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenilen-2-iloxi)- pentil]-disiloxano	110
2.11: 4-bromo-2-hexiloxifenol	110
2.12: Acetato de 4-bromo-2-hexiloxifenilo	111
2.13: Acetato de 4'-acetoxi-3,3'-bis(hexiloxi)bifenil-4-ilo	112
2.14: 3,6,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenilen-2,7-diol	113
2.15: 2,3,7,10-tetrakis(hexiloxi)-6,11-bis(pent-4-eniloxi)trifenileno	114
2.16: 2,3,7,10-tetrakis(hexiloxi)-6,11-bis-[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)- pentiloxi]-trifenileno	115
2.17: 3,7,11-tris(hexiloxi)trifenilen-2,6,10-triol.....	116
2.18: 3,7,10-tris(hexiloxi)trifenilen-2,6,11-triol.....	116
2.19: 2,6,10-tris(hexiloxi)-3,7,11-tris(pent-4-eniloxi)trifenileno.....	117
2.20: 2,6,11-tris(hexiloxi)-3,7,10-tris(pent-4-eniloxi)trifenileno.....	118
2.21: 2,6,10-tris(hexiloxi)-3,7,11-tris-[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)- pentiloxi]-trifenileno	119
2.22: 2,6,11-tris(hexiloxi)-3,7,10-tris-[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)- pentiloxi]-trifenileno	120
2.24: Trifenilen-2,3,6,7,10,11-hexaol.....	121
2.25: 2,3,6,7,10,11-hexakis(pent-4-eniloxi)trifenileno.....	121
2.27: 2,3,6,7,10,11-hexakis[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)- pentiloxi]trifenileno	122
HAT6: 2,3,6,7,10,11-hexakis(hexiloxi)trifenileno	123
HAT1: 2,3,6,7,10,11-hexa(metoxi)trifenileno	123
3.1: 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis-[5-(3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenilen-2- iloxi)-pentil]-disiloxano	124
3.2: Tetrámero simétrico.....	125
3.3: Tetrámero asimétrico.....	126
3.4: Heptámero	127
3.5: 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno (4-bromoveratrol)	128
3.6: 3,4,3',4'-tetrametoxibifenilo	128
3.7: Bifenil-3,4,3',4'-tetraol.....	129
3.8: Acetato de 4,3',4'-triacetoxi-bifenil-3-ilo	129
3.9: 11-[(2-hexiloxi)fenoxi]undecan-1-ol	129
3.10: Acetato de 11-[(2-hexiloxi)fenoxi]undecilo.....	130
POL1:.....	130
POL2:.....	130
POL3:.....	131
Elastómero:.....	131

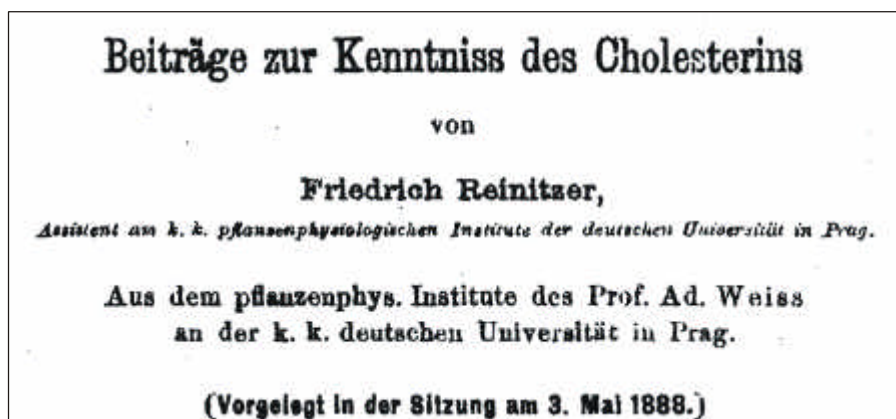
<i>Fraccionamiento de los polímeros POL2 y POL3:</i>	<i>131</i>
De metanol.....	131
De hexano	131
CONCLUSIONES GENERALES	133

INTRODUCCIÓN

Cristales líquidos

¿Qué son los cristales líquidos?

En el año 1888 el botánico austriaco Friedrich Reinitzer observó un fenómeno inusual al medir el punto de fusión del acetato y del benzoato de colesterol: ambos compuestos presentaban dos procesos de fusión¹ (figura 1.1a). El primero de la fase cristalina a una fase fluida pero turbia, y el segundo de la fase turbia a una fase translúcida. Si bien —como el mismo menciona en su publicación— este fenómeno ya había sido observado con anterioridad, Reinitzer comprendió que estaba frente a un estado de la materia diferente a los conocidos hasta el momento y envió muestras a Otto Lehmann (figura 1.1c), un físico especializado en microscopía polarizada. Lehmann comprobó que esta nueva fase era de hecho una fase homogénea, y solamente un año más tarde publicó un artículo en el que utilizaba el término “cristal líquido” para referirse a estos materiales². La polémica sobre la naturaleza de los cristales líquidos, y sobre el carácter homogéneo o coloidal de esta fase, se extendió durante bastante tiempo.



a



b



c

Figura 1.1: a) Publicación de Reinitzer. b) Friederich Reinitzer y c) Otto Lehmann

La naturaleza de las fases cristal líquido se entiende más fácilmente cuando se la compara con fases tradicionales: la fase sólida y la fase líquida. En un sólido cristalino, las moléculas presentan correlación posicional y orientacional de largo alcance: conociendo la posición del centro de masa y la orientación relativa de una molécula, se puede predecir con precisión la ubicación de otra que se halla a distancias varios órdenes de magnitud mayores

que las distancias moleculares típicas (figura 1.2a). En un líquido, en cambio, la correlación es de muy corta distancia, y conociendo la ubicación de una molécula sólo se puede saber, con precisión pobre, la ubicación de aquellas que se encuentran a pocas veces la distancia molecular típica, y nada se puede decir de su orientación (figura 1.2b). Los cristales líquidos presentan una fase homogénea que se puede ubicar, desde el punto de vista termodinámico, entre los sólidos cristalinos y los líquidos: dependiendo del tipo de fase cristal líquido parámetros como la orientación molecular, la distancia y la distribución respecto a los vecinos en determinados sentidos del espacio pueden presentar correlación similar a la de los líquidos o a las de los sólidos. Por ejemplo, en los cristales líquidos llamados *nemáticos* el centro de masa de las distintas moléculas tiene una distribución similar a la de los líquidos, mientras que la orientación de los ejes moleculares mantiene una distribución similar a la de los sólidos (figura 1.2c).

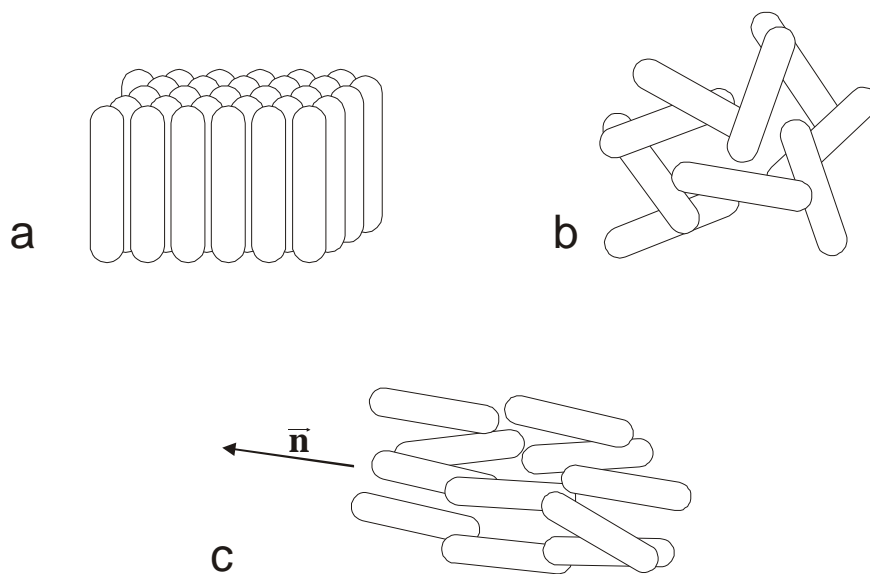


Figura 1.2: Esquemas moleculares de las distintas fases a) fase cristalina, b) fase líquida y c) fase nemática

De esta ubicación, entre los sólidos y los líquidos, provienen los términos *mesofase* (del griego, meso, “entre”) para referirse a las fases cristal líquido (figura 1.3a), *grupo mesogénico* para referirse a los segmentos moleculares que favorecen la aparición de fases cristal líquido, y *mesógeno*, *compuesto mesogénico* o *mesomórfico* para referirse a un material que bajo condiciones adecuadas de temperatura, presión y concentración presenta una fase cristal líquido.

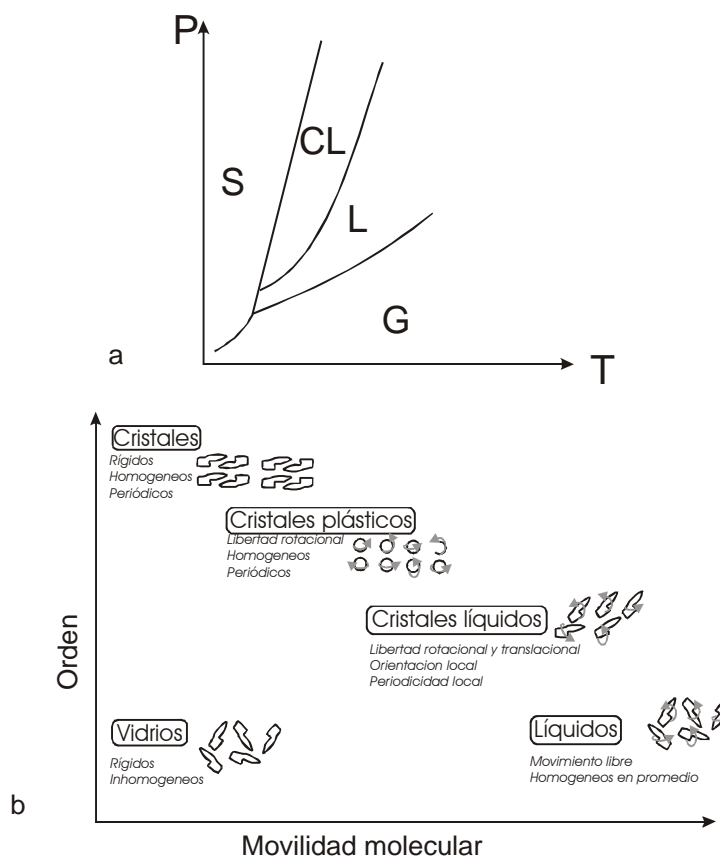


Figura 1.3: a) Modelo del diagrama de fases P-T de un cristal líquido típico y b) propiedades dinámicas y orden de distintas fases.

La combinación de fluidez y anisotropía es lo que distingue a los cristales líquidos como materiales (figura 1.3b), y prácticamente todas las aplicaciones tecnológicas aprovechan esta característica especial.

Clasificación de cristales líquidos

Los cristales líquidos se clasifican según distintos criterios: tanto en cuanto a la geometría del grupo mesogénico que la forma, como a la vía por la que esta fase tiene lugar y a las propiedades estructurales de la fase misma.

Clasificación según la forma del grupo mesogénico

Dependiendo de la forma de las moléculas que dan lugar a la fase, los cristales líquidos se clasifican en *calamíticos* –en forma de bastón–, *sanídicos* –en forma de tabla–, o *discóticos* –en forma de disco (figura 1.4). Esta clasificación geométrica es muy general, arbitraria, e incluso un poco ambigua; sin embargo su uso se halla extendido, y está convalidado por su utilidad.

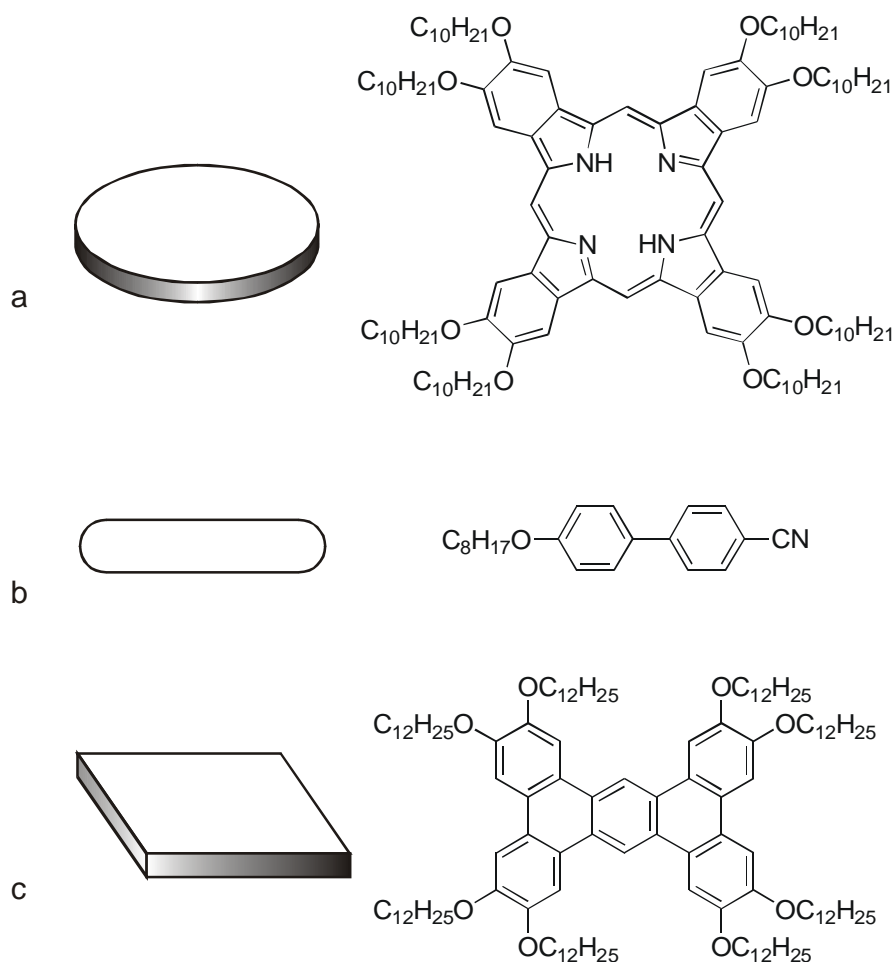


Figura 1.4: Representación esquemática y ejemplos de mesógenos a) discóticos, b) calamíticos y c) sanídicos

Clasificación según la vía de aparición de la fase cristal líquido

Algunos materiales no presentan fases cristal líquido sino cuando se los disuelve en algún solvente determinado, en cuyo caso las propiedades –y la existencia misma– de la fase cristal líquido dependen de la concentración del mesógeno. Este tipo de fases se llaman *liotrópicas*. Otros materiales presentan mesofases aún en estado puro, siendo estas fases termodinámicamente estables en un determinado ámbito de presión y temperatura (ver figura 1.3a). A estos materiales se los llama *termotrópicos*, y a las fases que presentan *termotrópicas*, ya que la forma mas común de estudiarlos es variando la temperatura y sólo raramente la presión. Que un material sea termotrópico no excluye la posibilidad de que al disolverlo en algún solvente la solución resultante presente también una fase cristal líquido. Estos materiales, que son tanto termotrópicos como liotrópicos, son comúnmente llamados *anfotrópicos*.

Los materiales cristal líquido presentan en general dos fases fluidas que deben ser distinguidas: la fase cristal líquido, llamada *mesofase*, y la fase líquida “estandar”, llamada fase *isotrópica*. Esta nomenclatura pone en evidencia las propiedades de cada una de las fases. Al variar la temperatura estos materiales presentan también dos transiciones a fases fluidas: la correspondiente al pasaje de la fase cristalina a la mesofase y la correspondiente al pasaje de

la mesofase a la fase isotrópica. Para distinguir entre estas dos transiciones, se llama *temperatura o punto de fusión* a la transición entre la fase cristalina y la mesofase y *temperatura o punto de isotropización* al pasaje entre la mesofase y la fase isotrópica.

En algunos casos la mesofase no es estable termodinámicamente, sino que sólo es accesible cinéticamente, al enfriar desde la fase isotrópica. Este tipo de transiciones se denominan *monotrópicas*, ya que se observan al enfriar pero no al calentar, mientras que si la transición se observa tanto al calentar como al enfriar, se la denomina *enantiotrópica*.

Clasificación según la estructura de la fase cristal líquido

La clasificación estructural de los cristales líquidos es una rama en constante evolución³, por lo que a continuación se dará una muy breve introducción a las fases más comúnmente encontradas.

La fase cristal líquido más estudiada y más simple, tanto desde el punto de vista estructural como conceptual, es la fase *nemática* (abreviada **N**). En esta fase el orden de los centros de masa de las moléculas es similar al de un líquido, sin embargo la orientación de las moléculas guarda localmente cierto grado de correlación espacial (figura 1.2c). Esta correlación puede abarcar desde unos pocos nanómetros a algunos micrones e incluso, si se utilizan técnicas especiales de alineación, puede ser de longitudes macroscópicas. Localmente hay una dirección promedio alrededor de la cual el eje molecular se alinea, a la que se le puede asociar un vector llamado *director*. Un parámetro de orden que indica el grado de orientación de una fase nemática puede calcularse según

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 J_i - 1 \rangle,$$

donde J_i es el desvío de la molécula i -ésima al director y el promedio es tanto espacial como temporal. Este valor se ubica normalmente entre 0,3 a temperaturas cercanas a la de isotropización y 0,6 a temperaturas inferiores. Estos valores implican ángulos medios entre las moléculas y el director de alrededor de 30° , por lo que el orden dista enormemente del hallado en sólidos cristalinos.

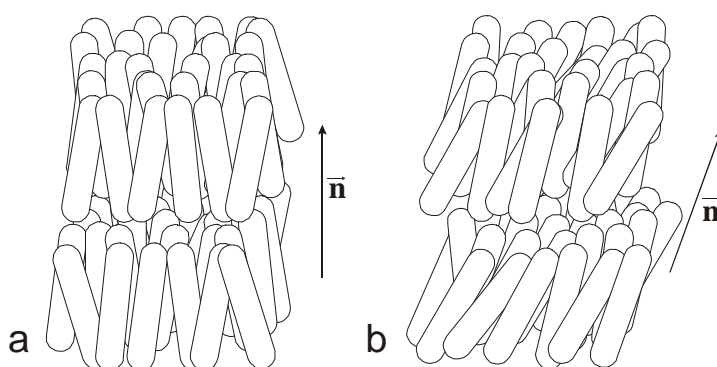


Figura 1.5: Fases smécticas a) S_A y b) S_C

Las fases *smécticas* (**S**) presentan, además de una correlación orientacional, correlación en una dimensión en las posiciones de los centros de masa de las moléculas que los componen (figura 1.5). Se puede armar una imagen tosca de los mismos pensando en capas sucesivas de moléculas con correlación orientacional: dentro de las capas la distancia intermolecular muestra un comportamiento equivalente al de un líquido bidimensional, mientras que en la dirección perpendicular a las capas la correlación es de mayor alcance (sin

llegar al extremo de un comportamiento sólido). En los cristales líquidos smécticos los segmentos rígidos y los segmentos flexibles se segregan, generando dos clases de zonas. Dentro de este tipo de estructura se halla toda una familia de fases smécticas, de las que ejemplificaremos solamente dos: si el director dentro de las capas es perpendicular a las mismas, la fase se clasifica como sméctica A (S_A , figura 1.5a). Si el director se encuentra formando un ángulo, sméctica C (S_C , figura 1.5b). La bicapa lipídica que forma la membrana celular puede pensarse, hasta cierto punto, como una capa individual de una fase sméctica.

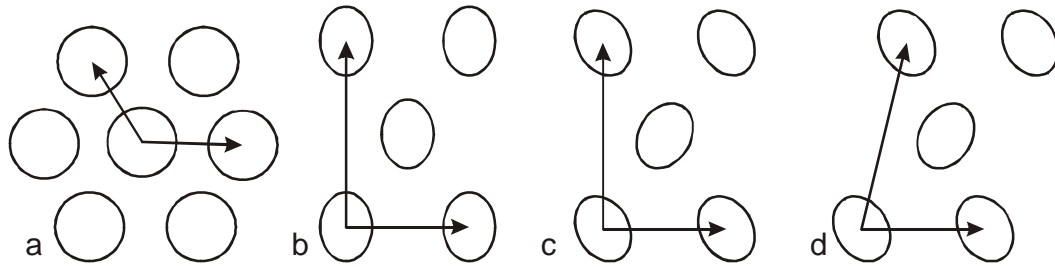


Figura 1.6: Arreglos bidimensionales en fases columnares: a) hexagonal, b) y c) rectangulares y d) rectangular oblicua

Las siguientes fases, en términos de orden, son las fases *columnares*, en la que la correlación posicional se conserva en 2 dimensiones. En estas fases las moléculas se apilan formando columnas, y los centros de estas columnas se disponen en un arreglo bidimensional hexagonal o rectangular (figura 1.6). Los grupos mesogénicos discóticos suelen favorecer este tipo de fases, por lo que describiremos estas fases utilizando este tipo de moléculas. Dentro de cada columna las moléculas pueden o no guardar correlación de corto alcance, dando lugar a las fases columnares ordenadas (figura 1.7a) y desordenadas (figura 1.7b) respectivamente. En algunas ocasiones, generalmente en sistemas liotrópicos, las columnas no se disponen en un arreglo bidimensional sino que mantienen una correlación de tipo nemático entre ellas (figura 1.7c). Aunque la fase esté formada por columnas, la estructura de la fase cristal líquido es en este caso nemática y presenta propiedades similares a las de las fases nemáticas formadas por moléculas individuales.



Figura 1.7: Fases columnares a) hexagonal ordenada, b) hexagonal desordenada y c) nemática

Si se agrega una tercera dimensión a la correlación posicional, el material obtenido deja de ser fluido: si se mantiene el movimiento rotacional, este tipo de materiales es llamado cristal plástico, y si no hay modos rotacionales activos la fase es cristalina.

¿Qué lleva a la aparición de una fase cristal líquido?

La existencia de fases cristal líquido depende de un delicado balance de fuerzas intermoleculares: por un lado las interacciones deben ser lo suficientemente débiles como para mantener la fluidez de la fase, permitiendo la translación y rotación existentes en la mesofase; por otro lado las interacciones deben ser lo suficientemente fuertes como para mantener la correlación intermolecular. Para lograr este tipo de balance, casi la totalidad de los cristales líquidos orgánicos conocidos se basa en una arquitectura similar: un centro rígido polarizable, generalmente aromático, rodeado de cadenas flexibles, generalmente alquílicas. El centro rígido mantiene interacciones fuertes y anisotrópicas con las otras moléculas, y constituye el llamado grupo mesogénico –que genera el comportamiento cristal líquido. Las cadenas alquílicas, en cambio, otorgan flexibilidad e interacciones intermoleculares débiles e isotrópicas al material.

Los diferentes tipos de interacciones que se presentan entre las distintas partes constituyentes de las moléculas del cristal líquido provocan que éstas tiendan a ocupar posiciones diferenciadas en el espacio, dando lugar a un efecto conocido como *microsegregación*⁴. Así, suelen usarse moléculas con partes aromáticas, cadenas alquílicas, oligoetileno, siloxano o perfluoradas, buscando que la separación en el espacio de cada una de ellas genere mesofases con una estructura determinada⁵. Este tipo de efecto no es exclusivo de los cristales líquidos, siendo característico también de los polímeros tribloque⁶.

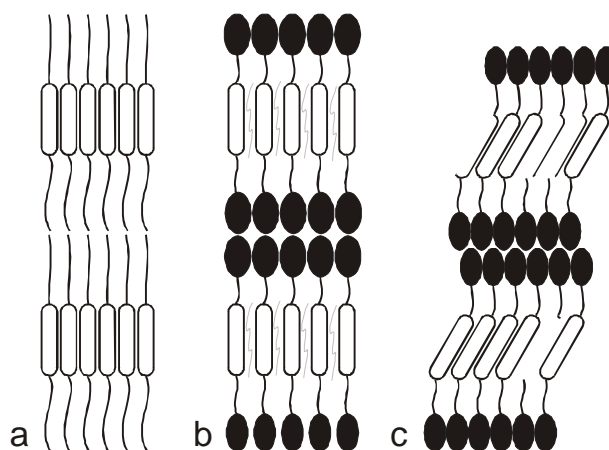


Figura 1.8: La estructura S_A es compacta cuando las cadenas laterales son alquilo (a) pero no cuando son siloxano (b). La estructura S_C resulta compacta en este último caso (c)

Junto con la microsegregación, la forma de las moléculas y la fracción de volumen ocupado por cada tipo de segmento (aromático, alquílico, etc.) juegan un papel importante en la formación de la mesofase. Por ejemplo, el mismo segmento rígido puede dar lugar a fases smécticas A o C dependiendo del tipo de cadenas que tenga unidas (figura 1.8); las cadenas alquílicas tienen un radio similar al centro, de modo que el empaquetamiento de las moléculas en la fase S_A resulta compacto. Al reemplazar las cadenas alquílicas por grupos siloxano, de mayor radio, este tipo de arreglo dejaría espacios vacíos. Para compensar la diferencia de radios, los centros rígidos pueden inclinarse, dando lugar a una fase S_C compacta.

Cristales líquidos con más de un mesógeno

Polímeros cristal líquido.

Las unidades mesogénicas pueden incorporarse a polímeros, ya sea como segmentos de la cadena polimérica (figura 1.9a y b) o como grupos laterales (figura 1.9c y d). Estos polímeros pueden presentar fases cristal líquido, llamándose *polímeros cristal líquido*. En los casos en los que las unidades mesogénicas forman parte de la cadena principal, estos materiales se denominan *polímeros cristal líquido de cadena principal*, y aquellos en los que los grupos mesogénicos están unidos lateralmente se llaman *polímeros cristal líquido de cadena lateral*.

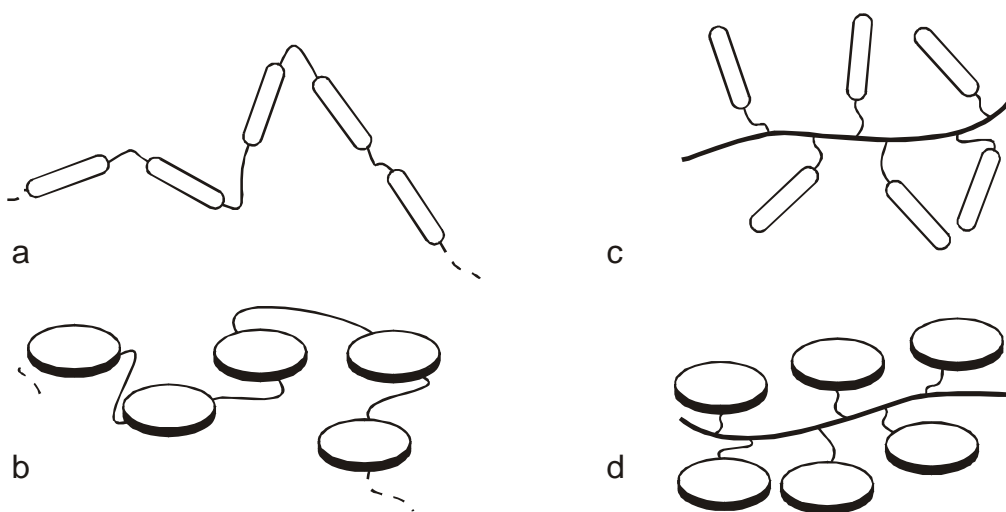


Figura 1.9: Polímeros cristal líquido de cadena principal a) calamíticos y b) discóticos y de cadena lateral c) calamíticos y d) discóticos

En los polímeros cristal líquido existen *espaciadores*, generalmente cadenas polimetileno o polioxoetileno, que permiten cierto grado de libertad de translación y rotación a los grupos mesogénicos; esta libertad es necesaria para la formación de las fases cristal líquido. En los polímeros de cadena lateral los espaciadores unen a los grupos mesogénicos a la cadena principal, mientras que en los de cadena principal unen a los grupos mesogénicos entre si. Si bien los espaciadores desacoplan parcialmente la translación de los mesógenos y de la cadena polimérica, se mantiene una fuerte correlación entre ambos, sobre todo en los polímeros cristal líquido de cadena principal, donde los mesógenos están incorporados formando parte de la cadena. Los espaciadores pueden estar unidos a los grupos mesogénicos en distintos puntos (centro, extremos, etc.), dando lugar a distintos comportamientos y estructuras de la fase cristal líquido.

En general, las características y existencia de la fase cristal líquido en estos materiales depende de un balance entre la tendencia al orden impuesta por las interacciones anisotrópicas entre los grupos mesogénicos rígidos y las restricciones impuestas por los espaciadores que unen a las distintas unidades; la distribución espacial del polímero como un todo debe adecuarse a estas condiciones de contorno.

Si bien existen relativamente pocos estudios sistemáticos sobre la dependencia de los parámetros termodinámicos de la fase cristal líquido con la masa molar y su distribución, se han establecido algunas relaciones generales. Tanto la temperatura de fusión como la de

isotropización aumentan al aumentar la masa molar, hasta alcanzar un valor de saturación a masas de alrededor de 10^4 . A partir de este valor, las temperaturas y entropías de transición se mantienen constantes⁷. El incremento de la temperatura de isotropización suele ser mayor que el de la temperatura de fusión, con lo que generalmente la amplitud térmica de la mesofase aumenta con la masa molar.

Oligómeros y dímeros cristal líquido

Los oligómeros cristal líquido (figura 1.10) son compuestos en los que dos o más grupos mesogénicos se encuentran unidos por una cadena puente, generalmente del tipo polimetileno y menos comúnmente del tipo polietilenglicol, siloxano y perfluoradas. Este tipo de materiales ha ganado recientemente la atención de la comunidad científica⁸, ya que muestran un comportamiento más parecido a los polímeros que a los monómeros, y permiten analizar y predecir las propiedades de los análogos de alto peso molecular evitando introducir efectos asociados a la polidispersidad. Las transiciones en oligómeros difieren asimismo de las de los monómeros, tanto en las temperaturas de transición como en una mayor microviscosidad, provocada porque el desplazamiento de una unidad repetitiva se ve limitado y correlacionado a las otras unidades a través de los enlaces covalentes. Este desplazamiento impedido desfavorece la cristalización, dando lugar a fases vítreas o cristal líquido sobrenfriadas, que mantienen la estructura correspondiente a la mesofase pero poseen las propiedades dinámicas de un vidrio.

El cambio en las propiedades reológicas y en las temperaturas de transición no es el único efecto producido por la existencia de uniones covalentes entre los centros mesogénicos; dependiendo de la naturaleza del puente, el tipo de mesofase puede cambiar con respecto a la de los monómeros. Un ejemplo común es el caso de dímeros calamíticos, donde dímeros de compuestos que presentan fases nemáticas suelen presentar fases smécticas. La formación de estas fases smécticas no es provocada por las interacciones diferentes entre las cadenas alquílicas y los centros aromáticos: este tipo de estructura debería formarse entonces también en los monómeros. En casi la totalidad de los dímeros conocidos la fase sméctica está formada por capas de dímeros completos (figura 1.10a) y no intercalados (figura 1.10b). La fuerza impulsora de esta segregación es entrópica: al entrelazar las dos unidades, las cadenas puente son mucho más rígidas que las cadenas terminales, por lo que colocar ambas lado a lado implicaría disminuir la entropía de las últimas, al restringir sus grados de libertad.

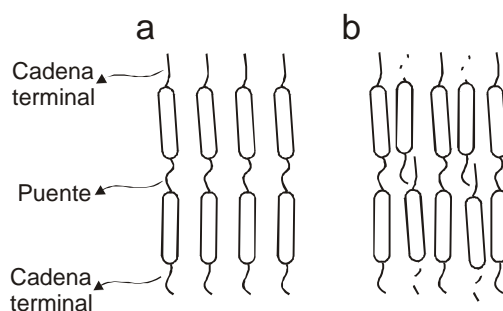


Figura 1.10: Oligómeros cristal líquido

Por otra parte, si se utilizan cadenas de distinto tipo en el puente y en las cadenas terminales, pueden obtenerse disposiciones más complejas de los dímeros en el espacio. Este

cambio estructural ocurre, tal cual se explicó para el pasaje de fases del tipo S_A a fases S_C , debido a la distinta sección entre los distintos tipos de cadena.

Elastómeros

Los polímeros cristal líquido pueden ser entrecruzados de manera de formar redes o *elastómeros cristal líquido*. Este tipo de materiales —comparado con los polímeros cristal líquido y los cristales líquidos convencionales— difiere extraordinariamente en sus propiedades mecánicas y ópticas, debido a la combinación de la elasticidad macroscópica y microscópica de la red con la anisotropía de la fase cristal líquido. El acoplamiento entre la red macromolecular y la cadena polimérica transfiere las deformaciones macroscópicas inducidas a la red a las unidades mesogénicas; aunque este comportamiento resulte similar a la cristalización inducida por tensión en los polímeros y elastómeros clásicos, las interacciones características entre los núcleos mesogénicos llevan a la aparición de un comportamiento colectivo del material, pudiendo obtenerse monodominios (figura 1.11a), o cambios de fase (figura 1.11b) mediante la aplicación de tensión mecánica. La fuerte anisotropía de las unidades mesogénicas lleva también a comportamientos poco usuales durante las transiciones de fase; se han reportado, por ejemplo, elongaciones de hasta un 400% en un elastómero monodominio⁹ al pasar de la fase nemática a la isotrópica. Los elastómeros resultan entonces materiales promisorios dentro del campo de los cristales líquidos y se han desarrollado incluso algunos láseres sin espejos^{10,11} basados en esta clase de materiales.

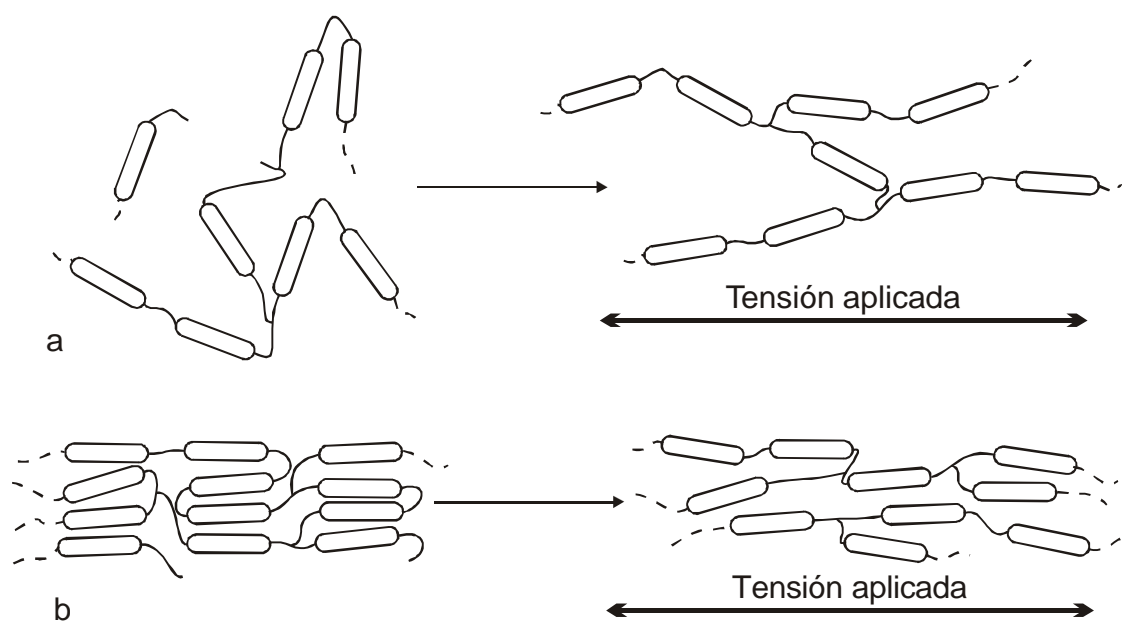


Figura 1.11: a) alineación de un cristal líquido inducida por tensión y b) cambio de fase sméctica a nemática inducida por tensión.

Trifenilenos

El trifenileno (figura 1.12) es un compuesto aromático policíclico, en el que tres anillos de benceno se fusionan en forma de estrella. Este compuesto fue caracterizado por primera vez en 1880 por Schmidt y Schulz, quienes lo aislaron de los productos de la pirólisis del benceno¹². En la actualidad, su presencia está asociada a la contaminación ambiental producida

por la combustión de derivados del petróleo, y se encuentra entre los materiales monitoreados en mares y suelos para determinar el grado y tipo de contaminación.

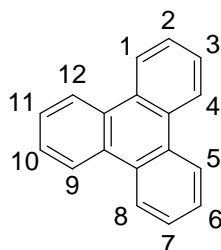


Figura 1.12: Trifenileno

El anillo del trifenileno posee simetría D_{3h} con un eje C_3 perpendicular al plano del anillo, un plano de reflexión que contiene al anillo, 3 planos de reflexión perpendiculares al anillo y 3 ejes C_2 paralelos al anillo. Tanto este compuesto como sus derivados presentan absorción en el UV y son fluorescentes. En el caso de estar sustituido con átomos de oxígeno en las posiciones 2, 3, 6, 7, 11 y 12 —como es el de los compuestos normalmente utilizados como mesógenos— la absorción en el UV presenta un máximo alrededor de 280nm, correspondiente a la transición $S_2 \rightarrow S_0$ ya que la transición $S_1 \rightarrow S_0$ es prohibida por simetría. En este tipo de derivados la emisión se da en el violeta, a alrededor de 380nm, con un rendimiento cuántico limitado de alrededor de 0,1, por lo que gran parte de la desexcitación se da térmicamente o por cruce de sistemas.

En 1978, poco tiempo después del primer reporte de cristales líquidos discóticos¹³, Billard¹⁴ publicó el primer ejemplo de un cristal líquido utilizando un derivado del anillo de trifenileno como mesógeno. A partir de ese entonces, gracias a su química relativamente accesible, a sus propiedades foto y semiconductoras, y a las temperaturas de transición accesibles de este tipo de compuestos, los ésteres y éteres de 2,3,6,7,10,11-hexakishidroxitriphenileno (figura 1.13a y b respectivamente) han sido los compuestos discóticos más estudiados^{15,16}, junto con compuestos emparentados como los tioéteres de trifenileno.

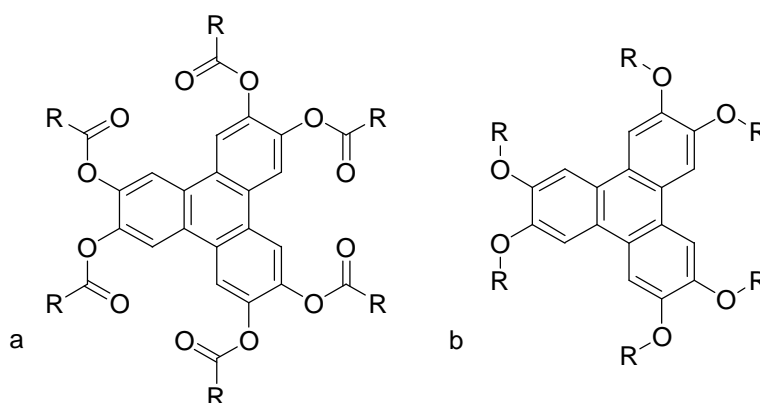


Figura 1.13: a) ésteres y b) éteres de 2,3,6,7,10,11-hexakishidroxitriphenileno

Propiedades eléctricas de los derivados del trifenileno

Si bien las fases columnares de derivados del trifenileno son –al igual que el trifenileno mismo– aislantes (con un E_g de aproximadamente 4 eV), su conductividad puede ser incrementada en 5 órdenes de magnitud mediante el dopaje con un aceptor de electrones, como I_2 o $AlCl_3$ ¹⁷⁻¹⁹.

Realizando experimentos en muestras alineadas de hexakis(hexiloxi)trifenileno dopado con 0,5 % molar de $AlCl_3$, se ha determinado que la conductividad en el sentido paralelo a las columnas es aproximadamente tres órdenes de magnitud mayor que en el sentido perpendicular¹⁸. Este trabajo muestra que este tipo de sistemas se comporta como verdaderos nanocables, en los que la carga se transporta unidimensionalmente a través de los centros aromáticos, con una muy baja probabilidad de cruce entre columnas.

La dependencia de la conductividad en función de la frecuencia puede ser satisfactoriamente interpretada utilizando un modelo de transporte de saltos²⁰, en donde las cargas positivas saltan entre sitios localizados dentro de las columnas, mientras que los contrapones permanecen distribuidos alrededor de las columnas.

Fotoconducción en derivados del trifenileno

La fotoconducción de las fases columnares resulta de sumo interés dadas sus potenciales aplicaciones (electrofotografía, transistores orgánicos, LEDs, etc). De entre los muchos estudios realizados en los últimos años, el realizado por Adam²¹ ha sido posiblemente el de mayor impacto.

Utilizando mediciones de tiempos de vuelo de cargas fotogeneradas utilizando un láser de N_2 , Adam determinó la fotocorriente en función del tiempo de muestras de hexakis(hexiloxi)trifenileno orientadas con las columnas perpendicularmente a los electrodos. Este mesógeno presenta, además de las fases cristalina e isotrópica, una fase columnar hexagonal desordenada y una ordenada. En ambas mesofases, la fotocorriente puede ser explicada asumiendo un paquete gaussiano de cargas compacto, que se ensancha sólo ligeramente por difusión térmica. La movilidad de las cargas aumenta varios órdenes de magnitud al ir de las fases de mayor a las de menor temperatura: en la fase isotrópica la movilidad es del orden de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, aumentando un orden de magnitud al pasar a la fase columnar desordenada, y llegando hasta $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en la fase ordenada.

Objetivos del trabajo

Existen varias estrategias para incrementar el orden, facilitar el procesamiento y mejorar la movilidad de cargas dentro de los cristales líquidos columnares; una de ellas es “congelar” el orden columnar en fases vítreas, ya que las propiedades anisotrópicas y la alineación macroscópica se preservan por debajo de la temperatura de vitrificación. Esta estrategia tiene la desventaja de dar materiales frágiles, en los que se pierde la propiedad de “autoreparación” de los cristales líquidos. Otra es disminuir las fluctuaciones mejorando la microsegregación en la fase cristal líquido, utilizando compuestos tribloque en los que las interacciones entre los distintos segmentos de las moléculas provoquen una localización definida del núcleo aromático que participa en la conducción. El uso de unidades mesogénicas con momentos dipolares u octupolares, o la formación de complejos donador/aceptor aumentan las interacciones atractivas dentro de las columnas. Por último se pueden introducir enlaces covalentes entre distintos grupos mesogénicos de modo de disminuir los movimientos de los centros aromáticos de una columna a otra.

Se planteó como objetivo de la tesis sintetizar y estudiar térmica y estructuralmente cristales líquidos columnares basados en trifenileno, minimizando las fluctuaciones en el

orden columnar. Para lograr este resultado, se emplearon varias estrategias, primero individualmente y luego conjuntamente, buscando crear un efecto sinérgico.

Se decidió utilizar una estrategia tribloque, creando sistemas híbridos trifenileno-alcano-siloxano. La incorporación de tres grupos de distintas características en la misma molécula suele llevar a la microsegregación en el espacio de cada una de ellas, formando estructuras definidas^{4,6} y disminuyendo las fluctuaciones moleculares. El uso de cadenas siloxano, deprime usualmente las temperaturas de transición, disminuye la viscosidad de las fases fluidas y desfavorece la cristalización, permitiendo la obtención de fases columnares sobreenfriadas.

Sin abandonar el sistema tribloque, se se apuntó a la elaboración de sistemas oligoméricos buscando disminuir aún más las fluctuaciones presentes. En las mesofases de estos compuestos la movilidad intercolumnar se ve disminuida, ya que tanto el deslizamiento de una molécula a una columna adyacente como su rotación se ven parcialmente impedidos por el enlace covalente. Esta limitación en la translación provoca además un aumento en la microviscosidad del sistema que usualmente inhibe la cristalización.

Como extremo en la limitación de la movilidad, y con vistas a controlar macroscópicamente la orientación molecular, decidimos incorporar las unidades híbridas trifenileno-siloxano en sistemas extendidos: polímeros y elastómeros basados en la misma arquitectura tribloque que los monómeros y oligómeros, y un sistema donde oligómeros se ven entrelazados entre sí por interacciones del tipo donador/aceptador.

- (1) Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.
- (2) Lehmann, O. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, *4*, 462.
- (3) Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, 2003.
- (4) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647-2671.
- (5) Kato, T. *Science* **2002**, *295*, 2414-2418.
- (6) Matsushita, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 771-776.
- (7) Chiellini, E.; Laus, M. In *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, 1998; Vol. 3, p 48.
- (8) Imrie, C. T.; Henderson, P. A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 298-311.
- (9) Finkelmann, H.; Wermter, H. *e-polymer* **2001**.
- (10) J. Schmidtke, W. S., H. Finkelmann, S.T. Kim,. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 746-749.
- (11) H. Finkelmann, S. T. K., A. Muñoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri,. *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1069-1072.
- (12) Schmidt, H.; Schultz, G. *Ann.* **1880**, *203*, 118.
- (13) Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.
- (14) Billard, J.; Dubois, J. C.; Huutinh, N.; Zann, A. *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1978**, *2*, 535-540.
- (15) Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1037-1059.
- (16) Boden, N.; Movaghar, B. In *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, 1998; Vol. 2B, p 702.
- (17) Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J.; Jesudason, M. V.; Knowles, P. F.; Williams, G. *Chemical Physics Letters* **1988**, *152*, 94-99.
- (18) Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **1994**, *5*, 83-88.
- (19) Vaughan, G. B. M.; Heiney, P. A.; McCauley, J. P.; Smith, A. B. *Physical Review B* **1992**, *46*, 2787-2791.
- (20) Scher, H.; Lax, M. *Physical Review B* **1973**, *7*, 4491-4502.

- (21) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etbachi, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature* **1994**, *371*, 141-143.

COMPUESTOS MONOMÉRICOS

Dada la versatilidad sintética de los hexaalcoxitrifenilenos y sus propiedades fotofísicas, la química de sus compuestos ha mantenido un desarrollo sostenido desde su primera descripción como mesógeno^{1,2}, de modo que la mayoría de cristales líquidos discóticos descritos hasta el momento están basados en núcleos trifeníleno. Como se señaló en la introducción, la incorporación de grupos siloxano permite obtener compuestos híbridos que podrían combinar las propiedades de autoensamblado de los alcoxitrifenilenos con la baja viscosidad y temperatura de vitrificación del polisiloxano. La microsegregación de los grupos siloxano, los centros aromáticos y las cadenas alquilo³ puede disminuir las fluctuaciones del orden columnar, mejorando la aplicabilidad de estos materiales como conductores unidimensionales. Sin embargo, se encuentran en bibliografía solamente dos ejemplos donde se combina el la unidad mesogénica trifeníleno con siloxano en compuestos híbridos de pequeña masa molar (figura 2.1), preparados por los grupos de Ringsdorf⁴ y Guillon⁵. Estos materiales presentan una mesofase de gran amplitud térmica y baja temperatura de vitrificación; el tetrámero presenta una fase rectangular desde -48°C, su temperatura de transición vítrea, hasta los 141°C, mientras que el compuesto con un único grupo trifeníleno presenta una mesofase rectangular desde temperatura ambiente hasta los 111°C.

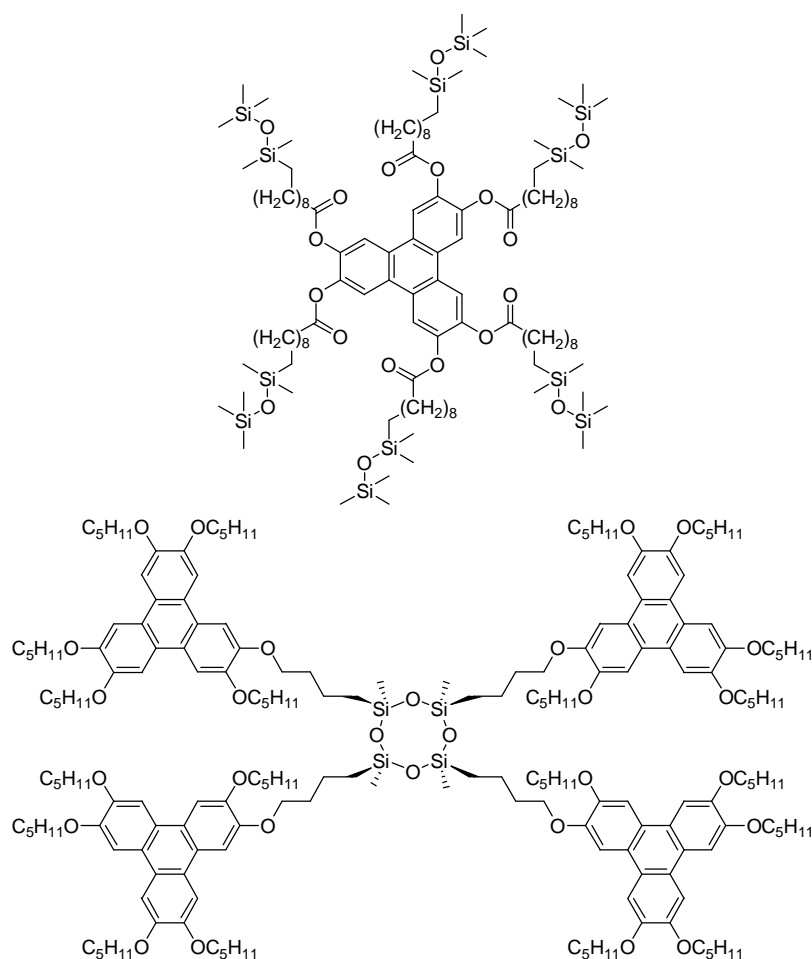


Figura 2.1: Compuestos siloxano-trifeníleno de masa molecular pequeña conocidos previamente.

Si bien el comportamiento de este último ha sido interpretado en términos de microsegregación de los segmentos moleculares aromáticos y siloxano, la naturaleza rectangular y oblicua de su mesofase no es la más adecuada para aplicaciones que requieran del transporte intracolumnar de energía o cargas. Por ello decidimos preparar y estudiar materiales híbridos basados en la misma combinación trifenileno/siloxano, pero que presenten mesofases hexagonales, de forma de incrementar las interacciones π - π a lo largo del eje columnar, trabajando con derivados del tipo hexakisalcoxi-trifenileno en lugar de hexakisalcanoiloxi-trifenileno.

Uno de los grandes atractivos del anillo de trifenileno como mesógeno es la gran variedad de isómeros que pueden obtenerse gracias a sus 6 posiciones β (2, 3, 6, 7, 10 y 11) de sustitución (ver figura 1.12 o 2.2). Aunque existen estudios en los que se han sustituido en el anillo también las posiciones α (1, 4, 5, 8, 9 y 12), donde el número de posibles isómeros es aún mayor, la sustitución en estas posiciones no es necesaria para la existencia de fases cristal líquido, por lo que no se contemplaron este tipo de compuestos en esta tesis⁶.

Dada la posibilidad de acceder a distintos patrones de sustitución se realizó un estudio del efecto de la geometría de los mismos en las propiedades de la fase cristal líquido. Los grupos siloxano poseen un gran volumen en comparación con las cadenas alquílicas, lo cual sumado a la segregación entre estos grupos refuerza el efecto de la geometría.

Antecedentes en la síntesis de trifenilenos

La síntesis de hexaalcoxytrifenilenos simétricos (**HATn**, donde n es el número de átomos de carbono en cada cadenas alcoxi), se lleva a cabo usualmente mediante acoplamiento oxidativo de 1,2-dialcoxibencenos para dar el radical catión del hexakis(alcoxi)trifenileno. Este radical se reduce *in situ* con metanol para dar el compuesto buscado (figura 2.2). Si bien algunos autores recurrieron a métodos electroquímicos⁷ para llevar a cabo esta reacción, la oxidación química es el método más práctico y utilizado para trabajar en escalas del gramo o mayores. Esta síntesis parece involucrar tres reacciones de Scholl⁸ sucesivas, en las que se van formando los enlaces entre anillos fenilo. Las condiciones necesarias para la reacción de Scholl —medio ácido, anhidro y oxidante— se pueden lograr de diversas formas. Originalmente la reacción se llevaba a cabo en $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$, utilizando cloranil como oxidante⁹. Estas condiciones dan resultados aceptables en el caso de $n=1$ pero pobres en el caso de longitudes de cadena mayor, produciendo numerosas impurezas difíciles de separar, mayoritariamente productos de desalquilación¹. Diversos grupos publicaron a lo largo de los años mejoras a estas condiciones de síntesis, que incluyen el uso de FeCl_3 como oxidante, y más recientemente MoCl_5 ¹⁰ y VOCl_3 ^{11,12}, así como el cambio de medio de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$ a H_2SO_4 70%¹³ o a CH_2Cl_2 con 2% de H_2SO_4 ^{14,15}. Este último es el solvente más utilizado en la actualidad, en conjunto con FeCl_3 como oxidante. Si bien estas condiciones permiten obtener buenos rendimientos con cadenas alcoxi largas, el clivaje de los grupos éter sigue teniendo lugar, y se ha propuesto incluso utilizarlo como método sintético para obtener pentaéteres fenólicos¹⁶. Estudios teóricos¹⁷ sugieren que este tipo de reacciones proceden a través de un carbocatión arénico y no de un radical catión, como también se ha postulado. Sin embargo, aún no se conoce el mecanismo por el que la reacción de Scholl tiene lugar¹⁸.

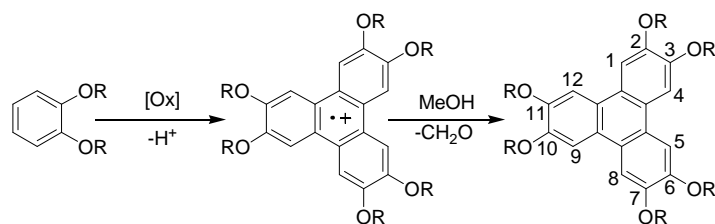


Figura 2.2: Acoplamiento oxidativo de 1,2-dialcoxibencenos

Dejando de lado las variaciones conformacionales de las cadenas laterales, los hexaalcoxitrifenilenos con 6 cadenas del mismo largo poseen simetría D_{3h} . Al mezclar dos o más distintos largos de cadena existen numerosas posibilidades de sustitución y por lo tanto de simetría molecular. Considerando solamente el caso en el que se cambian paulatinamente las seis cadenas de un dado número de átomos de carbono (sustituyente A en la figura 2.3) por cadenas de otro número de átomos de carbono (B en la figura 2.3), y en los que se cambia sólo una cadena de cada anillo fenilo, las posibilidades son las siguientes: en el caso de una sustitución A_5B_1 , existe un solo isómero, de simetría C_s (isómero a); en el caso A_4B_2 existen 2 isómeros de simetría C_{2v} (c y d) y uno de simetría C_s (b); finalmente, en el caso de tener 3 sustituyentes de un tipo y tres de otro (A_3B_3) existen solamente dos isómeros; uno de simetría C_s (e) y otro de simetría C_{3h} (f).

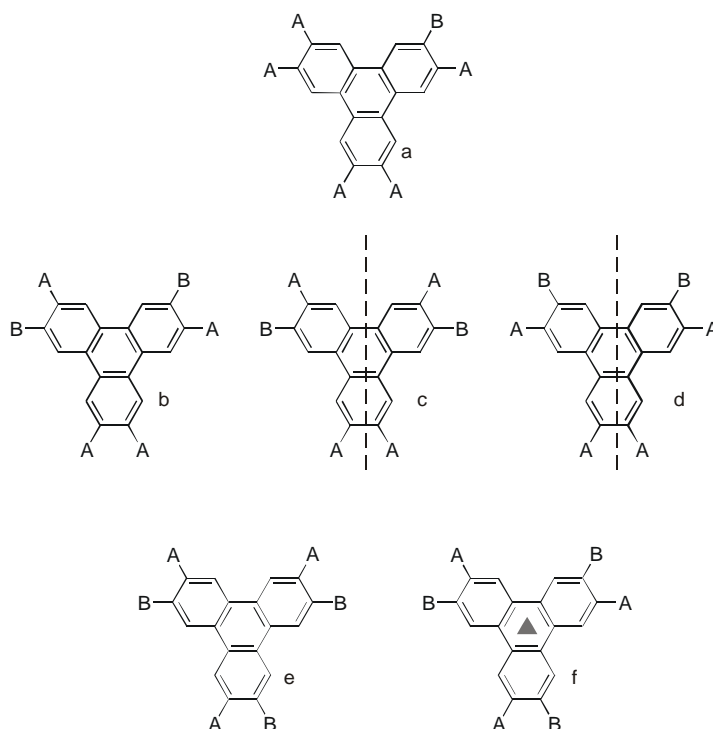


Figura 2.3: posibles isómeros de trifenilenos con una, dos o tres cadenas distintas. Además de los elementos de simetría representados, todos los compuestos poseen un plano de simetría paralelo al papel.

En caso de haber más de dos tipos de sustituyentes, o de sustituir dos cadenas de un mismo anillo, el número de isómeros posibles es aún mayor.

Existen dos tipos de estrategias para obtener compuestos con una sustitución específica: las vías llamadas *estadísticas* y las vías *racionales*^{19,20}. En las vías estadísticas se obtiene una mezcla de compuestos, cuya proporción viene dada por las condiciones de reacción (relación inicial entre cantidad de los reactivos, temperatura, etc). Utilizando esta vía se han sintetizado, por ejemplo, 2,3-dimetoxi-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno a partir de 1,2-bis(hexiloxi)benceno y 1,2-bis(metoxi)benceno¹⁴ y 3,6,7,10,11-pentakis(pentiloxi)trifenileno-2-ol a partir de 1,2-bis(hexiloxi)benceno y 2-hexiloxi)fenol²¹ (ver figura 2.4a).

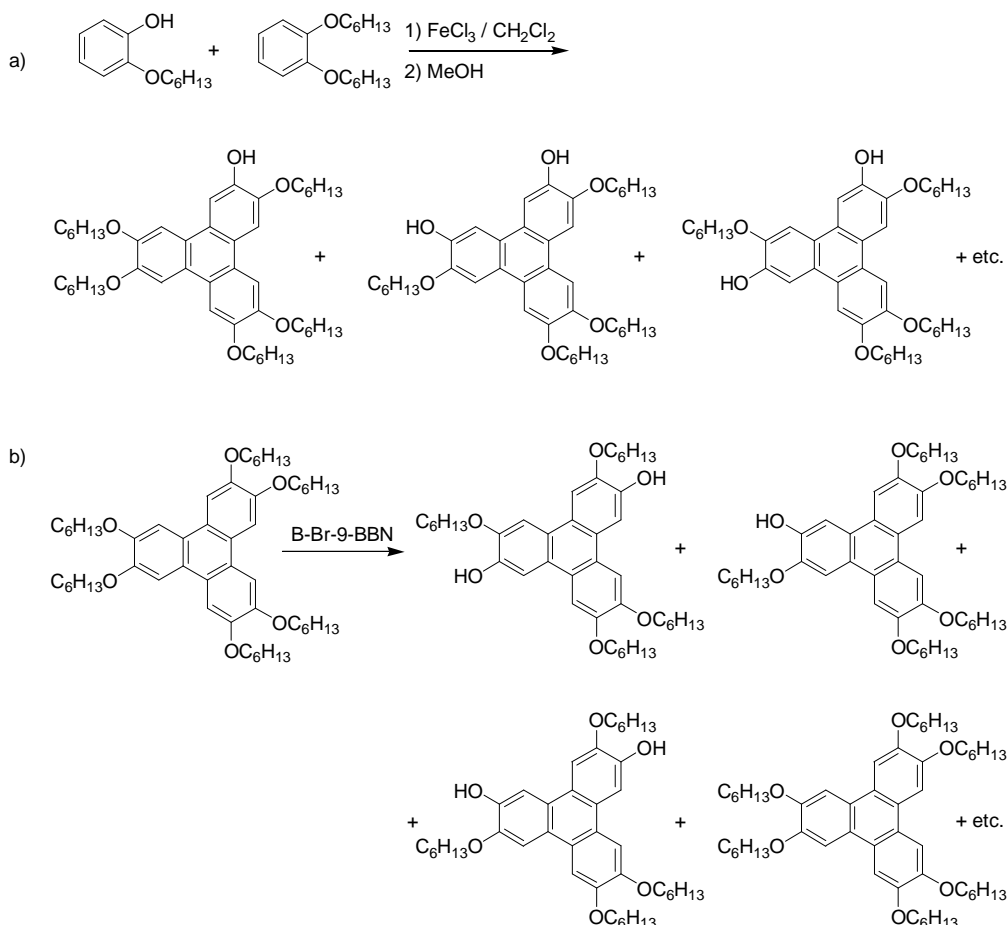


Figura 2.4: Síntesis estadísticas a) por acoplamiento oxidativo y b) por clivaje de cadenas

Otra variante de este tipo de vía es el clivaje estadístico de cadenas^{22,23}, en la que se obtienen los alcoxifenoles correspondientes (ver figura 2.4b). Salvo excepciones, la síntesis por vías estadísticas requiere un arduo trabajo de separación cromatográfica, ya que con seguridad existe al menos otro producto aparte del deseado, y si bien en algunos casos todos los compuestos obtenidos tienen utilidad sintética, el rendimiento de uno de ellos en particular es siempre bajo dada la diversa cantidad de productos que se obtienen.

Las vías racionales, por otro lado, permiten tener un control completo sobre el patrón de sustitución sobre el núcleo trifenileno, a costa de una mayor complejidad y número de pasos. Así, dependiendo de la simetría del compuesto objetivo, se puede partir de distintos precursores con esqueleto bifenilo, terfenilo, naftaleno, fenantreno, etc.²⁴ (figura 2.5).

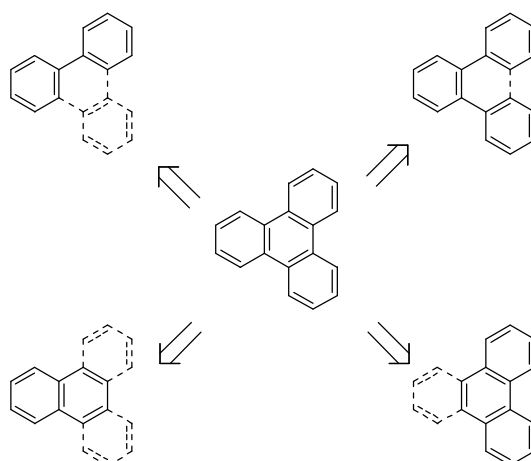


Figura 2.5: Vías racionales de síntesis del trifenileno

Uno de los métodos más utilizados de esta familia de reacciones es la llamada “ruta del bifenilo”, en la que el núcleo trifenileno se crea a partir del acoplamiento entre un bifenilo y un fenilo. Este acoplamiento puede llevarse a cabo por reacciones del tipo Suzuki, por cicloadiciones de Diels-Alder o —sin lugar a dudas el método más utilizado en el campo de los cristales líquidos— por acoplamiento oxidativo en condiciones similares a las utilizadas para la trimerización de dialcoxibencenos. Aunque el acoplamiento entre fenilos para dar trifenileno y entre bifenilos para dar derivados de dibenzopiranos compiten con el acoplamiento entre ambos compuestos, su velocidad parece ser menor¹⁵ y llevar a cabo la reacción con una relación fenilo/bifenilo 2/1 suele ser suficiente para que el reactivo limitante reaccione completamente. Si la síntesis del bifenilo adecuado es accesible, esta ruta es la más conveniente para obtener selectivamente una gran variedad de patrones de sustitución.

El método que mayor control provee sobre la sustitución del anillo trifenileno es la llamada ruta del terfenilo, en la que se cicla oxidativamente un terfenilo por vía química o fotoquímica. Este método tiene la desventaja de requerir mayor cantidad de pasos, ya que debe ensamblarse el terfenilo de sustitución adecuada. Durante el desarrollo de este método²⁵, Bushby observó que, al igual que en la ruta del bifenilo, se obtiene sólo uno de los tres posibles productos de ciclación. Se cree que el impedimento estérico entre los sustituyentes favorece las conformaciones de los poliarilos en las que los átomos de hidrógeno quedan enfrentados por sobre las otras (figura 2.6), si bien también efectos electrónicos podrían contribuir a la diferente reactividad de las distintas posiciones.

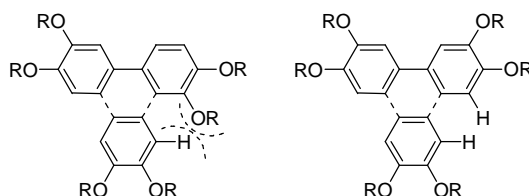


Figura 2.6: Conformación durante el acoplamiento

Estrategia sintética

Con el propósito de sintetizar compuestos de trifenileno con patrones de sustitución diversos, se escogió una estrategia en la que el tipo y número de reacciones y precursores se mantenga al mínimo conservando la regioselectividad, en lugar de desarrollar una estrategia distinta completa para cada compuesto.

Para incorporar las unidades siloxano se decidió utilizar la reacción de hidrosililación, por lo que fue necesario que los compuestos posean cadenas alqueno terminales unidas a los centros trifenileno. Estos grupos insaturados deben ser incorporados una vez formado el núcleo poliaromático, dado que las condiciones ácidas y oxidantes utilizadas en la formación de trifenilenos provocan la descomposición de los dobles enlaces. Se decidió entonces partir de los derivados fenólicos del trifenileno, cuya química está bastante bien establecida, y que se pueden sustituir fácil y eficientemente mediante reacciones de Williamson²⁶. Dado que los fenoles son en general susceptibles a la oxidación, más aún en medio básico como se da en la síntesis de éteres de Williamson, fue necesario excluir el oxígeno de la atmósfera en la que se llevaron adelante las reacciones de alquilación.

Síntesis del núcleo aromático sustituido

Síntesis de 3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenileno-2-ol y sus derivados.

A partir de catecol (**2.1**) y mediante una reacción de formación de éteres de Williamson, se obtuvo el dialcoxibenceno **2.2** (figura 2.7), que luego se trimerizó oxidativamente para dar el trifenileno **HAT6**. Como subproducto de esta reacción se obtienen pequeñas cantidades (hasta un 10%)¹⁶ del fenol buscado **2.3**.

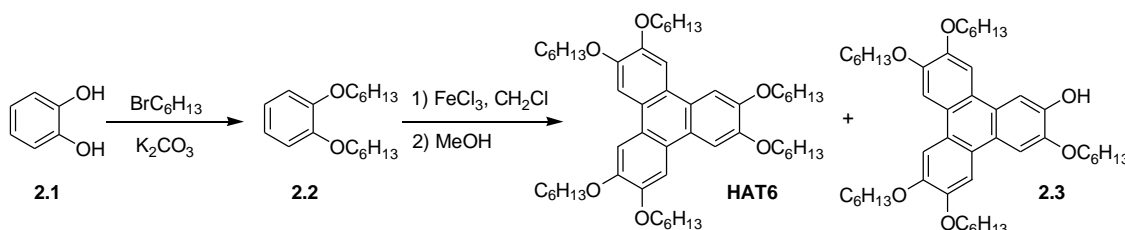
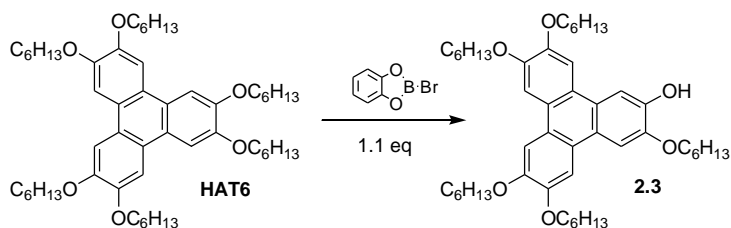
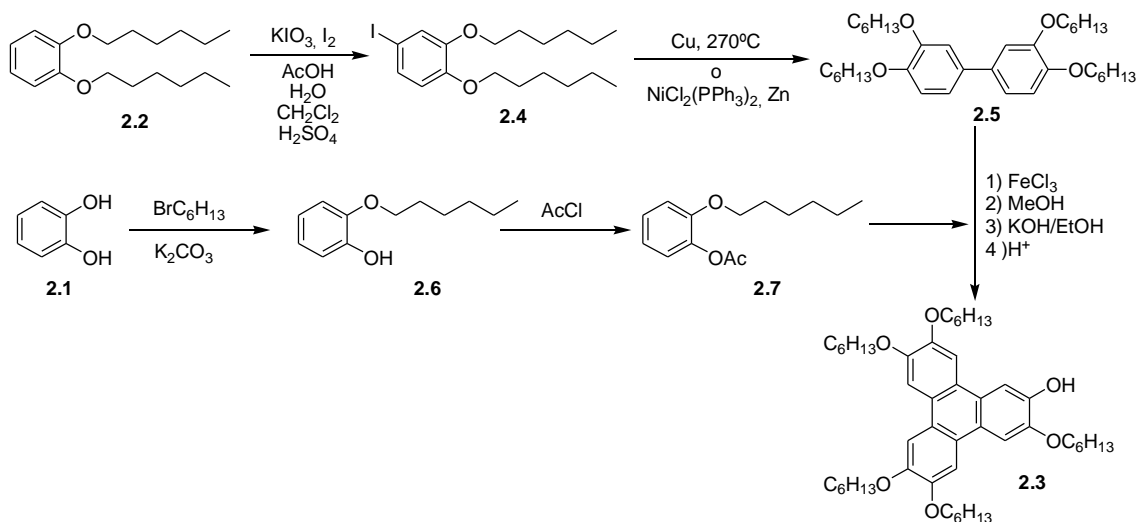


Figura 2.7: Síntesis de **HAT6**

Para sintetizar grandes cantidades de este derivado monoreactivo se utilizaron dos vías, una del tipo estadístico y una del tipo racional. La vía estadística utilizada (figura 2.8) consiste en el clivaje de una cadena hexilo utilizando cantidades estequiométricas de B-bromo-catecolborano²³, y requiere una difícil purificación cromatográfica dado que además del producto deseado se obtienen diversas cantidades de derivados difenólicos y trifenólicos, amén del trifenileno que queda sin reaccionar y del catecol que da el borano como residuo.

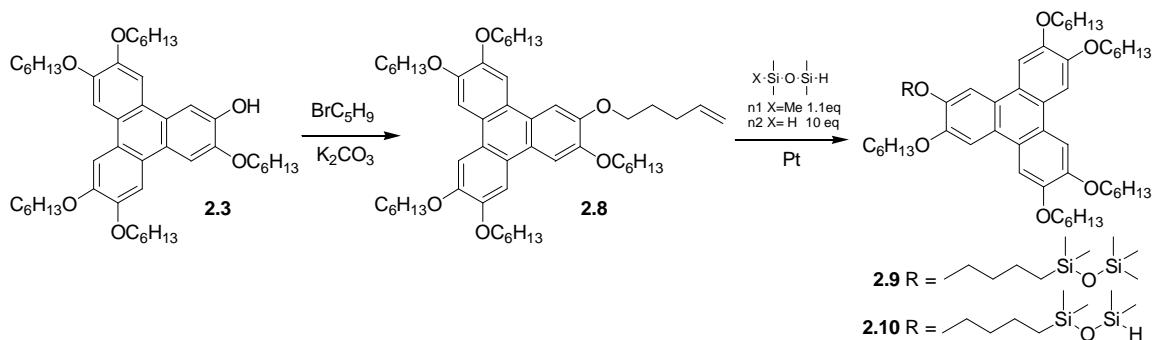
Figura 2.8: Síntesis estadística de el monofenol **2.3**

La vía racional (figura 2.9) requiere un número mayor de pasos, pero resulta conveniente ya que la purificación del producto final es más fácil; por otra parte, al ser más selectiva, menor proporción de los reactivos se pierde en productos no deseados. El dialcoxibenceno **2.2**, obtenido como se indicó anteriormente, se iodó en posición *para* a una de las cadenas alcoxi utilizando I_2/IO_3^- como iodante/oxidante²⁷. El ioduro de arilo **2.4** así obtenido se acopló para dar el bifenilo **2.5**, ya sea según la clásica reacción de Ullmann²⁸⁻³¹ o mediante un acoplamiento reductivo utilizando un complejo de Ni como catalizador y Zn como reductor³². Paralelamente, se sintetizó el fenol **2.6** mediante una reacción de Williamson utilizando un ligero exceso de bromuro de arilo, de modo de obtener como único otro producto el dialcoxibenceno **2.2** y nada del fenol **2.1**, ya que es difícil de separar por destilación, y este es el método de purificación de elección ya que se trabajó en la escala del multigramo. El éter-fenol **2.6** así obtenido se protegió utilizando cloruro de acetilo o anhídrido acético, para dar el éster **2.7**, que a continuación se acopló oxidativamente con el bifenilo **2.5**. Luego, si bien las condiciones de acoplamiento clivan casi la totalidad de los grupos acetato, el crudo obtenido se desprotegió en medio básico para dar el producto deseado **2.3**.

Figura 2.9: Síntesis racional de 3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenilen-2-ol (**2.3**)

El fenol **2.3** se alquiló utilizando 5-bromo-pent-1-eno y K_2CO_3 como base, obteniéndose el alqueno **2.8** en forma de copos blancos (esquema 2.10). Este alqueno se sometió a una reacción de hidrosililación con 1,1,1,3,3-pentametildisiloxano (**PMDS**), utilizando el catalizador de Karstedt, para dar el trifenileno-carbosiloxano **2.9**. De forma

similar se obtuvo el trifenileno-carbosiloxisilano **2.10** utilizando, en vez de **PMDS**, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (**TMDS**) en gran exceso, para evitar la formación de dímeros. Este compuesto contiene un grupo silano, por lo que es sensible a la luz y al aire y debe ser utilizado y almacenado con cierto cuidado.



Esquema 2.10: Síntesis del monoalqueno **2.8** y sus derivados siloxano y siloxisilano **2.9** y **2.10**

Síntesis del 3,6,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,7-diol y sus derivados

Con vistas a la síntesis de polímeros y elastómeros de cadena principal, encaramos la síntesis de un monómero difuncional. De los posibles isómeros bifuncionales de trifenileno, el isómero con las funciones en las posiciones 2 y 7 (c en la figura 2.3) es el que presenta una longitud mayor como segmento de cadena, por lo que el acoplamiento entre la conformación del ovillo polimérico y la disposición del monómero será mayor. La mayoría de las síntesis que se encuentran en literatura están orientadas a obtener el isómero 2,3^{15,25}, el 3,6³³ o, mediante estrategias estadísticas, mezclas de isómeros 2,7 y 2,6^{23,34,35}. Sólo se halla una vía^{15,36} en donde se sintetiza el isómero 2,7. Estas síntesis requieren de sucesivas protecciones y desprotecciones, y utilizan metilo como grupo protector de las funciones fenol. La remoción de este grupo requiere el uso de difenilfosfinuro de litio, reactivo pirofórico, tóxico y extremadamente costoso, por lo que se planeó una síntesis alternativa, con un solo paso de protección, que proporciona selectivamente el isómero deseado (figura 2.11).

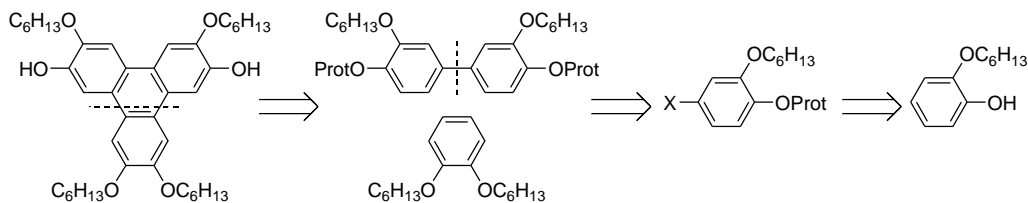


Figura 2.11: Retrosíntesis de 3,6,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,7-diol

El paso crítico en el esquema retrosintético es la obtención del 3,3'-dialcoxi-4,4'-dihidroxibifenilo protegido. Una búsqueda en la base de datos de Beilstein³⁷ provee solamente dos referencias para síntesis similares, en las que se sintetiza 3,3'-metoxi-4,4'-diacetoxibifenilo, utilizando el acoplamiento de Ullmann³⁸ o una oxidación enzimática³⁹. Se decidió utilizar en cambio un acoplamiento reductivo, utilizando un catalizador de níquel y zinc como reductor^{32,40}.

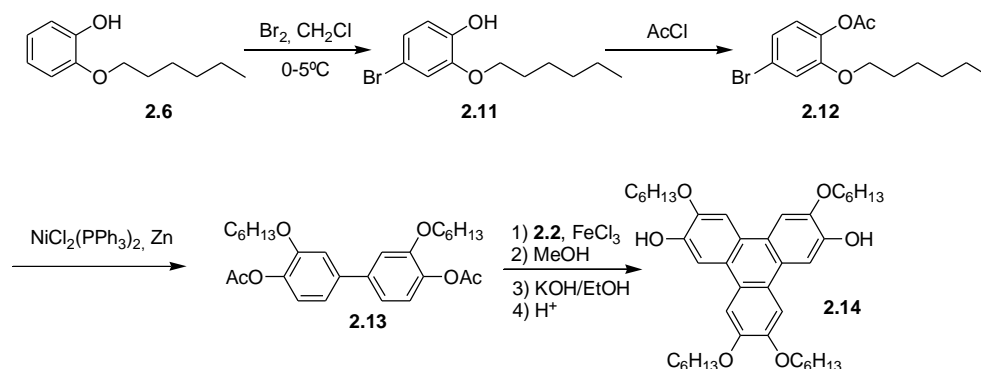


Figura 2.12: Síntesis de 3,6,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenilen-2,7-diol (**2.14**)

Así, el fenol **2.6** se bromó selectivamente en posición *para* utilizando Br₂ a bajas temperaturas para dar el bromofenol **2.11** (figura 2.12), y se protegió a continuación dando el acetato **2.12**. Este bromuro de arilo se acopló para dar, en rendimientos pobres a moderados, el bifenilo **2.13**; a su vez este bifenilo se acopló oxidativamente con el dialcoxibenceno **2.2** generando el núcleo trifeníleno. Si bien las condiciones de acoplamiento clivan casi la totalidad de los grupos acetato, es necesaria una posterior saponificación para desproteger totalmente al difenol **2.14**. Este compuesto es particularmente fotosensible y debe ser manipulado con especial cuidado.

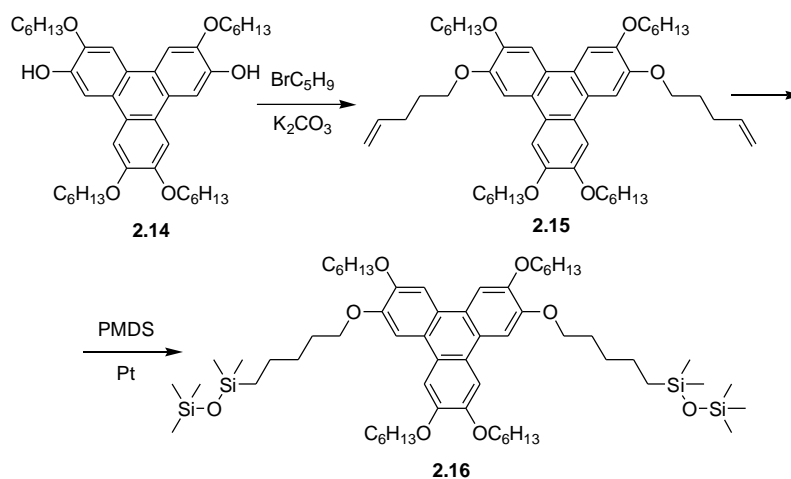


Figura 2.13: Síntesis de derivados de **2.14**

El fenol así obtenido se alquiló en condiciones estándar utilizando 5-bromo-pent-1-eno para dar el alqueno **2.15** (figura 2.13). Finalmente, la hidrosililación de este alqueno con **PMDS** permitió obtener el híbrido trifenileno-carbosiloxano **2.16**.

Síntesis de 3,6,11-tris(hexiloxi)trifenileno-2,7,10-triol, 3,7,11-tris(hexiloxi)trifenileno-2,6,10-triol y sus derivados

Para la síntesis de los dos isómeros tri-alcoxi-tri-hidroxi sustituidos se utilizaron técnicas estadísticas ya existentes en la bibliografía. Los métodos publicados utilizan B-bromo-catecolborano²³ o B-Br-9BBN²², bromoboranos voluminosos, para clivar selectivamente una sola cadena eter de cada par *orto* (figura 2.14). Estas técnicas se hallaban publicadas para hexaalcoxitrifenilenos sustituidos con cadenas pentilo, y resultaron apenas adecuadas para cadenas hexilo: aún con gran exceso de reactivo el clivaje no es completo y se aíslan pequeñas cantidades de productos difenólicos que dificultan la purificación.

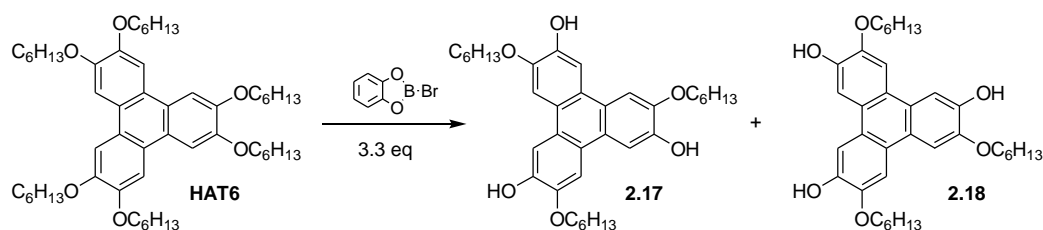


Figura 2.14: Síntesis de los trifenoles isoméricos **2.17** y **2.18**

El isómero C_{3b} (**2.17**) y el C_5 (**2.18**) se pueden separar fácilmente por cromatografía, ya que el diferente patrón de sustitución les confiere momentos dipolares muy distintos. De cada uno de estos fenoles se obtuvo el trisalqueno correspondiente mediante una reacción de formación de éteres de Williamson (figura 2.15), dando el alqueno **2.19**, en forma de copos blancos, y el alqueno **2.20**, que a diferencia del resto de los alquenos de este tipo precipita en forma de pequeñas agujas bien definidas. La hidrosililación de cada isómero con **PMDS** permitió obtener los trisalcoxi-triscarbosiloxi-trifenilenos **2.21** y **2.22** en forma de ceras blancas casi transparentes.

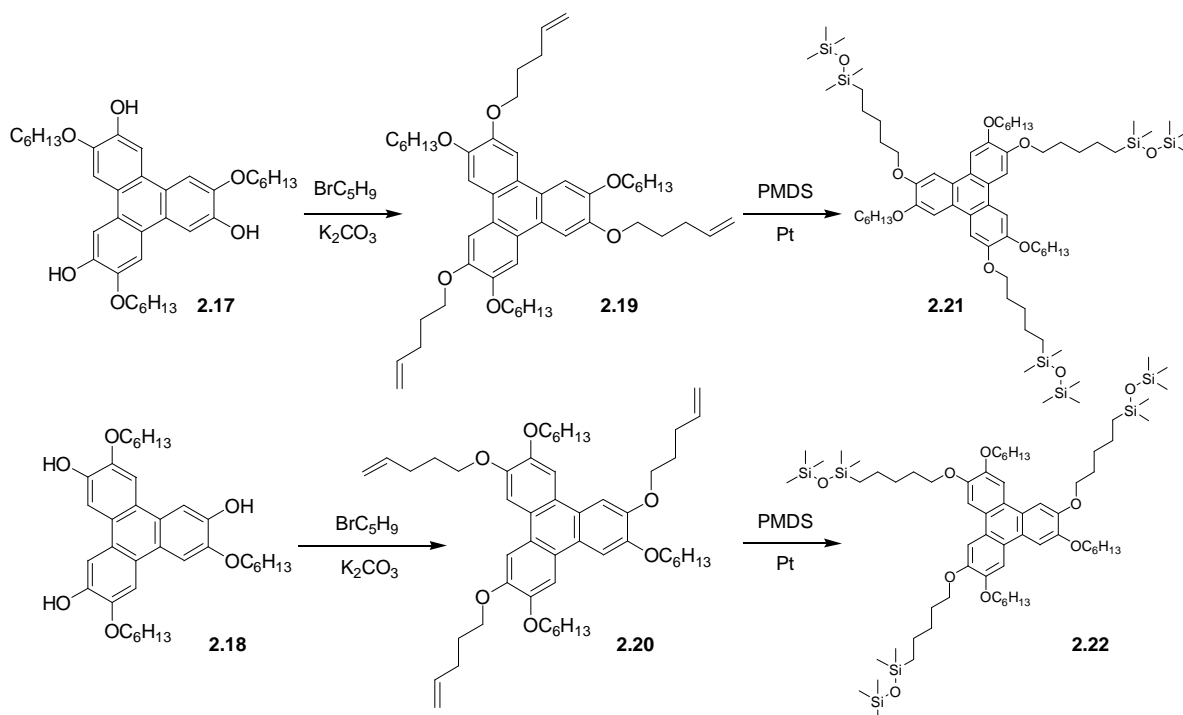


Figura 2.15: Síntesis de los derivados de los fenoles **2.17** y **2.18**

Síntesis del trifenileno-2,3,6,7,10,11-hexaol y sus derivados

Para obtener el hexaol, se sintetizó el hexametoxitriptenileno **HAT1** a partir de veratrol (**2.23**) comercial, en condiciones oxidativas similares a las utilizadas para el **HAT6** (figura 2.16). A continuación **HAT1** se demetiló exhaustivamente utilizando indistintamente tribromuro de boro⁴¹ o ácido bromhídrico⁴² (ver parte experimental) para dar el fenol **2.24**, que debe ser manipulado con precaución ya que se oxida fácilmente. La reacción de este derivado hexafuncional con 5-bromo-pent-1-eno permitió obtener el hexaalqueno **2.25** con rendimientos aceptables, a pesar de que la descomposición del reactivo fenólico fue evidente.

De esta reacción se pudo aislar en cantidades apreciables un subproducto que pudo ser identificado por RMN (¹H, ¹³C, COSY y HSQC) y MALDI-TOF como el trifenileno heptasustituído **2.26**.

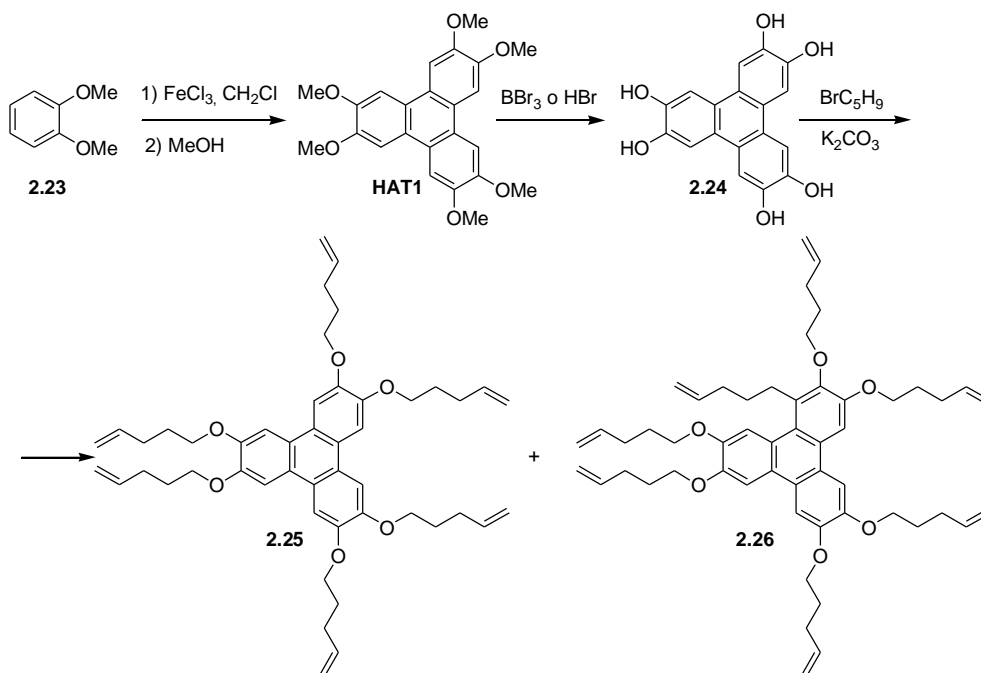


Figura 2.16: Síntesis de derivados del hexafluoreno **2.24**

Este compuesto se forma posiblemente por la cetonización de uno de los grupos fenólicos, dando un carbanión que participa en una sustitución nucleofílica desde la posición α (figura 2.17). La cetona así formada se protona y rearomatiza a continuación, participando luego en una nueva sustitución nucleofílica.

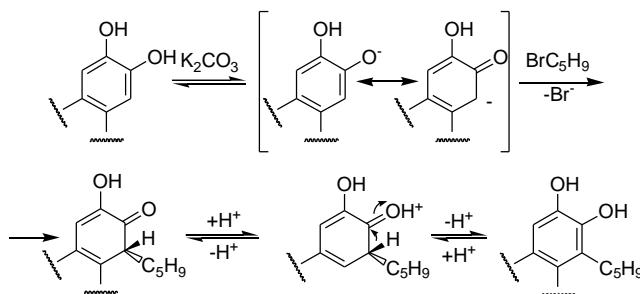
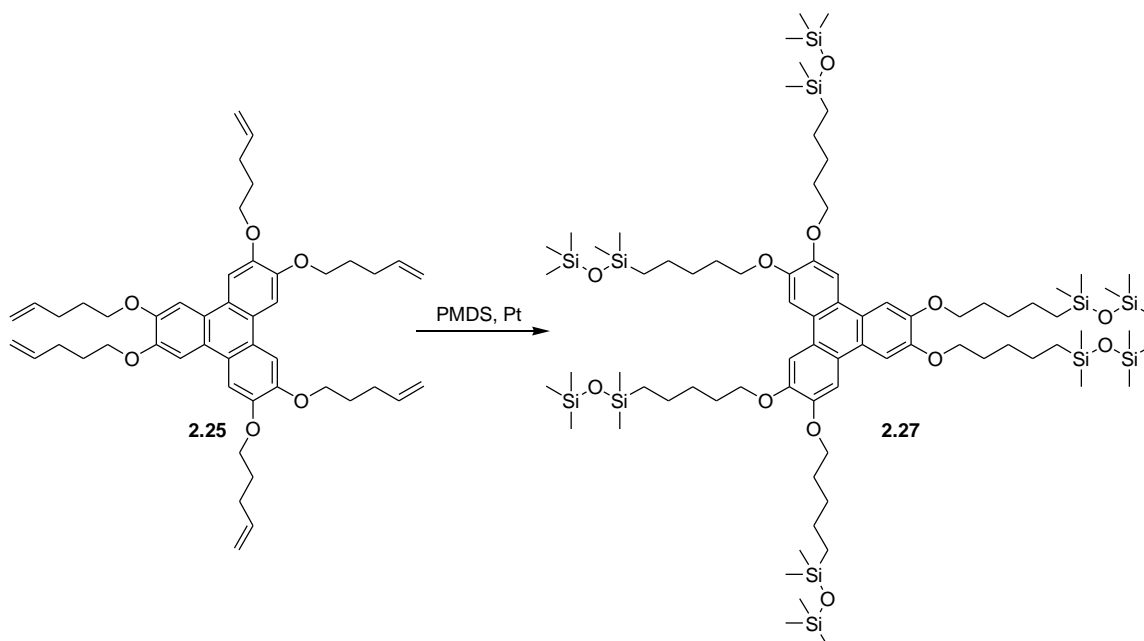


Figura 2.17: Mecanismo propuesto para la formación del compuesto **2.26**.

El hexafluoreno **2.25** fue sometido luego a una reacción de hidrosilación con exceso de **PMDS**, dando el producto **2.27** como una pasta pegajosa transparente (figura 2.18).

Figura 2.18: Síntesis del derivado siliado **2.27**.

Caracterización

Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

La resonancia magnética nuclear permite identificar el patrón de sustitución en el anillo trifeníleno y controlar las modificaciones a las cadenas laterales del mismo. El efecto del patrón de sustitución es mucho más marcado en la resonancia de ^{13}C que en la de ^1H . Dada la distinta simetría de las moléculas (figura 2.3), el número de señales que se espera en el espectro de RMN es distinto.

En el espectro ^1H , la zona aromática da información sobre el patrón de sustitución sobre el anillo de trifeníleno, mientras que la zona de campos altos da información sobre los sustituyentes. Analizaremos separadamente cada una de estas zonas (figura 2.19). Entre 7,6 y 8,5 ppm se encuentran las señales de los protones directamente unidos al centro aromático: el número de señales y su distribución es característica de cada isómero, confirmando la sustitución sobre el anillo. Este tipo de caracterización es una herramienta fundamental en las síntesis estadísticas, donde se obtiene más de un producto. En la zona de campos altos, entre 6,0 y 0,0 ppm, se encuentran las señales correspondientes a los protones de las cadenas laterales que rodean al núcleo aromático, y puede separarse en 4 subzonas donde tienen lugar señales características de cada tipo de cadena.

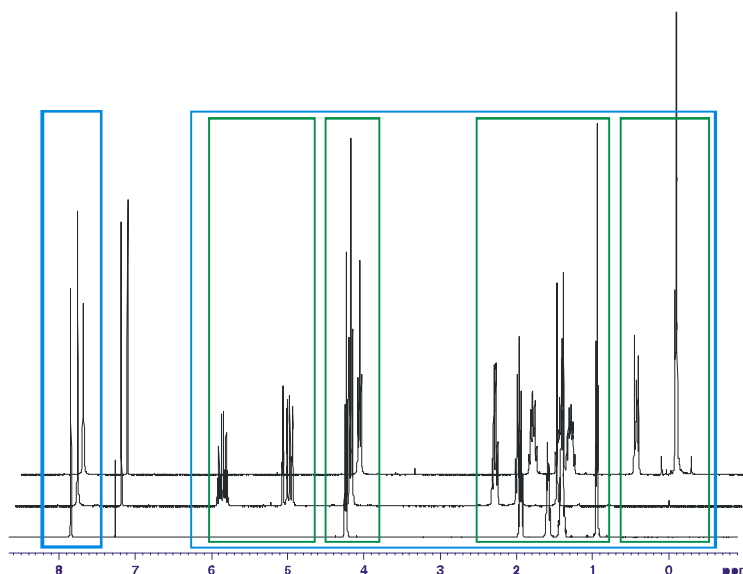


Figura 2.19: Distribución de las señales en los espectros ^1H -RMN.

Es conveniente analizar también al espectro de ^{13}C dividiéndolo en dos grupos de señales: a desplazamientos mayores a 77 ppm aparecen las resonancias “insaturadas”, correspondientes al anillo y a los dobles enlaces; por debajo de 77 ppm las correspondientes a las cadenas. Las señales en los espectros RMN correspondientes a carbonos y protones del anillo, y las correspondientes a carbonos y protones de las cadenas se discutirán por separado.

Señales correspondientes a átomos del anillo trifeníleno

El número y la posición de señales correspondientes al anillo de trifeníleno, tanto en RMN de ^1H como de ^{13}C , es característico de cada isómero. Las diferencias halladas entre los distintos patrones de sustitución son tanto más marcadas cuanto más difieren entre sí los sustituyentes del anillo: los compuestos con grupos fenólicos libres muestran una dispersión mayor en las señales que en los compuestos con grupos éter de distinta naturaleza (alcanos y alquenos, etc).

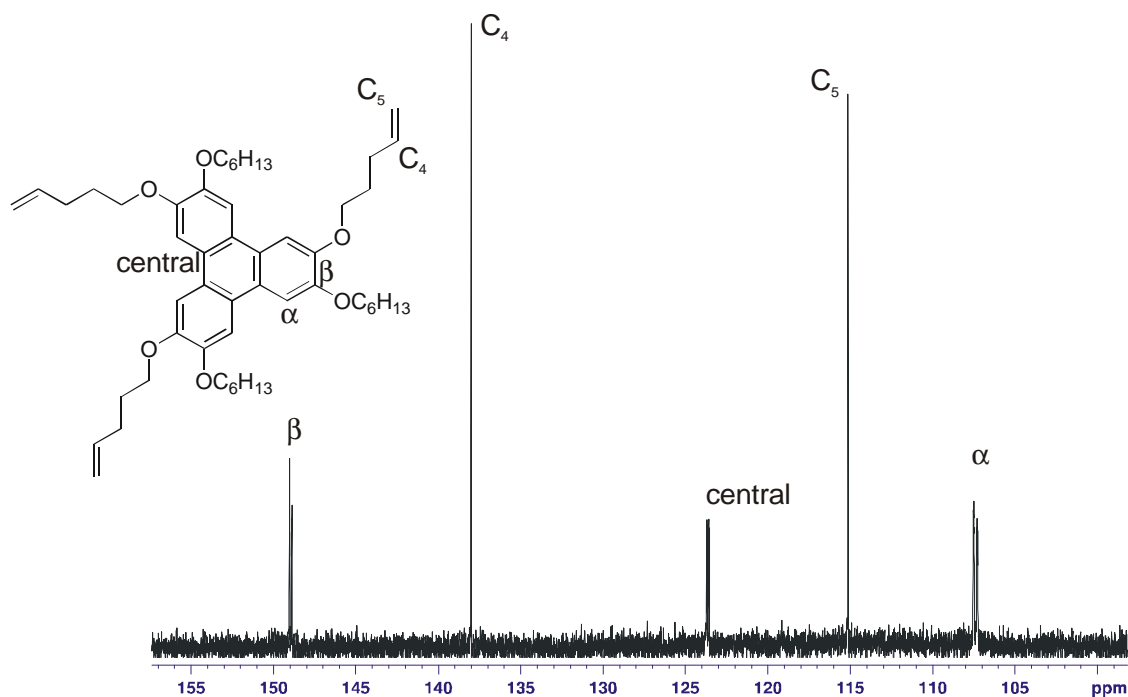


Figura 2.20: Zona de campos bajos del espectro de ^{13}C del compuesto **2.20**

Se presentan en la tabla 2.1, a modo de ejemplo, las posiciones de las señales en distintos compuestos seleccionados. Para las posiciones de las señales del resto de los compuestos véase el capítulo experimental.

Tabla 2.1: Desplazamientos de ^{13}C y ^1H del núcleo trifeníleno.

Compuesto	C_β	C_α	$\text{C}_{\text{central}}$	H
HAT6	148,97	107,35	123,60	7,84
2.25	148,89	107,43	123,63	7,83
2.27	149,02	107,48	123,67	7,84
2.14*	148,89; 145,71; 145,16	107,30; 106,41; 104,14	123,90; 123,17; 122,93	7,96; 7,82; 7,74
2.3	149,17; 149,03; 148,84; 148,77; 145,84; 145,27	107,67; 107,48; 107,3(2); 106,51; 104,36	123,95; 123,72; 123,64; 123,57; 123,22; 122,97	7,96; 7,83-7,82(4); 7,78
2.26	150,43; 149,26; 148,79; 148,00; 147,57; 147,36	112,31; 108,37; 107,67; 107,04; 104,36	126,90; 124,67; 124,61; 124,40; 124,33; 123,99	7,88; 7,81; 7,80; 7,78; 7,74

*La posición de las señales en el espectro ^1H de este compuesto depende de la concentración

En el espectro de ^{13}C , dentro de la zona de campos bajos, los carbonos correspondientes a distintas posiciones del anillo presentan señales generalmente en el mismo lugar (figura 2.20): alrededor de 149 ppm aparecen los carbonos β de los anillos,

unidos a oxígeno, aproximadamente a 124 ppm los carbonos internos del anillo trifenileno, y aproximadamente a 107 ppm el carbono α del anillo, unido al protón. En esta zona, a alrededor de 138 ppm y de 115 ppm, aparecen también las señales correspondientes a los carbonos de los dobles enlaces terminales de las cadenas.

El número de señales correspondientes a los átomos de carbono y de hidrógeno del anillo está dado por la simetría de la molécula: en los compuestos de simetría D_{3h} (**HAT6**, **2.25** y **2.27**, con 6 sustituyentes iguales) se observa una única señal para cada tipo de protón y carbono. Al bajar la simetría, comienzan a distinguirse los distintos protones y carbonos correspondientes al anillo.

En orden de simetría, continúan las moléculas con simetría C_{3h} , derivadas del fenol **2.17**. En estos compuestos se observan 2 señales para cada tipo de carbono y para los protones.

Luego, los compuestos derivados del fenol **2.14**, con simetría C_{2v} . En estos compuestos se observan 3 señales distintas para los protones aromáticos y para cada uno de los 3 distintos tipos de carbono del anillo (ver figura 2.21). En este caso, el dialqueno **2.15** presenta también dos señales para los protones aromáticos a 7,84ppm y 7,83ppm, en relación de intensidades 2:1. Posiblemente los protones aledaños a cadenas alquilo presentan resonancias a desplazamientos equivalentes (7,84ppm), mientras que los vecinales a cadenas alqueno a otro desplazamiento.

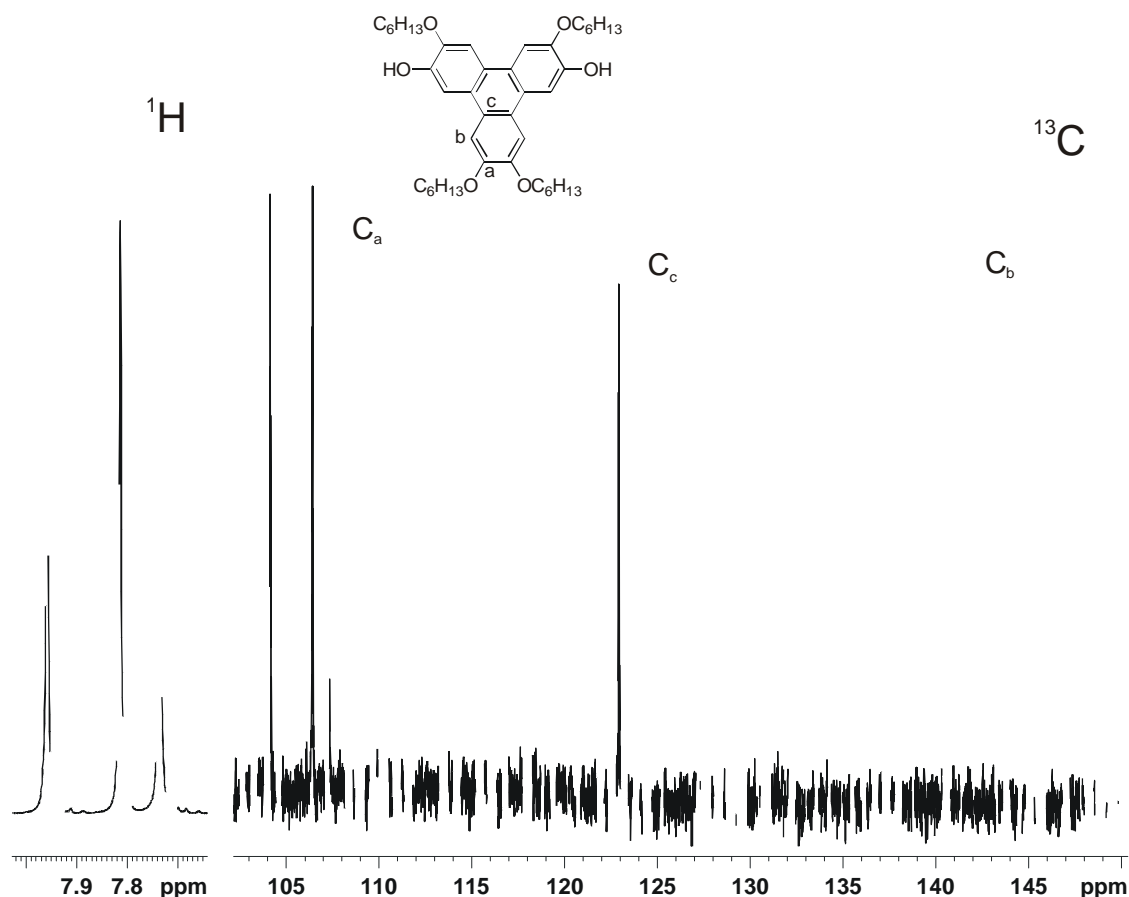


Figura 2.21: Zona aromática de los espectros RMN de ^{13}C y 1H del compuesto **2.14**

En los trifenilenos monosustituídos y en el trifenol asimétrico, de simetría C_{3v} , no hay protones ni carbonos del anillo equivalentes. Así el espectro ^1H RMN de **2.18** muestra 6 señales distintas en la zona aromática, mientras que en el espectro del fenol **2.3** las señales se resuelven parcialmente. En el caso de los compuestos **2.8**, **2.9**, y **2.10** se observa una única señal correspondiente a los 6 protones aromáticos, ya que el entorno próximo al anillo es prácticamente de simetría D_{3h} . Un efecto similar se observa en las señales correspondientes a los carbonos del anillo: en el monofenol **2.3**, se distinguen los 6 carbonos β entre 145,27 y 149,17ppm, los 6 carbonos centrales entre 123,95 y 122,97ppm y se observan 5 señales entre 107,67 y 104,36ppm, una del doble de intensidad que las demás, correspondientes a los carbonos α . En el espectro del compuesto **2.8**, en cambio, se observa una única señal para cada tipo de carbono.

En el extremo de menor simetría se halla el compuesto **2.26**: los sustituyentes en posición α provocan la pérdida de planaridad y por lo tanto del plano de simetría del centro aromático⁴³⁻⁴⁵, torciendo al anillo de forma helicoidal; este compuesto es en realidad una mezcla racémica de dos isómeros que presentan diferente helicidad. En los espectros de este compuesto se distinguen las señales correspondientes a los 5 protones aromáticos y a cada uno de los 18 carbonos del anillo.

Señales correspondientes a átomos de las cadenas laterales

En el espectro ^1H las señales correspondientes a las cadenas se hallan entre 6,0 y 0,0 ppm. Esta región se puede separar en 4 zonas más pequeñas: la correspondiente a dobles enlaces y protones unidos a heteroátomos, entre 6,0 y 4,6 ppm; la correspondiente a metilenos aledaños a la unión éter, entre 4,2 y 4,3 ppm, la correspondiente al resto de los metilenos entre 2,5 y 0,9 ppm; y la correspondiente a protones vecinos a un silicio entre 0,7 y 0,0 ppm.

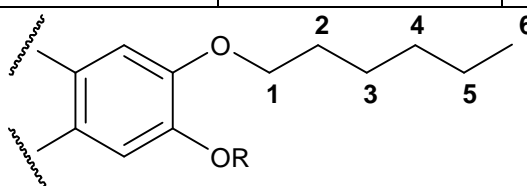
Las cadenas laterales alquilo, alqueno y carbosiloxano dan señales diferenciadas en el RMN que permiten controlar el avance de las reacciones y la pureza de los productos. Se discutirán como referencia los espectros de los compuestos hexakis(hexiloxi)trifenileno (**HAT6**), hexakis(pent-4-eniloxi)trifenileno (**2.25**) y hexakis-[5-(1,1,3,3,3-pentamethyl-disiloxanil)-pentiloxi]trifenileno (**2.27**), en los que las 6 cadenas son equivalentes, y a continuación los compuestos con más de un tipo de cadena.

Hexakis(hexiloxi)trifenileno (**HAT6**)

Las cadenas alquilo presentan en el espectro ^1H señales diferenciadas para los protones unidos a los carbonos 1, 2, 3 y 6. Las señales correspondientes a los metilenos 4 y 5 están superpuestas dando un multiplete complejo entre 1,37 y 1,43ppm.

Tabla 2.2: Señales en RMN correspondientes a las cadenas hexiloxi

Carbono	$\delta^1\text{H}$	Multiplicidad, J/Hz	$\delta^{13}\text{C}$
1	4,24	t / 6,6	69,70
2	1,98	q / 7,1	29,41
3	1,59	m	25,84
4	1,37-1,43	m	31,68
5	1,37-1,43	m	22,65
6	0,94	t / 7,1	14,03



En el espectro de ^{13}C , todos los carbonos de las cadenas hexiloxi se resuelven, quedando las señales del carbono unido a oxígeno (69,7 ppm) y del metilo (14,0 ppm) separadas del resto de las señales, agrupadas entre 22,6 y 31,7 ppm (ver figura 2.22).

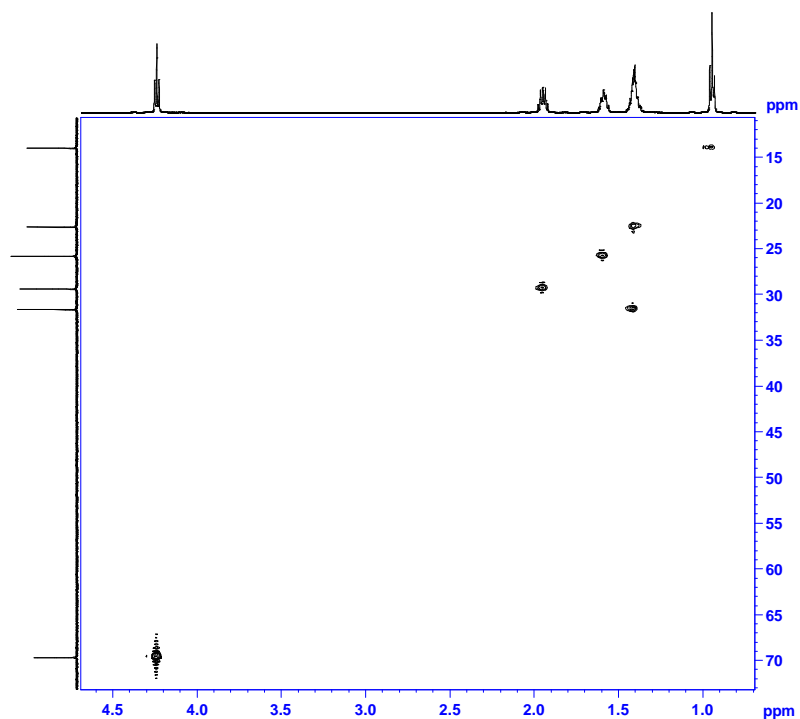


Figura 2.22: Espectro HSQC de las cadenas hexiloxi.

Hexakis(pent-4-eniloxi)trifenileno (2.25)

Las cadenas pent-4-eniloxi presentan señales distintas para cada grupo de protones, siendo característico el conjunto de señales correspondientes al doble enlace terminal, con un doble doble triplete a 5,93 ppm y un par de dobles dobles triplete a 5,12 y 5,04 ppm.

Tabla 2.3: Señales en RMN correspondientes a las cadenas pent-4-eniloxi

Carbono	$\delta^1\text{H}$	Multiplicidad, J/Hz	$\delta^{13}\text{C}$
1	4,25	t / 6,5	68,87
2	2,05	q / 6,9	28,63
3	2,36	c / 7,2	30,24
4	5,94	ddt / 17,0; 10,2; 6,7	137,92
5-cis	5,04	ddt / 10,2; 1,9; 1,2	115,16
5-trans	5,12	dc / 17,1; 1,7	

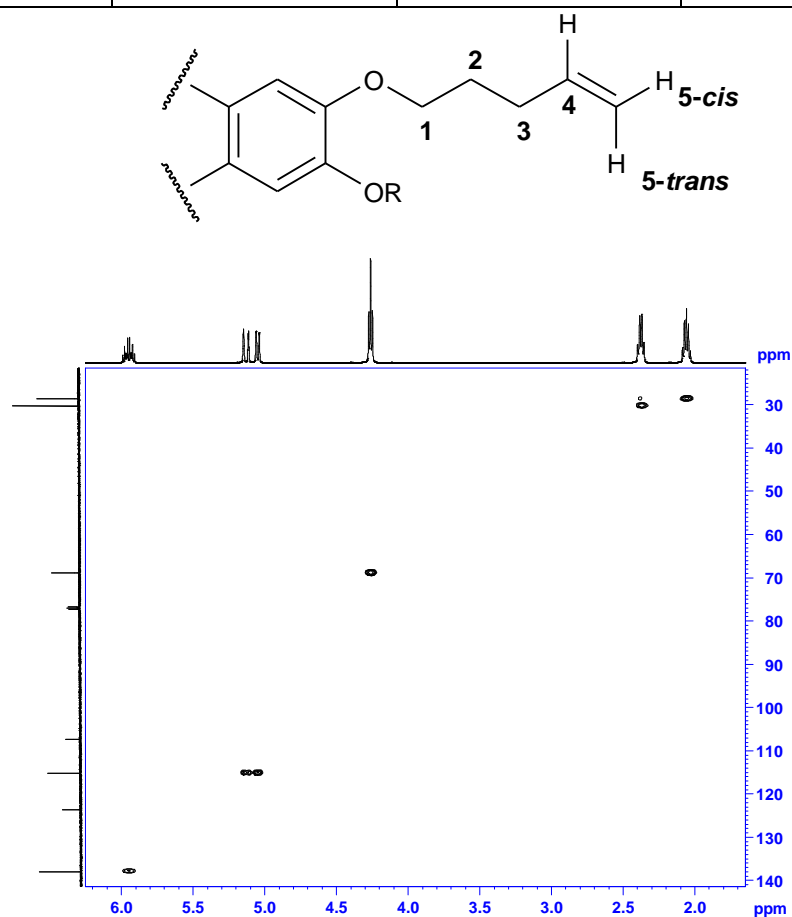


Figura 2.23: Espectro HSQC de las cadenas pent-4-eniloxi. Las señales del espectro ^{13}C a 107 y 123ppm corresponden al anillo de trifenileno

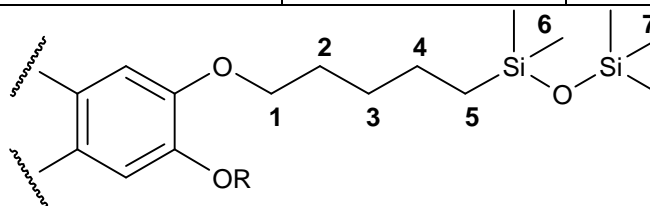
En el espectro de ^{13}C , se observan a 137,92 y 115,16 ppm las señales características de los carbonos del doble enlace, y nuevamente el C del éter a 68,87 ppm, un desplazamiento con diferencias pequeñas pero significativas respecto a las presentadas por el compuesto **HAT6**.

Hexakis-[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)-pentiloxi]trifenileno (**2.27**)

Las cadenas carbosiloxano presentan señales similares a las alquilo, excepto por las señales correspondientes al carbono 5 y al grupo siloxano. En el espectro de ^1H , este metileno presenta un triplete a 0,59 ppm; los metilos unidos a silicio presentan señales a 0,06 ppm (silicio unido a metileno) y 0,07 ppm (silicio terminal). En el espectro de ^{13}C , el metileno unido al silicio presenta su resonancia a 18,3 ppm, y los metilos a 0,3 y 1,9 ppm.

Tabla 2.4: Señales en RMN correspondientes a las cadenas 5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)-pentiloxi

Carbono	$\delta^1\text{H}$ / ppm	Multiplicidad, J/Hz	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm
1	4,22	t / 6,7	69,68
2	1,95	q / 7,2	29,28
3	1,60	q / 7,6	29,84
4	1,45	m	23,18
5	0,59	t	18,34
6	0,06	s	0,32
7	0,07	s	1,94



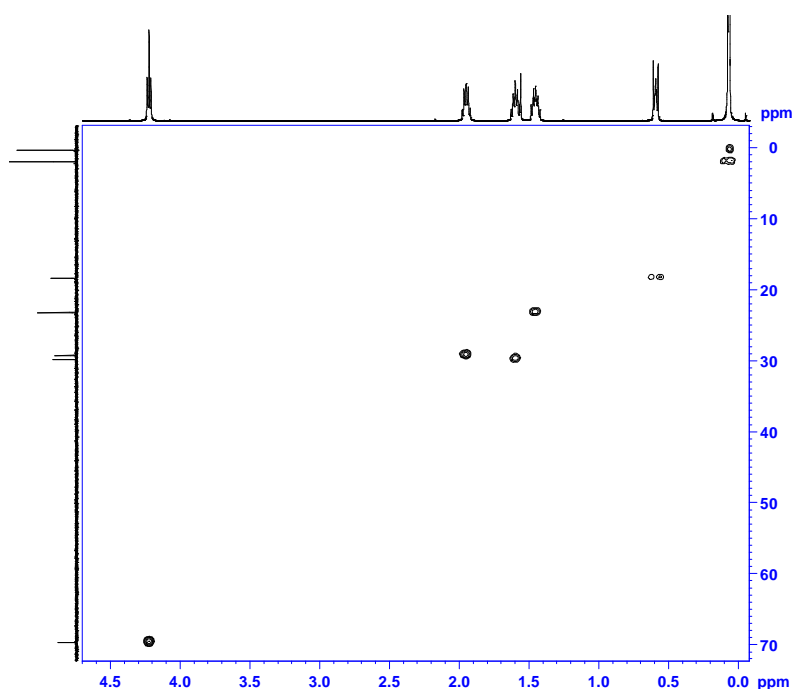


Figura 2.24: Espectro HSQC de las cadenas carboxilato

Compuestos con más de un tipo de cadena

Los espectros de los compuestos que tienen distintos tipos de cadenas resultan de la superposición de los espectros correspondientes a cada cadena, con las intensidades relativas correspondientes al número de cadenas de cada tipo. Como ejemplo se presenta en la figura 2.25 el espectro HSQC de **2.20**, superpuesto con los de **HAT6** y **2.25**.

Sin importar la naturaleza de la cadena, los protones del grupo éter son los únicos que presentan alguna diferencia apreciable cuando cambia el grupo vecino o el patrón de sustitución sobre el anillo. Por ejemplo en el espectro ^1H de **2.15** se observan 3 señales ^1H correspondientes a los metilenos de los grupos éter: una correspondiente a los hexilos vecinales entre sí, otra correspondiente a los hexilos vecinales a pent-4-enilos y otra a los pent-4-enilos.

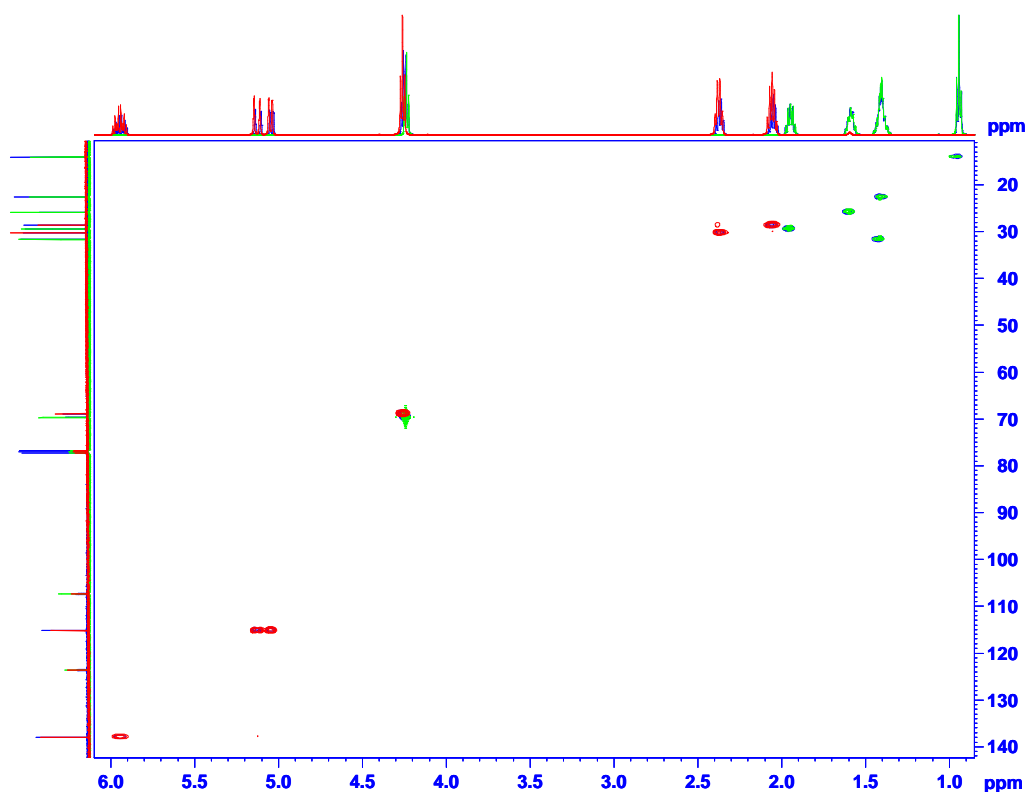


Figura 2.25: Espectros superpuestos. En azul **2.20**, en verde **HAT6** y en rojo **2.25**

En el caso de los fenoles, la formación de puentes hidrógeno intramoleculares modifica sensiblemente el desplazamiento de los metilenos del grupo éter. En estos compuestos el desplazamiento es sensible a la concentración de la muestra, posiblemente por la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares.

El compuesto **2.10** es el único que presenta una señal que no corresponde a ninguna de los tres tipos de cadenas discutidos: un septuplete a 4,7 ppm, correspondiente al protón unido directamente a silicio.

MALDI-TOF

Los compuestos se analizaron por MALDI-TOF, y en algunos casos por ESI y FAB. Al ser fácilmente ionizables y presentar absorción a la longitud de onda del láser del equipo utilizado (327 nm, láser de N_2), los hexaalcoxitrifenílenos pueden ser estudiados por desorción laser-TOF, sin necesidad de utilizar matriz. Sin embargo el uso de ditranol mejora la sensibilidad notablemente. En ambos casos, la señal observada corresponde a la pérdida de un electrón y no a la protonación.

En todos los compuestos se observó la distribución isotópica correcta a la masa esperada. El compuesto **2.10** presenta, además del las señales correspondientes a la molécula, una señal, de aproximadamente un 5% de intensidad respecto al pico base, que corresponde a la existencia de un grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ extra (figura 2.27). La aparición de este compuesto puede deberse a una reacción lateral de la hidrosililación o a la presencia de pequeñas cantidades de 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano en el **TMDS**. Se realizó un estudio por CG del siloxano comercial que confirmó la presencia de este homólogo de longitud de cadena mayor en aproximadamente la misma proporción.

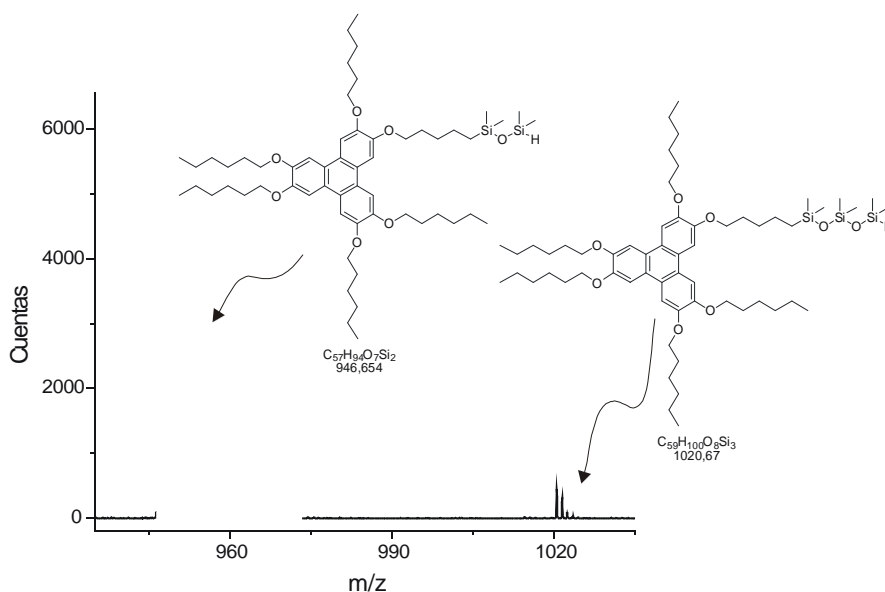


Figura 2.27: Espectro MALDI-TOF del compuesto **2.10**

Comportamiento térmico

El comportamiento térmico y las propiedades mesomorfas de todos los hexakis(alcoxi)trifenilenos sintetizados se estudiaron por análisis termogravimétrico (TGA), microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El análisis por TGA mostró que los compuestos estudiados son térmicamente estables hasta aproximadamente 200°C. Los resultados obtenidos por las otras técnicas se presentan separadamente.

Microscopía óptica

En la figura 2.28 se presentan algunas de las texturas típicas obtenidas en el microscopio.

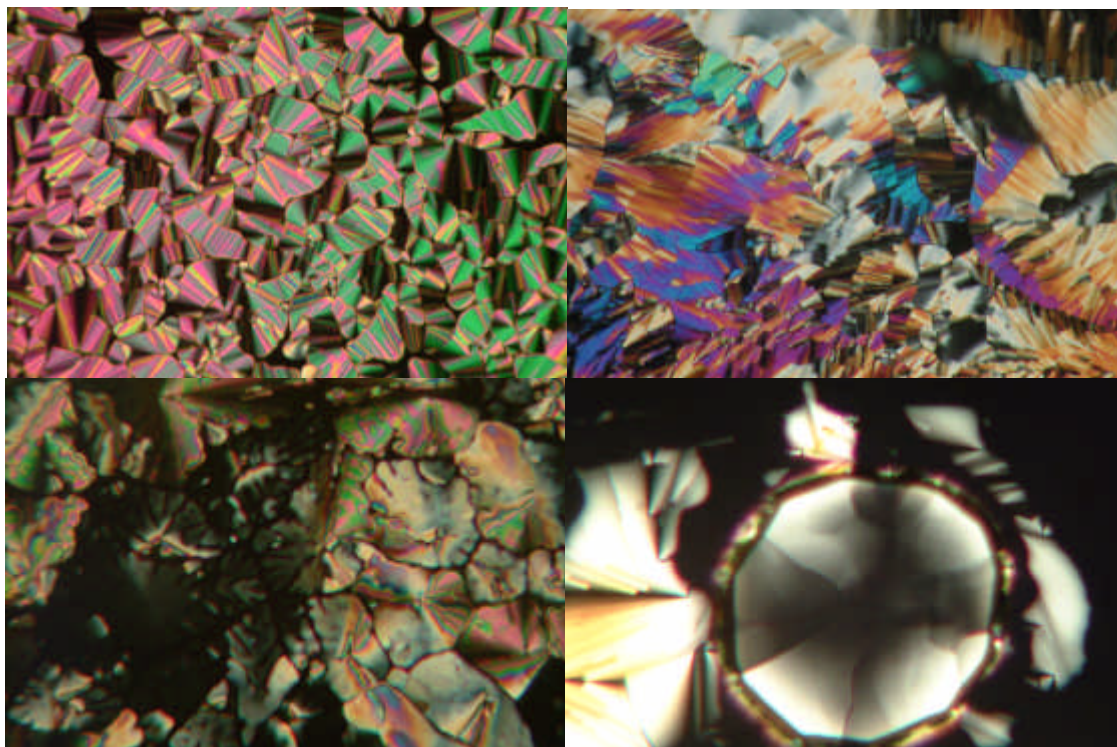


Figura 2.28: Texturas típicas observadas al microscopio. De arriba abajo y de derecha a izquierda: **2.15** a 96 y 90°C, **2.9** a 75°C y una ampliación de **2.19** a 93°C

Las texturas obtenidas son consistentes con fases columnares hexagonales, presentando grandes áreas homeotrópicas. Al enfriar desde la fase isotrópica, se observa generalmente el crecimiento de monodominios dendríticos y texturas del tipo *fan-shaped*, *pseudo focal-conic*⁴⁶, comunmente observadas en compuestos de este tipo.

En algunos compuestos, como **2.19** y **2.20**, se observó la formación de pseudocristalitas hexagonales, demostrando una alta tensión superficial y dando una muestra macroscópica de la estructura interna del material (última fotografía en la figura 2.28).

DSC

Los experimentos de DSC se realizaron a 5 y 2°C/min, y mostraron por lo menos 2 transiciones de fase para todos los compuestos estudiados. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 2.5; todas las temperaturas de transición medidas coinciden, dentro del error experimental, con las observadas en el microscopio.

En líneas generales, el comportamiento de los alquenos y de los siloxanos es muy diferente: los siloxanos tienen una cinética de cristalización mucho más lenta, sobreenfriando más que los alquenos antes de cristalizar, e incluso vitrificando sin cristalizar aún a velocidades de enfriamiento de 2°C/min.

Alquenos

Todos los alquenos presentan un comportamiento similar: una transición de fase $Cr^? Col_h$ a temperaturas que van desde los 54°C a los 78°C y una $Col_h^? I$ alrededor de 96°C. Al enfriar, la transición de la fase isotrópica a la columnar ocurre prácticamente a la misma temperatura que durante el calentamiento. La transición a la fase cristalina, en cambio, se

produce a menor temperatura que durante la rampa de temperatura ascendente (figura 2.29), dependiendo la diferencia de la velocidad de enfriamiento.

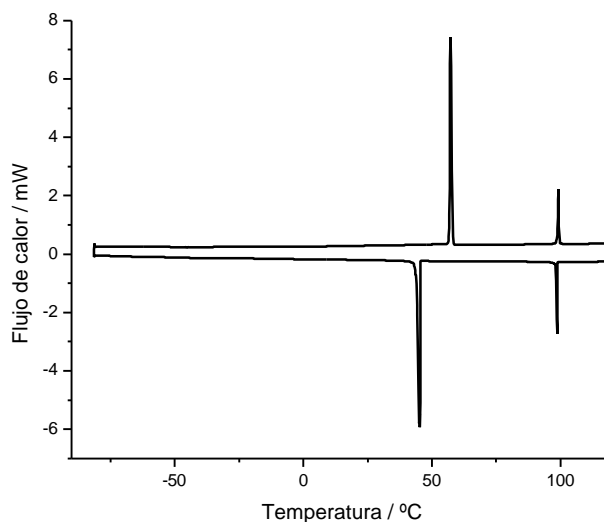


Figura 2.29: Traza de DSC del alqueno **2.8**

Este comportamiento es común en cristales líquidos de viscosidad moderada, ya que las fluctuaciones en las fases isotrópica y cristal líquido son amplias, mientras que el pasaje a la fase cristalina requiere de núcleos de cristalización. La única excepción a este comportamiento es el compuesto **2.25**, que en el primer calentamiento presenta una transición de fase Cr-Cr. Esta transición no se presenta en los subsecuentes ciclos de calentamiento-enfriamiento, por lo que puede suponerse que el polimorfo obtenido luego de la síntesis (recristalizado de etanol) no es el más estable termodinámicamente. Los dos isómeros **2.19** y **2.20** presentan temperaturas de fusión distintas y de isotropización similares. Esto indica que la simetría de la molécula, como es de esperar, juega un papel importante en la transición Cr[?] Col_h, ya que la conformación y empaquetamiento controlan las interacciones presentes en la fase Cr. Que la transición Col_h[?] Iso sea independiente de la geometría de sustitución sugiere que en la fase Col la molécula se comporta como un disco uniaxial, y que la orientación relativa de una molécula con la siguiente no guarda correlación alguna. Más aún, las temperaturas y entalpías de esta transición son equivalentes en todos los alquenos, lo que está de acuerdo con la imagen que se tiene de las mesofases columnares, en las que las cadenas laterales se encuentran en un estado similar al que se encuentran en la fase isotrópica, mientras que la interacción entre los centros mesogénicos mantiene a las columnas ensambladas; la entalpía de transición corresponde en todos los compuestos casi exclusivamente a la ruptura de las interacciones entre los centros aromáticos.

Tabla 2.5: Temperaturas y entalpías de transición.

Compuesto	Temperaturas / °C y entalpías / kJ/mol de transición
2.8	Cr 56,9(37,9) Col 99,2(5,7) I
2.9	Cr 43,0(41,2) Col _h 76,4(2,7) I
2.10	Cr 41,6(41,2) Col _h 74,5(2,8) I
2.15	Cr ₁ 52,83(28,4) Cr ₂ 59,22(9,1) Col 96,67(4,9) I
2.16	Cr 28,95 (32,58J/g) Col _h 78,31()
2.19	Cr 64,8(39,6) Col 95,8(4,8) I
2.20	Cr 47,7(37,3) Col 96,4(4,8) I
2.21	PCr 31,2 Col _h 86,0(5,8) I [G -64,3]
2.22	Cr 2,5(32,3) Col _h 83,3(5,5) I
2.25	Cr 78,3(33,3) Col 97,1(4,3) I
2.27	Cr -19 Col _h 52,6(5,3) I [G -76,1]

Cr: Cristalino Col_h: Columnar hexagonal

PCr: Parcialmente cristalino Am: Amorfo

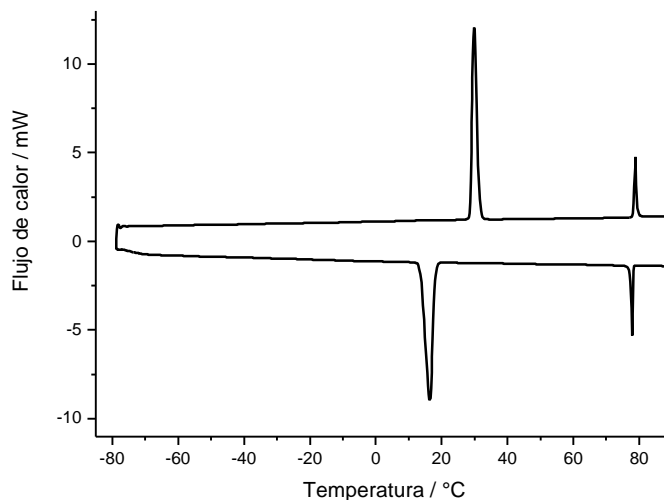
I: Isotrópico

Entre el tipo de fases se consignan la temperatura de transición en °C y, entre paréntesis, la entalpía de transición en kJ mol⁻¹.

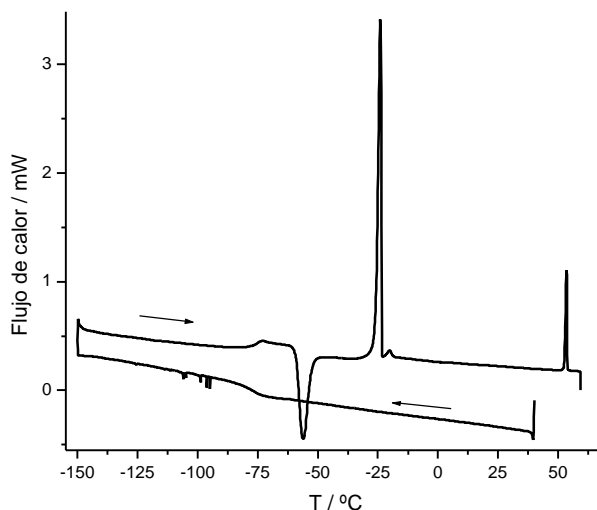
Siloxanos.

El comportamiento de los compuestos con cadenas siloxano depende fuertemente de la geometría y del número de grupos siloxano que posea la molécula. En comparación con los alquenos, las temperaturas de transición disminuyen y la cinética de cristalización se hace más lenta.

Los dos trifenilenos con un solo grupo siloxano (**2.9** y **2.10**) y con dos grupos siloxano en posiciones 2 y 7 (**2.16**) presentan, al igual que los alquenos, dos transiciones de fase durante los ciclos de calentamiento/enfriamiento (figura 2.30), correspondientes a una transición Cr[?] Col_h y a una transición Col_h[?] I. Al enfriar, se observa la transición Col_h[?] Cr, mostrando una cinética de cristalización similar a la de los alquenos, con un sobreenfriamiento ligeramente mayor.

Figura 2.30: DSC del disiloxano **2.16** a 5°C/min

El compuesto **2.27**, con 6 cadenas siloxano, tiene un interesante comportamiento térmico (figura 2.31). La transición Col_h I tiene lugar a 52,7°C, resultando perfectamente reversible. Sin embargo al enfriar, aún a una velocidad de 2°C/min, el compuesto no cristaliza, sino que presenta una transición vítrea a -77°C y ningún otro cambio incluso hasta los -150°C. Al aumentar la temperatura se observa la misma transición vítrea, seguida por un proceso exotérmico a -59,1°C, asignado en base a la magnitud del ΔH asociado a una cristalización fría. La fusión de esta fase tiene lugar a -25,8°C, nuevamente con un ΔH consistente con la transición de una fase cristalina a una cristal líquida. A -20,1°C tiene lugar una nueva transición endotérmica, cuyo ΔH depende de la velocidad de calentamiento. Esta transición corresponde posiblemente a la fusión de pequeñas cantidades de otro polimorfo: si fuese una transición mesofase-mesofase su ΔH sería el mismo independientemente de la velocidad de calentamiento.

Figura 2.31: DSC del compuesto **2.27**

Los isómeros **2.21** y **2.22**, con tres cadenas carboxiloxano y tres cadenas alquilo cada uno, muestran diferencias importantes en su comportamiento; el isómero de simetría C_s **2.22** presenta el mismo comportamiento que los alquenos: una transición $Cr \rightarrow Col_h$ a $2,44^\circ\text{C}$ y una transición $Col_h \rightarrow I$ a $83,3^\circ\text{C}$. En cambio **2.21**, el isómero de simetría C_3 , funde en un primer ciclo de alta temperatura a $31,2^\circ\text{C}$, dando una señal ancha que sugiere una cristalización parcial, e isotropiza a $86,0^\circ\text{C}$. Al enfriar se observa la transición $I \rightarrow Col_h$, pero ninguna señal correspondiente a la cristalización. En los ciclos de bajas temperaturas (figura 2.32) se observa en cambio, a $-47,0^\circ\text{C}$, un proceso caracterizado por una señal ancha seguida de un cambio en la línea de base. Esta señal, al calentar nuevamente, se resuelve en una transición vítrea a $-64,3^\circ\text{C}$ seguida de un proceso endotérmico a $-45,2^\circ\text{C}$. Luego no se observan procesos de cambio de fase hasta la transición $Col_h \rightarrow I$, a la misma temperatura que se había observado en el primer calentamiento. Es interesante notar que estos dos isómeros presentan temperaturas de isotropización similares pero no iguales ($86,0^\circ\text{C}$ y $83,3^\circ\text{C}$), sugiriendo que aunque en la fase columnar las cadenas están totalmente desordenadas, las interacciones presentes en la fase cristal líquido de ambos compuestos no son iguales en magnitud.

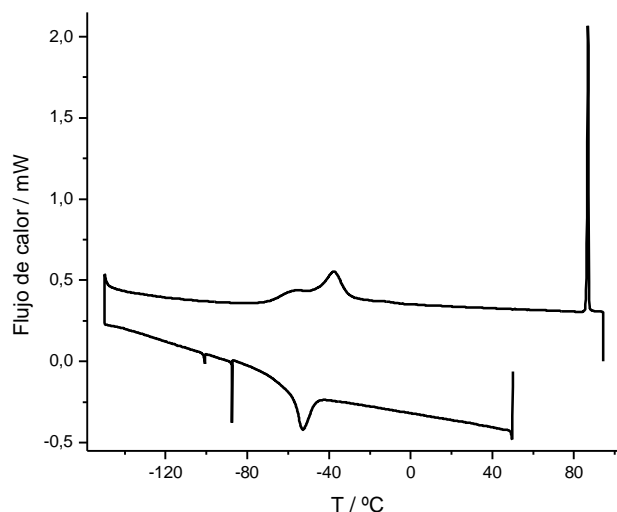


Figura 2.32: Traza del DSC de 2.21

Difracción de rayos X - estructura de la fase CL

La estructura de la fase cristal líquido de todos los compuestos se estudió por difracción de rayos X (DRX) a temperatura variable.

Todos los compuestos presentaron difractogramas compatibles con una fase columnar hexagonal (Col_h), confirmada en el caso de los siloxanos por la presencia de dos o más reflexiones a distancias con relación 1:v3:v4:v7. Los alquenos mostraron una sola reflexión, por lo que la estructura determinada por microscopía óptica no puede ser confirmada en base a esta técnica. Sin embargo, siguiendo la asignación realizada en base a la textura observada, los difractogramas permitieron determinar los parámetros estructurales de la mesofase.

Tanto en la fase cristal líquido como en la isotrópica, el difractograma está montado en un pico extremadamente ancho centrado en $4,2\text{\AA}$, correspondiente a las distancias entre cadenas alquílicas fundidas (figura 2.33). Este pico no está presente en la fase cristalina. En casi todos los compuestos puede observarse también, a aproximadamente $3,5\text{\AA}$, un pico relativamente ancho correspondiente a la distancia entre los centros aromáticos del trifenileno. Esta señal, asociada al apilamiento de sistemas π , es comúnmente llamada por su nombre en inglés *p-p stacking*. Del ancho de este pico pudo determinarse, mediante la fórmula de Debye-Scherrer⁴⁷, la distancia de correlación intracolumnar. En los compuestos con más de un grupo siloxano, puede observarse además un pico ancho centrado alrededor de $6,0\text{\AA}$, correspondiente a la distancia típica siloxano-siloxano en estado líquido.

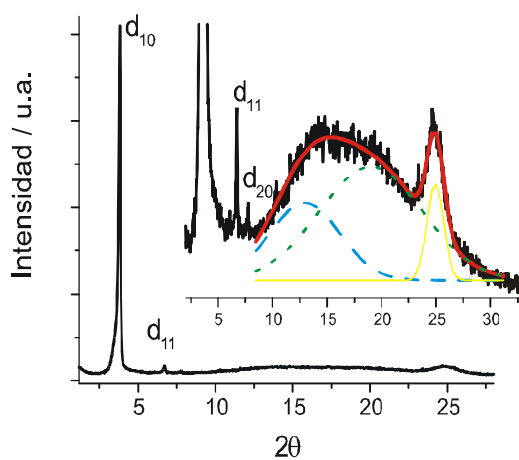


Figura 2.33: Difractograma de **2.21** a 50°C, mostrando la deconvolución en la señal debida a los siloxanos (azul), a las cadenas alquilo (verde) y al apilamiento π - π (amarillo)

Los parámetros determinados se encuentran resumidos en la tabla 2.6.

Tabla 2.6: Características estructurales de la mesofase

Compuesto	Difracción de rayos X					Parámetros de la mesofase
	T/°C	$d_{\text{medida}}/\text{Å}$	hk	Observaciones	$d_{\text{calc}}/\text{Å}$	
2.8	60	18,11	10	VS	-	a=20,9Å S=379Å ² V=1350Å ³
		4,47		Br (CH ₂)		
		3,57		Sh (p-p)		
2.9	60	19,88	10	VS	19,88	a=22,9Å S=456Å ² V=1637Å ³
		11,47	11	M	11,48	
		4,6		Br (CH ₂)		
		3,6		Sh (p-p)		
2.10	60	19,75	10	VS	19,75	a=22,8Å S=450Å ² V=1618Å ³
		11,40	11	M	11,40	
		4,6		Br (CH ₂)		
		3,6		Sh (p-p)		
2.15	60	17,84	10	VS	-	a=20,6Å S=367Å ² V=1316Å ³
		4,47		Br (CH ₂)		
		3,58		Sh (p-p)		
2.16	50	21,44	10	VS	21,46	a=24,8Å S=532Å ² V=1888Å ³
		12,40	11	M	12,39	
		4,5		Br (CH ₂)		
		3,5		Sh (p-p)		

Tabla 2.6: (cont)

2.25	85	16,67 4,5 3,7	10	VS Br (CH ₂) Sh (p-p)	-	a=19,2Å S=321Å ² V=1182Å ³
2.27	20	23,44 13,58 11,76 8,85 6,3 4,2	10 11 20 21	VS M M M Br(Si(Me) ₂ O) Br (CH ₂)	23,48 13,56 11,74 8,87	a=27,1Å S=637Å ² V=4012Å ³ h=6,3
2.20	55	17,63 4,3 3,6	10	VS Br (CH ₂) Sh (p-p)	-	a=20,4Å S=359Å ² V=1288Å ³
2.19	75	17,6 4,5 3,6	10	VS Br (CH ₂) Sh (p-p)	-	a=20,3Å S=357Å ² V=1291Å ³
2.22	30	22,64 13,07 11,30 6,2 4,6 3,6	10 11 20	VS M M Br(Si(Me) ₂ O) Br (CH ₂) Br,w (p-p)	22,63 13,07 11,32	a=26,13Å S=592Å ² V=2130Å ³
2.21	40	22,72 13,18 11,37 6,3 4,6 3,6	10 11 20	VS M M Br(Si(Me) ₂ O) Br (CH ₂) Sh (p-p)	22,76 13,14 11,38	a=26,3Å S=598Å ² V=2139Å ³

T es la temperatura a la que fue realizada la medida. d_{medida} y d_{calc} son las distancias de difracción medidas y calculadas, $h\bar{k}$ es la indexación de las reflexiones. La intensidad de las reflexiones se denota por las siglas en inglés, habitualmente utilizadas: VS muy fuerte, S: fuerte, M: media, W: débil y VW: muy débil. La forma de los picos se denota por Br: ancha y Sh: fina pero aún difusa. d_{calc} Se calculó de la siguiente expresión matemática: $\langle d_{10} \rangle = 1/N_{hk} [\sum_{hk} d_{hk} \cdot (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}]$, donde N_{hk} es el número de reflexiones observadas.

Tanto la distancia de correlación intracolumnar como la distancia de apilamiento π - π muestran dependencia con la temperatura. En la figura 2.34 se presenta un gráfico mostrando esta dependencia para el compuesto **2.15**. Si bien la tendencia es clara, la

mesofase de estos compuestos cubre un intervalo de temperaturas limitado como para deducir algún tipo de relación funcional.

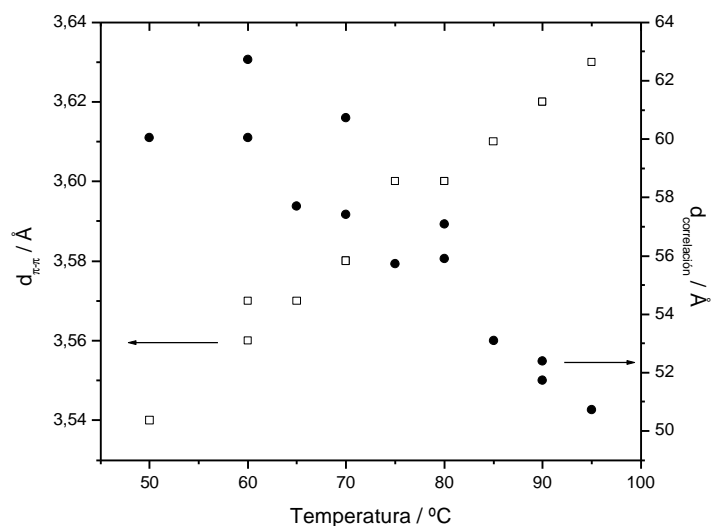


Figura 2.34: Dependencia de la distancia de stacking π - π (cuadrados vacíos) y de la distancia de correlación (puntos llenos) para el compuesto **2.15**. Los valores duplicados corresponden a las medidas en calentamiento y enfriamiento.

Los difractogramas de los dos trisiloxanos isómeros **2.21** y **2.22** presentan una diferencia importante: la señal del apilamiento π - π es mucho menos intensa en el derivado de simetría C_S que en el de simetría C_{3h} (figura 2.35). La baja intensidad de este pico puede deberse a una pobre correlación intracolumnar o a una inclinación de los discos dentro de la columna. Esta última posibilidad se ve apoyada por el hecho de que la distancia intercolumnar es ligeramente menor en este compuesto que en el isómero de mayor simetría.

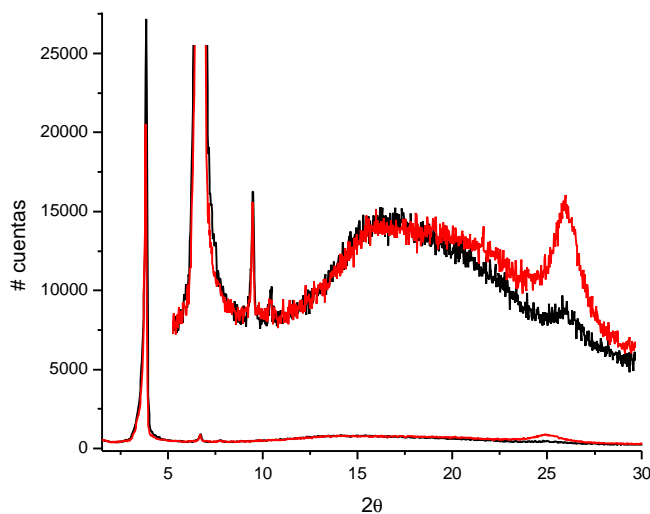


Figura 2.35: Difractogramas de **2.21**(rojo) y **2.22**(negro) a 40°C

Conclusiones

Todos los compuestos estudiados presentan fases columnares hexagonales ordenadas, con distancias de apilamiento π - π de alrededor de 3,5Å, típicas de este tipo de materiales, y distancias intercolumnares de entre 16 y 23Å. Las temperaturas de transición de los compuestos con instauraciones terminales son similares a las presentadas por los análogos saturados, mientras que la introducción de grupos siloxano provoca una depresión tanto de la temperatura de transición Cr-Col como de la Col-I.

A diferencia de lo observado en otros materiales, como alcanosatos de cobre⁴⁸ hexa(alconoiloxi)fenilos y hexa(alconoiloxi)ciclohexanos⁴⁹ la sustitución con 6 cadenas penteniloxi en el compuesto **2.25** estabiliza la fase cristalina respecto a la columnar, ya que presenta una temperatura de fusión 78,8°C mientras que **HAT5** presenta una temperatura de fusión de 69,0°C. Este efecto se puede deber a las interacciones entre dobles enlaces y al mejor empaquetamiento en la fase cristalina; en los otros compuestos presentados en este capítulo la proporción de dobles enlaces a metilenos es mucho menor, por lo que la interacción entre ellos juega un papel menos importante. El descenso de la temperatura de isotropización, en cambio, sigue la tendencia general provocando una disminución en la temperatura del alqueno (97°C) respecto del análogo saturado (122°C⁵⁰). El compuesto con un solo grupo alqueno, en donde no existe un gran número de interacciones entre dobles enlaces en la fase cristalina, presenta temperaturas de fusión (56,9°C) e isotropización (99,2°C) ligeramente menores que el análogo saturado de igual simetría(59,0°C y 100,8°C respectivamente)⁵¹.

El compuesto **2.27**, con seis grupos siloxano, presenta una gran depresión en la temperatura de isotropización. Esto es diferente a lo observado previamente para hexaésteres de cadena larga⁵, y se debe probablemente al gran impedimento estérico entre grupos siloxano, que provoca que los núcleos aromáticos interactúen sólo débilmente. En compuestos smécticos, la introducción de grupos siloxano terminales suele llevar a la

estabilización de la fase cristal líquido por microsegregación de los grupos siloxano en láminas, y a que los mesógenos se inclinen, a veces dando lugar a fases smécticas del tipo C, para compensar el aumento en la sección eficaz de las cadenas laterales. De los compuestos estudiados en este capítulo, la microsegregación sólo es factible en **2.27**, el compuesto con 6 grupos siloxano, ya que la distancia entre las cadenas alquilo y siloxano impuesta por la geometría misma del resto de los compuestos es demasiado corta como para que puedan segregarse. El aumento del espesor efectivo de la molécula dentro de la columna lleva a un descenso y eventualmente a la pérdida de la correlación intracolumnar, y posiblemente a que la normal de los anillos trifenileno presente una mayor dispersión respecto al eje de las columnas.

La geometría juega un papel importante en la transición Cr-Col; en parte debido al diferente empaquetamiento de cada compuesto en la fase cristalina, pero también debido a un efecto de microviscosidad que eleva la barrera de energía necesaria para comenzar la cristalización. Esto se hace evidente en los compuestos con grupos siloxano, donde la forma molecular posibilita o impide la rotación de las moléculas y el desplazamiento desde una columna a otra: de **2.21** y **2.22** –los dos compuestos con tres grupos carbosiloxano y tres grupos alcano– solamente el compuesto asimétrico cristaliza en los tiempos de una experiencia de DSC. La menor correlación π - π y distancia intercolumnar en la mesofase de este compuesto permiten suponer que los anillos se encuentran ligeramente inclinados, y que los grupos siloxano le dan cierta forma de “cuña” a las moléculas, disminuyendo las barreras para la rotación y el desplazamiento de las mismas desde una columna hacia otra.

Los compuestos con grupos siloxano que pueden ser sobreenfriados presentan dos tipos de comportamiento. Por un lado, el compuesto **2.27** (con seis grupos siloxano) parece mantenerse en la misma fase hasta alcanzar la temperatura de transición vítrea. Podemos suponer que esta fase vítrea presenta las mismas características estructurales, pero no dinámicas, que la fase cristal líquido. El compuesto **2.21**, con tres grupos siloxano simétricamente distribuidos presenta en cambio una transición más entre la fase vítrea y la columnar. Al calentar, esta fase intermedia funde directamente a la misma mesofase a la que se accede desde la fase cristalina, por lo que podemos suponer que la transición que tiene lugar al enfriar o bien es una cristalización parcial, o bien es una transición a una fase metaestable a la que sólo se puede tener acceso desde la fase columnar. Este tipo de comportamiento es posible gracias a la cinética lenta de cristalización del compuesto, que a diferencia del hexasiloxano **2.27** no presenta una cristalización fría.

Se han por lo tanto sintetizado y estudiado nuevos compuestos mesomórficos híbridos trifenileno-siloxano, que presentan mesofases columnares ordenadas. Si bien la microsegregación de los distintos segmentos moleculares parece tener lugar en un solo caso, los materiales obtenidos reúnen exitosamente las propiedades de los trifenilenos y de los polisiloxanos: mesofases hexagonales ordenadas, poca tendencia a la cristalización y bajas temperaturas de transición vítrea.

- (1) Destrade, C.; Mondon, M. C.; Malthete, J. **1979**, *C3*, 17-21.
- (2) Billard, J.; Dubois, J. C.; Huutinh, N.; Zann, A. *Nouveau Journal De Chimie- New Journal of Chemistry* **1978**, *2*, 535-540.
- (3) Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647-2671.

- (4) Kumar, S.; Schuhmacher, P.; Henderson, P.; Rego, J.; Ringsdorf, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A-Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *288*, 211-222.
- (5) Zniber, R.; Achour, R.; Cherkaoui, M. Z.; Donnio, B.; Gehringer, L.; Guillon, D. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2208-2213.
- (6) Sin embargo se ha obtenido un compuesto de esta familia como subproducto de una reacción, ver mas adelante
- (7) Chapuzet, J. M.; Simonet, J. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 791-798.
- (8) Scholl, R.; Mansfeld, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1910**, *43*, 1734-1746.
- (9) Matheson, I. M.; Musgrave, O. C.; Webster, C. J. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1965**, 278-279.
- (10) Kumar, S.; Manickam, M. *Chem. Commun.* **1997**, 1615-1616.
- (11) Kumar, S.; Varshney, S. K. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1841-1843.
- (12) Kumar, S.; Varshney, S. K. *Synthesis* **2001**, 305-311.
- (13) Naarmann, H.; Hanack, M.; Mattmer, R. *Synthesis* **1994**, 477-478.
- (14) Boden, N.; Borner, R. C.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Jesudason, M. V. *Liq. Cryst.* **1993**, *15*, 851-858.
- (15) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 465-466.
- (16) Kumar, S.; Lakshmi, B. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2603-2605.
- (17) Rempala, P.; Kroulik, J.; King, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002-15003.
- (18) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 5th ed.; Wiley-Interscience, 2001.
- (19) Boden, N.; Movaghar, B. In *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, 1998; Vol. 2B, p 781.
- (20) Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 1037-1059.
- (21) Schulte, J. L.; Laschat, S.; Vill, V.; Nishikawa, E.; Finkelmann, H.; Nimtz, M. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2499-2506.
- (22) Closs, F.; Haussling, L.; Henderson, P.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1995**, 829-837.
- (23) Kumar, S.; Manickam, M. *Synthesis* **1998**, 1119-1122.
- (24) Perez, D.; Guitian, E. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 274-283.
- (25) Bushby, R. J.; Hardy, C. J. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1986**, 721-723.
- (26) Williamson, A. W. *Q. J. Chem. Soc.* **1852**, *4*, 229-239.
- (27) Wirth, H. O.; Königstein, O.; Kern, W. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *634*, 84-104.
- (28) Fanta, P. E. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 613-&.
- (29) Fanta, P. E. *Chem. Rev.* **1946**, *38*, 139-196.
- (30) Ullmann, F.; Bielecki, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1901**, *34*, 2174-2185.
- (31) Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- (32) Iyoda, M.; Otsuka, H.; Sato, K.; Nisato, N.; Oda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 80-87.
- (33) Wan, W.; Monobe, H.; Tanaka, Y.; Shimizu, Y. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 571-578.
- (34) Kreuder, W.; Ringsdorf, H. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1983**, *4*, 807-815.

- (35) Kreuder, W.; Ringsdorf, H.; Tschirner, P. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1985**, *6*, 367-373.
- (36) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 924-927.
- (37)
- (38) Musso, H.; Pietsch, H. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2854-2869.
- (39) Gierer, J.; Opara, A. E. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 1909-1922.
- (40) Colon, I.; Kelsey, D. R. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627-2637.
- (41) McOmie, F. W.; Watts, M. L.; West, D. E. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289-2292.
- (42) Krebs, F. C.; Schiodt, N. C.; Batsberg, W.; Bechgaard, K. *Synthesis* **1997**, 1285-1290.
- (43) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N. *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 673-676.
- (44) Bushby, R. J.; Boden, N.; Kilner, C. A.; Lozman, O. R.; Lu, Z. B.; Liu, Q. Y.; Thornton-Pett, M. A. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 470-474.
- (45) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Duckworth, S.; Headdock, G. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 601-605.
- (46) Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, 2003.
- (47) Weller, M. T. *Inorganic Materials Chemistry*; Oxford university Press, Inc.: New York, 1994.
- (48) Maldivi, P.; Bonnet, L.; Giroudgodquin, A. M.; Ibnelhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 909-912.
- (49) Collard, D. M.; Lillya, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8577-8583.
- (50) Destrade, C.; Gasparoux, H.; Foucher, P.; Tinh, N. H.; Malthete, J.; Jacques, J. *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.* **1983**, *80*, 137-148.
- (51) Paraschiv, I.; Delforterie, P.; Giesbers, M.; Posthumus, M. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 977-983.

COMPUESTOS OLIGOMÉRICOS

Antecedentes

Existen en la bibliografía distintos tipos de oligómeros con unidades trifenileno en su estructura. En algunos casos, los anillos de trifenileno están unidos a un centro de otra naturaleza, como por ejemplo dendrímeros de PAMAM¹, anillos fenilo^{2,3}, o fulereno⁴. Al tener seis posiciones fácilmente funcionalizables, el trifenileno ha sido también incorporado como centro de oligómeros del que se desprenden radialmente unidades de otro tipo: azúcar⁵, carbazol^{6,7}, TTF y ferroceno⁸, imidazol e imidazoilo⁹, azobenceno¹⁰, etc. Hay unos pocos ejemplos de oligómeros basados exclusivamente en trifenilenos, cuyas propiedades han sido resumidas recientemente por Kumar¹¹. La gran mayoría de estos oligómeros utilizan puentes polimetileno, siendo excepciones compuestos puenteados por diacetileno¹²⁻¹⁴ y por diacetil mercurio¹⁵. La unión entre el puente y los mesógenos suele estar dada por enlaces éter o ester, y en algunos casos el puente mismo posee enlaces ester, amida o disulfuro. El único ejemplo en el que la unión viene dada por grupos siloxano es el tetrámero presentado en el capítulo 1 (figura 1.1), en el que cuatro unidades trifenileno se encuentran unidas a un siloxano cíclico¹⁶.

Los puentes siloxano han sido escasamente utilizados no sólo en el caso de los oligómeros de trifenileno; en efecto, a pesar de que existen en la literatura numerosos reportes de oligómeros y dendrímeros con *núcleo* siloxano¹⁷ y algunos oligómeros con *núcleo* silsesquioxano^{18,19}, resulta llamativa la ausencia de reportes sobre oligómeros puenteados por siloxano mas allá de dímeros^{20,21}.

Objetivos

Dado que los oligómeros de trifenileno reportados en literatura muestran una marcada tendencia a sobreenfriar sin cristalizar y un incremento en la estabilidad de la mesofase respecto a los monómeros¹¹, decidimos estudiar las propiedades de oligómeros puenteados por siloxano, utilizando una estructura tribloque siloxano-trifenileno-alcano para favorecer la microsegregación. Buscamos de esta manera combinar las propiedades de los oligómeros de trifenileno (baja tendencia a la cristalización, fases columnares hexagonales) con las del polisiloxano (baja temperatura de vitrificación, alta fluidez), y prever las propiedades que poseerán polímeros basados en la misma arquitectura tribloque. Aprovechando la versatilidad del trifenileno en cuanto a los posibles patrones de sustitución, estudiamos el efecto de la geometría del oligómero en las propiedades térmicas y estructurales, sintetizando compuestos en forma de estrella en los que un trifenileno funciona como centro y otros, unidos mediante siloxanos, se extienden radialmente como brazos (compuestos **3.2**, **3.3** y **3.4**, figura 3.1).

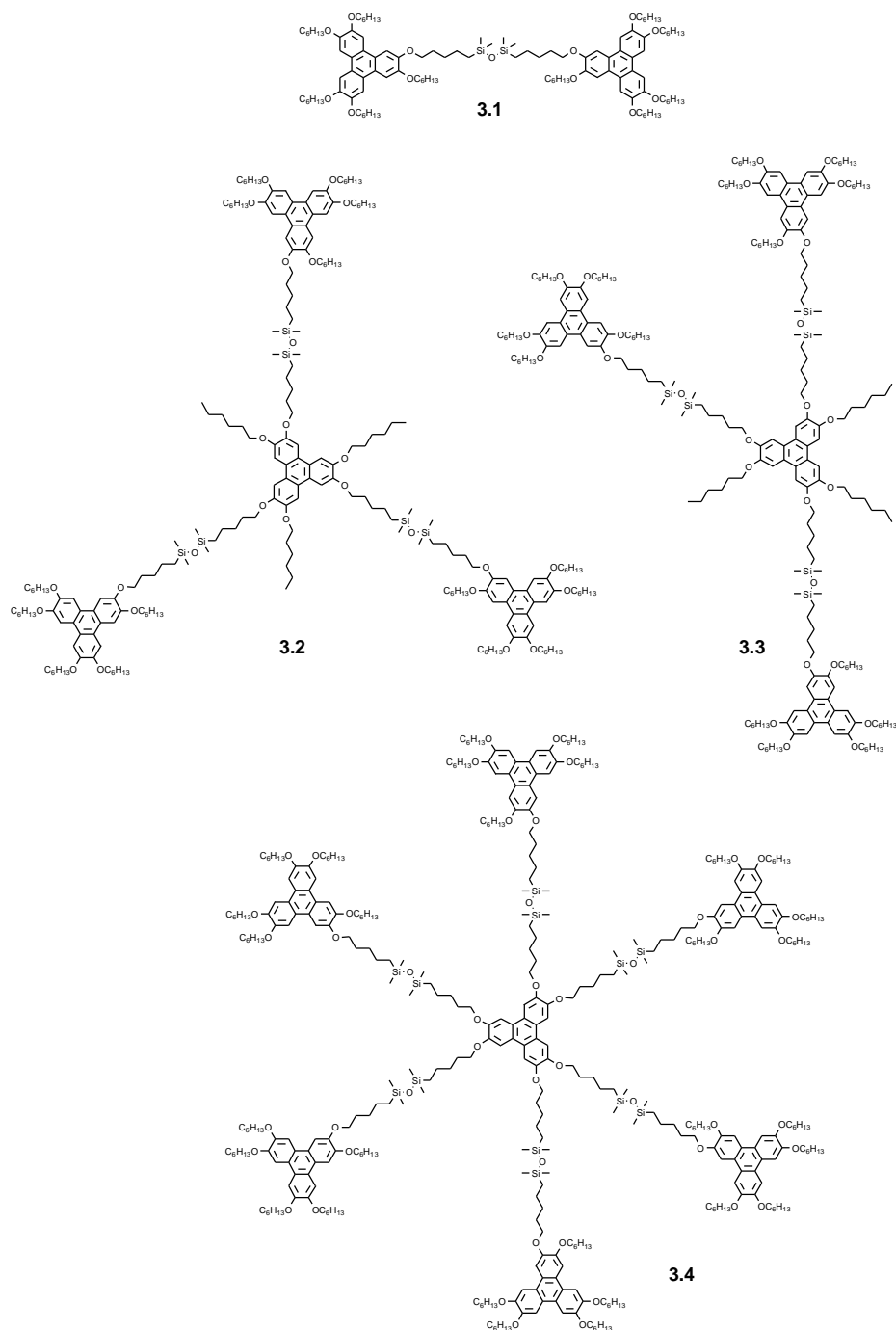


Figura 3.1: Compuestos estudiados en este capítulo

Estrategia sintética

Existen varias vías posibles para sintetizar oligómeros en forma de estrella puenteados por siloxano. La figura 3.2 presenta distintas estrategias retrosintéticas, dependiendo de cuál sea el enlace que se forma al unir el centro de la molécula con los brazos. Se han omitido las

vías clásicas de condensación entre grupos silanol, ya que resultan inapropiadas para unir moléculas de distinto tipo, como es el caso de los brazos y centro de los oligómeros en forma de estrella. El enlace que forme el oligómero puede ser Si-C, O-C o Si-O, tanto del lado del brazo como del centro de la molécula.

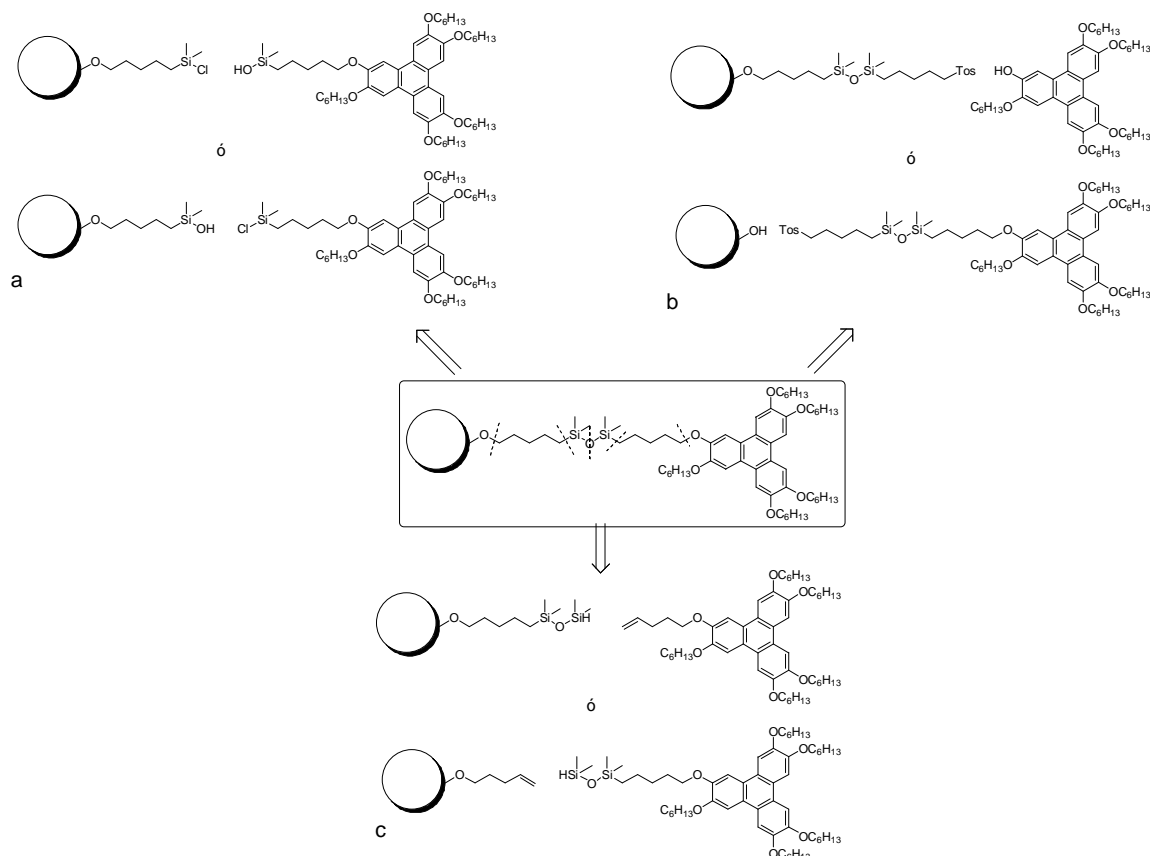


Figura 3.2: Posibles vías retrosintéticas

El enlace Si-O puede formarse a partir de un clorosilano y un silanol (vía **a**), con pérdida de HCl. La desventaja de este tipo de reacciones son la elevada reactividad de los clorosilanos, que dificulta su manipulación, y la tendencia de los silanoles a cocondensar, particularmente en medio ácido, lo que llevaría a numerosos subproductos difíciles de separar.

El enlace C-O podría formarse a partir de una reacción tipo Williamson (vía **b**), aunque el medio básico podría provocar la hidrólisis del siloxano. Además, la solubilidad de los compuestos con grupos siloxano en los solventes polares utilizados normalmente en este tipo de reacciones es limitada. Este enlace podría formarse también a partir de una reacción de tipo Mitsunobu. Dado el gran impedimento estérico presente en este tipo de compuestos, donde la posición *orto* está ocupada por una cadena larga, los rendimientos esperados son bajos²².

Finalmente, existe la posibilidad de unir los brazos al centro de la molécula formando como paso final la unión Si-C, ya sea por una reacción del tipo Grignard o, preferentemente, por una reacción de hidrosililación entre un silano y un alqueno (vía **c**). La sensibilidad de los silanos a la luz y al oxígeno hace que esta vía requiera de una manipulación cuidadosa.

Todas estas síntesis implican, ya sea como paso final o en la síntesis de los precursores, formar la unión del Si al C. Para preparar los silanoles necesarios para la vía **a**, o los siloxanos

con grupo saliente precursores para la vía **b**, serán necesarios repetidos pasos de protección/desprotección, y utilizar reacciones similares a las requeridas en la vía **c** para incorporar el segmento siloxano al precursor.

Utilizamos por lo tanto un híbrido trifenileno-carbosilano con un grupo Si-H reactivo (**2.10**), de manera de “adornar” alquenos de la geometría adecuada con trifenilenos terminales (vía **c**). Esta estrategia minimiza los pasos sintéticos necesarios y no requiere de las condiciones anhidras estrictas que requieren los clorosilanos. Siguiendo esta vía se sintetizaron los compuestos **3.2** – **3.4**. El compuesto **3.1**, en donde no hay centro y brazos, se sintetizó directamente a partir del alqueno y el siloxano, ya que utilizar el precursor híbrido implica repetir el mismo paso de reacción dos veces.

Si bien el compuesto **3.4** es un dendrímero de primera generación, la ruta sintética planteada no permite obtener compuestos de generaciones mayores. Dadas las interesantes propiedades estructurales de la mesofase de este compuesto (ver abajo), se intentó la síntesis de un dendrón real de trifenileno con el cual, ya sea por vías convergentes o divergentes, se puedan crear dendrímeros reales de trifenileno. Un dendrón (figura 3.3a) debe poseer pares de grupos **A** y **B** que, a través de transformaciones simples y eficientes, puedan reaccionar entre ellos. Esto permite, a través de sucesivos ciclos de protección/desprotección ortogonal o reacción/activación, sintetizar moléculas monodispersas de masa molar creciente. Se decidió sintetizar un dendrón con grupos fenólicos como nucleófilo y grupos alcohol como precursores de grupos salientes (figura 3.3b).

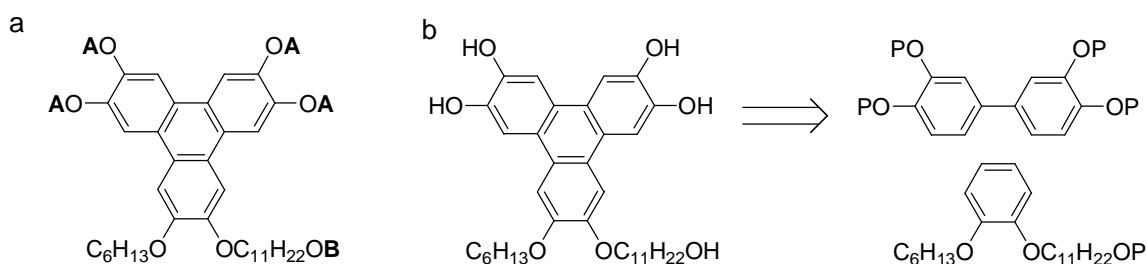


Figura 3.3: Síntesis de un dendrón de trifenileno

Los grupos fenólicos, en presencia de una base débil como el K₂CO₃, forman el ión fenóxido y funcionan como nucleófilos, mientras que el grupo alcohol no es lo suficientemente ácido como para desprotonarse. Una vez realizada la sustitución sobre los grupos fenólicos, el alcohol puede transformarse en un grupo saliente formando un tosilato, mesilato o similar. Este compuesto puede usarse entonces en una siguiente reacción de sustitución, de forma de obtener dendrímeros por síntesis convergentes (figura 3.4).

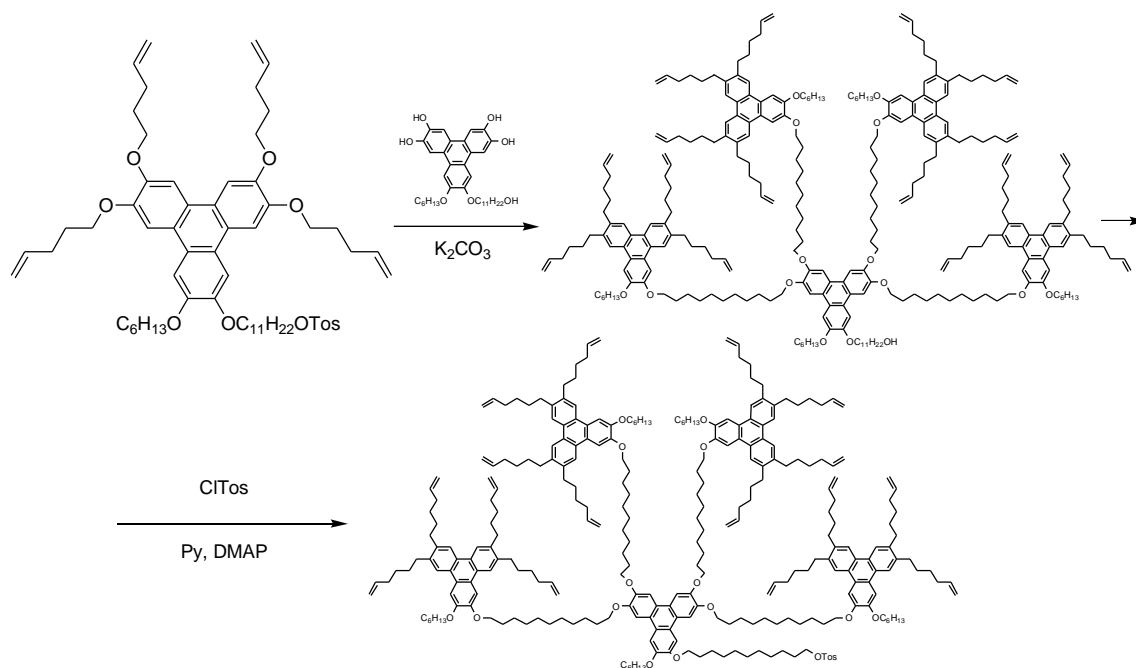


Figura 3.4: Síntesis convergente de dendrímeros de trifeníleno

Dada la experiencia obtenida en la síntesis de monómeros, se planteó una síntesis utilizando la ruta del bifénilo, utilizando acetato como grupo protector.

Síntesis

La síntesis de todos los oligómeros salvo el dímero se realizó por el mismo procedimiento: se llevó a cabo una reacción de hidrosililación entre el alqueno carozo del oligómero y un ligero exceso del trifeníleno-carbosiloxisilano **2.10**, utilizando el catalizador de Kardstet. La purificación se llevó a cabo por cromatografía sobre sílica y, en la mayoría de los casos, precipitación en metanol. Este paso extra es necesario para eliminar una impureza que presenta una señal a 1,2 ppm en el espectro de RMN, posiblemente alcanos de cadena larga²³.

Así, la reacción de **2.19** con **2.10** permitió obtener al tetrámero **3.2** en forma de una cera blanca (figura 3.5).

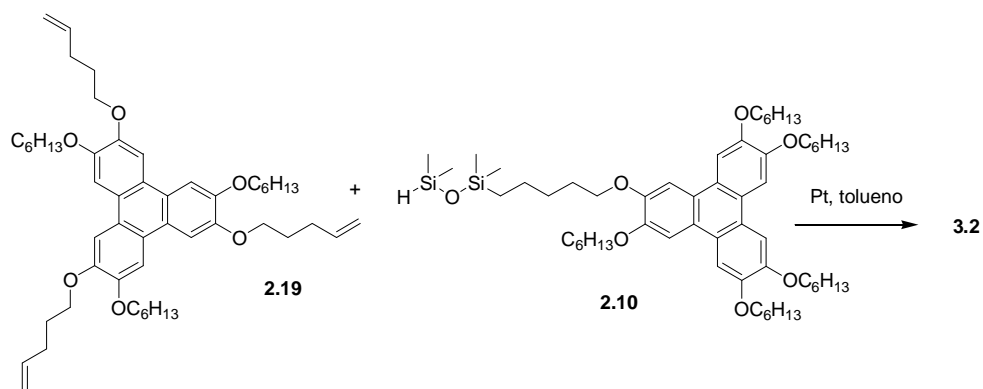


Figura 3.5: Síntesis del tetrámero simétrico.

La reacción del alqueno **2.20** con **2.10** permitió obtener con buenos rendimientos el tetrámero **3.3**, que a diferencia de su isómero es un polvo duro (figura 3.6).

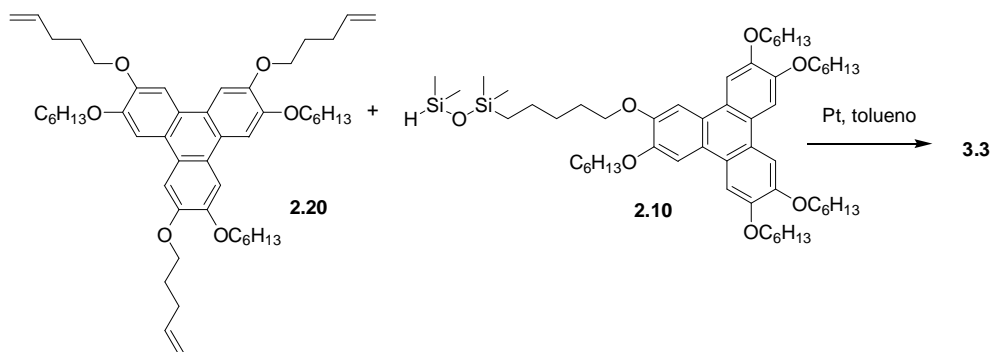


Figura 3.6: Síntesis del tetrámero asimétrico.

De forma similar, el heptámero **3.4** fue obtenido a partir de **2.10** y **2.25**, en forma de escamas cerosas (figura 3.7).

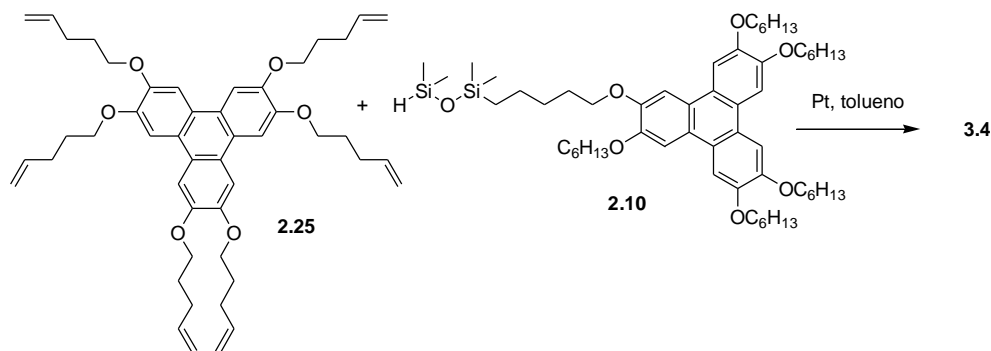


Figura 3.7: Síntesis del heptámero

La síntesis del dímero se llevó a cabo por una vía de un paso, mediante la reacción de **TMDS** y un exceso de monoalqueno **2.8** (figura 3.8). La alta volatilidad del **TMDS** provoca que la reacción no sea eficiente, por lo que los rendimientos obtenidos son relativamente bajos.

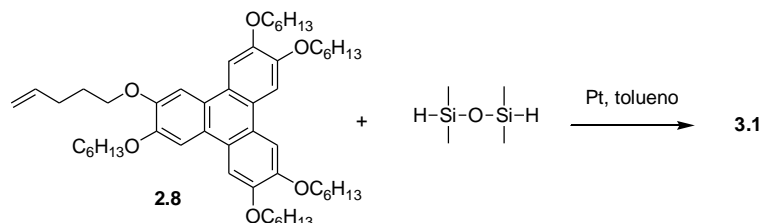


Figura 3.8: Síntesis del dímero

Para la síntesis de este tipo de oligómeros, no es necesario que el siloxisilano **2.10** tenga alto grado de pureza, por lo que se puede evitar la cromatografía en columna en la síntesis del mismo, así el tiempo necesario para su preparación es considerablemente menor y su rendimiento elevado.

Para la síntesis del dendrón se decidió, tal cual se hizo en la síntesis de **2.3**, utilizar la ruta del bifenilo empleando acetato como grupo protector de las funciones fenol y alcohol.

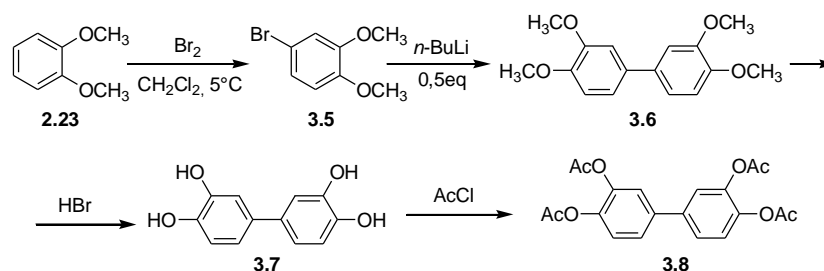


Figura 3.9: Síntesis del fragmento bifenilo

Así, para sintetizar el fragmento bifenilo se bromó veratrol (**2.23**) para dar el bromuro de arilo **3.5**, que se acopló a continuación utilizando medio equivalente de *n*-butil-litio²⁴ para dar el bifenilo **3.6** (figura 3.9). Este bifenilo podría obtenerse también de la clásica reacción de Ullmann, tal cual se procedió para la obtención del compuesto **2.5**. Sin embargo la vía presentada aquí resulta más conveniente, ya que la bromación del veratrol es más simple de llevar a cabo que la iodación, y las condiciones de acoplamiento con *n*-butil-litio son más suaves que las de Ullmann. Los cuatro grupos metoxi de este compuesto se clavararon utilizando HBr, y el tetrafenol **3.7** así obtenido se protegió utilizando cloruro de acetilo para dar **3.8**.

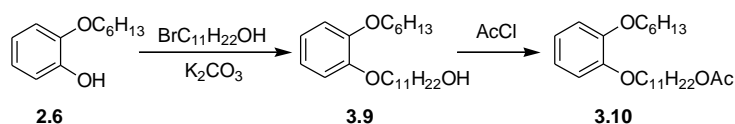


Figura 3.10: Síntesis del fragmento fenilo

El fragmento fenilo se sintetizó a partir de del fenol **2.6** (figura 3.10). Mediante una reacción de Williamson con 11-bromoundecan-1-ol se obtuvo el alcohol **3.9** con buenos

rendimientos, que se acetiló posteriormente utilizando cloruro de acetilo, para dar el acetato **3.10**.

Luego de efectuar la reacción de acoplamiento entre **3.9** y **3.10**, y de la posterior hidrólisis de los grupos protectores, se obtuvo **3.11** (figura 3.11), el producto de una acilación de Fries, posiblemente intermolecular, como producto principal.

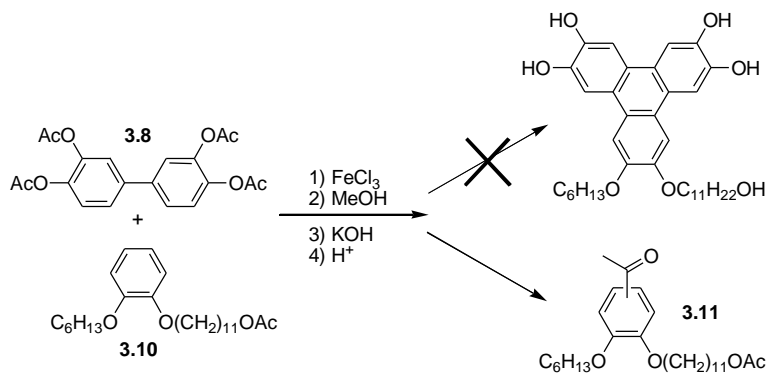


Figura 3.11: Síntesis del dendrón.

El hecho de que no ocurra el acoplamiento oxidativo, sino la acilación, se debe posiblemente a la capacidad complejante de los grupos acetato del bifénilo, que quelan y estabilizan al hierro en lugar de favorecer la oxidación, y a la menor densidad electrónica en el sistema bifénilo, sustituido con 4 grupos desactivantes en lugar de activantes, como es el caso de los grupos éter. El hierro funciona entonces como ácido de Lewis, catalizando la acilación. No se llevaron a cabo otros intentos para obtener dendrones.

Caracterización.

RMN

La resonancia magnética nuclear provee relativamente mucha menos información acerca de la naturaleza y pureza de los oligómeros que de los monómeros: dada la estructura similar de los compuestos estudiados, todos presentan señales a los mismos desplazamientos, y dados los mayores tiempos de correlación rotacional de las moléculas de mayor tamaño, las señales son más anchas y presentan menos detalle.

Los desplazamientos químicos de las señales presentes en el espectro ^1H -RMN de estos compuestos son exactamente los mismos que los de los compuestos **2.21**, **2.22** y **2.16**, sustituidos con éteres tanto de cadenas alcano como de cadenas carbosiloxano. La única diferencia es la presencia de un único pico en la región de los siloxanos de los oligómeros contra dos en la misma región del espectro de los monómeros, y una ligera asimetría en el pico correspondiente a los protones aromáticos, debida posiblemente al distinto entorno de los protones unidos al anillo central y en los brazos en los oligómeros en forma de estrella, o de los protones aledaños a las cadenas siloxano, cercanos a otra unidad trifenileno.

La única información en los espectros ^1H -RMN que distingue a los distintos oligómeros entre sí es la relación entre las integraciones de las distintas señales, especialmente las de los metilos terminales, protones aromáticos y metilenos vecinales a silicio (ver tabla 3.1).

Tabla 3.1: Integraciones esperadas de señales seleccionadas de los oligómeros.

Compuesto	^1H aromáticos	^1H metilos	^1H CH_2Si
3.1	12	30	4
3.2 y 3.3	24	54	12
3.4	42	90	24

Los espectros de ^{13}C presentan una única señal para cada uno de los tres tipos de carbonos aromáticos, y una única señal para todos los carbonos de las cadenas unidos a oxígeno. La parte del espectro correspondiente a las cadenas resulta de la superposición de los espectros de los compuestos **2.27** y **HAT6**, con la excepción de que existe una única señal para los metilos unidos a silicio, frente a dos en **2.27** (figura 3.12). La naturaleza de puente del grupo disiloxano se ve entonces confirmada en el espectro de ^{13}C por el colapso de las dos señales de los metilos unidos a silicio en una sola señal a 3,9ppm.

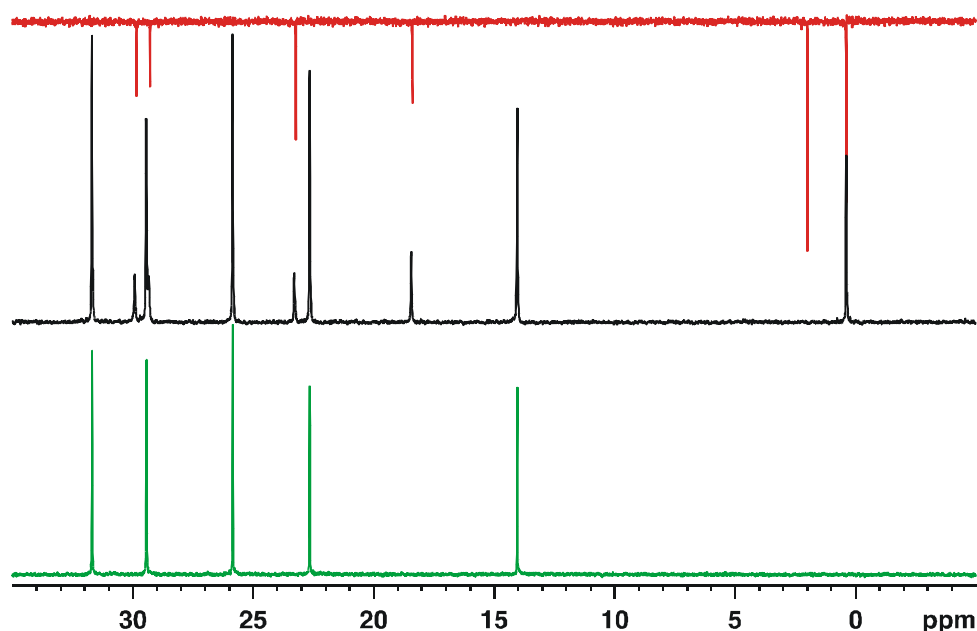


Figura 3.12: Detalle de los espectros ^{13}C RMN de **HAT6** (verde), **3.2**(negro) y **2.27**(rojo). Nótese las 3 señales de **3.2** alrededor de 30ppm.

MALDI-TOF

Los experimentos de MALDI-TOF confirmaron la naturaleza de todos los compuestos estudiados; tanto el valor de m/z como la distribución isotópica coinciden con lo esperado en todos los casos (figura 3.13). La presencia de señales a múltiplos de 78 uma de diferencia con el m/z esperado se debe a la pequeña cantidad de **2.10** que posee trisiloxano en lugar de disiloxano. En el espectro MALDI-TOF del heptámero, se ven picos correspondientes a pequeñas cantidades de hexámero y pentámero saturados. Estas señales no provienen de fragmentaciones ni de reordenamientos, ya que carecen siempre de fragmento siloxano y no presentan instauración terminal. Su presencia se debe posiblemente a pequeñas cantidades de bromopentano presentes en el bromopenteno, o a la reducción parcial del doble enlace durante la reacción de hidrosililación.

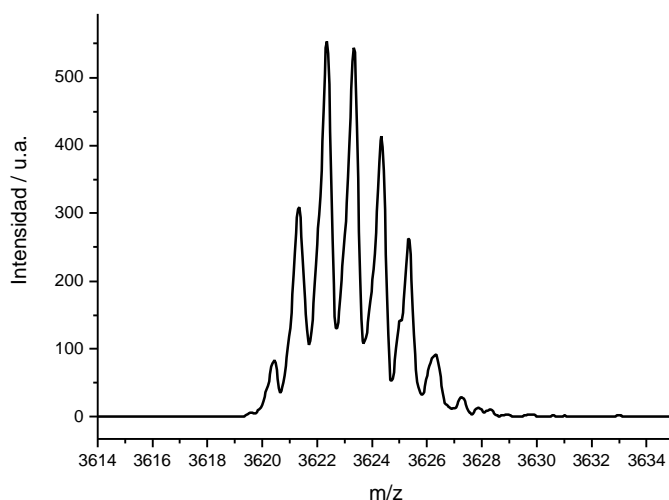


Figura 3.13: Señal correspondiente al tetrámero **3.2** en el espectro MALDI-TOF.

Cromatografía de permeación por geles

Para determinar la polidispersidad de los oligómeros, se realizaron medidas de cromatografía de permeación contra patrones de poliestireno. Los valores de M_n , M_w y polidispersidad encontrados se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: GPC de los oligómeros

Compuesto	M_n	M_w	Polidispersidad
3.1	1768	1847	1,05
3.2	3774	3926	1,04
3.3	3925	4070	1,04
3.4	6587	7036	1,07

La excelente coincidencia entre los valores medidos por CPG y los determinados por MALDI valida el uso de patrones de poliestireno al estudiar los híbridos trifenileno-carbosiloxano por cromatografía de exclusión.

El cromatograma del heptámero **3.4** presenta a tiempos de retención bajos un pequeño hombro, posiblemente debido a las pequeñas cantidades presentes del derivado con trisiloxano (figura 3.14).

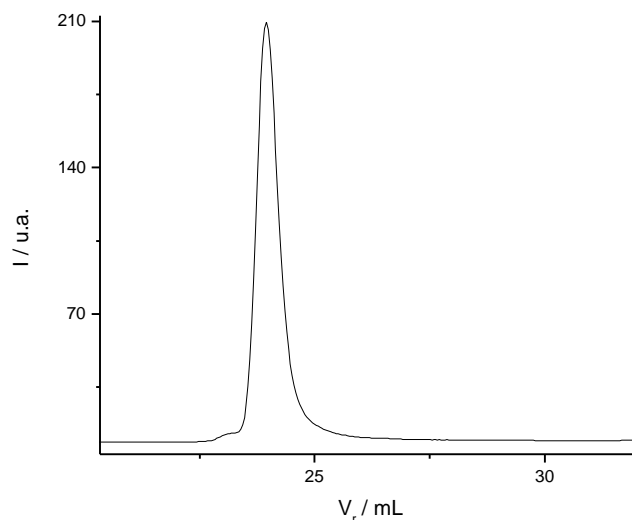


Figura 3.14: Cromatograma de permeación de **3.4** (detector de índice de refracción)

Comportamiento térmico

El comportamiento térmico de todos compuestos presentados en este capítulo se estudió por microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Si bien las temperaturas de isotropización observadas por ambas técnicas son coincidentes, el proceso de fusión no se observó en el microscopio.

POM

En la figura 3.15 se presentan algunas de las texturas típicas obtenidas en el microscopio. Todos los oligómeros excepto el dímero presentan, aún antes de iniciar el primer ciclo de calentamiento, texturas típicas de cristales líquidos, aunque poco desarrolladas.

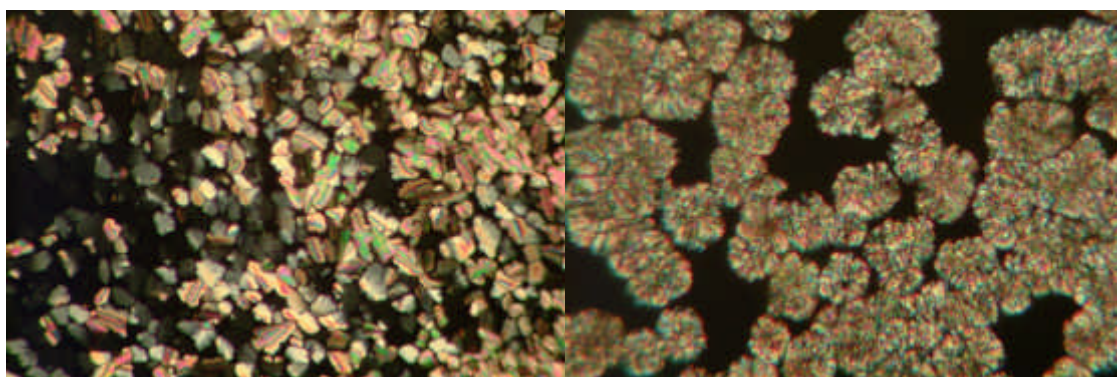


Figura 3.15: Texturas típicas observadas al microscopio: a) **3.1** a 95°C y b) **3.4** a 110°C

Las texturas obtenidas son consistentes con fases columnares hexagonales. Al enfriar desde la fase isotrópica, ambos tetrámeros y el heptámero presentan crecimiento dendrítico. Al

enfriar hasta temperatura ambiente, no se observa la cristalización de ninguno de los compuestos, incluido el dímero.

DSC

Las mediciones de DSC mostraron que los compuestos estudiados presentan un comportamiento térmico complejo, en algunos casos con múltiples transiciones, caracterizado por una baja tendencia a cristalizar. Se realizaron experimentos a 5 y 2°C/min, mostrando siempre un comportamiento diferente en el primer ciclo de calentamiento que en los subsiguientes. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.3, y se explican en detalle en las secciones siguientes. Todas las temperaturas de isotropización medidas coinciden, dentro del error experimental, con las observadas en POM.

Dada la baja tendencia a la formación de la fase cristalina, los parámetros termodinámicos de la fusión no pueden, en general, ser determinados. El dímero **3.1**, de menor tamaño que el resto, es el único oligómero en el que la cristalización parece ser completa.

La transición Col[?] I en estos compuestos tiene lugar a temperaturas entre 88 y 111 °C, presentando como característica entalpías de isotropización por unidad trifenileno similares para todos los compuestos, de alrededor de 5 kJ mol⁻¹.

Tabla 3.3: Parámetros termodinámicos

Compuesto	Transiciones de fase
3.1	Cr 45,6(81) Col _H 88(9,6) I
3.2	Am 54,1 Col _H 106,1(20,5) I [G -43,2]
3.3	PCr 30,5 Col _H 108,05(23,3) I [G -44,9]
3.4	PCr 38 Col _H 111,0(35,5) I

Cr: Cristalino

Col_H: Columnar hexagonal

PCr: Parcialmente cristalino Am: Amorfo

I: Isotrópico

G: Vítreo

Entre el tipo de fases se consignan la temperatura de transición en °C y, entre paréntesis, la entalpía de transición en kJ mol⁻¹.

Primer calentamiento

Todos los compuestos presentan en el primer calentamiento dos señales (figura 3.16); la primera presumiblemente asociada a la transición Cr[?] Col y la segunda a la transición Col[?] I. Excepto en el caso del dímero, las entalpías medidas para la primera transición no son en realidad compatibles con una transición Cr[?] Col, ya que su integración arroja valores menores que la correspondiente a la transición Col[?] I. Estos picos son también un poco más anchos que lo normal. Estas anomalías se deben a que los productos obtenidos de la síntesis

son sólo parcialmente cristalinos o, en el caso del tetrámero simétrico **3.2**, amorfos (ver estudios de RX). En los siguientes ciclos de calentamiento/enfriamiento, la señal correspondiente a la transición a la fase cristalina no se observa, ni a 2 ni a 5°C/min, indicando que este proceso prácticamente no tiene lugar en los tiempos de una experiencia de DSC.

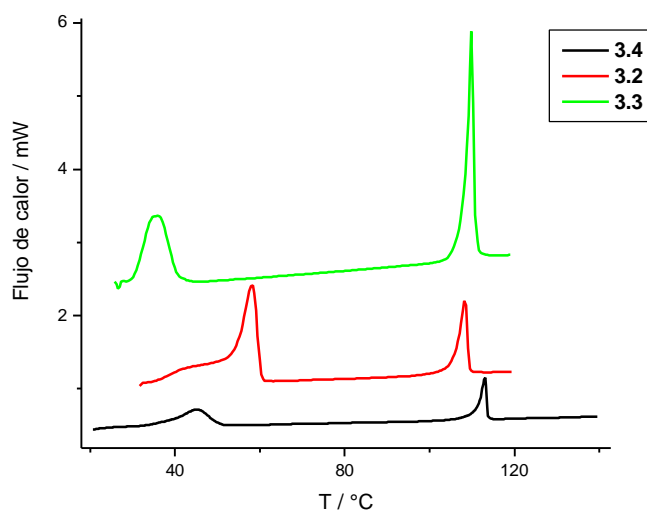


Figura 3.16: Primeros ciclos de calentamiento de los oligómeros

Primer enfriamiento y ciclos sucesivos

Al enfriar, todos los compuestos presentan una señal correspondiente a la transición I^h Col. Sin embargo, el dímero **3.1** es el único oligómero que presenta una transición endotérmica compatible con un proceso de cristalización; tanto los dos tetrámeros **3.2** y **3.3** como el heptámero **3.4** presentan en cambio, tal cual se observó en el compuesto **2.21**, una única transición endotérmica asociada a un cambio de pendiente (figura 3.17). Esta transición, en el ciclo de calentamiento siguiente, se resuelve en una transición vítrea seguida de una o más señales asociadas a transiciones endotérmicas de baja entalpía. Para evaluar si estas corresponden a una cristalización parcial de la muestra, o a una transición a una fase metaestable accesible desde la fase columnar sobreenfriada, se estudió la dependencia de la entalpía con la velocidad de cambio de temperatura. La cristalización de la muestra debería estar limitada cinéticamente, por lo que a menor velocidad de enfriamiento, mayor proporción de muestra cristalizaría. La independencia de la entalpía de estas transiciones con la velocidad de calentamiento sugiere fuertemente que no corresponden a cristalizaciones parciales sino a cambios a otra fase. La confirmación de esta hipótesis requiere de ensayos de difracción de rayos X a baja temperatura, no disponibles en el momento en el que se realizó esta tesis.

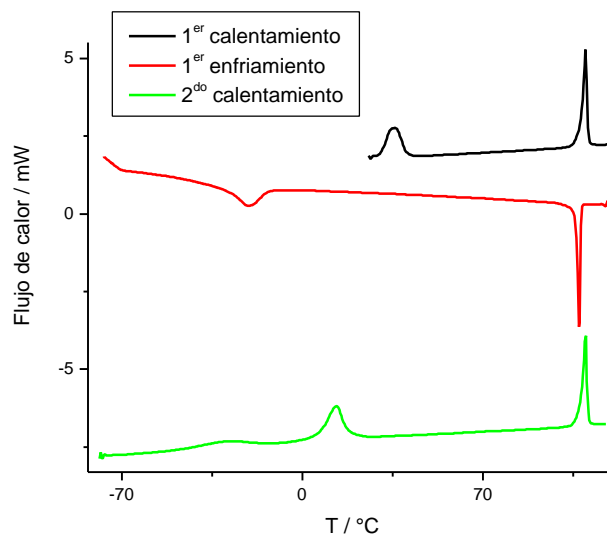


Figura 3.17: Traza de DSC del compuesto **3.3**

Cinética de cristalización

Suponiendo que las transiciones a bajas temperaturas tienen lugar exclusivamente a partir de la fase columnar sobreenfriada y no desde la fase cristalina, y que los únicos dos estados posibles de una muestra a temperatura ambiente son cristal líquido y sólido cristalino, se puede estimar el porcentaje de cristalinidad de una muestra. Para esto se compara la integración de estas señales entre la muestra semicristalina y la muestra recientemente fundida, en la que el porcentaje de cristalinidad es cero. De los valores obtenidos para el compuesto **3.4** inmediatamente después de fundir y luego de reposar un año a temperatura ambiente, se pudo determinar un porcentaje de cristalinidad de alrededor del 50%, y una entalpía de fusión de aproximadamente 180kJ/mol (ver figura 3.18)

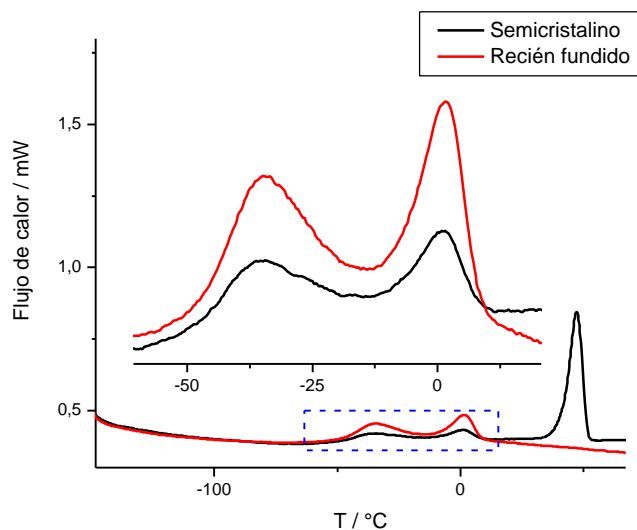


Figura 3.18: Transiciones a bajas temperaturas del compuesto 2.heptámero inmediatamente luego de fundir (rojo) y luego de un año (negro)

DRX - Estructura

La estructura y los parámetros de la fase cristal líquido de los compuestos se determinaron por difracción de rayos X a temperatura variable, desde temperatura ambiente hasta algunos grados por encima de la temperatura de isotropización observada en POM y DSC.

A temperatura ambiente, **3.1** presenta numerosas reflexiones agudas, siendo el único compuesto que presenta una fase cristalina pura. El compuesto **3.2**, en cambio, presenta un patrón de difracción correspondiente a un sólido amorfo, con señales anchas de baja intensidad. El tetrámero **3.3** presenta un patrón de difracción compatible con una estructura columnar hexagonal, mientras que en el difractograma de **3.4** se encuentran superpuestos el patrón de difracción correspondiente a su fase columnar hexagonal, y el patrón correspondiente a la fase cristalina, que se observa como pequeños picos agudos (figura 3.19).

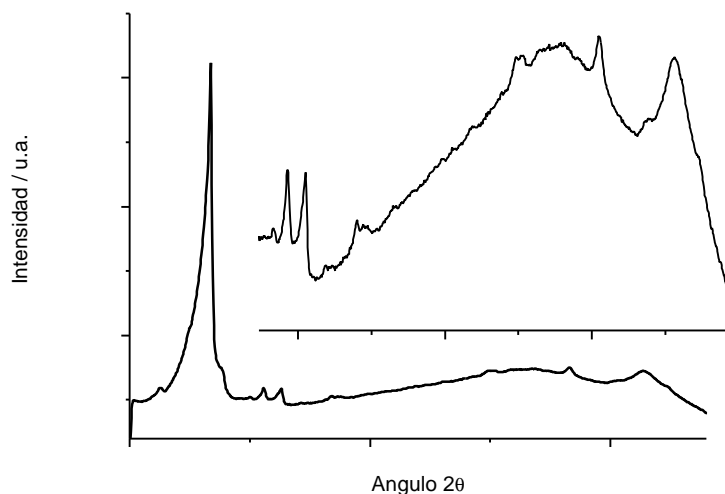


Figura 3.19: Patrón de difracción de **3.4** antes de calentar

A temperaturas mayores que la correspondiente a la primera transición observada en DSC todos los compuestos presentan, al igual que en el caso de los monómeros, reflexiones a distancias en relaciones 1:v3. Esta relación corresponde a fases columnares hexagonales, cuyos parámetros estructurales se resumen en la tabla 3.4. Los difractogramas presentan también una reflexión muy ancha centrada a $4,2\text{\AA}$, correspondiente a la distancia promedio entre cadenas alquilo, y un pico centrado a aproximadamente $3,5\text{\AA}$, correspondiente a la distancia entre los centros aromáticos de una misma columna. A pesar de que todos los compuestos presentados en este capítulo poseen grupos siloxano, y de que los centros de cada uno de estos oligómeros son estructuralmente similares a los compuestos **2.21**, **2.22** y **2.27**, no se observa en ninguno de ellos la señal característica correspondiente al siloxano fundido, a $6,4\text{\AA}$, indicando que no hay contacto correlacionado entre grupos siloxano de distintas moléculas.

Tabla 3.4: Estructura de la mesofase

Compuesto	Difracción de rayos X					Parámetros de la mesofase
	T/°C	$d_{medida}/\text{Å}$	hk	Observaciones	$d_{calc}/\text{Å}$	
3.1	70	19,04	10	VS	19,01	a=21,9Å S=417Å ² V=1494Å ³
		10,96	11	M	10,98	
		4,5		Br (CH ₂)		
		3,6		Sh (p-p)		
3.2	80	19,32	10	VS	19,31	a=22,3Å S=431Å ² V=1537 Å ³
		11,14	11	M	11,15	
		4,6		Br (CH ₂)		
		3,6		Sh (p-p)		
3.3	60	19,29	10	VS	19,30	a=22,3Å S=430Å ² V=1524 Å ³
		11,15	11	M	11,14	
		4,5		Br (CH ₂)		
		3,5		Sh (p-p)		
3.4	80	38,9	1/2	W	38,5	a=22,2Å S=428Å ² V=1539Å ³
		19,26	10	VS	19,24	
		11,10	11	M	11,11	
		9,62	20	M	9,62	
		4,6		Br (CH ₂)		
		3,6		Sh (p-p)		

T es la temperatura a la que fue realizada la medida. d_{medida} y d_{calc} son las distancias de difracción medidas y calculadas, $h\bar{k}$ es la indexación de las reflexiones. La intensidad de las reflexiones se denota por las siglas en inglés, habitualmente utilizadas: VS muy fuerte, S: fuerte, M: media, W: débil y VW: muy débil. La forma de los picos se denota por Br: ancha y Sh: fina pero aún difusa. d_{calc} . Se calculó de la siguiente expresión matemática: $\langle d_{10} \rangle = 1/N_{h\bar{k}}[\sum_{h\bar{k}} d_{h\bar{k}}(h^2+k^2+h\bar{k})^{1/2}]$, donde $N_{h\bar{k}}$ es el número de reflexiones observadas.

La distancia π - π , al igual que se observó en el caso de los monómeros, tiene una marcada dependencia con la temperatura (figura 3.20), pasando de alrededor de 3,5Å a temperatura ambiente a 3,6Å a 100°C, con distancias de correlación que van desde 70Å hasta 50Å, el equivalente a entre 20 y 14 unidades trifenileno. La distancia intercolumnar, en cambio, se mantiene prácticamente constante durante toda la mesofase.

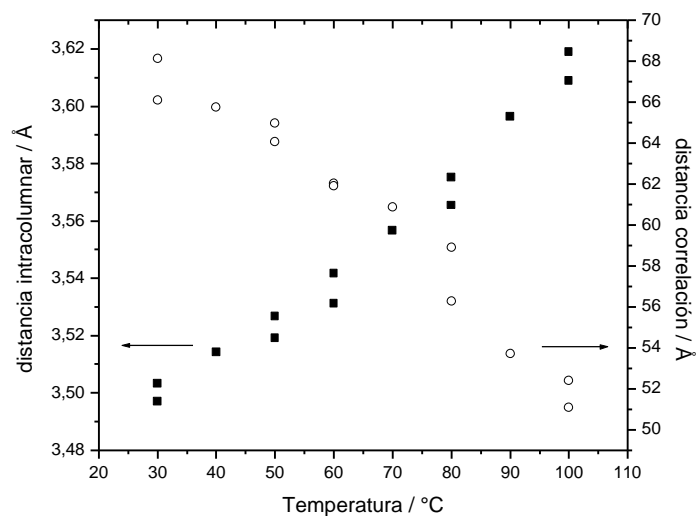


Figura 3.20: Distancias de apilamiento intracolumnar y de correlación para el compuesto **3.3**

Superestructura de la mesofase del compuesto 3.4

El compuesto **3.4** presenta, además de las reflexiones previamente mencionadas, una señal a aproximadamente 40\AA , el doble de la distancia intercolumnar (figura 3.21). Existen algunas condiciones experimentales que pueden dar lugar a señales espurias a una distancia correspondiente al doble de una señal intensa, siendo la más común radiación de frenado de alta frecuencia que atraviesa el monocromador en su segundo armónico. Para confirmar la naturaleza de esta señal se realizaron experimentos en tres equipos distintos, utilizando fuentes de rayos X nuevas, lo que asegura que la intensidad de la radiación de frenado se mantenga al mínimo, y usando como detectores tanto films como contadores gaseosos, de menor sensibilidad. En todas las experiencias se confirmó la existencia de esta señal, confirmando que no es un *artifact* experimental sino una reflexión real.

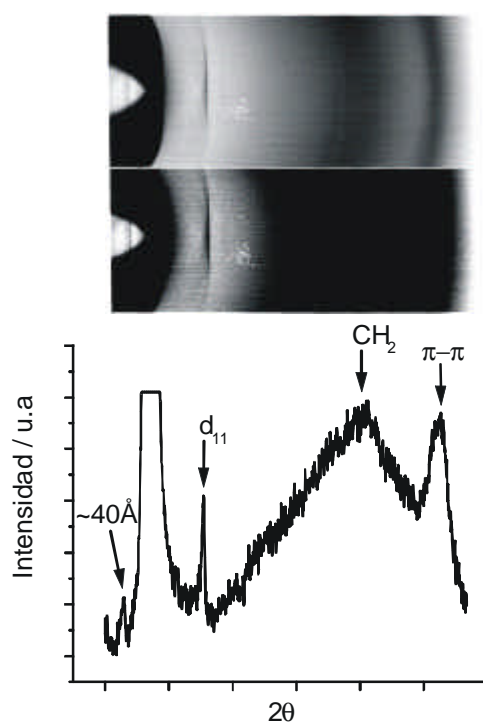


Figura 3.21: Patrón de difracción y perfil de intensidad del compuesto **3.4** a 80°C

Este pico indica que hay una estructura con distancias de repetición del doble que la correspondiente a la red hexagonal. En la figura 3.22a se representan esquemáticamente, en forma de capas, las distintas formas en las que se pueden acomodar regularmente los heptámeros respetando la estructura columnar hexagonal. En estos modelos, cada heptámero superpone en columnas vecinas dos (modelo I), uno (modelo II) o ningún (modelo III) brazo trifeníleno con cada heptámero vecino. El único de estos modelos consistente con los experimentos de difracción de rayos X es el II, donde la distancia entre los plano que contienen los centros de los oligómeros es dos veces la distancia intercolumnar. En el modelo I, la distancia entre planos es de 1,5 veces la distancia intercolumnar, mientras que en el modelo III el patrón hexagonal está escalado por un factor $\sqrt{7}$. El empaquetamiento del modelo II evita el contacto repetido entre cadenas siloxano, que tendría lugar si se colocara el centro de un heptámero sobre el centro de otro heptámero, o el brazo de un heptámero sobre el centro de otro. Si bien en estos gráficos se presentan capas, no debe interpretarse que todos los trifenílenos se hallan en un mismo plano: la única correlación entre columnas viene dada por el arreglo hexagonal y las limitaciones al desplazamiento impuestas por los enlaces covalentes entre unidades trifeníleno.

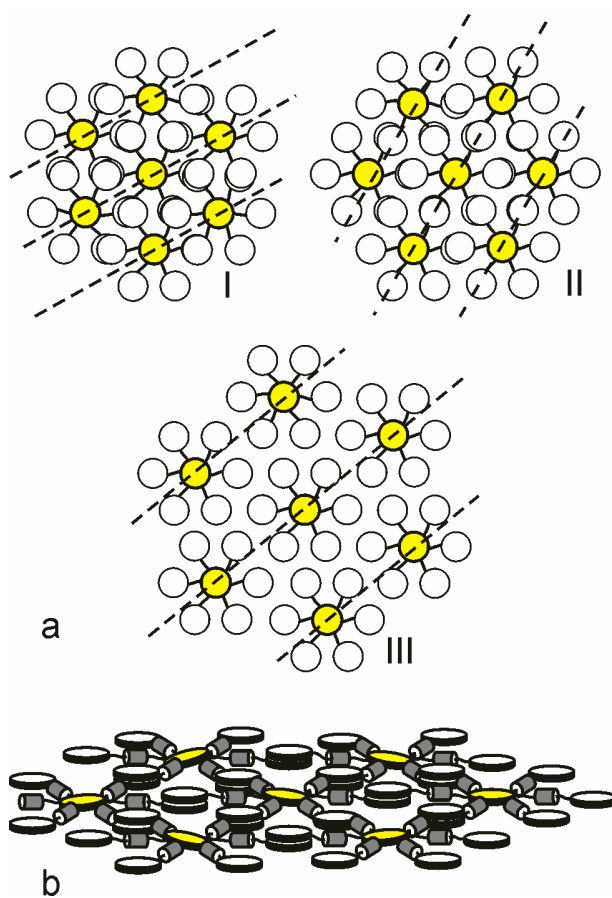


Figura 3.22: Organización de **3.4** en la mesofase.

Este modelo de organización de los heptámeros **3.4** en su mesofase se ve apoyado por simulaciones de dinámica molecular que apoyan al modelo propuesto²⁵.

Orientación mecánica del compuesto **3.3**

Los difractogramas del tetrámero asimétrico **3.3** mostraron diferencias importantes en la intensidad relativa de las señales antes y después de pasar por la fase isotrópica (figura 3.23). Esta diferencia en la intensidad de las señales, como se verá a continuación, es provocada por la alineación parcial de la muestra, que se pierde al pasar a la fase isotrópica.

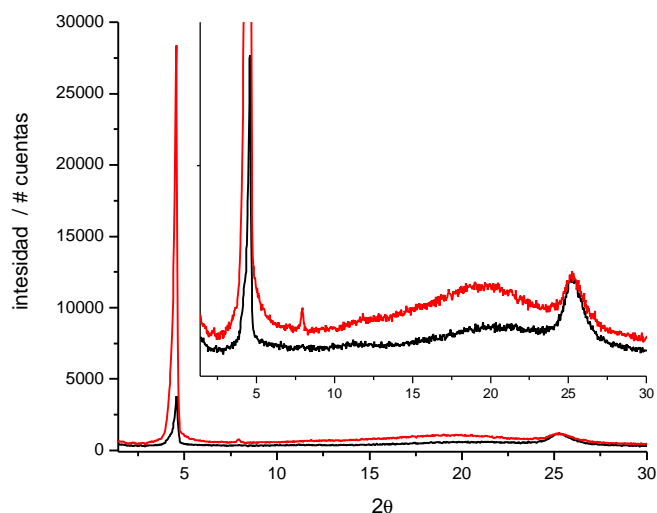


Figura 3.23: Diffractogramas del compuesto **3.3** antes (en negro) y después (en rojo) de fundir

El único tratamiento especial que se le dio a la muestra previamente a la medición, es amasarla entre dos portaobjetos de vidrio, de manera de darle forma de pequeño bastón y así poder introducirla dentro del capilar donde se lleva a cabo la medida. Dado este comportamiento especial, se realizaron medidas de difracción de haz puntual en muestras tratadas de manera similar. En la figura 3.24 se observa el gráfico normalizado de la intensidad difractada en función del ángulo a los radios correspondientes a $19,3\text{\AA}$ (reflexión 10) y $3,5\text{\AA}$ (apilamiento π - π). Los máximos correspondientes a cada una de estas señales ocurren a 90° uno del otro, indicando que el director de las normales a los centros trifenileno se encuentra perfectamente alineado con el eje columnar. La distribución de las señales respecto a la dirección en la que se aplicó presión implica también que los ejes de las columnas son perpendiculares al capilar que contiene la muestra, o lo que es equivalente colineales con la presión aplicada. Es interesante notar asimismo que la reflexión correspondiente a las cadenas alquílicas fundidas se encuentra desplazada a mayores ángulos en la muestra orientada (figura 3.23), mostrando que las distancias entre las cadenas alquílicas no son isotrópicas, sino que se hallan influidas por la estructura de la mesofase.

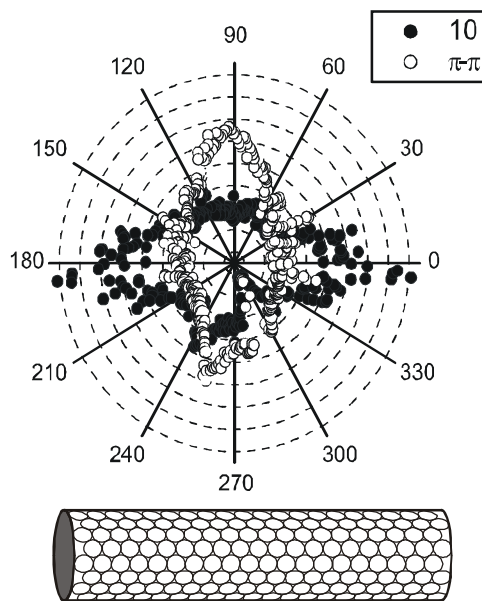


Figura 3.24: Intensidad normalizada en función del ángulo de difracción para las reflexiones 10 y apilamiento π - π del compuesto **3.3**. El cilindro indica la disposición de la fibra respecto al detector.

Esta orientación puede producirse por el siguiente mecanismo: al amasar la muestra, el material fluye en un plano perpendicular a la presión aplicada. Las interacciones entre unidades trifenileno de distintas moléculas hacen que la muestra se comporte dinámicamente como un pseudo polímero en el cual se desenrolla el ovillo estadístico, produciendo un efecto similar a la cristalización inducida por tensión (figura 3.25). Ya que se aplica presión y no tensión, el fluir de la muestra es equivalente a aplicar tensión en dos dimensiones, perpendiculares a la presión ejercida.

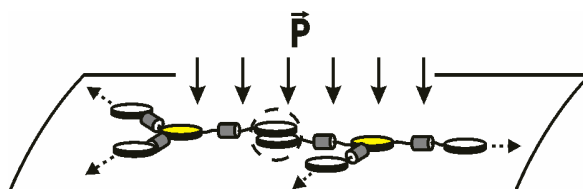


Figura 3.25: Mecanismo de alineación mecánica del compuesto **3.3**

Este tipo de comportamiento podría darse asimismo en los otros oligómeros, e incluso en el dímero, ya que todos los compuestos estudiados en este capítulo tienen interacciones intermoleculares similares. Sin embargo, las propiedades reológicas de la muestra deben ser adecuadas para que el procesamiento pueda ser llevado a cabo: el dímero y el tetrámero asimétrico son pulverulentos a temperatura ambiente, y el heptámero no posee la consistencia adecuada para poder amasarlo. Por otra parte el punto de fusión del tetrámero asimétrico es lo suficientemente cercano a la temperatura ambiente como para que el calor provocado por la fricción lo funda. Si bien los experimentos de difracción de rayos X requieren tiempos del orden de la decena de horas, la muestra sólo mostró signos de pérdida de orientación luego de

fundir, indicando que el reordenamiento de las columnas lleva tiempos relativamente largos cuando se los compara con cristales líquidos monoméricos.

Conclusiones

Se ha sintetizado y caracterizado una familia de oligómeros de trifenileno utilizando siloxano como grupo puente. Todos los compuestos estudiados presentaron mesofases columnares hexagonales ordenadas, con distancias intercolumnares de alrededor de 19Å e intracolumnares de alrededor de 3,5Å, típicas de mesógenos trifenileno. Comparados con los análogos monoméricos, los oligómeros poseen una menor tendencia a la cristalización, y temperaturas de transición vítrea similares. La cristalización es posiblemente impedida por la restricción al desplazamiento y a la rotación del núcleo trifenileno por estar unido covalentemente a otras unidades. La estabilidad térmica de la mesofase de los oligómeros es mayor que la de los monómeros, ya que poseen temperaturas de fusión similares y una mayor temperatura de isotropización. Ésta última parece llegar a un *plateau* alrededor de los 110°C – valor posiblemente extrapolable a compuestos poliméricos.

Comparados con oligómeros similares en los que el puente que une a los monómeros está compuesto por polimetilenos, la temperatura de transición vítrea desciende aproximadamente 80°C, pasando de 35°C²⁶ a -50°C. Esta T_g es similar a la correspondiente a los monómeros sustituidos con siloxano y al tetrámero con núcleo siloxano previamente reportado (figura 1.1), por lo que podemos suponer que esta transición corresponde a la activación y desactivación de translaciones y rotaciones de los segmentos siloxano.

Tal cual se observó en los monómeros presentados en el capítulo 1, las interacciones estéricas entre grupos siloxano tienen un papel importante en el comportamiento de este tipo de materiales. La repulsión entre los puentes siloxano lleva a la formación de una superestructura en la mesofase del compuesto **3.4**. A diferencia de los compuestos calamíticos que forman fases smécticas —donde las cadenas siloxano se segregan en una zona del espacio— en los compuestos estudiados la interacción entre grupos siloxano es mínima, ya que no se observa en los patrones de difracción de rayos X la típica correlación a 6,4Å.

La correlación entre los grupos mesogénicos introducida por los enlaces covalentes de los oligómeros, sumada a la correlación propia de los cristales líquidos permiten la alineación macroscópica de este tipo de materiales por aplicación de presión mecánica. El éxito de este mecanismo de alineación depende de un balance entre las fuerzas de cohesión entre distintos oligómeros y la viscosidad de la muestra. La mayoría de ejemplos de alineación inducida mecánicamente existentes en literatura muestran la alineación de fibras nemáticas por extrusión o tensión, o de elastómeros nemáticos o smécticos. Existen solamente dos reportes de elastómeros discóticos alineados mecánicamente; ambos sistemas son bastante similares entre sí, y se trata de cristales líquidos poliméricos de cadena lateral, en donde se obtiene la alineación del eje columnar en forma paralela a la tensión aplicada^{27,28}. El mecanismo que parece actuar durante la alineación del compuesto **3.3** es entonces novedoso, constituyendo una nueva herramienta para la obtención de monodominios cristal líquido columnares.

- (1) McKenna, M. D.; Barbera, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 619-625.
- (2) Kumar, S.; Manickam, M. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 939-941.

- (3) Paraschiv, I.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuillhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 968-974.
- (4) Bushby, R. J.; Hamley, I. W.; Liu, Q. Y.; Lozman, O. R.; Lydon, J. E. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4429-4434.
- (5) Barbera, J.; Garces, A. C.; Jayaraman, N.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; Stoddart, J. F. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 175-180.
- (6) Manickam, M.; Belloni, M.; Kumar, S.; Varshney, S. K.; Rao, D. S. S.; Ashton, P. R.; Preece, J. A.; Spencer, N. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2790-2800.
- (7) Manickam, M.; Cooke, G.; Kumar, S.; Ashton, P. R.; Preece, J. A.; Spencer, N. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2003**, *397*, 399-416.
- (8) Cooke, G.; Radhi, A.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Lu, Z. B.; Brown, S.; Heath, S. L. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3385-3390.
- (9) Motoyanagi, J.; Fukushima, T.; Aida, T. *Chem. Commun.* **2005**, 101-103.
- (10) Rahman, M. L.; Tschierske, C.; Yusoff, M.; Silong, S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2303-2306.
- (11) Kumar, S. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 1089-1113.
- (12) Kumar, S. *Pramana-Journal of Physics* **2003**, *61*, 199-203.
- (13) Kumar, S.; Naidu, J. J. *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 899-906.
- (14) Kumar, S.; Varshney, S. K. *Organic Letters* **2002**, *4*, 157-159.
- (15) Kumar, S.; Varshney, S. K. *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 161-163.
- (16) Haarer, D.; Simmerer, J.; Schuhmacher, P.; Paulus, W.; Eitzbach, K. H.; Siemensmeyer, K.; Ringsdorf, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A-Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *283*, 63-68.
- (17) Lang, H.; Luhmann, B. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1523-+.
- (18) Mehl, G. H.; Goodby, J. W. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1996**, *35*, 2641-2643.
- (19) Elsasser, R.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W.; Photinos, D. J. *Chem. Commun.* **2000**, 851-852.
- (20) Robinson, W. K.; Carboni, C.; Kloess, P.; Perkins, S. P.; Coles, H. J. *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 301-307.
- (21) Guillon, D.; Osipov, M. A.; Mery, S.; Siffert, M.; Nicoud, J. F.; Bourgogne, C.; Sebastiao, P. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2700-2708.
- (22) Dahn, U.; Erdelen, C.; Ringsdorf, H.; Festag, R.; Wendorff, J. H.; Heiney, P. A.; Maliszewskyj, N. C. *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 759-764.
- (23) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- (24) Schulte, J. L.; Laschat, S.; Vill, V.; Nishikawa, E.; Finkelmann, H.; Nimitz, M. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2499-2506.
- (25) Zelcer, A.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Cukiernik, F. D.; Guillon, D. *Chem. Mat.* **aceptado para su publicación.**
- (26) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; El-Mansoury, A.; Martin, P. S.; Lu, Z. B. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1391-1402.
- (27) Disch, S.; Finkelmann, H.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2424-2428.
- (28) Benge, H.; Finkelmann, H.; Kupfer, J.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1993**, *14*, 445-450.

COMPUESTOS POLIMÉRICOS

Antecedentes

Los polisiloxanos son polímeros conocidos por sus propiedades excepcionales: son biológica, química y térmicamente inertes en un amplio espectro de temperaturas. Esto, junto con las propiedades físicas como su baja temperatura de vitrificación llevó a numerosas aplicaciones tecnológicas. Con la idea de combinar propiedades específicas de este polímero con la anisotropía de los cristales líquidos, se han sintetizado numerosos cristales líquidos poliméricos basados en polisiloxano¹.

Si bien la gran mayoría de materiales de esta familia utilizan unidades mesogénicas calamíticas, existen algunos ejemplos en los que se han utilizado unidades discóticas; Ringsdorf² ha sintetizado por ejemplo polímeros cristal líquido de cadena lateral en los que unidades hexa(alcanoiloxi)inositol se hallan unidos a cadenas de polisiloxanos; Spiess³ ha sintetizado sistemas similares en los que unidades hexakis(alcoxi)trifenileno se hallan unidos a la cadena principal. Notablemente, no existen muchos ejemplos de polímeros cristal líquido de cadena principal que combinen unidades mesogénicas discóticas y puentes siloxano. El único polímero de esta clase reportado está formado por unidades ftalocianina de silicio unidas por sus centros, dando un polímero espinal ftalocianinatopolisiloxano⁴. Si bien Watson y Müllen mencionaron en el año 2001 un trabajo en desarrollo en el que declaran la preparación de polímeros de cadena principal en el que anillos poliaromáticos de hexa-*peri*-hexabenzocoroneno se encuentran unidos por cadenas carbosiloxano, no se han publicado resultados sobre estos materiales al momento de la escritura de esta tesis⁵.

Constan en la bibliografía una gran cantidad de sistemas poliméricos cristal líquido basados en trifenileno, la gran mayoría de cadena lateral y unos pocos, alrededor de 10, de cadena principal. En la totalidad de polímeros de esta clase, el puente entre las distintas unidades mesogénicas está formado por cadenas polimetileno. Los valores de Mw reportados oscilan entre 8000 y 51000 aunque la gran mayoría son de alrededor de 19000⁶. Estos polímeros presentan temperaturas de isotropización de entre 140 y 220°C en los casos en los que la unión entre las cadenas y el centro aromático está dado por enlaces éster y de alrededor de 120°C en los casos en los que la unión está dada por enlaces éter. Excepto un único caso⁷ en el que la temperatura de vitrificación es de -10°C, la totalidad de polímeros de cadena principal basados en trifenileno presenta temperaturas de transición vítrea superiores a los 30°C.

Objetivos

Habiendo logrado, como se explicó en los capítulos precedentes, bajar las temperaturas de transición gracias a la incorporación de grupos siloxano, disminuir las fluctuaciones intercolumnares incorporando uniones covalentes entre distintos grupos mesogénicos e inducir orientación macroscópica por combinación de interacciones π - π y enlaces covalentes, se decidió dar un paso más, preparando sistemas extendidos basados en la misma arquitectura tribloque; se propuso la síntesis y estudio de las propiedades de polímeros discóticos de cadena principal, combinando segmentos siloxano con trifenileno, la

extensión de este sistema introduciendo puntos de enlace entre cadenas, de manera de aumentar la estabilidad mecánica y el acoplamiento entre la tensión macroscópica aplicada y la orientación microscópica del material. Por último se propuso preparar sistemas extendidos introduciendo interacciones donador/aceptor entre oligómeros, creando un sistema en donde los enlaces covalentes y las interacciones electrostáticos formen una única red.

Polímeros lineales

Síntesis

Para preparar los polímeros de cadena principal de fórmula $\text{TMDS}_n\text{2.15}_n$, se utilizaron el compuesto **2.15** y **TMDS** como comonómeros (figura 4.1). La reacción se llevó a cabo utilizando tolueno como solvente y el catalizador de Karstedt para promover la reacción de hidrosililación. Se ensayaron diferentes condiciones de reacción y vías de purificación: se llevó a cabo la reacción a distintas concentraciones de monómeros y se precipitó el polímero de diferentes solventes y mezclas de solvente.

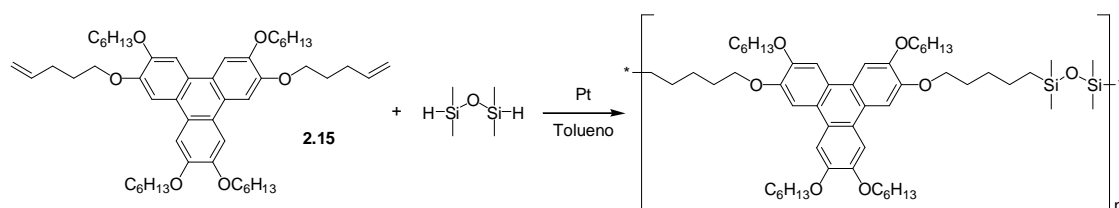


Figura 4.1: Síntesis de polímeros trifenileno-siloxano

Síntesis y purificación de los polímeros

El polímero **POL1** fue sintetizado utilizando concentraciones de cada monómero de 0,17M, y purificado por precipitación repetida en metanol y luego en etanol. El análisis por cromatografía en capa fina del crudo mostró la presencia de un compuesto de Rf alta, ligeramente menor al del monómero, que sólo pudo ser eliminado luego de la precipitación de etanol.

La muestra **POL2** fue preparada utilizando concentraciones de 0,96M de cada monómero, lo que corresponde a masas aproximadamente iguales de solvente y monómeros, y fue purificada por precipitación fraccionada de dos sistemas de solventes distintos (figura 4.2). Como primer sistema, se estudió la mezcla CHCl_3 /Metanol: se disolvió al polímero crudo en CHCl_3 y se precipitó una primera fracción (**POL2a1**) mediante el agregado de dos volúmenes de MeOH. Luego de separar el sólido, se agregaron al sobrenadante otros 2 volúmenes de MeOH, obteniéndose una nueva fracción (**POL2a2**). El sobrenadante se evaporó y fue también analizado (**POL2a3**).

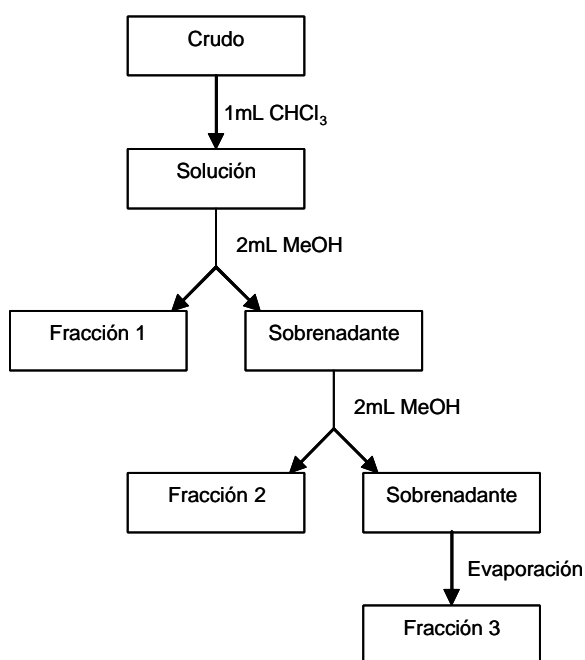


Figura 4.2: Esquema de la purificación de los polímeros. El mismo esquema se utilizó para la precipitación de *n*-hexano con las proporciones indicadas en el texto

Como segundo sistema, se estudió la combinación CHCl_3/n -hexano: el crudo se disolvió en un volumen mínimo de CHCl_3 , se agregaron 10 volúmenes de *n*-hexano y se enfrió a 5°C para inducir la precipitación. Luego de separar el sólido (**POL2b1**), se agregaron al sobrenadante otros 20 volúmenes de hexano, obteniéndose una nueva fracción insoluble (**POL2b2**) y un sobrenadante (**POL2b3**). Las proporciones de cada una de estas fracciones se informan en la tabla 4.1

Tabla 4.1: Proporciones de cada una de las fracciones del polímero POL2

Fracción	Porcentaje en masa
a1	49,5
a2	30,3
a3	20,2
b1	47,4
b2	28,7
b3	23,9

El polímero **POL3** se preparó utilizando concentraciones 0,21M de cada monómero. La precipitación se llevó a cabo de la misma manera que para el polímero **POL2**; de la mezcla $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ se obtuvo un sólido ligeramente amarillento (**POL3a1**) y de la mezcla CHCl_3/n -hexano un sólido blanco (**POL3b1**). Al agregar MeOH o *n*-hexano al sobrenadante

de las precipitaciones correspondientes, no se observó la aparición de más sólido, por lo que se obtuvo solamente una fracción de cada una de estas vías de purificación.

Caracterización

Los distintos polímeros se caracterizaron por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, GPC y MALDI-TOF.

RMN

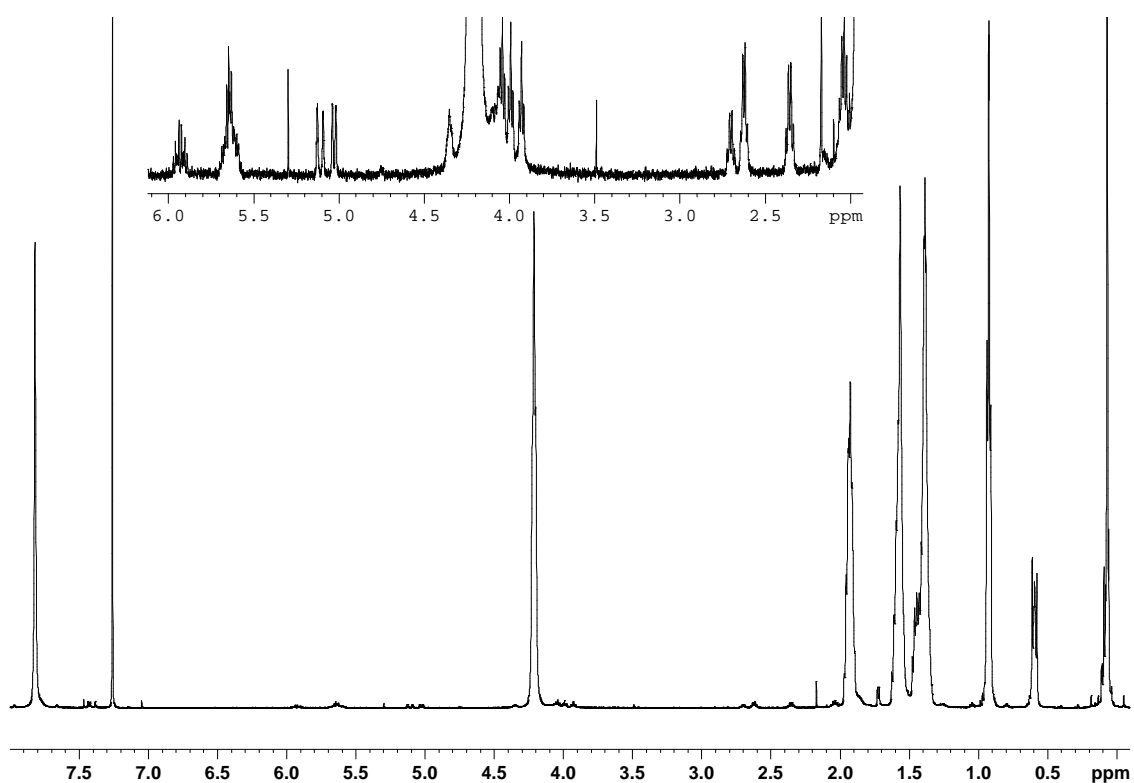


Figura 4.3: Espectro RMN de la fracción **POL2b2**

Los espectros ^1H y ^{13}C de los polímeros presentan, a grandes rasgos, las mismas señales que los oligómeros estudiados en el capítulo precedente, si bien el espectro ^1H presenta aún menos detalle debido a la polidispersidad y al mayor tiempo de correlación rotacional de las macromoléculas (figura 4.3). A 5,94, 5,12 y 5,04 ppm se observan las señales correspondientes a los dobles enlaces que no reaccionaron, y a 5,62 ppm se observa una señal compleja que corresponde a protones unidos a dobles enlaces no terminales. La migración de los dobles enlaces es la principal reacción lateral de la hidrosililación catalizada por platino⁸ (figura 4.4), y si bien es mucho más lenta que el acoplamiento silano-alqueno,

cuando la concentración del primero supera a la del segundo su ocurrencia comienza a ser importante. La asignación de esta señal se ve confirmada por la presencia de señales a 2,62, 2,70 y 2,35 ppm, correspondientes a metilenos aledaños a los dobles enlaces internos. A pesar de que se utilizaron relaciones equimolares de alqueno y silano, no se observó en ningún caso el multiplete a 4,7 ppm característico del grupo $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$.

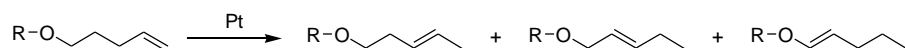


Figura 4.4: Migración de los dobles enlaces en las reacciones de hidrosililación

Se puede estimar el grado de polimerización utilizando las integraciones del espectro $^1\text{H-RMN}$, a través de la relación entre anillos aromáticos (1 anillo cada 6 protones a 7,81ppm) y grupos terminales (1 grupo por cada protón a 5,94, 5,12 ó 5,04 ppm y un grupo por cada 2 protones a 5,62 ppm). Suponiendo que todos los grupos terminales son dobles enlaces, y teniendo en cuenta que por cadena de polímero lineal habría 2 grupos terminales, el grado de polimerización promedio \overline{DP} resulta ser entonces:

$$\overline{DP} = 2 \frac{A}{GT}$$

donde GT es el número de grupos terminales y A es el número de anillos. Los resultados de esta estimación se presentan en la tabla 4.2. Extrañamente, la fracción obtenida de la segunda precipitación de *n*-hexano presenta un valor de grado de polimerización mayor al de la fracción obtenida de la primera precipitación.

Tabla 4.2: Estimación del grado de polimerización por RMN

Fracción	DP
POL1	8,0
POL2a1	14,3
POL2a2	10,8
POL2b1	14,3
POL2b2	15,4
POL2b3	5,9

MALDI-TOF

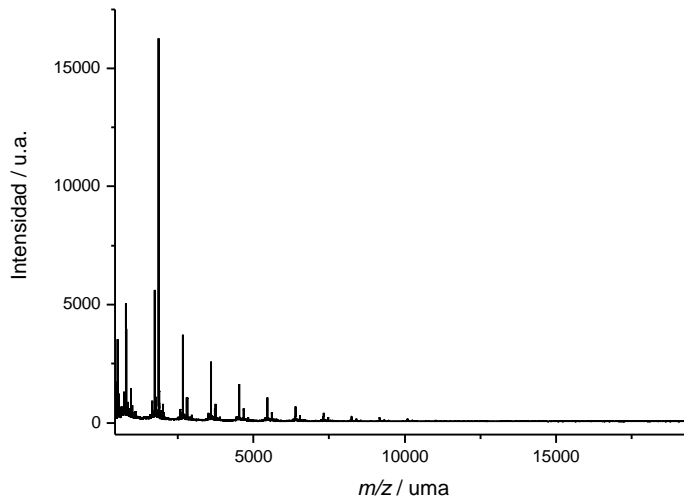


Figura 4.5: Espectro MALDI del polímero **POL2** crudo

Se midieron los espectros MALDI-TOF de los polímeros utilizando ditranol como matriz. Se presenta a modo de ejemplo el espectro del polímero **POL2** crudo (figura 4.5). Todos los polímeros presentan las mismas dos series principales de picos, y dentro de cada una de estas series los picos están separados entre si por 931,5uma, correspondientes a la unidad (**2.15 + TMDS**).

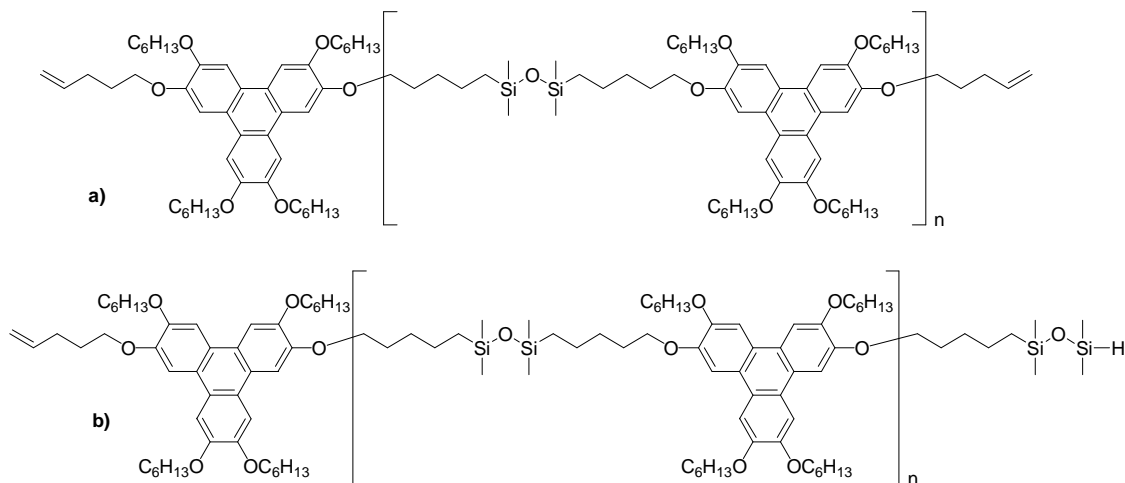


Figura 4.6: Familias de oligómeros presentes en el espectro MALDI-TOF

La primera serie corresponde a polímeros terminados por alquenos en ambos extremos, de fórmula general $\text{TMDS}_n\text{2.15}_{n+1}$ (figura 4.6a). En la figura 4.7 se representa a modo de ejemplo la distribución de intensidad de estas señales en función del número de monómeros en la cadena para el polímero **POL2** sin proceso de fraccionamiento alguno, tal cual es obtenido luego de la polimerización. Si bien las intensidades relativas de las señales dependen de parámetros experimentales (potencia del laser, etc.), por lo que no son estrictamente proporcionales a la cantidad de analito⁹, sirven como estimación.

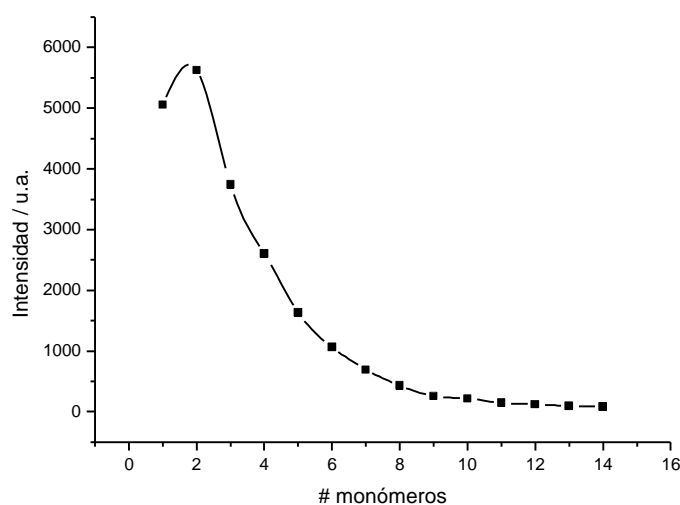


Figura 4.7: Distribución de intensidades correspondientes a la serie $\text{TMDS}_n\text{2.15}_{n+1}$ en el polímero **POL2**. La línea continua sólo sirve como guía.

Esta serie muestra el típico perfil correspondiente a una polimerización de a pasos¹⁰. La localización del máximo en dos unidades repetitivas indica que el avance de la polimerización es muy limitado.

La segunda serie de señales encontrada corresponde a compuestos de fórmula $\text{TMDS}_n\text{2.15}_n$ (figura 4.6b), y puede provenir tanto de cadenas de polímero terminadas con un doble enlace en un extremo y con **TMDS** en el otro, como de compuestos cíclicos. El perfil de intensidades (figura 4.8) muestra claramente que la señal correspondiente al compuesto con dos unidades repetitivas escapa a la tendencia general, ya que su intensidad es un orden de magnitud superior al del resto de las señales, no sólo de su serie sino de todo el espectro (los ejes de ordenadas de las figuras 4.7 y 4.8 utilizan las mismas unidades), correspondiéndole un 30% de la masa total.

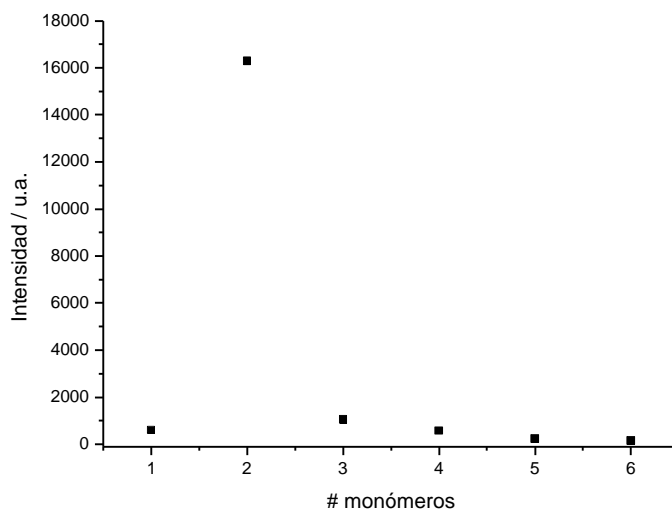


Figura 4.8: Distribución de intensidades correspondientes a la serie $\text{TMDS}_n2.15_n$ en el polímero **POL2**

Llamativamente, en el espectro MALDI de ningún polímero se encuentran señales correspondientes a cadenas terminadas en ambos extremos por unidades **TMDS**.

La relación de intensidades entre los n -ámeros de la primera y de la segunda serie de señales aumenta al aumentar el número de monómeros es la cadena; de hecho no se distingue señal alguna para compuestos del tipo $\text{TMDS}_n2.15_n$ mas allá de $n=6$. Este cambio en la relación de intensidades muestra que, en comparación con los compuestos de la primera serie, la formación de compuestos de la segunda disminuye más rápidamente al aumentar el número de monómeros.

Al no existir en los espectros de RMN señales correspondientes a enlaces silicio-hidrógeno, podemos suponer que la serie $\text{TMDS}_n2.15_n$ no corresponde a compuestos de cadena abierta como el representado en la figura 4.9a, sino a compuestos cíclicos como el dímero representado en la figura 4.9b. La existencia de [2]catenanos similares al presentado en la figura 4.9c queda descartada ya que el gran volumen de las cadenas siloxano desfavorece este tipo de estructuras. La suposición de la formación de compuestos cíclicos se ve apoyada por la dependencia de la intensidad de estas señales con el largo de la cadena. Es lógico pensar que la formación del dímero cíclico, que presenta la señal de mayor intensidad en todos los espectros de masa, está favorecida cinéticamente, ya que los dos extremos que deben reaccionar se encuentran en la misma molécula

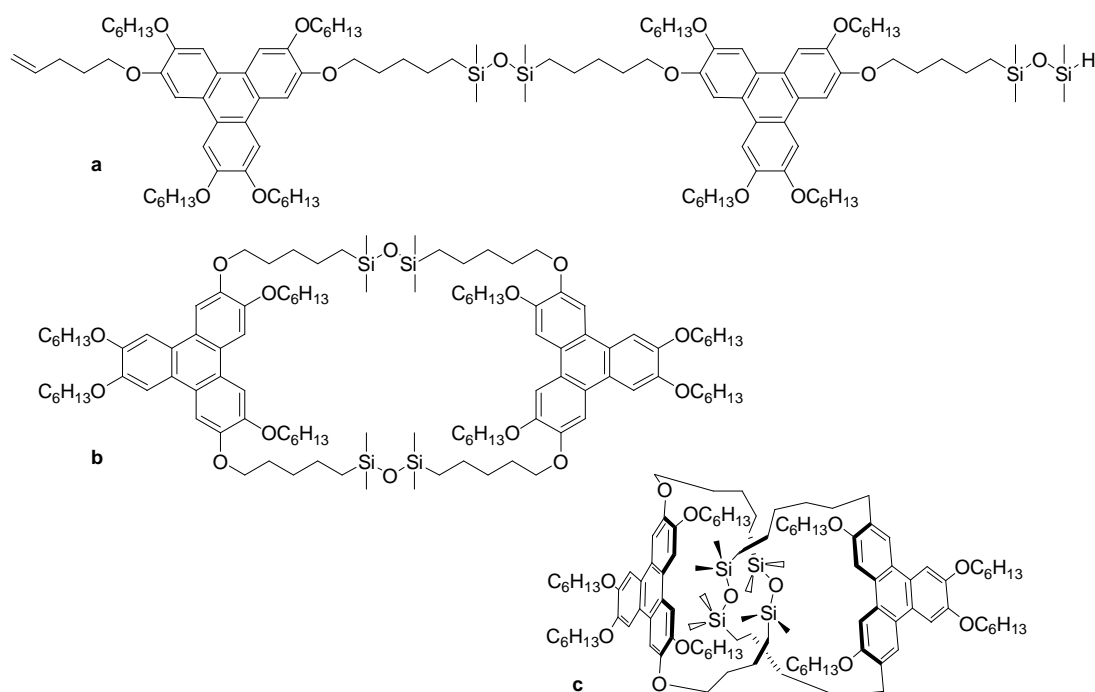


Figura 4.9: Posibles compuestos de la familia **TMDS_n2.15_n**

Este tipo de ciclos ya se había observado tanto en polímeros de trifenileno¹¹ como en polisiloxanos¹². Es posible que con cadenas alifáticas de longitud diferente a la utilizada en este trabajo la proporción de dímero cíclico disminuya, si bien la existencia de ciclos de hasta 6 unidades repetitivas sugiere que este tipo de compuestos posiblemente estén presentes. Dado que estos ciclos no poseen grupos terminales, el estimado del grado de polimerización por RMN presenta un sesgo positivo muy grande; posiblemente ésta sea la causa de que el grado de polimerización de la muestra **POL2b2** determinado por RMN sea mayor que el determinado para la muestra **POL2b1**.

La formación de ciclos no es la única causa de la baja eficiencia de la polimerización, ya que aún con sesgo los valores determinados por RMN son relativamente bajos. Otra posible causa es que, al avanzar la reacción de polimerización, las concentraciones de los reactivos disminuyen, y se favorece la isomerización de los dobles enlaces presentada en la figura 4.4. Sin embargo, si ésta fuera la razón principal por la que se detiene la polimerización, deberían existir de todos modos extremos de polímeros terminados en Si-H, por lo que podemos suponer que es la falta de grupos silano lo que termina la polimerización y lleva a la isomerización.

Cromatografía de permeación por geles

Se analizaron las muestras por cromatografía de permeación por geles, utilizando patrones de poliestireno. El uso de este material como patrón está validado por la excelente concordancia entre los valores medidos por MALDI y por GPC al estudiar los oligómeros **3.1-3.4**. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.3

Tabla 4.3: Resultados del análisis por GPC

Fraccion	# picos	Mn	Mw	Ip
POL1	múltiples superpuestos	2300		
		3500		
		4700		
		16000		
		34000		
POL2a1	1	14000	28000	2,0
POL2a2	múltiples superpuestos	23000		
		7000		
		2100		
POL2b1	2	12600	25700	2,0
		2100	2118	1,0
POL2b2	2	10000	17700	1,8
		1800	1900	1,0
		2100	2100	1,0
POL3a1	2	10000	16700	1,7
		2000	2100	1,0
POL3b1	2	13300	20500	1,5
		2100	2100	1,0

La fracción **POL1**, precipitada en metanol y etanol, muestra señales en GPC correspondientes a dímero, trímero, etc., lo que significa que la purificación por este método es pobre.

Excepto la fracción **POL2a1**, todas las fracciones presentan una señal a valores de Mn de alrededor de 2100, compatibles con el dímero presentado en la figura 4.9b. La segunda fracción obtenida de la precipitación con metanol de esta muestra presenta una distribución polimodal, de la misma forma que el polímero **POL1**. La fracción **POL3a1**, obtenida del polímero preparado en solución diluida, muestra también la señal correspondiente al dímero a pesar de haber sido purificada de la misma forma que **POL2a1**; esto indica que la proporción de dímero en la muestra **POL3** es mayor que en **POL2**, lo que es coherente con la menor concentración de monómero inicial en el medio de reacción.

Las muestras precipitadas de hexano presentan siempre la señal a 2100 correspondiente al dímero, por lo que la precipitación de este solvente puede ser también descartada como método de purificación.

La fracción **POL2a1** es entonces la única que presenta un cromatograma unimodal, con valores de Mn y Mw que, si bien son bajos, son comparables a los encontrados en la literatura, e incluso mayores a los reportados para algunos polímeros obtenidos por vías tradicionales de polimerización⁶. El índice de polidispersidad es aceptable para polímeros preparados por técnicas de crecimiento por pasos, y su Mn (mayor a 10000) es suficiente como para suponer que las temperaturas de transición y demás propiedades mesomorfas alcanzaron sus valores de saturación¹³.

Propiedades mesomorfas

Se realizaron medidas de DSC sobre todos los polímeros obtenidos. El comportamiento observado depende exclusivamente del tratamiento de purificación utilizado y no del valor de M_w , mostrando que efectivamente se han alcanzado masas promedio en los que las propiedades termodinámicas han alcanzado una meseta.

Los compuestos obtenidos por precipitación de metanol (**POL1**, **POL2a1**, **POL2a2** y **POL3a1**) presentan al calentar (figura 4.10, trazo inferior) una sola transición a 106°C , de aproximadamente 4°C de ancho con entalpía de transición de $5,1 \text{ Jg}^{-1}$. Al enfriar, esta transición tiene lugar a 102°C , y no se observa ninguna otra transición incluso hasta temperatura ambiente.

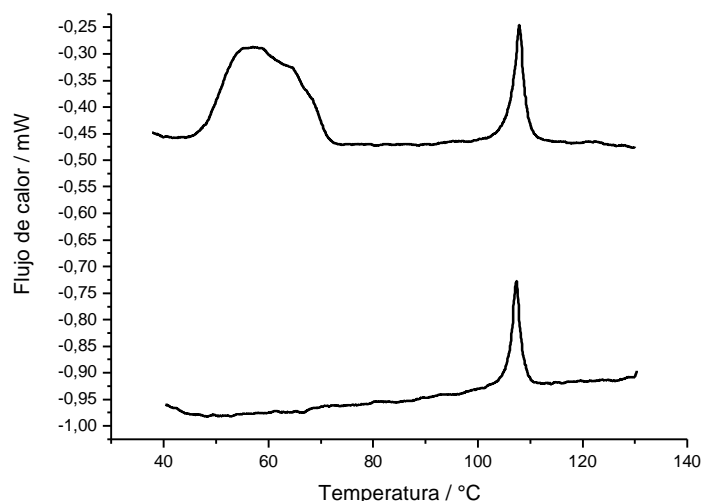


Figura 4.10 Calentamiento de los polímeros **POL2b1** (traza superior) y **POL2a1** (traza inferior)

Los compuestos precipitados de hexano presentan entre 47 y 70°C una transición sumamente ancha, asignada al pasaje de una fase cristalina a la fase columnar (figura 4.10, trazo superior). Al llegar a los 106°C tiene lugar la transición $\text{Col}_h^? \text{ I}$, tal como ocurre en los polímeros precipitados de metanol, con una entalpía asociada de $5,2 \text{ Jg}^{-1}$, equivalente a $4,8 \text{ kJ}$ por mol de anillo trifenileno, un valor similar al hallado en el resto de los compuestos estudiados en esta tesis.

Al enfriar hasta temperatura ambiente sólo se observa una única transición, de la fase isotrópica a la columnar, a 102°C .

Esta diferencia en los comportamientos térmicos dependiendo del solvente utilizado para su purificación sugiere que los materiales obtenidos de metanol precipitan posiblemente en forma amorfa, de modo que la entalpía de la transición a la fase columnar está por debajo del límite de detección del instrumental utilizado, mientras que los obtenidos de *n*-hexano

precipitan de forma cristalina. La alta viscosidad de los polímeros desfavorece la cristalización, por lo que no se observa la transición $Col_h \rightarrow Cr$ en los tiempos de una experiencia de DSC.

Sistemas entrecruzados

Para mejorar la estabilidad mecánica e inducir un mayor acoplamiento entre los grupos mesogénicos y las cadenas poliméricas, se decidió utilizar una pequeña proporción de monómeros con más de dos grupos funcionales, dando lugar a elastómeros o redes. Los elastómeros cambian su forma al aplicar una fuerza mecánica, pero vuelven elásticamente a su forma inicial, ya que los enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas traban a las cadenas en la conformación en la que fueron formados, mientras que las redes poseen un mayor grado de entrecruzamiento que no permite que sean deformadas sin romperse.

Para estudiar preliminarmente las propiedades de este tipo de sistemas, se preparó un polímero entrecruzado utilizando **TMDS** y **2.15** como monómeros y **2.19** como agente entrecruzador. Se utilizó una relación molar entre los trifenilenos bi- y tri-funcional de 85/15, lo que equivale a un 20% de puntos de unión en puntos de cruce. La concentración a la que se llevó a cabo la reacción fue 0,86M. Luego de 2 días, se obtuvo un material flexible, ligeramente opaco debido al catalizador residual que queda atrapado en la red. Se determinó el porcentaje de solubles mediante repetidos lavados con tolueno, siendo el mismo de 50%. Para un elastómero con tan alto grado de entrecruzamiento como el preparado un porcentaje elevado de solubles es anormal, dando otro indicio de que la eficiencia de la polimerización es baja. La fracción soluble se caracterizó por MALDI-TOF. Las señales halladas se corresponden con las presentes en los polímeros: la señal más intensa del espectro es, al igual que en el caso de los polímeros, la señal a m/z 1861,7 correspondiente al compuesto cíclico presentado en la figura 4.9b.

Se determinó el comportamiento térmico y las propiedades estructurales de muestras del gel solo y de gel con solubles. El análisis termogravimétrico mostró una abrupta pérdida de masa luego de los 200°C, correspondiente a la descomposición del material. Esta temperatura de descomposición es equivalente a la que presentan el monómero **2.15** y la mayoría de compuestos estudiados en esta tesis.

Comportamiento térmico

POM

Bajo el microscopio, tanto el gel solo como el gel con solubles muestran el mismo comportamiento. Desde temperatura ambiente y hasta los 106°C, presentan una textura no característica (ver figura 4.11a). A partir de esa temperatura se observa una ligera desaparición de la textura, y la aparición de zonas coloreadas en la muestra (figura 4.11b). Al

continuar aumentando la temperatura, a los 113°C, las zonas coloreadas desaparecen, resultando la muestra isotrópica y ligeramente opaca (figura 4.11c).

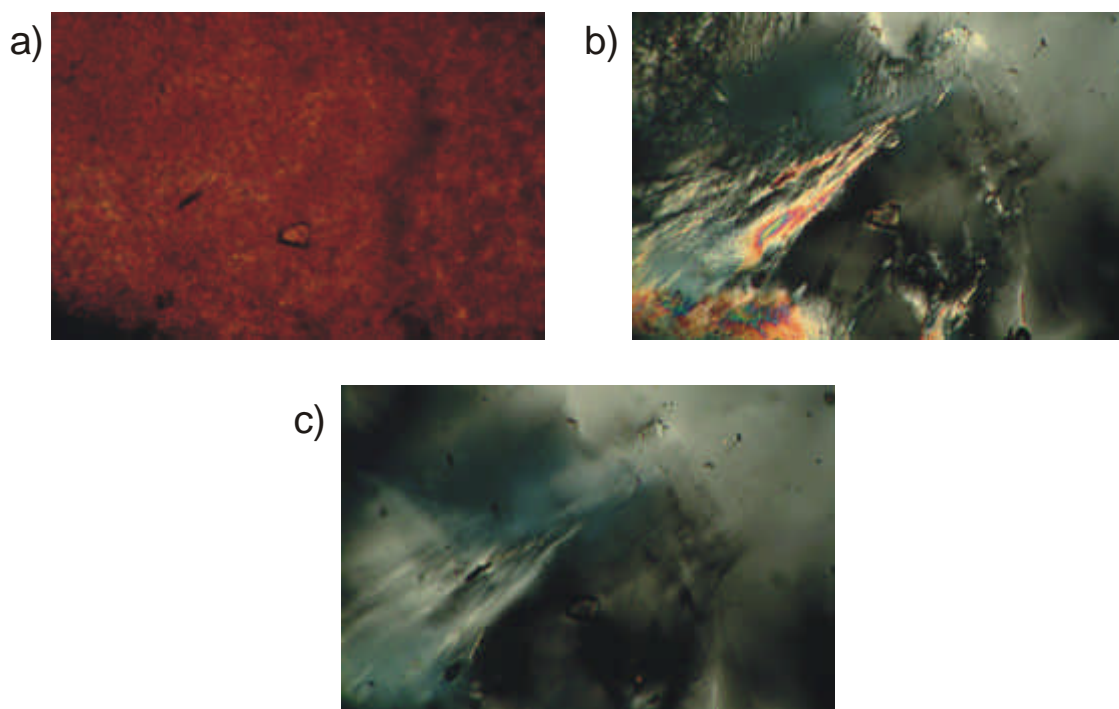


Figura 4.11: Microscopía con luz polarizada del material entrecruzado a a) 85°C, b) 108°C y c) 113°C

DSC

Se realizaron medidas de DSC realizando ciclos separados a altas y a bajas temperaturas, de manera de abarcar desde -80°C hasta 120°C. Las mediciones se realizaron tanto sobre el gel con solubles como sin solubles; ambas muestras presentaron exactamente el mismo comportamiento térmico. Durante el calentamiento desde temperatura ambiente, los materiales presentan una única señal a 101°C. En el ciclo de enfriamiento esta transición ocurre a 92°C (figura 4.12). Si bien en la mayoría de los sistemas reticulados las transiciones abarcan varios grados y presentan pobre reversibilidad, en este caso el ancho de la transición a media altura es de solamente 4°C, y presenta un sobreenfriamiento al descender la temperatura de solamente 9°C.

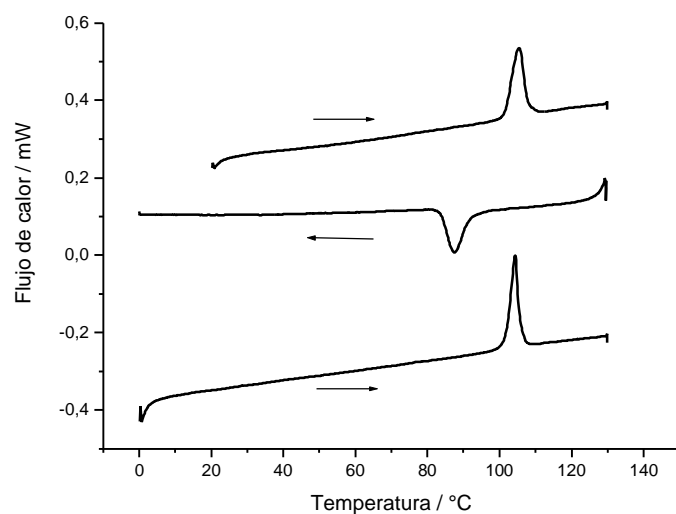


Figura 4.12: DSC del elastómero sin sol

Entre el primero y el resto de los ciclos, la forma de esta señal cambia ligeramente, volviéndose más estrecha (figura 4.13). Este cambio indica que ocurre una ligera relajación en la estructura de los elastómeros luego de la primera fusión. La entalpía de transición es de aproximadamente $5,2 \text{ J g}^{-1}$, lo que corresponde, suponiendo que el elastómero está conformado únicamente por unidades repetitivas **2.15+TMDS**, a $4,8 \text{ kJ}$ por mol de anillo trifenileno. Este valor es aproximadamente igual al hallado en el caso de los oligómeros y compuestos de bajo peso molecular.

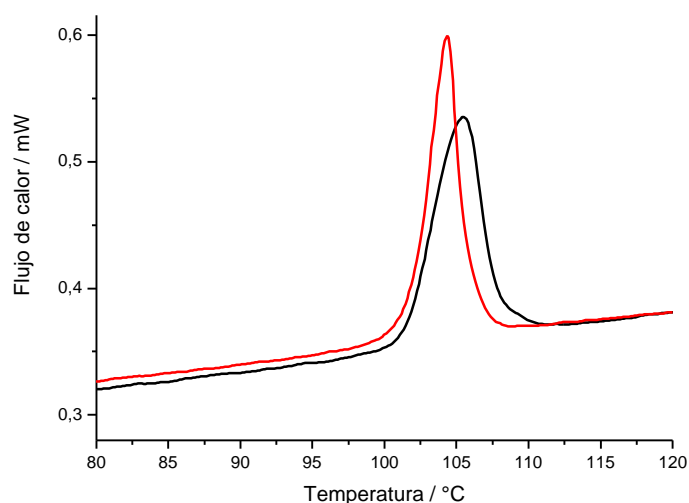


Figura 4.13: Cambio en la forma del pico de fusión entre el primer (negro) y segundo (rojo) ciclos de calentamiento del elastómero.

En los ciclos a bajas temperaturas, se observa únicamente una transición vítrea alrededor de los -40°C , tanto al aumentar como al descender la temperatura.

Estructura

Para determinar el tipo y estructura de las fases presentadas por el elastómero, se realizaron experimentos de difracción de rayos X desde temperatura ambiente hasta una temperatura 10°C mayor a la transición detectada en DSC. Las muestras con y sin solventes presentan exactamente las mismas características.

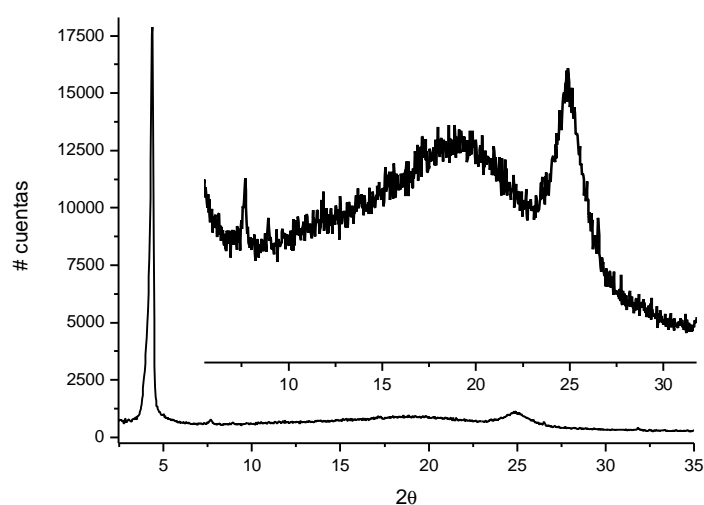


Figura 4.14: Difractograma del elastómero a 55°C

Desde temperatura ambiente hasta la temperatura de isotropización, el elastómero presenta reflexiones a distancias en relación 1:v3:2, correspondientes a una estructura hexagonal (ver figura 4.14) con distancia intercolumnar de $19,5\text{\AA}$, equivalente a un parámetro de red de $22,5\text{\AA}$. Se observan también dos reflexiones más, una muy ancha centrada en $4,2\text{\AA}$, correspondiente a las cadenas alquílicas fundidas, y otra relativamente ancha alrededor de $3,5\text{\AA}$, correspondiente a la distancia intercolumnar entre las distintas unidades trifenileno. Esta última señal presenta una marcada dependencia con la temperatura (figura 4.15), desplazándose hacia distancias mayores y disminuyendo su intensidad a medida que aumenta la temperatura. Las reflexiones correspondientes al arreglo hexagonal, en cambio, se mantienen prácticamente a la misma distancia, corriéndose a distancias ligeramente menores pocos grados antes de la temperatura de transición.

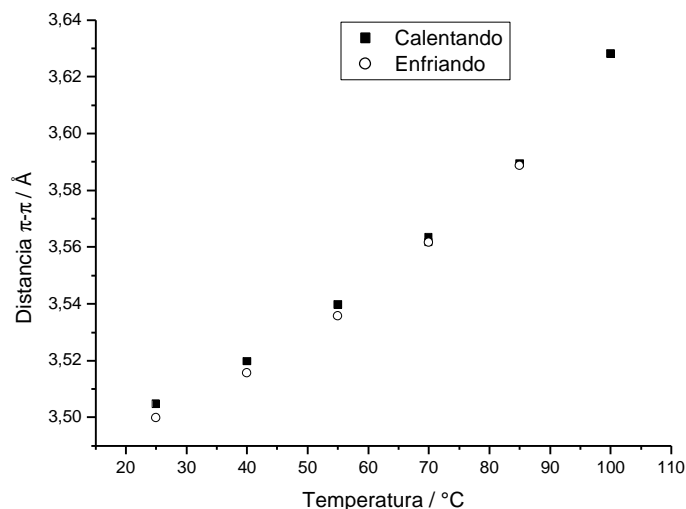


Figura 4.15: Dependencia de la distancia π - π con la temperatura

Sistemas donor/aceptor

Para incrementar las interacciones intermoleculares, se prepararon mezclas del compuesto **3.4** con 2,4,7-trinitrofluoren-9-ona (TNF). La TNF forma compuestos de transferencia de carga con los hexakis(alcoxi)trifenilenos, introduciendo un nuevo tipo de interacciones intermoleculares. Estas interacciones pueden funcionar como enlaces que entrecruzan las distintas moléculas dando un comportamiento macroscópicamente correlacionado al material, formando un elastómero entrecruzado por fuerzas electrostáticas generadas en sistemas donor/aceptor.

Se prepararon dos mezclas con relaciones aproximadas heptámero/TNF de 1:3 y 1:6, lo que corresponde a una relación TNF/trifenileno de 3/7 y de 6/7 respectivamente. Los sistemas donor/aceptor son sólidos pegajosos de color entre violeta y bordó oscuro, de consistencia casi sólida, aunque fluyen lentamente bajo presión.

Comportamiento térmico

TGA

Se realizaron experimentos de termogravimetría para determinar la estabilidad térmica de las mezclas donor/aceptor. En ambos casos los termogramas mostraron una pérdida de masa abrupta a 200°C. Esta temperatura de descomposición es similar a la de los compuestos sin TNF, por lo que este compuesto no disminuye la estabilidad térmica de los mesógenos estudiados en esta tesis.

POM

Bajo el microscopio, ambos sistemas presentaron texturas compatibles con una mesofase columnar hexagonal desde temperatura ambiente hasta 200°C, donde se produce la isotropización.

DSC

Se realizaron dos series de experiencias de DSC: desde temperatura ambiente hasta -150°C y desde temperatura ambiente hasta una temperatura ligeramente inferior a la

temperatura de descomposición. En las experiencias a altas temperaturas no se observa ningún tipo de transición, mientras en las experiencias a bajas temperaturas se observa una transición vítrea a -50°C . Esta transición tiene lugar a la misma temperatura al enfriar y al calentar.

Estudios estructurales.

Se realizaron medidas de difracción de rayos X a temperatura variable, sometiendo previamente a las muestras al mismo tratamiento que se había dado al compuesto **3.3**, de modo de lograr el mismo tipo de alineación; una pequeña cantidad de material se colocó entre dos portaobjetos y se le dio forma de cilindro “amasándola” entre los dos vidrios. Se midió el patrón de difracción desde temperatura ambiente hasta 20°C por debajo de la temperatura de descomposición.

Ambas muestras donador/aceptor presentaron, en todo el dominio de estabilidad térmica, reflexiones a distancias relativas 1:v3, correspondientes a fases columnares hexagonales. Estas fases presentan distancias intercolumnares desde $17,3\text{\AA}$ a temperatura ambiente hasta $17,7\text{\AA}$ a 170°C . Se observó también la reflexión difusa centrada en $4,2\text{\AA}$ correspondiente a las cadenas alquilo fundidas, y la señal correspondiente al apilamiento π - π a $3,4\text{\AA}$, distancia ligeramente menor que la encontrada en el resto de los compuestos de esta tesis. A diferencia del heptámero puro, las mezclas con TNF no presentan señal alguna a 40\AA , indicando que no existe superestructura en estas mezclas. La presencia de señales intensas correspondientes a la red hexagonal y al apilamiento π - π indican de ninguno de los dos sistemas preparados resultó significativamente alineado por el tratamiento mecánico.

La ausencia de alineación sugiere que las interacciones introducidas por la TNF son tan fuertes que, una vez formados, los aductos donador/aceptor no se rompen, por lo que no es posible el deslizamiento de unidades trifenileno de una columna a otra. Este movimiento es necesario para permitir que las moléculas fluyan y cambien su conformación, alineándose según la presión ejercida.

Conclusiones

Se han preparado y caracterizado polímeros cristal líquido discóticos de cadena principal incluyendo fragmentos siloxano. Si bien el grado de polimerización alcanzado es bajo, es comparable a los valores existentes para polímeros de esta clase⁶, y es suficiente para que las propiedades mesomórficas estén completamente desarrolladas. El método de polimerización escogido presenta inconvenientes. Por un lado, la ausencia de señales correspondientes a compuestos con uniones silicio-hidrógeno en los espectros MALDI y RMN sugiere que se trabajó en condiciones de deficiencia de **TMDS**, posiblemente por la alta volatilidad de este compuesto. Por otro lado, se generan ciclos cerrados que una vez formados no pueden incrementar su peso molecular. El desbalance estequiométrico entre dos comonomeros en polímeros del tipo AB tiene efectos enormes sobre el grado de polimerización máximo esperado¹⁰, por lo que posiblemente esta sea, junto con la formación del dímero cíclico, la principal causa del bajo peso molecular de los polímeros sintetizados. La formación de ciclos parece ser inevitable, ya que aún trabajando en concentraciones 1M el dímero cíclico es el producto principal. Es posible que aumentando la longitud de la cadena puente la proporción de compuestos cíclicos disminuya, pero la estabilidad térmica de las mesofases de los hexakis(alcoxi)trifenilenos suele disminuir al incrementar la longitud de cadena mas allá de 6 átomos de carbono.

Se ha preparado y estudiado un material entrecruzado basado en la misma arquitectura tribloque que el polímero. Este material presenta a temperatura ambiente una mesofase columnar hexagonal, y una muy baja temperatura de transición vítrea. Al estar entrecruzado, los movimientos de traslación de las unidades trifenileno se hallan restringidos al máximo, de modo que se mantiene la estructura columnar sin posibilidad de cristalización. Este es el primer ejemplo de un material cristal líquido discótico entrecruzado en el que los espaciadores son grupos carbosiloxano, y mantiene las mismas características de los polímeros sumando una estabilidad mecánica superior. Estas propiedades resultan promisorias para la elaboración de dispositivos.

La introducción de interacciones donador/aceptor mediante la formación de mezclas del compuesto **3.4** con TNF permitió obtener materiales en los que la estabilidad de la mesofase se ve incrementada respecto a la del oligómero solo: abarca desde temperaturas menores a la ambiente hasta 200°C, cuando el material se descompone. Es posible que esta estabilidad no sea termodinámica sino cinética: la alta viscosidad del material no permite que las moléculas adopten la conformación necesaria para cristalizar. No fue posible alinear este tipo de materiales utilizando la misma técnica con la que se consiguió alinear al compuesto **3.3**. Este resultado puede interpretarse considerando que la magnitud de las interacciones introducidas es demasiado alta, impidiendo la movilidad de las unidades trifenileno y consecuentemente la alineación.

- (1) Boileau, S.; Teyssié, D. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* **1991**, *1*, 247-275.
- (2) Kohne, B.; Praefcke, K.; Ringsdorf, H.; Tschirner, P. *Liquid Crystals* **1989**, *4*, 165-173.
- (3) Hsu, T. C.; Huser, B.; Pakula, T.; Spiess, H. W.; Stamm, M. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1990**, *191*, 1597-1609.
- (4) Sirlin, C.; Bosio, L.; Simon, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1988**, *155*, 231-238.
- (5) Watson, M. D.; Fechtenkotter, A.; Mullen, K. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1267-1300.
- (6) Kumar, S. *Liquid Crystals* **2005**, *32*, 1089-1113.
- (7) Voigtmartin, I. G.; Garbella, R. W.; Schumacher, M. *Macromolecules* **1992**, *25*, 961-971.
- (8) Marciniak, B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergamon Press: Oxford, 1992.
- (9) Nielen, M. W. F. *Mass Spectrometry Reviews* **1999**, *18*, 309-344.
- (10) Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed.; Wiley Interscience, 1984.
- (11) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 924-927.
- (12) Hunt, S. M.; George, G. A. *Polymer International* **2000**, *49*, 633-635.
- (13) Chiellini, E.; Laus, M. In *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH, 1998; Vol. 3, p 48.

EXPERIMENTAL

Estudio del comportamiento mesomorfo

Las observaciones al microscopio bajo luz polarizada fueron realizadas en modo de transmisión, utilizando un microscopio Leitz DMRX equipado con una platina calefactora Leitz 1350 (INQUIMAE) o en un microscopio Leitz Ortoplan asociado a una platina calefactora Mettler FP82 controlada por un procesador FP80 (IPCMS). Las temperaturas y entalpías de transición se obtuvieron de experiencias de DSC realizadas a 1, 2, o 5°C/min, en equipos Shimadzu DSC-50 (INQUIMAE), Perkin-Elmer DSC-7 o TA DSCQ1000 (IPCMS). Las medidas de TGA fueron realizadas a 10°C/min en un equipo SDTQ600 bajo atmósfera de argón.

Los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en el IPCMS, utilizando dos tipos de montajes distintos. La muestra se colocó en capilares Lindemann de 1 o 0,5 mm de diámetro y paredes de 10 µm de grosor. Un haz lineal monocromático ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ Cu-K α_1) se obtuvo utilizando generadores INEL de ánodo rotatorio y cámaras de Guinier o de Debye-Scherrer, ambas equipadas con un monocromador de cuarzo curvado y un horno eléctrico. Un primer conjunto de difractogramas se obtuvo utilizando un contador curvo de gas "Inel CPS 120", que permite medir periodicidades de hasta 60 Å y controlar la temperatura dentro de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Un segundo conjunto de imágenes fue medido en films, que permiten medir periodicidades de hasta 90 Å y controlar la temperatura de la muestra dentro de $\pm 0,3^\circ\text{C}$. Los tiempos de exposición variaron entre 1 y 30 hs.

Síntesis y purificación

Condiciones

El diclorometano utilizado como solvente en las síntesis fue secado de la siguiente forma: se efectúan lavados del solvente con pequeñas porciones de H₂SO₄(c), hasta que la fase ácida permanezca incolora. Se lava el solvente con H₂O, NaHCO₃, y nuevamente con H₂O. Se seca con CaCl₂ y se destila de P₂O₅ o CaH₂, conservándolo al abrigo de la luz.

El tolueno libre de azufre se obtuvo de la siguiente manera: se lava con tres fracciones de H₂SO₄(c) (100 mL por cada litro de solvente), luego con H₂O, con NaHCO₃ al 5% y nuevamente con H₂O. Se seca con CaCl₂ y se destila de P₂O₅ o Na/benzofenona.

El THF anhidro fue preparado destilando THF comercial de Na/benzofenona, sin aplicar ningún tratamiento previo.

El K₂CO₃ utilizado en las síntesis fue molido y seca dos horas en estufa a 120°C antes de ser utilizado.

El resto de los reactivos y solventes comerciales se utilizaron sin aplicarles ningún tipo de tratamiento previo.

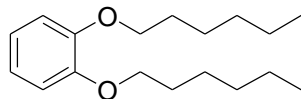
Por "Catalizador de Karstedt" se entiende una solución comercial (Aldrich, Gelest) de Platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano en tolueno, con un contenido aproximado de platino del 2%.

Caracterización

Las medidas de análisis elemental fueron realizadas por el instituto Charles Sadron de Estrasburgo, Francia o por el Servicio del INQUIMAE, FCEyN, UBA. Las medidas de MALDI-TOF fueron realizadas en un equipo Bruker Daltonics OminFlex perteneciente al INQUIMAE o por el servicio del Laboratorio de Espectrometría de Masa Bioorgánica, de la Universidad Luis Pasteur en Estrasburgo, Francia. Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN fueron medidos o bien en un equipo Bruker Avance300, o bien en un equipo Bruker AM500, utilizando CDCl_3 como solvente, y tomando al protón del CHCl_3 residual como referencia (7,6 ppm) en los espectros de ^1H y la señal central del carbono del CDCl_3 (77,00 ppm) en los de ^{13}C . La cromatografía de permeación por geles fue medida a temperatura ambiente utilizando un equipo Waters equipado con un detector de índice de refracción (Waters 2414) y una columna Styragel HR (7,8 x 300 mm, Waters). Se utilizó THF como fase móvil, con flujo de 1 mL/min. Se utilizaron como calibrantes estándares de poliestireno monodisperso (Fluka).

Protocolos de síntesis

2.2: 1,2-di(hexiloxi)benceno

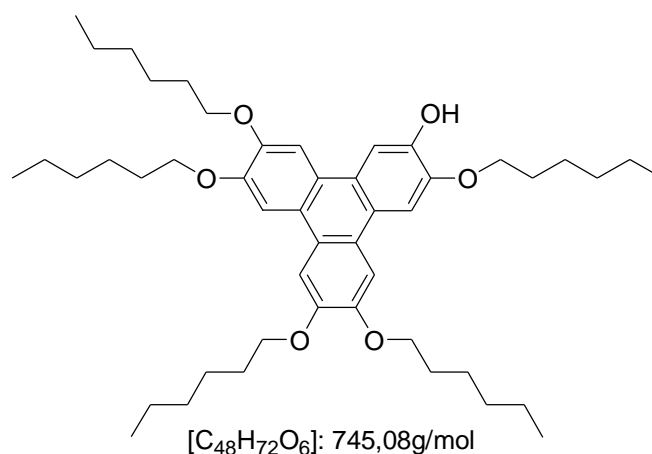


[C₁₈H₃₀O₂]: 278,43g/mol

En un balón de 250mL se colocan 50mL de etanol seco, 21,74g de catecol, 65mL de bromuro de hexilo y luego 50mL más de etanol. Se coloca una barra magnética y, bajo agitación, se añaden cuidadosamente 88,8g de K_2CO_3 . Se coloca un refrigerante a reflujo y se cierra con una trampa de vaselina. Se calienta a reflujo durante 40h, se deja enfriar y se decanta y filtra el K_2CO_3 , lavando con éter etílico. Se evapora, se añade diclorometano y se lava con HCl 1M y luego con H_2O . Se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se evapora. Se destila a presión reducida, obteniendo 50,50g de un aceite transparente (92%).

RMN:

^1H : 6,89 (s, 4H); 4,00 (t, 4H); 1,82 (m, 4H); 1,48 (m, 4H); 1,37-1,33 (m, 8H); 0,91 (t, 6H).

2.3: 3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenileno-2-ol**Método 1:** Clivaje con B-bromo-catecolborano

En un balón de Schlenck se colocan 7,79g de 2,3,6,7,10,11-hexakis(hexiloxi)trifenileno (**HAT6**) disueltos en 90mL de CH₂Cl₂ seco y una barra agitadora. Se agregan, contra flujo de argón, 25mL de solución 0,69M de B-bromocatecolborano en CH₂Cl₂. Se coloca un refrigerante a reflujo, se tapa con una trampa y se calienta a ebullición durante 5,5hs. Se vuelca sobre hielo y se extrae con CH₂Cl₂. Se seca con MgSO₄, se evapora y se seca al vacío. Se purifica por cromatografía sobre sílica (Hexanos/acetato de etilo desde 200:5 hasta 200:15), descartando las primeras fracciones que contienen el trifenileno hexasustituido (2,90g, 37%) sin reaccionar. Se obtienen 3,11g (44%) del producto buscado en forma de un polvo ligeramente amarillo. Los productos que eluyen de la columna a continuación de **2.3** son productos del clivaje de 2 cadenas alquílicas.

Método 2: Ruta del bifenilo

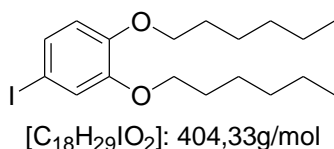
En un balón de Schlenk de 100mL se colocan 1,934 g de 3,3',4,4'-tetrakis(hexiloxi)bifenilo (**2.5**), 1,450 g de acetato de 2-hexiloxifenilo (**2.7**) y una barra magnética. Se deja bajo vacío una hora y, manteniendo una atmósfera de argón, se añaden 25mL de CH₂Cl₂ seco. Se purga con 3 ciclos de *freeze-pump-thaw* y se agregan, contra corriente de argón, 8,2g de FeCl₃ anhidro. Se conecta la salida del balón a un burbujeador con NaHCO₃ y se regula el flujo de argón para obtener un burbujeo constante y suave. La solución toma color verde oscuro. Luego de una hora se enfría en baño de hielo y se agregan con cuidado 15mL de metanol seco. La solución toma color rojizo, y se agrega más metanol hasta la aparición de precipitado. Se agita durante media hora y se guarda en heladera durante una noche. Se filtra el sólido ligeramente violeta, lavando con metanol helado. Se disuelven 3,6g de KOH en una solución de 5mL de H₂O en 30mL de etanol y se desgasifica la solución burbujeador con argón. Se suspende el sólido en esta solución y, sin dejar de burbujear argón, se calienta a reflujo por 3hs. Se vuelca el contenido del balón, aún tibio, sobre una mezcla 70g de hielo y 6mL de HCl(c). Se filtra el precipitado lila, lavando una vez con metanol helado y secando brevemente en el embudo y luego en desecador con vacío. Se purifica por cromatografía sobre sílica, sembrando en pastilla y eluyendo con ciclohexano puro al principio y aumentando la polaridad hasta un 6% de acetato de etilo. Se recristaliza de 6mL de etanol y se seca al vacío, obteniendo 1,787g (69%) de un fino precipitado blanco.

RMN:

^1H : 7,96 (s, 1H); 7,83-7,81 (m, 4H); 7,77 (s, 1H), 5,90 (s, 1H); 4,29-4,18 (m, 10H); 1,94 (m, 10H); 1,57 (m, 10H); 1,41-1,35 (m, 20H); 0,94 (m, 15H).

^{13}C : 149,17; 149,03; 148,84; 148,77; 145,84; 145,27; 123,95; 123,72; 123,64; 123,57; 123,22; 122,97; 107,67; 107,48; 107,30; 106,51; 104,36; 69,95; 69,90; 69,63; 69,13; 31,69; 31,65; 31,62; 29,48; 29,43; 29,31; 29,28; 25,86; 25,83; 22,66; 22,62; 14,05.

2.4: 1,2-bis(hexiloxi)-4-iodobenceno



En un balón de 250mL y 2 bocas se colocan 24,045g de 1,2-dihexiloxibenceno, 7,426g de I₂, 15mL de diclorometano, 12mL de H₂O y 36mL de ácido acético. Se coloca un refrigerante a reflujo en la boca principal y se añaden 0,900g de HIO₃ por la boca lateral. Se calienta a 40°C durante 1 h y luego se agregan 1,105g más de HIO₃. Se vuelve a calentar a 40°C durante otra hora, se añaden 1,1078g más de HIO₃ y se deja a 40°C durante la noche. Se agrega una solución de NaHSO₃ y se agita 30 minutos hasta que se decolora la solución. Se pasa a una ampolla y se lava la fase orgánica 2 veces con H₂O y luego con NaHCO₃(ss). Se seca con MgSO₄ y se evapora el solvente. Se pasa el aceite amarillo obtenido por un embudo con 1 cm de sílica utilizando ciclohexano como solvente, obteniéndose un aceite transparente (R>90%), que si bien contiene una pequeña porción de reactivo sin iodar puede ser utilizado para sintetizar **2.5** (ver abajo). Se puede eliminar esta impureza por destilación fraccionada a presión reducida, obteniéndose 24,59g (70%) de un aceite amarillento.

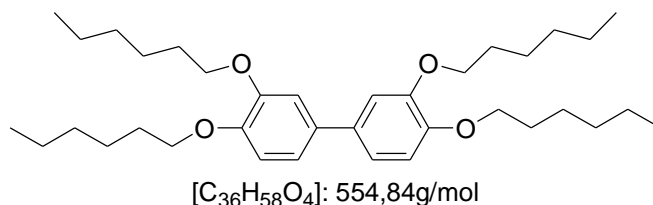
El HIO₃ puede ser reemplazado por KIO₃, respetando las proporciones molares y los tiempos de agregado y reacción.

RMN:

^1H : 7,17 (dd, 1H); 7,12 (d, 1H); 6,61 (d, 1H); 3,95 (t, 4H); 1,79 (m, 4H); 1,46 (m, 4H); 1,35-1,31 (m, 8H); 0,91-0,88 (m, 6H).

^{13}C : 150,16; 149,27; 129,83; 122,66; 115,72; 82,53; 69,45; 69,38; 31,60; 31,58; 29,18; 29,17; 25,68; 22,63; 14,05.

2.5: 3,4,3',4'-tetrakis(hexiloxi)bifenilo



Método 1: Reacción de Ullmann

En un balón de 50mL y 3 bocas se colocan 23,40 g de 4-iodo-1,2-dihexiloxibenceno y 24,90 g de cobre dendrítico de tamaño de partícula menor a 3 µm. Se coloca un refrigerante con un

globo en la boca principal, un termómetro sumergido en la mezcla de reacción en una boca lateral y un robinete conectado a la línea de vacío en la otra. Se aplica vacío durante una hora y se purga la atmósfera con varios ciclos de vacío/argón. Se conserva la atmósfera de argón inflando ligeramente al globo situado a la salida del refrigerante y se coloca en baño de arena a 230°C. Luego de 5hs de reacción, se deja enfriar, se agrega CH₂Cl₂, y se filtran los sólidos por membrana. Se evapora el solvente y se filtra rápidamente por un embudo conteniendo 1 cm de sílica, eluyendo con acetona. Se recrystaliza de etanol, se filtra y se seca con bomba de vacío, obteniéndose 4,48g (28%) de un sólido blanco.

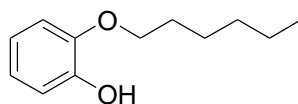
Método 2: Catalizador de níquel

En un balón de Schlenk de 250 mL se colocan 2,032 g de NiCl₂(TPP)₂ y 2,340 g de [N(CH₂CH₃)₄]I. Se aplica vacío durante dos horas y a continuación, en la caja seca, se cargan 5,2 g de Zn en polvo (tamaño de partícula menor a 10 µm). Fuera de la caja pero manteniendo la atmósfera de argón, se agregan 70 mL de THF seco y se deja agitando 30 minutos. La solución toma color rojo profundo. Se agrega entonces una solución desoxigenada de 14,40 g de 4-iodo-1,1-dihexiloxibenceno (**2.4**) disueltos en 20 mL de THF. La solución se calienta a 50°C durante 20 hs y se deja enfriar. Se filtra por un embudo con 1 cm de sílica, eluyendo con éter etílico, y se evapora. Se recrystaliza de etanol frío, dando 2,43 g (25%) de un sólido blanco.

RMN:

¹H: 7,07-7,04 (m, 4H); 6,91 (d, 2H); 4,05 (t, 4H); 4,02(t, 4H); 1,83 (m, 8H); 1,48 (m, 8H); 1,36-1,32 (m, 16H); 0,90 (m, 12H).

2.6: 2-hexiloxifenol



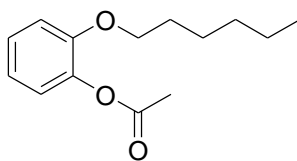
[C₁₂H₁₈O₂]: 194,27g/mol

En un balón de 500 mL se colocan 150 mL de butanona, una barra magnética grande y 25,16 g de catecol. Se comienza la agitación y se añaden 46mL de bromuro de hexilo y, de a pequeñas porciones, 67,4 g de K₂CO₃. Se añaden 100mL más de butanona, se coloca un refrigerante a reflujo con una trampa de vaselina en la salida y se calienta a reflujo durante 40 h. Se deja enfriar y se controla por CCD que el catecol haya reaccionado completamente. En caso contrario se calienta nuevamente a reflujo agregando K₂CO₃ y bromuro de hexilo si es necesario, ya que la presencia de catecol libre dificulta enormemente la purificación. Se deja enfriar y se decanta y filtra el K₂CO₃, lavando con éter etílico. Se evaporan la fracción orgánica, se disuelve el aceite obtenido en CH₂Cl₂ y se lava primero con HCl 1M y luego con H₂O. Se seca con Na₂SO₄, se evapora el CH₂Cl₂ en rotavap y se destila fraccionadamente a presión reducida (aprox. 1 mmHg), obteniendo 23,31 g (53%) del derivado monosustituido **2.6** en las primeras fracciones y 17,88 g (28%) del disustituido **2.2** en las últimas.

RMN:

¹H: 6,95-6,80 (m, 4H); 5,66 (s, 1H); 4,04 (t, 2H); 1,82 (q, 2H); 1,47 (m, 2H); 1,36-1,33 (m, 4H), 0,91 (t, 3H).

2.7: *Acetato de 2-hexiloxifenilo*



[C₁₄H₂₀O₃]: 236,31g/mol

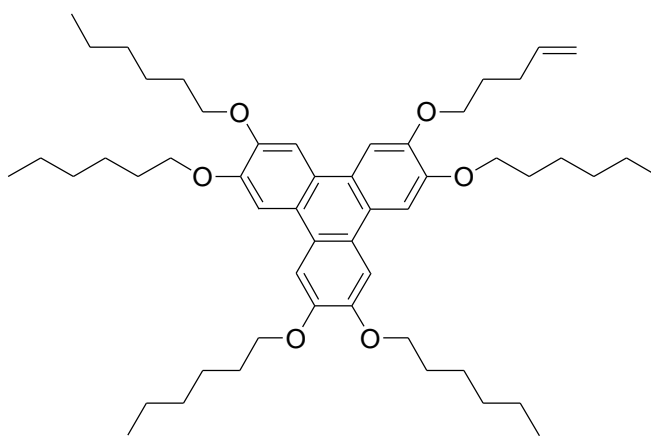
En un balón se colocan 11,3 g de 2-hexiloxifenol (**2.6**), una barra agitadora y 16 mL de cloruro de acetilo. Se cierra el balón con un globo con argón y se agita durante 24hs, cuando la CCD muestra reacción completa. Se agrega CH₂Cl₂, se trasvasa a una ampolla y se lava 2 veces con H₂O y una vez con NaHCO₃. Se seca con MgSO₄ y, luego de evaporar el solvente en rotavap, se completa el secado dejando una noche en línea de vacío, obteniendo 13,6g (99%) de un aceite transparente.

RMN:

¹H: 7,18 (ddd, 1H); 7,06 (dd, 1H); 6,97-6,93 (m, 2H); 3,98 (t, 2H); 2,31 (s, 3H); 1,78 (m, 2H), 1,48 (m, 2H), 1,39-1,36 (m, 4H); 0,96 (t, 3H).

¹³C: 168,41; 150,38; 139,88; 126,41; 122,34; 120,21; 113,08; 68,21; 31,21; 28,86; 25,30; 22,29; 20,12; 13,68.

2.8: *2,3,6,7,10-pentakís(hexiloxi)-11-pent-4-eniloxi-trifenileno*



[C₅₃H₈₀O₆]: 813,20g/mol

En 100 mL de etanol absoluto se suspenden, bajo agitación, 3,11 g de 3,6,7,10,11-pentakís(hexiloxi)trifenileno-2-ol (**2.3**) y 4,8 g de K₂CO₃. Se agrega 1 mL de 5-bromo-pent-1-eno y la mezcla se calienta a reflujo durante 48 hs. La solución se vuelca en HCl(10%) y se extrae con CH₂Cl₂. La fase orgánica se seca con MgSO₄ y se evapora. El sólido obtenido se purifica por cromatografía sobre sílica (hexanos/CH₂Cl₂) y se recristaliza de etanol, dando 2,95 g (87%) de un sólido blanco.

Análisis elemental:

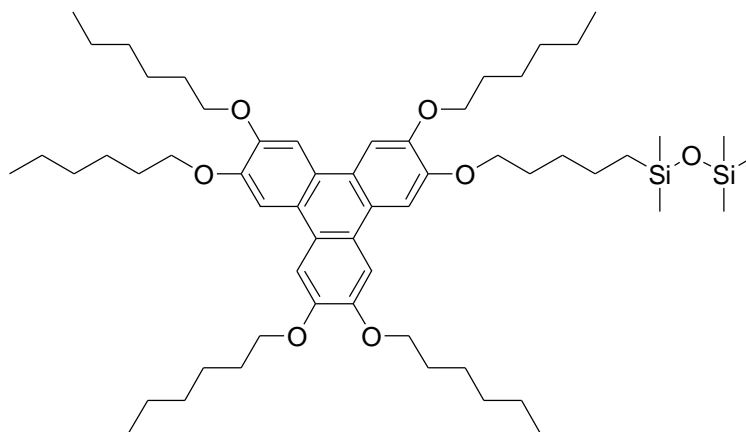
Medido (Calc.) para C₅₃H₈₀O₆: C: 78,21(78,28), H: 10,01(9,92).

RMN:

¹H: 7,84 (s, 6H); 5,94 (m, 1H); 5,11 (m, 1H); 5,04 (m, 1H); 4,23 (t, 12H); 2,36 (dd, 2H); 2,09-1,90 (m, 12H); 1,58 (m, 10H); 1,35-1,44 (m, 20H); 0,94 (t, 15H).

^{13}C : 149,00; 138,02; 123,59; 115,14; 107,37; 69,73; 68,98; 31,69; 30,29; 29,44; 28,67; 25,86; 22,66; 14,05.

2.9: 1,1,3,3,3-pentametil-1-[5-(3,6,7,10,11-pentakís(hexiloxi)trifenilen-2-iloxi)-pentil]-disiloxano



$[\text{C}_{58}\text{H}_{96}\text{O}_7\text{Si}_2]$: 961,55g/mol

En un tubo hermético de 10 mL se colocan 0,236 g de 2,3,6,7,10-pentakís-hexiloxi-11-pent-4-eniloxi-trifenileno (**2.8**) y 0,6 mL de 1,1,1,3,3-pentametildisiloxano (**PMDS**). Se agregan una barra magnética y 3 mL de tolueno seco libre de azufre. Se añaden a continuación, con agitación y directamente sobre la solución, 9 μL de catalizador de Karstedt. La solución se calienta a 67°C durante 24 hs y se evapora el solvente en rotavap. El sólido pastoso obtenido se purifica por cromatografía en sílica (hexanos/ CH_2Cl_2), dando 0,21g (75%) de una cera blanca.

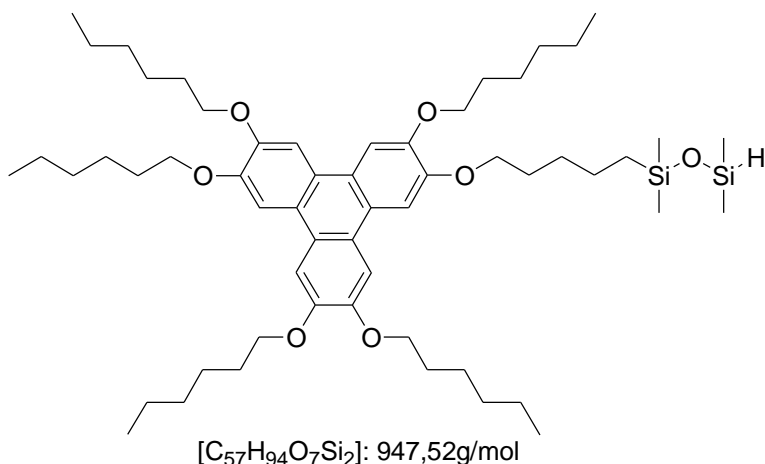
Análisis elemental:

Medido (Calc.) para $\text{C}_{58}\text{H}_{96}\text{O}_7\text{Si}_2$: C: 72,62 (72,45), H: 10,03 (10,06).

RMN:

^1H : 7,84 (s, 6H); 4,23 (t, 12H); 1,94 (q, 12H); 1,58 (m, 12H); 1,40 (m, 22H); 0,94 (t, 15H); 0,59 (t, 2H); 0,07 y 0,06 (s, 15H).

2.10 1,1,3,3-tetrametil-1-[5-(3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenilen-2-iloxi)-pentil]-disiloxano



En un frasco hermético de 50 mL de capacidad se colocan una barra magnética, 2,218 g de 2,3,6,7,10-pentakis-hexiloxi-11-pent-4-eniloxi-trifenileno (**2.8**) y 5 mL de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (**TMDS**). Se disuelve en 30 mL de tolueno seco libre de azufre y se agregan 8 μ L de catalizador de Karstedt. La solución se agita a temperatura ambiente y al abrigo de la luz durante 3 hs. El solvente y el exceso de tetrametildisiloxano se evaporan y el sólido obtenido se purifica por cromatografía sobre sílica (hexanos/CH₂Cl₂), obteniéndose 0,958 g (37%) de un compuesto blanco fotosensible.

Si se desea utilizar el compuesto en reacciones posteriores, puede obviarse la cromatografía en columna, filtrando el crudo de reacción a través de un embudo con 1cm de sílica, y lavando el adsorbente con éter etílico, obteniendo rendimientos de alrededor del 90% del producto ligeramente impuro.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para C₅₇H₉₄O₇Si₂: C: 71,92 (72,25), H: 9,91 (10,00).

RMN:

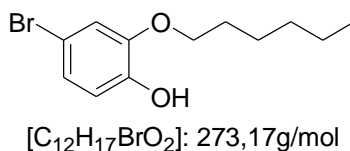
¹H: 7,84 (s, 6H); 4,69 (m, 1H); 4,23 (t, 12H); 1,94 (q, 12H); 1,58 (m, 12H); 1,40 (m, 22H); 0,93 (t, 15H); 0,61 (t, 2H); 0,17 (d, 6H); 0,08 (s, 6H).

Espectro de masa:

EI: m/z 862,5 (15%); 946,6 (100%, [M]⁺); 1020,6(14%, [M+Si(CH₃)₂O]⁺); 1808,1(19%); 1893,1(33%, [2M]⁺); 1967,1(12%, [2M+Si(CH₃)₂O]⁺).

MALDI-TOF: m/z 946,65 ([M]⁺); 947,65 ([M+1]⁺); 948,67 ([M+2]⁺); 1020,67 ([M+Si(CH₃)₂O]⁺); 1021,67 ([M+1+Si(CH₃)₂O]⁺); 1022,68 ([M+2+Si(CH₃)₂O]⁺).

2.11: 4-bromo-2-hexiloxifenol



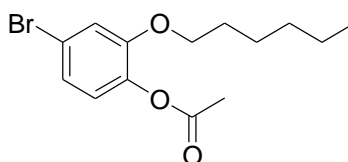
En un balón de 250 mL y dos bocas se colocan 19,29 g de 2-hexiloxifenol (**2.6**), una barra magnética y 60 mL de CH₂Cl₂. Se enfría con agitación en baño de hielo y se coloca en la boca lateral

una trampa para atrapar HBr (un embudo invertido en agua resulta adecuado). En la boca superior se coloca una ampolla con compensador de presión y se añaden a la ampolla 10 mL de CH₂Cl₂, 5,9 mL de Br₂ y luego otros 10 mL de CH₂Cl₂. Una vez que la temperatura de la mezcla alcanza los 5°C se comienza el agregado de Br₂ gota a gota. El agregado completo lleva 50 minutos. Se deja llegar a temperatura ambiente y cuando casi no se observa color rojizo se agregan 50 mL de H₂O y se agita. Se pasa a una ampolla de decantación y se descarta la fase acuosa. Se lava una vez con NaHCO₃(ss), se seca la fase orgánica con Na₂SO₄ y se evapora en rotavap. Se obtiene un aceite ligeramente coloreado. Se destila fraccionadamente a presión reducida, obteniéndose 21,50 g (79%) de un aceite transparente.

RMN:

¹H: 6,97 (dd, 1H); 6,95 (d, 1H); 6,79 (d, 1H); 5,57 (s, 1H); 4,01 (t, 2H); 1,81 (q, 2H); 1,45 (m, 2H); 1,36-1,33 (m, 4H); 0,91 (t, 3H).

2.12: Acetato de 4-bromo-2-hexiloxifenilo



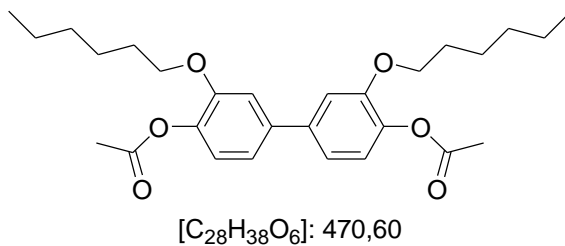
[C₁₄H₁₉BrO₃]: 315,20g/mol

En un balón de 100 mL se colocan 21,50 g de 4-bromo-2-hexiloxifenol (**2.11**), 25 mL de CHCl₃, 10 mL de trietilamina y una barra magnética. La solución toma coloración rojiza. Se enfría hasta 5°C en baño de hielo y se coloca en la boca del balón una ampolla con presión compensada conteniendo 10,6 mL de cloruro de acetilo. Se coloca un globo con argón en la parte superior de la ampolla, cerrando al sistema, y se agrega lentamente el cloruro de acetilo, produciéndose una reacción exotérmica y el depósito de un sólido blanco en las paredes de la ampolla y del balón. La mezcla toma color marrón. Se deja agitar una hora y se controla por CCD que la reacción sea completa. Se agregan con cuidado H₂O y CH₂Cl₂, se trasvasa a una ampolla de decantación y se separan la fase orgánica, lavándola con H₂O y con NaHCO₃(ss). Se seca con Na₂SO₄, se evapora el solvente orgánico y se destila fraccionadamente a presión reducida, obteniendo 21,62 g (87%) de un aceite ligeramente amarillo.

RMN:

¹H: 7,07 (d, 1H); 7,05 (dd, 1H); 6,86 (d, 1H); 3,95 (t, 2H); 2,28 (s, 3H); 1,75 (q, 2H); 1,43 (m, 2H); 1,35-1,32 (m, 4H); 0,91 (t, 3H).

2.13: *Acetato de 4'-acetoxi-3,3'-bis(hexiloxi)bifenil-4-ilo*



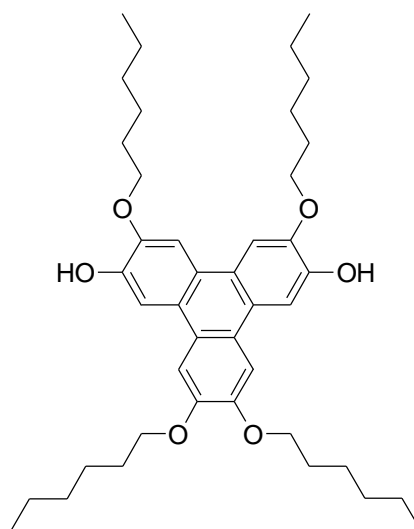
En un balón de Schlenk de 250mL se colocan 1,510 g de NiCl₂[P(Ph)₃]₂, 0,714 g de N(Et)₄I y una barra magnética. Se evacua el balón en línea de vacío durante 3 hs y se agregan, en la caja seca, 3 g de Zn en polvo (de tamaño de partícula menor a 10 μm). Se tapa con un septum y se agregan a través del mismo 80 mL de THF seco y desoxigenado. Se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente, durante los cuales la solución toma color bordó/rojo profundo. Se añaden a través del septum 7,579 g de acetato de 4-bromo-2-hexiloxifenilo (**2.12**) desoxigenados. El agregado es más fácil si se diluye el bromuro de arilo en 10 mL de THF anhidro. Se calienta a 50°C durante 20hs, manteniendo una fuerte agitación. Se deja enfriar y se filtran los sólidos a través de un embudo con sílica de placa compactada, lavando con éter etílico. Se separa por cromatografía sobre sílica, sembrando en pastilla y eluyendo primero con ciclohexano y luego con cantidades crecientes de acetona (hasta una relación 20:1). Se recrystaliza de metanol/etanol 1:1 y se seca en línea, obteniendo 0,956 g (17%) de un sólido blanco granuloso.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para C₂₈H₃₈O₆: C: 71,5 (71,46), H: 8,1 (8,14)

RMN:

¹H: 7,07-7,08 (m, 6H); 4,03 (t, 4H); 2,33 (s, 6H); 1,79 (q, 4H); 1,46 (m, 4H); 1,36-1,33 (m, 8H); 0,91 (t, 6H).

2.14: 3,6,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenilen-2,7-diol[C₄₂H₆₀O₆]: 660,922g/mol

En un balón de Schlenk se colocan 1,273 g de 3,3'-dihexiloxi-4,4'-diacetoxibifenilo (**2.13**), 3,630 g de 1,2-dihexiloxibenceno (**2.2**) y una barra magnética. Se tapa la boca con un tapón de vidrio y se agita durante media hora bajo vacío. Se añaden 30 mL de CH₂Cl₂ seco y se enfría en baño de hielo. Se añaden contra corriente de argón 6,20 g de FeCl₃, se conecta un burbujeador con Na₂CO₃ a la salida y se deja llegar a temperatura ambiente. El color de la solución cambia lentamente a verde oscuro y al llegar a temperatura ambiente comienza a desprenderse HCl. En todo momento se mantiene el flujo de argón. A los 90 minutos el color es verde intenso y no se desprenden más gases. Se enfría en baño de hielo y se agregan gota a gota 20 mL de metanol. Se desprenden gases y la solución toma color rojo. Se retira el baño de hielo y se añade MeOH hasta aparición de precipitado. Se guarda en freezer (-5°C) durante una noche y se filtra, lavando con MeOH frío.

En un balón de dos bocas se desoxigena, burbujeador una corriente de argón durante 30 minutos, una solución de 1,65 g de KOH en 35 mL de una mezcla 10% v/v de H₂O en etanol dejando. Se agrega el sólido, y se calienta a reflujo sin suspender la corriente de argón. El sólido se disuelve en caliente. Luego de 3 hs se deja enfriar brevemente y, antes de que aparezca precipitado, se vuelca en una suspensión de 50 g de hielo y 4,5 mL de HCl(c) contenidos en una ampolla y se extrae con diclorometano. Se seca con Na₂SO₄ y se evapora. Se separa por cromatografía sobre sílica al abrigo de la luz, sembrando con pastilla y eluyendo con ciclohexano/acetona o ciclohexano/cloroformo. Se recristaliza de ciclohexano y luego de isopropanol, obteniendo 1,145 g (64%) de un fino sólido blanco fotosensible en forma de laminillas.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para C₄₂H₆₀O₆: C: 76,5 (76,33), H: 9,0 (9,15)

RMN:

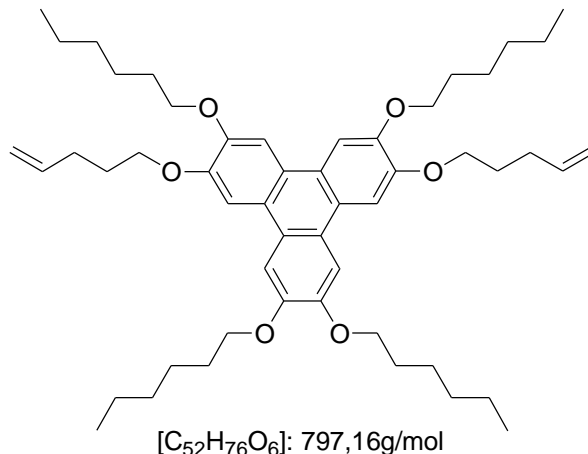
¹H: 7,96 (s, 2H); 7,82 (s, 2H); 7,74 (s, 2H); 4,29 (t, 4H); 4,21 (t, 4H); 1,97-1,90 (m, 8H); 1,59-1,53 (m, 8H); 1,43-1,36 (m, 16H); 0,96-0,93 (m, 12H).

¹³C: 148,89; 145,71; 145,16; 123,90; 123,17; 122,93; 107,30; 106,41; 104,14; 69,23; 69,07; 31,64; 29,28; 25,82; 25,78; 22,64; 22,60; 14,03.

Espectro de masa:

MALDI-TOF: m/z 660,4([M]⁺); 661,4([M+1]⁺); 662,4([M+2]⁺).

2.15: 2,3,7,10-tetrakis(hexiloxi)-6,11-bis(pent-4-eniloxi)trifenileno



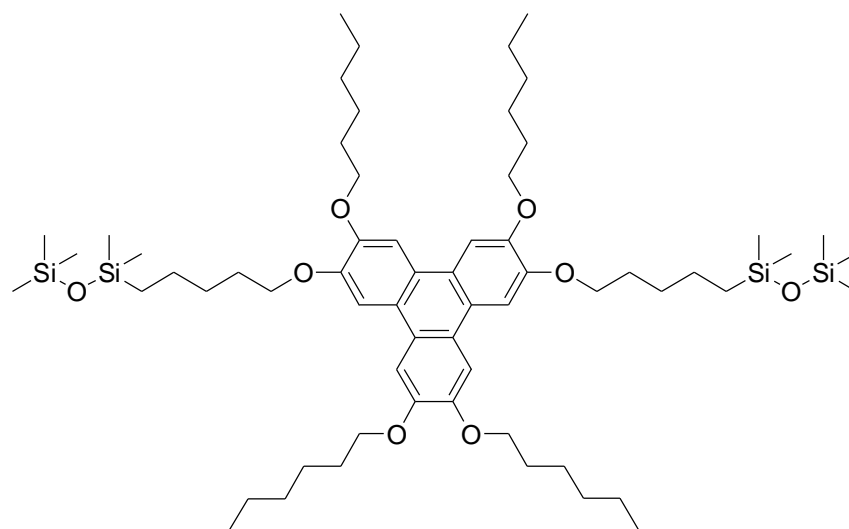
En un balón de Schlenck de 2 bocas de 100 mL de capacidad se colocan 1,142 g de 3,6,10,11-tetrakis(hexiloxi)trifenileno-2,7-diol (**2.14**), 2,1 g de K₂CO₃, 45 mL de dimetilformamida y una barra agitadora. Se coloca un refrigerante a reflujo con un robinete y un globo a la salida y se purga repetidas veces con ciclos de vacío-argón hasta que no quedan gases ocluidos en el K₂CO₃. Se añaden por la salida lateral, contra corriente de argón, 0,7 mL de 5-bromo-pent-1-eno. Se calienta a 90°C durante 20 hs, se vuelca en 200 mL de CH₂Cl₂ lavando el balón con 100 mL más de CH₂Cl₂. Se filtra el K₂CO₃ precipitado y se evaporan los solventes en rotavap. Se disuelve en 50 mL de CH₂Cl₂, se lava con HCl(d), se seca la fase orgánica con MgSO₄ y se evapora, obteniendo un precipitado amarillento. Se purifica por cromatografía en columna, eluyendo con ciclohexano/diclorometano (desde 200+40 hasta 170+90), y se recrystaliza de una mezcla de 40 mL de etanol y 1 mL de ciclohexano, obteniéndose 1,235 g (90%) de un sólido blanco.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para C₅₂H₇₆O₆: C: 78,12 (78,35), H: 9,59 (9,61)

RMN:

¹H: 7,84 y 7,84 (s, 6H); 5,93 (ddt, 2H); 5,11(ddt, 4H); 5,03 (ddt, 4H); 2,28-2,34 (m, 4H); 2,04 (q, 4H); 1,97-1,91 (m, 8H); 1,61-1,55 (m, 8H); 1,43-1,36 (m, 16H); 0,94 (t, 12H).

2.16: 2,3,7,10-tetrakis(hexiloxi)-6,11-bis-[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)-pentiloxi]-trifenileno

[C₆₂H₁₀₈O₈Si₄]: 1093,858g/mol

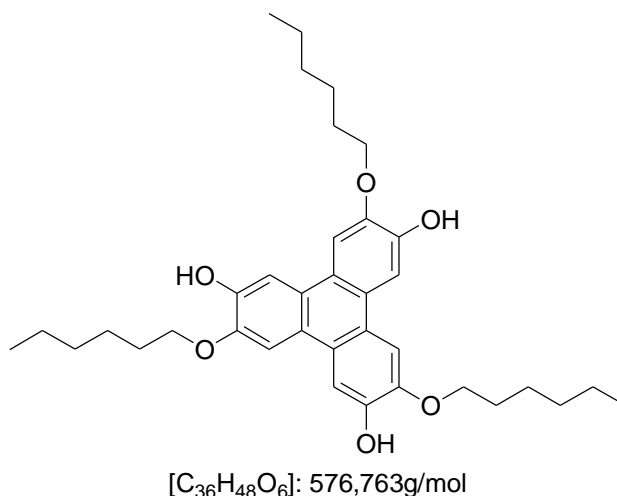
En un tubo de 5 mL de capacidad con tapa hermética se colocan 408 mg del dialqueno 2,3,7,10-tetrakis-hexiloxi-6,11-bis-pent-4-eniloxi-trifenileno (**2.15**), una pequeña barra magnética y 3 mL de tolueno seco libre de azufre, obteniendo una solución ligeramente amarilla. Se agregan 0,5 mL de 1,1,1,3,3-pentametildisiloxano (**PMDS**) y se enciende la agitación, de modo de homogeneizar la solución. Se añaden directamente sobre la solución 8 µL de catalizador de Karstedt y se deja agitando a temperatura ambiente al abrigo de la luz. A las 20 hs se evaporan los solventes, se seca en línea de vacío y se purifica por cromatografía sobre sílica (éter de petróleo/diclorometano 2:1), obteniendo 428 mg (76%) de un sólido ceroso ligeramente amarillo.

RMN:

¹H: 7,84 (s, 6H); 4,23 (2t, 12H); 1,94 (m, 12H); 1,58 (m, 12H); 1,44-1,37 (20H); 0,94 (t, 12H); 0,59 (t, 4H); 0,07 y 0,06 (s, 30H).

¹³C: 148,98; 123,62; 107,38; 69,72; 69,68; 31,69; 29,86; 29,43; 29,27; 26,86; 23,23; 22,67; 18,39; 14,06; 1,98; 0,34.

2.17: 3,7,11-tris(hexiloxi)trifenilen-2,6,10-triol

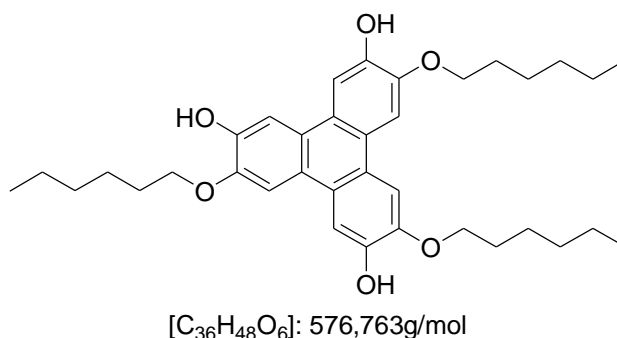


Se purga un balón de Schlenk de 250 mL con argón y se colocan en su interior 10,623 g de **HAT6** y 125 mL de CH₂Cl₂ seco. Se enfría en baño de hielo y se agregan lentamente, contra corriente de argón, 70 mL de solución 0,7M de B-bromo-catecolborano en CH₂Cl₂ (3,5 eq). Se coloca en la boca del balón un adaptador a 90° con un globo lleno de argón y se deja a temperatura ambiente con agitación durante 2 días. Se vuelca sobre hielo y se extrae con CH₂Cl₂. Se seca la fase orgánica con MgSO₄ y el crudo obtenido se separa por cromatografía sobre sílica (siembra en pastilla, hexanos/CH₂Cl₂ desde 4:3 hasta 1:4) al abrigo de la luz, eluyendo en las primeras fracciones el isómero 3,7,11-tris-hexiloxi-trifenilen-2,6,10-triol. Se evaporan las fracciones y el sólido obtenido se recristaliza de etanol, enfriando a 5°C antes de filtrar. Se obtienen 2,14 g (29%) de un sólido blanco sensible al aire.

RMN:

¹H: 7,92 (s, 3H); 7,79 (s, 3H); 5,90 (s, 1H); 4,26 (t, 6H); 1,94 (q, 6H); 1,56 (m, 6H); 1,43-1,38 (m, 12H); 0,95 (t, 9H).

2.18: 3,7,10-tris(hexiloxi)trifenilen-2,6,11-triol



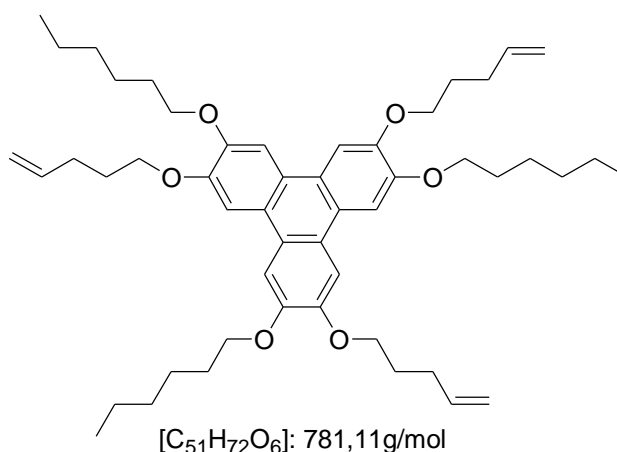
En las últimas fracciones que eluyen de la columna de la síntesis del compuesto **2.17** eluye el isómero 3,7,10-tris-hexiloxi-trifenilen-2,6,11-triol (**2.18**). Se evaporan las fracciones y el sólido

obtenido se recristaliza de etanol, enfriando a 5°C antes de filtrar. Se obtienen 1,70 g (23%) de un sólido blanco sensible al aire.

RMN:

^1H : 7,94 (s, 1H); 7,93 (s, 1H); 7,92 (s, 1H); 7,77 (s, 1H); 7,72 (s, 1H); 7,71 (s, 1H); 5,88 (s, 1H); 5,86 (s, 1H); 5,84 (s, 1H); 4,3-4,23 (m, 6H); 1,93 (m, 6H); 1,57 (m, 6H); 1,43-1,37 (m, 12H); 0,94 (m, 9H).

2.19: 2,6,10-tris(hexiloxi)-3,7,11-tris(pent-4-eniloxi)trifenileno



En un balón de Schlenk de 100mL de capacidad se colocan 1,115 g (1,9mmol) de **2.17**, 2g de K₂CO₃ y 50mL de dimetilformamida seca. Se agrega 1,1 mL (9,3mmol) de 5-bromo-pent-1-eno, se coloca un refrigerante a reflujo con un globo con argón a la salida y se calienta la solución a 80°C durante 24h. Se deja enfriar, se vuelca sobre 200 mL de CH₂Cl₂ y se filtra el exceso de K₂CO₃. Se evaporan los solventes en rotavap y el producto crudo se purifica por cromatografía sobre sílica (hexanos/CH₂Cl₂ desde 4:1 hasta 2:1) y se recristaliza de etanol, dando 0,818 g (54%) de un polvo blanco.

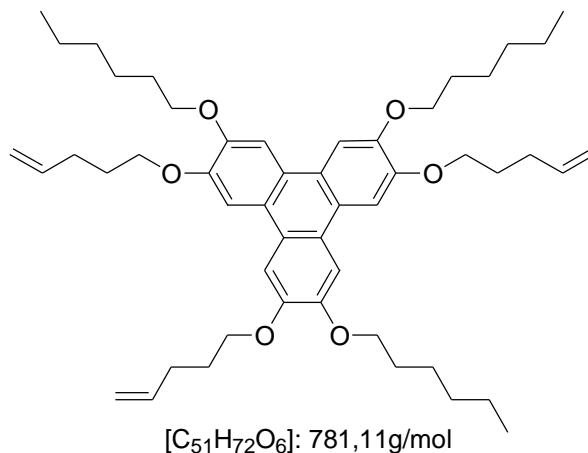
Análisis Elemental:

Medido (Calc.) para C₅₁H₇₂O₆: C: 78,15 (78,42), H: 9,36 (9,29).

RMN:

^1H : 7,85 y 7,84 (6H); 5,94 (m, 3H); 5,11 (m, 3H); 5,04 (m, 3H); 4,25 (m, 12H); 2,37 (m, 6H); 2,09-1,90 (m, 12H); 1,58 (m, 12H); 1,44-1,35 (m, 12H); 0,93 (t, 9H).

2.20: 2,6,11-tris(hexiloxi)-3,7,10-tris(pent-4-eniloxi)trifenileno



En un balón de Schlenk de 2 bocas y 100 mL de capacidad se colocan 1,384 g del trifenol 3,7,10-tris-hexiloxi-trifenileno-2,6,11-triol (**2.18**), 2,23 g de K_2CO_3 , una barra magnética y 50 mL de dimetilformamida. Se coloca un refrigerante a reflujo con un robinete y un globo con argón a la salida. Se purga el sistema con varios ciclos vacío/argón y se agregan, contra corriente de argón, 1,1 mL de 5-bromo-pent-1-eno. Se calienta a $80^\circ C$ durante 24 hs. Se vuelca sobre 200 mL de CH_2Cl_2 , se filtra el K_2CO_3 y se evaporan los solventes en rotavap. Se redisuelve en CH_2Cl_2 , se lava con HCl(d), se seca con $MgSO_4$ y se evapora. Se recristaliza disolviendo en caliente en una mezcla de 20 mL de etanol y 2 mL de ciclohexano y dejando cristalizar durante una noche, y luego se recristaliza nuevamente de isopropanol, obteniendo 1,132g (60%) de agujas blancas finas.

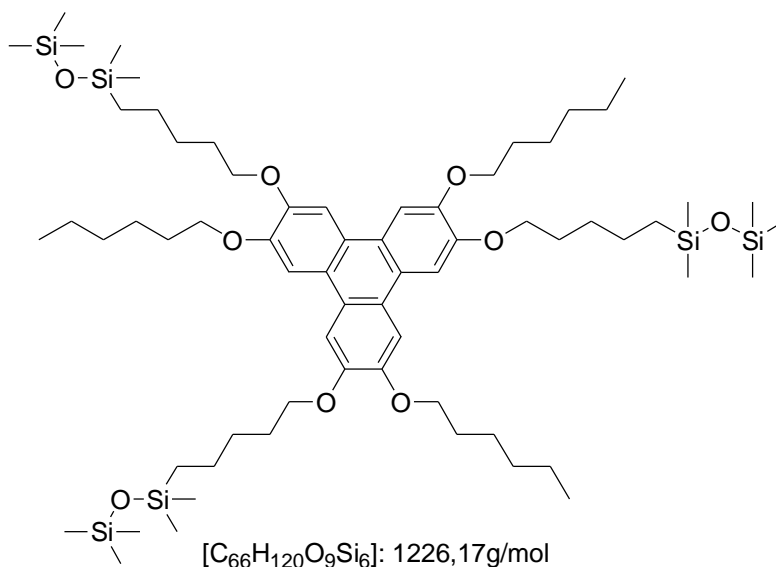
Análisis elemental:

Medido (Calc.) para $C_{51}H_{72}O_6$: C: 77,94 (78,42), H: 9,27 (9,29).

RMN:

1H : 7,84 (6H); 5,94 (m, 3H); 5,11 (m, 3H); 5,04 (m, 3H); 4,25 (m, 3H); 2,37 (m, 6H); 2,09-1,90 (m, 12H); 1,58 (6H); 1,44-1,35 (m, 12H); 0,94 (t, 9H).

^{13}C : 149,00; 148,85; 137,96; 123,66; 123,55; 115,10; 107,3; 69,65; 68,94; 31,63; 60,22; 29,38; 28,63; 25,82; 22,61; 14,00.

2.21: 2,6,10-tris(hexiloxi)-3,7,11-tris-[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxani)-pentiloxi]-trifenileno

En un tubo hermético se colocan 0,472 g del trialqueno (**2.19**), 0,369 g de 1,1,1,3,3-pentametildisiloxano **PMDS** y 3 mL de tolueno seco. Se agita con una pequeña barrita magnética, homogeneizando la solución amarillenta, se agregan directamente sobre la solución 7 μ L de catalizador de Karstedt y se deja agitando a temperatura ambiente durante 24hs. Se evapora el solvente y el exceso de pentametildisiloxano y se purifica por cromatografía sobre sílica (ciclohexano/diclorometano 2:1), conservando el compuesto de mayor Rf. Se disuelve en 2-3 mL de diclorometano o tetrahidrofurano y se reprecipita goteando sobre metanol helado y guardando en freezer a $-18^{\circ}C$. Se filtra rápidamente en un embudo previamente enfriado, se seca brevemente en el embudo y luego se pasa a un frasco, donde se seca en vacío, obteniendo 0,201 g (41%) de un material pegajoso semitransparente.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para $C_{66}H_{120}O_9Si_6$: C: 64,87 (64,65), H: 10,09 (9,86).

RMN:

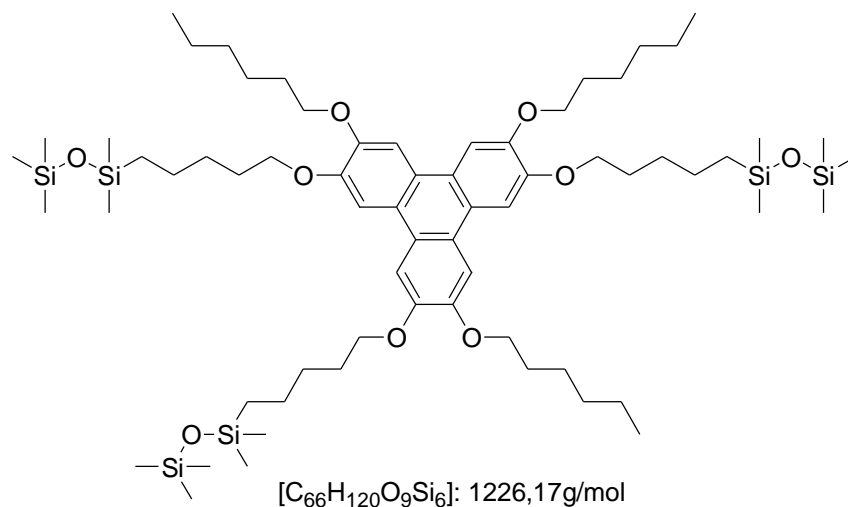
1H : 7,85 (6H); 4,24 (m, 12H); 1,95 (m, 12H); 1,65-1,35 (m, 30H); 0,94 (t, 9H); 0,60 (t, 6H); 0,08 y 0,07 (45H).

^{13}C : 149,02; 148,97; 123,62; 107,44; 107,37; 69,76; 69,68; 31,69; 29,86; 29,43; 29,27; 25,86; 23,22; 22,67; 18,39; 14,06; 1,97; 0,34.

Espectro de masa:

MALDI-TOF: m/z 1224,7($[M]^+$); 1225,7($[M+1]^+$); 1226,7($[M+2]^+$); 1227,7($[M+3]^+$); 1228,7($[M+4]^+$); 1229,7($[M+5]^+$); 1230,7($[M+6]^+$).

2.22: 2,6,11-tris(bexiloxi)-3,7,10-tris-[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxanil)-pentiloxi]-trifenileno



En un tubo hermético se colocan 0,412 g del trialqueno (**2.20**), 0,357 g de 1,1,1,3,3-pentametildisiloxano (**PMDS**) y 3 mL de tolueno seco. Se agita con una pequeña barra magnética, se agregan directamente sobre la solución 7 μ L de catalizador de Karstedt y se deja agitando a temperatura ambiente durante la noche. Se evapora el solvente y el exceso de pentametildisiloxano y se purifica por cromatografía sobre sílica (ciclohexano/diclorometano 2:1), conservando el compuesto de mayor Rf. Se disuelve en 2-3 mL de diclorometano o tetrahidrofurano y se reprecipita goteando sobre metanol helado. Se filtra rápidamente en un embudo previamente enfriado, se seca brevemente en el embudo y luego en vacío, obteniéndose 0,344 g (53%) de un material pegajoso semitransparente.

Análisis elemental:

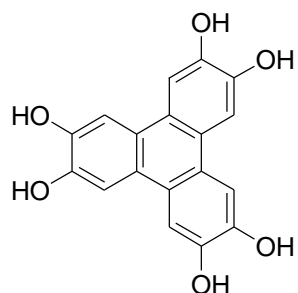
Medido (Calc.) para C₆₆H₁₂₀O₉Si₆: C: 64,61 (64,65), H: 9,99 (9,86).

¹H: 7,84 (6H); 4,22 (m, 12H); 1,94 (m, 12H); 1,65-1,35 (m, 30H); 0,94 (t, 9H); 0,59 (t, 6H); 0,07 y 0,06 (45H).

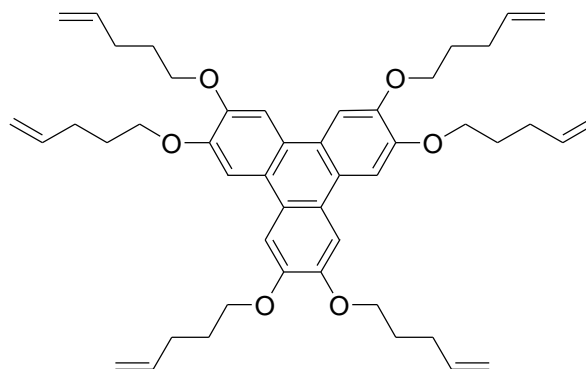
¹³C: 148,99; 123,63; 107,41; 69,74; 69,70; 31,69; 29,85; 29,43; 29,29; 25,84; 23,22; 22,66; 18,36; 14,04; 1,97; 0,34.

Espectro de masa:

MALDI-TOF: m/z 1224,7([M]⁺); 1225,7([M+1]⁺); 1226,7([M+2]⁺); 1227,7([M+3]⁺); 1228,7([M+4]⁺); 1229,7([M+5]⁺); 1230,7([M+6]⁺).

2.24: *Trifenilen-2,3,6,7,10,11-hexaol*[C₁₈H₁₂O₆]: 324,28g/mol

En un balón de 1 L de capacidad se suspenden 8,20 g de **HAT1** en una mezcla de 250 mL de ácido acético y 250 mL de HBr (48%). Se degasa la solución pasando una corriente suave de argón por 5 min, se coloca un refrigerante a reflujo y un globo con argón a la salida del refrigerante. Se calienta a reflujo por 24 hs, la solución oscura obtenida se deja enfriar bajo argón, y luego de 5 hs a temperatura ambiente los cristales grises obtenidos se filtran y se lavan con éter etílico helado. Se recristaliza de 500 mL de una mezcla H₂O/AcOH 3:2, utilizando carbón activado como decolorante. Se filtra enjuagando con éter etílico helado y se seca bajo vacío. Se obtienen 3,38 g (52%) de cristales incoloros sensibles al aire.

2.25: *2,3,6,7,10,11-hexakis(pent-4-eniloxi)trifenileno*[C₄₈H₆₀O₆]: 732,99g/mol

En un balón de Schlenk de 500 mL conteniendo 230 mL de etanol seco se suspenden 3,376 g (10,4mmol) de trifenilen-2,3,6,7,10,11-hexaol (**2.24**) y 18,4 g de K₂CO₃. Se elimina el oxígeno de la solución con tres ciclos de vacío/argón y se agregan, manteniendo la atmósfera, 9 mL (76 mmol) de 5-bromo-pent-1-eno. La solución toma inmediatamente un color violeta. Se calienta a reflujo por 24 hs, se deja enfriar y se vuelca sobre CH₂Cl₂. Se filtra el exceso de K₂CO₃ y se evaporan los solventes. El crudo así obtenido se purifica por cromatografía sobre sílica (AcOEt/hexanos 3:100), obteniéndose 2,506 g (33%) de un polvo ligeramente rosa.

Análisis elemental:

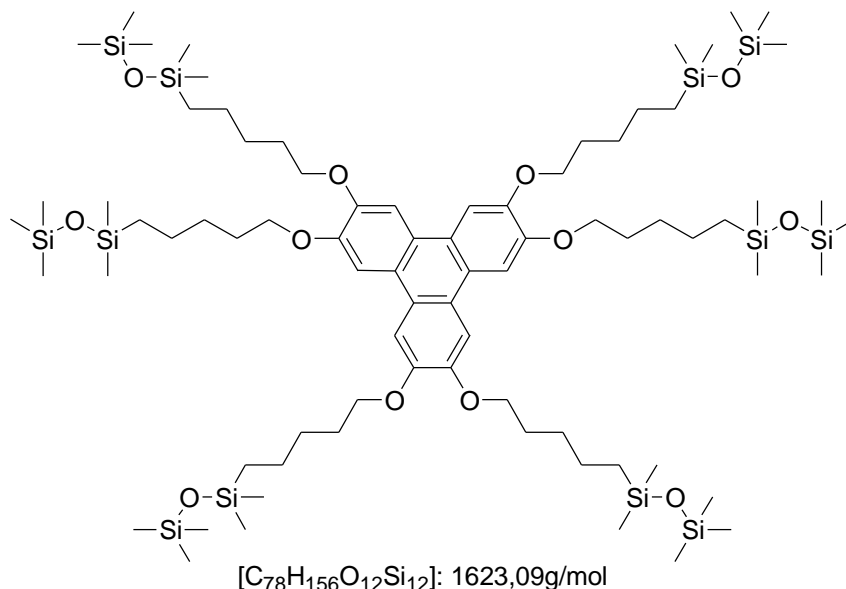
Medido (Calc.) para C₄₈H₆₀O₆: C: 78,16 (78,65), H: 8,25 (8,25).

RMN:

^1H : 7,83 (s, 6H); 5,94 (m, 6H); 5,12 (m, 6H); 5,04 (m, 6H); 4,25 (t, 12H; 2,37 (m, 12H); 2,05 (q, 12H).

^{13}C : 148,89; 137,92; 123,62; 115,16; 107,43; 68,87; 30,24; 28,63.

2.27: 2,3,6,7,10,11-hexakis[5-(1,1,3,3,3-pentametil-disiloxani)-pentiloxi]trifenileno



En un tubo hermético se colocan 0,20 g del hexaalqueno 2,3,6,7,10,11-hexakis-pent-4-eniloxi-trifenileno, 0,74g de 1,1,1,3,3-pentametildisiloxano, una pequeña barra agitadora y 3mL de tolueno seco. Se agregan, directamente sobre la solución, 5 μL de catalizador de Karstedt y se calienta a 60°C durante 24 hs, se controla el avance de la reacción por CCD y, de ser necesario, se agregan otros 4 μL de catalizador y se deja a 60°C durante otras 24hs. Se evapora el solvente y el exceso de pentametildisiloxano y el material pastoso obtenido se purifica por cromatografía sobre sílica (hexanos/ CH_2Cl_2). Se obtienen 0,26 g (59%) de un material transparente.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para $\text{C}_{78}\text{H}_{156}\text{O}_{12}\text{Si}_{12}$: C: 57,74 (57,72), H: 9,71 (9,69).

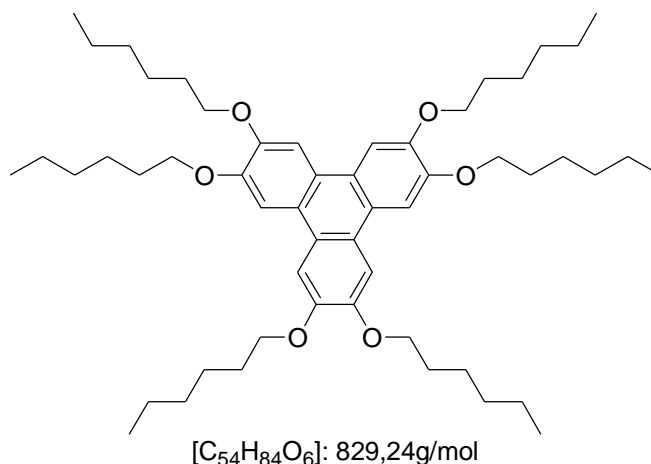
RMN:

^1H : 7,85 (s, 6H); 4,21 (t, 12H); 1,96 (dd, 12H); 1,65-1,43 (24H); 0,6 (t, 12H); 0,07 y 0,06 (90H).

^{13}C : 148,96; 123,61; 107,43; 69,68; 29,79; 29,23; 23,18; 18,34; 1,94; 0,32.

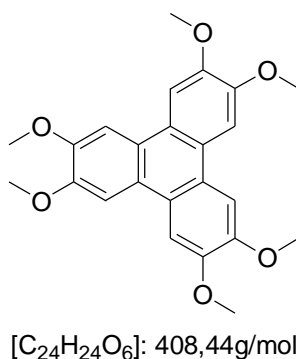
Espectro de masa:

FAB: m/z 1620,65 ($[\text{M}]^+$); 1621,65 ($[\text{M}+1]^+$); 1622,65 ($[\text{M}+2]^+$); 1623,65 ($[\text{M}+3]^+$); 1624,65 ($[\text{M}+4]^+$); 1625,70 ($[\text{M}+5]^+$); 1626,70 ($[\text{M}+6]^+$).

HAT6: 2,3,6,7,10,11-hexakis(hexiloxi)trifenileno

En un balón de Schlenk de 500 mL se colocan 21,75 g de 1,2-dihexiloxibenceno (**2.2**) y una barra magnética. Se desoxigena aplicando ciclos de vacío/argón, se deja con vacío durante una hora y se vuelve a dejar bajo argón. Manteniendo la atmósfera se agregan 250 mL de CH_2Cl_2 anhidro libre de metanol y luego, bajo permanente agitación, se agregan contra corriente de argón 38 g de $FeCl_3$ anhidro en pequeñas porciones. Se coloca un burbujeador con Na_2CO_3 a la salida del balón y se deja agitando con una muy suave corriente de argón, de modo de evitar la excesiva evaporación del solvente. La solución se mantiene a temperatura ambiente por medio de un baño de agua. Luego de 1,25 h, se enfría en un baño de hielo y se vuelca cuidadosamente sobre 650 mL de metanol helado. Se agita durante 15 min y se filtra, lavando primero con metanol helado con unas gotas de $HCl(c)$ y luego con metanol. Se purifica por cromatografía en columna, utilizando hexanos/acetato de etilo, eluyendo como primer producto. Se recrystaliza de etanol/éter de petróleo 10:1, obteniéndose 10,10g (38%) de un producto ligeramente amarillo.

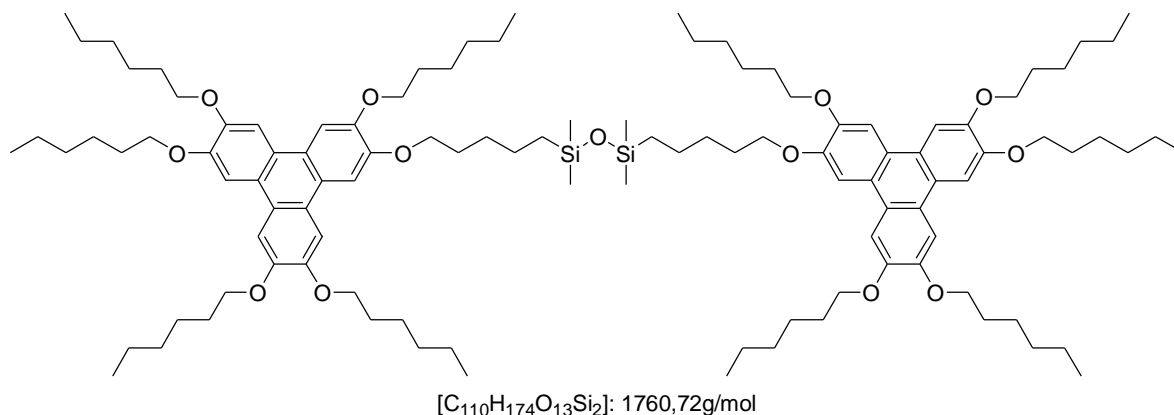
De la segunda fracción que eluye de la columna puede recuperarse el fenol **2.3** que se forma por el clivaje parcial de las cadenas hexilo.

HAT1: 2,3,6,7,10,11-hexa(metoxi)trifenileno

En un balón de Schlenk de 500 mL se colocan 10,00 g de veratrol y se purga con varios ciclos de vacío/argón. Se agregan, manteniendo la atmósfera, 200 mL de CH_2Cl_2 seco y libre de metanol. Se agregan muy lentamente, y con sobrepresión de argón, 35 g de $FeCl_3$ anhidro. Se tapa la

boca con un burbujeador con NaHCO_3 y se deja agitando manteniendo la presión de argón de modo de lograr un muy suave burbujeo. A las 3 hs se enfría en baño de hielo y se agregan suavemente 250 mL de metanol helado. Se deja agitando durante una noche, y se enfría en heladera. Se filtra, lavando primero con metanol helado con unas gotas de $\text{HCl}(c)$ y luego con metanol solo. Se seca bajo vacío, obteniéndose 9,50 g (96%) de un fino polvo gris.

3.1: 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis-[5-(3,6,7,10,11-pentakis(hexiloxi)trifenilen-2-iloxi)-pentil]-disiloxano



A una solución de 520mg de 2,3,6,7,10-pentakis-hexiloxi-11-pent-4-eniloxi-trifenileno y 50 μL de tetrametildisiloxano en 20 mL de tolueno se le agregan 4 μL de catalizador de Karstedt. La solución se calienta a 45°C durante 20h y se controla por ^1H -RMN que indica reacción incompleta. Se agregan otros 50 μL de **TMDS** y 5 μL de catalizador y se mantiene a 45°C por otras 24 hs. Se evapora el solvente y se purifica por cromatografía sobre sílica (hexanos/ CH_2Cl_2), obteniéndose 204 mg (36%) de un polvo ligeramente rosa.

Análisis Elemental:

Medido (Calc.) para $\text{C}_{110}\text{H}_{174}\text{O}_{13}\text{Si}_2$: C: 74,54 (75,04), H: 9,93 (9,96).

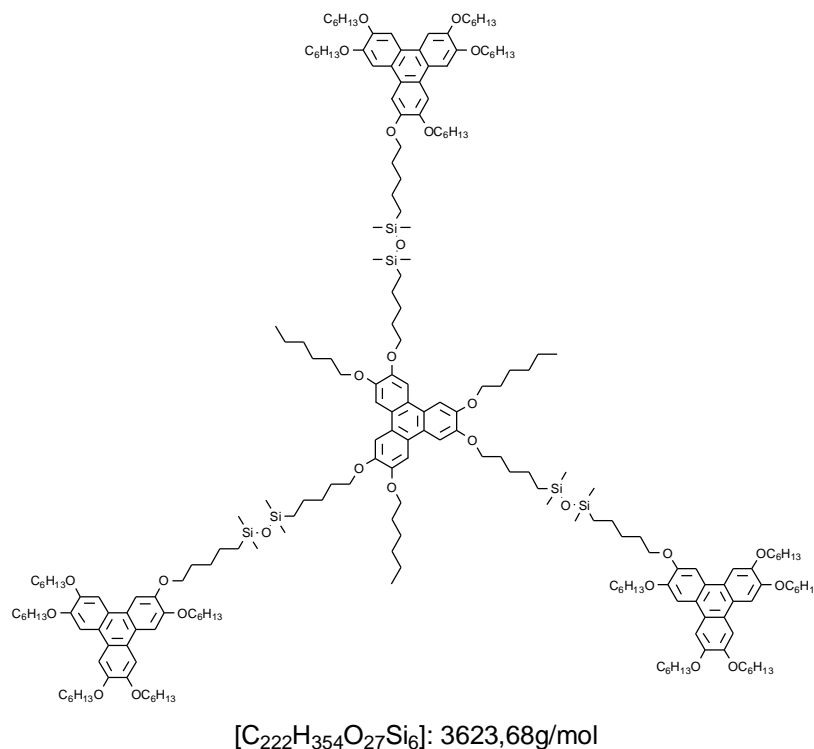
RMN:

^1H : 7,82 (s, 12H); 4,22 (t, 24H); 1,93 (q, 24H); 1,57 (m, 24H); 1,34-1,44 (m, 44H); 0,93 (t, 30H); 0,59 (t, 4H); 0,07 (s, 12H).

^{13}C : 148,98; 123,62; 107,40; 69,72; 31,68; 29,90; 29,68; 29,44; 25,84; 23,27; 22,65; 18,43; 14,03; 0,38.

Polidispersidad (GPC): 1,05.

3.2: Tetrámero simétrico



En un tubo hermético de 10 mL de capacidad conteniendo 5 mL de tolueno seco y libre de azufre se disuelven 121 mg (155 μ mol) del alqueno **2.19** y 680 mg (717 μ mol) del silano **2.10**. Se agregan 8 μ L de catalizador y la mezcla se agita por 24 h. Se evapora el solvente y el crudo de reacción se purifica por cromatografía sobre sílica (ciclohexano/ CH_2Cl_2 3:1 hasta 1:1). Se obtiene un compuesto ligeramente amarillo, que se disuelve en 2 mL de tetrahidrofurano y se reprecipita goteando lentamente esta solución en metanol helado. Se filtra rápidamente, obteniéndose 380 mg (68%) de un producto blanco.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para $C_{222}H_{354}O_{27}Si_6$: C: 73,50 (73,58) H: 9,96 (9,85).

RMN:

1H : 7,82 (24H); 4,22 (m, 48H); 1,93 (m, 48H); 1,56 (m, 48H); 1,40 (m, 84H); 0,93 (t, 54H); 0,60 (t, 12H); 0,07 (36H).

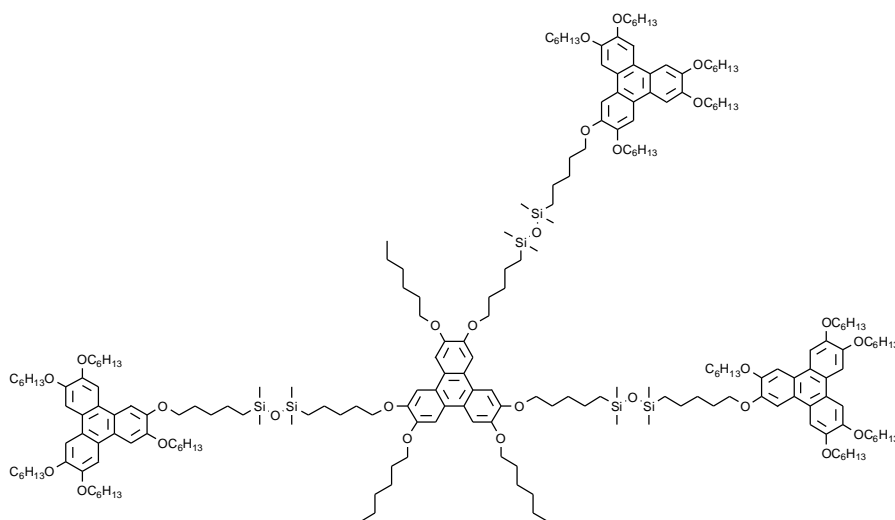
^{13}C : 148,97; 123,60; 107,37; 69,71; 31,68; 29,91; 29,43; 29,31; 25,84; 23,28; 22,66; 18,44; 14,04; 0,38.

Espectro de masa:

MALDI-TOF: m/z 3620,5($[M]^+$); 3621,5($[M+1]^+$); 3622,4($[M+2]^+$); 3623,5($[M+3]^+$); 3624,4($[M+4]^+$); 3625,5($[M+5]^+$); 3626,5($[M+6]^+$).

Polidispersidad (GPC): 1,04.

3.3: Tetrámero asimétrico



[C₂₂₂H₃₅₄O₂₇Si₆]: 3623,68g/mol

En un tubo hermético de 10 mL se disuelven 117mg (149 μ mol) del alqueno **2.20** y 681 mg (718 μ mol) del silano **2.10** en 5 mL de tolueno seco y libre de azufre. Se agrega 8 μ L de catalizador y se agita la mezcla por 48 hs. Se evapora el solvente y el crudo de reacción se purifica por cromatografía sobre sílica (ciclohexano/CH₂Cl₂ 3:1 hasta 1:1). Se obtienen 427mg (79%) de un compuesto blanco con textura cerosa.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para C₂₂₂H₃₅₄O₂₇Si₆: C: 73,15 (73,58) H: 10,03 (9,85).

RMN:

¹H: 7,82(24H); 4,22 (m 48H); 1,93 (m, 48H); 1,57 (m, 48H); 1,40 (m, 84H); 0,93 (t, 54H); 0,59 (t, 12H); 0,06 (36H).

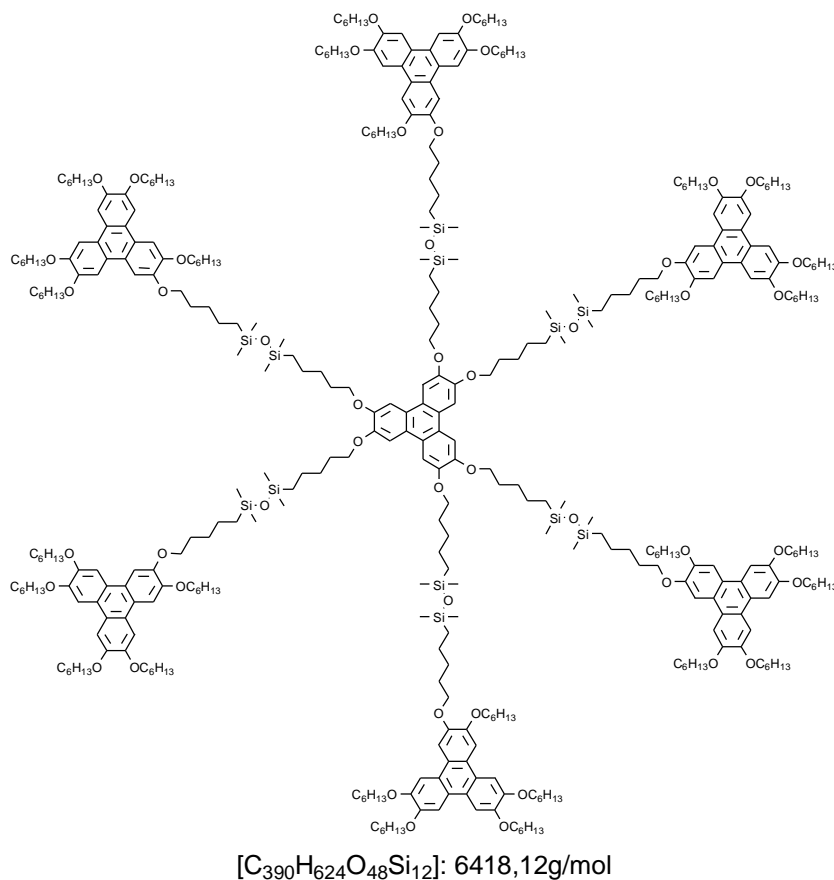
¹³C: 148,96; 123,60; 107,34; 69,70; 31,68; 29,91; 29,43; 29,36; 25,85; 23,28; 22,66; 18,43; 14,04; 0,38.

Espectro de masa:

MALDI-TOF: m/z 3620,5([M]⁺); 3621,5([M+1]⁺); 3622,4([M+2]⁺); 3623,5([M+3]⁺); 3624,4([M+4]⁺); 3625,5([M+5]⁺); 3626,5([M+6]⁺).

Polidispersidad (GPC): 1,04.

3.4: Heptámero



En un tubo hermético de 15 mL de capacidad se disuelven 60 mg (82 μ mol) de **2.25** y 776 mg (819 μ mol) de **2.10** en 10 mL de tolueno. Se añaden 18 μ L de catalizador de Kardstet y se agita por 48 hs. Se evapora el solvente y el producto se purifica por cromatografía en columna de sílica (hexanos/ CH_2Cl_2 desde 3:1 hasta 1:1), obteniéndose 327 mg (62%) de un compuesto pegajoso.

Análisis elemental:

Medido (Calc.) para $C_{390}H_{624}O_{48}Si_{12}$: C: 72,95 (72,98), H: 9,76 (9,80).

RMN:

1H : 7,81 (s, 42H); 4,21 (m, 84H); 1,92 (m, 84H); 1,57 (m, 84H); 1,39 (m, 144H); 0,93 (m, 90H); 0,59 (t, 24H); 0,07 (s, 72H).

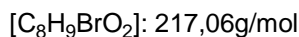
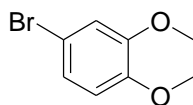
^{13}C : = 149,02; 123,66; 107,48; 69,76; 31,69; 29,94; 29,46; 29,36; 25,87; 23,30; 22,65; 18,46; 14,03; 0,42; 0,02.

Espectro de masa:

MALDI-TOF: m/z 6418,2 ($[M]^+$); 6493,2 ($[M+Si(CH_3)_2O]^+$); 6586,8 ($[M+2\cdot Si(CH_3)_2O]^+$).

Polidispersidad (GPC): 1,07.

3.5: 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno (4-bromoveratrol)

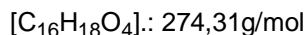
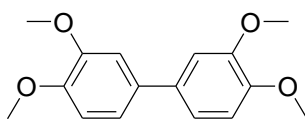


En un balón de 500mL se colocan 24,27 g de veratrol y 140 mL de CH₂Cl₂. Se coloca una ampolla con tubo compensador de presión y se enfría el balón a 0°C utilizando un baño de hielo y sal. Se colocan en la ampolla 20 mL de CH₂Cl₂, 9,5 mL de Br₂ y luego otros 20 mL de CH₂Cl₂. Se coloca un adaptador a 90° en la boca de la ampolla y un globo lleno de nitrógeno en el adaptador. Se agrega lentamente, durante 1,5 hs la solución de Br₂, manteniendo una fuerte agitación. Se deja llegar a temperatura ambiente y se agrega una solución diluida de NaHSO₃. La solución toma un tinte amarillento. Se pasa a una ampolla, se lava la fase orgánica con H₂O y se seca con MgSO₄. Se evapora el solvente y se destila fraccionadamente a presión reducida, desechando la cabeza (contaminada con veratrol) y la cola (contaminada con el derivado dibromado). Se obtienen 29,80 g (78%) de un aceite transparente.

RMN:

¹H: 7,03 (dd, 1H); 6,98 (d, 1H); 6,73 (d, 1H); 3,87 (s, 3H); 3,85 (s, 3H).

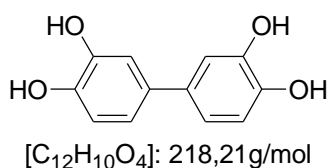
3.6: 3,4,3',4'-tetrametoxibifenilo



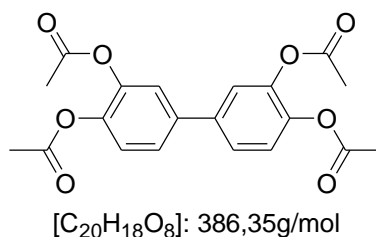
En un balón de Schleck de 500 mL de capacidad se colocan 29,80 g de 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno (**3.5**) y se cierra la boca con un septum. Se aplican varios ciclos de vacío/argón y se agregan a través del septum 240 mL de THF anhidro. Se enfría a -78°C con un baño de acetona/hielo seco y se agregan lentamente 44 mL de una solución 1,6M de *n*-butillitio en hexanos. La solución se torna turbia, y luego de 2 hs se retira el baño de hielo. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, la solución se torna límpida, de un ligero color amarillo. Se deja agitando una noche a temperatura ambiente, y se agrega lentamente una solución preparada mezclando 10 mL de HCl(c) con 50 mL de H₂O. Se pasa a una ampolla, se separa la fase orgánica y se extrae al acuosa con una porción de 50 mL de éter etílico y dos porciones de 50 mL de CH₂Cl₂. Se juntan las fases orgánicas, se secan y evaporan y el sólido obtenido se recristaliza de metanol, obteniéndose 11,23 g (60%) de un sólido cristalino ligeramente amarillo.

RMN:

¹H: 7,09 (dd, 2H); 7,06 (d, 2H); 6,93 (d, 2H); 3,95 (s, 6H); 3,92 (s, 6H).

3.7: Bifenil-3,4,3',4'-tetraol

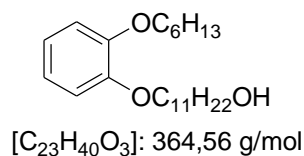
En un balón de 100 mL se colocan 1,52 g de 3,3',4,4'-tetrametoxibifenilo y 45 mL de HBr (48%). Se coloca un refrigerante a reflujo con y se aísla el sistema colocando un globo lleno de argón a la salida del refrigerante. Se calienta a reflujo durante 24 hs, se enfría a 5°C y se filtra el sólido obtenido en forma pequeñas agujas negras, lavando con H₂O helada. Se recrystaliza de H₂O, utilizando carbón activado como decolorante. Se obtienen 0,82 g (68%) de un sólido violeta.

3.8: Acetato de 4,3',4'-triacetoxi-bifenil-3-ilo

En un balón de 100 mL y dos bocas se colocan 0,82 g de bifenil-3,4,3',4'-tetraol (**3.7**), 30 mL de CHCl₃ y 6 mL de cloruro de acetilo. Se coloca un burbujeador con Na₂CO₃ en la salida lateral y una pequeña ampolla con presión compensada en la boca principal. Se cargan 7 mL de trietilamina en la ampolla y se agrega gota a gota, manteniendo la temperatura con un baño de hielo. Se deja agitar por una hora, se vuelca sobre hielo y se separa la fase orgánica, lavándola con H₂O. Se seca con Na₂SO₄ y se evapora el solvente, obteniéndose un aceite marrón. Se recrystaliza de 40 mL de etanol, se deja precipitar en heladera y se filtra el sólido beige, lavando con etanol frío. Se seca al vacío, obteniéndose 1,25 g (87%) de producto.

RMN :

¹H: 7,42 (dd, 2H); 7,36 (dd, 2H); 7,26 (dd, 2H); 2,32 (s, 12H).

3.9: 11-[(2-hexiloxi)fenoxi]undecan-1-ol

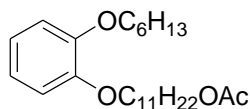
En un balón de 100 mL se colocan 9,47 g de 2-hexiloxifenol (**2.6**) 10 mL de etanol seco y 13,65 g de 11-bromo-undecan-1-ol. Se agregan 30 mL más de etanol, 11,0 g de K₂CO₃ y se coloca un refrigerante a reflujo con un globo con argón en la salida. Se calienta a reflujo durante 40 hs, se deja

enfriar y se vuelca cuidadosamente sobre 150 mL de HCl al 10%. Se extrae con 3 porciones de CH₂Cl₂, se seca con MgSO₄ y se evapora el solvente, obteniéndose una pasta beige. Se recristaliza de heptano, para dar 15,08 g (85%) de un sólido color hueso.

RMN:

¹H: 6,88 (s, 4H); 3,99 (t, 4H); 3,64 (t, 2H); 1,81 (q, 4H); 1,58-1,29 (m, 24); 0,90 (t, 3H).

3.10: Acetato de 11-[(2-hexiloxi)fenoxi]undecilo



[C₂₅H₄₂O₄]: 406,6 g/mol

En un balón de 50 mL se colocan 5,30 g 11-[(2-hexiloxi)fenoxi]undecan-1-ol (**3.9**), 30 mL de CH₂Cl₂ y 2,5 mL de trietilamina. Se agregan lentamente y con agitación 2 mL de cloruro de acetilo y se deja reaccionar durante 2 hs. La reacción se puede seguir por CCD, utilizando una mezcla de 3 mL de CH₂Cl₂, 1 mL de ciclohexano y 2 gotas de acetona. Se pasa la solución a una ampolla, se agregan 10 mL más de CH₂Cl₂ y se lava la fase orgánica 2 veces con agua y luego con NaHCO₃. Se seca la solución utilizando MgSO₄ y se evapora el solvente. El líquido así obtenido se purifica por cromatografía en columna sobre sílica (ciclohexano/ CH₂Cl₂ 2:1 hasta 1:1), obteniendo 4,85 g (85%) de un líquido transparente.

RMN:

¹H: 6,88 (s, 4H); 4,05 (t, 2H); 3,99 (t, 4H); 2,04 (s, 3H); 1,81 (q, 4H); 1,61-1,29 (m, 24); 0,90 (t, 3H).

POL1:

En un frasco hermético de 5 mL de volumen se colocan 0,257 g de **2.15** y 46,5 mg de **TMDS**, manteniendo el frasco abierto la menor cantidad de tiempo posible. Se agregan 2 mL de tolueno libre de azufre y 6 µL de catalizador de Karstedt. Se deja a 60°C durante 5 días, se agregan 2 mL de THF y se filtra por una membrana de teflón de 0,45 µm, goteando la solución sobre 200 mL de metanol. Se centrifuga el precipitado, lavando con metanol, se redisuelve en 5 mL de THF y se precipita goteando sobre 200 mL de etanol. Se centrifuga lavando con etanol, obteniéndose 0,210 g de un precipitado blanco.

POL2:

En un frasco hermético de 5 mL de volumen se colocan 0,4550 g de **2.15** y 77,3 mg de **TMDS**, manteniendo el frasco abierto la menor cantidad de tiempo posible. Se agregan 0,4 mL de tolueno libre de azufre y 4 µL de catalizador de Karstedt. Se deja a 60°C durante 5 días, se agregan 4 mL de THF y se filtra por una membrana de teflón de 0,45 µm. Se evapora el solvente, obteniéndose 0,498 g de un sólido blanco.

POL3:

En un frasco hermético de 5 mL de volumen se colocan 0,3301 g de **2.15** y 55,8 mg de **TMDS**, manteniendo el frasco abierto la menor cantidad de tiempo posible. Se agregan 2 mL de tolueno libre de azufre y 4 μ L de catalizador de Karstedt. Se deja a 60°C durante 5 días, se agregan 4 mL de THF y se filtra por una membrana de teflón de 0,45 μ m. Se evapora el solvente, obteniéndose 0,378 g de un sólido blanco.

Elastómero:

En un frasco hermético de 5 mL de volumen se colocan 0,291 g de **2.15**, 0,049 g de **2.19** y 0,063 g de **TMDS**, manteniendo el frasco abierto la menor cantidad de tiempo posible. Se agregan 0,5 mL de tolueno libre de azufre y 8 μ L de catalizador de Karstedt. Se cierra herméticamente y se deja a 60°C durante 3 días. Se abre el frasco y se deja evaporar durante 3 días. Se obtiene un disco opaco de 0,404 g de peso.

Fraccionamiento de los polímeros *POL2* y *POL3*:**De metanol**

Se disuelven 100 mg del polímero crudo en 1 mL de CHCl_3 , y se agregan gota a gota 2 mL de metanol, produciéndose la precipitación de un sólido ligeramente amarillo. Se centrifuga, obteniéndose un sólido pegajoso (**POLna1**) que se lava con dos porciones de 1 mL de metanol, centrifugando luego de cada lavado. Estos dos lavados se juntan lentamente con el sobrenadante de la primera centrifugación, produciéndose un nuevo precipitado. Este precipitado se centrifuga y se lava con 2 fracciones de 1 mL de metanol, obteniéndose un sólido ligeramente amarillento (**POLna2**).

De hexano

Se disuelven 100 mg del polímero crudo en 0,1 mL de CHCl_3 , y se agrega gota a gota 1 mL de *n*-hexano. Se enfría a 0°C, produciéndose la precipitación de un sólido blanco. Se centrifuga, obteniéndose un sólido pulverulento (**POLnb1**) que se lava con dos porciones de 1 mL de *n*-hexano, centrifugando luego de cada lavado. Estos dos lavados se juntan lentamente con el sobrenadante de la primera centrifugación y se enfría la solución resultante a 0°C, produciéndose un nuevo precipitado. Se centrifuga y se lava con 2 fracciones de 1 mL de *n*-hexano, obteniéndose un sólido blanco (**POLnb2**).

CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se han sintetizado y caracterizado familias de compuestos mesogénicos utilizando una arquitectura tribloque trifenileno-siloxano-alcano. Los compuestos estudiados cubren una amplia gama de pesos moleculares: desde compuestos monoméricos, con una sola unidad trifenileno, hasta polímeros. Estos compuestos híbridos conservan propiedades de los hexakis(alcoxi)trifenilenos (formación de mesofases columnares hexagonales, orden intracolumnar) y del polisiloxano (baja temperatura de transición vítrea, poca tendencia a cristalizar). Las temperaturas de fusión de esta clase de compuestos resultó ser menor que la hallada en los compuestos análogos sin grupos siloxano, llegando a estar incluso por debajo de la temperatura ambiente. Las propiedades estructurales son similares a las presentadas por la mayoría de mesógenos basados en trifenileno: distancias de apilamiento π - π de alrededor de 3,5Å e intercolumnares desde 16Å hasta 23Å.

Si bien en la literatura se encuentran numerosos ejemplos en los que la inclusión de segmentos siloxano en compuestos calamíticos y polímeros tribloque favorece la aparición de estructuras ordenadas a través de la microsegregación de los segmentos aromáticos y siloxano, este efecto parece no tener lugar en la gran mayoría de los compuestos estudiados. Más aún, la superestructura hallada en la mesofase del compuesto **3.4**, y la fuerte diferencia en la estructura de la mesofase y el comportamiento térmico de los isómeros **2.21** y **2.22** pueden ser explicadas suponiendo que existe una fuerte repulsión estérica entre grupos siloxano.

Los compuestos presentados en el tercer capítulo de esta tesis son una clase novedosa de materiales: oligómeros puenteados por siloxano. Esta familia de compuestos presenta una menor tendencia a la cristalización que sus análogos monoméricos. El método de síntesis utilizado es de aplicación general, por lo que puede ser utilizado para funcionalizar centros no sólo con unidades mesogénicas sino también con cromóforos, grupos de distinta polaridad, fluorados, etc.

Los polímeros basados en la misma arquitectura tribloque muestran un comportamiento mesomorfo similar a los oligómeros, con temperaturas de transición comparables. Si bien el peso molecular de los polímeros obtenidos no es muy elevado, y su polidispersidad es relativamente elevada, las propiedades mesomorfas del material se encuentran completamente desarrolladas. Dada la presencia de compuestos de bajo peso molecular, es posible que las propiedades mecánicas (no estudiadas en esta tesis) presenten grandes diferencias con polímeros de mayor Mw y menor polidispersidad. El método de polimerización utilizado presenta importantes falencias: se forman irreversiblemente compuestos cíclicos de bajo peso molecular y existe fuerte evidencia de que se produce un desbalance estequiométrico debido a la volatilidad de uno de los dos comonómeros. Por otra parte el uso de un catalizador de platino para llevar adelante la reacción puede contaminar al material con iones o pequeñas partículas metálicas que perjudiquen su uso en dispositivos. Estas falencias pueden ser parcialmente resueltas utilizando métodos de polimerización clásicos, como la condensación de silanoles catalizada por ácidos.

El elastómero preparado presenta propiedades estructurales y termodinámicas similares a las de los polímeros. A pesar del alto grado de entrecruzamiento, el comportamiento térmico de este material conserva una buena reversibilidad y temperaturas

de transición bien definidas, incluyendo una baja temperatura de transición vítrea. La estructura entrecruzada inhibe completamente la cristalización, por lo que este tipo de materiales resulta ideal para la elaboración de dispositivos: presenta una mesofase columnar en todo el ámbito de estabilidad térmica del material y es estable mecánicamente. La orientación mecánica del compuesto **3.3** sugiere que los híbridos carbosiloxano-trifenileno pueden ser orientados mecánicamente con facilidad, por lo que es posible que puedan prepararse films elastómeros discóticos monodominio utilizando la síntesis desarrollada en esta tesis. Al ser polímeros de cadena principal, la orientación de las columnas resultaría perpendicular al film; esta disposición es ideal para dispositivos que requieran la conducción de cargas o energía a través del film, ya que los tiempos de residencia dentro del material son cortos.