

# Comportamiento termotrópico de sales de piridinio y de poli(4-vinilpiridinio) conteniendo un tri(*p*-fenileno) modificado con cadenas oxialquílicas

Leticia Larios López,\* Dámaso Navarro Rodríguez, Hervey I. López Longoria,  
Rocío G. Santos Martell y Claudia V. Reyes Castañeda

*Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, 25253, Saltillo, Coah.*

En este trabajo fueron sintetizadas y caracterizadas nuevas sales de piridinio y de poli(4-vinilpiridinio). Estas últimas corresponden a una nueva clase de cristal líquido polimérico iónico, obtenida mediante la polimerización espontánea de la 4-vinilpiridina cuaternizada con un mesógeno  $\pi$ -conjugado con propiedades de cristal líquido y de emisión luminiscente. El estudio termotrópico por DSC y POM mostró que todas las sales de piridinio, independientemente de la longitud del espaciador de 8 y 12 metilenos utilizados, exhiben un mesomorfismo de tipo esméctico, caracterizado por texturas típicas de *schlieren*, homeotrópico y cónico focal. Sin embargo, la presencia del grupo piridinio impacta fuertemente a la estabilidad térmica de las moléculas, las cuales presentaron una temperatura de inicio de la degradación de 220°C, limitando en cierta forma la elaboración de películas auto-orientadas. No obstante lo anterior, el carácter amfífilo de tales moléculas abre la posibilidad de utilizar otras técnicas de ordenamiento tales como la elaboración de películas por Langmuir-Blodgett. El estudio de los materiales aquí sintetizados contribuye a un mejor entendimiento de los cristales líquidos poliméricos que poseen carga iónica.

## Introducción

Desde el descubrimiento de las propiedades luminiscentes del PPV<sup>1</sup> surgió un gran interés en el estudio de las moléculas orgánicas  $\pi$ -conjugadas tanto de tamaño oligomérico como macromolecular. A partir de entonces se han reportado una gran cantidad de polímeros semiconductores con aplicaciones en la fabricación de LED's, celdas fotovoltaicas, biosensores, etc. Es bien sabido que los materiales  $\pi$ -conjugados son prácticamente insolubles por lo que es necesario modificarlos con grupos flexibles; tal combinación de grupos flexibles con grupos rígidos conjugados favorece el mesomorfismo; propiedad que también es de interés en la optoelectrónica. Esta doble funcionalidad (luminiscencia y mesomorfismo) en una misma molécula ha motivado la síntesis de mesógenos  $\pi$ -conjugados funcionalizados como es el caso de los alquiloxi tri(*p*-fenileno)s con un bromo terminal,<sup>2</sup> que además de exhibir un rico mesomorfismo pueden reaccionar fácilmente con un grupo piridinio y dar lugar a cristales líquidos moleculares y poliméricos conteniendo una carga iónica. Cuando este tipo de acoplamiento, conocido como reacción de cuaternización, tiene lugar entre el bromo terminal del mesógeno  $\pi$ -conjugado y la piridina, se obtiene un cristal líquido molecular.<sup>3</sup> Sin embargo, cuando se trata de un monómero de vinilpiridina, la cuaternización de ésta con el bromo terminal del mesógeno origina una desestabilización de cargas que da lugar a la polimerización espontánea del monómero.<sup>4</sup> Uno de los parámetros más importantes en este tipo de moléculas y que influye en su comportamiento termotrópico es la longitud del espaciador flexible<sup>5</sup> que une el grupo iónico con el mesógeno. En este sentido, ha sido reportado que una longitud mayor a seis metilenos puede favorecer el desarrollo de mesomorfismo.<sup>6</sup> Es así, que el interés principal de este trabajo fue obtener una nueva clase de cristal líquido polimérico iónico de tipo piridinio con espaciadores flexibles de 8 y 12 metilenos, así como estudiar su comportamiento termotrópico; pretendiendo con ello, contribuir a un mejor entendimiento de los cristales líquidos moleculares y poliméricos que poseen carga iónica.

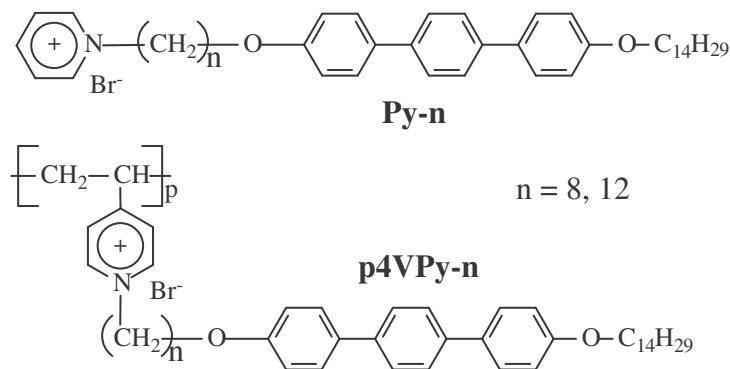
## Sección experimental

**Síntesis.** Los tri(*p*-fenileno)s modificados con cadenas oxialquílicas y funcionalizados con un bromo terminal, así como las sales de piridinio fueron obtenidos siguiendo el procedimiento descrito por Cenicerós-Olguín.<sup>3</sup> La 4-vinilpiridina (4VPy) fue polimerizada espontáneamente durante el proceso de cuaternización con los tri(*p*-fenileno)s funcionalizados, obteniendo de esta forma, las moléculas representadas en la Fig. 1. La homopolimerización o copolimerización de la 4VPy sin cuaternizar fue inhibida por la adición de hidroquinona al sistema de reacción. Tanto la piridina como la 4-vinilpiridina fueron destilados en presencia de KOH inmediatamente antes de su uso.

**Caracterización.** La estructura química de las sales de piridinio y de poli(4-vinilpiridinio), así como de sus intermediarios fue caracterizada por <sup>1</sup>H NMR utilizando un espectrómetro de 300 MHz JEOL y cloroformo o metanol deuterados como disolventes. El análisis de las texturas microscópicas fue efectuado en un microscopio óptico de luz polarizada Olympus (POM), acondicionado con una platina de temperatura controlada Mettler FP82-HT y con un sistema de micrografía digital. El análisis térmico fue llevado a cabo en un calorímetro de barrido diferencial (DSC) Mettler FP84-HT utilizando portamuestras de Al y una variación de temperatura de 5 y 10°C/min. La estabilidad térmica a la degradación de los compuestos obtenidos fue evaluada mediante un analizador termogravimétrico (TGA) 951 Dupont Instruments a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

## Resultados y Discusión

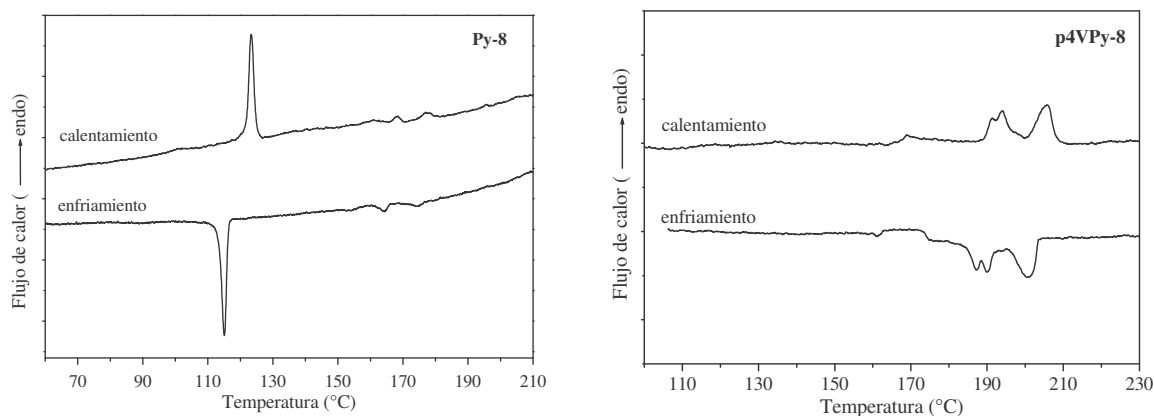
Las moléculas obtenidas en este trabajo poseen en su estructura tres partes principales: en un extremo se encuentra el grupo polar piridinio con su contra-ion (bromo), seguido de un grupo espaciador flexible formado de 8 o 12 unidades metilénicas y en el otro extremo un segmento rígido no polar compuesto de tres fenilenos unidos en posición *para* con una cadena terminal oxialquílica, como se muestra en la Fig. 1. Aunado al rico mesomorfismo desarrollado por los mesógenos tri(*p*-fenileno)s,<sup>2</sup> también ha sido reportado que los grupos piridinio tienen carácter esmectogénico,<sup>7</sup> lo cual realza el potencial de los materiales sintetizados para desarrollar características líquido-cristalinas.



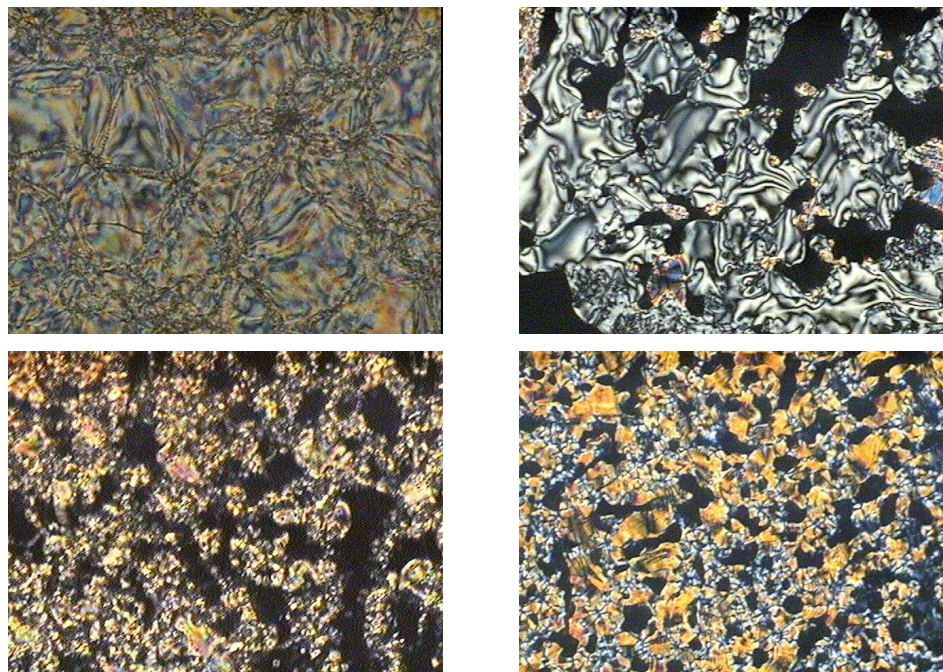
**Figura 1.** Estructura química de las sales de piridinio **Py-n** y de poli(4-vinilpiridinio) **p4VPy-n** sintetizadas.

Para el estudio del comportamiento termotrópico de las nuevas moléculas iónicas fueron utilizadas las técnicas de DSC, POM y TGA. Puesto que ha sido reportado que el mesomorfismo observado en los tri(*p*-fenileno)s funcionalizados se presenta a temperaturas relativamente altas,<sup>2</sup> fue necesario primeramente evaluar la estabilidad térmica a la degradación de las moléculas piridínicas. De esta forma fue determinado que en las sales de piridinio y de poli(4-vinilpiridinio), la degradación comienza alrededor de 220°C y 230°C, respectivamente; lo que significa una notable disminución en la estabilidad térmica con respecto al trímero correspondiente, en donde la temperatura de degradación inicial es de 345°C. Tomando en cuenta lo anterior fue efectuado el correspondiente análisis térmico de las moléculas piridínicas y los termogramas DSC registrados para cada molécula mostraron múltiples transiciones térmicas, como se observa en la Fig. 2. Particularmente, las sales de piridinio **Py-8** y **Py-12**, en las cuales varía la longitud del espaciador, desarrollaron hasta tres endotermas durante el calentamiento; y en ambos casos, la endoterma de mayor magnitud asociada con una transición sólido-líquido se observó a una temperatura de 121°C. Las transiciones térmicas de baja magnitud observadas a temperaturas mayores a la fusión indican la presencia de diversas fases líquido-cristalinas. En contraste, el análisis térmico de los polímeros mostró la presencia de una serie de transiciones anchas tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento, sin mostrar una histéresis significativa, lo cual es característico de un polímero líquido-cristalino.

Las temperaturas de las transiciones térmicas registradas por DSC fueron usadas como referencia para efectuar la caracterización por la técnica de POM. Es sabido que cada fase presenta una textura característica cuando se observa a través de dos polarizadores colocados en posición cruzada. Los compuestos piridínicos exhibieron distintas texturas microscópicas tales como de *schlieren*, mosaico, homeotrópica y de abanico cónico-focal, como se muestra en las micrografías de la Fig. 3. De acuerdo con las observaciones hechas en el microscopio, las temperaturas de isotropización de las sales de piridinio **Py-8** y **Py-12** están entre 220 y 225°C, lo que indica que en la transición de más alta temperatura (no registrada por DSC) correspondiente a la isotropización del material, este ya experimenta cierta degradación.



**Figura 2.** Termogramas DSC de las sales de piridinio **Py-8** (izq) y **p4VPy-8** obtenidos a 10°C/min.



**Figura 3.** Texturas microscópicas de las sales de piridinio **Py-8** y **Py-12** (*superior*) y poli(4-vinilpiridinio) **p4VPy-8** y **p4VPy-12** (*inferior*).

Asimismo, la isotropización de los polímeros de piridinio **p4VPy-8** y **p4VPy-12** fue observada a temperaturas incluso más elevadas que en los cristales líquidos moleculares; esto es, entre 260 y 280°C, muy por encima de la temperatura de inicio de la degradación. De acuerdo con lo anterior, es claro que las altas temperaturas a las que se presentan las mesofases limitan su aplicabilidad en la formación de películas auto-alineadas, lo cual es deseable en este tipo de materiales avanzados. No obstante lo anterior, el carácter anfífilo de tales moléculas abre la posibilidad de utilizar otras técnicas de ordenamiento tales como la elaboración de películas por Langmuir-Blodgett o incluso, el uso de sustratos flexibles prealineados.

Si bien, la interpretación de los resultados calorimétricos y morfológicos obtenidos en este trabajo demostró que las moléculas piridínicas tienen la habilidad para desarrollar distintas mesofases esmécticas, también es cierto que la identificación correcta del tipo de mesofase requiere del uso de una técnica más específica que es la difracción de rayos-X, lo cual está en proceso y cuyos resultados serán presentados en un trabajo posterior. Además, a través de dicha técnica, es posible calcular los diferentes parámetros interlamelares característicos para cada fase líquido-cristalina<sup>8</sup> así como proponer modelos de arreglo molecular específicos para cada sistema termotrópico.

## Conclusiones

En este trabajo fueron sintetizadas y caracterizadas nuevas moléculas iónicas a base de un tri(*p*-fenileno) modificado con cadenas oxialquílicas y un grupo iónico de tipo piridinio. Los polímeros iónicos fueron obtenidos mediante la polimerización espontánea de la

4-vinilpiridina cuaternizada con un mesógeno  $\pi$ -conjugado con propiedades de cristal líquido. A semejanza de sus trómeros precursores, las sales de piridinio y de poli(4-vinilpiridinio) exhibieron cierto mesomorfismo esméctico caracterizado por la presencia de texturas típicas de *schlieren*, homeotrópicas y cónico focal. Por otro lado, fue claro que la presencia del grupo piridinio impacta fuertemente a la estabilidad térmica de estas moléculas, las cuales mostraron una temperatura de descomposición alrededor de 220°C. A pesar de que tal disminución en la estabilidad térmica de estas sales de piridinio pareciera ser un obstáculo en el desarrollo de dichos materiales, existen sin embargo, diversas técnicas de arreglo molecular aptas para sistemas iónicos, las cuales podrían ser implementadas para obtener películas altamente orientadas de estas moléculas con interesante potencial en aplicaciones tecnológicas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del CONACYT para el desarrollo de este trabajo (proyectos 35163-U y 43741-Y) y por la beca (ref. 202220) otorgada a R.G. Santos Martell durante sus estudios de Maestría en el CIQA. Los autores también agradecen la asistencia técnica de Guadalupe Méndez Padilla.

### Referencias

1. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns y A.B. Holmes, *Nature*, 1990, 347, 539.
2. L. Larios López, D. Navarro Rodríguez, B. Donnio y D. Guillon, *Chem. Lett.*, 2006, 35, 652.
3. A. Cenicerol Olguín, Tesis de Licenciatura, CIQA, 2005.
4. D. Navarro Rodríguez, Tesis Doctoral Univ. Luis Pasteur. Estrasburgo, Francia, 1990.
5. E. Bravo-Grimaldo, D. Navarro Rodríguez y D. Guillon., *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 3863.
6. R.J. Rodríguez González, J. A. Limón Elizalde, L. Larios López, D. Navarro Rodríguez, G. Martínez Ponce y C. Solano, Memorias de la SPM, 2006.
7. Ch. Chovino, Y. Frere, D. Guillon y Ph. Gramain, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1997, 35, 2569.
8. L. Larios López, D. Navarro Rodríguez, E. Arias Marín, I. Moggio, C.V. Reyes Castañeda, B. Donnio, J. LeMoigne y D. Guillon, *Liq. Cryst.*, 2003, 30, 423.