

Tesis de Posgrado

Fotocromismo en cristales líquidos nemáticos y colestéricos

Bossi, Mariano L.

Tesis presentada para obtener el grado de de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bossi, Mariano L.. (). Fotocromismo en cristales líquidos nemáticos y colestéricos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3538_Bossi.pdf

Cita tipo Chicago:

Bossi, Mariano L.. "Fotocromismo en cristales líquidos nemáticos y colestéricos". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. .

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3538_Bossi.pdf



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES**

**Departamento de Química Inorgánica,
Analítica y Química Física**

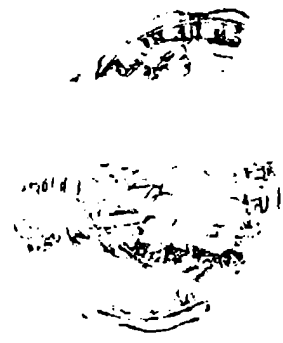
Fotocromismo en Cristales Líquidos Nemáticos y Colestéricos

Autor: Mariano L. Bossi

Director: Pedro F. Aramendía

2003

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires



A la memoria de mi padre



RESUMEN

El objetivo de esta tesis es el estudio de la interacción de compuestos fotocromicos con cristales líquidos de bajo peso molecular, encarado desde dos aspectos principales. Por un lado las modificaciones que genera la absorción de luz por parte de la sonda en el entorno ordenado que la rodea y por el otro, la influencia de la anisotropía del medio sobre la reacción fotocromica, especialmente el decaimiento térmico del fotoisómero.

Se eligieron dos fases mesogénicas: una fase nemática y una colestérica presentes en un intervalo de temperaturas que incluye temperatura ambiente. La fase nemática se obtiene de una mezcla comercial de cianofenilbiciclohexilos (ZLI1132) y la fase colestérica se prepara por agregado de un inductor quirral (S811) a dicha mezcla. Los compuestos fotocromicos incluidos en estas mesofases pertenecen a tres familias. Se utilizaron tres azobencenos, dos espirocompuestos (un espiropirano y una espirooxacina) y dos fulgidas, compuestos puramente fotocromicos. Las dos fulgidas y uno de los azobencenos fueron sintetizados. Las sondas se incluyeron en concentraciones de 0.5 a 10 % p/p.

Todos los azobencenos exhibieron alta afinidad por la fase nemática y la fotoisomerización produjo un marcado descenso en el orden del cristal líquido. Los espirocompuestos presentaron baja afinidad con esta fase. En esta familia, la isomerización produjo un aumento significativo en el orden del medio pero dicho cambio fue menor que el observado para los azobencenos. Las fulgidas presentaron fotocromismo altamente reproducible en fase nemática, pero ninguno de sus fotoisómeros mostró alta afinidad por la mesofase, por lo que la fotoisomerización no produjo una perturbación medible del orden. Las propiedades de la fase colestérica estuvieron regidas principalmente por el inductor quirral y la fotoisomerización no produjo grandes perturbaciones en esta mesofase. En la ventana de tiempos medidos (hasta algunos milisegundos), la dinámica del sistema estuvo regida por la reacción fotocromica. El medio se reacomodó instantáneamente a la composición relativa de los isómeros.

La cinética de la recuperación térmica del estado inicial presentó un decaimiento monoexponencial en ambas fases, excepto el espiropirano que mostró un decaimiento biexponencial. Los parámetros de activación fueron en general similares en ambas mesofases y en algunos casos presentaron diferencias respecto a su comportamiento en solución. Este hecho se explica por la influencia que ejerce el medio ordenado sobre la reacción, que es tanto energética como entrópica.

Palabras clave: fotocromismo, termocromismo, azobencenos, fulgidas, espiropiranos, espirooxacinas, merocianinas, cristales líquidos, nemático, colestérico, birrefringencia, dicroísmo.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the interaction between photochromic compounds and low molecular weight liquid crystals from two points of view. On one hand, the perturbations in the media produced by light absorption by the probe, and on the other hand the influence of anisotropic media on the photochromic reaction, specially on the thermal decay of the photoisomer.

Two mesogenic phases were used: a nematic phase and a cholesteric phase, stable in a temperature range including room temperature. The nematic phase is a cyanophenylbicyclohexyl commercial mixture (ZLI1132) and the cholesteric one is prepared by addition of a chiral inductor (S811) to the nematic mixture. The photochromic compounds belong to three families. The probes were three azobenzenes, two spirocompounds (a spiropyran and a spirooxazine) and two fulgides, the latter purely photochromic. One of the azobenzenes and both fulgides were synthesized. All compounds were used in a 0,5 to 10 % w/w concentration range.

All azobenzenes showed high affinity for the nematic phase and its photoisomerization caused an important decrease in liquid crystal order. Spirocompounds exhibited low compatibility with this phase. In this family isomerization produced a significant increase in the order of the medium but smaller than the one observed for azobenzenes. Fulgides showed a highly reproducible photochromism in the nematic phase, but none of the photoisomers presented high affinity for the mesophase. Thus, photoisomerisation showed negligible perturbation of the liquid crystal. The photoisomerisation didn't produce large perturbations in the cholesteric phase, because its properties were mainly governed by the chiral inductor. In the time window explored (up to a few milliseconds) the dynamics of the medium changes were controlled by the isomerization. The mesophase reoriented itself fast enough to follow the decay process.

The kinetics of the thermal recovering showed monoexponential behavior in both phases, except for spiropyran, whose decay was biexponential. The values of the activation parameters were similar in both mesophases, but in some cases they were different to values in solution. These differences were accounted for by the influence of the ordered medium on the reaction, which is both energetic and entropic.

Keywords: photochromism, thermochromism, azobenzenes, fulgides, spiropyrans, spirooxazines, merocyanines, liquid crystals, nematic, cholesteric, birefringence, dichroism.

Agradecimientos:

A Pedro por haber dirigido esta tesis y haberme enseñado tantas cosas, como así también por su apoyo y colaboración permanente. Por haberme permitido trabajar con él desde que era alumno, y haber sido como un padre en el camino de la ciencia y un amigo en todos los aspectos.

A J.B. por haberme abierto las puertas de "la catedral" y recibido en su laboratorio. Por su ayuda en la preparación de las fulgidas y por lo todo lo que me enseñó de "química".

Al Prof. H. Finkelmann por haberme permitido realizar mediciones en su laboratorio, por las discusiones y consejos de trabajo, y por habernos ayudado en nuestros primeros pasos con los cristales líquidos.

A la Universidad de Buenos Aires por la ayuda económica que me permitió realizar el doctorado.

Al grupo de fotoquímica y todo el D.Q.I.A. y Q.F. / Inquimae por la colaboración en todos los momentos en que fue necesaria, y por darme el lugar de trabajo para realizar esta tesis.

A todos mis compañeros del departamento que me ayudaron con las mediciones, con los equipos, con los compuestos, con todo lo demás.

A toda mi familia por el apoyo que me dieron para poder estudiar.

A Julia por su ayuda con las correcciones de último momento, con la impresión, el anillado y las copias, y por estar siempre.

A mis amigos que me dieron el apoyo anímico en los momentos en que más lo necesité.

A Gabbo's.

ÍNDICE

I - INTRODUCCIÓN	1
I.1 - Introducción General	1
I.2 - Familias de Compuestos Fotocrómicos	1
I.2.1 - Azobencenos	3
I.2.2 - Espiropiranos y Espirooxacinas	8
I.2.3 - Fulgidas	12
I.3 - Cristales Líquidos	17
I.3.1 - Cristales Líquidos Nemáticos	17
I.3.2 - Cristales Líquidos Colestéricos	19
I.4 - Colorantes en Cristales Líquidos	22
Referencias	25
II - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
II.1 - Materiales	31
II.1.1 - Síntesis de 4-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (nitro-DAB)	31
II.1.2 - Síntesis del Anhídrido (<i>E,Z</i>)-isopropiliden-(α -feniletiliden)succínico (PFU)	31
II.1.3 - Síntesis del Anhídrido (<i>E,Z</i>)- α -(2,5-dimetil-3-furilisobutiliden)-isopropilidensuccínico (FFU)	34
II.2 - Preparación de Muestras	37
II.3 - Mediciones	38
II.3.1 - Microscopía Polarizada	38
II.3.2 - Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	38
II.3.3 - Refractómetro de Abbe	39
II.3.4 - Dicroísmo Lineal (DL)	40
II.3.5 - Dicroísmo Circular (DC)	41
II.3.6 - Birrefringencia	42
Referencias	49
III - FOTOISOMERIZACIONES EN FASES NEMÁTICAS	51
III.1 - Introducción	51
III.2 - Azobencenos	53
III.2.1 - Azobenceno	53
III.2.2 - 4-Dimetilaminoazobenceno (DAB)	57
III.2.3 - nitro-DAB	72
III.3 - Espiropiranos y Espirooxacinas	78

III.3.1 - Espiropirano	78
III.3.2 - Espirooxacina	83
III.4 - Fulgidas	88
III.4.1 - Fenil Fulgida (PFU)	88
III.4.2 - Furil Fulgida (FFU)	89
III.5 - Discusión	91
III.5.1 - Birrefringencia y Dicroísmo	91
III.5.2 - Parámetros Cinéticos (Fotocromismo)	95
Referencias	100
IV - FOTOISOMERIZACIONES EN FASES COLESTÉRICAS	103
IV.1 - Introducción	103
IV.2 - Azobencenos	106
IV.2.1 - Azobenceno	106
IV.2.2 - DAB	107
IV.2.3 - nitro-DAB	109
IV.3 - Espiropiranos y Espirooxacinas	111
IV.3.1 - Espiropirano	111
IV.3.2 - Espirooxacina	113
IV.4 - Fulgidas	115
IV.4.1 - Fenil Fulgida	115
IV.4.2 - Furil Fulgida	115
IV.5 - Discusión	120
IV.5.1 - Perturbación de la Fase Colestérica Debida a la Fotoisomerización	120
IV.5.2 - Parámetros Cinéticos (Fotocromismo)	120
Referencias	122
V - CONCLUSIÓN	123
APENDICES	125
AI - Preparación de Compuestos	125
AII - Tratamiento de los Datos de Birrefringencia	135
AIII.3 - Espectros de ¹ H-RMN	139

CAPÍTULO I

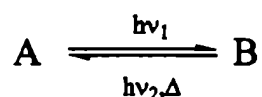
INTRODUCCIÓN

I- INTRODUCCIÓN

I.1 - INTRODUCCIÓN GENERAL

Existen ciertas familias de compuestos que por absorción de luz pueden isomerizarse. Su fotoisómero puede ser metaestable, en cuyo caso la reacción revertirá térmicamente, o bien puede ser estable y la reacción inversa se produce también por absorción de luz, generalmente de otra longitud de onda. También puede darse el caso de que la reversión sea térmica y fotoquímica.

Esta isomerización siempre está acompañada por cambios estructurales en la molécula que producen modificaciones en sus propiedades químicas y físicas. Cuando estos cambios en la geometría de la molécula son grandes, se producen importantes cambios en su interacción con el entorno y en el espectro de absorción de la molécula, lo que generalmente produce cambios de color. Este fenómeno de modificación del color, o más generalmente del espectro de absorción, producido por absorción de luz se llama *fotocromismo*^{1,2}. En el caso más sencillo, el sistema está compuesto por dos especies que se interconvierten entre sí reversiblemente por absorción de luz UV o visible:



Los cambios estructurales que llevan de A a B pueden ser ciclaciones, isomerizaciones en torno a un doble enlace (*E-Z*), rupturas de enlaces que implican aperturas de ciclos, migraciones de H, etc.

Las propiedades físicas y químicas de cada uno de los isómeros, como así también los parámetros cinéticos de las reacciones (eficiencias cuánticas de las fotoisomerizaciones y coeficientes de velocidad de las reacciones térmicas), o incluso la misma factibilidad de la fotoisomerización dependen fuertemente del medio, es decir del solvente o la matriz en que esté incluido el colorante.

Por otro lado, existen ciertos compuestos que poseen un estado físico intermedio entre la fase sólida y la fase líquida, que tiene la particularidad de poseer propiedades (mecánicas y de simetría) intermedias entre ambas fases^{3,4}. Por ejemplo, poseen cierto grado de ordenamiento al igual que los sólidos y fluyen como un líquido. Este estado llamado en general cristal líquido (CL) o líquido cristalino, puede presentarse en varias fases (llamadas mesofases o fases mesomórficas), que poseen mayor o menor orden, y en general, una fluidez inversamente proporcional a él. Cuando estas fases aparecen entre el sólido y el líquido por cambios en la temperatura, se los llama cristales líquidos termotrópicos.

Una mesofase tiene como característica que presenta cierto grado de anisotropía, la cual puede ser cuantificada por uno o más parámetros de orden. Es decir que posee cierto orden posicional, orientacional o ambos. Debido a esto, toda propiedad física tensorial refleja dicha anisotropía y por lo tanto la medida de la misma está relacionada con el parámetro de orden.

En general es posible la inclusión de un colorante fotocromico (la sonda) en un compuesto mesogénico, en proporciones tales que la fase mesomórfica siga existiendo, al menos en un intervalo de temperaturas. El objetivo de este trabajo es, por un lado estudiar los procesos fotoinducidos y térmicos de la sonda en un medio ordenado y microscópicamente heterogéneo, y por el otro, estudiar los cambios que la isomerización de la sonda puede inducir en la matriz que la alberga, y la cinética de los mismos, para ser relacionados posteriormente. El estudio comprende mezclas mesogénicas comerciales que tienen fases CL a temperaturas que incluyen a la ambiente. Los compuestos fotocromicos fueron elegidos de tal manera de variar lo más posible el tiempo de vida de la forma metaestable y el cambio de geometría molecular entre los dos isómeros.

I.2 - FAMILIAS DE COMPUESTOS FOTOCRÓMICOS:

Existen varias familias de compuestos fotocromicos, que fueron muy bien estudiadas y que tienen interesantes aplicaciones reales o potenciales. Algunas de estas familias son azobencenos, espiropiranos, espirooxazinas y fulgidas, entre otras.

Las aplicaciones de los compuestos fotocromicos no sólo residen en el propio cambio de color de los mismos (lentes fotocromáticas, filtros, juguetes y productos novedosos, almacenamiento de imágenes, etc.) sino también en los cambios en las propiedades químicas y físicas que acompañan el cambio de color (índices de refracción, viscosidad, cambio de fase, etc.). En este último tipo de aplicaciones son importantes particularmente los visores (*displays*), interruptores ópticos (*optical switches*) y el almacenamiento de información (*memory storage*)⁵. Para estas aplicaciones, es de especial interés la inclusión de los compuestos fotocromicos en polímeros, en cristales líquidos de bajo peso molecular o en cristales líquidos poliméricos.

I.2.1 - AZOBENCENOS:

Los azobencenos (AB's) presentan isomería *E* - *Z* (*cis* - *trans*) en torno al doble enlace -N=N-, de acuerdo con la figura I - 1. Si bien son isoelectrónicos con los estilbenos y presentan grandes similitudes (i.e. en el espectro)⁶, el par electrónico libre en los nitrógenos de los azobencenos permite la posibilidad de un mecanismo de isomerización en el plano además del mecanismo de rotación en torno al doble enlace, único posible para los estilbenos⁷.

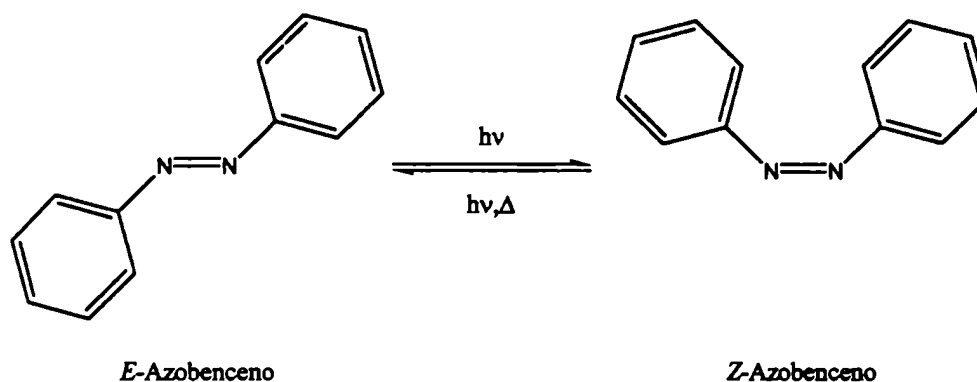


figura I - 1: Isomería en torno al doble enlace nitrógeno - nitrógeno para el azobenceno (AB).

La forma más estable es la *E* (*trans*), que se isomeriza fotoquímicamente a la *Z* (*cis*). La reacción inversa puede realizarse tanto fotoquímica como térmicamente.

En la literatura se distinguen tres grupos en esta familia de compuestos fotocromicos^{8,9}: compuestos del tipo azobenceno, del tipo aminoazobenceno y los llamados pseudoestilbenos. Los tres grupos presentan dos bandas de absorción: la $\pi-\pi^*$ y la $n-\pi^*$, cuyas energías son fuertemente dependientes de los sustituyentes en los anillos aromáticos. La división entre grupos está basada en el orden relativo de estos dos estados ($\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$).

Los compuestos del tipo azobenceno, poseen ambas bandas bien separadas. Como puede observarse en la figura I - 2, el espectro del azobenceno presenta una banda $n-\pi^*$ en el visible, la cual le da su típico color anaranjado, bien separada del sistema $\pi-\pi^*$ que se observa en el UV.

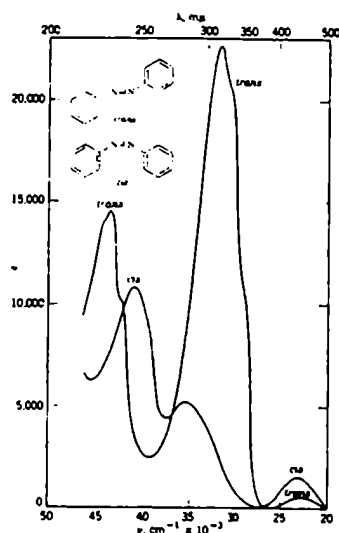


figura I - 2: Espectro de *Z (cis)* y *E (trans)* azobenceno en etanol 95% obtenido de bibliografía⁶.

La transición $n-\pi^*$ está permitida para la forma *Z* (C_{2v} / $\lambda_{MAX} = 440 \text{ nm}$ / $\epsilon = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^{9,10} y prohibida para la *E* (C_{2v} / $\lambda_{MAX} = 449 \text{ nm}$ / $\epsilon = 405$)^{9,10}. Sin embargo, el elevado valor en el coeficiente de absorción de la forma *E* sugiere un alejamiento de la planaridad y la contribución de acoplamiento vibracionales. Estudios de difracción de electrones en fase gaseosa¹¹ apoyan la no coplanaridad de los anillos en el *E*-azobenceno. El sistema de bandas $\pi-\pi^*$ es similar al del estilbeno, pero corridas hacia el rojo⁹.

Los compuestos del tipo aminoazobenceno se caracterizan por tener ambas bandas muy juntas. El 4-(dimetilamino)azobenceno (DAB, figura I - 3), al igual que todos los azobencenos *orto*- o *para*-monosustituidos con grupos donores de electrones, posee la banda $\pi-\pi^*$ corrida al rojo en más de 100 nm, lo cual implica que ésta se superpone con la banda $n-\pi^*$. Mientras la banda $n-\pi^*$ es poco sensible a la polaridad del medio, la $\pi-\pi^*$ presenta mayores variaciones, lo que hace que el primer estado excitado pueda ser uno u otro dependiendo del solvente.

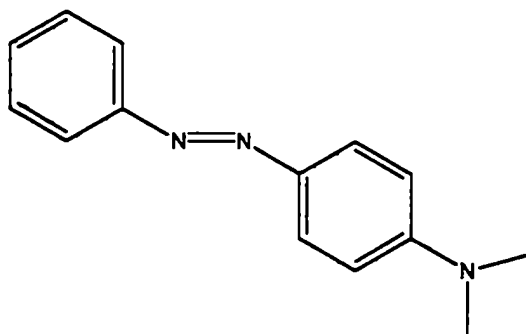


figura I - 3: (*E*)-4-(dimetilamino)azobenceno.

El DAB es de color rojo intenso debido a la fuerte absorción de la banda $\pi-\pi^*$. Como puede observarse en la figura I - 4, la banda es relativamente sensible a la polaridad del solvente. Los valores informados en la bibliografía para la absorción de dicha banda son: $\lambda_{\text{MAX}} = 410 \text{ nm} / \epsilon = 28300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en benceno¹² y $\lambda_{\text{MAX}} = 390 \text{ nm} / \epsilon = 31200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en ciclohexano¹³. Los espectros de los compuestos de este grupo presentan menor estructura vibracional que los del tipo azobenceno.

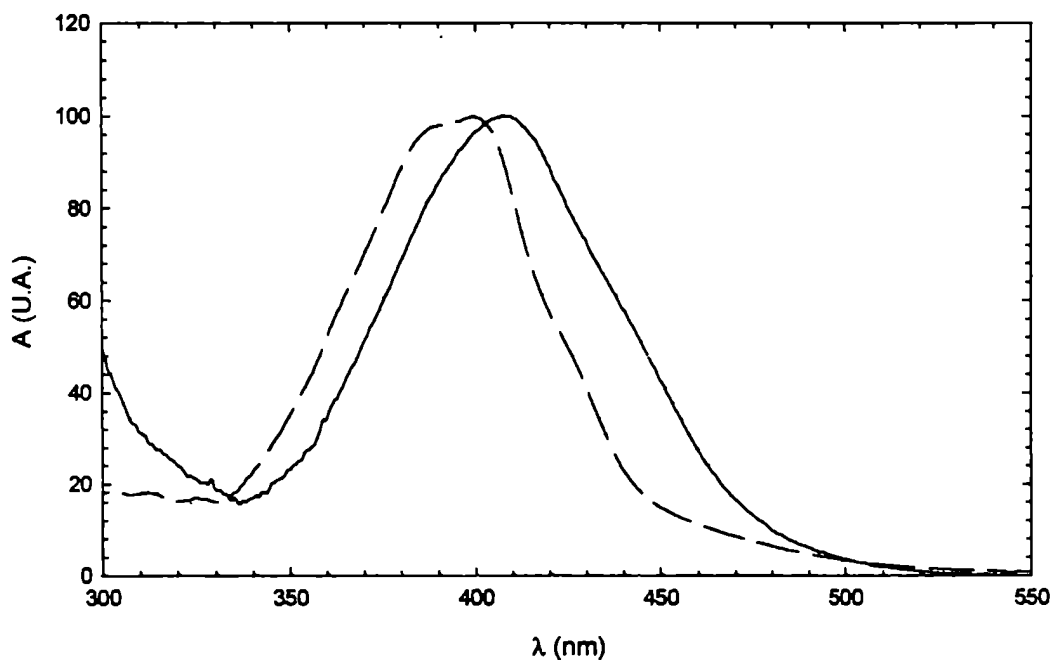


figura I - 4: Espectro de absorción de DAB en tolueno (línea continua) y ciclohexano (línea punteada)

Los pseudoestilbenos se caracterizan por tener el estado $\pi-\pi^*$ como primer estado excitado, lo cual se logra protonando el azobenceno (se eleva la energía del estado $n-\pi^*$) o introduciendo grupos donores y

aceptores en los anillos para disminuir la energía del estado $\pi-\pi^*$. Un ejemplo de estos últimos, también llamados "azobencenos *push-pull*", es el 4-dimetilamino-4'-nitrozobenceno (nitro-DAB, figura I - 5).

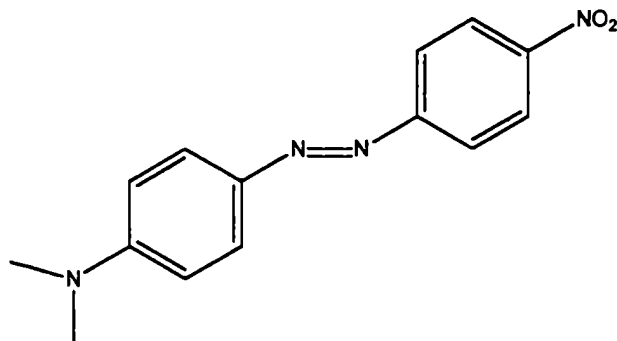


figura I - 5: Estructura del 4-dimetilamino-4'-nitrozobenceno.

La banda $\pi-\pi^*$ de este grupo está corrida hacia el rojo aún más que en los del tipo aminoazobenceno debido a un alto carácter de transferencia de carga de la misma¹⁴. Esta banda es además altamente sensible a la polaridad del solvente ($\lambda_{\text{MAX}} = 500$ nm en *n*-propanol/agua(3:1), 445 nm en metilciclohexano/metilciclopentano¹⁵), como puede observarse en la figura I - 6.

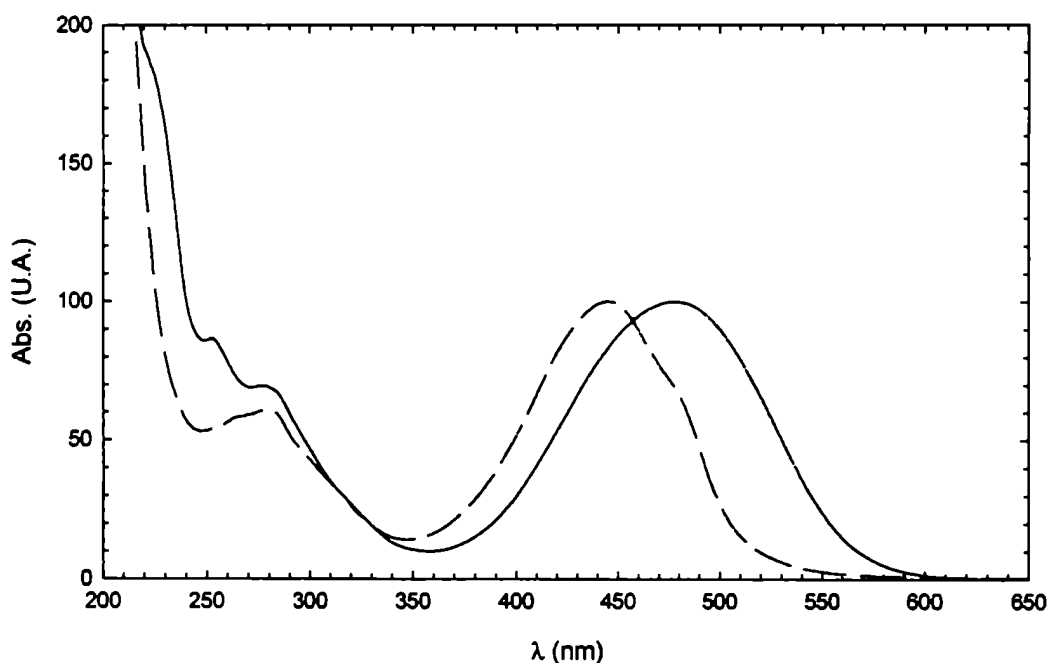


figura I - 6: Espectro de absorción de nitro-DAB en etanol (línea continua) y ciclohexano (línea punteada).

En los tres grupos de azobencenos el isómero *E* es termodinámicamente más estable que el *Z* ($\Delta H^0 = 41$ kJ/mol¹⁶ - 50 kJ/mol¹⁷). Este último, se encuentra cinéticamente estabilizado por una energía de

activación de entre 88 y 100 kJ/mol ($A = 10^{12} - 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$)¹⁸ para los AB's del grupo del azobenceno. Los del tipo aminoazobenceno, presentan energía de activación un poco menor, rondando los 75 a 88 kJ/mol⁹. Para los pseudoestilbenos la energía de activación es todavía menor (38 kJ/mol y 59 kJ/mol para el nitro-DAB en *N,N*-dimetilformamida y benceno, respectivamente¹⁹). El tiempo de vida del isómero metaestable es de decenas de horas para el grupo del azobenceno (46,3 hs para el AB¹⁸), centenas a decenas de minutos para los del tipo aminoazobenceno (490 min en ciclohexano¹³, 220 min. en tolueno²⁰, 4 min. en etanol¹ para el DAB) y puede llegar a ser del orden de los milisegundos para los pseudoestilbenos en solventes polares⁹. En estos últimos, la constante de velocidad para la reacción térmica $Z \rightarrow E$ es la que sufre una mayor variación con la polaridad del solvente: se informaron valores que cubren 6 órdenes de magnitud, que van desde $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en hexano hasta $1,64 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ en formamida²¹. El mecanismo de la isomerización de los azobencenos, fue motivo de gran discusión. Se propusieron dos estados de transición, uno de ellos plano correspondiente a un mecanismo llamado de inversión (I_{INV}) y el otro con los anillos rotados aproximadamente 90° (I_{ROT}) que origina el mecanismo de rotación. En la figura I - 7 se muestra un esquema de los intermediarios correspondientes a los dos mecanismos propuestos.

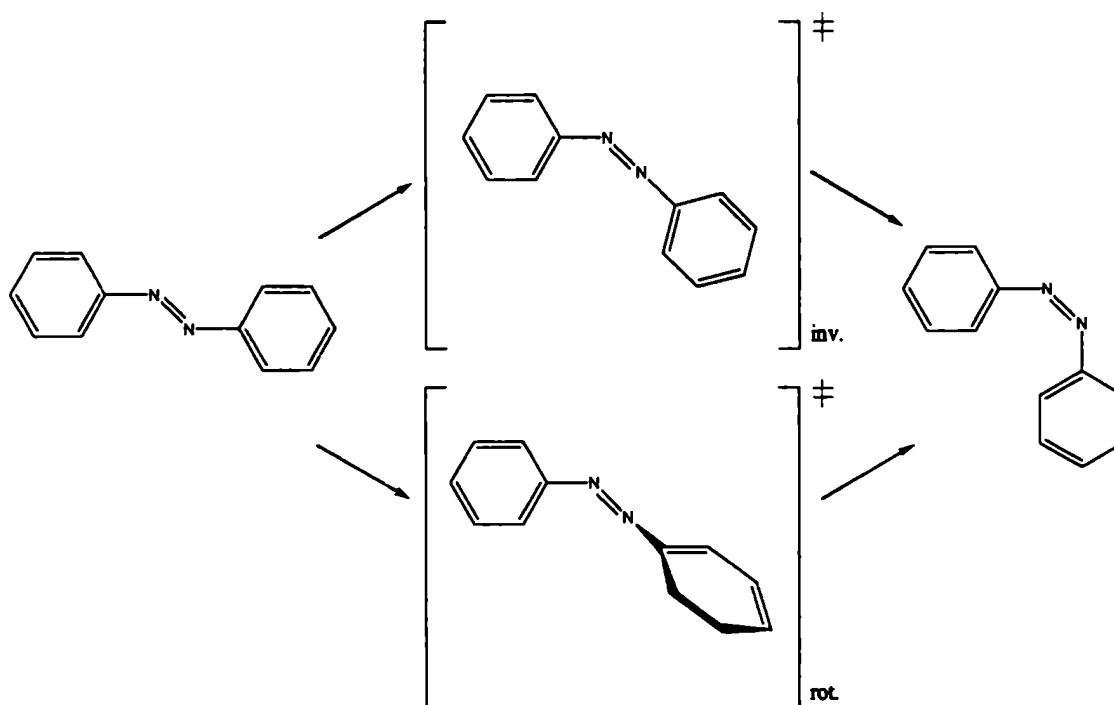


figura I - 7: Mecanismos propuestos para la isomerización del azobenceno. Mecanismo de inversión (intermediario superior plano) y de rotación (intermediario inferior con uno de los anillos fuera del plano).

¹ Medido en este trabajo

Si bien desde un principio se propuso la idea de un mecanismo de isomerización para los azobencenos distinto al del estilbena²², más tarde definido como el de inversión²³, el mecanismo de los AB's correspondientes al grupo del azobenceno no está completamente comprendido⁹.

El mecanismo de los pseudoestilbenos *push-pull* fue motivo de amplio debate. Con el fin de elucidar dicho mecanismo, se realizaron experimentos cinéticos modificando el solvente^{14,19,24} y la presión^{25,26,27,28}, pero una de las evidencias más convincentes que apoya un intermediario plano proviene de experimentos con diversos azobencenos en cristales líquidos^{29,30}. Diversos autores llegaron a proponer uno u otro mecanismo, e incluso la posibilidad de competencia entre los dos mecanismos²⁸ y de cambio de mecanismo^{26,27} entre solventes (i.e. hexano y benceno). Este no es el único ejemplo en que los cristales líquidos fueron utilizados para la elucidación de mecanismos de reacción^{31,32}.

I.2.2 - ESPIROPIRANOS Y ESPIROOXACINAS

Los espiropiranos y las espirooxacinas, se isomerizan por apertura de un ciclo producida por la ruptura de un enlace carbono-oxígeno. En la forma más estable termodinámicamente, están compuestos por dos heterociclos ubicados en sendos planos ortogonales (π y π') y unidos por un carbono sp^3 , lo cual impide la extensión de la conjugación de ambos cromóforos (ver figura I - 8).

Uno de los ciclos, común a todos los SP, es el benzopirano y el otro en general un aza-heterociclo mono o bi heteroatómico. Debido a la facilidad para su obtención, el 1',3',3'-trimetilespiro[2H-1]benzopirano-2,2'-indolina (BIPS, figura I - 9) originó una serie de SP's mono y polisustituídos en ambos anillos, ampliamente estudiados. Este sistema normalmente absorbe entre 200 y 400 nm en solución. Esta absorción de luz produce el clivaje del enlace C-O, dando la forma abierta, llamada merocianina (MC). De aquí en adelante, llamaremos espiropiranos o espirooxacinas (vide infra) a la forma cerrada o más estable termodinámicamente. Por otra parte, llamaremos merocianina al respectivo fotoisómero formado por apertura del ciclo.

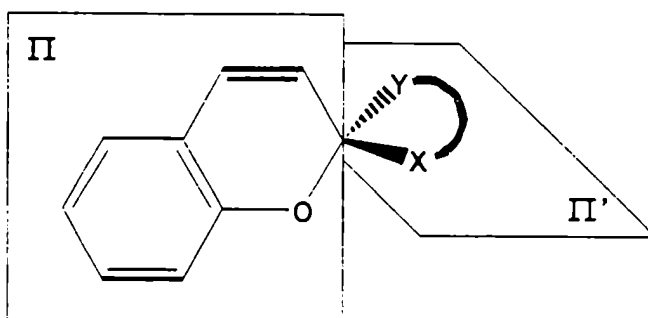
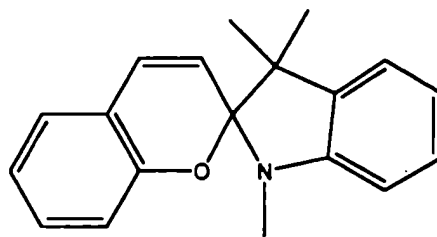


figura I - 8: Esquema de la estructura general de los benzoespíropiranos.



BIPS

figura I - 9: Estructura del 1',3',3'-trimetilespiro[2H-1]benzopirano-2,2'-indolina.

La MC puede adoptar una forma plana, extendiendo la conjugación y produciendo un corrimiento de la absorción al visible, normalmente entre los 500 a 600 nm. En la figura I - 10, se indican dos de las estructuras resonantes que más contribuyen a la estructura de la forma MC del 6-nitroBIPS. Como es de esperar debido a la contribución mayoritaria de la forma zwitteriónica, la banda de absorción de MC depende fuertemente de la polaridad del solvente. El mecanismo de la apertura fotoquímica es más complicado que este esquema. Además de la distribución electrónica se deben tener en cuenta que existen varias formas cisoideas posibles luego del clivaje de la unión, y varias transoides más estables que completan la isomerización. Por ejemplo para el BIPS, existen ocho posibles estereoisómeros (4 formas cisoideas y 4 transoides). La forma abierta es en realidad un equilibrio de varios de estos isómeros, equilibrio que puede depender también del solvente³³. Debido a esto, no sólo el máximo de la banda sino también el ancho de la misma varía con el medio.

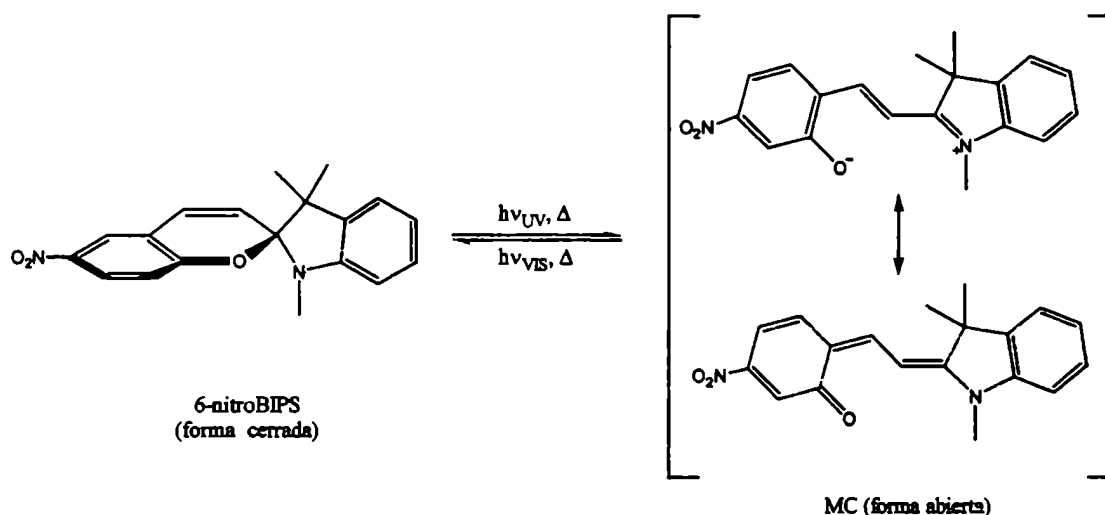


figura I - 10: Estructura del 6-nitroBIPS y su fotomerocianina.

El 6-nitroBIPS (SP, figura I - 10), posee una banda de absorción cuyo máximo en solución se encuentra entre 335 y 355 nm para distintos solventes. Su forma MC absorbe entre 535 y 600 nm y se forma con un rendimiento cuántico de 0,8 ($\lambda_{\text{IRR}} = 354\text{nm}$) en ciclohexano³⁴. El rendimiento cuántico de la apertura baja con la polaridad del solvente hasta 0,07 en acetonitrilo³⁴. La MC presenta un alto momento dipolar en el estado fundamental ($14,2 D^{35}$), y mucho menor en el estado excitado ($3,5 D^{36}$), por lo que un aumento en la polaridad del solvente produce corrimientos hipsocrómicos en la banda del visible de la MC. Por irradiación de la MC en esta banda, se vuelve a obtener la forma cerrada (SP). Por otra parte, tanto la reacción de apertura como la inversa, también pueden realizarse térmicamente. La desaparición térmica de la forma MC sigue una cinética de primer orden en la mayoría de los solventes (excepto en alcoholes³⁷ y mezclas de alcoholes y otros solventes³⁸), cuya vida media varía desde 9s en tolueno hasta más de 10^3 s en etanol a temperatura ambiente³⁴. La cinética de decoloración en polímeros no sigue un comportamiento monoexponencial^{39,40}. En algunos casos, al superar la Tg se observan decaimientos monoexponenciales⁴¹. Los rendimientos cuánticos de formación de MC a partir de 6-nitroBIPS en polímeros presentan una comportamiento similar al que presentan en soluciones: en poliestireno es de 0,7 y baja a 0,31 en polimetacrilato de metilo (PMMA) a temperatura ambiente⁴². Las espirooxacinas son muy similares estructuralmente a los espiropiranos: en lugar de un anillo benzopirano, poseen un anillo 2H-[1,4]oxazina con una unión espiro en el carbono 2 (figura I - 11).

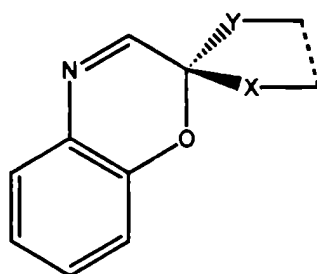


figura I - 11: Estructura general de las espirooxacinas.

Presentan muchas características similares a los SP's. Se isomerizan por absorción de luz UV a una forma abierta (MC) por ruptura homolítica o heterolítica del enlace C-O, generando un cambio conformacional y en la estructura de los enlaces. Dicho fotocromismo se presenta en solución, plásticos, geles y polímeros⁴³. La forma abierta absorbe en el visible dando un color azul o púrpura característico, que revierte rápidamente por irradiación con luz visible o térmicamente. Esta banda de absorción de la MC en el visible, también es sensible a la polaridad del solvente. Sin embargo, la inclusión de otro heteroátomo produce algunas diferencias sustanciales entre las SO's y los SP's:

- Si bien ambas familias de compuestos presentan termocromismo, la cantidad de la forma abierta de las SO's es mayor que para los SP's, y en general es suficiente para ser detectada aún a temperatura ambiente.

- Las SO's son mucho más estables a la descomposición fotoquímica: el 6-nitroBIPS se isomeriza a la MC desde el T_1 (primer estado triplete excitado)⁴⁴, estado desde el cual también se produce la fotodescomposición de los SP's⁴⁵. En las SO's una alta eficiencia de conversión del S_1 (primer estado singulete excitado) a la MC, previene la formación de tripletes por cruce entre sistemas. Existe evidencia además de que T_1 no está involucrado en la conversión a la MC⁴⁶.
- La forma MC de las SO's tiene una distribución electrónica de tipo quinoidea y, por lo tanto, poca contribución de la forma zwitteriónica⁴³. Esto produce dos diferencias. Por un lado, el coeficiente de velocidad de la conversión térmica de $MC \rightarrow SO$ tiene menor influencia de la polaridad del solvente y su valor disminuye con la polaridad de éste (es decir, es más rápido el decaimiento en etanol que en tolueno). Por otro lado, el máximo del espectro de la forma MC presenta un corrimiento batocrómico con el aumento en la polaridad del solvente.
- La decoloración térmica ($MC \rightarrow SO$) es mucho más rápida, posiblemente debido a la participación de un mecanismo de inversión en el plano (similar a los AB's) en una de las isomerizaciones *E-Z* necesarias para cerrar el ciclo. Este mecanismo puede quedar habilitado por la presencia del N con un par libre de electrones en la cadena polimetínica de la forma MC y no es posible en los SP's.

La espirooxacina utilizada como sonda fotocromica en este trabajo (SO), es una indolil fenantroespirooxacina (figura I - 12).

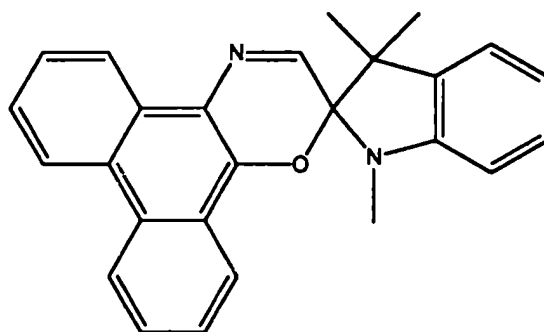


figura I - 12: Estructura de la espiro[indolina-2,2'-[2H]fenantro[9,10-*b*][1,4]oxazina] (SO).

La forma abierta presenta un máximo de absorción a 588 nm en tolueno y se corre a 600 nm en etanol. La cinética de decoloración de la MC es de primer orden en solución, con vidas medias de 0,31 y 7,1 s en etanol y tolueno, respectivamente⁴⁷. La energía de activación para este proceso térmico es de aproximadamente 66,0 kJ/mol en ambos solventes. Esta SO, presenta termocromismo en solución, con constantes de equilibrio de $110 \cdot 10^{-4}$ y $51 \cdot 10^{-4}$ a 298K en etanol y tolueno, respectivamente⁴⁷.

Disuelta en polímeros, la cinética de decoloración es marcadamente no monoexponencial (ca. en polimetilmetacrilatos^{48,49}).

I.2.3 - FULGIDAS

Las fulgidas son compuestos que se isomerizan por cierre o formación de un ciclo. La característica más importante de esta familia es que en la mayoría de los compuestos la vía de interconversión térmica es extremadamente lenta. Desde este punto de vista, puede llamárselos “puramente fotocromicos”. El fotocromismo de las fulgidas se presenta en fase sólida, en solución, en geles, polímeros, monocapas de tipo Langmuir-Blodgett, etc⁵⁰.

Las fulgidas son derivados del *anhídrido dimetiliden succínico* (figura I - 13). Cuando al menos uno de los sustituyentes ($R_{1,2,3,4}$) es un anillo aromático, estos compuestos presentan fotocromismo.

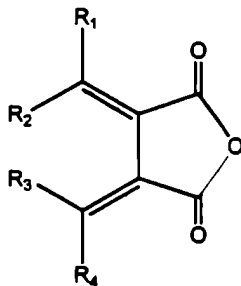


figura I - 13: Estructura general de las fulgidas.

Cuando los cuatro sustituyentes son distintos, existen cuatro estereoisómeros posibles: (*E,E*), (*E,Z*), (*Z,E*) y (*Z,Z*). Cuando existen interacciones estéricas fuertes entre R_2 y R_3 (i.e. el isómero (*E, E*) cuando $R_2=R_3=Ar$ y $R_1=R_4=H$), el estereoisómero presenta un alejamiento de la coplanaridad de unos 30° respecto al anillo del anhídrido⁵¹. Si los sustituyentes de un grupo metilideno son iguales, sólo existen dos isómeros posibles, el *E* y el *Z* (figura I - 14).

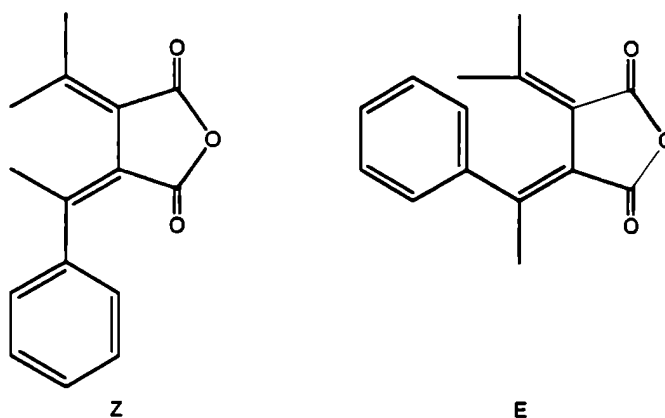


figura I - 14: Isómeros *E* y *Z* para una monoarylfulgida (*PFU*).

El espectro de las fulgidas (tanto la forma *E* como la *Z*), puede ser interpretado como la suma de dos cromóforos: los dos ácidos α,β -insaturados, uno derivado del ácido cinámico y el otro derivado del ácido crotonico⁵² (como se puede ver en la figura I - 14). La absorción de luz UV por uno de ellos, puede llevar a dos reacciones que compiten entre sí: la isomerización *E-Z* en torno al doble enlace metilideno y la reacción electrocíclica de una porción de tipo hexatrieno con participación del anillo aromático (en caso que la geometría sea la correcta) de acuerdo con la figura I - 15:

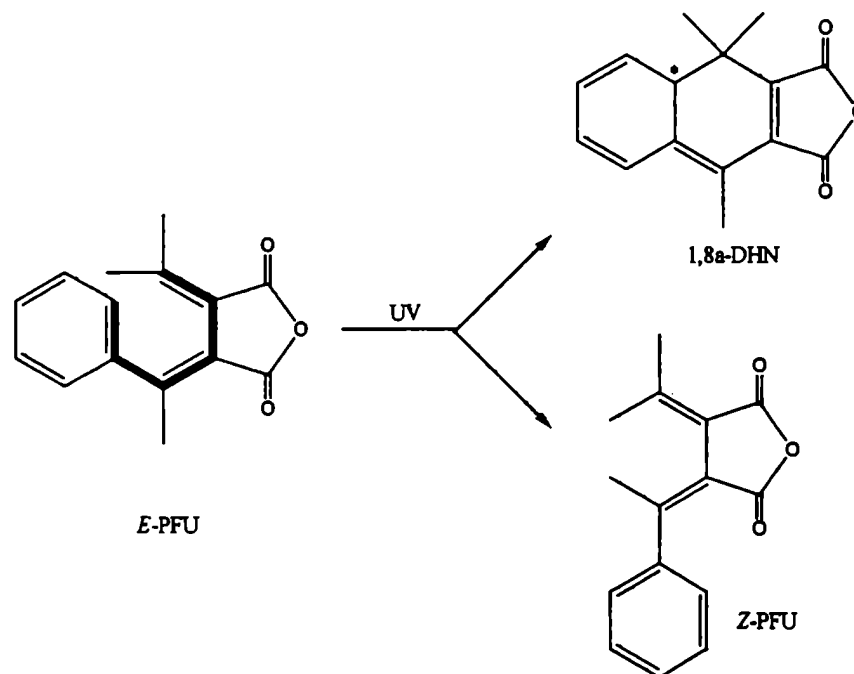


figura I - 15: Rutas de isomerización fotoinducida para una monoaril fulgida (PFU). Isomerización *E*→*Z* (producto inferior) y fotociclación 2+4 (producto superior, 1,8a-DHN).

Mientras que la rotación en torno al doble enlace no produce cambios grandes en el espectro (i.e. para *PFU* $\lambda_{MAX}^E = 301$ nm; $\lambda_{MAX}^Z = 297$ nm)^{53,54}, la ciclación es responsable por el fotocromismo de las fulgidas. La forma cerrada o 1,8a-dihidronaftaleno (1,8a-DHN), tiene una geometría plana que permite la extensión de la conjugación del carbonilo, presentando una banda de absorción en el visible que le da un característico color rojo o anaranjado. Esta banda presenta en general un efecto solvatocrómico mayor que la forma cerrada⁵⁵. Por irradiación de los 1,8a-DHN's, se recupera el isómero *E* de las fulgidas. Si bien sólo el isómero *E* es fotocromico, la irradiación del isómero *Z* también genera un cambio de color por formación del DHN, previa isomerización *Z*→*E* (proceso de dos fotones de la misma longitud de onda debido a la superposición espectral de los isómeros *E* y *Z*).

La ciclación del sistema hexatrieno (resaltado en la figura I - 15) es una cicloadición 2+4 que cumple con las reglas de selección de Woodward-Hoffman⁵⁶. Así, la ciclación fotoinducida es conrotatoria, determinando la estereoquímica del carbono quiral (figura I - 15). La apertura fotoquímica por

irradiación en el visible también es conrotatoria y, en caso de que exista, la apertura térmica será disrotatoria.

La fotoquímica de las fulgidas puede ser controlada por efectos electrónicos y estéricos. Los primeros modifican principalmente la posición de las bandas de absorción de las formas abierta y cerrada. Los rendimientos cuánticos pueden ser dramáticamente alterados por efectos estéricos y son en general bajos para las fenilfulgidas (ver figura I - 16 y tabla I - 1).

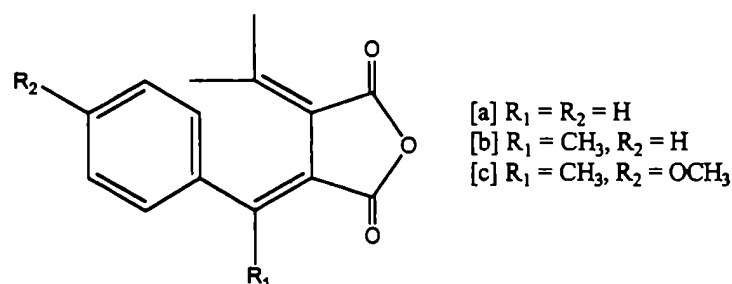


figura I - 16: Estructura de las fenilfulgidas referidas en la tabla I - 1.

tabla I - 1: Rendimientos cuánticos para los procesos fotoinducidos de las fulgidas de la figura I - 16⁵⁷.

Compuesto	[a]	[b]	[c]
$\Phi^{366nm} E \rightarrow Z$	0,32	0,18	0,14
$\Phi^{366nm} Z \rightarrow E$	0,41	0,093	0,12
$\Phi E \rightarrow DHN$	$< 10^{-3}$	0,054	0,052
$\Phi DHN \rightarrow E$	0,3	0,3	---

Una de las virtudes de esta familia de compuestos es la de presentar sistemas puramente fotocromicos, por lo que para sus aplicaciones prácticas son importantes en particular dos factores: anular completamente la vuelta térmica y obtener compuestos de baja fatiga fotoquímica (fotodescomposición debida a reacciones competitivas). Con un adecuado diseño molecular, es posible: i) eliminar los procesos térmicos y evitar reacciones secundarias que producen fatiga fotoquímica (principalmente migraciones de hidrogeno del 1,8a-DHN⁵⁶ -ver figura I - 17-), ii) sintonizar las bandas de absorción de las formas cerrada y abierta independientemente por agregado de grupos donores en posiciones específicas, y iii) optimizar por separado los rendimientos cuánticos tanto del cierre como de la apertura fotoquímica^{50,56}.

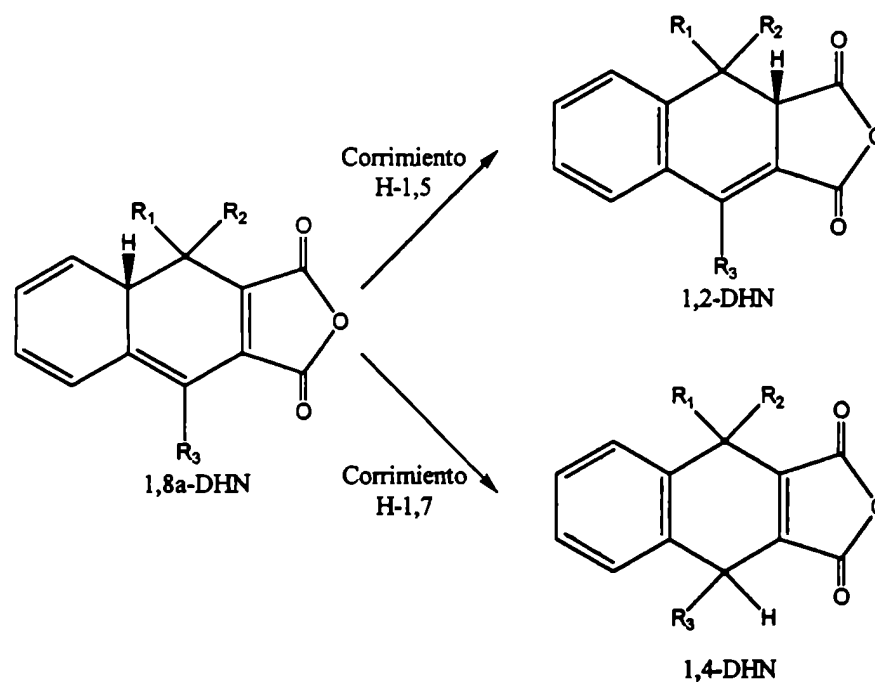


figura I - 17: Migraciones de hidrógeno más comunes de los 1,8a-DHN's que llevan a la decoloración irreversible de las fulgidas.

Una modificación interesante es el reemplazo del grupo fenilo por un grupo 3-(2,5-dimetilfurilo) que sólo sufre electrociclación por la posición 2 del furilo (ver figura I - 18). De esta forma, se elimina la existencia del hidrógeno que podría sufrir migraciones para dar productos secundarios indeseados (notar que el único H que podría sufrir migraciones esta sustituido por el metilo de la posición 2 del furano)⁵⁸.

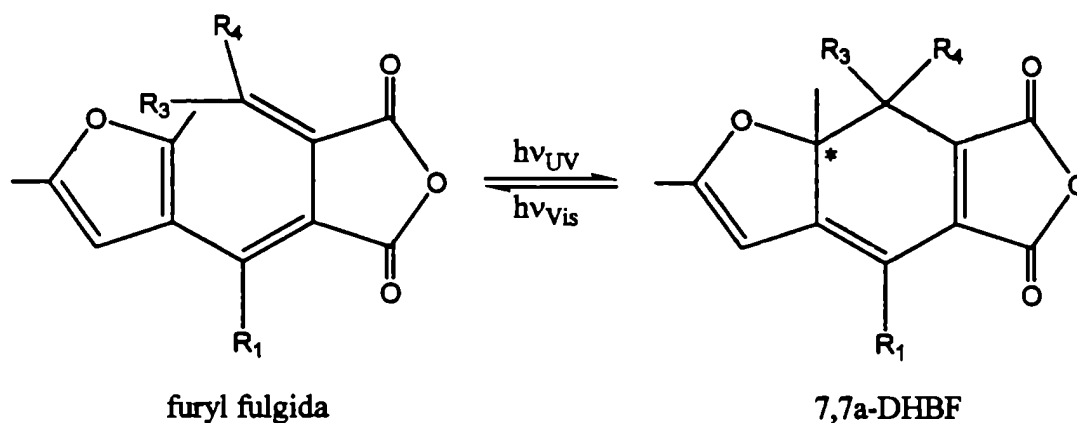


figura I - 18 Esquema de furilfulgidas.

Las furilfulgidas tienen además dos grandes ventajas: la forma abierta presenta una banda de absorción corrida hacia el rojo (i.e. 340 nm) respecto a las fenilfulgidas, y por irradiación en dicha banda se

produce una conversión cuantitativa a la forma cerrada, el dihidrobenzofurano correspondiente (7,7a-DHBF, ver figura I - 17). Estas propiedades, entre otras, motivaron el uso de varias furilfulgidas como actinómetros químicos⁵⁹. Aumentando el tamaño del grupo R₁ junto al heteroátomo (figura I - 18), se puede aumentar sustancialmente el rendimiento cuántico de coloración (tabla I - 1).

tabla I - 2: Rendimientos cuánticos de coloración y posición de la banda de absorción de furilfulgidas (R₁ de acuerdo con la figura I - 18).

R ₁	Me ^a	Et ^a	<i>n</i> -Pr ^a	<i>i</i> -Pr ^a	<i>t</i> -But ^b
$\Phi E \rightarrow \text{DHBF}$	0,19	0,34	0,45	0,62	0,79
$\lambda_{\text{MAX}}^E (\epsilon)$	347 (6780)	349 (6690)	348 (6210)	347 (4080)	350 (3000)
$\lambda_{\text{MAX}}^{\text{DHBF}} (\epsilon)$	510 (9690)	510 (10270)	510 (9590)	510 (9320)	492 (7700)

a) en CHCl₃⁶⁰ - b) en tolueno⁶¹

Cuando este sustituyente es suficientemente voluminoso, la fulgida puede presentar atropoisomería^{62,63}. En la figura I - 19 se muestran los dos enantiómeros para la fenilfulgida preparada en este trabajo (FFU).

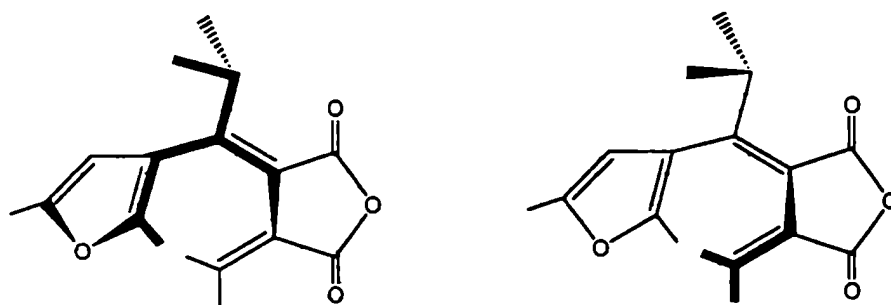


figura I - 19: Atropoisómeros de la FFU.

I.3 - CRISTALES LÍQUIDOS:

Los cristales líquidos son una fase intermedia entre el sólido y el líquido, y por lo tanto presentan algunas características comunes a ambas. Difícil es proponer entonces una definición que no la relacione con estas otras fases. De Gennes³ lo define como un sistema que posee un orden similar a los líquidos al menos en una dirección, y que además poseen cierto grado de anisotropía. Existen varias clasificaciones para las fases de cristal líquido: en primer lugar puede distinguirse entre los sistemas que presentan una fase CL por adición de un solvente (CL liotrópicos) y los que la presentan en un intervalo de temperatura entre el sólido y el líquido isotrópico (CL termotrópicos). Dentro de cada una de ellas, se puede realizar una clasificación de acuerdo con las propiedades estructurales de la fase o del tipo de orden que presentan. Por un lado, las mesofases están determinadas por la forma de las unidades que la componen. Así se pueden presentar dos grandes grupos de fases: las laminares y las columnares. Las primeras en general están formadas por moléculas (o grupos de moléculas) con forma de bastón o cilindro, mientras que las columnares están, en general, formadas por moléculas con formas de discos. Dentro de estos grupos, se puede hacer una nueva distinción de acuerdo con la simetría que presente cada fase (nemáticas, esmécticas, etc.).

De toda esta gran variedad, sólo son de nuestro interés las fases nemáticas y nemática quiral o colestérica, de cristales líquidos termotrópicos.

I.3.1 - CRISTALES LÍQUIDOS NEMATICOS

La fase nemática puede clasificarse como un líquido anisotrópico⁶⁴. Es una fase uniaxial que está caracterizada por poseer solamente orden direccional. Es decir que las moléculas tienden a orientar su eje mayor paralelo a un único eje de simetría llamado director (\mathbf{n}) (figura I - 20).

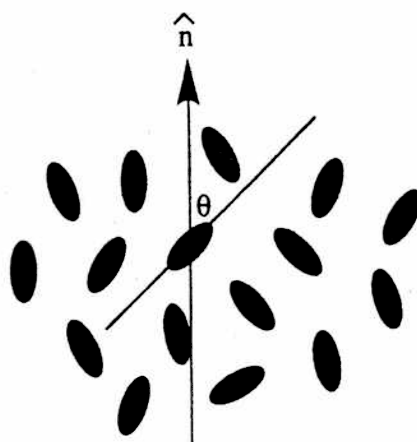


figura I - 20: Representación esquemática de una fase nemática.

La rotación del sistema en torno a este eje, no produce variación alguna. Además, el sistema es completamente simétrico en el signo del director, es decir que $n = -n$, lo cual lo incluye en el grupo de simetría puntual $D_{\infty h}$. Como consecuencia de esta simetría toda propiedad tensorial está caracterizada por sólo dos valores en las direcciones paralela y perpendicular al director.

En una fase nemática, los centros de gravedad de las moléculas no poseen ningún orden de largo alcance. La correlación posicional de los centros de gravedad es igual a la de un líquido. Por lo tanto, los difractogramas de RX de una fase nemática presentan bandas difusas.

La simetría de una fase nemática proviene de la tendencia de las moléculas cilíndricas que la componen a orientar su eje principal (*long molecular axis*) paralelo al director. La orientación de una molécula respecto a este, puede ser descripta por los ángulos de Euler (θ, ψ, ϕ). Para una dada temperatura, las moléculas no se alinean perfectamente con n debido al movimiento térmico, sino que existirá una distribución de sus orientaciones. Para una fase nemática, la función de distribución sólo puede depender de dos ángulos [$w(\theta, \psi)$], y en el caso más sencillo en que las moléculas puedan ser representadas por cilindros perfectos, esta sólo depende de θ . El valor medio de cualquier variable (X) se puede expresar si se conoce $w(\theta)$:

$$\langle X \rangle = \int_0^{\pi} X * W(\theta) * \sin(\theta) d\theta \quad \text{ec. I - 1}$$

La simetría de la fase y la estructura impone un único parámetro de orden (S) para describir el sistema. La elección más intuitiva y sencilla para describir a S, es el segundo polinomio de Legendre:

$$S = \langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle \quad \text{ec. I - 2}$$

donde θ es el ángulo que forma el eje mayor de las moléculas respecto al director, y $\langle \rangle$ simboliza un promedio en toda la distribución de moléculas. El parámetro S varía desde *cero* para un sistema isotrópico hasta *uno* para una fase ideal perfectamente ordenada. La teoría de Meyer-Saupe³ considera un CL nemático como cilindros que interactúan solamente por fuerzas dispersivas de largo alcance y predice una dependencia universal de S con la temperatura, la cual no es analítica. Una aproximación es⁶⁵:

$$S \approx (1 - p[T/T_C])^q \quad \text{ec. I - 3}$$

donde p y q son parámetros ajustables para cada material. De acuerdo con la teoría los valores de p y q son 0,98 y 0,22 respectivamente⁶⁵, pero experimentalmente se encuentra que en la mayoría de los materiales dan mejores ajustes con valores de 0,98-0,99 y 0,14-0,18 para p y q respectivamente.

Para nuestros propósitos, el CL necesario para generar la matriz mesomórfica debía cumplir con determinadas características: debe ser estable (química y fotoquímicamente), incoloro y presentar la fase nemática en un amplio intervalo de temperaturas en los cuales sean estables los colorantes fotocromicos. Estas características son similares a las que requieren los visores de cristales líquidos (LCD)⁶⁶: deben ser estables, incoloros, presentar la fase nemática en un amplio intervalo de temperaturas en torno a temperatura ambiente (normalmente entre -30°C y $+85^{\circ}\text{C}$), operar a bajos voltajes y tener un tiempo de respuesta rápido en ausencia de campos. Si bien para nosotros no es estrictamente necesario que la fase mesomórfica se presente a temperatura ambiente, esto facilita la preparación y manipulación de las muestras. Puesto que, además, las propiedades que la permiten operar a bajos voltajes no afectan nuestros propósitos, optamos por utilizar uno de los CL's comerciales que se utiliza normalmente para LCD. Se eligió la mezcla ZLI1132 (Licristal-Merck), una mezcla eutéctica de cuatro componentes compuesta de alquilociclohexil-cianobencenos y alquilociclohexil-cianobifenilos que presenta una fase nemática a temperatura ambiente y una temperatura de transición de fase N-I a 72°C (*clearing point*).

1.3.2 - CRISTALES LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

Cuando los mesógenos presentan quiralidad, se obtienen mesofases quirales. Otra forma de obtener estas mesofases quirales es por agregado de pequeñas cantidades de un compuesto quiralⁱⁱ (que por sí sólo puede ser mesomórfico o no) a una mesofase no quiral. En este último caso, por ejemplo, una fase nemática se convierte en una fase colestérica (Ch) o nemática quiral (N^*) (figura I - 21). Este último es un término más correcto; el primero tiene un origen histórico, debido a que los primeros compuestos observados que presentaban estas fases fueron derivados del colesterolⁱⁱⁱ.

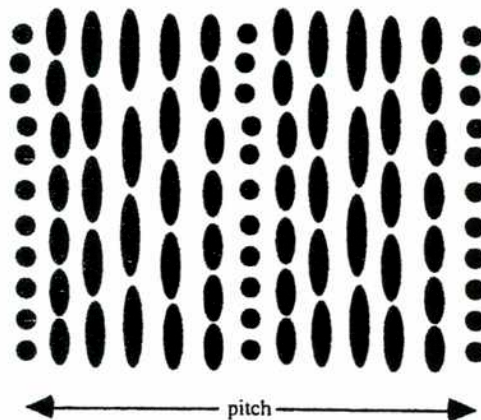


figura I - 21: Representación esquemática de una fase colestérica.

ⁱⁱ Se debe agregar un exceso de uno de los enantiómeros; si se agrega una mezcla racémica, se obtiene una fase no quiral.

ⁱⁱⁱ Algunos autores hacen una distinción, llamando fases colestéricas a las obtenidas de derivados del colesterol, y nemáticas quirales a las demás.

La fase colestérica (Ch) difiere de la N en que el director presenta una distorsión helicoidal (figura I - 21). Puede interpretarse como capas nemáticas apiladas en un eje (en el caso de la figura el eje horizontal, perteneciente al plano de la hoja), cada una de las cuales está rotada un diferencial de la anterior. Desde el punto de vista microscópico, estas capas no tienen sentido físico real y son sólo una descripción esquemática, pero en una escala macroscópica el director puede expresarse como describiendo una hélice, al desplazarse en una dirección perpendicular a él:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q * z + \varphi) \\ n_y &= \text{sen}(q * z + \varphi) \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad \text{ec. I - 4}$$

donde tanto el eje z como la fase φ son arbitrarias. La estructura se repite cuando el director gira 360° pero sin embargo, debido a la simetría en el signo del director, el período está determinado por:

$$L = \pi / |q| \quad \text{ec. I - 5}$$

El signo de q determina si la hélice es horaria o antihoraria, y su módulo es conocido como el *pitch* de la misma. Podría también interpretarse a las fases N's como fases Ch's de *pitch* infinito, lo cual denota el alto grado de similitud entre ambas. De hecho, ninguna de las dos fases presenta ningún tipo de orden posicional de largo alcance. Sin embargo ciertas observaciones son importantes respecto a la existencia de ambas fases⁶⁵:

- un compuesto determinado nunca presenta una transición de fases N → Ch
- ambas fases son completamente miscibles
- existe una determinada composición para una mezcla de dos compuestos de quiralidad opuesta a la cual se obtiene una fase nemática (compensada), la cual no presenta ningún tipo de anomalías en otras propiedades físicas que indiquen una transición de fases

La característica más interesante de la fase Ch, se pone de manifiesto cuando el valor de L es del orden de la longitud de onda de la luz que incide sobre el CL, produciendo un patrón de difracción/dispersión de tipo de Bragg. Cuando la luz incidente es visible se observa una característica iridiscencia, ya que el color cambia con el ángulo de observación.

Desde el punto de vista fisicoquímico, es importante la fuerte dependencia del *pitch* con la temperatura, la presión y las condiciones de contorno impuestas sobre el CL (fuerzas de anclaje sobre la superficie del sustrato). Además, cuando la fase Ch se obtiene por agregado de un compuesto quiral, q depende de la cantidad del inductor presente en la fase de acuerdo con la siguiente expresión:

$$q = (c * \beta)^{-1} \quad \text{ec. I - 6}$$

donde q es el pitch, c^{iv} es la concentración del dopante o inductor quiral y β es el poder intrínseco de inducción (HTP = *helical twisting power*) del dopante en un CL específico. Esta relación es solo válida a bajas concentraciones. De esta manera, se puede regular el *pitch* seleccionando la concentración del inductor.

En este trabajo las fases colestéricas utilizadas se prepararon por agregado de un inductor quiral comercial (S811) en ZLI1132.

^{iv} Si están presentes los dos enantiómeros, se suele escribir como $r * C_0$, donde r es el exceso enantiomérico.

I.4 - COLORANTES EN CRISTALES LÍQUIDOS:

La inclusión de colorantes en cristales líquidos, ya sea de bajo peso molecular como poliméricos, ha sido explorada con diversos objetivos. Entre los ejemplos principales se encuentran los siguientes:

- Orientación de colorantes con el objetivo de obtener información espectroscópica referente a los cromóforos, principalmente la polarización de las bandas y la orientación relativa y absoluta de las misma. Los colorantes son incluidos en matrices mesogénicas, principalmente nemáticas, colestéricas o nemáticas compensadas para realizar diversas espectroscopías con luz polarizada (dicroísmo lineal, dicroísmo circular, etc.)^{67,68,69,70,71,72,73,74,75,76}, de forma similar a la orientación con polímeros estirados⁷⁷.
- Obtención de *guest-host displays*⁶⁶. Se utilizan colorantes fuertemente dicroicos que posean un alto grado de alineación. En general estos colorantes no son necesariamente mesogénicos pero tienen estructuras que los hacen altamente compatibles con las mesofases en las que son incluidas. Además de este requerimiento es importante que posean alta solubilidad en la mesofase.
- Modulación de las propiedades de la mesofase debida a algún cambio del colorante producido por la absorción de luz, generalmente con el objetivo de obtener memorias e interruptores (*switches*) ópticos⁵. Con este propósito, se requieren colorantes fotoisomerizables capaces de perturbar el entorno. El requisito de fotocromismo es necesario para permitir la lectura de las memorias o dar una "segunda posición" en la llave o *switch*. En este caso lo importante más que una alta afinidad por la mesofase es un alto contraste en la afinidad de los isómeros. En general uno de ellos es altamente compatible y el otro no. La modulación se puede realizar por cambio de fase^{78,79,80,81,82,83,84,85}, cambio en el *pitch* de una fase colestérica^{63,86,87,88,89}, cambio en las propiedades de polarización de un CL ferroeléctrico^{90,91}, etc. Los compuestos fotocromicos utilizados pertenecen a las familias mencionadas en la sección I.2, siendo los azobencenos los más frecuentes, aunque más recientemente se comenzaron a utilizar algunos compuestos fotocromicos pertenecientes a otras familias^{82,88}.

La orientación de los colorantes en las mesofases suele cuantificarse comúnmente por medio de dos parámetros, el cociente dicroico (d) y el parámetro de orden del colorante (S_{dye}) definidos por las ecuaciones I - 7 y I - 8 respectivamente, calculables a partir de los espectros polarizados $A_{//}$ y A_{\perp} , medidos con polarizadores orientados en forma paralela y perpendicular al director, respectivamente.

$$d = \frac{A_{//}}{A_{\perp}}$$

ec. I - 7

$$S_{dye} = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{A_{//} + 2A_{\perp}} \quad \text{ec. I - 8}$$

Si bien ambos proporcionan información acerca de la orientación del momento de la transición del colorante, el primero es de uso más común entre los espectroscopistas, mientras que el segundo es un parámetro de uso común en *displays* basados en cristales líquidos con un colorante altamente dicroico incluido (*guest-host displays*). Este último puede diferir del parámetro de orden del cristal líquido, pudiendo ser incluso mayor⁶⁶, y es utilizado aún cuando el momento de la transición no coincide con eje molecular mayor o cuando este eje no es fácil de ser definido.

El cociente dicroico permite calcular el factor de orientación del momento de la transición observada (K) por medio de la ecuación I - 9⁷⁷. Este factor de orientación está definido como el valor medio del coseno cuadrado del ángulo que forma el momento de la transición con el eje de la muestra, es decir el director en el caso de cristales líquidos uniaxiales^v.

$$K_f = d_f / (d_f + 2) \quad \text{ec. I - 9}$$

En la ecuación I-9, el subíndice f se refiere a cada transición observada.

Por otra parte, las componentes polarizadas de la absorción, $A_{//}$ y A_{\perp} , están relacionadas con la absorción isotrópica A_{ISO} por la ecuación I - 10.

$$A_{iso} = \frac{A_{//} + 2A_{\perp}}{3} \quad \text{ec. I - 10}$$

Esta absorción isotrópica es la que se relaciona por medio de la ley de *Beer* con la concentración de la especie que absorbe.

En base a las propiedades estructurales, fotoquímicas y cinéticas de las familias de compuestos fotocromicos descritas en lo anterior, se utilizaron los siguientes compuestos por las razones que se indican a continuación. Los azobencenos se eligieron por su gran afinidad estructural con los compuestos nematogénicos. Existe una gran diferencia de afinidad entre los dos isómeros, siendo el isómero *E* el que posee la mayor afinidad. Se eligió un representante de cada clase de azobencenos para ver el efecto que tiene la cinética de la recuperación oscura de la forma *E* en el CL. SP y SO se eligieron por el gran cambio de forma que involucra la isomerización. En este caso, la forma MC es más afín con la fase nemática. La inclusión de ambos también tiene como objetivo variar la velocidad de decaimiento de la forma metaestable, además de ganar en estabilidad fotoquímica con SO. Finalmente, las fulgidas fueron elegidas por ser un sistema puramente fotocromico y poco

^v Para muestras no uniaxiales es necesario definir dos factores orientacionales más

perturbativo debido al pequeño cambio de forma entre los dos isómeros. Otro aspecto potencialmente interesante es la existencia de estereoisómeros ópticos en uno de los isómeros de la PFU, y en ambos isómeros del sistema fotocromico de la FFU, y su interacción en fases quirales.

- ¹ **Photochromism - Molecules and Systems**; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ² **Organic Photochromic and Thermochemical Compounds – Volume 1: Main Photochromic Families**; Ed. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti; Plenum Press, 1999, New York.
- ³ **The Physics of Liquid Crystals**; 2nd Edition, P. G. de Gennes and J. Prost, 1993, Oxford University Press., New York.
- ⁴ **Introduction to Liquid Crystals - Chemistry and Physics**; P. Collings and M. Hird, 1997, Taylor & Francis Ltd., London.
- ⁵ **Photochromism: Memories and Switches**; *Chem. Rev.*, 100 (5), 2000.
- ⁶ **Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy**; H. H. Jaffé and Milton Orchin; *Chapter 15*, 1966, J. Wiley & Sons, New York.
- ⁷ **Temperature Dependence of Photoisomerization. V. The Effect of Substituent on the Photoisomerization of Stilbenes and Azobenzenes**; D. Gegiou, K. Muskat and E. Fisher; *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (15), 1968, 3907-3918.
- ⁸ **Photochromism**; Ed. G. Brown; Wiley-Interscience, 1971, New York.
- ⁹ **Azocompounds**; H. Rau, Capítulo 4 en *Photochromism - Molecules and Systems*; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ¹⁰ Los valores informados en *n*-heptano son *E*-AB 448 nm / 413 M⁻¹ cm⁻¹ y *Z*-AB 437 nm / 1300 M⁻¹ cm⁻¹ (λ_{MAX} / ϵ), en **Cis-Trans Isomerism in the Pyridyl Analogs of Azobenzene. A Kinetic and Molecular Orbital Analysis**; E. Brown and R. Granneman; *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (3), 1975, 621-626.
- ¹¹ **A Gas Electron Diffraction Study of the Molecular Structure of *Trans*-Azobenzene**; M. Traetteberg, H. Hilmo and K. Hagen; *J. Mol. Struct.*, 39, 1977, 231-239.
- ¹² **The Relation Between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXV. Phototropism and cis-trans Isomerism in Aromatic Azo Compounds**; W. Brode, J. Gould and G. Wyman; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, 4641-4646.
- ¹³ **Thermal *Cis*-to-*Trans* Isomerization of Substituted Azobenzenes II. Substituent and Solvent Effects**; N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto and S. Hasegawa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49 (5), 1976, 1381-1387.
- ¹⁴ **Solvent Effects upon the Thermal *Cis*-*Trans* Isomerization and Charge-Transfer Absorption of 4-(Diethylamino)-4'-nitroazobenzene**; K. Schanze, T. Fleming Mattox and D. Whitten; *J. Org. Chem.*, 48, 1983, 2808-2813.
- ¹⁵ **Spectra and *Cis*-*Trans* Isomerism in Highly Bipolar Derivatives of Azobenzenes**; G. Gabor and E. Fischer; *J. Phys. Chem.*, 75 (4), 1971, 581-583.
- ¹⁶ **The Heat of Combustion of *cis*- and *trans*-Azobenzene**; R. Corruccini and C. Gilbert; *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1939, 2925-2927.
- ¹⁷ **Photocalorimetry. Enthalpies of Photolysis of *trans*-Azobenzene, Ferrioxalate and Cobaltioxalate Ions, Chromium Hexacarbonyl, and Dirhenium Decarbonyl**; A. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely and R. Wachter; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (4), 1978, 1298-1300.
- ¹⁸ **Thermal *cis*-*trans* Isomerization of Substituted Azobenzenes: a Correction of the Literature**; E. Talaty and J. Fargo; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1967, 65-66.
- ¹⁹ **Solvent and Substituent Effects on the Thermal Isomerization of Substituted azobenzenes. A Flash Spectroscopic Study**; P. Wildes, J. Pacifici, G. Irick Jr. and D. Whitten; *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (8), 1971, 2004-2008.
- ²⁰ **Photoisomerization Equilibria in Azodyes**; E. Fischer and Y. Frei; *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, 328-330.
- ²¹ **Thermal *Z*-*E* Isomerization of Azobenzenes. The Pressure, Solvent, and Substituent Effects**; T. Asano and T. Okada; *J. Org. Chem.*, 49, 1984, 4387-4391.
- ²² **Non-adiabatic Reactions. Rotation about the Double Bond**; J. Magee, W. Shand, Jr., and H. Eyring; *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1941, 677-688.
- ²³ **Uncatalyzed *syn*-*anti* Isomerization of Imines, Oxime Ethers, and Haloimines**; D. Curtin, E. Grubbs and C. McCarty; *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1966, 2775-2786.

- ²⁴ **On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes. Experimental Proof of Inversion;** H. Rau and E. Lüddecke; *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 1616-1620.
- ²⁵ **A Volumetric Study on the Thermal *cis*-to-*trans* Isomerization of 4-(Dimethylamino)-4'-nitroazobenzene and 4,4'-Bis(dialkylamino)azobenzenes: Evidence of an Inversion Mechanism;** N. Nishimura, T. Tanaka, M. Asano and Y. Sueishi; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1986, 1839-1845.
- ²⁶ **Pressure Effects on the Thermal *Cis* → *Trans* Isomerization of 4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzene. Evidence for a Change of Mechanism with Solvent;** T. Asano; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (3), 1980, 1205-1206.
- ²⁷ **Temperature and Pressure Dependences of Thermal *cis*-to-*trans* Isomerization of Azobenzenes Which Evidence an Inversion Mechanism;** T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano and O. Manabe; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1981, 5161-5165.
- ²⁸ **Mechanistic Study of Thermal *Z-E* Isomerization of Azobenzenes by High-Pressure Kinetics;** T. Asano, T. Yano T. Okada; *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, 4900-4904.
- ²⁹ **Elucidation of the Thermal Isomerization Mechanism for Azobenzene in a Cholesteric Liquid Crystal Solvent;** J. Nerbonne and R. Weiss; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (18), 1978, 5953-5954.
- ³⁰ **Liquid Crystalline Solvents as Mechanistic Probes. 11. The *Syn* → *Anti* Thermal Isomerization Mechanism of Some Low-"Bipolar" Azobenzenes;** J. Otruba III and R. Weiss; *J. Org. Chem.*, 48, 1983, 3448-3453.
- ³¹ **Thermotropic Liquid Crystals as Reaction Media for Mechanistic Investigations;** R. Weiss; *Tetrahedron*, 44 (12), 1988, 3413-3475.
- ³² **Photoreactions in Liquid Crystals 2. Photo-Fries Rearrangement of Aromatic Esters in Liquid Crystalline Matrices.;** J. Stumpe, Ch. Selbmann and D. Kreyzig; *Photochem. Photobiol A: Chem.*, 58, 1991, 15-30.
- ³³ **4n+2 Systems: Spiropyran;** R. Guglielmetti, Capítulo 8 en *Photochromism - Molecules and Systems*; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ³⁴ **Photoprocesses in Spiropyran-Derived Merocyanines;** A. Chibisov and H. Görner; *J. Phys. Chem. A*, 101, 1997, 4305-4312.
- ³⁵ **Direct Measurement of the Dipole Moment of a Metaestable Merocyanine by Electromechanical Interferometry;** M. Levitus, G. Glasser, D. Neher and P. Aramendía; *Chem. Phys. Lett.*, 277, 1997, 118-124.
- ³⁶ **Electronic Structure of Merocyanine Form of Indolinespirobenzopyrans Determined by Electronic Spectroscopy and Dielectric Measurements;** D. Lapienis-Grochowska, M. Kryszewski and B. Nadolski; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75, 1979, 312-316.
- ³⁷ **Photochromic Processes Involving Heterolytic Cleavage;** R. Bertelson, Capítulo 3 en *Techniques in Chemistry, vol. 3, Photochromism*; Ed. G. Brown; Wiley - Interscience, 1971, New York.
- ³⁸ **Spectroscopy and Thermal Decay of a Photomerocyanine in Mixtures of Polar and Nonpolar Solvents;** D. Wetzler, P. Aramendía, M. Japas and R. Fernández-Prini; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1999, 4955-4959.
- ³⁹ **Dynamics of a Polymer Matrix Probed by the Ring Closure of Merocyanine;** R. Richert; *Chem. Phys.*, 122, 1988, 455-462.
- ⁴⁰ **Novel Kinetic Model in Amorphous Polymers. Spiropyran-Merocyanine System Revisited;** M. Levitus, M. Talhavini, R. Negri, T. Zambon Atvars and P. Aramendía; *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 7680-7686.
- ⁴¹ **Environmental Effects on Organic Photochromic Systems;** K. Krongauz, Capítulo 21 en *Photochromism - Molecules and Systems*; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ⁴² **The Photochemistry and Photophysics of Spiropyran;** A. Kholmanskii and K. Dyumaev; *Russian Chem. Rev.*, 56 (2), 1987, 136-151.
- ⁴³ **Spirooxazines;** S. Maeda, Capítulo 2 en *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 1: Main Photochromic Families*; Ed. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti; Plenum Press, 1999, New York.

- ⁴⁴ Singlet Versus Triplet Photoprocesses in Indodicarbocyanine Dyes and Spiropyran-derived Merocyanines; A. Chibisov and H. Görner; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 105, 1997, 261-267.
- ⁴⁵ $4n+2$ Systems: Spirooxazines; N. Chu, Capítulo 10 en *Photochromism - Molecules and Systems*; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ⁴⁶ Photochromic Processes in spiro(1,3,3-trimethylindolino-2,2'-naphth[1,2-*b*]-1,4-oxazine) studied using two-laser two-colour techniques; C. Bohne, M. Fan, Z. Li, J. Lusztyk and J. Scaiano; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1990, 571-573.
- ⁴⁷ Photochromism, Thermochromism and Solvatochromism os Some Spiro[indolinoxazine]-photomerocyanine Systems: Effects of Structure and Solvent; G. Favaro, F. Mássetti, U. Mazzucato and G. Ottavi; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (2), 1994, 333-338.
- ⁴⁸ Thermal Back-Isomerization of Spirocyclic Naphto-oxazine and Phenanthro-oxazine Derivatives in Alcohols, Nitriles, and Poly(alkyl methacrylates); E. Völker, M. O'Connell, R. Negri and P. Aramendia; *Helv. Chim. Acta*, 84, 2001, 2751-2764.
- ⁴⁹ Photochromism and Thermochromism of Phenanthrospirooxazine in Poly(Alkyl Methacrylates); M. Levitus and P. Aramendia; *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999, 1864-1870.
- ⁵⁰ Fulgide Family Compounds: Synthesis, Photochromism, and Applications; M. Fan, L. Yu and W. Zhao, Capítulo 4 en *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 1: Main Photochromic Families*; Ed. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti; Plenum Press, 1999, New York.
- ⁵¹ Photoreactions of di-*p*-anisylidene fulgide (di-*p*-anisylidene succinic anhydride).; M. Cohen, H. Kaufman, D. Sinnreich and G. Schmidt; *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 1035-1039.
- ⁵² Overcrowded Molecules. Part X. Photoreactions of Photochromic (α -Phenylethylidene) (substituted methylene) succinic Anhydrides; H. Heller and M. Szewczyk; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, 1487-1492.
- ⁵³ Synthesis, Stereochemistry, and Isomerisation of α -Phenylethylidene-succinic Esters and Related Compounds; H. Heller and M. Szewczyk; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, 1483-1487.
- ⁵⁴ Los corrimientos típicos entre los isómeros *E* y *Z* de las fulgidas son del orden de 4nm (ver por ejemplo referencia 52 o: Photochromic Systems. Part 1. Photochemical Studies on (*E*)-2-Isopropylidene-3-[1-(3,4,5-trimethoxyphenyl) ethylidene] succinic Anhydride and Related Compounds; P. Darcy, H. Heller, S. Patharakorn, R. Piggott and J. Whittall; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1986, 315-319).
- ⁵⁵ Overcrowded Molecules. Part 14. Photochromic Systems Involving (*Z*)-1-methylpropylidene (diphenylmethylene)-succinic and (*E*)-3,5-dimethoxybenzylidene (alkyl- substituted methylene) succinic anhydrides; P. Darcy, R. Hart and H. Heller; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1978, 571-576.
- ⁵⁶ $4n+2$ Systems: Fulgides; J. Whittall, Capítulo 9 en *Photochromism - Molecules and Systems*; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ⁵⁷ Direkte und Sensibilisierte Photoisomerisierung del α,δ -Phenylfulgide; H. Ilge and R. Paetzold; *J. Prakt. Chem.*, 326 (5), 1984, 705-720.
- ⁵⁸ En caso de no estar presentes los grupos metilo en el anillo aromático, la molécula sufre una migración 1-5 de H (ver Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 1. Rearrangement Reactions of (*E*)- α -3-Furylethylidene(isopropylidene)succinic Anhydride; H. Heller and S. Oliver; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, 197-201).
- ⁵⁹ Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 3. The Use of (*E*)- α -(2,5-Dimethyl-3-furylethylidene) (isopropylidene)succinic Anhydride as a Simple Convenient Chemical Actinometer; H. Heller and J. Langan; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1981, 341-343.
- ⁶⁰ Fulgides as Efficient Photochromic Compounds. Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of FurylFulgides in the Photoreaction; Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama and Y. Kurita; *Chem. Lett.*, 1988, 1049-1052.
- ⁶¹ Synthesis and Photochromic Properties of Fulgides with a *t*-Butyl Substituent on the Furyl- or Thienylmethylidene Moiety; J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota and Y. Kurita; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1995, 616-619.

- ⁶² **Optical Resolution of a Thermally Irreversible Photochromic Indolylfulgide**; Y. Yokoyama, Y. Shimizu, S. Uchida and Y. Yokoyama; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1995, 785-786.
- ⁶³ **Reversible Control of the Pitch of Cholesteric Liquid Crystals by Photochromism of Chiral Fulgide Derivatives**; T. Sagisaka and Y. Yokoyama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2000, 191-196.
- ⁶⁴ **Structural Classification of Liquid Crystals**; Capitulo 1 en *Thermotropic Liquid Crystals*, Ed. G. Gray; John Wiley & Sons, 1987, Great Britain.
- ⁶⁵ **Physical Properties of Liquid Crystalline Materials**; W. de Jeu, 1980, Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- ⁶⁶ **Materials Requirements for Nematic and Chiral Nematic Electrooptical Displays**; I. Sage, Capitulo 3 en *Thermotropic Liquid Crystals*, Ed. G. Gray; John Wiley & Sons, 1987, Great Britain.
- ⁶⁷ **On the Polarization of Optical Transitions of Dye Molecules Oriented in an Ordered Glass Matrix**; E. Sackmann; *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (13), 1968, 3569-3570.
- ⁶⁸ **Polarized Electronic Spectroscopy of Molecules Oriented by a Nematic Liquid Crystal**; G. Ceasar and H. Gray; *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1), 1969, 191-193.
- ⁶⁹ **Circular Dichroism of Helically Arranged Molecules in Cholesteric Phases**; E. Sackmann and J. Voss; *Chem. Phys. Lett.*, 14 (4), 1972, 528-532.
- ⁷⁰ **Orientalional Behaviour of Naphtalene-*d*₈ Dissolved in Nematic Solvents**; C. Yim and D. Gilson; *J. Chem. Phys.*, 95, 1991, 980-983.
- ⁷¹ **Induced Circular Dichroism in Cholesteric Liquid Crystals**; F. Saeva and J. Wysocki; *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (22), 1971, 5928-5930.
- ⁷² **On Optical Polarization Measurements in Liquid Crystals**; E. Sackmann and H. Møhwald; *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, 5407-5416.
- ⁷³ **Polarization Directions of the Near Ultraviolet Band Systems of Disubstituted Benzene Derivatives**; W. Hill, S. Mason and R. Peacock; *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1977, 1262-1268.
- ⁷⁴ **Linear Dichroism of Organic Molecules in Electrically Oriented Liquid Crystals Matrices**; G. Gottarelli and B. Samori; *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1976, 1208-1214.
- ⁷⁵ **Substituted Phenylcyclohexanes and Cyclohexylcyclohexanes. Two New Classes of Liquid Crystals as Anisotropic Solvents in Optical Absorption Spectroscopy**; H. Wedel and W. Haase; *Chem. Phys. Lett.*, 55 (1), 1978, 96-99.
- ⁷⁶ **Measurement of Oriented Circular Dichroism**; Å. Davidsson, B. Nordén and S. Seth; *Chem. Phys. Lett.*, 70 (2), 1980, 313-316.
- ⁷⁷ **Polarized Absorption Spectroscopy of *trans*-Azobenzene and *trans*-Stilbene in Stretched Polyethylene Films**; P. Usanski, M. Kryszewski and W. Thulstrup; *Spectrochim. Acta*, 44A (1), 1990, 23-27.
- ⁷⁸ **Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid Crystal-Films**; T. Ikeda and O. Tsutsumi; *Science*, 268, 1995, 1873-1875.
- ⁷⁹ **"Intrinsic" Response of Polymer Liquid Crystals in Photochemical Phase Transition**; T. Ikeda, T. Sasaki and H. Kim; *J. Phys. Chem.*, 95, 1991, 509-511.
- ⁸⁰ **Photochemical Phase Transition in Hydrogen-Bonded Liquid Crystals**; V. Mallia, M. George and S. Das; *Chem. Mater.*, 11, 1999, 207-208.
- ⁸¹ **Photochemical Phase Transition Behaviour of Nematic Liquid Crystals with Azobenzene Moieties as Both Mesogens and Photosensitive Chromophores**; O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda and G. Galli; *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 1332-1337.
- ⁸² **Chiroptical Switching Between Liquid Crystalline Phases**; B. Feringa, N. Huck and H. Doren; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 9929-9930.
- ⁸³ **Rapid Optical Switching by Means of Photoinduced Change in Refractive Index of Azobenzene Liquid Crystals Detected by Reflection-Mode Analysis**; A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda and N. Tamai; *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1997, 7791-7796.
- ⁸⁴ **Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 9. Copolymers Containing Two Types of Azobenzene Side Groups**; M. Ho, A. Natansohn and P. Rochon; *Macromol.*, 29, 1996, 44-49.
- ⁸⁵ **Z-Isomers of 3,3'-disubstituted Azobenzenes Highly Compatible with Liquid Crystals**; C. Ruslim and T. Ikeda; *J. Mat. Chem.*, 9, 1999, 673-681.

-
- ⁸⁶ **A Liquid Crystal Opto-optical Switch: Nondestructive Information Retrieval Based on a Photochromic Fulgide as Trigger;** S. Janicki and G. Schuster; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 8524-8527.
- ⁸⁷ **Conformational Effect on Macroscopic Chirality Modification of Cholesteric Mesophases by Photochromic Azobenzene Dopants;** C. Ruslim and K. Ichimura; *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, 6529-6535.
- ⁸⁸ **Photoswitching of Helical Twisting Power of a Chiral Diarylethene Dopant: Pitch Change in a Chiral Nematic Liquid Crystal;** T. Yamaguchi, T. Inagawa, H. Nakazumi, S. Irie and M. Irie; *Chem. Mater.*, 12, 2000, 869-871.
- ⁸⁹ **Photosensitive Cholesteric Copolymers with Spiropyran-Containing Side Groups I. Phase Behaviour and Photo-Optical Properties;** A. Bobrovsky, N. Boiko and V. Shibaev; *Liq. Cryst.*, 27, 2000, 57-62.
- ⁹⁰ **Photochemical Switching of Polarization in Ferroelectric Liquid-Crystal Films;** T. Ikeda, T. Sasaki and K. Ichimura; *Nature*, 361, 1993, 428-430.
- ⁹¹ **Photochemical Control of Properties of Ferroelectric Liquid Crystals: Photochemical Flip of Polarization;** T. Sasaki, T. Ikeda and K. Ichimura; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1994, 625-628.

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II.1 - MATERIALES

El cristal líquido (la mezcla ZLI1132) y el inductor quiral (S811) fueron provistos por Merck Darmstat y fueron utilizados como se recibieron. Los colorantes AB (Baker), DAB (Aldrich), 6 nitro-BIPS (Merck), y SO (Merck) también fueron utilizados sin purificación adicional. La α -hidroxibenzofenona (α -HBP, Merck) fue recristalizada de etanol. El nitro-DAB y las fulgidas, PFU (fenilfulgida) y FFU (furiñfulgida), fueron sintetizados, purificados y caracterizados. Las rutas sintéticas que se describen a continuación se basaron en procedimientos similares a los descritos en la bibliografía^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15}, con algunas modificaciones.

II.1.1 - SÍNTESIS DE 4-DIMETILAMINO-4'-NITROAZOBENCENO (NITRO-DAB):

El nitro-DAB se preparó por diazotación de la *p*-nitroanilina y posterior copulación con la *N,N*-dimetilaniina en medio ácido (ver figura II - 1). El procedimiento utilizado es el descrito para la preparación del naranja de metilo⁷. Los detalles de la síntesis y la caracterización espectroscópica del producto se dan en el Apéndice I. El espectro de ¹H-RMN se muestra en el Apéndice III.

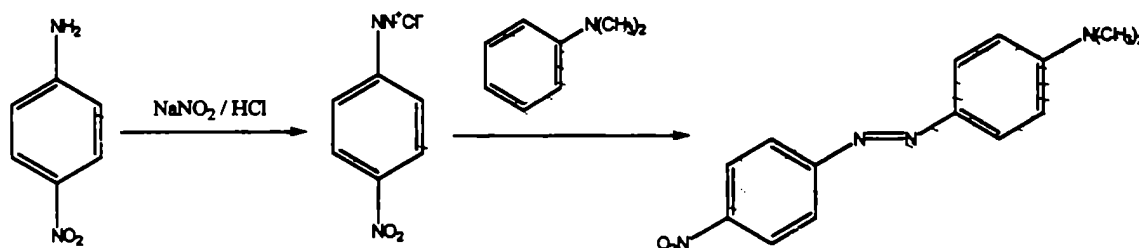


figura II - 1: Preparación del nitro-DAB.

II.1.2-SÍNTESIS DEL ANHÍDRIDO (E,Z)-ISOPROPILIDEN-(α -FENILETILIDEN)SUCCÍNICO (PFU):

Para la preparación de la fenilfulgida (PFU) se utilizó la vía de la condensación de Stobbe, la cual consiste en una reacción entre una cetona o aldehído con un éster succínico en presencia de una base, para formar un semiácido alquilidén succínico⁴. El mecanismo propuesto para esta reacción se muestra en la figura II - 2.

¹ *N,N*-dimetil-*p*-(*p*-nitrofenilazo)aniina

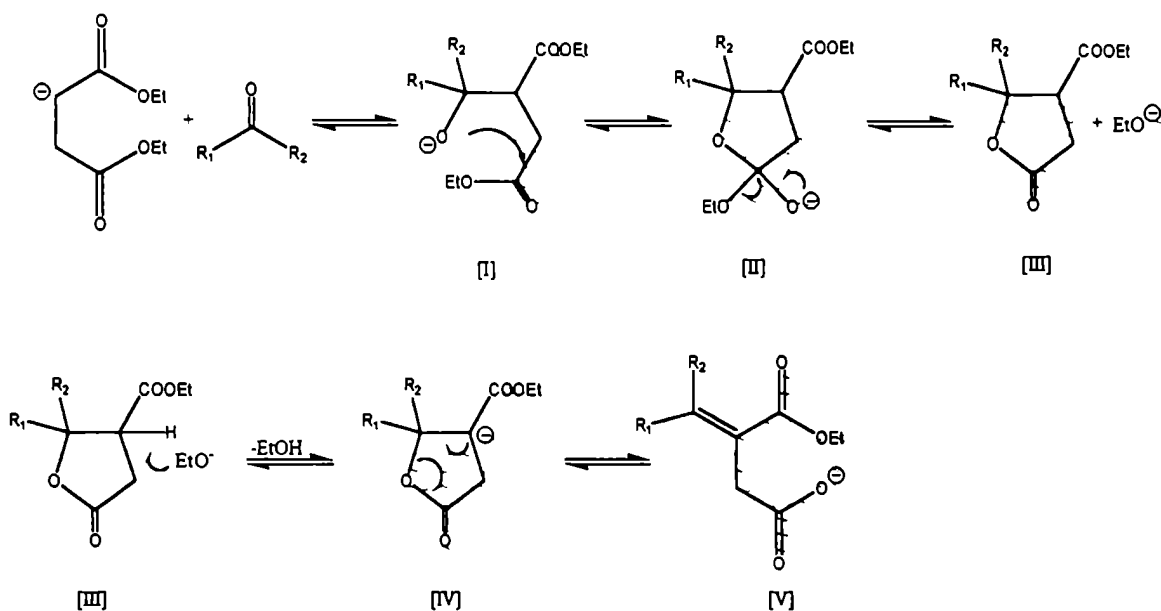


figura II - 2: Mecanismo de la condensación de Stobbe propuesto por Johnson y Daub⁴.

El proceso global (figura II - 3) consiste en partir del succinato de dietilo [2] y realizar dos condensaciones sucesivas en los carbonos 2 y 3 con las cetonas correspondientes, y una hidrólisis y deshidratación final para obtener el anhídrido. El intermediario [6] no es comúnmente aislado, con algunas excepciones⁶, pero en el presente trabajo postulamos que se obtuvo y purificó la lactona correspondiente.

La primera condensación de Stobbe, entre acetona y succinato de dietilo, se realizó utilizando terbutóxido de potasio como base en terbutanol^{1,5}. Se intentó purificar el isopropilidensuccinato de dietilo [4] por cromatografía en columna de sílica gel, pero no fue posible separarlo completamente del succinato de dietilo remanente [2]. Para aislar el isopropilidensuccinato de dietilo fue necesario purificarlo por destilación. La segunda condensación de Stobbe se realizó utilizando LDA como base, según se describe en los trabajos más recientes para la preparación de indolilfulgidasⁱⁱ y furilfulgidas^{1,12}. En este paso se aisló un intermediario diferente del semiácido o el diácido correspondiente, el cual no fue identificado en la preparación de la PFU descrita en la bibliografía⁵. Asignamos a este compuesto como la lactona (compuesto [6], figura II - 3) descrita en la preparación de una indolilfulgida por la similitud de las señales observadas en 1H -RMN^{1,6}. Postulando este intermediario se pudo asignar todas las señales, las cuales son coherentes con predicciones realizadas en base a tablas. Otro dato que apoya esta suposición es la observación de las señales dobles para el metileno del grupo etilo (1H -RMN), probablemente debido a la presencia de los diastereoisómeros.

ⁱⁱ En la bibliografía se describe la condensación de Stobbe utilizando diversas bases como etóxido de sodio en etanol, terbutóxido de potasio en terbutanol, LDA, etc.

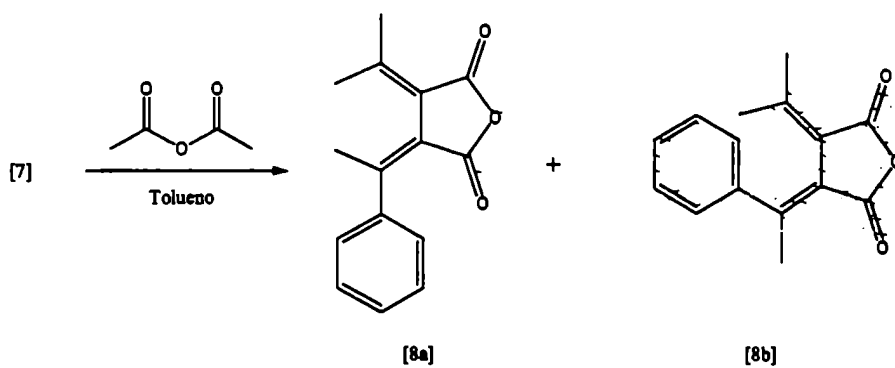
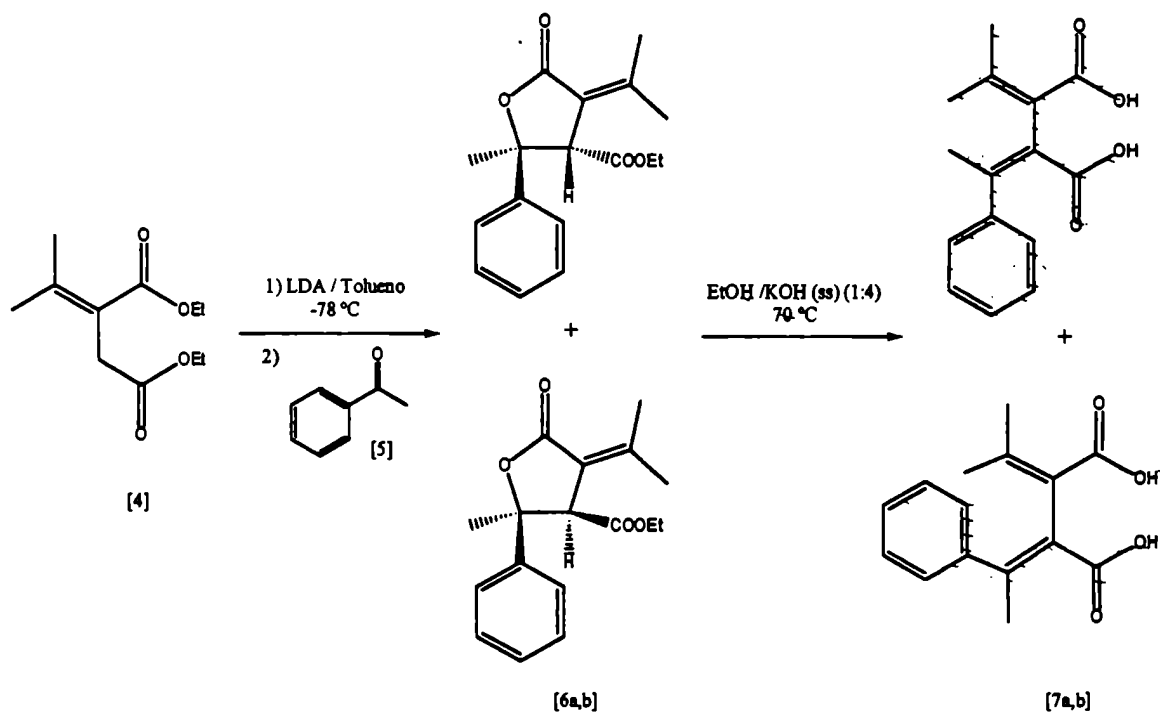
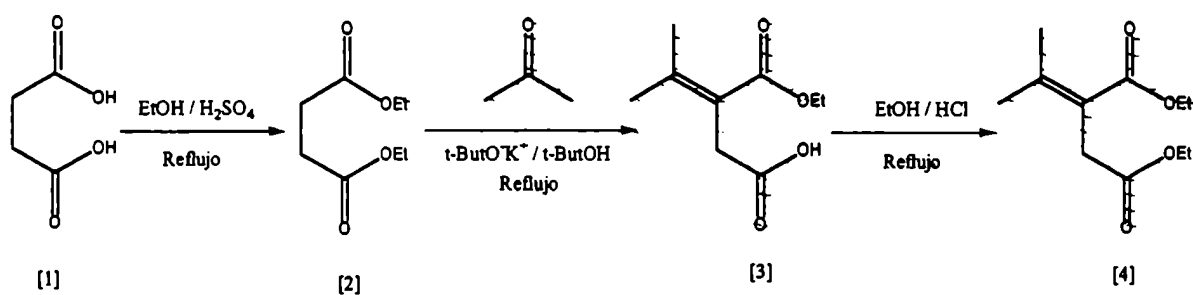


figura II - 3: ruta de preparación de la PFU

Para la reacción de apertura de la lactona se probaron dos procedimientos descritos en bibliografíaⁱ. En uno de ellos se utiliza NaH en DMF como reactivo y en el segundo KOH en solución etanólica. Con el primer reactivo la reacción no procedió en cantidades apreciables, pero con KOH la reacción llegó a completarse dentro de las 5 horas. La deshidratación del diácido se realizó utilizando anhídrido acético en toluenoⁱⁱⁱ. Los isómeros de la PFU se separaron y purificaron por cromatografía en columna de sílica gel.

II.1.3-SINTESIS DEL ANHÍDRIDO (E,Z)- α -(2,5-DIMETIL-3-FURILISOBUTILIDEN)-ISOPROPILIDENSUCCÍNICO

Se utilizó una ruta similar a la utilizada para la PPU (figura II - 4), partiendo del isopropilidensuccinato de dietilo y la furilcetona correspondiente. La cetona se preparó por una acilación de Friedel-Crafts¹⁶ del 2,5-dimetilfurano con anhídrido isobutírico, siguiendo un procedimiento similar al descrito en bibliografía para la acilación con anhídrido acético^{2,14}. Se intentó condensar el furano con el cloruro de ácido sin éxito con SnCl₄ o AlCl₃ como catalizadores. El cloruro del ácido isobutírico y el correspondiente anhídrido se prepararon siguiendo procedimientos estándares descritos en la bibliografía¹⁷.

La condensación de Stobbe del isopropilidensuccinato de dietilo con la furilcetona se realizó con LDA en THF en lugar de tolueno. En este caso se aisló un intermediario el cual también postulamos como la lactona (compuesto [14], figura II - 4), por las mismas razones expuestas para la fenillactona. Para la apertura de la furillactona, se intentaron utilizar condiciones más suaves utilizando una solución de KOH menos concentrada, obteniéndose el semiácido (compuesto [17], figura II - 4). Este compuesto se identificó por espectrometría de masa (PM = 334). El semiácido no sufrió deshidratación para dar la fulgida al ser tratado con anhídrido acético en tolueno. Para obtener el diácido (compuesto [15], figura II - 4), y su posterior deshidratación, fue necesario tratar la furillactona en las mismas condiciones con las que se trató la fenillactona. Los isómeros de la FFU se separaron y purificaron por cromatografía en columna de sílica gel, y se identificaron por RMN y espectroscopía UV-Vis en solución. El isómero *E* se irradió dentro del tubo de RMN para obtener el 7,7a-DHBF (compuesto [17], figura II - 6), el cual también se caracterizó por ¹H-RMN.

Los detalles de estas síntesis, así como la caracterización espectroscópica de los productos PFU, FFU y algunos intermediarios, se dan en el Apéndice I. Espectros seleccionados de ¹H-RMN se muestran en el Apéndice III.

ⁱⁱⁱ Otro reactivo utilizado en la bibliografía para la deshidratación es el cloruro de acetilo

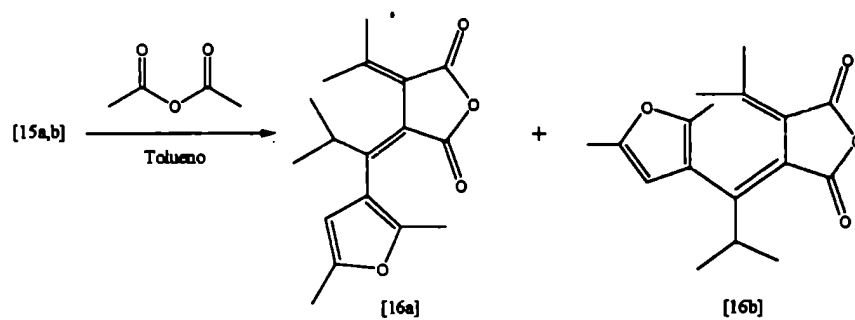
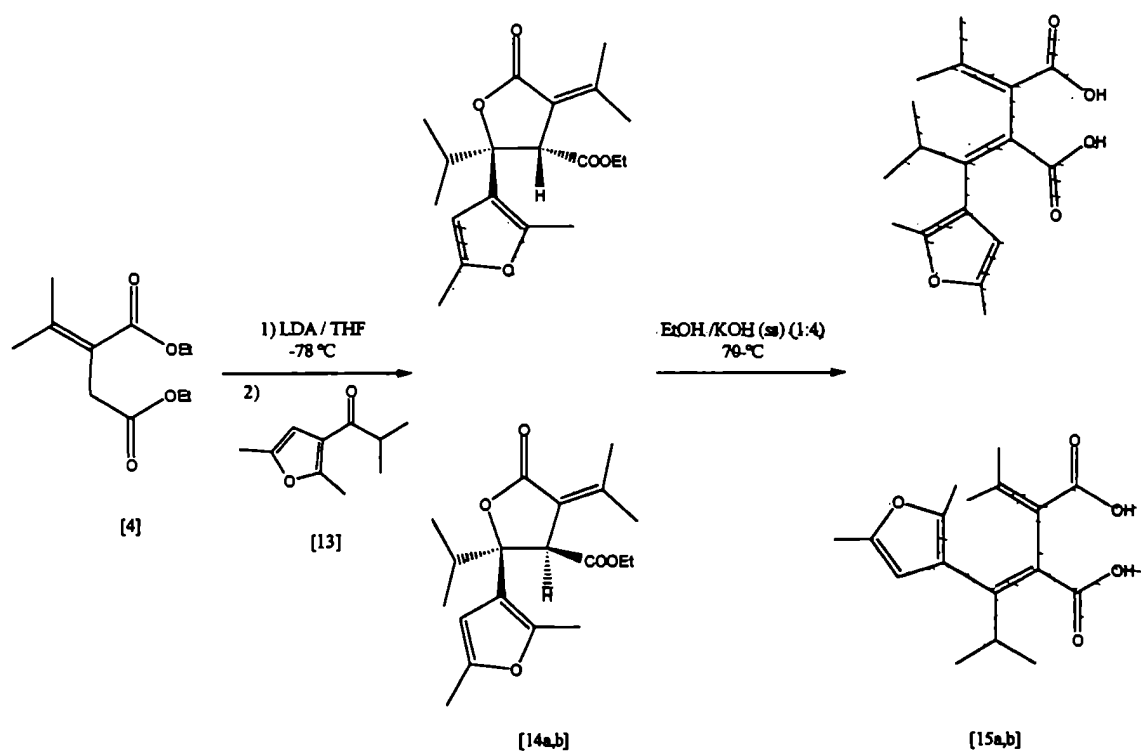
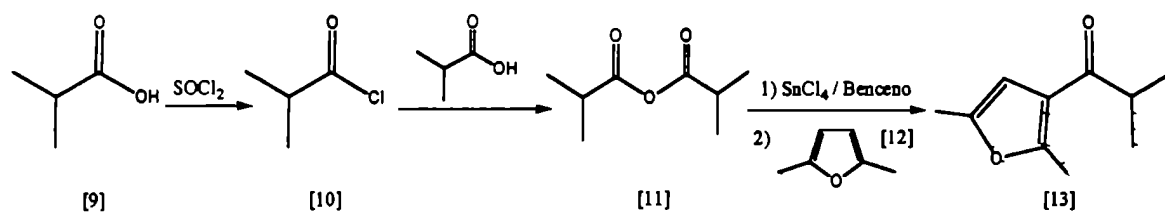


figura II - 4: Ruta de preparación de la FFU.

