

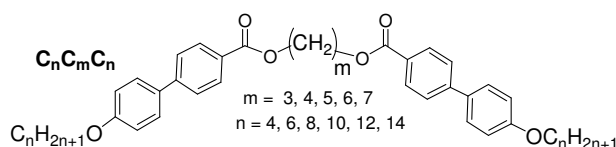
# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ORGÁNICOS NANOESTRUCTURADOS: DÍMEROS CRISTALINOS LÍQUIDOS

Tesista: Lic. Claudia M. Heggulustoy - Área II

Director: Dr. Raúl O. Garay. Área II - Departamento de Química. UNS

El objetivo central de este trabajo consiste en la síntesis y caracterización de las propiedades mesomórficas de estructuras diméricas no lineales donde los segmentos mesogénicos semirígidos están formados por unidades de bifenilo, o relacionadas con la unidad bifenilo, con el objeto de analizar las relaciones de estructura-propiedades.

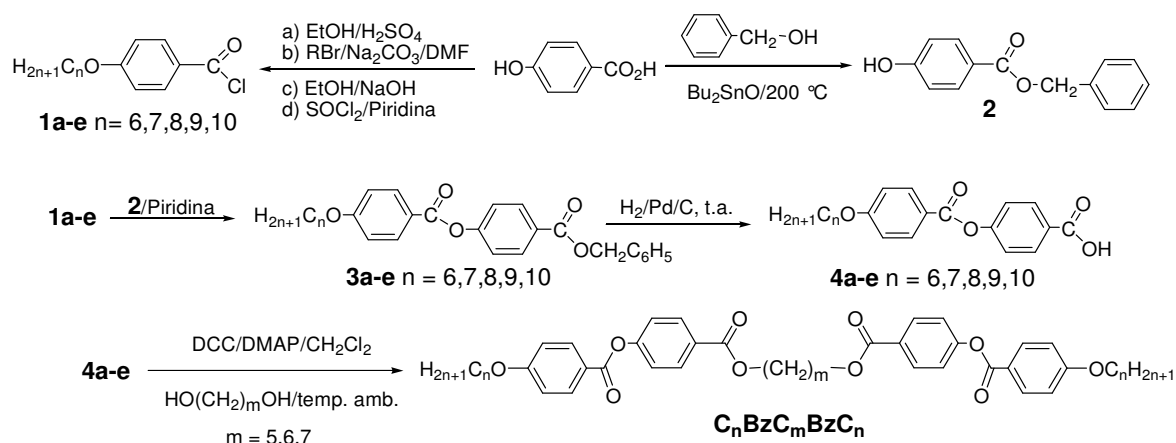
Anteriormente, se han sintetizado y caracterizado dímeros con gran estabilidad térmica del tipo  $C_nC_mC_n$  con grupos bifeniloicos. Estos dímeros presentan exclusivamente mesofases esmécticas en rangos de temperatura reducidos.



Es deseable ampliar el rango mesomórfico de estos dímeros disminuyendo sus temperaturas de fusión, o sea, extendiendo el rango hacia temperaturas ambientales. Por ello se eligió extender el grupo mesogénico mediante la introducción de un grupo éster entre ambos fenilos para proveer mayor flexibilidad conformacional al mesógeno y disminuir las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermesogénicas.

## Síntesis y caracterización de DCL simétricos, Serie I (Y = COO)

Los dímeros se sintetizaron de acuerdo con la siguiente ruta sintética:



Todos los intermediarios sintéticos y los dímeros fueron caracterizados por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , DSC, MLP y difracción de rayos X con temperatura variable.

A continuación se muestran las caracterizaciones de las transiciones térmicas y de las fases observadas en los dímeros  $\text{C}_n\text{BzC}_m\text{BzC}_n$ .

**Tabla 1.** Temperaturas de transición, entalpías, espaciamentos  $d$  de las mesofases y modelado molecular  $L/2$  de los dímeros  $\text{C}_n\text{BzC}_m\text{BzC}_n$ .

	Cr	SmC <sub>A</sub>	SmA	I	d	$L/2$ <sup>b)</sup>
$\text{C}_6\text{BzC}_5\text{BzC}_6$	•	71 [40,8]	(•)	109 [12,7]	•	24,05 24,5 <sup>c)</sup>
$\text{C}_7\text{BzC}_5\text{BzC}_7$	•	53 [33,0]	•	109 [18,8]	•	22,53 22,9
$\text{C}_8\text{BzC}_5\text{BzC}_8$	•	21 [4,5]	•	103 [17,4]	•	23,40 23,7
$\text{C}_9\text{BzC}_5\text{BzC}_9$	•	45 [59,7]	•	102 [19,8]	•	24,66 24,8
$\text{C}_{10}\text{BzC}_5\text{BzC}_{10}$	•	54 [59,0]	•	102 [22,2]	•	26,06 25,9
$\text{C}_6\text{BzC}_7\text{BzC}_6$	•	<-10	•	102 [20,0]	•	22,70 23,50
$\text{C}_8\text{BzC}_7\text{BzC}_8$	•	11 [16,0]	•	102 [22,2]	•	24,66 24,87
$\text{C}_6\text{BzC}_6\text{BzC}_6$	•	93 [51,4]	•	132 [19,1]	•	25,20 25,0
$\text{C}_7\text{BzC}_6\text{BzC}_7$	•	105 [84,1]	•	128 [22,3]	•	25,39 25,3
$\text{C}_8\text{BzC}_6\text{BzC}_8$	•	96 [67,1]	•	122 [15,3]	•	26,50 27,4
$\text{C}_9\text{BzC}_6\text{BzC}_9$	•	93 [75,5]	•	117 [19,1]	•	27,12 28,9
$\text{C}_{10}\text{BzC}_6\text{BzC}_{10}$	•	87 [72,3]	•	114 [14,5]	•	27,87 29,9

a) Las temperaturas de transición, ( $^{\circ}\text{C}$ ) y las entalpías, [ $\text{kJmol}^{-1}$ ] se midieron por DSC, mientras que los espaciamentos  $d$  ( $\text{Å}$ ) de las mesofases fueron obtenidos mediante RX con temperatura variable. b) Modelado molecular mediante AM1 de la conformación extendida. c) Modelado molecular mediante AM1 de la conformación plegada.

Se comprobó que la reducción de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  mediante la introducción de grupos éster entre los dos grupos fenilo no elimina la capacidad mesogénica ni la formación de estructuras laminares, y que el rango de las mesofases es amplio. Todos los dímeros presentan una mesofase. En el caso de los dímeros no lineales ( $m = 5$  y  $7$ ) es una mesofase anticlinal  $\text{SmC}_A$  (excepto el dímero  $\text{C}_6\text{BzC}_5\text{BzC}_6$  que forma una mesofase monotrópica  $\text{SmA}$ ) mientras que en el caso de los dímeros lineales ( $m = 6$ ) es una  $\text{SmA}$ . El espaciado laminar depende de la sumatoria de átomos de carbono,  $n + m + n$ , que forman parte de las cadenas terminales y del espaciador:

