



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
LÍQUIDO CRISTALINOS TERMÓTROPOS CON
CENTROS FUNCIONALES AZO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

ANDRÉS EDUARDO FIERRO ARMIJO

DIRECTOR Y PATROCINANTE DE TESIS

Dr. EDUARDO ARTURO SOTO BUSTAMANTE
Departamento de Química
Orgánica y Fisicoquímica

SANTIAGO DE CHILE

2014

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas que han hecho posible la realización de este trabajo. Agradecer a mi familia que siempre estuvo a mi lado, especialmente a mi padre Patricio Fierro Villena que con sus palabras de sabiduría me ha enseñado a manejar la vida con la razón, trabajo y humildad, a María Soledad Cerda por estar siempre cuando la necesitaba y por su entrega infinita, a mi madre Marisol Armijo por su cariño y apoyo incondicional. Agradecer la influencia de mis amistades, especialmente a David Pérez Navarro, que desde los 15 años hemos luchado codo a codo contra la adversidad con el fin alcanzar nuestras metas. Agradecer al cuerpo docente de la facultad por su entrega de conocimiento y paciencia para con los alumnos, a mis compañeros de laboratorio Ariel Meneses Franco por sus enseñanzas y buena disposición, a Patricio Romero Hassler por todo su apoyo. Por último pero no menos importante, quiero agradecer al Dr. Eduardo Soto Bustamante por haberme acogido en su laboratorio, por su paciencia, por sus enseñanzas, consejos, y especialmente por haberme entregado la confianza y responsabilidad de llevar a cabo este proyecto.

TABLA DE CONTENIDOS

	Página
AGRADECIMIENTOS	2
TABLA DE CONTENIDOS	3
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	5
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	9
1.1 Reseña Histórica	10
1.2 Estructura e Interés de un Cristal Líquido Calamítico	12
1.3 Clasificación de las Mesofases Líquido Cristalinas	15
1.3.1 Cristal Líquido Nemático (N)	16
1.3.2 Cristal Líquido Colestérico (Col)	18
1.3.3 Cristales Líquidos Esmécticos (Sm)	19
1.3.4 Fases Azules	20
1.4 Análisis Térmico Diferencial y Microscopía de Luz Polarizada	21
1.5 Azo-Compuestos	22
CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 Consideraciones Generales	25
2.2 Síntesis	26
2.2.1 Cloruro de Acriloílo	28
2.2.2 Acrilato de 6-Cloro-1-Hexilo (A6Cl)	29
2.2.3 Acrilato de 6- Yodo- 1-Hexilo (A6I)	30
2.2.4 Serie de Anilinas	31
2.2.5 Azo-Fenólicos	32
2.2.6 Azo-Resorcinólicos	34
2.2.7 Alquilación de los Azo-Compuestos	36

2.3 Equipos y Técnicas de Análisis	37
2.3.1 Microscopía de Luz Polarizada	37
2.3.2 Análisis Térmico Diferencial	39
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1 Síntesis Experimental	42
3.1.1 Síntesis de Anilinas	42
3.1.2 Síntesis de Azo-Compuestos	42
3.1.3 Síntesis de Cloruro de Acrilólo	44
3.1.4 Síntesis de Acrilato de 6-Cloro-1-Hexilo	44
3.1.5 Síntesis de Acrilato de 6-Yodo-1-Hexilo	45
3.1.6 Alquilación de los Azo-Compuestos	46
3.2 Caracterización Fisicoquímica	46
3.2.1 Microscopía de Luz Polarizada y Calorimetría	46
3.2.2 Espectroscopía de absorción infrarroja (FT-IR)	57
3.3.3 Espectroscopía ¹ H-RMN	59
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	66
CAPÍTULO 5 BIBLIOGRAFÍA	68
ANEXO I	71
ANEXO II	92

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

	Página
Figura 1: Estructuras moleculares de las fases isotrópica, nemática, esméctica A y esméctica C.	10
Figura 2: Estructura general de un cristal líquido calamítico.	12
Figura 3: Algunos ejemplos de unidades de núcleo, grupos vinculantes, cadenas terminales y sustituyentes laterales.	13
Figura 4: Estructura esquemática de un ferroeléctrico.	14
Figura 5: Distintas texturas para compuestos Nemáticos.	17
Figura 6: Esquemas que representan el ordenamiento de mesofases en cristales líquidos.	17
Figura 7: Distintas texturas para compuestos Colestéricos.	18
Figura 8: Distintas texturas para compuestos Esmécticos.	19
Figura 9: Distintas estructuras en fases azules.	21
Figura 10: Fotoisomerización de un compuesto azo-aromático.	23
Figura 11: Distintos grupos de los compuestos sintetizados.	26
Figura 12: Esquema para la síntesis convergente propuesta para la preparación de azo-compuestos.	27
Figura 13: Síntesis de Cloruro de Acriloilo.	28
Figura 14: Síntesis de Acrilato 6-cloro-1-hexilo (A6Cl).	29
Figura 15: Síntesis de Acrilato 6-yodo-1-hexilo (A6I).	30
Figura 16: Síntesis de 4-(alquiloxi) acetanilida.	31
Figura 17: Hidrólisis ácida de 4-(alquiloxi) acetanilida.	32
Figura 18: Obtención de sales de Diazonio.	32
Figura 19: Desprotonación del Fenol.	33
Figura 20: Obtención de Azo-Compuestos Fenólicos.	33
Figura 21: Obtención de sales de Diazonio.	34

Figura 22: Desprotonación del Resorcinol.	35
Figura 23: Obtención de Azo-Compuestos Resorcinólicos.	35
Figura 24: Alquilación de los azo-compuestos.	36
Figura 25: Esquema del paso de la luz a través de los polarizadores y de un microscopio de luz polarizada.	38
Figura 26: Detalles de un DTA y ejemplo de termograma.	40
Figura 27: Micrografías tomadas por microscopía sin interfase para A6A8, A6A12 y A6A10.	47
Figura 28: Micrografías para A6OA2, A6OA6 y A6OA12.	48
Figura 29: Diagrama de fases para el proceso de calentamiento de los azo-fenólicos.	51
Figura 30: Diagrama de fases para el proceso de calentamiento de los azo-resorcinólicos.	51
Figura 31: Diagrama de fases por enfriamiento para los compuestos azo-fenólicos.	52
Figura 32: Diagrama de fases por enfriamiento para los compuestos azo-resorcinólicos.	52
Figura 33: Entalpías de transición de fases por calentamiento y enfriamiento para la serie de compuestos azo-fenólicos.	54
Figura 34: Entalpías de transición de fases por calentamiento y enfriamiento para los compuestos azo-resorcinólicos.	54
Figura 35: Espectros infrarrojos para los compuestos A6A2, A6A4 y A6A10.	57
Figura 36: Espectros infrarrojos para los compuestos A6OA2, A6OA4 y A6OA10.	58
Figura 37: Comparación entre dos espectros de absorción IR para los compuestos A6A2 y A6OA2.	59
Figura 38: Espectro de protones para el compuesto A10.	60
Figura 39: Espectro de protones para el compuesto OA10.	61
Figura 40: Zona aromática para el espectro de protones del compuesto A6A12.	63
Figura 41: Zona aromática para el espectro de protones del compuesto A6OA12.	64

RESUMEN

Se sintetizaron doce productos finales agrupados en dos familias de compuestos homólogos. Una compuesta por derivados azo del fenol (A6A2, A6A4, A6A6, A6A8, A6A10 y A6A12). La otra familia derivada del resorcinol (A6OA2, A6OA4, A6OA6, A6OA8, A6OA10 y A6OA12). Estructuralmente los productos presentan un centro rígido azo-bencénico y colas flexibles una terminada en un grupo acrílico y otra como cadena alifática.

Los productos finales fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas tales como ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y FT-IR. Además se les realizó MLP y DTA. Los compuestos intermediarios fueron analizados por Microscopía de Luz Polarizada (MLP), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y ^1H -RMN.

Todos los productos presentaron líquido-cristalinidad por enfriamiento. Esta propiedad fue caracterizada por MLP y DTA, determinando cada mesofase junto con sus propiedades térmicas.

La existencia de mesofases SmA y SmC se determinó observando las texturas por MLP en películas suspendidas (microscopía sin interfase).

Se estudió como varía el ordenamiento de las moléculas y la estabilidad del rango de temperatura líquido-cristalino, la que fue mayor en la medida que el número de átomos de carbono en las cadenas alifáticas aumenta.

Los compuestos aquí sintetizados tienen interesantes perspectivas en aplicaciones como conmutadores ópticos o como materiales ferro o antiferroeléctricos.

ABSTRACT

Twelve final products grouped in two homologous families of compounds were synthesized. One family composed from azo phenol derivatives (A6A2, A6A4, A6A6, A6A8, A6A10 and A6A12). The other family derived from azo resorcin (A6OA2, A6OA4, A6OA6, A6OA8, A6OA10 and A6OA12). Structurally, products feature an azobencenic rigid core and flexible tails one followed by an acrylic group and the other by aliphatic chain. The final products were characterized by spectroscopic techniques such as $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and FT-IR. Also by MLP and DTA. In addition, the intermediate compounds were analyzed with MLP, DTA and $^1\text{H-NMR}$.

All final products showed liquid-crystallinity on cooling. This property was characterized by MLP and DTA. Determining each mesophase along with its thermal properties.

The existence of SmA and SmC mesophases was determined by observing the textures by MLP in suspended films (microscopy without interface).

It was studied how varies the arrangement of the molecules and the temperature range of stability of liquid-crystalline, which was greater as the number of carbon atoms in the aliphatic chains increases.

The compounds synthesized here have interesting perspectives in applications such as optical switches or as ferro or antiferroelectrics materials.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Si una sustancia orgánica consiste en moléculas en forma de bastones, puede que, por enfriamiento cambie de a un líquido normal (isótropo) a un líquido anisótropo llamado cristal líquido nemático (figura 1). Un enfriamiento posterior puede causar que el líquido anisótropo cambie a una estructura laminar, al igual que una “resma de papel”, pero con delgadas hojas del líquido. Algo que se comporta como un cristal unidimensional, pero en el interior de esta “resma” se comporta como un líquido bidimensional. Estas características corresponden a una mesofase esméctica A (SmA), donde las moléculas se encuentran erguidas entre las capas. Tales capas se deslizan fácilmente entre ellas. Estas fases han sido identificadas por Friedel [1]. Al seguir enfriando las moléculas pueden tender a inclinarse lo cual da paso a la formación de una mesofase esméctica C (SmC), el ángulo de inclinación aumenta con la disminución de la temperatura [2].

En otras sustancias, el enfriamiento de una SmA resulta en un ordenamiento de las capas y formación de hexágonos los cuales aún pueden deslizarse unos con los otros, esto corresponde a una mesofase esméctica B hexagonal (SmB_{hex}). Luego a menores temperaturas el material comienza a tener una estructura cristalina propiamente tal.

Otras sustancias manifiestan otras secuencias. Por ejemplo, compuestos orgánicos que consisten en moléculas con forma de disco. En estas moléculas se encontró una fase columnar construida por columnas empaquetadas en una estructura cristalina bidimensional [2]. Esto es un líquido unidimensional a lo largo de las columnas y a la vez, un cristal bidimensional. Cada mesofase es un estado intermedio macroscópicamente uniforme entre un líquido isotrópico y un sólido cristalino.

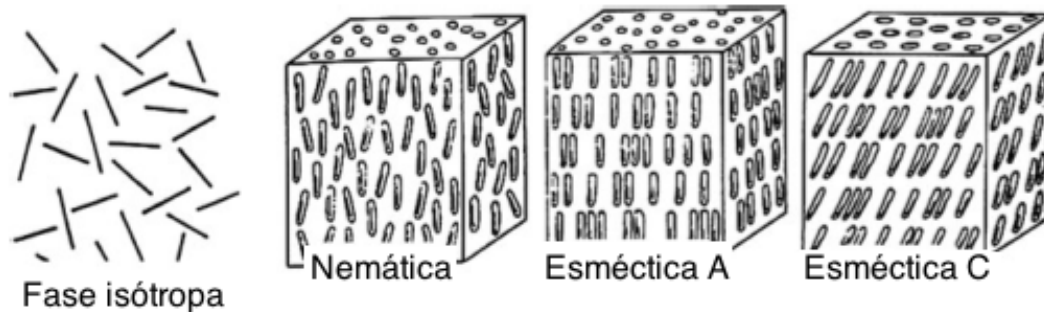


Figura 1: De izquierda a derecha, estructuras moleculares de: fase isotrópica, nemática, esméctica A y esméctica C. [2]

1.1. Reseña histórica.

La historia de los cristales líquidos comienza en 1880 con la observación de Friederich Reinitzer [3], un botánico austriaco de la Universidad de Graz, el cual trabajaba con ésteres del colesterol, entre ellos el benzoato de colesterol. Reinitzer encuentra que este compuesto presentaba aparentemente dos puntos de fusión, el primero a 145 °C de temperatura donde el compuesto cambia desde un estado cristalino a un fluido translúcido, luego a 179 °C observó un

segundo cambio obteniendo un fluido completamente transparente. Reinitzer no fue capaz de explicar tal descubrimiento de doble punto de fusión, y le envía los compuestos a Otto Lehmann [4], profesor de física, en la Universidad de Karlsruhe. Lehmann observó que, aparte de ser translúcidos poseían una propiedad típica de los sólidos cristalinos, puesto que eran birrefringentes, fenómeno en el cual un rayo de luz incidente, al atravesar un cuerpo se desdobra en dos rayos luminosos. Intuitivamente argumenta que la anisotropía óptica de este líquido, se debería a la elongación de la molécula la cual es orientada en forma paralela respecto a su eje. Todo esto indujo a Lehmann a denominar a estos compuestos con el nombre de cristales líquidos [5].

Esta nueva fase de la materia se divide en dos clases: termótropos y liótropos. Los cristales líquidos termótropos exhiben un estado líquido cristalino en un rango de temperatura y los cristales líquidos liótropos son mezclas de sales orgánicas y al menos un solvente. Entre estas las más conocidas son las mezclas de sales orgánicas y agua, detectándose una gran variedad de mesofases, solo existentes en mezcla. La característica principal de este tipo de cristal líquido es que al aumentar la cantidad de solvente supera la concentración miscelar crítica (CMC), y se transforma en un líquido normal, sin propiedades líquido-cristalinas.

1.2. Estructura e interés de un Cristal Líquido Calamítico.

Hoy en día se conocen gran cantidad de compuestos orgánicos que poseen propiedades líquido-cristalinas. En la figura 2 se muestra una fórmula típica de estos compuestos, donde A y B corresponden a los núcleos los cuales le otorgan rigidez a la estructura. Estas unidades de núcleo se unen con el resto de la molécula por medio de unidades vinculantes X, Y y Z. Las cadenas terminales representadas por R y 'R dan flexibilidad a la estructura. Los núcleos (generalmente aromáticos) pueden estar sustituidos, dichos sustituyentes se representa con las letras M y N.

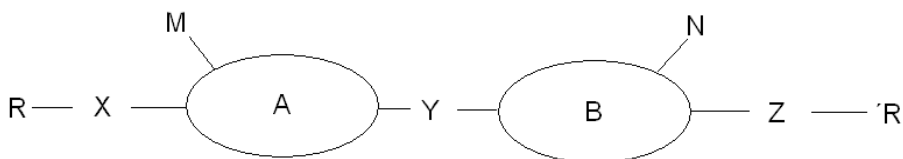
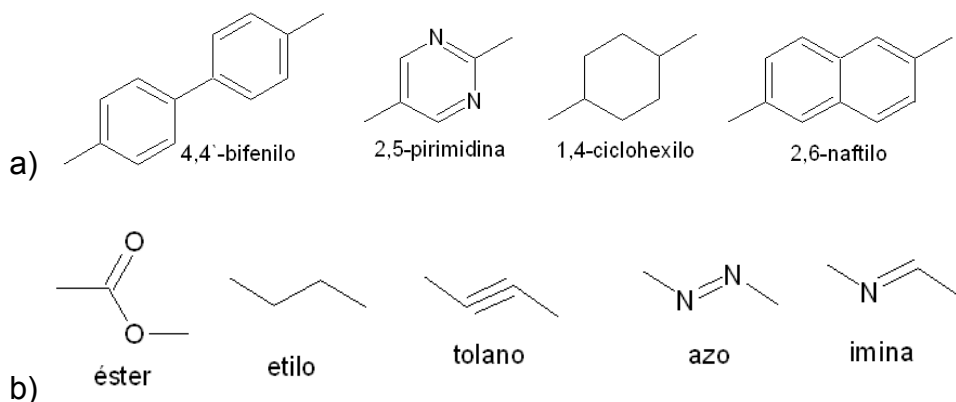


Figura 2: Estructura general de un cristal líquido calamítico.

Algunas de las estructuras más utilizadas en la formulación de cristales líquidos se presentan a continuación en la figura 3:



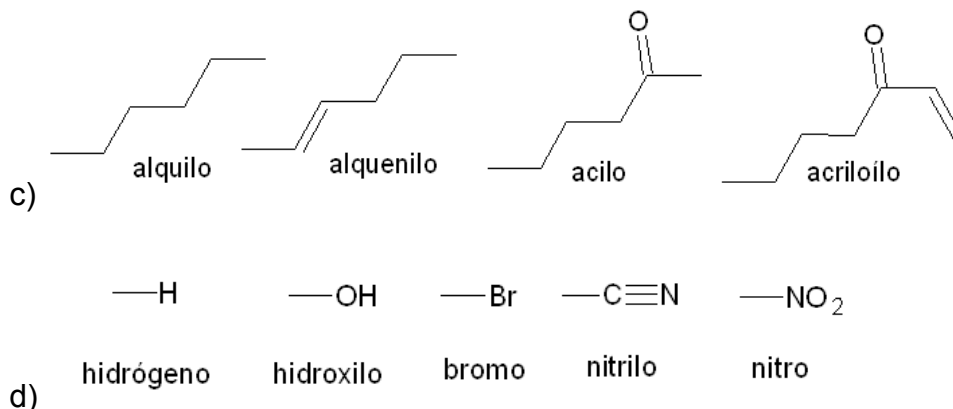


Figura 3: Algunos ejemplos de a) unidades de núcleo A y B. b) grupos vinculantes X, Y y Z. c) cadenas terminales R y 'R. d) Sustituyentes laterales M y N.

En estudios previos se han descrito la síntesis, propiedades físicas y eléctricas de compuestos con una base de Schiff ($-\text{HC}=\text{N}-$) como centro vinculante [6-8]. Con el fin de obtener sistemas nuevos que exhiban propiedades ferro o antiferroeléctricas.

La ferroelectricidad involucra un complejo de interacciones de comportamientos dieléctricos y elásticos en sistemas altamente no lineales. Es un fenómeno inusual bien descrito en cerámicas desde la mitad del siglo XX. El estudio de este fenómeno ganó interés cuando Meyer describió y predijo su existencia en cristales líquidos con mesofase inclinada SmC quiral, lo llamó fenómeno helieléctrico [9]. En la figura 4 se observa un esquema para este comportamiento:

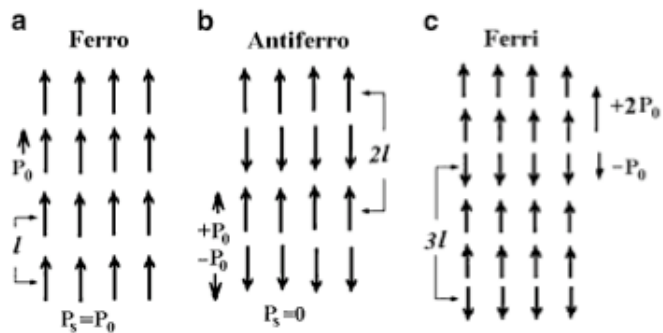


Figura 4: a) Estructura esquemática de un ferroeléctrico de periodo l . b) Antiferroeléctrico de periodo $2l$ y c) Ferrieléctrico con un periodo de $3l$. [11]

Interacciones electrostáticas, interacciones por puente de hidrógeno [11-13] y las fuerzas no covalentes juegan un rol muy importante en las propiedades mesomórficas y en el comportamiento eléctrico de compuestos líquido cristalinos. De gran interés es el hecho de que estos compuestos exhiban una polarización eléctrica espontánea mostrando una respuesta ferro y piezoeléctrica [14-20]. Estas propiedades están vinculadas a las deformaciones producidas dentro del sistema cuando un campo eléctrico es aplicado en el material.

Por otra parte, el polímero ferroeléctrico fluoruro de poli(vinilideno) PVDF ha sido ampliamente estudiado, ya que exhibe una amplia polarización espontánea y efecto memoria, cuya propiedad principal es la fácil fabricación de películas finas. También su copolímero P(VDF-TrFE) tiene las mismas características, permitiendo ser usadas como transductores, sensores, etc [21-22].

Debido a estas referencias, se extendió el estudio de los compuestos líquido-cristalinos con bases de Schiff a moléculas análogas con un grupo vinculante azo (-N=N-), con y sin un grupo hidroxilo como sustituyente en la parte aromática [23], para estudios de compuestos ferro o antiferroeléctricos no quirales.

1.3. Clasificación de las mesofases líquido cristalinas.

En el año 1922 Friedel cristalógrafo francés de la Universidad de Estrasburgo, investigó activamente los cristales líquidos y entregó la primera explicación racional de las texturas de los cristales líquidos, observadas con un microscopio de luz polarizada [24].

Las moléculas o agregados moleculares que pueden formar una mesofases tienen formas características. Una de ellas es la forma de varilla o cristales líquidos calamíticos que forman fases termótropas llamadas nemáticas y esmécticas. Estas últimas se clasifican según su ordenamiento interno y ya han sido debidamente identificadas [25].

Muchos compuestos no forman solo uno de estas mesofases, exhibiendo cerca del punto de fusión una o más esmécticas y a una temperatura más alta la nemática y la colestérica, esta última para el caso de compuestos quirales.

1.3.1 Cristal líquido Nemático (N).

La mesofase nemática de un cristal líquido calamítico es la más sencilla de estos materiales. En esta mesofase las moléculas mantienen una dirección orientacional preferencial, en cambio no existe orden posicional. El nombre viene de la palabra griega *nematos*, que significa “hilo”, haciendo alusión a las líneas oscuras que se observan por microscopía de luz polarizada. Estas líneas corresponden a defectos en el orden orientacional y son llamados disclinaciones, en las cuales el orden preferencial es indefinido. Esta mesofase es la menos ordenada dentro de los cristales líquidos y usualmente es muy fácil de identificar por MLP. El alto grado de desorden en la estructura implica que estos materiales sean muy fluidos.

Una muestra no alineada de un nemático usualmente no presenta un director (n) orientado a la misma dirección en todas las regiones de la muestra. El director cambia a través de la muestra y en zonas donde el director cambia abruptamente, ningún director se puede definir. Produciendo líneas de disclinaciones y una textura característica observable por MLP.

Ópticamente un nemático se comporta como un material uniaxial con un centro de simetría. Un ejemplo de texturas características de esta mesofase se muestran en la figura 2 [26]. Además una imagen simplificada de la disposición relativa de las moléculas en la fase líquido-cristalina nemática se muestra en la figura (6a) [27].

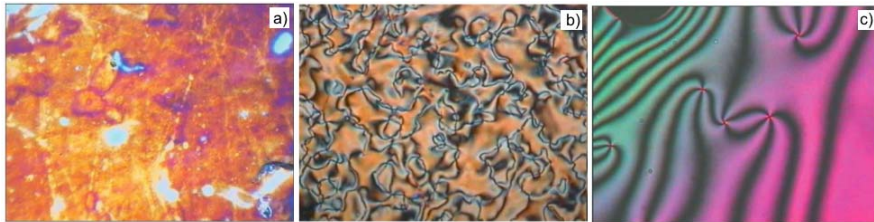


Figura 5: a) Textura “mármol” quizás la textura mas común para los compuestos nemáticos. b) Textura Schlieren para un cristal líquido nemático, en condición planar, bajo aumento. c) Textura Schlieren para un cristal líquido nemático en condición planar, alto aumento.

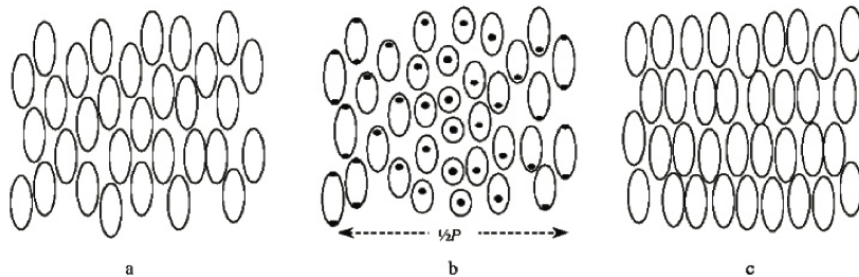


Figura 6: Esquemas que representan el ordenamiento de mesofases en cristales líquidos. a) Mesofase nemática. b) Mesofase colestérica. c) Mesofase esméctica A.

En la figura 6 se observa que para la mesofase nemática las moléculas tienden a tener el mismo alineamiento, pero estas no se correlacionan entre si, es decir, no forman capas. Para la mesofase colestérica las moléculas tienden a tener un mismo alineamiento el cual varía de forma regular a través del medio con una distancia periódica equivalente a la mitad del *pitch* ($1/2 \text{ pitch}$). En el caso de la mesofase esméctica A esta posee una estructura en capas, en donde las moléculas se encuentran alineadas en forma paralela, con el eje molecular perpendicular al plano de las capas. La formación de capas o láminas se debe a que el centro de masa molecular tiende a estar equidistante.

1.3.2 Cristal líquido colestérico (Col).

Es una variante de la mesofase nemática que ocurre sólo en compuestos quirales. El equilibrio de la molécula es producido en campos de baja fuerza simétrica, formando una estructura en forma de espiral. La distancia entre capas, en donde la estructura gira en un ángulo de 360° se le denomina *pitch* (p) siendo este un parámetro importante para las aplicaciones tecnológicas. El *pitch* de los cristales líquidos colestéricos va del orden de varios cientos de nanómetros, comparables con la longitud de onda del espectro visible. La forma de espiral de estos compuestos es la responsable de los colores característicos (por medio de la reflexión de Bragg [28] debido a la estructura periódica) y de su poder rotatorio. El *pitch* puede ser muy sensible a ciertos parámetros como por ejemplo: temperatura, composición química, campo eléctrico o magnético aplicado. Algunas texturas que presenta esta fase mesógena son ilustradas en la figura 7 [26]:



Figura 7: a) Textura de un material colestérico poligonal (huella dactilar) con un *pitch* relativamente largo. b) Textura en forma de abanico para una mesofase colestérica de corto *pitch*. c) Textura focal cónica con forma de abanico de un colestérico de corto *pitch*.

1.3.3 Cristales líquidos esmécticos (Sm).

La característica importante de una mesofase esméctica, que lo distingue de una nemática, es la formación de capas. En la mesofase esméctica A (SmA), las moléculas están alineadas perpendicularmente a las capas, sin un orden cristalino de largo alcance dentro de una capa (véase la figura (6c)). Las capas pueden deslizarse libremente sobre otras. En la mesofase esméctica C (SmC) el eje molecular no es perpendicular a las capas, de modo que la fase liquido-cristalina tiene simetría biaxial.

En general, un esméctico, cuando se coloca entre placas de vidrio, no asume la forma simple de la figura (6c). Las capas se deforman y pueden deslizarse una sobre la otra con el fin de ajustarse a las condiciones de superficie. Las texturas ópticas surgen de estas distorsiones en las capas, como por ejemplo la focal cónica o poligonal, entre otras. Texturas típicas formadas por esmécticos se muestra en la figura (8) [26].

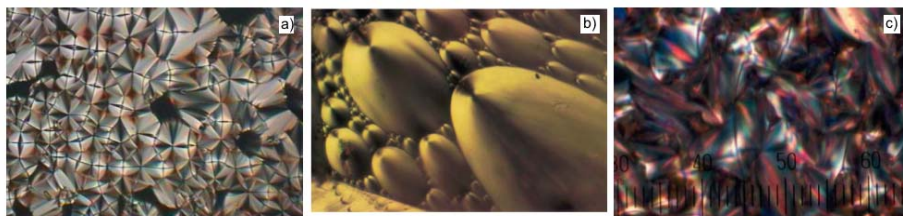


Figura 8: a) Típica textura de focal cónica para un SmA. b) Textura poligonal de una SmA. c) Textura focal cónica de una SmC.

1.3.4. Fases azules.

Desde los experimentos de Reinitzer hasta la actualidad, no se ha aclarado si es una textura especial de una mesofase colestérica o una nueva fase termodinámica. Las propiedades de una fase azul son de interés desde un punto de vista fundamental.

Existen tres fases azules BPI, BPII y BPIII [29]. Todas estas fases son usualmente observadas en un pequeño intervalo de temperatura entre una fase isotrópica y una mesofase colestérica. Sin embargo, recientemente se han preparado fases azules con amplios rangos de temperatura estabilizando la estructura helicoidal con una red polimérica [30].

La difracción de rayos X muestra un orden local tipo líquido, con una fuerte rotación del plano de la luz polarizada. A pesar de las propiedades anteriores, las fases azules no presentan birrefringencia. Estas fases son ópticamente isotrópicas.

Se ha concluido que las fases azules I y II son estructuras periódicas tridimensionales, formadas por partes de hélices. Uno de los modelos más interesantes es una estructura construida por cilindros de doble giro los cuales forman bloques [32]. La estructura helicoidal se forma en dos direcciones. Tales cilindros pueden ser empaquetados tanto en una red cristalina centrada en el cuerpo formando la fase BPI ó en una red cristalina cúbica más simétrica, formando la fase BPII, como se representa en la figura 9:

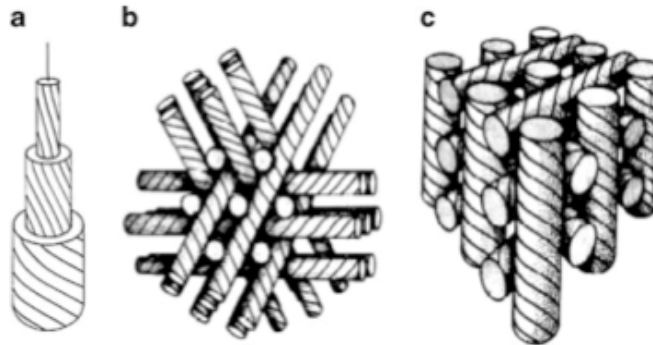


Figura 9: a) cilindro de doble giro. b) estructura cúbica de cuerpo centrado de una fase BPI. c) Fase BPII cúbica [31].

1.4. Análisis térmico diferencial y microscopía de luz polarizada.

En el caso del análisis térmico diferencial (DTA), el objetivo principal consiste en determinar el calor liberado o absorbido en el proceso termodinámico de cambios de fases, así como también la determinación del calor específico y la temperatura a la cual ocurre.

Esta técnica cumple un rol importante en la identificación de mesofases, revelando la presencia de una transición de fase mediante un cambio de entalpía o de calor específico. En general hay dos tipos de transiciones de fases involucradas, discontinuas y continuas, también denominadas de primer y de segundo orden respectivamente. Generalmente, por DTA no se pueden detectar entalpías bajas como lo son las entalpías de segundo orden, en cambio si se observan los cambios de cristal-cristal. Entalpías de transición pequeñas son difíciles de determinar, pueden ser observadas si se aumenta la sensibilidad o cambiando la razón de calentamiento. Este tipo de entalpías están presentes en transiciones tales como: SmC – SmA, CrG – HexF y Ch –

Fase azul. No hay calor latente para la transición de segundo orden SmC – SmA, pero hay un pequeño cambio de entalpía debido a un cambio en el ángulo de inclinación [33].

La estructura química determina las propiedades de un cristal líquido, las cuales han sido estudiadas en forma extensa en nuestros días [34]. Su importancia radica principalmente en las propiedades ópticas que se puede originar al someter un cristal líquido a un campo eléctrico. Dicho fenómeno está directamente relacionado con la orientación que sufre la molécula, la que se estudia entre polarizadores.

Por microscopía de luz polarizada (MLP) se observaron las texturas características para cada mesofase presente en los compuestos: Texturas Schlieren, tipo mármol ambas presentes en mesofases nemáticas, como también focal cónica presente en mesofases esmécticas. También se pueden diferenciar entre diferentes tipos de orientación molecular utilizando microscopía sin interfases. Ambas técnicas son complementarias en lo que respecta a la identificación de temperaturas de transición de fases y se verán con mayor detalle en los capítulos siguientes.

1.5. Azo-compuestos.

Clásicamente los azo-compuestos aromáticos han sido conocidos como pigmentos y existe toda una industria derivada de esto. Por otro lado ya en los años 50 se descubre la foto-isomerización de los azo-bencenos, aunque fue en

los años 80 cuando Todorov incluye estos en materiales poliméricos observando modificaciones en esta matriz al hacer incidir un haz de luz polarizada [35]. A partir de ahí, y sobre todo en los últimos 15 años, se ha producido un avance exponencial en el estudio y aplicación de estos materiales. El grupo cromóforo azo ($N=N$) posee la capacidad de orientar una molécula en forma cis o trans [36-40], al aplicar una luz polarizada con una cierta longitud de onda en forma paralela a dicho sistema. Un esquema para este fenómeno se muestra en la figura 10:

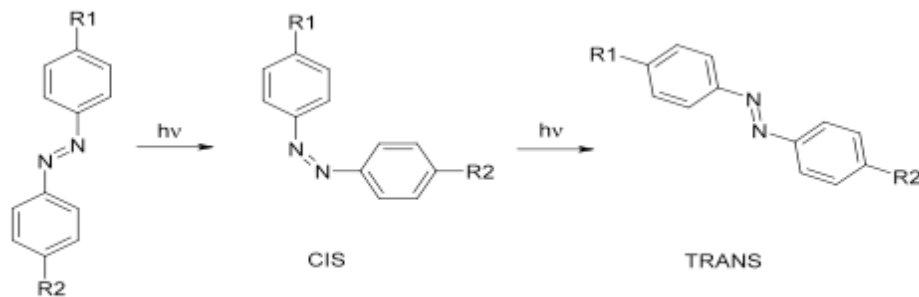


Figura 10: Fotoisomerización de un compuesto azo-aromático.

Tal efecto de foto-isomerización ha sido ampliamente estudiado, ya que podría ser ocupado para mejorar el alineamiento de algunos compuestos líquido-cristalinos (LC) utilizados en tecnología. Claro ejemplo es el empleo de la poliimida (PI) [41], la cual es ocupada para el alineamiento de los cristales líquidos en las pantallas planas LCD (*Liquid Crystal Display*). El problema de estos sistemas radica principalmente en las posibles cargas parásitas, las cuales provocan un daño en el film, lo que se traduce en una disminución del

tiempo de vida media de la pantalla. El problema esencial es que para alinear dicho polímero se necesita realizar una acción de frote mecánico, la que debe poseer ciertas características de presión y velocidad, para lograr la uniformidad de la lámina. Si esto no llegase a ocurrir, podría quedar con algún tipo de defecto y por lo tanto acumular corriente eléctrica, o carga debido a iones atrapados, produciendo un deterioro de la PI.

Se pretende preparar monómeros de estructura similar a otros desarrollados en el laboratorio [42] para luego estudiar sus propiedades líquido cristalinas. Por lo tanto, se realizó una síntesis convergente para la obtención de una familia de compuestos, con anillos bencénicos como núcleos aromáticos unidos por un grupo azo y con dos cadenas terminales, con una cadena alquílica de seis grupos metilénicos terminada en un grupo acrilóilo y la otra con una cadena alquílica entre dos y doce grupos metilénicos pares. El interés en sintetizar esta familia de compuestos radica en sus propiedades fotomecánicas, que debido a la irradiación con luz de cierta longitud de onda modifican su estructura [43-44], además de lo visto en el punto 1.2.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Consideraciones generales.

Los reactivos comerciales utilizados se adquirieron de las firmas Aldrich y E. Merck, con clasificación PA. La pureza de los intermediarios fue controlada por cromatografía en placa fina TLC o sus propiedades físicas. Los intermediarios y productos finales fueron caracterizados por ^1H -RMN utilizando un equipo RMN Brucker, digital de 300 MHz (Advance DRX300). Además los productos finales se les caracterizó por espectroscopía IR y DTA (Análisis térmico Perkin Elmer DSC-7). Los estudios de texturas por microscopía de luz polarizada y las mediciones de calorimetría se realizaron en nuestros laboratorios.

Los compuestos azo-fenólicos tienen en su estructura general un grupo aromático azo-bencénico (A) y colas flexibles, una de ellas terminada en un grupo acrílico con un espaciador de seis grupos metilénicos (A6) y la otra como cadenas alifáticas terminales con grupos metilénicos (m). Se les denomina como A6Am (figura 6), en donde A6 deriva del grupo hexilacrilóilo y Am por el azo-benceno.

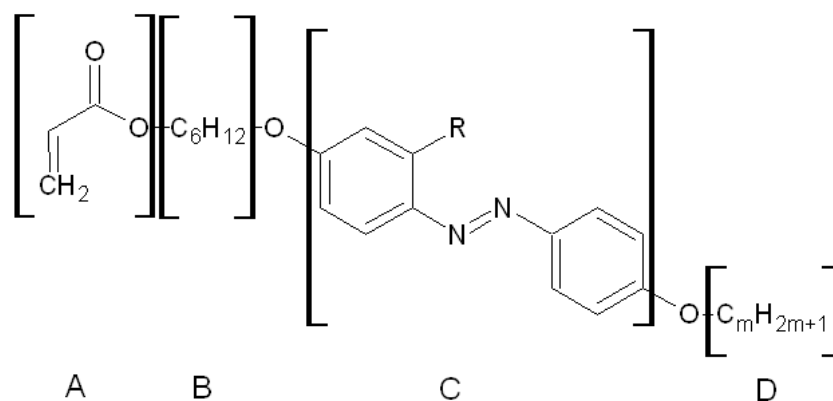


Figura 11: A) grupo acrilato. B) grupo espaciador. C) grupo aromático azo-bencénico. D) cadena alifática.

En la figura 11 al grupo acrilato se le describe con la letra “A”. EL grupo espaciador que consta de 6 átomos de carbono el cual se mantiene constante para las series, se denomina con el dígito “6”. El grupo aromático azo-bencénico, denominado “A” para compuestos fenólicos u “OA” para compuestos resorcinólicos y la cadena terminal alifática de número de átomos de carbono variable. Dependiendo del largo se le denomina con los dígitos: 2, 4, 6, 8, 10 y 12.

2.2. Síntesis.

La preparación de los materiales se realizó considerando un esquema de síntesis convergente (figura 12). La descripción de cada uno de los pasos realizados se entrega a continuación. Los resultados de la caracterización química se resumen en el anexo II.

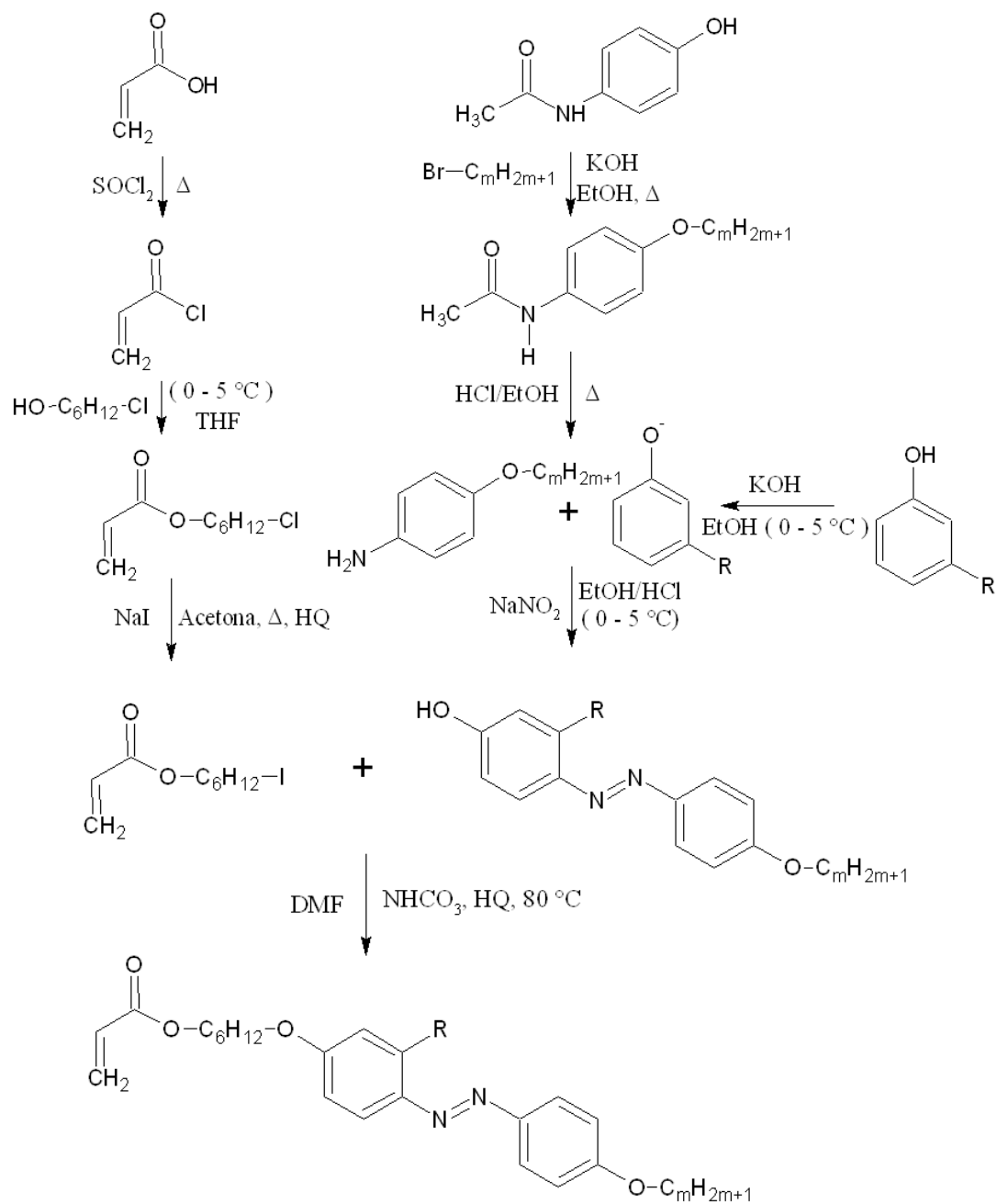


Figura 12: Esquema para la síntesis convergente propuesta para la preparación de azo-compuestos.

2.2.1. Cloruro de acrilóilo.

Se arma un equipo compuesto por una placa calefactora, manto de calefacción, agitador magnético, balón de dos bocas de 250 ml, condensador, trampa de CaCl_2 y un embudo de adición a presión constante. Se agregan 1,2 moles de SOCl_2 (142,8 g) en el balón de 250 ml. Luego se adiciona gota a gota y con agitación 1 mol de ácido acrílico (72 g). Una vez que se termina de añadir el ácido se comienza a calentar a reflujo. El tiempo de reacción es de aproximadamente una hora. Se trabaja bajo campana. El esquema sintético se representa en la figura 13:

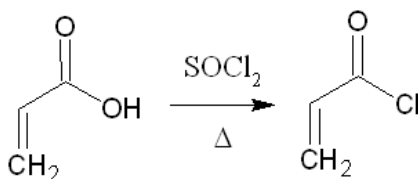


Figura 13: Síntesis de Cloruro de Acriloíilo.

Inmediatamente después se arma un equipo de destilación fraccionada. Se recolectan tres fracciones: la cabeza que empieza a aparecer a 40 °C continuando en un goteo constante hasta llegar a 76 °C temperatura a la cual destila el cloruro de tionilo, el cuerpo sale a 97 °C, de color amarillo pálido el cual corresponde al producto, y por último la cola que es de color café que se deja en el balón de reacción.

El producto se deja en una botella ámbar bajo refrigeración. Rendimiento: 78%

2.2.2. Acrilato de 6-cloro-1-hexilo (A6Cl).

En un equipo compuesto por un balón de dos bocas de 250 ml, embudo de adición a presión constante, agitador magnético, trampa de CaCl_2 , termómetro. Se agrega 0,11 moles de 6-clorohexan-1-ol (15 g) en el balón con 10 g de THF, luego se lleva a un baño de agua/hielo, y se le adicionan 0,12 moles de piridina (9,5 g). Se deja en agitación y se espera a que la temperatura de la solución descienda a $3\text{ }^\circ\text{C}$. Luego desde el embudo se deja gotear de forma muy lenta 0,11 moles de cloruro de acrilóilo (10 g) controlando que la temperatura no suba a más de $5\text{ }^\circ\text{C}$. El esquema sintético se representa en la figura 14:

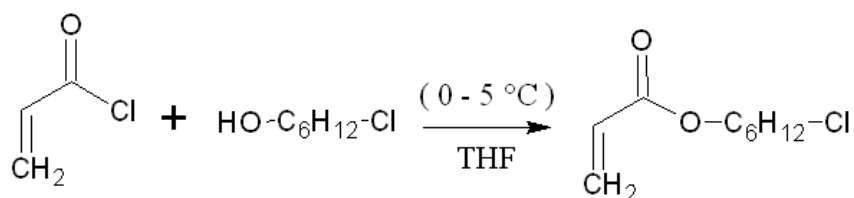


Figura 14: Síntesis de Acrilato 6-cloro-1-hexilo.

Una vez que se termina de agregar el cloruro de acrilóilo la reacción se da por terminada y se filtra en clorhidrato de piridina con papel plegado simple. La solución se rotavapora para eliminar el THF.

Por último el producto se purifica por columna cromatográfica de sílica gel con CH_2Cl_2 como fase móvil. Rendimiento: 74,6%.

2.2.3. Acrilato de 6-yodo-1-hexilo (A6I).

En un equipo compuesto por un balón de 250 ml y agitador magnético. Se agrega 0,08 moles de A6Cl (15,6 g) junto con 20 g de acetona seca. Paralelamente se prepara una solución saturada equimolar de NaI en acetona (13 g en 46 g de acetona) la que se agrega lentamente. La solución se debe proteger del sol. Se agrega una pequeña cantidad de hidroquinona la que actúa como inhibidor de posibles reacciones no deseadas de polimerización. Se deja en agitación a reflujo por 3 horas. Se enfría y se filtra, luego se le agrega la misma cantidad de NaI anterior para que reaccione 3 horas más. El esquema sintético se representa en la figura 15:

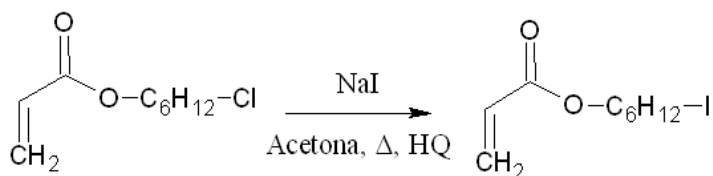


Figura 15: Síntesis de Acrilato 6-yodo-1-hexilo.

Finalmente se enfría y se filtra, se rotavapora y después se lava con una solución de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) para descomponer el yodo de la solución. Nuevamente se rotavapora y se seca con Na₂SO₄ anhidro y finalmente se pasa por columna cromatográfica, usando como fase móvil CH₂Cl₂. Rendimiento: 90%

2.2.4. Serie de anilinas.

En un equipo compuesto por un manto calefactor, agitador magnético, balón de dos bocas, condensador. Se colocan 0.1 moles (15 g) de 4-(hidroxi) acetanilida la cual se disuelve en la mínima cantidad de etanol (150 g), luego a la solución se le agregan 0.11 moles (6,1 g) de hidróxido de potasio. Se deja en agitación y calentamiento por unos 5 minutos. Luego se le agrega gota a gota 0.11 moles del bromo alcano ($\text{Br-C}_m\text{H}_{2m+1}$) y se deja reaccionar a reflujo por 6 horas. El avance de la reacción se controla por cromatografía en placa fina (TLC). El producto se obtiene en forma de cristales blancos, que corresponden a una mezcla de acetanilida con KBr. Luego se filtra al vacío y el sólido se lava con agua destilada unas tres veces, con el fin de solubilizar la sal potásica. El esquema sintético se representa en la figura 16:

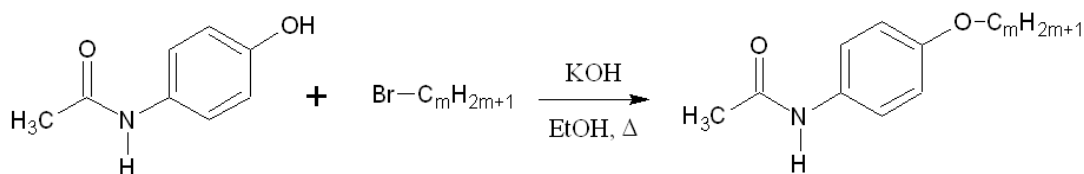


Figura 16: Síntesis de 4-(alquiloxy) acetanilida.

Luego de obtenida la 4-(alquiloxy) acetanilida, se desprotege con una solución de HCl (50% de exceso) en etanol. Se deja reaccionar a reflujo con agitación por 12 horas, utilizando el mismo equipo anterior. Para obtener de esta forma el clorhidrato de anilina. La anilina se obtiene por medio de una

neutralización con una solución de KOH acuoso. Rendimiento: 93,1%. El esquema sintético se representa en la figura 17:

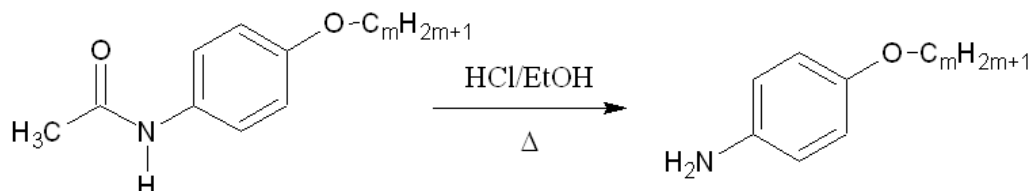


Figura 17: Hidrólisis ácida de 4-(alquiloxi) acetanilida.

2.2.5. Azo-fenólicos.

En un vaso precipitado de 1000 ml se prepara una solución con 0.01mol de 4-(alquiloxi)anilina en 200 ml de etanol, controlando la temperatura a no más de 5 °C con una baño de hielo. Sobre esta solución se agregan 0.012 moles de NaNO_2 y se regula el pH a 1 con HCl, formando de esta manera la sal de diazonio, la cual es estable a pH ácido. El esquema sintético se representa en la figura 18:

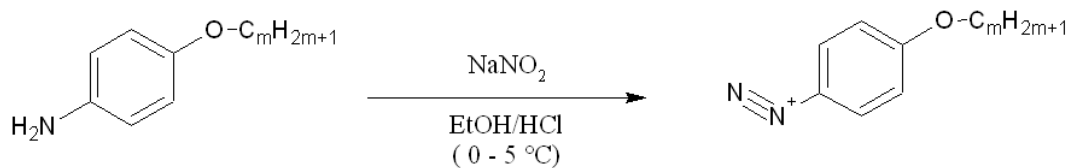


Figura 18: Obtención de sales de diazonio.

En paralelo se disuelven 0.014 moles de KOH en 50 ml de agua destilada y sobre esta solución se adicionan 0.012 moles de Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$), el

que se disuelve completamente. La solución así obtenida se enfría con un baño de agua/hielo por debajo de los 5 °C. El esquema sintético se representa en la figura 19:

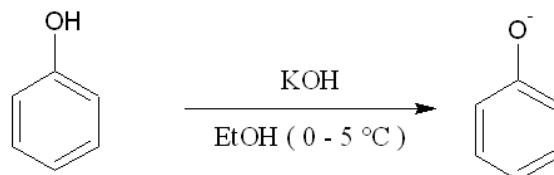


Figura 19: Desprotonación del fenol.

Enseguida se agrega la solución de fenolato sobre la solución de sal de diazonio gota a gota, manteniendo la temperatura bajo 5 °C y el pH ácido. Se observa que la solución se va tornando amarilla. Una vez finalizada la adición, se deja en agitación por unos 15 minutos y se neutraliza con una solución acuosa de NaOH, observándose la formación de un precipitado amarillo mostaza. El esquema sintético se representa en la figura 20:

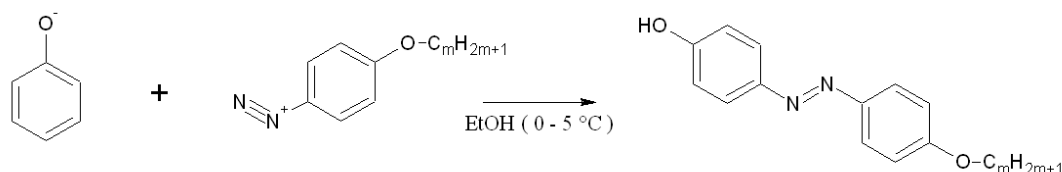


Figura 20: Obtención de azo-compuestos fenólicos.

El precipitado se filtra al vacío y se disuelve en EtOH, se vuelve a filtrar la solución obtenida en caliente. Se cristaliza la solución agregando lentamente agua destilada en caliente hasta alcanzar turbidez. Se agrega un poco de EtOH

y se deja recristalizar a temperatura ambiente. Se filtra al vacío y los cristales se purifican por cromatografía de sílica gel, usando como fase móvil CH_2Cl_2 . Rendimiento: 61-78%.

2.2.6. Azo-resorcinólicos.

En un vaso precipitado de 1000 ml se prepara una solución con 0.01 moles de 4-(alquiloxi)anilina en 200 ml de etanol, controlando la temperatura a no más de $5\text{ }^\circ\text{C}$ con una baño de hielo. Sobre esta solución se agregan 0.012 moles de NaNO_2 y se regula el pH a 1 con HCl , formando de esta manera la sal de diazonio, la cual es estable a pH ácido. El esquema sintético se representa en la figura 21:

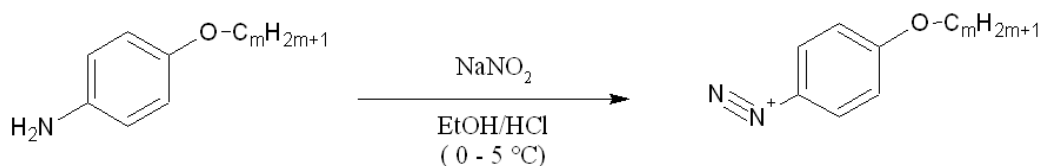


Figura 21: Obtención de sales de diazonio.

En paralelo se prepara una solución equimolar de KOH y resorcinol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) en 50 ml de agua destilada. Se disuelve completamente y la solución obtenida se enfría con un baño de agua/hielo por debajo de los $5\text{ }^\circ\text{C}$. El esquema sintético se representa en la figura 22:

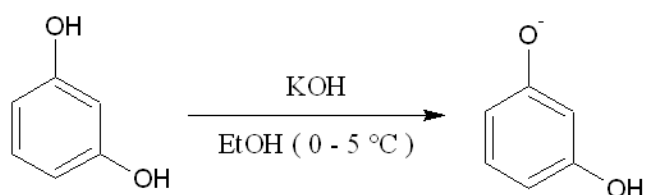


Figura 22: Desprotonación del resorcinol.

La solución así obtenida se adiciona lentamente sobre la solución de sal de diazonio, manteniendo la temperatura bajo 5 °C y el pH ácido. Se observa que la solución se va tornando rojo intenso. Una vez finalizada la adición, se deja en agitación por unos 15 minutos y se neutraliza con una solución acuosa de NaOH, observándose la formación de un precipitado rojizo. El esquema sintético se representa en la figura 23:

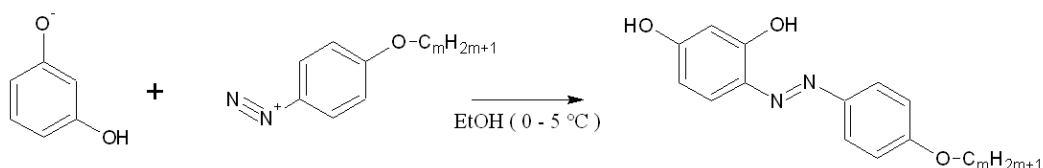


Figura 23: Obtención de azo-compuestos resorcinólicos.

El precipitado se filtra al vacío, se disuelve en EtOH, se vuelve a filtrar la solución obtenida en caliente y se recristaliza agregando lentamente agua destilada en caliente hasta alcanzar turbidez. Se agrega un poco de EtOH y se deja recristalizar a temperatura ambiente. Se filtra al vacío y finalmente los cristales se purifican por cromatografía de sílica gel, usando como fase móvil CH_2Cl_2 . Rendimiento: 48-57%.