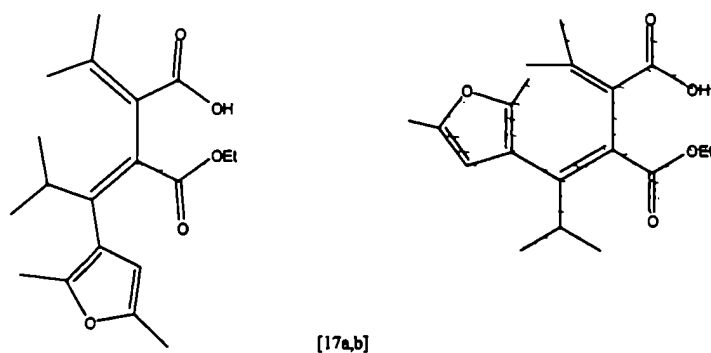


figura II - 5: Semiácidos (isómeros *E* y *Z*) de la FFU.

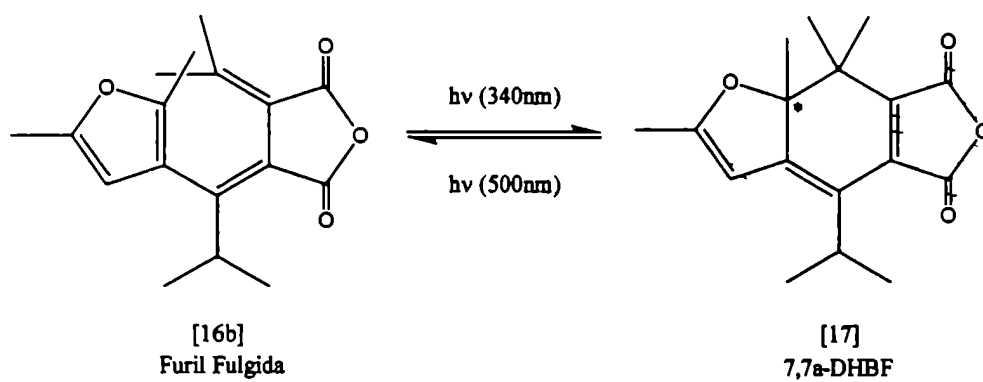


figura II - 6: Reacción de ciclación fotoinducida de la FFU, para dar el 7,7a-DHBF correspondiente.

II.2-PREPARACION DE MUESTRAS

Las mezclas de distinta composición de las sondas fotocromicas y el CL, se realizaron por pesada en una balanza analítica al 0,1 mg (Sartorius MC - Analytic AC 210P). El CL es lo suficientemente fluido como para ser manipulado con pequeñas jeringas. Las soluciones se dejaban homogeneizar durante varias horas (típicamente una noche) con agitación constante.

Para orientar las muestras de cristal líquido, se utilizó la técnica de inducción superficial. El propósito de este tratamiento es la obtención de monodominios de muestras alineadas paralelas al sustrato (alineación homogénea).

Se utilizaron dos tipos de celdas: celdas preparadas en el laboratorio y celdas comerciales. Las celdas preparadas constaban de dos portaobjetos cortados del tamaño de una ventana de cubeta UV-Vis, a las cuales se les depositaba una película de polivinil alcohol (Fluka PVA 72000) por la técnica de *dip coating* de una solución acuosa 0,1% p/V del polímero. Luego de secadas al aire, se frotaba la superficie 4 a 5 veces en la misma dirección con un trozo de terciopelo o paño similar. Para llenar estas celdas se depositaba una gota de la mezcla mesogénica sobre una cara y se aplastaba con la otra cara interponiendo entre ellas dos tiras pequeñas de Mylar en los extremos a modo de espaciador. El exceso de la mezcla se limpiaba con un paño y se sellaban las caras con una resina epoxy sobre los bordes. Los espaciadores utilizados fueron típicamente de 12 y 25 μm de espesor.

Las celdas comerciales se adquirieron en EHC Co. Japón. Las mismas están compuestas por dos vidrios ópticos con una capa de FTO (la cual no cumplió ningún fin en nuestro caso), y las superficies internas están tratadas con un depósito de poliimida raspadas ambas en la misma dirección (0°). El espesor de las celdas está determinado por un espaciador de siliconas. Se usaron espesores de 2, 4 ó 10 μm . Para introducir la muestra en las celdas comerciales, se deposita una gota de la mezcla en el extremo y la misma se llena por capilaridad.

Las mezclas y celdas que contenían SO, PFU y FFU, fueron guardadas en oscuridad, y preferentemente a baja temperatura.

II.3-MEDICIONES

En esta sección se describen todos los procedimientos experimentales utilizados para las mediciones de las propiedades de las muestras y la cinética del cambio de dichas propiedades que sigue a la fotoisomerización, discutiendo sus bases y fundamentos, en los casos que sea pertinente.

II.3.1-MICROSCOPIA POLARIZADA:

Se utilizó un microscopio Leitz DM de transmisión, intercalando la muestra entre dos polarizadores de film. La termostatación de la muestra, en los casos en que fue necesario, se realizó en una platina calentable Leitz 1350 equipada con un sensor de temperatura. Las muestras se incluían entre dos portaobjetos sin tratamiento previo de la superficie.

La observación de las muestras en un microscopio óptico entre polarizadores cruzados, se utilizó con tres objetivos principales. En primer lugar para la observación de texturas típicas de las fases nemática y colestérica, con el fin de verificar la persistencia de las mismas luego del agregado de las sondas. En las figuras III - 2 y IV - 2 se muestran algunos ejemplos de las texturas observadas para las mesofases estudiadas en este trabajo. En segundo lugar, para la determinación de las temperaturas de transición de fases T_{N-I} y T_{Ch-I} . Para esto se introducía la muestra entre dos vidrios o portaobjetos en la platina calentable. Las transiciones se determinaban por calentamiento y enfriamiento, en base a la desaparición/aparición de las texturas típicas de cada fase en contraste con la fase isotrópica, completamente negra. En los capítulos III y IV se tratarán estas texturas con más detalle. Por último, también se utilizó la observación al microscopio con polarizadores para la verificación del correcto alineamiento homogéneo y paralelo de las celdas comerciales. Para esto se observa la muestra entre polarizadores cruzados, y rotando la misma manteniendo los polarizadores fijos. En una celda bien alineada la intensidad de luz transmitida es casi nula cuando el eje de alineación coincide con el eje de alguno de los polarizadores, máxima cuando se encuentra a 45° y no se observan inhomogeneidades en ningún caso.

II.3.2-CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC):

Estas mediciones se realizaron en un calorímetro modelo Shimadzu DSC-50. Por medio de esta técnica se determinaron las temperaturas de transición de fase (T_{N-I} y T_{Ch-I}). Estas medidas son complementarias con los resultados obtenidos por MP en dos aspectos. Por un lado, la calorimetría permite observar picos adicionales que indicarían, por ejemplo, la presencia de sonda sólida no disuelta. Por otro lado, esta técnica no otorga ninguna información acerca de las fases entre las cuales se está produciendo la transición, información que puede ser obtenida a partir de la MP (vide infra).

Finalmente, debido a que las entalpías de cambio de fase involucradas en las transiciones entre fases mesomórficas, y de estas al líquido isotrópico son muy bajas^{iv}, la MP es mucho más sensible y precisa para detectar estos cambios de fases. En la figura II - 7, se muestra un termograma típico obtenido para una mezcla de DAB en fase colestérica (dos primeros ciclos).

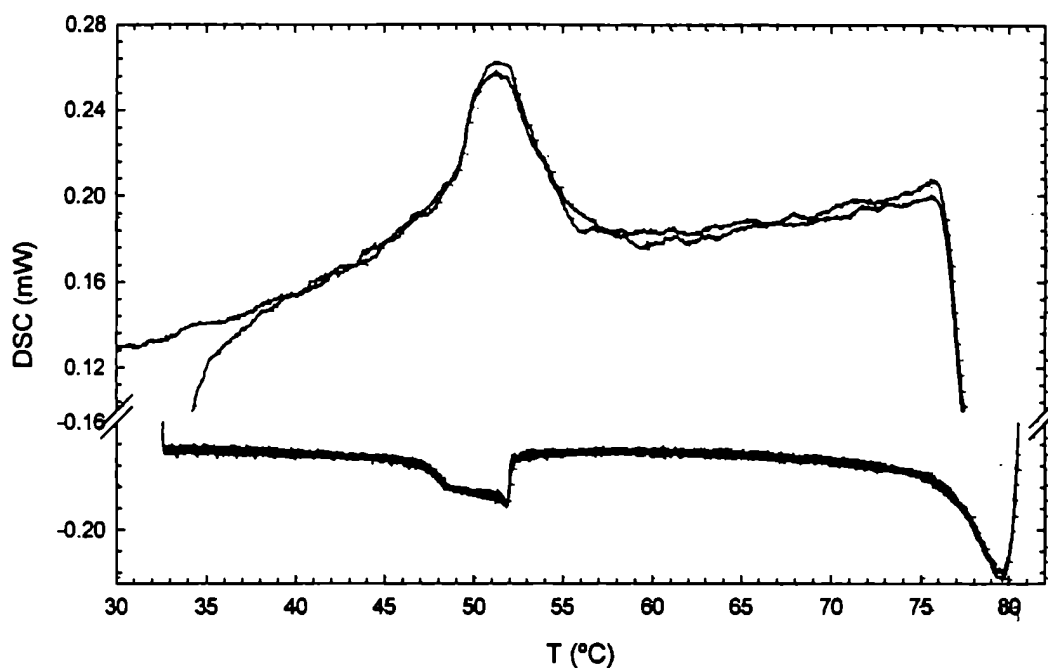


figura II - 7: Termograma para una muestra de DAB (6,6 %) en fase colestérica (S811 17,0 %).

El pico observado corresponde a la transición de fases Ch→I en la curva superior (calentamiento) y para la transición I→Ch en la curva inferior (enfriamiento). Los picos observados para mezclas nemáticas eran en general más angostos.

II.3.3-REFRACTÓMETRO DE ABBE:

El refractómetro de Abbe se utilizó para la medición de los índices de refracción de los cristales líquidos. El mismo permite la medición de índices de refracción menores al que poseen los prismas que lo componen. Se utilizó un refractómetro equipado con un prisma de alto índice de refracción el cual permitió medir ambos índices, el ordinario y el extraordinario. Para tal fin, la superficie de los prismas fue tratada con una solución de lecitina 0,1 M en etanol. La superficie fue limpiada y secada con papel absorbente sin frotar en ninguna dirección preferencial, luego se cubrió toda la superficie con la solución de lecitina y se dejó evaporar el solvente. De esta manera se obtiene una alineación del CL perpendicular

^{iv} Valores típicos para la transición Nemático - Isotrópico rondan los 1 a 2 kJ/mol.

al sustrato (*homeotropic alignment*). Las mediciones se realizaron interponiendo un polarizador de film entre el lente y el ojo. Para cada posición del polarizador (horizontal y vertical), se obtuvieron los índices ordinario y extraordinario de la fase nemática. La fuente de iluminación utilizada fue policromática, pero el refractómetro contaba con una compensación para determinar los índices de refracción (n_e , extraordinario y n_o , ordinario) en la línea D del sodio. Estas mediciones sólo se utilizaron para la fase nemática pura.

II.3.4-DICROÍSMO LINEAL (DL):

Los espectros polarizados se registraron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu UV-3101PC, y en un espectrofotómetro de arreglo de diodos HP8452A. Los espectros de absorción polarizados en función del tiempo, luego de la isomerización fotoinducida de las sondas, se siguieron en estos mismos equipos y en un arreglo de fotólisis de destello (*flash fotólisis*) convencional. Estos tres equipos permitieron realizar mediciones transientes en distintas escalas de tiempo desde horas hasta milisegundos. En todos los casos se interpuso un polarizador de film entre la fuente de análisis y la muestra. La temperatura se mantuvo constante en $\pm 0,3$ °C, excepto en los experimentos a temperatura ambiente, y fue monitoreada con una resistencia de Pt calibrada (RS290-5070) pegada a una de las caras de la celda. En todos los casos se restó el espectro del polarizador en la orientación correspondiente.

Para las mediciones realizadas en los espectrofotómetros, en general, la luz de excitación utilizada para isomerizar las sondas fotocromáticas fue una lámpara comercial de flash de Xe para fotografía, y la misma no estaba polarizada. En las experiencias de flash fotólisis se usó como pulso de excitación de la muestra la tercera armónica de un láser de Nd-YAG (Spectron Laser System, 354 nm, 8 ns de ancho a media altura del pulso, 10 Hz, 20 mJ/pulso), y una lámpara de W de 100W como fuente de análisis. En los experimentos con AB realizados en los espectrofotómetros, la potencia del flash de Xe no fue suficiente para isomerizar una cantidad apreciable de la sonda. En esos casos las muestras se irradiaron con el láser de Nd-YAG y luego se introdujeron en los espectrofotómetros. El tiempo transcurrido entre la irradiación y la medición inicial fue despreciable respecto al tiempo de vida de los procesos medidos. Otra fuente de irradiación de alta potencia utilizada fue un irradiador (Lumatec Superlite SUV-DC-P), equipado con una lámpara de arco de Hg (200W DC Super Pressure Short Arc Mercury) y salida acoplada por fibra óptica. El irradiador contaba con selector de tiempo de apertura del mismo y dos filtros gruesos que seleccionaban entre el visible y el UV. El mismo fue utilizado con el agregado de diversos filtros para una selección fina de la luz de irradiación.

Para los compuestos con mayores eficiencias cuánticas de conversión entre isómeros (SP, SO y fulgidas) se utilizaron filtros para seleccionar el espectro de la fuente de irradiación. Para irradiaciones con luz UV se utilizaron los filtros pasabandas Schott UG1, UG11 y BG3, y para seleccionar la luz visible se utilizaron filtros de corte, normalmente de 300 a 450 nm en adelante (GG340, GG400, GG420, etc.).

II.3.5-DICROÍSMO CIRCULAR (DC):

Las mediciones de dicroísmo circular se realizaron en un espectro polarímetro (Automatic Recording Spectro-Polarimeter Jasco J-20). Se utilizaron celdas de cuarzo de 5 cm de paso para las mediciones en solución, y las celdas comerciales para muestras orientadas en fase colestérica de 10 μm de paso.

En mediciones normales en solución en las cuales se utiliza un soluto activo, despreciando todo efecto del solvente, el dicroísmo circular se debe a la diferencia en el coeficiente de absorción de la molécula de luz circularmente polarizada en forma horaria y antihoraria (ecuación II - 1)¹⁸.

$$\theta_{CD}(\nu) = 0,576lc[\varepsilon_L(\nu) - \varepsilon_R(\nu)] \quad \text{ec. II - 1}$$

En la ecuación II - 1, θ_{CD} es el ángulo de elipticidad de la luz que emerge de la muestra, l el paso óptico, c la concentración del soluto y ε_L y ε_R son los coeficientes de absorción para cada componente de la luz circularmente polarizada (L, antihoraria y R, horaria).

Soluciones de solutos que no presentan intrínsecamente DC pero sí dicroísmo lineal (DL) en cristales líquidos colestéricos, presentan un DC inducido por la naturaleza ordenada de la fase^{19,20}. Por lo tanto, la señal observada en la región en la que absorbe el soluto, es proporcional al *pitch* de la mesofase, y al DL del soluto. En un caso límite en el cual el cociente de la longitud de onda a la cual se produce la absorción de la muestra y el *pitch* es grande comparado con la birrefringencia relativa (α), la elipticidad de la luz que deja la muestra esta dada por¹⁹:

$$\text{tg } \theta_{CD}(\lambda) = 0,25(\alpha P / n\lambda) \text{tgh}[1,15cl\Delta\varepsilon_{LD}(\lambda)] \quad \text{ec. II - 2}$$

donde α se define como $\Delta n / (n_e + n_o)$, P es el *pitch* de la fase, n es el índice de refracción promedio, c la concentración de la muestra, l el paso óptico y $\Delta\varepsilon_{LD}$ es la diferencia entre los coeficientes de absorción paralelo y perpendicular (dicroísmo lineal). El dicroísmo lineal que presenta la muestra puede ser deducido del espectro de dicroísmo circular inducido ya que ambos están relacionados por la ecuación II - 3²¹.

$$\Delta\varepsilon_{CD}(\lambda) = P\Delta n\bar{\nu}\Delta\varepsilon_{LD}(\lambda)/2 \quad \text{ec. II - 3}$$

donde $\Delta\varepsilon_{CD}$ y $\Delta\varepsilon_{LD}$ son la diferencia entre los coeficientes de absorción horario y antihorario (dicroísmo circular) y entre el paralelo y el perpendicular (dicroísmo lineal) respectivamente, P es el *pitch*, Δn la birrefringencia y $\bar{\nu}$ el número de onda. Si la fase colestérica posee un sentido de orientación antihorario, el signo del término derecho de la ecuación II - 3 se invierte. Esta técnica fue aplicada, desde su primera descripción²², para la elucidación de la orientación de las bandas de absorción en el UV y visible de muestras que se orientan parcialmente en cristales líquidos^{19,21,23}.

II.3.6-BIRREFRINGENCIA:

Para la medición de la birrefringencia y la cinética de los cambios en la misma, se montó el arreglo esquematizado en la figura II - 8.

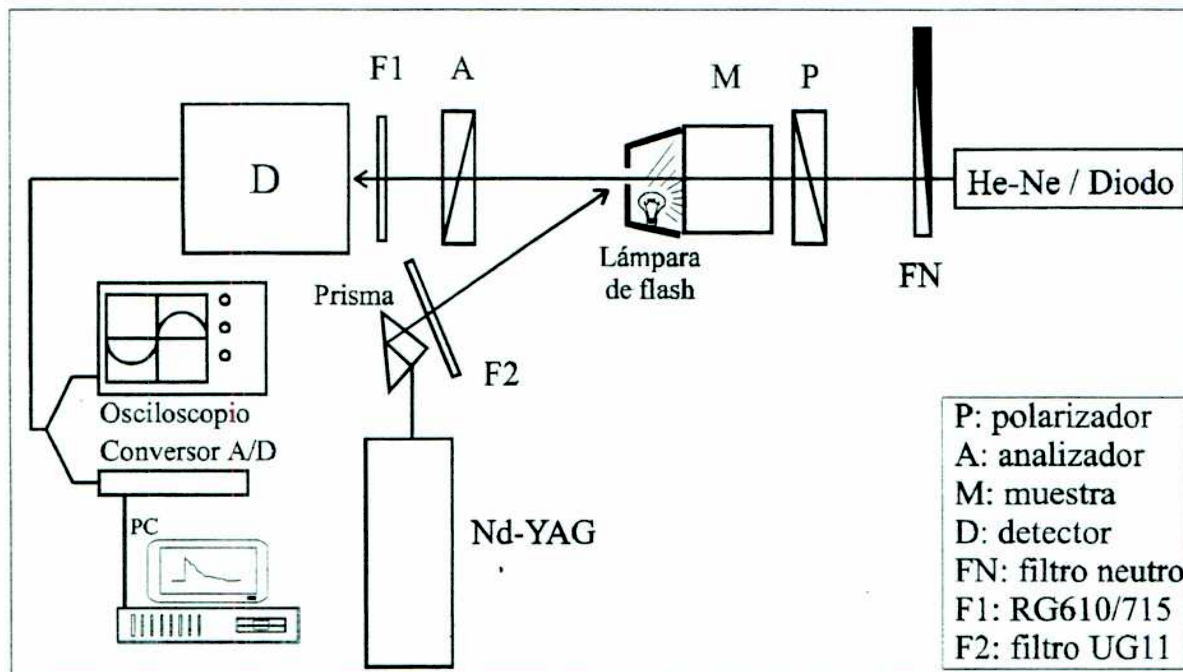


figura II - 8: Arreglo de birrefringencia.

La muestra se ubica entre dos polarizadores Glan-Thompson (Melles Griot, 03 HPT 101) móviles, y está contenida en un portaceldas termostatzable construido especialmente para las celdas de CL (vide infra). Como fuente de análisis se utilizaron dos láseres: un láser de He-Ne polarizado (633 nm) y un láser de diodo polarizado (790 nm), de modo único y de temperatura controlada (Melles Griot, modelo 56IMS009). Como detector se utilizó un diodo de Si (Silicon Detector Corporation). Un filtro RG610 o RG715 (Schott), respectivamente según el láser de análisis, pegado al detector filtraba la luz espuria proveniente principalmente de la fuente de irradiación, y el filtro neutro regulaba la intensidad del láser de análisis para evitar la saturación del detector. La luz de fotólisis, utilizada para isomerizar las sondas fotocromáticas, provenía en general de una lámpara de flash igual a la utilizada para las medidas de dicroísmo (vide infra). En los casos en que fue necesario por razones de potencia o de velocidad de la reacción térmica inversa, se utilizó un láser Nd-YAG duplicado (532 nm) o triplicado (354 nm). Los datos registrados por el detector se digitalizaron en una PC por medio de una plaqueta de conversión AD de 12 bits en 0-2V (ADQ12b – Microaxial, Argentina), con un programa de adquisición mejorado para nuestros fines. Para las experiencias en que el tiempo total de muestreo no superó los 2 segundos, los datos se registraron en un osciloscopio HP54502A (Hewlett Packard, 400 MHz). Cuando fue necesario

reducir el ruido de baja frecuencia introducido por la deriva del láser de He-Ne, se montó un separador de haz (*beam splitter*) antes del polarizador y se introdujo un segundo detector similar al detector principal. Esta modificación permitió convertir el arreglo de medición en un arreglo de doble haz. Esto ocurrió principalmente en algunas mediciones con azobenceno debido a su largo tiempo de vida.

El arreglo mostrado en la figura II - 8 permite la medición de la intensidad de luz transmitida en función de la posición relativa de los polarizadores y respecto al eje de orientación de la muestra. Fijando un ángulo entre el eje de orientación de la muestra y el polarizador (β) y registrando la intensidad de luz transmitida en función del ángulo del segundo polarizador o analizador (θ) se puede calcular a partir de esta curva $[I(\theta)]$ la elipse de polarización y el retardo óptico (δ) producido en la muestra entre la luz que viaja paralela y perpendicular al eje de orientación de la misma:

$$\delta = \frac{2\pi(\Delta n)l}{\lambda} \quad \text{ec. II - 4}$$

En la ecuación II - 4 l es el paso óptico, λ es la longitud de onda de la luz de análisis y Δn es la birrefringencia definida como $\Delta n = n_e - n_o$, siendo n_e y n_o los índices de refracción extraordinario y ordinario de la muestra, respectivamente.

Luego de la isomerización fotoinducida de la sonda por un pulso de luz, la birrefringencia del sistema en general cambia abruptamente. En los casos en que las sondas presentaron una reacción inversa térmica, se siguió la cinética de la recuperación del estado inicial. Excepto para el AB, estos cambios transientes poseen tiempos de vida del orden o menores que el tiempo requerido para registrar la curva completa de $I(\theta)$ (típicamente de 2 minutos). Por esta razón, salvo para AB, se registraron las curvas de $I(t, \theta)$ para cada θ fijo (normalmente entre 0-120°) y a partir de estas se reconstruyó la curva de $I(t, \theta)$ a cada t fijo luego del pulso de luz. De esta manera se calculó la birrefringencia a cada tiempo y la cinética de la recuperación de la misma.

A continuación, se detalla el tratamiento de los datos que se realizó para obtener $\delta(t)$ [o $\Delta n(t)$] a partir de las curvas de $I(t, \theta)$, como así también las consideraciones teóricas necesarias para relacionar la intensidad de luz transmitida $[I(\theta)]$ con los parámetros de la elipse y las propiedades del medio. En lo que sigue vamos a suponer fijo el ángulo de incidencia (β); este es el ángulo que forma la dirección de polarización de la luz incidente con el eje de alineación de la muestra (eje y). Esto es equivalente a fijar la posición del polarizador. La intensidad de luz que llega al detector en función del ángulo del analizador (θ) sigue la ley de Malus (ec. II - 5) y está directamente relacionada con la birrefringencia (δ) de la muestra.

$$I(\theta) = (a^2 - b^2) \cos^2(\theta - \Psi) + b^2 \quad \text{ec. II - 5}$$

En la ecuación II - 5, Ψ es el ángulo que forma el eje mayor de la elipse emergente de la muestra, respecto al eje vertical del laboratorio. Los parámetros de la elipse (a , b y Ψ) dependen del retardo óptico inducido en la muestra y del ángulo de incidencia de la luz polarizada sobre la misma (β).

En la figura II - 9 se observa la intensidad de luz en el detector en función de θ para varios ángulos β distintos (fijos) del polarizador, junto con los ajustes de acuerdo con la ecuación II - 5. Los parámetros obtenidos del ajuste se informan en la tabla II - 1.

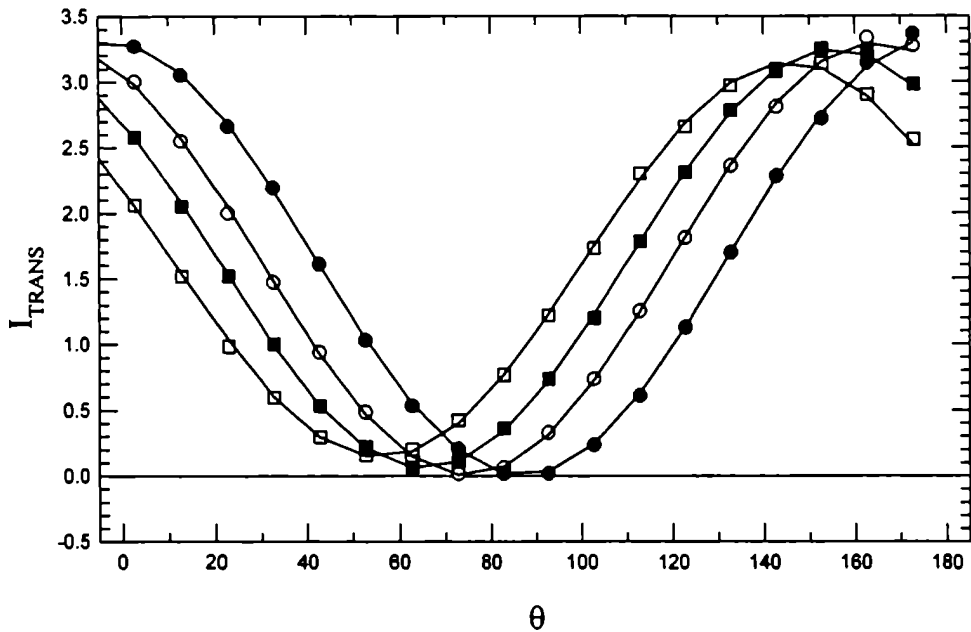


figura II - 9: Curvas de $I(\theta)$ para distintos valores de β , para una fase nemática dopada con Azobenceno ($\beta = -3$, círculos llenos; $\beta = 10$, círculos vacíos; $\beta = 20$, cuadrados llenos; y $\beta = 30$, cuadrados vacíos). Las líneas corresponden a los ajustes realizados de los datos a la ley de Malus (ecuación II - 5).

tabla II - 1: Parámetros de ajuste de las curvas de la figura II - 9 a la ecuación de Malus (ecuación II - 5).

$\beta(^{\circ})$	-3	10	20	30
a^2 (V)	3,312	3,146	3,250	3,296
b^2 (V)	<0,001	0,143	0,0573	0,003
$\Psi(^{\circ})$	-3,1	-34,2	-24,5	-15,2

En primer lugar, se definieron los ejes de coordenadas para fijar los puntos de referencia de medición (ejes del laboratorio). Se tomó la dirección de orientación de la muestra como el eje vertical y . Los ángulos de los polarizadores se miden en relación a éste, tomando como positivos los ángulos

antihorarios, mirando el sistema en el sentido de propagación del haz de luz de análisis. En la práctica, debido a la dificultad de alinear el eje de orientación de la muestra perfectamente vertical, se alineaba primero el analizador con la muestra buscando el ángulo para el cual la luz transmitida estaba linealmente polarizada y luego se medían los ángulos respecto a éste. En el caso de la figura II - 9, la muestra y el polarizador están perfectamente alineados cuando la escala absoluta de este último es de -3° . La fase nemática posee un ordenamiento uniaxial, y por lo tanto se pueden definir los índices de refracción ordinario y extraordinario coincidentes con los ejes x e y , respectivamente. La luz linealmente polarizada incidente sobre el cristal líquido se puede describir mediante las proyecciones de su vector campo eléctrico en los ejes del laboratorio según las ecuaciones II - 6:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{0x} \cos(\tau) \\ E_y &= E_{0y} \cos(\tau) \end{aligned} \quad \text{ec. II - 6a,b}$$

El ángulo β queda definido por la ecuación II - 7:

$$\text{tg}(\beta) = E_{0x} / E_{0y} \quad \text{ec. II - 7}$$

Luego de atravesar la muestra, la luz experimenta un retardo óptico entre sus componentes δ ($\delta = \delta_y - \delta_x$) que es proporcional a la birrefringencia (Δn) y al espesor de la muestra (d), e inversamente proporcional a la longitud de onda de la luz (λ), de acuerdo con la ecuación II - 4. El campo eléctrico de la luz describirá ahora una elipse, que puede escribirse en el sistema de coordenadas xy de acuerdo con las ecuaciones II - 8:

$$\begin{aligned} E_x &= E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \\ E_y &= E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \end{aligned} \quad \text{ec. II - 8a,b}$$

Eliminando la componente temporal, se obtiene la tradicional ecuación de la elipse:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - \frac{2E_x E_y \cos \delta}{E_{0x} E_{0y}} = \text{sen}^2 \delta \quad \text{ec. II - 9}$$

Los ejes mayor (a) y menor (b) de esta elipse están rotados respecto a los ejes del laboratorio en un ángulo Ψ . En la figura II - 10 se grafican estos y otros parámetros relevantes para el caso de una elipse arbitraria.

Por comodidad suele hacerse una transformación²⁴ para definir la elipse en un nuevo sistema de coordenadas $x'y'$ coincidentes con los ejes de la elipse. Esto permite definir la elipse en función de los parámetros a , b y Ψ presentes en la ecuación II - 5, en lugar de definirla con los más engorrosos E_{0x} , E_{0y}

y δ (ver figura II - 10), ya que al coincidir la elipse con los ejes se evita el término cruzado de la ecuación II - 9. Suele ser de utilidad definir además el parámetro χ , que se llama elipticidad, y que se define de acuerdo con la ecuación II - 10.

$$\operatorname{tg}(\chi) = \frac{\pm b}{a} \quad \text{ec. II - 10}$$

Aplicando la transformación adecuada, se puede encontrar la relación existente entre los parámetros de la ley de Malus y la birrefringencia. Esta relación se resume en las ecuaciones II - 11.

$$\begin{aligned} A_0^2 &= a^2 + b^2 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \\ \operatorname{tg}(2\Psi) &= \operatorname{tg}(2\beta)\cos(\delta) \\ \operatorname{sen}(2\chi) &= \operatorname{sen}(2\beta)\operatorname{sen}(\delta) \end{aligned} \quad \text{ec. II - 11a,b,c}$$

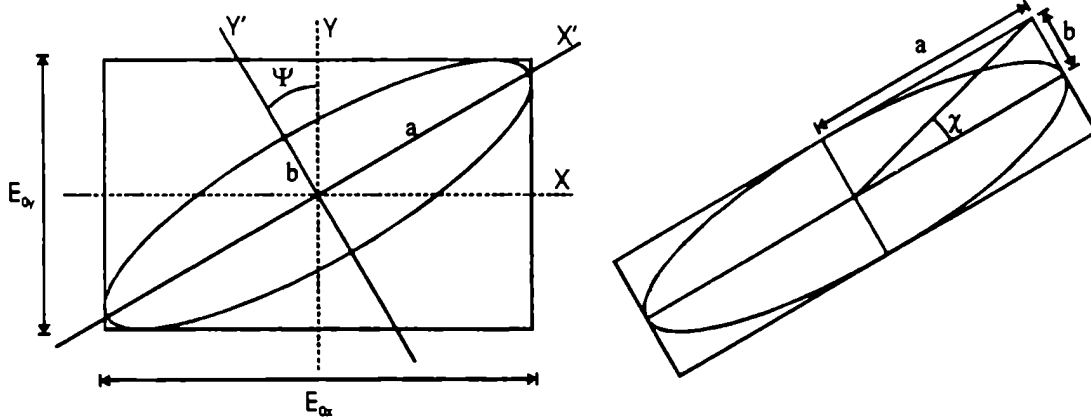


figura II - 10: Esquema de los parámetros de la elipse y sistemas de referencia. XY, sistema de laboratorio, X'Y' sistema fijo a los ejes principales de la elipse de polarización; a , b ejes principales de la elipse.

De esta manera, ajustando la intensidad de luz transmitida en función del ángulo del analizador con la ecuación II - 5, se pueden obtener los parámetros a , b y Ψ (y calcular χ). Con estos, a su vez, se puede calcular la birrefringencia del sistema con las ecuaciones II - 11.

El ángulo de incidencia β se fija arbitrariamente rotando el polarizador. En todos los experimentos llevados a cabo, se fijó este en 30° debido a que se llega a una situación de compromiso en la sensibilidad de los parámetros de la elipse a los cambios en la birrefringencia.

Graficando los ángulos de elipticidad (χ) e inclinación de la elipse (Ψ), obtenidos de los miembros izquierdos de las ecuaciones II - 11b y c en función de δ para distintos valores de β (figura II - 11), se observa que en las regiones donde δ toma valores cercanos a $(2n)\pi/2$ (con n entero) χ es muy sensible a

los cambios de la birrefringencia mientras que Ψ tiene una respuesta casi plana. En las regiones donde δ toma valores cercanos a $(2n+1)\pi/2$ ocurre el caso opuesto. Además, tanto Ψ como χ tienen como extremo el valor de β . Cuanto más alto es el valor de β , mayor es la sensibilidad de χ a los cambios de δ , sin embargo se agranda el intervalo de valores de δ en que Ψ tiene una respuesta casi plana. Debido a que lo deseable es poder medir para cualquier valor que adquiera δ^v , se elige un valor de β que permita medir cambios apreciables y con buena sensibilidad tanto en Ψ como en χ . De aquí en adelante, a menos que se especifique lo contrario, el valor de β en las mediciones de birrefringencia es de 30° .

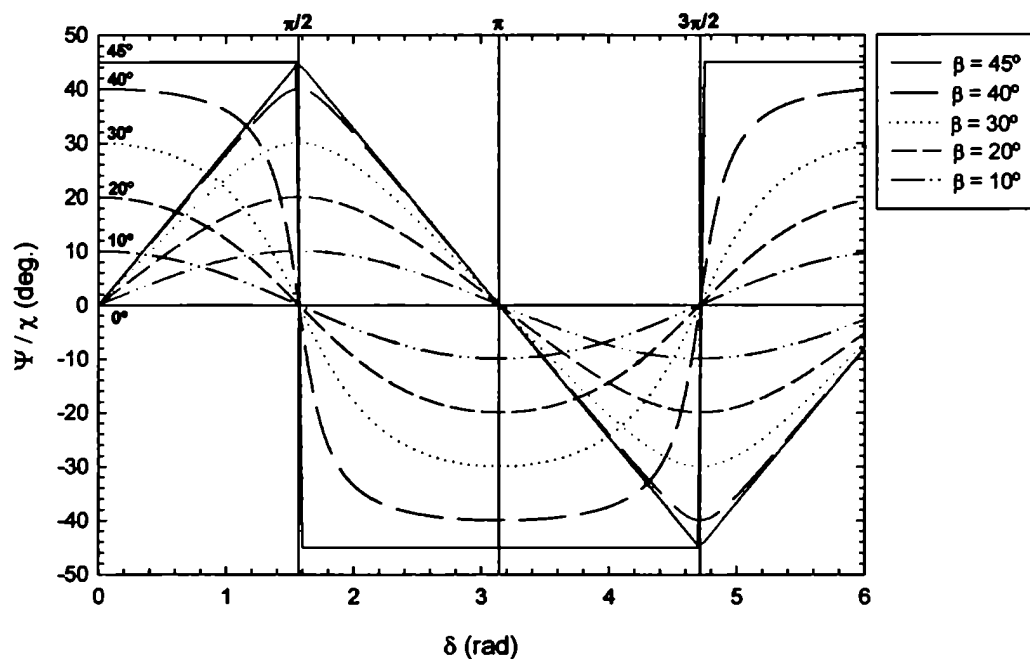


figura II - 11: Simulaciones de las ecuaciones II - 11b y II - 11c para distintos valores de β . Las curvas en negro corresponden a Ψ , y las curvas en rojo, a χ .

La dependencia temporal de la birrefringencia, para tener en cuenta los transientes que ocurren en la misma debido a la fotoisomerización y a la recuperación del estado inicial, se obtiene incorporándola directamente en las ecuaciones II - 11b,c convirtiendo a δ en $\delta(t)$, una función adecuada del tiempo. De esta manera se pueden incorporar distintos modelos cinéticos para la recuperación del estado inicial del sistema, que ocurre luego de la fotoisomerización de las sondas. Los modelos utilizados principalmente fueron dos: el modelo monoexponencial (ecuación II - 12) y el biexponencial (ecuación II - 13).

^v A priori no se puede saber cuánto vale la birrefringencia de la muestra, pero en un intervalo amplio de temperaturas, ésta puede variar en más de π . Además, la isomerización de la sonda también produce un cambio en la birrefringencia.

$$\delta(t) = \Delta\delta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \delta_\infty \quad \text{ec. II - 12}$$

$$\delta(t) = \Delta\delta_0^1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \Delta\delta_0^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \delta_\infty \quad \text{ec. II - 13}$$

Cuando fue necesario verificar la influencia de la longitud de onda de análisis en las mediciones de birrefringencia, se realizó la siguiente modificación en el arreglo de birrefringencia: se montaron dos láseres de análisis (He-Ne y Láser de Diodo) que se hicieron incidir sobre la muestra y el detector en el mismo sitio por medio de un separador de haz (*beam splitter*), como se representa esquemáticamente en la figura II - 12. Esto permitió alternar ambos láseres, para realizar mediciones en idénticas condiciones sobre una misma muestra con dos longitudes de onda de análisis diferentes.

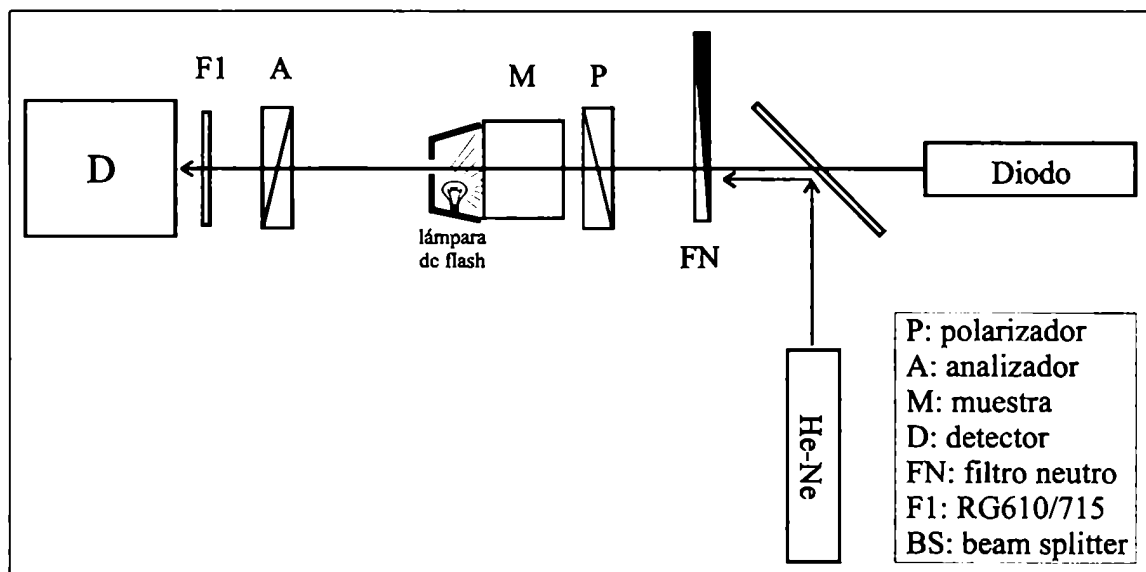


figura II - 12: Modificaciones del arreglo de birrefringencia para analizar el efecto de la longitud de onda de análisis sobre los experimentos de birrefringencia con DAB como sonda.

- ¹ Improved Synthesis of Indolyl Fulgides; C. Thomas, M. Wolak, R. Birge, and W. Lees; *J. Org. Chem.*, 66, 2001, 1914-1918.
- ² Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 2. Electrocyclic Reactions of (E)- α -2,5-Dimethyl-3-furylethylidene(alkyl-substituted methylene)-succinic Anhydrides; P. Darcy, H. Heller, P. Strydom, and J. Whittall; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, 202-205.
- ³ Die Fulgide. V; H. Stobbe; *Justus Liebigs der Annalen Chemie*, 380, 1911, 38-49.
- ⁴ The Stobbe Condensation; W. Johnson and G. Daub; *Organic Reaction vol. VI, chapter 1*, 1951, 1-73.
- ⁵ Synthesis, Stereochemistry, and Isomerisation of α -Phenylethylidene-succinic Esters and Related Compounds; H. Heller and M. Szewczyk; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, 1483-1487.
- ⁶ A Liquid Crystal Opto-optical Switch: Nondestructive Information Retrieval Based on a Photochromic Fulgide as Trigger; S. Janicki and G. Schuster; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, 8524-8527.
- ⁷ Textbook of Practical Organic Chemistry, 4a Edición; A. Vogel; *Chapt. IV*, "Uses of Diazonium Salts", 1978, New York.
- ⁸ Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 1. Rearrangement Reactions of (E)- α -3-Furylethylidene(isopropylidene)succinic Anhydride; H. Heller and S. Oliver; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1981, 197-201.
- ⁹ Extension of the Modified Stobe Condensation. Acid-Catalyzed Decomposition of the Products and a Lacto-Enoic Tautomerism; W. Johnson, J. Petersen and W. Schneider; *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, 74-79.
- ¹⁰ The Stobbe Condensation with Cyclohexanone; W. Johnson, Ch. Davis, R. Hunt and G. Stork; *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, 3021-3023.
- ¹¹ The Preparation of 2-Alkyl-1,4-butanediols; C. Overberger and C. Roberts; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, 3678-3621.
- ¹² Fulgides as Efficient Photochromic Compounds. Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of FurylFulgides in the Photoreaction; Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama and Y. Kurita; *Chem. Lett.*, 1988, 1049-1052.
- ¹³ Photochromic Systems. Part 1. Photochemical Studies on (E)-2-Isopropylidene-3-[1-(3,4,5-trimethoxyphenyl) ethylidene] succinic Anhydride and Related Compounds; P. Darcy, H. Heller, S. Patharakorn, R. Piggott and J. Whittall; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1986, 315-319.
- ¹⁴ C-Alkylation and O-Alkylation in the Synthesis of Substituted Furoic Acids; C. Hurd and K. Wilkinson; *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, 739-741.
- ¹⁵ Super-Aromatic Properties of Furan. II. The Friedel-Crafts Reaction; H. Gilman and N. Calloway; *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, 4197-4205.
- ¹⁶ Friedel-Crafts and Related Reactions; G. Olah; 1966, Interscience, New York.
- ¹⁷ Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry; Arthur Vogel; *Chapt. III*, "Carboxylic Acid Derivatives"; 497-519.
- ¹⁸ Spectroscopy with Polarized Light; *Chapt. 1*, Introduction and Theoretical Background, J. Michl and E. Thulstrup, 1995, VCH.
- ¹⁹ On Optical Polarization Measurements in Liquid Crystals; E. Sackmann and H. Möhwald; *J. Chem. Phys.*, 58, 1973, 5407-5416.
- ²⁰ Circular Dichroism of Helically Arranged Molecules in Cholesteric Phases; E. Sackmann and J. Voss; *Chem. Phys. Lett.*, 14 (4), 1972, 528-532.
- ²¹ Polarization Directions of the Near Ultraviolet Band Systems of Disubstituted Benzene Derivatives; W. Hill, S. Mason and R. Peacock; *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1977, 1262-1268.
- ²² Induced Circular Dichroism in Cholesteric Liquid Crystals; F. Saeva and J. Wysocki; *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (22), 1971, 5928-5930.
- ²³ Measurement of Oriented Circular Dichroism; Å. Davidsson, B. Nordén and S. Seth; *Chem. Phys. Lett.*, 70 (2), 1980, 313-316.
- ²⁴ Polarized Light; *Chapt. 3*, The polarization ellipse; E. Collett, 1993, Marcel Dekker Inc., New York.

CAPÍTULO III
FOTOISOMERIZACIONES EN FASES
NEMÁTICAS

III - FOTOISOMERIZACIONES EN FASES NEMÁTICAS

III.1 - INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en fase nemática ordenados por familias de compuestos fotocromicos. Estos se discuten en forma conjunta al final del mismo.

Para prepara las fases nemáticas se utilizó una mezcla eutéctica de 4 componentes¹, llamada comercialmente ZLI1132 (ZLI):

24% *trans*-4-n-propil-(4-cianofenil)ciclohexano

36% *trans*-4-n-pentil-(4-cianofenil)ciclohexano

25% *trans*-4-n-heptil-(4-cianofenil)ciclohexano

15% *trans*-4-n-pentil-(4'-cianobifenil-4)ciclohexano

Esta mezcla presenta la fase nemática desde bajas temperaturas (i.e. por debajo de 5 °C) hasta 72 - 74 °C (*clearing point*) y el cociente de constantes elásticas es de 1,95. Todos los compuestos fotocromicos mencionados en la introducción presentaron una alta solubilidad/miscibilidad con el CL. El ZLI puro, presenta una alta birrefringencia. En la figura III - 1 se muestran los índices de refracción en función de la temperatura, los cuales fueron medidos por refractometría, junto con la birrefringencia calculada a partir de ellos.

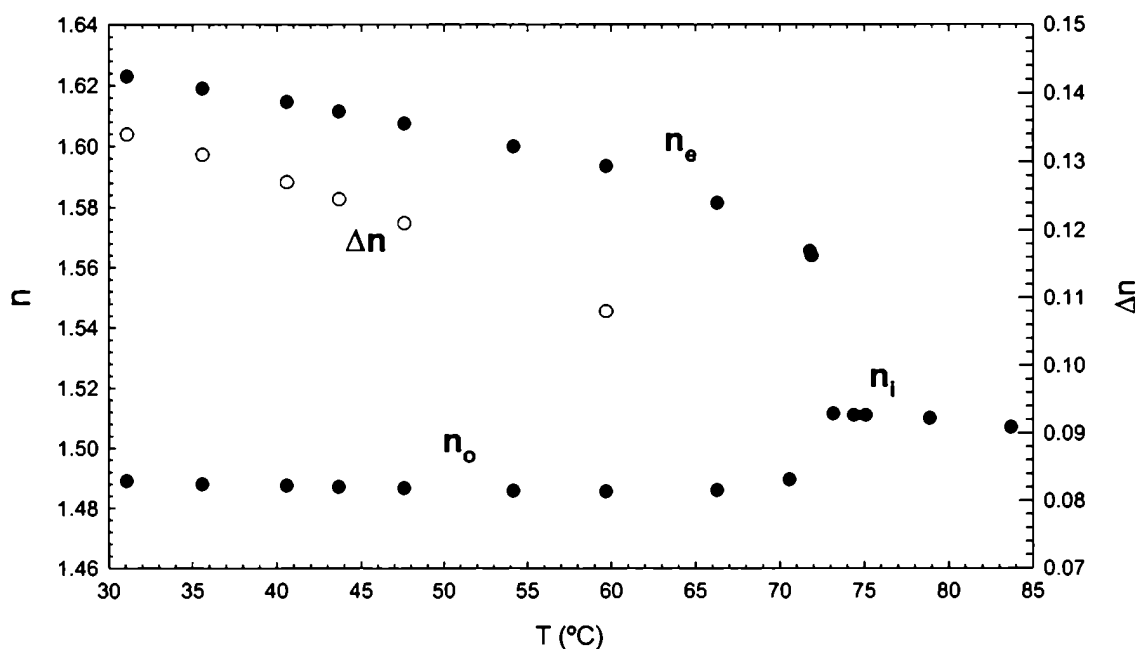


figura III - 1: Índices de refracción (círculos llenos, eje izquierdo) y birrefringencia (círculos vacíos, eje derecho) de ZLI.

Por agregado de compuestos fotocromicos, se verificó la persistencia de la fase nemática por observación en el microscopio polarizado. En la figura III - 2 se muestran texturas típicas obtenidas.

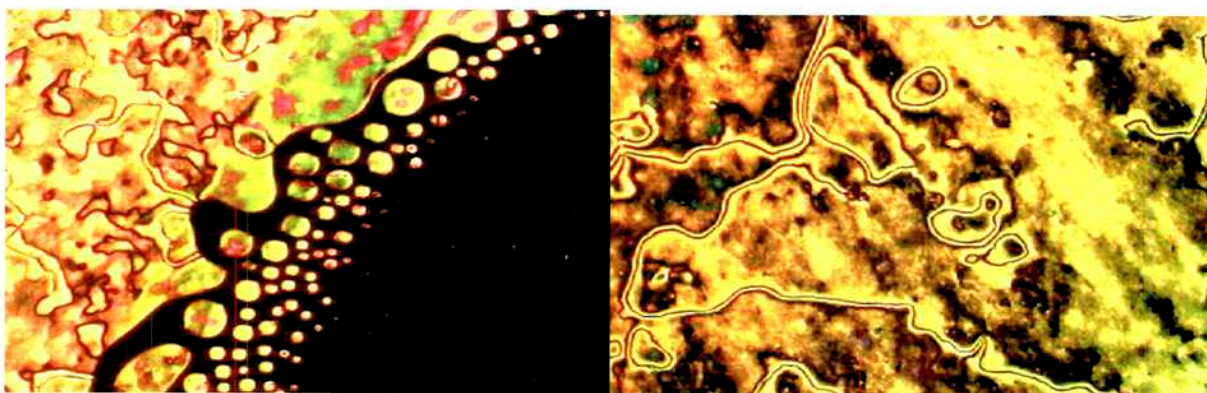
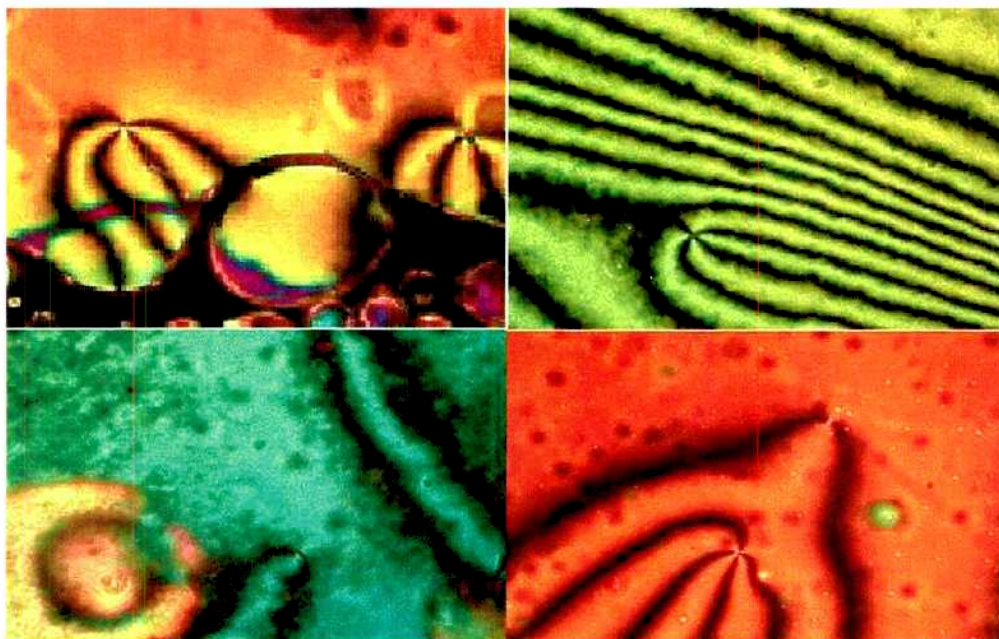


figura III - 2: Texturas nemáticas típicas observadas entre polarizadores cruzados de ZLI puro (4 superiores) y mezclas de ZLI con azobenceno (AB) (2 inferiores), sin orientar. Las 4 superiores corresponden a una temperatura cercana a T_{N-1} (textura "schlieren"), la figura de abajo a la izquierda corresponde a T_{N-1} y se observa la coexistencia de fases, y la figura de abajo a la derecha corresponde a una temperatura lejana a T_{N-1} .

III.2 - AZOBENCENOS

III.2.1 - AZOBENCENO:

- Diagrama de fases:

Se determinó el diagrama de fases de mezclas de azobenceno (AB) con ZLI1132 (figura III - 3) en el intervalo de concentraciones de 0 a 11 % p/p de AB en la mezcla, por microscopía polarizada, tal cual se explicó en II.3.1. Se realizaron mediciones de DSC para algunas muestras y los resultados son comparables dentro del error experimental. En estas últimas mediciones no se observaron picos adicionales al que corresponde a la transición N-I, por lo que puede descartarse que haya miscibilidad parcial de los componentes en el intervalo de concentración y temperatura estudiado.

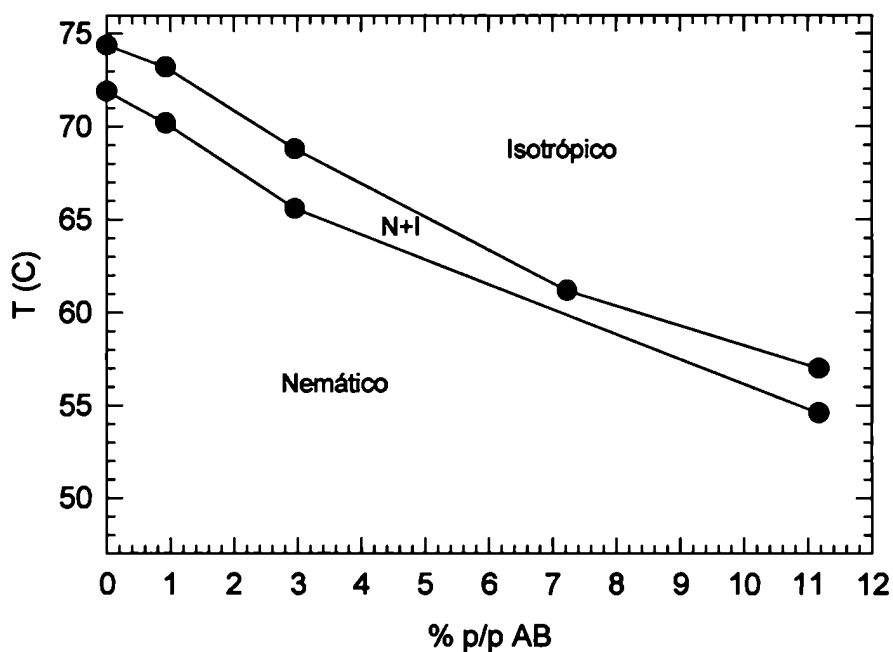


figura III - 3 : Diagrama de fases del sistema AB / ZLI1132

- Dicroísmo:

Se determinaron los espectros de absorción de luz polarizada en las direcciones perpendicular y paralela de mezclas de AB en ZLI a distintas concentraciones. En la figura III - 4 se muestran los espectros antes y después de irradiar y el espectro isotrópico (calculado de acuerdo con la ecuación I - 10), para una muestra de AB 5,7 % p/p en ZLI en una celda de 10 μm de paso óptico. La irradiación se realizó con la tercera armónica (354 nm) de un láser de Nd-YAG, de 10 Hz y pulsos de ca 20 mJ, durante 1 minuto

(600 pulsos). Esto produjo la fotoisomerización de la sonda, generando una cantidad del isómero Z. Una estimación a partir de los coeficientes de absorción informados en bibliografía² de la banda en el visible de ambos isómeros, indica que en este caso se logró una conversión del 46%.

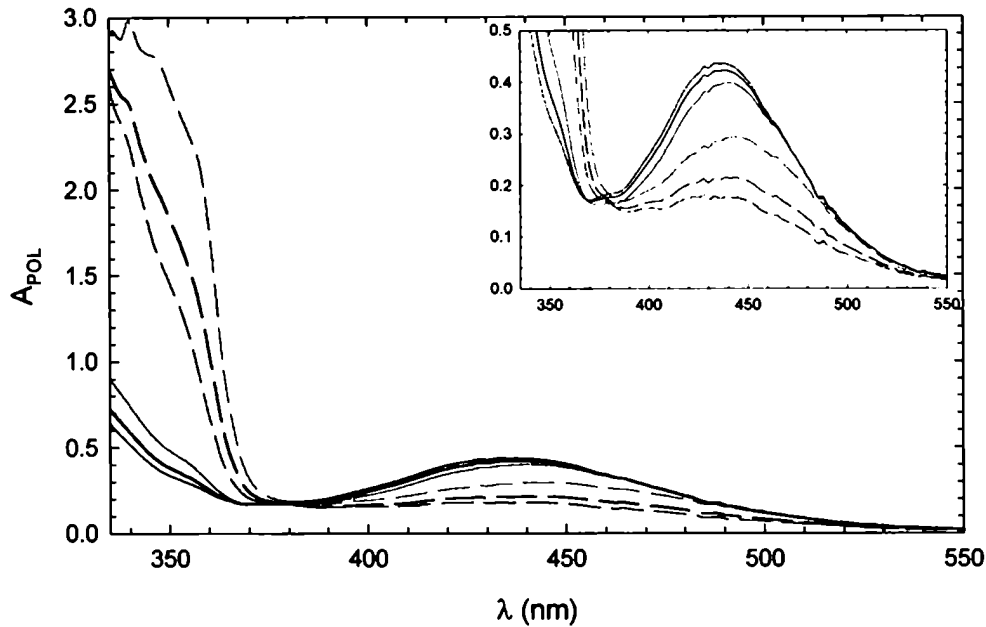


figura III - 4: Espectros de absorción AB (5,7 % p/p) en ZLI antes (líneas cortadas) y después (líneas llenas) de irradiar. Los espectros isotrópicos se grafican en negro, los paralelos en rojo y los perpendiculares en azul. En el detalle se muestra el mismo gráfico con la escala vertical expandida, para ver mejor la transición $n-\pi^*$.

tabla III - 1: Parámetros de orden antes y después de irradiar de las bandas $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$, calculados a partir de los espectros de la figura III - 4, de acuerdo con las definiciones de las ecuaciones I - 7 y I - 8.

Parámetros	Antes de la irradiación	Después de la irradiación
$\lambda_{MAX} (n-\pi^*)$	444 nm	438 nm
^a $d(n-\pi^*)$	1,67	0,91
^a $K(n-\pi^*)$	0,46	0,31
^a $S_{dye}(n-\pi^*)$	0,18	-0,03
^b $d(\pi-\pi^*)$	1,95	1,42
^b $K(\pi-\pi^*)$	0,50	0,42
^b $S_{dye}(\pi-\pi^*)$	0,24	0,12

^acalculados en el máximo de la banda en el visible - ^bcalculados a 354 nm

El tiempo de vida del proceso térmico de isomerización $Z \rightarrow E$, es lo suficientemente lento (i.e. tiempo de vida del orden de horas) como para permitir registrar el espectro completo luego de la irradiación, sin que se produzca un decaimiento apreciable del isómero Z durante el registro.

En la tabla III - 1 se resumen los máximos de absorción de AB, y los parámetros de orden obtenidos a partir de los espectros de la figura III - 4, tanto antes como después de la irradiación. Los parámetros de orden en el máximo de la banda $\pi-\pi^*$ ($\lambda_{MAX} = 316$ nm en etanol³) no se pueden calcular debido a la saturación del espectrofotómetro y a la superposición con bandas de los anillos aromáticos de los componentes del ZLI, como ya se dijo antes. Sin embargo, suponiendo que estos son constantes en toda la banda y su estimación a 354 nm es correcta, se puede observar que ambas indican un desordenamiento del AB luego de la isomerización. Esta absorción corresponde a una de las bandas $\pi-\pi^*$ pura de la forma E , la cual forma un ángulo de 17° con el eje mayor de la molécula⁴ (el isómero Z prácticamente no absorbe a esa longitud de onda). En la banda $n-\pi^*$ el análisis es más complicado, debido a que ambos isómeros absorben a la misma longitud de onda, si bien la forma Z absorbe aproximadamente el triple que la E . La inversión en la relación dicróica (d se hace menor que 1 y S_{DYE} cambia de signo), se debe a que la banda $n-\pi^*$ del E forma un ángulo de 36° con el eje mayor de la molécula, y en el Z se encuentra formando un ángulo mucho mayor. Más aun, la banda $n-\pi^*$ en la forma Z debe tener una orientación cercana a la perpendicular al eje mayor de la molécula, lo cual es consistente con el valor negativo de S_{DYE} a 436 nm después de la irradiación.

- Birrefringencia:

El tiempo de vida largo del AB en la fase nemática, permitió utilizar a esta sonda como modelo para iniciar las mediciones de birrefringencia. Ya sea para poner a punto el arreglo experimental, como para probar los modelos físicos y matemáticos (ver capítulo II) para la interpretación de las mediciones. Con tal fin se montó el primer arreglo de birrefringencia de la figura II - 8, con un láser de He-Ne y un filtro de corte RG610. El polarizador se fijo en 30° , y la intensidad de luz transmitida en función del ángulo del analizador se registro en un osciloscopio, promediando la señal durante 2 a 3 segundos. La irradiación de la muestra se realizó con la tercera armónica de un láser de Nd-YAG amplificado ($\lambda = 354$ nm; $f = 10$ Hz; $E_{PULSO} = 10$ mJ), debido a que la potencia del flash no era suficiente para registrar una señal apreciable de birrefringencia. El tiempo de irradiación para obtener un cambio adecuado en la señal de birrefringencia depende fuertemente de la geometría del arreglo, pero en todos los casos se irradió por varios segundos (típicamente 5 a 30 s). En aproximadamente 3 minutos de irradiación, se llegó al estado fotoestacionario para una de las muestras utilizadas.

Para diversas muestras de AB en fase nemática, se registraron las curvas de $I(\theta)$ antes de irradiar y a distintos tiempos fijos después de la irradiación. En muchos de estos casos, las celdas utilizadas estaban armadas manualmente. El tiempo que tomó registrar una curva entera (normalmente 12 valores de θ

distintos) fue típicamente de uno a dos minutos. Este tiempo siempre fue mucho menor que el tiempo de decaimiento de la forma Z. En la figura III - 5 se muestran estas curvas para una muestra de AB 10 % p/p, junto con sus respectivos ajustes de acuerdo con la ecuación $\Pi - 5^i$.

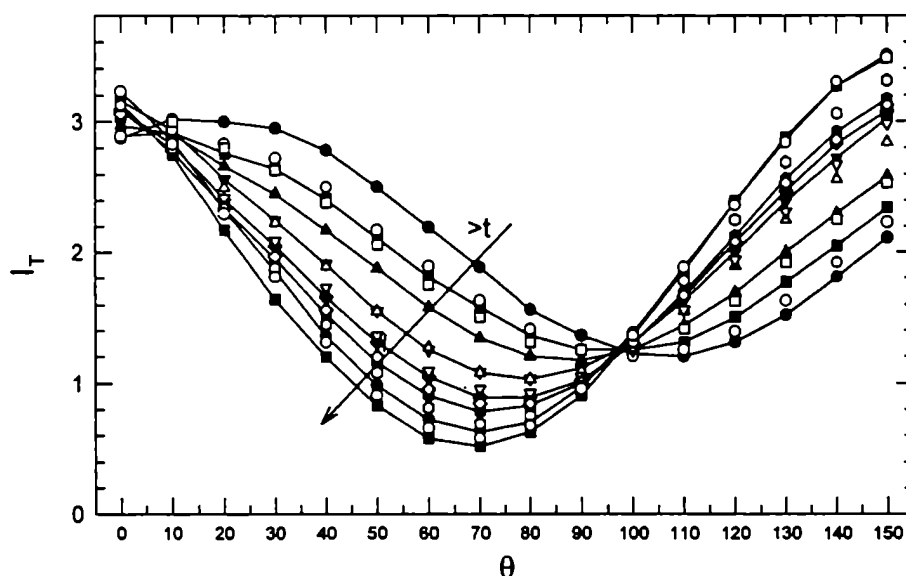


figura III - 5: Curvas de intensidad de luz transmitida en función del ángulo del analizador (θ) a distintos tiempos luego de la irradiación para una muestra de AB 10 % p/p en ZLI, irradiada durante 20 segundos.

Las curvas de $I(\theta)$ fueron ajustadas con la ecuación $\Pi - 5$ y de los parámetros obtenidos se calcularon los ángulos de elipticidad (χ) e inclinación de la elipse (Ψ) para cada tiempo. A partir de estos ángulos se calcularon las funciones trigonométricas de las ecuaciones $\Pi - 11b,c$ (términos izquierdos), las cuales fueron ajustadas suponiendo un comportamiento monoexponencial para δ , como lo expresa la ecuación $\Pi - 12$. En la

figura III - 6 se grafican las funciones trigonométricas junto con el ajuste a dicho modelo cinético.

El largo tiempo de vida del isómero Z, junto con la baja eficiencia de isomerización, no hacen al AB un sistema conveniente para un estudio cinético sistemático. Por esta razón se buscaron azobencenos sustituidos con un menor tiempo de vida del isómero Z.

ⁱ Las ordenadas de los gráfico III-3 puede diferir de θ en una constante que refleja el corrimiento del cero de la escala del analizador. Esto se lo puede visualizar gráficamente ya que las curvas se cortan todas en un punto, como era de esperar, pero este punto no está a 90° . En los ajustes a la ley de Malus esta constante fue restada.

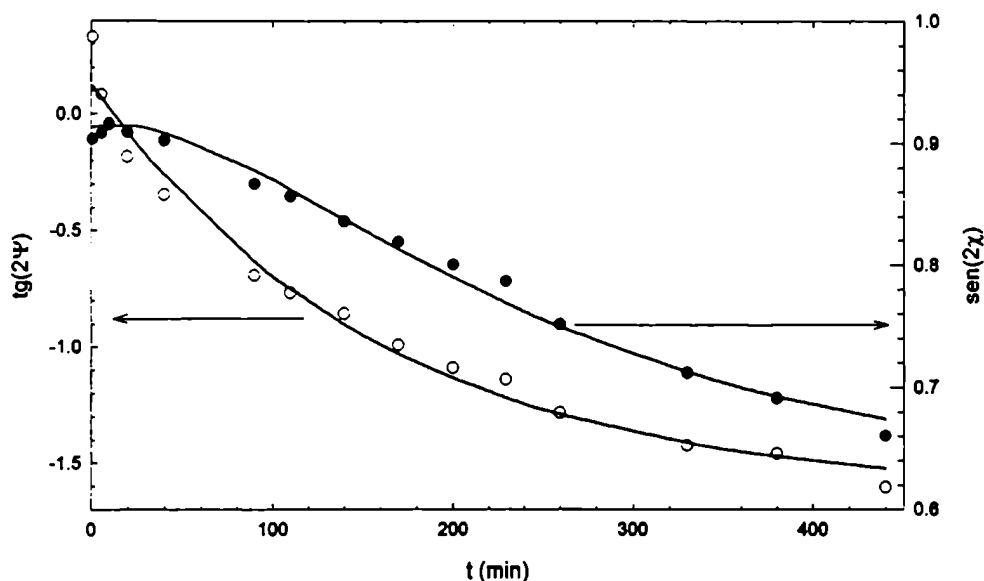


figura III - 6: Ajuste monoexponencial de las funciones trigonométricas para los datos de la figura III - 5. En círculos vacíos (eje izquierdo) se grafica $\text{tg}(2\Psi)$, y en círculos llenos (eje derecho) se grafica $\text{sen}(2\chi)$. Resultados del ajuste monoexponencial (líneas llenas): $\Delta\delta_0 = -50,4^\circ$; $\tau = 182 \text{ min}$; $\delta_\infty = 137,0^\circ$; $\beta = 33,0^\circ$.

III.2.2 - 4-(DIMETILAMINO)AZOBENCENO (DAB):

- Diagrama de fases:

El diagrama de fases de mezclas de DAB con ZLI1132 (figura III - 7), en el intervalo de concentraciones de 0 a 10 % p/p de DAB en la mezcla, se determinó por microscopía polarizada.

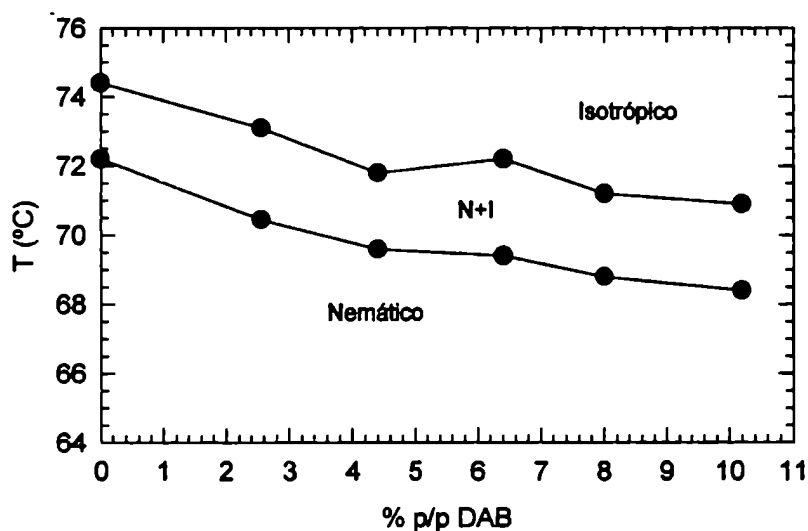


figura III - 7: Diagrama de fases para mezclas de DAB y ZLI.

Las temperaturas de transición son afectadas muy poco por la presencia del colorante, a diferencia del AB que producía una disminución mucho mayor para igual concentración de la sonda. Esto puede deberse a dos razones. Una puede ser una menor proporción del isómero *E* en estado fotoestacionario bajo las condiciones de irradiación del microscopio necesarias para obtener una imagen con buen contraste. Si bien AB absorbe menos que en el visible y tiene menor Φ_{ISO} que DAB (0,2-0,3 y 0,76-0,8 para AB y DAB respectivamente en el visible²), los dos órdenes de magnitud de diferencia en el tiempo de vida del isómero *Z* hacen que seguramente haya mayor proporción de éste en el estado fotoestacionario (en el microscopio) para AB que para DAB. La otra razón puede ser una mayor afinidad por la fase nemática del DAB, con respecto a AB, debido a la presencia del grupo amino polar. Preferimos esta segunda explicación que también es avalada por las experiencias de dicroísmo y birrefringencia (vide supra).

- Dicroísmo:

Los espectros polarizados de DAB en la fase nemática, muestran un alto grado de orientación del mismo. En la figura III - 8, se observan dichos espectros para una muestra diluida de DAB, registrados en un espectrofotómetro de arreglo de diodos. A mayores concentraciones se produce una saturación del espectrofotómetroⁱⁱ. La banda observada es una banda π - π^* con cierto carácter de transferencia de carga. La banda n - π^* , de mucha menor intensidad, no se observa por estar superpuesta con la anteriorⁱⁱⁱ. Luego de irradiar la muestra con un pulso de luz de la lámpara de flash, se observa un cambio apreciable en los espectros de la figura III - 8, debido a la producción de una cantidad de isómero *Z*. El porcentaje de conversión de la forma *E* a la *Z*, se puede estimar en $17 \pm 4\%$ a partir de los espectros en benceno y en tolueno^{5,6}. Esta disminución de la banda π - π^* debida a la isomerización coincide con lo observado para AB. El aparente ensanchamiento de la banda luego de la irradiación, observado en los espectros de la figura III - 8, se debe a que el *Z*-DAB posee dos bandas a 365 y 458 nm (en tolueno según bibliografía⁵).

A partir de los espectros de la figura III - 8 se pueden calcular los parámetros de orden, que se resumen en la tabla III - 2. Al igual que en el caso de AB se ve una disminución de los mismos luego de la irradiación. Esto es causado por un menor ordenamiento de la mesofase inducido por el isómero *Z*, de diferente geometría a la de las especies integrantes de la mezcla ZLI. Se debe tener en cuenta que los parámetros de orden calculados son fuertemente dependiente de la conversión conseguida, la cual depende de la dosis de irradiación. Debido a que la intensidad del flash de luz de fotólisis no es

ⁱⁱ Se debe tener en cuenta que los espectros graficados tienen restado el espectro del polarizador en la posición respectiva. Por lo tanto, la absorbancia real de la muestra es mayor en 0,5 a 0,7 unidades de absorbancia.

ⁱⁱⁱ Esto ocurre también en solución en la mayoría de los solventes.

altamente reproducible, los parámetros calculados son aproximados y corresponden a la conversión lograda en cada caso particular.

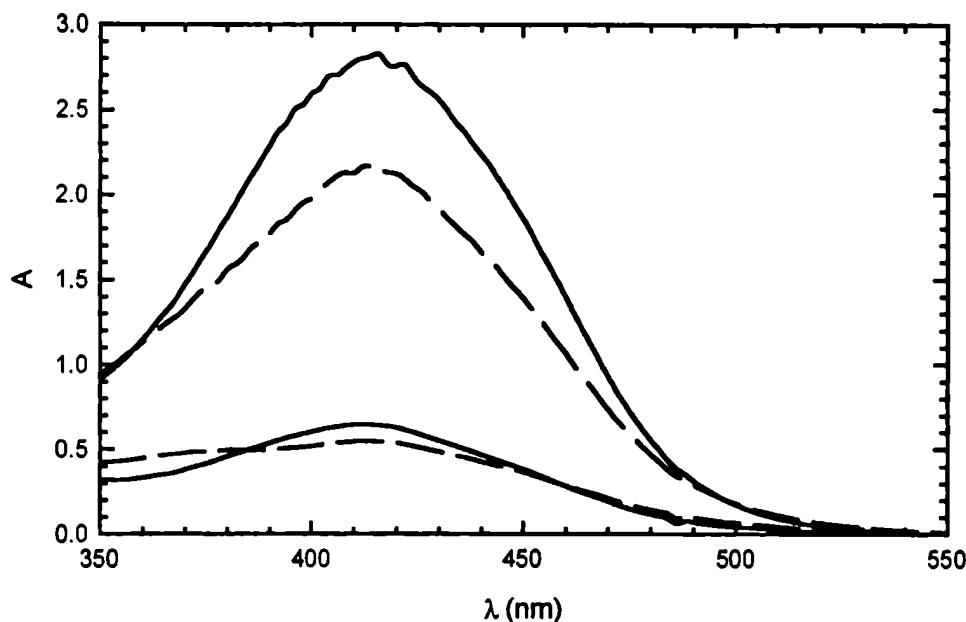


figura III - 8: Espectros polarizados de una muestra de DAB 3,2% en ZLI (4 μm de paso óptico), antes (líneas llenas) y después (líneas cortadas) de un flash de luz. Los espectros superiores corresponden a la componente paralela y los dos inferiores a la perpendicular.

tabla III - 2: Parámetros de orden antes y después de irradiar calculados en la banda $\pi\text{-}\pi^*$ del DAB en fase nemática, calculados a partir de los espectros de la figura III - 8.

Parámetros	Antes de la irradiación	Después de la irradiación
λ_{MAX}	414 nm	414 nm
d	4,376	3,952
K	0,69	0,66
S_{dye}	0,529	0,496

Se prepararon muestras con distinta concentración de DAB en el mismo intervalo de concentraciones para el cual se midió el diagrama de fases (figura III - 7), en celdas comerciales de 2 y 4 μm de espesor. Para verificar la completa disolución del colorante, se estudió la variación de la absorbancia con la concentración, según la ley de Beer. En la figura III - 9 se puede observar el comportamiento lineal para una serie de tres muestras de distinta concentración, en celdas de 4 μm de paso óptico. En los espectros de absorción registrados en forma paralela a la dirección de alineamiento de la muestra, no fue posible

registrar la absorbancia en el máximo (415 nm), debido a la saturación del equipo en las muestras más concentradas.

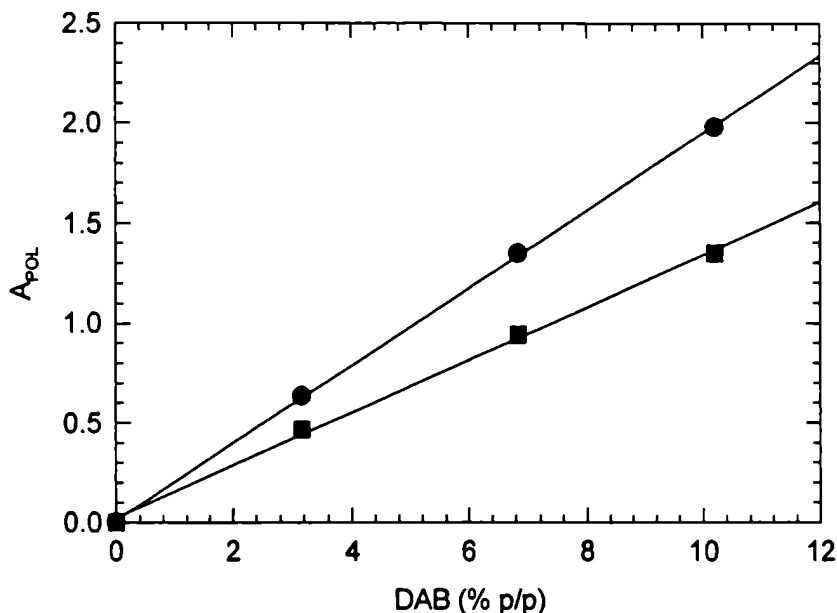


figura III - 9: Gráfico de Lambert-Beer de mezclas DAB/ZLI a distintas concentraciones en celdas de 4 μm , a partir de los espectros polarizados a temperatura ambiente, registrados en un espectrofotómetro de barrido Shimadzu PC3101 (ancho de banda = 0,2 nm).

Para cada muestra, se midió la cinética de recuperación de los espectros polarizados luego de irradiación con un flash de luz de la lámpara de Xe. En todos los casos, se recuperó el espectro inicial a tiempos largos, y las muestras no mostraron señales de fatiga aun luego de ser irradiadas más de 100 veces^{iv}. Estos experimentos se realizaron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos, en el cual se antepuso a la muestra un filtro de corte de 340 nm para evitar una excesiva exposición de la muestra a luz UV. Para verificar que la luz de análisis no produjera cambios apreciables en la muestra, se realizaron mediciones testigos, en las cuales se registraba una corrida en las mismas condiciones a las cuales se medía la cinética (i.e.: tiempo de integración del espectrofotómetro^v, tiempo total de registro y número de puntos), pero sin irradiar la muestra con la lámpara de flash. En la figura III - 10 se observan los espectros de absorción polarizados horizontalmente, tomados a diferentes tiempos luego del pulso de luz y las correspondientes diferencias de absorción con respecto al espectro de la muestra sin irradiar, para una muestra de DAB 3,2% p/p en ZLI (4 μm).

^{iv} Las mismas celdas se utilizaron para las mediciones de dicroísmo y birrefringencia (ver más adelante). Por esta razón fueron irradiadas del orden de 100 veces, sumando ambos experimentos, sin mostrar fatiga en ninguno de los dos casos.

^v El tiempo de integración es el tiempo en el cual el equipo mantiene abierto el obturador que separa la muestra de la lámpara, la cual está siempre encendida.

De los espectros diferencia de la figura III - 10 (gráfico derecho), se pueden apreciar tres bandas y dos puntos isobéuticos cuyos valores son muy similares a los valores informados en la bibliografía para el DAB en solución, según se compara en la tabla III - 3. De esta manera se asignaron las bandas a cada isómero, y se verifica experimentalmente la presencia de estas dos únicas especies en el sistema.

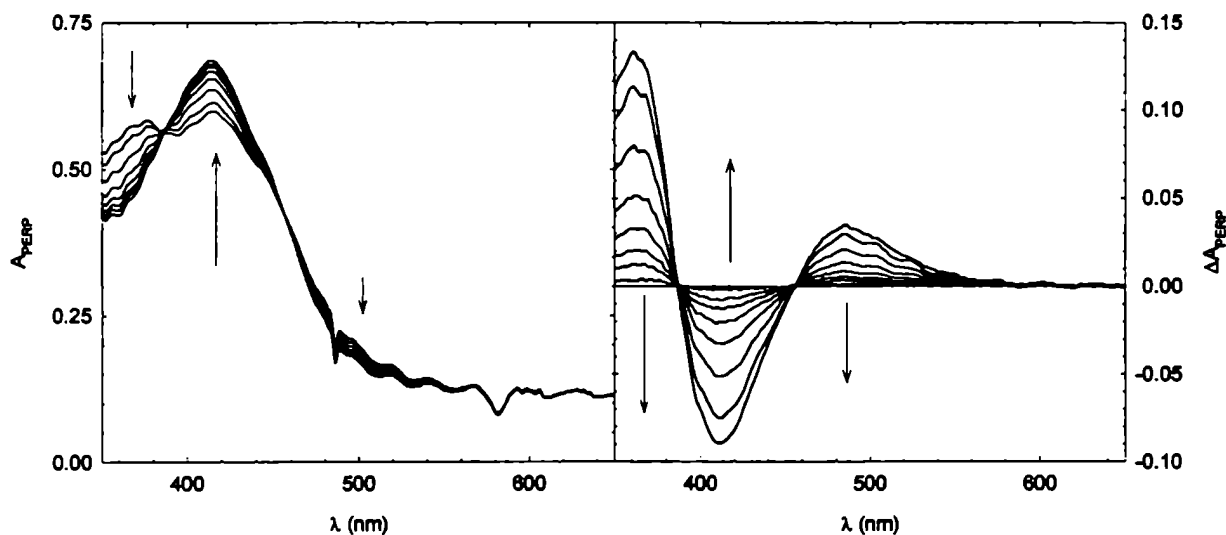


figura III - 10: Espectros de absorción de luz polarizada perpendicularmente al director (gráfico izquierdo), y espectros diferencia con respecto a la muestra sin irradiar (gráfico derecho), a distintos tiempos luego de fotolizar una muestra de DAB 3,2 % p/p en ZLI (4 μm).

tabla III - 3: Máximos de absorción y puntos isobéuticos de DAB en ZLI y en solución.

Asignación	ZLI ^a	Tolueno ^b	Benceno ^c
E-DAB	412 nm	415 nm	410 nm
Z-DAB	486 y 362 nm	458 y 365 nm	460 y 362 nm
^b Puntos Isobéuticos	456 nm y 387nm	476, 374 y 312 nm	477, 368 y 311 nm

a) este trabajo, obtenidos del espectro diferencia - b) en este trabajo se registraron los espectros entre 350 y 600 nm.

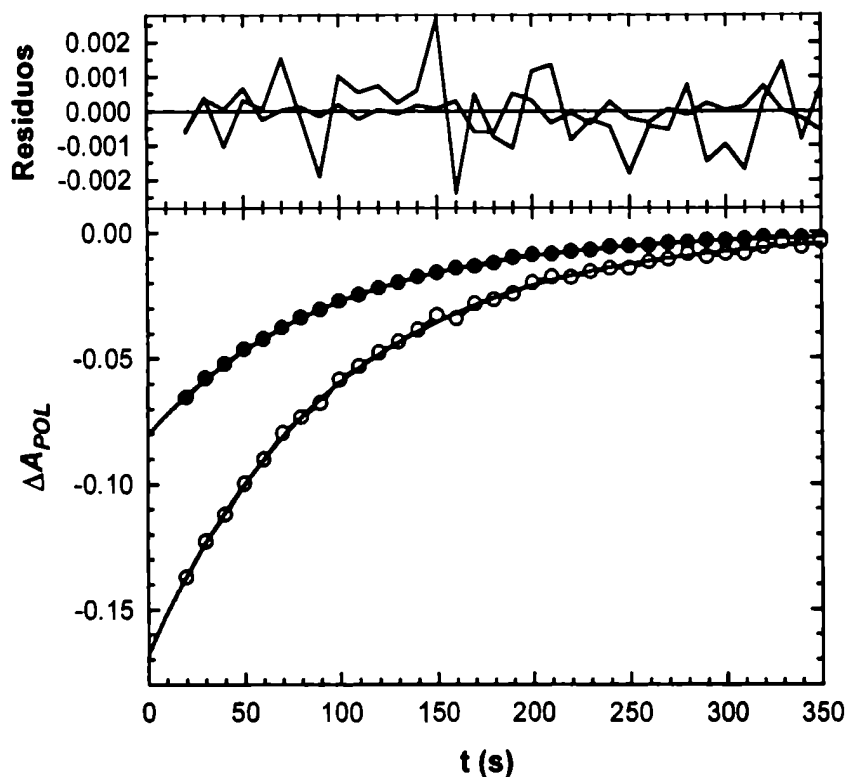


figura III - 11: Decaimientos de la componente paralela (círculos vacíos / 470 nm) y perpendicular (círculos llenos/ 416nm) de los espectros de una muestra de DAB 3,2% en ZLI (4 μ m de paso óptico).

En las muestras en que la absorbancia paralela de la muestra a 416 nm saturaba el instrumento, se verificó que el tiempo de vida medio no dependía de la longitud de onda seleccionada. En todos los casos, los parámetros de ajuste a un modelo monoexponencial de decaimiento coincidieron para ambas posiciones del polarizador, dentro del error experimental. En la figura III - 11 se muestran los decaimientos típicos a longitud de onda fija, de las componentes polarizadas del espectro.

A partir de las constantes cinéticas de los decaimientos obtenidas a distintas temperaturas, se realizó un gráfico de Arrhenius y se obtuvieron los parámetros de activación. En la tabla III - 4 se resumen estos datos para cuatro muestras representativas del total. Estos parámetros se comparan más adelante con los resultados obtenidos de las mediciones de birrefringencia.

tabla III - 4: Tiempos de vida y constantes cinéticas de primer orden a distintas temperaturas, y parámetros de Arrhenius calculados a partir de los primeros para cuatro muestras representativas de DAB en fase nemática.

% p/p DAB -(paso de la celda)	T (°C)	τ (s)	k (s ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A / 10 ⁷ (s ⁻¹)
3,2 - (4 μm)	24,4	173	0,0058	50,7	0,5
	39,8	67	0,0149		
	54,5	26	0,039		
6,8 - (4 μm)	20,2	24	0,042	47,7	1,3
	29,3	14	0,073		
	38,2	7,4	0,135		
	47,3	4,8	0,208		
	56,1	2,8	0,35		
10,2 - (4 μm)	21,5	52	0,019	52,6	4,0
	33,2	23	0,043		
	49,6	8,1	0,123		
6,8 - (2 μm)	23,1	41	0,024	50,7	2,0
	31,4	25	0,040		
	39,6	15	0,067		
	47,5	9,3	0,108		
	56,0	5,7	0,175		
	64,0	3,5	0,28		
	72,2	2,3	0,43		

- **Birrefringencia:**

Para las mediciones de birrefringencia se utilizaron las mismas muestras y la misma lámpara de flash que en los experimentos de dicroísmo, y se midió aproximadamente en el mismo intervalo de temperaturas.

El arreglo experimental utilizado fue el que se muestra en la figura II. - 8, utilizando tanto un láser de He-Ne como uno de diodo. La finalidad de medir con dos longitudes de onda distintas de análisis fue verificar si existía alguna influencia en la birrefringencia debido al cambio de absorción de la muestra luego de la irradiación. Este efecto puede ser más importante en DAB que en AB ya que el DAB posee un cambio de absorción mucho más grande a una longitud de onda más cercana a la del láser de He-Ne. Los decaimientos del DAB son mucho más rápidos por lo cual fue necesario modificar las mediciones y el tratamiento de datos respecto a como se hizo para el AB. Debido al pequeño tiempo de vida del

fotoisómero de DAB, no es posible variar el ángulo del analizador tan rápidamente (i.e. 10 o 12 ángulos distintos). Por eso, en lugar de medir $I(\theta)$ a tiempos fijos se midieron los decaimientos de $I(t)$ a θ fijo para 10 o 12 valores de θ . Algunos ejemplos de decaimiento se presentan en la figura III - 12. Allí se representan dos de estas curvas que muestran una variación inversa luego de la irradiación.

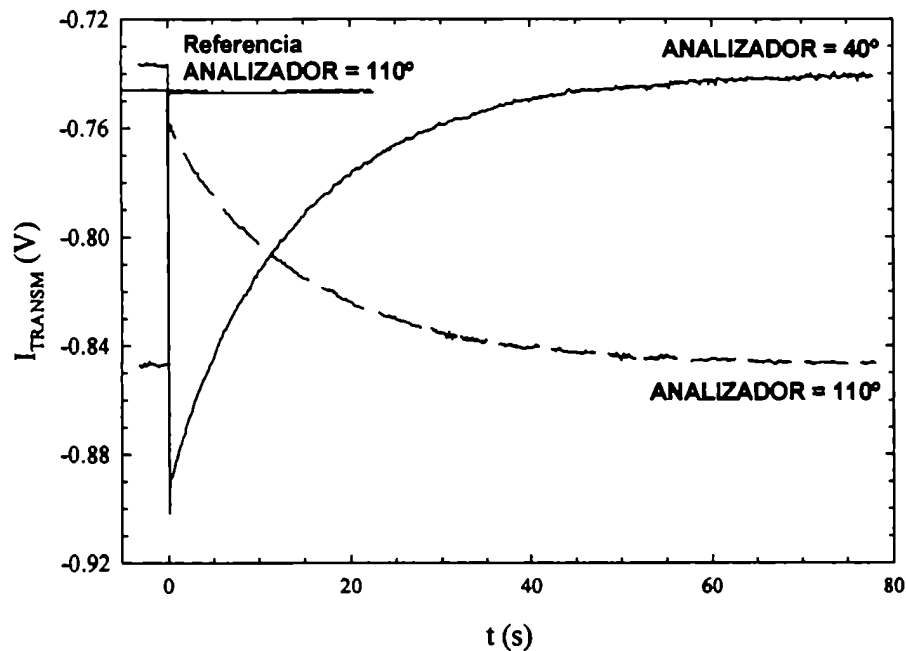


figura III - 12: Curvas de $I(t)$ a $\theta = 40^\circ$ (línea llena) y 110° (línea cortada) para una muestra de DAB 6,8% en ZLI en una celda de $2\mu\text{m}$. También se muestra la curva a $\theta = 110^\circ$ para una celda con un compuesto de referencia que no experimenta fotoisomerización (ver la sección III.5).

Para obtener los parámetros de la elipse a cada tiempo se trataron los datos de dos maneras diferentes y se verificó que los resultados fueran coincidentes. En este tratamiento de datos se utilizó principalmente el programa Matlab, para lo cual se escribieron rutinas de ajuste según se resume a continuación y se explica con más detalle en el Apéndice II. Una forma fue el ajuste simultáneo de todos los datos de la matriz de $I(t, \theta)$, teniendo en cuenta los parámetros de la elipse de polarización y su dependencia con el tiempo a través del desfase entre las dos direcciones principales de la muestra. Este desfase es introducido por la birrefringencia y es variable en el tiempo ($\delta(t)$). La otra forma fue similar a la usada en el tratamiento de datos de AB y consistió en ajustar los parámetros de la elipse de polarización a cada tiempo. En una etapa posterior, se ajustó la variación de estos parámetros en función del tiempo, teniendo en cuenta la variación de δ con el tiempo.

El primer método posee la ventaja de que se tratan todos los datos en forma conjunta y por lo tanto es físicamente más consistente, sin embargo es muy sensible a β y A_0^2 . En este caso es muy difícil dejar estas dos magnitudes ajustables, especialmente para modelos de más de tres parámetros (biexponencial, por ejemplo). El segundo método permite conocer los parámetros de la elipse a cada tiempo, y analizar de una forma más explícita el decaimiento de $\delta(t)$ para estudiar distintos modelos cinéticos. Si bien este segundo método también es sensible a A_0^2 y β , la amplitud se puede calcular a partir de los parámetros obtenidos en el primer ajuste^{vi}, lo que da menor error que de una medición directa, y dejar β flotando en la segunda etapa de ajuste.

Se verificó que ambos métodos son equivalentes realizando varios ajustes y obteniendo los mismos parámetros de ajuste por ambos procedimientos. En general, se prefirió el segundo por las razones expuestas más arriba.

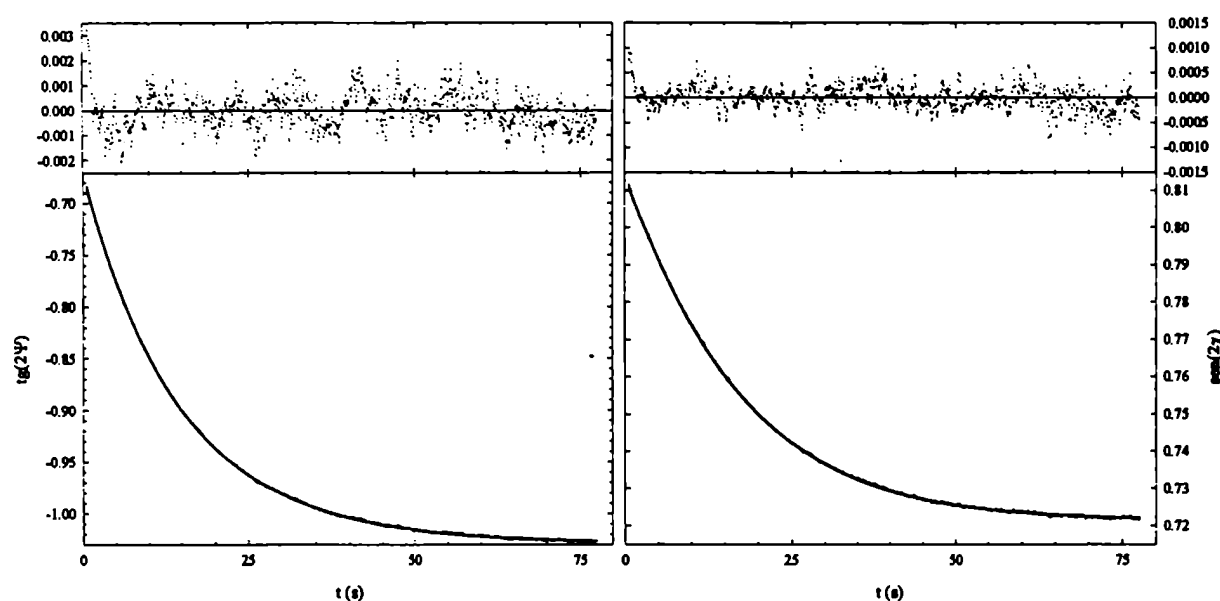


figura III - 13: Curvas de $\text{tg}(2\Psi)$ (izquierda) y $\text{sen}(2\chi)$ (derecha) en función del tiempo, junto con un ajuste de acuerdo con un modelo monoexponencial en el decaimiento de $\delta(t)$, para una muestra de DAB 6,8% en ZLI ($2\mu\text{m}$). En los gráficos superiores se muestran los residuos de dicho ajuste.

Utilizando el procedimiento de dos ajustes consecutivos, se obtuvieron los parámetros de la elipse en función del tiempo. En la figura III - 13 se grafican las expresiones trigonométricas de las ecuaciones II - 11b, c para dichos parámetros, obtenidos de las mediciones de la muestra de la figura III - 12. En todas las mediciones se verificó que la intensidad total transmitida por la muestra se mantuviera constante con

^{vi} El valor de A_0^2 utilizado en los ajuste se obtuvo del promedio de los obtenidos para cada tiempo en el primer procedimiento, de acuerdo a la ecuación AII - 5

el tiempo, y que los ajustes a la ley de Malus para todo tiempo mostraran una calidad similar. Esto se comprobó observando un comportamiento completamente aleatorio en los gráficos de $A_0^2(t)$ (ecuación AII - 5) y el coeficiente de minimización $\gamma^2(t)$ (ecuación AII - 1) en función del tiempo. En la figura III - 14 se muestran estos resultados para los ajustes de la figura III - 13. Más aun, $A_0^2(t)$ osciló típicamente en un 0,1% sobre su valor medio a una temperatura constante, y varió del orden del 3% entre 20°C y 50°C^{vii}.

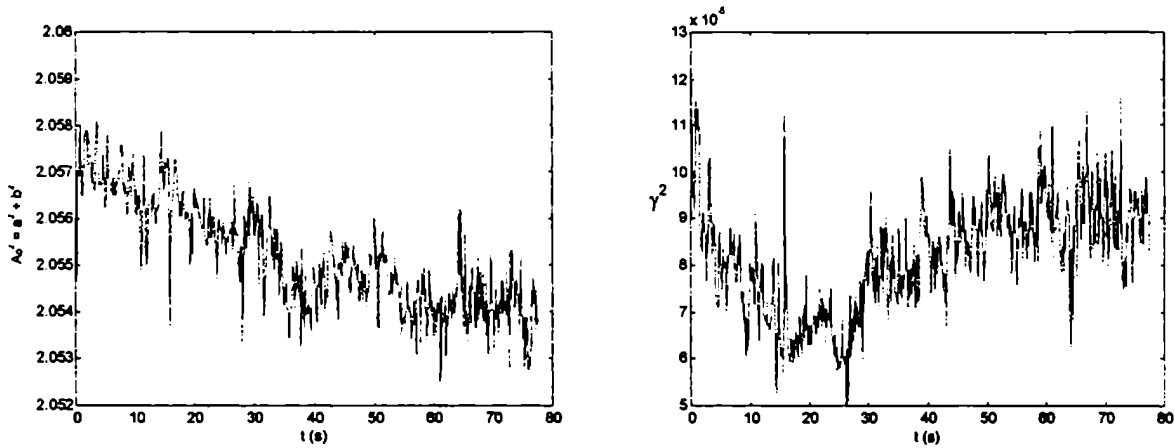


figura III - 14: A_0^2 (gráfico izquierdo) y γ^2 (gráfico derecho) en función del tiempo para el ajuste de los datos de la figura III - 13.

En la tabla III - 5 se resumen los parámetros cinéticos de ajustes monoexponenciales obtenidos para las mismas celdas informadas en la tabla III - 4.

^{vii} Pequeñas variaciones sistemáticas de A_0^2 como las que se notan en la figura III - 14 pueden deberse a cambios en la reflexión por variaciones del índice de refracción de la fase nemática.

tabla III - 5: Tiempos de vida y constantes cinéticas de primer orden a distintas temperaturas y sus correspondientes parámetros de Arrhenius, para cuatro muestras representativas de DAB en fase nemática.

% p/p DAB - (paso)	T (°C)	τ (s)	k (s ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A / 10 ⁷ (s ⁻¹)
3,2 - (4 μm)	23,4	208	4,81 10 ⁻³	56,4	4,7
	28,0	120	8,3 10 ⁻³		
	37,9	75	1,33 10 ⁻²		
	48,0	35	2,9 10 ⁻²		
	57,9	17	5,9 10 ⁻²		
6,8 - (4 μm)	20,0	32	3,3 10 ⁻²	49,0	1,6
	22,1	31	3,2 10 ⁻²		
	29,6	17	5,9 10 ⁻²		
	39,5	10	0,10		
	49,6	4,5	0,22		
	59,5	3,3	0,30		
10,2 - (4 μm)	18,2	69	1,45 10 ⁻²	55,1	9,4
	23,4	68	1,47 10 ⁻²		
	37,9	15	6,67 10 ⁻²		
	38,9	23	4,3 10 ⁻²		
	58,9	4,8	0,21		
6,8 - (2 μm)	18,2	36	2,8 10 ⁻²	49,3	1,3
	22,3	68	1,47 10 ⁻²		
	37,4	15	6,67 10 ⁻²		
	48,3	10	0,10		
	48,8	6,1	0,16		

Un posible efecto que puede contribuir al cambio fotoinducido de birrefringencia es el cambio de absorbancia debido a la fotoisomerización⁷. Para descartar efectos de este tipo se decidió cambiar la longitud de onda de análisis a 790 nm. Para estar seguros de que aun a esta longitud de onda el efecto es despreciable se realizo un experimento, utilizando el arreglo de birrefringencia de dos láseres de la figura II - 12. Se realizaron mediciones del decaimiento de I(t) a θ fijo con sólo uno de los láseres incidiendo sobre la muestra. Se fijaba un ángulo en el analizador determinado y se registraban los decaimientos con uno y otro láser sucesivamente, hasta completar 12 valores de θ . Los datos se ajustaron por el procedimiento anteriormente descrito y se obtuvieron los parámetros de ajuste $\Delta\delta_0$, τ y

δ_∞ . Los tiempos de vida (τ) eran comparables dentro del error experimental, pero tanto $\Delta\delta_0$ como δ_∞ son dependientes de la longitud de onda, dado que tanto los índices de refracción como sus variaciones dependen de la longitud de onda.

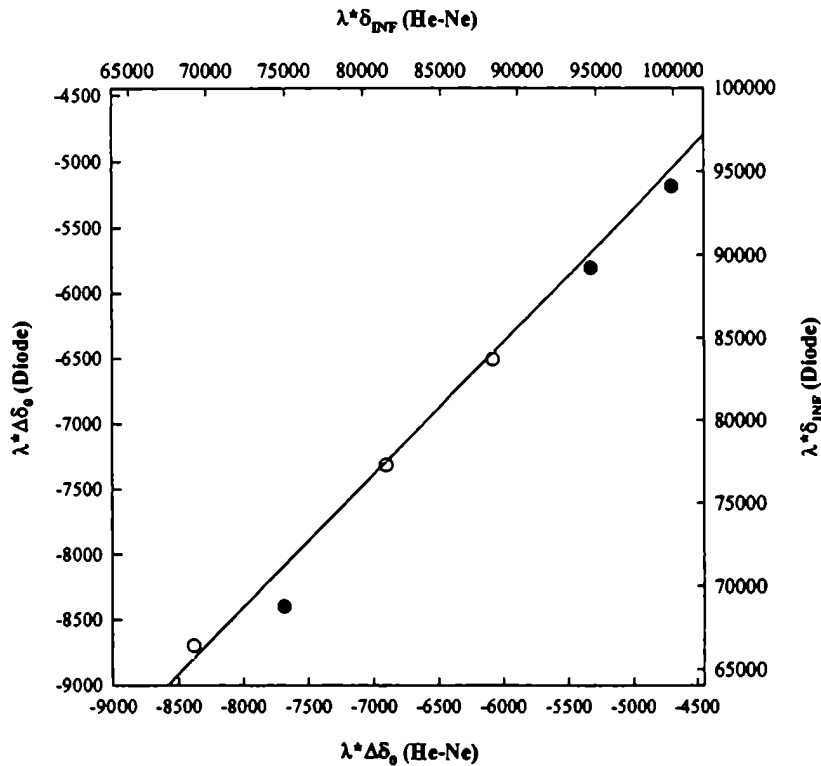


figura III - 15: Relación entre $(\lambda \cdot \Delta\delta_0)$ (círculos llenos, ejes inferior e izquierdo) y entre $(\lambda \delta_\infty)$ (círculos vacíos, ejes superior y derecho) para un experimento de birrefringencia realizado a dos longitudes de onda (633 y 790 nm). La línea llena muestra el ajuste lineal de pendiente $1,04 \pm 0,02$.

La relación entre δ y λ esta dada por la ecuación II - 4, la cual debe ser válida para todo tiempo. En particular a tiempo infinito, reordenando la ecuación II - 4, se tiene la relación expresada en la ecuación III - 1.

$$\frac{(\lambda \delta_\infty)_{633nm}}{(\lambda \delta_\infty)_{790nm}} = \frac{(\Delta n_\infty)_{633nm}}{(\Delta n_\infty)_{790nm}} \cong 1 \quad \text{ec. III - 1}$$

Los resultados representados en la figura III - 15 muestran que esta relación es unitaria y que, por lo tanto la birrefringencia antes del pulso de luz y a un tiempo muy largo después de él, es igual a 633 y 790 nm. De la misma manera, inmediatamente después del flash de luz, se obtiene la expresión de la ecuación III - 2:

$$\frac{(\lambda \Delta\delta_0)_{633nm}}{(\lambda \Delta\delta_0)_{790nm}} = \frac{(\Delta(\Delta n)_0)_{633nm}}{(\Delta(\Delta n)_0)_{790nm}} = \frac{(\Delta n_0 - \Delta n_\infty)_{633nm}}{(\Delta n_0 - \Delta n_\infty)_{790nm}} \cong 1 \quad \text{ec. III - 2}$$

El gráfico de la figura III - 15 también muestra que esta relación es unitaria y que, por lo tanto, teniendo en cuenta lo expresado en la ecuación III - 1, se deduce lo siguiente:

$$(\Delta n_0)_{633nm} = (\Delta n_0)_{790nm} \quad \text{ec. III - 3}$$

Es decir, que el cambio de birrefringencia es igual a las dos longitudes de onda. Este experimento descarta una gran influencia del cambio del espectro de absorción en el cambio de birefringencia medido.

La birrefringencia de la muestra (δ) varía con la temperatura en una forma no lineal como se infiere de la figura III - 1. Es de esperar que el comportamiento de la birrefringencia con la temperatura reducida (T/T_{N_1}) para las mezclas de DAB y ZLI sea similar al del ZLI puro, es decir que la forma de $\delta(T)$ (proporcional a la birrefringencia) debería ser la misma que la de la figura III - 1 (a menos de una constante), pero corrida en el eje x debido al cambio en la temperatura de transición de fase por el agregado de dopante. El cambio en el retardo producido inmediatamente después del flash de luz, también debe comportarse de manera similar, y puede interpretarse como un "movimiento" instantáneo por la curva de $\delta(T)$ hacia mayor temperatura reducida, producido por la conversión entre isómeros. En la figura III - 16 se muestran los valores de $\Delta\delta_0$ para las muestras de la mismas mediciones de la tabla III - 5. Para estas celdas, a mayor temperatura, se observaron cambios mucho más abruptos en $\Delta\delta_0$, aunque no siempre fue posible interpretarlos.

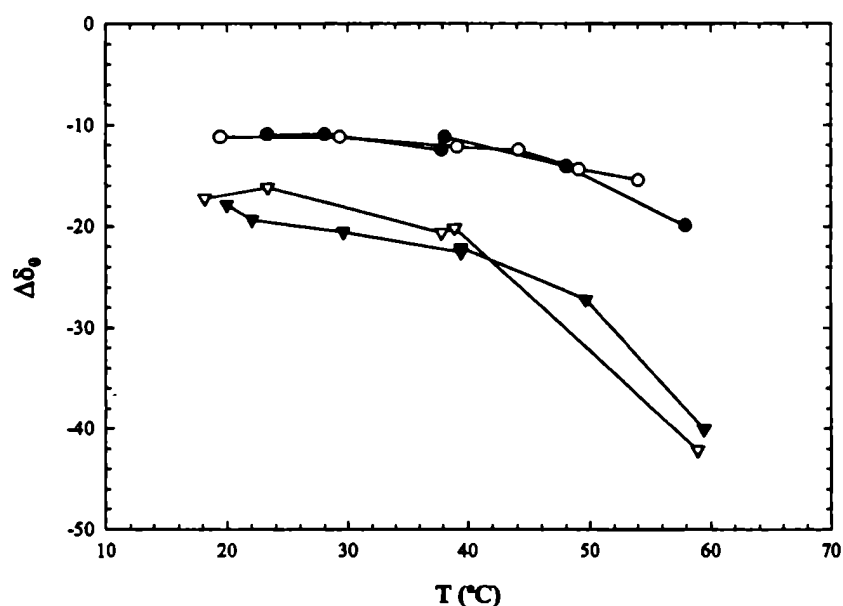


figura III - 16: Dependencia del cambio del retardo óptico a tiempo cero con la temperatura para las mediciones de la tabla III - 5 (círculo llenos 3,2 % DAB, triángulos llenos 6,8 % DAB y triángulos vacíos 10,2 % DAB en 4 μm ; y círculos vacíos 3,2 % DAB en 2 μm). Los valores correspondientes a la celda de 3,2 % DAB en 2 μm) se multiplicaron por dos para representarlos en el mismo gráfico.

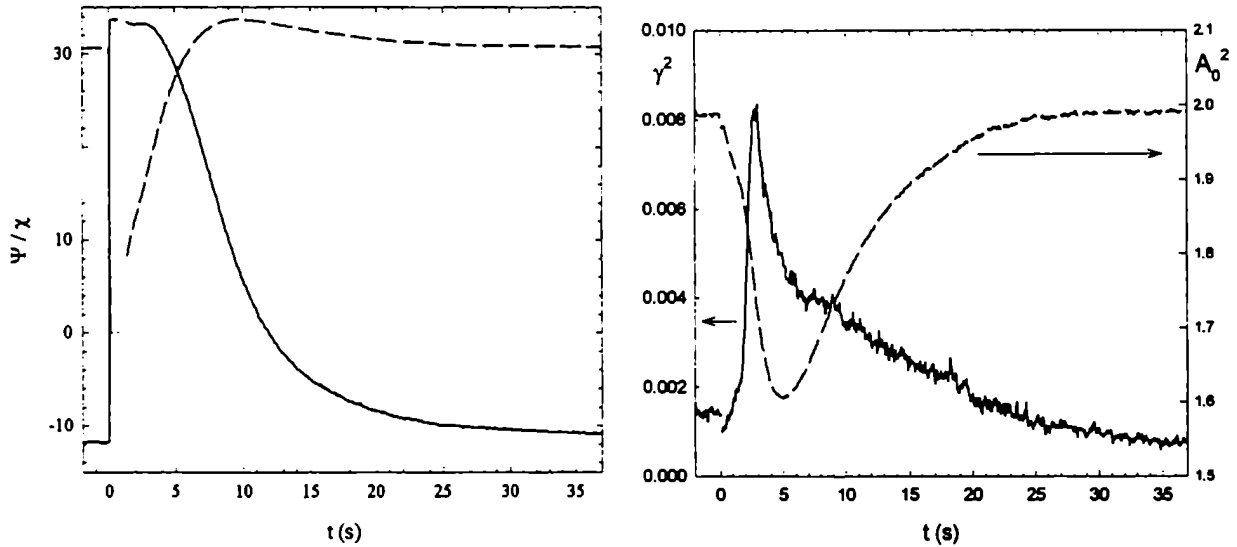


figura III - 17: Cambio de fase en un experimento de birrefringencia con una muestra de DAB en ZLI a una temperatura cercana al *clearing point* (T_{N-I}). En el gráfico izquierdo se muestran los parámetros de la elipse (línea llena Ψ , línea cortada, χ), y en el derecho los parámetros γ^2 (eje izquierdo) y A_0^2 (eje derecho) para el mismo experimento.

A temperaturas cercanas a T_{N-I} de la muestra sin irradiar, se observó la transición de fase inducida por luz. En la figura III - 17 (izquierda) se muestran los parámetros de la elipse luego de la irradiación para este caso. Se puede observar que inmediatamente después de la irradiación, la luz emergente de la muestra está linealmente polarizada ($\chi = 0^\circ$) con la misma inclinación con que incide sobre la muestra ($\Psi = 30^\circ$), lo que indica que el retardo óptico es nulo ($\delta = 0$). Este estado se mantiene por aproximadamente un segundo y es seguido por un estado de fuertes fluctuaciones en el sistema debido al cambio de fase, lo cual es observado por una fuerte variación en la intensidad total transmitida por la muestra y un elevado error en el coeficiente de ajuste a la ley de Malus (ver figura III - 17 -derecha- y comparar con la figura III - 14). En este período de tiempo no es posible determinar los parámetros de la elipse, por lo cual no están graficados en la figura III - 17. Posteriormente, se recupera la fase nemática con el consiguiente decrecimiento de γ^2 y de la dispersión de luz en la muestra (aumento de A_0^2). Se puede observar que las fluctuaciones en la muestra se prolongan por varios segundos, casi hasta la recuperación del estado inicial. Si bien no fue posible realizar el ajuste de Ψ y χ a un decaimiento monoexponencial de δ es interesante notar en la figura III - 17 que Ψ cruza el cero en el momento en que χ alcanza su máximo y los máximos de ambos parámetros son aproximadamente iguales, de acuerdo con lo que predicen las ecuaciones II - 11b,c.

- Comparación entre birrefringencia y dicroísmo:

Los resultados obtenidos por ambas mediciones fueron comparados, con el fin de analizar si existían diferencias entre los fenómenos que se estaban observando, dado que en principio la birrefringencia mide en esencia el orden del compuesto mesogénico y el dicroísmo, el del dopante. En la figura III - 18 se muestran los gráficos de Arrhenius para las muestras cuyo parámetros se presentaron en la tabla III - 4 y la tabla III - 5. Los parámetros obtenidos se presentan en la tabla III - 6.

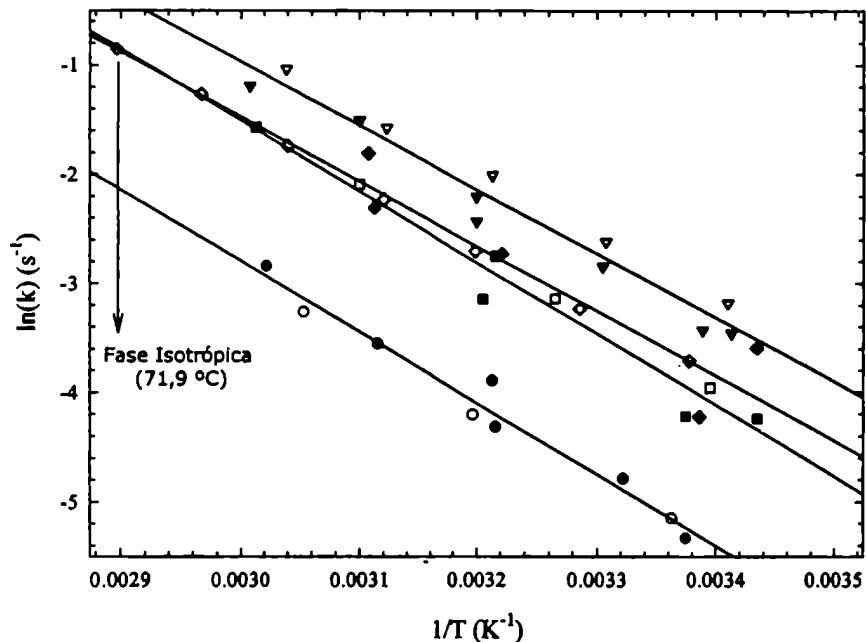


figura III - 18: Gráficos de Arrhenius para celdas de 4 μm de DAB 3,2% p/p (círculos), 6,8 % p/p (triángulos) y 10,2 % p/p (cuadrados); y de 2 μm 6,8 % p/p (rombos). Los símbolos llenos corresponden a mediciones de birrefringencia y los vacíos a mediciones de dicroísmo. En línea llena se grafican los ajustes lineales.

tabla III - 6: Parámetros de Arrhenius para los gráficos de la figura III - 18.

% p/p DAB - (paso)	E_a (kJ/mol)	$A / 10^7$ (s^{-1})
3,2 - (4 μm)	54,3	1,95
6,8 - (4 μm)	48,8	1,72
10,2 - (4 μm)	54,3	7,25
6,8 - (2 μm)	49,4	1,28

Se puede observar que todos los gráficos de la figura III - 18 presentan la misma pendiente, dentro del error experimental, de la cual se obtiene una energía de activación promedio de 52 ± 3 kJ/mol. El promedio de los factores preexponenciales arroja un valor de $(3,1 \pm 2,8) 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

Este hecho significa que el orden de la fase está controlado por la temperatura y por la composición en todo momento. La fase se acomoda muy rápidamente con respecto al decaimiento de la forma Z del colorante.

III.2.3 - NITRO-DAB:

- Dicroísmo:

La solubilidad de nitro-DAB en ZLI limita la máxima concentración de colorante utilizado en las mezclas a valores menores al 1% p/p. En la figura III - 19, se muestran los espectros polarizados e isotrópico para una muestra 0,9% p/p de nitro-DAB en ZLI.

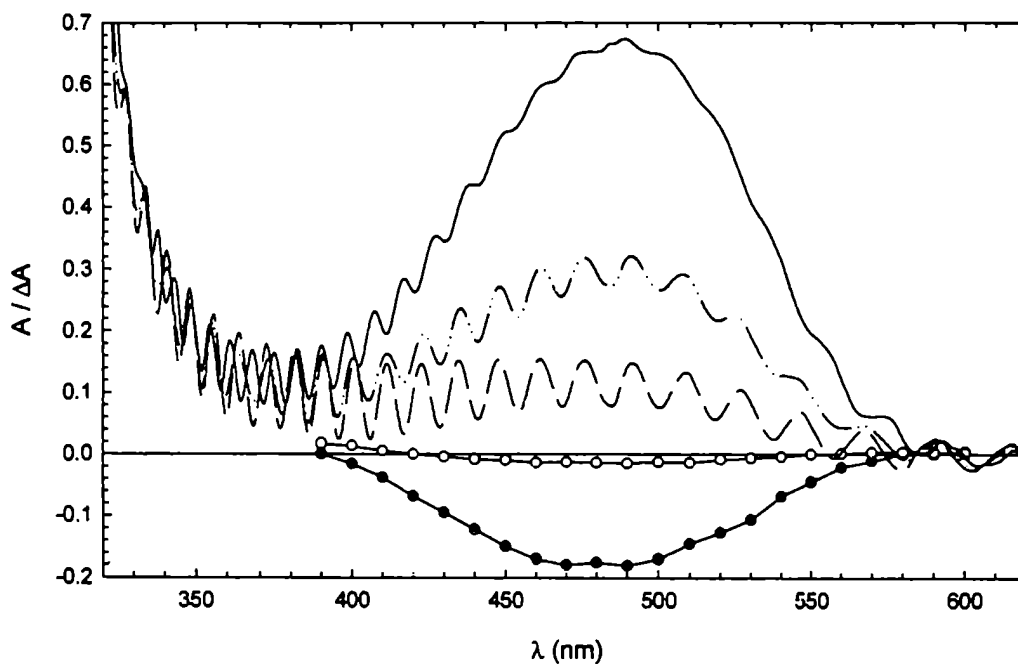


figura III - 19: Espectros de absorción paralelo (línea llena), perpendicular (línea cortada) e isotrópico (líneas y puntos), para una muestra 0,9% p/p de nitro-DAB en ZLI de $4 \mu\text{m}$ de paso óptico. Las curvas con círculos corresponden a la diferencia de absorción antes y después de la irradiación con un flash de luz visible (círculos llenos, componente paralela; círculos vacíos, componente perpendicular).

El espectro presenta una banda intensa en el visible, correspondiente a una transición $\pi-\pi^*$ con alto carácter de transferencia de carga², por lo que su posición se corre al rojo con el aumento de la polaridad

del solvente. Ambas bandas están completamente solapadas (no se observa ninguna evidencia espectral correspondiente a la banda $n-\pi^*$), como ocurre en soluciones de solventes polares (i.e. alcoholes⁸).

Por irradiación en el visible, se produce la isomerización de la forma *E* a la *Z*. Al igual que el máximo de absorción de la banda $\pi-\pi^*$, la constante de velocidad del proceso térmico inverso es altamente dependiente de la polaridad del solvente⁹. En ZLI, el proceso es muy rápido (i.e. en el intervalo de milisegundos), por lo que fue necesario realizar las mediciones en un arreglo experimental de fotólisis de flash, utilizando la lámpara de Xe para fotolizar. Luego de la fotoisomerización con un flash de luz, se midió el decaimiento a distintas longitudes de onda y se reconstruyeron los espectros polarizados a tiempo cero por extrapolación de un ajuste del decaimiento a un modelo monoexponencial. Los espectros diferencia se muestran en la figura III - 19. La constante de velocidad obtenida del promedio de los decaimientos es de $5,8 \text{ s}^{-1}$ ($\tau = 170 \text{ ms}$), a 25°C .

Haciendo una aproximación grosera, considerando que el isómero *Z* no absorbe en la longitud de onda del máximo (470 nm), se estima que la conversión fue de al menos un 22 % en las condiciones del experimento.

Se puede observar un elevado cociente dicróico antes de irradiar comparado con los otros azobencenos, lo cual puede deberse a que la molécula esté mejor orientada respecto al director de la fase nemática, o a un menor ángulo entre el momento de la transición observada y el eje principal de la molécula. Este segundo caso es altamente probable, ya que los grupos donador/aceptor en las posiciones 4 y 4' extienden la conjugación de la molécula propiciando un estado más plano. Una evidencia de esto último lo da una comparación de los coeficientes de absorción en solución informados para el DAB⁶ y el nitro-DAB¹⁰, los cuales son de $2,8 \cdot 10^4$ y $3,8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En la tabla III - 7 se resumen los parámetros de orden obtenidos antes y después de la irradiación, calculados a partir de la figura III - 19. El descenso elevado en los parámetros de orden es consistente con la alta conversión de la muestra en esas condiciones de irradiación.

tabla III - 7: Parámetros de orden del nitro-DAB en fase nemática. Los valores antes de la irradiación son promedios en el centro de la banda. Los valores luego de la irradiación se calcularon restando a la absorbancia antes de la irradiación, la diferencia de absorbancia a tiempo cero a 490 nm.

	d	K	S _{DYE}
antes	6,2	0,76	0,62
después	3,87	0,66	0,49

Se estudió el efecto de la temperatura para la reacción térmica de conversión *Z*→*E* del nitro-DAB. Los valores para la constante de velocidad obtenidos a distintas temperaturas se muestran en la tabla III - 8. Los valores informados son los promedios de los obtenidos para cada componente del espectro polarizado.

tabla III - 8: Constantes de primer orden para el decaimiento de la forma Z de nitro-DAB en ZLI.

% p/p nitro-DAB - (paso)	T (°C)	τ (s)	k (s ⁻¹)
0,9% - (4 μ m)	15,1	0,261	3,83
	24,9	0,170	5,88
	42,2	0,059	17
	51,2	0,029	34
	64,9	0,017	59

En la tabla III - 9 se compara la constante de primer orden obtenida en este trabajo con valores de bibliografía para diferentes solventes. De acuerdo al valor obtenido para la constante de velocidad en ZLI, se deduce que la polaridad efectiva en el CL se encuentra entre acetona/ciclohexanona y 1,2-dicloroetano. Graficando los valores de las constantes de velocidad en solución (valores de la tabla III - 9 y otros obtenidos de la bibliografía), se observa una buena correlación lineal con el parámetro $E_T(30)$ excepto para los solventes próticos (ver figura III - 20). A partir de la correlación se obtiene un valor para el parámetro $E_T(30)$ en ZLI de 41,3 idéntico al del 1,2-dicloroetano.

tabla III - 9: Constantes de primer orden a 25°C para el decaimiento de Z nitro-DAB en diferentes solventes⁹ y en fase nemática.

Solvente	k (s ⁻¹) ^a	$E_T(30)$ ^b
hexano	0,002	31
benceno	0,0108	34,3
THF	0,510	37,4
1,2-dicloroetano	1,48	41,3
ciclohexanona	8,35	39,8
acetona	9,57	42,2
formamida	1640	55,8
ZLI	5,8 ^c	^d

a) obtenidos de bibliografía, excepto ZLI - b) parámetro definido por Reichardt¹¹ - c) este trabajo, calculado a partir del gráfico de Arrhenius - d) no se pudo determinar debido a la baja solubilidad del colorante de Reichardt en ZLI.

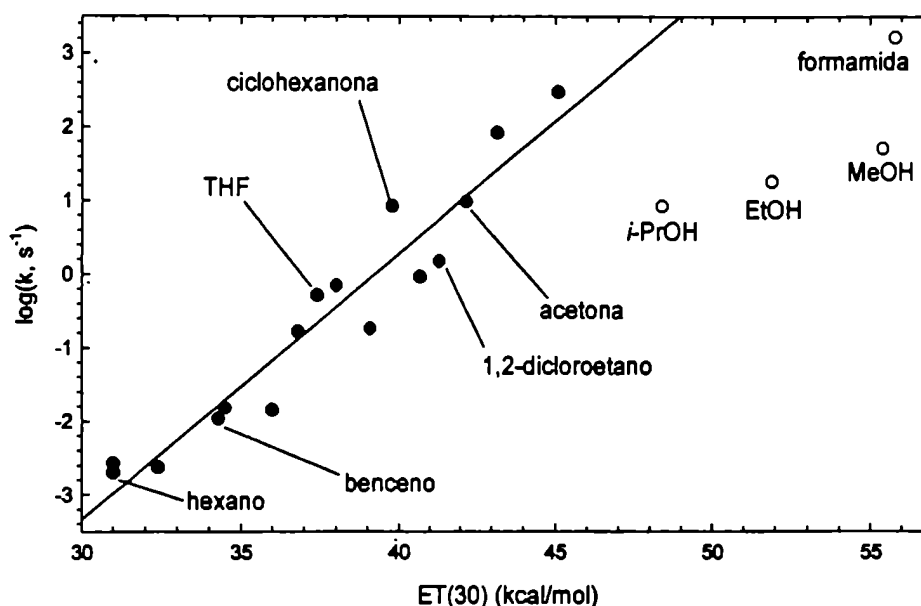


figura III - 20: Correlación entre la constante de velocidad del nitro-DAB y el parámetro $E_T(30)$ en diversos solventes, junto con la correlación lineal para los solventes apróticos marcados con círculos negros ($\log(k(s^{-1})) = 0,36 E_T(30)(kcal/mol) + 14,2$).

- Birrefringencia:

Se realizaron mediciones de birrefringencia para mezclas de nitro-DAB en fase nemática, con el arreglo experimental indicado en la figura II - 8, utilizando la lámpara de flash como luz de fotólisis y registrando los transientes en la intensidad de luz transmitida en un osciloscopio. Para el tratamiento de los datos se utilizó el mismo procedimiento que para DAB (ver apéndice AII) y se obtuvieron buenos ajustes con el modelo de decaimiento monoexponencial en el retardo óptico. Los valores de ajuste obtenidos a distintas temperaturas para la misma muestra informada en dicroísmo, se resumen en la tabla III - 10.

tabla III - 10: Parámetros cinéticos de ajustes monoexponenciales a los decaimientos de la birrefringencia para una muestra de nitro-DAB 0,9 % p/p en ZLI.

T / °C	$\Delta\delta_0 / ^\circ$	$\delta_{\infty} / ^\circ$	τ / s	k (s ⁻¹)
15,1	-1,6	274,4	0,328	3,05
25,4	-1,8	273,9	0,194	5,15
43,6	-2,2	242,7	0,075	13,3
67,3	-8,0	203,6	0,018	55

Se puede observar que al aumentar la temperatura, se produce una caída en la birrefringencia a tiempo infinito con una forma cualitativamente similar al comportamiento del ZLI puro o en mezclas con DAB. Paralelamente, y como también es de esperar, hay un aumento en el módulo de la variación de la birrefringencia inmediatamente después del pulso de luz. Esta última podría poseer un mayor error debido a irreproducibilidades del flash. Sin embargo en este experimento se minimizaron ya que cada medición se realizó promediando dos decaimientos, y la posición de la lámpara del flash se mantuvo constante en todos los experimentos a cada temperatura. En la figura III - 21 se grafican la birrefringencia a tiempo infinito (δ_∞) (la cual es equivalente al estado previo al pulso de luz ya que los decaimientos fueron reproducibles en todos los casos), junto con el valor inmediatamente luego de la irradiación, calculado a partir de las columnas 2 y 3 de la tabla III - 10. Esta curva tiene cualitativamente la misma forma que la birrefringencia en la figura III - 1. Asimismo, los valores de birrefringencia después del pulso indican una disminución de T_{NI} con la isomerización.

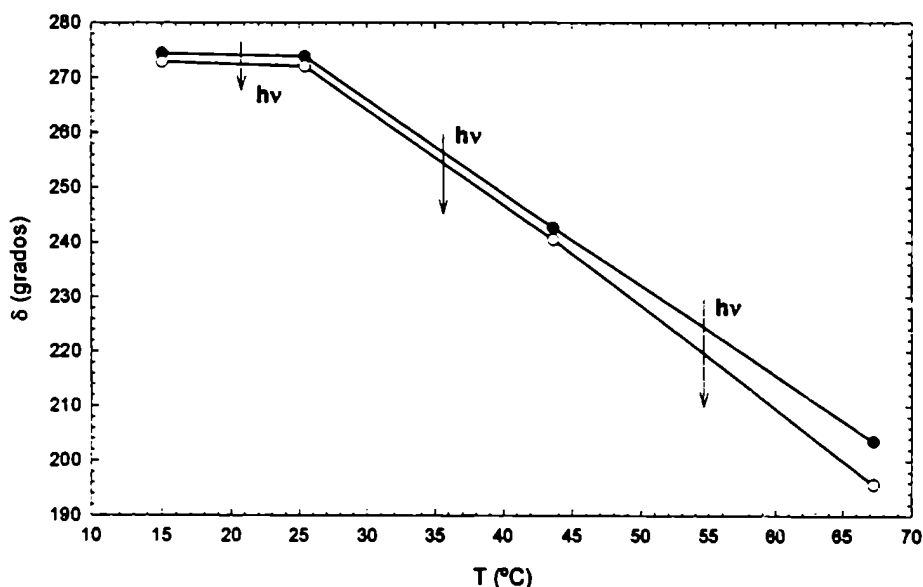


figura III - 21: Birrefringencia antes (círculos llenos) y después (círculos vacíos) de irradiar una muestra de nitro-DAB 0,9% en ZLI (4 μm).

Las constantes de velocidad obtenidas por birrefringencia y dicroísmo coinciden dentro del error experimental. En la figura III - 22 se muestra el gráfico de Arrhenius para ambos experimentos. De un ajuste lineal para todos los datos juntos, se obtiene una energía de activación de 44,9 kJ/mol y un factor preexponencial de $4,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

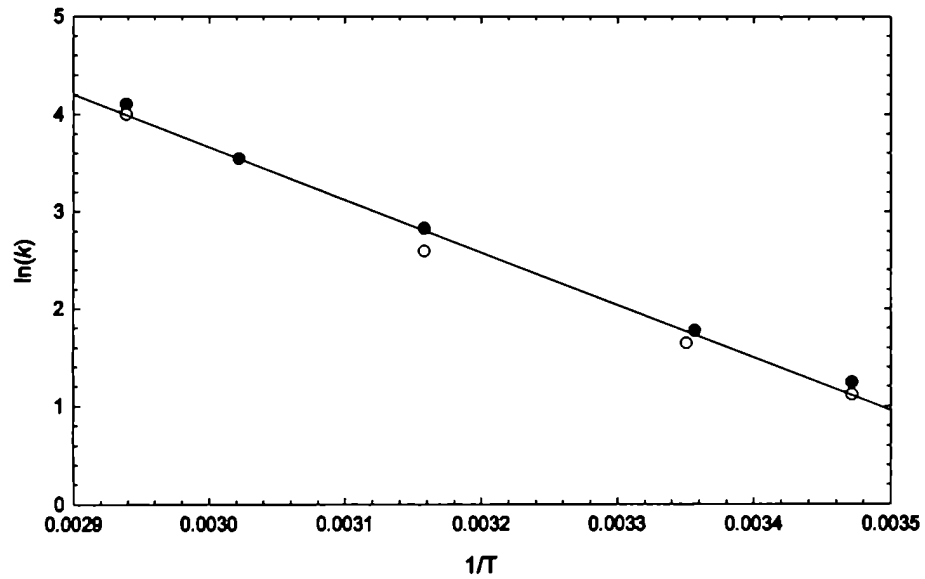


figura III - 22: Gráfico de Arrhenius con los datos de dichroísmo (círculos llenos) y de birrefringencia (círculos vacíos), extraídos de la tabla III - 8 y la tabla III - 10 respectivamente, para una muestra de nitro-DAB (0,9%) en ZLI (4 μm).

III.3 - ESPIROPIRANOS Y ESPIROOXACINAS

III.3.1 - ESPIROPIRANO:

- Dicroísmo:

Se prepararon celdas con mezclas de SP y ZLI de concentraciones hasta 6 % p/p de SP. A concentraciones mayores, la temperatura de transición de fase se reduce extremadamente dejando un intervalo de temperatura de medición muy reducido.

En la figura III - 23 se muestran los espectros polarizados e isotrópico de una muestra de SP en ZLI, antes y después de un pulso de luz UV. Los espectros isotrópicos se calcularon a partir de los polarizados de acuerdo a la ecuación I - 10. En la figura III - 24 se muestran los espectros diferencia obtenidos a partir de la figura anterior. En la tabla III - 11 se resumen los parámetros de interés calculados a partir de los espectros, y en la tabla III - 12 se compara con los valores informados en bibliografía en diversos solventes.

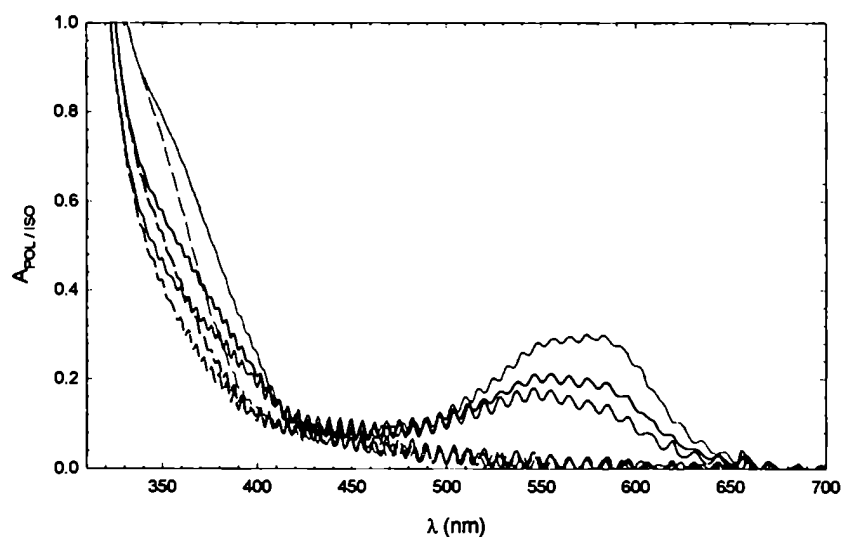


figura III - 23: Espectros polarizados e isotrópico de una muestra 6,4 % p/p de SP en ZLI ($d = 10 \mu\text{m}$), antes (líneas punteada) y después (líneas llenas) de irradiar con 4 flashes de luz. En negro se grafican los espectros isotrópicos, en rojo los polarizados paralelamente al director y en azul los perpendiculares.

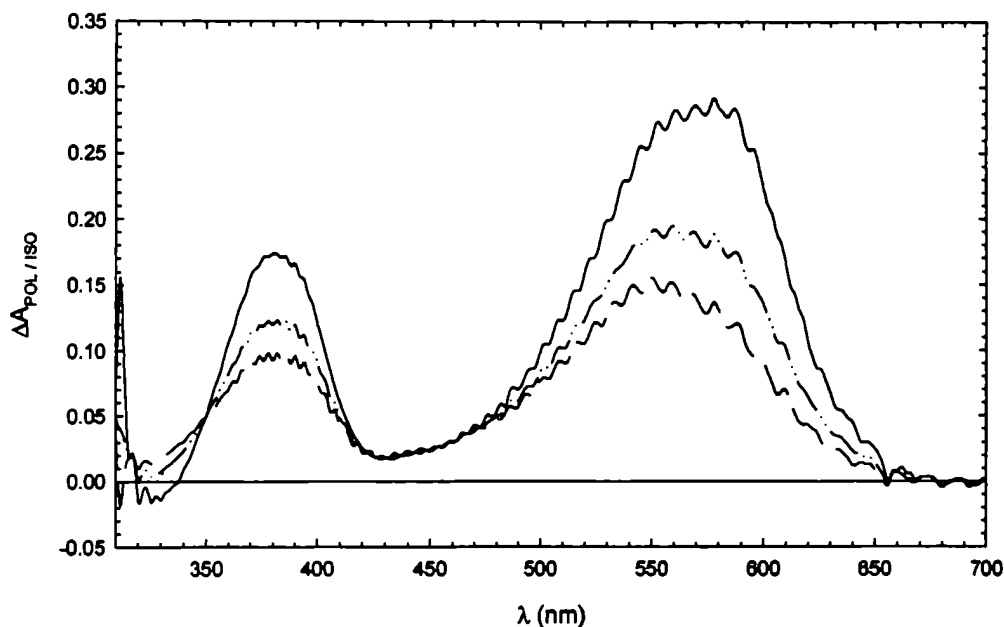


figura III - 24: Espectros diferencia (después - antes de la irradiación) calculados a partir de los espectros de la figura III - 23 (línea llena, paralelo; línea cortada, perpendicular; líneas y puntos, isotrópico).

tabla III - 11: Datos espectroscópicos y parámetros de orden antes y después de irradiar para una muestra de SP en fase nemática, obtenidos a partir de la figura III - 24.

Componente	Después de irradiar			Antes de irradiar	
	λ_{MAX} (nm) ^a	d / K ^b	^b S_{DYE}	^c d / K	^c S_{DYE}
isotrópico	381 y 560	---	---	---	---
paralelo	381 y 567	1,87 /	0,23	1,25 / 0,38	0,08
perpendicular	380 y 554	0,48			

a) en el espectro diferencia - b) en ambas bandas después de irradiar - c) a 380 nm antes de irradiar

tabla III - 12: Comparación de los máximos de absorción de SP en ZLI y en solución.

solvente	λ_{MAX} (nm)
acetonitrilo ¹²	553
Acetona ¹³	565
Tolueno ¹²	610
ZLI ^a	(I) 554 y (II) 567

a) este trabajo (I) perpendicular; (II) paralelo

Los parámetros de orden dependen del grado de conversión, el cual en este caso puede ser estimado en un 3 %, tomando $\epsilon^{560\text{nm}} = 3,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para la forma abierta¹⁴.

Luego de la fotoisomerización, se recupera el estado inicial por un decaimiento térmico de la forma abierta a la cerrada. En la figura III - 25 se muestra la recuperación de ambas componentes a temperatura ambiente. Se puede observar que ambas componentes decaen conservando la distribución espectral en el tiempo.

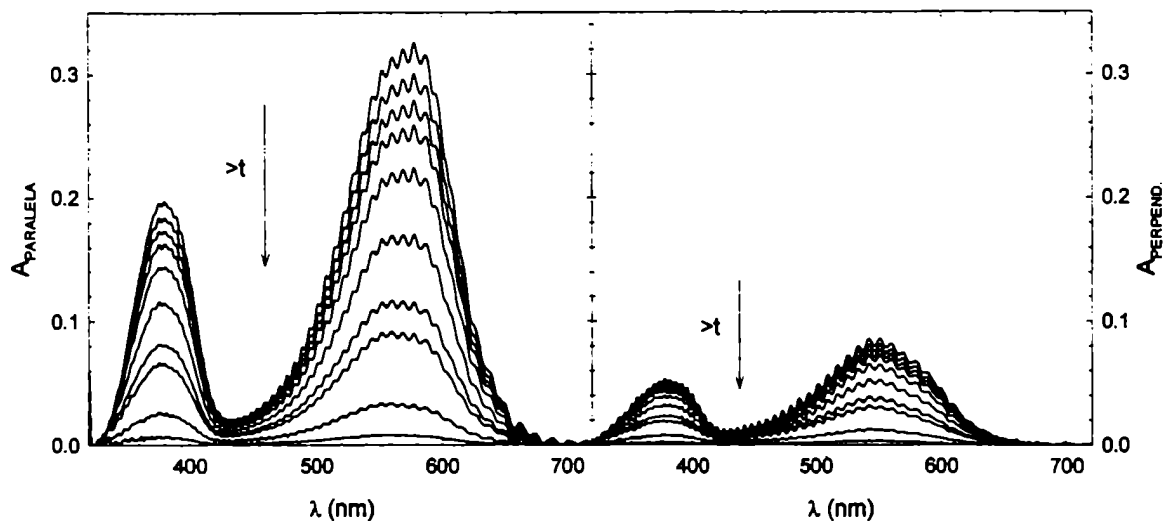


figura III - 25: Espectros a diversos tiempos después del flash de luz para una muestra 6,4 % p/p de SP en ZLI ($d = 10 \mu\text{m}$). En gráfico de la izquierda se muestra el decaimiento de la absorción paralela y en el de la derecha el de la componente perpendicular.

La cinética de recuperación de ambas componentes, a diferencia de los azobencenos en la fase nemática, no sigue un comportamiento monoexponencial. Por esta razón los decaimientos fueron ajustados a un modelo biexponencial. En la figura III - 26 se observa uno de los decaimientos, junto con los ajustes a los modelos monoexponencial y biexponencial, y los residuos de cada uno de ellos.

Se estudió el efecto de la temperatura y la concentración de la sonda, realizando decaimientos de las componentes paralela y perpendicular de la absorbancia luego de isomerizar con un sólo flash. La muestras de SP mostraron cierta fatiga (descomposición) luego de muchos flashes de luz, o luego de cierto tiempo de exposición a la luz ambiental. De esta manera, se realizaron las mediciones a bajas conversiones para evitar la fatiga de la sonda. Se observó que todos los decaimientos presentaban un comportamiento no monoexponencial, excepto a altas temperaturas por encima de la temperatura de transición nemático-isotrópico. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla III - 13 y el correspondiente gráfico de Arrhenius se muestra en la figura III - 27. Los tiempos y las constantes informadas son el promedio para ambas componentes polarizadas.

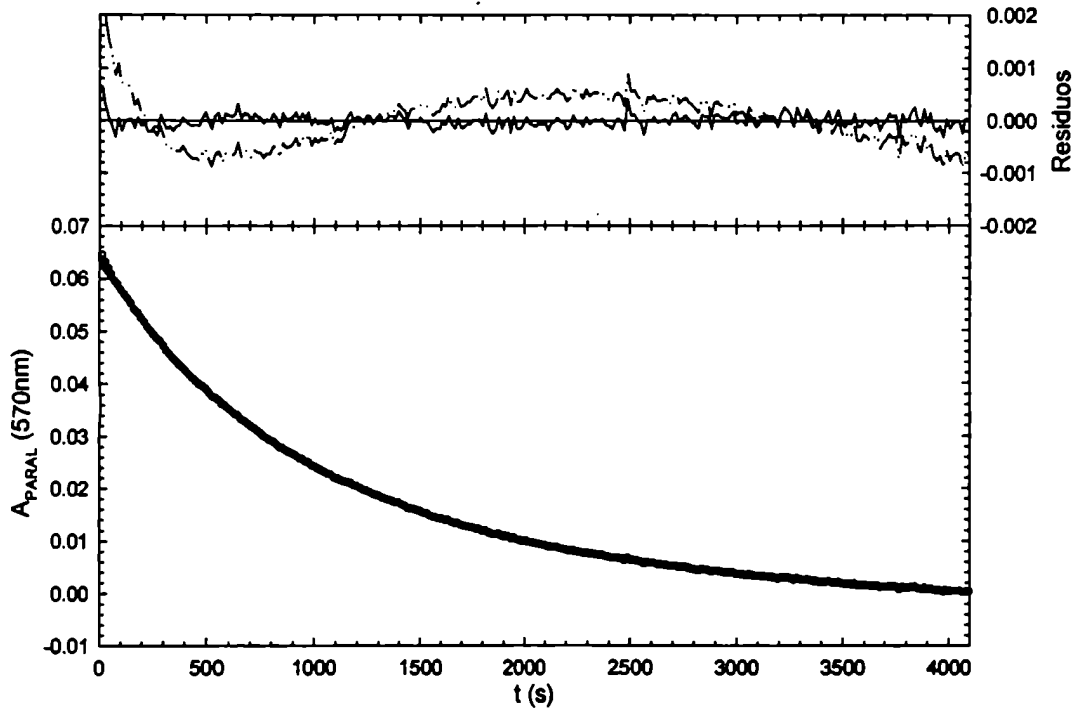


figura III - 26: Decaimiento de la componente paralela del espectro polarizado de SP en fase nemática a 20 °C. En el gráfico inferior se muestran los datos con los ajustes a los dos modelos (biexponencial en línea llena y monoexponencial en líneas y puntos), y en el superior los residuos (mismo código de líneas).

tabla III - 13: Tiempos de vida y constantes cinéticas obtenidas de ajustes biexponenciales a distintas temperaturas y parámetros de Arrhenius calculados a partir de los primeros, para dos muestras representativas de SP en fase nemática.

% p/p SP -(paso)	T (°C)	τ_1 (s)	k_1 (s ⁻¹)	τ_2 (s)	k_2 (s ⁻¹)	Ea (kJ/mol) ^a	A (s ⁻¹) ^a
6,0 % - (4 μm)	28,3	178	$5,62 \cdot 10^{-3}$	655	$1,53 \cdot 10^{-3}$	120	$4,3 \cdot 10^{18}$
	38,4	44,5	$2,24 \cdot 10^{-2}$	141	$7,1 \cdot 10^{-3}$	127	$1,6 \cdot 10^{19}$
	47,8	9,5	0,105	29,9	$3,34 \cdot 10^{-2}$		
6,4 % - (10 μm)	22,1	533	$1,88 \cdot 10^{-3}$	1471	$6,80 \cdot 10^{-4}$	130	$1,7 \cdot 10^{20}$
	29,9	150	$6,67 \cdot 10^{-3}$	423	$2,36 \cdot 10^{-3}$	126	$1,4 \cdot 10^{19}$
	37,6	37,5	$2,67 \cdot 10^{-2}$	111	$9,0 \cdot 10^{-3}$		
	46,2 ^b	15	0,067	---	---		
	63,1 ^b	1,8	0,56	---	---		

a) El primer valor corresponde a k_1 y el segundo a k_2 - b) fase isotrópica (decaimientos monoexponenciales)

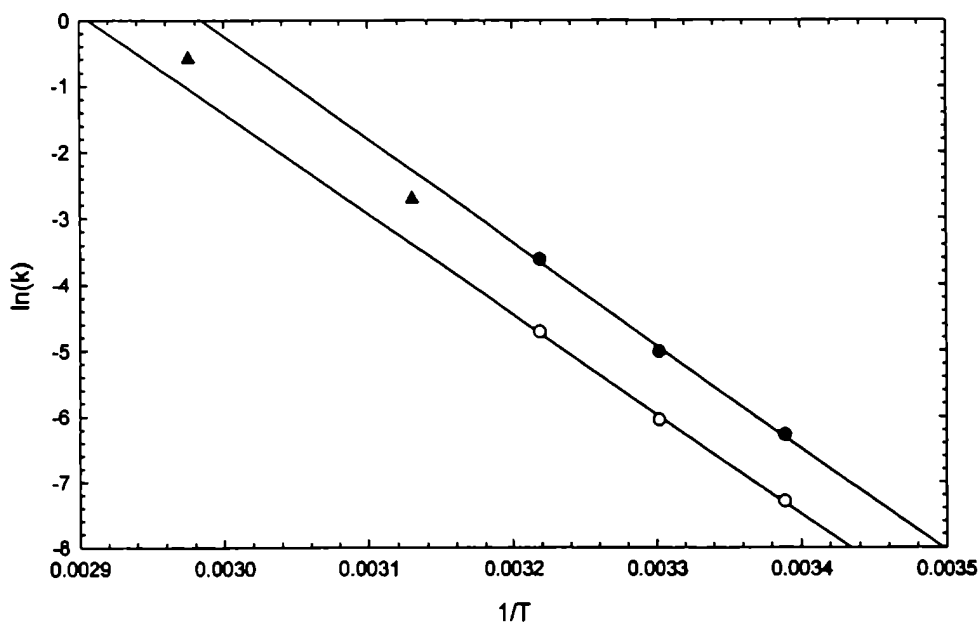


figura III - 27: Gráfico de Arrhenius de los datos de la tabla III - 13 para la celda de SP 6,4 % p/p. Los círculos llenos corresponden a los tiempos rápidos (τ_1), los círculos vacíos a los tiempos lentos (τ_2) y los triángulos llenos vacíos a las constantes de primer orden de ajustes monoexponenciales.

En la figura III - 24 se puede observar que la forma merocianina del SP presenta un corrimiento en el máximo de absorción de la banda en el visible entre las dos componentes polarizadas del espectro.. La diferencia entre los máximos de absorción resumidos en la tabla III - 12, indica una diferente polaridad del entorno que rodea las moléculas de SP orientadas preferentemente paralelas al director nemático con respecto a las orientadas perpendicularmente. Considerando el solvatochromismo negativo de MC, se concluye que es mayor la polaridad que experimentan las moléculas orientadas perpendicularmente al director de la fase nemática.

- Birrefringencia:

Se intentó realizar mediciones de birrefringencia para las celdas de SP en ZLI, en condiciones similares a las utilizadas para los azobencenos. Para bajas irradiaciones (1 a 3 flashes) en celdas de 4 μm , no se observó señal apreciable. Para observar una señal de birrefringencia apreciable, fue necesario irradiar con el láser de Nd-YAG triplicado en su máxima amplificación durante 3-5 segundos (30-50 pulsos), o con una lámpara de mayor potencia durante 1-3 segundos aproximadamente. En la figura III - 28 se muestra un decaimiento $I(t, \theta)$ registrado luego de irradiar durante 2 segundos con una lámpara de Hg de presión media y un filtro BG3 (potencia a 360 nm = 150 mW^{viii}).

^{viii} La potencia de la lámpara se midió en idénticas condiciones a las de irradiación.

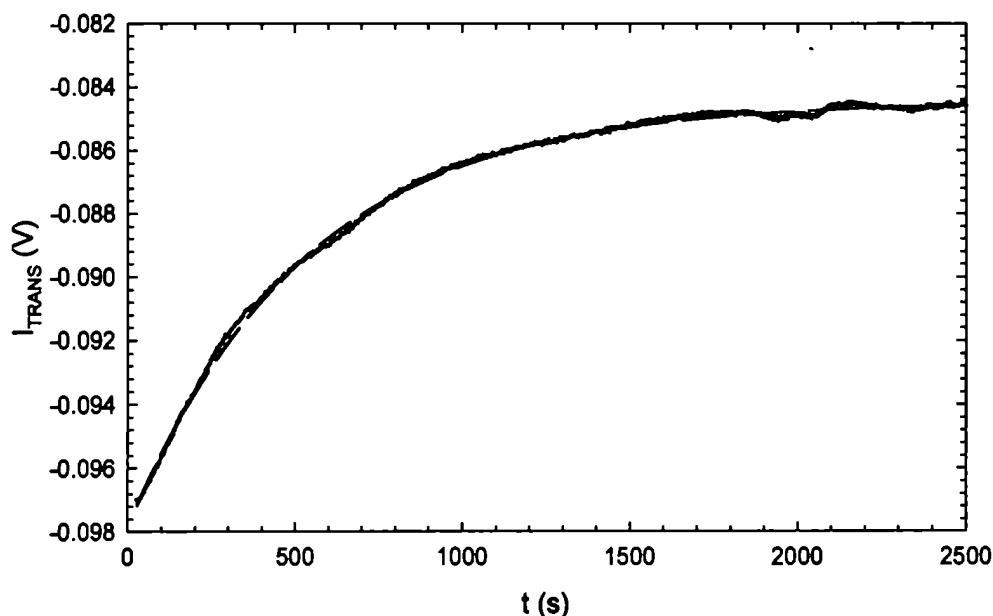


figura III - 28: Decaimiento de la luz transmitida por una celda de SP 6,0 % p/p en ZLI de 4 μm de espesor a temperatura ambiente (ángulo del analizador a $\theta = 50^\circ$), después de ser irradiada (altas conversiones). En línea cortada se muestra un ajuste monoexponencial de los puntos (ver texto).

Un ajuste monoexponencial de la curva de la figura III - 28 da como resultado un τ de 529 s, el cual es consistente con los valores obtenidos por mediciones de dicroísmo^{ix}. Lamentablemente luego de 10 segundos aproximadamente de irradiación en estas condiciones, se observó un blanqueo de la muestra. Por esta razón no fue posible realizar el estudio completo de las muestras de SP por birrefringencia.

III.3.2 - ESPIROOXACINA:

- Dicroísmo:

Se incorporó SO en ZLI, en concentraciones similares a las utilizadas para mezclas con SP (hasta 5-6 % p/p). En la figura III - 29 se ilustran los espectros de una muestra de SO 4,9 % p/p antes y después de irradiar. Los espectros isotrópicos se calcularon a partir de los polarizados de acuerdo con la ecuación I - 10. A diferencia de lo que ocurre con SP, SO tiene en equilibrio térmico una cantidad suficiente de la forma abierta como para que sea apreciable espectroscópicamente. Debido al gran coeficiente de absorción de la forma abierta, su proporción con respecto a la forma cerrada no supera unas pocas centésimas. Esta coloración de algunas espirooxacinas se observa también en solventes comunes^{15,16}.

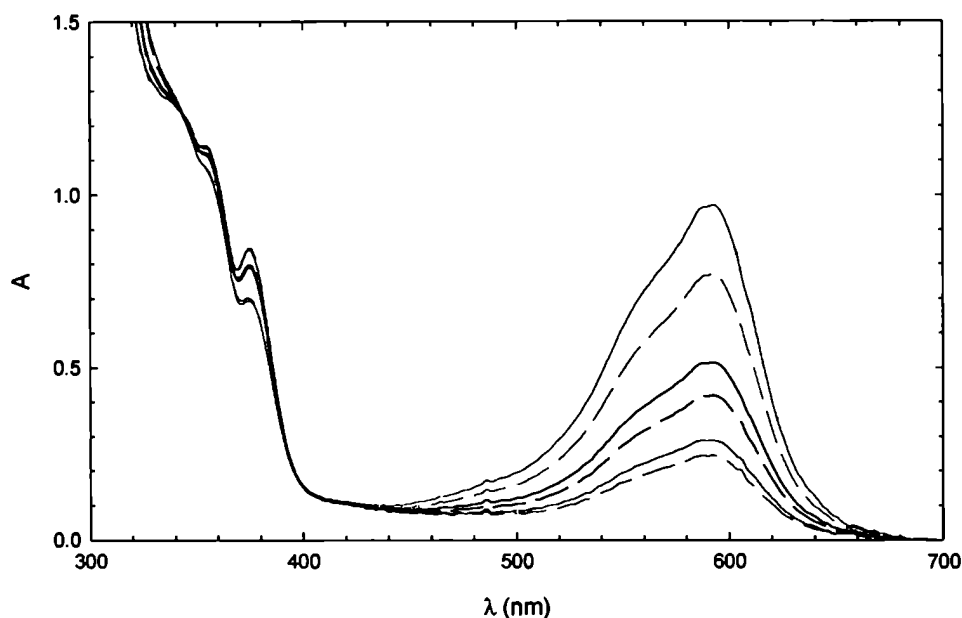


figura III - 29: Espectros de absorción polarizados e isotrópico de una muestra 4,9 % p/p de SO en ZLI ($d = 10 \mu\text{m}$), antes (líneas punteada) y después (líneas llenas) de irradiar con 1 flash de luz. En negro se grafican los espectros isotrópicos, en rojo los polarizados con luz paralela al director y en azul los perpendiculares.

A partir de los datos informados en bibliografía^{16,17} ($\epsilon_{\text{MAX}} = 63300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para la MC en solución), se puede estimar que la cantidad de ésta antes de la irradiación es de 5 % y que aumenta a un 6% luego del flash de luz. En la tabla III - 14 se resumen los parámetros de orden calculados antes y después de irradiar. Los resultados se refieren a la banda visible de la MC y a la banda de 374 nm correspondiente al grupo fenantreno de la forma cerrada y de la abierta.

tabla III - 14: Parámetros de orden para una muestra 4,9 % p/p de SO en ZLI antes y después de la irradiación con un flash de luz.

	λ_{MAX} (nm)	d	K	S	asignación
Antes	590	3,17	0,61	0,42	MC
Después	590	3,37	0,63	0,44	
Antes	374	0,833	0,294	-0,059	SO y MC
Después	374	0,826	0,292	-0,062	

^{ix} Se debe tener en cuenta que un decaimiento monoexponencial en $I(t)$ tiene un significado físico completamente distinto al mismo modelo cinético para la recuperación de δ . El ajuste fue agregado para hacer una comparación grosera del orden en el tiempo característico del proceso.

Pueden observarse los valores elevados del cociente dicróico para la forma abierta, cuya banda está bien alineada con el eje principal de la molécula. Esto es consistente con la asignación de esta banda a la cadena polimetínica, ausente en la forma cerrada. Una pequeña mejora en los parámetros de orden puede deberse a una mayor afinidad por la fase nemática esperada para la más "estilizada" (*rodlike*) forma abierta. Este efecto está claramente en contraste con lo observado para los azobencenos, cuyos fotoisómeros poseen menor afinidad por la fase nemática que las formas térmicamente estables.

Al analizarse el diferente alineamiento de los momentos de la forma MC y de la forma SO debe tenerse en cuenta que la absorción en el visible es debida solamente a la forma MC, mientras que en el UV ambas formas absorben de manera similar^x. El ordenamiento calculado es un promedio, ponderado por la fracción de luz absorbida por cada componente. Debido a la baja conversión, en la banda del UV se está observando principalmente la SO, la cual no tiene un buen alineamiento con el director ya sea antes o después de la irradiación. Por el contrario, la forma abierta posee una buena alineación la cual mejora levemente después del flash de luz. Esto puede deberse a un acomodamiento de las moléculas del solvente.

Se estudió el efecto de la temperatura, midiendo los decaimientos de la absorción polarizada en la banda visible de la forma abierta (590 nm). Todos los decaimientos se ajustaron a un modelo monoexponencial. Las constantes cinéticas para los decaimientos de ambas componentes del dicróismo coinciden dentro del error experimental. En la tabla III - 15 se informan los valores obtenidos para una muestra de SO 6,1% p/p en ZLI (4 μm de espesor), y en la tabla III - 16 se comparan los valores obtenidos para la cinética de la reacción térmica MC \rightarrow SO en diversos medios.

tabla III - 15: Tiempos de vida y constantes cinéticas obtenidas de ajustes monoexponenciales a distintas temperaturas y parámetros de Arrhenius calculados a partir de los primeros, de una muestra 6,1% de SO en ZLI.

% p/p SO -(paso)	T (°C)	τ (s)	k (s ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A / 10 ¹³ (s ⁻¹)
6,1 - (4 μm)	20,8	12,6	0,079	79,7	1,1
	29,3	4,85	0,206		
	37,9	2,1	0,48		
	46,7	0,9	1,1		

^x Las bandas observadas a 350 - 370 nm posiblemente corresponden a la banda ¹L₀ del anillo fenantreno³, presente tanto en el SO como en la MC.

tabla III - 16: Comparación de los parámetros cinéticos de SO obtenidos en ZLI y en solución (valores extraídos de literatura).

	Nemático ^a	Etanol ¹⁶	Tolueno ¹⁶
k^{298K} / s^{-1}	0,13	3,2 (5,0) ^b	0,14 (0,1) ^b
$E_a / kJ mol^{-1}$	79,7	65,6 (72,0) ^b	66,5
$\Delta S^\ddagger / JK^{-1}mol^{-1}$	-2,8	-23,0	-46,4
$\Delta H^\ddagger / kJ mol^{-1}$	77,2	63,1	64,0
$\Delta G^\ddagger / kJ mol^{-1}$	78,0	69,9	77,7

a) este trabajo - b) referencias citadas en la referencia 16.

- Birrefringencia:

Se estudió la dinámica de la recuperación de la birrefringencia producida por el proceso térmico MC→SO. Con el mismo arreglo experimental utilizado para los azobencenos, no fue posible obtener una buena señal de birrefringencia fotolizando la muestra con un sólo flash de luz. Debido al corto tiempo de vida de la fotomerocianina, tampoco fue posible utilizar dos o más flashes, ya que el tiempo necesario para volver a cargar el flash era del orden de τ_{MC-SO} . Sin embargo, irradiando en las mismas condiciones que el SP (altas conversiones), se observó una señal apreciable y la muestra no dio indicios de fatiga luego de los 20 procesos de ciclación fotoconversión - vuelta térmica utilizados para las mediciones. De esta forma fue posible medir la birrefringencia a temperaturas menores a 35°C aproximadamente. A mayores temperaturas, el tiempo muerto inicial característico del arreglo de medición se hizo comparable al tiempo característico del proceso, lo que impidió las mediciones.

Se obtuvieron buenos ajustes al modelo monoexponencial del decaimiento del retardo óptico, de acuerdo con lo observado en la figura III - 30. En la tabla III - 17 se resumen los parámetros obtenidos de los ajustes a aproximadamente 15°C (datos de la figura III - 30) y 30°C. Si bien las constantes medidas por birrefringencia son un poco más elevadas que las obtenidas por dicroísmo (un hecho que ocurrió también en algunas muestras de azobencenos) la energía de activación obtenida por ambos métodos es similar dentro del error experimental. En la figura III - 31 se muestra el gráfico de Arrhenius para la SO en ZLI.

tabla III - 17: Parámetros cinéticos de ajustes monoexponenciales a los decaimientos de la birrefringencia de una muestra de SO (6,1% p/p) en ZLI.

T / °C	$\Delta\delta_0 / ^\circ$	τ / s	$\delta_\infty / ^\circ$	$\beta / ^\circ$
15,6	5,53	11,9	241,5	30,9
28,6	4,4	2,3	223,0	31,8

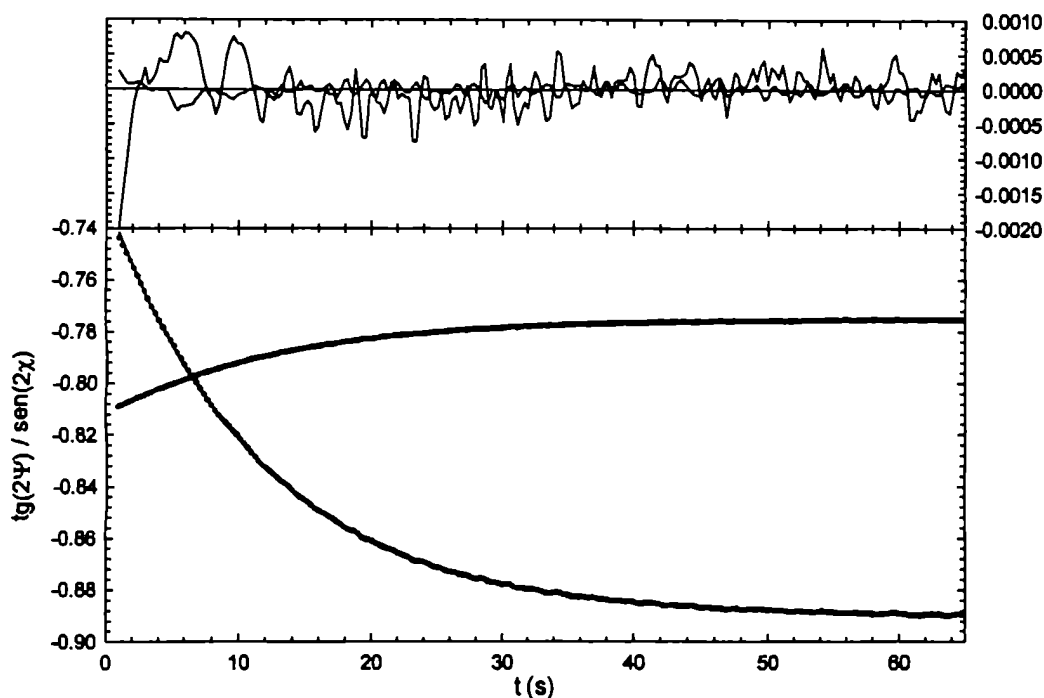


figura III - 30: Funciones trigonométricas (círculos llenos: $\text{tg}(2\Psi)$; círculos vacíos: $\text{sen}(2\chi)$) de la elipse de polarización en función del tiempo, junto con un ajuste para un decaimiento monoexponencial en $\delta(t)$. En el gráfico superior se muestran los residuos de dicho ajuste. Mediciones realizadas por una muestra 6,1% p/p de SO en ZLI a 15°C, a altas conversiones.

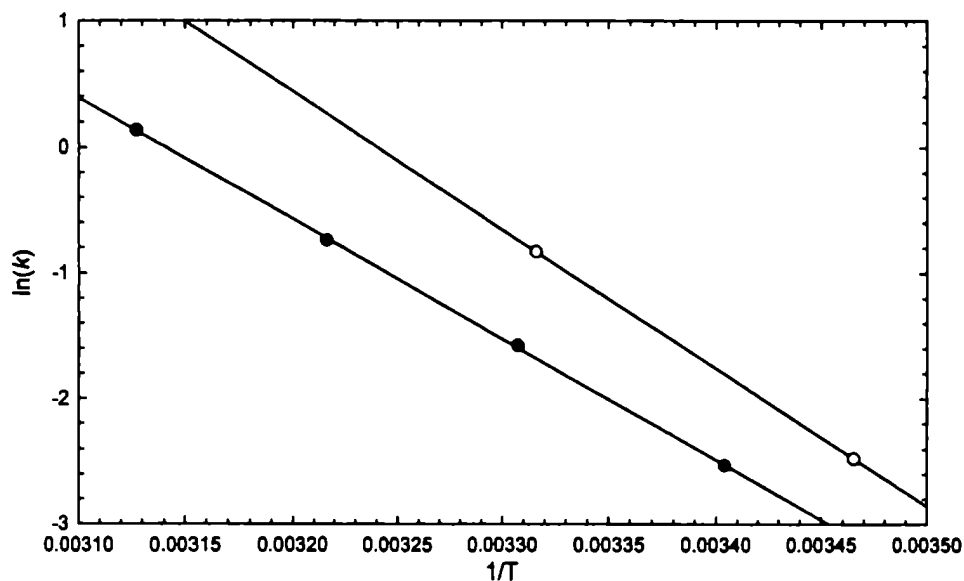


figura III - 31: Gráfico de Arrhenius de SO en fase nemática, a partir de los datos de la tabla III - 15 y la tabla III - 17. Los círculos llenos corresponden a mediciones de dicroísmo y los círculos vacíos, a mediciones de birrefringencia.

III.4 - FULGIDAS

III.4.1 - FENIL FULGIDA (PFU):

El comportamiento de la PFU en solución coincidió con lo descrito en bibliografía¹⁸. En la figura III - 32 se muestra en espectro de la forma *E* antes y después de irradiar en diclorometano. La irradiación se llevó a cabo con una lámpara de Xe de 400W, y un sistema de filtros para aislar el región de luz de 300 nm.

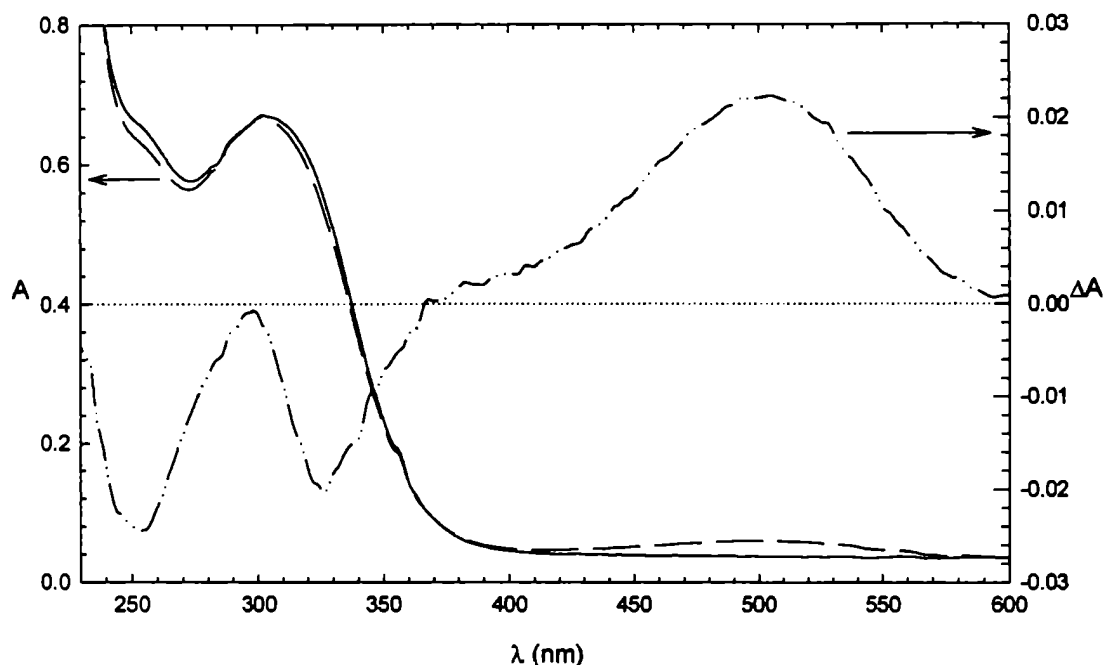


figura III - 32: Espectros de la forma *E* de la PFU en diclorometano (línea llena, eje izquierdo) y de la mezcla de isómeros luego de la irradiación (línea cortada, eje izquierdo). La curva de líneas y puntos corresponde al espectro diferencial (eje derecho).

La PFU fue incluida en ZLI en concentraciones de hasta 3 % p/p, pero no fue posible realizar la fotociclación de la misma en estas condiciones, aun con dosis altas de irradiación (decenas de minutos)²¹. Este hecho puede deberse a dos razones fundamentales: la superposición de la absorción de la fulgida con los anillos aromáticos de los componentes del ZLI, que hizo que la potencia efectiva de irradiación no fuera suficiente para obtener concentraciones apreciables del DHN; o bien la inclusión de la fulgida en ZLI provocó una disminución apreciable en los rendimientos cuánticos de reacción

²¹ En el espectro se observó la banda a 500 nm con un valor de absorbancia de 0,003 en el estado fotoestacionario, lo que implica una conversión muy baja (10 veces menor que la obtenida en solución).

$\Phi_{E \rightarrow DHN}$ y $\Phi_{E \rightarrow Z}$. Esto último es poco probable, teniendo en cuenta los resultados obtenidos para FFU en fase colestérica, en los que no se observa una reducción apreciable de $\Phi_{E \rightarrow DHBF}$ respecto a los informados en solución (ver capítulo IV).

La elección de esta fulgida, la cual fue la primera en ser preparada, se basó en la simplicidad de la misma (dos condensaciones de Stobbe con acetona y acetofenona, ambos productos comerciales), y que se contaba con una descripción completa de su preparación y sus datos espectroscópicos¹⁸.

III.4.2 - FURIL FULGIDA (FFU):

Por irradiación de soluciones de la FFU, se logró la conversión total de la misma al DHBF. En la figura III - 33 se muestra el espectro de ambas especies en diclorometano, y en la tabla III - 18 se informan los máximos de absorción.

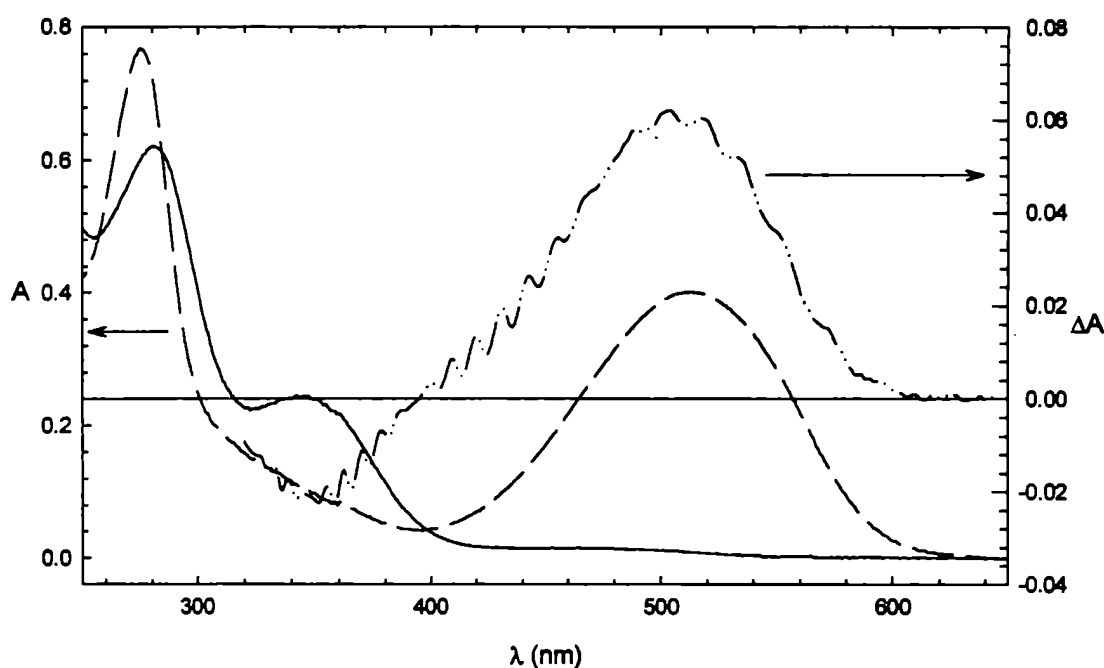


figura III - 33: Espectros de absorción en diclorometano de la *E*-FFU (línea llena, eje izquierdo), y del estado fotoestacionario (DHBF, línea cortada, eje izquierdo). En líneas y puntos (eje derecho) se muestra el espectro diferencia del estado fotoestacionario en ZLI (1,1 %).

La FFU fue incluida en ZLI (1,1 %) y fue posible realizar la fotociclación de la misma. En la figura III - 33 se muestra el espectro del estado fotoestacionario. El comportamiento observado fue similar al informado en bibliografía en solución^{19,20}, según se muestra en la tabla III - 18.

tabla III - 18: Máximos de absorción de la FFU y su forma ciclada en fase nemática y en solución.

	^a ZLI	^a CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃ ¹⁹	^o Tolueno ²⁰
<i>E</i> -FFU	^b 345 nm	347 / 281 nm	347 nm	342 nm
DHBF	504 nm	511 / 275 nm	510 nm	494 nm

a) este trabajo - b) calculada del espectro diferencia.

La FFU en ZLI no mostró dicroísmo, ni tampoco fue posible observar una señal apreciable de birrefringencia. Estos hechos son coherentes con la información obtenida en fase colestérica, que indica que la orientación que presenta la misma en este tipo de fases es baja (ver capítulo IV).

Basados en la experiencia obtenida con la PFU, se decidió preparar esta FFU debido a sus óptimas propiedades fotoquímicas^{xii}, a pesar de que no se encuentra en la bibliografía una descripción completa de su preparación y sus datos espectroscópicos (i.e. no se encuentran datos de ¹H-RMN).

No se intentó preparar muestras de mayor concentración de FFU en fase nemática debido a la poca masa con la que se contaba, y a que los efectos más importantes se esperaban observar en fase colestérica, de acuerdo con la información previa existente en la bibliografía para este tipo de furilfulgidas (e indolilfulgidas)^{21,22,23}, y a las propiedades de atropoisomería que presenta esta FFU (ver introducción).

^{xii} La banda de absorción de la forma abierta está corrida en aproximadamente 40 nm, y es la fulgida con mayor rendimiento cuántico de fotociclación, a excepción de la fulgida equivalente con un grupo *ter*-But -en lugar de *i*-Prop-, la cual no puede ser sintetizada por la vía de la condensación de Stobbe²⁰.

III.5 - DISCUSIÓN

III.5.1 - BIRREFRINGENCIA Y DICROÍSMO:

Los azobencenos presentaron una alta señal de birrefringencia y un gran cambio en el dicroísmo debido a la fotoisomerización, aún a muy bajos porcentajes en peso (i.e. 0,9 % p/p). Es la familia de compuestos que produce la mayor alteración de la fase nemática por la alta diferencia de afinidad por ésta entre los dos isómeros. Debido a que la forma metaestable es menos compatible con la mesofase, la fotoisomerización produce un desorden del sistema, evidenciado por una disminución de la birrefringencia y del cociente dicroico. El medio siempre sigue al decaimiento del isómero metaestable, aún para nitro-DAB, de pocos milisegundos de vida media. A pesar de la gran diferencia de forma entre los isómeros de SP y SO, estos presentaron menores señales de birrefringencia que los AB's, y cambios más leves en el dicroísmo. Si bien las conversiones eran menores, las concentraciones utilizadas fueron más altas (i.e. 6 % p/p). Los espirocompuestos, a diferencia de los azocompuestos, sufrieron un incremento en el cociente dicroico al fotoisomerizarse, debido a que la forma metaestable es la que posee mayor afinidad por la fase nemática. Las fulgidas poseen un cambio pequeño de forma entre isómeros, y ninguno de ellos se orienta apreciablemente en fase nemática. Presentan fotocromismo sin influencia del medio anisotrópico.

En todos los casos estudiados, el sistema regresó al estado inicial por relajación en la oscuridad. En cada experimento se observó que las condiciones del sistema antes de la irradiación coincidieron con las observadas a tiempos largos luego del pulso de luz. Pese a los grandes cambios observados en la birrefringencia la muestra se mantuvo siempre en la fase nemática, excepto para temperaturas cercanas a la T_{NI} . Como evidencia de esto, las curvas de $I(\theta)$ se ajustaron a la ley de Malus para todo tiempo después de la irradiación. La intensidad total de luz transmitida (A_{θ}^2) se mantuvo constante en cada experimento dentro del 0,1%, y se observó una variación del 3% por un incremento de la temperatura de 20 a 50 °C. Los buenos ajustes obtenidos por ambos métodos detallados en el Apéndice II demuestran la validez de las ecuaciones utilizadas. La suposición de la muestra como un retardador ideal es sorprendentemente buena dentro del error experimental.

El efecto de la temperatura tiene varias consecuencias. En primer lugar el orden nemático disminuye al aumentar la temperatura, lo que conlleva a una disminución en el cociente dicroico y en la birrefringencia. El cambio de birrefringencia inmediatamente después del pulso de luz ($\Delta\delta_0$) muestra una dependencia similar a la de la birrefringencia, como era de esperar (ver figura III - 16 y figura III - 21). La señal de birrefringencia también muestra una dependencia con la concentración del DAB: $\Delta\delta_0$ se incrementó con un aumento de la concentración de la sonda de 3,2 a 6,8 %, pero no mostró la misma

tendencia al aumentar a 10,2 %. Esto puede deberse a un efecto de saturación de la luz absorbida en las muestras más concentradas.

Existen varios factores en principio que pueden contribuir al cambio en la birrefringencia, que en este trabajo se midió como la luz transmitida por la muestra entre polarizadores. Uno de ellos es un cambio en la temperatura local debido a la fracción de energía que libera el colorante como calor debido a procesos rápidos no radiativos^{xiii}. La diferencia de energía entre los isómeros de DAB (ΔE_{ISO}), por ejemplo, es del orden de 50 kJ/mol mientras que la energía absorbida ($N_A \cdot h \cdot \nu_{EXC}$) es del orden de 290 kJ/mol para fotones de 410 nm. El balance completo de energía válido para cualquier sonda lo expresa la ecuación III - 4.

$$N_A \cdot h \cdot \nu_{EXC} = \alpha \cdot N_A \cdot h \cdot \nu_{EXC} + \Phi_{ISO} \cdot \Delta E_{ISO} \quad \text{ec. III - 4}$$

donde N_A es el número de Avogadro, h la constante de Planck, ν_{EXC} la frecuencia de la luz de excitación, α la fracción de energía absorbida que se libera al medio como calor en procesos rápidos y Φ_{ISO} , el rendimiento cuántico de isomerización. Teniendo en cuenta el rendimiento cuántico de isomerización ($\Phi_{ISO} = 0,8$)², el DAB libera al medio 250 kJ/mol, los cuales pueden generar un importante aumento en la temperatura local de no ser disipados rápidamente. Debido a la fuerte dependencia de la birrefringencia con la temperatura (ver la figura III - 1), esta puede ser una importante contribución a la señal observada luego de la irradiación de las mezclas.

Para ver la influencia del calor generado, se realizó un experimento con un compuesto de referencia, la α -hidroxibenzofenona (α -HBP) disuelta en ZLI. Este compuesto tiene la propiedad de absorber luz de aproximadamente la misma frecuencia que las sondas fotocromicas y liberar toda la energía como calor rápido. Es decir que para la α -HBP, el valor de α es unitario, lo que implica que el segundo término de la derecha de la ecuación III - 4 es nulo. Si el término izquierdo es similar para los AB's y espirocompuestos, la α -HBP debe liberar al medio una cantidad de energía como calor similar a los compuestos fotocromicos luego de la irradiación.

Dado que los experimentos se realizaron con luz policromática, una correcta estimación de la energía absorbida debe tener en cuenta toda la luz de irradiación, según se muestra en la ecuación III - 5:

$$E_{Abs.} = E_{FL} \int f(\lambda) \cdot (1 - 10^{-A(\lambda)}) d\lambda \quad \text{ec. III - 5}$$

donde $E_{Abs.}$ es la energía total absorbida para luz policromática, E_{FL} es la energía total de la fuente de irradiación $f(\lambda)$ es la distribución de energía de la fuente y el término entre paréntesis es la fracción de

^{xiii} Se entiende en este caso procesos rápidos como todos aquellos que se producen en tiempos menores a la escala de tiempo de medición.

luz absorbida por el compuesto a cada longitud de onda. El balance de energía de la ecuación III - 4 debe ser válido en toda la banda de absorción ya que α y Φ_{ISO} son constantes en ella. Tomando los espectros de absorción de la α -HBP y el DAB como ejemplo, se calculó a partir de la ecuación III - 5 que la energía total absorbida es de 14 mJ para una mezcla con 8% del primero y de 25 mJ con 2% del segundo. Descontando la energía que queda "almacenada" en el fotoisómero metaestable, el DAB libera el 80% de los 25 mJ rápidamente al medio por lo que ambos son una fuente similar de calor. Se prepararon mezclas de α -HBP de concentraciones similares a las de las sondas fotocromáticas y se realizaron mediciones en idénticas condiciones que las de las experiencias de birrefringencia con AB's, SP y SO. No se observaron cambios en la intensidad de luz transmitida en las mismas ventanas de tiempo. En la figura III - 12 se observa una de las señales obtenidas para la α -HBP. El mismo resultados se obtuvo para otras orientaciones del analizador. De esta forma se puede descartar que la señal de birrefringencia observada tenga una contribución importante causada por el calor liberado por las sondas al isomerizarse.

Otro factor que puede aportar a la señal observada es el cambio en el índice de refracción debido a los cambios de absorción que se producen luego del pulso de luz. El índice de refracción tiene una dependencia con la longitud de onda y podría sufrir modificaciones debido a un cambio en las cantidades relativas de los dos fotoisómeros, cuyos espectros de absorción son distintos. En vista de los resultados obtenidos con dos láseres para el DAB (ver figura III - 15), concluimos que este efecto tampoco aporta significativamente a la señal de birrefringencia. Es decir que la luz de análisis de 633 nm está lo suficientemente lejos de los cambios de absorción en la región de 400 - 460 nm que se producen en el DAB. En vista de esto, suponemos que la luz de análisis de 790 nm está lo suficientemente alejada de los cambios de absorción entre 500 y 600 nm que se producen debido a la fotoisomerización de SP y SO.

El tercer efecto que aporta a los cambios en la birrefringencia de la muestra luego del flash de luz es la isomerización en sí, lo que implica dos efectos: el decaimiento térmico de la forma metaestable al isómero inicial, y la reorientación de los mismos y del solvente. Cada uno de estos procesos tiene su tiempo característico y son bien distintos. En este punto se debe analizar cada una de las familias por separado.

- Los azobencenos poseen la forma estable, el isómero *E*, con una forma similar a una varilla ("rodlike"). El isómero *Z*, por el contrario, tiene una forma mucho menos compatible con una mesofase. Las muestras utilizadas estaban previamente mantenidas en la oscuridad, por lo cual es razonable suponer que se parte de mezclas que poseen el isómero *E* puro^{xiv}. Este isómero posee una

^{xiv} Si bien podría existir una cantidad del isómero *Z* debido al equilibrio térmico, se estimó que en el intervalo de 20 a 65 °C la fracción de *Z*-DAB es menor que el 2%, un valor bajo comparado con la conversión inducida fotoquímicamente (i.e. del orden de 17%).

alta alineación en la fase nemática, según se evidencia por el alto valor del cociente dicróico (d) o del valor del factor de orientación (K) del momento de la transición de la banda observada. Más aún, teniendo en cuenta que la banda observada no tiene por qué ser paralela al eje mayor de la muestra, ya que los azobencenos no son moléculas de alta simetría y existen evidencias de no planaridad del isómero E^{24} , la orientación de la molécula (K_z)^{xv} posiblemente sea mayor que la del momento de la transición observada (K_f). Por ejemplo para el AB el ángulo que forman el eje mayor de la molécula (eje z) y el momento de la transición de la banda $\pi - \pi^*$ es de 17° ⁴. Luego de la fotoisomerización, que conlleva a la conversión de una importante cantidad del isómero Z , se produce una clara reducción del ordenamiento del medio. Este desordenamiento se evidencia por la disminución del cociente dicróico de la forma E y por un cambio importante en la birrefringencia de la mezcla. El reajuste del medio a la nueva composición de la sonda, debe producirse en el orden de los milisegundos, tiempo característico observado para este tipo de cristales líquidos sometidos a campos magnéticos o eléctricos. Luego, a medida que la cantidad del isómero metaestable se reduce debido al proceso térmico $E \rightarrow Z$, el medio se reajusta rápidamente a cada composición instantánea, por lo cual los tiempos de vida y los parámetros de activación observados en los experimentos de birrefringencia y dicróismo son idénticos, y están ambos controlados por el proceso de isomerización.

- Los espiropiranos y las espirooxacinas por el contrario, poseen el isómero metaestable con mayor afinidad por la mesofase (la forma es más similar a una varilla). Por lo tanto, luego del pulso de luz que produce un aumento de este isómero, se observa un aumento del cociente dicróico y un ordenamiento de la fase. Este efecto es menor que el observado para los azobencenos debido en parte a que la conversión lograda con los espirocompuestos es bastante menor que la de los AB's, a pesar de que el momento de la transición y el eje mayor de la molécula en MC posiblemente estén formando un ángulo menor^{xvi}. Sin embargo, la señal de birrefringencia a altas conversiones de SO en MC es menor que la observada para los azobencenos. Esto implica una diferencia menor de las afinidades por la mesofase entre los isómeros de la SO comparada con los de los AB's. En relación a SO, la forma MC de SP presenta un dicróismo mayor. Esto indica una mayor afinidad de la MC del SP por la mesofase por tener una forma más oblonga. Ambas formas MC tienen un largo similar, el grupo fenantreno aumenta sólo el ancho de la MC de la SC, pero no su largo.

^{xv} Notar la diferencia entre K_z , el factor de orientación del eje mayor de la molécula y K_f , el factor de orientación del momento de la transición de la f -ésima banda de absorción, en este caso la observada.

^{xvi} La banda a 590-600 nm en estos compuestos se debe a la conjugación presente debida a la cadena polimetínica de la MC, la cual es aproximadamente paralela al eje mayor.

III.5.2 - PARÁMETROS CINÉTICOS (FOTOCROMISMO):

La cinética de la desaparición de los isómeros metaestables de los AB's y la SO presentan un comportamiento monoexponencial en fase nemática. Por el contrario, SP muestra un comportamiento no monoexponencial en esta fase. Los parámetros cinéticos obtenidos presentan algunas diferencias con los informados en solución. En la tabla III - 19 se resumen los parámetros de Arrhenius para las cuatro sondas en fase nemática y se lo compara con valores típicos en solución.

tabla III - 19: Parámetros de activación de DAB, nitro-DAB, SP y SO en fase nemática y en solución.

	ZLI			Solución		
	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	ΔS^\ddagger (J/mol K)	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	ΔS^\ddagger (J/mol K)
DAB	52	$3 \cdot 10^7$	-110	88 ^a	$5 \cdot 10^{12}$	-11 ^a
nitro-DAB	45	$4 \cdot 10^8$	-89	45 - 64 ^b	$4 \cdot 10^{11}/3 \cdot 10^{12}$	-16 / -31 ^b
SP	123 / 128	$\sim 10^{19}$	+110	71 - 105 ^c	$10^{11}/7 \cdot 10^{15}$	-39 / +50 ^c
SO	80	$1 \cdot 10^{13}$	-4	66 - 72 ^d	$6 \cdot 10^{10} / 10^{12}$	-47 / -23 ^d

a) ref. 25, b) ref. 26, c) ref. 13, d) ref. 16.

Los azobencenos presentan menor energía de activación y entropía de activación considerablemente más negativa. El nitro-DAB presentó una energía de activación levemente menor a la observada en solución, mientras que el DAB presentó una E_a muy inferior a la informada para los AB's de su grupo, y similar a la observada para los pseudoestilbenos. Por el contrario, los espirocompuestos presentaron energías y entropías de activación mayores que las que presentan en solución, teniendo la entropía el efecto más marcado. SP presenta diferencias más grandes que SO con respecto a su comportamiento en solución. En otros trabajos, se vio que SO suele sufrir bajas perturbaciones debidas al entorno, según se observó en polímeros^{27,28}. Otra razón para explicar esta diferencia entre ambos compuestos puede residir en la mayor participación de las formas resonantes zwitteriónicas en SP con respecto a SO y en el mayor volumen e incompatibilidad del grupo fenantreno de SO (vide infra). Si bien los valores de los parámetros de Arrhenius de SP son considerablemente elevados, se informaron valores más altos para éste compuesto en bicapas lipídicas por debajo de la T_c ($E_a = 146$ kJ/mol y $A = 10^{22} s^{-1}$)³⁰. En primera instancia podría pensarse que estos valores son consecuencia de la correlación típica entre E_a y A obtenidas de gráficos tipo Arrhenius. Sin embargo, más adelante brindaremos argumentos que avalan la confiabilidad de estos valores (figura III - 35).

La tendencia observada para los cuatro compuestos, puede explicarse con el siguiente razonamiento. Para los azocompuestos posiblemente exista una elevación de la energía de la forma Z en la fase nemática debido a su baja afinidad por ésta, similar a lo que ocurre con la componente rápida de la

isomerización del DAB observada en matrices vítreas²⁹. El solvente puede ordenarse mejor en torno al estado de transición plano más compatible con la mesofase (ver introducción, sección I.2.1), lo que justifica los valores negativos y elevados en módulo en la entropía de activación. El caso contrario ocurriría con los espirocompuestos: la MC sufre una estabilización debido a su mayor afinidad por la fase nemática, y el estado de transición estaría desestabilizado. Esto es consistente con energías y entropías de activación mayores que las observadas en solución.

Finalmente analizaremos la cinética observada para SP en fase nemática, la cual es claramente no monoexponencial. Se debe tener en cuenta además el hecho que las componentes paralela y perpendicular del espectro poseen un corrimiento entre los máximos de absorción, y que ambos espectros se mantienen invariantes durante el decaimiento. El comportamiento de la cinética de SP en la mayoría de los solventes comunes es monoexponencial, y existe una correlación entre el logaritmo de la constante de velocidad y la energía de la transición de la banda de absorción en el visible de la merocianina³⁰. En la figura III - 34 se muestra dicha correlación para algunos solventes³¹, junto con los valores obtenidos en ZLI a los cuales se les asignó arbitrariamente una de las dos constantes de velocidad observada.

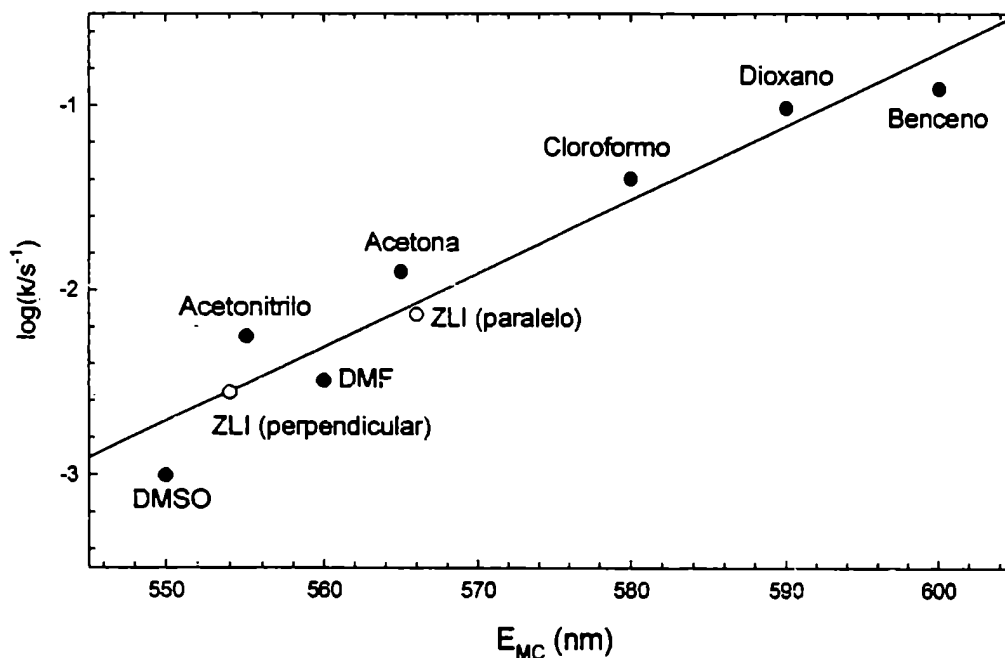


figura III - 34: Correlación entre el logaritmo de la constante de primer orden de la reacción $MC \rightarrow SP$ a 30°C con el máximo de la banda de absorción en distintos solventes (círculos llenos), y en ZLI (círculos vacíos). La correlación lineal se trazó teniendo en cuenta los valores en solución solamente.

Como puede observarse, los valores obtenidos en fase nemática se ubican perfectamente en la correlación con los valores en solución, lo que en principio indicaría que el SP sensa la anisotropía en la polaridad del medio no sólo por el solvatochromismo sino también por la cinética de la reacción térmica de retorno a la forma bicíclica. Los dos entornos sentidos poseen polaridades similares a la acetona (paralelo al director nemático) y el acetonitrilo (perpendicular al director nemático). Esta estimación concuerda con lo hablado en base a la constante de decaimiento del isómero Z de nitro-DAB.

Existe además una correlación lineal entre los parámetros de activación (E_a y ΔS^\ddagger) en distintos solventes. Esta correlación está libre de espurias compensaciones estadísticas³². En la figura III - 35 se muestra dicha correlación en solventes puros, mezclas de solventes y en ZLI. A diferencia de los otros solventes, el decaimiento observado en alcoholes no es monoexponencial, y sólo una de las constantes se ubica sobre la línea de tendencia en la correlación de los parámetros de activación.

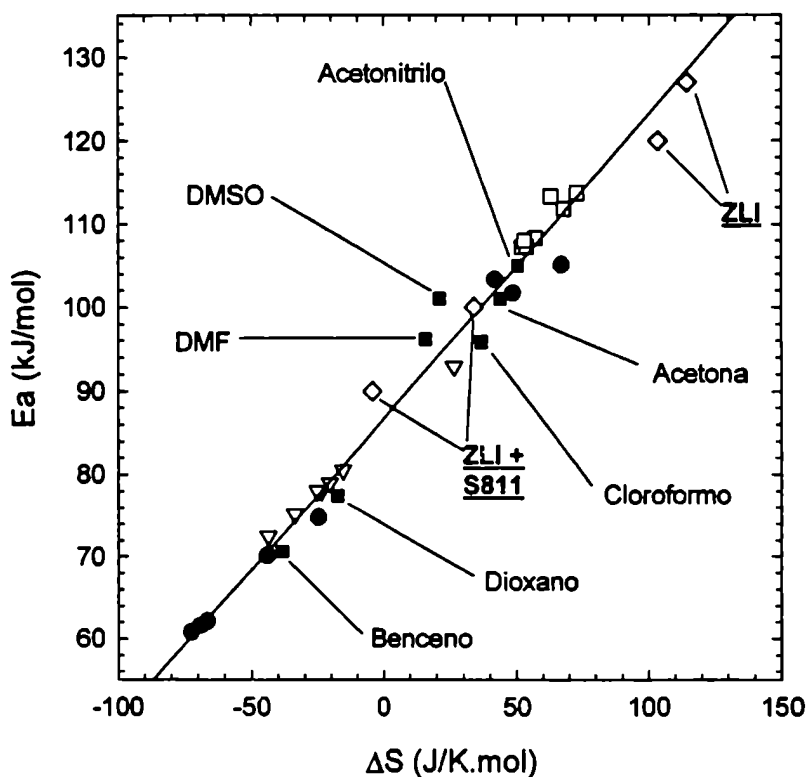


figura III - 35: Correlación entre E_a y ΔS^\ddagger para SP en solventes puros (cuadrados llenos), mezclas hexano-etanol (triángulos vacíos τ_1 , cuadrados vacíos τ_2), mezclas tolueno-acetonitrilo (círculos llenos), y en ZLI (rombos vacíos). La línea de tendencia se calculó teniendo en cuenta solamente los valores en solución.

Los valores medidos en ZLI son consistentes con los observados en solución, lo que indica que aparentemente el mecanismo y las especies involucradas en la reacción son las mismas.

El decaimiento no monoexponencial puede deberse a distintos motivos. Una posibilidad es que exista un reordenamiento del medio con un tiempo característico similar al de la isomerización. Cuando ocurre esto el acoplamiento de la relajación de sonda y medio conduce a un complejo comportamiento cinético. Esta posibilidad debe ser descartada ya que los azobencenos que se isomerizan con tiempos similares o más rápidos que SP presentan decaimientos monoexponenciales. La reorientación del soluto es esperable que suceda rápidamente en la escala de tiempo en que ocurre la reacción (i.e. segundos). Así, la distribución de orientaciones se mantiene en el tiempo como lo prueban la invariancia de los espectros en el tiempo. El medio se encuentra siempre equilibrado y la distribución de orientaciones es independiente del tiempo. De acuerdo con esto, la asignación arbitraria realizada en la figura III - 34 entre espectros y constantes cinéticas carece de sentido. Sin embargo esto no es incompatible con el solvatochromismo observado en los espectros polarizados ya que la absorción de luz ocurre en tiempos extremadamente rápidos ($<10^{-15}$) en los cuales las orientaciones no se promedian. Otra posibilidad para explicar el comportamiento no monoexponencial es la presencia de más de una especie involucrada en la reacción (reacciones consecutivas con la presencia de un intermediario, o reacciones paralelas que impliquen la presencia de isómeros de la MC, dímeros, etc.), como se esquematiza en la figura III - 36.

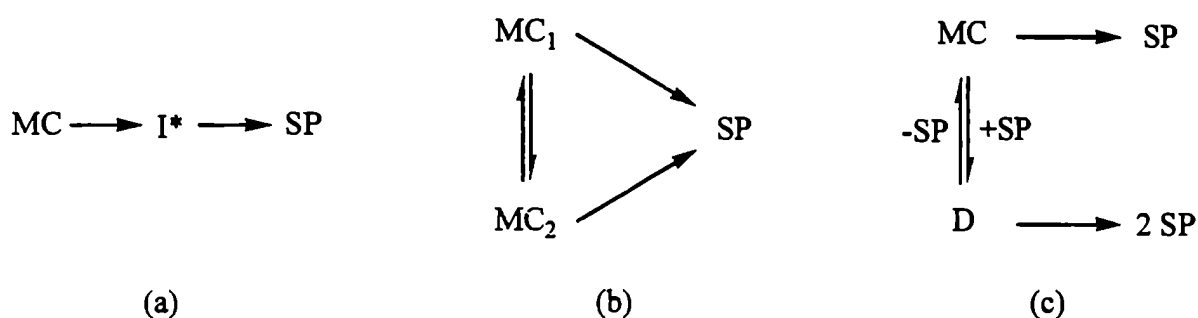


figura III - 36: Posibles esquemas cinéticos para la conversión térmica $MC \rightarrow SP$.

Los dímeros posibles son heterodímeros (del tipo $MC + SP$) y fueron observados en soluciones de solventes poco polares³³. El equilibrio de dimerización se expresa como:

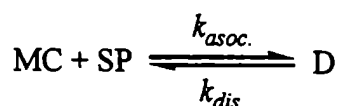


figura III - 37: Reacción de formación de heterodímeros MC-SP.

$$K_D = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[D]}{[MC][SP]} \quad \text{ec. III - 6}$$

Considerando que la conversión es baja, [SP] se puede considerar aproximadamente constante e igual a la concentración total [SP]₀. Por lo tanto, la concentración de dímeros es siempre proporcional a [MC]:

$$[D] = K_D [SP]_0 [MC] \quad \text{ec. III - 7}$$

Bajo las suposiciones anteriores, el tiempo de relajación de la reacción de dimerización (figura III - 37) esta dado por:

$$\tau_r^{-1} = k_a [SP]_0 + k_d \quad \text{ec. III - 8}$$

y debe ser inferior a los milisegundos, suponiendo un valor de $k_a \approx 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $[SP]_0 \approx 10^{-3} \text{ M}$. Por lo tanto la dimerización debería estar siempre en equilibrio en la escala de tiempo de los segundos. Espectroscópicamente también se descarta la presencia de dímeros ya que no se encuentran hombros adicionales en el espectro de absorción^{14,33}. Para apoyar esta conclusión, se estudió la cinética de la reacción térmica MC→SP en acetona en concentración y conversión similares a las utilizadas en ZLI. La elección de este solvente se debió a que la polaridad que evidencian tanto nitro-DAB como SP en ZLI es similar a la de acetona (ver figura III - 20 y figura III - 34). El decaimiento observado en solución fue monoexponencial con una constante igual a la observada en soluciones diluidas ($k^{25^\circ\text{C}} = 7,22 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)¹³, y no se apreció la influencia de dimerización en la cinética³³.

El comportamiento no monoexponencial puede deberse a la presencia de varios isómeros cisoides-transoides de MC, lo cual fue propuesto en alcoholes³⁴. Un mecanismo de dos reacciones consecutivas como el de la figura III - 36a en el cual el compuesto I* no absorbe en el visible explica un comportamiento biexponencial para la decoloración^{35,34}. Sin embargo, a diferencia de lo ocurrido en alcoholes, en ZLI ambas constantes se ubican en las correlaciones mostradas en la figura III - 34 y la figura III - 35. Esto indicaría que ambas constantes reflejan reacciones del mismo tipo, por lo que el mecanismo de la figura III - 36b parecería ser el más adecuado para explicar todas las evidencias.

- ¹ **Short- and Long-Range Contributions to the Ordering of Rigid Planar Solutes Dissolved in a 55% ZLI1132 + EBBA Nematic Mixture**; G. Celebre, G. De Luca and A. Ferrarini; *Mol. Phys.*, 92(6), 1997, 1039-1050.
- ² **Azocompounds**; H. Rau, *Chapter. 4 en Photochromism - Molecules and Systems*; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ³ **Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy**; H. H. Jaffé and Milton Orchin; *Chapter 13*, 1966, J. Wiley & Sons, New York.
- ⁴ **Polarized Absorption Spectroscopy of trans-Azobenzene and trans-Stilbene in stretched polyethylene films**; P. Uznanski, M. Kryszewski and E. W. Thulstrup; *Spectrochimica Acta*, 46A(1), 1990, 23-27.
- ⁵ **Photoisomerization Equilibria in Azodyes**; E. Fisher and Y. Frei; *J. Chem. Phys.*, 1957, 328-330.
- ⁶ **The Relation Between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXV. Phototropism and cis-trans Isomerism in Aromatic Azo Compounds**; W. Brode, J. Gould and G. Wyman; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, 4641-4646.
- ⁷ **Spectroscopy with Polarized Light**; *Chapt. 1*, Introduction and Theoretical Background, J. Michl and E. Thulstrup, 1995, VCH.
- ⁸ **Spectra and Cis-Trans Isomerism in Highly Bipolar Derivatives of Azobenzene**; G. Gabor and E. Fischer; *J. Phys. Chem.*, 75(4), 1971, 581-583.
- ⁹ **Thermal Z - E Isomerization of Azobenzenes. The Pressure, Solvent and Substituent Effects**; Tsutomu Asano and Toshio Okada; *J. Org. Chem.*, 49, 1984, 4387-4391.
- ¹⁰ **Spectra and Cis-Trans Isomerism in Highly Bipolar Derivatives of Azobenzene**; G. Gabor and E. Fischer; *J. Phys. Chem.*, 75(4), 1971, 581-583. (**Laser Flash Photolysis Study of Azobenzenes. Evidence for a Triplet State In Viscous Media**; H. Görner, H. Gruen and D. Schulte-Frohlinde; *J. Phys. Chem.*, 84, 1980, 3031-3039.)
- ¹¹ **Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators**; C. Reichardt; *Chem. Rev.*, 94, 1994, 2319-2358.
- ¹² **Solvatación en Mezclas de Solventes, Estudiada por Técnicas Fotoquímicas**; D. Wetzler, Tesis Doctoral, 2000, Universidad de Buenos Aires.
- ¹³ **Kinetic Studies of Solvent and Pressure Effects on Thermochromic Behavior of 6-Nitrospiropyran**; T. Sueishi, M. Ohcho and N. Nishimura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 1985, 2608-2613.
- ¹⁴ **The Photo- and Thermochromic Transients from Substituted 1',3',3'-Trimethylindolino-benzospiropyrans**; J. Flannery Jr.; *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (21), 1968, 5660-5671.
- ¹⁵ **4n+2 Systems: Spirooxazines**; N. Chu, *Chapter 10 en Photochromism - Molecules and Systems*; Ed. Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent; Elsevier, 1990, Amsterdam.
- ¹⁶ **Photochromism, Thermochromism and Solvatochromism of Some Spiro[indolinoxazine]-photomerocyanine Systems: Effects of Structure and Solvent**; G. Favaro, F. Masetti, U. Mazzucato and G. Ottavi; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (2), 1994, 333-338.
- ¹⁷ **Refractive Indices, Density and Order Parameter of Some Technologically Important Liquid Crystalline Mixtures**; B. Bahadur, R. Sarna and V. Bhide; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 72 (Letters), 1982, 139-145.
- ¹⁸ **Synthesis, Stereochemistry, and Isomerisation of α -Phenylethylidene-succinic Esters and Related Compounds**; Harry G. Heller and Marck Szweczyk; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, 1483-1487.
- ¹⁹ **Fulgides as Efficient Photochromic Compounds. Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of FurylFulgides in the Photoreaction**; Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama and Y. Kurita; *Chem. Lett.*, 1988, 1049-1052.
- ²⁰ **Synthesis and Photochromic Properties of Fulgides with a t-Butyl Substituent on the Furyl- or Thienylmethylidene Moiety**; J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota and Y. Kurita; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, 1995, 616-619.
- ²¹ **Physical Properties of Mixtures of Low Molar Mass Nematic Liquid Crystals with Photochromic Fulgide Guest Dopant**; H. Allinson and H. Gleeson; *Liq. Cryst.*, 14, 1993, 1469-1478.

- ²² **A Liquid Crystal Opto-optical Switch: Nondestructive Information Retrieval Based on a Photochromic Fulgide as Trigger;** Slawomir Z. Janicki and Gary B. Schuster; *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 8524-8527.
- ²³ **Reversible Control of the Pitch of Cholesteric Liquid Crystals by Photochromism of Chiral Fulgide Derivatives;** T. Sagisaka and Y. Yokoyama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2000, 191-196.
- ²⁴ **A Gas Electron Diffraction Study of the Molecular Structure of *Trans*-Azobenzene;** M. Traetteberg, H. Hilmo and K. Hagen; *J. Mol. Struct.*, 1977, 39, 231-239.
- ²⁵ **Thermal *Cis*-to-*Trans* Isomerization of Substituted Azobenzenes II. Substituent and Solvent Effects;** N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto and S. Hasegawa; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49 (5), 1976, 1381-1387.
- ²⁶ **Temperature and Pressure Dependences of Thermal *cis*-to-*trans* Isomerization of Azobenzenes Which Evidence an Inversion Mechanism;** T. Asano, T. Okada, S. Shinkai, K. Shigematsu, Y. Kusano and O. Manabe; *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1981, 5161-5165.
- ²⁷ **Thermal Back-Isomerization of Spirocyclic Naphto-oxazine and Phenanthro-oxazine Derivatives in Alcohols, Nitriles, and Poly(alkyl methacrylates);** E. Völker, M. O'Connell, R. Negri and P. Aramendía; *Helv. Chim. Acta*, 84, 2001, 2751-2764.
- ²⁸ **Photochromism and Thermochromism of Phenanthrospiropoxazine in Poly(Alkyl Methacrylates);** M. Levitus and P. Aramendía; *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999, 1864-1870.
- ²⁹ **Photochromic Reaction in a Molecular Glass as a Novel Host Matrix: the 4-Dimethylamino-azobencene-4,4',4''-tris[3-methylphenyl(phenyl)-amino]triphenylamine system;** K. Moriwaky, M. Kusumoto, K. Akamatsu, H. Nakano and Y. Shiota; *J. Mater. Chem.*, 8, 1998, 2627-2676.
- ³⁰ **Isomerization Kinetics of Spiropyrans Incorporated into Dioctadecylammonium Bilayer Membrane;** Takahiro Seki and Kunihiro Ichimura; *Journal of Colloid and Interface Science*, 129(2), 1989, 353-362.
- ³¹ **Kinetics Studies of Solvent and Pressure Effects on Thermochromic Behavior of 6-nitrospiropyran;** Y. Sueishi, M. Ohcho and N. Nishimura; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 1985, 2608-2613.
- ³² **Enthalpy-Entropy Compensation. I. Some Fundamental Statistical Problems Associated with the Analysis of van't Hoff and Arrhenius Data;** R. Krug, W. Hunter and R. Grieger; *J. Phys. Chem.*, 80 (21), 1976, 2335-2341.
- ³³ **Reinvestigation on the Photoinduced Aggregation Behavior of Photochromic Spiropyrans in Cyclohexane;** Y. Li, J. Zhou, Y. Wang, F. Zhang and X. Song; *J. Photoch. Photobiol. A: Chem.*, 113, 1998, 65-72.
- ³⁴ **Photochromic Processes Involving Heterolytic Cleavage;** R. Bertelson, Capítulo 3 en *Techniques in Chemistry, vol. 3, Photochromism*; Ed. G. Brown; Wiley - Interscience, 1971, New York.
- ³⁵ **Kinetics of Thermal Decoloration of a Photomerocyanine in Mixtures of Protic and Nonpolar Solvents;** G. Sciaini, D. Wetzler, J. Alvarez, R. Fernández-Prini and M. Japas; *J. Photoch. Photobiol. A: Chem.*, 153, 2002, 25-31.

CAPÍTULO IV
FOTOISOMERIZACIONES EN FASES
COLESTÉRICAS

IV - FOTOISOMERIZACIONES EN FASES COLESTÉRICAS

IV.1 - INTRODUCCIÓN:

En este capítulo, al igual que en el capítulo anterior, se presentan en primer lugar los resultados obtenidos en fase colestérica ordenados por familias de compuestos fotocromicos, y la discusión en forma conjunta se realiza al final del mismo.

La fase colestérica utilizada como solvente en todos los casos se preparó por agregado a ZLI1132 del inductor quiral, cuyo nombre comercial es S811. La estructura del mismo se muestra en la figura IV - 1. El poder inductor intrínseco o HTP (*helical twisting power*) de S811 en ZLI1132 es de $-13,9 \mu\text{m}^{-1}\text{M}^{-1}$.

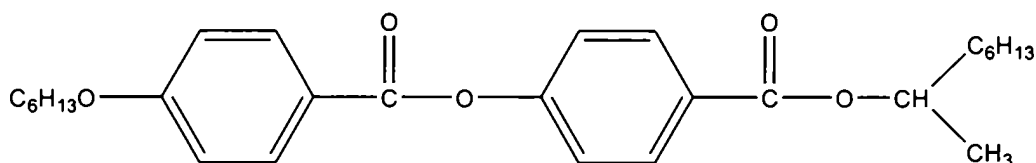


figura IV - 1: estructura del inductor quiral S811.

Las fases colestéricas obtenidas con orientación planar presentaron texturas típicas al ser observadas en el microscopio polarizado. En la figura IV - 2 (superior) se observa un ejemplo de ellas. Ésta es muy diferente a la textura observada en una muestra no alineada (figura IV - 2 inferior). En esta última imagen se ve además, la coexistencia de fases. Las fases colestéricas poseen una banda de reflexión, como se mencionó en la introducción, cuyo comportamiento con la temperatura se muestra en la figura IV - 3. Uno de los objetivos de este trabajo era ver la influencia de la fotoisomerización sobre la fase colestérica, observando cambios en dicha banda. Por esta razón, la concentración de S811 se reguló de tal forma que por un lado la banda apareciera en el UV-Vis, para registrarla en un espectrofotómetro comercial, pero también se procuró mantenerla separada de las bandas de absorción del sistema fotocromico.

El comportamiento con la temperatura de fases mixtas formadas por agregado de las sondas fotocromicas a mezclas de ZLI-S811 fue similar al de la mezcla mesogénica sola, como se puede observar en la figura IV - 4.

ⁱ Valor suministrado por el fabricante.

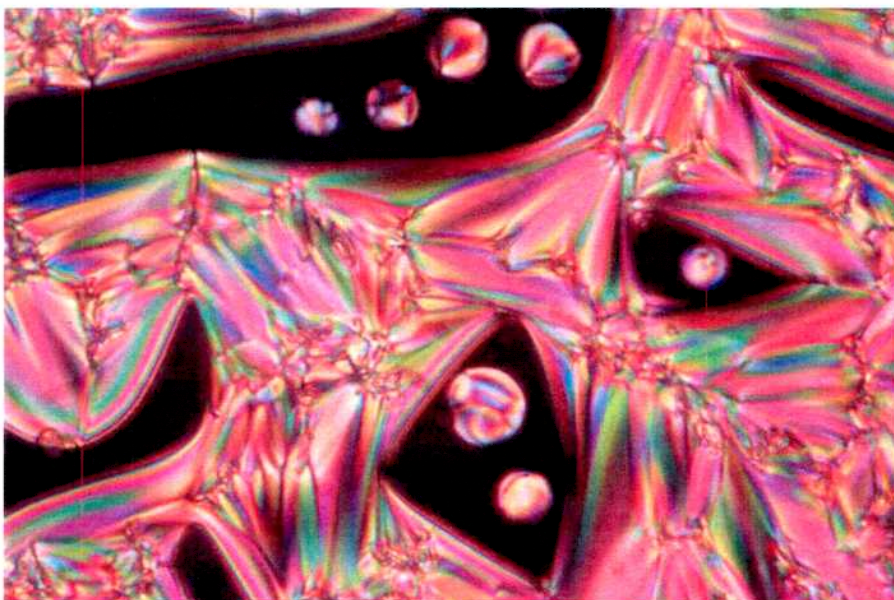
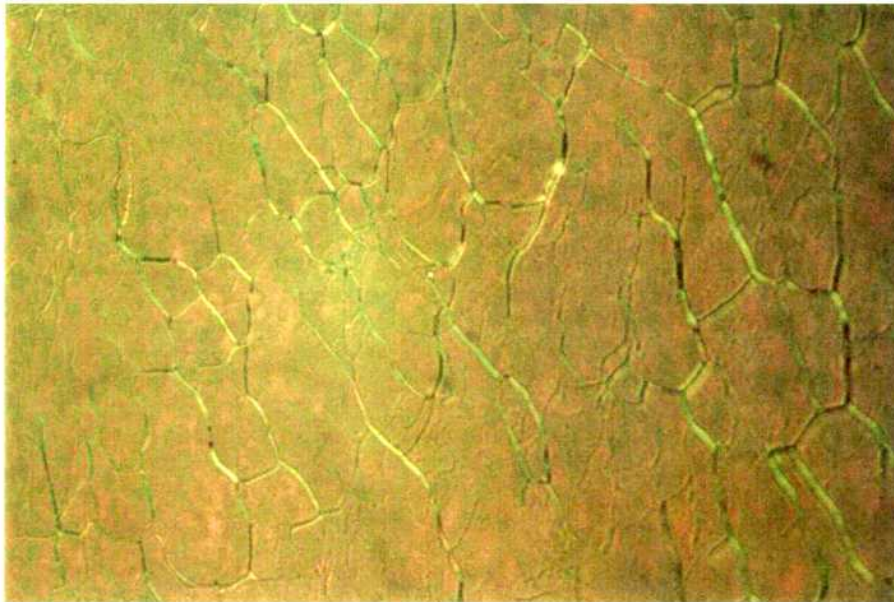


figura IV - 2: Texturas observadas en el microscopio entre polarizadores cruzados para dos mezclas colestéricas. En la figura superior se muestra una textura llamada "*Grandjean*" o "planar", de una mezcla SP/ZLI/S811 orientada paralela al sustrato. La figura inferior corresponde a una mezcla SP/ZLI/S811 no alineada en coexistencia de fases (colestérica - isotrópica).

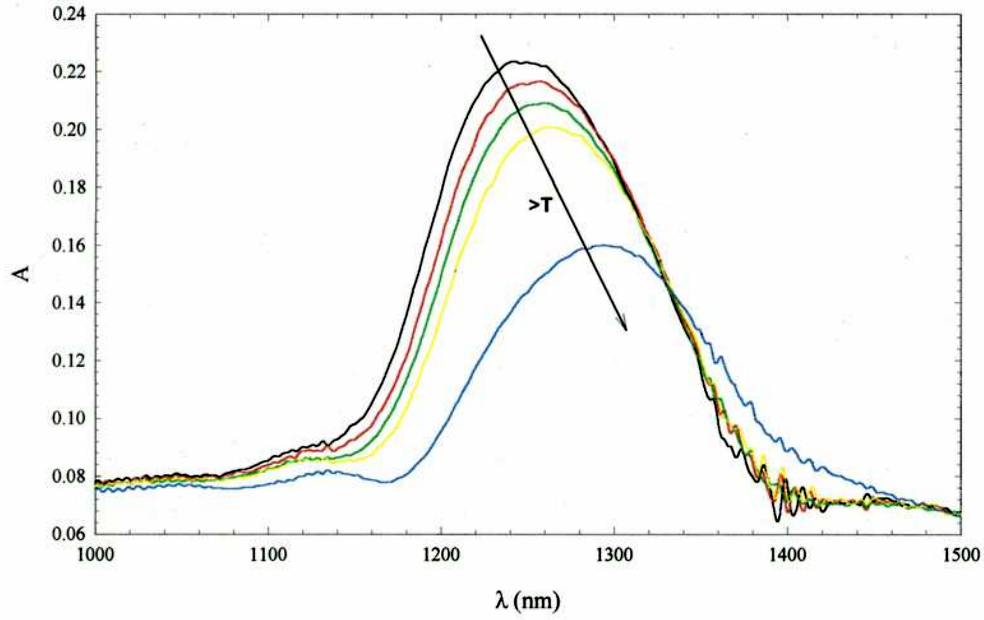


figura IV - 3: Comportamiento de la banda de reflexión de una fase colestérica (S-811 9,8% p/p en ZLI) con la temperatura.

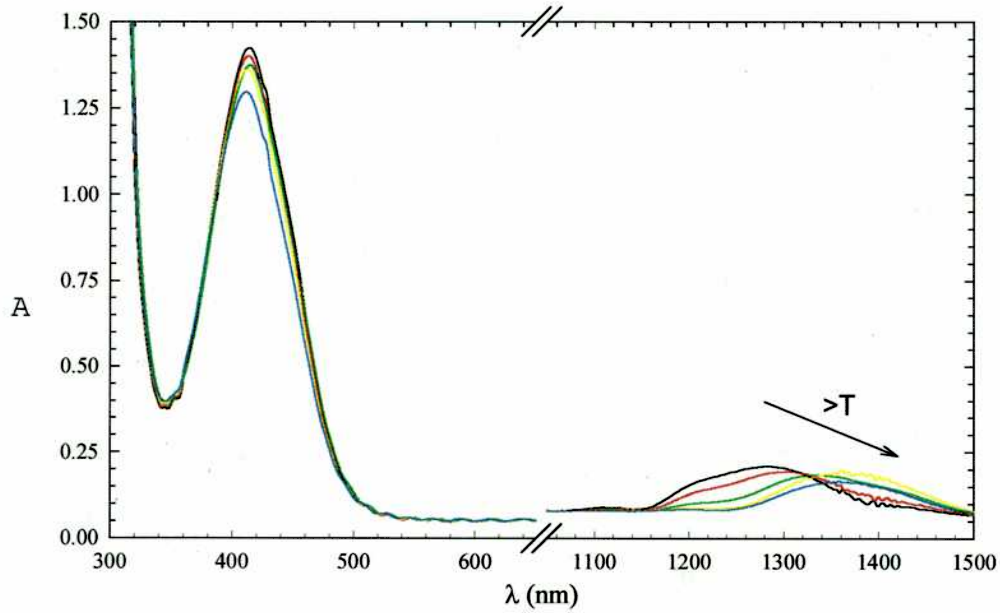


figura IV - 4: Espectros de transmisión de una fase colestérica mixta de DAB 4,1 % y S811 9,8 % en ZLI a distintas temperaturas (27,5 °C en negro, 33,8 °C en rojo, 36,6 °C en verde, 42,3 °C en amarillo y 49,9 °C en azul).

IV.2 - AZOBENCENOS

IV.2.1 - AZOBENCENO:

Se observó que por irradiación de AB en la fase colestérica se lograba la conversión de la forma *E* en la forma metaestable *Z*. El isómero estable se recuperaba térmicamente luego de decenas de horas en la oscuridad a temperatura ambiente. Se intentó modificar el paso (*pitch*) de la fase quiral por efecto de la fotoisomerización, para lo cual se registró el espectro de una mezcla de AB en fase colestérica para distintos tiempos de irradiación. Se observó que a bajas conversiones el máximo de la banda de reflexión tenía cambios pequeños que se hicieron importantes a altas conversiones, como se puede observar en la figura IV - 5. Se puede observar que la perturbación que produce la fotoisomerización en la mesofase quiral es similar a la que se produce al aumentar la temperatura (comparar con figura IV - 4), lo que indica una reducción importante de la temperatura de la transición Ch-I. En efecto, la misma celda fue irradiada por más tiempo y se observó la aparición de la fase isotrópica, evidenciada por una turbidez de la muestra dada por pequeñas gotas isotrópicas según se observó en el microscopio polarizado.

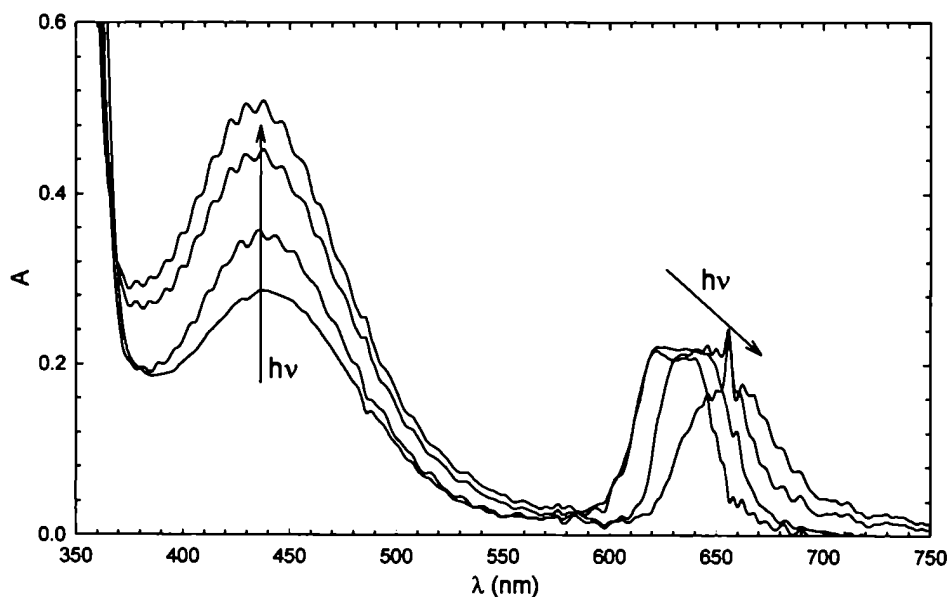


figura IV - 5: Espectro de absorción de una mezcla de AB 10% p/p en fase colestérica (S811 18,8% p/p en ZLI), a distintas conversiones.

