



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

# **SERIE HOMÓLOGA DE MONOMEROS METACRILICOS LÍQUIDO CRISTALINOS BASADOS EN UN GRUPO CENTRAL DE BENZOATO DE FENILO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

Tesis para optar al grado de: Químico  
Profesor Guía: Eduardo Arturo Soto Bustamante  
Tutor a cargo: Patricio Nicolas Romero Hasler

Carolina Andrea Parry Mix  
Santiago, Chile.  
2023

## TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	4
SUMMARY.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 Estructura molecular de un cristal líquido.....	9
1.2. Clasificación De Las Mesofases.....	10
1.2.1 Fase Nemática (N).....	12
1.2.2 Fase Esméctica (SM).....	13
1.2.3 Fase Colestérica (C).....	14
1.2.4 Discóticos nemáticos (Nd) y Discóticos columnares (Nc).....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo general.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS.....	20
3.1 Espectrometría de masas.....	20
3.2 Microscopía de Luz Polarizada (MLP).....	21
3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	23
3.4 Dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) y dispersión de rayos X de ángulo ancho (WAXS).....	25
4. MÉTODO DE SÍNTESIS.....	28
4.1 Síntesis 4-(n-alkiloiloxi) fenol (HQM11).....	29
4.2 Síntesis de 4-((6-(metacriloiloxi)hexil)oxi) benzoato de 4-alkiloxifenilo (m6en, n=1-12).....	30
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
5.1 Síntesis.....	31
5.1.1 Síntesis de 4-(undecanoiloxi) fenol (HQM11).....	31
5.1.2 Síntesis de 4-((6-(metacriloiloxi)hexil)oxi) benzoato de 4-undecanoiloxifenilo (M6E11).....	32
5.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de Protones (HRMN).....	33
5.1.4 Espectrometría de masas MS-TOF.....	36
5.2 Caracterización fisicoquímica.....	38
5.2.1 Microscopía de Luz Polarizada (MLP).....	38
5.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	40

5.2.3	Dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS)	43
6.	CONCLUSIONES	47
7.	BIBLIOGRAFÍA	48
8.	MATERIAL SUPLEMENTARIO	51
8.1	<sup>1</sup> H RMN	51
8.2	DSC	57

## RESUMEN.

En este trabajo se sintetizaron doce monómeros en serie, 4-((6-(metacrililoiloxi) hexil) oxi) benzoato de 4-n-oxifenilo con  $n=[1-12]$ . Estos compuestos se caracterizaron estructuralmente mediante resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H-RMN}$ ) y espectroscopía de masa atómica MS-TOF. Su caracterización fisicoquímica se realizó por microscopía de luz polarizada (MLP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXS) dependiente de la temperatura. Los monómeros M6E1 a M6E3 no presentaron mesomorfismo. Para cadenas alquílicas terminales de 4 a 12 átomos de carbono, (M6E4 a M6E12), se encontró distinto comportamiento mesomórfico dependiendo del largo de la cadena. Los compuesto M6E4 y M6E5 presentó mesomorfismo nemático monótrofo, mientras que el monómero M6E6 presenta una fase nemática enantiótrofa y una esméctica A monótrofa. Los monómeros M6E7 al M6E9 presentan las fases nemáticas y esméctica A de carácter enantiótrofo y finalmente los monómeros M6E10, M6E11 y M6E12 solo presentan una fase esméctica A enantiótrofa.

## **SUMMARY.**

In this work, a series of twelve methacrylic monomers were synthesized 4'-n-oxyphenyl 4-(6-(methacryloyloxy)hexyloxy) benzoates (M6En) with n being a carbonated chain with n atoms of carbon n=[1-12]. These compounds were structurally characterized by proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR) and MS-TOF atomic mass spectroscopy. Its physicochemical characterization was performed by polarized light microscopy (MLP), differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle X-ray diffraction (WAXS) dependent on temperature. The monomers M6E1 to M6E3 did not show mesomorphism. For terminal alkyl chains of 4 to 12 carbon atoms, (M6E4 to M6E12), different mesomorphic behavior was found depending on the length of the chain. The compounds M6E4 and M6E5 presented monotropic nematic mesomorphism, while the M6E6 monomer presented an enantiotropic nematic phase and a monotropic A smectic. The monomers M6E7 to M6E9 present the nematic and smectic A phases of enantiotropic character and finally the monomers M6E10, M6E11 and M6E12 only present an enantiotropic smectic A phase.

## 1. INTRODUCCIÓN.

A medida que el tiempo avanza, el ser humano, en su constante búsqueda de nuevas tecnologías, innovación y nuevos materiales, busca entender mejor el mundo que nos rodea. Mediante el uso de su conocimiento y las herramientas con que cuenta, intenta siempre mejorar nuestra calidad de vida, que permitan una vida más fácil en las distintas áreas en que se desarrolla: desde la medicina hasta el entretenimiento.

El descubrimiento de los cristales líquidos se atribuye al químico y botánico austriaco Friederich Reinitzer en 1888, quien al observar de cerca el punto de fusión del acetato de colesterol y del benzoato de colesterol extraídos de ciertos vegetales, notó que los cristales se fundían a cierta temperatura transformándose a un líquido opaco y turbio, pero al aumentar la temperatura este se volvía transparente. Al enfriar dicha muestra aquellas transiciones eran reversibles, como lo describió en su carta dirigida al cristalógrafo Otto Lehmann, en marzo de 1888; "el colesteril benzoato tenía dos puntos de fusión", explicándole a su colega que los cristales perdían rigidez en el "primer" punto de fusión a  $145.5^{\circ}\text{C}$ , después el sólido se transformaba en un fluido lechoso y a  $178.8^{\circ}\text{C}$  se observaba un "segundo" punto de fusión, luego llamado "punto de aclaramiento, en donde el material se volvería completamente transparente. [1][2]. Lehmann, escribiría en 1889 que " Es de alto interés para los físicos que los cristales puedan existir con una fluidez tan considerable que se puedan llamar casi líquidos", a quien luego de su trabajo

sobre el comportamiento óptico de los ésteres colesterilo se le atribuiría el uso del término "cristales líquidos" [3] por primera vez.

Los cristales Líquidos (CL) se presentan como un nuevo estado de la materia. Son sustancias químicas, en su mayoría orgánicas, que pasan por un estado donde presentan las propiedades de los sólidos cristalinos y los líquidos. Se definen como estructuras en las cuales se encuentran estados de organización caracterizados por la tendencia de las moléculas mesógenas o líquido cristalinas a orientarse a lo largo de un eje común con cierto grado de libertad traslacional.

Al exponer un CL a temperaturas cercanas a su punto de fusión, se convierten en líquidos anisótropos. Como los sólidos cristalinos, son termodinámicamente estables, parcialmente ordenados y birrefringentes (ver figura 1). Dicha temperatura se define como la temperatura de enturbiamiento, mientras que por enfriamiento se define como la temperatura de cristalización.

En los líquidos las moléculas se desplazan de manera aleatoria sin orden aparente, en contraste, un sólido permanece ordenado y con mínimos grados de libertad debido a su estructura cristalina. Los CL poseen de los líquidos la capacidad de fluir, y de los sólidos cristalinos, la capacidad de desviar la luz. Debido a esto, los CL adquieren entonces propiedades ópticas: dado su orden, un material anisótropo tiene propiedades que dependen de la dirección en que se miden ya sean ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, etc.

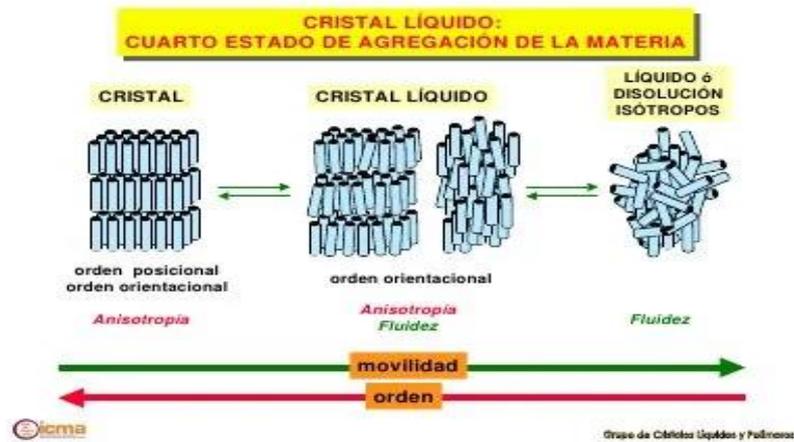


Figura 1. disposición molecular de un sólido cristalino al aumentar la temperatura.

Según sus propiedades, los cristales líquidos pueden ser utilizados para distintos fines y pueden ser observados en la naturaleza en diversos sistemas biológicos, tales como los fosfolípidos en las membranas celulares o también las lipoproteínas llamadas fibras de mielina en las neuronas [4].

Los Investigadores y científicos han logrado explorar sus propiedades electroópticas y sus usos como nuevos materiales para el desarrollo de pantallas de televisión, monitores de computadoras, calculadoras, videojuegos, etc.

Otras líneas de trabajo en los LC están enfocadas hacia la utilización de su estado líquido cristalino como herramienta para conseguir nuevos tipos de materiales con propiedades exacerbadas. Los LC se caracterizan por la

orientación de sus moléculas. Bajo esta perspectiva, controlando la orientación en los materiales que sintetizan, lograría mejorar sus propiedades e incluso conseguir sinergia en un mismo material, por ejemplo, combinar propiedades ópticas y eléctricas. Así, es posible crear materiales "multifuncionales" aplicables en electrónica, biomedicina, dispositivos ópticos, etc. [5]

### 1.1 Estructura molecular de un cristal líquido

Hoy en día se conoce una vasta variedad de compuestos orgánicos que, en un rango de temperatura, poseen propiedades LC. En la figura 2 se detalla e ilustra una estructura típica para cristales líquidos calamíticos.

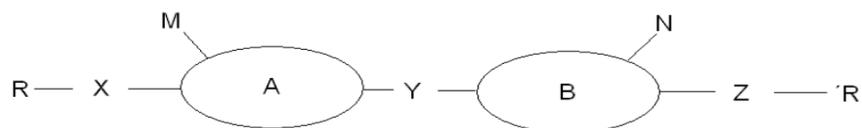


Figura 2. Demostración ilustrativa de un LC típico.

Aquí, A y B son núcleos, usualmente aromáticos, los cuales podrían ser sustituidos con grupos M y N. El núcleo aromático aporta rigidez a la estructura, ambas conectadas por Y que suelen ser grupos conectores del tipo -CO<sub>2</sub>- (éster); -N=N- (azo); -C=N- (Base de Schiff); -C=C- (estilbeno), etc. La flexibilidad a la molécula se la dan R y R' que son cadenas alifáticas

conectadas a los núcleos por Z y X. En estos últimos se pueden elegir grupos O, S, -C=O; -CO<sub>2</sub>-; -O<sub>2</sub>C-, o bien no existir.

Además de los LC calamíticos se conoce también LC discóticos, que al igual que su contraparte calamítica tiene un núcleo que le otorga rigidez, este núcleo tendrá geometría planar, con típicamente de 6 a 8 cadenas sustituyentes unidas al núcleo y mientras que en las moléculas calamíticas el eje principal será el que sigue el largo del "cilindro" (estructura simplificada) en las discóticas será el eje normal al plano [6].

## **1.2. Clasificación De Las Mesofases.**

Dependiendo de la estructura química de los cristales líquidos, de la forma de las moléculas que los constituyen y de los parámetros externos tales como temperatura o presión, una variedad de distintas mesofases puede ser observadas (del griego *Meso* que significa "entre" aludiendo al comportamiento entre un líquido y un sólido). Los LC termótropos son aquellos en donde las fases son observables en función de los cambios de temperatura y los liótropos aquellos ligados a determinados solventes, pero aun así en un rango de temperaturas y los líquidos normales son llamados isótropos.

Los LC también se pueden clasificar en monótropos y enantiótropos, siendo el primero: fases metaestables que sólo se pueden observar por un proceso

de enfriamiento y el segundo: fases que se pueden observar por procesos de enfriamiento y calentamiento. [7]

Sin embargo, la morfología de las moléculas influye en gran parte en la formación de las fases líquido cristalinas, donde se han identificado tres topologías particulares: esferoides, elipsoides y discóticas.

Los materiales esferoides dan lugar a cristales plásticos, con amplios rangos de orden posicional, pero con movimientos rápidos para el reordenamiento [8]. Los elipsoides o bien llamados cristales líquidos calamitosos tienen moléculas en formas de cuerdas los cuales incluyen las formaciones nemáticas (N, del griego *Nematos* para formas de hilos) y lamelares esmécticos (S, del griego *Smectos*, para texturas jabonosas) y finalmente los materiales colestéricos, llamados así por Reinitzer, ya que la primera vez que los observó fue en compuestos derivados de colesteroles. En la figura 3 se ilustran las diferencias estructurales de cada una de las fases mesógenas mencionadas.

Los LC discóticos están constituidos de moléculas con forma de disco y forman mesofases de tipo nemáticos y columnares (D) [9].

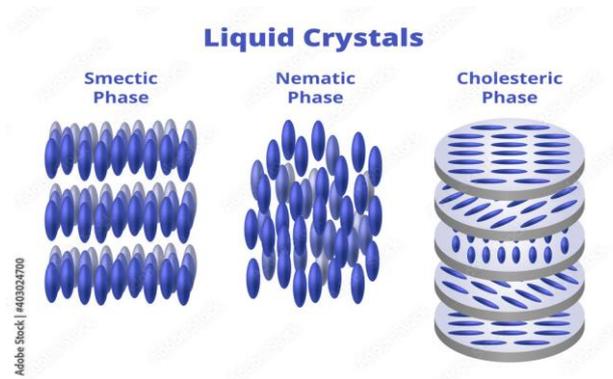


Figura 3. Diferencia estructural de las distintas fases mesógenas.

### 1.2.1 Fase Nemática (N)

La fase nemática es la que se presenta a mayor temperatura en comparación a las otras, justo antes de alcanzar el estado isotrópico. Posee menor orden y las más cercanas a los líquidos, donde las moléculas calamíticas o con forma de cuerdas carecen de orden posicional y se ordenan con sus ejes en una dirección a lo largo de un eje director de forma paralela unas entre otras sin distinguir “colas” ni “cabezas” de las moléculas. Aquí, el eje director  $n$  es un promedio local de los ejes moleculares, donde  $\theta$  es la diferencia angular respecto al eje individual de las moléculas, como se ve en la figura 4. En las fases nemáticas las moléculas son libres de girar a lo largo de sus ejes y de fluir libremente [10]

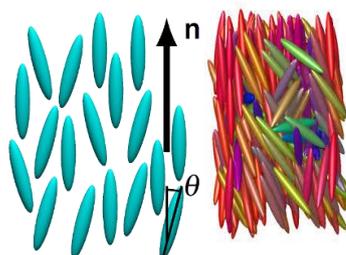


Figura 4. Posición de las moléculas en la fase nemática donde  $\theta$  es el ángulo formado entre el eje de la molécula y el director.

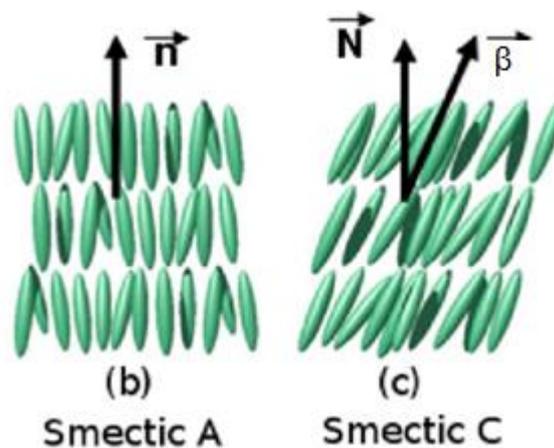
### 1.2.2 Fase Esméctica (Sm)

Al bajar la temperatura las moléculas en la fase nemática empiezan a tener un orden posicional y pierde su capacidad de flujo libre, cuando esto ocurre se forman las estructuras de capas moleculares llamadas fases esmécticas. Estas capas o planos definidos pueden deslizarse unos encima de otros como ocurre en los jabones, de ahí radica su nombre [11].

Las fases esmécticas son, entonces, posicionalmente ordenadas a lo largo de una dirección, son más ordenadas que las fases Nemáticas, Igualmente presentan orden orientacional, y adicionalmente, orden posicional de corto o largo alcance. Estas fases son lamelares (forman capas), las que pueden presentar un mayor o menor grado de orden. Las fases más fluidas corresponden a la esméctica A (SmA) y la esméctica C (SmC). Éstas no presentan orden posicional dentro de las capas, pero sí de largo alcance en dirección de las capas.

En la fase esméctica A las moléculas se alinean perpendicularmente a las capas sin el largo alcance característico del estado cristalino y las capas pueden deslizarse libremente unas sobre otras. En la fase esméctica c, las moléculas no están alineadas de manera perpendicular, sino que tienen algún grado de inclinación, formando un ángulo  $\beta$  con respecto a la normal  $k$ , como se ilustra en la figura 5.

La amplitud de la inclinación está determinada por variables termodinámicas como la temperatura y la presión. La inclinación del director tiene un impacto tanto en las propiedades físicas que presenta la Mesofase, para el caso de moléculas quirales, como en las texturas que se logran ver por microscopía de luz polarizada (MLP) [12].



*Figura 5. Arreglo posicional y orientacional molecular de las fases esmécticas A y C.*

### 1.2.3 Fase Colestérica (C)

La fase líquido cristalina colestérica es una variante de la fase nemática y sólo se presenta en moléculas quirales, o sea, que no tienen ningún plano de simetría en su estructura.

Se caracteriza por presentar una inclinación molecular perpendicular al eje director al igual que la fase Nemática; sin embargo, esta fase posee un centro quiral, el cual produce fuerzas intermoleculares que favorecen la alineación

entre las moléculas formándose así una estructura que puede visualizarse como una pila helicoidal muy delgada de capas nemáticas con el vector o eje director en cada capa ligeramente girado con respecto al de las capas sobre y debajo de ella (figura 6) [13].

Las moléculas se organizan en capas sin orden posicional dentro de las capas, donde la variación del eje director tiende a ser de naturaleza periódica. El periodo de esta variación, o la distancia sobre la cual se completa una rotación de  $360^\circ$  se conoce como pitch, que determina la longitud de onda de la luz que refleja, pudiendo ser del orden de los varios cientos de nanómetros [14].

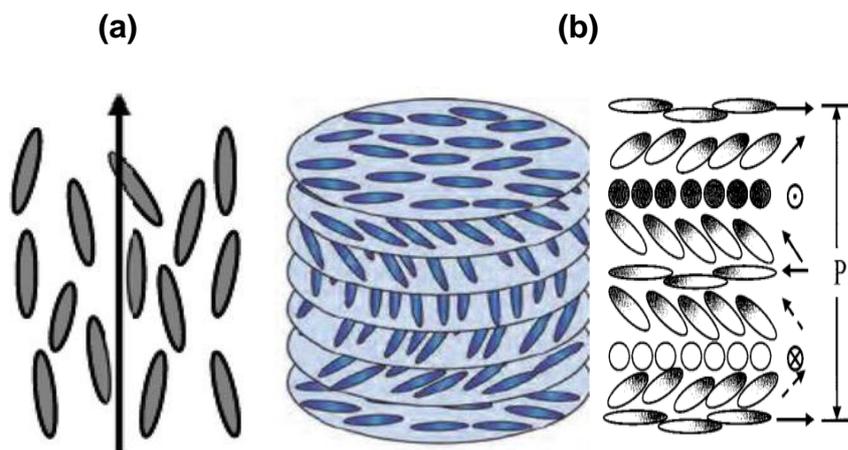
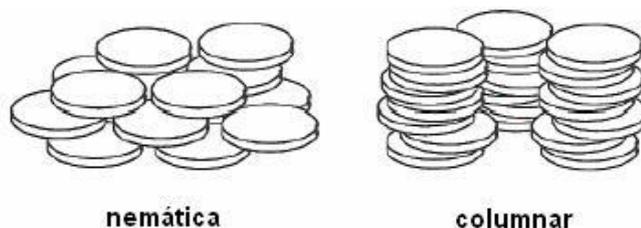


Figura 6. Diferencia ilustrativa de fases nemática (a) y colestérica (b).

#### 1.2.4 Discóticos nemáticos (Nd) y Discóticos columnares (Nc)

La fase nemática discótica (Nd) se forma cuando los mesógenos discóticos, al igual que los calamíticos, forman un cierto grado de alineamiento de sus ejes principales, en este caso, el eje normal al plano del disco llamado eje director  $n$ . Con libertad rotacional y traslacional.

Adicionalmente las moléculas discóticas también pueden alinear sus ejes de forma paralela apilándose unos encima de otros formando columnas, esta fase se llama Discótica columnar (figura 7). En esta fase las columnas de discos actúan como una gran molécula y se comportan similar a las moléculas calamíticas y así como los bloques de construcción de la fase nemática [15].



*Figura 7. ilustrativo de fases discóticas nemáticas y columnar.*

Considerando lo expuesto, el estudio de una serie de monómeros LC derivados del ácido acrílico con un núcleo de benzoato de fenilo presentaron propiedades LC. [16] En este trabajo se estudiarán los cristales líquidos termótropos, los cuales serán sintetizados en laboratorio y luego caracterizados por las técnicas de Resonancia Magnética nuclear de protones (HRMN), Espectrometría de masas (MS-TOF), Calorimetría Diferencial de

Barrido (DSC) con la cual examinaremos las temperaturas de transición de fases, se observarán las texturas ópticas características de cada mesofases por medio de Microscopía de Luz Polarizada (MLP) y finalmente se utilizará el Dispersor de Rayos X de ángulo reducido (SAXS Small Angle X ray Scattering) para la determinación estructural de las mesofases líquido cristalinas.

## **2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

Hipótesis:

Dada que una serie de monómeros acrílicos con un núcleo de benzoato de fenilo presentaron propiedades líquido cristalinas, entonces se espera que una nueva serie de 12 monómeros metacrílicos, con el mismo núcleo, exhiban comportamiento líquido cristalino debido a su estructura y arreglo molecular.

### **2.1 Objetivo general**

Desarrollar una estrategia de síntesis para la preparación de monómeros líquido-cristalinos derivados de ácido metacrílicos y caracterizar su comportamiento mesomórfico.

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Sintetizar 4-(alquiloioxi)fenol, HQMn con  $n=[1-12]$ .
2. Sintetizar 4-(6-(metacriloiloxi)hexiloxi) benzoato de 4-(alquiloxi)fenil M6En con  $n=[1-12]$ .
3. Caracterizar los monómeros por Resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H-RMN}$ ).
4. Caracterizar los monómeros por espectroscopía de masa.
5. Caracterizar las mesofases por microscopía de luz polarizada (MLP)
6. Caracterizar los monómeros por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

7. Caracterizar los mesofases por dispersión de rayos X de ángulo ancho (WAXS) dependiente de la temperatura.

### **3.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS**

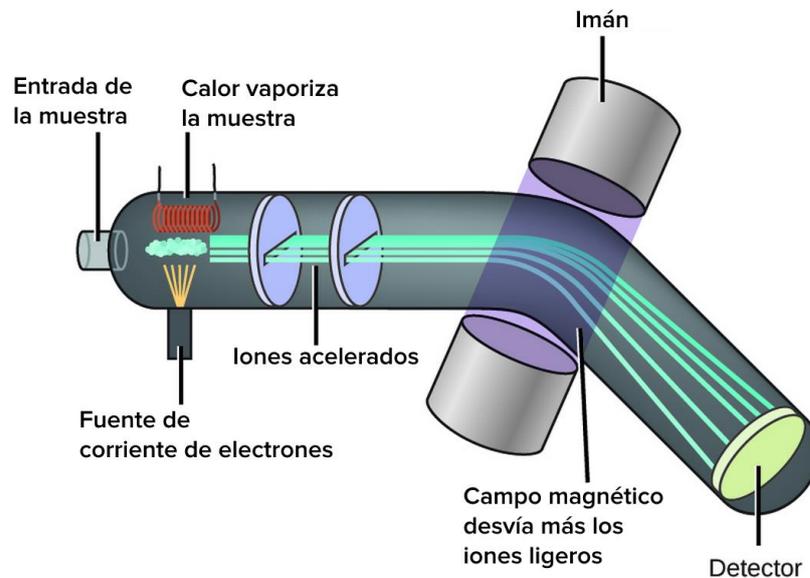
#### **3.1 Espectrometría de masa**

La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga donde finalmente son detectados.

Un espectro de masas será, en consecuencia, una información bidimensional, que representa un parámetro relacionado con la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos. [17]

La espectrometría de masas por tiempo de vuelo o por sus siglas en inglés MS-TOF (*Mass Spectrometry Time Of Flight*) es un método donde la relación masa vs carga de los iones es determinada por el tiempo que se mantiene en vuelo los iones vaporizados. Por medio de campos eléctricos de potencia conocida estos iones se aceleran provocando que todos los iones de la misma carga posean la misma energía cinética. La velocidad de estos iones dependerá de su relación masa vs carga, los iones de una misma carga que sean más pesados en masa serán más lentos, mientras los iones de carga más alta serán más rápidos. Se mide el tiempo que le tomará a cada ion para llegar al detector en una distancia conocida y se identificará cada ion con la relación masa vs carga y otros parámetros experimentales. [18].

En la figura 8 se esquematiza un espectrómetro de masas, como el utilizado en este estudio.



*Figura 8: Esquema de un espectrómetro de masa que consiste en una fuente de iones, un analizador de masas y un detector operado en condiciones de vacío.*

### 3.2 Microscopía de Luz Polarizada (MLP)

Para estudiar los materiales anisótropos birrefringentes es muy conveniente la microscopía de luz polarizada. Los cristales líquidos, al igual que los sólidos cristalinos, se organizan en estructuras que están relativamente bien definidas.

Esta organización no es perfecta y, como resultado de ello, se forman defectos. Estos defectos, cuando se ven usando microscopía de luz polarizada, ya que se forman texturas que son características para cada uno de las diferentes mesofases líquido-cristalinas, proporcionando una valiosa herramienta de diagnóstico para la identificación de las mesofases [19].

Debidos a estas distintas texturas, cada fase líquido-cristalina tiene patrones, formas y colores característicos, lo que permite un fácil y rápido reconocimiento preliminar y/o confirmación de fases mesogénicas sencillas tales como las nemáticas y esmécticas. Además, se le incorpora una mesa térmica, en donde se monta la muestra, la cual, se puede monitorear el rango de temperaturas deseado. Esta información se complementará con estudios de DSC y SAXS para mejorar los análisis.

Cuando la luz polarizada atraviesa un material isótropo, esta se propaga con la misma velocidad, independiente de la dirección del plano de incidencia. Luego estos materiales se caracterizan por tener el mismo índice de refracción en todas las direcciones. En cambio, en los materiales anisótropos, se observan distintas velocidades de propagación de la luz polarizada dependiendo la dirección en la que incide en el plano. A esta característica se le llama Birrefringencia, en donde existen índices de refracción distintos para cada incidencia de la luz en su propagación [20].

El microscopio de luz polarizada utilizado es el microscopio Leica DMLP con una mesa de calentamiento INSTEC HCS402, cuenta con dos polarizadores cruzados, como en la figura 9, distribuidos entre el condensador de luz y el observador. La muestra en el horno se encuentra entre los polarizadores, para que la luz incida en 90 grados por el último mencionado.

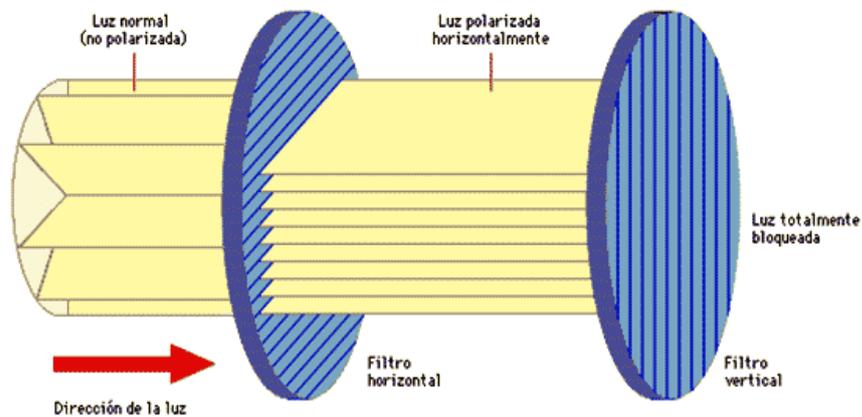


Figura 9: Esquema de un microscopio de luz polarizada con 2 polarizadores.

### 3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido o DSC, por sus siglas en inglés (*Differential Scanning Calorimetry*), permite realizar un análisis térmico que evalúa el efecto del calor sobre la variación de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) de una muestra con respecto a un estándar de referencia. Esta se somete a variaciones de temperatura y se analiza los cambios que se produce en su  $C_p$  a medida que se modifica el flujo de calor. Así, es posible detectar transiciones tales como punto de fusión, cristalización, cambios de fases, etc. [21]

El equipo utilizado, el modelo DSC TA Q20, tiene la capacidad de medir en un máximo rango de  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $300^{\circ}\text{C}$ . En este estudio, por las características de los cristales líquidos, este fue utilizado entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$ . Se colocan dos crisoles de aluminio en el horno del equipo de forma paralela, uno que

corresponde al material de referencia (crisol vacío) y el otro que contiene la muestra. La regulación y rampa de temperatura se hace con el software *TA Instrument Universal Análisis 2000* conectado al equipo. La respuesta es entregada en forma de gráfico de energía vs temperatura [22]. En la figura 10 se puede observar un termograma característico de un cristal líquido. Cada pico representa un cambio de fase a determinada temperatura. El tamaño del pico es directamente proporcional a su entalpía, donde el más grande representa el punto de fusión desde el estado cristalino a la mesofase, conocido como punto de enturbiamiento, mientras que el más pequeño representa la transición de mesofase a isotrópico, conocido como punto de aclaramiento [23] Se presenta además la situación de cuando aparece una mesofase monótrona M2 por enfriamiento.

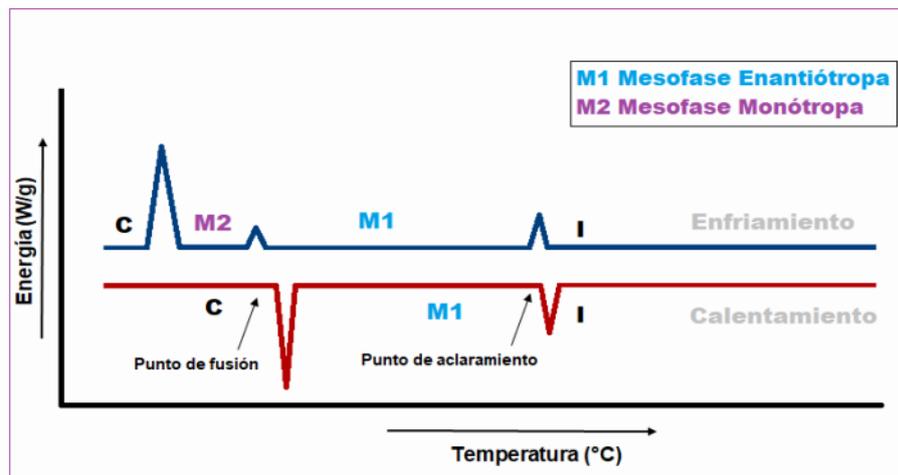


Figura 10. Esquema ejemplo de un termograma típico de un cristal líquido.

### **3.4 Difracción de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) y difracción de rayos X de ángulo ancho (WAXS)**

Los rayos X se producen a través de la aceleración de electrones que van desde un cátodo hacia un ánodo debido a la aplicación de un voltaje. Los electrones acelerados colisionan con el ánodo (blanco metálico) removiendo sus electrones de niveles internos y provocando que los electrones de niveles superiores cubran los lugares vacíos. De esta manera se emiten los fotones o radiación de rayos X [24]. Esta radiación al colisionar con un sólido cristalino se produce la difracción descrita por la ley de Bragg.

Para entender la Ley de Bragg hay que entender la difracción de rayos X como la dispersión elástica de radiación al contactar con los átomos de una muestra [25]. Al disparar un rayo X a una muestra cristalina, debido al orden periódico de sus átomos, estos se difractarán en todas las direcciones posibles, de forma constructiva o destructiva, o sea. sus longitudes de onda pueden sumarse o contrarrestarse [26].

Al observar la figura 11, se puede entender que la interferencia constructiva entre los rayos X reflejados por los planos adyacentes separados por una distancia  $d$  en un cristal, ocurrirá cuando su diferencia de trayectoria,  $2 d \sin\theta$  sea un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$  [27].

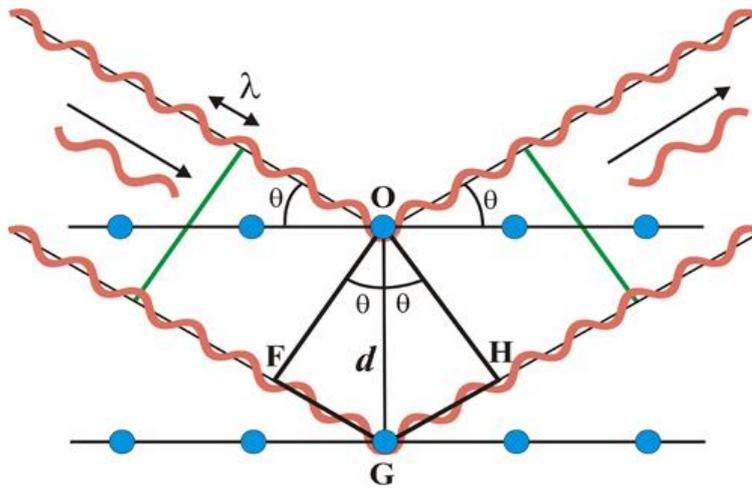


Figura 11. Explicación de la Ley de Bragg ( $n \lambda = 2 d \text{sen} \theta$  donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia;  $n$  el orden de difracción;  $\lambda$  la longitud de onda y  $d$  es la distancia entre planos).

La información que se puede obtener a través de la difracción de rayos X, permite determinar los tipos de fases presentes o de estructuras cristalinas, su grado de cristalinidad, orientación de los cristales, etc.

A partir de la ley de Bragg es fácil entender que, a mayor ángulo, se pueden analizar características estructurales más pequeñas que a menor ángulo. Para el SAXS, típicamente entre los ángulos  $0,05^\circ$  y  $5^\circ$  grados en  $\theta$ , se puede medir en distancia entre  $88 \text{ \AA}$  y  $8,8 \text{ \AA}$  (para radiación de  $\text{Cu K}\alpha_1 = 1,542 \text{ \AA}$ ).

La modalidad WAXS es dispersión de rayos X de ángulo ancho, que analiza una escala de longitud mucho más pequeña como las distancias interatómicas. Las posiciones con respecto al ángulo en los difractogramas de WAXS están recíprocamente relacionados con la distancia de las moléculas en las fases líquido-cristalinas. La agudeza del pico, por su parte, está

relacionada con la medida en que estas separaciones se extienden periódicamente a largas distancias. La relación de las posiciones de los picos tiene que ver con la organización periódica a larga distancia de las moléculas.

Para fases esmécticas se espera observar un pico alto y agudo a bajo ángulo. En cambio, para la fase nemática que es más fluida y sus relaciones posicionales solo se extienden a cortas distancias, se espera observar un pico bajo y ancho, el que también será observable en el rango de los ángulos amplios [25].

Para este experimento se utilizó el equipo Anton Paar SAXSpoint 2.0 en la modalidad WAXS entre  $0^\circ$  y  $18^\circ$  grados con una rampa por enfriamiento de  $80^\circ\text{C}$  hasta los  $36^\circ\text{C}$ . Las muestras fueron medidas en capilares de paredes ultrafinas de entre 1 y 0,7 mm de diámetro y colocados en la cámara de muestras al vacío del equipo a una distancia de 225 mm del detector. Los patrones obtenidos fueron reducidos por el software SAXSdrive (Anton Paar).

#### 4. MÉTODO DE SÍNTESIS

La síntesis de los monómeros finales se llevó a cabo bajo el siguiente esquema de reacciones (Figura 12):

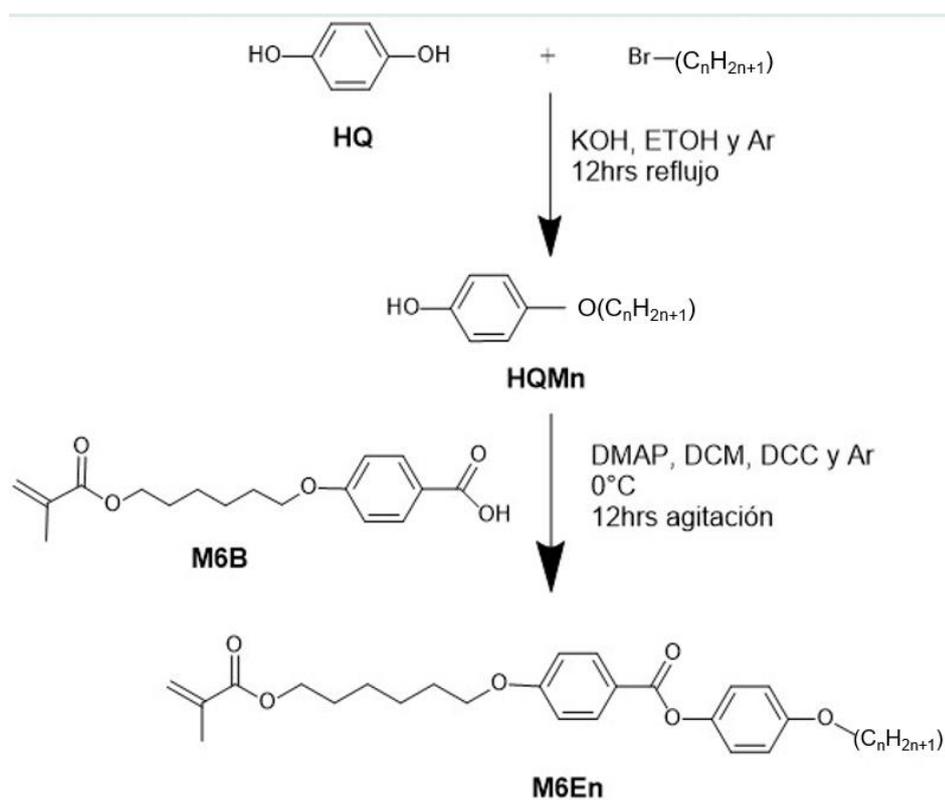


Figura 12: Esquema sintético de la serie M6En con  $n=1-12$ .

Para la obtención del producto final, 4-(6-(metacrililoixi) hexiloxi) benzoato de 4-(n-alkiloxi) fenilo, (M6En,  $n=1-12$ ), (figura 12), requirió la síntesis del producto 4-(n-iloixi) fenol HQMn,  $n=1-12$ . Se siguió un esquema de reacción como el de la figura 12. En la figura 13, se puede observar el detalle de las estructuras de las moléculas finales. La figura 13a es el esquema del monómero designado como HQMn, que significa Hidroquinona Monoalquilada

por un grupo halogenuro de  $n$  átomos de carbono ( $n=1-12$ ). La figura 13b representa el esquema del producto final designado como M6En, en donde M describe un grupo metacrilato, 6 una cadena alquílica de 6 átomos de carbono que cumple la función de espaciador y es fija para toda la serie, E es un centro aromático de fenilbenzoato que posee una cadena alquílica terminal de  $n$  átomos de carbono.

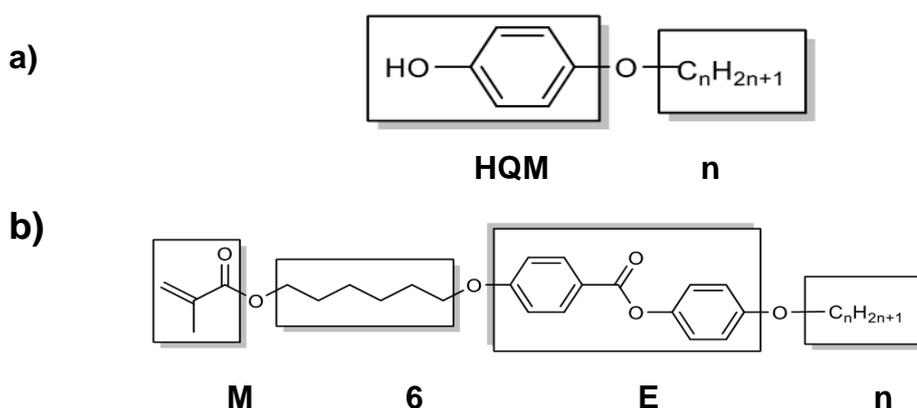


Figura 13. Estructura asignada para HQMn y M6En.

#### 4.1 Síntesis 4-(n-alquiloiloxi) fenol (HQM11)

Para la síntesis de la serie de hidroquinonas HQMn se disuelve una mezcla de 1-bromoalquilo con Hidroquinona en relación 1:5 mol en etanol absoluto, en un sistema a reflujo dentro de un balón con 2 bocas de 500 mL con manto de calor, un embudo de adición, agitación constante y en presencia de Argón. La reacción se agita a 80°C hasta que la hidroquinona se disuelva completamente. En seguida, a través del embudo de adición, se incorpora por

goteo 1,1 mol de hidróxido de potasio disuelto en 50 mL de etanol puro. Se deja reaccionar durante 24 hrs con agitación constante y reflujo. Una vez terminada la reacción se neutraliza con alícuotas de HCl 2N, y el solvente se elimina a presión reducida. El sólido obtenido se disuelve en 50 mL de agua destilada. Se filtra y se extrae 3 veces con diclorometano (DCM) en un embudo de decantación. Se extrae la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se rotaevapora el solvente. El residuo obtenido se purifica por columna cromatográfica sobre sílica gel, utilizando una mezcla de hexano/ acetato de etilo en relación 6:1 como eluyente.

#### **4.2 Síntesis de 4-((6-(metacrililoiloxi)hexil)oxi) benzoato de 4-alquiloxifenilo (M6En, n=1-12)**

En un balón de 2 bocas de 100mL previamente seco, bajo flujo de Argón, agitación constante y a 0°C se añade una mezcla de 1,3 eq de ácido 4-((6-(metacrililoiloxi)hexil)oxi)benzoico (M6B); 0,1 eq de DMAP y 1 eq de 4-alquiloxifenol, diluidos en DCM anhidro. Se le añade 1,3 eq de DCC y se deja reaccionar durante 24 hrs. El sólido formado se filtra y el solvente es removido bajo presión reducida. El residuo obtenido se purifica bajo columna cromatográfica con sílica gel como fase estacionaria y DCM como eluyente. El producto obtenido se recristaliza con metanol. El rendimiento obtenido está entre un 42,3% y un 75,1%.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1 Síntesis**

#### **5.1.1 Síntesis de 4-(undecanoiloxi) fenol (HQM11)**

Se detallará a modo de ejemplo la síntesis de derivado de la hidroquinona (HQM11), el mismo procedimiento se aplicó para el resto de la serie.

Como se describió anteriormente, para la relación 1:5, 0,1526 mol de Hidroquinona y 0,0305mol de 1-Bromo undecano, correspondientes a 18gr de HQ y 7gr de 1-Bromo undecano. los cuales se disolvieron rápidamente en etanol en un sistema a reflujo con manto de calor, agitación constante y en presencia de argón. La adición por goteo de la solución de hidróxido de sodio fue lenta tardando cerca de 40 min la adición completa, para luego dejar reaccionar 24 hrs. Al hacer la prueba del papel pH solo fueron necesarias 2 gotas HCL 2N.

Para separar el producto monoalquilado de los reactivos excedentes y del posible producto dialquilado, primero se hizo una extracción líquido-líquido con agua y DCM, recuperando la fase orgánica la cual se secó con hidróxido de sulfato anhidro. Posteriormente se filtra y se purifica con una columna cromatográfica de sílica gel tomando alícuotas de 25 mL y se siguió el proceso con cromatografía de placa fina.

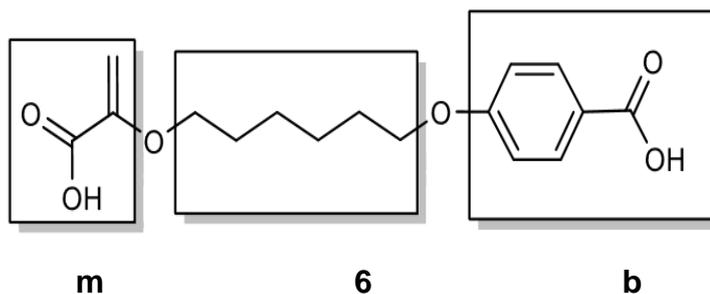
El producto dialquilado al ser menos polar eluirá primero que el producto monoalquilado por lo que tendrá tiempos de retención mayor. No se observó producto dialquilado en este caso ni en ninguna de las hidroquinonas en la serie, pero el exceso de hidroquinona fue particularmente prolongado de aislar teniendo que repetir la columna cromatográfica para lograr la separación completa del producto HQM11.

Luego de recristalizar el producto obtenido con hexano, se obtuvo 0,01879 de HQM11 con un rendimiento de 61%.

Se encontró que el rendimiento de la serie de 12 hidroquinonas se encuentra en el intervalo de 54,4% a 72,7%.

### **5.1.2 Síntesis de 4-((6-(metacriloiloxi)hexil)oxi) benzoato de 4-undecanoiloxifenilo (M6E11)**

Para la síntesis de la serie de monómeros fue necesario el compuesto M6B estructura asignada están la figura 14. Se necesita en cantidades suficientes para poder acoplar las hidroquinonas ya preparadas. En nuestro caso, el compuesto M6B fue comprado al laboratorio BOC Science, en EEUU.



*Figura 14. Estructura asignada al compuesto M6B.*

Para la síntesis del monómero M6E11, se añadieron 0,005 mol (1,25 gr) del producto HQM11, 0,00652 mol (2 gr) de M6B y 0,0005 mol (0,06 gr) de DMAP a un balón de dos bocas de 100mL purgado con argón y en baño hielo, es importante mantener la temperatura bajo los 0°C. Se diluyen los reactantes en 20mL DCM anhidro. Se añade con jeringa 1 mL de DCC (0,0065 mol) y se deja reaccionar 24 hrs.

Se recristaliza con etanol a reflujo y finalmente el rendimiento del producto M6E11 fue de 62,8% obteniéndose 1,86 gr. Los rendimientos encontrados en la serie de 12 monómeros M6En están en el intervalo de 42,3% y 75,1%.

### 5.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de Protones (HRMN).

La estructura de los compuestos finales M6Bn fue corroborada mediante resonancia magnética nuclear. Toda la serie presentó señales características en cada región del espectro. Para el análisis se tomará como ejemplo el monómero M6E11, cuya estructura se observa en la figura 15 y su espectro <sup>1</sup>HNMR en la figura 16.

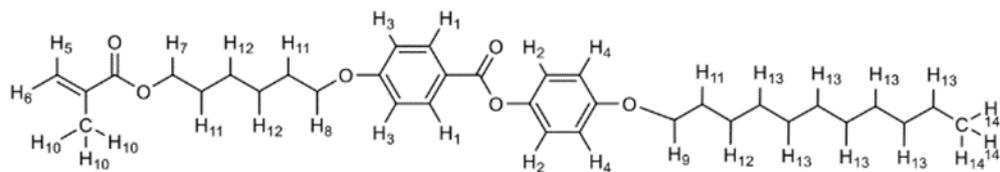


Figura 15. Estructura molecular M6E11.

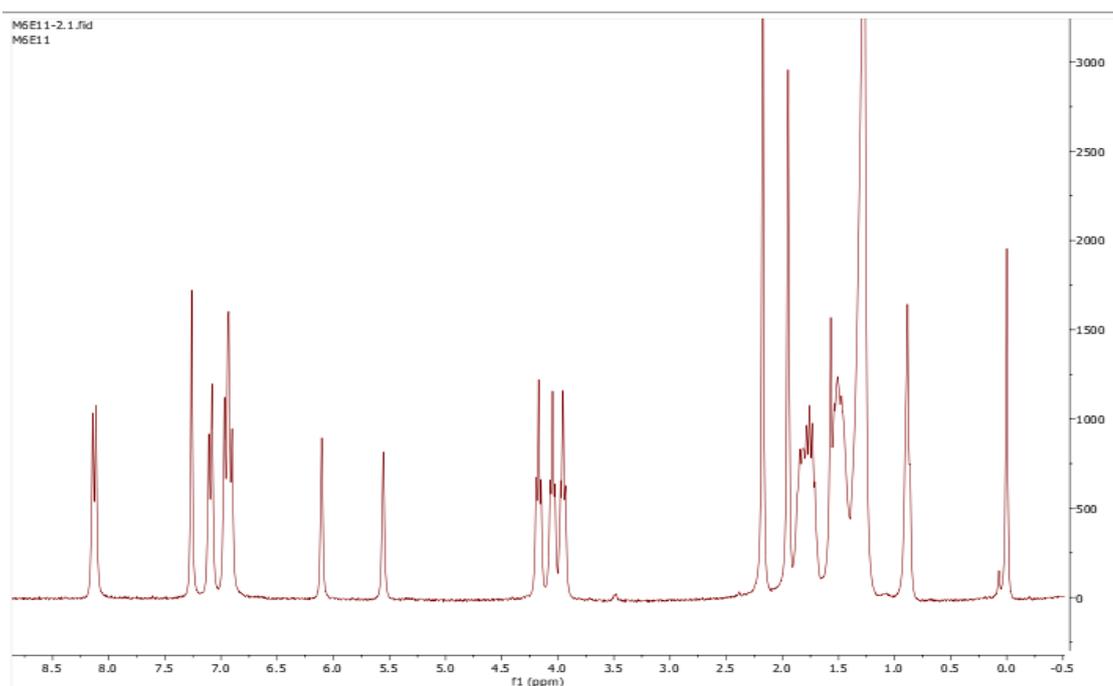


Figura 16. Espectro <sup>1</sup>HRMN del compuesto M6E11.

**H<sub>1</sub>**: 8,13 (d, 2H, J=8,8 Hz, **o**-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H<sub>2</sub>**: 7,09 (d, 2H, J=9 Hz, **m**-Ph-CO<sub>2</sub>-);  
**H<sub>3</sub>**: 6,95 (d, 2H, J=8,8 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-**o**); **H<sub>4</sub>**: 6,91(d, 2H, J=9,0 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-**p**);  
**H<sub>5</sub>**: 6,10 (s, 1H, **H**-C=C(CH<sub>3</sub>)-); **H<sub>6</sub>**: 5,55 (s, 1H, **H**-C=C(CH<sub>3</sub>)-); **H<sub>7</sub>**: 4,17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H<sub>8</sub>**: 4,05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H<sub>9</sub>**: 3,95 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-);  
**H<sub>10</sub>**: 1,94 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); **H<sub>11</sub>**: 1,78 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H<sub>12</sub>**: 1,49 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-

$(\text{CH}_2)_2\text{-O-Ph-CO}_2\text{-}; \text{Ph-O-(CH}_2)_2\text{-CH}_2\text{-}; \mathbf{H}_{13}$ : 1,29 (m, 14H,  $-\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{-CH}_3$ );  
 $\mathbf{H}_{14}$ : 0,87(t, 3H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

Para los metacrilatos, sus anillos bencénicos presentan señales típicas correspondientes a sus protones aromáticos, con dos dobletes a 8,13 y 6,96 (ppm) provenientes de los dos protones en posición "orto" en el anillo bencénico,  $\mathbf{o-Ph-CO}_2$  y  $\text{CO}_2\text{-Ph-}\mathbf{o}$  y los dobletes a 7,09 y 6,91 ppm correspondientes a los protones en posición "meta" en el anillo,  $\mathbf{m-Ph-CO}_2$  y  $\text{CO}_2\text{-Ph-}\mathbf{m}$ . Se calcularon las constantes de acoplamiento (J) para las señales mencionadas que en promedio fueron de 8,9 Hz.

Los protones del grupo metacrilato se posicionan en dos singletes que integran cada uno para un protón a 6,10 y 5,55 (ppm) para los protones alílicos  $\mathbf{H-C=C(CH}_3\text{)-}$ . La señal del grupo metilo  $\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-CO}_2\text{-}$ , es un singlete que integra para tres protones a 1,95 (ppm).

Los protones de cadenas alquílicas directamente enlazados a átomos de Oxígeno se observan como tripletes, donde cada uno integra para 2 protones y se muestran a 4,17; 4,05 y 3,96 (ppm) correspondientes a  $-\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-}; -\text{CH}_2\text{-O-Ph-CO}_2\text{-}$  y  $\text{Ph-O-CH}_2\text{-}$ , respectivamente.

A 1,79 (ppm) se observa un multiplete que corresponde a los grupos  $-\text{CH}_2\text{-}$  vecinos a los metilenos descritos anteriormente, en señales no resueltas por lo que el multiplete se integra para seis protones específicamente a los hidrógenos  $-\text{CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}; -\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Ph-CO}_2$  y  $\text{Ph-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ .

A 1,49 (ppm) se observa otro multiplete que integra para seis protones restantes correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_2-$  en  $-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{Ph}-\text{CO}_2-$  y  $\text{Ph}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$ .

Finalmente, para las cadenas alifáticas los protones restantes a describir se observan a 1.29 (ppm) en un multiplete que integra para 14 protones correspondientes a los hidrógenos  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-$  y finalizando con la señal singlete que integra para 3 a 0,87 (ppm) correspondiente a  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ .

Este análisis es aplicable los monómeros M6E4 a M6E12, ya que la única diferencia estructural es la cadena alifática final, donde desde el monómero M6E5 la señal que se ve a 1,29 (ppm) integrará para más protones a medida que se avanza en la serie, directamente relacionado con la cantidad de  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_2-$  con  $X=1-8$ .

Para los monómeros  $n=1,2,3$  la señal a 1,29(ppm) no existe y para el monómero M6E1 de manera excepcional se observa un singlete a 3,82 (ppm) correspondiente al metilo directamente enlazado al Oxígeno  $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_3$ .

#### **5.1.4 Espectrometría de masas MS-TOF**

Las estructuras de los compuestos finales fueron corroboradas por ESI MS-TOF (*Electro Spray Ionization Time of Flight Mass Spectrometry*).

En la tabla n°1 se resumen los datos obtenidos por MS-TOF, donde se confirma la formación exitosa de los monómeros a través de espectrometría de masas de alta resolución y la comparación con información teórica.

En la ionización por electro-pulverización es común encontrar las moléculas en formas de aductos con metales alcalinos, tales como sodio (Na) [28][29] y potasio (K), los cuales pueden surgir el proceso sintético o como partes de las impurezas formadas en la metodología. En este caso todos los monómeros encontrados se presentan como el aducto con sodio acorde a las masas calculadas teóricamente y obtenidas experimentalmente por el equipo.

Tabla 1. Resumen de datos obtenidos por ESI MS-TOF donde  $m$ = masa teórica del monómero,  $m+Na$ = masa teórica del aducto con sodio y MS-TOF= Masa obtenida por el espectrómetro.

$M_6E_n$	Fórmula general	$m$ [uma]	$m+Na$ [uma]	MS-TOF
$M_6E_2$	$C_{25}H_{30}O_6$	426,479	449,468	449,222
$M_6E_3$	$C_{26}H_{32}O_6$	440,504	463,493	463,243
$M_6E_4$	$C_{27}H_{34}O_6$	454,529	477,518	477,263
$M_6E_5$	$C_{28}H_{36}O_6$	468,554	491,543	491,284
$M_6E_6$	$C_{29}H_{38}O_6$	482,579	505,568	505,302
$M_6E_7$	$C_{30}H_{40}O_6$	496,604	519,593	519,337
$M_6E_8$	$C_{31}H_{42}O_6$	510,629	533,615	533,343
$M_6E_9$	$C_{32}H_{44}O_6$	524,654	546,643	546,291
$M_6E_{10}$	$C_{33}H_{46}O_6$	538,679	561,668	561,452
$M_6E_{11}$	$C_{34}H_{48}O_6$	552,704	575,693	575,417
$M_6E_{12}$	$C_{35}H_{50}O_6$	566,729	589,718	589,445

## 5.2 Caracterización fisicoquímica

### 5.2.1 Microscopía de Luz Polarizada (MLP)

Para identificar las mesofases desarrolladas por los materiales liquido-cristalinos, se caracteriza primero por MLP, que permite obtener una

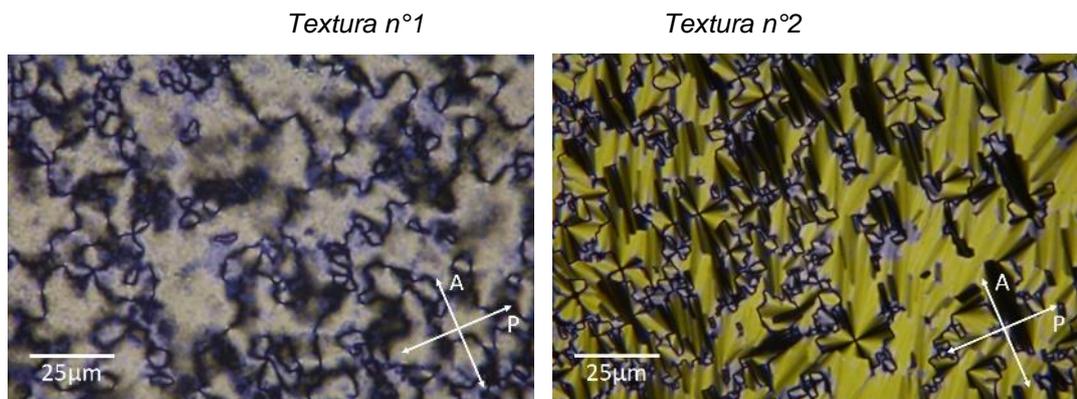
identificación de las mesofases en base a los órdenes birrefringentes observados bajo polarizadores. Estos dan a lugar distintas formas y patrones que se denominan texturas. Estas suelen ser suficientes para dar una clasificación preliminar de dichas mesofases presentes en cada monómero en especial para las fases de bajo orden tales como las fases nemática y esméctica.

Las fases monótropas son fases metaestables con respecto a otras, debido a esto no son visibles por calentamiento, sin embargo, si por enfriamiento, mientras que las fases enantiótropas son aquellas fases estables que son observables tanto por calentamiento como por enfriamiento.

De los monómeros del M6E1 al M6E4 en la serie, no se observan propiedades líquido cristalinas. El monómero M6E5 presenta solo texturas típicas de fase Nemática (N) monótropa. En los monómeros obtenidos desde el M6E6 hasta M6E12 se pudo observar la presencia de las texturas características de las mesofases nemática y esméctica A. En los monómeros M6E6 y M6E7 se observa una fase esméctica enantiótropa y una fase nemática monótropa.

Los monómeros M6E8 y M6E9 presentan texturas típicas de fase esméctica A y nemática de manera enantiótropa y finalmente en los monómeros M6E10, M6E11 y M6E12 se aprecian texturas atribuibles a fase esméctica A al aumentar y al disminuir la temperatura por MLP.

En la figura 17 se pueden observar las texturas reales vistas en laboratorio del monómero M6E8 donde se ve la clara diferencia de una textura nemática (textura n°1) y de una textura esméctica (textura n°2).



*Figura 17. Fotografías sacadas por MLP donde la Textura n°1 corresponde a textura típica nemática (N) y la Textura n°2 a una textura típica esméctica A (SmA). Observadas en el monómero M6E8*

### **5.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Para determinar los cambios de entalpía y temperaturas asociadas a las transiciones de las mesofases, los monómeros obtenidos se caracterizaron por DSC.

Las muestras fueron contenidas en crisoles de aluminios sellados. Se utilizaron masas de entre 1.71 y 4.6 mg de cada producto final y como referencia un crisol vacío.

Los monómeros fueron estudiados entre 0 y 80°C en rampas de 3°C/min en dos ciclos de calentamiento y enfriamiento. Los datos fueron tratados con el software TA Universal Analysis.

Con los gráficos obtenidos se confirma que cerca de los rangos de temperatura donde se observa la aparición de cada textura en MLP se pueden observar cambios de fase los termogramas.

En la tabla 2 se resumen las temperaturas de transición de fase junto con sus entalpías de transición para los productos finales sintetizados, donde C corresponde a Cristal; Iso al estado isotrópico; N a la fase Nemática y SmA a la fase esméctica A. Donde se encontró que los valores de las entalpías obtenidas son comparables con la de moléculas de estructura similar a las sintetizadas [30][31].

En la figura 18 se resumen los diagramas de transición de fases por calentamiento y enfriamiento de los monómeros obtenidos y los rangos de temperatura en que se observa cada fase mesogénica para sistemas por enfriamiento (21a) y calentamiento (21b). Este diagrama se logró construir en base a los datos recopilados por DSC y MLP, posteriormente corroborado por SAXS.

Tabla nº2 de temperaturas y entalpías de transición de fases obtenidas por el análisis de DSC.

monómero	Transición de fases por calentamiento y enfriamiento T [°C] ( $\Delta H$ [J/g])
M6E1	Cr – 58.7(112) – Iso Iso – 48.2(105) – Cr
M6E2	Cr – 64.4(96.2) – Iso Iso – 54.4(96.3) – Cr
M6E3	Cr – 70.2(114) – Iso Iso – 63.1(108) – Cr
M6E4	Cr – 54.9(109) – Iso Iso – 53.3(1.74) – N – 48.1(101) – Cr
M6E5	Cr – 55.6(99.8) – Iso Iso – 50.8(1.78) – N – 47.9(90.5) – Cr
M6E6	Cr – 50.9(87.7) – N – 57.1(1.16) – Iso Iso – 57.1(1.63) – N – 49.4(2.00) – SmA – 40.2(70.0) – Cr
M6E7	Cr – 50.2(101) – SmA – 51.9(2.72) – N – 56.0(1.70) – Iso Iso – 56.0(1.58) – N – 51.9(3.05) – SmA – 42.2(87.7) – Cr
M6E8	Cr – 49.2(90.0) – SmA – 56.8(2.79) – N – 60.0(2.14) – Iso Iso – 60.2(2.13) – N – 56.9(2.69) – SmA – 37.9(76.8) – Cr
M6E9	Cr – 52.7(74.8) – SmA – 59.0(3.53) – N – 59.9(1.37) – Iso Iso – 59.8(1.64) – N – 58.9(3.45) – SmA – 46.1(71.5) – Cr
M6E10	Cr – 56.7(98.2) – SmA – 64.1(9.75) – Iso Iso – 64.1(9.38) – SmA – 44.1(83.0) – Iso
M6E11	Cr – 59.1(105) – SmA – 62.1(10.5) – Iso Iso – 62.3(9.38) – SmA – 50.4(95.2) – Cr
M6E12	Cr – 56.3(93.1) – SmA – 64.0(8.96) – Iso Iso – 64.0(9.10) – SmA – 43.4(78.9) – Cr

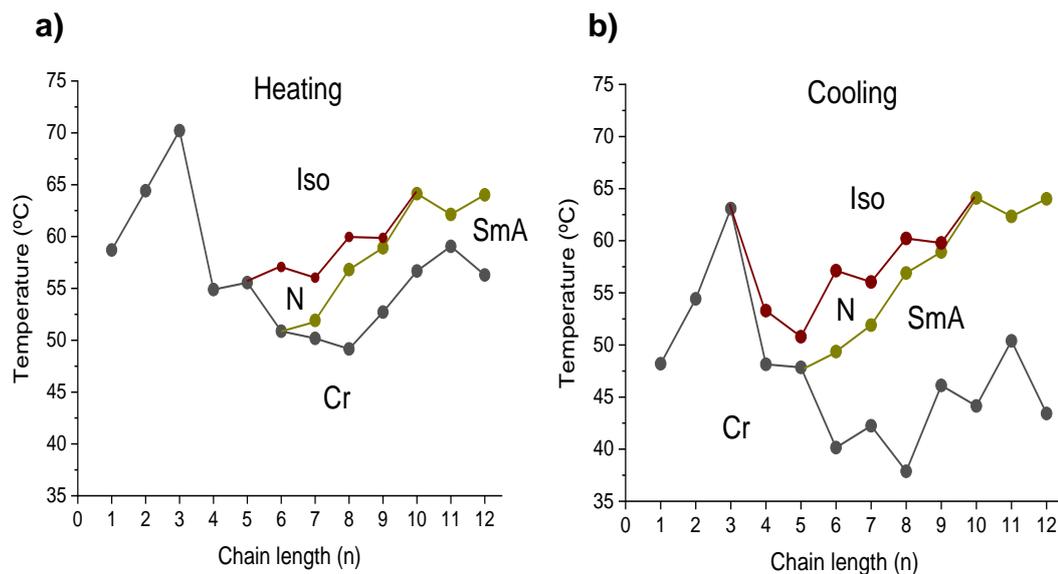


Figura 18. Diagrama de transición de fases obtenido por DSC por ciclos de enfriamiento (18a) y calentamiento (18b).

### 5.2.3 Dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS)

Los difractogramas fueron obtenidos utilizando el equipo Anton Paar SAXS Point 2.0 en modo WAXS. Se programaron las mediciones por enfriamiento partiendo de los 90°C hasta temperatura ambiente tomando difractogramas cada 15 seg.

No se tomaron difractogramas por calentamiento debido a que en este proceso los monómeros tienden a polimerizar. La formación de polímeros en los capilares repercute en la medición y no entregan datos ciertos si se comparan con las muestras de monómeros sin polimerizar, por lo que se decidió continuar sólo con los difractogramas por enfriamiento.

Es bien sabido que la fase nemática sólo posee orden orientacional de amplio alcance, pero no orden posicional. Una muestra líquido cristalina con fase nemática tiene un patrón de difracción similar al estado isótropo, pero el pico difuso a bajo ángulo será ligeramente más agudo que el isótropo. La detección unidimensional y la ausencia de alineamiento molecular en el capilar no nos permite diferenciar inequívocamente ambos estados.

Como ejemplo, para caracterizar las fases mesogénicas, se usará el monómero M6E8.

En la figura 19a se observa la comparación para el monómero M6E8 de los difractogramas para la fase nemática, con un pico difuso, pero ligeramente más agudo que la fase isótropa, antes de los  $5^\circ$  en  $2\theta$ . Para asegurar la existencia de la fase nemática esta fue observada por microscopía de luz polarizada. En la imagen 19b la fase esméctica posee un pico típico a bajo ángulo de las fases esméctica, muy agudo y de gran intensidad.

Todos los monómeros con fases líquido cristalinas mostraron picos de bajo ángulo, lo que demuestra naturaleza lamelar, mientras que en la región de ángulo ancho se observa un pico difuso, indicativo de la existencia de la fase esméctica de bajo orden.

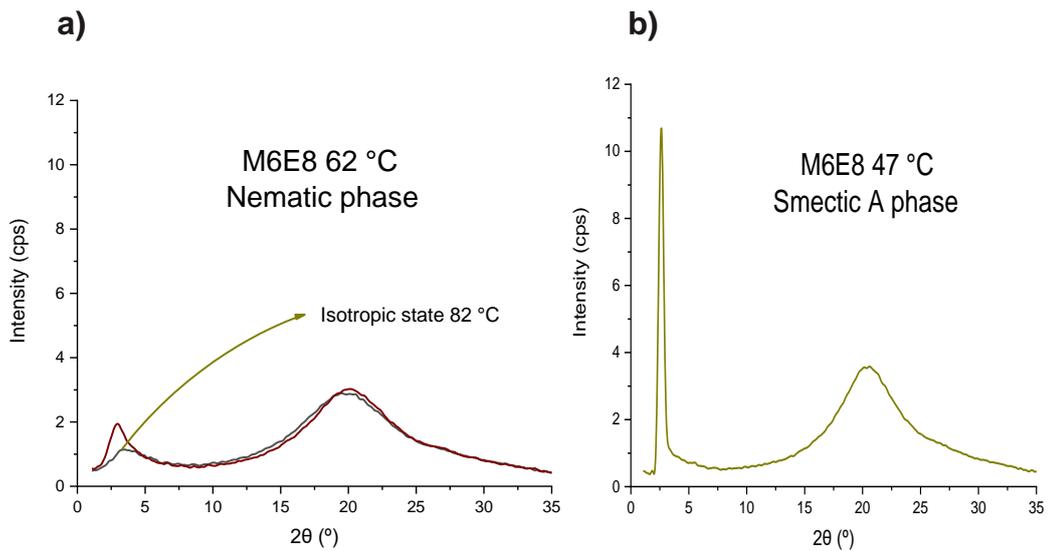


Figura 19. Difractogramas del monómero M6E8 a distintas temperaturas y fases líquido cristalinas donde a) 62°C nemático junto a 82° isotrópico y b) 47°C Esméctico A.

La información obtenida de los difractogramas corrobora lo observado anteriormente en MLP y DSC. Con la ley de Bragg,  $\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$ , es fácil calcular la distancia entre capas de las fases. En la tabla n°3 se compara con las distancias calculadas teóricamente para cada monómero.

La figura 20a muestra el grafico obtenido por WAXS del monómero M6E8 y la figura 20b resume las distancias vs temperaturas para los monómeros del M6E6 a M6E12. Donde se puede confirmar un comportamiento monótono de la distancia con su temperatura en la fase Esméctica de cada monómero, lo que sugiere una estructura bastante estable. Además, se observa que los valores para las distancias en la fase SmA se acercan bastante a los teóricos.

Tabla 3. Distancia entre capas de los monómeros M6E6 a M6E12.

Monómero	T (°C)	$d_{exp}$ (Å)	$d_{teo}$ (Å)	$d_{exp} / l_{teo}$
M6E7	53	31,84	32,40	0,983
M6E8	55	33,49	33,90	0,988
M6E9	55	34,86	35,00	0,996
M6E10	56	37,88	36,40	1,041
M6E11	55	39,45	37,50	1,052
M6E12	55	38,45	38,90	0,988

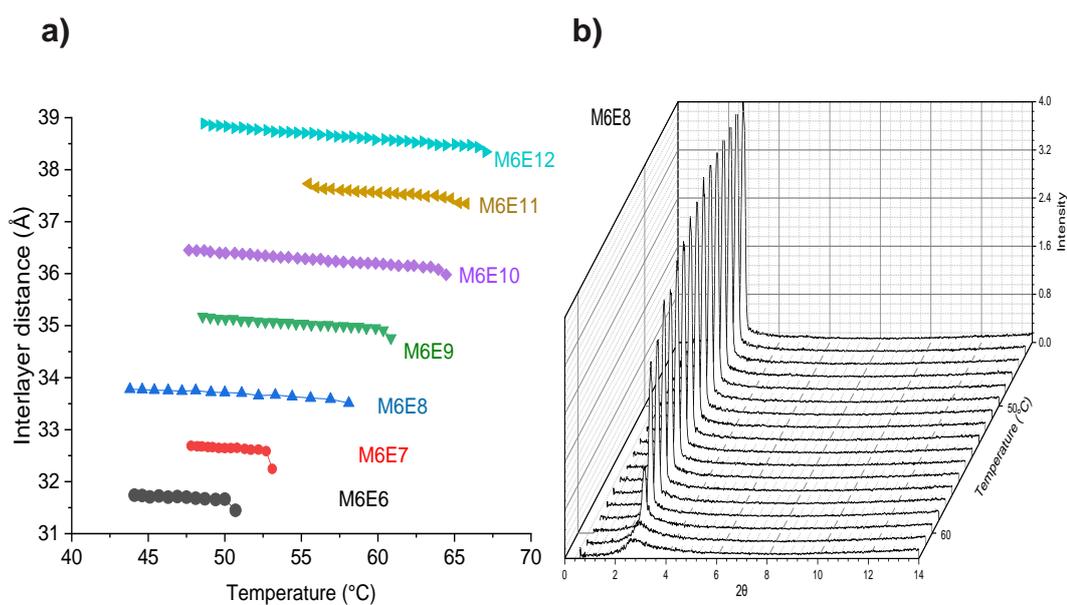


Figura 20. a) Resumen de los gráficos Distancia vs Temperatura para los monómeros M6E6 al M6E12 b) Gráfico 3D dependiente de la Temperatura por WAXS.

## 6. CONCLUSIONES

La serie de monómeros metacrílicos con núcleo derivado del benzoato de fenilo fueron exitosamente sintetizados y su comportamiento mesogénico caracterizado.

Mediante los estudios de DSC, WAXS y MLP, se encontró que dichos monómeros presentan una variedad de propiedades térmicas al aumentar el número de carbonos de su cadena terminal. De los monómeros M6E1 al M6E3 no se encontró comportamiento mesogénico. M6E4 y M6E5 es monótropo nemático, mientras el monómero M6E6 presenta una fase nemática enantiótropa y una fase esméctica A monótropa. Continuando con el comportamiento enantiótropo los monómeros M6E7, M6E8 y M6E9 presentan ambas fases, nematogénicas y esmectogénicas de carácter enantiótropos y, finalmente, los monómeros del M6E10 al M6E12 son esmectogénicos enantiótropos.

La estabilidad de las fases es esperable, en donde el comportamiento nemático disminuye con el largo de la cadena mientras que el comportamiento esméctico aumenta con el mismo.

De la misma forma, el carácter monótropo de las mesofases pasa a ser evidente para monómeros de cadena corta, pasando al comportamiento enantiotrópico a medida que aumenta el largo de cadena.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

1. Mitov, M. (2014). *Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution*. *ChemPhysChem*, 15(7)
2. Reinitzer, F. (1989). *Contributions to the knowledge of cholesterol*. *Liquid Crystals*, 5(1), 7–18.
3. D. Dunmur, K. Toriyama, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, Ed. D.
4. Williams, R. M., & Chapman, D. (1971). *Phospholipids, liquids crystals and cell membranes*. *Progress in the Chemistry of Fats and Other Lipids*, 11, 1–79.
5. Lagerwall, J. P. F., & Scalia, G. (2012). *A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology*. *Current Applied Physics*, 12(6), 1387–1412.
6. Laschat, S., Baro, A., Steinke, N., Giesselmann, F., Hägele, C., Scalia, G., Judele, R., Kapatsina, E., Sauer, S., Schreivogel, A., & Tosoni, M. (2007). *Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics*. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 46(26), 4832–4887.
7. Neubert ME. *Characterization of mesophase types and transitions*. In: Kumar S, editor. *Liq Cryst Exp study Phys Prop phase transitions*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2001. p. 29–64.
8. Monirosadat Sadati, Jose A. Martinez-Gonzalez (2020), *Prolate and oblate chiral liquid crystal spheroids*. *Science advances*, 6, 28.
9. Goodby, J. W., Davis, E. J., Mandle, R. J., & Cowling, S. J. (2014). *Chemical Structure and Mesogenic Properties*. *Handbook of Liquid Crystals*, 1–30.
10. Goodby, J. W. (2012). *Materials and Phase Structures of Calamitic and Discotic Liquid Crystals*. *Handbook of Visual Display Technology*, 1243–1287.
11. Smectic | Definition of Smectic by Merriam-Webster. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/smectic>.
12. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H. -W. Spiess, V. Vill, Vol. 1, 1-16, 1998.

13. Oswald, P., & Pieranski, P. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals: Concepts and Physical Properties Illustrated by Experiments* (1st ed.), 23-24, (2005)
14. Ingo Dierking, *Texture of Liquid Crystals*. Druckhaus DarmstadtGmbH, Darmstadt (2003). [53-55]
15. McMurry, John *Química orgánica*, (2008) 7a. edición (p 440-442), EDICIONES PARANINFO
16. P. Romero-Hasler, D. Arismendi, P. Richter, E.A. Soto-Bustamante, *Homologous series of LC acrylic monomers based on phenyl benzoate core group: synthesis and characterization*, *Liq. Cryst.* 47 (2020) 1–10.
17. Jurgen H. Gross, (2017), *Mass Spectrometry*, (3rd Ed.) Springer Cham. (p 1-14)
18. Stephens W. E. (1946). "A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion". *Phys. Rev.* **69** (11–12): 691
19. D.Demus, J. Goodby, G.W. Gray. -W. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, spies, V.Vill, Vol. 1, Part IX, 1. (2014)
20. Demus, D. Richter, L. 1978. *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie, Weinheim. 58p.
21. .Höhne G., Hemminger W.and Flammersheim H.J.: *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1996, ISBN 3-540-59012-9. p1-7
22. "Differential Scanning Calorimetry", *Departamento de ciencias de polímeros, Universidad del Sur de Mississippi*. (1997)
23. Haines P. J. et al: *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. Blackie Academic & Professionals, London, 1995.
24. Lifshin, E. (Ed.). (2008). *X-ray Characterization of Materials*. John Wiley & Sons.
25. Seddon, J. M. (n.d.). *Characterization Methods: Structural Studies of Liquid Crystals by X-Ray Diffraction*. *Handbook of Liquid Crystals*, 635–679.
26. He, B. B. *Two-dimensional x-ray diffraction*.

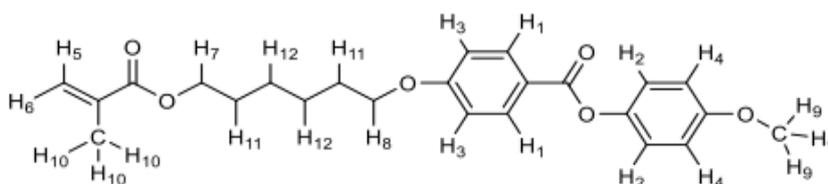
27. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray- W. spies. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, , V.Vill, Vol. 1, Part X, 2. (2014).
28. 27.Kostiainen R, Kauppila TJ. *Effect of eluent on the ionization process in liquid chromatography–mass spectrometry*. *J Chromatogr A* [Internet]. 2009 [cited 2022 Jun 26];1216:685–699. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967308014866?via%3Dihub>.
29. Banerjee S, Mazumdar S. *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte*. *Int J Anal Chem* [Internet]. 2012 [cited 2022 Jun 26];2012:1–40. Available from: <http://www.hindawi.com/journals/ijac/2012/282574/>.
30. Shindo T, Uryu T. *Synthesis and Solid-State Polymerization of Liquid-Crystalline Acrylic Monomers Containing Chiral Epoxy Groups*. *Polym. J.*, 22, 336–346 (1990)
31. Yoshida K, Kakuchi T. *UV curable coatings with mesogenic side groups*. *Prog. Org. Coatings* 2005;52:165–172. *Progress in Organic Coatings*, 52(3), 165-172 (2005).

## 8. MATERIAL SUPLEMENTARIO

### 8.1 H<sup>1</sup>RMN

#### M6E1

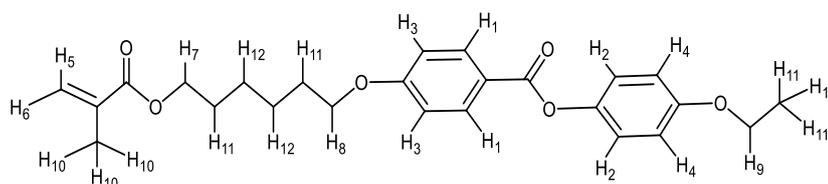
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi)benzoato de 4-metoxifenilo (M6E1):



**H1:** 8,13 (d, 2H, J=8,9 Hz, *o*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H2:** 7,11 (d, 2H, J=9,0 Hz, *p*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H3:** 6,96 (d, 2H, J=8,5 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-*o*); **H4:** 6,93(d, 2H, J=8,7 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-*p*); **H5:** 6,10 (s, 1H, *H*-C=C-CO<sub>2</sub>); **H6:** 5,55 (s, 1H, *H*-C=C-CH<sub>3</sub>); **H7:** 4,17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H8:** 4,05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H9:** 3,82 (s, 3H, Ph-O-CH<sub>3</sub>); **H10:** 1,95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); **H11:** 1,79 (m, 4H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H12:** 1,51 (m, 4H; CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph).

#### M6E2

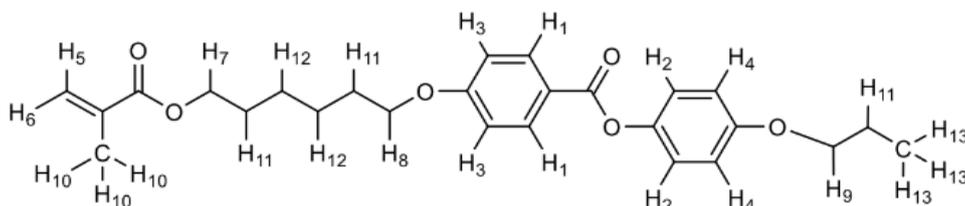
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi)benzoato de 4-etoxifenilo (M6E2):



**H1:** 8.12 (d, 2H, J=8.6 Hz, *o*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H2:** 7.09 (d, 2H, J=8.9 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); **H3:** 6.96 (d, 2H, J=8.7 Hz, *m*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H4:** 6.92 (d, 2H, J=9.0 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); **H5:** 6.09 (s, 1H, (*trans*)*H*-C=C (CH<sub>3</sub>-)); **H6:** 5.55 (s, 1H, (*cis*)*H*-C=C (CH<sub>3</sub>-)); **H7:** 4.15 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H8:** 4.05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H9:** 3.91 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-); **H10:** 1.95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C (CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); **H11:** 1.77 (m, 7H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); **H12:** 1.50 (m, 4H, -CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-).

### **M6E3**

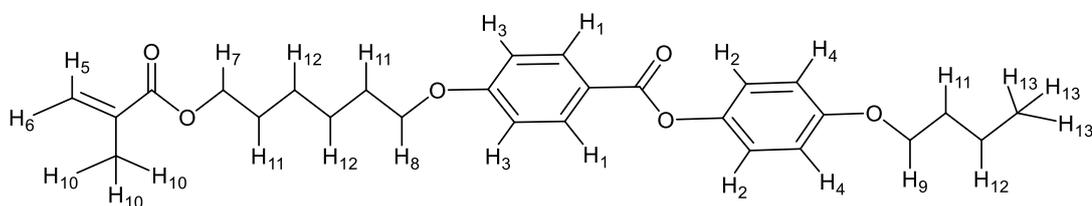
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi)benzoato de 4-propoxifenilo (M6E3):



H1: 8,13 (d, 2H, J=8,6 Hz, **o**-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7,10 (d, 2H, J=8,9 Hz, **p**-Ph-CO<sub>2</sub>-); H3: 6,96 (d, 2H, J=8,7 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-**o**); H4: 6,92(d, 2H, J=9,0 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-**p**); H5: 6,10 (s, 1H, **H**-C=C-CO<sub>2</sub>-); H6: 5,55 (s, 1H, **H**-C=C-CH<sub>3</sub>); H7: 4,17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H8: 4,05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3,92 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-); H10: 1,95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1,78 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H12: 1,52 (m, 4H; CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph); H13: 1,04(t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

### **M6E4**

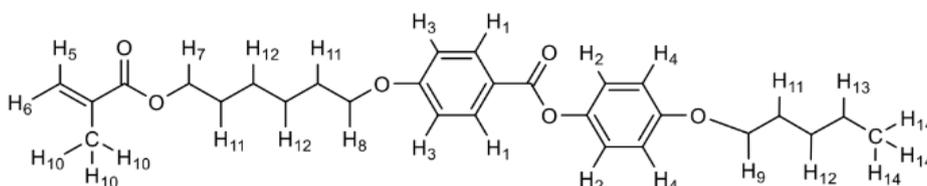
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi)benzoato de 4-butoxifenilo (M6E4):



H1: 8,13 (d, 2H, J=8,6 Hz, **o**-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7,10 (d, 2H, J=8,9 Hz, **p**-Ph-CO<sub>2</sub>-); H3: 6,96 (d, 2H, J=8,7 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-**o**); H4: 6,92(d, 2H, J=9,0 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-**p**); H5: 6,10 (s, 1H, **H**-C=C-CO<sub>2</sub>-); H6: 5,55 (s, 1H, **H**-C=C-CH<sub>3</sub>); H7: 4,17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H8: 4,05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3,92 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-); H10: 1,95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1,78 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H12: 1,52 (m, 4H; CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph); H13: 1,04(t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

## **M6E5**

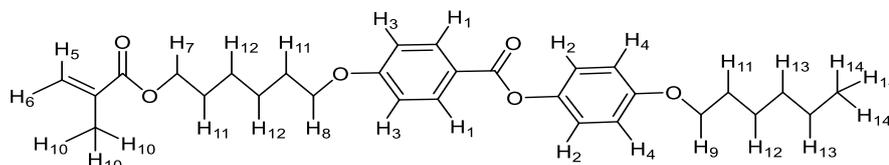
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi) benzoato de 4-pentiloxifenilo (M6E5):



**H1:** 8,13 (d, 2H, J=8,8 Hz, *o*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H2:** 7,10 (d, 2H, J=9,0 Hz, *p*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H3:** 6,96 (d, 2H, J=8,8 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-*o*); **H4:** 6,92(d, 2H, J=8,9 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-*p*); **H5:** 6,10 (s, 1H, *H*-C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); **H6:** 5,55 (s, 1H, *H*-C=C-CH<sub>3</sub>); **H7:** 4,17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H8:** 4,05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H9:** 3,96 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-); **H10:** 1,94 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); **H11:** 1,78 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H12:** 1,51 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H13:** 1,34 (m, 2H, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H14:** 0,91(t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

## **M6E6**

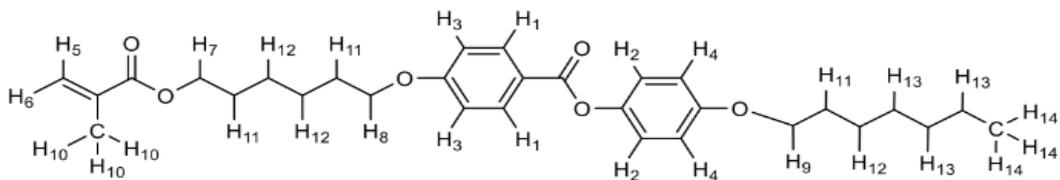
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi)benzoato de 4-hexiloxifenilo (M6E6):



**H1:** 8.13 (d, 2H, J=8.8 Hz, *o*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H2:** 7.10 (d, 2H, J=9.0 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); **H3:** 6.96 (d, 2H, J=9.0 Hz, *m*-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H4:** 6.92 (d, 2H, J=9.0 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); **H5:** 6.10 (s, 1H, (*trans*)*H*-C=C (CH<sub>3</sub>-)); **H6:** 5.56 (s, 1H, (*cis*)*H*-C=C (CH<sub>3</sub>-)); **H7:** 4.17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H8:** 4.05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); **H9:** 3.96 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-); **H10:** 1.95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C (CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); **H11:** 1.79 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H12:** 1.49 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H13:** 1.34 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); **H14:** 0.92 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

## **M6E7**

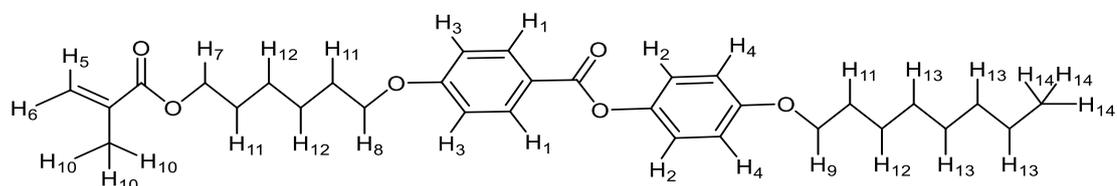
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi) benzoato de 4-heptiloxifenilo (M6E7):



H1: 8,13 (d, 2H, J=8,9 Hz, o-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7,09 (d, 2H, J=8,9 Hz, p-Ph-CO<sub>2</sub>-); H3: 6,96 (d, 2H, J=8,9 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-o); H4: 6,91(d, 2H, J=8,9 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-p); H5: 6,10 (s, 1H, H-C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H6: 5,56 (s, 1H, H-C=C-CH<sub>3</sub>); H7: 4,17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H8: 4,05 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3,96 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-); H10: 1,95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1,78 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H12: 1,51 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H13: 1,34 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-); H14: 0,91(t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

### **M6E8**

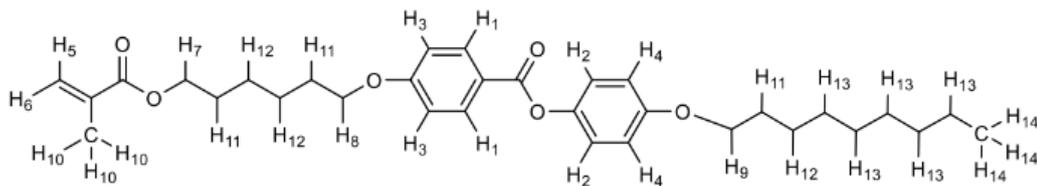
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoiloxi)hexil)oxi)benzoato de 4-octiloxifenilo (M6E8):



H1: 8.13 (d, 2H, J=8.3 Hz, o-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7.09 (d, 2H, J=9.5 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H3: 6.96 (d, 2H, J=10.1 Hz, m-Ph-CO<sub>2</sub>-); H4: 6.92 (d, 2H, J=8.5 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H5: 6.10 (s, 1H, (trans)H-C=C (CH<sub>3</sub>-)); H6: 5.56 (s, 1H, (cis)H-C=C (CH<sub>3</sub>-)); H7: 4.17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H8: 4.06 (t, 2H, -CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3.94 (t, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-); H10: 1.95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C (CH<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1.79 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H12: 1.51 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); H13: 1.25 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-); H14: 0.88 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

### **M6E9**

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoiloxi)hexil)oxi)benzoato de 4-noniloxifenilo (M6E9):

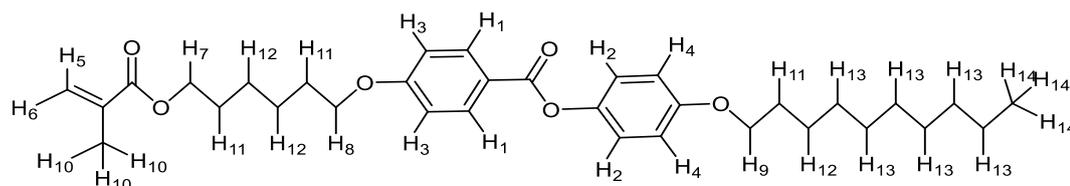


H1: 8.12 (d, 2H, J=8.5 Hz, o-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7.09 (d, 2H, J=8.5 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H3: 6.95 (d, 2H, J=8.8 Hz, m-Ph-CO<sub>2</sub>-); H4: 6.91 (d, 2H, J=9,0 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H5: 6.10

(s, 1H, (trans)**H-C=C** (CH<sub>3</sub>-); H6: 5.55 (s, 1H, (cis)**H-C=C** (CH<sub>3</sub>-); H7: 4.17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H8: 4.04 (t, 2H, -**CH**<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3.95 (t, 2H, Ph-O-**CH**<sub>2</sub>-); H10: 1.94 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C (**CH**<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1.79 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H12: 1.49 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H13: 1.31 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>- (**CH**<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-); H14: 0.89 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

### **M6E10**

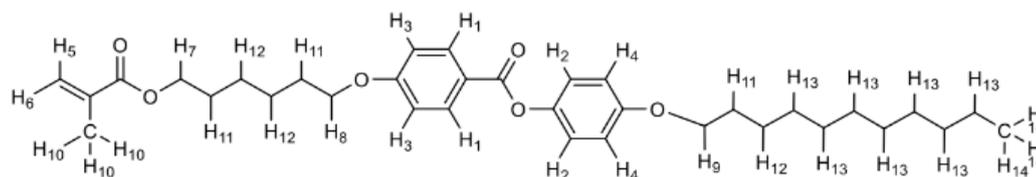
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoiloxi)hexil)oxi)benzoato de 4-decoxifenilo (M6E10):



H1: 8.13 (d, 2H, J=8.8 Hz, o-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7.10 (d, 2H, J=8.9 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H3: 6.96 (d, 2H, J=9.2 Hz, m-Ph-CO<sub>2</sub>-); H4: 6.92 (d, 2H, J=9.1 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H5: 6.10 (s, 1H, (trans)**H-C=C** (CH<sub>3</sub>-); H6: 5.55 (s, 1H, (cis)**H-C=C** (CH<sub>3</sub>-); H7: 4.17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H8: 4.05 (t, 2H, -**CH**<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3.93 (t, 2H, Ph-O-**CH**<sub>2</sub>-); H10: 1.95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C (**CH**<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1.78 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H12: 1.53 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H13: 1.27 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>- (**CH**<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-); H14: 1.04 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

### **M6E11**

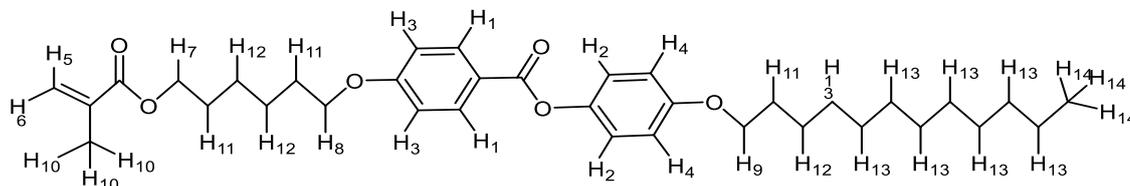
<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) de 4-((6-(metacrililoiloxi)hexil)oxi)benzoato de 4-undeciloxifenilo (M6E11):



H1: 8.12 (d, 2H, J=6.6 Hz, o-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7.09 (d, 2H, J=8.4 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H3: 6.96 (d, 2H, J=9.5 Hz, m-Ph-CO<sub>2</sub>-); H4: 6.92 (d, 2H, J=9.2 Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H5: 6.10 (s, 1H, (trans)**H-C=C** (CH<sub>3</sub>-); H6: 5.56 (s, 1H, (cis)**H-C=C** (CH<sub>3</sub>-); H7: 4.16 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H8: 4.04 (t, 2H, -**CH**<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3.94 (t, 2H, Ph-O-**CH**<sub>2</sub>-); H10: 1.95 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C (**CH**<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1.78 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H12: 1.48 (t, 6H, -CO<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H13: 1.24 (m, 14H, -CH<sub>2</sub>- (**CH**<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-); H14: 0.88 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

## **M6E12**

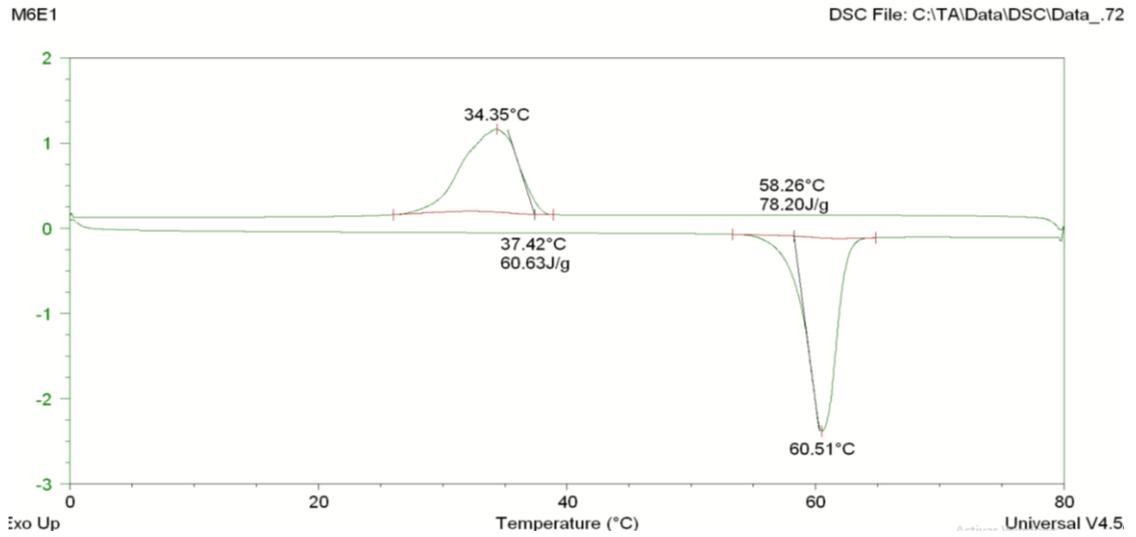
$^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) de 4-((6-(metacrililoixi)hexil)oxi)benzoato de 4-dodecoxifenilo (M6E12):



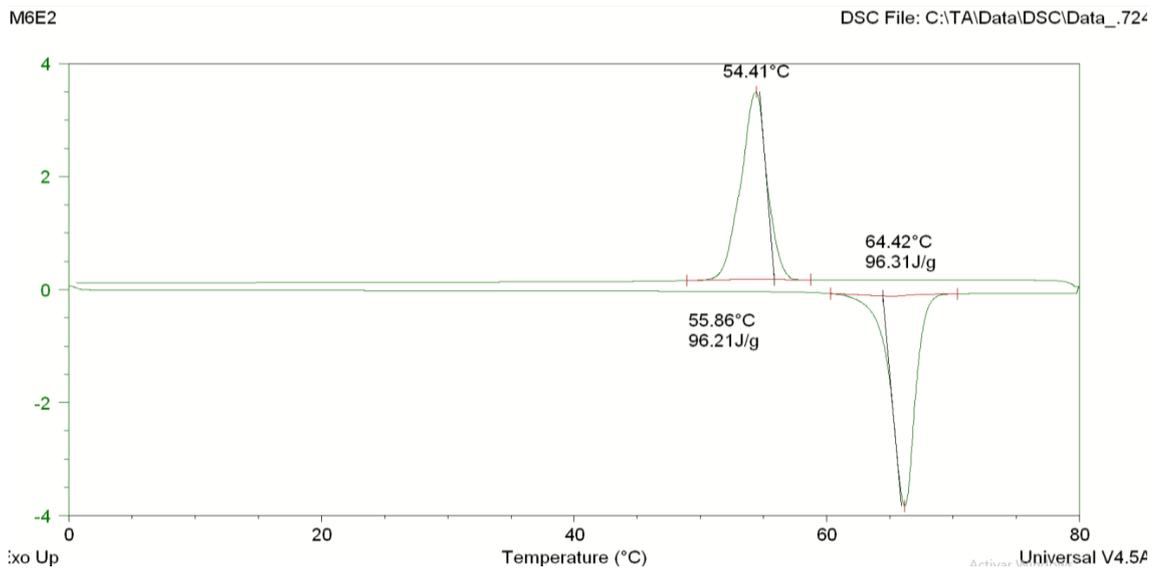
H1: 8.13 (d, 2H,  $J=8,8$  Hz, o-Ph-CO<sub>2</sub>-); H2: 7.09 (d, 2H,  $J=9$  Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-o); H3: 6.95 (d, 2H,  $J=8,8$  Hz, m-Ph-CO<sub>2</sub>-); H4: 6.91 (d, 2H,  $J=9,0$  Hz, -CO<sub>2</sub>-Ph-O); H5: 6.10 (s, 1H, (trans)**H**-C=C (CH<sub>3</sub>-); H6: 5.55 (s, 1H, (cis)**H**-C=C (CH<sub>3</sub>-); H7: 4.17 (t, 2H, -CO<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H8: 4.05 (t, 2H, -**CH**<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-); H9: 3.95 (t, 2H, Ph-O-**CH**<sub>2</sub>-); H10: 1.94 (s, 3H, H<sub>2</sub>C=C (**CH**<sub>3</sub>)-CO<sub>2</sub>-); H11: 1.78 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O-CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H12: 1.49 (m, 6H, -CO<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-; -**CH**<sub>2</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Ph-CO<sub>2</sub>-; Ph-O- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-**CH**<sub>2</sub>-); H13: 1.29 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>- (**CH**<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-); H14: 0.87 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>-**CH**<sub>3</sub>).

## 8.2 DSC

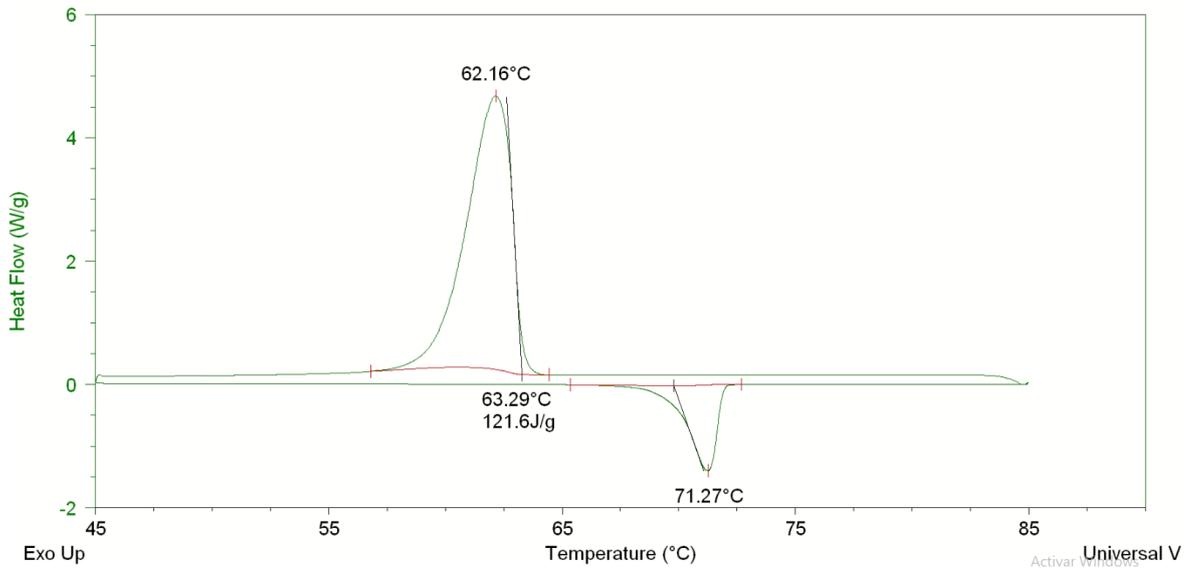
### M6E1



### M6E2



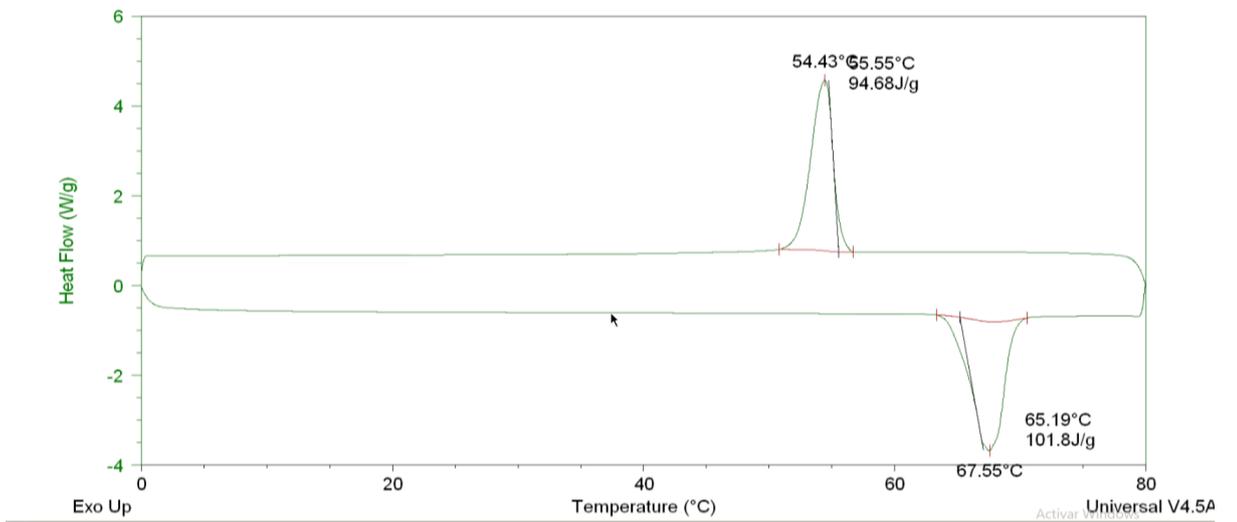
### M6E3



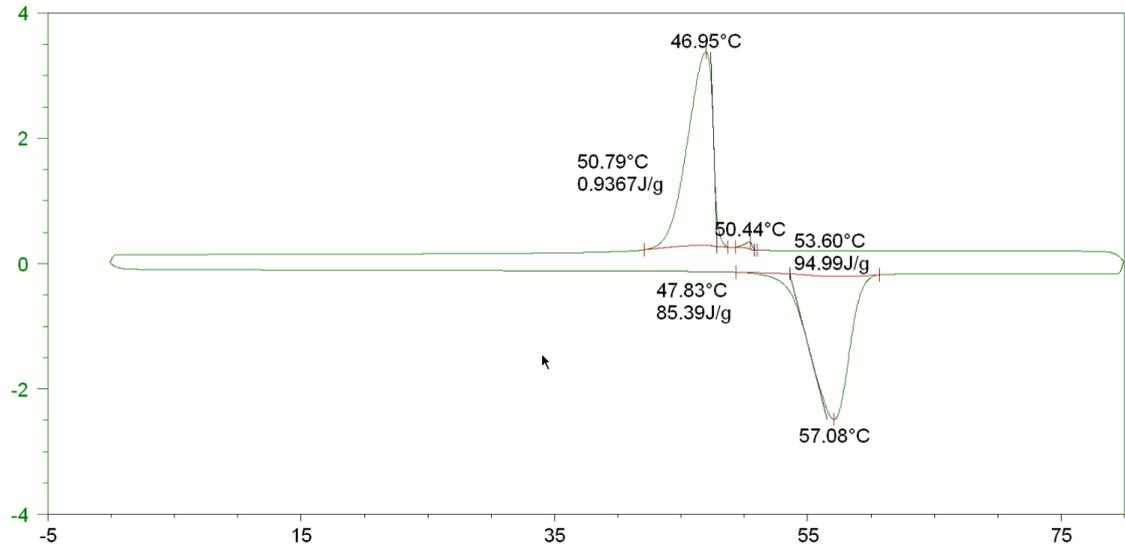
### M6E4

Sample: M6E4

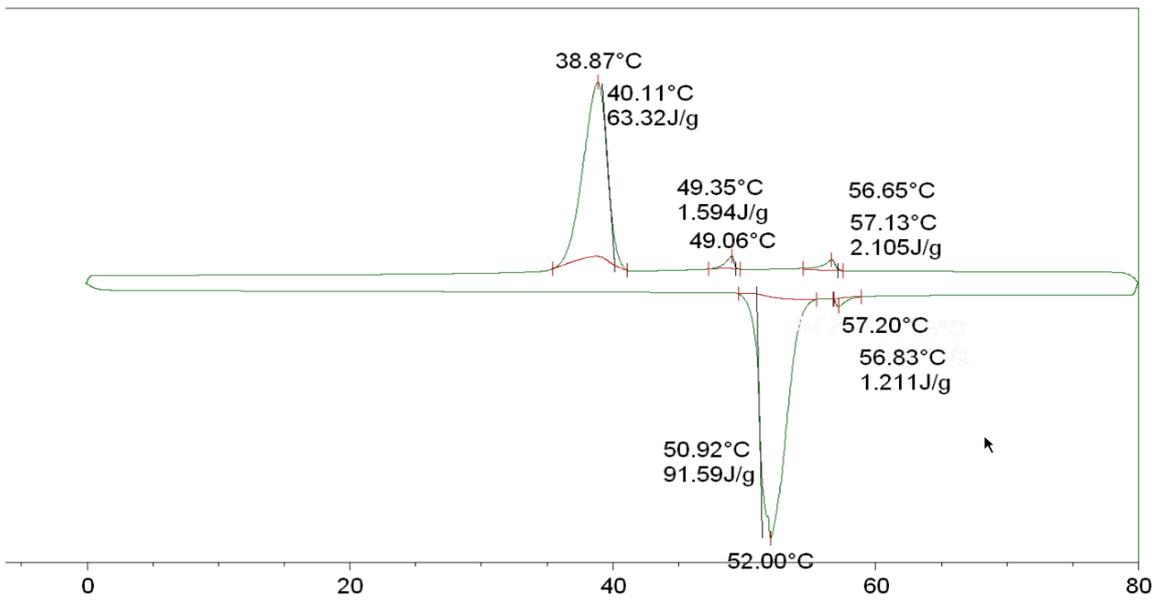
DSC File: C:\TA\Data\DSC\Data\_695



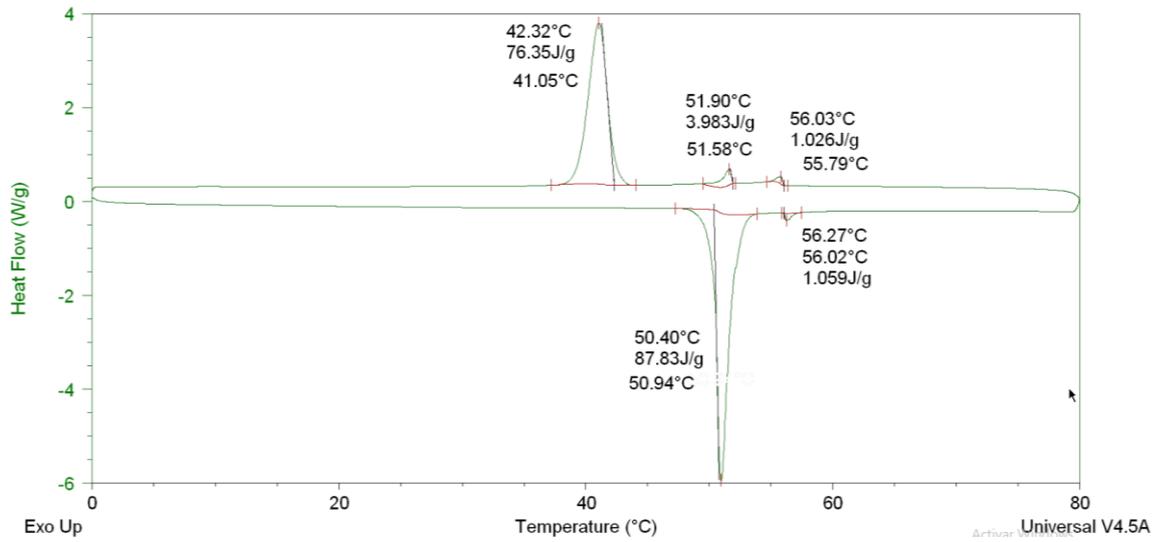
### M6E5



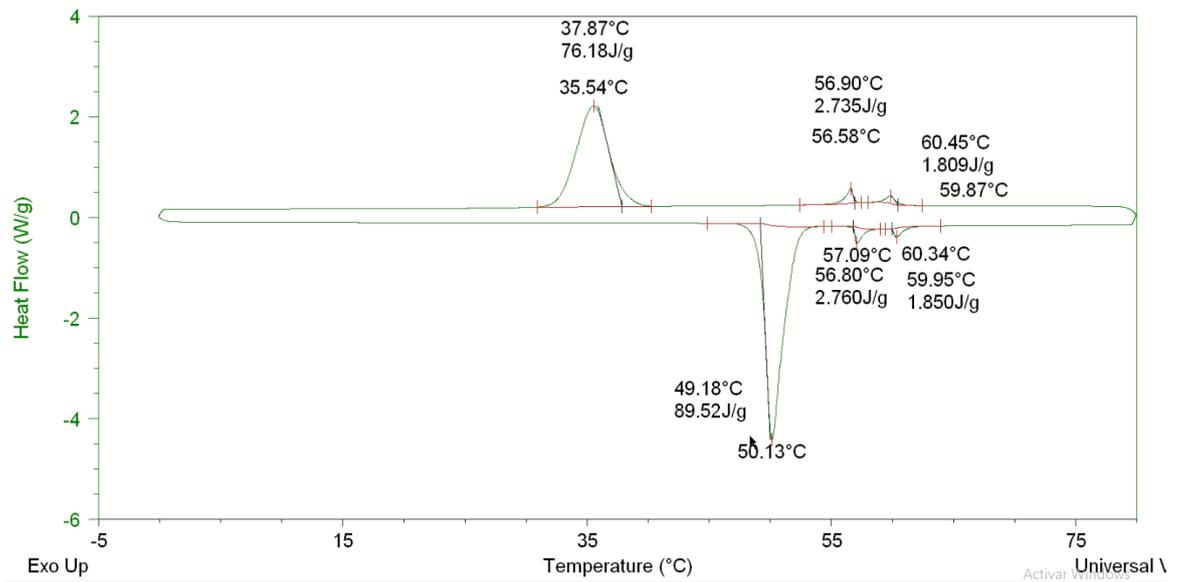
### M6E6



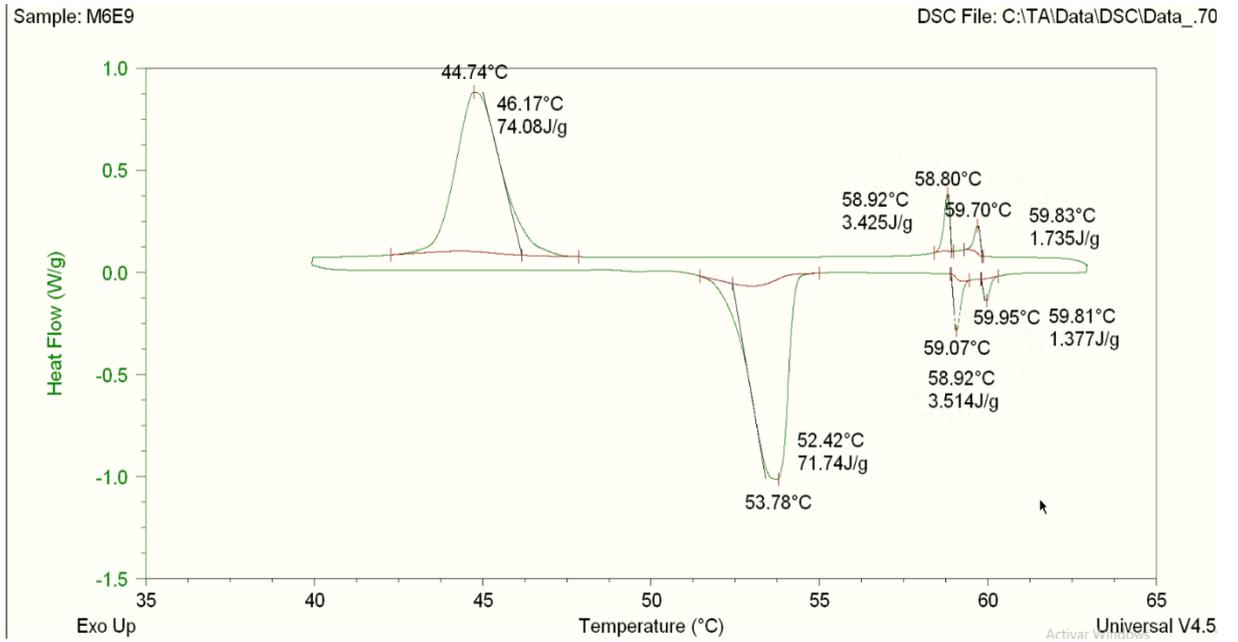
### M6E7



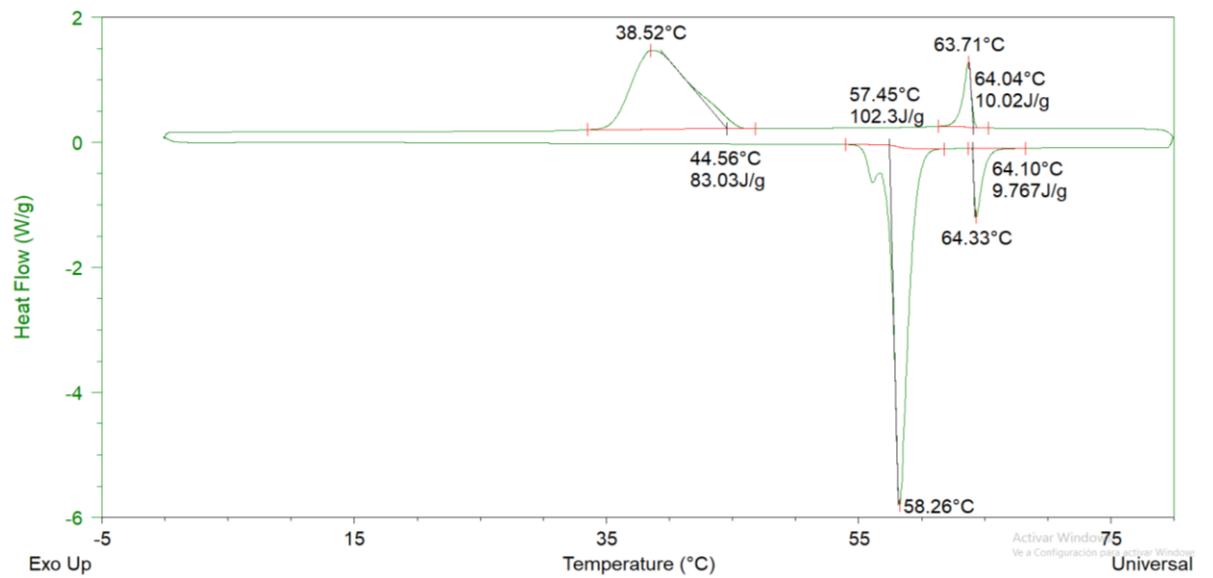
### M6E8



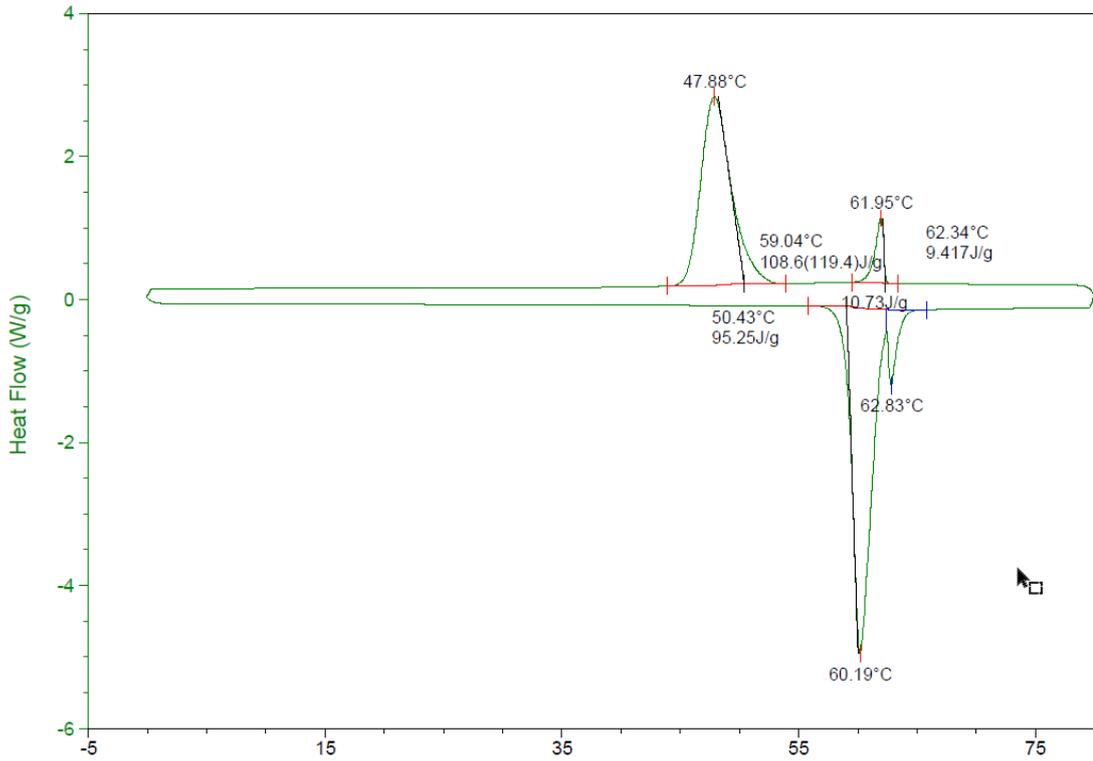
## M6E9



## M6E10



### M6E11



### M6E12

le: M6E12

DSC File: C:\Users\dell\_i5\_w10\Desktop\Carolina PM\DSC\Data\_683 M6E1.

