

Síntesis y caracterización del monómero *N,N*-BIS(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil) tereftaldiimina con propiedades de cristal líquido

Ana M. Herrera-González*, J. García-Serrano, T. Méndez-Bautista, J. Coreño
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hgo., México

M. Ocampo-Fernández
Posgrado en Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hgo., México.
(Recibido: 18 de febrero de 2010; Aceptado: 06 de mayo de 2010)

Los cristales líquidos (CLs) son compuestos que presentan propiedades tanto de materiales líquidos como de cristales. Hasta ahora no existe una predicción exacta de cuales moléculas o compuestos se comporten como CLs. Sin embargo los CLs tienen características comunes como, poseer dentro de su estructura grupos rígidos semejantes a columnas o varillas y largas cadenas hidrocarbonadas que le dan flexibilidad. En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización del monómero CL *N,N*-bis(4(6-hidroxihexiloxi)fenil)tereftaldiimina. Los compuestos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H). El compuesto CL *N,N*-bis(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil)tereftaldiimina se obtuvo con un rendimiento del 91% y una pureza del 99.2% determinada por análisis elemental. El estudio de DSC y microscopía de luz polarizada reveló que el compuesto presenta un comportamiento típico de CL de bajo peso molecular. En el termograma de DSC se observaron dos mesofases a las temperaturas de 73.5 y 116 °C. Las imágenes de microscopía de luz polarizada a las mismas temperaturas mostraron birrefringencia y diferentes texturas anisotrópicas típicas de las mesofases nemática y esméctica, respectivamente.

Palabras clave: Bases de Schiff; Cristales líquidos; Iminas

Liquid crystals (LCs) are compounds that have properties of both liquid and crystal materials. Up to now, there is not accurate prediction of which molecules or compounds to behave as LCs. However the LCs have common characteristics such as, possess within its structure rigid groups like as columns or rods, and long chains hydrocarbon that give flexibility. In this work we report the synthesis and characterization of LC *N,N*-bis(4(6-hydroxyhexyloxy)phenyl)terephthaldimine monomer. The compounds were characterized by Infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopies. The LC *N,N*-bis(4-(6-hydroxyhexyloxy)phenyl)terephthaldimine compound was obtained with a yield of 91% and a purity of 99.2% determined by elementary analysis. The study of DSC and polarized light microscopy revealed that the compound presents a typical behavior of LC low molecular weight. In the DSC thermograms were observed two mesophases at temperatures of 73.5 and 116 °C. The photomicrographs of polarized light microscopy to the same temperatures showed birefringence and different anisotropic textures typical of the nematic and smectic mesophases, respectively.

Keywords: Schiff bases; Liquid crystal; Imine

1. Introducción

La síntesis de cristales líquidos de tipo polimérico ha adquirido especial interés en los últimos años, debido a que a partir de estos materiales se pueden fabricar dispositivos electrónicos más ligeros o reducir considerablemente su tamaño, conservando o mejorando su desempeño. Para la obtención de esta clase de materiales resulta de gran interés la síntesis de nuevos compuestos bifuncionalizados como lo son los glicoles, que posean en su estructura grupos centrales rígidos como las iminas o bases de Schiff y largas cadenas hidrocarbonadas. Los cuales, a través de reacciones de polimerización por pasos dan lugar a la formación de cristales líquidos de alto peso molecular. Se ha reportado que los compuestos *N*-bencilidenanilínicos poseen propiedades de cristal líquido, las que generalmente

se conservan al introducirlas dentro de las cadenas poliméricas. Es por ello que en este trabajo se reporta la síntesis y caracterización del compuesto *N,N*-bis(4-(6-hidroxihexiloxi)fenil)tereftaldiimina, el cual puede polimerizar por etapas debido a la presencia de los dos grupos -OH terminales.

2. Desarrollo experimental

Los reactivos utilizados para la síntesis de los diferentes compuestos fueron adquiridos en Aldrich Chemical Company y utilizados directamente de su empaque. Los disolventes fueron purificados y secados de acuerdo con las técnicas reportadas en la literatura.¹⁻³ Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro JEOL Eclipse +400 y en un RMN multinuclear Varian Mercury de 300

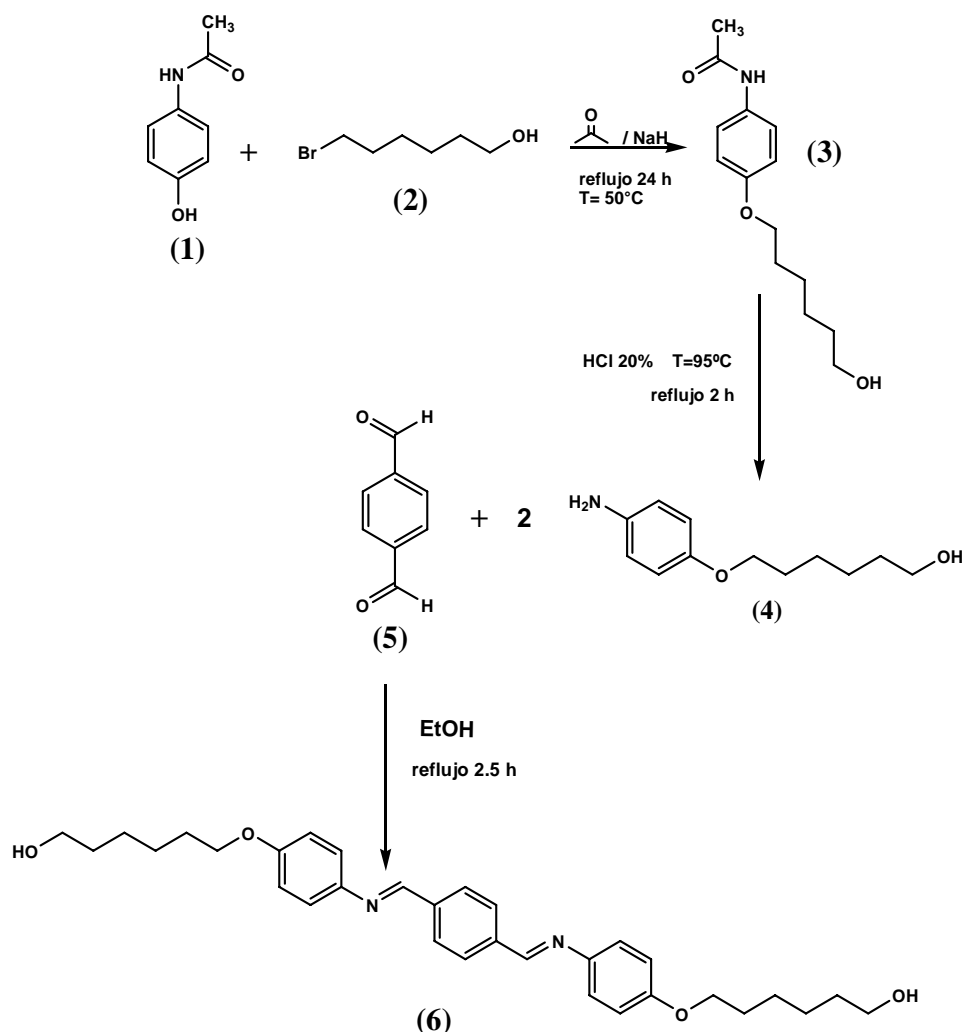


Figura 1. Ruta de síntesis del *N,N*-bis(4-(6-hidroxi-hexiloxi)fenil)tereftaldiimina 3.

MHz, usando tetrametilsilano como referencia interna. Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR System 2000. Las mediciones del comportamiento térmico se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler-Toledo, modelo 822. Los estudios de análisis elemental fueron determinados en un analizador C, H, N Perkin Elmer (modelo 2499 C, H, N, Serie II) usando un estándar de acetanilida como referencia. Las transiciones térmicas y las texturas anisotrópicas fueron observadas en un microscopio de polarización marca Olympus, modelo BX41TF equipado con una platina de calentamiento marca Linkam Scientific Instruments, modelo THNS600.

En la Figura 1 se presenta la ruta de síntesis del *N,N*-bis(4-(6-hidroxi-hexiloxi)fenil)tereftaldiimina 6, la cual inicia con la obtención de la *N*-(4-(6-hidroxi-hexiloxi)fenil)acetamida 3 a partir de una reacción de eterificación entre el 4-acetamido fenol 1 y el 6-bromo-1-hexanol 2. Posteriormente, mediante la hidrólisis ácida del compuesto 3, se obtiene el 6-(4-aminofenoxi)-1-

hexanol 4, el cual finalmente se hace reaccionar con tereftaldehído 5 para obtener el compuesto 6.

N-(4-(6-hidroxi-hexiloxi)fenil)acetamida 3. En un matraz de dos bocas de 100 mL provisto de un refrigerante y un agitador magnético se colocaron 50 mL de acetona bidestilada, posteriormente se disolvieron 18.2 mmol de 4-acetamidofenol [CAS No. 103-90-2], a esta solución se le adicionó lentamente 36.25 mmol de hidruro de sodio [CAS No. 7646-69-7] y se agitó durante 1 h a 50°C y con reflujo constante. Después se adicionaron lentamente 15.03 mmol de 6-bromo-1-hexanol [CAS No. 4286-55-9]; la reacción se mantuvo con reflujo y agitación durante 24 h. Al término de la reacción, la solución fue separada de los sólidos formados, de color beige, por filtración a vacío y posteriormente fue concentrada obteniéndose un líquido viscoso, el cual fue tratado con acetona fría, hasta obtener un precipitado también de color beige, obteniéndose en ambos casos el compuesto *N*-(4-(6-hidroxi-hexiloxi)fenil)acetamida 3, con un rendimiento del 91%.

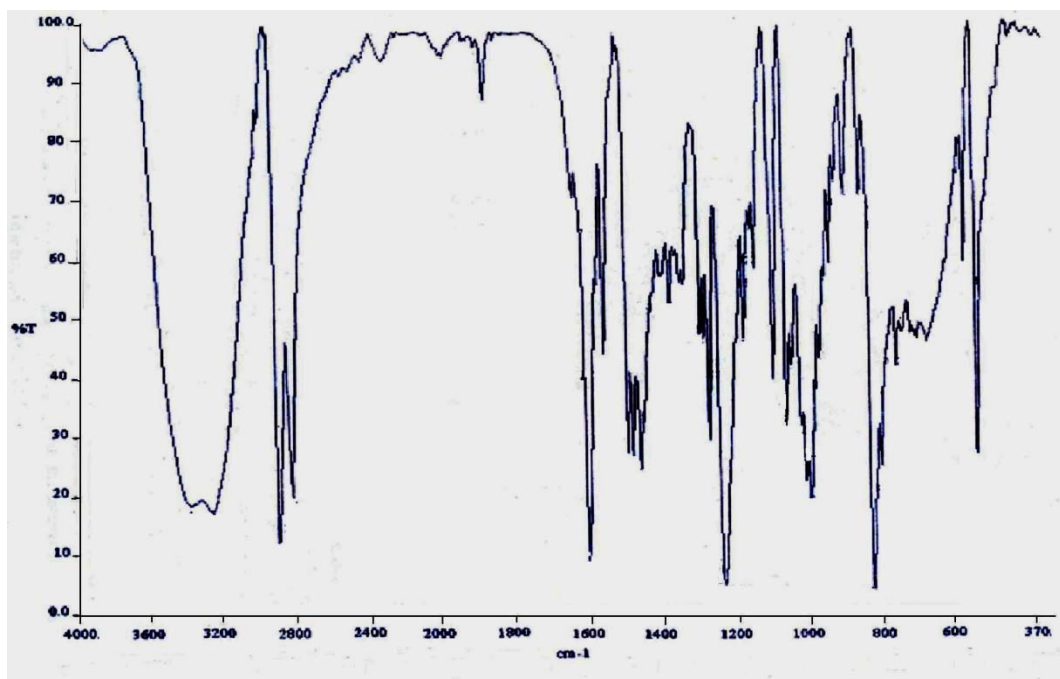


Figura 2. Espectro IR del compuesto 6.

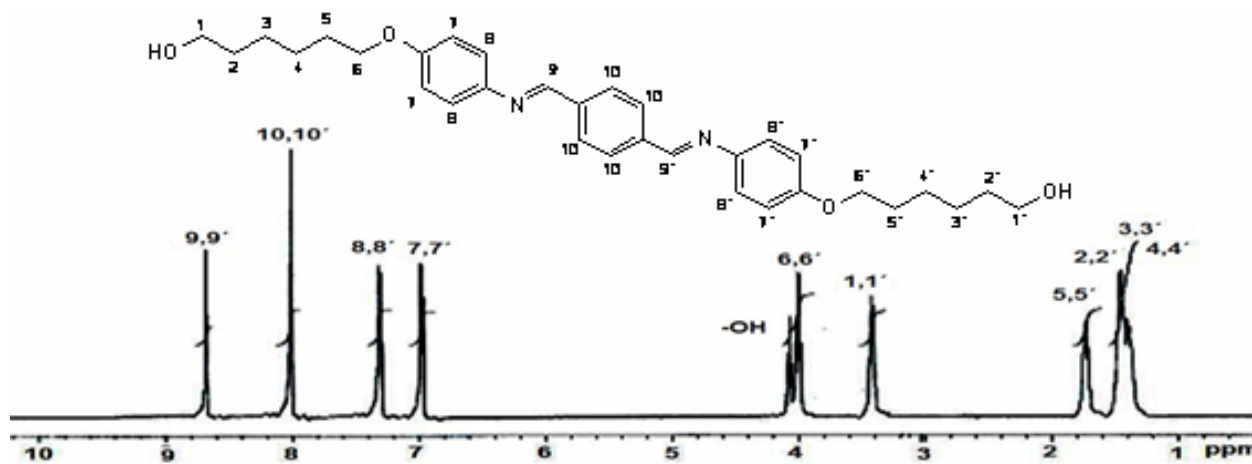


Figura 3. Espectro de RMN-¹H (400 MHz) del compuesto 6 en DMSO-d₆.

RMN-¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 9.75 (s, 1H, -NH-), 7.44 (d, 2H, $J=6.8$ Hz, Ar), 6.82 (d, 2H, $J=6.8$ Hz, Ar), 3.87 (t, 2H, $J=6.4$ Hz, -CH₂-O), 3.37 (t, 2H, -CH₂-OH), 1.98 (s, 3H, CH₃-), 1.66 (m, 2H, -CH₂-), 1.41 (m, 6H, -CH₂-). RMN-¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 168.39 (C-NH), 155.11 (Ar), 133.10 (Ar), 121.17 (Ar), 115.00 (Ar), 68.15 (-CH₂-O, ÉTER), 61.33 (-CH₂-OH), 33.18 (-CH₂-), 29.50 (-CH₂-), 26.15 (-CH₂-), 25.98 (-CH₂-), 24.46 (-CH₃). IR (KBr) cm⁻¹: 3440 ν N-H de amida, 3240 ν -OH, 1661 ν C=O de amida, 1612 ν C=C Aromático, 1410 δ N-H de amida, 1271 ν C-N de amida, 1245 ν asimétrica C-O-C, 1062 ν simétrica C-O-C. Análisis elemental C₁₄H₂₁O₃N (calculado) experimental: %C (66.95) 66.46, %H (8.62) 8.36, %N (5.57) 5.36.

6-(4-aminofenoxi)-1-hexanol 4. En un matraz de 250 mL de una boca provisto de un refrigerante, se disolvieron 7.96 mmol del compuesto 3 en 150 mL de solución de ácido clorhídrico [CAS No. 7647-01-0] al 20%. La reacción se mantuvo con reflujo y agitación magnética a una temperatura de 95°C durante 2h. Posteriormente la solución se dejó enfriar y se neutralizó el ácido remanente con 191.75 mmol de hidróxido de sodio [CAS No. 1310-73-2] hasta un pH de 7.0. La solución obtenida fue separada de los sólidos por filtración a vacío. A esta solución se le realizaron tres extracciones con diclorometano (CH₂Cl₂). Después, la fase orgánica se concentró, obteniéndose un sólido correspondiente al

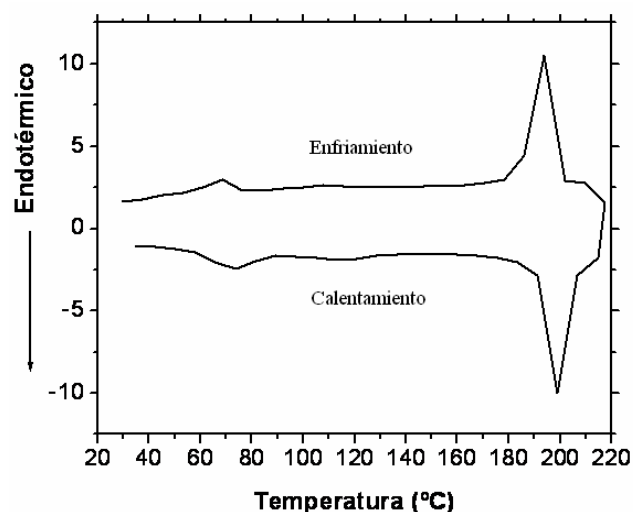


Figura 4. Termograma DSC de calentamiento y enfriamiento del compuesto 3.

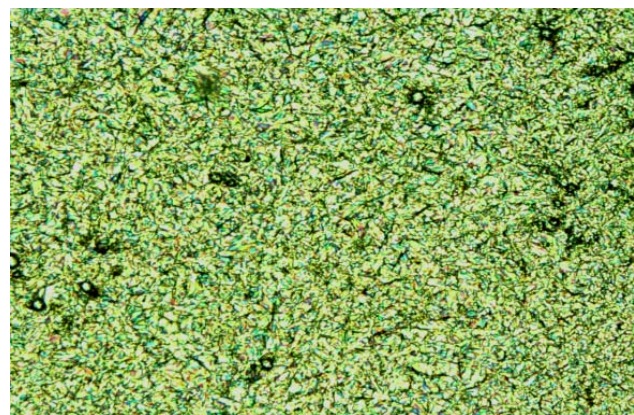
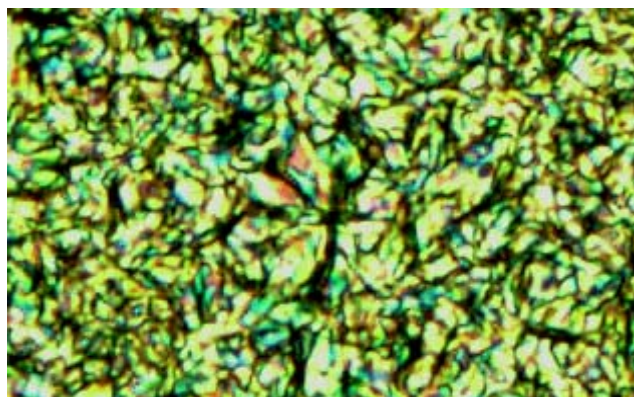


Figura 5. Imágenes de microscopía óptica de luz polarizada del compuesto 3 a las temperaturas de 73.5 (arriba) y 116°C (abajo) amplificación x10.

compuesto esperado 6-(4-aminofenoxi)-1-hexanol 4 con un rendimiento del 64%.

RMN-¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 6.74 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, Ar), 6.64 (d, 2H, $J=8.8$ Hz, Ar), 3.89 (t, 2H, $J=6.8$ Hz, -CH₂-O), 3.64 (t, 2H, $J=6.8$ Hz, -CH₂-OH), 2.73 (señal ancha, 3H, -NH₂ y -OH), 1.75 (m, 2H, -CH₂-), 1.56 (m, 2H, -CH₂-), 1.44 (m, 4H, -CH₂-). RMN-¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 152.25 (Ar), 139.78 (Ar), 116.41 (Ar), 115.64 (Ar), 68.52 (-CH₂-O, éter), 62.76 (-CH₂-OH), 32.62 (-CH₂-), 29.32 (-CH₂-), 25.83 (-CH₂-), 25.49 (-CH₂-). IR (KBr) cm⁻¹: 3440 $\nu_{\text{asimétrica}}$ N-H, 3347 $\nu_{\text{asimétrica}}$ N-H, 3276 $\nu_{\text{O-H}}$, 1610 $\nu_{\text{C=C}}$ Aromático, 1236 $\nu_{\text{asimétrica}}$ C-O-C, 1074 $\nu_{\text{simétrica}}$ C-O-C. Análisis elemental C₁₂H₁₉O₂N (calculado) experimental: %C (68.89) 68.70, %H (9.38) 9.09, %N (6.69) 6.40.

N,N-bis(4(6-hidroxi-hexiloxi)fenil)tereftaldiimina 6. En un matraz de 100 mL de una boca provisto de un refrigerante, se disolvieron 1.14 mmol de tereftaldehído en 50 mL de EtOH, después se agregaron 2.39 mmol del compuesto 4. La reacción se mantuvo a reflujo y agitación magnética por 2 h a 80°C. Al finalizar el tiempo de reacción, la mezcla resultante fue filtrada a vacío se obtuvo un sólido verde, el cual fue purificado mediante precipitación en etanol, obteniéndose de esta forma el compuesto *N,N*-bis(4(6-hidroxi-hexiloxi)fenil)tereftaldiimina 6 con un rendimiento del 91%. RMN-¹H (DMSO-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 8.68 (s, 2H, -N=CH-), 8.01 (s, 4H, Ar), 7.31 (d, $J=8.0$ Hz, 4H, Ar), 6.98 (d, $J=8.0$ Hz, 4H, Ar), 4.07 (t, $J=5.2$ Hz, 2H, -OH), 4.00 (t, $J=5.6$ Hz, 4H, -CH₂-), 3.43 (m, 4H, -CH₂-OH), 1.73 (m, 4H, CH₂), 1.45 (m, 12H, -CH₂-). RMN-¹³C (DMSO-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 158 (N=CH), 157.98 (Ar), 144.67 (Ar), 139.22 (Ar), 129.28 (Ar), 123.16 (Ar), 115.92 (Ar), 68.68 (-CH₂-O), 61.44 (-CH₂-OH), 33.12 (-CH₂-), 29.46 (-CH₂-), 26.06 (-CH₂-), 25.92 (-CH₂-). IR (KBr) cm⁻¹: 3240 ν_{OH} de amida, 3240 ν_{OH} , 2995 y 2861 $\nu_{\text{C-H}}$, 1618 $\nu_{\text{C=N}}$, 1575 $\nu_{\text{C=C}}$ Aromático, 1245 $\nu_{\text{asimétrica}}$ C-O-C, 1062 $\nu_{\text{simétrica}}$ C-O-C. Análisis elemental C₃₂H₄₀O₄N₂ (calculado) experimental: %C (74.90) 74.33, %H (7.75) 7.62, %N (5.29) 5.09.

3. Discusión de resultados

La formación de los compuestos sintetizados fue corroborada por las técnicas espectroscópicas de absorción infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H). La caracterización de los compuestos 3 y 4 concuerdan con lo reportado.⁴ La principal evidencia de la formación del compuesto 6, por espectroscopía de IR fue la presencia de la banda correspondiente al modo de vibración de elongación C=N del grupo imina, la cual fue localizada a 1618 cm⁻¹ y la ausencia de la banda que corresponde a la vibración de elongación asimétrica y simétrica del enlace N-H de la amina aromática en 3340 y 3347 cm⁻¹, respectivamente Figura 2.

En el espectro de RMN¹H (Figura 3) del compuesto 6 se observan 9 señales, que en total integran para los 40 protones presentes en la molécula. La principal evidencia fue la señal simple, que se localizó a 8.68 ppm, integrando

para los dos protones de los grupos iminicos ($\text{HC}=\text{N}$). La pureza del compuesto 6 fue de 99.2 % la cual se obtuvo por análisis elemental.

El comportamiento térmico del compuesto 6 se observa en las curvas de DCS de la Figura 4. En el ciclo de calentamiento-enfriamiento se observan tres eventos endotérmicos a 73.5, 116 y 199°C. Los dos primeros eventos se deben a la presencia de mesofases (fases intermedias al pasar de sólido a líquido), lo cual es característico de los compuestos *n*-bencilidenanilínicos que poseen comportamiento de cristal líquido con mesofases del tipo esméctica y nemática,^{5,6} mientras que el evento endotérmico en 199°C, corresponde a la fusión del compuesto 3. Para corroborar que los dos eventos térmicos corresponden a mesofases típicas de cristales líquidos del compuesto 6 y no a disolventes ocluidos, se realizaron varios ciclos de calentamiento-enfriamiento sobre la misma muestra, observando durante el calentamiento-enfriamiento los tres eventos térmicos, es decir, que el compuesto 6 presenta el mismo polimorfismo al calentar y al enfriar.

Otra técnica utilizada para corroborar el comportamiento mesomórfico, es la microscopía óptica de polarización con variación de temperatura. La Figura 5 muestra las imágenes de microscopía óptica del compuesto 6 a diferentes temperaturas de calentamiento. El comportamiento que se observó en microscopía óptica de luz polarizada para el compuesto 6 fue el típico comportamiento de *N*-bencilidenanilinas que poseen partes rígidas y flexibles en su estructura. En las imágenes obtenidas a las temperaturas de 73.5 y 116°C se observa birrefringencia y diferentes texturas anisotrópicas típicas de mesofases nemáticas y esmécticas, respectivamente (ver

Figura 5). Lo anterior confirma los resultados obtenidos por DSC.

4. Conclusión

Se sintetizó el nuevo cristal líquido *N,N*-bis(4(6-hidroxihexiloxi)fenil)tereftaldiimina 6 con un rendimiento del 91% y una pureza del 99.2%. El análisis térmico de este compuesto, mostró la birrefringencia y las mesofases esméctica y nemática características de las *N*-bencilidenanilinas. Por lo cual se puede concluir que este compuesto presenta comportamiento típico de cristal líquido de bajo peso molecular. Además el compuesto 6, puede ser potencialmente utilizado para la síntesis de cristales líquidos poliméricos.

Referencias

- [1]. J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. Organic Solvents Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry. Volume II. 4th edition (Wiley Interscience 1986).
- [2]. A.I. Vogel. Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th edition. (London: ELBS 1978).
- [3]. V. H. Flores Ahuaczin. Síntesis de Monómeros Alilcarbonatos para la Preparación de Policarbonatos. Tesis: Universidad Autónoma de Puebla (2005).
- [4]. A. Ramírez Jaime. Síntesis y Caracterización de Nuevos Monómeros *N*-Bencilidenanilínicos y Alilcarbonatos Precursores de Policarbonatos. Tesis: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2009).
- [5]. S. Sudhakar, T. Narasimhaswamy and K.S.V. Srinivasan, Liquid Crystals, **27**, 1525 (2000).
- [6]. N. Ajeetha and V. G. K. M. Pisipati. Z. Naturforsch. 58a, 2003, 735-737.