IV.2.2 - DAB:

Se incluyó el DAB en fase colestérica en concentraciones de hasta 7 % p/p. La concentración de S811 se ajustó para obtener la banda de reflexión entre 600 y 800 nm, entre temperatura ambiente y 60 °C. Por irradiación del *E*-DAB, se obtuvo una conversión a la forma metaestable del orden del 25 %. En la figura IV - 6, se observan los espectros obtenidos antes y a distintos tiempos después de la irradiación, para una muestra de DAB 6,1 % (S811 21% - 4 μm de paso), a 20°C y 40 °C.

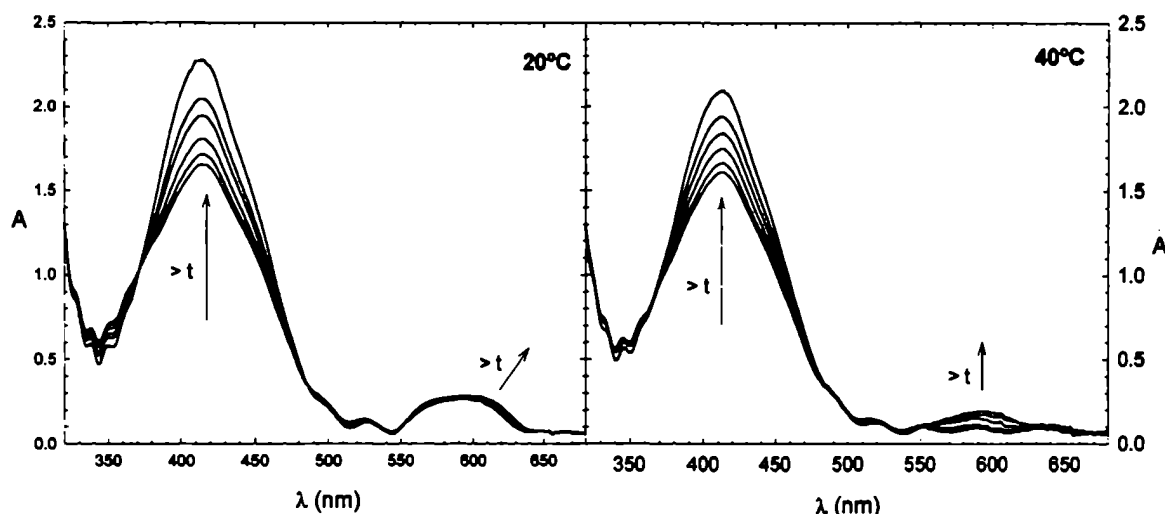


figura IV - 6: Espectros de absorción de una muestra de DAB (6,1% p/p) en fase colestérica (S811 21% p/p) a distintos tiempos después de un flash de luz, a 20°C (izquierda) y a 40°C (derecha). El último espectro, el de mayor absorbancia a 405 nm, corresponde a tiempo infinito y coincide con el espectro tomado antes de irradiar.

A 20 °C se puede observar una leve modificación de la banda de reflexión. La cinética del decaimiento de la señal observada a 450 nm y a 600 nm posee un comportamiento monoexponencial y la constante de primer orden obtenida de los ajustes es de 0,046 y 0,049 s^{-1} , respectivamente. Este mismo comportamiento es observado en el intervalo de temperaturas de 20 a 30 °C, y a 50°C cuando la muestra se encuentra en fase isotrópica (en este último caso no se observa la banda de reflexión). En el intervalo de temperaturas de 35 a 45 °C se observa una desaparición de la banda de reflexión inmediatamente después del flash de luz, y un decaimiento que muestra una cinética que no puede ser ajustada por modelos simples (monoexponencial, biexponencial, etc.), ni en la banda de absorción del DAB (450 nm), ni en la banda de reflexión. En la tabla IV - 1 se resumen los resultados obtenidos de ajustes monoexponenciales de la cinética de recuperación de *E*-DAB en fase colestérica a distintas temperaturas. En la figura IV - 7 se muestra el gráfico de Arrhenius correspondiente a una de las muestras. En el mismo se puede observar que el dato correspondiente a la fase isotrópica se alinea perfectamente con los obtenidos en fase colestérica.

tabla IV - 1: Parámetros cinéticos obtenidos de ajustes monoexponenciales para DAB en fase colestérica.

DAB	T (°C)	τ (s)	k (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
6,6 % p/p (17 % p/p S811 - 4 μ m)	17,1	117	$8,57 \cdot 10^{-3}$	57	$1,8 \cdot 10^8$
	26,2	64,6	$1,55 \cdot 10^{-2}$		
	35,3	28,6	$3,50 \cdot 10^{-2}$		
6,5 % p/p (21 % p/p S811 - 4 μ m)	19,7	21,8	$4,59 \cdot 10^{-2}$	47	$1,3 \cdot 10^7$
	24,4	15,9	$6,29 \cdot 10^{-2}$		
	29,1	12,0	$8,3 \cdot 10^{-2}$		
	48,3	3,8	0,26		

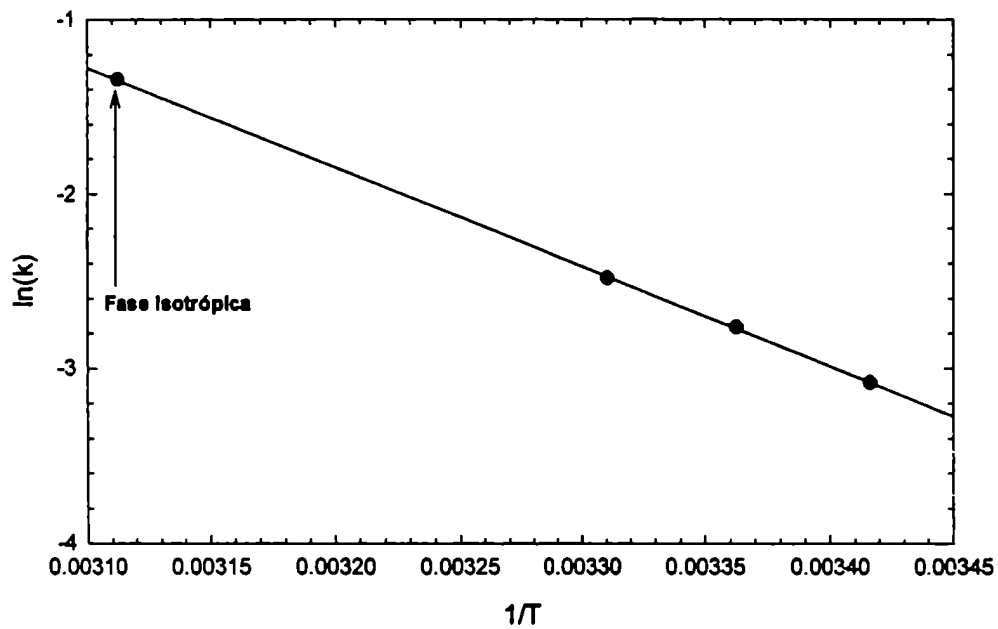


figura IV - 7: Gráfico de Arrhenius para una muestra de DAB 6,5 % p/p en fase colestérica (S811 21 %).

IV.2.3 - NITRO-DAB:

Se incorporó el nitro-DAB en fase colestérica en bajas concentraciones (i.e menores a 1 %) debido a la baja solubilidad del mismo. Se observó la persistencia de la fase y un comportamiento de la misma con la temperatura similar al de la fase en ausencia de colorante. En la figura IV - 8 se muestra el espectro a distintas temperaturas de una celda con alineación planar.

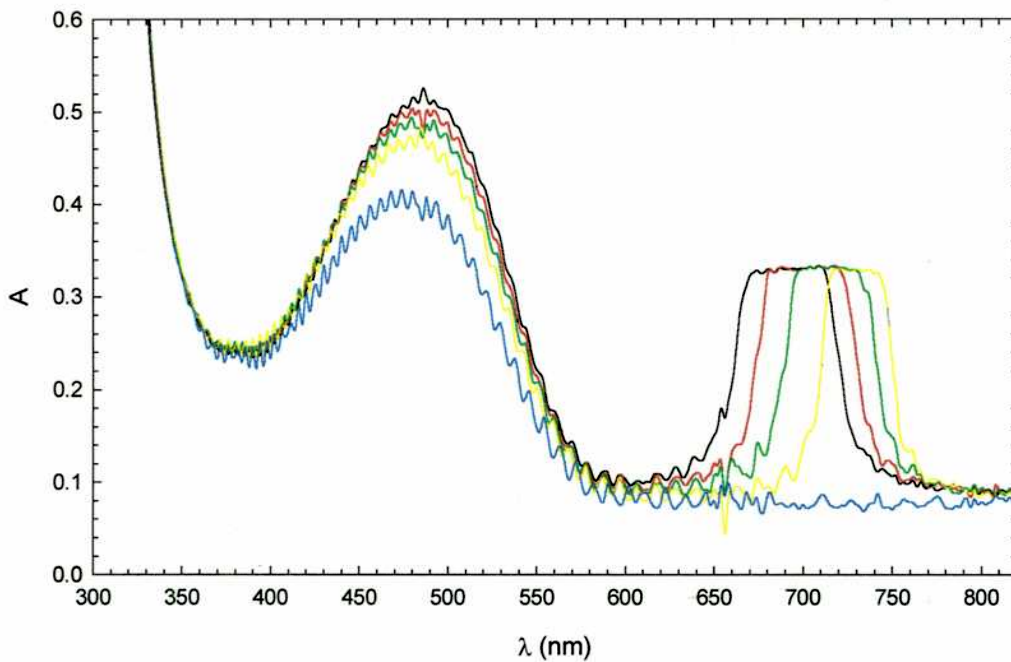


figura IV - 8: Espectro de absorción de nitro-DAB (0,5% p/p) en fase colestérica, a 20,1 °C (negro); 29,6 °C (rojo); 36,6 °C (verde); 44,5 °C (amarillo) y 54,0 °C (azul).

Se estudió el efecto de la fotoisomerización sobre la banda de reflexión así como la cinética de la reacción térmica $Z \rightarrow E$ a distintas temperaturas, para la muestra de la figura IV - 8. Se utilizó un arreglo de fotólisis de flash idéntico al utilizado para estudiar el decaimiento de nitro-DAB en fase nemática. A bajas temperaturas, no se observaron cambios apreciables en la banda de reflexión (650 - 750 nm). A 50 °C, se observó una pequeña alteración en dicha banda, evidenciada por un descenso de la absorbancia aparente (descenso de la reflexión de luz).

La cinética de la reacción térmica se siguió por la absorción a 480 - 500 nm. Los decaimientos se ajustaron con un modelo monoexponencial, a todas las temperaturas. En la tabla IV - 2 se resumen los resultados obtenidos, y en la figura IV - 9 se muestra el gráfico de Arrhenius correspondiente.

tabla IV - 2: Parámetros cinéticos de ajustes monoexponenciales para la isomerización del nitro-DAB en fase colestérica (excepto a 56,1 °C).

	T (°C)	t (s)	k (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
nitro-DAB 0,5 % p/p (17,4 % S811 10 μm)	21,8	0,283	3,53	45,7	5 10 ⁸
	29,9	0,163	6,13		
	38,7	0,106	9,4		
	46,7	0,062	16,1		
	^a 56,1	^a 0,040	^a 25		

a) en fase isotrópica

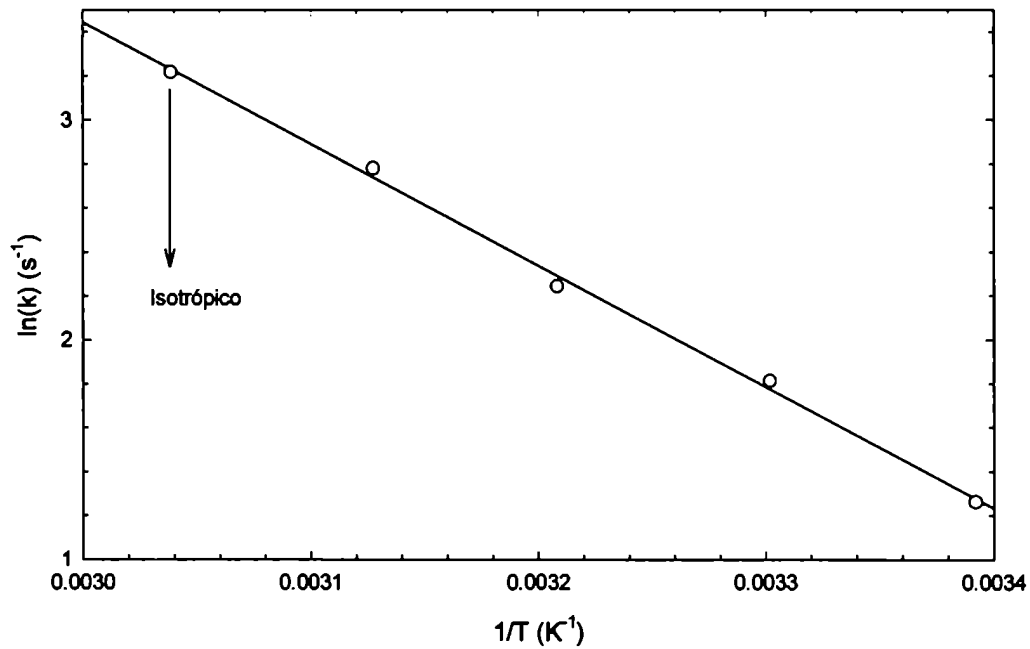


figura IV - 9: Gráfico de Arrhenius para el nitro-DAB 0,5 % p/p en fase colestérica (17.4 % S811).

IV.3 - ESPIROPIRANOS Y ESPIROOXACINAS

IV.3.1 - ESPIROPIRANO:

Se incorporó SP a la fase colestérica en concentraciones de hasta 6 % p/p, y se observó que la fase persistía. Por irradiación con un flash de luz, se observó la conversión a la forma MC, abierta (figura IV - 10).

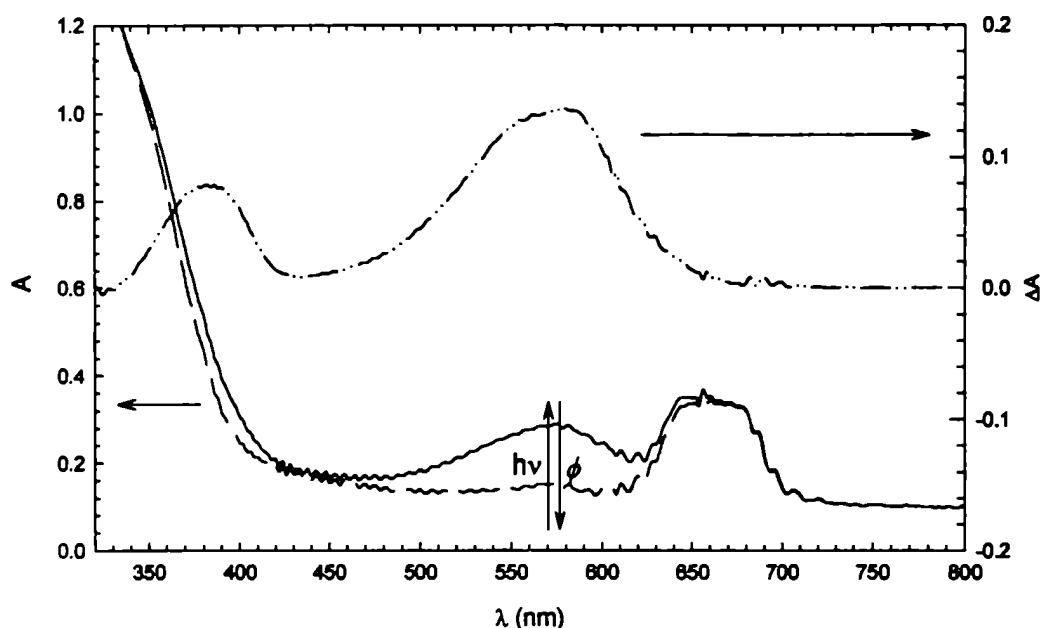


figura IV - 10: Espectros de absorción de SP en fase colestérica antes (línea cortada, eje izquierdo) y después (línea llena, eje izquierdo) de irradiar (2 % de conversión) con un flash de luz a 20°C. La curva de líneas y puntos (eje derecho) corresponde al espectro diferencia entre ambos.

La banda de reflexión no se modificó a bajas temperaturas, aún a mayores conversiones (se llegó a una conversión del 24% a temperatura ambiente). A temperaturas cercanas a la transición de fases, se observó un descenso de esta banda pero no un corrimiento, similar a lo observado para DAB en fase colestérica (figura IV - 6).

Se estudió la cinética de la recuperación de la forma cerrada del SP a distintas temperaturas, siguiendo la absorbancia a 570 nm. Se observaron cinéticas no monoexponenciales al igual que en fase nemática y se ajustaron los datos de acuerdo con un modelo biexponencial. En la tabla IV - 3 se resumen los parámetros cinéticos de los ajustes biexponenciales para dos celdas de SP en fase colestérica, y en la figura IV - 11 se muestra el gráfico de Arrhenius para una de ellas.

tabla IV - 3: Parámetros cinéticos obtenidos de ajustes biexponenciales para la reacción de isomerización MC → SP en fase colestérica.

SP	T (°C)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol) ^a	A (s ⁻¹) ^a
6 % p/p (17,6 % p/p S811 - 10 μ m)	19,7	170	590	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	89,8	$5,3 \cdot 10^{13}$
	29,3	64,1	153	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$6,53 \cdot 10^{-3}$	99,8	$1,1 \cdot 10^{15}$
	38,9	24,3	46,9	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$		
	48,8	7,2	17,7	0,138	$5,7 \cdot 10^{-2}$		
	58,7	2,2	4,2	0,45	0,24		
5,9 % p/p (15,8 % p/p S811 - 4 μ m)	28,3	50,6	180	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$5,56 \cdot 10^{-3}$	115,5	$5,8 \cdot 10^{17}$
	37,4	12,8	48,6	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$	98,1	$2,4 \cdot 10^{15}$
	42,1	8,3	22,8	0,121	$4,39 \cdot 10^{-2}$		
	46,7	5,3	13,0	0,19	$7,7 \cdot 10^{-2}$		

a) El primer valor corresponde a k_1 y el segundo a k_2 .

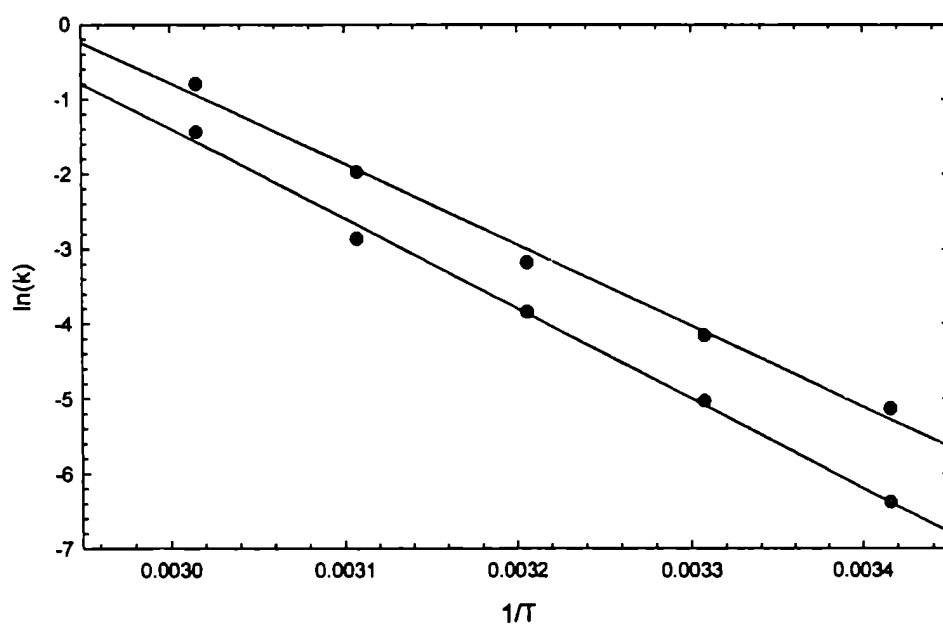


figura IV - 11: Gráfico de Arrhenius para una de las muestras de la tabla IV - 3 (SP 6%, S811 17,6%, 10 μ m de paso óptico).

IV.3.2 - ESPIROOXACINA:

Se incorporó SO en fase colestérica en concentraciones de hasta 6 % p/p, y se observó la persistencia de la mesofase. Por irradiación con luz UV se produjo la fotoisomerización a la forma MC correspondiente, pero no se observaron cambios en la banda de reflexión de la fase colestérica, aún a temperaturas cercanas a la temperatura de la transición Ch-I. En la figura IV - 12 se observa el espectro de la SO antes y después de irradiar, y en la tabla IV - 4 se resumen los parámetros importantes. Se observa a 50°C el inicio del cambio de fase como una pequeña turbidez que modifica levemente la línea de base.

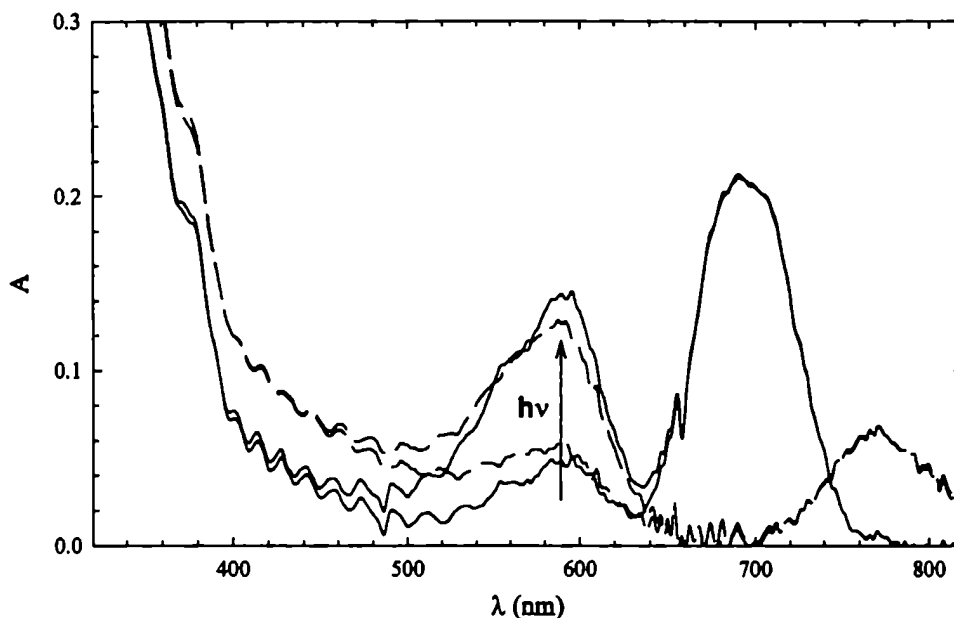


figura IV - 12: Espectros de absorción de SO en fase colestérica (5,7% SO; 16,7% S811; 4 μ m) antes y después de irradiar con un flash de luz, a 20°C (líneas llenas) y 50°C (líneas cortadas).

tabla IV - 4: Máximo de absorción y conversión de una muestra de SO (5,7% p/p) en fase colestérica antes y después de irradiar a 20°C. La conversión fue estimada de la misma forma que en fase nemática (ver capítulo III).

SO	antes de irradiar	después de irradiar
λ_{MAX} (nm)	590	590
conversión (%)	1,2	3,5

Se estudió la cinética de la reacción térmica MC \rightarrow SO a distintas temperaturas, siguiendo el curso de la reacción a 590 nm. Los decaimientos presentaron un comportamiento monoexponencial a todas las

temperaturas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV - 5, y en la figura IV - 13 se presenta el gráfico de Arrhenius correspondiente.

tabla IV - 5: Parámetros cinéticos de ajustes monoexponenciales para la reacción térmica MC \rightarrow SO en fase colestérica (excepto a 54,3°C).

SO	T (°C)	τ (s)	k (s ⁻¹)	Ea (kJ/mol)	A (s ⁻¹)
5,7 % p/p (16,7 % p/p S811 - 4 μ m)	20,0	31,9	3,13 10 ⁻²	82,0	1,2 10 ¹³
	29,9	11,3	8,8 10 ⁻²		
	39,5	4,1	0,24		
	44,4	2,4	0,42		
	^a 54,3	^a 0,8	^a 1,3		

a) en fase isotrópica

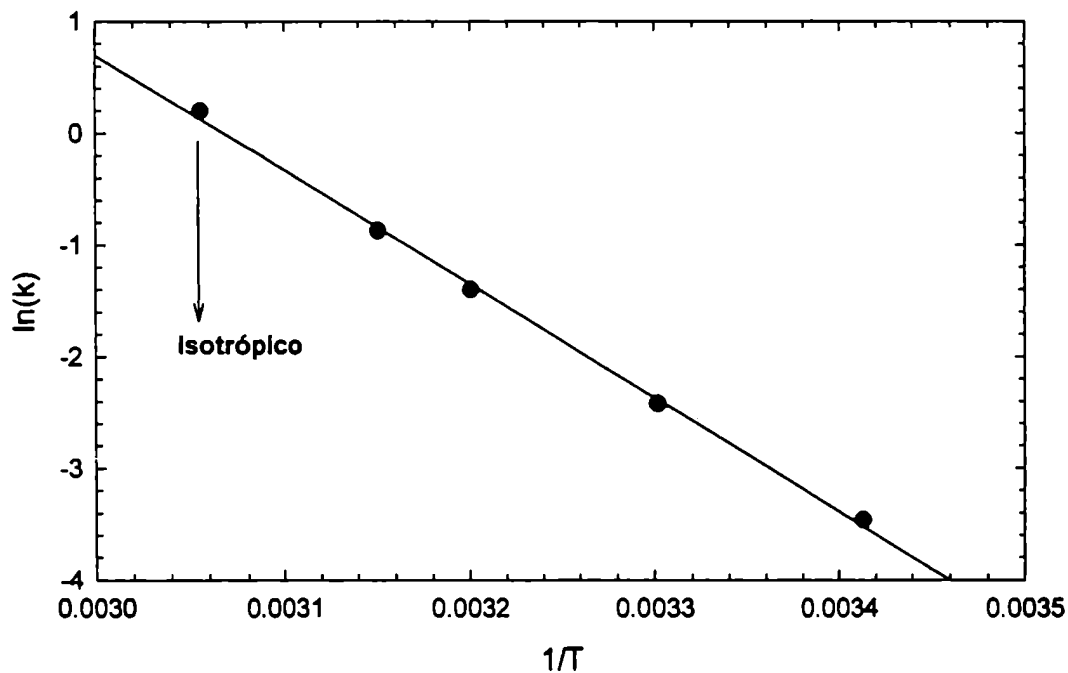


figura IV - 13: Gráfico de Arrhenius para SO en fase colestérica (valores de la tabla IV - 5).

IV.4 - FULGIDAS

IV.4.1 - FENIL FULGIDA:

Debido a los resultados observados en fase N, no se incluyó la PFU en fase colestérica. La presencia de altas concentraciones del inductor quiral (i.e. mayores al 10 %) harían aún mas difícil la irradiación de la misma ya que S811 cuenta con una absorción corrida hacia el visible respecto de ZLI.

IV.4.2 - FURIL FULGIDA:

- **Espectroscopía de transmisión:**

Se irradiaron muestras de FFU en fase colestérica. Por irradiación en el UV de la forma abierta se produjo la coloración de la mezcla, obteniéndose la forma cerrada. Esta última fue irradiada en el visible obteniéndose la apertura y por lo tanto el blanqueo de la mezcla. Las mezclas irradiadas al menos 30 ciclos, no mostraron señales de fatiga. En la figura IV - 14 se muestra el espectro de una muestra de FFU 2 % en fase colestérica (17 % de S811) antes de irradiar y en el estado fotoestacionario. Como puede verse en esta figura, la isomerización no afecta la banda de reflexión de la fase colestérica. En la tabla IV - 6 se resumen los parámetros fotoquímicos de la FFU en esta fase.

tabla IV - 6: Máximos de la banda de absorción de *E*-FFU y el correspondiente DHBF, y rendimientos cuánticos de coloración ($\Phi_{E \rightarrow DHBF}$) y de blanqueo ($\Phi_{DHBF \rightarrow E}$) de la FFU.

		ZLI / S811	¹ CHCl ₃	² Tolueno
<i>E</i> -FFU	λ_{MAX} (nm)	350	347	342
DHBF	λ_{MAX} (nm)	496	510	494
	$\Phi_{E \rightarrow DHBF}$ (366 nm)	0,54 ^b	0,62	0,58
	$\Phi_{DHBF \rightarrow E}$ (492 nm)	0,06 ^b	0,04	0,042

a) calculada del espectro diferencia - b) medido con luz policromática

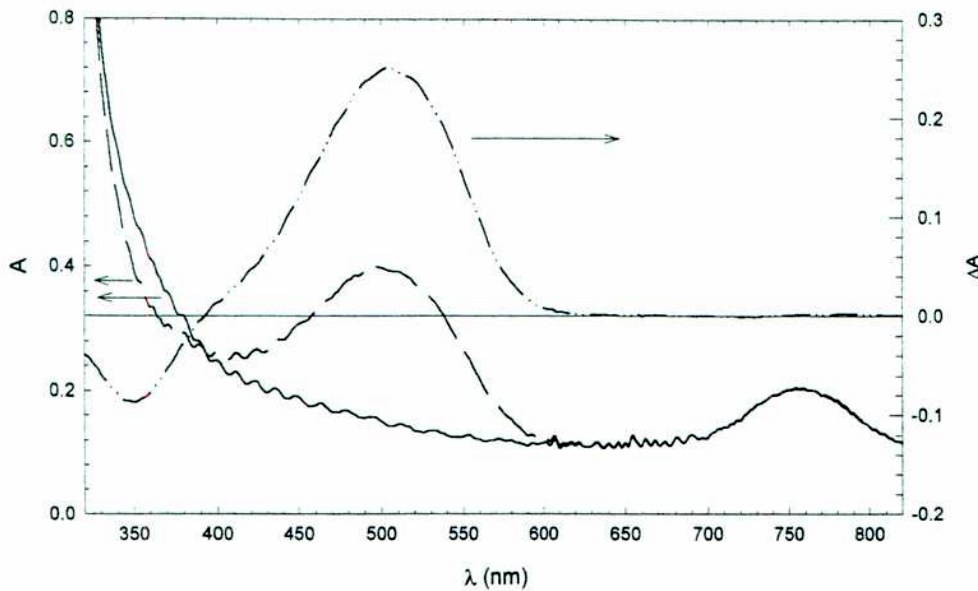


figura IV - 14: Espectro de absorción de FFU (2% p/p) en fase colestérica (S811 17 % p/p) irradiada con luz UV hasta conversión total (línea cortada, eje izquierdo), con luz visible hasta blanqueo total (línea llena, eje izquierdo) y espectro diferencia entre ambos (líneas y puntos, eje derecho).

Los rendimientos cuánticos de la tabla IV - 6 en fase colestérica fueron calculados a partir de las curvas de conversión de la figura IV - 15, de una muestra de FFU (0,5 % p/p) en fase colestérica. La irradiación se realizó con luz policromática de un irradiador y un sistema de filtros según se describió en el capítulo II. La irradiación con luz UV se realizó con un filtro pasabandas centrado en 330 nm (UG11, $\Delta v_{FWHM} = 100$ nm) y en el visible con un filtro de corte de 420 nm. Por lo tanto la absorción de luz visible se produjo en la región 420-550 nm (banda de absorción del DHBf). La potencia total de la luz de irradiación se calculó considerando todos los fotones de 366 nm en el UV y 492 nm en el visible. Para el cálculo de las eficiencias cuánticas supusimos que el sistema no posee procesos térmicos, que la forma *E* no absorbe a 492 nm, y que el producto $\epsilon_{DHBf} \cdot \Phi_{DHBf \rightarrow E}$ es despreciable a 366 nm. Esto permite considerar los procesos de coloración y de blanqueo en forma independiente, y ambos pertenecientes al esquema cinético para sistemas de 2 especies, un solo proceso fotoquímico y ninguno térmico. La ecuación cinética para la reacción de coloración en estas condiciones es la siguiente³:

$$-\frac{d[E]}{dt} = \Phi_{E \rightarrow DHBf}^{366nm} \cdot I_a^{366nm}(E) = \Phi_{E \rightarrow DHBf}^{366nm} \cdot I_0^{366nm} \cdot \epsilon_E^{366nm} \cdot l \cdot [E] \frac{(1 - 10^{-A^{366nm}})}{A^{366nm}} \quad \text{ec. IV - 1}$$

donde $[E]$ es la concentración de la *E*-FFU, $\Phi_{E \rightarrow DHBf}$, es el rendimiento cuántico de coloración a 366 nm, $I_a^{366nm}(E)$ es el flujo fotónico absorbido por *E*-FFU a 366 nm, I_0^{366nm} es el flujo fotónico incidente a 366 nm (en $M \cdot s^{-1}$), ϵ_E^{366nm} es el coeficiente de absorción de la fulgida a 366 nm, l , el paso óptico y A^{366nm} es

la absorbancia total a 366 nm (*E*-FFU y DHBF). El rendimiento cuántico de coloración se calculó ajustando los valores de la curva de conversión (figura IV - 15 izquierda) de acuerdo con la ecuación IV - 1. Para la reacción de blanqueo, debido a que sólo la forma cerrada absorbe en el visible, la ecuación IV - 1 se simplifica quedando la siguiente expresión:

$$-d[C]/dt = \Phi_{DHBF \rightarrow E}^{492nm} I_0^{492nm} (1 - 10^{-A^{492nm}}) \quad \text{ec. IV - 2}$$

donde [C] es la concentración de la forma coloreada (DHBF), $\Phi_{DHBF \rightarrow E}^{492nm}$ es el rendimiento cuántico de blanqueo a 492 nm, I_0^{492nm} es el flujo fotónico a 492 nm (en $M.s^{-1}$), y A^{492nm} es la absorbancia total a 492 nm. El rendimiento cuántico de blanqueo se calculó ajustando los valores de la curva de conversión (figura IV - 15 derecha) de acuerdo con la ecuación IV - 2.

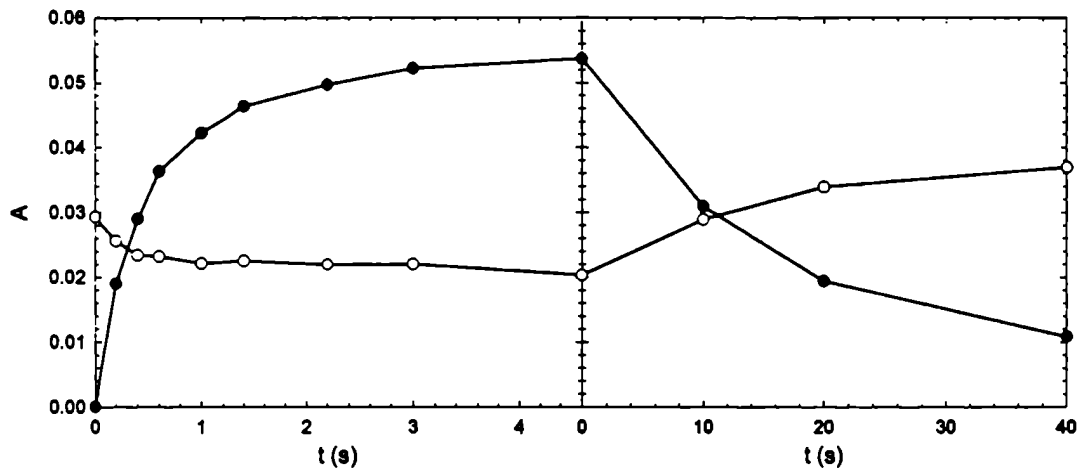


figura IV - 15: Absorción a 492 nm (círculos llenos) y a 336 nm (círculos vacíos) de una muestra de FFU (0,05 % p/p) en fase colestérica en función del tiempo de irradiación con luz UV (gráfico izquierdo) y visible (gráfico derecho).

En las mezclas preparadas de concentración de fulgida inferior al 2,5 % p/pⁱⁱ, no se observó variación alguna de la banda de reflexión de la fase colestérica aún en el estado fotoestacionario (conversión total al DHBF).

- Dicroísmo circular:

Se prepararon 3 celdas idénticas de FFU 0,3 % en fase colestérica (S811 7 %). Una de ellas fue ciclada 20 veces (1 ciclo equivale a irradiación con luz UV hasta el estado fotoestacionario y posterior irradiación con luz visible hasta blanqueo total), la segunda 10 veces, y la tercera no fue ciclada. Se

registró el espectro de dicroísmo circular de cada una de ellas. Luego se irradió con luz UV hasta conversión total al DHBF y se registraron los espectros nuevamente. Por último se blanqueó cada celda con luz visible y se volvieron a registrar los espectros. No se observaron diferencias entre las 3 celdas, dentro del error experimental. En la figura IV - 16 se muestran los espectros de DC diferencia (coloración total - estado inicial, y blanqueo total - estado inicial), para una de las muestras.

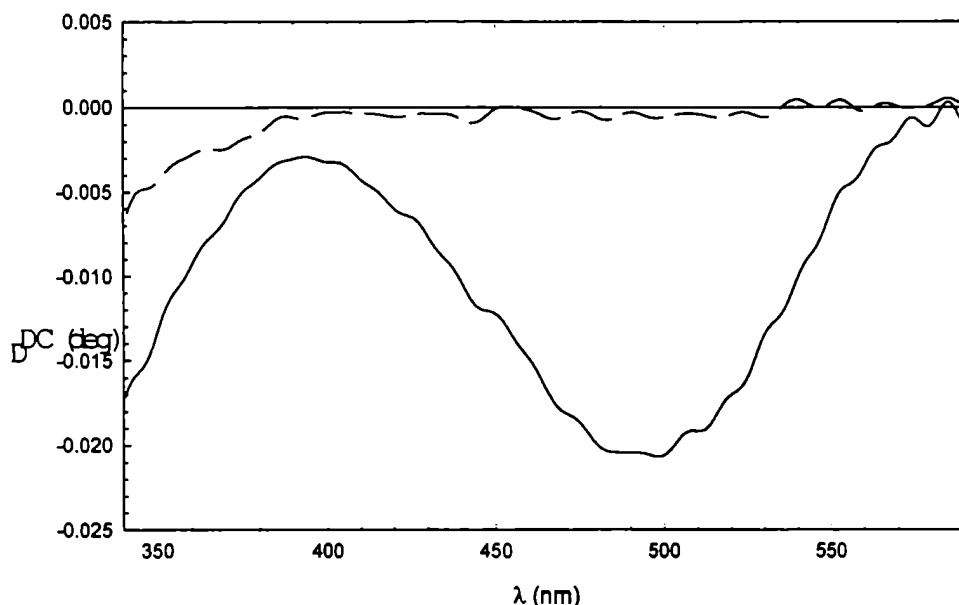


figura IV - 16: Espectros diferencia de dicroísmo circular (coloración total - estado inicial en línea llena; blanqueo total - estado inicial en línea cortada) de FFU en fase colestérica.

El objetivo era verificar la posibilidad de que se produjera un enriquecimiento en algún enantiómero en cada cicloⁱⁱⁱ, inducido por la quiralidad del medio. Este experimento no fue exitoso, pero cabía la posibilidad de que la contribución a la señal observada debido a un exceso enantiomérico fuera muy pequeña comparada con la contribución producida por la naturaleza ordenada de la fase colestérica (ver sección II.3.5). Para evaluar esta posibilidad, se recuperó el contenido de cada una de las celdas disolviendo las mismas en aproximadamente 5 ml de diclorometano. Se irradiaron las soluciones con luz UV y se registró el espectro de DC utilizando toda la solución^{iv}. En ningún caso se pudo observar una señal apreciable. Si bien la absorbancia de la muestra a 500 nm era baja para las medidas normales de DC^v, al haber utilizado la misma masa de colorante que en las medidas en fase colestérica, se verificó

ⁱⁱ A concentraciones mayores (aproximadamente 3%) se observaron dos fases (colestérica e isotrópica) a temperatura ambiente.

ⁱⁱⁱ se parte de la base que las mezclas frescas son racémicas debido a que no existió ninguna inducción quiral en la preparación de FFU.

^{iv} Se utilizó una celda de 5 cm de paso óptico.

^v La absorbancia en el estado fotoestacionario era de 0,1 aproximadamente para las tres celdas.

que no había aporte a la señal debido a un exceso enantiomérico en la muestra. Es decir que la señal de DC observada en la fase colestérica se debió sólo a la naturaleza quiral de esta mesofase. La cicloadición es conrotatoria por vía fotoquímica. Sin embargo, al haber dos atropisómeros, cada uno de ellos experimenta sólo un giro conrotatorio y nunca el inverso y la estereoquímica se conserva dentro de cada población de estereoisómeros en la mezcla racémica^{4,5}. Este medio quiral no ayudó en forma apreciable a que se rompa esta selectividad y no se observó enriquecimiento isotópico al ciclar FFU.

A partir de los espectros de DC, se calculó el dicroísmo lineal que posee la FFU en la fase colestérica, utilizando la ecuación II - 3. Para estas celdas, la diferencia en las absorbancias paralela y perpendicular al director en una fase nemática debería ser de $1,3 \cdot 10^{-3}$, lo que implica un bajo ordenamiento de la forma coloreada. El signo de la señal observada indica además que este dicroísmo lineal es positivo. Por lo tanto, el momento de la transición de la FFU se alinea preferentemente con el director nemático. Suponiendo que la presencia del inductor quiral no afecta fuertemente la naturaleza de cada capa colestérica, o dicho de otra manera, suponiendo que el ordenamiento de la fulgida en cada una de las capas es similar o del mismo orden que el que posee en una fase nemática con ZLI, se explica por qué no se pudo detectar dicroísmo lineal en fase nemática.

IV.5 - DISCUSIÓN

IV.5.1 - PERTURBACIÓN DE LA FASE COLESTÉRICA DEBIDA A LA FOTOISOMERIZACIÓN

El efecto que tiene la isomerización de las sondas sobre las fases colestéricas es mucho menor que el que se observó para las fases nemáticas.

El cambio observado en el *pitch* por la isomerización del azobenceno sólo se hizo apreciable a muy altas conversiones, en las cuales la mezcla llegó a condiciones cercanas a la transición de fases (Ch-I) e incluso a la coexistencia de las mismas. El nitro-DAB produjo un cambio muy leve en la banda de reflexión sólo a altas temperaturas. A diferencia de los demás compuestos fotocromicos, el DAB produce una disminución importante en la amplitud de la banda de reflexión sin producir modificaciones importantes en la posición de la misma. La recuperación de esta modificación sigue una cinética monoexponencial con el mismo tiempo característico que la banda de absorción del colorante. Aparentemente este efecto no implica una transición de fase. Cuando esto ocurre, a temperaturas cercanas a la T_{Ch-I} , se observa una desaparición total de la banda de reflexión y cinéticas no monoexponenciales.

Los espirocompuestos no causaron efecto alguno, aún cerca de la transición de fases. A temperatura ambiente no se observaron cambios, aún a altas conversiones de SP.

La baja perturbación que las sondas producen en esta fase, a pesar de que en fase nemática el efecto es importante en condiciones similares, posiblemente se deba a que las propiedades de la fase colestérica estén principalmente gobernadas por el inductor quiral (S811).

En la bibliografía se encuentran ejemplos de fases colestéricas de compuestos mesogénicos quirales⁶ (mezclas de colesterol, por ejemplo), o ejemplos en que el inductor quiral es el mismo compuesto fotocromico⁷ (azobencenos con carbonos asimétricos, por ejemplo). En esos casos los cambios inducidos por la fotoisomerización de una sonda incluida en el primer ejemplo o del inductor quiral fotocromico en el segundo producen modificaciones importantes en el *pitch*.

IV.5.2 - PARÁMETROS CINÉTICOS (FOTOCROMISMO)

El comportamiento cinético de los compuestos fotocromicos fue muy similar al observado en fase nemática. Los azobencenos y SO presentaron decaimientos monoexponenciales y para SP se observaron decaimientos no monoexponenciales, los cuales se ajustaron a un modelo biexponencial. En los parámetros de activación se encontraron algunas diferencias entre las dos mesofases (tabla IV - 7).

tabla IV - 7: Parámetros de activación de DAB, nitro-DAB, SP y SO en fases colestérica y nemática.

	Fase Colestérica			Fase Nemática		
	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	ΔS^* (J/mol K)	E_a (kJ/mol)	A (s^{-1})	ΔS^* (J/mol K)
DAB	52	$5 \cdot 10^7$	-106	52	$3 \cdot 10^7$	-110
nitro-DAB	46	$5 \cdot 10^8$	-87	45	$4 \cdot 10^8$	-89
SP	99 / 103	$\sim 10^{15}$	+34	123 / 128	$\sim 10^{19}$	+110
SO	82	$1 \cdot 10^{13}$	-4	80	$1 \cdot 10^{13}$	-4

El agregado del inductor quiral al ZLI produce una disminución en la temperatura de transición de fase (T^*). Este descenso se puede interpretar como un corrimiento en la curva del parámetro de orden en función de la temperatura, ya que éste tiene una dependencia universal con la temperatura reducida (T/T^*). Por lo tanto, se puede suponer que a una dada temperatura existe un descenso en el "orden nemático" que reina en cada capa. El ancho efectivo de una molécula de colorante es mucho menor que el *pitch* de la fase colestérica. De esta forma podría considerarse que el entorno más próximo que rodea a una de estas moléculas en esta fase colestérica (S811+ZLI) es aproximadamente una fase nemática más desordenada que en ZLI puro a la misma temperatura. Esto explicaría por qué se obtienen valores menores de E_a y ΔS^* para SP. Ambos parámetros de activación de DAB, nitro-DAB y SO, son aproximadamente iguales en ambas fases dentro del error experimental. En SP, el aumento de E_a más allá de su valor en solventes muy polares (100-105 kJ/mol) parece estar gobernado por la rigidez del medio. Desde este punto de vista, la fase nemática es mas "rígida" que la colestérica (estrictamente, más ordenada). Descartamos que las diferencias en las constantes de velocidad de SP, respecto a la fase nemática, se deban a una variación significativa de la polaridad del medio inducida por el agregado de S811 ya que los valores medidos para nitro-DAB, sonda muy sensible en este aspecto, no sufrió un cambio significativo entre ambas fases.

El dicroísmo circular inducido por la fase colestérica, fue utilizado con éxito para calcular el dicroísmo lineal que presenta el DHBF de FFU en este tipo de cristales líquidos. El ordenamiento que presenta la forma cerrada de esta fulgida respecto al director es muy bajo, mostrando la baja afinidad que posee por la mesofase. Esto explica además por qué no se pudo medir una señal apreciable de dicroísmo en ZLI puro.

-
- ¹ **Fulgides as Efficient Photochromic Compounds. Role of the Substituent on Furylalkylidene Moiety of FurylFulgides in the Photoreaction;** Y. Yokoyama, T. Goto, T. Inoue, M. Yokoyama and Y. Kurita; *Chem. Lett.*, **1988**, 1049-1052.
 - ² **Synthesis and Photochromic Properties of Fulgides with a t-Butyl Substituent on the Furyl- or Thienylmethylidene Moiety;** J. Kiji, T. Okano, H. Kitamura, Y. Yokoyama, S. Kubota and Y. Kurita; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, **1995**, 616-619.
 - ³ **Organic Photochromic and Thermochromic Compounds – Volume 2: Main Photochromic Families;** Ed. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti; Plenum Press, **1999**, New York.
 - ⁴ **Optical Resolution of a Thermally Irreversible Photochromic Indolylfulgide;** Y. Yokoyama, Y. Shimizu, S. Uchida and Y. Yokoyama; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 785-786.
 - ⁵ **Reversible Control of the Pitch of Cholesteric Liquid Crystals by Photochromism of Chiral Fulgide Derivatives;** T. Sagisaka and Y. Yokoyama; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, **2000**, 191-196.
 - ⁶ **Photochemically Induced Reversible Color Changes in Cholesteric Liquid Crystals;** E. Sackmann; *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (25), **1971**, 7088-7090.
 - ⁷ **Conformational Effect on Macroscopic Chirality Modification of Cholesteric Mesophases by Photochromic Azobenzene Dopants;** C. Ruslim and K. Ichimura; *J. Phys. Chem. B*, **104**, **2000**, 6529-6535.

CAPÍTULO V

CONCLUSIÓN

V: CONCLUSIÓN

El objetivo de este trabajo fue el estudio de la interacción de compuestos fotocromicos con cristales líquidos. Los compuestos fotocromicos usados pertenecen a tres familias distintas: azobencenos, espirocompuestos y fulgidas. Dentro de los azobencenos se utilizaron compuestos de tres subclases cuyos fotoisómeros presentan tiempos de vida que van desde las horas hasta los milisegundos. Los cristales líquidos utilizados fueron una fase nemática y una colestérica. La primera se presenta desde temperaturas menores a T_{AMB} hasta $72^{\circ}C$, y la segunda se obtiene por agregado de un inductor quiral a la primera en concentraciones de 10 – 20% p/p.

En una primera aproximación, el compuesto fotocromico determina el espectro del sistema, mientras que la mezcla mesogénica determina las fases presentes y el orden macroscópico y microscópico de todo el sistema. Las interacciones entre estas dos entidades modulan la espectroscopía, los parámetros cinéticos del sistema fotocromico y el ordenamiento del mismo. La fotoisomerización puede inducir cambios en el dicroísmo, la birrefringencia o la naturaleza de la fase presente.

A excepción de PFU, todos los compuestos se isomerizaron en ambas fases con una eficiencia cuántica apreciable. Desde el punto de vista de la fotoinducción de cambios macroscópicos en el sistema, los AB son los compuestos más adecuados. Se midieron cambios muy grandes en dicroísmo y birrefringencia. En particular, los últimos pueden producir grandes cambios en la luz transmitida por la muestra, permitiendo el monitoreo óptico en forma no destructiva, ya que la luz de análisis no induce reacciones fotoquímicas en el sistema. Desde el punto de vista fotocromico, el sistema con FFU tiene alta reproducibilidad de ciclado y estabilidad térmica y fotoquímica. El sistema con SO es muy estable como sistema fotocromico reversible térmicamente, con grandes cambios ópticos.

En este trabajo se exploraron los sistemas hasta tiempos del orden de milisegundos. Seguramente a tiempos más rápidos puede existir acoplamiento entre modos del cristal y la fotoisomerización, pero no conocemos ningún sistema fotocromico rápido que mantenga alta eficiencia y produzca gran perturbación en medios muy viscosos.

Todos los cambios observados fueron reproducibles y completamente reversibles. El SP mostró una alta fotodescomposición a las dosis de irradiación necesarias para producir una conversión similar a los otros compuestos. Los azobencenos producen un desordenamiento del medio, mientras que los espirocompuestos provocan el efecto opuesto. Esto se explica por el hecho que el isómero metaestable posee menor afinidad por la mesofase en los primeros y una afinidad mayor en los segundos, siempre en comparación con la forma termodinamicamente estable.

Tanto los azobencenos como la espirooxacina presentaron decaimientos monoexponenciales en fase nemática y colestérica. El espiropirano presentó decaimientos biexponenciales en ambas fases y

demostró la propiedad de sensor distintos entornos en fase nemática. El nitro-DAB, cuyo tiempo de vida es muy sensible a la polaridad del medio, sensó un entorno similar al que sensó SP.

En los casos en que fue posible medir la cinética de la reacción térmica en las mesofases y en fases isotrópicas no se observaron saltos en los gráficos de Arrhenius. Las interacciones de corto alcance presentes en las mesofases pueden persistir aún unos grados por encima de la temperatura de transición de fases. Las mediciones en fase isotrópica se realizaron en este intervalo de temperaturas, lo cual puede explicar los resultados observados. La única excepción la presentó SP, el cual mostró un cambio de la cinética de biexponencial a monoexponencial al pasar de fase nemática a fase isotrópica, y los puntos cayeron en una recta intermedia a las dos descritas por los tiempos biexponenciales.

APÉNDICES

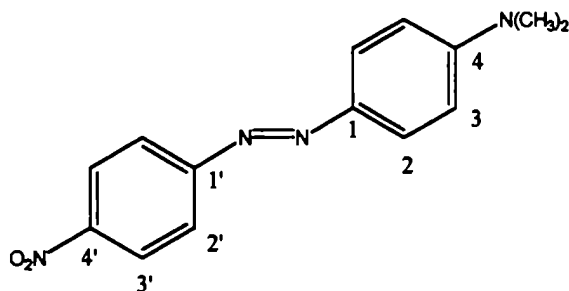
AI - PREPARACIÓN DE COMPUESTOS**AI.1-SÍNTESIS DE 4-DIMETILAMINO-4'-NITROAZOBENCENO¹ (NITRO-DAB):**

figura AI - 1: Estructura de nitro-DAB.

A una solución de 3,0 g (0,02 moles) de *p*-nitroanilina en 15 ml de HCl (1:2) enfriada a 0°C se agregaron gota a gota una solución de 1,6 g (0,02 moles) de NaNO₂ en 2 ml de agua. Posteriormente se agregaron 3,1 ml (0,035 moles) de N,N-dimetilanilina en 1,5 ml de ácido acético glacial y se dejó reaccionar por 20 minutos. La mezcla de reacción se neutralizó con hidróxido de potasio 2M hasta pH = 8, se extrajo en CH₂Cl₂ (3 x 25 ml) y se lavó con NaCl (s.s.). La mezcla de fracciones orgánicas se secó y evaporó el solvente. Se obtuvieron 4,2 g (0,015 moles) de producto impuro (rendimiento 70%). Una porción del producto se purificó por cromatografía en columna (sílica gel) empleando una mezcla de acetato de etilo - hexano (5:95) como solvente de elución. ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃) δ 3,13 (s 6H, -N(CH₃)₂), 6,76 (d 2H, J = 9,3 Hz, H3), 7,91 (d 2H, J = 9,3 Hz, H2), 7,92 (d 2H, J = 9 Hz, H2'), 8,32 (d 2H, J = 9 Hz, H3'). El espectro se muestra en el Apéndice III.

¹ N,N-dimetil-p-(p-nitrofenilazo)anilina

AL2-SÍNTESIS DEL ANHÍDRIDO (E,Z)-ISOPROPILIDEN-(α -FENILETILIDEN)SUCCÍNICO (PFU):

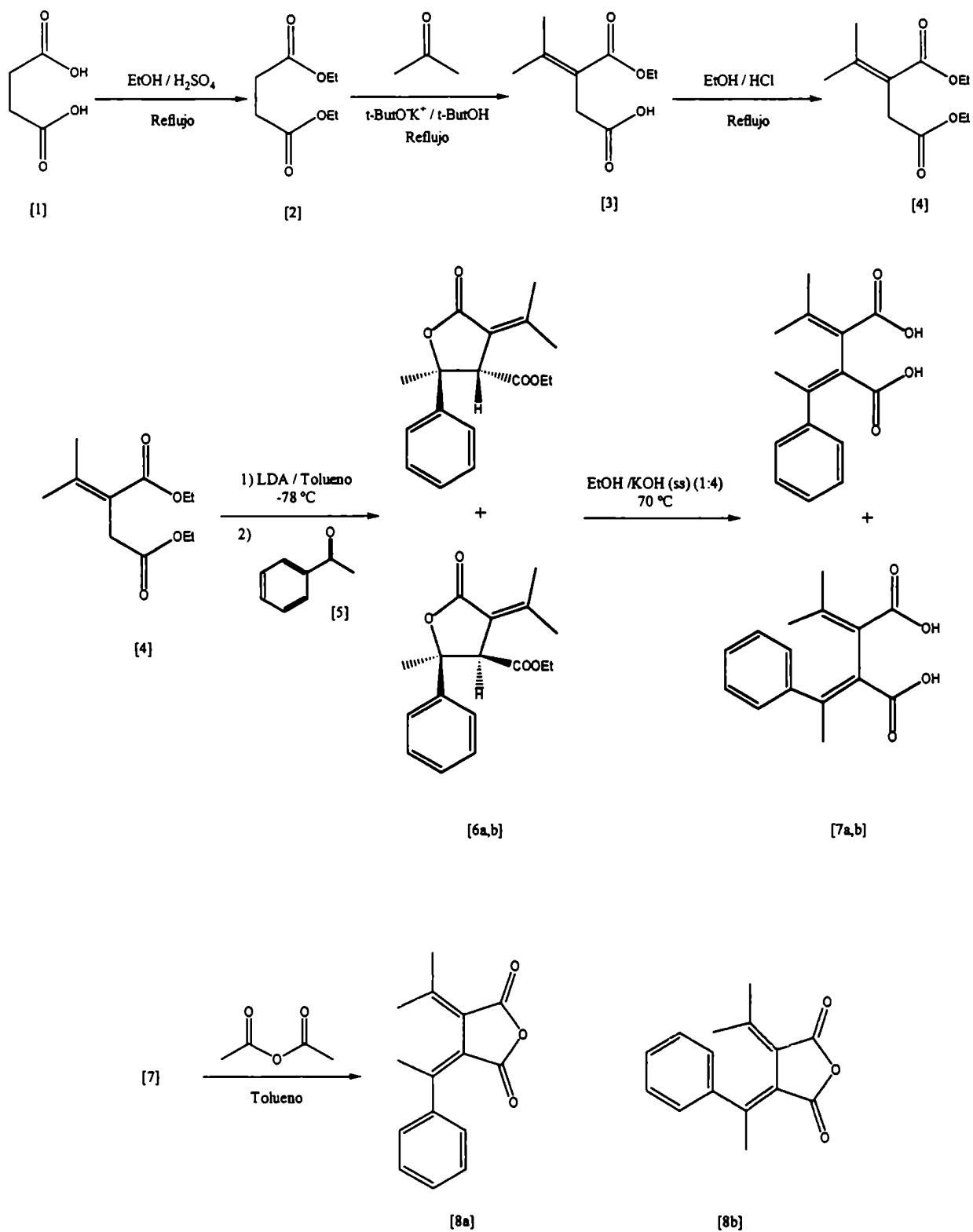


figura AI - 2: Preparación de PFU.

Succinato de dietilo (compuesto [2], figura AI - 2): una solución de ácido succínico 10 g (85 mmol) en etanol (25 ml), en presencia de 0,2 ml de ácido sulfúrico (c) se calentó a reflujo durante 4 horas. La mezcla se neutralizó con NaHCO_3 (s.s.) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 30 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con NaCl (s.s.) y se evaporó el solvente. Se obtuvieron 12,8 g (75 mmol) de succinato de dietilo (rendimiento 87%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 1,26 (t 6H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); δ 2,62 (s 4H, $-\text{CH}_2-$); δ 4,15 (q 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 14,2 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 29,3 ($-\text{CH}_2-$), 60,6 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 172,3 ($\text{C}=\text{O}$).

Isopropilidensuccinato de dietilo (compuesto [4], figura AI - 2): se disolvieron 12,8 g (75 mmol) de succinato de dietilo en 85 ml de una solución 1 M de *ter*-butóxido de potasio en *ter*butanol. Luego de 10 minutos se agregó 4,3 g (75 mmol) de acetona y se calentó a reflujo durante 4 hs. La mezcla de reacción se neutralizó con NaHCO_3 (s.s.) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 30 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con NaCl (s.s.) y se evaporó el solvente. El producto obtenido se redisolvió en 150 ml de etanol en presencia de 3 ml de HCl (c) y se dejó con agitación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se llevó a neutralidad con NaHCO_3 (s.s.), se concentró la mezcla a presión reducida y se extrajo en CH_2Cl_2 (3 x 25 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con NaCl (s.s.), se secaron y se evaporó el solvente. El producto se purificó por destilación a presión reducida, obteniéndose 2,3 g (11 mmol) de isopropilidensuccinato de dietilo (rendimiento 15%), como un aceite incoloro. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 1,25 (t 3H J = 7,3 Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 1,27 (t 3H J = 7 Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 1,87 (s 3H, $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2,15 (s 3H, $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3,37 (s 2H, $-\text{CH}_2-$); 4,15 (q 2H J = 7,1 Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 4,17 (q 2H J = 7,2 Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 14,2; 23,2; 35,5; 60,2; 60,6; 120,8; 148,7; 167,9; 171,4. Los valores obtenidos están de acuerdo con los valores informados en bibliografía¹.

Acido 4-Isopropiliden-2-metil-5-oxo-2-fenil-tetrahidrofurano-3-carboxilico etil éster (compuesto [6], figura AI - 2): una solución de 1,5 ml (12 mmol) de diisopropilamina en 75 ml de tolueno bajo atmósfera de argón se trató con 4,4 ml de butil litio (2,5 M en hexano) a -78°C . La mezcla de reacción se agitó durante 5 minutos a esa temperatura. A continuación se agregó una solución de 2,3 g (11 mmol) de isopropilidensuccinato de dietilo en tolueno (10 ml). La mezcla se calentó hasta 0°C e inmediatamente después se volvió a enfriar a -78°C . Se agregó 1,2 g (10 mmol) de acetofenona. Se calentó la muestra lentamente hasta temperatura ambiente y se agitó durante 16 horas. La mezcla de reacción se trató con NH_4Cl (s.s.) hasta $\text{pH} = 5$ y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 30 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua, se secaron y se evaporó el solvente. El residuo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel) empleando una mezcla de tolueno/hexano (1:1) como solvente de elución. El producto mayoritario se purificó nuevamente por cromatografía en columna (sílica gel) con una mezcla

de AcOEt/Hexano(4:96) como solvente de elución. Se obtuvieron 300 mg (1 mmol) del producto (rendimiento 10%). ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) δ 0,75 (t 3H, $J = 7$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1,71 (s 3H, $-\text{CH}_3$ de $\text{C}9^{\text{ii}}$), 1,94 (s 3H, $-\text{CH}_3$ de $\text{C}8^{\text{ii}}$), 2,36 (s 3H, $-\text{CH}_3$ de $\text{C}6^{\text{ii}}$), 3,60 (q^{iii} , $J = 6,9$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 3,61 (q^{iii} , $J = 7$ Hz, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4,00 (s 1H, H de C3), 7,30-7,44 (m, Ar). ^{13}C RMN (CDCl_3): δ 13,4 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 20,4 ($\text{C}8^{\text{ii}}$), 24,2 ($\text{C}9^{\text{ii}}$), 30,8 ($\text{C}6^{\text{ii}}$), 58,0 (C3), 60,8 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 83,3 (C2), 120,7 (Ar), 124,9 (Ar), 127,6 (Ar), 128,0 (Ar), 140,8 (C=C), 154,2 (C=C), 169,5 (C=O). La numeración utilizada en la asignación de las señales se muestra en la figura AI - 3.

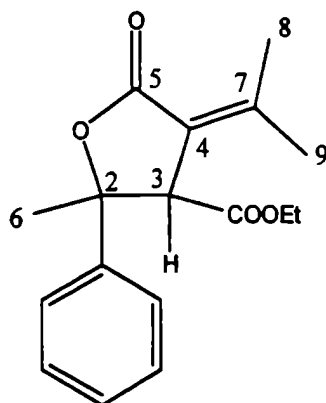


figura AI - 3: Referencia para la asignación de señales de RMN del compuesto [6] de la figura AI - 2.

Ácido (E,Z)-isopropiliden-(α -feniletiliden)succínico (compuestos [7], figura AI - 2): se disolvieron 210 mg (0,7 mmol) de la fenil lactona (compuesto [6], figura AI - 2) en 50 ml de una mezcla de etanol con KOH (s.s.) (4:1). La mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 5 horas con agitación. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con agua y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 30 ml). La fase acuosa fue acidificada con H_2SO_4 y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 30 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con NaCl (s.s.), se secaron y se evaporó el solvente. Se obtuvieron 100 mg (0,38 mmol) de la mezcla de diácidos (compuesto [7], figura AI - 2).

Anhídrido (E,Z)-isopropiliden-(α -feniletiliden)succínico: 65 mg (0,24 mmol) de la mezcla de diácidos (compuesto [7], figura AI - 2) se suspendieron en 20 ml de tolueno. Se agregaron 2 equivalentes de anhídrido acético y agitó a temperatura ambiente durante 24 hs. Se evaporó el solvente y se purificaron los productos por cromatografía (sílica gel) con una mezcla de AcOEt/Hexano (4:96) como solvente de elución. Se obtuvieron 22 mg (0,1 mmol) del isómero *E* de la PFU (compuesto [8b], figura AI - 2) y 6 mg (0,03 mmol) de una mezcla de los isómeros *E* y *Z* en una relación aproximada

ⁱⁱ Estas señales son intercambiables.

ⁱⁱⁱ Los dos cuartetos sumados integran para 2 H.

de 1:2. Isómero *E*: ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 1,10 (s 3H, CH_3 R_3), 2,21 (s 3H, CH_3 R_4); 2,72 (s 3H, (s 3H, CH_3 R_1); 7,37 (m, Ar R_2). La numeración utilizada en la asignación de las señales se muestra en la figura AI - 4. ^{13}C RMN (200 MHz, CDCl_3) δ 22,6 (Me), 25,9 (Me), 29,7 (Me), 127,5 (C=C), 129,1 (C=C), 129,2 (C=C). Isómero *Z*, ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 2,07 (s 3H, R_3), 2,24 (s 3H, R_4), 2,45 (s 3H, R_2), 7,37 (m, Ar R_1). Los valores obtenidos están de acuerdo con los informados en bibliografía².

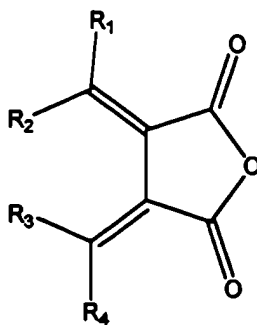


figura AI - 4: Referencia para la asignación de señales de ^1H RMN para PFU. Isómero *E*: $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{Me}$ y $\text{R}_2 = \text{fenilo}$. Isómero *Z*: $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{Me}$ y $\text{R}_1 = \text{fenilo}$.

AI3 - SINTESIS DEL ANHÍDRIDO (E,Z)- α -(2,5-DIMETIL-3-FURILISOBUTILIDEN)-ISOPROPILIDENSUCCÍNICO

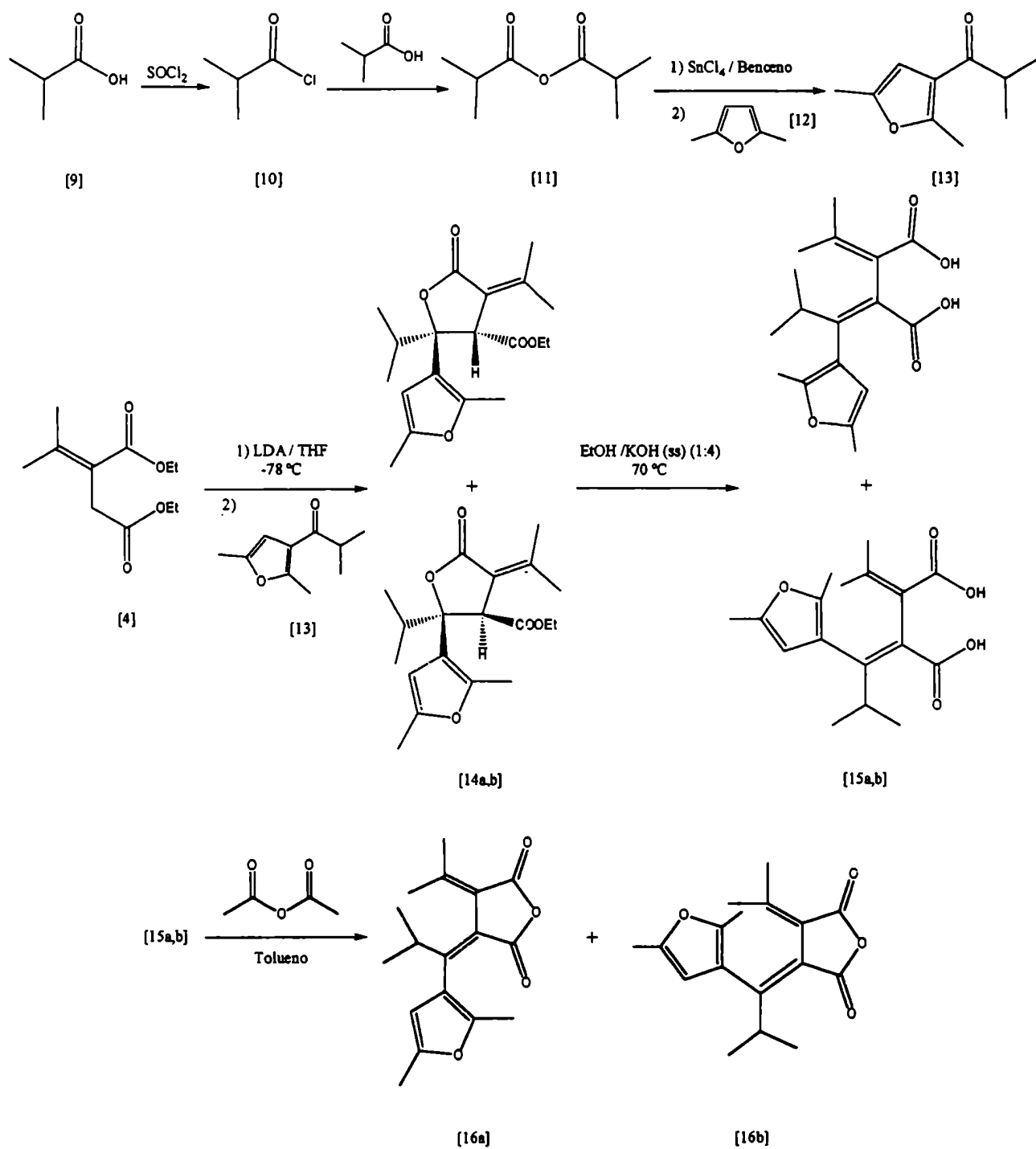


figura AI - 5: Preparación de FFU.

Cloruro de Isobutiroilo: se introdujeron 28 g (0,32 mol) de ácido isobutírico en un balón equipado con una ampolla compensadora. Se agregó 47,2 g (0,4 mol) de SOCl_2 durante 20 minutos con agitación enérgica. Se dejó reaccionar la mezcla durante 40 minutos durante los cuales se observó desprendimiento de gases. Al finalizar el burbujeo se llevó la mezcla a reflujo con agitación durante 2 horas. A continuación se destiló el producto para obtener 24,3 g (0,23 mol) de cloruro de isobutiroilo (rendimiento 72 %), el cual destiló a 89,5 - 91,5 °C (bibliografía 92 °C³).

Anhídrido isobutírico: en un balón de dos bocas equipado con una ampolla compensadora se introdujo una solución de 16,1 ml (0,2 mol) de piridina en 30ml de benceno seco. Se agregó rápidamente 10,7 g (0,1 mol) de cloruro de isobutiroilo, manteniendo la mezcla con agitación. A continuación, se agregaron lentamente 8,8 g (0,1 mol) de ácido isobutírico. Se agitó la solución durante 20 minutos, durante los cuales se observó la formación de un precipitado blanco (clorhidrato de piridina). Se enfrió la solución en baño de hielo y se filtró. Posteriormente se evaporó el solvente a presión reducida y se destiló la mezcla con una columna de fraccionamiento, obteniéndose 6,4 g (0,04 mol) de anhídrido isobutírico (rendimiento 40 %). El producto destiló a una temperatura constante de 173 - 174 °C (bibliografía 183°C³). ¹H RMN (CDCl_3): δ 1,24 (d 12H, J = 7,0 Hz, Me), 2,60 (m 2H, J = 7,0 Hz, metino). ¹³C RMN (CDCl_3): δ 18,3 (Me); 35,1 (metino); 172,8 (C=O).

1-(2,5-dimetil-3-furanyl)-2-metil-1-Propanona (compuesto [13], figura AI - 5): sobre una mezcla de 0,48 g (5 mmol) de 2,5-dimetilfurano y 1 g (6 mmol) de anhídrido isobutírico, se agregaron 0,2 ml (2 mmol) de SnCl_4 . Se dejó reposar la mezcla durante 10 minutos con agitación enérgica y se calentó a 110-120°C durante 4 horas. La mezcla se acidificó con HCl (5%) y se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 25 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con NaCl (s.s.), se secaron y se evaporó el solvente. El residuo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel) utilizando hexano como solvente de elución. Se obtuvieron 420 mg (2,5 mmol) del producto (rendimiento 50 %). ¹H RMN (200 MHz, CDCl_3): δ 1,15 (d 6H, J = 7,0 Hz, Me de *i*-Pr), 2,26 (s 3H, Me Ar), 2,54 (s 3H, Me Ar), 3,05 (m 1H, J = 7,0 Hz, -CH- de *i*-Pr); 6,2 (s 1H, Ar).

Acido 2-Isopropil-4-isopropiliden-2',5'-dimetil-5-oxo-2,3,4,5-tetrahidro-[2,3']bifuranil-3-carboxilico etil ester (compuesto [14], figura AI - 5): una solución de 0,6 ml (5 mmol) de diisopropilamina en 60 ml de THF bajo atmósfera de argón se trató con 3,3 ml de butil litio (1,3 M en hexano) a -78°C. La mezcla de reacción se agitó durante 5 minutos a esa temperatura. A continuación se agregó una solución de 830 mg (4 mmol) de isopropilidensuccinato de dietilo en THF (10 ml). La mezcla se calentó hasta 0°C e inmediatamente después se volvió a enfriar a -78°C. Se agregó 640 mg (3,9 mmol) de la furilcetona (compuesto [13], figura AI - 5). Se calentó la muestra lentamente hasta temperatura ambiente y se agitó durante 48 horas. La mezcla de reacción se acidificó con NH_4Cl (s.s.) hasta pH = 5 y se extrajo con

CH₂Cl₂ (3 x 25 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua, se secaron y se evaporó el solvente. El residuo se purificó por cromatografía en columna (sílica gel) empleando una mezcla de hexano/acetato de etilo (99:1) como solvente de elución, obteniéndose 400 mg (1,2 mmol) del producto (rendimiento 31 %). ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 0,89 (d^{iv}, J = 6,8 Hz, Me de isopropilo), 0,90 (d^{iv}, J = 6,8 Hz, Me de isopropilo), 0,97 (d 3H, J = 7,0 Hz, CH₃CH₂CO-), 1,87 (s 3H, Me de isopropilideno), 2,04 (m 1H, J = 6,6 Hz, -CH- de isopropilo), 2,17 (s 3H, Me de isopropilideno), 2,30 (s 3H, Me-Ar), 2,31 (s 3H, Me-Ar), 3,78 (q^v, J = 7,3 Hz, CH₃CH₂CO-), 3,87 (q^v, J = 7,0 Hz, CH₃CH₂CO-), 3,96 (s 1H, -CH- de lactona), 5,73 (s 1H, Ar).

Acido (E,Z)-α-(2,5-Dimetil-3-furilisobutiliden)-isopropilidensuccínico: (compuestos [15a,b], figura AI - 5): se disolvieron 14 mg (0,042 mmol) de la furil lactona (compuesto [14], figura AI - 5) en 30 ml de una mezcla de etanol con KOH (s.s.) (4:1). La mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 4 horas con agitación. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se diluyó con agua y se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 30 ml). La fase acuosa fue acidificada con H₂SO₄ y se extrajo con CHCl₃ (3 x 30 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con NaCl (s.s.), se secaron y se evaporó el solvente. Se obtuvieron 10 mg (0,033 mmol) de la mezcla de los diácidos (compuestos [15a,b], figura AI - 5) (rendimiento 79 %).

Anhídrido (E,Z)-α-(2,5-Dimetil-3-furilisobutiliden)-isopropilidensuccínico: 10 mg (0,033 mmol) de la mezcla de diácidos (compuesto [16a,b], figura AI - 5) se suspendieron en 10 ml de tolueno. Se agregaron 0,1 ml de anhídrido acético y se agitó a temperatura ambiente durante 24 hs. Se evaporó el solvente y se purificaron los productos por cromatografía (sílica gel) con una mezcla de AcOEt/Hexano (3:97) como solvente de elución. Se obtuvieron 2 mg (0,007 mmol) del isómero *E* de la FFU (compuesto [16b], figura AI - 5) y 3 mg (0,01 mmol) del isómero *Z* (rendimiento total 52%). Isómero *E*, ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 1,37 (s 3H), 1,89 (s 3H), 2,26 (s 3H), 2,28 (s 3H), 4,29 (m 1H, J = 6,9 Hz, -CH- de isopropilo), 5,93 (s 1H, Ar). Isómero *Z*, ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 2,06 (s 3H), 2,15 (s 3H), 2,28 (s, 3H), 2,40 (s, 3H), 2,83 (m 1H, J = 6,8 Hz, -CH- de isopropilo), 5,87 (s 1H, Ar).

7,7a-Dihidrobenzofurano (DHBF) derivado (compuesto [17], figura AI - 6): se irradió una solución del isómero *E* de la furilfulgida en CDCl₃ dentro del tubo de RMN, con una lámpara de Xe de 450 W y un sistema de filtros adecuados para aislar la región de 300 – 360 nm. Si bien la reacción de ciclación no se completó, se pudieron diferenciar correctamente las señales correspondientes al DHBF de las correspondientes al producto abierto (*E*-FFU). ¹H RMN (200 MHz, CDCl₃): δ 1,08 (s, Me en C7), 1,17

^{iv} Los dos dobletes sumados integran para 6 H.

^v Los dos cuartetos sumados integran para 2 H.

(d, $J = 7,2$ Hz, Me de *i*-Pr), 1,18 (d, $J = 7,0$ Hz, Me de *i*-Pr), 1,29 (s, Me en C7), 1,54 (s, Me en C7a), 2,12 (s, Me en C2), 2,13 (s, Me en C2), 3,31 (m 1H, $J = 7,0$ Hz, -CH- de isopropilo) ; 5,73 (s 1H, Ar).

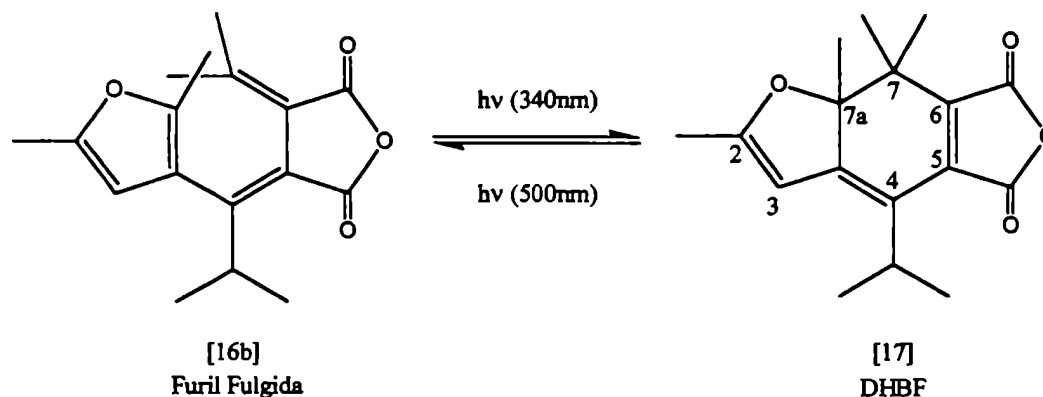


figura AI - 6: Fotoreacción de ciclación de la furil fulgida E.

¹ Improved Synthesis of Indolyl Fulgides; Craig J. Thomas, Mason A. Wolak, Robert R. Birge, and Watson J. Lees; *J. Org. Chem.*, 66, 2001, 1914-1918.

² Synthesis, Stereochemistry, and Isomerisation of α -Phenylethylidene-succinic Esters and Related Compounds; Harry G. Heller and Marck Szewczyk; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, 1483-1487.

³ Handbook of Chemistry and Physics; 82nd Edition, Ed. D. Lide, C.R.C. Press; 2001, New York.

AII - TRATAMIENTO DE LOS DATOS DE BIRREFRINGENCIA

Todos los ajustes de datos se llevaron a cabo con el programa Matlab, utilizando una rutina basada en el algoritmo de minimización *Nelder-Mead Simplex (direct search)*. A este programa se le ingresa una función escalar $f(x)$ de un vector variable (v) y un valor inicial de ese vector (v_0), y retorna un valor de v tal que sea un mínimo local de $f(x)$.

La función escalar que se minimizó en todos los casos se muestra en la ecuación AII-1.

$$\chi^2 = \sum_{i,j} [d_{ij} - a_{ij}]^2 / \sum_i \sum_j d_{ij}^2 \quad \text{ec. AII - 1}$$

Con d_{ij} los valores medidos (datos experimentales) y a_{ij} los valores ajustados.

Los datos de birrefringencia están constituidos por valores de señal eléctrica del fotodiodo en función del tiempo (t) y del ángulo del analizador (θ), $I(t,\theta)$. Estos datos se registraron de dos maneras distintas, dependiendo del tiempo de relajación del sistema (ver sección II.3.6). Es decir que se puede distinguir entre sistemas "rápidos" y "lentos". En ambos casos, se generó la matriz de datos $I(t,\theta)$ (ecuación AII - 2), ya sea agrupando los datos de $I(t)$ para cada θ fijo en columnas (cinéticas rápidas) o agrupando los datos de $I(\theta)$ a t fijo en filas (cinéticas lentas). Dos vectores adicionales definen esta matriz: el vector columna t de dimensión ($n \times 1$) y el vector fila θ de dimensión ($1 \times m$). Estos vectores representan el número de puntos registrados en una corrida en función del tiempo (n) y la cantidad de decaimientos medidos a diferentes ángulos fijos en función del tiempo en los experimentos rápidos (m). En los experimentos lentos, n es el número de elipses medidas a un tiempo después del pulso de luz, cada una compuesta de m ángulos distintos. De esta manera queda siempre definida la matriz "datos" o $I(t,\theta)$ de dimensión ($m \times n$). Mientras que m normalmente vale 12, n varía entre 500 y 1000 en los experimentos rápidos y del orden de 10 a 15 en los experimentos lentos.

$$I(t, \theta) = \begin{pmatrix} I(t_1, \theta_1) & I(t_1, \theta_2) & \dots & I(t_1, \theta_m) \\ I(t_2, \theta_1) & I(t_2, \theta_2) & \dots & I(t_2, \theta_m) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ I(t_n, \theta_1) & I(t_n, \theta_2) & \dots & I(t_n, \theta_m) \end{pmatrix} \quad \text{ec. AII - 2}$$

De acuerdo con la teoría expuesta en la sección II.3.6, la muestra se comporta como un retardador ideal que desfasa una de las dos componentes de la luz polarizada con respecto a la otra en una cantidad δ , directamente proporcional a la birrefringencia. La luz de análisis no es absorbida ni dispersada. El desfasaje producido por la muestra cambia abruptamente luego de fotoisomerizar una cantidad de la sonda, recuperando el estado inicial (previo al pulso de luz) con un tiempo de relajación característico. Por lo tanto se busca relacionar $I(t,\theta)$ con distintos modelos cinéticos para explicar el comportamiento transiente de δ .

La elipse de polarización está descripta por la ecuación AII - 3, idéntica a la ecuación II - 5.

$$I(\theta) = (a^2 - b^2) \cos^2(\theta - \Psi) + b^2 \quad \text{ec. AII - 3}$$

Si bien $I(\theta)$ es la intensidad de luz transmitida, se utilizó directamente la señal del diodo detector¹, el cual es directamente proporcional a $I(\theta)$.

Los datos fueron ajustados por dos procedimientos independientes. En el primero se utilizó la ecuación AII - 3 escribiendo $(a^2 - b^2)$, b^2 y Ψ en función de $\delta(t)$ y minimizando para los parámetros de la expresión cinética de $\delta(t)$, por ejemplo de acuerdo con alguna de las ecuaciones II - 12 o II - 13. Las expresiones que relacionan los parámetros de la elipse con el retardo óptico son las siguientes:

$$\begin{aligned} (a^2 - b^2) &= A_0^2 \left[1 - \sin^2(2\beta) \sin^2(\delta) \right]^{1/2} \\ b^2 &= \frac{A_0^2}{2} \left\{ 1 - \left[1 - \sin^2(2\beta) \sin^2(\delta) \right]^{1/2} \right\} \\ \Psi &= \frac{1}{2} \arctg[\operatorname{tg}(2\beta) \cos(\delta)] \end{aligned} \quad \text{ec. AII - 4a,b,c}$$

donde a , b , β , Ψ y δ fueron definidos anteriormente y A_0^2 es la intensidad total de luz incidente, la cual se conserva suponiendo que la muestra se comporta como un retardador ideal. De esta forma se tiene que:

$$A_0^2 = a^2 + b^2 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \quad \text{ec. AII - 5}$$

A_0^2 se puede medir para la muestra antes de isomerizar o a tiempo infinito después del pulso de luz.

A partir de las ecuaciones AII - 4, se genera la matriz de ajuste con A_0 y β como datos y los parámetros de la dependencia temporal de δ como los parámetros a ajustar (por ejemplo $\Delta\delta_0$, τ , y δ_{00}). En este caso la matriz "ajuste" se construye calculando cada componente de acuerdo a la ecuación AII - 3, donde las expresiones de $(a^2 - b^2)$, b^2 y Ψ están dadas por las ecuaciones AII - 4.

$$I(n, m) = \left[a^2(\delta(t_n)) - b^2(\delta(t_n)) \right] \cos^2[\theta_m - \psi(\delta(t_n))] + b^2(\delta(t_n)) \quad \text{ec. AII - 6}$$

En la práctica además de ajustar los parámetros del retardo óptico se ajustó un parámetro más el cual podía ser A_0^2 o β .

Este grado de libertad adicional que se dio al ajuste fue necesario debido a la dependencia trigonométrica de las ecuaciones. El valor de β , por ejemplo, impone un límite a la inclinación de la elipse. Si el valor real posee una desviación de 0,5 o 1° con respecto al utilizado como parámetro, las

¹ La señal medida en todos los casos fue el voltaje de caída en una resistencia acoplada al diodo detector del arreglo de medición de la figura II - 8.

ecuaciones pueden no permitir llegar a ese valor y el ajuste se falsea. Adicionalmente, las funciones trigonométricas son muy sensibles a pequeñas variaciones de los parámetros cerca de sus puntos singulares y en ocasiones, cambios de medio grado producen divergencia en los ajustes. En todos los casos se verificó que los valores obtenidos para este parámetro eran muy cercanos al valor medido (i.e. β oscilaba típicamente en $\pm 0,3 - 0,5^\circ$ que es la incerteza en la medición directa de β o el error en fijar la verticalidad de la cubeta). Como estos márgenes de error son compatibles con los errores experimentales en la determinación de los ángulos, se adoptó el criterio de dejar flotar algún parámetro adicional y verificar que su valor estuviera dentro de lo esperado por el diseño del experimento.

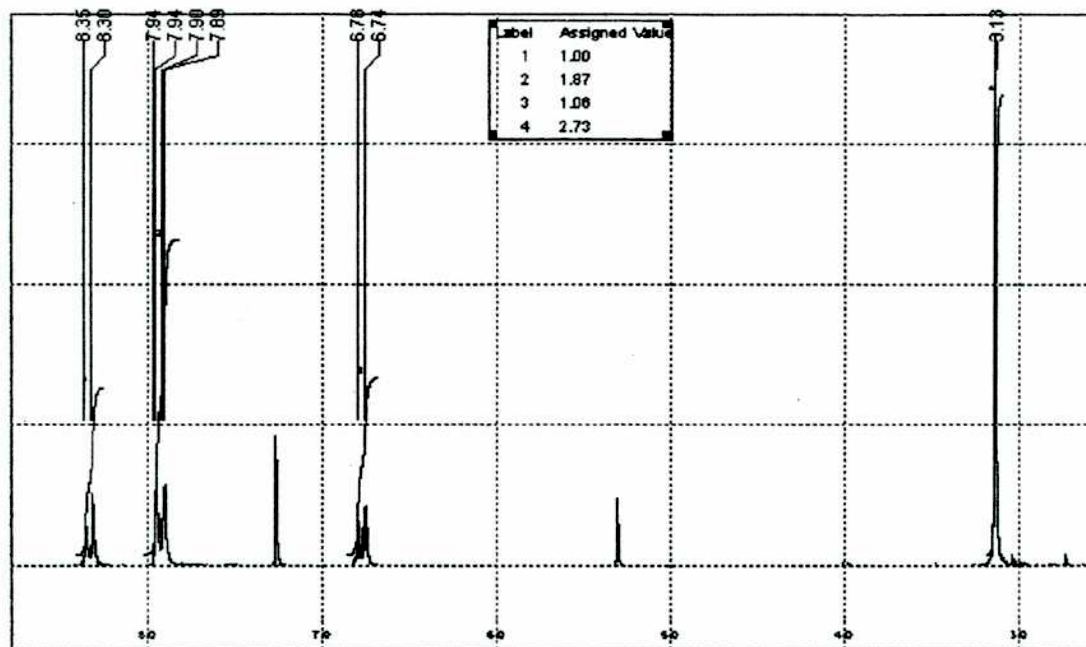
El segundo procedimiento consiste en realizar dos ajustes sucesivos. En el primer ajuste, la matriz "datos" es un vector fila, correspondiente a cada fila de $I(t, \theta)$: intensidad en función de θ a tiempo fijo, de dimensión $1 \times m$. Estos datos se ajustan, con θ como variable, por la ley de Malus (ecuación AII - 3), obteniendo tres parámetros de ajuste a cada tiempo a , b y Ψ . Del ajuste sucesivo de cada columna se obtiene una matriz con los tres parámetros que caracterizan la elipse de polarización en función del tiempo, una matriz de dimensión $n \times 3$. La segunda parte, consiste en ajustar los parámetros de la elipse en función del tiempo por algún modelo cinético para la expresión de $\delta(t)$. Dado que el conjunto a , b y Ψ es equivalente a $\text{tg}(2\Psi)$ y $\text{sen}(2\chi)$ de acuerdo con las ecuaciones AII - 4 y AII - 7 (idéntica a la ecuación II - 10), la matriz "datos" de este segundo ajuste, por simplicidad, es la expresada en la ecuación AII - 8.

$$\text{tg}(\chi) = \frac{\pm b}{a} \quad \text{ec. AII - 7}$$

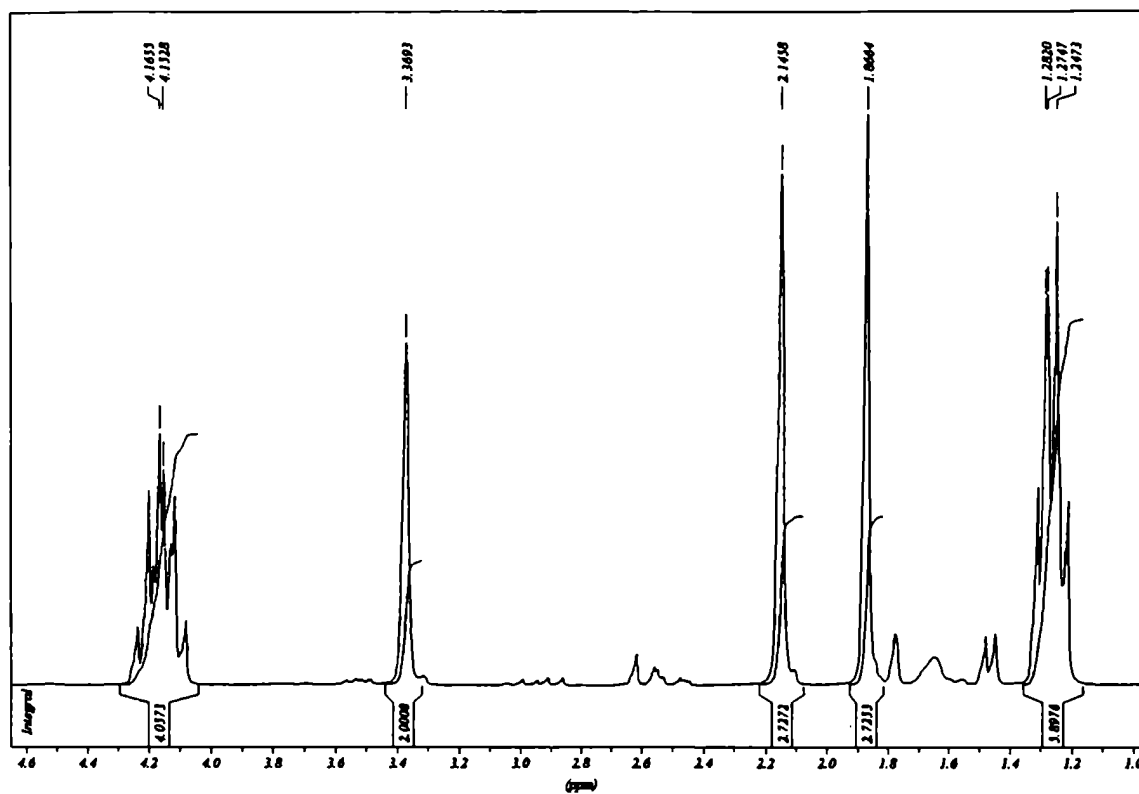
$$\text{datos}(t) = \begin{pmatrix} \text{tg}(2\Psi(t_1)) & \text{sen}(2\chi(t_1)) \\ \text{tg}(2\Psi(t_2)) & \text{sen}(2\chi(t_2)) \\ \vdots & \vdots \\ \text{tg}(2\Psi(t_n)) & \text{sen}(2\chi(t_n)) \end{pmatrix} \quad \text{ec. AII - 8}$$

La matriz "ajuste" de este segundo proceso, también de dimensión $n \times 2$ (ecuación AII - 9), proviene de las relaciones de las ecuaciones II - 11b,c que relacionan la elipse con el retardo óptico. Por las mismas razones expresadas mas arriba, también se deja flotar un parámetro más, ya sea A_0^2 o β .

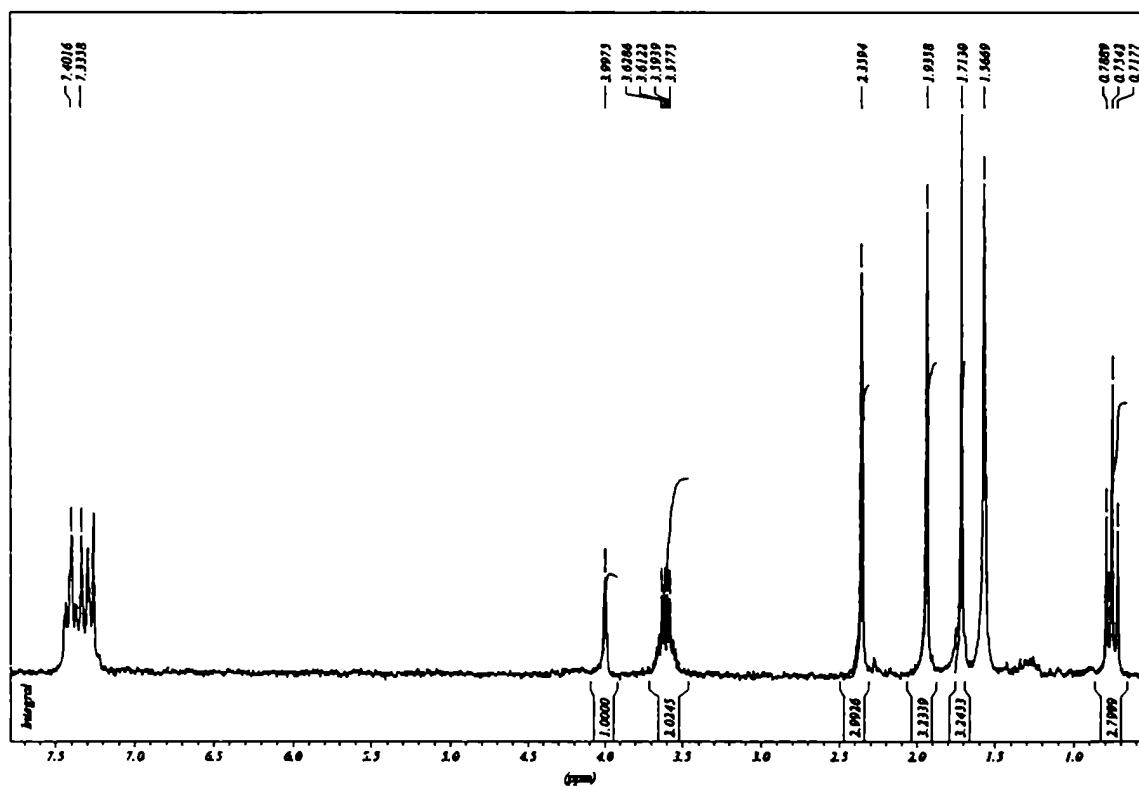
$$\text{ajuste}(t) = \begin{pmatrix} \text{tg}(2\beta)\cos(\delta(t_1)) & \text{sen}(2\beta)\text{sen}(\delta(t_1)) \\ \text{tg}(2\beta)\cos(\delta(t_2)) & \text{sen}(2\beta)\text{sen}(\delta(t_2)) \\ \vdots & \vdots \\ \text{tg}(2\beta)\cos(\delta(t_n)) & \text{sen}(2\beta)\text{sen}(\delta(t_n)) \end{pmatrix} \quad \text{ec. AII - 9}$$

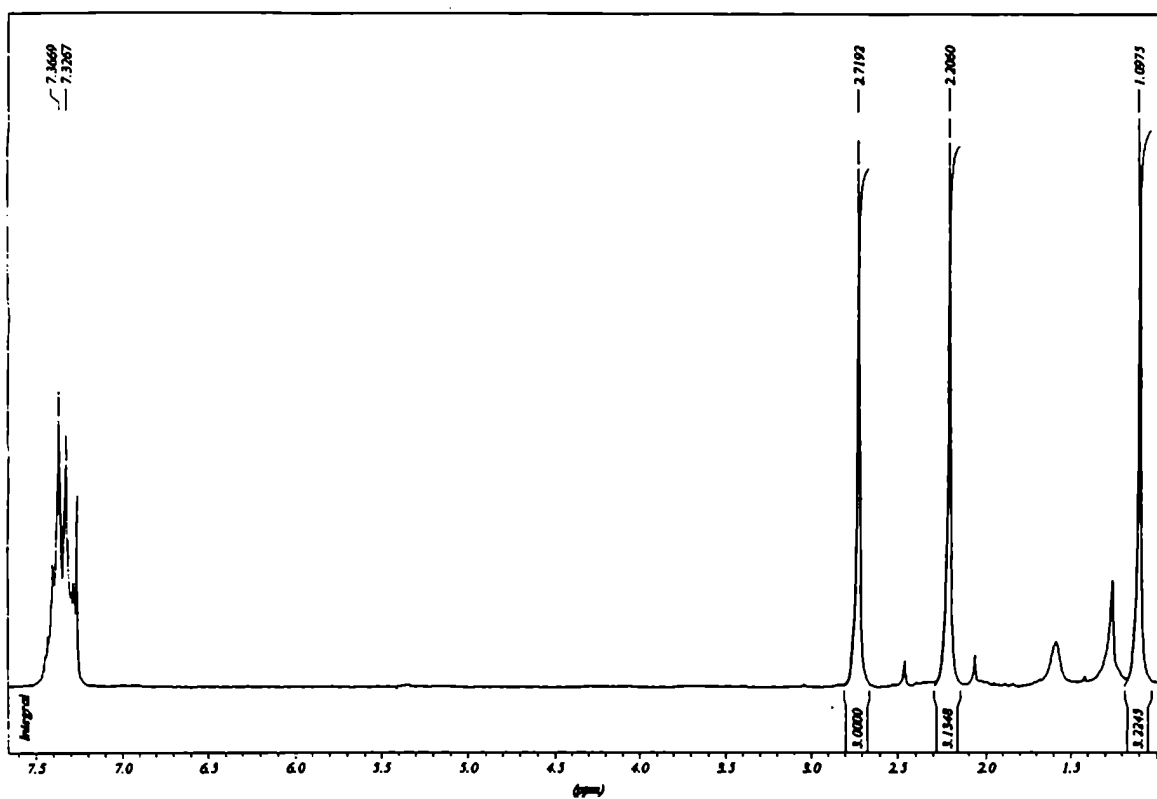
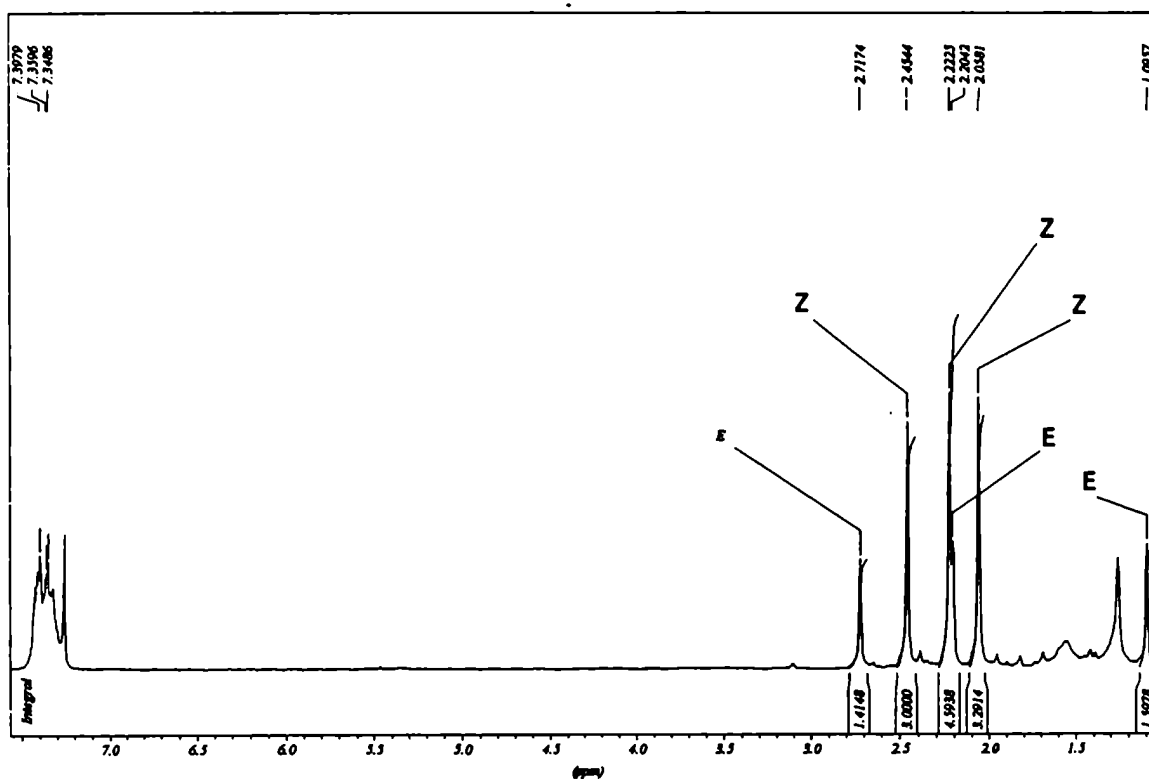
AIII - ESPECTROS DE ^1H -RMN*AIII.1 - 4-dimetilamino-4'-nitroazobenceno (nitro-DAB)*

AIII.2 - Isopropilidensuccinato de dietilo (compuesto [4], AI2)

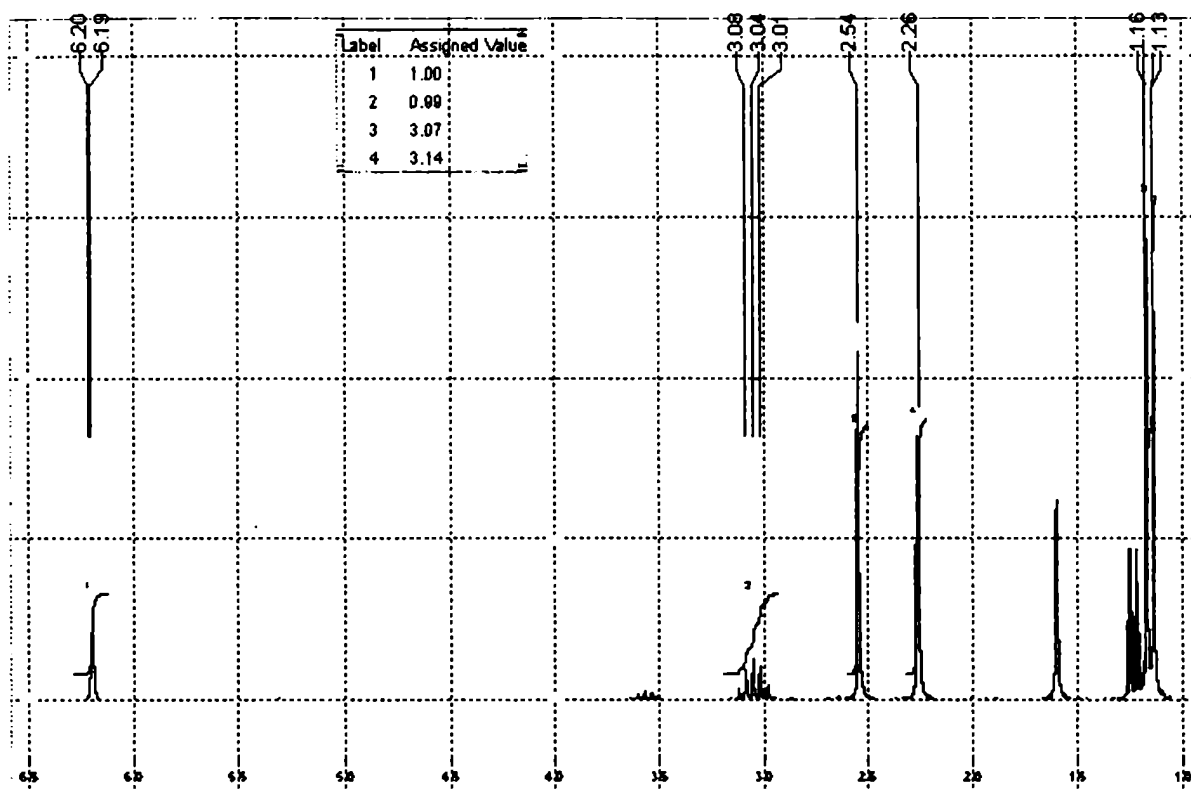


AIII.3 - Acido 4-Isopropiliden-2-metil-5-oxo-2-fenil-tetrahidrofurano-3-carboxilico etil éster (compuesto [6], AI2)

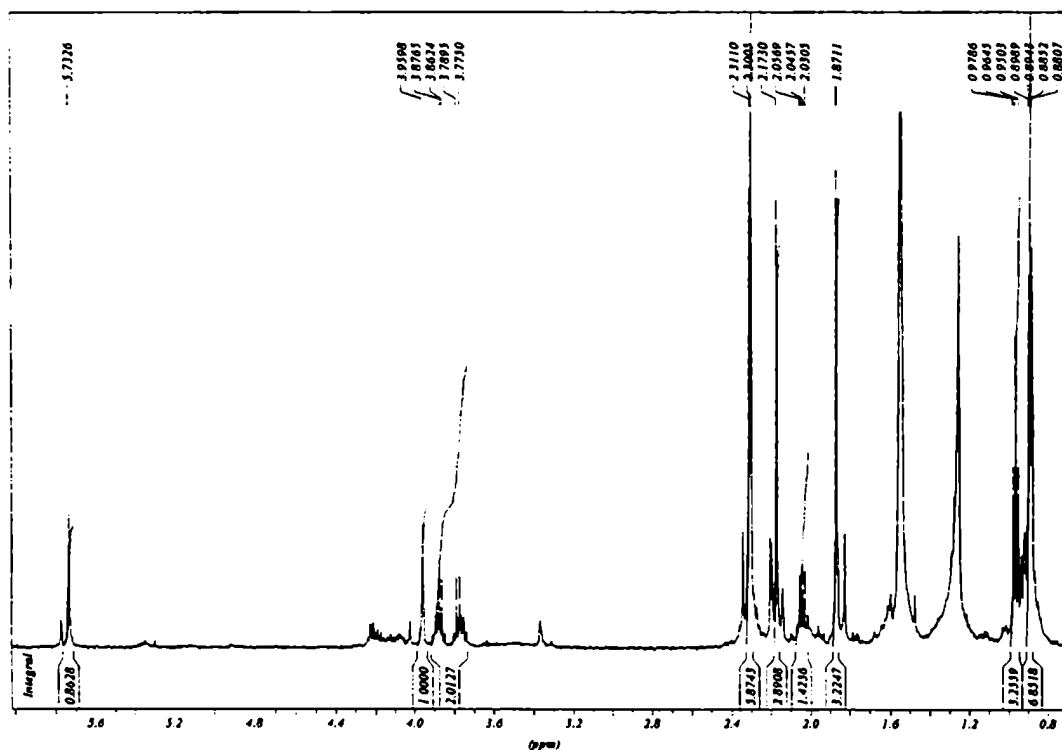


AIII.4 - Anhídrido (E)-isopropiliden-(α -feniletiliden)succínico:AIII.5 - Anhídrido isopropiliden-(α -feniletiliden)succínico (Mecla E-Z):

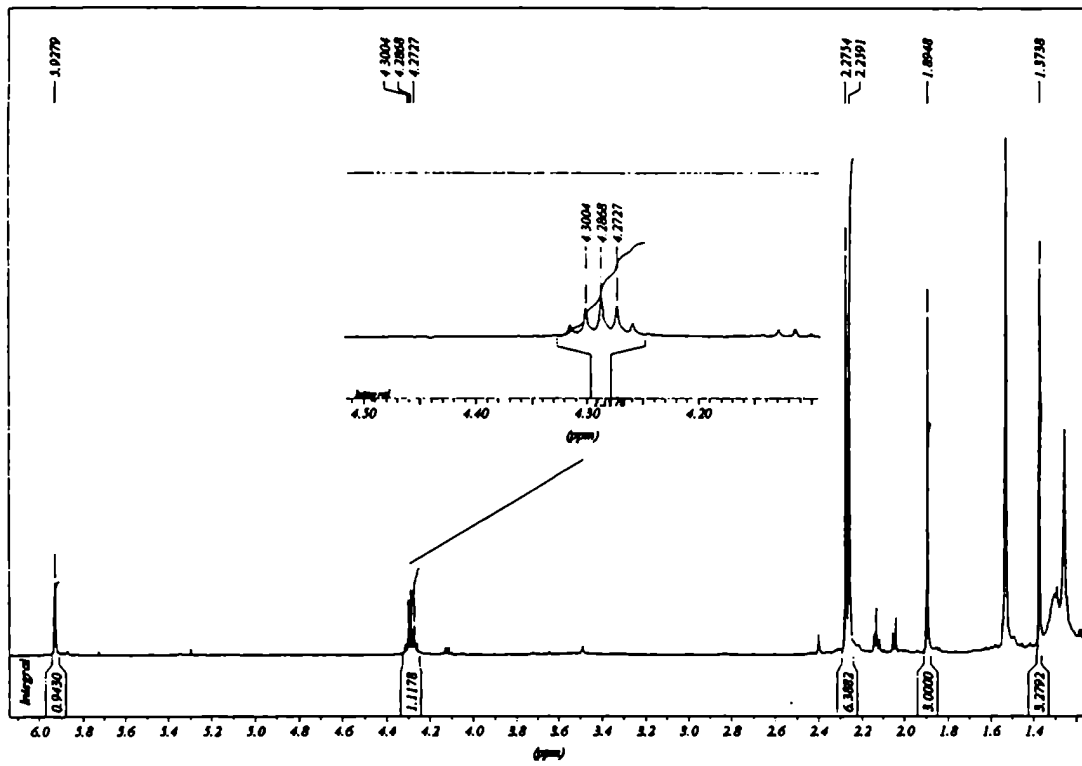
AIII.6 - 1-(2,5-dimetil-3-furanyl)-2-metil-1-Propanona (compuesto [13], AI5):



AIII.7 - Acido 2-Isopropil-4-isopropiliden-2',5'-dimetil-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-[2,3']bifuranyl-3-carboxilico etil ester (compuesto [14], AI5):



AIII.8 - Anhidrido (E)- α -(2,5-Dimetil-3-furilisobutiliden)-isopropilidensuccínico



AIII.9 - Anhidrido (Z)- α -(2,5-Dimetil-3-furilisobutiliden)-isopropilidensuccínico:

