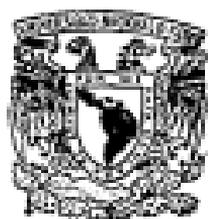


6
201



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis de nuevos derivados de
etinilbenzoatos y estudio de
algunas de sus propiedades



EXAMENADO Y APROBADO
POR LA FACULTAD DE QUÍMICA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C O
P R E S E N T A
REYNA ALICIA DIAZ CORTES FLORES

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

Objetivos	7
CAPITULO I	
Introducción	8
CAPITULO II	
Generalidades	11
2.1 Síntesis de alquinos	12
2.2 Reacciones de ácidos carboxílicos y ésteres	13
2.3 Cristales líquidos	15
2.3.1 Características generales	16
2.3.2 Clasificación	17
2.3.3 Estructuras comunes	19
2.4 Cristales líquidos poliméricos	20
2.4.1 Síntesis	20
2.4.2 Tipos de estructuras	20
CAPITULO III	
Antecedentes	24
3.1 Desarrollo histórico	25
3.2 Mesógenos estudiados	26
3.3 Síntesis	29
CAPITULO IV	
Parte Experimental	35
4.1 Esquema general de reacciones	36

4.2 Desarrollo experimental	37
4.2.1 Esterificación (I)	37
4.2.2 Sustitución nucleofílica	39
4.2.3 Hidrólisis	41
4.2.4 Esterificación (II)	42
4.2.5 Polimerización	45
4.3 Observación en el microscopio	46
CAPÍTULO V	
Resultados	50
5.1 Discusión de resultados	51
5.2 Conclusiones	54
APÉNDICE	55
BIBLIOGRAFÍA	63

OBJETIVOS:

- Sintetizar derivados del ácido estirilbenzoico (meta y/o para) con la fórmula general:



- donde R es butilo, pentilo, hexilo, ciclohexil-1-ol, fenilo y R' es hexilo y estilmetacrilato.

- Polimerizar los metacrilatos sintetizados.
- Efectuar observaciones de los compuestos en el microscopio de luz polarizada.

INTRODUCCION

CAPITULO I

INTRODUCCION

Recientemente han aumentado los estudios sobre la búsqueda de nuevos materiales orgánicos que pudieran tener aplicación en las industrias de alta tecnología como, por ejemplo, en la electrónica, la óptica, la optoelectrónica, etc. Entre ellos se encuentran los cristales líquidos poliméricos que contienen mesógenos¹ (sustancias capaces de formar una mesofase o fase intermedia después de fundirse o en solución)² polares en su cadena lateral y que responden a estímulos exteriores tales como luz, campos eléctricos y magnéticos, calor, etc. Al incidir luz sobre estos materiales experimentan una polarización y, en consecuencia, la luz emergente cambia su frecuencia o longitud de onda a $1/3$ o $1/2$ λ de la luz incidente.

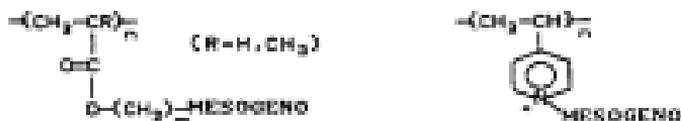
Existe un gran número de mesógenos. Estos son grupos químicos rígidos del tipo:



Los compuestos que se comportan como cristal líquido poseen un mesógeno al cual se unen uno o dos grupos flexibles, como un grupo alquilo de cadena larga y otro que facilite la

crystalización como, por ejemplo, un carboxilo.

Ya hay varios productos a nivel comercial de cristales líquidos poliméricos con mesógenos en la cadena principal. Los que tienen mesógenos en la cadena lateral son estudiados actualmente, de manera competitiva, por investigadores en países desarrollados. Los ejemplos típicos conocidos incluyen:



En el presente trabajo se ha escogido al grupo Tolano ($\text{p-C}_6\text{H}_4$) como mesógeno y se sintetizarán los ácidos carboxílicos de éste (meta y para) para después obtener sus ésteres correspondientes, tales como los *m* y *p*-fenilfenilbenzoatos de 2-metacrilatoetililo.

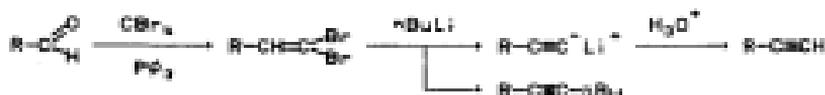
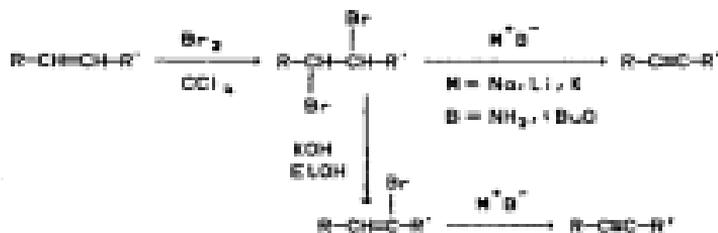
GENERALIDADES

CAPITULO II

GENERALIDADES

2.1 Síntesis de alquinos ^{2,3,4,5,6}

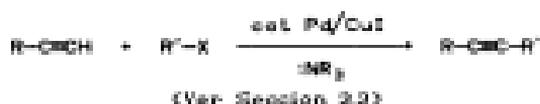
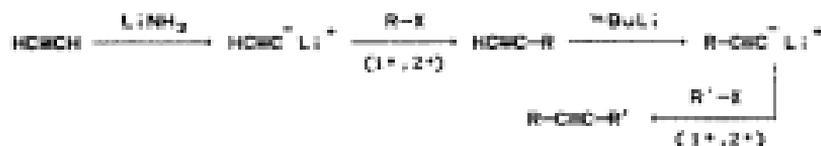
(a) Por reacciones de eliminación. Se parte de alquenos, mismos que se halogenan y posteriormente se deshidrohalogenan:



La siguiente reacción se emplea como protección de la triple ligadura:



(b) A partir de otros alquinos, por sustitución nucleofílica sobre un haluro de alquilo:



2.2 Reacciones de ácidos carboxílicos y ésteres^{2,3}

(a) Obtención de ácidos carboxílicos por hidrólisis en medio ácido o básico de haluros de ácido, amidas, ésteres y anhídridos:



X = halógeno, -NH₂, -OR y -OCO-R.

(b) Formación del cloruro de ácido



(c) Reacciones de esterificación, empleando ácidos carboxílicos, cloruros de ácido, anhídridos y éteres (transesterificación):



Reactividad: $\text{CH}_3-\text{OH} > \text{R}-\text{OH} > \text{R}_2\text{CH}-\text{OH} > \text{R}_3\text{C}-\text{OH} > \text{Ar}-\text{OH}$



(d) Hidrólisis de ésteres, en medio básico



2.3 Cristales líquidos²¹

Por regla general, la materia se encuentra en uno de tres estados convencionales de agregación: sólido, donde las moléculas o átomos constituyentes vibran en torno a posiciones fijas dentro del arreglo, sin poder rotar; líquido, en el que la rotación ya no está obstaculizada y no hay un orden en intervalos angulos y guesezo, en el cual las partículas se mueven libremente en todo el volumen de su contenedor, prácticamente sin restricción.

La fase que se encuentra entre los límites de un estado sólido y uno líquido isotrópico se conoce como cristal líquido (CL). También se le da el nombre de *mesofase* (que quiere decir fase intermedia) o *fase mesocrónica*. Los compuestos que poseen tal mesofase son llamados también *compuestos mesogénicos* o *mesogénicos*.

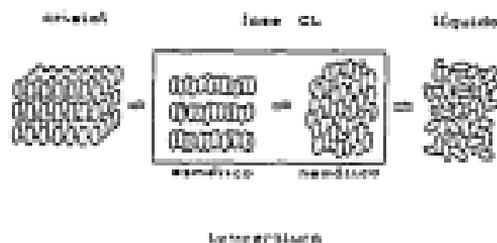


Figura 2.1 Fases de un cristal líquido termotrópico²²

2.3.1 Características generales⁴

Esta fase es el resultado de un orden orientacional de las moléculas constituyentes, en ciertos intervalos de temperatura, en estado fundido (CL termotrópicos, Fig. 2.13) o en solución (CL isotrópicos). Tal orden es suficiente para impartir algunas propiedades de sólido (birrefringencia, por ejemplo, V, pag. 17) en el fluido, mas las fuerzas de atracción no son tan grandes como para evitar que fluya.

La asociación de las moléculas en forma orientada es solo parcial. La naturaleza de las fuerzas intermoleculares es delicada, por lo que los CL son extraordinariamente sensibles a perturbaciones externas como cambios de temperatura, de presión, campos eléctrico o magnético y vapores extraños, así que pueden ser empleados, por ejemplo, para monitorear cambios ambientales (los CL colestéricos, por ejemplo, poseen una estructura helicoidal a lo largo de su eje que al incidir en ella luz polarizada, dependiendo de la temperatura, refleja cierta longitud de onda cambiando pues de color y constituyendo termómetros precisos).

Cuando una sustancia que muestra propiedades de CL se calienta, en el punto de fusión (T_m), el sólido cambia a un líquido turbio que, si se observó en un microscopio de luz

polarizada, se encuentra que en esta fase es fuertemente birrefringente, es decir, provoca doble refracción. Si se continúa el calentamiento se alcanza un segundo punto de transición, donde el líquido turbio se vuelve isotrópico y, en consecuencia, claro ópticamente (punto de aclaramiento, T_2). En este intervalo de temperaturas (V, Fig. 3.2) es estable termodinámicamente.

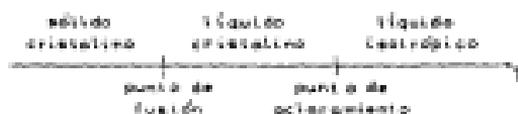


Figura 3.2 La fase de en la escala de temperaturas¹⁰

La mayoría de los CL son, químicamente, bastante estables a presión atmosférica y temperaturas dentro de su intervalo mesomórfico, salvo en el caso de bases de Schiff, que son sensibles a pequeñas cantidades de agua.

3.3.2 Clasificación¹⁰

Esta clasificación está basada en el orden posicional y orientacional que presentan las moléculas en la mesofase.

Fase nematica: Las moléculas están alineadas paralelamente entre sí, a lo largo de sus ejes. (V, Fig. 3.3). Muestra dos

modificaciones que difieren en contenido de energía, las cuales son *nemático-homotrópico* y *nemático-dibotánico*. Las fases nemáticas pueden adquirir una "superestructura" ópticamente activa, es el caso de moléculas con simetría especular o de mezclas racémicas donde predomina la forma *d* o la *l* llamándose *mesofase nemático-quiral (colostérica)* (V. Fig. 3.3).

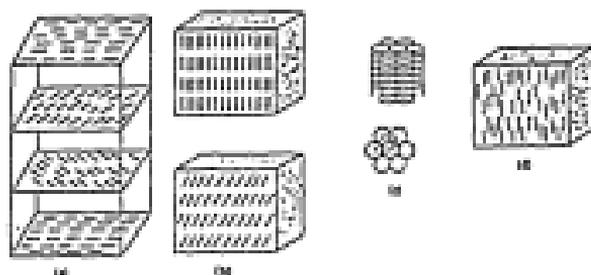


Figura 3.3 Estructuras mesofásicas: colostéricas: (homotrópicas A (sup.), nemáticas C (inf.); dibotánicas: (dibotánicas (sup.), B)

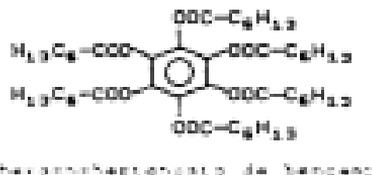
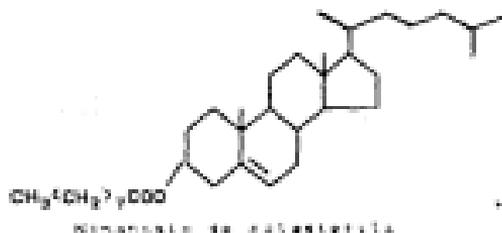
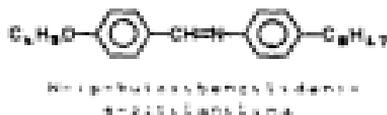
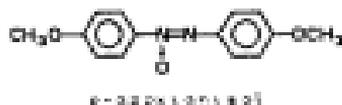
Fase esméctica: Muestra un mayor grado de orden (2D o tridimensional) que semeja más a cristales sólidos (V. Fig. 3.3). Hay también varios tipos de mesofases esmécticas: A, B, C, D, E, F, G, H... Generalmente son más viscosas que las nemáticas.

Fase discótica: Sólo se mencionará que en esta fase los planos moleculares son paralelos (V. Fig. 3.3).

Su síntesis no es diferente, en principio, a la de compuestos semejantes que no formen mesofases. Sin embargo, las demandas extra de pureza requieren, generalmente, de un alto grado de especificidad de las reacciones empleadas, tal que no se formen subproductos (no mesogénicos), por lo que es necesario partir de materias primas con alta pureza.

2.3.3 Estructuras comunes²

A continuación se muestran algunos ejemplos de compuestos que presentan comportamiento mesofásico (nemático, esméctico, colesterico y discótico, respectivamente):



2.4 Cristales líquidos poliméricos

2.4.1 Síntesis⁵

La síntesis de cristales líquidos poliméricos (CLP) involucra la combinación de unidades mesogénicas con cadenas poliméricas y puede efectuarse en dos formas: los mesógenos se incorporan a la cadena principal, o bien, a cadenas flexibles del polímero, como grupos laterales. En los últimos, los grupos mesogénicos se unen vía un espaciador flexible, ya que sin estos, en raras ocasiones presentan el fenómeno de cristalinidad líquida. La mayoría de los polimetacrilatos y poliacrilatos se preparan vía radicales libres, pero también se ha intentado la polimerización aniónica y por transferencia de cadena. Para poliésteres, se emplean reacciones de policondensación y, para algunos poliésteres alifáticos, polimerización por apertura de anillo.

2.4.2 Tipos de estructuras⁵

Los CLP presentan diferentes tipos de estructuras geométricas (V. Fig. 2.43). Además, la razón del número de mesógenos por unidad repetitiva es variable. Igualmente, los mesógenos pueden encontrarse tanto en la cadena principal como en cadenas laterales, dentro del mismo CLP.

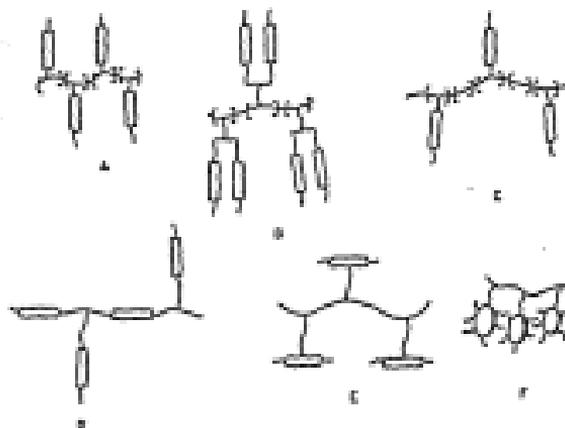
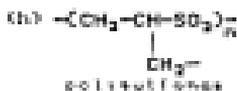
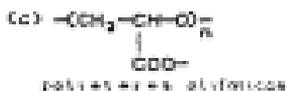
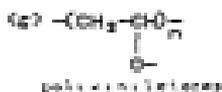
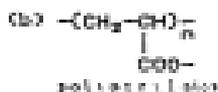
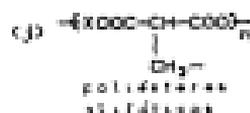
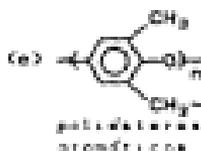
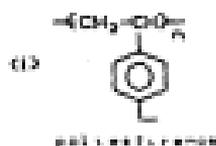
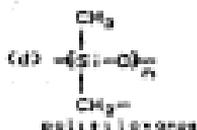


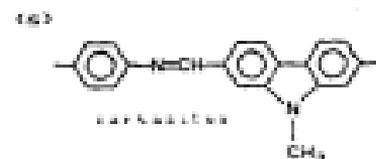
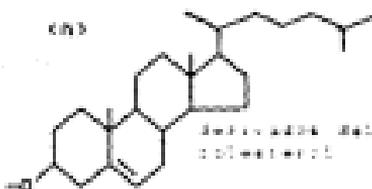
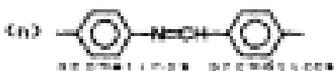
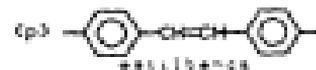
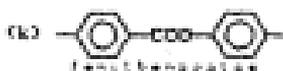
Figura 3.4 Diferentes posibilidades para la unión de mesógenos a cadenas poliméricas (2)

Las cadenas poliméricas más comúnmente empleadas son las siguientes:

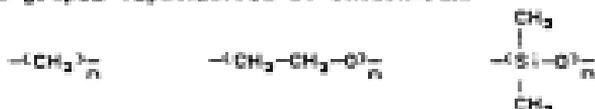




Los mesógenos generalmente son:



Y entre los grupos espaciadores se encuentran:



Los CL son usados⁹ ampliamente en pantallas, por ejemplo, en relojes digitales, calculadoras, televisiones, etc. Otras aplicaciones incluyen sensores de radiación y presión, interruptores ópticos, cerrojos y en termografía.

Los CLP son importantes en la fabricación de fibras ligeras, altamente resistentes a la temperatura.

También parecen jugar un papel importante en la estructura y función biogénica del tejido vivo, donde su combinación característica de orden y movilidad (fijo) está particularmente adecuada a procesos vitales.

ANTECEDENTES

CAPITULO III ANTECEDENTES

3.1 Desarrollo histórico^{1,4,8}

Los cristales líquidos de bajo peso molecular se conocen desde hace alrededor de 100 años, mientras que los cristales líquidos poliméricos han adquirido importancia en los últimos 30 años.

Su descubrimiento se debe a F. Reinitzer (1888), quien se percató de un destello momentáneo de luz azul al enfriar benzoato de colesteroilo, después de fundido. Para observar estos fenómenos que presentan los CL, es importante el uso de la microscopia de luz polarizada. O. Lehmann (1904) construyó un microscopio de luz polarizada especial con platina de calentamiento y aparato de proyección.

El primer reporte hecho sobre un material birrefringente, la mielina, fue hecho por E. Vireow y C. Mettenheimer. Mas adelante continuo va la investigación sobre cristales líquidos del tipo esterés de colesteroilo, prazoisianisid (por F. Vallerant) y esterés de ergosterilo (por P. Gaultier).

La clasificación y terminología aplicadas a los CL se debe, casi en su totalidad, a las observaciones de G. Friedel en el microscopio. Más recientemente, E. Sackmann y sus colaboradores investigaron texturas y diagramas de fases.

Por otro lado, el reconocimiento inicial de la existencia de CLP fue hecho para polipeptidos de origen tanto biológico como sintético (1950, como el poly-benzil-L-glutarato). Se encontró que formaban organizaciones de CL en diferentes disolventes (liotrópicos).

Empresas como Du Pont y Alzo desarrollaron la producción de poliamidas aromáticas que presentaban este comportamiento, en forma de fibras de sorprendente fuerza.

Poco tiempo después se descubrieron los CLP termotrópicos, aunque tiempo antes ya habían sido patentados CICI y Carborundum Co.) Algunos políesteres que mostraban este comportamiento.

3.2 Mesógenos estudiados²

En esta parte se presenta una colección de mesógenos que muestran estructuras tipo:

Fases nefróticas:

p-p'-azoxianisol (PPA)



p-p'-azoxifenetol (PAT)



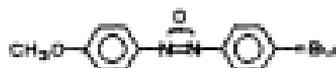
p-metoxibencilide o p-n-butilanilina (MBBA)



p-etoxibencilide o p-n-butilanilina (EBBA)



p-metoxi-p'-n-butill-azobenceno (mesela)



antiliden-p-amino-fenilacetato (APAPA)



p-metoxibencilide o p-oxibutilanilina



Fases eméticas:

p-azobenzato de etilo



p-azoxicinamato de etilo



p-clorobenciliden-p'-
n-octiloxianilina (CBOA)



p-p'-di-n-dodeciloxi-
azobenceno



Compuestos tipo sales:

fenilacetato de sodio



difenilacetato de sodio



dibencilacetato de sodio



Hay una demanda constante en la síntesis de cristales líquidos, donde se combinan puntos de fusión muy bajos y puntos de aclaramiento altos.

3.3 Síntesis⁴

La estructura molecular que se más frecuentemente encontrada en los CL presenta grupos aromáticos con dobles o triples

enlaces, lo que favorece la facilidad de distorsión electrónica.

Para que las interacciones dipolo-dipolo se vean favorecidas, la molécula debe contener grupos polares y/o ser altamente polarizable.

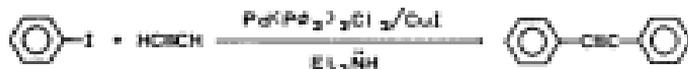
Las moléculas nematogénicas o esmetogénicas más comunes⁴ son del tipo:



donde A y B pueden ser: $=R$, $=O-R'$, $=O-R$, $=O-R'$, $=O-R$, $=OOC-R'$, $=O-R$, $=COO-R'$, $=OOC-R$, $=OOC-R'$, $=CN$, varios; $=NO_2$, varios.

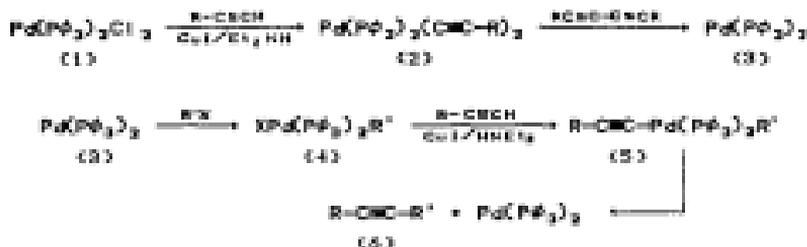
X	Nombre de la serie
$-CH=N-$	bases de Schiff
$-N=N-$	diazo-compuestos
$-N=N-$ O	azoxi-compuestos
$-CH=CH-$	estilbenos
$-C=C-$	tolanos
$-OOC-$	ésteres
$-$	bifenilos

Con respecto a los trabajos hechos anteriormente sobre compuestos acilénicos, aquí se presenta una reacción¹⁰ característica, para la obtención de Tolano:

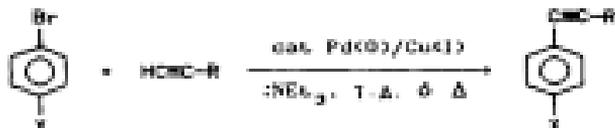


El CuI se adiciona a la mezcla del catalizador de paladio y el benceno en dietilamina, contenidos en un matraz equipado con un tubo de entrada de gas y agitación magnética. Se pasa una corriente lenta de acetileno, durante 6 horas, a temperatura ambiente, en atmósfera de nitrógeno. Se destila la amina residual a presión reducida y se adiciona agua. Se extrae la mezcla con benceno y se elimina el catalizador por cromatografía en columna. Se recristaliza el difenilacetileno de etanol.

En este mismo trabajo se propone un mecanismo (ver página siguiente) en el que el catalizador de paladio (1) reacciona con el alquino dando el derivado (2) que se reduce, produciendo un diacetileno y $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_2$. Este último se oxida en presencia del haluro de arilo dando otro complejo (4), que reacciona con el alquino terminal dando el compuesto (5), que finalmente regenera el complejo (3) y produce el derivado acilénico (6).



Por otra parte, Singh y Just¹⁰ reportaron reacciones de este tipo, en atmósfera de nitrógeno, empleando como catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{Cu}_2\text{Br}_2^{\cdot-}$



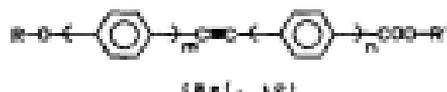
Y se han reportado¹¹⁻¹³, además, $\text{Pd}(\text{AcO})_2/\text{PPh}_3$, $\text{PdCl}_2/\text{PPh}_3/\text{CuI}$ y $\text{Pd}(\text{AcO})_2/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PPh}$.

Otra ruta para la síntesis de tolanos¹⁴ consiste en tratar ioduros de arilo con acetiluros cuprosos, calentando a reflujo en piridina, en atmósfera de nitrógeno:





R¹ = C₁₋₁₀ alquilo
 R² = C₁₋₁₀ alquilo, alquiloxi
 X = CH₂-CH₂ o enlace sencillo
 Δ = H, F



R = C₂₋₁₈ alquilo
 R' = grupo opticamente activo
 n,m = 1,2



R = C₂₋₁₀ alquilo
 R¹ = C₁₋₁₀ alquilo o alquiloxi

Se han sintetizado últimamente diversos poliacrilatos que presentan comportamiento de CL y entre los que se encuentran compuestos²¹ como:



con los que se han realizado investigaciones con espectroscopia IR sobre procesos de orientación de estos polímeros en un campo eléctrico.

Son de interés las propiedades ópticas no lineales, mismas que presentan CLP nuevos²² del tipo:



PARTE EXPERIMENTAL

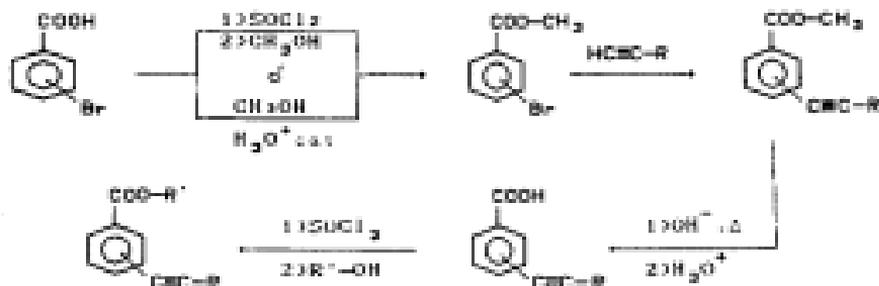
CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Las mediciones de punto de fusión se efectuaron en un aparato Fisher-Johns; los espectros de RMN, en un espectrómetro de resonancia magnética protónica, modelo EM 390 Varian; los espectros de infrarrojo en un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier, modelo 1620 Perkin-Elmer y las observaciones se realizaron en un microscopio de luz polarizada Olympus modelo BNSP con platina de calentamiento Leitz Weizlar.

4.1 Esquema general de reacciones

Se eligió la siguiente ruta sintética, ya que se dispone del catalizador $Pd(PPh_3)_4Cl_2$.



NOTA: Los sustituyentes en el anillo aromático están en mézcla en pureza.

4.2 Desarrollo experimental

4.2.1 Esterificación (I)

Esta reacción se llevó a cabo a través de dos vías distintas. Una de ellas fue la obtención del cloruro del ácido p-bromobenzoico. En un matraz bola provisto de agitación magnética y adaptado con salida de gases hacia una solución concentrada de hidróxido de sodio, se colocó cloruro de tionilo en exceso (aproximadamente 90 ml por cada 50g de ácido benzoico). Se adicionó 0.25 mol del ácido y se mantuvo agitando de 4 a 7 horas, a reflujo.



NOTA: En todas las reacciones se emplearon disolventes y reactivos destilados.

Se destiló a presión reducida el cloruro de tionilo excedente, recibido en un baño de nitrógeno líquido. Finalmente se adicionó una mezcla de trietilamina (0.3 mol) y metanol (4.5 mol), refluendo de 3 a 6 horas.



El compuesto final es soluble en el medio, por lo que se separó el precipitado y se evaporó el metanol. El producto se

laró repetidas veces con agua, para quitar lo que quedó de sal de trietilamina. Punto de fusión: 70°C. Rendimiento: 93.87%.

Otro método fue, sencillamente, esterificar con metanol, mismo que funge como disolvente (150ml por 50g de ácido benzoico), en presencia de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico concentrado (alrededor de 1.5 ml por cada 50g del ácido), ambos contenidos en un matraz bola, con agitación magnética. Se adiciona poco a poco el ácido benzoico, refluendo por un par de horas.



Se evaporó el metanol y el producto fue lavado con agua. Punto de fusión: 70°C. Rendimiento: 96.38%.

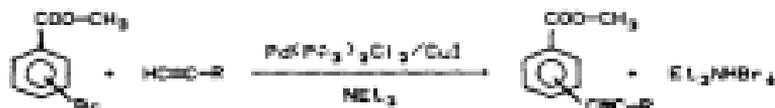
La obtención del derivado meta se efectuó partiendo de cloruro de 3-bromobenzóilo que se adicionó (0.25 mol) lentamente, con ayuda de un embudo de separación, a una mezcla de trietilamina (0.3 mol) y metanol (4.5 mol), contenida en un matraz bola enfriado con baño de hielo/agua, agitando constantemente, de 3 a 4 horas.



Se separó el precipitado y se evaporó la solución. Se lavó el producto con agua. Punto de fusión: 28°C Rendimiento: 50%.

4.2.2 Sustitución nucleofílica

Se efectuó esta reacción en condiciones anhidras. El yoduro cuproso (1.5% mol) y el dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (0.5% mol) se adicionaron a una solución de trifenilfosfina (1% mol), 0.12 mol del compuesto acetílenico $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$ (donde R = n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, ciclohexilol y fenilo) y el benzoato de metilo (0.1 mol), en trietilamina (0.25 mol) y piridina (0.5 mol), ambas destiladas, contenidos en un matras bola equipado con agitador magnético y tubo de entrada de gas (atmósfera de nitrógeno). Se dejó a reflujo por 4-10 horas.



Se filtró el precipitado que se formó y se destiló a presión reducida el disolvente. Se agregó una solución diluida de ácido clorhídrico, agitando vigorosamente. Se extrajo el compuesto crudo con éter. En algunos casos se continuó con la hidrólisis del éster sin purificarlo y en otros se realizó cromatografía en

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

columna (empleando gel de sílice), con hexano/cloroformo 1 a 9. En las cromatoplaques se obtuvo una sola marca. Los compuestos purificados fueron:



RMN (ppm): T, 0.9, 3H; M, 1.4, 6H; T, 2.4, 2H; S, 2.6, 3H;
 D, 7.6, 4H. (Disolvente: CDCl_3). Espectro No. 5.

IR (cm^{-1}): 2932.3, 2861.4, C-H sat: 2236.9, C=C: 1729.9,
 C=O: 1696, 1506.2, C=C ar: 1435.9, 1371.9, CH_2 ,
 CH_3 : 1279.5, 1109.5, C-O: 1176.1, R-COO- CH_3 :
 768.9, disuelt. (KBr). Espectro No. 15.



RMN (ppm): T, 0.9, 3H; M, 1.4, 6H; T, 2.3, 2H; S, 2.7, 2H;
 D, 7.5, 4H. (CDCl_3). Espectro No. 7.

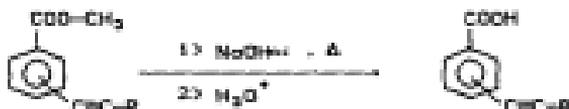
IR (cm^{-1}): 2952.8, 2931.1, 2857.9, C-H sat: 2236.5, C=C:
 1724.7, C=O: 1696.4, 1507.2, C=C ar: 1435.4,
 1376.1, CH_2 , CH_3 : 1274.8, 1109, C-O: 1175.1,
 R-COO- CH_3 : 769.7 disuelt: 720 (CH_2)n. (KBr).
 Espectro No. 16.



RMN (ppm): S, 3.6, 3H; M, 7.2, 2H; D, 7.66, 4H.
 (CDCl_3). Espectro No. 1.

4.2.3 Hidrólisis

Los metilésteres se sometieron a una hidrólisis básica, a aproximadamente 70°C, en una solución acuosa de hidróxido de sodio (100% de exceso), durante 5-7 horas. Se filtró esta solución y se extrajo con éter los compuestos neutros remanentes. Se eliminó coloración (en su caso) empleando carbón activado. El ácido se recuperó por precipitación del mismo



agregando una solución diluida de ácido carbédrico, agitando constantemente, hasta pH suficientemente ácido para asegurar la completa precipitación. Prolongando el calentamiento a tiempos mayores de 18 horas aumentaron los rendimientos.



RMS (ppm): T, 0.03, 3H; M, 153, 4R; T, 2.4, 2H; S, 6.0 COOH
 (int. D₂O): BD, 7.6, 8H (contaminación con ac.
 4-bromobenzoico). (CDCl₃). Espectro No. 4.

IR (cm⁻¹): 3200-3000, OH; 2950, 2920, C-H vas.; 2220, C≡C;
 1676, C=O; 1600, C=C ar; 1420, CH₂; 1320-1280
 COOH dimer; 740, disust. (KBr). Espectro No. 18.



p-128-C

(Rend: 11.95%)

RMN (ppm): T. 0.83, 3H; M. 1.16, 4H; T. 2.1, 2H; DD. 7.36, 4H; S. 9.9, COOH (int. D_2O). ($CDCl_3$). Espectro No. 6.



p-125-C

(Rend: 22.75%)

RMN (ppm): T. 0.86, 3H; M. 1.4, 6H; T. 2.36, 2H; DD. 7.6, 5H; S. 10.56, COOH (int. D_2O). ($CDCl_3$). Espectro No. 8.

IR (cm^{-1}): 2930.9, 2930.6, C-H sat.; 2201.1, $C\equiv C$; 1690, $C=O$; 1605, $C=C$; 1423.7, CH_2 ; 1329-1280, COOH diamet.; 720, $(CH_2)_n$. (KBr). Espectro No. 19.



p-104-C

(Rend: 92.5%)

RMN (ppm): M. 1.66, 10H; S. 4.26, COH; DD. 7.7, 4H. ($CDCl_3$). Espectro No. 9.

IR (cm^{-1}): 3600-3100, OH; 2936.2, 2859.1, C-H sat.; 1691.6, $C=O$; 1605.9, $C=C$ ar.; 1416, CH_2 ; 770.9 diamet. (KBr) Espectro No. 17.

4.2.4 Esterificación (11)

Se sintetizó el cloruro del ácido (V. Secc. 4.2.3) y, después de destilar el cloruro de bencilo precedente, se adiciona

0.2 mol del alcohol (destilado), agitando. Se agregó trietilamina (0.5 mol) lentamente y se adaptó el matraz al tubo de salida de gases hacia la solución de hidróxido de sodio. Se dejó reaccionando por varias horas.

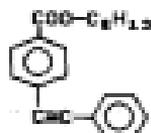


Se separó el precipitado y se agregó agua, agitando vigorosamente. Se extrajo el producto crudo con diclorometano y se lavó varias veces más con agua, empleando un embudo de separación. Se eliminó la coloración con carbón activado. La cromatografía da dos marcas.



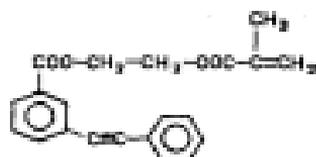
líquido (Rend: 55.6%)

RMN (ppm): T, 0.9, 3H; M, 1.6, 8H; T, 4.23, 2H; M, 7.2, 5H; M, 7.2, 1H (posible contaminación con n-hexano); M, 7.36-8.06, 4H. (CDCl₃). Espectro No. 9.



líquido (Rend: 53.14%)

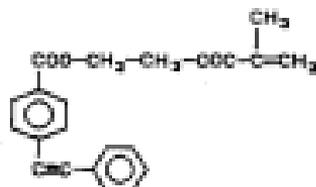
IR (cm⁻¹): 2930, 2858, C-H sat; 2218, C≡C; 1727, C=O; 1498, 1488, C=C ar; 1468, 1380, CH₂, CH₃; 1288, 1104, C-O; 757, diast. (KBr). Espectro No. 12.



P.f.: 49°C

(Rend: 48,73%)

RMN (ppm): S, 1,65, 3H; S, 4,2, 4H; D, 5,46, 2H; M, 6,96.

SE: Ms, 7,56-7,86, 4H, (CDCl₃). Espectro No. 10.IR (cm⁻¹): 3080, 3033, C-H insat.; 2954, 2923, C-H sat.; 1724,C=O; 1639, CH₂=O; 1599, 1491, C=C ar.; 1445, 1399,CH₂, CH₃; 1247-1144, C-O, (CDCl₃). Espectro No. 14.

P.f.: 56°C

(Rend: 66,48%)

RMN (ppm): S, 1,95, 3H; S, 4,52, 4H; D, 5,85, 2H; S, 7,42,

SE: DD, 7,93, 4H, Espectro No. 11.

En ocasiones se tuvo la presencia de un compuesto, derivado posiblemente de una reacción de dimerización incompleta del ácido p-feniletinilbenzoico, dando origen a la formación del anhídrido correspondiente (soluble en dimetilsulfóxido).



p.f. 202°C

RMN (ppm): S, 5,93, H₂O; M, 7,26, SE: DD, 7,7, 4H, (en DMSO)

IR cm^{-1} : 3046, C-H (est); 2328, C≡C; 1788, 1759, C=O; 1602, 1492, C=C ar; 1291, 1077, C-O; 752 disust. (KBr). Espectros 2 y 13.

4.2.5 Polimerización

(i) En un tubo cerrado conteniendo el monómero se sometió a diferentes dosis de radiación y: 4.5, 9.8, 14.6 y 20 Mrads. Se encontró que en esta forma no tuvo lugar la polimerización pues se recuperó el monómero prácticamente en su totalidad.

(ii) También se llevó a cabo polimerización por radicales libres empleando como iniciador azobisisobutironitrilo (AIBN). Una pequeña cantidad del monómero se disolvió en una solución de AIBN 0.03M en benceno. Esta solución se vertió en un tubo que se conectó a una bomba de vacío (con trapo), empleando una llave de paso. El tubo se sumergió en un baño de hielo seco/acetona, manteniendo cerrada la llave de paso. Después de congelada la solución se abrió la llave para aplicar vacío, durante 30-40 segundos. Se cerró y se sumergió el tubo en agua caliente hasta descongelar la solución, agitando constantemente. Finalmente se metió de nuevo en el baño de hielo seco/acetona y se repitió todo este proceso varias veces. Se selló el tubo con calor y se metió en un baño de agua a 60°C, para promover la

polimerización, hasta observar algún cambio aparente en la viscosidad de la solución. Se mantuvo el calentamiento durante 24 horas; finalmente se vertió la solución en 150 ml de metanol para precipitar el polímero formado, separándolo del monómero remanente (que queda disuelto). Se obtuvo un polvo blanco (95% rend.) soluble en THF. P.F.: 180°C (después de enfriar se vuelve amorfo).

(III) Se sometió también una solución benzénica del monómero y AIBN, preparada en las mismas condiciones, a una dosis de radiación de 10 Mrads. Se precipitó el polímero en metanol. Rendimiento: 95%.

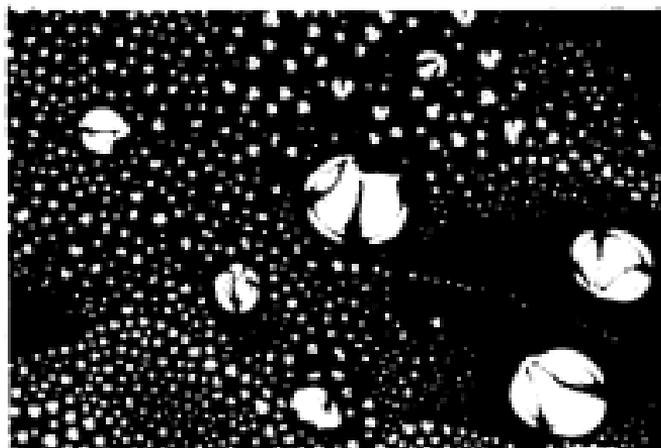
4.3 Observación en el microscopio

Se encontró que sólo los ácidos benzoicos sustituidos en para con halógenos de cadena larga presentaban el fenómeno de cristalinidad líquida. Se tomaron fotografías a diferentes temperaturas (107, 112 y 118°C respectivamente, ver página 48; y algunas otras de diferentes zonas, página 49).

La velocidad de polimerización de los metacrilatos depende del tamaño de la cadena, conforme este aumenta la velocidad disminuye puesto que cada vez presenta menor movilidad el

radical formado, además de que empiezan a adquirir importancia los factores de impedimento estérico y para el caso del monómero sintetizado, la cadena del grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}-$ es rígida y, además, ya no es lineal. En estado sólido es posible que el acompañamiento entre las moléculas del monómero sea tal que los grupos vinílicos estén muy alejados como para poder permitir la polimerización.





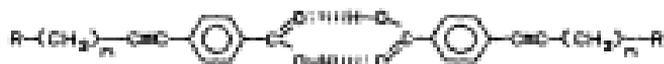
RESULTADOS

CAPITULO V RESULTADOS

5.1 Discusión de resultados

Esta tesis solo se orientó a la obtención y observación de cristales líquidos termotrópicos.

Al realizar las observaciones de los compuestos en el microscopio de luz polarizada se encontró que los ácidos benzoicos sustituidos en para con 1-alcinos de cadena larga se comportan como cristales líquidos, mientras que sus metilésteres correspondientes no, por lo que se puede deducir que el grupo carboxilo es el responsable de este comportamiento, es decir, permite la dimerización del compuesto, en estado fundido:



En el caso de los metilésteres, la parte $-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-$ no es muy rígida y es pequeña, comparada con la parte dimerica. Lo que en general caracteriza a un cristal líquido es la presencia de un mesógeno (parte central del dimer) y cadenas flexibles.

Es muy importante la pureza del compuesto, de lo

contrario se ve afectado el cambio de fases con la temperatura visto en el microscopio. Esto resulta en observaciones que ya no son repetitivas.

				
R'	R		p (°C)	
H	Br		para	253
CH ₃	Br		meta	28
			para	70
H	COC-C ₆ H ₅		para	145
H	COC-C ₆ H ₄ -C		para	139
H	COC-C ₆ H ₄ -C		para	115
H			para	104
H			meta	212
			para	226
CH ₃			para	115
			meta	49
			para	56

NOTA: Los metilésteres que no se incluyeron son líquidos, así como el éster de 4-bromobencilo.

El ácido 4-(ciclohexil[1-(2-cinil)-1-oxi] bencílico se presenta comportamiento mesofásico, lo cual puede atribuirse a que posee una estructura poco flexible en estado fundido. Igualmente, los

ácidos 3- y 4-fenilacrilbenczoicos forman dímeros muy rígidos que funden a temperaturas altas, mayores de 200°C (ver tabla).

Igualmente, los monómeros no presentan comportamiento mesofásico.

Por otro lado, la velocidad de polimerización depende del tamaño de la cadena, conforme éste aumenta la velocidad disminuye puesto que cada vez presenta menor movilidad el radical formado, además de que empiezan a adquirir importancia los factores de impedimento estérico; para el caso de los monómeros sintetizados, la cadena (el grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OOC-}\phi\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\phi$) es muy grande y no lineal. En la γ -polimerización en estado sólido con radiación γ lo que posiblemente sucedió fue que el acomodamiento entre las moléculas del monómero era tal que los grupos vinílicos estaban muy alejados para poder permitir la polimerización.

Incluso la velocidad pudo verse afectada por una interacción entre el radical formado y el grupo acétilénico de otra molécula vecina, situación que tal vez se presentó con el monómero metá, mismo que gelifica a tiempos largos de calentamiento (en la solución benzénica con AIBN), aunque esto no se ha evidenciado con estudios de ESR.

Los polímeros tampoco presentan cristalinidad líquida, lo cual se atribuye a que las cadenas laterales que tiene no son lo suficientemente flexibles (contiene solo dos grupos



metilénicos). Es probable que si se uniese alguna cadena alifática al benceno terminal (e incluso también aumentar el número de metilénos en la cadena unida al metacrilato) se pudiera adquirir este comportamiento.

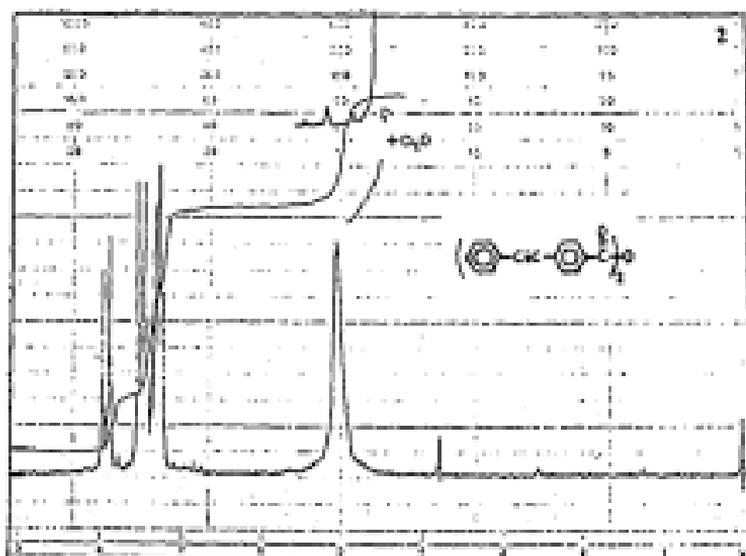
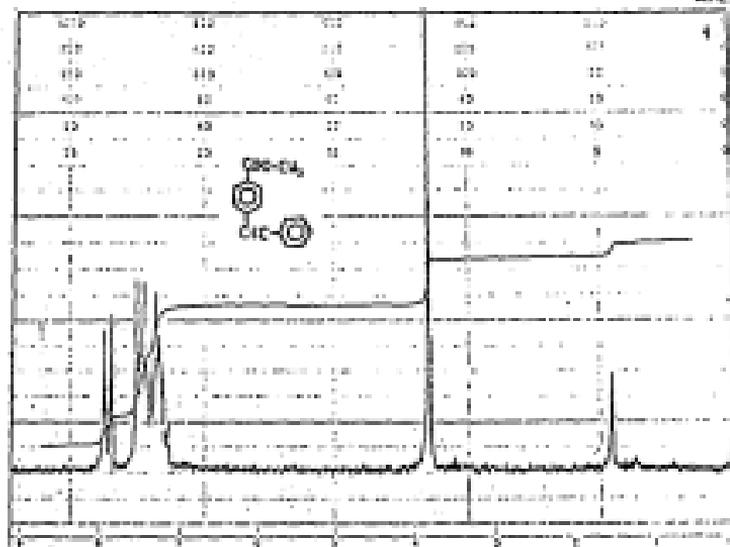
5.2 Conclusiones

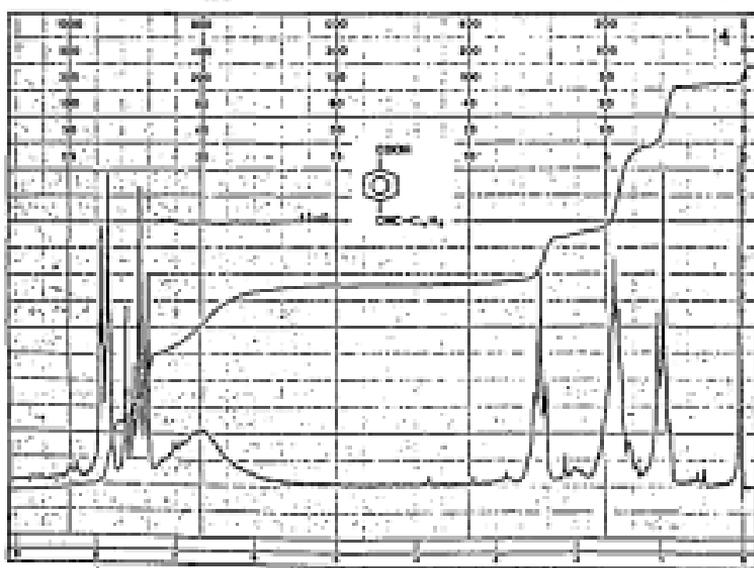
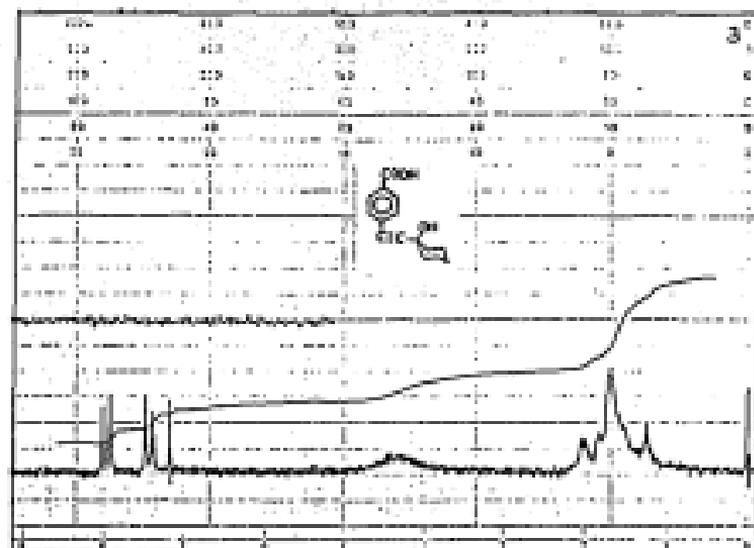
Los ácidos benzoicos sustituidos en para con 1-alcinos lineales de cadena larga (OCC-R, donde R = C_nH_{2n}), presentan el fenómeno de cristalinidad líquida

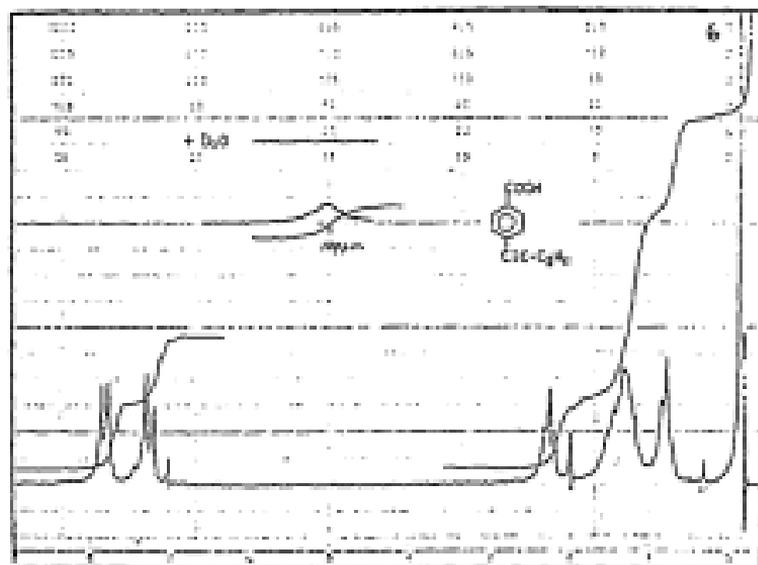
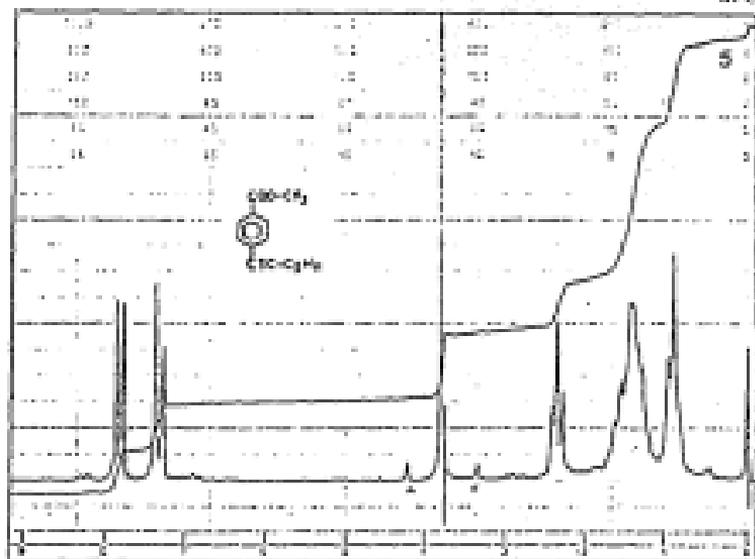
Como adquieren este comportamiento en estado fundido, son cristales líquidos termotrópicos.

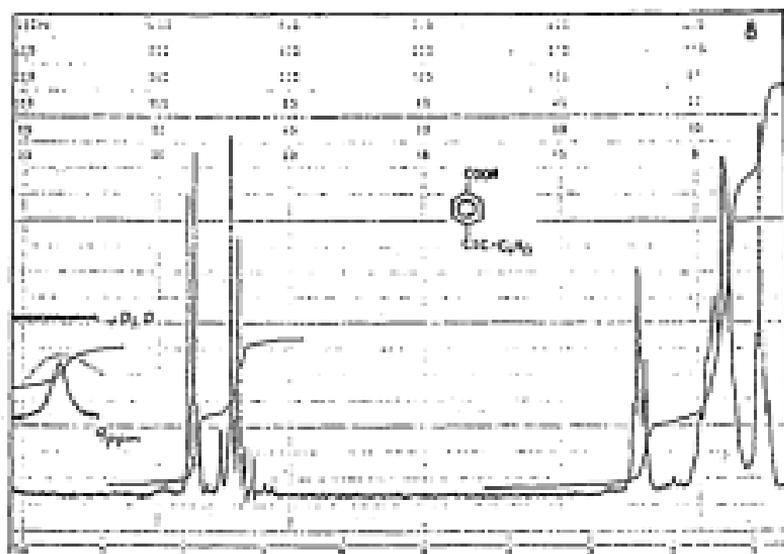
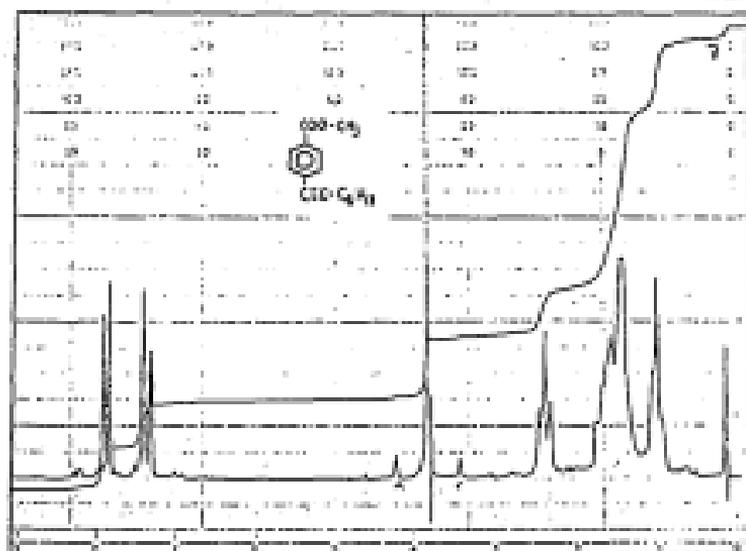
Por la estructura que presentan al observarse en estado fundido, en el microscopio, se clasifican como nemáticos (textura schlieren).⁴

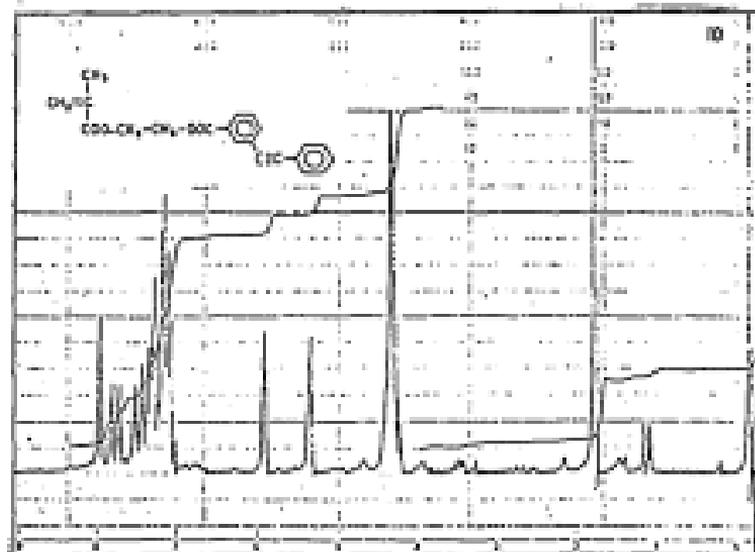
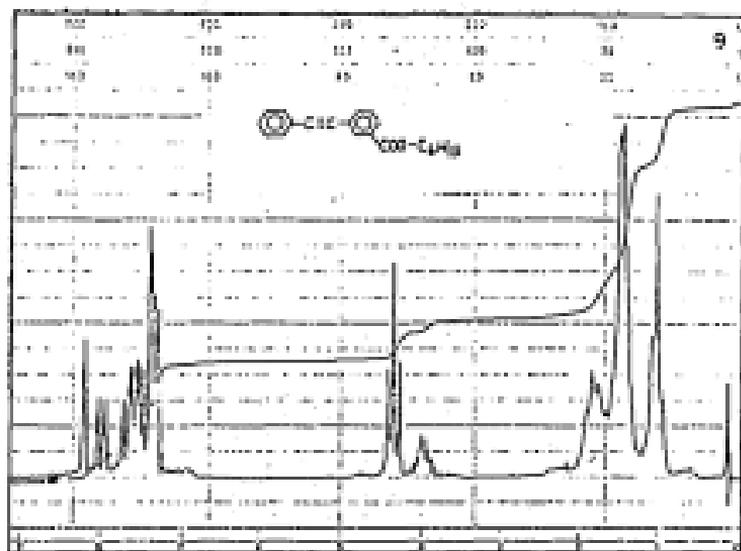
APENDICE

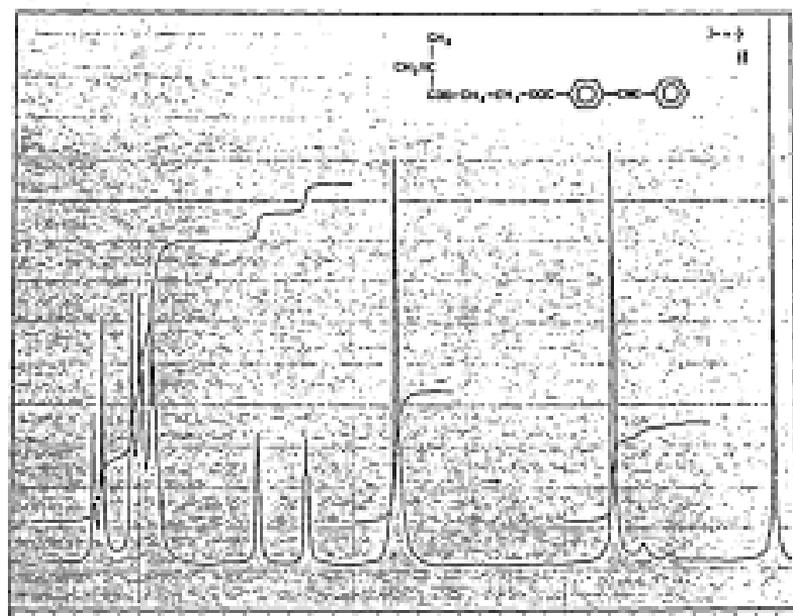


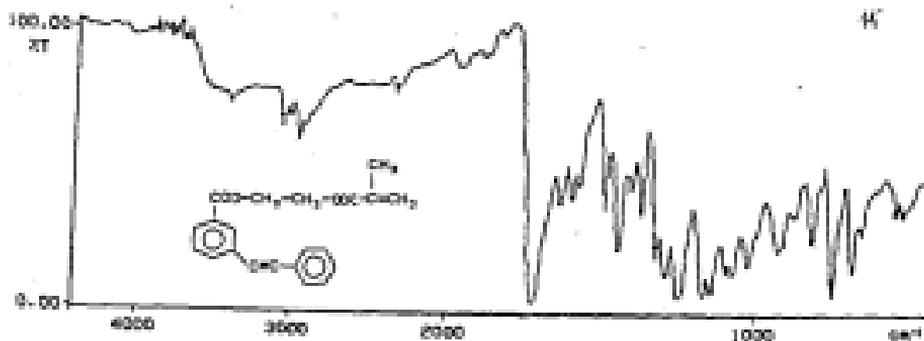
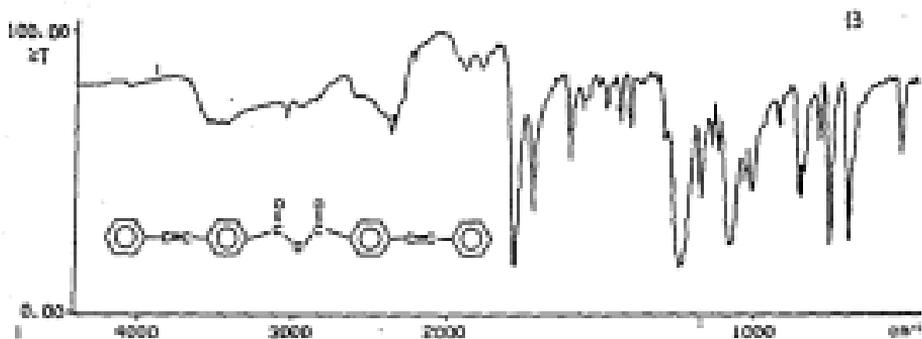
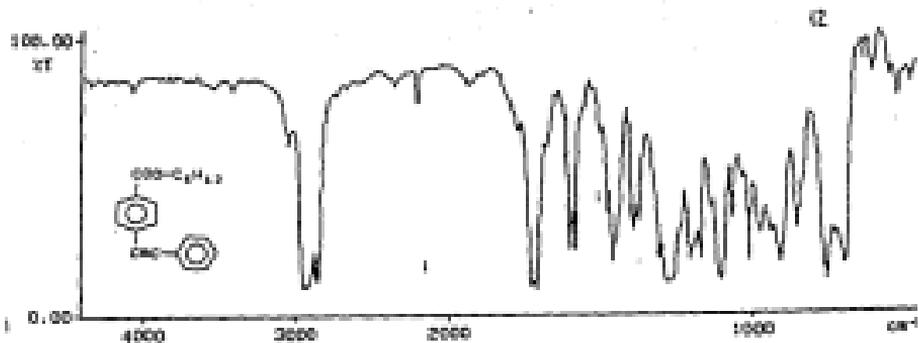


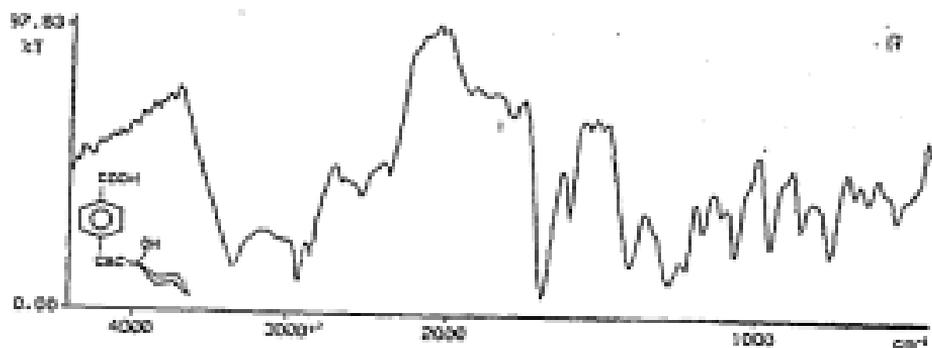
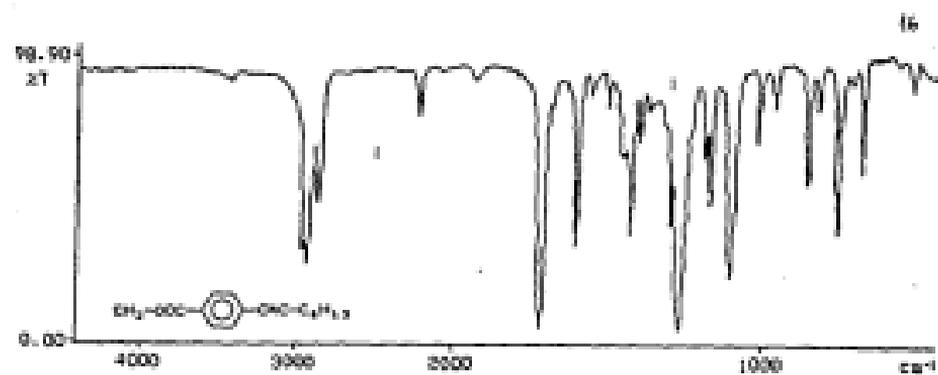
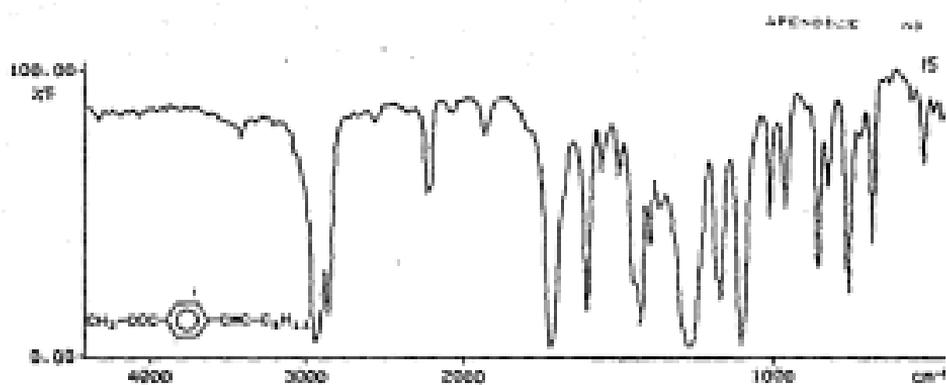


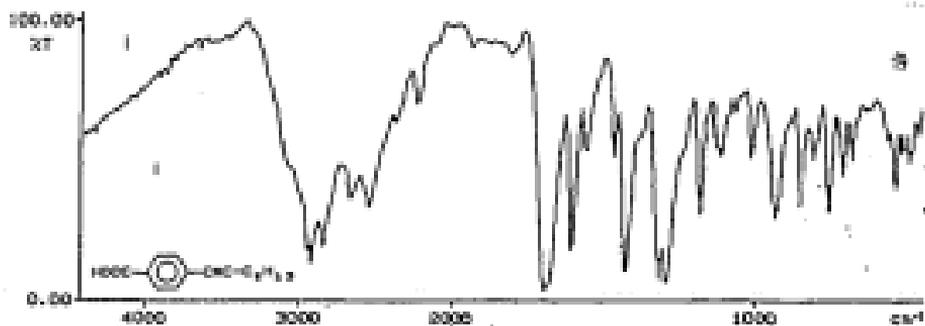
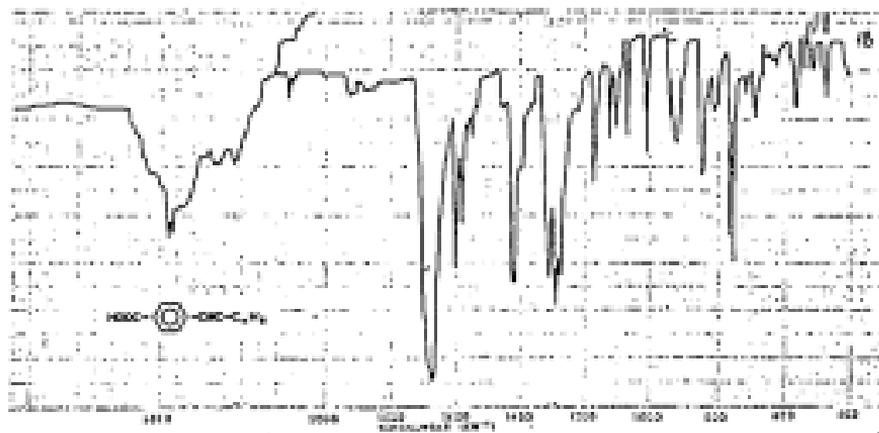












BIBLIOGRAFIA

1. Keller, H. & Sala, E. Handbook of Liquid Crystals. Vering Chemie, Weinheim, (1980).
2. Harrison, R. T. y Boyd, R.N. Química Orgánica. 2a edición. Fondo Educativo Interamericano, México, 1986.
3. Solomon, T. V. Química Orgánica. LIMUSA, México, 1988.
4. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 14. 3rd edition. John Wiley and Sons, N.Y. (1981).
5. Comprehensive Polymer Science. The Synthesis, Characterisation, Reactions and Application of Polymers. Pergamon Press, (1989).
6. De Jeu, M.B. Physical Properties of Liquid Crystalline Materials. Gordon & Breach Science Publishers, N.Y. (1980).
7. Mark, Bikales, Overberger and Menges. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol. 9. 2nd edition. John Wiley and Sons, N.Y. (1987).
8. Barbet-Massin, R., Gladiu, P. y Pieranski, P. La fase azul de azobenzol et mäterio. Mundo Científico. 4 (37) 664-6 (1984).
9. Sonogashira, K., Tobita, K., and Hagihara, N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitution of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes, and bromoamides. Tetrahedron Letters. (58) 4467-70 (1975).

10. Singh, R., and Jasti, G. Rates and regioselectivities of the palladium-catalyzed ethynylation of substituted bromo- and dibromobenzenes. *Journal of Organic Chemistry*, **54** (18) 4459-4457 (1989).
11. Tao, W., Silverberg, L., Rheingold, A., and Heck, R. Alkyne reactions with arylpalladium compounds. *Organometallics*, **8** (11) 2558-2559 (1989).
12. Taster, E., and Mong, G. Convergent and efficient palladium-effected synthesis of 5,10-dideaza-5,6,7,8-tetrahydrofolic acid (DDATHF). *Journal of Organic Chemistry*, **54** (15) 3638-3624 (1989).
13. Stephens, R., and Castro, C. The substitution of aryl iodides with cuprous acetylides. A synthesis of solanes and heterocyclics. *Journal of Organic Chemistry*, **28**, 3012-15 (1963).
14. C.A. 109 102366n
15. C.A. 109 120393L
16. C.A. 118 16007h
17. C.A. 83 16714y
18. C.A. 109 241516w
19. C.A. 109 64518b
20. C.A. 86 170720c
21. C.A. 106 225030a
22. C.A. 106 176932b