

Organizaciones supramoleculares de estructuras tipo “*bent-core*” quirales: Preparación y caracterización

Ana María Bermejo Sanz

Directora: María Blanca Ros Latienda

Trabajo Fin de Máster

MÁSTER EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y QUÍMICA MOLECULAR

Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros

Departamento de Química Orgánica

Universidad de Zaragoza

Curso 2014/2015



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



Instituto de Ciencia
de Materiales de Aragón



LISTADO DE ACRÓNIMOS

AcOEt	Acetato de etilo.
APT	<i>Attached proton test.</i>
bis-MPA	Ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico.
CC	Cromatografía en columna.
CCF	Cromatografía en capa fina.
Chol	Mesofase colestérica.
COSY	<i>Correlation spectroscopy.</i>
Cr	Fase sólida cristalina.
d	Doblete.
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida.
DCU	N-N'-diciclohexilurea.
DMSO-d ⁶	Dimetilsulfóxido deuterado.
DPTS	p-toluensulfonato de N,N-dimetilaminopiridinio.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
Eq	Equivalente.
Hex	Hexano.
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence.</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence.</i>
I	Líquido isótropo.
IR	Espectroscopía infrarroja.
m	Multiplete.
M	Mesofase
MALDI	<i>Matrix-Assisted Lased Desorption/Ionization.</i>
MOP	Microscopio óptico con luz polarizada.
N	Mesofase nemática.
PPI-1G	Polipropilenimina de 1ª Generación.
q	Quintuplete.
Rdto.	Rendimiento.
Rf	Desplazamiento relativo en CCF.
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
s	Singlete.
SmA	Mesofase esmética A.
SmC	Mesofase esmética C.
SmCP	Mesofase esmética C polar.
t	Triplete.
T	Temperatura.
ta	Temperatura ambiente.
TEG	Tetraetilenglicol.
TGA	Análisis termogravimétrico.
THF	Tetrahidrofurano.

UV-Vis

Ultravioleta-visible.

¹H-RMN

Resonancia magnética nuclear de protón.

¹³C-RMN

Resonancia magnética nuclear de carbono.

δ

Desplazamiento químico.

ÍNDICE

Página

1. Introducción	1
2. Objetivos generales	6
3. Planteamiento de trabajo	
3.1 Síntesis y caracterización de los ácidos tipo “ <i>bent-core</i> ”	6
3.2 Síntesis y caracterización de los compuestos dendríticos anfífilos tipo “ <i>bent-core</i> ”	6
3.3 Preparación y caracterización de los agregados supramoleculares de compuestos dendríticos anfífilos en diferentes disolventes	7
4. Aspectos sintéticos: Esquemas de síntesis	8
5. Resultados y discusión	
5.1 Síntesis y caracterización estructural básica	
5.1.1 Ácidos tipo “ <i>bent-core</i> ”	11
5.1.2 Dendrones oxietilénicos tipo “ <i>bent-core</i> ”	12
5.1.3 Dendrímero iónico tipo “ <i>bent-core</i> ”	14
5.2 Estudio de las propiedades térmicas y mesógenas.	
5.2.1 Compuestos tipo “ <i>bent-core</i> ” e intermedios sintéticos	16
5.2.2 Dendrones oxietilénicos tipo “ <i>bent-core</i> ”	19
5.2.3 Dendrímero iónico tipo “ <i>bent-core</i> ”	19
5.3 Agregados supramoleculares	
5.3.1 Preparación de los agregados supramoleculares	20
5.3.2 Estudio de los agregados supramoleculares de dendrones oxietilénicos tipo “ <i>bent-core</i> ” en dodecano	21
5.3.3 Estudio de los agregados supramoleculares del dendrímero iónico tipo “ <i>bent-core</i> ” en agua	22
6. Conclusiones	25
Anexos	
A.1 Métodos sintéticos y parte experimental	
A.2 Espectros (FTIR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN)	
A.3 Técnicas experimentales e instrumentos	
A.4 Termogramas de DSC	
A.5 Texturas cristal líquido por microscopía óptica	

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha estado financiada por el proyecto MAT2012-38538-CO3-01 y el Gobierno de Aragón (Grupo Cristales líquidos y Polímeros - E04) y realizada con técnicas del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza y diferentes servicios del CEQMA (Universidad de Zaragoza-CSIC). Agradezco al Programa PI2 del IUI Mixto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA) (proyecto Materiales orgánicos nanoestructurados para electrónica supramolecular) por la financiación de mi contrato N4 a tiempo parcial.

1. INTRODUCCIÓN

La **química supramolecular** es el área de la química encargada de estudiar los sistemas químicos generados a partir de moléculas más o menos sencillas, que interactúan entre ellas mediante fuerzas intermoleculares no covalentes, como los enlaces de hidrógeno, la coordinación de metales, las interacciones solvofóbicas, las fuerzas de Van der Waals, las interacciones π - π o los efectos electrostáticos.

Estos sistemas supramoleculares se inducen debido a que las moléculas individuales presentan átomos y enlaces adecuados, que las dota de la capacidad de reconocerse molecularmente, autoensamblarse, autoorganizarse e incluso evolucionar respecto a determinados factores como pueden ser la temperatura, el pH, la luz, campos eléctricos externos, etc. Cabe destacar, que aunque estos sistemas se forman por interacciones espontáneas y en general débiles, al combinarse un gran número de ellas el sistema químico es estable encontrándose en equilibrio dinámico.

Por lo tanto, la química supramolecular es capaz de generar diversas estructuras funcionales entre las que se pueden citar, los ácidos nucleicos, las membranas, las micelas, los geles o los cristales líquidos.

Los **cristales líquidos** abarcan un espacio propio dentro del área de Ciencia de Materiales y de la Química Supramolecular. Un cristal líquido o mesofase, es un estado de la materia intermedio entre el sólido y el líquido, de modo que combina características de ambos, como la anisotropía de propiedades y la fluidez, respectivamente. Esta combinación les hace unos excelentes materiales funcionales, destacando dentro de su amplio rango de aplicaciones los dispositivos de visualización. Los cristales líquidos se pueden clasificar en dos tipos en función de cómo se origina la mesofase; los termótropos, cuando la fase cristal líquido aparece en función de la temperatura, o los liótropos, cuando el mesomorfismo es debido al efecto de un disolvente.

Los cristales líquidos termótropos se han clasificado en función de la forma de sus moléculas; como calamíticos, cuando tienen forma de varilla, o discóticos, cuando sus moléculas tienen forma de disco. Dentro de estos dos tipos hay diferentes mesofases, según como se organicen las moléculas (*Figura 1.1-A y B*).

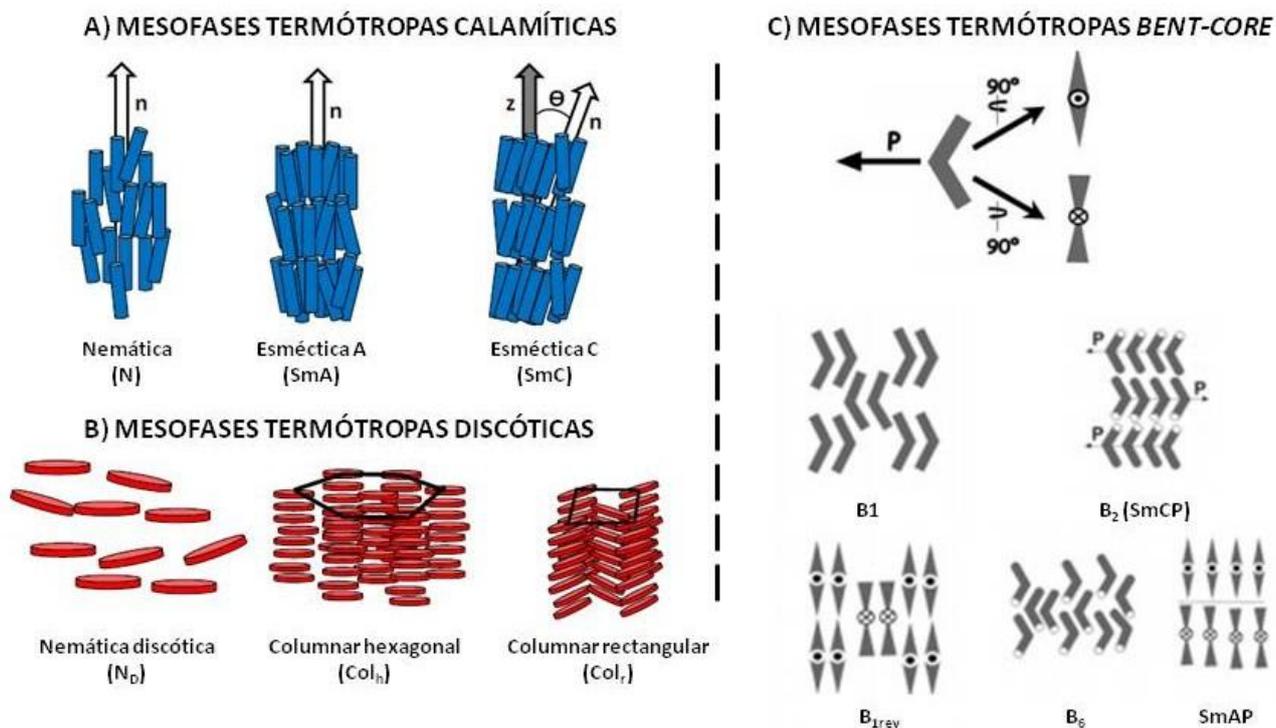


Figura 1.1 A) Representación esquemática de algunas mesofases termótropas calamíticas. B) Representación esquemática de algunas mesofases termótropas discóticas. C) Representación esquemática de algunas mesofases termótropas tipo "bent-core".¹

En 1996 se incluyó a esta clasificación un nuevo tipo, los **crisales líquidos tipo "bent-core"** (Figura 1.1-C). Su nombre se debe a la geometría angular tan marcada que presentan sus moléculas. La estructura base de estas presenta un núcleo angular central y dos estructuras laterales. Estas últimas, están formadas por una parte rígida, normalmente compuesta por anillos aromáticos, y otra parte flexible, constituida por cadenas.

El aspecto más reseñable de estos crisales líquidos tipo "bent-core", es que presentan un empaquetamiento molecular muy compacto, lo que provoca un impedimento de giro libre de la molécula sobre su eje largo, dando lugar a fases polares, con propiedades tan atractivas como la polarización macroscópica neta o la quiralidad supramolecular, aunque las moléculas no sean quirales. Esto ha suscitado gran interés, ya que constituyen una nueva alternativa para generar materiales con propiedades físicas dentro del campo de la óptica no lineal, piezoelectricidad, ferroelectricidad, etc¹.

Una de las mesofases tipo "bent-core" más compleja es la denominada B4 (formada por nanofilamentos helicoidales), con quiralidad supramolecular. En esta fase los compuestos son capaces de mezclarse con otros materiales formando composites nanoestructurados, considerándose en la actualidad de gran interés para el desarrollo de materiales funcionales. En la

¹ M.B. Ros, et al, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 5093-5098 y *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2919-2926.

Figura 1.2 se muestra uno de los últimos compuestos publicados que inducen esta mesofase y algunas de las características observadas mediante microscopías.



Figura 1.2 Imágenes de MOP y TEM de una mesofase B4 de la molécula con $n:9$ de la serie homóloga cuya estructura general se muestra en el lado izquierdo de la imagen^{2, a}. Transiciones de fase del compuesto con $n:9$ T(°C) [ΔH (KJ/mol)].

Recientemente, en el grupo *Cristales líquidos y Polímeros* se ha podido demostrar que esta capacidad de las moléculas tipo “bent-core” de autoorganizarse no solo permite obtener mesofases de interés, si no también **agregados supramoleculares** en presencia de un disolvente, cuando la relación estructural hidrófoba/hidrófila es adecuada^{3,4}. Los agregados supramoleculares son estructuras con morfologías y dimensiones variadas, como por ejemplo vesículas, micelas, nanotubos, nanoesferas, etc. que se forman debido a distintas interacciones no covalentes entre un disolvente y el soluto. Este tipo de sistemas son la base de muchas estructuras biológicas y en los últimos años se ha centrado la atención en ellos como estrategias de desarrollo de materiales con aplicaciones muy variadas, tanto como biomateriales, como materiales funcionales, en particular en la escala nanoscópica.

Las estructuras sintéticas más utilizadas para crear agregados supramoleculares son moléculas anfífilas, ya que presentan una parte hidrófila y otra hidrófoba. Estas moléculas son capaces de organizarse en presencia de un disolvente como el agua, de forma que la parte hidrófoba se aleje lo máximo posible del disolvente; a través del efecto *solvofóbico*.

² E. Tsai, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 5254–5257.

³ M. Cano, A. Sánchez-Ferrer, J.L. Serrano, N. Gimeno, M.B. Ros, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 43, 13449–13453.

⁴ Tesis Doctoral de Miguel Cano Escario: *Organizaciones supramoleculares de compuestos con estructura “tipo banana”*: Preparación y Caracterización. **2013**.

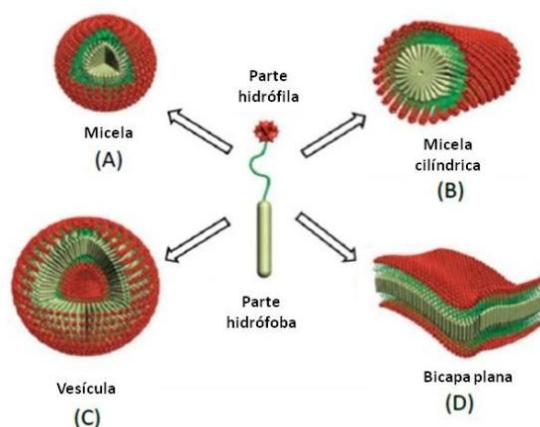


Figura 1.3 Representación de diferentes morfologías de agregados supramoleculares de una molécula anfifila.⁵

En estudios anteriores de moléculas tipo “*bent-core*”^{3,4} se trabajó con dos tipos de arquitecturas anfífilas de tipo dendrítico; moléculas iónicas y derivados oxietilénicos. En el primer caso, los resultados más interesantes se obtuvieron con el **dendrímtero iónico PPI-BF-4-8** (Figura 1.4-A), que mostró que es capaz de autoorganizarse en agua^{3,4}, dando lugar a estructuras fibrilares torsionadas, nanotubos, etc. (Figura 1.4-B).

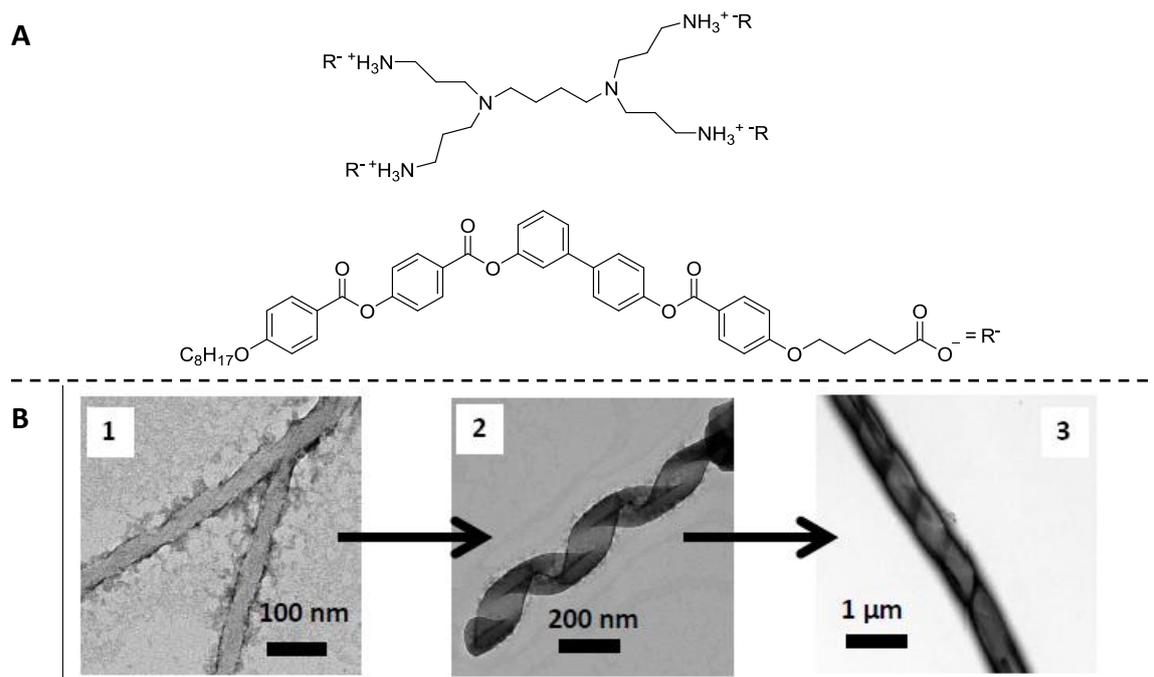


Figura 1.4 A) Representación de la estructura química del dendrímtero iónico PPI-BF-4-8. B) Imágenes de TEM de los agregados formados en agua por las moléculas PPI-BF-4-8⁴. 1) Nanofibras torsionadas, 2) Nanocintas helicoidales y 3) Nanotubos.

Las imágenes de TEM revelaron que las estructuras tubulares se forman mediante el incremento gradual de la proporción de agua. Es decir, primero se forman nanofibras torsionadas (Figura 1.4-B-1) que con las sucesivas adiciones de agua van aumentando en número y se asocian,

⁵ Y.S. Lee, Molecular Self-Assembly in Solution I: Micelles. In *Self-Assembly and Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2007; pp 47-73.

convirtiéndose en nanocintas helicoidales (Figura 1.4-B-2). Por último, estas nanocintas se enrollan formando nanotubos (Figura 1.4-B-3). Debido a la naturaleza aquiral de este dendrímero iónico tanto las nanocintas helicoidales como las nanofibras torsionadas que se han encontrado son tanto levóginas como dextróginas.

En relación con los **derivados oxietilénicos tipo "bent-core"** estudiados, este tipo de moléculas presentan un bloque hidrófilo (derivado de etilenglicol) y otro hidrófobo (la estructura "bent-core") como se muestra en la Figura 1.5-A. Uno de los compuestos más interesantes de esta serie fue el producto **TEG-BF-4-8**, ya que además de presentar una mesofase termótropa tipo "bent-core", es capaz de formar agregados supramoleculares tanto en agua como en dodecano con diferentes morfologías⁴ (Figura 1.5-B y C). En agua forma nanoesferas mientras que en dodecano nanotubos.

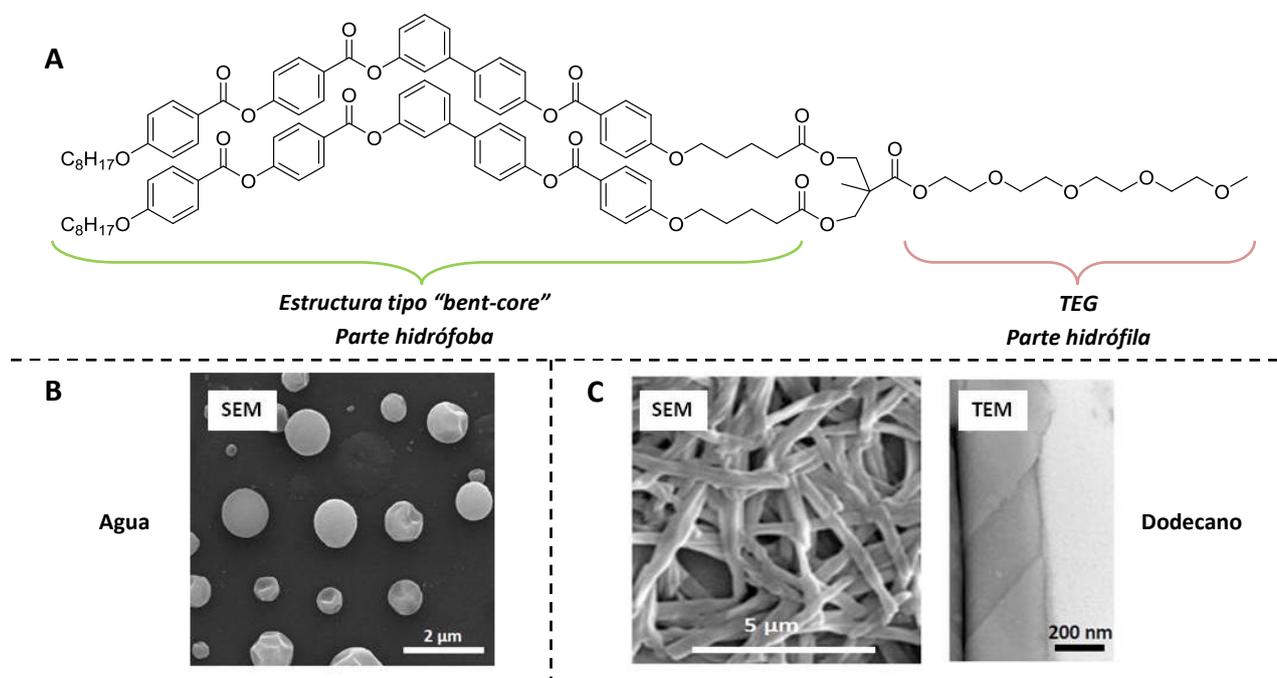


Figura 1.5 A) Representación de la estructura química del derivado oxietilénico TEG-BF-4-8. B) Imágenes de SEM de sus agregados formados en agua⁴. C) Imágenes de SEM y TEM de los agregados formados en dodecano⁴.

En ambos tipos de compuestos, iónicos y oxietilénicos, se ha podido comprobar que los agregados previos a la formación de los nanotubos, han sido nanocintas con helicidad supramolecular.

Estos antecedentes han dado lugar al trabajo desarrollado y que se va a explicar en esta memoria.

2. OBJETIVOS GENERALES

Los objetivos generales del proyecto en el que se enmarca este Trabajo Fin de Máster son:

- Ampliar el estudio estructura molecular – agregados supramoleculares de moléculas tipo “*bent-core*” anfífilas en diferentes disolventes.
- Controlar la helicidad supramolecular de los agregados.

3. PLANTEAMIENTO DE TRABAJO

Para conseguir estos objetivos, el trabajo planteado ha sido:

3.1 Síntesis y caracterización de tres ácidos tipo “*bent-core*”

Considerando los antecedentes expuestos en la introducción, se ha planteado disponer de tres ácidos tipo “*bent-core*”. Por un lado **BF-4-8** y **BF-4-8***, que se diferencian en la cadena alifática externa, siendo aquiral en **BF-4-8** y quiral en **BF-4-8*** (Figura 3.1-A y B). Por otro, un nuevo ácido “*bent-core*” aquiral **BY-4-10** (Figura 3.1-C), en el que una de sus estructuras laterales incluye un bifenilo, aportando mayor rigidez estructural y en la línea de las moléculas descritas que presentan una fuerte tendencia a inducir nanofilamentos helicoidales (mesofase B4)².

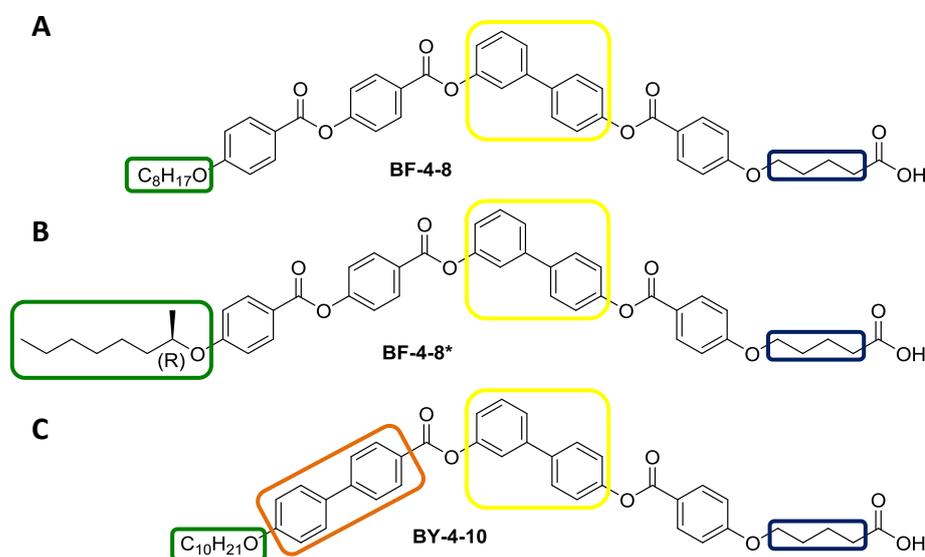


Figura 3.1. Estructuras químicas de los ácidos tipo “*bent-core*”: A) BF-4-8, B) BF-4-8* y C) BY-4-10. Amarillo: núcleo angular, azul: espaciador alifático, verde: cadenas alifáticas externas y naranja: estructura lateral bifenilo.

3.2 Síntesis y caracterización de los compuestos dendríticos anfífilos tipo “*bent-core*”

Con los ácidos **BF-4-8** y **BF-4-8*** se ha planteado preparar los dendrones anfífilos **TEG-BF-4-8** y **TEG-BF-4-8*** respectivamente (Figura 3.2-A y B), que se caracterizan por ser dendrones de primera generación de bis-MPA, y presentar como parte hidrófila una cadena de TEG. Mientras que con el

ácido **BY-4-10** se planteó la síntesis del dendrímero iónico **PPI-BY-4-10** derivado de la primera generación de la polipropilenimina (PPI-1G) (*Figura 3.2-C*).

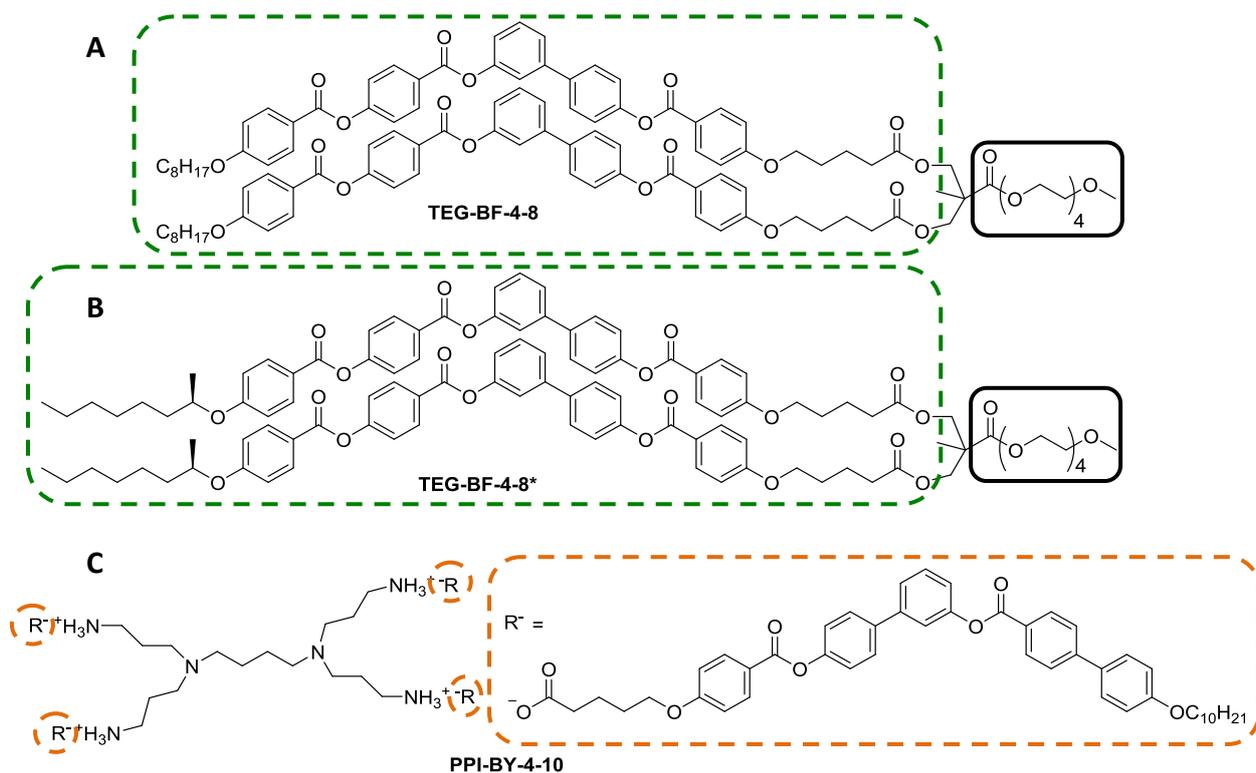


Figura 3.2 Estructuras químicas de los compuestos dendríticos anfífilos de tipo "bent-core" estudiados. A) TEG-BF-4-8, B) TEG-BF-4-8* y C) PPI-BY-4-10.

3.3 Preparación y caracterización de los agregados supramoleculares de compuestos dendríticos anfífilos en diferentes disolventes

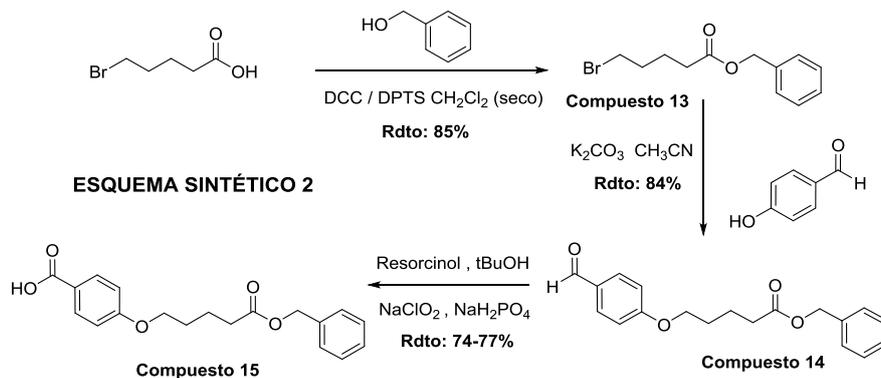
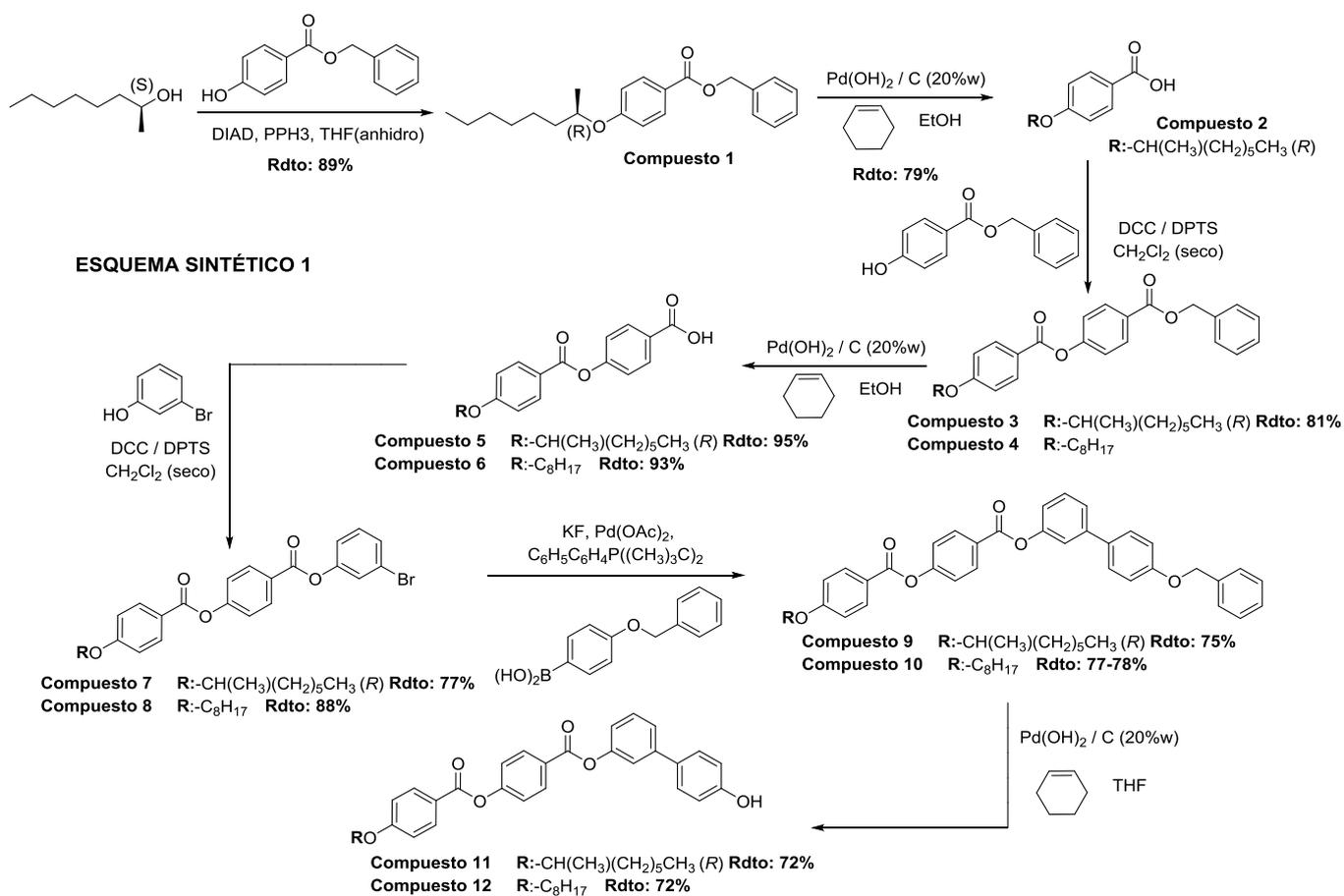
Se ha planteado preparar los agregados supramoleculares del **TEG-BF-4-8*** en agua y en dodecano y compararlos con los del componente aquiral **TEG-BF-4-8** estudiado en el grupo⁴, con el fin de analizar cómo afecta la presencia de un centro quiral en la morfología de los agregados supramoleculares, intentando conseguir un control sobre la helicidad supramolecular.

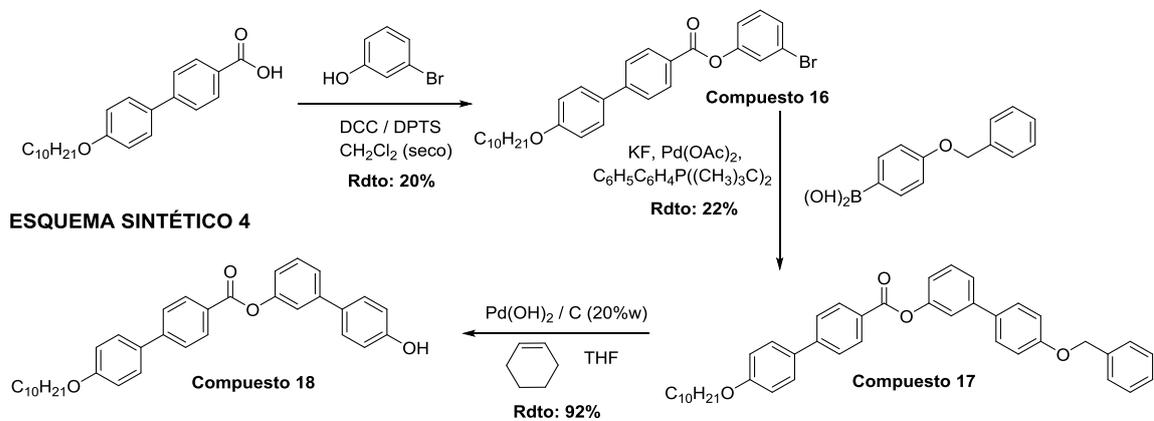
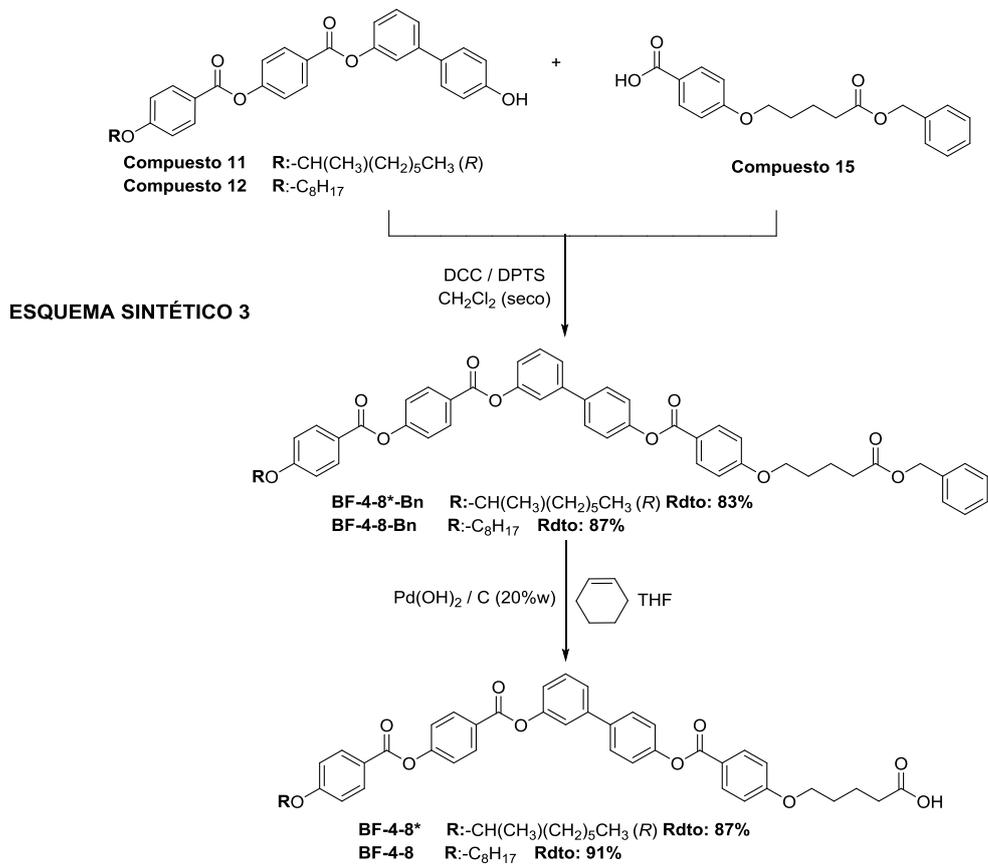
Además, se ha planteado la preparación de los agregados supramoleculares del dendrímero iónico **PPI-BY-4-10** en agua, con el fin de estudiar tanto su morfología como sus características estructurales, y compararlas con lo observado para el dendrímero iónico **PPI-BF-4-8**, preparado anteriormente⁴.

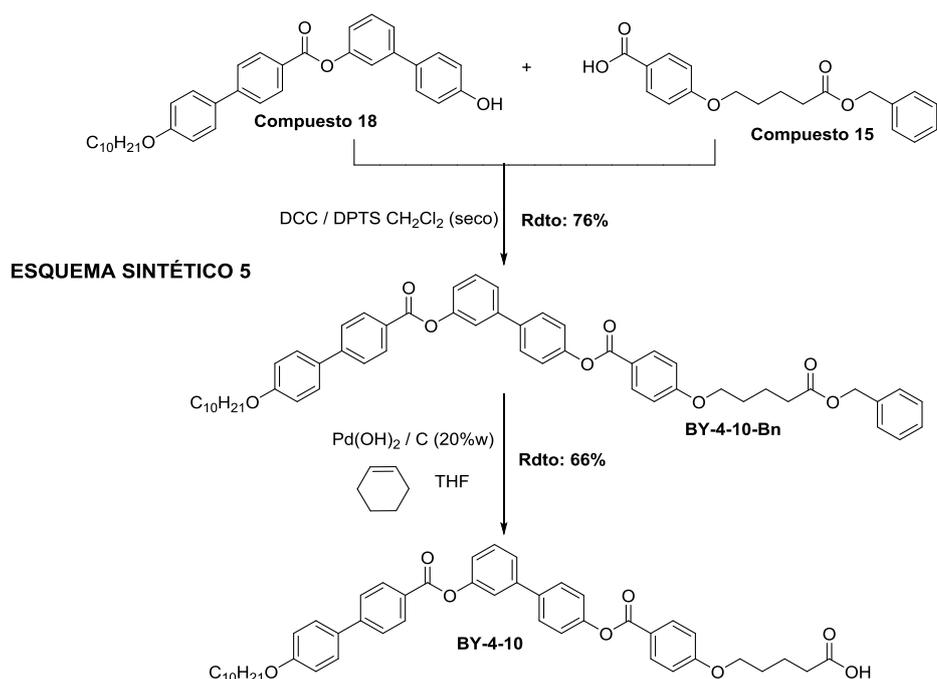
4. ASPECTOS SINTÉTICOS: ESQUEMAS DE SÍNTESIS

En este apartado se incluyen las rutas sintéticas diseñadas para obtener los productos planteados. Los detalles así como la caracterización de todos los compuestos se encuentran en *Anexos: Métodos operativos y parte experimental (A1)*.

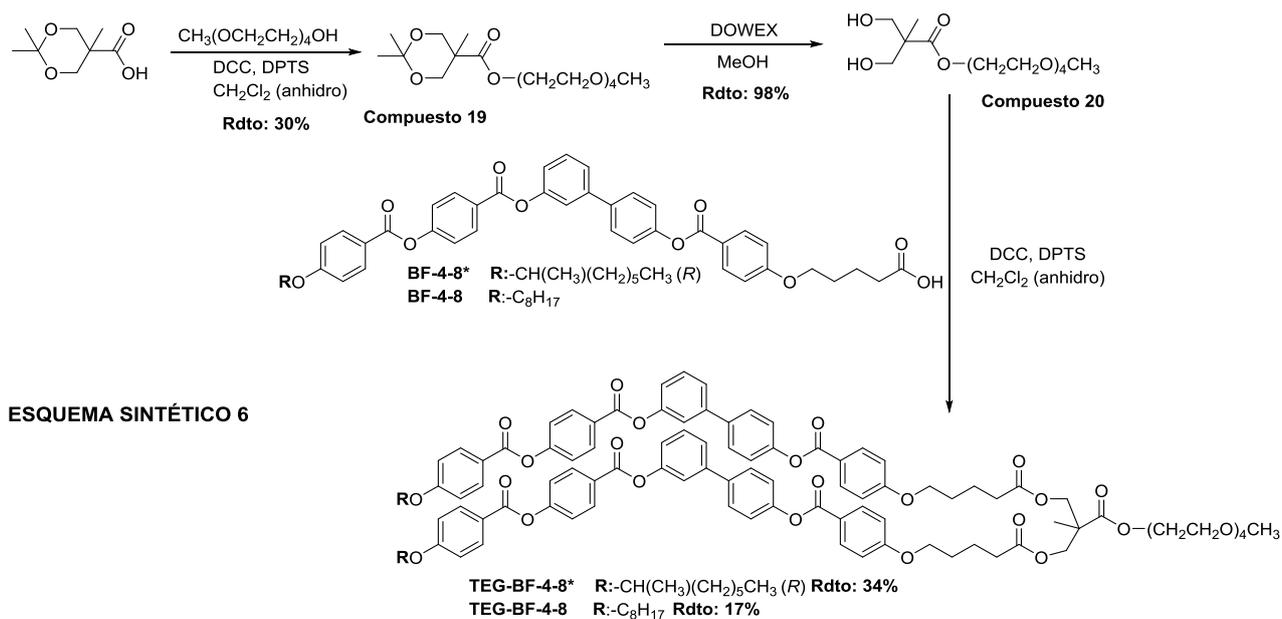
4.1 Síntesis de los ácidos tipo "bent-core"



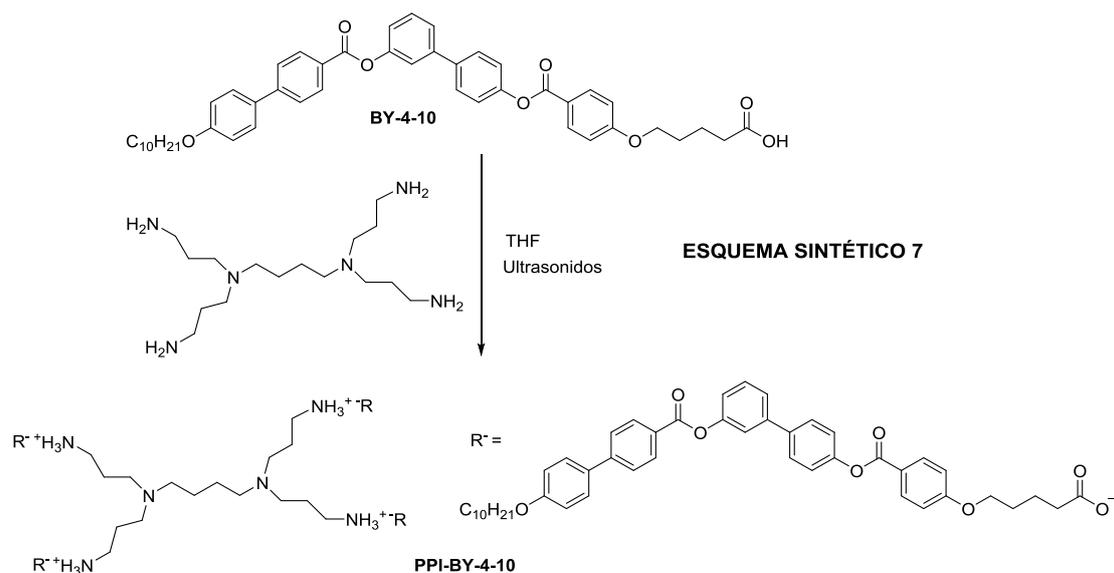




4.2 Síntesis de los dendrones oxietilénicos tipo "bent-core"



4.3 Síntesis del dendrímero iónico tipo "bent-core"



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis y caracterización estructural básica

En esta sección se van a comentar algunos aspectos de interés relacionados con la preparación de los ácidos, dendrones oxietilénicos y dendrímero iónico tipo "bent-core".

5.1.1 Ácidos tipo "bent-core"

El esquema retrosintético elegido para la síntesis de los ácidos tipo "bent-core" se muestra en la *Figura 5.1*.

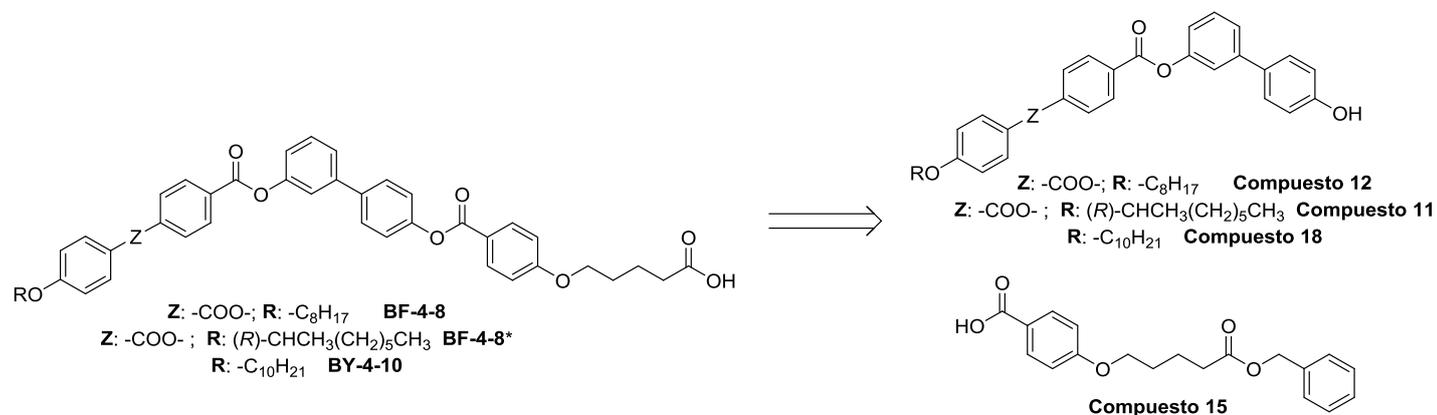


Figura 5.1. Esquema retrosintético de los ácidos tipo "bent-core": BF-4-8, BF-4-8* y BY-4-10.

Los tres ácidos que se han preparado parten de un intermedio común, el compuesto **15**. Por lo tanto disponer de este compuesto, con buenos rendimientos, fue uno de los objetivos de este trabajo, buscando una alternativa a métodos ya utilizados en el grupo. Hasta el momento, la oxidación del aldehído **14** para obtener el ácido **15** (Figura 5.2) se había realizado utilizando como oxidante óxido de Cromo (III) en medio ácido⁴, proporcionando rendimientos bastante bajos, debido a la generación de un subproducto por la desprotección del éster bencílico en este medio tan agresivo. Para mejorar dicha etapa, se ha utilizado otro oxidante más suave, clorito de sodio⁶. Se ha comprobado que esta variante genera mayores rendimientos, evita la aparición de dicho subproducto y prescinde del uso de reactivos cromados.

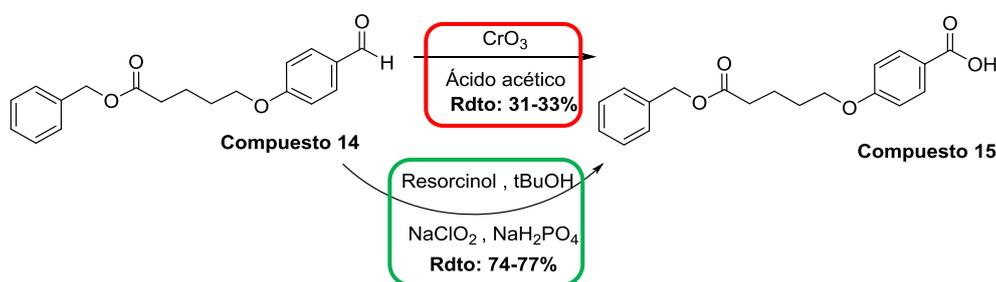


Figura 5.2. Etapa de oxidación para obtener el compuesto 15.

5.1.2 Dendrones oxietilénicos tipo “bent-core”

La síntesis de los diferentes dendrones oxietilénicos se ha llevado a cabo siguiendo procedimientos sintéticos similares a los descritos en la bibliografía y/o desarrollados en el grupo de investigación⁴ (Figura 5.3). Destacaré, que la síntesis de los diferentes dendrones oxietilénicos de tipo “bent-core” presenta problemas asociados debido a la naturaleza de las estructuras oxietilénicas, lo que ha hecho que el trabajo con ellos sea complicado sobre todo en cuanto a su purificación, disminuyendo el rendimiento de las reacciones.

La primera reacción que se ha llevado a cabo para la obtención de estos dendrones oxietilénicos ha sido una reacción de esterificación entre el ácido bis-MPA (protegidos los dos grupos alcohol en forma de acetal) y el TEG (tetraetilenglicolmonometiléter), se utilizó DCC como activante de la electrofía del ácido. Por lo tanto, un subproducto de esta reacción de *Steglich* fue la DCU y uno de los principales problemas encontrados, ya que la DCU parece interaccionar muy fuertemente con las cadenas oxietilénicas (TEG) haciendo que su separación sea algo complicada.

⁶ M. Alaasar, M. Prehm, M. Poppe, M. Nagaraj, J. K. Vij, C. Tscherske, *Soft Matter*, **2014**, *10*, 5003-5016.

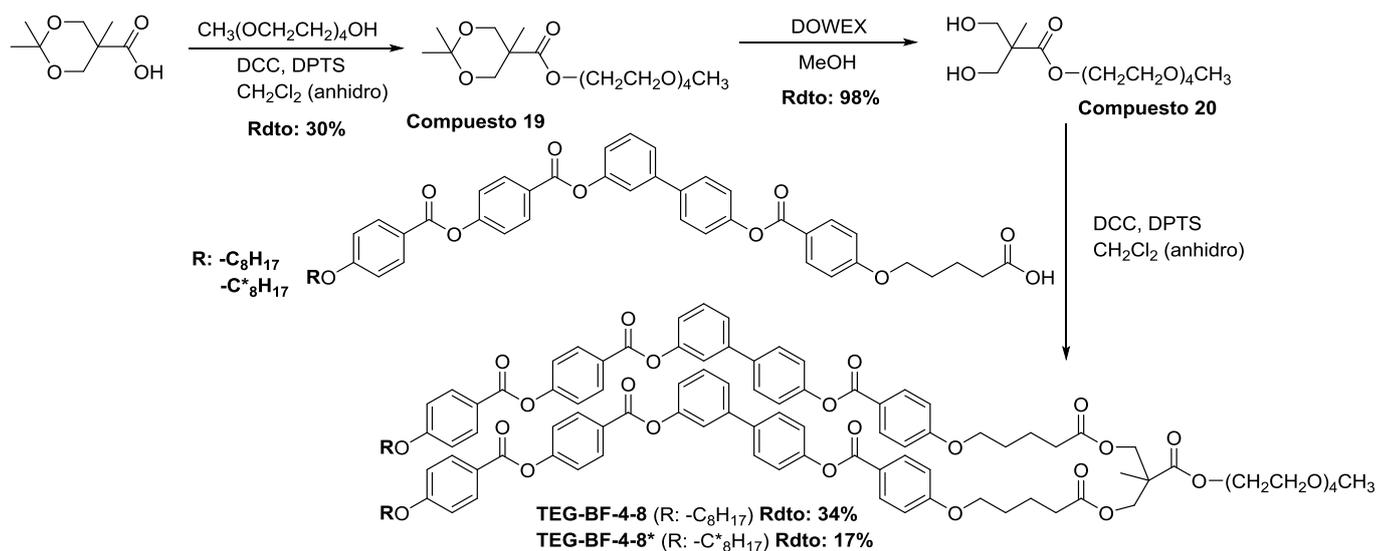


Figura 5.3 Esquema de la ruta sintética de los dendrones oxietilénicos tipo “bent-core”: TEG-BF-4-8 y TEG-BF-4-8*(impuro).

Uno de los métodos de purificación más usados para eliminar la DCU es recrystalizar en etanol, pero el compuesto **19** es un aceite soluble en dicho disolvente. Por lo tanto, la purificación del compuesto **19** se realizó mediante una cromatografía en columna de sílice, utilizando como eluyente diclorometano : etanol (9,8:0,2). De esta manera se separó el compuesto **19** del resto de reactivos pero no de la DCU. Para purificarlo, esta mezcla se disgregó en agua destilada, de forma que la DCU insoluble en agua se pudo filtrar como un sólido. Posteriormente, el compuesto **19** se aisló por evaporación del agua.

La siguiente etapa de reacción fue la desprotección del acetal **19** utilizando la resina ácida DOWEX-50-X2, esta se produjo de manera cuantitativa y sin subproductos.

Por último se realizó la esterificación de los ácidos tipo “bent-core” con el compuesto **20**, utilizando DCC. La purificación del **TEG-BF-4-8** no planteó problemas con la DCU, porque se pudo recrystalizar en etanol. Mientras que el **TEG-BF-4-8*** no se pudo separar completamente de la DCU ni tras sucesivas recrystalizaciones en etanol, ya que la muestra del **TEG-BF-4-8*** obtenido, es un sólido de bajo punto de fusión que retiene la DCU. No obstante la obtención del compuesto buscado se ha podido comprobar por espectrometría de masas, observándose un pico mayoritario del catión $[\text{M}+\text{Na}]^+$ y por asignación de las señales de $^1\text{H-RMN}$ (ver Figuras A.25 y A.26 en el apartado de *Espectros en Anexos*). Los bajos rendimientos de esta etapa se han debido, a los problemas de purificación, como a la presencia del producto de monoesterificación.

5.1.3 Dendrímico iónico tipo "bent-core"

Uno de los aspectos más importantes a considerar en la caracterización estructural de este tipo de dendrímeros iónicos es la comprobación de la formación de los enlaces (-COO⁻ +H₃N-) entre los grupos amino (-NH₂) y el ácido carboxílico (-COOH) de los precursores, mediante la transferencia de protón. La formación del dendrímero iónico se observó mediante técnicas de caracterización estructural como FTIR o RMN. Mediante FTIR se puede observar la formación del enlace iónico del dendrímero ya que aparece en el espectro una banda ancha a 3500-3300cm⁻¹ significativa del ión alquilamonio (R-NH₃⁺), y a 1540, 1400 cm⁻¹ la del grupo carboxilato (COO⁻). En la *Figura 5.4* se muestra el estudio comparativo de FTIR entre el dendrímero **PPI-BY-4-10**, el ácido **BY-4-10** y el dendrímero **PPI-1G**.

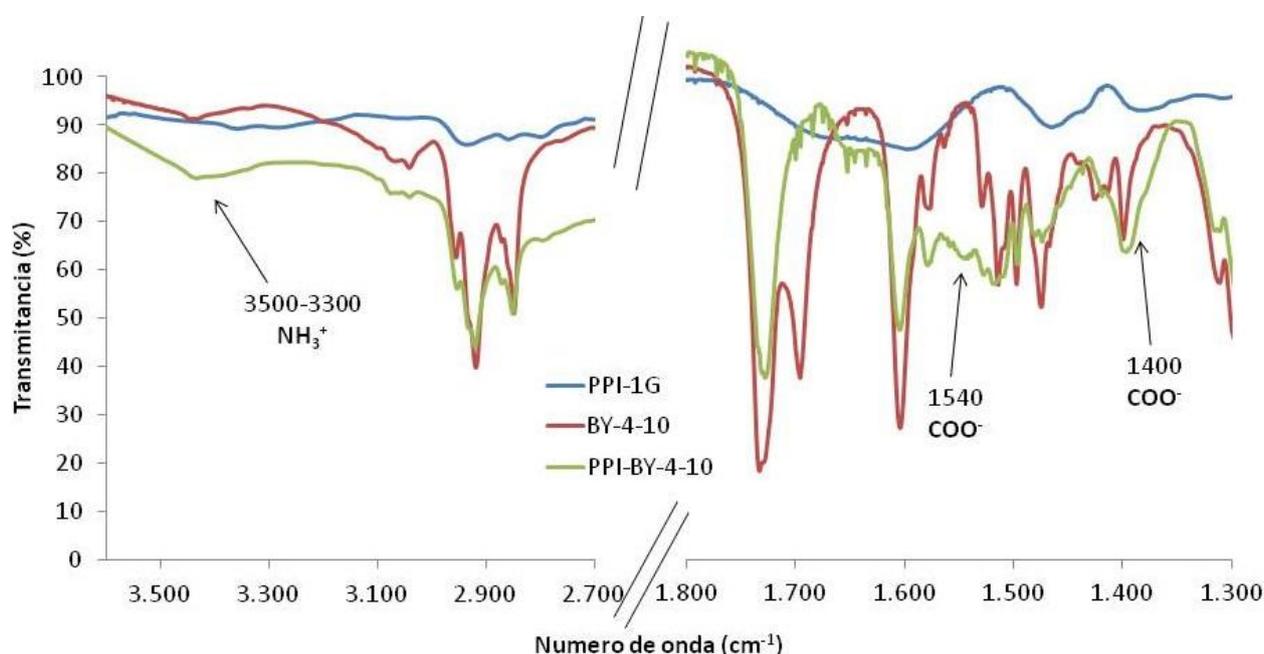


Figura 5.4 Espectros de FTIR del PPI-1G, del ácido BY-4-10 y del dendrímero iónico PPI-BY-4-10; todos ellos realizados en pastilla de KBr.

Mediante ¹H-RMN también se pudo corroborar la formación del dendrímero, este estudio se encuentra detallado en la *Figura 5.5*. En este caso, como consecuencia del enlace iónico se puede observar el desplazamiento a campos menores de la señal -CH₂-NH₂ (δ= 2.52ppm) al formarse el ión alquil amonio -CH₂-NH₃⁺ (δ= 3.20ppm).

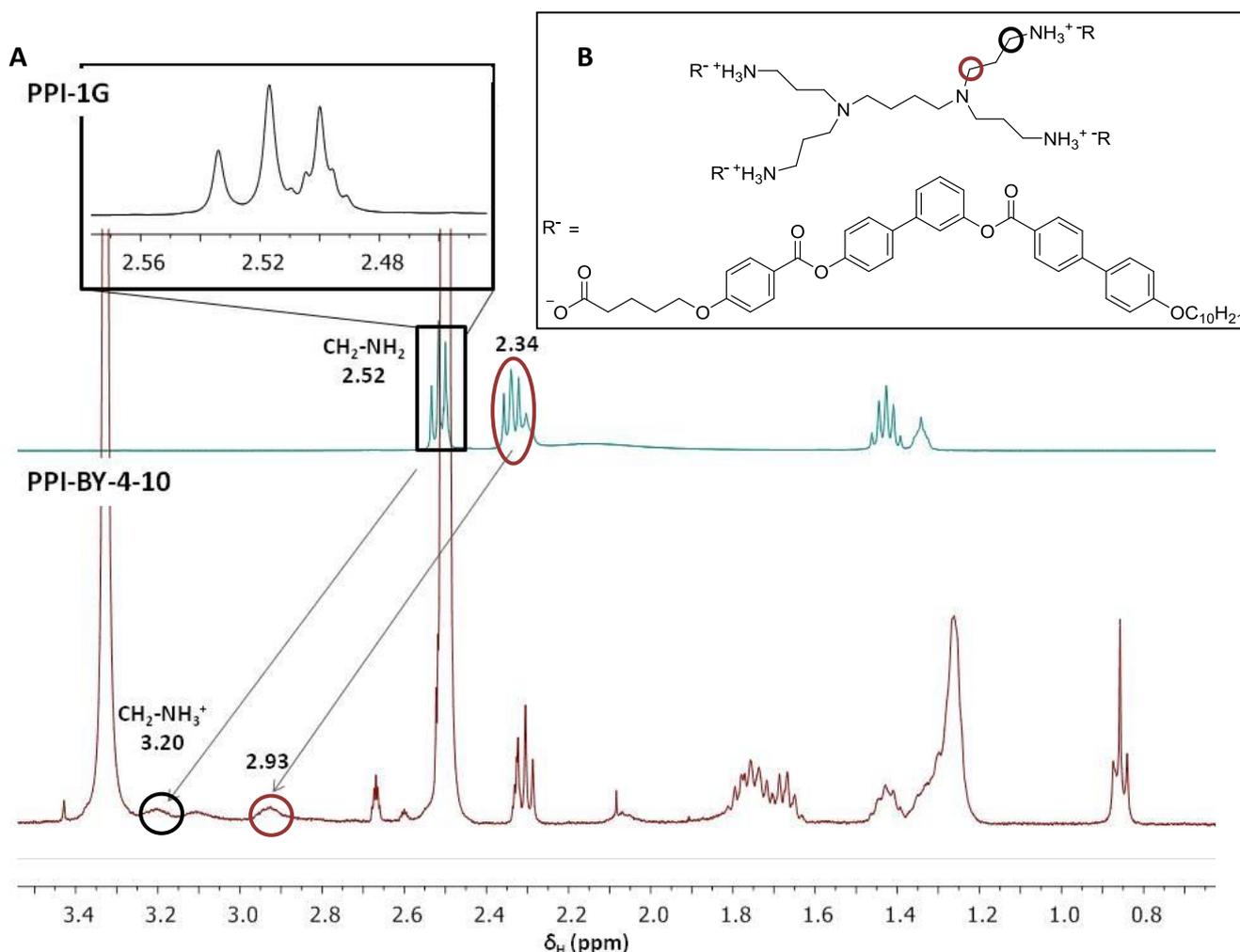


Figura 5.5 .A) Espectros de ^1H -RMN (400MHz, DMSO-d_6) del PPI-1G y del dendrímero iónico PPI-BY-4-10.
 B) Estructura química del dendrímero iónico PPI-BY-4-10.

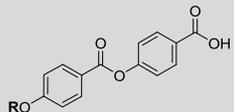
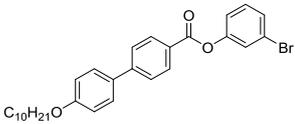
5.2 Estudio de las propiedades térmicas y mesógenas

Una parte importante de este trabajo ha sido el estudio de las propiedades térmicas y cristal líquido tanto de intermedios sintéticos, así como de las moléculas dendríticas anfífilas preparadas. El estudio de estas propiedades se realizó en primer lugar mediante MOP, donde se pudo observar la presencia o no de fases fluidas con birrefringencia (mesofases), y estimar las temperaturas de transición entre fases. Posteriormente, se realizó un estudio TGA para determinar la estabilidad térmica de estos compuestos. Y por último, se hizo un análisis de DSC para precisar las temperaturas de transición entre fases y calcular la variación entálpica asociada a estas. Los estudios de DSC de todos compuestos se encuentran en el apartado de *Termogramas de DSC* en *Anexos*.

5.2.1 Compuestos tipo “bent-core” e intermedios sintéticos

En la *Tabla 5.1* se recogen las transiciones de fase y parámetros relacionados de los compuestos intermedios que han presentado comportamiento cristal líquido.

Tabla 5.1. Propiedades cristal líquido de los intermedios sintéticos calamíticos.

ESTRUCTURA QUÍMICA	COMPUESTO	TRANSICIONES DE FASE ^a T(°C) [ΔH (KJ/mol)]
	Compuesto 5^b R= -CH(CH ₃)(CH ₂) ₅ CH ₃ (R)	Cr 102 [5,1] M 108 [0,9] Chol 154 [1,9] I I 158 [1,9] Chol 110 [2,1] M 97 [5,4] Cr
	Compuesto 6^c R= -C ₈ H ₁₇	Cr 130 ^d SmC 182 ^d N 223 ^c I
	Compuesto 16	Cr 104 [43,9] SmA 125 [6,7] I I 126 [6,0] SmA 77 [40,5] Cr

^a Datos correspondientes al 2º ciclo de DSC (velocidad de barrido de T= 10°C/min), dando el valor de temperatura del on-set. ^b El compuesto 5 se encuentra descrito en la bibliografía⁷. ^c El compuesto 6 se encuentra descrito en la bibliografía⁴. ^d Valor de temperatura obtenido en el MOP.

Los compuestos **5**, **6** y **16** presentan un comportamiento cristal líquido enantiótopo, observándose mesofase de tipo calamítico tanto en el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento. El compuesto **5** forma una mesofase quiral, colestérica (Chol), que confirma su estructura quiral, en la que el vector director molecular tiene un orden helicoidal. La textura *oily streak* observada en el MOP es muy característica de este tipo de mesofases (*Figura 5.6* y ver *Figura A.38* en los Anexos). Además a temperaturas más bajas, el compuesto **5** presenta un pequeño intervalo de temperatura (102-108°C) dónde aparece otra mesofase (M) que no se ha podido identificar porque su textura no es tan característica. El termograma de DSC del compuesto **5** se incluye en el apartado de *Termogramas de DSC* en Anexos, *Figura A.29*.

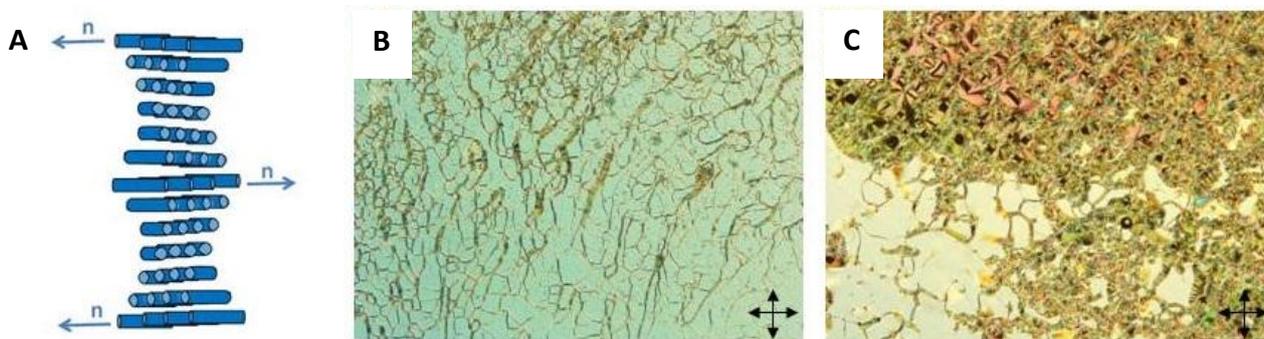


Figura 5.6. Mesofase colestérica del compuesto 5. A) Representación esquemática de la disposición molecular. B) Fotografía (x10) de la textura Chol observada en el MOP en el enfriamiento, T= 134°C. C) Fotografía (x10) de la textura Chol observada en el MOP en el enfriamiento, T= 136°C (Otra zona de la muestra).

⁷ S.C. Lin, R.M. Ho, C.Y. Chang, C.S. Hsu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9091-9098.

El compuesto **16** presenta una mesofase entre 104-125°C, observándose en la *Figura 5.7* una textura en forma de abanicos (*fan shaped*, característica de mesofase esméctica A, SmA). El termograma de DSC del compuesto **16** se incluye en el apartado de *Termogramas de DSC* en *Anexos, Figura A.30*.

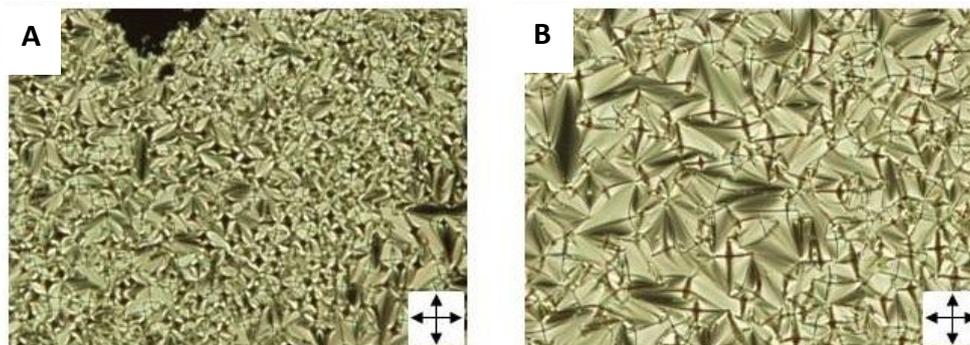


Figura 5.7. Mesofase esméctica A del compuesto 16. A) Fotografía (x10) de la textura SmA observada en el MOP en el enfriamiento, $T = 118^\circ\text{C}$. B) Fotografía (x20) de la textura SmA observada en el MOP en el enfriamiento, $T = 127^\circ\text{C}$.

Las propiedades mesógenas de los compuestos con estructuras “*bent-core*” aparecen recogidas en la *Tabla 5.2*.

Tabla 5.2. Propiedades cristal líquido de los compuestos con estructuras “*bent-core*”.

COMPUESTO	TRANSICIONES DE FASE ^a T(°C) [ΔH (KJ/mol)]	COMPUESTO	TRANSICIONES DE FASE ^a T(°C) [ΔH (KJ/mol)]
BF-4-8-Bn	Cr 100 ^b I	BF-4-8	Cr 148 ^b I
BF-4-8*-Bn	Cr 80 [46,8] I ^c	BF-4-8*	Cr 106 [34,5] I I 75 [30,1] Cr
BY-4-10-Bn	Cr 100 [46,7] I I 92 [47,2] Cr	BY-4-10	Cr 150 ^d [8,55] I I 149 ^e [3,03] M 106 ^e [1,4] Cr

^a Datos correspondientes al 2º ciclo de DSC (velocidad de barrido de $T = 10^\circ\text{C}/\text{min}$), dando el valor de temperatura del on-set. ^b Valor de temperatura obtenido en el MOP. ^c Este compuesto no presenta transición I-Cr. ^d Valor de temperatura del máximo de pico, incluye transición Cr-M-I. ^e Valor de temperatura del máximo de pico.

Se puede observar que comparando los compuestos tipo “*bent-core*” **BF-4-8** y **BF-4-8***, la introducción de la cadena quiral hace que los puntos de fusión disminuyan, siendo 148°C y 106°C, respectivamente. Además la introducción de quiralidad en las cadenas externas tampoco ha mejorado las propiedades cristal líquido.

En el caso de **BF-4-8*-Bn** frente a **BF-4-8-Bn** se observa que la presencia de estas cadenas externas quirales, dificulta que **BF-4-8*-Bn** presente transición de líquido isotrópico a cristal, formándose una fase vítrea, que en un posterior calentamiento sufre un proceso de recristalización fría (ver *Figura A.31* en *Anexos*).

Por otro lado el compuesto **BY-4-10-Bn** muestra un comportamiento curioso, ya que se ha observado que forma una fase con ciertos dominios quirales, pero muy poco fluida y según los termogramas de DSC (ver *Figura A.33 en Anexos*) su transición a líquido isotrópico presenta gran variación entálpica. Los dominios quirales se han detectado en el MOP, debido a que intercambian su color al girar los polarizadores a derechas o a izquierdas (*Figura 5.8*). En principio se ha considerado que se trata de una fase cristalina aunque se deberán hacer estudios de *Difracción de Rayos X* para identificarla correctamente.

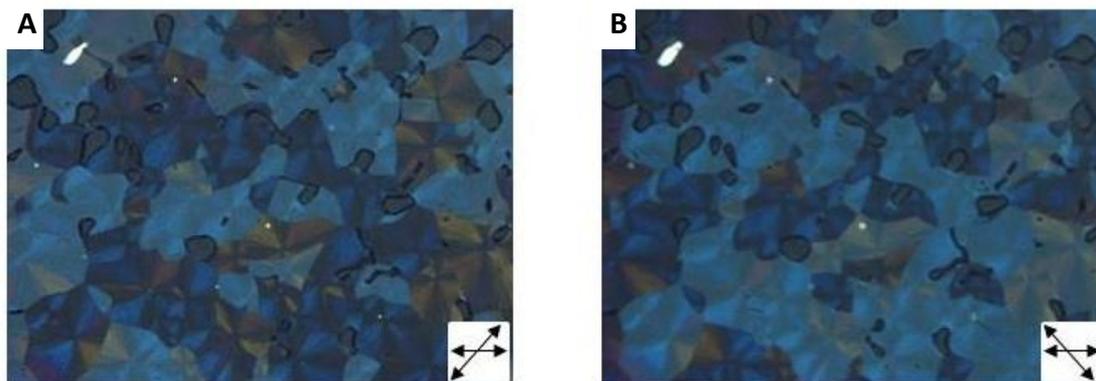


Figura 5.8. Dominios quirales de BY-4-10-Bn. A) Fotografía (x10) observada al MOP girando a derechas los polarizadores, $T= 96^{\circ}\text{C}$. B) Fotografía (x10) observada al MOP girando a izquierdas los polarizadores, $T= 96^{\circ}\text{C}$.

Por último el ácido tipo “*bent-core*” **BY-4-10**, presenta comportamiento cristal líquido. En el proceso de calentamiento, tiene un intervalo de temperatura pequeño en el que aparece la mesofase, mientras que en el enfriamiento es más grande. El termograma de DSC de este compuesto se encuentra en los *Anexos*, *Figura A.34*. Y las imágenes obtenidas en MOP de esta mesofase aparecen en la *Figura 5.9*. Hay que comentar que no se ha podido identificar con claridad el tipo de mesofase.

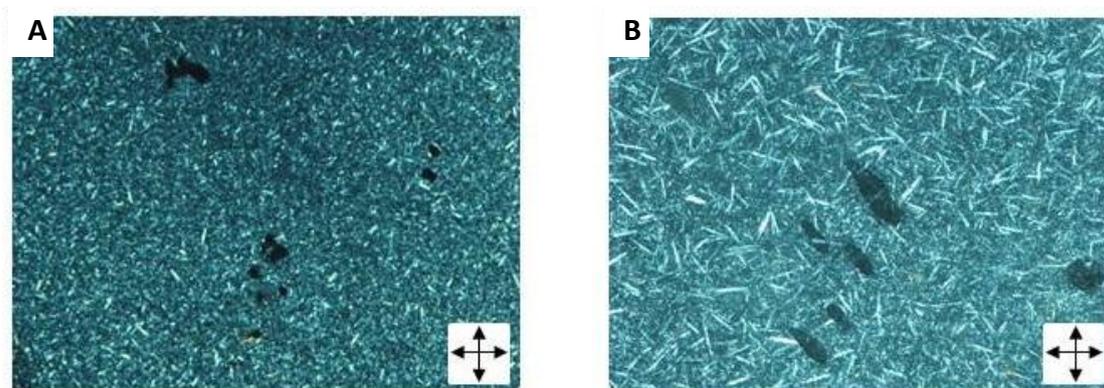


Figura 5.9. Mesofase del ácido BY-4-10. A) Fotografía (x10) de la textura observada en el MOP en el enfriamiento, $T= 144^{\circ}\text{C}$. B) Fotografía (x20) de la textura observada en el MOP en el enfriamiento, $T= 144^{\circ}\text{C}$.

5.2.2 Dendrones oxietilénicos tipo “bent-core”

Como se ha comentado en el apartado anterior de la memoria, el compuesto **TEG-BF-4-8*** no se ha conseguido obtener puro, por lo que este apartado se centra en las propiedades mesógenas del **TEG-BF-4-8**. Conforme a lo descrito en el grupo, el compuesto **TEG-BF-4-8** presenta las transiciones: **Cr 78 M 82 [55,8]^a I // I 75 [30,0] M 69 [16,1] Cr** (^a Variación entálpica que engloba el paso de Cristal-Mesofase y Mesofase-Líquido isotrópico.)

Observando las texturas en el MOP que aparecen en la *Figura 5.10*.

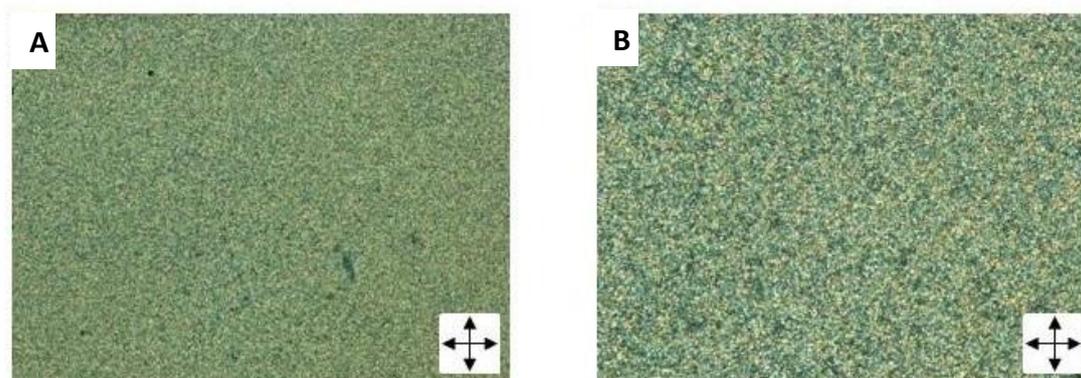


Figura 5.10. Mesofase del dendrón oxietilénico TEG-BF-4-8. A) Fotografía (x20) de la textura observada en el MOP en el enfriamiento, $T=74^{\circ}\text{C}$. B) Fotografía (x50) de la textura observada en el MOP en el enfriamiento, $T=74^{\circ}\text{C}$.

5.2.3 Dendrímero iónico tipo “bent-core”

El dendrímero iónico sintetizado se evaluó desde el punto de vista de su estabilidad térmica mediante TGA, y su comportamiento mesógeno mediante MOP y DSC, obteniendo los resultados recogidos en la *Tabla 5.3.*, que se comparan con el dendrímero análogo descrito en el grupo.

Tabla 5.3. Propiedades cristal líquido de los dendrímeros iónicos tipo “bent-core”.

COMPUESTO	TRANSICIONES DE FASE ^a T(°C) [ΔH (KJ/mol)]	TEMPERATURA DE DESCOMPOSICIÓN (°C)
PPI-BY-4-10	Cr 113^b [15,6] M 151 [54.3] I	264
PPI-BF-4-8^c	Cr 86 [96.4] Colr 146 [2.7] I	235

^a Datos correspondientes al 2º ciclo de DSC (velocidad de barrido de $T=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), dando el valor de temperatura del on-set. ^b Valor de temperatura del máximo de pico. ^c Compuesto descrito en la Tesis de Miguel Cano.

Se puede observar que los dendrímeros iónicos son inestables térmicamente por encima de los 220°C . Además **PPI-BY-4-10** presenta peor comportamiento cristal líquido que su análogo **PPI-BF-4-8**, ya que el intervalo de temperatura en el que aparece la mesofase es más reducido. Las

imágenes de la fase cristal líquido de **PPI-BY-4-10** observadas al MOP aparecen en la *Figura 5.11*. Por el momento no se ha identificado el tipo de mesofase ya que su textura es poco característica.

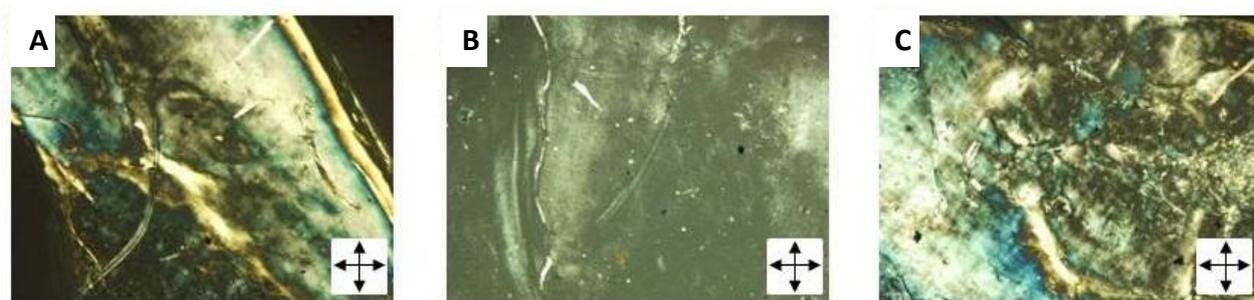


Figura 5.11. Mesofase del dendrímero iónico PPI-BY-4-10. A) Fotografía (x10) de la textura observada en el MOP en el primer calentamiento, $T= 150^{\circ}\text{C}$. B) Fotografía (x10) de la textura observada en el MOP en el primer calentamiento, $T= 150^{\circ}\text{C}$ frotada. C) Fotografía (x10) de la textura observada en el MOP en el primer calentamiento, $T= 150^{\circ}\text{C}$ (otra zona de muestra que A).

El estudio de este dendrímero iónico **PPI-BY-4-10** mediante DSC ha mostrado que si este material se somete a sucesivos barridos de calentamiento, sin alcanzar la temperatura de transición a líquido isotrópico (calentando hasta unos 20°C por encima del punto de fusión), la temperatura de fusión y la entalpía asociada a esta transición se mantienen constantes, lo que indica que el material es estable térmicamente en estas condiciones. Sin embargo, si se calienta alcanzando el líquido isotrópico, el material se deteriora cambiando tanto las temperaturas de las transiciones como las entalpías (ver *Figura A.36* y *A.37* en *Anexos*). Este comportamiento coincide con el de otros dendrímeros iónicos tipo “*bent-core*” estudiados anteriormente⁴.

5.3 Agregados supramoleculares

Como se ha indicado en el *Planteamiento de trabajo*, uno de los objetivos principales de este trabajo ha sido el estudio de la morfología y estructura de los agregados supramoleculares que los dendrímeros anfífilos sintetizados generan en diferentes disolventes. Para ello se prepararon los agregados supramoleculares de **TEG-BF-4-8** y **TEG-BF-4-8*** en dodecano y los de **PPI-BY-4-10** en agua, estudiándose morfológicamente mediante TEM.

5.3.1 Preparación de los agregados supramoleculares

Para la preparación de los agregados supramoleculares se partió de una disolución 0,5% en peso del compuesto. Normalmente se utiliza THF como disolvente y así fue en el caso de **TEG-BF-4-8** y **TEG-BF-4-8***, pero el **PPI-BY-4-10** debido a problemas de solubilidad se disolvió en DMSO. Seguidamente se realizó un estudio de turbidimetría midiendo la densidad óptica de la disolución en un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-Vis), a una longitud de onda constante de 650nm (región del espectro donde no se produce absorción por el compuesto). Para ello, se adicionó

1,6mL de esta disolución a una cubeta de UV-Vis, previamente filtrados sobre un filtro de Teflón, y se añadió el disolvente que iba a inducir la formación de los agregados (agua Mili-Q o dodecano), en fracciones de 20 μ L, hasta superar la *concentración micelar crítica* (cmc) que se detectó por un cambio brusco de la pendiente, en la gráfica que representa la densidad óptica en relación al volumen de agua añadido. A modo de ejemplo, en la *Figura 5.12* se presenta la curva de turbidimetría del **TEG-BF-4-8*** en dodecano y fotografías de las cubetas tras su adición.

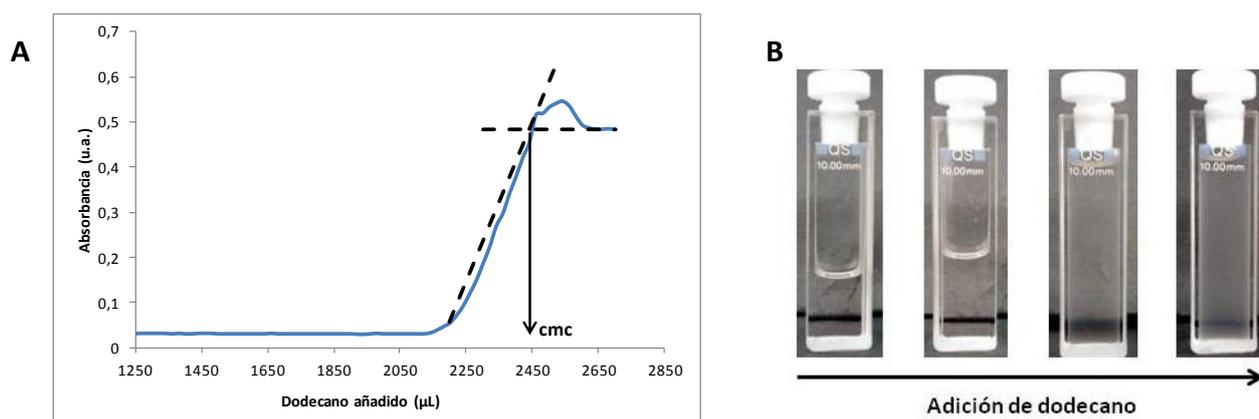


Figura 5.12. Formación de agregados supramoleculares de **TEG-BF-4-8*** en dodecano. A) Curva de turbidimetría y determinación de la cmc medida mediante espectroscopía UV-Vis. B) Fotografías de las cubetas de UV-Vis tras sucesivas adiciones de dodecano.

A continuación, se dializó la solución en el disolvente utilizado para la formación de los agregados (agua Mili-Q o dodecano), durante 2-3 días, utilizando membranas de celulosa regenerada (Spectra/Por), con un límite de peso molecular de 1000 g/mol, para así eliminar todo el THF o DMSO presente.

La morfología de los agregados formados se analizó mediante TEM. Para ello se depositó una alícuota de la disolución dializada sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono, y se utilizó como agente de contraste acetato de uranilo $[(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{UO}_2)]$.

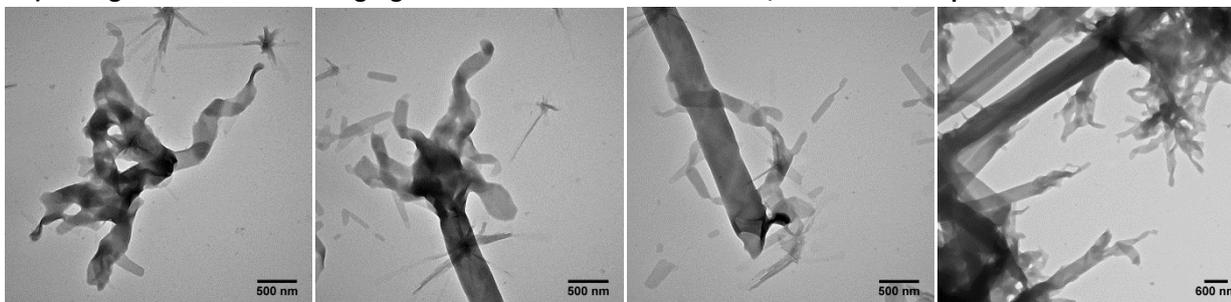
5.3.2 Estudio de los agregados supramoleculares de dendrones oxietilénicos tipo “*bent-core*” en dodecano

Con el fin de realizar un adecuado estudio comparativo, se han analizado mediante TEM la morfología y las dimensiones de los agregados supramoleculares formados en dodecano, tanto por el nuevo compuesto **TEG-BF-4-8***, como por **TEG-BF-4-8**, que ya se habían estudiado previamente en el grupo de investigación *Cristales líquidos y Polímeros*⁴, donde se describió su capacidad de formar nanotubos en este disolvente.

Para completar los estudios hechos con anterioridad con el **TEG-BF-4-8** y con la finalidad de estudiar el mecanismo de formación de sus agregados tubulares, se realizó un análisis de la

evolución de los agregados en dodecano en función del tiempo, se tomó una muestra justo antes del salto de la curva de turbidimetría, considerada como muestra a tiempo 0, y se estudió con TEM y sin realizar ninguna adición más de dodecano, se estudió también otra muestra a tiempo 1 semana. Las imágenes obtenidas de TEM se muestran en la *Figura 5.13*.

A) Imágenes de TEM de los agregados de TEG-BF-4-8 en dodecano, muestra a tiempo 0



B) Imágenes de TEM de los agregados de TEG-BF-4-8 en dodecano, muestra a tiempo 1 semana

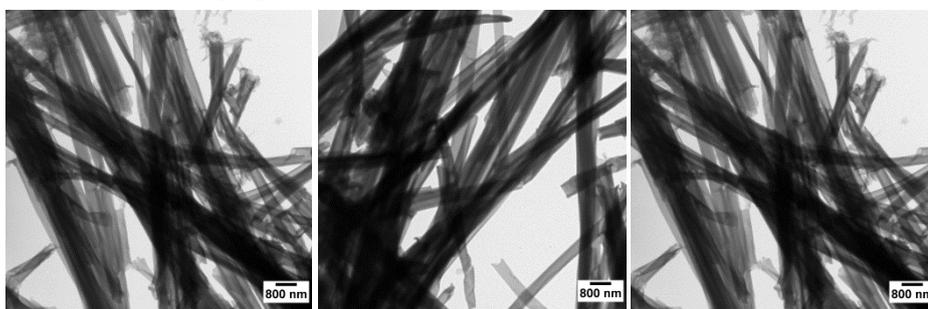
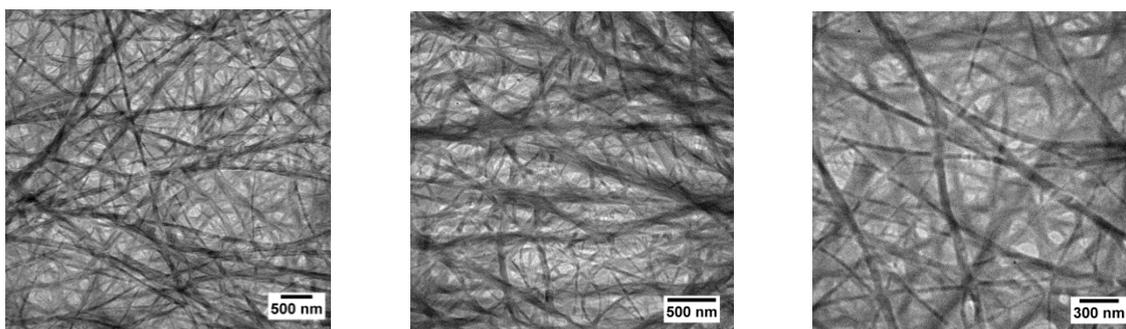


Figura 5.13. Imágenes de TEM del estudio en función del tiempo de la formación de agregados supramoleculares de TEG-BF-4-8 en dodecano.

La morfología mayoritaria de los agregados supramoleculares en la muestra a tiempo 0 fue de cintas helicoidales (dextrógiras y levógiras) de anchura en torno a 150nm, aunque también se pudieron observar algunos nanotubos formados a través del autoensamblaje de estas cintas. La población de agregados tubulares no era muy elevada, mientras que en la muestra a tiempo 1 semana sí, siendo la de cintas helicoidales casi inexistente. Por lo tanto, este estudio ha demostrado por un lado, que el mecanismo de formación de los agregados tubulares es el autoensamblaje de cintas helicoidales, y por otro, que no sólo la adición de dodecano⁴ desencadena la formación de estos nanotubos, si no que las cintas *per se* son las que con el tiempo tienden a autoensamblarse formándolos.

Por otro lado, se han estudiado los **agregados supramoleculares de TEG-BF-4-8* en dodecano**. Se ha observado una morfología de nanofibras torsionadas que forman un entramado (*Figura 5.14*). Estas fibras tienen una anchura de 50-70nm y longitud micrométrica, pero a simple vista de sus imágenes de TEM no se pudo determinar con total claridad el sentido de su helicidad.

A) Imágenes de TEM de los agregados de TEG-BF-4-8* en dodecano, muestra antes de la curva de turbidimetría



B) Imágenes de TEM de los agregados de TEG-BF-4-8* en dodecano, muestra después de la curva de turbidimetría

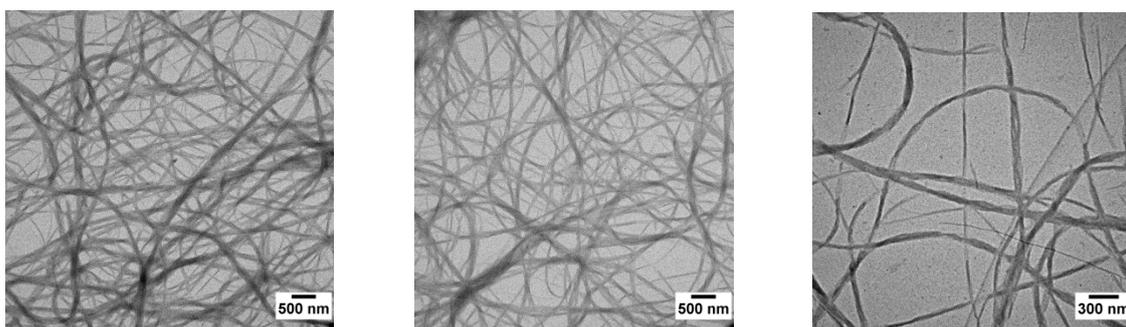


Figura 5.14. Imágenes de TEM del estudio en función de la cantidad de dodecano de la formación de agregados supramoleculares de TEG-BF-4-8*. La muestra tomada después de la curva de turbidimetría esta dializada.

El estudio de la morfología de los agregados formados tanto antes como después de la curva de turbidimetría (Figura 5.14-A y B), ha mostrado que en ambos casos los agregados formados tenían las mismas características morfológicas y dimensionales, es decir, no sufrían ninguna evolución.

Por lo tanto, comparando los agregados formados en dodecano por **TEG-BF-4-8** y **TEG-BF-4-8*** se ha podido observar que la introducción de quiralidad en las cadenas alifáticas externas no induce la formación de agregados tubulares, pero sí la de fibrilares. Además los agregados en dodecano de **TEG-BF-4-8*** no han desarrollado ningún cambio al adicionar más dodecano, mientras que las nanocintas que se forman con **TEG-BF-4-8** evolucionan formando nanotubos. Uniendo ambos resultados, se puede decir que la quiralidad de las cadenas alifáticas externas impide el autoensamblaje de las nanofibras que se forman en un primer momento, evitando la formación de nanotubos.

5.3.3 Estudio de los agregados supramoleculares del dendrímero iónico tipo “*bent-core*” en agua

Al igual que en el caso anterior, y con el fin de complementar estudios previos se realizó un estudio de la **evolución de los agregados formados en agua por PPI-BF-4-8^d** en función de la

cantidad de agua añadida. Para ello se tomaron muestras, antes de la curva de turbidimetría, después, y tras la dialización con agua. Las imágenes de TEM de este estudio aparecen en la *Figura 5.15*.

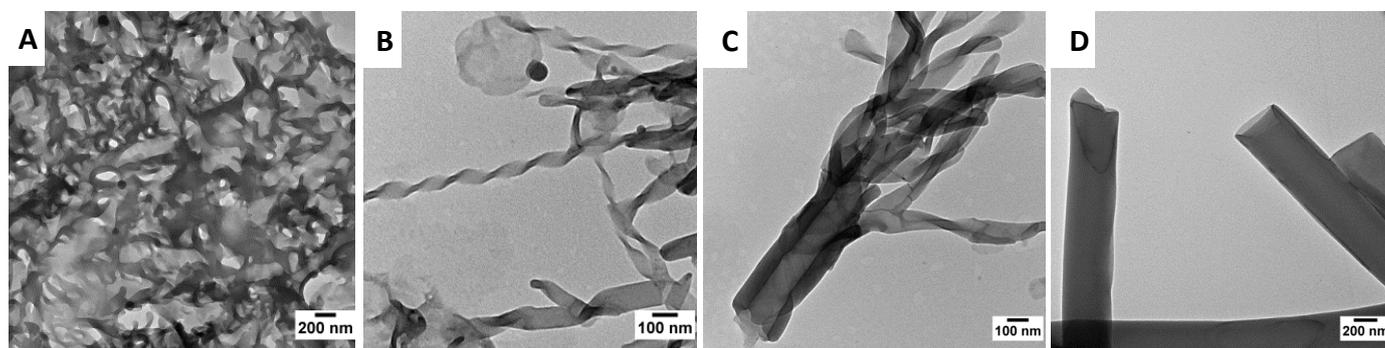


Figura 5.15. Imágenes de TEM del estudio en función de la cantidad de agua de la formación de agregados supramoleculares de PPI-BF-4-8. A) Agregados supramoleculares al añadir 760 μ L de agua. B) Agregados supramoleculares al añadir 820 μ L de agua. C) Agregados supramoleculares al añadir 1240 μ L de agua. D) Agregados supramoleculares al dializar en agua.

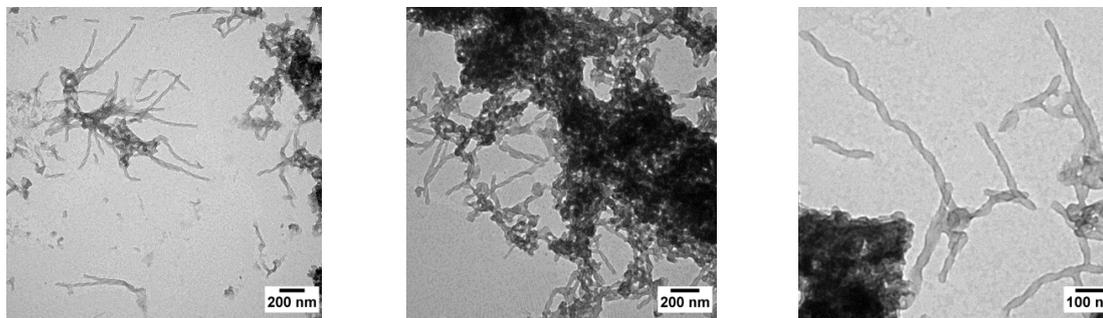
Como se puede observar, en un primer momento se forman nanofibras torsionadas de unos 50nm de anchura, que se autoensamblan formando cintas helicoidales de unos 100nm de anchura que evolucionan hasta formar nanotubos, de mayor calidad y homogeneidad cuando la muestra se dializa. Además se realizó un estudio de la **evolución de dichos agregados en función del tiempo**. Este estudio se hizo de la misma manera que el comentado en el apartado anterior, tomando una muestra antes de la curva (a tiempo 0) y otra a tiempo 19 días, sin adicionar más agua. Se observó que las cintas helicoidales que se forman inicialmente evolucionan para formar nanotubos, pero la población de estos es menor que cuando se preparaban con exceso de agua. Por otro lado, también se estudió la **metodología de preparación de dichos agregados en agua** con el fin de conseguir un proceso óptimo. Para ello se tomaron dos muestras después de la curva de turbidimetría una dializada y la otra no, y se observó que la dialización no solo aumenta la población de agregados tubulares, sino que además proporciona muestras más limpias.

En el caso de **PPI-BY-4-10**, y por similitud con los estudios comentados anteriormente, se ha estudiado la morfología de los agregados formados en agua. Las imágenes de TEM de estos agregados aparecen en la *Figura 5.16*. Como se puede observar, también en este caso se forman fibras torsionadas definidas, que se ensamblan formando nudos de agregados. La helicidad observada es tanto levógira como dextrógira debido a la falta de quiralidad neta en el dendrímero.

Además, se ha realizado el estudio de la morfología de estos agregados en función de la adición de agua, para ello se cogió una muestra justo antes de la curva de turbidimetría y otra

después (Figura 5.16-A y B), pero no se observó ninguna diferencia apreciable. Es decir, las fibras torsionadas que se forman inicialmente, de unos 30nm de anchura, lo hacen desde un primer momento y no evolucionan al añadir más agua.

A) Imágenes de TEM de los agregados de PPI-BY-4-10 en agua, muestra antes de la curva de turbidimetría



B) Imágenes de TEM de los agregados de PPI-BY-4-10 en agua, muestra después de la curva de turbidimetría

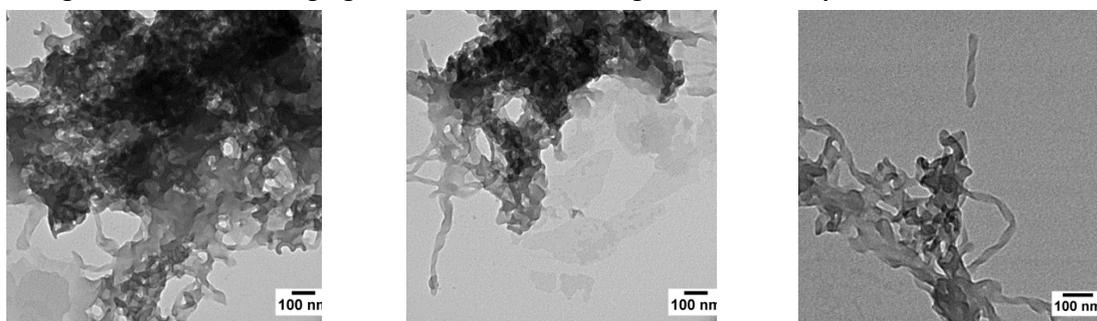


Figura 5.16. Imágenes de TEM del estudio en función de la cantidad de agua de la formación de agregados supramoleculares de PPI-BY-4-10 en agua. La muestra tomada después de la curva de turbidimetría está dializada.

Comparando los agregados supramoleculares formados en agua por **PPI-BY-4-10** y **PPI-BF-4-8**, se puede decir que el dendrímero **PPI-BF-4-8** tiende a formar nanotubos por autoensamblaje fibrilar, aunque estos agregados tubulares coexisten con cintas helicoidales⁴, mientras que en el dendrímero **PPI-BY-4-10** las fibras torsionadas que se forman no evolucionan hasta formar nanotubos.

6. CONCLUSIONES

Respondiendo a los objetivos generales planteados en este trabajo, se concluye que:

- Un diseño molecular adecuado de dendrímeros anfífilos de tipo “*bent-core*” permite obtener agregados supramoleculares en disolventes como agua (iónicos) o dodecano (oxietilénicos) con diferentes morfologías (fibras, cintas, tubos, etc.).
- La dialización de los agregados permite optimizar el proceso de formación de dichos agregados, obteniendo muestras reproducibles y más limpias.

- Estos agregados presentan helicidad supramolecular, inducida por la presencia de estructuras de tipo “*bent-core*”, cuyo sentido de la helicidad aparentemente se puede controlar con la incorporación de un centro estereogénico en la molécula.