2.2.7. Alquilación de los azo-compuestos.

En un equipo compuesto por un balón de 100 ml de dos bocas, manto calefactor, termómetro, agitador magnético, condensador. Se agregan 0,1 moles del azo-compuesto, disuelto en la mínima cantidad de DMF. Sobre esta solución se agrega una cantidad molar de KHCO_3 adecuada (20% de exceso para los azo-fenólicos y equimolar para los azo-resorcinólicos). La solución resultante se deja con agitación y se calienta hasta llegar a los $80\text{ }^\circ\text{C}$ evitando que la temperatura de reacción sobrepase los $100\text{ }^\circ\text{C}$ de esta forma se evitan polimerizaciones. Se deja reaccionar unos 15 minutos. Una vez estabilizada la temperatura se le adiciona una pequeña cantidad de hidroquinona, luego se agregan lentamente 0,11 moles de AlI y se deja reaccionar por otras 6 horas. El esquema sintético se representa en la figura 24:

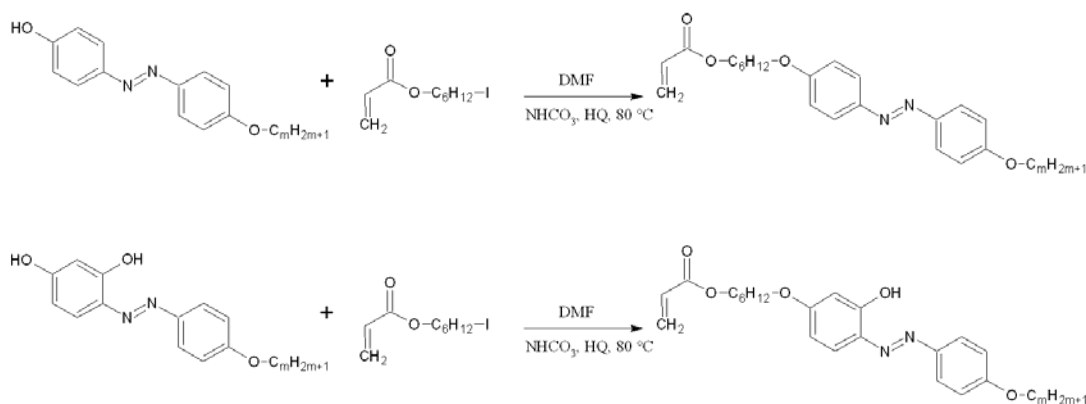


Figura 24: Alquilación de los azo-compuestos.

El avance de la reacción se controla con TLC y una vez terminada la reacción, la solución se vierte sobre agua fría y se filtra al vacío. Al precipitado se le hace una filtración en caliente y luego una recristalización con una mezcla de EtOH/H₂O. Los cristales obtenidos son purificados por medio de cromatografía de sílica gel usando como fase móvil CH₂Cl₂. Finalmente se rotavapora y se seca con estufa a vacío. Rendimiento: 65%

2.3. Equipos y técnicas de análisis.

2.3.1. Microscopía de luz polarizada (MLP).

Al trabajar en el área de materiales líquido-cristalinos, es necesario hablar de microscopía de luz polarizada, ya que es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de estos materiales [45]. Un instrumento como el microscopio de luz polarizada, consiste de una fuente de luz blanca policromática. La luz es reflejada hacia arriba por un espejo, que pasa a través de un polarizador, el cual actúa como filtro dejando pasar únicamente la luz que vibra en un solo plano. Enseguida entra al condensador, que colecta la luz proveniente de la fuente enfocándola en la muestra, con el fin de que la iluminación sea uniforme. Un iris de apertura ajustable permite controlar la intensidad lumínica que se necesite. La luz transmitida pasa a través del ocular para alcanzar un segundo polarizador conocido como analizador, el cual se encuentra orientado perpendicularmente con respecto al polarizador, lo que permite detectar la birrefringencia de un material. Alternativamente, se puede

colocar una cámara sobre el microscopio que permita la captura de imágenes o videos de transiciones de fase (figura 25).

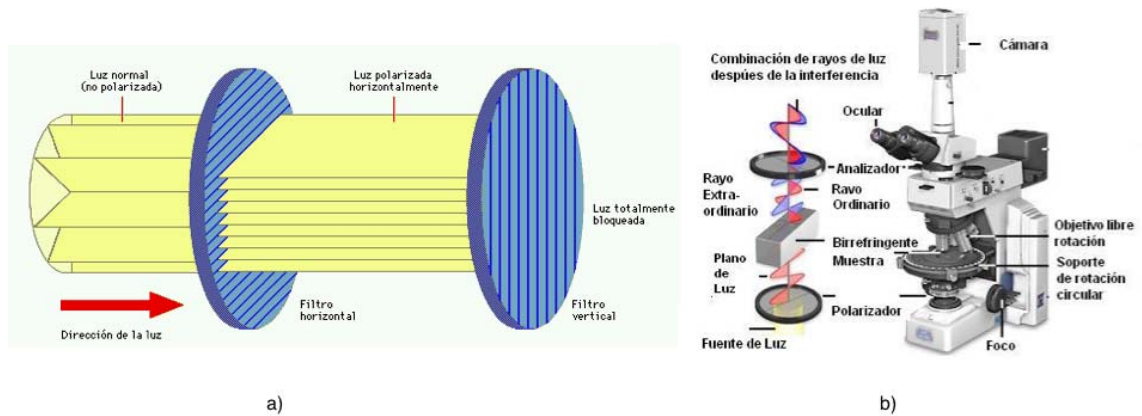


Figura 25: a) Esquema del paso de la luz a través de los polarizadores. b) Esquema de un microscopio de luz polarizada.

Esta técnica se basa en la birrefringencia que presentan los cristales líquidos [46]. Esta característica se observa como texturas luminosas (brillantes), siempre y cuando, el material no se encuentre en su estado Isótropo, o bien, que su eje longitudinal o director se encuentre alineado en forma paralela con respecto al polarizador o analizador, u orientado perpendicularmente a ellos (orientación homeótrofa). En estos casos no se observa birrefringencia.

Para este análisis se ocupó un microscopio de luz polarizada Leica DM/LP, el cual cuenta con una placa calefactora INSTEC HCS302 la que se encuentra entre el objetivo y el polarizador. Al microscopio se le acopla una

cámara digital Nikon DXM1200, conectada a un computador para capturar micrografías.

Las diferentes texturas se obtuvieron usando dos técnicas:

a) Microscopía con dos interfaces o tradicional, la muestra se coloca entre un portaobjeto y un cubreobjeto convencionales, el compuesto se coloca en el borde de ambas superficies y se calienta. De esta forma el material ingresará por capilaridad entre las placas de vidrio.

b) Microscopía sin interfase, se prepara una placa de aluminio de 2 x 6 cm, con una perforación de aproximadamente 1,5 mm de diámetro. Se coloca la muestra sobre el orificio y se procede a calentar, al llegar al punto de fusión se esparce el material y se enfría de tal modo que al cristalizar se forme una película de material suspendida en el orificio.

Una vez que las muestras se encuentren preparadas, se colocan en la placa calefactora INSTEC, se enfoca el microscopio y se calienta hasta llegar al isotropo, luego se enfría lentamente registrando las texturas (mediante micrografías), cambios de fase y la temperatura a la cual ocurre. Este proceso se repite tres veces.

2.3.2. Análisis térmico diferencial (DTA).

Las temperaturas de transición de fase se determinaron por Análisis Térmico Diferencial, ocupando un equipo Mettler FP90 DTA conectado a un computador el que utiliza un software Mettler Toledo FP99A v 4.01 para controlar el equipo.

El análisis térmico diferencial es la técnica que se utiliza para la caracterización de las transiciones de fase [47]. Permite determinar las temperaturas de transición de fase, entalpías y capacidad calórica [48].

Este instrumento usa una termocupla para determinar la diferencia térmica entre dos crisoles de aluminio, una donde se introduce el material a estudiar y otra como referencia (crisol vacío). Fotografías del instrumento se muestran en la figura 26. El rango de temperatura de trabajo del equipo es de 30°C a 375°C. Si se requiere trabajar a temperaturas inferiores se hace pasar un flujo de nitrógeno líquido.

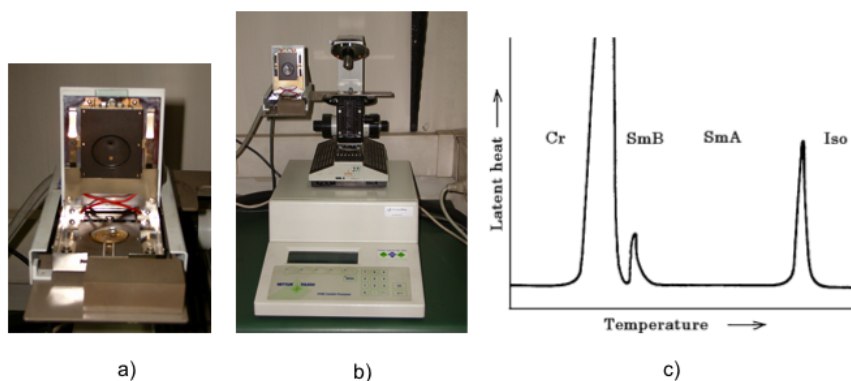


Figura 26: a) Horno del DTA. b) DTA Mettler FP90. c) Termograma característico de un material líquido-cristalino, en donde Cr: cristal, SmB: esméctica B, SmA: esméctica A e Iso: Isótropo [49].

Para la calibración de la línea base se utiliza Indio como patrón, el cual tiene un punto de fusión a 156,59 °C con una entalpía de 28,45 J/g. Se verifica la calibración con tres patrones primarios: benzofenona (pf $47,9 \pm 0,2$ °C), ácido benzoico (pf $122,3 \pm 0,2$ °C) y cafeína (pf $236,0 \pm 0,2$ °C) con una velocidad de calentamiento constante de 4 °C/min. Una vez calibrado se inicia el análisis de las muestras. Se configura un programa de cinco pasos: calentamiento desde 40 °C a 140 °C, seguido de un enfriamiento desde 140 °C a 40 °C, posteriormente una isoterma de 15 minutos a 40 °C y luego se repiten los pasos anteriores de calentamiento y enfriamiento. Este proceso fue realizado para todos los productos finales.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis experimental.

El esquema sintético utilizado consistió en dos vías, las cuales convergen en la última reacción de alquilación. La primera línea sintética consiste en la preparación de los azo-compuestos fenólicos, como también resorcinólicos.

3.1.1. Síntesis de anilinas.

El primer paso para esta vía es la síntesis de anilinas, lo cual se logra a partir de la 4-hidroxi-acetanilida. A este reactivo se le hace una sustitución nucleofílica con un n-bromo alcano, en medio básico. Una vez obtenida la 4-(alquiloxi)-acetanilida, se procede con una hidrólisis ácida para obtener el clorhidrato de anilina, luego se neutraliza y se obtienen los cristales de anilina monosustituída. Para obtener productos puros se realizó una recristalización in-situ, con una mezcla de etanol-agua. Posteriormente se filtra y se lava tres veces con agua destilada para arrastrar la sal formada como subproducto. Se obtiene un 93% de rendimiento.

3.1.2. Síntesis de azo-compuestos.

Para la síntesis de los azo-compuestos es el paso más delicado, ya que se tiene que tener control de varios parámetros siendo los más relevantes la

temperatura (entre 0 °C y 5 °C) y el pH. Teniendo esto en cuenta se preparan dos soluciones, en una se da paso a la formación de la sal de diazonio en medio ácido y en la otra el fenolato en medio básico, tal como se especifica en 2.2.5, en el rango de temperaturas anteriormente especificado. Se agrega el fenolato sobre la sal de diazonio, y como ambos reactivos se encuentran en medios de pH distintos, la reacción entre ambas es exotérmica. Luego al momento de agregar el fenolato sobre la sal se tiene que tener un control de la temperatura para que no se eleve sobre los 5 °C. Se debe controlar el pH, el que debe mantenerse en 1, para asegurar la estabilidad de la sal de diazonio que es mayor en pH ácido. Al mantener esta condición, se aumenta significativamente el rendimiento de la reacción, de 25% sin control de pH, respecto de 78% de rendimiento en condiciones óptimas. Al finalizar la reacción se procede a neutralizar el medio ácido, con lo cual precipita el producto, se filtra y se procede a purificar. La purificación en este proceso se lleva a cabo en varios pasos: primero se disuelve el precipitado en etanol y se filtra en caliente, enseguida se vuelve a calentar el filtrado hasta llegar a ebullición y se le agrega lentamente agua, con el fin de hacer una recristalización etanol-agua. Finalmente se hace pasar el producto por una columna de sílica gel ocupando como fase móvil diclorometano. Los rendimientos para los azo-compuestos fenólicos fueron alrededor del 65% y para los resorcinólicos cerca de un 52%. Esta diferencia en rendimientos se debe a la presencia de un grupo hidroxilo más en posición 2 del resorcinol. Para estos compuestos se debe utilizar una

cantidad equimolar de hidróxido de potasio y no un exceso del 20% como en el caso de los azo-fenólicos, por lo que la capacidad de desprotonar es menor. En este caso en particular es muy recomendable utilizar una columna alargada que alcance el doble de altura con respecto a la columna utilizada para el azo-fenólico. Esto permite simplificar su purificación ya que el producto corre con el mismo R_f que el subproducto y al aumentar el largo de la columna se logra una separación de forma eficiente.

3.1.3. Síntesis de cloruro de acrilóilo.

Para esta reacción se debe de tener especial cuidado en el armado del equipo, sellando todas las uniones con teflón, por el carácter corrosivo del cloruro de hidrogeno generado y del cloruro de tionilo propiamente tal. El ácido acrílico se agrega gota a gota sobre el cloruro de tionilo como se especifica en 2.2.1. Inmediatamente después se procede a destilar el producto obteniendo de esta forma el cloruro de acrilóilo cuyo punto de ebullición es 97°C. Con un 78% de rendimiento.

3.1.4. Síntesis de acrilato de 6-cloro-1-hexilo.

En este paso, todas las mediciones de masa se deben hacer bajo campana, con un buen control de la temperatura de reacción la que no debe sobrepasar los 5 °C. La reacción entre el cloruro de acrilóilo y del 6-clorohexan-1-ol, es muy exotérmica por lo que la velocidad de goteo del cloruro de acrilóilo

tiene que ser controlada (una gota por segundo). En las condiciones que se mencionan en 2.2.2. Una vez terminada la reacción se purifica por medio de una columna de sílica gel usando como fase móvil diclorometano. Las placas cromatográficas se deben revelar con yodo para poder observar el producto que corre a la cabeza de la columna. Se obtiene un rendimiento del 74,6%.

3.1.5. Síntesis de acrilato de 6-yodo-1-hexilo.

Al realizar el intercambio cloro-yodo como se especifica en 2.2.3, se debe de proteger la reacción de la radiación solar para evitar la descomposición del yodo y de este modo aumentar el rendimiento de la reacción. Además es muy importante que la SN_2 se lleve a cabo en acetona seca ya que el agua residual disminuye la obtención del producto al disolver el yoduro de sodio que se utiliza para realizar el intercambio, si llega a ocurrir esto, no hay reacción. Al trabajar con derivados del ácido acrílico en condiciones de reflujo siempre se debe de agregar una cantidad de hidroquinona (punta de espátula), para evitar polimerizaciones no deseadas, lo que disminuiría de manera significativa el rendimiento. Una vez terminada la reacción se rotavapora el exceso de acetona y se elimina el yodo en exceso lavando tres veces con una solución saturada de tiosulfato de sodio. Posteriormente el producto se hace pasar por una columna de sílica gel usando como fase móvil diclorometano. Con un rendimiento del 90%. Finalmente el acrilato de 6-yodo-1-hexilo se almacena en una botella ámbar, lejos de la exposición del sol.

3.1.6. Alquilación de los azo-compuestos.

En este paso es en donde convergen las rutas sintéticas anteriores y se hace reaccionar el 6-yodo-1-hexilo con la serie de compuestos azo tanto fenólicos como resorcinólicos, tal como se indica en 2.2.7. Esta reacción se realiza a una temperatura que no debe sobrepasar los 85 °C. Una vez finalizada la reacción se agrega sobre un vaso con agua/hielo con el fin de eliminar el solvente y precipitar el producto. El proceso de purificación consta de una filtración en caliente, seguida de una recristalización en etanol/agua y finalmente una columna de sílica gel usando como fase móvil diclorometano. Con un rendimiento promedio de 65%.

3.2. Caracterización Físicoquímica.

3.2.1. Microscopía de luz polarizada y calorimetría.

Se optó por utilizar la microscopía sin interfase en conjunto con la microscopía de dos interfases o tradicional con el fin de diferenciar con facilidad las mesofases esmécticas A y C y algunas mesofases de alto orden.

Para los compuestos azo-fenólicos se observó la presencia de texturas características de las mesofases nemáticas, SmA y SmC (figura 27). En esta serie de compuestos a medida que aumenta el largo de la cadena alifática, se presentan mesofases cada vez más ordenadas pasando desde la nemática a la SmA y SmC. En el caso de los compuestos A6A2 y A6A4, estos sólo una mesofase nemática por enfriamiento, en un rango de temperatura que no

sobrepasa los 3 °C (ver tabla 1). A este tipo de materiales se les denomina monótropos. Para los compuestos A6A6 y A6A8 se observa una fase liquido-cristalina nemática seguida por una esméctica A, con un rango liquido-cristalino de temperatura más amplio, de alrededor de 20 °C. Para las muestras A6A10 y A6A12 se observan mesofases nemáticas inmediatamente después del isotrópico al ir enfriando. Esta fase mesógena perdura décimas de grados de temperatura, siendo sólo detectable por MLP. Enseguida le sigue una mesofase SmA, con un rango de temperatura aproximado de 15 °C, seguida de una fase líquido-cristalina más ordenada correspondiente a una SmC con rangos de temperatura que varían entre los 9 y 24 °C. Esta mesofase es más estable en el compuesto de mayor largo de cadena (A6A12). Por lo tanto, a medida que se aumenta el largo de la cadena alifática, los compuestos van adquiriendo mayor orden en sus mesofases, predominando el alineamiento en capas.

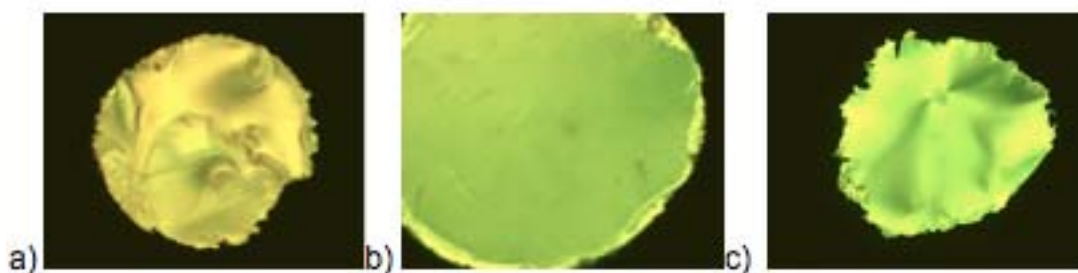


Figura 27: Micrográficas tomadas por microscopía sin interfase. a) A6A8 x20 a 100 °C. Mesofase nemática. b) A6A12 x20 a 90 °C. Mesofase SmA. c) A6A10 x20 a 79 °C. Mesofase SmC.

A diferencia de los compuestos azo-fenólicos, los resorcinólicos no presentan una mesofase SmC. Esta serie de materiales presentan un rango de líquido-cristalinidad mucho más amplio que sus pares fenólicos, llegando en algunos casos a los 65 °C.

Para los compuestos A6OA2 y A6OA4 se observó una mesofase nemática tanto por calentamiento como por enfriamiento, siendo esta muy estable en un rango de temperatura cercano a los 35 °C. En compuestos de cadenas alifáticas más largas como en el caso de A6OA6, A6OA8, A6OA10 y A6OA12. Se observa tanto la presencia de una mesofase nemática como de una SmA. La primera es observada sólo por enfriamiento, por lo que dicha mesofase es monótrópica. Las texturas de estas mesofases se observan en la figura 28.

Al igual que para sus pares fenólicos el rango de temperatura de la mesofase nemática va disminuyendo de acuerdo al aumento del largo de cadena alifática, llegando a ser una mesofase de décimas de grados de temperatura que se presenta inmediatamente después del isotrópico al enfriar.

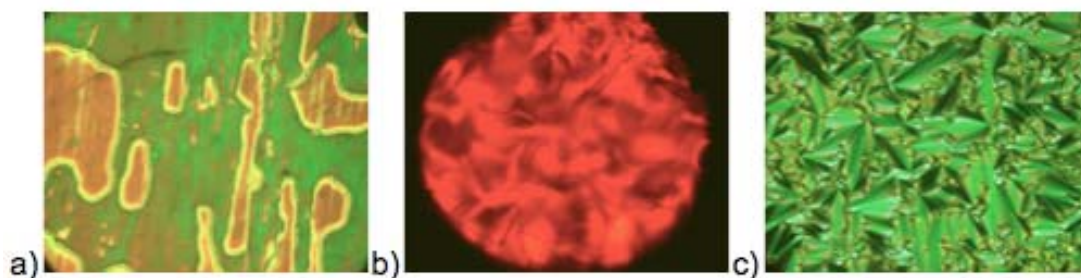


Figura 28: a) A6OA2 x50 a 102 °C. Mesofase Nemática. b) A6OA6 x20 a 107 °C. Mesofase Nemática. c) A6OA12 x50 a 90 °C. Mesofase SmA.

El análisis térmico diferencial se realizó a los productos finales y a los compuestos azo intermediarios, para determinar las temperaturas de cambio de fase junto con sus entalpías. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Muestra	Calentamiento		
	Mesofases (°C)	Entalpías (J/g)	Entalpías (Kcal/mol)
A6A2	C - 92 - I	C - 40,7 - I	C - 3,854 - I
A6A4	C - 93,5 - I	C - 51,9 - I	C - 5,263 - I
A6A6	C - 84,1 - N - 93,3 - I	C - 31,1 - N - 0,64 - I	C - 3,362 - N - 0,069 - I
A6A8	C - 75,2 - SmA - 92,8 - N - 96,1 - I	C - 198 - SmA - 11,8 - N - 8,6 - I	C - 22,722 - SmA - 1,354 - N - 0,987 - I
A6A10	C - 77,9 - SmA - 95,2 - I	C - 63,7 - SmA - 10,2 - I	C - 7,678 - SmA - 1,229 - I
A6A12	C - 81,1 - SmA - 94,7 - I	C - 50,3 - SmA - 8,1 - I	C - 6,448 - SmA - 1,038 - I
A6OA2	C - 84,6 - N - 99,5 - I	C - 96,6 - N - 0,9 - I	C - 9,517 - N - 0,089 - I
A6OA4	C - 74,2 - N - 93,7 - I	C - 51,6 - N - 1,3 - I	C - 5,429 - N - 0,137 - I
A6OA6	C - 86,8 - N - 101,3 - I	C - 50,6 - N - 1,0 - I	C - 5,663 - N - 0,112 - I
A6OA8	C - 61,6 - SmA - 99,3 - N - 103,2 - I	C - 75,1 - SmA - 3,4 - N - 2,3 - I	C - 8,424 - SmA - 0,381 - N - 0,258 - I
A6OA10	C - 84,5 - SmA - 97,4 - I	C - 51,1 - SmA - 5,8 - I	C - 6,404 - SmA - 0,727 - I
A6OA12	C - 85,3 - SmA - 102,8 - I	C - 54,5 - SmA - 7,3 - I	C - 7,195 - SmA - 0,964 - I

Tabla 1: Temperaturas de transición de fase y entalpías tomadas por calentamiento. C: Cristal, N: Mesofase nemática y SmA: Mesofase esméctica A.

Muestra	Enfriamiento		
	Mesofases (°C)	Entalpías (J/g)	Entalpías (Kcal/mol)
A6A2	I - 90,0 - N - 87,8 - C	I - (nd) - N - (-40,6) - C	I - (nd) - N - (-3,845) - C
A6A4	I - 91,7 - N - 88,8 - C	I - (-0,5) - N - (-42,2) - C	I - (-0,051) - N - (-4,462) - C
A6A6	I - 93,8 - N - 83,7 - SmA - 76,1 - C	I - (-1,1) - N - (-1,0) - SmA - (-29,0) - C	I - (-0,119) - N - (-0,108) - SmA - (-3,135) - C
A6A8	I - 96,5 - N - 93,0 - SmA - 67,9 - C	I - (-8,5) - N - (-15) - SmA - (-191) - C	I - (-0,975) - N - (-1,687) - SmA - (-21,918) - C
A6A10	I - 95,2 - N - 95,0 - SmA - 81,0 - SmC - 70,7 - C	I - (nd) - N - (-10,3) - SmA - (nd) - SmC - (-56,1) - C	I - (nd) - N - (-1,242) - SmA - (nd) - SmC - (-6,762) - C
A6A12	I - 94,6 - N - 94,4 - SmA - 87,0 - SmC - 63,7 - C	I - (nd) - N - (-8,4) - SmA - (nd) - SmC - (-42,5) - C	I - (nd) - N - (-1,077) - SmA - (nd) - SmC - (-5,449) - C
A6OA2	I - 99,6 - N - 63,6 - C	I - (-1,8) - N - (-92,7) - C	I - (-0,177) - N - (-9,133) - C
A6OA4	I - 93,7 - N - 54,4 - C	I - (-1,5) - N - (-54,4) - C	I - (-0,158) - N - (-5,724) - C
A6OA6	I - 104,4 - N - 86,3 - SmA - 75,3 - C	I - (-1,4) - N - (-0,5) - SmA - (-48,8) - C	I - (-0,157) - N - (-0,056) - SmA - (-5,462) - C
A6OA8	I - 103,1 - N - 99,1 - SmA - 38,0 - C	I - (-4,7) - N - (-5,7) - SmA - (-70,4) - C	I - (-0,527) - N - (-0,639) - SmA - (-7,897) - C
A6OA10	I - 97,7 - N - 97,8 - SmA - 60,4 - C	I - (-6,0) - SmA - (-52,2) - C	I - (-0,752) - SmA - (-6,542) - C
A6OA12	I - 102,2 - N - 102,3 - SmA - 60,2 - C	I - (-7,7) - SmA - (-46,4) - C	I - (-1,017) - SmA - (-6,126) - C

Tabla 2: Temperaturas de transición de fase y entalpías tomadas por enfriamiento. C: Cristal, N: Mesofase nemática, SmA: Mesofase esméctica A, SmC: Mesofase esméctica C, I: Isótropo y nd: no determinado.

En las tablas 1 y 2 se muestran los datos obtenidos por DTA. Las temperaturas de transición entre el isótropo y la mesofase nemática para los compuestos A6A10, A6A12, A6OA10 Y A6OA12 fueron determinadas por MLP, al igual que las temperaturas de transición de fases entre la SmA y la SmC que exhiben los compuestos A6A10 y A6A12. Por consiguiente las entalpías

relacionadas a estas transiciones no fueron registradas, ya que las mesofases nemáticas mencionadas tienen un rango de temperatura del orden de 0,1 °C, imperceptible por DTA. La transición que ocurre entre las mesofases SmA a SmC que presentan los compuestos A6A10 y A6A12. Es de segundo orden. El paso desde una mesofase SmA a una SmC involucra la inclinación del vector direccional de la molécula, en donde cada uno de los ángulos intermedios entre el estado inicial y el ángulo de inclinación máximo, es un estado termodinámicamente estable, por lo que, finalmente el termograma para esta transición se verá como un cambio gradual del Cp para cada uno de los ángulos de inclinación que va presentando el material a medida que varía la temperatura.

Con respecto a los valores de entalpías. En la literatura se ha descrito el efecto que ejerce el largo de cadena alifática sobre los valores entálpicos en series homólogas de ésteres colestéricos donde se observa que las entalpías de fusión aumentan con el largo de cadena alifática [50]. Incluso en series de compuestos que sólo exhiben mesofases nemáticas, también se observa el mismo comportamiento [51]. Se realizó una tendencia de valores entálpicos promedio utilizando 391 compuestos mesogénicos, obteniendo la siguiente tabla:

Transiciones	C - I	SmC - I	SmA - I	SmB - SmC	N - I = SmC - N	SmA - N \cong SmB - SmA
ΔH (Kcal/mol)	28,017	10,199	3,009	2,508	2,302	1,101

Tabla 3: Valores promedio de entalpías para distintas transiciones de fases.

Los rangos de entalpías pueden variar, por ejemplo para la el proceso de fusión se tienen datos entre 1,7 a 28 Kcal/mol y para la transición N – I desde 0,02 hasta 2,30 Kcal/mol [52].

Los datos obtenidos para los compuestos azo corresponden a los reportados en la literatura, variando entre 0,069 y 22,72 Kcal/mol.

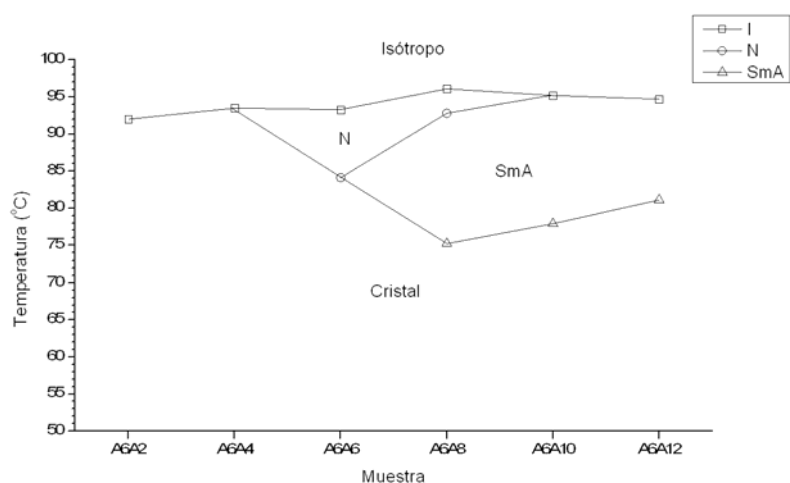


Figura 29: Diagrama de fases para el proceso de calentamiento de los azo-fenólicos. I: isótropo, N: nemático y SmA: esméctica A.

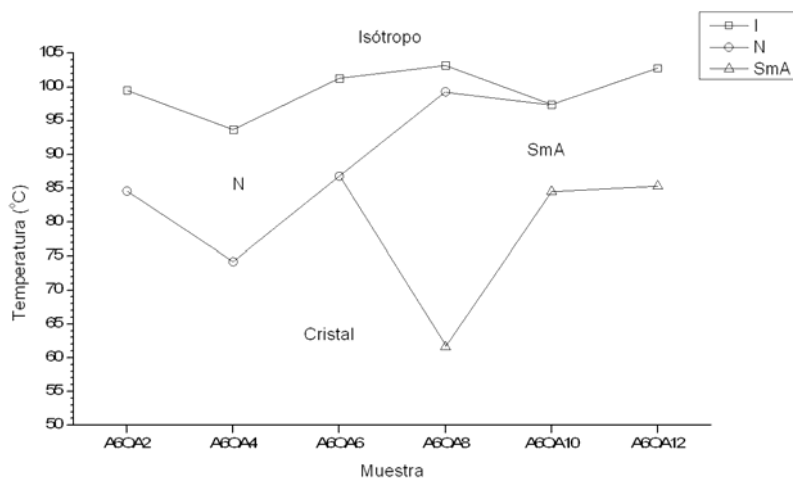


Figura 30: Diagrama de fases para el proceso de calentamiento de los azo-resorcinólicos. I: isótropo, N: nemático y SmA: esméctica A.

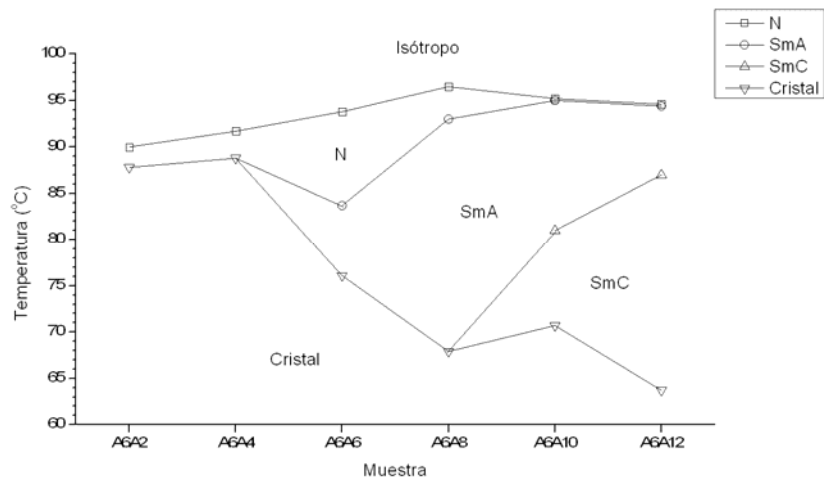


Figura 31: Diagrama de fases por enfriamiento para los compuestos azo-fenólicos. I: isótropo, N: nemática, SmA: esméctica A y SmC: esméctica C.

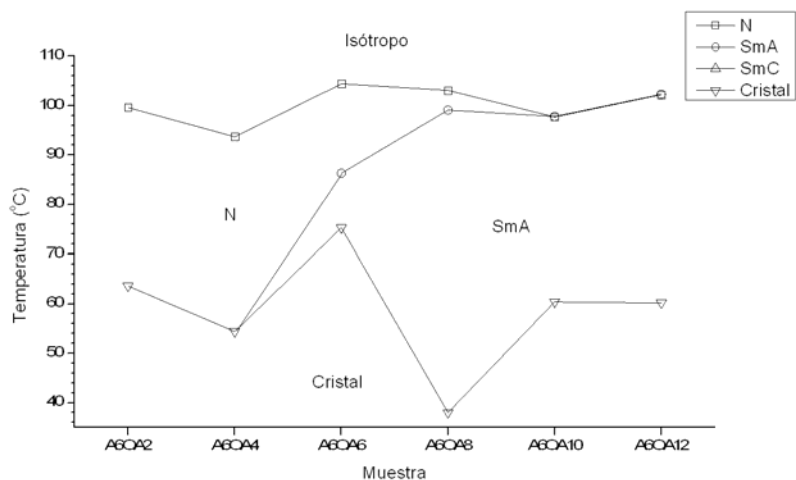


Figura 32: Diagrama de fases por enfriamiento para los compuestos azo-resorcinólicos. I: isótropo, N: nemática, SmA: esméctica A y SmC: esméctica C.

En la figura 29 se muestra un diagrama de fases correspondientes al calentamiento de los compuestos azo-fenólicos. Por calentamiento los compuestos A6A2 y A6A4 no presentan líquido-cristalinidad. A partir del compuesto A6A6 empieza a formarse una mesofase nemática, observándose

también en el A6A8, que además presenta una fase líquido-cristalina SmA. Este compuesto es el único de la serie que presenta ambas mesofases por calentamiento.

El diagrama de fases por calentamiento de los compuestos azo-resorcinólicos (figura 30), muestra una mayor estabilidad de las fases líquido-cristalinas en comparación con los azo-fenólicos. La líquido-cristalinidad se presenta a partir del A6OA2 con una mesofase nemática, la cual se presenta hasta el compuesto A6OA8. La mesofase SmA es observable desde el compuesto A6OA8 hasta el A6OA12. Por calentamiento el compuesto A6OA8, al igual que para los derivados fenólicos con 8 grupos metilénicos, es el único que presenta tanto una mesofase nemática como una SmA. Siendo un punto intermedio en el grado de orden que van adquiriendo las moléculas a medida que se aumenta el número de carbonos de la cadena alifática.

Por enfriamiento (figura 31) se observan mesofases monótropas no presentes por calentamiento. En el caso de los azo-fenólicos, todos los compuestos presentaron al menos una fase líquido-cristalina. La fase nemática estuvo presente en todos los productos, siendo más inestable en los compuestos A6A10 y A6A12 con un rango de temperatura del orden de los 0,1 °C. Los productos A6A6 y A6A8 presentan mesofases nemáticas y SmA. Fases mesógenas como la nemática, SmA y SmC; se observan en los compuestos A6A10 y A6A12.

Los productos azo-resorcinólicos presentan, por enfriamiento, tanto mesofases nemáticas como SmA (figura 32). Siendo esta última observable desde el compuesto A6OA8 en adelante. En esta serie de compuestos no se observa una mesofase SmC como en la serie anterior.

En ambas series de productos se observa que al ir aumentando el largo de la cadena alifática, aumenta tanto el rango liquido-cristalino como el grado de orden del material.

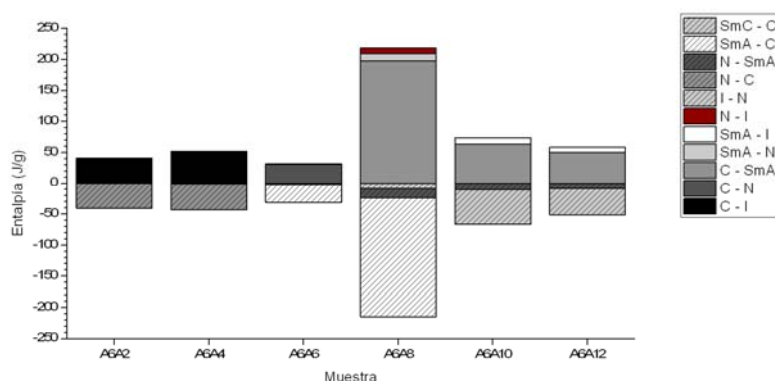


Figura 33: Entalpías de transición de fases por calentamiento (valores entálpicos > 0) y enfriamiento (valores entálpicos < 0) para la serie de compuestos azo-fenólicos.

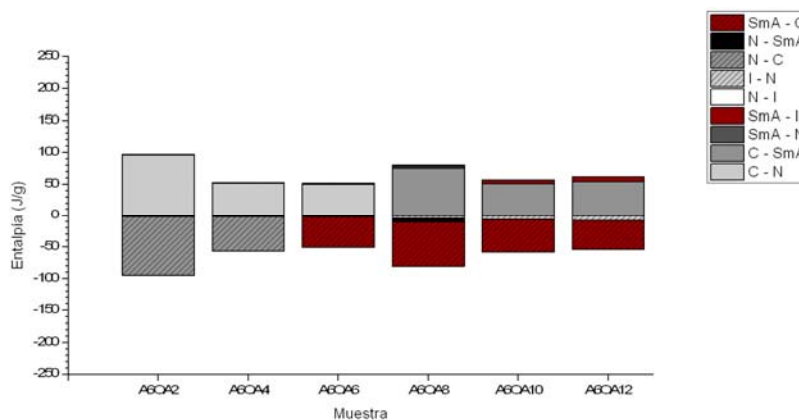


Figura 34: Entalpías de transición de fases por calentamiento (valores entálpicos > 0) y enfriamiento (valores entálpicos < 0) para los compuestos azo-resorcinólicos.

En las figuras 33 y 34, se observan las entalpías relacionadas a los cambios de fases de ambas series de productos. A primera vista se observa que la suma de las entalpías por calentamiento son similares en magnitud a la suma de las entalpías del proceso contrario. Las mediciones se realizaron a presión y volumen constante, en un sistema cerrado en donde sólo hay transferencia de energía. Entonces se espera que la suma de ambos procesos sea igual a cero, de acuerdo a las leyes de la termodinámica [53]. Donde la energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma. Luego la entalpía de fusión más la entalpía de cristalización tiene que dar cero $\Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{cristalización}} = 0$. La entalpía de cristalización para el compuesto A6OA8 debió ser extrapolada, ya que fue el único valor que no se pudo calcular por calorimetría por tener un punto de cristalización cercano a la temperatura ambiente.

Los valores entálpicos entre las dos series de compuestos son relativamente similares a excepción de los productos con cadena corta (A2A2 y A6OA2). Aquí la diferencia de entalpía de cambio de fase es notable, siendo el producto resorcinólico con el mayor valor de entalpía, debido probablemente a la existencia de una mesofase nemática más estable con un rango de temperatura mayor a la nemática observada en el compuesto fenólico. Otro caso interesante es el de los compuestos A6A8 y A6OA8, que presentan un mayor valor entálpico dentro de sus series y que refleja mayor estabilidad de las mesofases, lo que aparece representado con un amplio rango de líquido-cristalinidad en el diagrama de fases.

Se caracterizaron los compuestos azo intermediarios por calorimetría y microscopía de luz polarizada para determinar si presentan líquido cristalinidad. Los datos obtenidos se presentan en las tablas 4 y 5.

Calentamiento			
Muestra	Temperaturas (°C)	Entalpías (J/g)	Entalpías (Kcal/mol)
A2	C - 111,1 - I	C - 8,8 - I	C - 0,509 - I
A4	C - 103,8 - C(a) - 107,3 - I	C - 73,1 - C(a) - 85,0 - I	C - 4,720 - C(a) - 5,488 - I
A6	C - 71,2 - C(a) - 92,5 - C(b) - 104,4 - I	C - 58,2 - C(a) - 12,4 - C(b) - 90,1 - I	C - 4,148 - C(a) - 0,884 - C(b) - 6,421 - I
A10	C - 60,3 - C(a) - 105,9 - I	C - 30,2 - C(a) - 151,0 - I	C - 2,528 - C(a) - 12,639 - I
A12	C - 63,5 - C(a) - 108,5 - I	C - 41,1 - C(a) - 196,0 - I	C - 3,755 - C(a) - 17,908 - I
OA2	C - 167,7 - I	C - 428,0 - I	C - 26,402 - I
OA10	C - 94,9 - I	C - 160,0 - I	C - 14,158 - I
OA12	C - 79,0 - C(a) - 102,2 - I	C - 8,1 - C(a) - 149,0 - I	C - 0,771 - C(a) - 14,183 - I

Tabla 4: Temperaturas de transición de fase y entalpías tomadas por calentamiento. C: Cristal, C(a) y C(b): fases cristalinas arbitrarias, I: isotrópico.

Enfriamiento			
Muestra	Mesofases (°C)	Entalpías (J/g)	Entalpías (Kcal/mol)
A2	nd	nd	nd
A4	C - 89,4 - I	C - (-134,0) - I	C - (-8,652) - I
A6	C - 83,3 - I	C - (-73,8) - I	C - (-5,259) - I
A10	C - 99,3 - I	C - (-162,0) - I	C - (-13,560) - I
A12	C - 103,9 - I	C - (-177,0) - I	C - (-16,172) - I
OA2	nd	nd	nd
OA10	C - 72,3 - I	C - (-42,7) - I	C - (-3,778) - I
OA12	C - 72,2 - I	C - (-39,1) - I	C - (-3,722) - I

Tabla 5: Temperaturas de transición de fase y entalpías tomadas por enfriamiento. C: Cristal, I: isotrópico y nd: no determinado.

Todas las transiciones observadas para estos compuestos son del tipo cristal-cristal. A medida que las muestras son calentadas, los valores absolutos entálpicos van de menor a mayor. Por microscopía de luz polarizada sólo se observaron transiciones cristal-cristal, lo que corrobora la información entregada por el análisis de DTA.

3.2.2. Espectroscopía de absorción infrarroja (FT-IR).

Se determinó el espectro infrarrojo a los compuestos sintetizados para determinar la presencia de grupos funcionales y realizar comparaciones entre las dos series. Se seleccionaron los compuestos A6A2, A6OA2, A6A4, A6OA4, A6A10 y A6OA10.

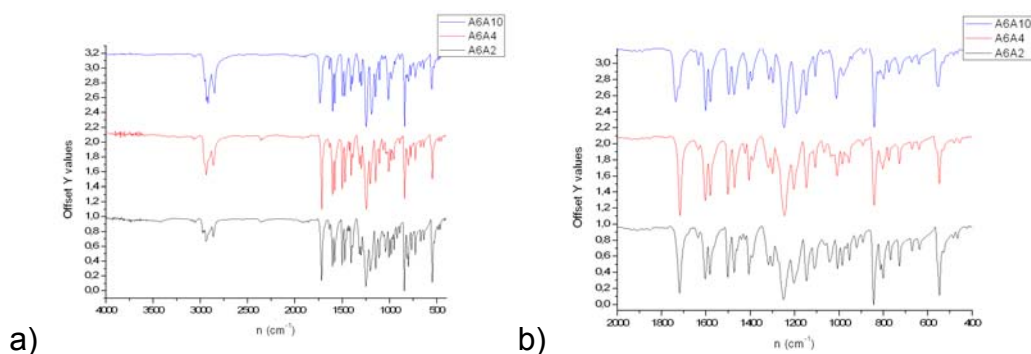


Figura 35: Espectros infrarrojos para los compuestos A6A2, A6A4 y A6A10. a) 4000 - 400 cm^{-1} . b) 2000 - 400 cm^{-1} .

En la figura 35a se observa a 3050 cm^{-1} una señal débil correspondiente al *stretching* C-H aromático. Existen diferencias de intensidad de señal entre 2950 y 2750 cm^{-1} las cuales corresponden al *stretching* alifático C-H, la que aumenta con el largo de cadena alifática terminal. A 1720 cm^{-1} (figura 35b), se observa una señal fuerte que corresponde al *stretching* C=O del grupo acrilato. Entre 1480 y 1650 cm^{-1} se observan cuatro bandas parecidas a un par de dobletes las cuales son bastantes simétricas y corresponden al *stretching* C=C aromático de los anillos *para*-sustituidos [54]. A 1420 y 1440 cm^{-1} aparecen dos señales fuertes correspondientes al *stretching* N=N [58]. La señal a 800 cm^{-1} corresponde al *bending* C-C de lo anillos aromáticos *para*-sustituidos.

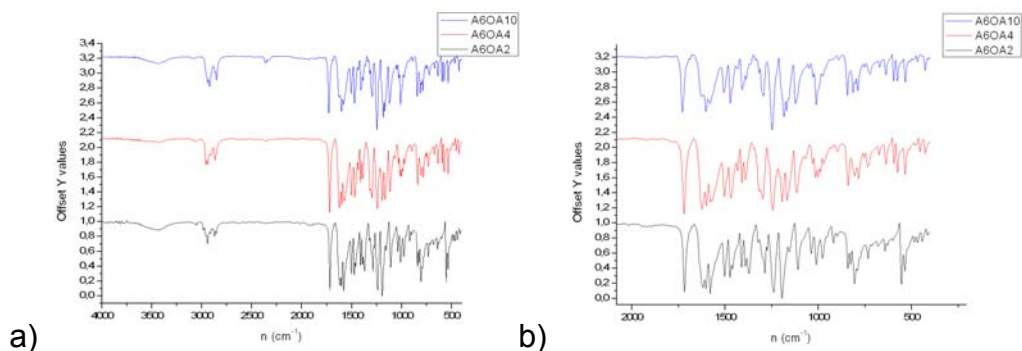


Figura 36: Espectros infrarrojos para los compuestos A6OA2, A6OA4 y A6OA10. a) 4000 - 400 cm^{-1} . b) 2000 - 400 cm^{-1} .

Los espectros de absorción infrarrojos para los compuestos azo-resorcinólicos (figura 36) muestran que alrededor de los 3500 cm^{-1} una señal ancha correspondiente al *stretching* O-H asociado a puentes de hidrogeno. A 3050 cm^{-1} se observa una señal débil correspondiente al *stretching* C-H aromático. Se observan diferencias de intensidad de señal entre 2950 y 2750 cm^{-1} las cuales corresponden al *stretching* alifático C-H. Al igual que en el caso anterior, esta señal va aumentando a medida que aumenta el largo de cadena alifática terminal. A 1720 cm^{-1} se observa una señal fuerte correspondiente al *stretching* C=O del grupo acrilato. Entre 1480 y 1650 cm^{-1} aparecen un conjunto de bandas asimétricas correspondientes al *stretching* C=C aromático de los anillos trisustituido en posición *para* y *meta* además del anillo *para*-sustituido [54]. A 1420 y 1440 cm^{-1} aparecen dos señales fuertes correspondientes al *stretching* N=N. Entre 700 y 800 cm^{-1} se observan tres señales correspondientes al *bending* C-C aromático.

Las diferencias entre los compuestos azo radican en las señales de absorción del grupo hidroxilo del anillo resorcinólico en la zona de los 3500 cm^{-1} y en la zona de *stretching* C-C entre 1480 y 1650 cm^{-1} que dan cuenta de la diferencia de simetría entre las dos series siendo la fenólica la más simétrica.

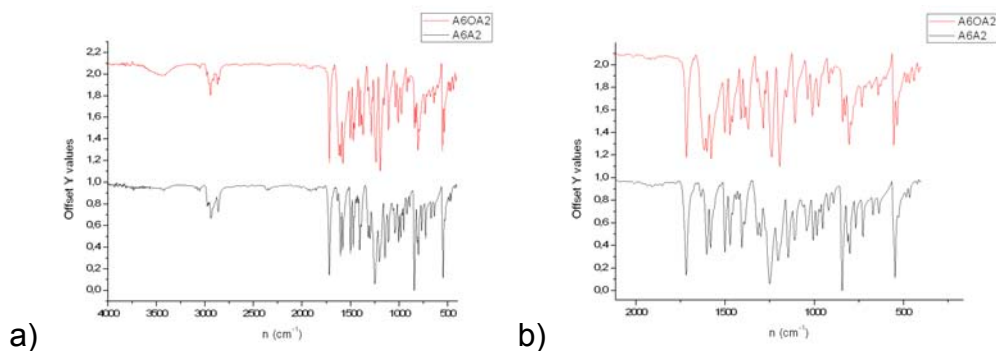


Figura 37: Comparación entre dos espectros de absorción IR para los compuestos A6A2 y A6OA2. a) Espectro entre 4000 y 400 cm^{-1} . b) Espectro entre 2000 y 400 cm^{-1} .

En la zona entre 850 y 600 cm^{-1} se observa otra diferencia en las señales *bending* C-C aromático entre los espectros. Las señales del A6A2 son más nítidas, ordenadas y reconocibles comparándolas con las señales del A6OA2. Esto es otra prueba que la serie de azo-fenólicos muestra mayor simetría en su estructura, como se observa en la figura 37.

3.2.3. Espectroscopía ^1H -RMN.

Mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones se identificaron los productos finales y compuestos intermediarios de la ruta sintética. La diferencia estructural en estas dos familias de compuestos está en el centro aromático: una de ellas posee un grupo OH (resorcinólicos) mientras

que la otra familia (fenólica) no posee dicho grupo. Luego al observar los espectros de protones debemos esperar señales características que diferencien dichas familias en la zona aromática. Se tomarán algunas moléculas como ejemplos para representar a cada familia.

A10

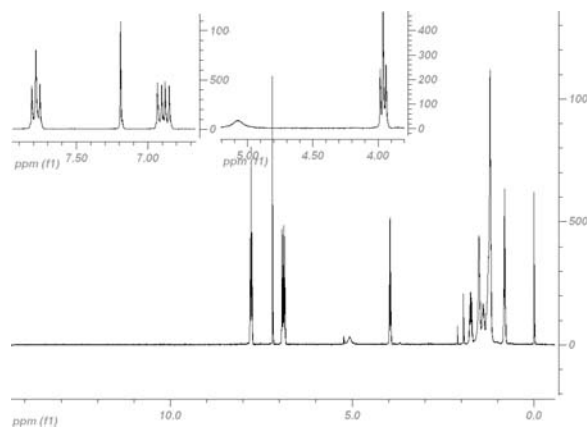
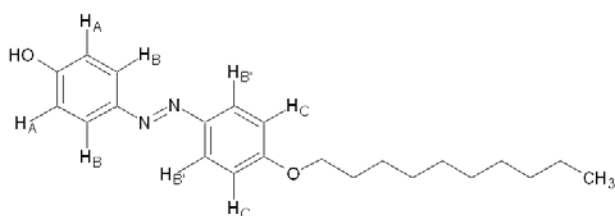


Figura 38: Espectro de protones para el compuesto A10.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.78 (BB', d, 4H, $^3J = 8.5$ Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (A, d, 2H, $^3J=8.9$ Hz, HO-HAr-N=N-), 6.86 (C, d, 2H, $^3J=8.7$ Hz, -N=N-ArH-), 5.07 (s, 1H, -OH), 3.96 (t, 2H, $^3J=6.6$ Hz, -O-CH₂-), 1.47 (m, 16H, $^3J=6.9$ Hz, -CH₂-), 0.89 (t, 3H, $^3J=6.6$ Hz, -CH₃).

OA10

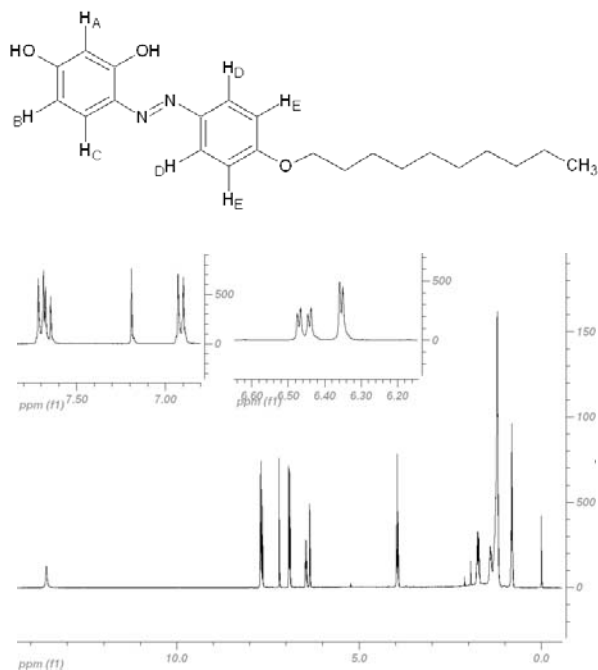


Figura 39: Espectro de protones para el compuesto OA10.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 13.57 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, $^3J=9.0$ Hz, -N=N-HAr-), 7.66 (C, d, 1H, $^3J=8.7$ Hz, -ArH-N=N-), 6.91 (E, d, 2H, $^3J=9.0$ Hz, -N=N-ArH-), 6.46 (B, dd, 1H, $^3J=8.7$ Hz, $J=2.6$ Hz, -ArH-N=N-), 6.35 (A, d, 1H, $J=2.6$ Hz, HO-HAr-N=N-), 3.96 (t, 2H, $^3J=6.6$ Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1.47 (m, 16H, $^3J=6.8$ Hz, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, $^3J=6.6$ Hz, -CH₃).

Las señales para estos compuestos intermedarios muestran diferencias en los protones aromáticos teniendo mayor simetría el compuesto azo-fenólico A10, con tres señales aromáticas en 7.78, 6.92 y 6.96 ppm respectivamente (figura 38). La primera corresponde a un doble de dobletes que se solapan formando un aparente “tripleto” con integración para cuatro protones, sistema BB’. La segunda señal es un doblete que integra para 2 y corresponde a los protones A que acoplan con los protones B ($J = 8.9$ Hz). La última señal corresponde a un doblete que integra para 2 que corresponden a los protones C

que acoplan con los protones B' ($J = 8.7$ Hz). Esta señal aparece a campo más alto con respecto a los protones A debido al efecto inductivo del grupo deciloxi, que es mayor en comparación con el efecto inductivo del grupo hidroxilo. Por lo tanto, apantalla de mayor manera a los protones C.

En la zona aromática para el compuesto resorcinólico OA10 presentan cinco señales distintas en 7.70, 7.66, 6.91, 6.46 y 6.35 ppm. La primera es un doblete que integra para 2 y corresponde a los protones D que acoplan con los protones E con $J = 9$ Hz. En 7.66 ppm aparece un doblete que integra para uno y corresponde al protón C que acopla con el protón B ($J = 8.7$ Hz) que está a campo más alto. En 6.91 ppm aparece un doblete que integra para 2 que corresponde a los protones E que acoplan con los protones D. En 6.46 ppm aparece un doble de dobletes que integra para uno y corresponde al protón B que acopla con el protón C ($J = 8.7$ Hz) y con el protón A ($J = 2.6$ Hz). La última señal corresponde a un doblete que integra para uno y pertenece al protón A que está más apantallado por los dos grupos hidroxilos vecinales.

Otra diferencia radica en las señales de los distintos grupos hidroxilos. Para el compuesto fenólico la señal del protón hidroxilo está en 5.07 ppm presentado como un singulete. En cambio la señal de este hidroxilo (posición *para* con respecto al grupo azo) para el compuesto resorcinólico no es observada, debido al carácter ácido de este protón. La presencia de otro grupo hidroxilo en posición *orto* con respecto al grupo azo, forma un puente de hidrógeno con un nitrógeno de este grupo, disminuyendo el efecto dador de

este que le otorgaba cierta estabilidad al protón hidroxilo. Por lo tanto, al perder este efecto el protón del hidroxilo en posición *para* gana acidez y se hace más lábil, siendo indetectable por el espectroscopio. En cambio se observa la señal del protón que está formando puente de hidrógeno. Esta señal aparece a bajo campo en 13.57 ppm por el efecto electrofílico que ejerce tanto el oxígeno, como el nitrógeno sobre este protón.

Todas estas observaciones son idénticas para los demás pares de compuestos (ver anexo I).

A6A12

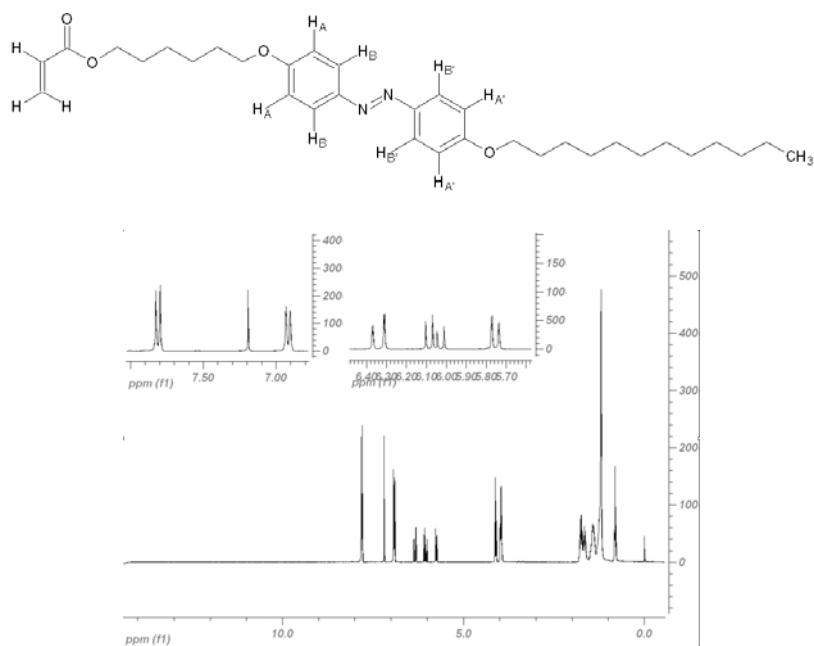


Figura 40: Espectro de protones para el compuesto A6A12.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 7.81 (BB', d, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (AA', dd, 4H, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, -CO-HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}} = 17.3$ Hz, $^2J = 1.5$ Hz, $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -), 6.06 (dd, 1H, $^3J_{\text{trans}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10.4$ Hz, $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -), 5.76 (dd, 1H, $^3J_{\text{cis}} = 10.4$ Hz, $^2J = 1.5$ Hz, $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -), 4.11 (t, 2H, $^3J = 6.6$ Hz, $\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$ -), 3.97 (dt, 4H, $^3J = 6.5$ Hz, $J = 2.6$ Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 1.56 (m, 28H, $^3J = 6.9$ Hz, -CH₂-), 0.81 (t, 3H, $^3J = 6.7$ Hz, -CH₃).

A6OA12

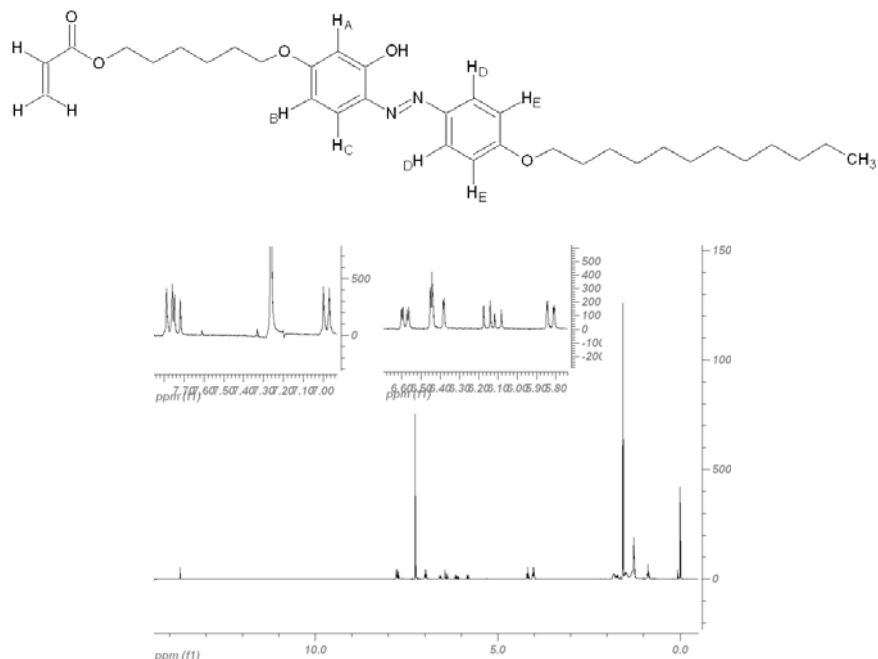


Figura 41: Espectro de protones del compuesto A6OA12.

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm): 13.70 (s, 1H, -OH), 7.77 (D, d, 2H, ³J=8.9 Hz, -HAr-N=N-), 7.73 (C, d, 1H, ³J=8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.98 (E, d, 2H, ³J=9 Hz, -N=N-ArH-), 6.58 (B, dd, 1H, ³J=8.9 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-ArH-), 6.45 (A, s, 1H, -HAr-N=N-), 6.41 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.4 Hz, CH₂=CH-), 6.13 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.83 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.18 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 4.02 (t, 4H, ³J=6.4 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1.54 (m, 28H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, ³J=6.7 Hz, -CH₃).

Para los compuestos finales se observan diferencias interesantes entre las series fenólicas y resorcinólicas.

Para el compuesto fenólico A6A12 se observan dos señales aromáticas en 7.81 y 6.92 ppm que corresponden a los ocho protones de esta zona. La primera corresponde a un doblete que integra para 4 correspondiente a los protones BB' que acoplan con los protones AA' que aparecen a 6.92 ppm, con una constante de acoplamiento de 8.9 Hz. Este compuesto se diferencia de su precursor A12 que presenta tres señales en la zona aromática. La señal de 6.92

ppm en el compuesto final se desdobra en el precursor dando dos señales en 6.92 y 6.96 ppm, debido a la diferencia en los efectos inductivos en los extremos de la molécula. La señal del hidroxilo del precursor A12 no está presente en el compuesto final, lo que indica que hubo reacción de alquilación con el A6I. Esto se corrobora por la señal en 3.97 ppm, un doble triplete que corresponde a los cuatro protones $-\text{CH}_2\text{-O}-$ enlazados a los carbonos que unen las cadenas flexibles y el centro aromático rígido.

Para el compuesto resorcinólico A6OA12 hay cinco señales para la zona aromática en 7.77, 7.73, 6.98, 6.58 y 6.45 ppm correspondientes a los siete protones aromáticos. La señal a 7.77 es un doblete que integra para 2 y que corresponde a los protones D que acoplan con los protones E ($J = 9 \text{ Hz}$). En 7.73 ppm hay un doblete que integra para uno y corresponde al protón C que acopla con el protón B ($J = 8.9 \text{ Hz}$). En 6.98 ppm hay un doblete que integra para 2 y corresponde a los protones E que acoplan con los protones D ($J = 9 \text{ Hz}$). En 6.58 ppm hay un doblete que integra para uno, correspondiente al protón B, acoplado con los protones C ($J = 8.9 \text{ Hz}$) y A ($J = 2.6 \text{ Hz}$). Este último aparece a 6.45 ppm como un singulete que no está acoplado con ningún protón, debido a la resolución del equipo (300 MHz). En este compuesto se observa la señal de un singulete a campo bajo en 13.7 ppm que corresponde a la señal del hidroxilo proveniente del resorcinol. Señal que se mantiene con respecto a la señal del precursor.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

El esquema utilizado de síntesis convergente fue optimizado, permitiendo obtener los productos con buen rendimiento y pureza.

Se obtuvieron 6 compuestos azo derivados de fenol y 6 derivados del resorcinol, los que fueron caracterizados por microscopía de luz polarizada, análisis térmico diferencial y técnicas espectroscópicas.

Ningún intermediario azo presentó líquido-cristalinidad, lo que indica la necesidad de mayor flexibilidad en la estructura molecular, como se confirma en los productos finales líquido-cristalinos.

A medida que aumenta el número de átomos de carbonos en la cadena alifática, el rango de temperatura en donde se observa la fase líquido-cristalina aumenta de forma considerable.

Utilizando microscopía sin interfase se pudo discriminar entre las fases líquido cristalinas SmA y SmC.

Todos los compuestos presentan mesofases nemáticas por enfriamiento. Al aumentar el largo de cadena alifática, el sistema adquiere un mayor grado de orden, acotando el rango de temperatura de la mesofase nemática y ampliando el rango de temperatura de mesofases de mayor orden como las SmA y SmC.

Los compuestos azo derivados del fenol presentaron mesofases nemáticas, SmA y SmC, en cambio los azo-resorcinólicos sólo presentaron fases mesógenas Nemáticas y SmA.

Los datos de temperatura y entalpías de fusión y de aclaramiento obtenidos por DSC para los compuestos azo derivados del fenol muestran un comportamiento ascendente al aumentar el número de átomos de carbono en la cadena alifática, con un máximo en el compuesto A6A8. En el caso de los azo derivados del resorcinol, en estos varían aproximadamente de forma sinusoidal con respecto al largo de cadena alifática, siendo el compuesto A6OA2 el que presenta el valor máximo de entalpía en su serie.

Tanto los azo derivados del fenol, como del resorcinol pueden formar redes poliméricas. Considerando la capacidad que los compuestos fenólicos poseen para isomerizar, es posible formar interesantes polímeros con aplicación en el área de los materiales moleculares.

CAPÍTULO 5

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Friedel, G. 1922. Les états mesomorphiques de la matière. Ann. Phys. 273p.
- [2] Blinov, L. M. 2011. Structure and Properties of Liquid Crystals. Springer Dordrecht. Cap 1. 1p.
- [3] Reinitzer, F. 1888. Wiener Sitzber. 94p, 719p, ibid 97, 167p.
- [4] O. Lehmann Z. 1889. Phys Chem 4^a ed, 462p.
- [5] Meyer, R. B. 1977. Ferroelectric liquid crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 33p.
- [6] E. A. Soto-Bustamante, S. V. Yablonsky, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov and W. Hasse. Chem Phys Lett., 1996, 260, 447p.
- [7] E. A. Soto-Bustamante, D. Saldaño-Hurtado, R. O. Vergara-Tolosa and P. A. Navarrete-Encina. Liq. Cryst, 200, 30, 17p.
- [8] C. M. González-Henríquez, E. A. Soto-Bustamante, D. A. Waceols-Gordillo and W. Hasse, Liq. Cryst, 2009, 36, 541p.
- [9] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller, J. Physique Lett., 1975, 36, 69p.
- [10] Blinov, L. M. 2011. Structure and Properties of Liquid Crystals. Springer Dordrecht. Cap 13. 411p.
- [11] A. Mori, K. Katashira, K. Kida and H Takeshita, Chem. Lett., 1992, 1767p.
- [12] A. Mori, K. Hirayama, N. Kato, H. Takeshita and S. Ujiie, Chem. Lett., 1997, 509p.
- [13] R. Zentel, Angew. Chem., 1989, 101, 1434p.
- [14] M. Brehmer, R. Zentel, G. Wagenblast and K. Siemensmeyer, Macromol. Chem. Phys., 1994, 195, 1881p.
- [15] M. Brehmer, R. Zentel, Macromol. Rapid Commun., 1995, 16, 659p.
- [16] I. Benne, K. Semmler and H. Finkelmann, Macromolecules, 1995, 28, 1854p.
- [17] M. Brehmer, R. Zentel, F. Gießelmann, R. Germer and P. Zugenmaier, Liq. Cryst., 1996, 21, 589p.
- [18] E. Gebhard and R. Zentel, Macromol. Chem. Phys., 2000, 201, 902p.
- [19] S. U. Valerien, F. Kremaer, E. W. Fisher, H. Kapitza, R. Zentel and H. Poths, Macromol. Chem. Rapid Commun, 1990, 11, 593p.
- [20] H. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys, 1969, 8, 975p.
- [21] K. EL-Hami, M. Hara, H. Yamada and K. Matsushige, Ann. Chim. Sci. Matter., 2001, 26, 217p.
- [22] E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonsky, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Hasse, W. Dultz, and Yu. G. Galyametdinov, "Methode zur Herstellung von polymeren pyroelektrischen und piezoelektrischen Elementen" DE 195 47 934.3, 20.12.95; EP 0 780 914, 25.06.97; JP 237921/907 09.09.97; US 5 833 833, 10.11.98.
- [23] E. A. Soto-Bustamante, P. A. Navarrete Encina, T. Weyrauch and R.

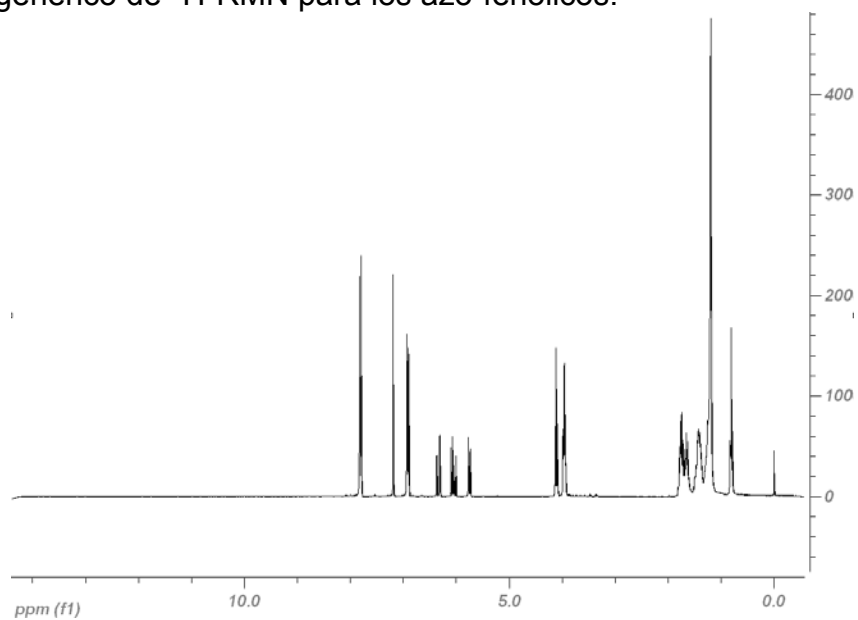
- Werner, *Ferroelectrics*, 2000, 243, 125p.
- [24] Friedel, G. 1922. *Ann. Physique* 18, 273p.
- [25] H. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 8, 875, 1969.
- [26] Ingo Dierking. 2003. *Texture of Liquid Crystals*. Druckhaus Darmstadt GmbH, Darmstadt. Color plates. 167p.
- [27] Denis Andrienko. *Introduction to liquid crystals*. 2006. Bad Marienberg, Germany. 3p.
- [28] Charles Kittel. 2003. *Introduction to the Solid State Physics*. 6th ed. New York, U.S.A. 35p.
- [29] Belyakov, V. A., Dmitrienko, V. E. 1985. Blue phase of liquid crystals. *Uspekhi Fis. Nauk* 146, 369–415p.
- [30] Coles, H. J., Pivnenko, M. N. 2005: “Blue phases” with a wide temperature range. *Nature* 436, 997–1000p.
- [31] Blinov, L. M. 2011. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer Dordrecht. Cap 4. 65p.
- [32] Grebel, H. Hornreich, R. M. Shtrikmann, S. 1984. Landau theory of cholesteric blue phase: the role of higher harmonics. *Phys. Rev. A* 30, 3264–3278p.
- [33] P. Narvard and R. Cox. 1984. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 102, 265p.
- [34] R. B. Meyer, L. Liebert, L. STrzelecki, P. Keller, *J. Phys.*, L-69, 36p.
- [35] T. Todorov, N. Tomova, and L. Nikolova. 1984. *Appl. Opt.* 23, 4309p.
- [36] Yue Zhao. 2004. *Pure Appl.Chem.*, 76, 1499-1508p.
- [37] G. Wang, S. Leclair, L. Roy , S. Motallebi and Y. Zhao. 2005. *Liquid Crystal*, 32, 125-131p.
- [38] A. Natansohn and Paul Rochon. 2002. *Chem. Rev.*, 102, 4139-4175p.
- [39] K. Ichimura. 2000. *Chem. Rev*, 100, 1847-1873p.
- [40] P. Rochon, J. Gosselin and A. Natansohn, S. Xie. 1992. *Appl. Phys. Lett.*, 60, 4-5p.
- [41] J. M. Geary, J. W. Goodby, A. R. Kmetz and S. Patel. 1987. *J. Appl. Phys.*, 62, 4100-4108p.
- [42] C. M. González Henríquez, E. A. Soto Bustamante, D. A. Waceols Gordillo and W. Haase. 2010. *Liq. Cryst.*, 37, 2, 217-225p.
- [43] Magennis, S. W. 2005. *Chem. Mater.* 17, 2059-2062p.
- [44] Ghosh, S. 2005. *Tetrahedron* 61, 2889–2896p.
- [45] Demus, D. Richter, L. 1978. *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, Weinheim. 58p.
- [46] Demus, D. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. 1998. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Vol. 1, 407-453p.
- [47] *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, Vol. 1, 310-334, 1998.
- [48] G. Gray and P. A. Winsor. 1974. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, (chapter 2), Chichester.
- [49] A. W. Levine and K. D. Tomeczek. 1977. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 183p.
- [50] Satyendra Kumar. 2001. *Liquid Crystals*. New York. 55p.

- [51] Raymond Chang. 2002. Química 7^a edición. 205p.
- [52] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 2004, ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB). 46-47.
- [53] Xianchang Li, Wei Li, Zhong'an Li, Xiaodong Zhoua, Zhen Li, Jingui Qin, Jiming Hua. 2011. Spectrochimica Acta Part A 79. 1976–1984.
- [54] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 2004, ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB). 48-49.

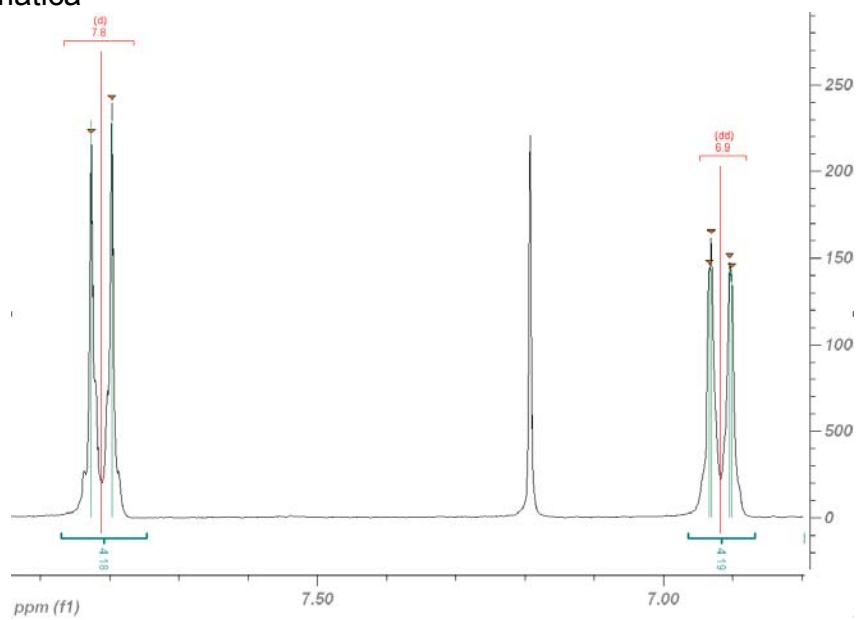
ANEXO I

Caracterización química por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

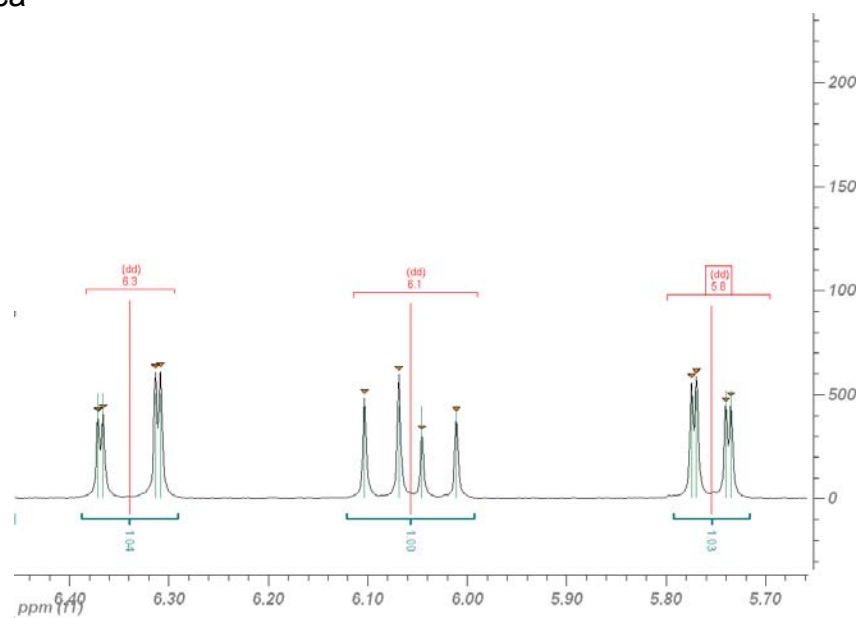
Espectro genérico de ^1H -RMN para los azo-fenólicos.



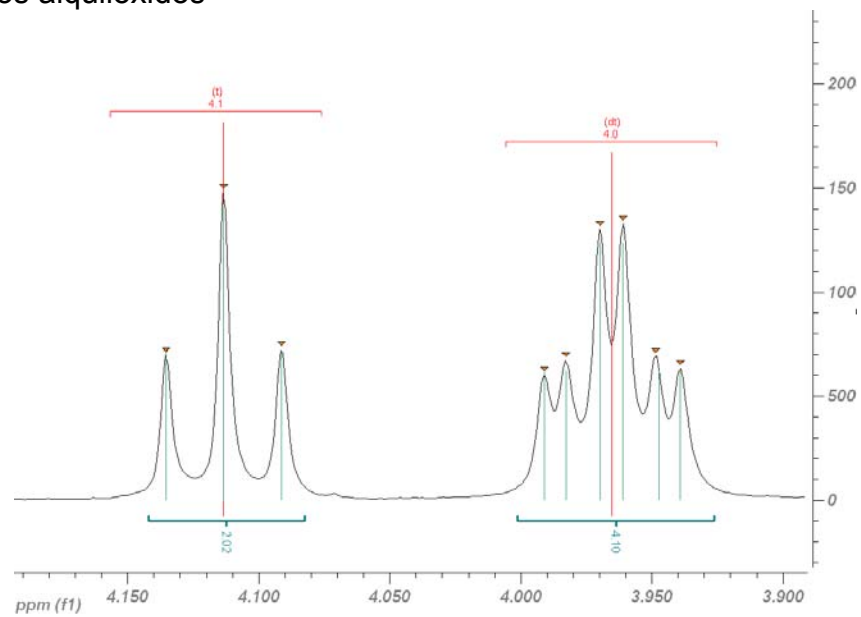
Zona aromática



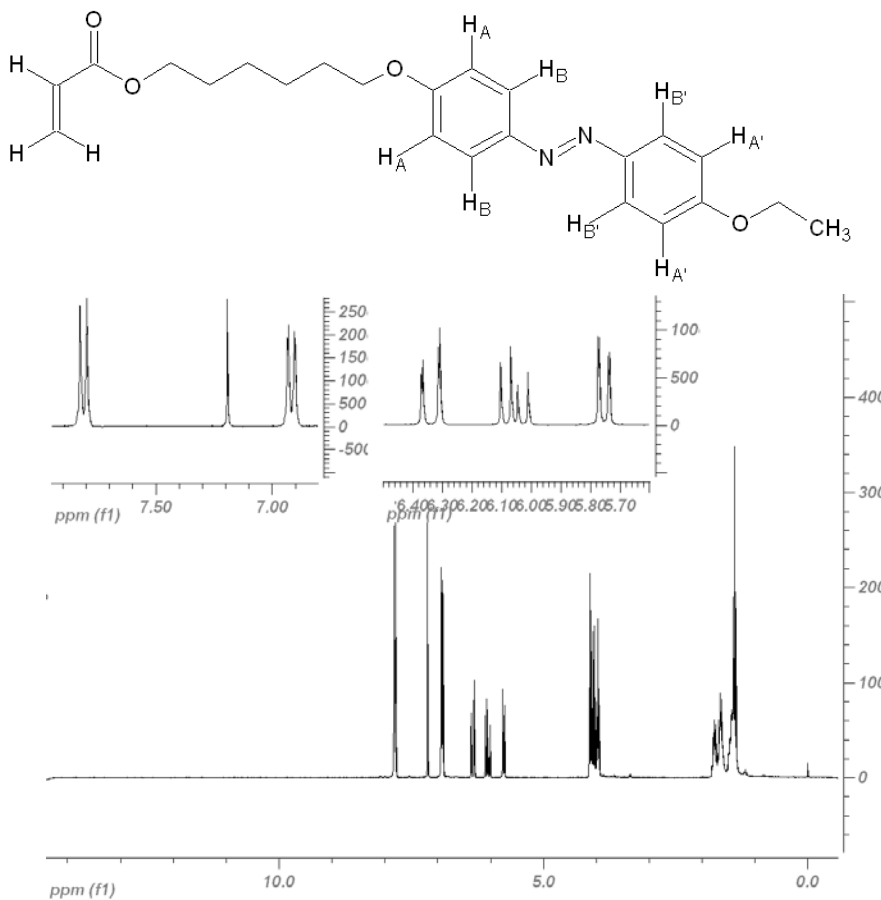
Zona alílica



Zona de los alquiloóxidos



4-(6-acriloxi-hexiloxi)-4'-etoxi-azobenceno (A6A2)



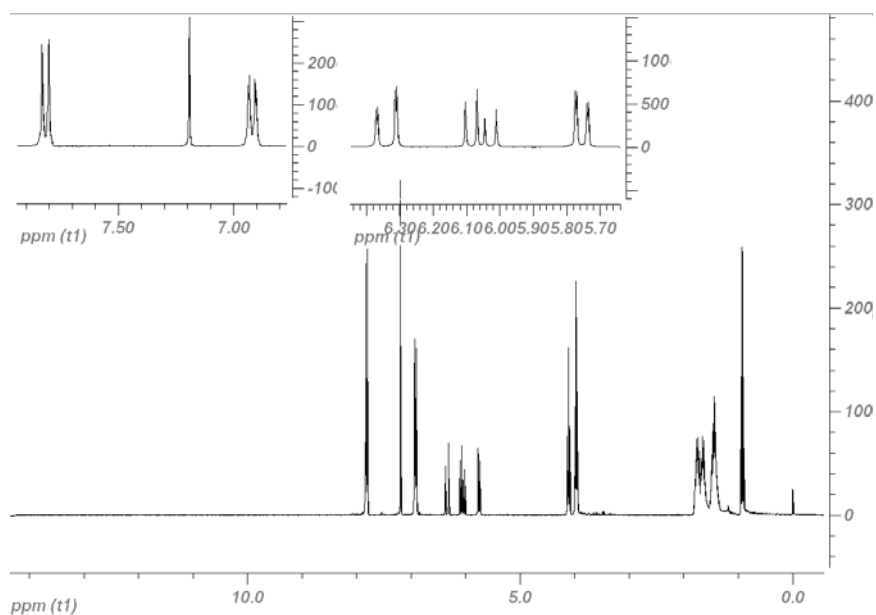
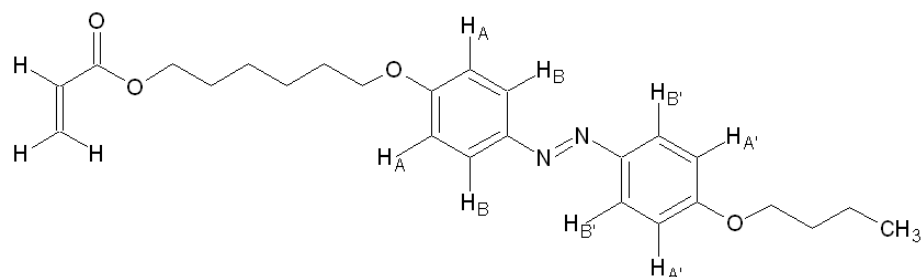
¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.81 (BB', d, 4H, ³J = 8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (AA', dd, 4H, ³J=8.9 Hz, ⁴J=1.4 Hz, -CO-HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.5 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.75 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.7 Hz, O=C-O-CH₂-), 4.05 (c, 2H, ³J=7 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 3.97 (t, 2H, ³J=6.4 Hz, -CH₂O-Ar-N=N-), 1.62 (q, 8H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 1.39 (t, 3H, ³J=7Hz, -CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

167,342 (1C, O=CO-), 162,104 (1C, -O-C(Ar)), 162,000 (1C, -O-C(Ar)), 148,009 (4C, -C(Ar)-), 131,540 (1C, CH₂=CH-C=O), 129,621 (1C, CH₂=CH-C=O), 125,341 (2C, -C(Ar)-), 115,680 (4C, -C(Ar)-), 69,114 (2C, Ar-O-CH₂-), 65,532 (1C, -O-CH₂-Ar-), 64,804-29,783 (3C, -CH₂-), 26,783 (1C, -CH₂-CH₃), 15,816 (1C, -CH₃).

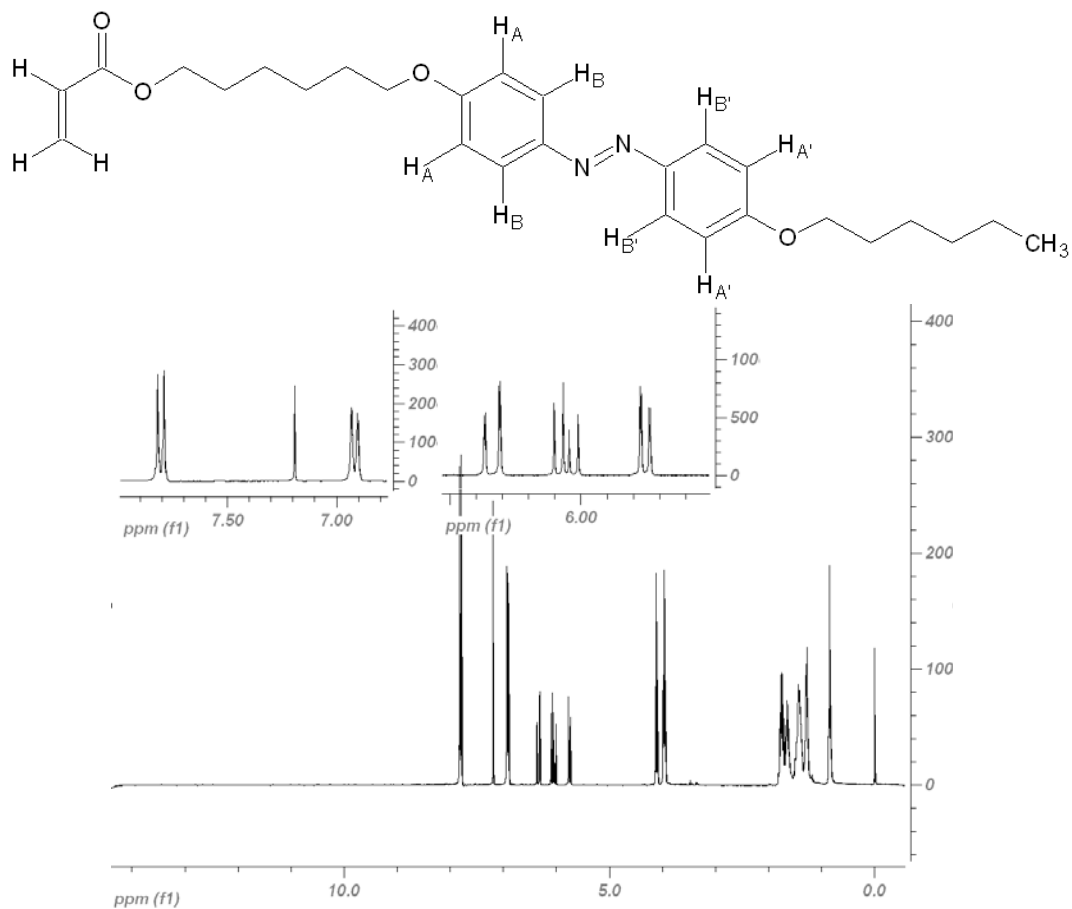
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-4'-butoxi-azobenceno (A6A4)



¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.82 (BB', d, 4H, ³J = 8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (AA', dd, 4H, ³J=8.9 Hz, ⁴J=1.8 Hz, -CO-HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.76 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 4.00 (t, 4H, ³J=6.5 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 1,57 (m, 12H, ³J=6.5 Hz, -CH₂-), 0,93 (t, 3H, ³J=7.4 Hz, -CH₃).

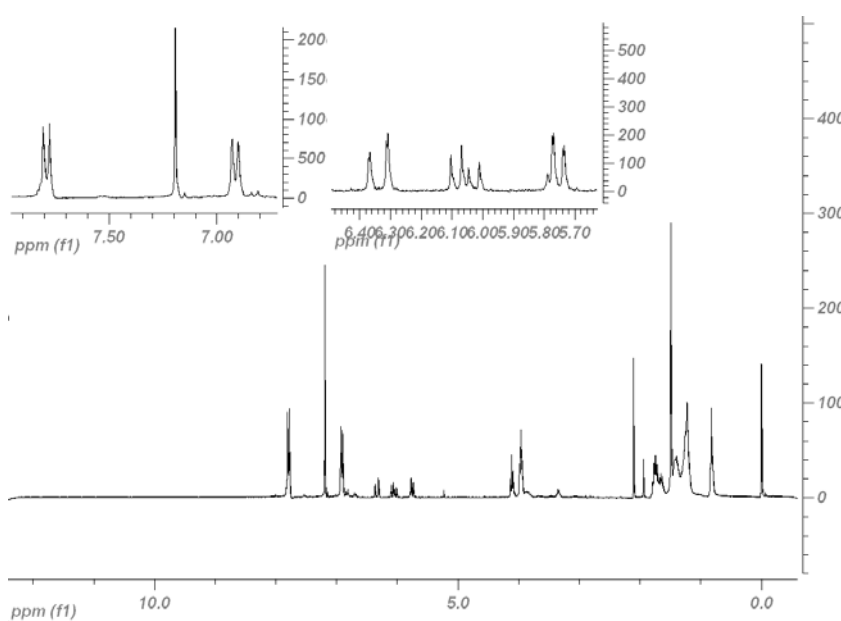
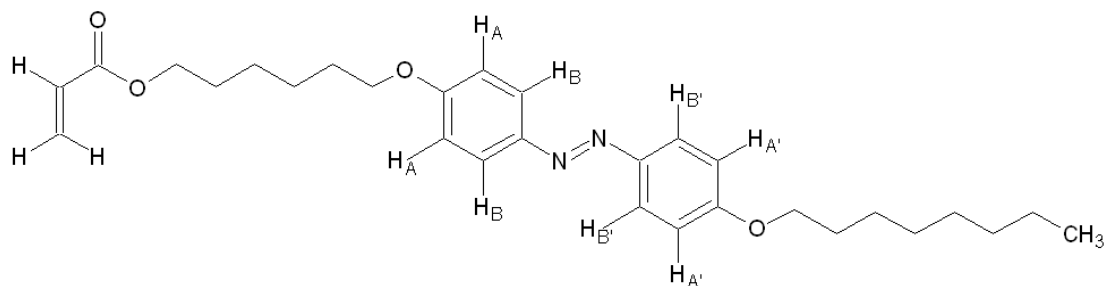
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-4'-hexiloxi-azobenceno (A6A6)



¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.81 (BB', d, 4H, ³J = 9.0 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (AA', dd, 4H, ³J=9.0 Hz, ⁴J=1.5 Hz, -CO-HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.75 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 4.00 (dt, 4H, ³J=6.5 Hz, J=1.7 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 1,56 (m, 16H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0,85 (t, 3H, ³J=7 Hz, -CH₃).

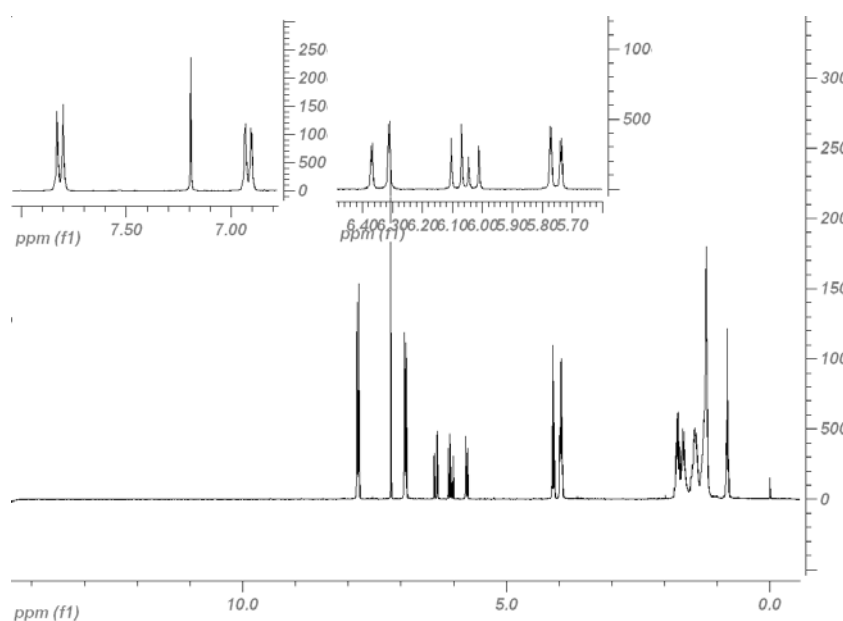
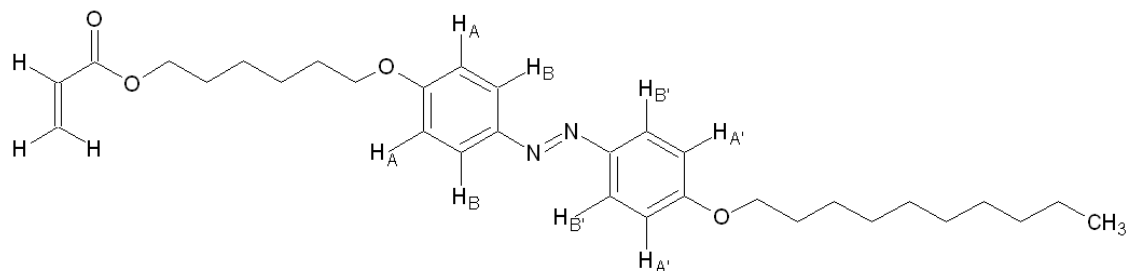
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-4'-octiloxi-azobenceno (A6A8)



¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.86 (BB', d, 4H, ³J = 8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.99 (AA', dd, 4H, ³J=8.9 Hz, ⁴J=1,7 Hz, -CO-HAr-N=N-), 6.41 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.4 Hz, CH₂=CH-), 6.13 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.82 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.4 Hz, CH₂=CH-), 4.19 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 4,04 (dt, 4H, ³J=6.6 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 1,57 (m, 20H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0,90 (t, 3H, ³J=6.9 Hz, -CH₃).

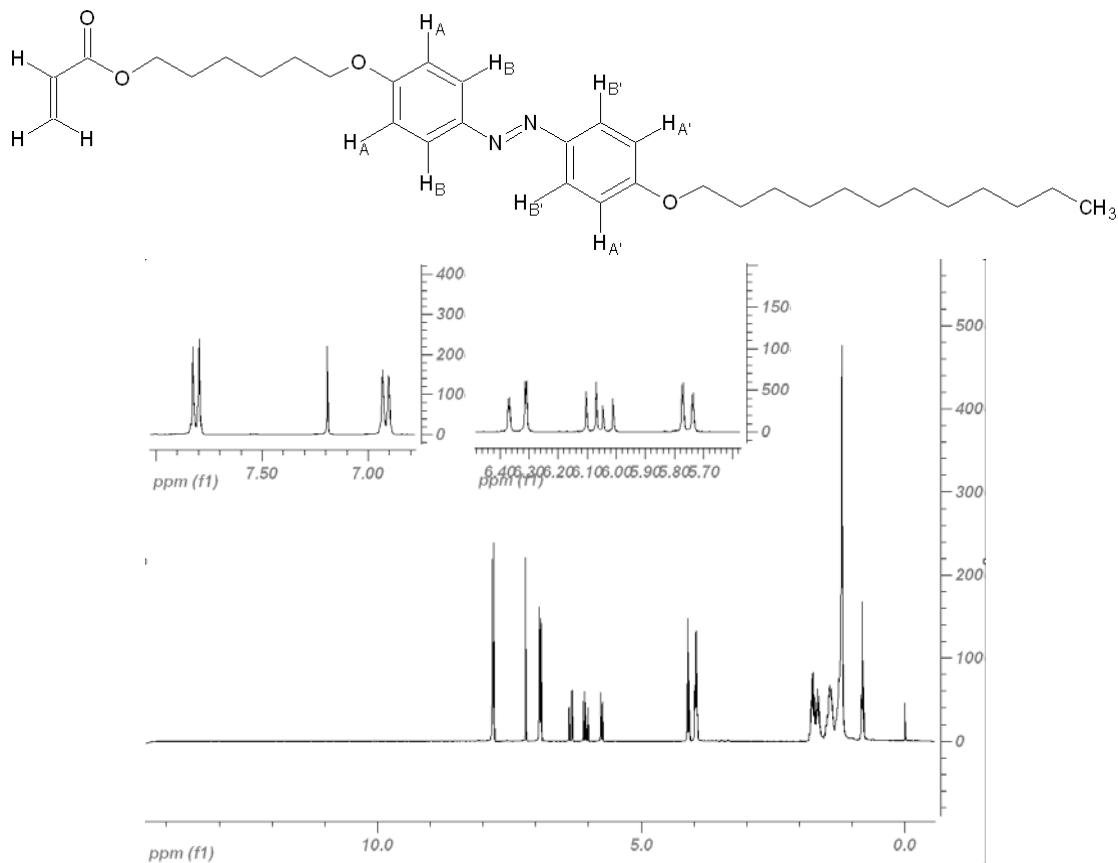
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-4'-deciloxi-azobenceno (A6A10)



¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.82 (BB', d, 4H, ³J = 8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (AA', dd, 4H, ³J=9.0 Hz, ⁴J=1 Hz, -CO-HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.76 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 3.97 (dt, 4H, ³J=6.5 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 1.55 (m, 24H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, ³J=6.7 Hz, -CH₃).

4-(6-acriloxi-hexiloxi)-4'-dodeciloxi-azobenceno (A6A12)



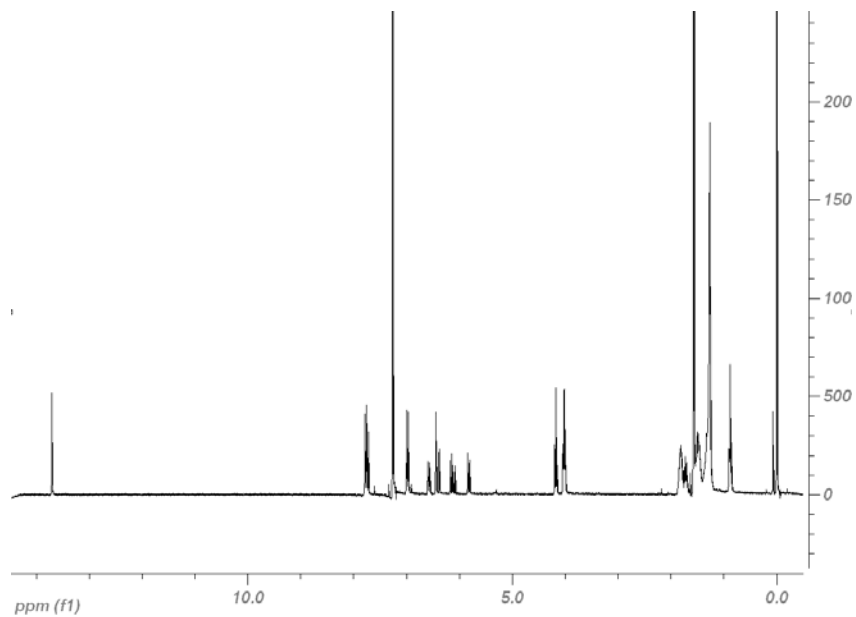
¹H NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.81 (BB', d, 4H, ³J = 8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (AA', dd, 4H, ³J=8.9 Hz, ⁴J=0.9 Hz, -CO-HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.76 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 3.97 (dt, 4H, ³J=6.5 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 1.56 (m, 28H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0.81 (t, 3H, ³J=6.7 Hz, -CH₃).

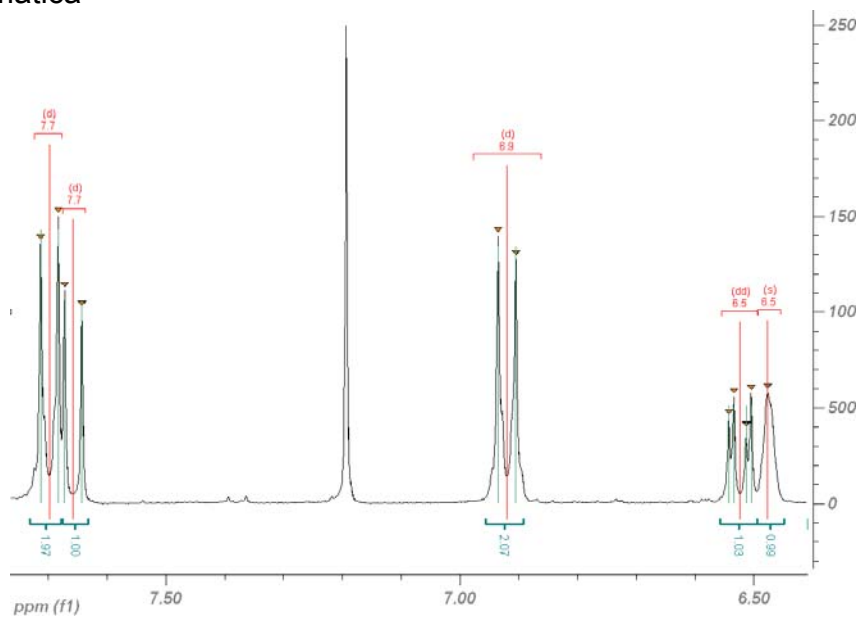
¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

167,334 (1C, O=CO-), 162,227 (1C, -O-C(Ar)), 162,087 (1C, -O-C(Ar)), 148,017 (4C, -C(Ar)-), 131,530 (1C, CH₂=CH-C=O), 129,621 (1C, CH₂=CH-C=O), 125,328 (2C, -C(Ar)-), 115,685 (4C, -C(Ar)-), 69,377 (2C, Ar-O-CH₂-), 69,115 (1C, -O-CH₂-Ar), 65,530-26,789 (13C, -CH₂-), 23,726 (1C, -CH₂-CH₃), 15,115 (1C, -CH₃).

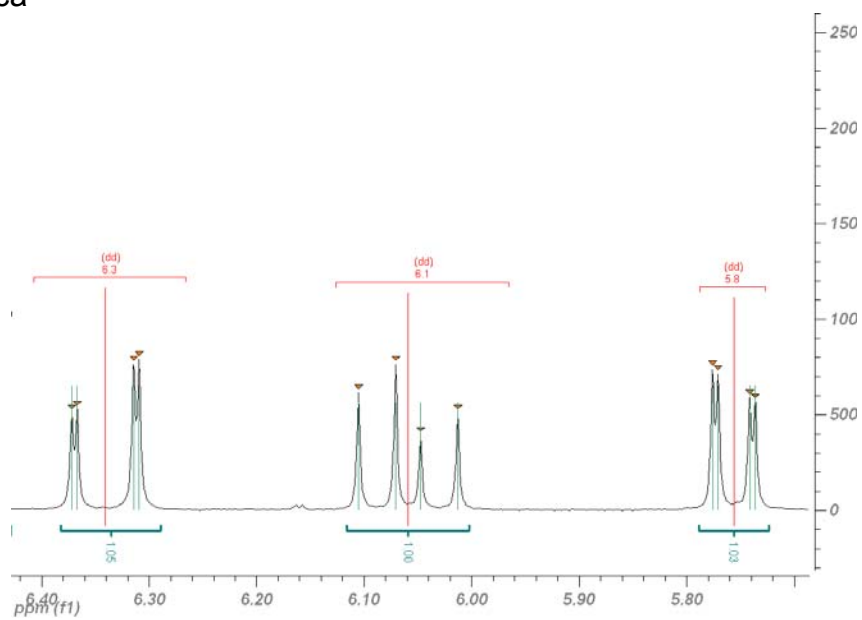
Espectro genérico para los azo-resorcinólicos



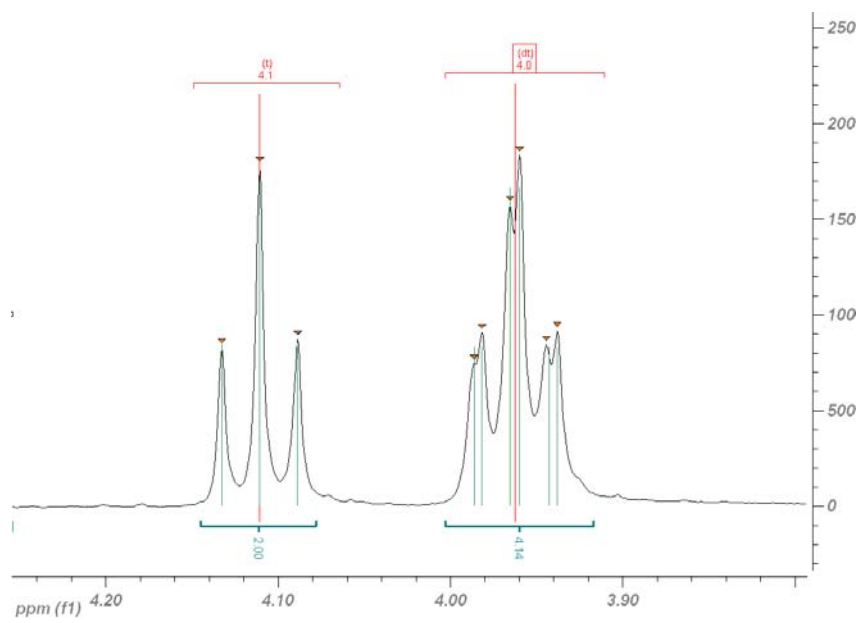
Zona aromática



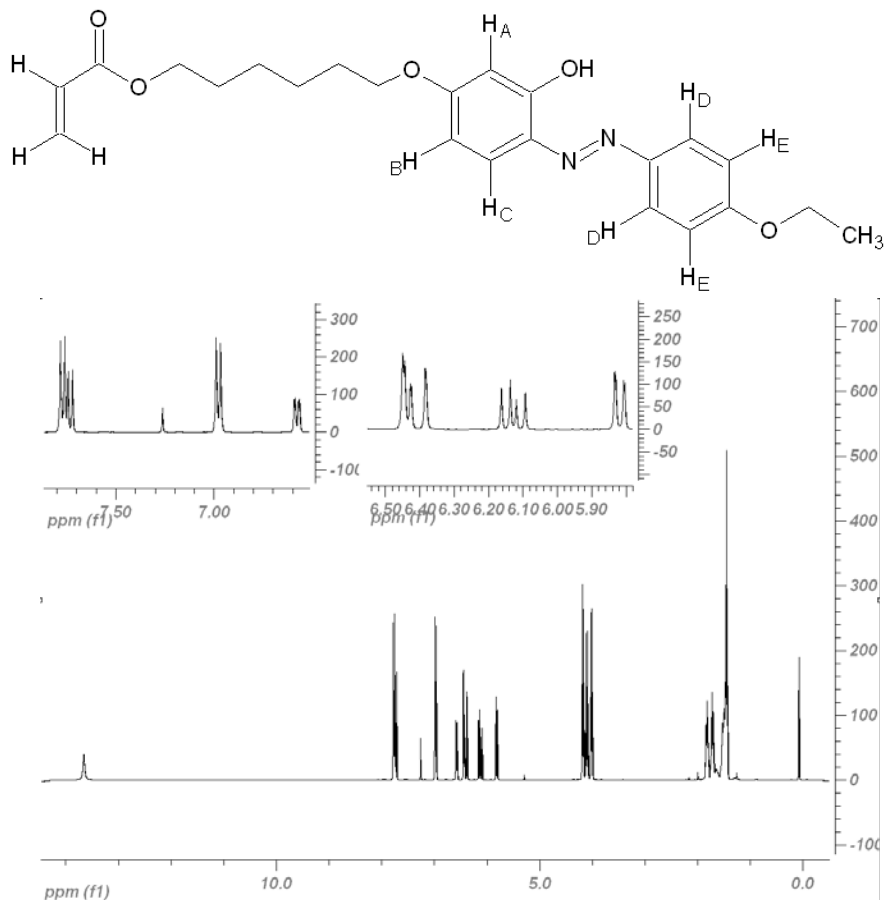
Zona Alílica



Zona de los alquiloídos



4-(6-acriloxi-hexiloxi)-2-hidroxi-4'-etoxi-azobenceno (A6OA2)



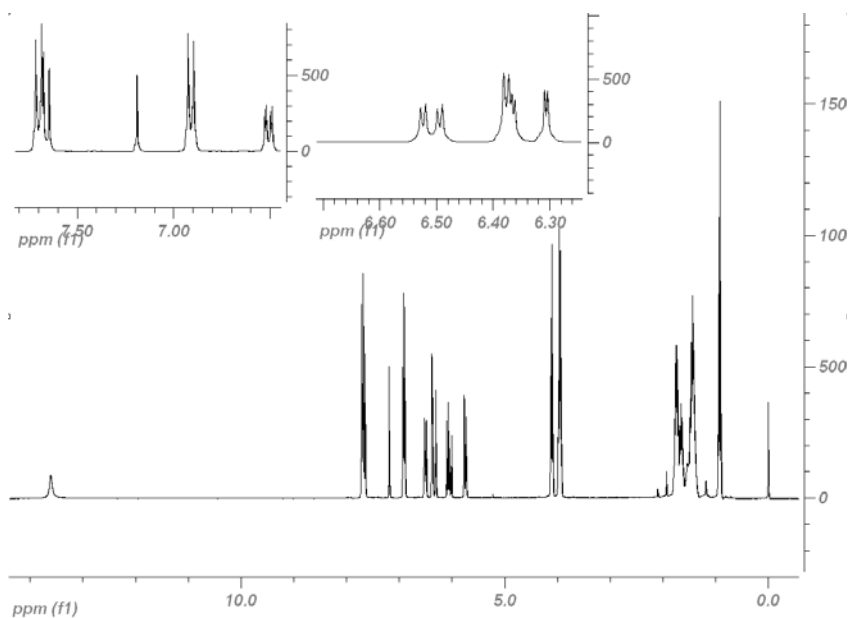
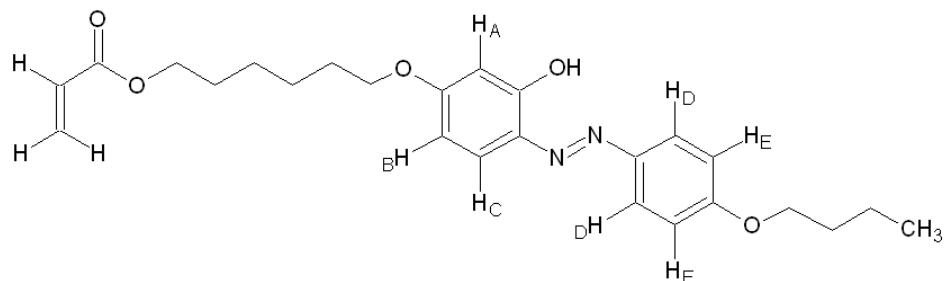
¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.71 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, ³J=9 Hz, -HAr-N=N-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.8 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (E, d, 2H, ³J=9 Hz, -N=N-ArH-), 6.53 (B, dd, 1H, ³J=8.9 Hz, J=1.8 Hz, -N=N-ArH-), 6.47 (A, s, 1H, -HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.78 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 4.04 (c, 2H, ³J=7.0 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 3.97 (t, 2H, ³J=6.3 Hz, -CH₂O-Ar-), 1.55 (m, 8H, ³J=6.7 Hz, -CH₂-), 1.39 (t, 3H, ³J=7 Hz, -CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

167,329 (1C, O=CO-), 163,715 (1C, -O-C(Ar)), 161,865 (1C, -O-C(Ar)), 145,332 (1C, -Ar(C-OH-)), 135,041 (1C, CH₂=CH-C=O), 133,700 (2C, -Ar-C-), 131,536, (2C, -Ar-C-), 129,619 (1C, CH₂=CH-C=O), 115,997 (2C, -C(Ar-)), 109,166 (2C, Ar(C)-N=N-), 102,897 (1C, -C(Ar-)), 69,221 (2C, Ar-O-CH₂-), 69,219 (1C, -O-CH₂-Ar-), 64,883-29,595 (3C, -CH₂-), 26,760 (1C, -CH₂-CH₃), 15,791 (1C, -CH₃).

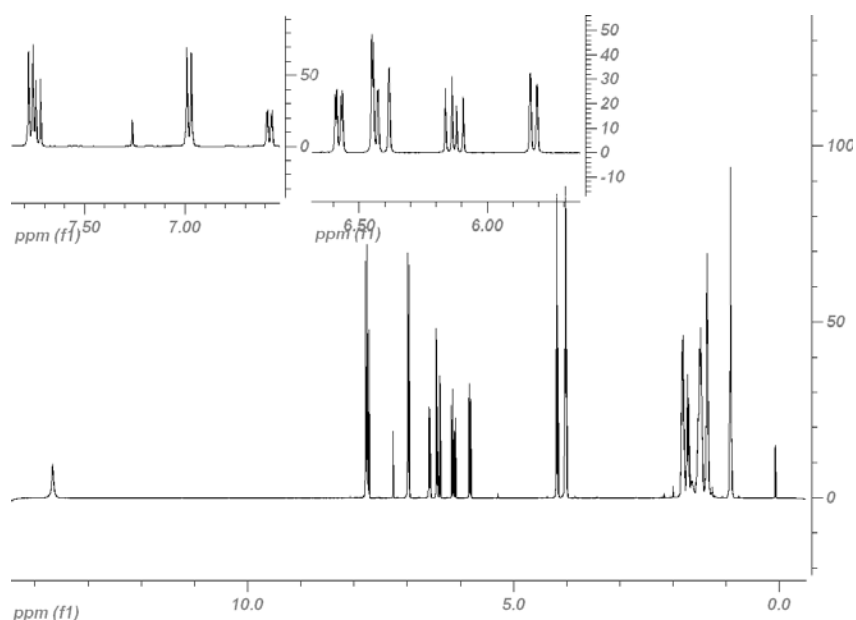
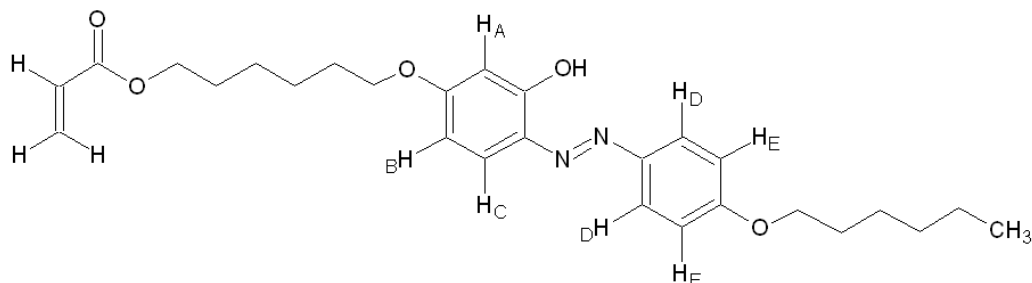
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-2-hidroxi-4'-butoxi-azobenceno (A6OA4)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.61 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, ³J=9 Hz, -HAr-N=N-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.8 Hz, -ArH-N=N-), 6.91 (E, d, 2H, ³J=9.0 Hz, -N=N-ArH-), 6.51 (B, dd, 1H, ³J=8.9 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-ArH-), 6.38 (A, d, 1H, J=2.6 Hz, -HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.4 Hz, ²J=1.6 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.75 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 3.96 (td, 4H, ³J=6.5 Hz, J=5,4, -N=N-Ar-OCH₂-), 1.58 (m, 10H, ³J=6.7 Hz, -CH₂-), 0.92 (t, 3H, ³J=7.4 Hz, -CH₃).

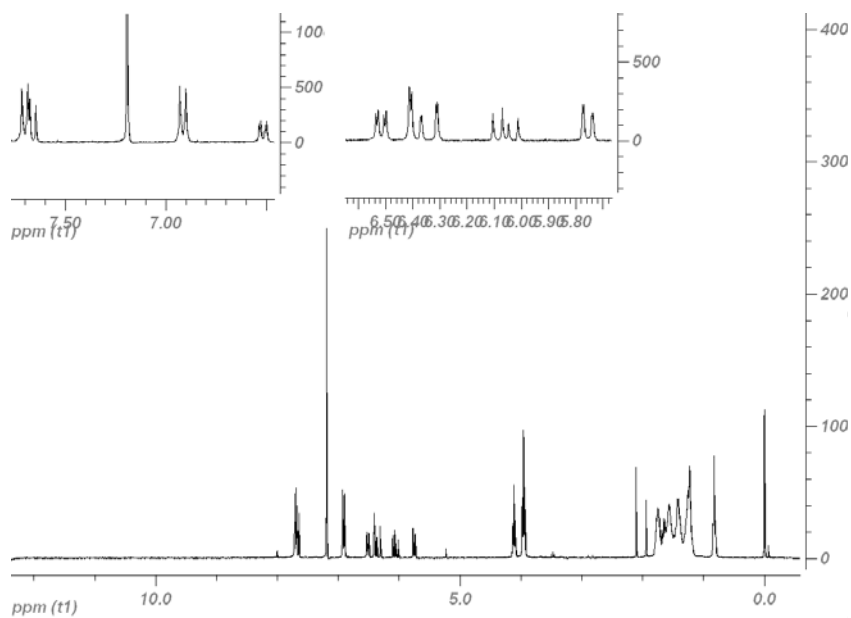
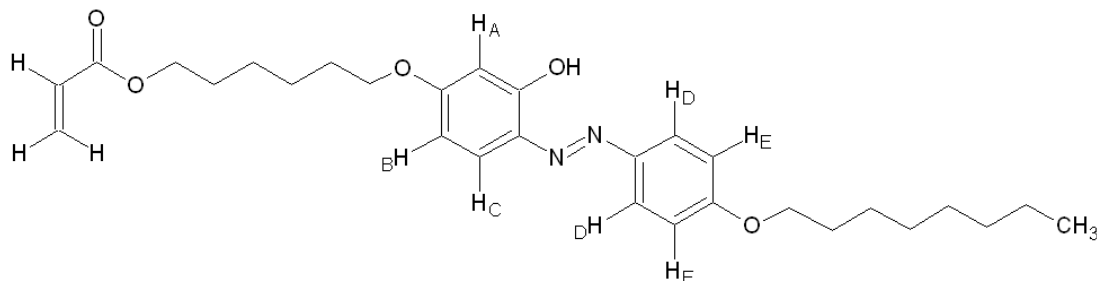
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-2-hidroxi-4'-hexiloxi-azobenceno (A6OA6)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.70 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, ³J=9 Hz, -HAr-N=N-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.8 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (E, d, 2H, ³J=9 Hz, -N=N-ArH-), 6.53 (B, dd, 1H, ³J=8.9 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-ArH-), 6.48 (A, s, 1H, -HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.78 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 3.96 (dt, 4H, ³J=6.6 Hz, J=1.6 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1.52 (m, 16H, ³J=6.7 Hz, -CH₂-), 0.85 (t, 3H, ³J=7 Hz, -CH₃).

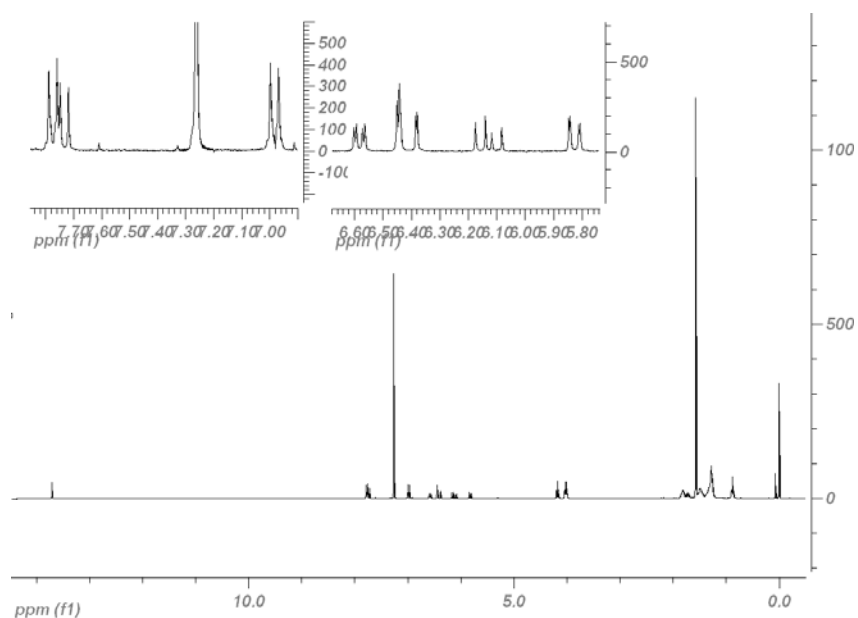
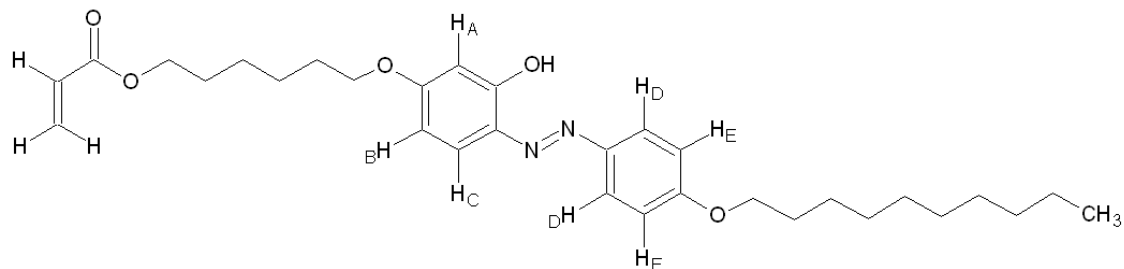
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-2-hidroxi-4'-octiloxi-azobenceno (A6OA8)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.70 (D, d, 2H, ³J=9 Hz, -HAr-N=N-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (E, d, 2H, ³J=9 Hz, -N=N-ArH-), 6.52 (B, dd, 1H, ³J=8.9 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-ArH-), 6.41 (A, d, 1H, J=2.5 Hz, -HAr-N=N-), 6.34 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.06 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.78 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.11 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 3.96 (t, 4H, ³J=6.5 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1.47 (m, 20H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, ³J=6.7 Hz, -CH₃).

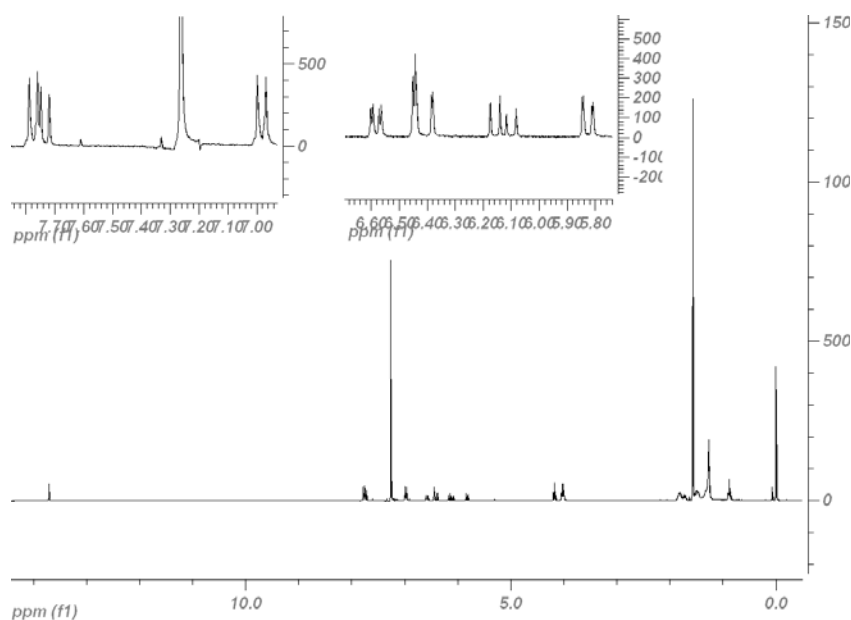
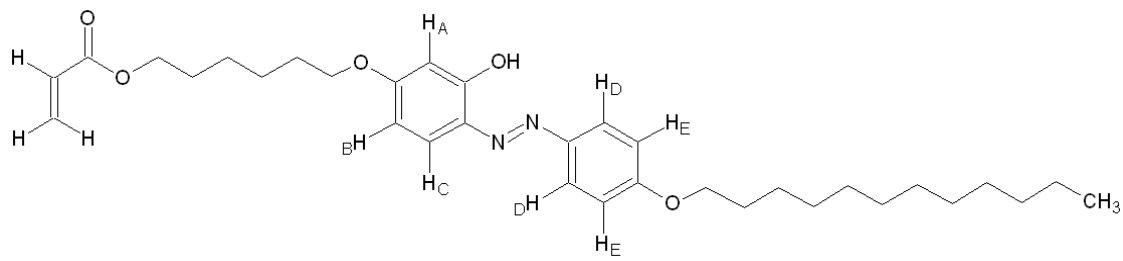
4-(6-acriloxi-hexiloxi)-2-hidroxi-4'-deciloxi-azobenceno (A6OA10)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.71 (s, 1H, -OH), 7.77 (D, d, 2H, ³J=9 Hz, -HAr-N=N-), 7.73 (C, d, 1H, ³J=8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.98 (E, d, 2H, ³J=9 Hz, -N=N-ArH-), 6.58 (B, dd, 1H, ³J=8.9 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-ArH-), 6.45 (A, s, 1H, -HAr-N=N-), 6.41 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.4 Hz, CH₂=CH-), 6.13 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.83 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.18 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 4.02 (t, 4H, ³J=6.4 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1.55 (m, 24H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, ³J=6.7 Hz, -CH₃).

4-(6-acriloxi-hexiloxi)-2-hidroxi-4'-dodeciloxi-azobenceno (A6OA12)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

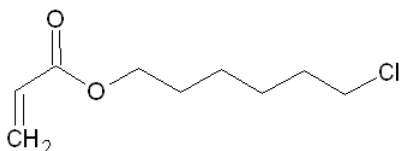
13.70 (s, 1H, -OH), 7.77 (D, d, 2H, ³J=8.9 Hz, -HAr-N=N-), 7.73 (C, d, 1H, ³J=8.9 Hz, -ArH-N=N-), 6.98 (E, d, 2H, ³J=9 Hz, -N=N-ArH-), 6.58 (B, dd, 1H, ³J=8.9 Hz, J=2.6 Hz, -N=N-ArH-), 6.45 (A, s, 1H, -HAr-N=N-), 6.41 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.4 Hz, CH₂=CH-), 6.13 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.83 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.18 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 4.02 (t, 4H, ³J=6.4 Hz, -N=N-Ar-OCH₂-), 1,54 (m, 28H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, ³J=6.7 Hz, -CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

167,331 (1C, O=CO-), 163,699 (1C, -O-C(Ar)), 162,095 (1C, -O-C(Ar)), 145,278 (1C, -Ar(C-OH-)), 135,026 (1C, CH₂=CH-C=O), 133,694 (2C, -Ar-C-), 131,533 (2C, -Ar-C-), 129,620 (1C, CH₂=CH-C=O), 116,024 (2C, -C(Ar)-), 109,159 (2C, Ar(C)-N=N-), 102,895 (1C, -C(Ar)-), 69,444 (2C, Ar-O-CH₂-), 69,219 (1C, -O-CH₂-Ar-), 65,520-26,753 (13C, -CH₂-), 23,721 (1C, -CH₂-CH₃), 15,147 (1C, -CH₃).

Señales de los precursores:

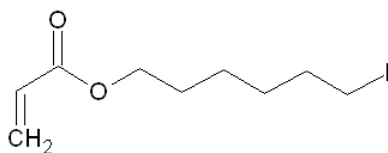
Acrilato de 6-cloro-1-hexilo (A6Cl)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

6.39 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 6.11 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.82 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.15 (t, 2H, ³J=6.7 Hz, O=C-O-CH₂-), 3.18 (t, 2H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-Cl), 1,60 (m, 8H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-).

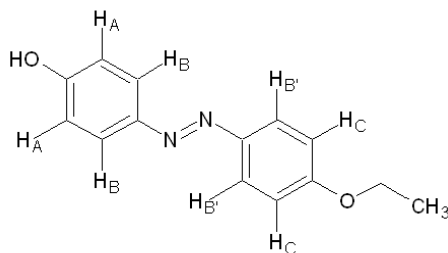
Acrilato de 6-yodo-1-hexilo (A6I)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

6.40 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ²J=1.6 Hz, CH₂=CH-), 6.12 (dd, 1H, ³J_{trans}=17.3 Hz, ³J_{cis}=10.4 Hz, CH₂=CH-), 5.83 (dd, 1H, ³J_{cis}=10.4 Hz, ²J=1.5 Hz, CH₂=CH-), 4.16 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, O=C-O-CH₂-), 3.19 (t, 2H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-I), 1,62 (m, 8H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-).

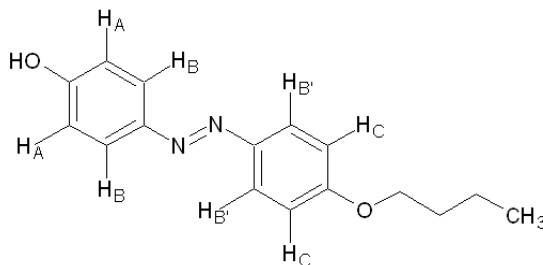
4-hidroxi-4'-etoxi-azobenceno (A2)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.77 (BB', d, 4H, ³J = 9.4 Hz, -ArH-N=N-), 6,92 (A, d, 2H, ³J=9,0 Hz, HO-HAr-N=N-), 6.86 (C, d, 2H, ³J=8,9 Hz, -N=N-ArH-), 5.17 (s, 1H, -OH), 4.04 (q, 2H, ³J=7,0 Hz, -O-CH₂-), 1,58 (q, 2H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 1,38 (t, 3H, ³J=7,0 Hz, -CH₃).

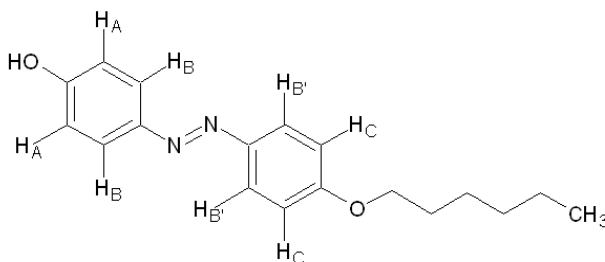
4-hidroxi-4'-butoxi-azobenceno (A4)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.78 (BB', d, 4H, ³J = 8.8 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (A, d, 2H, ³J=8,9 Hz, HO-HAr-N=N-), 6.86 (C, d, 2H, ³J=8,8 Hz, -N=N-ArH-), 5.08 (s, 1H, -OH), 3.97 (t, 2H, ³J=6,5 Hz, -O-CH₂-), 1,74 (m, 4H, ³J=6.9 Hz, ³J=7,5 Hz, -CH₂-), 0,93 (t, 3H, ³J=7,4 Hz, -CH₃).

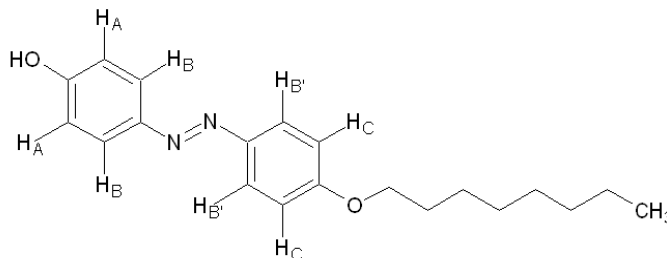
4-hidroxi-4'-hexiloxi-azobenceno (A6)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.76 (BB', d, 4H, ³J = 8.8 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (A, d, 2H, ³J=9,0 Hz, HO-HAr-N=N-), 6.86 (C, d, 2H, ³J=8,9 Hz, -N=N-ArH-), 5.08 (s, 1H, -OH), 3.96 (t, 2H, ³J=6,6 Hz, -O-CH₂-), 1,52 (m, 8H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0,85 (t, 3H, ³J=6,8 Hz, -CH₃).

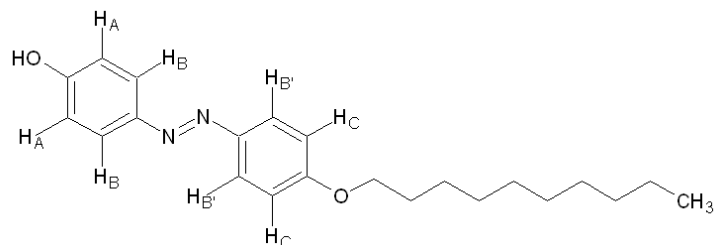
4-hidroxi-4'-octiloxi-azobenceno (A8)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.85 (BB', d, 4H, ³J = 8.7 Hz, -ArH-N=N-), 6.99 (A, d, 2H, ³J=8.9 Hz, HO-HAr-N=N-), 6.93 (C, d, 2H, ³J=8.8 Hz, -N=N-ArH-), 5.15 (s, 1H, -OH), 4.03 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, -O-CH₂-), 1,54 (m, 12H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0,89 (t, 3H, ³J=6.3 Hz, -CH₃).

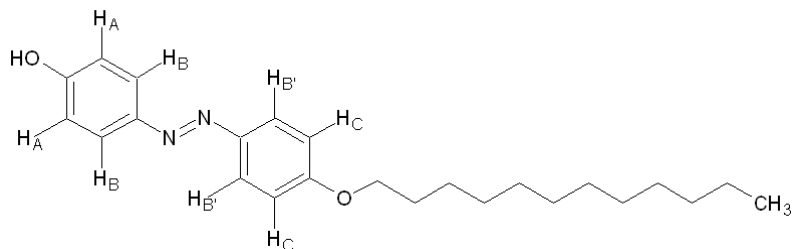
4-hidroxi-4'-deciloxi-azobenceno (A10)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.78 (BB', d, 4H, ³J = 8.5 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (A, d, 2H, ³J=8.9 Hz, HO-HAr-N=N-), 6.86 (C, d, 2H, ³J=8.7 Hz, -N=N-ArH-), 5.07 (s, 1H, -OH), 3.96 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, -O-CH₂-), 1,47 (m, 16H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0,89 (t, 3H, ³J=6.6 Hz, -CH₃).

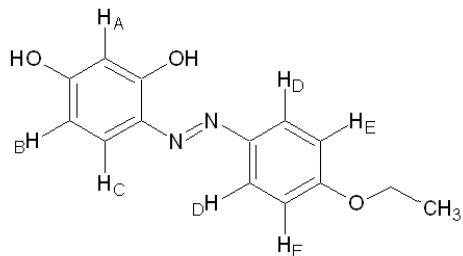
4-hidroxi-4'-dodeciloxi-azobenceno (A12)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

7.78 (BB', d, 4H, ³J = 8.6 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (A, d, 2H, ³J=9,0 Hz, HO-HAr-N=N-), 6.86 (C, d, 2H, ³J=8.9 Hz, -N=N-ArH-), 5.04 (s, 1H, -OH), 3.96 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, -O-CH₂-), 1,47 (m, 20H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0,81 (t, 3H, ³J=6.6 Hz, -CH₃).

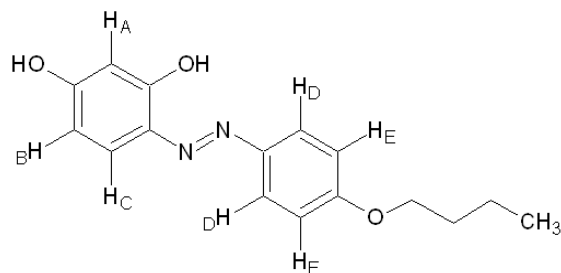
2,4-dihidroxi-4'-etoxi-azobenceno (OA2)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.57 (s, 1H, -OH), 7.71 (D, d, 2H, ³J=9.0 Hz, -N=N-HAr-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.7 Hz, -ArH-N=N-), 6.92 (E, d, 2H, ³J=9,0 Hz, -N=N-ArH-), 6.46 (B, dd, 1H, ³J=8.7 Hz, J=2.6 Hz, -ArH-N=N-), 6.36 (A, d, 1H, J=2.6 Hz, HO-HAr-N=N-), 4.04 (q, 2H, ³J=7.0 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1.39 (t, 3H, ³J=7,0 Hz, -CH₃).

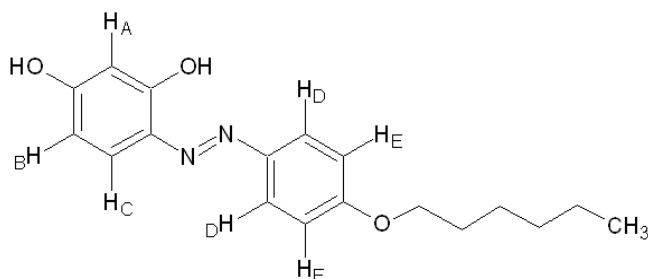
2,4-dihidroxi-4'-butoxi-azobenceno (OA4)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.59 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, ³J=9.1 Hz, -N=N-HAr-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.7 Hz, -ArH-N=N-), 6.91 (E, d, 2H, ³J=9.0 Hz, -N=N-ArH-), 6.46 (B, dd, 1H, ³J=8.7 Hz, J=2.6 Hz, -ArH-N=N-), 6.35 (A, d, 1H, J=2.6 Hz, HO-HAr-N=N-), 3.97 (t, 2H, ³J=6.5 Hz, -O-CH₂-), 1.74 (m, 4H, ³J=6.9 Hz, ³J=7.5 Hz, -CH₂-), 0.93 (t, 3H, ³J=7.4 Hz, -CH₃).

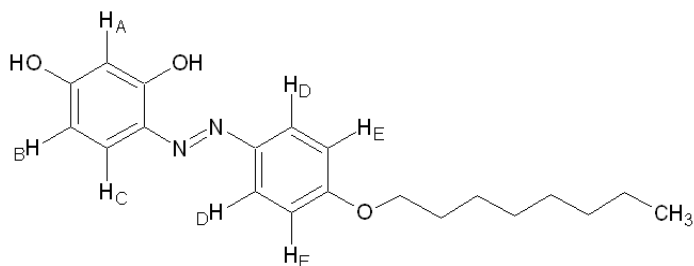
2,4-dihidroxi-4'-hexiloxi-azobenceno (OA6)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.59 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, ³J=9.1 Hz, -N=N-HAr-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.7 Hz, -ArH-N=N-), 6.91 (E, d, 2H, ³J=9.0 Hz, -N=N-ArH-), 6.46 (B, dd, 1H, ³J=8.7 Hz, J=2.6 Hz, -ArH-N=N-), 6.35 (A, d, 1H, J=2.6 Hz, HO-HAr-N=N-), 3.96 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1.53 (m, 8H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-), 0.85 (t, 3H, ³J=7.0 Hz, -CH₃).

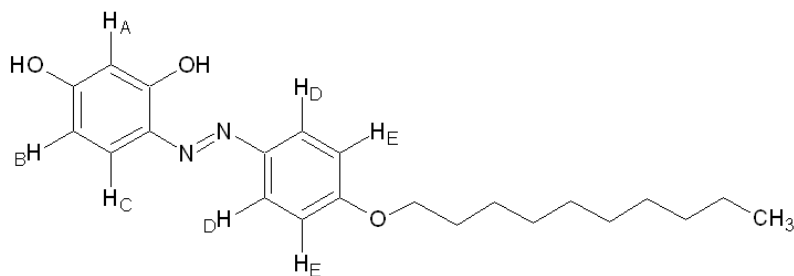
2,4-dihidroxi-4'-octiloxi-azobenceno (OA8)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.59 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, ³J=9.1 Hz, -N=N-HAr-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.7 Hz, -ArH-N=N-), 6.91 (E, d, 2H, ³J=9,0 Hz, -N=N-ArH-), 6.46 (B, dd, 1H, ³J=8.7 Hz, J=2.6 Hz, -ArH-N=N-), 6.35 (A, d, 1H, J=2.6 Hz, HO-HAr-N=N-), 4.03 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, -O-CH₂-), 1,54 (m, 12H, ³J=6.9 Hz, -CH₂-), 0,89 (t, 3H, ³J=6.3 Hz, -CH₃).

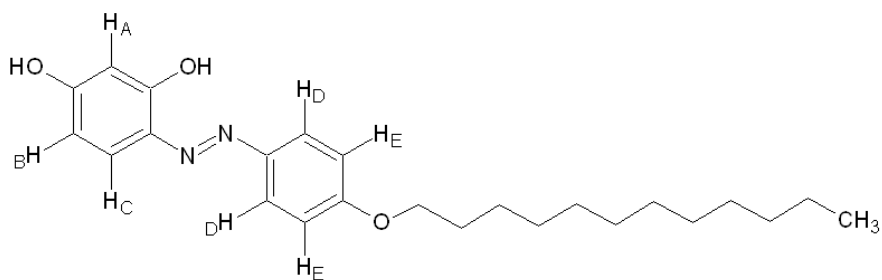
2,4-dihidroxi-4'-deciloxi-azobenceno (OA10)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.57 (s, 1H, -OH), 7.70 (D, d, 2H, ³J=9.0 Hz, -N=N-HAr-), 7.66 (C, d, 1H, ³J=8.7 Hz, -ArH-N=N-), 6.91 (E, d, 2H, ³J=9,0 Hz, -N=N-ArH-), 6.46 (B, dd, 1H, ³J=8.7 Hz, J=2.6 Hz, -ArH-N=N-), 6.35 (A, d, 1H, J=2.6 Hz, HO-HAr-N=N-), 3.96 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1,47 (m, 16H, ³J=6.8 Hz, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, ³J=6.6 Hz, -CH₃).

2,4-dihidroxi-4'-dodeciloxi-azobenceno (OA12)



¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm):

13.58 (s, 1H, -OH), 7.77 (D, d, 2H, ³J=9.0 Hz, -N=N-HAr-), 7.73 (C, d, 1H, ³J=8.7 Hz, -ArH-N=N-), 6.98 (E, d, 2H, ³J=9 Hz, -N=N-ArH-), 6.53 (B, dd, 1H, ³J=8.7 Hz, J=2.6 Hz, -ArH-N=N-), 6.42 (A, d, 1H, J=2.6 Hz, HO-HAr-N=N-), 4.03 (t, 2H, ³J=6.6 Hz, -N=N-Ar-OCH₂), 1,55 (m, 20H, ³J=7.0 Hz, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, ³J=6.6 Hz, -CH₃).

ANEXO II

Álbum de micrografías obtenidas por microscopía de luz polarizada para los distintos compuestos finales, todas tomadas por enfriamiento.

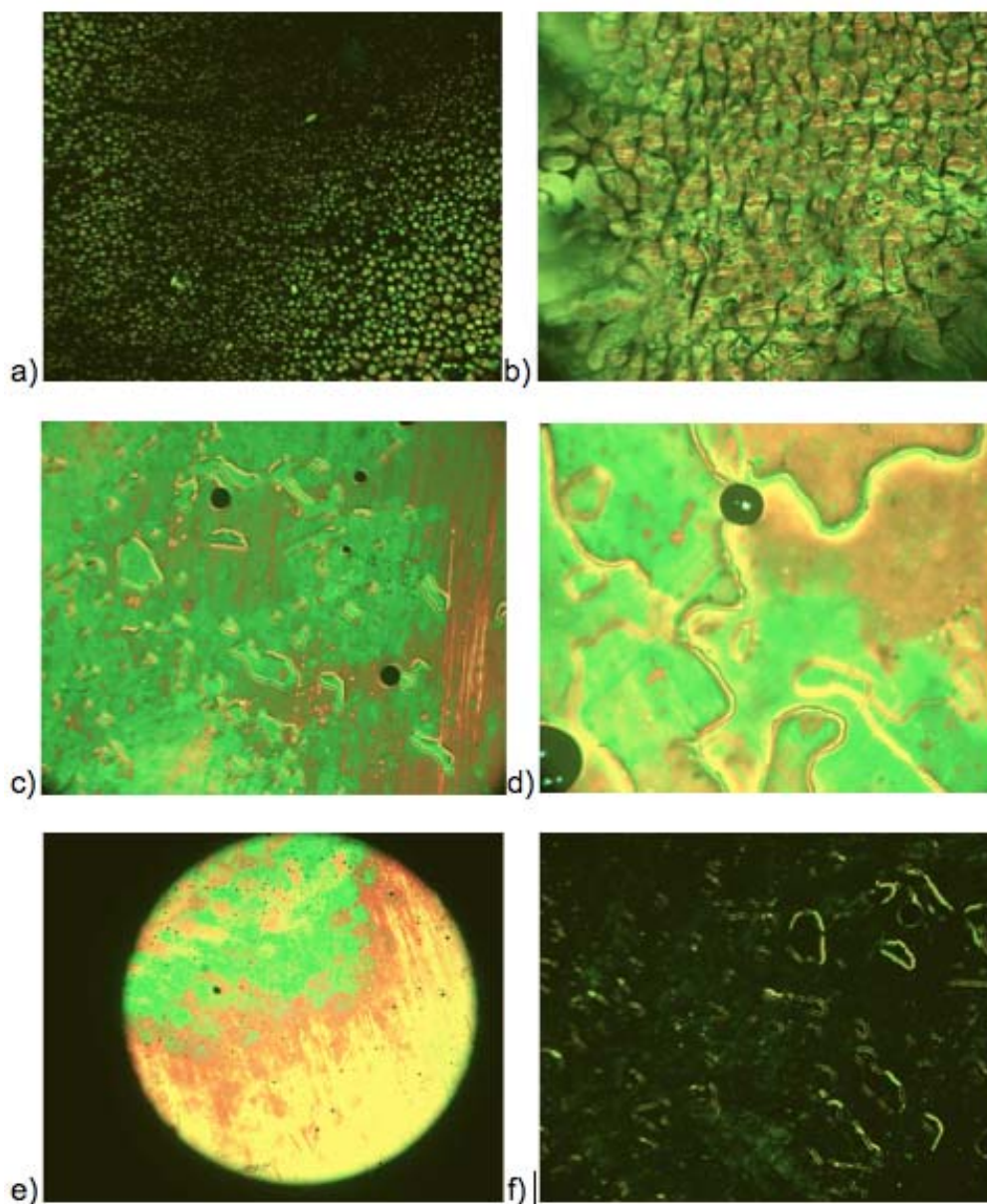


Figura 1: Para todas estas micrografías se utilizó microscopía tradicional. a) A6A2 x20 a 92 °C. Transición desde el isotrópico a una mesofase nemática. b) A6A2 x20 a 91 °C. Mesofase nemática y comienzo de cristalización. c) A6OA2 x20 a 100 °C. Mesofase nématica con la típica textura de marfil. d) A6OA2 x50 a 100 °C. micrografía aumentada de la textura de marfil nemática. e) A6OA2 x2,5 a 101 °C. f) A6OA2 x20 a 92 °C. Mesofase nemática puesta en el ángulo de menor transmitancia de luz, lo cual indica que la muestra está bien alineada.

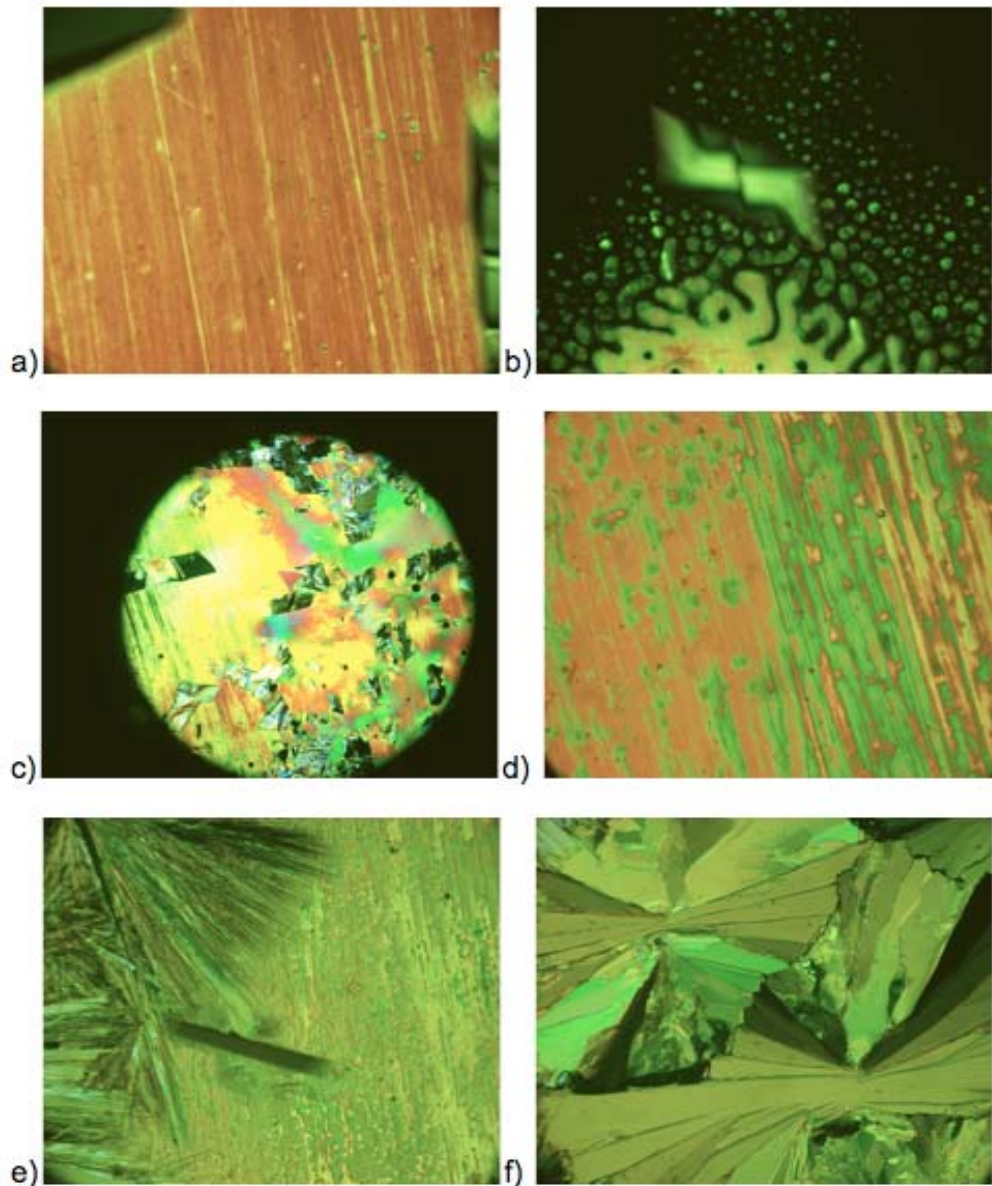


Figura 2: Para todas estas micrografías se utilizó microscopía tradicional. a) A6A4 x20 a 92,4 °C. Textura del tipo marfil característica de una fase mesógena nemática. b) A6A4 x20 a 92,6 °C. Transición desde el isotrópico a la mesofase nemática. c) A6A4 x2,5 a 92 °C. Transición desde la mesofase nemática a la fase cristalina. Se observa el comienzo de la cristalización. d) A6OA4 x50 a 102 °C. Textura del tipo marfil perteneciente a una fase líquido-cristalina nemática. e) A6OA4 x20 a 65 °C. Transición desde la mesofase nemática a la cristalización. f) A6OA4 x20 a 64,9 °C. Fase cristalina.

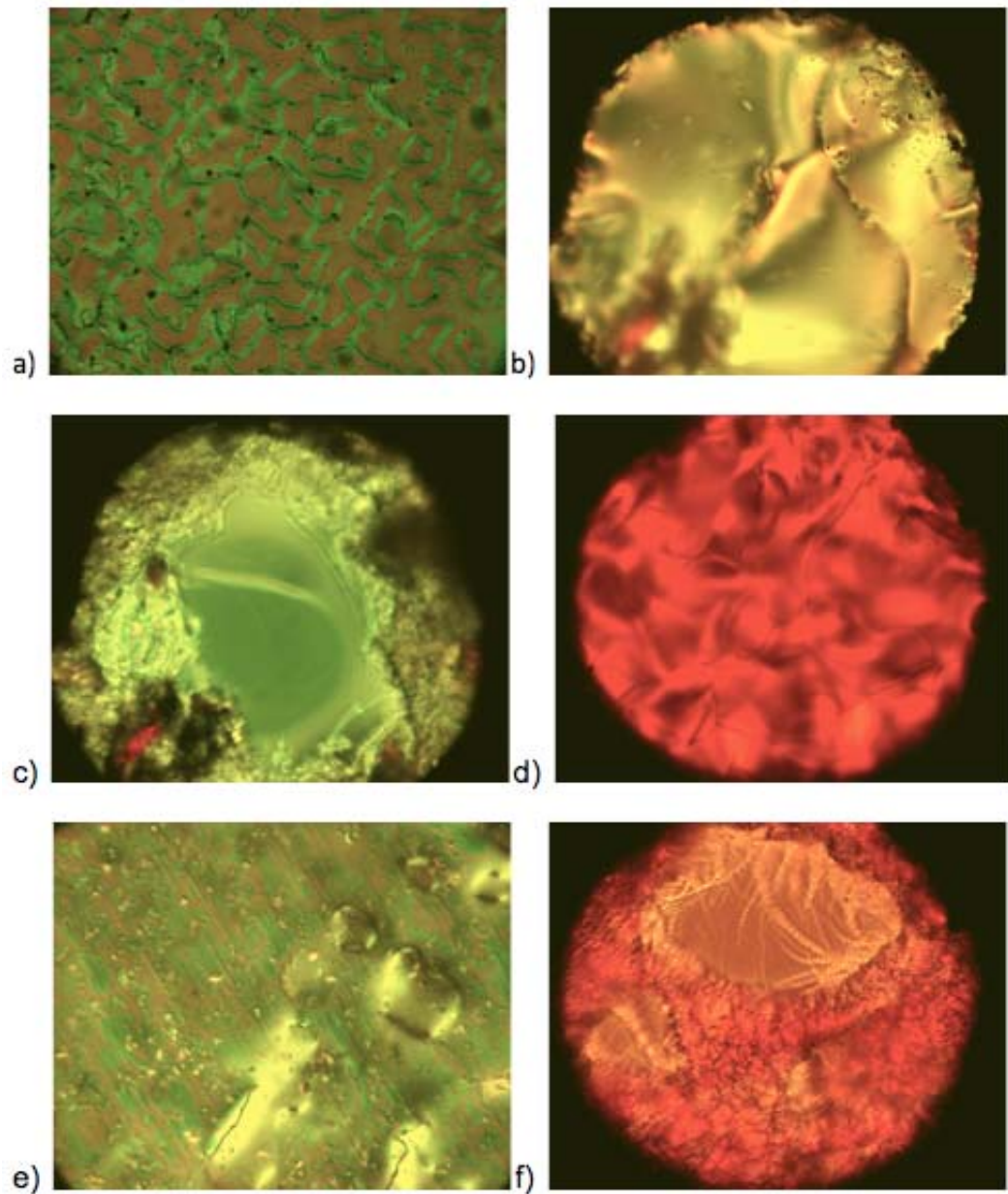


Figura 3: a) A6A6 x20 a 95 °C. Micrografía obtenida por microscopía tradicional, muestra una textura Schlieren, correspondiente a una mesofase nemática. b) A6A6 x20 a 91 °C. Micrografía obtenida por microscopia sin interfase. Fase líquido-cristalina nemática. c) A6A6 x20 a 86 °C. Micrografía obtenida por microscopia sin interfase. Mesofase SmA. d) A6OA6 x20 a 107 °C. Obtenida por microscopia sin interfase. Fase mesógena nemática. e) A6OA6 x50 a 101 °C. Micrografía obtenida por microscopía tradicional. Textura de tipo marfil característica de una mesofase nemática. f) A6OA6 x20 a 89 °C. Micrografía obtenida por microscopia sin interfase. Fase líquido-cristalinas SmA.

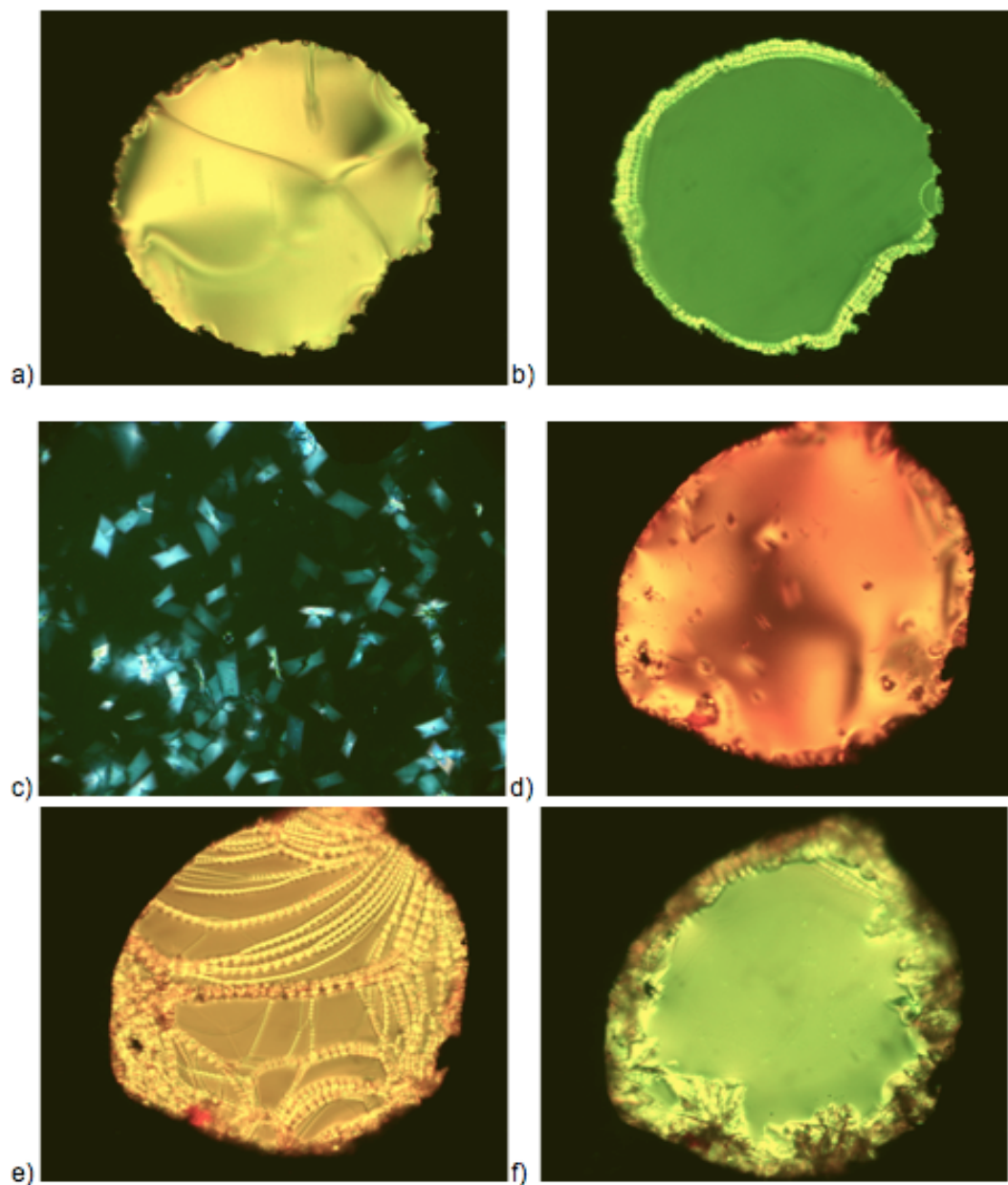


Figura 4: Micrografías tomadas por microscopía sin superficie con excepción de la “c)” que fue tomada por microscopía tradicional. a) A6A8 x20 a 100 °C. Mesofase nemática. b) A6A8 x20 a 87 °C. Fase mesógena SmA. c) A6A8 x20 a 72 °C. Comienzo del proceso de cristalización a partir de una mesofase SmA homeótropa. d) A6OA8 x20 a 106 °C. Mesofase nemática. e) A6OA8 x20 a 100 °C. Fase líquido-cristalina SmA. f) A6OA8 x20 a 42 °C. Comienzo del proceso de cristalización a partir de una mesofase SmA.

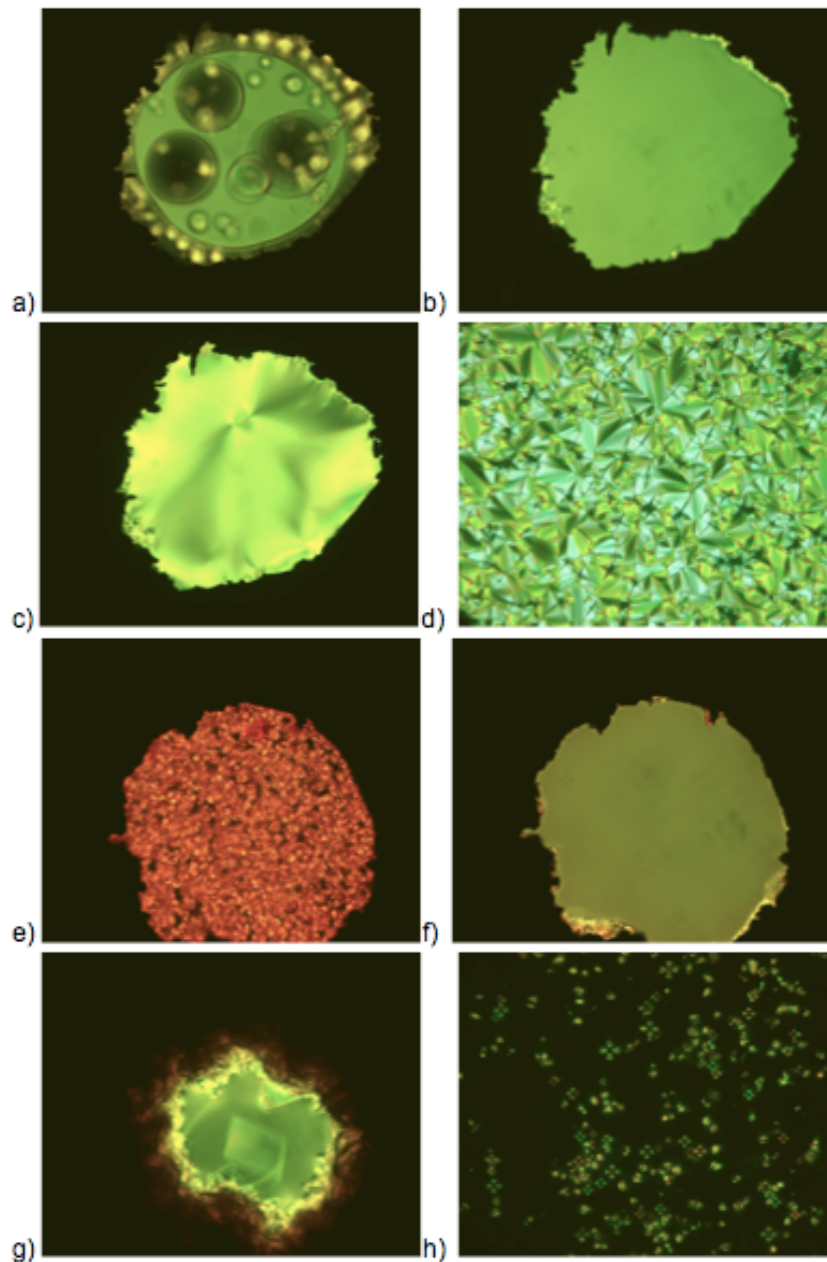


Figura 5: Micrografías tomadas por microscopía sin superficie con excepción de la “d)” y “h)” que fueron tomadas por microscopía tradicional. a) A6A10 x20 a 101,5 °C. Transición de una mesofase nemática a una SmA. b) A6A10 x20 a 95 °C. Mesofase SmA. c) A6A10 x20 a 79 °C. Mesofase SmC. d) A6A10 x50 a 93 °C. Textura típica focal cónica de una mesofase SmA. e) A6OA10 x20 a 103 °C. Mesofase nemática. f) A6OA10 x20 a 90 °C. Mesofase SmA. g) A6OA10 x20 a 73 °C. Principio de cristalización desde una mesofase SmA. h) A6OA10 x50 a 100 °C. Mesofase SmA con textura focal cónica. Las áreas negras corresponden a material orientado en forma homeótropa.

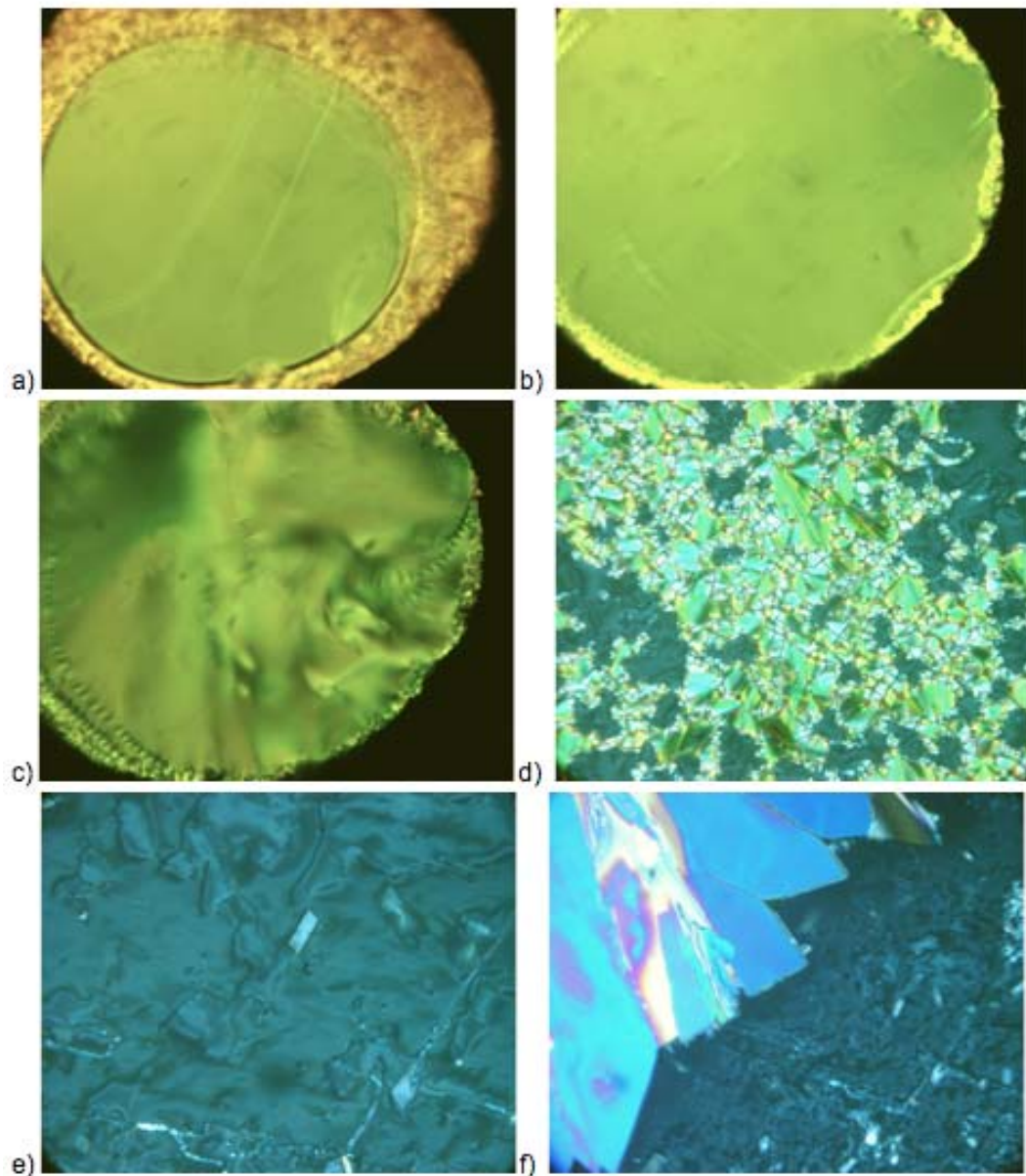


Figura 6: Las micrografías correspondientes a “a)”, “b)” y “c)” fueron obtenidas por microscopía sin superficie, en cambio las micrografías “d)”, “e)” y “f)” fueron obtenidas por microscopía tradicional. a) A6A12 x20 a 101,5 °C. Transición entre una mesofase nemática y una fase mesógena SmA. b) A6A12 x20 a 90 °C. Fase SmA. c) A6A12 x20 a 87 °C. Mesofase SmC. d) A6A12 x20 a 75 °C. Fase SmC. Se observa una mezcla entre la textura focal cónica distorsionada (proveniente de una focal cónica de una SmA) y una textura Schlieren. e) A6A12 x50 a 75 °C. Textura Schlieren de una mesofase SmC. f) A6A12 x20 a 73,5 °C. Inicio del proceso de cristalización desde una fase líquido-cristalina esméctica C.

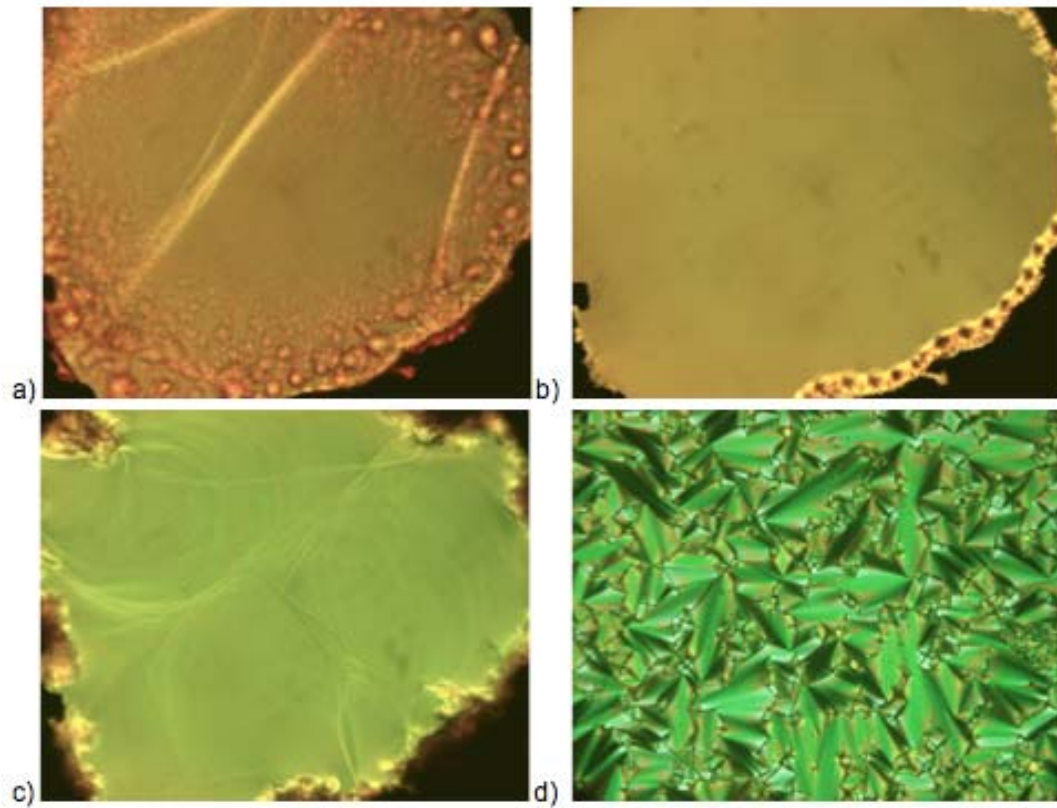


Figura 7: Micrografías tomadas por microscopía sin superficie con excepción de la “d)” que fue tomada por microscopía tradicional. a) A6OA12 x20 a 108 °C. Transición entre una mesofase nemática y una SmA. b) A6OA12 x20 a 95 °C. Mesofase SmA. c) A6OA12 x20 a 70 °C. Comienzo del proceso de cristalización desde una mesofase SmA. d) A6OA12 x20 a 90 °C. Textura focal cónica correspondiente a una fase líquido-cristalina SmA.