

Ismael Gracia Garza

Materiales funcionales basados en  
organizaciones supramoleculares:  
dendrimeros con propiedades  
electrónicas y membranas  
nanoporosas

Departamento  
Química Orgánica

Director/es

Omenat Val, Ana Carmen  
Barberá Gracia, Joaquín Manuel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

**MATERIALES FUNCIONALES BASADOS EN  
ORGANIZACIONES SUPRAMOLECULARES:  
DENDRÍMEROS CON PROPIEDADES  
ELECTRÓNICAS Y MEMBRANAS NANOPOROSAS**

Autor

**Ismael Gracia Garza**

Director/es

Omenat Val, Ana Carmen  
Barberá Gracia, Joaquín Manuel

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Química Orgánica

2015



Departamento de  
Química Orgánica  
Universidad Zaragoza



Facultad de Ciencias  
Universidad Zaragoza



CSIC  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

## TESIS DOCTORAL

MATERIALES FUNCIONALES BASADOS EN  
ORGANIZACIONES SUPRAMOLECULARES:  
DENDRÍMEROS CON PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Y

MEMBRANAS NANOPOROSAS

**Ismael Gracia Garza**

Dpto. Química Orgánica

Facultad de Ciencias – ICMA

Universidad de Zaragoza – CSIC

Zaragoza, Julio 2015





**La Dra. D<sup>a</sup>. Ana Carmen Omenat Val**, Científica Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas,

y

**El Prof. D. Joaquín Barberá Gracia**, Catedrático del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza,

HACEN CONSTAR:

Que la Memoria titulada ***Materiales funcionales basados en organizaciones supramoleculares: dendrímeros con propiedades electrónicas y membranas nanoporosas*** ha sido realizada por **D. Ismael Gracia Garza** en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (C.S.I.C. – U.Z.), bajo nuestra supervisión y que reúne las condiciones requeridas para su presentación.

En Zaragoza, a 9 de Julio de 2015

Fdo.: Ana C. Omenat Val

Fdo.: Joaquín Barberá Gracia



*A los que siempre estuvieron,  
a los que vinisteis para quedaros*



*“Vivimos en una sociedad profundamente dependiente de la ciencia y la tecnología y en la que nadie sabe nada de estos temas. Ello constituye una fórmula segura para el desastre.”*

Carl Sagan

*“Al carro de la cultura española le falta la rueda de la ciencia.”*

Santiago Ramón y Cajal



## ABREVIATURAS

<b><sup>13</sup>C RMN-CPMAS</b>	resonancia magnética nuclear de carbono con polarización cruzada y con rotación en el ángulo mágico
<b>5CF</b>	5-carboxifluoresceína
<b>ACQ</b>	desactivación provocada por la agregación ( <i>Aggregation caused quenching</i> )
<b>AE</b>	análisis elemental
<b>AgNP</b>	nanopartícula de plata
<b>AFM</b>	microscopia de fuerza atómica ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
<b>AIEE</b>	efecto de aumento de la emisión provocado por la agregación ( <i>Aggregation induced emission effect</i> )
<b>APS</b>	2-aminopropil(trietoxi)silano
<b>ATR-FT-IR</b>	espectroscopia infrarroja con muestreo por reflectancia total atenuada
<b>bis-MPA</b>	ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico
<b>BnBr</b>	bromuro de bencilo
<b>C, C'</b>	fases cristalinas
<b>CA</b>	cronoamperometría
<b>CEQMA</b>	Centro de Química y Materiales de Aragón
<b>CMG</b>	concentración mínima de gelificación
<b>Col<sub>h</sub></b>	mesofase columnar hexagonal
<b>CV-RMN</b>	resonancia magnética nuclear a concentración variable
<b>Cy</b>	ciclohexano
<b>DBC</b>	conversión de los dobles enlaces ( <i>Double Bond Conversion</i> )
<b>DCC</b>	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
<b>DCU</b>	N,N'-diciclohexilurea



<b>Desc.</b>	descomposición
<b>DIAD</b>	azodicarboxilato de diisopropilo
<b>DMA</b>	análisis mecánico-dinámico ( <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> )
<b>DMAP</b>	4-(N,N-dimetilamino)piridina
<b>DMF</b>	N,N-dimetilformamida
<b>DMPA</b>	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona
<b>DPTS</b>	p-toluensulfonato de 4-(N,N)-dimetilaminopiridinio
<b>DRX</b>	difractometría de rayos X
<b>DSC</b>	calorimetría diferencial de barrido ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
<b>EDC</b>	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
<b>EDDT</b>	2,2'-(etilendioxi)dietanoditiol
<b>EM</b>	espectrometría de masas
<b>ESEM</b>	microscopía electrónica de barrido ambiental ( <i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i> )
<b>FT-IR</b>	espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<b>g</b>	sólido vítreo
<b>HOMO</b>	orbital molecular ocupado de mayor energía ( <i>Highest occupied molecular orbital</i> )
<b>I</b>	líquido isótropo
<b>ITO</b>	óxido de indio y estaño ( <i>Indium and Tin Oxide</i> )
<b>LCE</b>	elastómeros cristales líquidos ( <i>Liquid Crystal Elastomers</i> )
<b>LMWGs</b>	geles de bajo peso molecular ( <i>Low Molecular Weight Gels</i> )
<b>LUMO</b>	orbital molecular desocupado de menor energía ( <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
<b>MALDI-TOF</b>	espectrometría de masas basada en la ionización por desorción con láser asistida con matriz y detector de tiempo de vuelo

<b>MOP</b>	microscopio óptico de luz polarizada
<b>% m/m</b>	porcentaje en masa
<b>N</b>	mesofase nemática
<b>N<sub>A</sub></b>	número de Avogadro
<b>NHS</b>	N-hidroxisuccinimida
<b>NM</b>	naranja de metilo
<b>NP</b>	nanopartícula
<b>ODS</b>	tricloro(octadecil)silano
<b>OFET</b>	transistor orgánico de efecto-campo ( <i>Organic Field-Effect Transistor</i> )
<b>OLED</b>	diodo orgánico emisor de luz ( <i>Organic Light Emitting Diode</i> )
<b>OPV</b>	dispositivo orgánico fotovoltaico ( <i>Organic PhotoVoltaics</i> )
<b>PAMAM</b>	poli(amidoamina)
<b>PPI</b>	poli(propilenimina)
<b>p-TSA</b>	ácido para-toluensulfónico
<b>PVK</b>	poli(N-vinilcarbazol)
<b>Py</b>	piridina
<b>RCA clean</b>	protocolo de limpieza creado por " <i>Radio Corporation of America</i> "
<b>RhB</b>	rodamina B
<b>RMN</b>	resonancia magnética nuclear
<b>SAM</b>	monocapa autoensamblada ( <i>Self-Assembled Monolayer</i> )
<b>SCLC</b>	corriente limitada por régimen de carga espacial ( <i>Space Charge-Limited Current</i> )
<b>SEM</b>	microscopía electrónica de barrido ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
<b>SmA</b>	mesofase esméctica A
<b>SmC</b>	mesofase esméctica C

<b>SmX</b>	mesofase esméctica ordenada
<b>TBAF</b>	fluoruro de tetrabutilamonio
<b>TBAH</b>	hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
<b>TBAI</b>	ioduro de tetrabutilamonio
<b>TEM</b>	microscopia electrónica de transmisión ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
<b>TFL</b>	límite de llenado de trampas ( <i>Trap Filled Limit</i> )
<b>TGA</b>	análisis termogravimétrico ( <i>Thermogravimetric analysis</i> )
<b>T<sub>gel</sub></b>	temperatura de transición gel-sol
<b>THF</b>	tetrahidrofurano
<b>TNFG</b>	2,4,6-trinitrofloroglucinol
<b>TNT</b>	trinitrotolueno
<b>TOF</b>	tiempo de vuelo ( <i>Time Of Flight</i> )
<b>TPP</b>	trifenilfosfina
<b>TV-FT-IR</b>	espectroscopia infrarroja a temperatura variable
<b>TV-RMN</b>	resonancia magnética nuclear a temperatura variable
<b>UV-Vis</b>	espectroscopia ultravioleta visible
<b>VC</b>	voltametría cíclica
<b>δ</b>	desplazamiento químico
<b>ε</b>	coeficiente de extinción molar
<b>Φ<sub>F</sub></b>	rendimiento cuántico

# ÍNDICE

## PRÓLOGO

### 1. ANTECEDENTES GENERALES

1.1 DENDRÍMEROS Y DENDRONES .....	3
<b>1.1.1 Definición y aspectos estructurales</b> .....	3
<b>1.1.2 Propiedades</b> .....	5
<b>1.1.3 Síntesis de dendrímeros</b> .....	6
<b>1.1.4 Aplicaciones</b> .....	7
<b>1.1.5 Dendrímeros funcionales</b> .....	9
<b>1.1.6 Codendrímeros de bloque o dendrímeros tipo <i>Jano</i></b> .....	11
1.1.6.1 Síntesis de codendrímeros.....	12
1.2 CRISTALES LÍQUIDOS: ASPECTOS GENERALES .....	15
1.3 DENDRÍMEROS CRISTALES LÍQUIDOS .....	17
<b>1.3.1 Aspectos generales</b> .....	17
<b>1.3.2 Dendrímeros cristales líquidos con unidades mesógenas en la periferia</b> .....	18
<b>1.3.3 Dendrímeros cristales líquidos de cadena principal</b> .....	23
<b>1.3.4 Codendrímeros de bloque cristales líquidos</b> .....	24
<b>1.3.5 Dendrímeros cristales líquidos supramoleculares</b> .....	27
1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

### 2. CODENDRÍMEROS DE BLOQUE BASADOS EN CARBAZOL

2.1 ANTECEDENTES ESPECÍFICOS .....	45
<b>2.1.1 Electrónica molecular: aspectos generales</b> .....	45
<b>2.1.2 La unidad de carbazol</b> .....	46
2.1.2.1 Aspectos generales .....	46
2.1.2.2 Dendrímeros con carbazol.....	48

2.1.2.3 Cristales líquidos con carbazol .....	51
2.1.2.4 Electroquímica del carbazol .....	57
<b>2.1.3 Organogeles físicos .....</b>	<b>58</b>
2.1.3.1 Aspectos generales.....	58
2.1.3.2 Geles dendríticos .....	60
2.1.3.3 Geles con carbazol.....	64
<b>2.2 OBJETIVOS, PLANTEAMIENTO Y NOMENCLATURA.....</b>	<b>67</b>
<b>2.2.1 Objetivo principal.....</b>	<b>67</b>
<b>2.2.2 Planteamiento y nomenclatura.....</b>	<b>68</b>
<b>2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>74</b>
<b>2.3.1 Dendrones mesógenos .....</b>	<b>74</b>
2.3.1.1 Síntesis y caracterización química de los dendrones mesógenos	74
2.3.1.2 Caracterización térmica de los dendrones mesógenos .....	83
2.3.1.3 Análisis estructural de las mesofases por difracción de rayos X ..	86
<b>2.3.2 Dendrones de carbazol .....</b>	<b>94</b>
2.3.2.1 Síntesis y caracterización química de los dendrones de carbazol	94
2.3.2.2 Estudio de las propiedades ópticas.....	101
2.3.2.3 Estudio de las propiedades electroquímicas.....	104
2.3.2.4 Caracterización de los materiales electrodepositados .....	110
<b>2.3.3 Codendrímeros de bloque .....</b>	<b>113</b>
2.3.3.1 Síntesis y caracterización química de los codendrímeros.....	113
2.3.3.2 Caracterización térmica de los materiales .....	117
2.3.3.3 Análisis estructural de las mesofases por difracción de rayos X	122
2.3.3.4 Estudio de las propiedades ópticas.....	124
2.3.3.5 Estudio de las propiedades electroquímicas.....	130
2.3.3.6 Caracterización de los materiales electrodepositados .....	135
2.3.3.7 Evaluación del transporte de cargas .....	137
<b>2.3.4 Organogeles físicos .....</b>	<b>141</b>
2.3.4.1 Estudios de gelificación .....	141
2.3.4.2 Estudios sobre la agregación supramolecular .....	146
2.3.4.3 Estudios morfológicos de los organogeles.....	153
2.3.4.4 Estudios electroquímicos .....	160

2.4 RESULTADOS MÁS RELEVANTES.....	166
2.5 PARTE EXPERIMENTAL.....	167
2.5.1 Síntesis de dendrón de <i>bis</i> -MPA .....	167
2.5.2 Síntesis de las unidades mesógenas .....	170
2.5.3 Síntesis de los dendrones mesógenos .....	185
2.5.4 Síntesis de las unidades de carbazol.....	196
2.5.5 Síntesis de los codendrímeros de bloque .....	211
2.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	229

### **3. MEMBRANAS NANOPOROSAS BASADAS EN SISTEMAS SUPRAMOLECULARES CON PROPIEDADES DE CRISTAL LÍQUIDO**

3.1 ANTECEDENTES ESPECÍFICOS .....	243
<b>3.1.1 Redes poliméricas</b> .....	243
3.1.1.1 Redes con propiedades de cristal líquido.....	244
3.1.1.2 Redes supramoleculares con propiedades de cristal líquido.....	246
<b>3.1.2 Membranas</b> .....	248
3.1.2.1 Membranas con propiedades de cristal líquido.....	249
<b>3.1.3 Reacción radicalaria entre tioles y alquenos para la preparación de materiales</b> .....	255
3.2 OBJETIVOS, PLANTEAMIENTO Y NOMENCLATURA .....	261
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	260
<b>3.3.1 Síntesis y caracterización de las unidades promesógenas y moléculas plantilla</b> .....	267
3.3.1.1 Síntesis de las unidades promesógenas .....	267
3.3.1.2 Síntesis de las moléculas plantilla.....	271
3.3.1.3 Caracterización de las unidades promesógenas .....	272
3.3.1.4 Caracterización de las moléculas plantilla.....	273
<b>3.3.2 Preparación y caracterización de los sistemas supramoleculares</b> .....	273
3.3.2.1 Preparación y estudio de la formación de sistemas modelo .....	274
3.3.2.2 Preparación de los sistemas supramoleculares mesógenos .....	274
3.3.2.3 Caracterización química de los sistemas supramoleculares .....	281

3.3.2.4 Caracterización térmica de los sistemas supramoleculares .....	287
3.3.2.5 Estudio del mesomorfismo de los sistemas supramoleculares ..	287
3.3.2.6 Ensayos de orientación de la mesofase .....	305
<b>3.3.3 Preparación y caracterización de redes cristal líquido mediante</b>	
<b>fotopolimerización de tioles y alquenos</b> .....	308
3.3.3.1 Preparación de mezclas y elección del grupo entrecruzante .....	308
3.3.3.2 Procedimiento general de preparación de las películas .....	311
3.3.3.3 Caracterización de las películas reticuladas formadas por fotopolimerización .....	312
3.3.3.4 Propiedades de cristal líquido de las películas fotorreticuladas.	319
<b>3.3.3 Formación y estudio de membranas nanoporosas cristal líquido por</b>	
<b>eliminación de las moléculas plantilla</b> .....	321
3.3.4.1 Procedimiento general .....	322
3.3.4.2 Caracterización química de las membranas.....	322
3.3.4.3 Caracterización térmica de las membranas.....	324
3.3.4.4 Caracterización estructural de las membranas.....	325
3.3.4.5 Capacidad de adsorción de determinados analitos .....	327
3.3.4.6 Formación de híbridos orgánico-inorgánicos en el interior de los poros .....	332
3.4 RESULTADOS MÁS RELEVANTES .....	343
3.5 PARTE EXPERIMENTAL .....	344
3.5.1 Síntesis y caracterización del sintón dador-aceptor del enlace de hidrógeno.....	345
3.5.2 Síntesis y caracterización de los precursores promesógenos basados en el ácido gálico con tres dobles enlaces terminales A3 y B3 .....	346
3.5.3 Síntesis y caracterización de los precursores promesógenos basados en el ácido gálico con un doble enlace terminal B1 .....	349
3.5.4 Síntesis y caracterización de las unidades promesógenas A3Py, B1Py y B3Py .....	353
3.5.5 Síntesis y caracterización de la molécula plantilla dadora-aceptora de enlace de hidrógeno T2 .....	358
3.5.6 Procedimiento general de preparación de los sistemas supramoleculares por enlace de hidrógeno.....	360

3.5.7 Procedimiento general de preparación de las películas reticuladas ....	360
3.5.8 Procedimiento general de preparación de las membranas por eliminación de la molécula plantilla .....	361
3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	362
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>371</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>375</b>





## PRÓLOGO

La química supramolecular, definida por Lehn como “la química más allá de la molécula” en su discurso al recibir el Premio Nobel en 1987<sup>1</sup>, se ha desarrollado en las últimas décadas como una hidra de múltiples cabezas. Esto es así ya que muchos sistemas que ahora entendemos como supramoleculares han hecho suyo este calificativo aun cuando estuvieran ya en avanzado estado de desarrollo antes de acuñar el término. Se pueden incluir aquí los cristales líquidos, descubiertos por Reinitzer ya hace más de 125 años y que, pese a haber alcanzado su máximo apogeo con el desarrollo de la tecnología de las pantallas de cristal líquido en la década de los 80 y 90, siguen siendo ampliamente estudiados por una plétora de grupos de investigación en todo el mundo. Los materiales con propiedades líquido cristalinas ya no son, salvo excepciones, noticia por sí mismos, sino que constituyen lo que viene denominándose “*un medio para un fin*”. Un *medio*, ya que el orden cristal líquido permite obtener materiales fluidos que presentan un orden a escala molecular que se puede extender hasta la escala macroscópica; y un *fin*, que puede abarcar cualquier campo en el que se considere que el orden inducido por el estado líquido cristalino en un material favorecerá sus propiedades.

Por otro lado, el desarrollo del campo de los dendrímeros, especialmente de los dendrímeros cristales líquidos en nuestro grupo<sup>2</sup>, ha permitido obtener materiales poliméricos funcionales basados en estas estructuras ramificadas. Estas macromoléculas permiten obtener materiales multifuncionales con estructuras muy controladas en los que poder variar con la proporción relativa de cada unidad activa con el fin de optimizar las propiedades finales del material<sup>3</sup>.

En esta Tesis Doctoral se van a perseguir dos *fin*es muy distintos para la obtención de materiales funcionales basados en cristales líquidos.

El primero de ellos se podría enmarcar en el campo de la electrónica molecular. El desarrollo de esta disciplina científica durante las dos últimas décadas ha

---

(1) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives. Nobel Lecture December **1987**.

(2) Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. Structure-Mesomorphism Relationship in Terminally Functionalised Liquid Crystal Dendrimers. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, *6* (8-10), 947–957.

(3) Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. Functional Dendrimers. In *Dendrimer Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**; pp 49–79.

permitido cada vez más la introducción de materiales basados en compuestos orgánicos en dispositivos de todo tipo que encontramos en nuestra vida cotidiana<sup>4</sup>. Esos materiales se pueden encontrar en artículos de uso común como cables y adhesivos conductores basados en polímeros conjugados, así como en celdas fotovoltaicas (OPVs), diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y transistores orgánicos de efecto-campo (OFETs) basados tanto en polímeros como en moléculas de bajo peso molecular con propiedades electrónicas y ópticas. El desarrollo de toda esta ciencia y su posterior transferencia a la tecnología han constituido un campo en el que han estado involucrados muchos grupos de investigación tanto del sector público como privado. Tras superar unas primeras etapas en las que los materiales orgánicos se encontraban en desventaja frente a los inorgánicos respecto a su aplicación real, parece que actualmente están empezando a encontrar su sitio en el mercado tanto a nivel de consumo como industrial.

Las principales características por las que determinadas familias de compuestos orgánicos  $\pi$ -conjugados han recibido tal atención son la capacidad de modulación de las propiedades optoelectrónicas y electroópticas a través de la modificación de su estructura química<sup>5</sup>. La alta solubilidad de la mayoría de estos materiales también facilita su procesado y su inclusión en dispositivos rígidos o flexibles, estos últimos solo obtenidos a través de la utilización de materiales totalmente orgánicos y, más recientemente, basados en la tecnología del grafeno.

De entre todas las estructuras estudiadas, el anillo de carbazol constituye una estructura  $\pi$ -conjugada por sí misma, que puede extender su conjugación mediante la funcionalización química<sup>6</sup>. La utilización de este heterociclo para determinadas aplicaciones radica en la capacidad para dar lugar a cationes radicales estables (huecos), lo que hace atractivos a muchos de sus derivados de cara a aplicaciones de transporte de carga y fotoconductividad.

Han sido varios los trabajos previos desarrollados en el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros de la Universidad de Zaragoza que han abordado la utilización de dendrímeros cristales líquidos como medio para organizar determinados grupos

---

(4) Petty, M. C. *Molecular Electronics: From Principles to Practice*; John Wiley & Sons, 2008.

(5) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. Semiconducting  $\pi$ -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (4), 2208–2267.

(6) Boudreault, P.-L. T.; Beaupré, S.; Leclerc, M. Polycarbazoles for Plastic Electronics. *Polym. Chem.* **2010**, 1 (2), 127–136.

activos en el seno de un material. Así, se ha estudiado tanto la formación de fases cristal líquido como el autoensamblado en presencia de disolventes, en fase gel, o la formación de agregados en agua<sup>7-10</sup>.

El segundo *fin* de esta tesis es la utilización de cristales líquidos para la obtención de nanomembranas funcionales. Las nuevas necesidades de la industria farmacéutica y del tratamiento de aguas de consumo han favorecido el desarrollo de las nanomembranas<sup>11</sup>, por lo que cada vez más son necesarias membranas funcionales en campos como la filtración, transporte iónico, etc.

En este caso, el orden y la fluidez característicos de los cristales líquidos los hacen muy atractivos para la obtención y procesado de materiales en estado mesomorfo. Esta posibilidad ha sido estudiada con anterioridad por unos pocos grupos<sup>12</sup>. El enfoque que esta idea adopta en esta tesis es novedoso tanto a nivel de la estructura química de los sistemas supramoleculares precursores como del tipo de polimerización utilizada.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha dividido la memoria de esta Tesis Doctoral en cuatro capítulos.

En el **capítulo 1** se describen los antecedentes generales de los que nos hemos servido para diseñar el trabajo y para construir y discutir los resultados obtenidos en los siguientes capítulos. Así, se van a comentar aspectos generales sobre los siguientes temas: dendrímeros, cristales líquidos y dendrímeros cristal líquido.

El **capítulo 2** se dedica a la preparación de nuevos materiales funcionales basados en codendrímeros de bloque con propiedades de cristal líquido. Para ello, se

---

(7) Gracia, I. Síntesis y Caracterización de Dendrímeros Cristal Líquido y Estudio de sus Propiedades Luminiscentes. *Trabajo Fin de Máster*, Universidad de Zaragoza, **2010**.

(8) Feringán, B. Codendrímeros de Tipo Bloque con Propiedades de Cristal Líquido y Luminiscentes. *Trabajo Académicamente Dirigido*, Universidad de Zaragoza, **2012**.

(9) Castelar, S. Dendrímeros Supramoleculares Cristales Líquidos que Contienen Carbazol. Propiedades Fotofísicas Y Electroquímicas. *Tesis Doctoral*, Universidad de Zaragoza, **2013**.

(10) Iguarbe, V. Dendrímeros de Bloque Mesomorfos para Aplicaciones Ópticas y Electrónicas. *Trabajo Fin de Máster*, Universidad de Zaragoza, **2014**.

(11) Kim, W.; Nair, S. Membranes from Nanoporous 1D and 2D Materials: A Review of Opportunities, Developments, and Challenges. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *104*, 908–924.

(12) Broer, D. J.; Bastiaansen, C. M. W.; Debije, M. G.; Schenning, A. P. H. J. Functional Organic Materials Based on Polymerized Liquid-Crystal Monomers: Supramolecular Hydrogen-Bonded Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (29), 7102–7109.

describen unos antecedentes previos más específicos en lo referente al grupo carbazol y a los organogeles basados en dendrímeros y carbazol. Posteriormente, se enumeran los objetivos perseguidos en este campo y el planteamiento propuesto para cumplirlos. A continuación se exponen y discuten los resultados obtenidos. El capítulo concluye con la parte experimental relativa a los compuestos sintetizados.

El **capítulo 3** se centra en el diseño y preparación de membranas nanoporosas basadas en cristales líquidos. Tras unos antecedentes específicos, se plantea un proyecto de trabajo para la preparación y caracterización de estos materiales. En la última parte se describen dos ejemplos de aplicación para las membranas preparadas. Finalmente se incluye un apartado en el que se describen los procedimientos experimentales implicados en el capítulo.

En el **capítulo 4** se recogen las conclusiones de cada uno de los capítulos anteriores.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

### **GENERALES**



## 1.1. DENDRÍMEROS Y DENDRONES

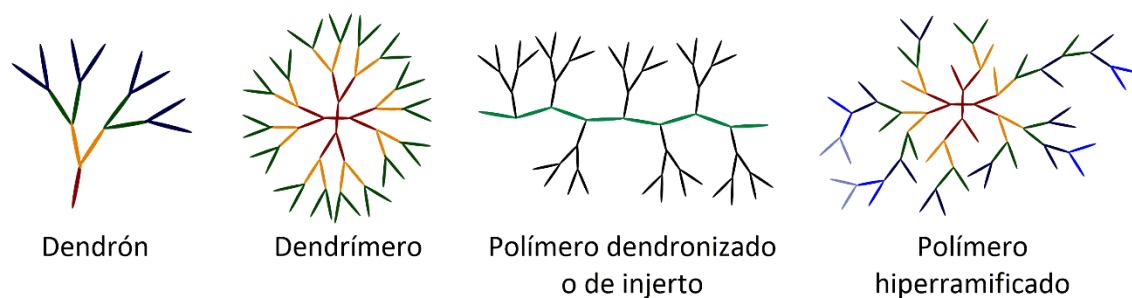
### 1.1.1. Definición y aspectos estructurales

Cuando a mediados del s. XX Flory<sup>1,2</sup> y Stockmayer<sup>3</sup> establecieron su teoría de las redes poliméricas infinitas, relacionada con el crecimiento de polímeros ramificados y su capacidad para formar geles, pocos pensaron que tan solo 30 años después sus innovadoras propuestas constituirían la base de un nuevo campo en la química de polímeros y la química orgánica en general.

En 1978, Vögtle<sup>4</sup> describió la síntesis de las primeras *moléculas cascada* basadas en propileniminas. Ya en la década de 1980, Maciejewski y de Gennes desarrollaron diferentes teorías sobre el crecimiento de las moléculas ramificadas tales como la teoría sobre el *empaquetamiento denso*<sup>5</sup> y la *teoría de la cascada*<sup>6</sup> sobre el límite en el crecimiento ramificado, determinado por el impedimento estérico en moléculas con estructura tipo cascada. Además, de Gennes y Tomalia definen las moléculas altamente ramificadas como materiales blandos<sup>7,8</sup>. En 1985 se produjo la eclosión definitiva de las moléculas cascada: Tomalia<sup>9</sup> por un lado y Newkome<sup>10</sup> por otro describieron la síntesis química (divergente) de las primeras familias de dendrímeros. Tomalia describió las poli(amidoaminas) (*PAMAM*) y Newkome las poli(propileniminas) (*PPI*), estas últimas también denominados dendrímeros de diaminobutano (*DAB*). Con estas aportaciones, independiente una de la otra, comenzó también una discusión por el nombre de estas macromoléculas que, si bien habían sido denominadas como de *cascada* por Vögtle, acabaron adoptando el nombre propuesto por Tomalia a partir de 1990<sup>8</sup>: "*starbust dendrimers*", que se impuso al de "*arborols*" propuesto por Newkome. Ese mismo año, Fréchet y Hawker<sup>11-13</sup> describieron la primera síntesis convergente de arquitecturas basadas en poli(ariléter) y Miller y Neenan<sup>14,15</sup> los primeros dendrímeros basados únicamente en hidrocarburos aromáticos (arenos).

Los dendrímeros son macromoléculas que se adscriben a la familia de los polímeros dendríticos, constituida, además de por los dendrímeros por los dendrones, polímeros dendronizados (de injerto) y polímeros hiperramificados<sup>16-18</sup> (**figura 1.1**).

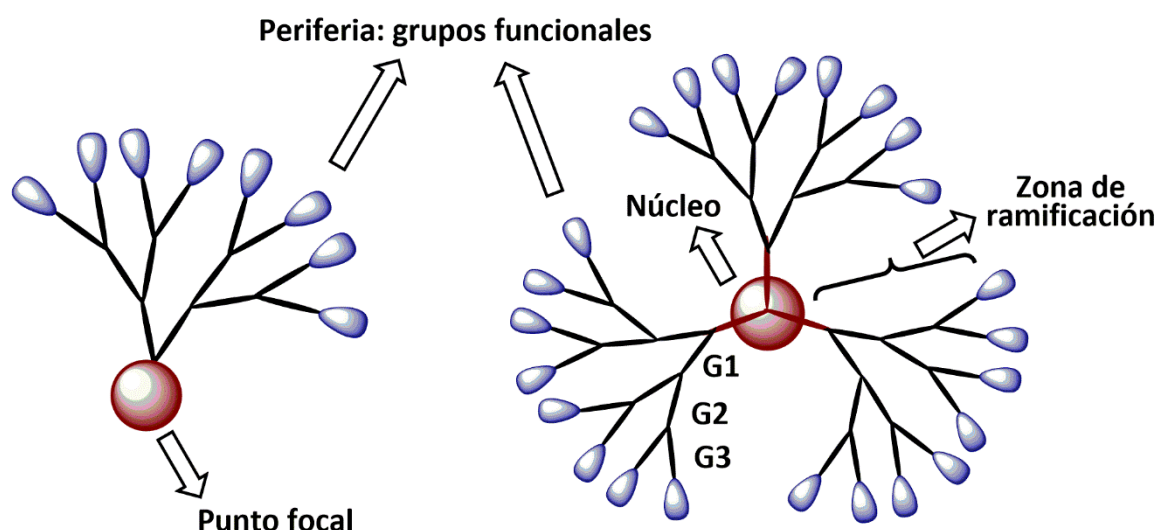




**Figura 1.1.** Esquema de las estructuras más representativas de la familia de los polímeros dendríticos.

La estructura clásica de un dendrímero o un dendrón análogo se divide en tres partes diferenciadas<sup>19</sup> (**figura 1.2**):

- **Núcleo** (dendrímeros) o **punto focal** (dendrones): determina en gran medida la forma y la multiplicidad de la molécula dendrítica, aunque no tiene por qué estar formado por el mismo motivo molecular que la unidad de repetición.
- **Zona intermedia de ramificación:** formada por un número determinado de unidades de ramificación (monómeros) que viene definido por la generación del dendrímero o dendrón.
- **Periferia:** zona donde se encuentran los **grupos funcionales terminales**, cuyo número depende de la generación y de la multiplicidad de la unidad repetitiva y que constituyen el principal punto reactivo de la molécula.



**Figura 1.2.** Esquema de la estructura de un dendrón y un dendrímero.

El gran desarrollo de la química de dendrímeros ha permitido obtener un gran abanico de familias dendriméricas, fundamentalmente de naturaleza orgánica, conteniendo átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, si bien se han descrito otros dendrímeros en los que las unidades repetitivas contienen también átomos de fósforo, silicio o metales<sup>20,21</sup>.

Aunque comúnmente se ha hablado de los dendrímeros como moléculas perfectamente monodispersas, actualmente se aceptan dentro de la definición de dendrímero ciertos defectos estructurales siempre y cuando las propiedades sean características de compuestos monodispersos, quedando el término *casadano*<sup>22</sup> (derivado de moléculas cascada) para los compuestos estructuralmente perfectos. En el caso de dendrímeros y dendrones de baja generación, se considera que los defectos estructurales no existen y que, por tanto, se trata de moléculas monodispersas en todos los casos.

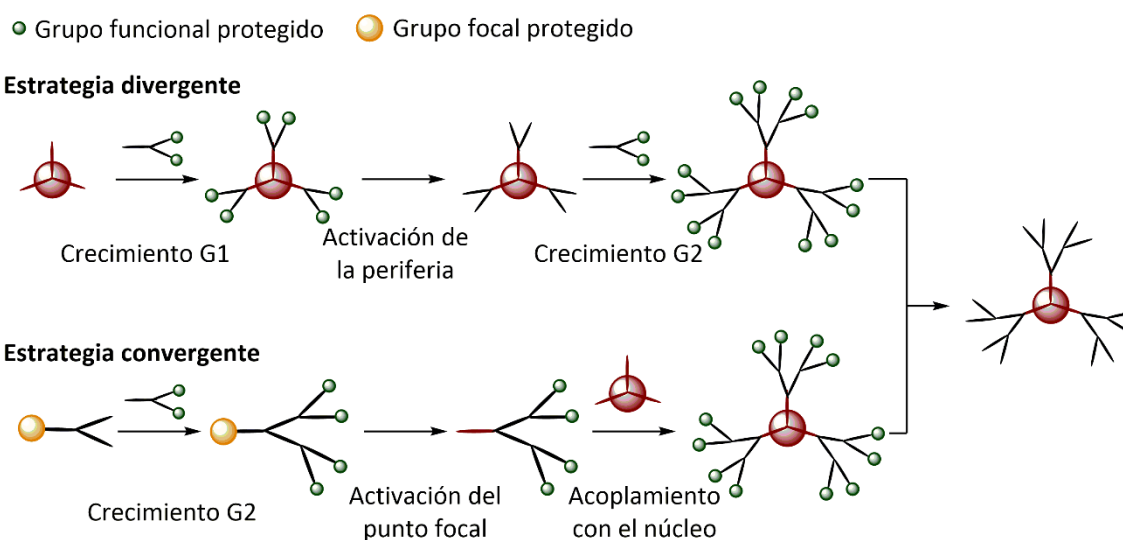
### 1.1.2. Propiedades

Frente a sus no tan lejanos parientes los polímeros de cadena lineal, los dendrímeros presentan unas propiedades que los diferencian claramente de ellos. En primer lugar, a igual o similar naturaleza de los grupos funcionales presentes en la macromolécula e igual o similar peso molecular, los dendrímeros tienden a mostrar una polidispersidad menor, además de mayor solubilidad en disolventes orgánicos comunes, e incluso en agua en función de la familia y el tipo de funcionalización de la periferia. También presentan una menor viscosidad y temperaturas de transición inferiores respecto a los polímeros lineales análogos.

Las propiedades de los dendrímeros están marcadas principalmente por dos factores: la naturaleza de la zona intermedia, esto es la generación del dendrímero y grupos funcionales interiores presentes, que determinará el tamaño y en gran medida la forma del dendrímero; y la periferia y su posterior funcionalización, que será la responsable de su reactividad, solubilidad y cualquier tipo de propiedad debida a las unidades introducidas. En este contexto, cabe destacar que, mientras los polímeros lineales pueden tener una longitud teórica infinita, los dendrímeros crecen idealmente de forma globular mientras la congestión estérica en la zona intermedia y la periferia lo permita. Una vez se alcanza un punto de congestión estérica, denominado *empaquetamiento denso*<sup>6</sup>, la estructura dendrítica tiende a minimizar la energía adoptando formas cilíndricas o elipsoidales.

### 1.1.3. Síntesis de dendrimeros

La síntesis de dendrimeros de altas generaciones y con un rendimiento global alto sigue siendo hoy en día un reto. La utilización de reactivos de partida comerciales y de bajo coste es uno de los requisitos necesarios en las largas y tediosas secuencias sintéticas para la obtención de las generaciones más altas de los dendrimeros más comunes. Dos han sido las metodologías que históricamente se han seguido para la preparación de estructuras dendríticas: *divergente* y *convergente* (**figura 1.3**). En la primera de ellas se lleva a cabo un crecimiento hacia afuera. Partiendo de un núcleo multivalente se van añadiendo nuevas ramificaciones que, tras la desprotección de los grupos funcionales de la periferia, podrán reaccionar con nuevos monómeros para incrementar así la generación<sup>4,10,23,24</sup>. En el método convergente se sigue el procedimiento inverso, de la periferia hacia el núcleo. Para ello se parte de un monómero protegido en su punto focal y se hace reaccionar con otro que tiene dos de sus puntos activos protegidos; tras desproteger selectivamente los centros activos de la periferia se puede iterar el proceso. De esta manera se genera un dendrón de la generación buscada que, tras desproteger en su punto focal, se puede unir a un núcleo multivalente<sup>13</sup>.



**Figura 1.3.** Esquema de los dos métodos sintéticos tipo para la preparación de dendrimeros.

Sin embargo, y debido a las limitaciones que estas metodologías presentan por separado, han ido surgiendo nuevas rutas sintéticas que combinan en cierto modo las dos. Los ejemplos más representativos son la síntesis ortogonal<sup>25-27</sup>, el método convergente en dos pasos<sup>28-30</sup> o el método doble exponencial<sup>31,32</sup>. Además, con la

introducción de la química “click” en los laboratorios de todo el mundo, están apareciendo nuevas estrategias sintéticas, que dan lugar a nuevas familias de dendrímeros, sobre todo basadas en la cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos y en la química de alquenos y alquinos con tioles<sup>24,33,34</sup>.

Otra estrategia para la preparación de dendrímeros es la utilización de interacciones no covalentes en lugar de la formación de enlaces covalentes. Dentro de este tipo de dendrímeros se pueden diferenciar dos casos: los dendrímeros formados por interacciones metal-ligando entre un dendrón con un grupo coordinante en el punto focal (por ejemplo, grupo carboxilato) y cationes metálicos, y aquellos que se forman por interacciones intermoleculares más débiles. Smith y colaboradores describieron sistemas en los que se utilizan enlaces iónicos entre carboxilatos (en el punto focal de los dendrones) y diaminas primarias protonadas (núcleo)<sup>35-37</sup>. Otros grupos han descrito ejemplos de formación de estructuras dendríticas a través de enlaces de hidrógeno, bien utilizando las interacciones entre ácidos carboxílicos y derivados de piridina, o bien utilizando derivados de nucleósidos como unidades dadoras-aceptoras de enlace de hidrógeno.

### 1.1.4. Aplicaciones

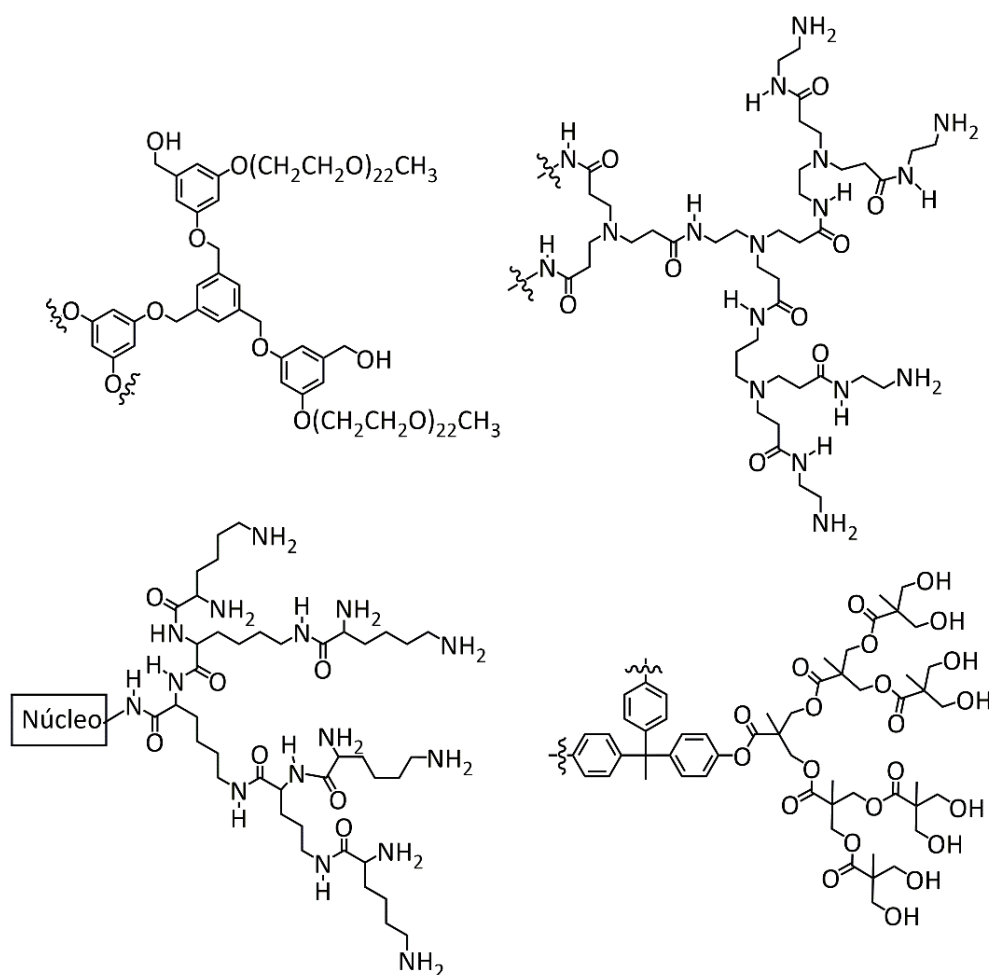
Como en todos los campos de reciente desarrollo, se han diseñado nuevos compuestos dendríticos enfocados a cubrir un amplio espectro de aplicaciones. La posibilidad de funcionalizar “a la carta” la periferia de los dendrímeros con todo tipo de unidades activas, además de la capacidad de algunos dendrímeros de albergar moléculas activas en la matriz dendrítica (zona de ramificación), permite prever multitud de posibles aplicaciones<sup>16,38</sup>.

Debido a la uniformidad estructural y de sus propiedades, los dendrímeros están encontrando un gran número de aplicaciones en el terreno biomédico<sup>39,40</sup>, por ejemplo:

- Resonancia magnética de imagen, donde complejos organometálicos con gadolinio y ligandos dendríticos biocompatibles actúan como agentes de contraste paramagnético<sup>41,42</sup>.
- Liberación controlada de fármacos, en la que la estructura del dendrímero permite un transporte modulable y específico en función

de la polaridad y de la generación, pudiendo así transportar fármacos más o menos hidrófilos y acortar o alargar el tiempo que estos complejos se mantienen en el torrente sanguíneo. Además, la posibilidad de introducir varias funciones permite una liberación más efectiva y localizada espacialmente<sup>43-48</sup>. En general se trata de dendrímeros alifáticos que incluyen enlaces éster o amida fácilmente hidrolizables, así como grupos terminales polares que aumentan la solubilidad en agua (**figura 1.4**).

Además de estos, otros campos donde se han investigado posibles aplicaciones son la terapia génica<sup>49,50</sup>, terapia fotodinámica y terapia por captura neutrónica de boro<sup>51</sup> o como agentes en la prevención del VIH<sup>52,53</sup>.



**Figura 1.4.** Ejemplos de dendrones y dendrímeros biocompatibles que han sido ensayados como transportadores de fármacos<sup>43-48</sup>.

En Ciencia de Materiales las aplicaciones a las que desde un inicio se dirigieron los dendrímeros son la catálisis<sup>54-59</sup>, tanto heterogénea como homogénea, aditivos,

pigmentos y adhesivos en pintura y polímeros, materiales en electrónica de pantallas y aplicaciones optoelectrónicas<sup>60-64</sup> y cristales líquidos, que se describirán más adelante.

A pesar de estas buenas perspectivas, el factor limitante del sobrecoste que supone sintetizar moléculas tan estructuralmente perfectas ha lastrado en cierta medida la implantación de nuevas tecnologías o terapias basadas dendrímeros. Esta desventaja, se ha visto en parte superada gracias el uso de polímeros hiperramificados, que conjugan una alta funcionalidad con las propiedades fisico-químicas de los dendrímeros. Además, en aplicaciones con un alto valor añadido, los dendrímeros sí han encontrado un nicho de mercado y ya se están empezando a implantar a nivel de producción o están en proceso de hacerlo a corto-medio plazo.

### 1.1.5. Dendrímeros funcionales

La ventaja introducida por los dendrímeros consiste en las múltiples posibilidades de diseño que ofrece una arquitectura molecular de este tipo para, por ejemplo, diseñar macromoléculas funcionales totalmente controladas. Dentro de los dendrímeros funcionales se pueden distinguir dos tipos: los que llevan incorporadas funcionalidades complejas tales como actividad catalítica, unidades fotoactivas, grupos mesógenos, etc., y los que están unidos a unidades funcionales, que controlan sus propiedades físico-químicas como la solubilidad, viscosidad, etc. En todos los casos se puede distinguir entre dendrímeros monofuncionales y multifuncionales, pudiendo encontrarse las unidades activas en el núcleo, en la periferia o en la propias unidades de ramificación<sup>16,65</sup>.

Puesto que el comportamiento de los materiales dendríticos está en gran parte determinado por la funcionalización (naturaleza) de la periferia debido a la alta densidad de grupos que en ella se puede encontrar, se va a centrar la discusión en dendrímeros funcionalizados en su periferia. Además, dado que el número de grupos funcionales periféricos crece exponencialmente con la generación, la funcionalización de la periferia constituye la estrategia más prometedora y simple de diseñar nuevas moléculas dendríticas funcionales. Por otro lado, en algunos casos se ha descrito un incremento drástico del efecto producido por las unidades funcionales por la presencia múltiple de éstas en la periferia de un dendrímero, lo que se conoce como *efecto dendrítico*<sup>54,66-68</sup>.

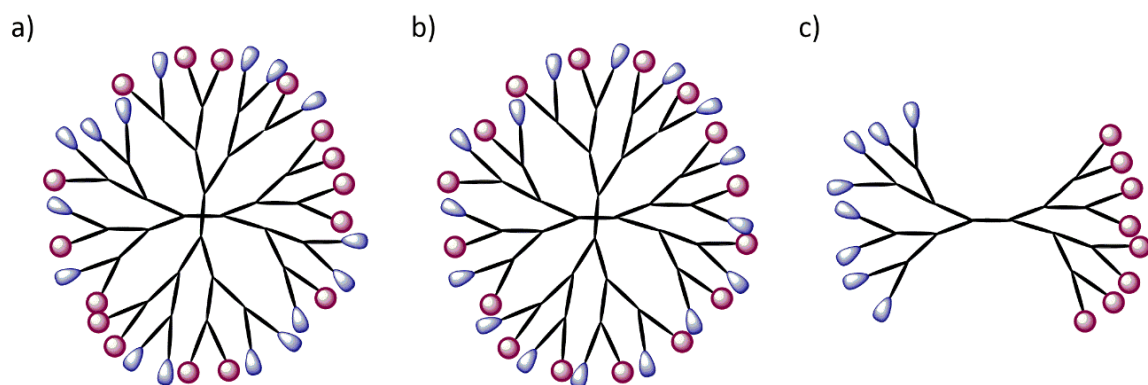
La funcionalización de la periferia se puede llevar a cabo mediante diversos procedimientos, entre los que destacan la unión covalente y la asociación supramolecular a través de interacciones no covalentes. El primer procedimiento ha sido el más estudiado desde el principio, pues la unión covalente de las unidades activas permite un mayor control de la estequiometría en moléculas estructuralmente regulares. Uno de los principales inconvenientes encontrados en la síntesis de este tipo de dendrímeros covalentes es la necesidad de utilizar reacciones con altos rendimientos, ya que el número de puntos reactivos crece de forma exponencial con la generación del dendrímero, lo que dificulta las tareas de purificación. De esta forma, las reacciones que se han estudiado para la introducción covalente de grupos funcionales en la periferia de dendrímeros son limitadas, entre las que cabe destacar los acoplamiento ácido-alcohol y ácido-amina, formación de carbamatos e iminas, cicloadición entre azidas y alquinos, y adición de tioles a alquenos.

La evolución en el estudio de los dendrímeros y sus aplicaciones ha llevado a buscar nuevos dendrímeros *multifuncionales*. Por ello se han descrito multitud de codendrímeros, que son dendrímeros que incluyen dos o más funcionalidades en su periferia. Las estrategias más habituales para abordar este tipo de estructuras macromoleculares complejas son la funcionalización al azar con dos unidades funcionales, la síntesis a partir de dendrones no simétricos bifuncionales y la síntesis de codendrímeros de bloque en los que cada bloque tiene un solo tipo de unidad funcional (**figura 1.5**). De éstas, la primera (utilización de dos unidades activas en proporción controlada) constituye el método más directo y sencillo, aunque no permite un control exacto sobre la estequiometría final del dendrímero<sup>69,70</sup>. Otra estrategia es utilizar dos tipos de unidades funcionales, cada una con una sola clase de grupos reactivos, y utilizar la misma proporción entre ellas para obtener así un dendrímero bifuncional, que sin embargo tendrá las unidades funcionales distribuidas al azar en la periferia<sup>71-74</sup> (**figura 1.5a**).

Para corregir esta incertidumbre se han descrito nuevas técnicas por las cuales los grupos periféricos de un dendrímero son capaces de reaccionar con dos unidades activas diferentes, dando lugar a un dendrímero bifuncional local (**figura 1.5b**). La síntesis de dendrones no simétricos se puede llevar a cabo siguiendo dos procedimientos diferentes. En el primero de ellos se monofuncionaliza al azar un solo punto reactivo del monómero y posteriormente se funcionaliza el otro con una unidad activa diferente<sup>75-77</sup>. En el segundo método se llevan a cabo dos reacciones consecutivas sobre monómeros con grupos periféricos ortogonales que

permiten una funcionalización selectiva, consiguiendo así monómeros bifuncionales que dan lugar a dendrímeros bifuncionales no simétricos<sup>78-81</sup>.

Sin embargo, un procedimiento más controlado permitiría introducir diversas moléculas activas en diferentes bloques dentro del mismo dendrímero permitiendo así una mejor segregación entre éstos (**figura 1.5c**). Por ello, una última tipología estructural que ha sido abordada en distintas áreas, y que por ello recibe distintos nombres según en qué área se cite y la zona de la estructura dendrítica donde se introduzcan las variaciones, son los *codendrímeros de bloque*, dendrímeros tipo *Jano*, *codendrímeros de bloques de superficie* o *dendrímeros periféricamente heterogéneos*<sup>82-86</sup>.



**Figura 1.5.** Dendrímeros multifuncionales de diversa naturaleza. a) Codendrímero funcionalizado al azar. b) Dendrímero bifuncional no simétrico. c) Codendrímero de bloque o tipo *Jano*.

### 1.1.6. Codendrímeros de bloque o dendrímeros tipo *Jano*

El término *Jano* hace referencia al dios romano de dos caras “Jano” (Dios de las puertas y del presente y el futuro). Si bien ambas terminologías son utilizadas indistintamente por algunos autores, de ahora en adelante se hablará de *codendrímeros de bloque*, por analogía a los copolímeros de bloque, ya que el término *Jano* es utilizado frecuentemente en diferentes ámbitos de la química para designar entidades con dos partes diferentes, ya sean partículas metálicas, biomoléculas, polímeros u otras especies. Además, para simplificar, se utilizará el término *codendrímeros* para designar específicamente codendrímeros de bloque frente a codendrímeros estadísticos o al azar.

Estos dendrímeros constan de dos o más dendrones con igual o diferente estructura química en la zona de ramificación, pero que están funcionalizados de

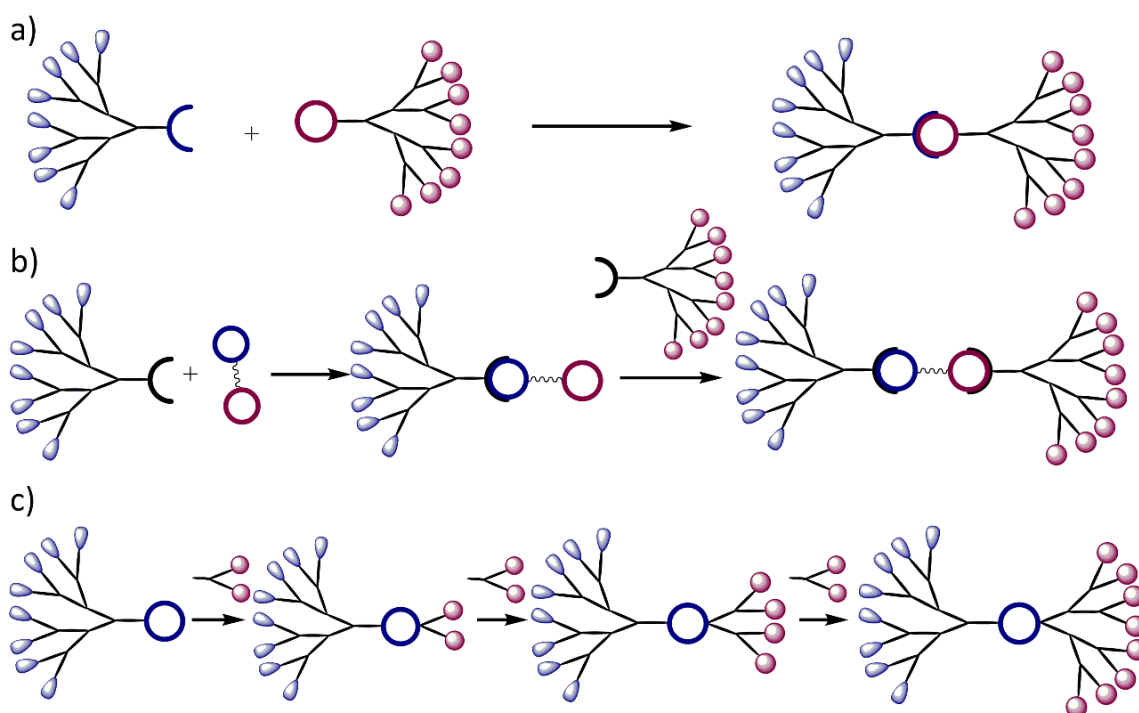


manera distinta en su periferia. De esta forma se consiguen macromoléculas bi- o multifuncionales en las que las unidades activas se encuentran segregadas espacialmente en bloques.

### 1.1.6.1. Síntesis de codendrimeros

Para la síntesis de este tipo de dendrimeros se han propuesto tres estrategias diferentes<sup>87</sup> (**figura 1.6**):

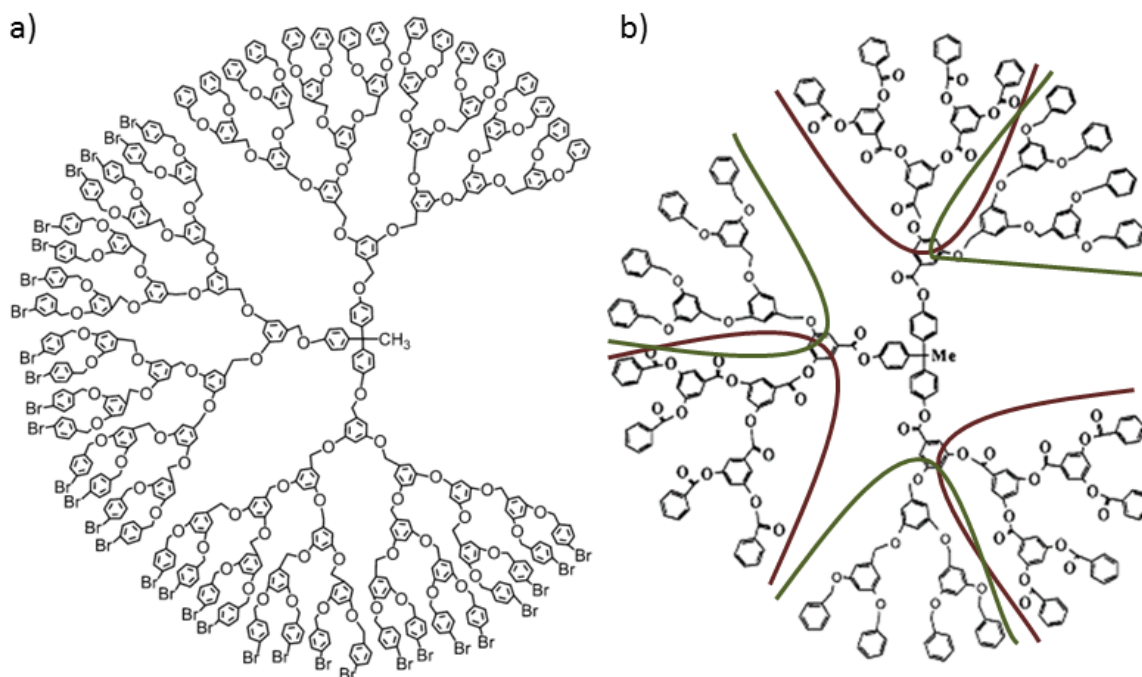
- La primera consiste en una vía convergente, por la cual se sintetizan los dendrones por separado funcionalizando la periferia con las unidades activas deseadas. Ambos dendrones diferentemente funcionalizados se unen a través del punto focal, para lo que éstos deben encontrarse activados de forma complementaria<sup>88-94</sup> (**figura 1.6a**).
- El segundo método consiste en la unión de los puntos focales de dos dendrones funcionales diferentes a través de un núcleo multivalente. Esta unión se ha de realizar de manera controlada y en primer lugar con uno de los dendrones para después unir el segundo dendrón a los grupos funcionales restantes del núcleo<sup>95-98</sup> (**figura 1.6b**).



**Figura 1.6.** Diferentes estrategias sintéticas recogidas en la bibliografía para la síntesis de codendrimeros de bloque.

- c) La tercera estrategia, y menos utilizada de las tres, consiste en un procedimiento divergente por el cual, partiendo por lo general del grupo funcional del punto focal de un dendrón, se sintetiza hacia la periferia un nuevo dendrón con los grupos superficiales ortogonalmente protegidos respecto del primer dendrón ya existente (**figura 1.6c**). Otra opción sería el crecimiento secuencial de dos dendrones de baja generación con los grupos periféricos ortogonalmente protegidos<sup>99-102</sup>.

Los codendrimeros de bloque permiten una segregación más acentuada de las diversas partes constituyentes de la macromolécula. Por ello, las aplicaciones para las que se han descrito estructuras dendríticas de este tipo son aquellas que, por un lado, necesitan incorporar varias funciones en proporciones perfectamente definidas y, por otro, estructuras, generalmente anfífilas, en las que la microsegregación molecular es fundamental. De esta forma, han aparecido trabajos en los que se utilizan casi todas las familias habituales de dendrimeros para preparar arquitecturas codendríticas<sup>94,99,100,103-111</sup>. De entre todos los trabajos cabe destacar los realizados con derivados de poli(benciléter) o dendrones tipo Fréchet, por ser los primeros en aparecer y los que más número de referencias acumulan. Así, el grupo de Fréchet describió ya en 1991 un ruta sintética convergente para la síntesis de dendrones poli(benciléter), conectados a través de un núcleo trifuncional, con grupos terminales diferentes localizados en áreas precisas de la superficie dendrítica y en proporciones controladas (**figura 1.7a**)<sup>95</sup>. El mismo grupo también describió la posibilidad de introducir dendrones con diferente estructura química en la matriz dendrítica en lo que se conoce como el primer ejemplo de *codendrimeros segmentado*, en el que los grupos terminales puede o no ser diferentes pero la estructura de cada dendrón es diferente (**figura 1.7b**)<sup>109</sup>.



**Figura 1.7.** Codendrimeros de bloque descritos *por* Fréchet: a) codendrimero de bloques de superficie<sup>95</sup>; b) codendrimero de bloques o segmentado, con diferentes estructuras químicas en la zona de ramificación<sup>109</sup>.

## 1.2. CRISTALES LÍQUIDOS: aspectos generales

El estado cristal líquido se define como un estado de agregación de la materia intermedio entre la fase sólida y la líquida. Los compuestos capaces de dar lugar a fases cristal líquido o mesomorfos se denominan mesógenos. La principal característica que una fase mesomorfa o mesofase comparte con las fases cristalinas es el orden orientacional respecto de un vector director ( $\vec{n}$ ) y, en ciertas mesofases más ordenadas, un cierto orden posicional, mientras que con los líquidos comparte la fluidez. La anisotropía combinada con una cierta fluidez es la causa fundamental del interés de los cristales líquidos.

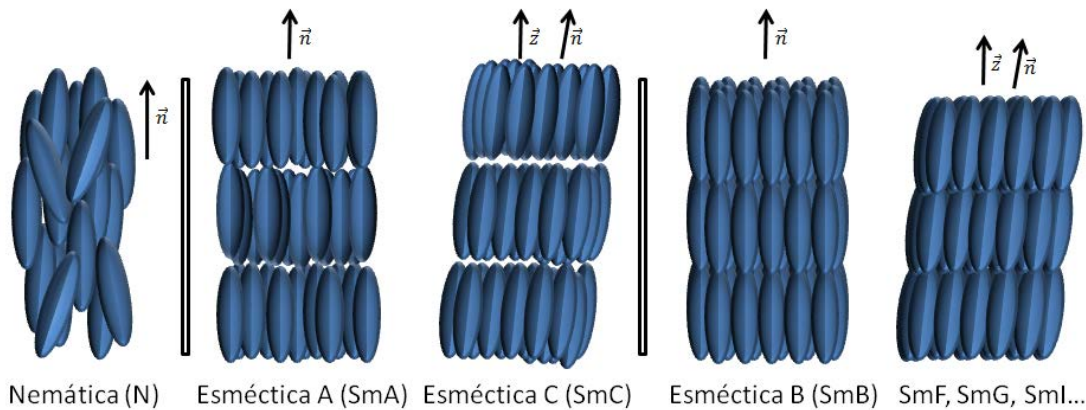
En función del origen de la aparición de la mesofase, existen cristales líquidos de tres tipos:

- *Termótropos*: la aparición de la mesofase tiene lugar por efecto de la temperatura y cada mesofase se asocia a un intervalo de temperaturas. A su vez se subdividen en enantiótropos si la mesofase es termodinámicamente estable y por tanto aparece tanto en el calentamiento como en el enfriamiento y monótropos cuando solo se observan mesofases metaestables durante el enfriamiento.
- *Liótropos*: la mesofase es consecuencia de las interacciones que se establecen con un disolvente.
- *Anfótropos*: cuando las mesofases pueden aparecer por cualquiera de los dos motivos anteriores.

En función de la estructura molecular de los compuestos que las originan, las fases cristal líquido se pueden clasificar en dos grandes grupos: calamíticos y discóticos, dependiendo de la forma alargada (varilla) o de disco, respectivamente, de las entidades moleculares o supramoleculares que los forman.

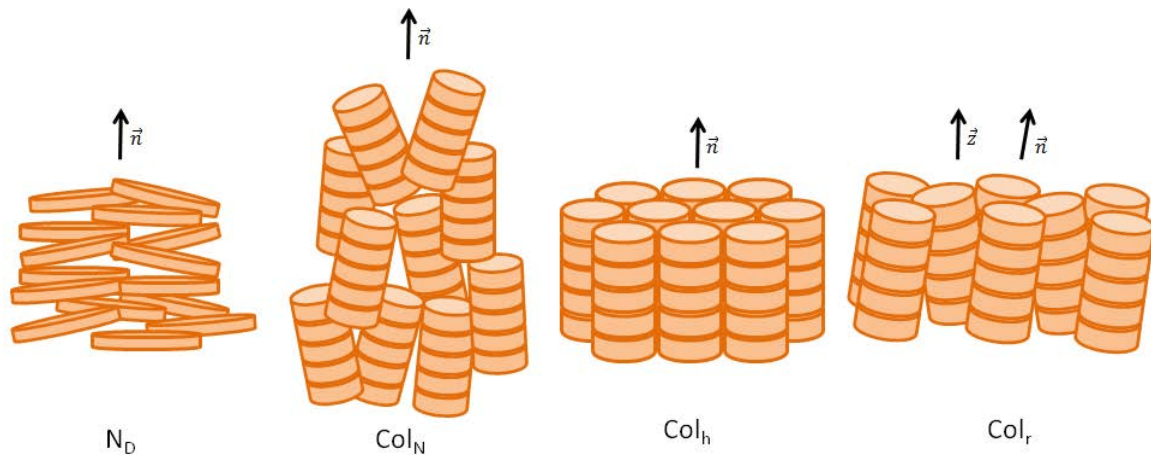
Dentro de las mesofases calamíticas se pueden encontrar varios tipos que difieren fundamentalmente en el grado de orden molecular y en la orientación de las moléculas (**figura 1.8**). Así y en orden creciente de orden posicional, se encuentran la mesofase nemática (N) donde solo el eje largo de la molécula está alineado con el vector director y no existe orden posicional. Las mesofases esmécticas presentan un orden lamelar o en capas. La mesofase en la que las moléculas se orientan paralelas a la normal a las capas sin un orden particular dentro de las mismas se denomina esméctica A (SmA), mientras que cuando se encuentran inclinadas en un

cierto ángulo respecto a la normal a las capas, la fase es esméctica C (SmC). Conservando el orden en capas pero exhibiendo mayor orden posicional dentro de las mismas, se encuentran las mesofases SmB, SmI, SmF, etc. La introducción de quiralidad en moléculas calamíticas da lugar a mesofases quirales que, junto con las nemáticas, son las que mayor aplicabilidad han encontrado hasta el momento, siendo las más comunes la nemática quiral o colestérica ( $N^*$  o Ch) y la esméctica C quiral (SmC\*).



**Figura 1.8.** Representación esquemática de las mesofases esmécticas más comunes.

La clasificación de las mesofases discóticas sigue unas líneas análogas a las utilizadas para las mesofases calamíticas (**figura 1.9**). De esta forma, cuando las moléculas solo presentan orden orientacional pero no posicional se habla de fase nemática discótica ( $N_D$ ). Cuando las fases presentan cierto grado de orden posicional, con unos discos apilados sobre otros formando columnas, se habla de mesofases columnares. Dentro de estas, las de menor orden son las columnares nemáticas ( $Col_N$ ) donde las moléculas se apilan en columnas que no se empaquetan en un malla regular. Si, por el contrario, hay un empaquetamiento bidimensional en el plano perpendicular a las columnas, se habla entre otras de mesofases columnares hexagonales ( $Col_h$ ) o rectangulares ( $Col_r$ ), en orden creciente de organización supramolecular, en función de la simetría de la red generada en dicho plano.



**Figura 1.9.** Representación esquemática de las mesofases discóticas más comunes.

### 1.3. DENDRÍMEROS CRISTALES LÍQUIDOS

#### 1.3.1. Aspectos generales

Los dendrímeros cristalinos líquidos, también denominados *dendromesógenos*, son dendrímeros funcionales en los que la función introducida es el mesomorfismo. Los dendrímeros, como moléculas multivalentes, muestran *a priori* grandes ventajas para que se pueda modular su organización supramolecular y de esta forma poder relacionar la estructura de los dendrímeros con su capacidad para autoensamblarse como cristal líquido.

La clasificación de los dendrímeros cristalinos líquidos se puede realizar de diversas formas. La más común es la que hace referencia al origen de las propiedades mesomorfas. De esta forma podemos encontrar:

- a) Dendrímeros cristalinos líquidos **con unidades mesógenas** convencionales en su estructura:
  - Dendrímeros cristalinos líquidos con unidades mesógenas en la periferia, también denominados *dendrímeros cristalinos líquidos de cadena lateral*.
  - Dendrímeros cristalinos líquidos que incorporan las funciones mesógenas en las unidades de ramificación, también llamados *dendrímeros cristalinos líquidos de cadena principal*.

- b) Dendrímeros cristales líquidos **sin unidades mesógenas**, en lo que la mesofase se consigue por segregación de las distintas regiones moleculares.

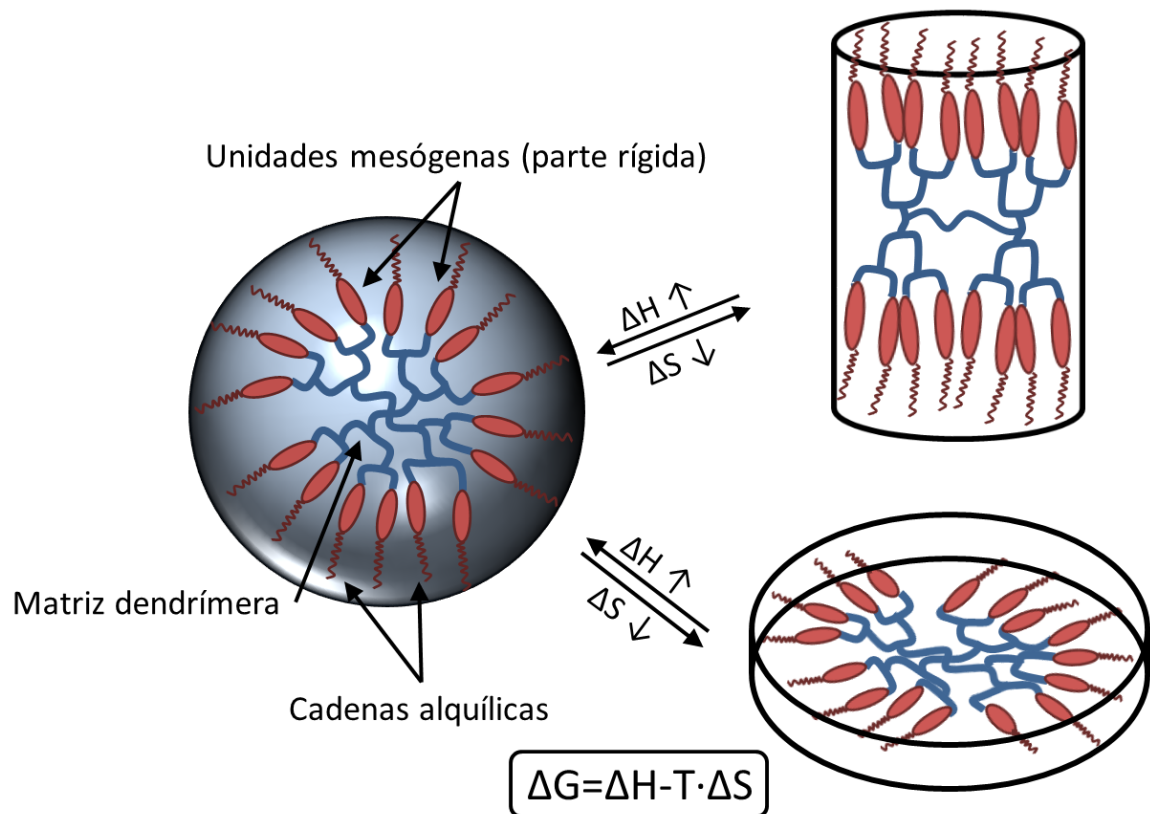
En los siguientes apartados se muestran algunos de los trabajos más representativos de los dendrímeros cristales líquidos de cadena lateral, ya que son con diferencia los más estudiados.

### **1.3.2. Dendrímeros cristales líquidos con unidades mesógenas en la periferia**

En este tipo de dendrímeros, los grupos situados en la periferia del dendrímero se encuentran funcionalizados con unidades mesógenas, bien a través de la formación de enlaces covalentes, bien por interacciones no covalentes entre las que destacan el enlace iónico y el enlace por puente de hidrógeno.

Dada la infinidad de posibilidades que ofrecen y su versatilidad a la hora de estudiar la relación entre la estructura molecular y la actividad como cristal líquido, son el tipo de dendrímeros cristales líquidos más estudiado. También fueron los primeros en ser descritos, por el grupo de Shibaev<sup>112</sup> en 1994.

El mesomorfismo originado por la introducción de unidades mesógenas en la periferia de un dendrímero está definido por el empaquetamiento de las unidades mesógenas, que está propiciado por interacciones débiles, principalmente fuerzas de van der Waals entre las cadenas alquílicas terminales, y las interacciones que se establecen entre las partes rígidas de las unidades mesógenas. Tradicionalmente se ha propuesto que la molécula de dendrímero debe adoptar una conformación cilíndrica o de disco para las mesofases calamíticas o columnares, respectivamente. Este empaquetamiento provoca una ganancia entálpica que, si bien en las unidades mesógenas libres sería suficiente para favorecer el mesomorfismo, en estructuras dendríticas estará enfrentado al factor entrópico por el cual una molécula con arquitectura dendrítica tiende a disponer sus ramificaciones distribuidas isotrópicamente en las tres direcciones espaciales generando una conformación globular y favoreciendo así un aumento entrópico que estabiliza esa conformación. Así, la contraposición de estas dos tendencias da lugar a un balance, en el que la energía libre de Gibbs resultante indicará si el proceso de autoensamblado en una organización anisótropa, promovida por las unidades mesógenas, frente a una organización isotropa, promovida por la matriz dendrítica, es favorable o no<sup>113-116</sup> (**figura 1.10**).



**Figura 1.10.** Representación esquemática de las conformaciones de un dendrímero cristal líquido funcionalizado en la periferia.

Teniendo esto en cuenta, han sido muchos los enfoques que se han adoptado para la obtención de dendrímeros cristales líquidos de cadena lateral, ya que las opciones para estudiar la relación entre su estructura molecular y las propiedades mesógenas son muy amplias. La naturaleza del dendrímero y su generación, el tipo de unidad mesógena, la forma de acoplarse a la periferia del dendrímero y el número de cadenas terminales de la unidad mesógena son parámetros fundamentales a la hora de determinar las propiedades mesomorfas de los dendrímeros cristales líquidos.

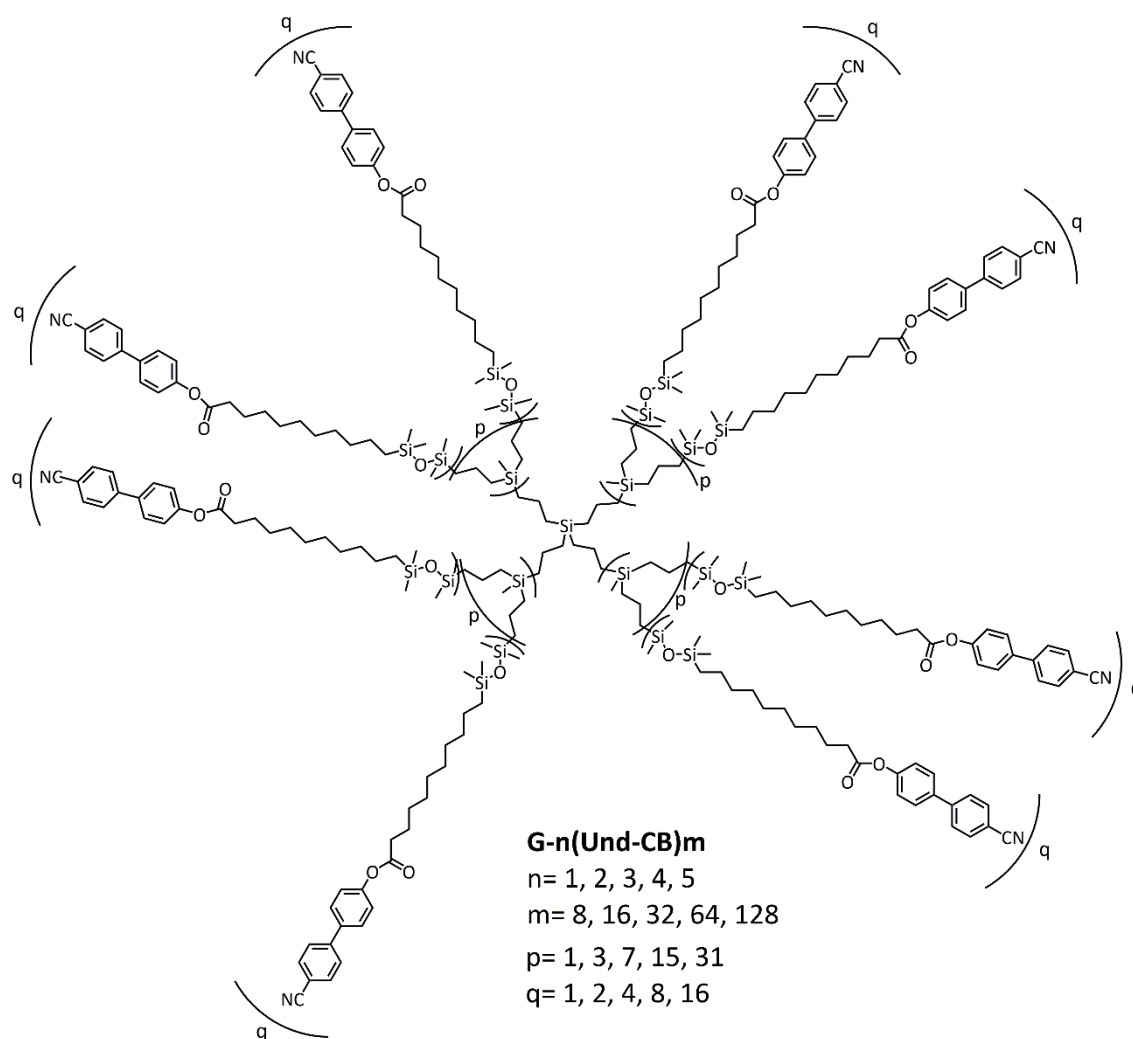
Tras los primeros dendrímeros cristales líquidos descritos por Shibaev, se han descrito cristales líquidos con las familias más habituales de dendrímeros como son carbosilanos<sup>117-131</sup>, siloxanos<sup>132-142</sup>, poliaminas (PAMAM y PPI)<sup>143-152</sup>, carbosilazano<sup>153,154</sup>, poliéteres<sup>155,156</sup> y poliésteres.

Las moléculas de los dendrímeros cristales líquidos de cadena lateral constan de tres regiones de distinta naturaleza química: matriz dendrítica, en la que se incluye tanto la estructura dendrítica como los espaciadores flexibles si los hubiera, a través de los cuales se unen las unidades mesógenas que constituyen la segunda



región. La tercera zona está formada por las cadenas alquílicas terminales de las unidades mesógenas.

Utilizando dendrimeros de carbosilano funcionalizados con unidades mesógenas de tipo calamítico, que habitualmente dan lugar a mesofases nemáticas, Shibaev encontró mesofases esmécticas A y B<sup>119,130</sup> (figura 1.11).



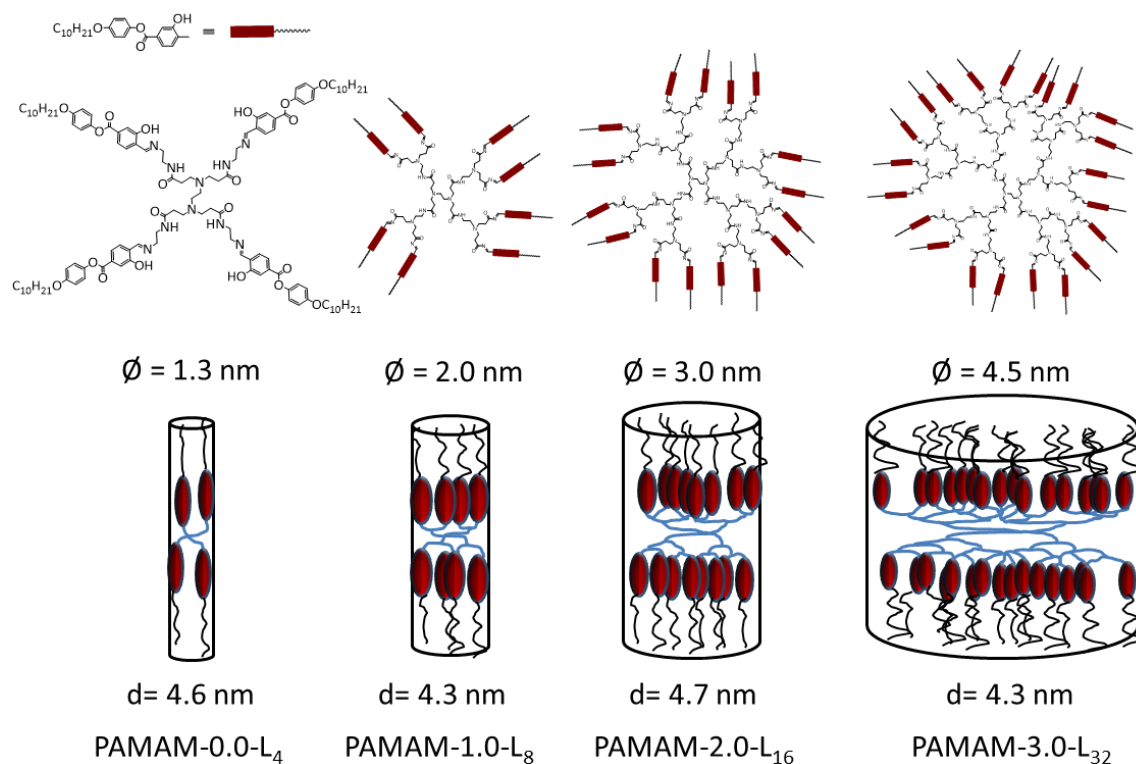
**Figura 1.11.** Familia de dendrimeros cristal líquido con matriz dendrítica de carbosilano preparados por Shibaev y col.<sup>119</sup>

Del estudio de las propiedades de cristal líquido de estos dendrimeros y otros funcionalizados con diferentes unidades mesógenas han surgido varios modelos que explican el empaquetamiento de las moléculas dendríticas en la mesofase. Entre ellos, el propuesto por el grupo de Meijer<sup>146</sup> y por nuestro grupo<sup>144,157</sup> es ampliamente aceptado. Según este modelo, en una mesofase calamítica, la matriz dendrítica se dispone en el centro de un cilindro mientras que las unidades mesógenas se extienden por encima y debajo de la misma estadísticamente

estableciendo interacciones entre ellas tanto a través de su parte rígida como en la zona de las cadenas alquílicas terminales.

Los grupos de Meijer y de Ueda han descrito derivados mesógenos de PPI tanto con una unidad mesógena (unida por enlace amida) por grupo funcional de la superficie como con dos en el caso de Ueda (unida por enlace imida)<sup>146,149</sup>. Estos últimos presentan temperaturas de transición vítrea y de aclaramiento menores y los procesos de cristalización se ven desfavorecidos respecto de sus análogos con enlace amida debido a la ausencia de grupo CONH, capaz de interaccionar por enlaces de hidrógeno.

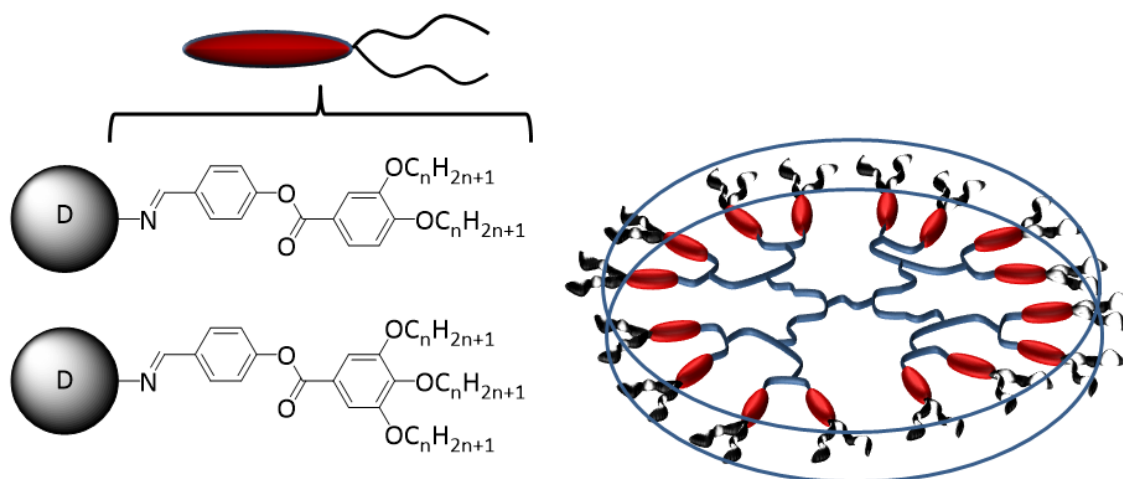
Nuestro grupo también ha llevado a cabo numerosos trabajos sobre estudio de la relación entre la estructura molecular y la actividad mesomorfa con matrices de PPI y PAMAM. En estos estudios se encontró que el aumento de la generación del dendrímero no se ve reflejado en un aumento de la distancia entre capas del empaquetamiento esméctico. Esto supone que solo aumenta el diámetro del cilindro mientras que la altura permanece prácticamente invariable, lo que se explicaría gracias a la gran flexibilidad de la matriz dendrítica y su habilidad para deformarse en la dirección paralela al plano de las capas esmécticas para albergar todas las unidades mesógenas<sup>113,144</sup> (**figura 1.12**).



**Figura 1.12.** Esquema representativo de la evolución del modelo cilíndrico para dendrímeros cristalinos líquidos con unidades mesógenas pro-calamíticas, al aumentar la generación<sup>113</sup>.

Un factor determinante para la obtención de mesofases columnares en lugar de esmécticas es la introducción de más de una cadena alquílica terminal en la unidad mesógena<sup>158,159</sup>. Cuando todas las unidades mesógenas incluyen dos o tres cadenas alcoxílicas, los dendrimeros de PPI y PAMAM también adoptan empaquetamientos columnares hexagonales<sup>113,157</sup> (**figura 1.13**). Otros grupos como el de Latterman también han descrito dendrimeros de PPI funcionalizados con dos cadenas alquílicas terminales por grupo funcional de la periferia. Estos dendrimeros dan lugar a mesofases columnares hexagonales favorecidas por la microsegregación de fases entre la matriz dendrítica polar y las cadenas alifáticas apolares<sup>150</sup>.

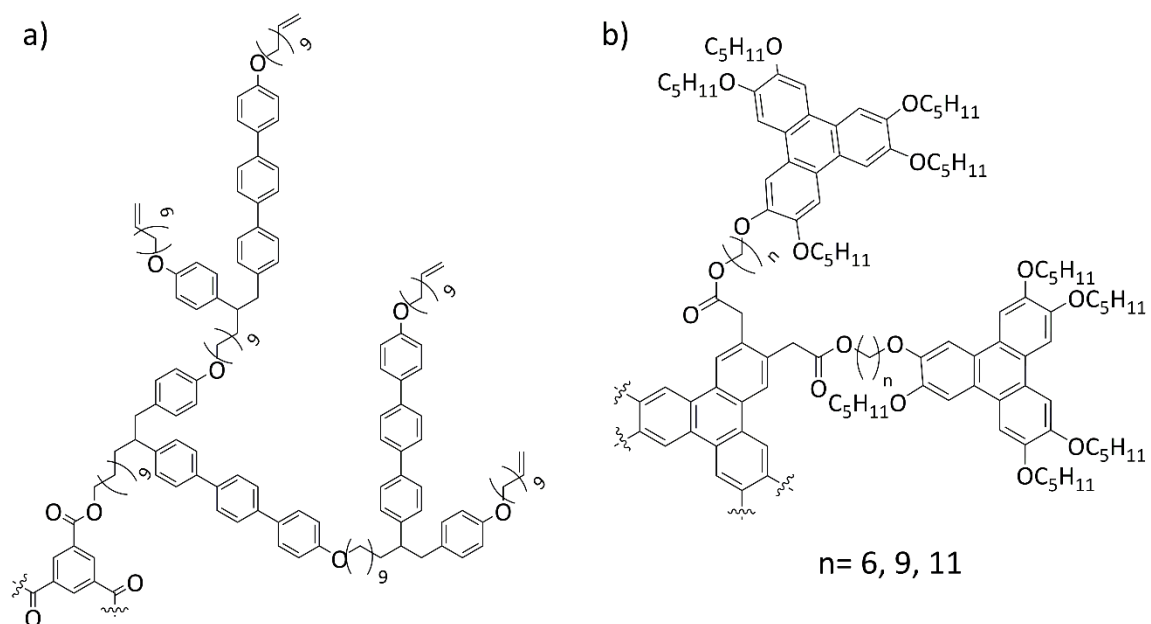
En otros estudios realizados en nuestro grupo se sintetizaron dendrimeros de PPI funcionalizados al azar con diferentes proporciones de unidades mesógenas con una y con dos cadenas terminales<sup>160,161</sup>. Según aumenta la proporción de unidades mesógenas con dos cadenas terminales, la conformación cilíndrica propuesta para las mesofases esmécticas no tiene sección transversal suficiente para albergar todas las cadenas alifáticas y por ello la matriz dendrítica se va abriendo adoptando en primer lugar una forma de paralelepípedo que da lugar a mesofases columnares rectangulares. Finalmente cuando todas las unidades mesógenas llevan dos cadenas alquílicas, la matriz dendrítica se extiende en el centro de un disco, mientras que las unidades mesógenas se extienden radialmente hacia el exterior, generando una mesofase columnar hexagonal (**figura 1.13**).



**Figura 1.13.** Esquema representativo del modelo de disco para dendrimeros cristales líquidos columnares con unidades mesógenas con dos y tres cadenas alquílicas terminales<sup>161</sup>.

### 1.3.3. Dendrimeros cristales líquidos de cadena principal

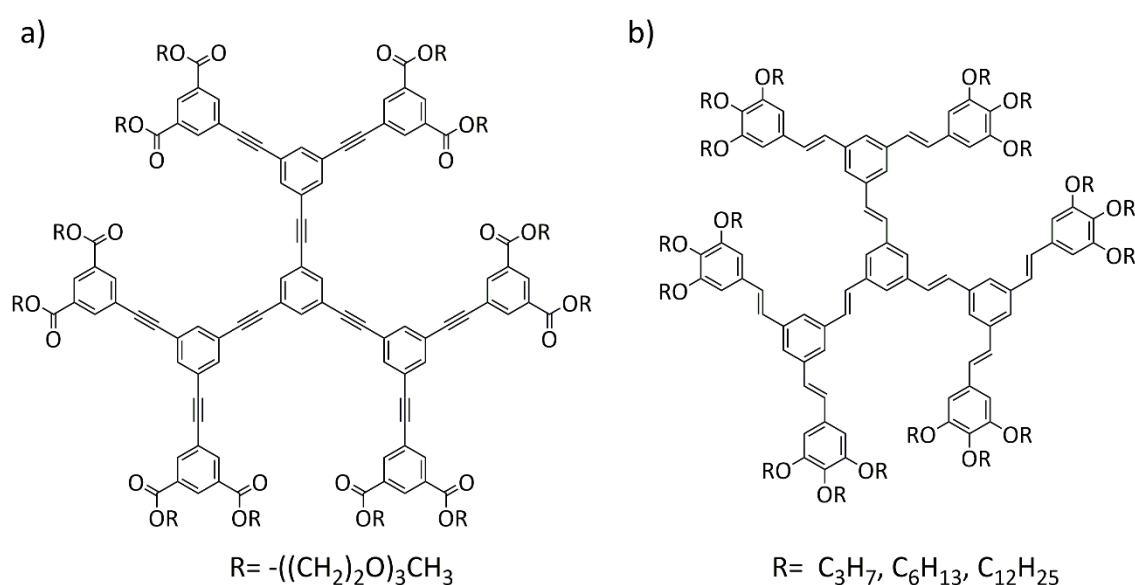
En estos dendrimeros las unidades mesógenas se encuentran incluidas en la zona de ramificación del dendrimer. Debido a esto, la libertad conformacional del dendrimer se ve drásticamente reducida y por ello la tendencia a adoptar una conformación isotrópica se ve desfavorecida frente a conformaciones anisótropas. El comportamiento mesomorfo se encuentra fundamentalmente influenciado por el tipo de unidad mesógena utilizada en la formación del dendrimer. Así, Percec ha descrito dendrimeros tipo “sauce”<sup>162</sup>, basados en un trabajo previo con polimeros hiperramificados<sup>163</sup>, utilizando unidades de terfenileno y fenileno unidas por espaciadores alifáticos, que dan lugar a mesofases nemáticas y esmécticas para dendrimeros de baja generación (**figura 1.14a**). El grupo de Guillon ha publicado dendrimeros tipo “octópodo” en los que unidades de tolano y estilbeno se unen por cadenas alquílicas, obteniéndose mesofases esmécticas que al aumentar la generación del dendrimer se convierten en columnares tal y como sucedía con los dendrimeros de cadena lateral<sup>164,165</sup>. Asimismo, se han descrito mesofases columnares con unidades mesógenas basadas en trifenilenos unidos a través de cadenas alquílicas<sup>166–168</sup> (**figura 1.14b**).



**Figura 1.14.** Dendrimer cristal líquido de cadena principal tipo “sauce” preparados por Percec<sup>163</sup> (a) y el dendrimer basado en unidades repetitivas de trifenileno, descritos por Plesnivý y col.<sup>166</sup>

Otra forma de obtener mesofases discóticas es la utilización de *dendrimeros cristales líquidos intrínsecos* o con *forma persistente*. La matriz de estos dendrimeros es completamente rígida y conjugada; por lo que se trata de

moléculas intrínsecamente discóticas con simetría  $C_3^{169}$ . Debido a estas características, se han estudiado por su interés para aplicaciones electrónicas. Pesak y Moore<sup>92</sup> han descrito los derivados de tolueno de generaciones 0 a 3 terminados en cadena de oligoetilenglicol, mientras que Meier y Lehmann han descrito familias dendríticas derivadas del núcleo rígido de estilbeno funcionalizado con dendrones con cadenas alquílicas<sup>170-174</sup> (**figura 1.15**). En generaciones altas se pierde el mesomorfismo probablemente debido a la pérdida de la conformación plana de la matriz dendrítica. Otra forma de abordar estas estructuras es partiendo del núcleo rígido de un macrociclo conjugado funcionalizado con dendrones mesógenos<sup>175-177</sup>.

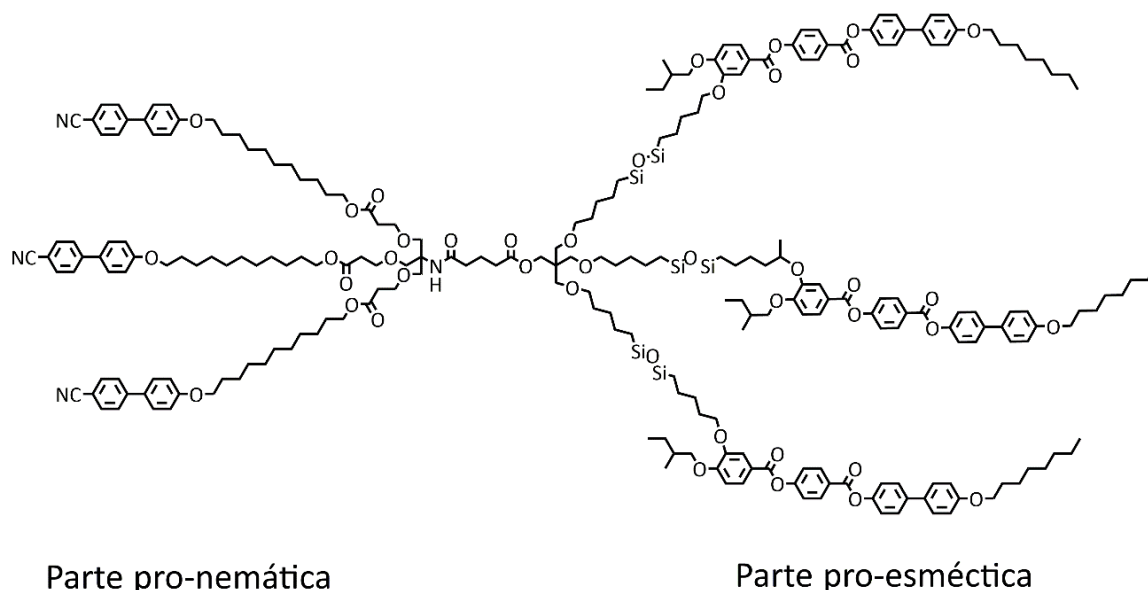


**Figura 1.15.** Dendrimeros cristales líquidos intrínsecos con estructura persistente publicados por Pesak y Moore<sup>92</sup> (a) y Meier y Lehman<sup>174</sup> (b).

### 1.3.4. Codendrimeros de bloque cristales líquidos

Una de las áreas donde los codendrimeros de bloque han obtenido mayor relevancia son los cristales líquidos. En este caso, el grupo de Goodby fue el primero en trabajar con codendrimeros de bloque que incluían dos unidades mesógenas diferentes en la periferia de dos dendrones unidos a través de su punto focal<sup>178</sup>. La combinación de un bloque nemático y otro esméctico da lugar a dendrimeros con comportamiento mesomorfo que aúnan características de los cristales líquidos de bajo (uso de unidades mesógenas) y alto peso molecular (comportamiento cooperativo de las unidades mesógenas próximas) (**figura 1.16**).

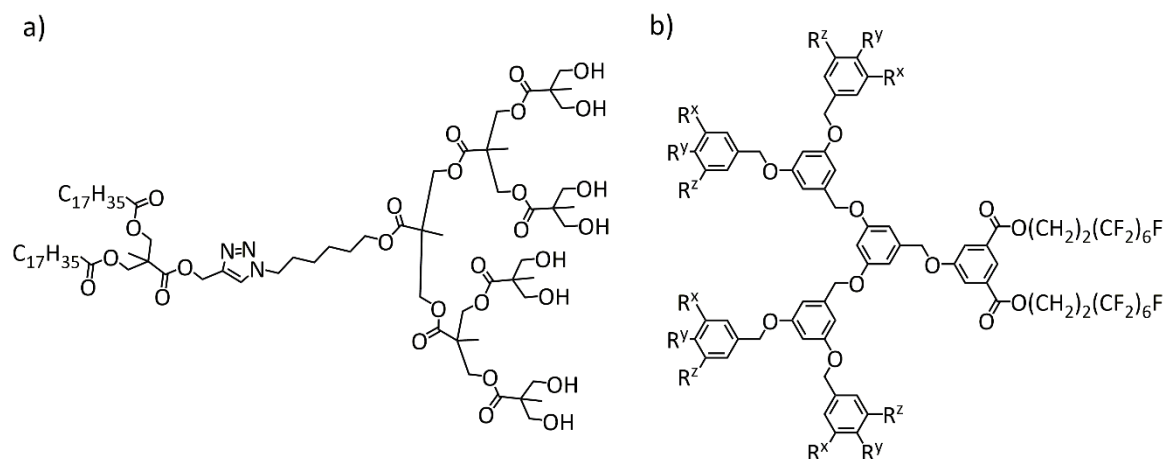
Además, la modificación estructural de diferentes regiones de la molécula como la estructura dendrítica, las unidades mesógenas y la forma de unión entre dendrones permite modular las propiedades líquido cristalinas de estos materiales.



**Figura 1.16.** Codendrímico de bloque cristales líquidos<sup>178</sup>.

En general, la combinación de diferentes tipos de unidades mesógenas permite ajustar las propiedades mesógenas del material final. Así, se han descrito codendrímicos que incorporan unidades mesógenas calamíticas y discóticas en cada uno de los bloques, y de esta forma se pueden obtener mesofases esmécticas o columnares en función de la temperatura<sup>179,180</sup>.

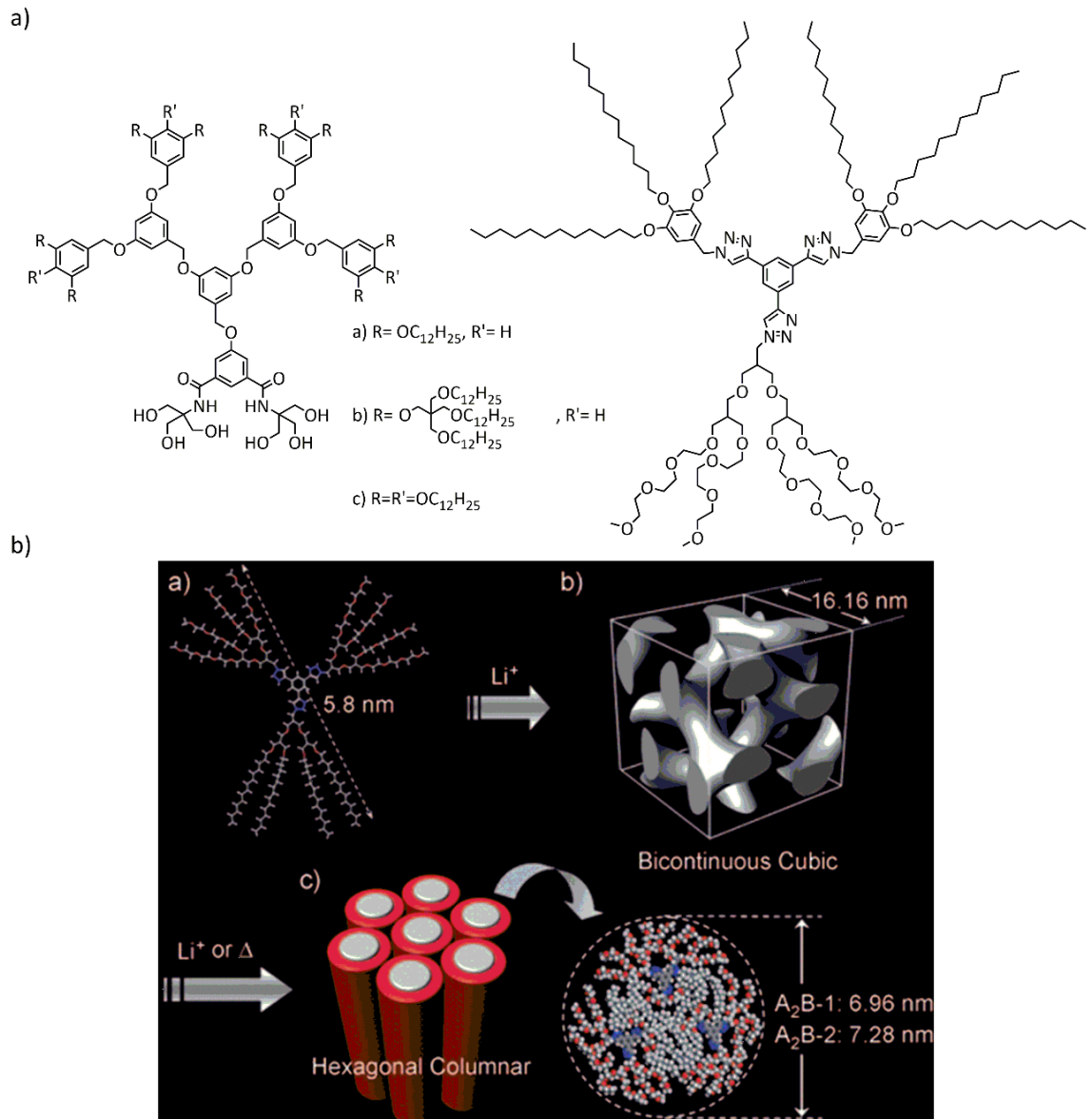
Guillon y colaboradores han descrito diferentes codendrímicos de bloque anfífilos que dan lugar a mesofases termótropas. En estos casos, la presencia de grupos hidroxilo en uno de los dendrones, en combinación con dendrones de tipo Fréchet terminados en cadenas alquílicas, da lugar a la formación de mesofases esmécticas, columnares y cúbicas<sup>181</sup> (**figura 1.17a**). Estos trabajos han sido ampliados por el grupo de Rissanen añadiendo dendrones de poliéster en la parte hidrófila, obteniendo también propiedades mesomorfas en algunos casos<sup>182-184</sup>. La introducción de cadenas terminales perfluoradas en uno de los dendrones da lugar a la formación de mesofases en las que la segregación entre regiones moleculares se ve acentuada<sup>185,186</sup> (**figura 1.17b**). Algunos de estos materiales se comportan como actuadores térmicos reversibles.



**Figura 1.17.** Estructura química de algunos codendrimeros de bloque anfífilos con propiedades cristal líquido<sup>184,185</sup>.

El grupo de Deschenaux ha introducido fullerenos en el punto de unión entre los dendrones, obteniéndose así mesofases esmécticas y columnares cuya naturaleza puede ser modulada en función de la proporción entre cadenas alquílicas terminales y unidades mesógenas, de las interacciones laterales entre unidades mesógenas, de la efectiva microsegregación entre dendrones de distinta naturaleza y de la deformación de la matriz dendrítica debida al fullereno<sup>179,187</sup>.

Otra aportación importante en este campo ha sido realizada por el grupo de Cho. En la búsqueda de mesofases cúbicas para aplicaciones de conducción iónica, han preparado codendrimeros de bloque anfífilos de bajas generaciones que dan lugar a mesofases columnares y cúbicas bicontinuas (**figura 1.18**). Estos materiales son capaces de conducir iones eficientemente tras ser dopados con triflato de litio, que se sitúa preferentemente en las zonas hidrófilas, comunicadas en tres dimensiones dentro de la mesofase cúbica<sup>188-191</sup>.



**Figura 1.18.** a) Estructura química de los codendrimeros sintetizados por Cho y col.<sup>188–191</sup> b) Comportamiento mesomorfo de estos materiales por efecto de la temperatura y dopado con iones  $Li^+$ .

### 1.3.5. Dendrimeros cristales líquidos supramoleculares

El estudio de diferentes estructuras dendríticas ha demostrado que las propiedades cristal líquido pueden ser obtenidas sin la necesidad de introducir unidades mesógenas propiamente dichas en la estructura de los dendrimeros o dendrones. El mesomorfismo se produce por autoensamblado supramolecular, que se consigue en este caso mediante la microsegregación de las diferentes



regiones moleculares. Es por ello necesario que estas moléculas posean fragmentos químicamente diferentes como consecuencia de la presencia de cadenas hidrófilas e hidrófobas o de la formación de enlaces iónicos en la periferia de la matriz dendrítica. El primer tipo de estructuras ha sido ampliamente estudiado y sistematizado por el grupo de Percec. En los últimos años Percec ha utilizado los dendrones tipo Fréchet para preparar una extensa familia de dendrones funcionalizados con cadenas alquílicas en la periferia y con diversos grupos polares en el punto focal. El estudio sistemático de todos ellos ha revelado que la segregación molecular juega un papel fundamental en el autoensamblado de estas moléculas en forma de cuña, semidisco, disco o cono, dando lugar a mesofases columnares y cúbicas de diferente tipo<sup>192</sup>. Todos estos trabajos quedan recogidos en una extensa revisión publicada en 2009<sup>193</sup>.

Otros sistemas supramoleculares capaces de autoorganizarse como cristal líquido son los dendrímeros iónicos. En 1988, Tomalia describió los primeros dendrímeros cristales líquidos iónicos liótropos basados en dendrímeros de PPI y ácido octanoico. La unión de ambos compuestos en cantidad estequiométrica da lugar a la formación de la sal de amonio, generándose así una carga electrostática estable en la periferia del dendrímero. A partir de 2005 nuestro grupo ha tenido una gran actividad en este campo. Así, Serrano y colaboradores han estudiado derivados de PAMAM y PPI de generaciones 0 a 5 funcionalizados con diferentes ácidos carboxílicos que exhiben mesomorfismo esméctico o columnar<sup>194</sup>. Para preparar estos dendrímeros se sigue un procedimiento muy sencillo de mezcla, agitación y evaporación (**figura 1.19**).

La evolución de este trabajo dio lugar, posteriormente, a dendrímeros de PAMAM y PPI funcionalizados con diferentes unidades pro-mesógenas (ácidos carboxílicos hidrocarbonados y fluorados, derivados de ácido gálico, etc.) y con otras unidades funcionales como oxadiazol, carbazol, colesterol, etc<sup>195–201</sup>. El estudio del comportamiento de estos dendrímeros anfífilos en agua ha permitido observar la formación de micelas y vesículas sensibles al pH, con posibilidades para encapsular colorantes o fármacos<sup>202–204</sup>.



#### 1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (11), 3083–3090.
- (2) Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A—R—Bf-1 Type Units. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (11), 2718–2723.
- (3) Stockmayer, W. H. Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11* (2), 45–55.
- (4) Buhleier, E.; Wehner, W.; VöGtle, F. “Cascade”- and “Nonskid-Chain-like” Syntheses of Molecular Cavity Topologies. *Synthesis* **1978**, *1978* (02), 155–158.
- (5) Maciejewski, M. Concepts of Trapping Topologically by Shell Molecules. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1982**, *17* (4), 689–703.
- (6) De Gennes, P. G.; Hervet, H. Statistics of « Starburst » Polymers. *J. Phys. Lett.* **1983**, *44* (9), 351–360.
- (7) De Gennes, P.-G. Soft Matter (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31* (7), 842–845.
- (8) Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard III, W. A. Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter. *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (2), 138–175.
- (9) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. Dendritic Macromolecules: Synthesis of Starburst Dendrimers. *Macromolecules* **1986**, *19* (9), 2466–2468.
- (10) Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K. Micelles. Part 1. Cascade Molecules: A New Approach to Micelles. A [27]-Arborol. *J. Org. Chem.* **1985**, *50* (11), 2003–2004.
- (11) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Preparation of Polymers with Controlled Molecular Architecture. A New Convergent Approach to Dendritic Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (21), 7638–7647.
- (12) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Control of Surface Functionality in the Synthesis of Dendritic Macromolecules Using the Convergent-Growth Approach. *Macromolecules* **1990**, *23* (21), 4726–4729.
- (13) Hawker, C.; Fréchet, J. M. J. A New Convergent Approach to Monodisperse Dendritic Macromolecules. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, No. 15, 1010–1013.
- (14) Miller, T. M.; Neenan, T. X. Convergent Synthesis of Monodisperse Dendrimers Based upon 1,3,5-Trisubstituted Benzenes. *Chem. Mater.* **1990**, *2* (4), 346–349.
- (15) Kwock, E. W.; Neenan, T. X.; Miller, T. M. Convergent Synthesis of Monodisperse Aryl Ester Dendrimers. *Chem. Mater.* **1991**, *3* (5), 775–777.
- (16) Astruc, D.; Boisselier, E.; Ornelas, C. Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (4), 1857–1959.
- (17) Newkome, G. R.; Shreiner, C. D. Poly(amidoamine), Polypropylenimine, and Related Dendrimers and Dendrons Possessing Different 1 → 2 Branching Motifs: An Overview of the Divergent Procedures. *Polymer* **2008**, *49* (1), 1–173.

- (18) Tomalia, D. A. Birth of a New Macromolecular Architecture: Dendrimers as Quantized Building Blocks for Nanoscale Synthetic Polymer Chemistry. *Prog. Polym. Sci. Oxf.* **2005**, *30* (3-4), 294–324.
- (19) Newkome, G. R.; Baker, G. R.; Young, J. K.; Traynham, J. G. A Systematic Nomenclature for Cascade Polymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1993**, *31* (3), 641–651.
- (20) Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. Types of Dendrimers and Their Syntheses. In *Dendrimer Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**; pp 81–167.
- (21) Campagna, S.; Ceroni, P.; Puntoriero, F. *Designing Dendrimers*, Edición: 1.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, **2011**.
- (22) Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. Introduction. In *Dendrimer Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**; pp 1–24.
- (23) Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polym. J.* **1985**, *17* (1), 117–132.
- (24) Sowinska, M.; Urbanczyk-Lipkowska, Z. Advances in the Chemistry of Dendrimers. *New J. Chem.* **2014**, *38* (6), 2168–2203.
- (25) In, I.; Kim, S. Y. Orthogonal Synthesis of Poly(aryl Ether Amide) Dendrons. *Macromolecules* **2005**, *38* (23), 9399–9401.
- (26) Zeng, F.; Zimmerman, S. C. Rapid Synthesis of Dendrimers by an Orthogonal Coupling Strategy. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (22), 5326–5327.
- (27) Spindler, R.; Fréchet, J. M. J. Two-Step Approach towards the Accelerated Synthesis of Dendritic Macromolecules. *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1993**, No. 8, 913–918.
- (28) Xu, Z.; Kahr, M.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. Phenylacetylene Dendrimers by the Divergent, Convergent, and Double-Stage Convergent Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (11), 4537–4550.
- (29) Miller, T. M.; Neenan, T. X.; Zayas, R.; Bair, H. E. Synthesis and Characterization of a Series of Monodisperse, 1,3,5-Phenylene-Based Hydrocarbon Dendrimers Including C276H186 and Their Fluorinated Analogs. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (3), 1018–1025.
- (30) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Hyperbranched Macromolecules via a Novel Double-Stage Convergent Growth Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (11), 4252–4261.
- (31) Klopsch, R.; Schlüter, A.-D.; Franke, P. Repetitive Strategy for Exponential Growth of Hydroxy-Functionalized Dendrons. *Chem. – Eur. J.* **1996**, *2* (10), 1330–1334.
- (32) Kawaguchi, T.; Walker, K. L.; Wilkins, C. L.; Moore, J. S. Double Exponential Dendrimer Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (8), 2159–2165.
- (33) Walter, M. V.; Malkoch, M. Simplifying the Synthesis of Dendrimers: Accelerated Approaches. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (13), 4593–4609.
- (34) Lallana, E.; Fernandez-Trillo, F.; Sousa-Herves, A.; Riguera, R.; Fernandez-Megia, E. Click Chemistry with Polymers, Dendrimers, and Hydrogels for Drug Delivery. *Pharm. Res.* **2012**, *29* (4), 902–921.
- (35) Smith, D. K.; Hirst, A. R.; Love, C. S.; Hardy, J. G.; Brignell, S. V.; Huang, B. Self-Assembly Using Dendritic Building Blocks—towards Controllable Nanomaterials. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (3–4), 220–293.
- (36) Hirst, A. R.; Smith, D. K.; Feiters, M. C.; Geurts, H. P. M.; Wright, A. C. Two-

- Component Dendritic Gels: Easily Tunable Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (30), 9010–9011.
- (37) Hirst, A. R.; Smith, D. K. Self-Assembly of Two-Component Peptidic Dendrimers: Dendritic Effects on Gel-Phase Materials. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2* (20), 2965–2971.
- (38) Astruc, D. Electron-Transfer Processes in Dendrimers and Their Implication in Biology, Catalysis, Sensing and Nanotechnology. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (4), 255–267.
- (39) Svenson, S.; Tomalia, D. A. Dendrimers in Biomedical Applications - Reflections on the Field. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57* (15), 2106–2129.
- (40) Lee, C. C.; MacKay, J. A.; Fréchet, J. M. J.; Szoka, F. C. Designing Dendrimers for Biological Applications. *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23* (12), 1517–1526.
- (41) Longmire, M.; Choyke, P. L.; Kobayashi, H. Clearance Properties of Nano-Sized Particles and Molecules as Imaging Agents: Considerations and Caveats. *Nanomed.* **2008**, *3* (5), 703–717.
- (42) Kobayashi, H.; Brechbiel, M. W. Nano-Sized MRI Contrast Agents with Dendrimer Cores. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57* (15), 2271–2286.
- (43) Koo, O. M.; Rubinstein, I.; Onyuksel, H. Role of Nanotechnology in Targeted Drug Delivery and Imaging: A Concise Review. *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* **2005**, *1* (3), 193–212.
- (44) Liu, M.; Fréchet, J. M. J. Designing Dendrimers for Drug Delivery. *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, *2* (10), 393–401.
- (45) Menjoge, A. R.; Kannan, R. M.; Tomalia, D. A. Dendrimer-Based Drug and Imaging Conjugates: Design Considerations for Nanomedical Applications. *Drug Discov. Today* **2010**, *15* (5–6), 171–185.
- (46) Torchilin, V. P. Multifunctional Nanocarriers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2006**, *58* (14), 1532–1555.
- (47) Gillies, E. R.; Fréchet, J. M. J. Dendrimers and Dendritic Polymers in Drug Delivery. *Drug Discov. Today* **2005**, *10* (1), 35–43.
- (48) Medina, S. H.; El-Sayed, M. E. H. Dendrimers as Carriers for Delivery of Chemotherapeutic Agents. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (7), 3141–3157.
- (49) Smedt, S. C. D.; Demeester, J.; Hennink, W. E. Cationic Polymer Based Gene Delivery Systems. *Pharm. Res.* **2000**, *17* (2), 113–126.
- (50) Pack, D. W.; Hoffman, A. S.; Pun, S.; Stayton, P. S. Design and Development of Polymers for Gene Delivery. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2005**, *4* (7), 581–593.
- (51) Wolinsky, J. B.; Grinstaff, M. W. Therapeutic and Diagnostic Applications of Dendrimers for Cancer Treatment. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60* (9), 1037–1055.
- (52) McCarthy, T. D.; Karellas, P.; Henderson, S. A.; Giannis, M.; O’Keefe, D. F.; Heery, G.; Paull, J. R. A.; Matthews, B. R.; Holan, G. Dendrimers as Drugs: Discovery and Preclinical and Clinical Development of Dendrimer-Based Microbicides for HIV and STI Prevention. *Mol. Pharm.* **2005**, *2* (4), 312–318.
- (53) Wang, S.-K.; Liang, P.-H.; Astronomo, R. D.; Hsu, T.-L.; Hsieh, S.-L.; Burton, D. R.; Wong, C.-H. Targeting the Carbohydrates on HIV-1: Interaction of Oligomannose Dendrons with Human Monoclonal Antibody 2G12 and DC-SIGN. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105* (10), 3690–3695.
- (54) Caminade, A.-M.; Ouali, A.; Keller, M.; Majoral, J.-P. Organocatalysis with Dendrimers. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (11), 4113–4125.

- (55) Andrés, R.; Jesús, E. de; Flores, J. C. Catalysts Based on Palladium Dendrimers. *New J. Chem.* **2007**, *31* (7), 1161–1191.
- (56) Peng, X.; Pan, Q.; Rempel, G. L. Bimetallic Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles as Catalysts: A Review of the Research Advances. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (8), 1619–1628.
- (57) Méry, D.; Astruc, D. Dendritic Catalysis: Major Concepts and Recent Progress. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (15–16), 1965–1979.
- (58) Zaera, F. Nanostructured Materials for Applications in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2746–2762.
- (59) Helms, B.; Fréchet, J. M. J. The Dendrimer Effect in Homogeneous Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (10–11), 1125–1148.
- (60) Fréchet, J. M. J. Dendrimers and Other Dendritic Macromolecules: From Building Blocks to Functional Assemblies in Nanoscience and Nanotechnology. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41* (23), 3713–3725.
- (61) Scherf, U.; List, E. J. W. Semiconducting Polyfluorenes—Towards Reliable Structure–Property Relationships. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (7), 477–487.
- (62) Matthews, O. A.; Shipway, A. N.; Stoddart, J. F. Dendrimers—Branching out from Curiosities into New Technologies. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23* (1), 1–56.
- (63) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556–4573.
- (64) Lo, S.-C.; Burn, P. L. Development of Dendrimers: Macromolecules for Use in Organic Light-Emitting Diodes and Solar Cells. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1097–1116.
- (65) Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. Functional Dendrimers. In *Dendrimer Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**; pp 49–79.
- (66) Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. (Special) Chemical Reactions of Dendritic Molecules. In *Dendrimer Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**; pp 195–252.
- (67) Reek, J. N. H.; Arévalo, S.; van Heerbeek, R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. Dendrimers in Catalysis. In *Advances in Catalysis*; Bruce C. Gates and Helmut Knözinger, Ed.; Academic Press, **2006**; Vol. Volume 49, pp 71–151.
- (68) Tomalia, D. A. Dendritic Effects: Dependency of Dendritic Nano-Periodic Property Patterns on Critical Nanoscale Design Parameters (CNDPs). *New J. Chem.* **2012**, *36* (2), 264–281.
- (69) Newkome, G. R.; Weis, C. D.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Childs, B. J.; Epperson, J. Isocyanate-Based Dendritic Building Blocks: Combinatorial Tier Construction and Macromolecular-Property Modification. *Angew. Chem. - Int. Ed. Engl.* **1998**, *37* (3), 307–310.
- (70) Mullen, D. G.; Fang, M.; Desai, A.; Baker, J. R.; Orr, B. G.; Banaszak Holl, M. M. A Quantitative Assessment of Nanoparticle–Ligand Distributions: Implications for Targeted Drug and Imaging Delivery in Dendrimer Conjugates. *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 657–670.
- (71) Gensch, T.; Tsuda, K.; Dol, G. C.; Latterini, L.; Weener, J. W.; Schenning, A. P. H. J.; Hofkens, J.; Meijer, E. W.; De Schryver, F. C. Microscopy and Optical Manipulation of Dendrimer-Built Vesicles. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (3), 435–441.
- (72) Tsuda, K.; Dol, G. C.; Gensch, T.; Hofkens, J.; Latterini, L.; Weener, J. W.; Meijer, E. W.; De Schryver, F. C. Fluorescence from Azobenzene Functionalized Poly(propylene Imine) Dendrimers in Self-Assembled Supramolecular Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (14), 3445–3452.

- (73) Baars, M. W. P. L.; Van Boxtel, M. C. W.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Söntjens, S. H. M.; Meijer, E. W. Scattering Electro-Optical Switch Based on Dendrimers Dispersed in Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (10), 715–719.
- (74) Weener, J.-W.; Meijer, E. W. Photoresponsive Dendritic Monolayers. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (10), 741–746.
- (75) Furuta, P.; Fréchet, J. M. J. Controlling Solubility and Modulating Peripheral Function in Dendrimer Encapsulated Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (43), 13173–13181.
- (76) Zong, H.; Thomas, T. P.; Lee, K.-H.; Desai, A. M.; Li, M.; Kotlyar, A.; Zhang, Y.; Leroueil, P. R.; Gam, J. J.; Banaszak Holl, M. M.; et al. Bifunctional PAMAM Dendrimer Conjugates of Folic Acid and Methotrexate with Defined Ratio. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (4), 982–991.
- (77) Navath, R. S.; Menjoge, A. R.; Wang, B.; Romero, R.; Kannan, S.; Kannan, R. M. Amino Acid-Functionalized Dendrimers with Heterobifunctional Chemoselective Peripheral Groups for Drug Delivery Applications. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (6), 1544–1563.
- (78) James, T. D.; Shinmori, H.; Takeuchi, M.; Shinkai, S. A Saccharide “sponge”. Synthesis and Properties of a Dendritic Boronic Acid. *Chem. Commun.* **1996**, No. 6, 705–706.
- (79) Kim, R. M.; Manna, M.; Hutchins, S. M.; Griffin, P. R.; Yates, N. A.; Bernick, A. M.; Chapman, K. T. Dendrimer-Supported Combinatorial Chemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, *93* (19), 10012–10017.
- (80) Archut, A.; Gestermann, S.; Hesse, R.; Kauffmann, C.; Vögtle, F. Selective Activation, Different Branching and Grafting of Poly(propyleneimine)-Dendrimers. *Synlett* **1998**, *1998* (5), 546–548.
- (81) Goodwin, A. P.; Lam, S. S.; Fréchet, J. M. J. Rapid, Efficient Synthesis of Heterobifunctional Biodegradable Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (22), 6994–6995.
- (82) Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. The Convergent Route to Globular Dendritic Macromolecules: A Versatile Approach to Precisely Functionauzed Three-Dimensional Polymers and Novel Block Copolymers. *J. Macromol. Sci. Part A* **1994**, *31* (11), 1627–1645.
- (83) Hawker, C. J.; Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J. Unimolecular Micelles and Globular Amphiphiles: Dendritic Macromolecules as Novel Recyclable Solubilization Agents. *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1993**, No. 12, 1287–1297.
- (84) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Unsymmetrical Three-Dimensional Macromolecules: Preparation and Characterization of Strongly Dipolar Dendritic Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (24), 11496–11505.
- (85) Maraval, V.; Laurent, R.; Donnadiou, B.; Mauzac, M.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P. Rapid Synthesis of Phosphorus-Containing Dendrimers with Controlled Molecular Architectures: First Example of Surface-Block, Layer-Block, and Segment-Block Dendrimers Issued from the Same Dendron. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (11), 2499–2511.
- (86) Bryce, M. R.; Miguel, P. de; Devonport, W. Redox-Switchable Polyester Dendrimers Incorporating Both  $\pi$ -Donor (tetrathiafulvalene) and  $\pi$ -Acceptor (anthraquinone) Groups. *Chem. Commun.* **1998**, No. 23, 2565–2566.

- (87) Caminade, A.-M.; Laurent, R.; Delavaux-Nicot, B.; Majoral, J.-P. "Janus" Dendrimers: Syntheses and Properties. *New J. Chem.* **2012**, *36* (2), 217–226.
- (88) Percec, V.; Imam, M. R.; Bera, T. K.; Balagurusamy, V. S. K.; Peterca, M.; Heiney, P. A. Self-Assembly of Semifluorinated Janus-Dendritic Benzamides into Bilayered Pyramidal Columns. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (30), 4739–4745.
- (89) Bury, I.; Heinrich, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B. Supramolecular Self-Organization of "Janus-Like" Diblock Codendrimers: Synthesis, Thermal Behavior, and Phase Structure Modeling. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12* (32), 8396–8413.
- (90) Yang, M.; Wang, W.; Yuan, F.; Zhang, X.; Li, J.; Liang, F.; He, B.; Minch, B.; Wegner, G. Soft Vesicles Formed by Diblock Codendrimers of Poly(benzyl Ether) and Poly(methylallyl Dichloride). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (43), 15107–15111.
- (91) Yuan, F.; Wang, W.; Yang, M.; Zhang, X.; Li, J.; Li, H.; He, B.; Minch, B.; Lieser, G.; Wegner, G. Layered Structure and Order-to-Disorder Transition in a Block Codendrimer Caused by Intermolecular Hydrogen Bonds. *Macromolecules* **2006**, *39* (12), 3982–3985.
- (92) Pesak, D. J.; Moore, J. S. Polar Domains on Globular Macromolecules: Shape-Persistent, Amphiphilic Tridendrons. *Tetrahedron* **1997**, *53* (45), 15331–15347.
- (93) Ornelas, C.; Pennell, R.; Liebes, L. F.; Weck, M. Construction of a Well-Defined Multifunctional Dendrimer for Theranostics. *Org. Lett.* **2011**, *13* (5), 976–979.
- (94) Lee, J. W.; Kim, B.-K.; Kim, J. H.; Shin, W. S.; Jin, S.-H. Facile Approach for Diblock Codendrimers by Fusion between Fréchet Dendrons and PAMAM Dendrons. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (13), 4988–4991.
- (95) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. Polymers with Controlled Molecular Architecture: Control of Surface Functionality in the Synthesis of Dendritic Hyperbranched Macromolecules Using the Convergent Approach. *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1991**, No. 5, 1059–1076.
- (96) Bo, Z.; Rabe, J. P.; Schlüter, A. D. A Poly(para-Phenylene) with Hydrophobic and Hydrophilic Dendrons: Prototype of an Amphiphilic Cylinder with the Potential to Segregate Lengthwise. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (16), 2370–2372.
- (97) Zhang, S.; Rio, Y.; Cardinali, F.; Bourgogne, C.; Gallani, J.-L.; Nierengarten, J.-F. Amphiphilic Diblock Dendrimers with a Fullerene Core. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (25), 9787–9797.
- (98) Weil, T.; Wiesler, U. M.; Herrmann, A.; Bauer, R.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. Polyphenylene Dendrimers with Different Fluorescent Chromophores Asymmetrically Distributed at the Periphery. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (33), 8101–8108.
- (99) Feng, Y.; He, Y.-M.; Zhao, L.-W.; Huang, Y.-Y.; Fan, Q.-H. A Liquid-Phase Approach to Functionalized Janus Dendrimers: Novel Soluble Supports for Organic Synthesis. *Org. Lett.* **2007**, *9* (12), 2261–2264.
- (100) Lukin, O.; Gramlich, V.; Kandre, R.; Zhun, I.; Felder, T.; Schalley, C. A.; Dolgonos, G. Designer Dendrimers: Branched Oligosulfonimides with Controllable Molecular Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (27), 8964–8974.
- (101) Wu, P.; Malkoch, M.; Hunt, J. N.; Vestberg, R.; Kaltgrad, E.; Finn, M. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B.; Hawker, C. J. Multivalent, Bifunctional Dendrimers Prepared by Click Chemistry. *Chem. Commun.* **2005**, No. 46, 5775–5777.
- (102) Gillies, E. R.; Fréchet, J. M. J. Designing Macromolecules for Therapeutic Applications: Polyester Dendrimer-Poly(ethylene Oxide) "Bow-Tie" Hybrids with Tunable



- Molecular Weight and Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (47), 14137–14146.
- (103) Steffensen, M. B.; Simanek, E. E. Synthesis and Manipulation of Orthogonally Protected Dendrimers: Building Blocks for Library Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (39), 5178–5180.
- (104) Feng, X.; Taton, D.; Ibarboure, E.; Chaikof, E. L.; Gnanou, Y. Janus-Type Dendrimer-like Poly(ethylene Oxide)s. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (35), 11662–11676.
- (105) Lee, J. W.; Kim, H. J.; Han, S. C.; Kim, J. H.; Jin, S.-H. Designing Poly(amido Amine) Dendrimers Containing Core Diversities by Click Chemistry of the Propargyl Focal Point Poly(amido Amine) Dendrons. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (3), 1083–1097.
- (106) Liu, J.; Feng, Y.; He, Y.; Yang, N.; Fan, Q.-H. Janus Dendritic Phosphines: Synthesis and Application in Suzuki Coupling Reactions. *New J. Chem.* **2012**, *36* (2), 380–385.
- (107) Pan, H.; Grow, M. E.; Wilson, O.; Daniel, M.-C. A New Poly(propylene Imine) Dendron as Potential Convenient Building-Block in the Construction of Multifunctional Systems. *Tetrahedron* **2013**, *69* (13), 2799–2806.
- (108) Riegert, D.; Pla-Quintana, A.; Fuchs, S.; Laurent, R.; Turrin, C.-O.; Duhayon, C.; Majoral, J.-P.; Chaumonnot, A.; Caminade, A.-M. Diversified Strategies for the Synthesis of Bifunctional Dendrimeric Structures. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013* (24), 5414–5422.
- (109) Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. Unusual Macromolecular Architectures: The Convergent Growth Approach to Dendritic Polyesters and Novel Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (22), 8405–8413.
- (110) Liu, J.; Feng, Y.; He, Y.; Yang, N.; Fan, Q.-H. Janus Dendritic Phosphines: Synthesis and Application in Suzuki Coupling Reactions. *New J. Chem.* **2012**, *36* (2), 380–385.
- (111) Gottis, S.; Rodriguez, L.-I.; Laurent, R.; Angurell, I.; Seco, M.; Rossell, O.; Majoral, J.-P.; Caminade, A.-M. Janus Carbosilane/phosphorhydrazone Dendrimers Synthesized by the “click” Staudinger Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (50), 6864–6867.
- (112) Ponomarenko, S.; Rebrov, E.; Boiko, N.; Vasilenko, N.; Muzafarov, A.; Freidzon, Y.; Shibaev, V. Synthesis of Cholesterol-Containing Polyorganosiloxane Dendrimers. *Vysokomol. Soedin. Seriya Seriya B* **1994**, *36* (7), 1086–1092.
- (113) Barberá, J.; Donnio, B.; Gehringer, L.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. Self-Organization of Nanostructured Functional Dendrimers. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (38), 4093–4105.
- (114) Donnio, B.; Guillon, D. Liquid Crystalline Dendrimers and Polypedes. In *Supramolecular Polymers Polymeric Betains Oligomers*; Springer Berlin Heidelberg, **2006**; pp 45–155.
- (115) Donnio, B.; Buathong, S.; Bury, I.; Guillon, D. Liquid Crystalline Dendrimers. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (9), 1495–1513.
- (116) Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Omenat, A.; Serrano, J. L. Highly Congested Liquid Crystal Structures: Dendrimers, Dendrons, Dendronized and Hyperbranched Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (12), 1889–1901.
- (117) Lorenz, K.; Hölter, D.; Stühn, B.; Müllwupt, R.; Frey, H. A Mesogen-Functionalized Carbosilane Dendrimer: A Dendritic Liquid Crystalline Polymer. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (5), 414–416.
- (118) Schlenk, C.; Frey, H. Carbosilane Dendrimers - Synthesis, Functionalization, Application. *Monatshefte Chem.* **1999**, *130* (1), 3–14.
- (119) Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Richardson, R. M.; Whitehouse, I.

- J.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M. Carbosilane Liquid Crystalline Dendrimers: From Molecular Architecture to Supramolecular Nanostructures. *Macromolecules* **2000**, *33* (15), 5549–5558.
- (120) Richardson, R. M.; Hanna, S.; Brooks, N. J.; Gauthé, B. L. L. E.; Pizzey, C.; Agina, E.; Boiko, N.; Shibaev, V. P. Columnar Phases in Liquid Crystal Dendrimers: Variable Pressure X-Ray Diffraction. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *541* (1), 177/[415]–187/[425].
- (121) Sunder, A.; Quincy, M.-F.; Mülhaupt, R.; Frey, H. Hyperbranched Polyether Polyols with Liquid Crystalline Properties. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **1999**, *38* (19), 2928–2930.
- (122) Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P. Liquid-Crystalline Dendrimers. *Polym. Sci. - Ser. C* **2001**, *43* (1), 1–45.
- (123) Frey, H.; Lorenz, K.; Hölter, D.; Mülhaupt, R. Mesogen-Functionalized Carbosilane Dendrimers - Dendritic Liquid Crystalline Polymers. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.* **1996**, *37* (1), 758–759.
- (124) Coen, M. C.; Lorenz, K.; Kressler, J.; Frey, H.; Mülhaupt, R. Mono- and Multilayers of Mesogen-Substituted Carbosilane Dendrimers on Mica. *Macromolecules* **1996**, *29* (25), 8069–8076.
- (125) Domenici, V.; Cifelli, M.; Veracini, C. A.; Boiko, N. I.; Agina, E. V.; Shibaev, V. P. Order and Dynamics of a Liquid Crystalline Dendrimer by Means of <sup>2</sup>H NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (47), 14718–14728.
- (126) Ostrovskii, B. I.; Sulyanov, S. N.; Boiko, N. A.; Shibaev, V. P.; Astaf'ev, S. B.; Yanusova, L. G.; Jeu, W. H. de. Order and Frustration in Liquid-Crystalline Dendrimers. *Eur. Phys. J. E* **2013**, *36* (11), 1–11.
- (127) Genson, K. L.; Holzmueller, J.; Leshchiner, I.; Agina, E.; Boiko, N.; Shibaev, V. P.; Tsukruk, V. V. Organized Monolayers of Carbosilane Dendrimers with Mesogenic Terminal Groups. *Macromolecules* **2005**, *38* (19), 8028–8035.
- (128) Boiko, N. I.; Leshchiner, I. D.; Agina, E. V.; Richardson, R.; Shibaev, V. P. Self-Organization of Amphiphilic Liquid-Crystalline Dendrimers in Bulk and at the Interface. *Polym. Sci. Ser. A* **2011**, *53* (8), 645–654.
- (129) Leshchiner, I. D.; Agina, E. V.; Boiko, N. I.; Richardson, R.; Shibaev, V. P. Structure of Carbosilane Amphiphilic Liquid-Crystalline Codendrimers in Bulk and in Thin (Langmuir) Films. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57* (10), 2101–2110.
- (130) Agina, E. V.; Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M.; Shibaev, V. P. Synthesis and Phase Behavior of Carbosilane LC Dendrimers with Terminal Mesogenic Groups Based on Anisic Acid Derivatives. *Polym. Sci. - Ser. A* **2001**, *43* (10), 1000–1007.
- (131) Leshchiner, I.; Boiko, N.; Kumar, J.; Richardson, R. M.; Muzafarov, A.; Shibaev, V. Synthesis and Physical Behavior of Amphiphilic Dendrimers with Layered Organization of Hydrophilic and Hydrophobic Blocks. *Colloid Polym. Sci.* **2013**, *291* (4), 927–936.
- (132) Saez, I. M.; Goodby, J. W.; Richardson, R. M. A Liquid-Crystalline Silsesquioxane Dendrimer Exhibiting Chiral Nematic and Columnar Mesophases. *Chem. – Eur. J.* **2001**, *7* (13), 2758–2764.
- (133) Saez, I. M.; Goodby, J. W. Chiral Nematic Octasilsesquioxanes. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (11), 2845–2851.
- (134) Pandey, S.; Mishra, S. P.; Kolli, B.; Kanai, T.; Samui, A. B. Hyperbranched Photo Responsive and Liquid Crystalline Azo-Siloxane Polymers Synthesized by Click Chemistry.

- J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50* (13), 2659–2668.
- (135) Ganicz, T.; Pakula, T.; Fortuniak, W.; Białecka-Florjańczyk, E. Linear and Hyperbranched Liquid Crystalline Polysiloxanes. *Polymer* **2005**, *46* (25), 11380–11388.
- (136) Shepperson, K. J.; Eläßer, R.; Thornton, A. J.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W. Liquid-Crystalline Inorganic-Organic Hybrids Based on Terminally Attached Mesogens. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *168-169*, 101–104.
- (137) Merkel, K.; Kocot, A.; Vij, J. K.; Mehl, G. H.; Meyer, T. Orientational Order and Dynamics of the Dendritic Liquid Crystal Organo-Siloxane Tetrapodes Determined Using Dielectric Spectroscopy. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.* **2006**, *73* (5).
- (138) Filip, D.; Cruz, C.; Sebastião, P. J.; Cardoso, M.; Ribeiro, A. C.; Vilfan, M.; Meyer, T.; Kouwer, P. H. J.; Mehl, G. H. Phase Structure and Molecular Dynamics of Liquid-Crystalline Side-on Organosiloxane Tetrapodes. *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.* **2010**, *81* (1).
- (139) Saez, I. M.; Goodby, J. W. Segregated Liquid Crystalline Dendritic Supermolecules - Multipedes Based on Pentaerythritol Scaffolds. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (11), 2727–2739.
- (140) Saez, I. M.; Goodby, J. W. Supermolecular Liquid Crystal Dendrimers Based on the Octasilsesquioxane Core. *Liq. Cryst.* **1999**, *26* (7), 1101–1105.
- (141) Keith, C.; Dantlgraber, G.; Reddy, R. A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. The Influence of Shape and Size of Silyl Units on the Properties of Bent-Core Liquid Crystals - From Dimers via Oligomers and Dendrimers to Polymers. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (36), 3796–3805.
- (142) Lin, Y.; Sun, J. Vinyl-Terminated Liquid-Crystalline Dendrimers Based on Dendritic Polyols and Their Siloxane-Based Elastomers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (1), 71–83.
- (143) Marcos, M.; Giménez, R.; Serrano, J. L.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D. Dendromesogens: Liquid Crystal Organizations of Poly(amidoamine) Dendrimers versus Starburst Structures. *Chem. – Eur. J.* **2001**, *7* (5), 1006–1013.
- (144) Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. Dendromesogens: Liquid Crystal Organizations versus Starburst Structures. *Chem. – Eur. J.* **1999**, *5* (6), 1834–1840.
- (145) Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Serrano, J.-L.; Sánchez-Ferrer, A. Liquid Crystalline Dendritic Networks Derived from Poly(propylene Imine) (PPI) Dendrimers. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (20), 1604–1608.
- (146) Baars, M. W. P. L.; Söntjens, S. H. M.; Fischer, H. M.; Peerlings, H. W. I.; Meijer, E. W. Liquid-Crystalline Properties of Poly(propylene Imine) Dendrimers Functionalized with Cyanobiphenyl Mesogens at the Periphery. *Chem. – Eur. J.* **1998**, *4* (12), 2456–2466.
- (147) Kulbickas, A.; Tamuliene, J.; Rasteniene, L.; Franckevicius, M.; Vaisnoras, R.; Marcos, M.; Serrano, J. L.; Jaskorzynska, B.; Wosinski, L. Optical Study and Structure Modelling of PPI Liquid Crystalline Dendrimer Derivatives. *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* **2007**, *5* (4), 178–183.
- (148) Rueff, J.-M.; Barberá, J.; Marcos, M.; Omenat, A.; Martín-Rapún, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Serrano, J. L. PAMAM- And DAB-Derived Dendromesogens: The Plastic Supermolecules. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (2), 249–254.
- (149) Yonetake, K.; Masuko, T.; Morishita, T.; Suzuki, K.; Ueda, M.; Nagahata, R. Poly(propyleneimine) Dendrimers Peripherally Modified with Mesogens. *Macromolecules*

1999, 32 (20), 6578–6586.

(150) Cameron, J. H.; Facher, A.; Lattermann, G.; Diele, S. Poly(propyleneimine) Dendromesogens with Hexagonal Columnar Mesophase. *Adv. Mater.* **1997**, 9 (5), 398–403.

(151) Shi, Z.; Chen, D.; Lu, H.; Wu, B.; Ma, J.; Cheng, R.; Fang, J.; Chen, X. Self-Assembled Hierarchical Structure Evolution of Azobenzene-Containing Linear-Dendritic Liquid Crystalline Block Copolymers. *Soft Matter* **2012**, 8 (22), 6174–6184.

(152) Cervera-Procas, R.; Sánchez-Somolinos, C.; Serrano, J. L.; Omenat, A. A Polymer Network Prepared by the Thiol-Yne Photocrosslinking of a Liquid Crystalline Dendrimer. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34 (6), 498–503.

(153) Els, R.; Mehl, G. H.; Goodby, J. W.; Veith, M. Nematic Dendrimers Based on Carbosilazane Cores. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2001**, 40 (14), 2688–2690.

(154) Elsässer, R.; Goodby, J. W.; Mehl, G. H.; Rodriguez-Martin, D.; Richardson, R. M.; Photinos, D. J.; Veith, M. Structure-Properties Relationships in a Series of Liquid Crystals Based on Carbosilazane Cores. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 402, 1/[237]–7/[243].

(155) Yeardley, D. J. P.; Ungar, G.; Percec, V.; Holerca, M. N.; Johansson, G. Spherical Supramolecular Minidendrimers Self-Organized in an “Inverse Micellar”-like Thermotropic Body-Centered Cubic Liquid Crystalline Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (8), 1684–1689.

(156) Percec, V.; Mitchell, C. M.; Cho, W.-D.; Uchida, S.; Glodde, M.; Ungar, G.; Zeng, X.; Liu, Y.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. Designing Libraries of First Generation AB<sub>3</sub> and AB<sub>2</sub> Self-Assembling Dendrons via the Primary Structure Generated from Combinations of (AB)<sub>y</sub>-AB<sub>3</sub> and (AB)<sub>y</sub>-AB<sub>2</sub> Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (19), 6078–6094.

(157) Barberá, J.; Donnio, B.; Giménez, R.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. Molecular Morphology and Mesomorphism in Dendrimers: A Competition between Rods and Discs. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (11), 2808–2813.

(158) Richardson, R. M.; Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P. Liquid Crystalline Dendrimer of the Fifth Generation: From Lamellar to Columnar Structure in Thermotropic Mesophases. *Liq. Cryst.* **1999**, 26 (1), 101–108.

(159) Marcos, M.; Giménez, R.; Serrano, J. L.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Guillon, D. Dendromesogens: Liquid Crystal Organizations of Poly(amidoamine) Dendrimers versus Starburst Structures. *Chem. – Eur. J.* **2001**, 7 (5), 1006–1013.

(160) Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. Structure-Mesomorphism Relationship in Terminally Functionalised Liquid Crystal Dendrimers. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, 6 (8–10), 947–957.

(161) Rueff, J.-M.; Barberá, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Marcos, M.; Serrano, J.-L. Lamellar to Columnar Mesophase Evolution in a Series of PAMAM Liquid-Crystalline Codendrimers. *Macromolecules* **2003**, 36 (22), 8368–8375.

(162) Percec, V.; Chu, P.; Ungar, G.; Zhou, J. Rational Design of the First Nonspherical Dendrimer Which Displays Calamitic Nematic and Smectic Thermotropic Liquid Crystalline Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (46), 11441–11454.

(163) Percec, V.; Kawasumi, M. Synthesis and Characterization of a Thermotropic Nematic Liquid Crystalline Dendrimeric Polymer. *Macromolecules* **1992**, 25 (15), 3843–3850.

- (164) Gehringer, L.; Guillon, D.; Donnio, B. Liquid Crystalline Octopus: An Alternative Class of Mesomorphic Dendrimers. *Macromolecules* **2003**, *36* (15), 5593–5601.
- (165) Gehringer, L.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B. Liquid-Crystalline Octopus Dendrimers: Block Molecules with Unusual Mesophase Morphologies. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (12), 3856–3867.
- (166) Plesnivý, T.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P.; Nutz, U.; Diele, S. Star-Like Discotic Liquid-Crystals. *Liq. Cryst.* **1995**, *18* (2), 185–190.
- (167) Maliszewskyj, N. C.; Heiney, P. A.; Josefowicz, J. Y.; Plesnivý, T.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P. Structure of Langmuir-Blodgett Films of Star-Shaped Oligomeric Discogens. *Langmuir* **1995**, *11* (5), 1666–1674.
- (168) Thelakkat, M. Star-Shaped, Dendrimeric and Polymeric Triarylamine as Photoconductors and Hole Transport Materials for Electro-Optical Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287* (7), 442–461.
- (169) Detert, H.; Lehmann, M.; Meier, H. Star-Shaped Conjugated Systems. *Materials* **2010**, *3* (5), 3218–3330.
- (170) Lehmann, M.; Köhn, C.; Meier, H.; Renker, S.; Oehlhof, A. Supramolecular Order of Stilbenoid Dendrons: Importance of Weak Interactions. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (5), 441–451.
- (171) Lehmann, M.; Köhn, C.; Meier, H.; Renker, S.; Oehlhof, A. Supramolecular Order of Stilbenoid Dendrons: Importance of Weak Interactions. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (5), 441–451.
- (172) Lehmann, M. Star-Shaped Mesogens – Hekates: The Most Basic Star Structure with Three Branches. In *Liquid Crystals*; Tschierske, C., Ed.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg, 2012; pp 193–223.
- (173) Lehmann, M.; Schartel, B.; Hennecke, M.; Meier, H. Dendrimers Consisting of Stilbene or Distyrylbenzene Building Blocks Synthesis and Stability. *Tetrahedron* **1999**, *55* (47), 13377–13394.
- (174) Meier, H.; Lehmann, M.; Kolb, U. Stilbenoid Dendrimers. *Chem. - Eur. J.* **2000**, *6* (13), 2462–2469.
- (175) Shimura, H.; Yoshio, M.; Kato, T. A Columnar Liquid-Crystalline Shape-Persistent Macrocycle Having a Nanosegregated Structure. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7* (16), 3205–3207.
- (176) Fischer, M.; Lieser, G.; Rapp, A.; Schnell, I.; Mamdouh, W.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Höger, S. Shape-Persistent Macrocycles with Intraannular Polar Groups: Synthesis, Liquid Crystallinity, and 2D Organization. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (1), 214–222.
- (177) Höger, S. Shape-Persistent Macrocycles: From Molecules to Materials. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1320–1329.
- (178) Saez, I. M.; Goodby, J. W. “Janus” Supermolecular Liquid Crystals—Giant Molecules with Hemispherical Architectures. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9* (20), 4869–4877.
- (179) Lenoble, J.; Campidelli, S.; Maringa, N.; Donnio, B.; Guillon, D.; Yevlampieva, N.; Deschenaux, R. Liquid-Crystalline Janus-Type Fullerodendrimers Displaying Tunable Smectic-Columnar Mesomorphism. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (32), 9941–9952.
- (180) Gimeno, N.; Vergara, J.; Cano, M.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; Ortega, J.; Folcia, C. L.; Rodríguez-Conde, S.; Sanz-Enguita, G.; Etxebarria, J. Janus-Type Dendromesogens: A Tool

to Control the Nanosegregation and Polar Organization of Bent-Core Structures. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (3), 286–296.

(181) Bury, I.; Heinrich, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B. Supramolecular Self-Organization of “Janus-like” Diblock Codendrimers: Synthesis, Thermal Behavior, and Phase Structure Modeling. *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12* (32), 8396–8413.

(182) Tuuttila, T.; Lahtinen, M.; Kuuloja, N.; Huuskonen, J.; Rissanen, K. Synthesis and Thermal Behavior of Janus Dendrimers, Part 1. *Thermochim. Acta* **2010**, *497* (1–2), 101–108.

(183) Tuuttila, T.; Lahtinen, M.; Huuskonen, J.; Rissanen, K. Synthesis and Thermal Behavior of Janus Dendrimers, Part 2. *Thermochim. Acta* **2010**, *497* (1–2), 109–116.

(184) Fedeli, E.; Lancelot, A.; Serrano, J. L.; Calvo, P.; Sierra, T. Self-Assembling Amphiphilic Janus Dendrimers: Mesomorphic Properties and Aggregation in Water. *New J. Chem.* **2015**, *39* (3), 1960–1967.

(185) Bury, I.; Heinrich, B.; Bourgogne, C.; Mehl, G. H.; Guillon, D.; Donnio, B. Self-Assembly and Liquid-Crystalline Supramolecular Organizations of Semifluorinated Block Co-Dendritic Supermolecules. *New J. Chem.* **2012**, *36* (2), 452–468.

(186) Percec, V.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Leowanawat, P. Self-Organizable Vesicular Columns Assembled from Polymers Dendronized with Semifluorinated Janus Dendrimers Act As Reverse Thermal Actuators. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (9), 4408–4420.

(187) Guillon, D.; Nierengarten, J.-F.; Gallani, J.-L.; Eckert, J.-F.; Rio, Y.; del Pilar Carreon, M.; Dardel, B.; Deschenaux, R. Amphiphilic and Mesomorphic Fullerene-Based Dendrimers. *Macromol. Symp.* **2003**, *192* (1), 63–74.

(188) Choi, J.-W.; Ryu, M.-H.; Lee, E.; Cho, B.-K. Ion-Induced Bicontinuous Cubic and Columnar Liquid-Crystalline Assemblies of Discotic Block Codendrimers. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16* (30), 9006–9009.

(189) Choi, J.-W.; Cho, B.-K. Degree of Chain Branching-Dependent Assemblies and Conducting Behavior in Ionic Liquid Crystalline Janus Dendrimers. *Soft Matter* **2011**, *7* (8), 4045–4049.

(190) Cho, B.-K. Nanostructured Organic Electrolytes. *RSC Adv.* **2013**, *4* (1), 395–405.

(191) Choi, S.; Cho, B.-K. Liquid Crystalline and Ion-Conducting Properties of Mesogenic Dendron-coil-Dendron Copolymers: Characterization of LC Phases Using Normalized Conductivity. *Soft Matter* **2013**, *9* (16), 4241–4248.

(192) Rosen, B. M.; Peterca, M.; Huang, C.; Zeng, X.; Ungar, G.; Percec, V. Deconstruction as a Strategy for the Design of Libraries of Self-Assembling Dendrons. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2010**, *49* (39), 7002–7005.

(193) Rosen, B. M.; Wilson, C. J.; Wilson, D. A.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Percec, V. Dendron-Mediated Self-Assembly, Disassembly, and Self-Organization of Complex Systems. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 6275–6540.

(194) Martín-Rapún, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L. Ionic Thermotropic Liquid Crystal Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (20), 7397–7403.

(195) Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L. Ionic Liquid Crystal Dendrimers with Mono-, Di- and Trisubstituted Benzoic Acids. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (5), 1206–1212.

(196) Martín-Rapún, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; De Givenchy, E. T.;

- Guittard, F. Liquid Crystalline Semifluorinated Ionic Dendrimers. *Liq. Cryst.* **2007**, *34* (3), 395–400.
- (197) Marcos, M.; Alcalá, R.; Barberá, J.; Romero, P.; Sánchez, C.; Serrano, J. L. Photosensitive Ionic Nematic Liquid Crystalline Complexes Based on Dendrimers and Hyperbranched Polymers and a Cyanoazobenzene Carboxylic Acid. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (16), 5209–5217.
- (198) Hernández-Ainsa, S.; Alcalá, R.; Barberá, J.; Marcos, M.; Sánchez, C.; Serrano, J. L. Ionic Azo-Codendrimers: Influence of the Acids Contents in the Liquid Crystalline Properties and the Photoinduced Optical Anisotropy. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47* (3), 311–318.
- (199) Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. Influence of the Poly(propylene Imine) Generation in the LC Properties of Ionic Codendrimers Bearing Fluorinated and Perhydrogenated Chains. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (1), 278–285.
- (200) Vergara, J.; Gimeno, N.; Cano, M.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B. Mesomorphism from Bent-Core Based Ionic Dendritic Macromolecules. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (22), 4931–4940.
- (201) Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 1006–1015.
- (202) Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. Nanoobjects Coming from Mesomorphic Ionic PAMAM Dendrimers. *Soft Matter* **2011**, *7* (6), 2560–2568.
- (203) Hernández-Ainsa, S.; Fedeli, E.; Barberá, J.; Marcos, M.; Sierra, T.; Serrano, J. L. Self-Assembly Modulation in Ionic PAMAM Derivatives. *Soft Matter* **2013**, *10* (2), 281–289.
- (204) Wang, J.; Voets, I. K.; Fokkink, R.; Gucht, J. van der; Velders, A. H. Controlling the Number of Dendrimers in Dendrimicelle Nanoconjugates from 1 to More than 100. *Soft Matter* **2014**, *10* (37), 7337–7345.
- (205) Castelar, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J.-L.; Golemme, A.; Termine, R. Supramolecular Dendrimers Based on the Self-Assembly of Carbazole-Derived Dendrons and Triazine Rings: Liquid Crystal, Photophysical and Electrochemical Properties. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (44), 7321–7332.
- (206) Bucoş, M.; Sierra, T.; Golemme, A.; Termine, R.; Barberá, J.; Giménez, R.; Serrano, J. L.; Romero, P.; Marcos, M. Multifunctional Supramolecular Dendrimers with an S-Triazine Ring as the Central Core: Liquid Crystalline, Fluorescence and Photoconductive Properties. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (32), 10027–10037.

# **CAPÍTULO 2**

## **CODENDRÍMEROS DE BLOQUE BASADOS EN CARBAZOL**









## 2.1 ANTECEDENTES ESPECÍFICOS DEL TRABAJO PRESENTADO EN ESTE CAPÍTULO

### 2.1.1 Electrónica molecular: aspectos generales

La electrónica molecular es una rama de la ciencia de materiales relativamente reciente que se refiere a la utilización de materiales orgánicos y biológicos en dispositivos electrónicos y opto-electrónicos. En los últimos 30 años, la electrónica basada en materiales orgánicos ha experimentado un gran auge debido a la implementación de elementos tecnológicos en todos los aspectos de la vida cotidiana. La electrónica molecular se divide en dos ramas principales:

La primera de ellas está relacionada con el desarrollo de materiales orgánicos con propiedades macroscópicas que los hacen interesantes para su integración en diferentes dispositivos. Uno de los ejemplos más representativos en este campo son las pantallas de cristal líquido (J. P. de Gennes, Nobel de Física 1991). Con el paso de los años, los dispositivos emisores de luz orgánicos (OLEDs) (I. Akasaki, H. Amano y S. Nakamura, Nobel de Física 2014), los polímeros conductores (A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa, Nobel de Química 2000) o los sensores químicos y bioquímicos también han ganado en importancia y relevancia en nuestra vida diaria.

La segunda rama de la electrónica molecular se centra en el comportamiento de moléculas individuales o pequeños grupos de moléculas en espacios tridimensionales controlados. La mayor parte de la investigación llevada a cabo en esta línea se dirige hacia la construcción de nanocomputadoras, que quizás un día puedan rivalizar en el campo de la microelectrónica con la industria del silicio.

Estas dos ramas representan en cierta manera los dos acercamientos clásicos a la nanotecnología. Por un lado, la metodología “bottom-up” (de abajo hacia arriba) queda representada por la construcción de estructuras a partir de átomos o moléculas de uno en uno, en las que las fuerzas covalentes o intermoleculares son las que mantienen al material cohesionado. Por otro lado, en el acercamiento “top-down” (de arriba hacia abajo) los materiales orgánicos y polímeros preparados son utilizados e introducidos en los dispositivos tras procesos de deposición, molido, litográficos, etc.

Los materiales moleculares se pueden dividir también en materiales de bajo peso molecular y polímeros. En cuanto a los primeros, ya desde 1906 se conocen las

propiedades conductoras del antraceno, aunque no fue hasta la década de 1950 cuando se empezaron a estudiar sistemáticamente las propiedades conductoras y electrónicas de sólidos orgánicos. En el caso de los polímeros, el primer y más simple conductor eléctrico es el poliacetileno, cuyas propiedades fueron descritas por Natta en 1958. Los polímeros conductores presentan conductividad eléctrica moderada que depende ampliamente de la forma de producción y procesado. Posteriormente, y ya en la década de 1980, se prepararon las primeras familias de polímeros conductores basados en moléculas con heteroátomos (por ejemplo, polianilina, polipirrol, politiofeno). Estos materiales presentan la ventaja, frente a los conductores metálicos, de ser solubles en disolventes orgánicos y por tanto pueden ser procesados más fácilmente. Dada la baja densidad de estos materiales en comparación con la contraparte inorgánica, han encontrado aplicación en baterías portátiles o como adhesivos conductores. Además, se han investigado otras aplicaciones como componentes en fotocopiadoras, OLEDs, sensores moleculares o transistores plásticos. A pesar de que las propiedades electrónicas de estos materiales no son tan buenas como las del silicio monocristalino o el arseniuro de galio, la versatilidad en la síntesis, flexibilidad y ligereza, y la capacidad de procesarlos de múltiples formas, han hecho que muchas empresas se hayan interesado por ellos.

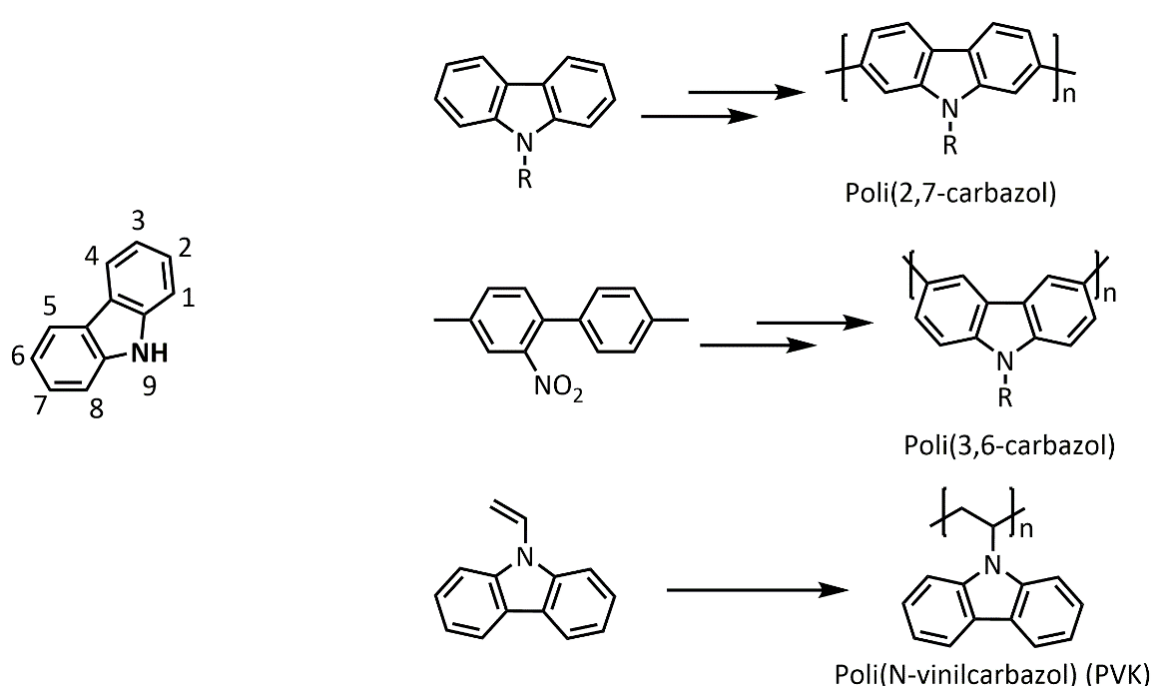
La estabilidad a largo plazo ha representado tradicionalmente el talón de Aquiles de esta industria, debido a la baja estabilidad térmica y fotoquímica de algunas moléculas orgánicas conjugadas. Esta desventaja ha sido, en cierto modo, solventada en los últimos años en los que se han descrito y comercializado polímeros conductores con vidas operativas por encima de las  $10^6$  horas<sup>1</sup>.

### 2.1.2 La unidad de carbazol

#### 2.1.2.1 Aspectos generales

El carbazol es una molécula orgánica formada por la fusión de dos anillos bencénicos con uno de pirrol en las posiciones 2,3 y 4,5 de éste (**figura 2.1**). A pesar de que su síntesis, reactividad y derivatización se conocen desde principios del s. XX<sup>2-4</sup>, no es hasta la década de los años 50 cuando se comienzan a investigar sus propiedades en medicina, principalmente como anticancerígeno. Finalmente, con el desarrollo de la electrónica molecular basada en polímeros de ingeniería, en la década de los años 80 aparecen las primeras publicaciones en las que se estudian

las propiedades del carbazol y policarbazoles, especialmente el poli(N-vinilcarbazol) (PVK), aplicadas a materiales orgánicos<sup>5</sup>. En este campo, la unidad de carbazol es interesante por varios motivos: 1) el 9H-carbazol es un producto de partida barato; 2) es una unidad totalmente aromática, lo que le confiere buena estabilidad fotoquímica y térmica; 3) es posible funcionalizar el átomo de nitrógeno para modular la solubilidad y propiedades ópticas y electrónicas; 4) posee un grupo bifenilo puente, lo que da lugar a materiales con banda prohibida (“band gap”) más estrecha que la unidad de p-fenileno; y 5) los materiales que contienen carbazol son relativamente buenos transportadores de carga. Además, existe la posibilidad de sustituir regioselectivamente las posiciones 3- y 6- o bien 2- y 7-, así como en el nitrógeno, para dar lugar a los polímeros de cadena principal, poli(3,6-carbazol) y poli(2,7-carbazol), o bien de cadena lateral como el poli(N-vinilcarbazol), respectivamente, con diferentes propiedades y potenciales aplicaciones<sup>6</sup>.

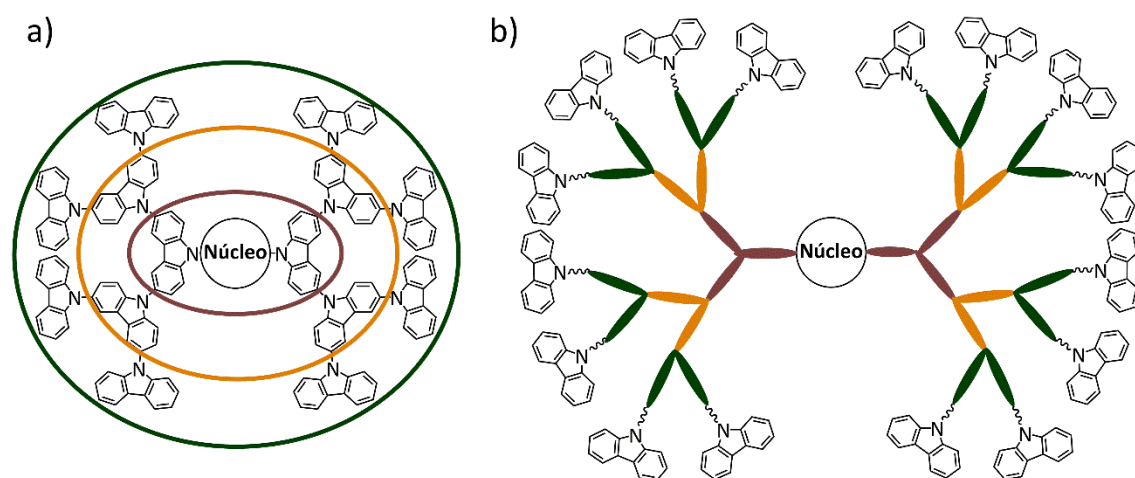


**Figura 2.1.** Esquema de la preparación de los distintos isómeros estructurales del poli(carbazol) y del ampliamente utilizado PVK.

En concreto, los derivados de poli(3,6-carbazol) dan lugar a complejos de transferencia de carga estables que presentan altos valores de transporte de cargas, así como elevada fotoconductividad. Estos factores han sido decisivos para su utilización en xerografía, tanto en fotocopiadoras como en impresoras láser.

2.1.2.2 Dendrimeros con carbazol

Debido a que la unidad de carbazol es activa tanto óptica como electrónicamente, el estudio de su incorporación en moléculas dendríticas ha sido amplio desde comienzos de la década del 2000. Los estudios de dendrimeros con carbazol podrían dividirse en los trabajos que utilizan el carbazol como unidad estructural de la matriz dendrítica; es decir, como monómero de ramificación (*dendrimeros de carbazol*), y los trabajos en los que el dendrimeros está funcionalizado en su periferia con unidades de carbazol, generalmente a través del N(9) (*dendrimeros con carbazol*) (**figura 2.2**).

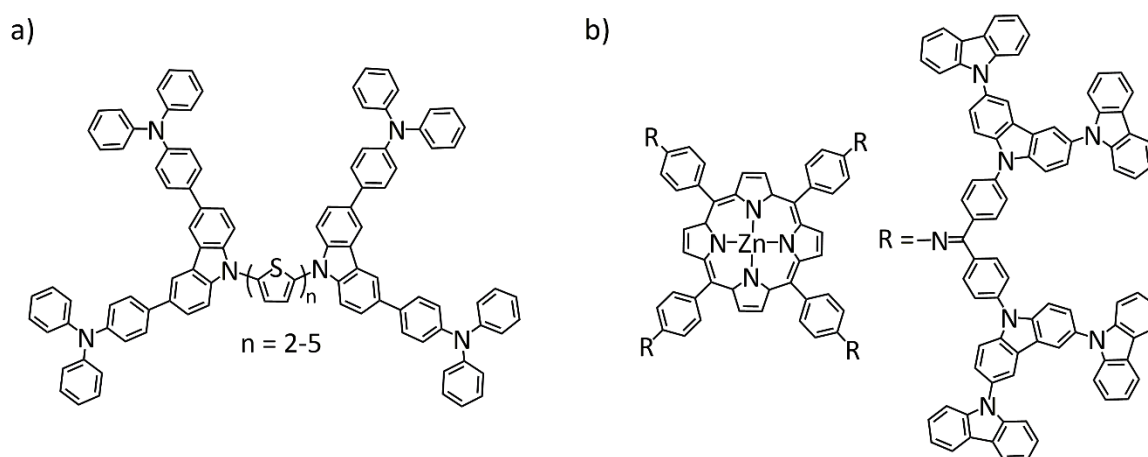


**Figura 2.2.** a) Esquema de las tres primeras generaciones de un dendrimeros **de** carbazol. b) Esquema de un dendrimeros de tercera generación funcionalizado **con** carbazol en la periferia.

En los dendrones o dendrimeros de carbazol se utiliza la reacción de Ullman para llevar a cabo el acoplamiento entre las posiciones activadas 3 y 6 y el NH del anillo de pirrol<sup>7</sup>. De este tipo de dendrones cabe destacar la importancia que tiene la extensión de la conjugación a lo largo de toda la matriz dendrítica en las propiedades finales del material. Así, los trabajos más numerosos son aquellos en los que se buscan posibles aplicaciones como transportadores de huecos y emisores de luz por fluorescencia en OLEDs<sup>7-16</sup>.

La combinación de dendrones de carbazol con otras estructuras conjugadas da lugar a la variación de las propiedades electrónicas, habiéndose investigado las posibilidades para su inclusión en la capa fotoactiva de celdas solares orgánicas. Uno de los primeros ejemplos fue el presentado por Lu y colaboradores donde se incorporan dendrones de carbazol a un núcleo de politiofeno<sup>17</sup> (**figura 2.3a**). Así mismo, la combinación con diferentes unidades activas da lugar a variaciones en la longitud de onda de emisión de fluorescencia, pudiendo encontrar en la

bibliografía dispositivos emisores en el amarillo cuando el carbazol se combina con núcleos de porfirina o pireno<sup>17-19</sup>, azul con núcleos de etinilbenceno, dietinilbenceno, trifenilamina o subporfirinas<sup>20-22</sup>, y verde con otros sistemas  $\pi$ -conjugados orgánicos<sup>23-26</sup>. La combinación de dendrímeros de carbazol con porfirinas coordinadas a iones metálicos da lugar a dendrímeros de “doble capa”<sup>11,27</sup> (transportadores de carga intramoleculares) (**figura 2.3b**). Por otro lado, los dendrímeros de carbazol de cuarta generación sintetizados por Yamamoto y colaboradores, son capaces de albergar moléculas de fullereno en su interior, lo que aumenta sus propiedades de transferencia de carga<sup>16</sup>.

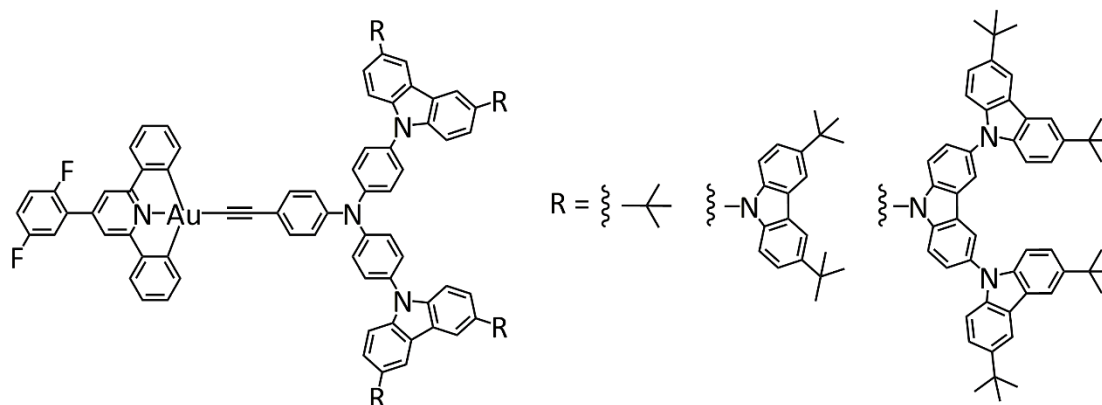


**Figura 2.3.** Estructura química de algunos dendrímeros de carbazol que combinan diferentes estructuras  $\pi$ -conjugadas con el fin de modificar y mejorar las propiedades ópticas y/o electrónicas de los materiales<sup>11,17</sup>.

La utilización de este tipo de dendrones como ligandos de metales de transición y tierras raras ha dado lugar a un prolífico campo en el que las propiedades inherentes del dendrón de carbazol se ven potenciadas por la introducción de átomos metálicos<sup>28</sup>. Así, en 2004 el grupo de Yamamoto describió la preparación de complejos con ligandos dendríticos en los que las propiedades de transporte de huecos y conductoras se ven potenciadas por la presencia de átomos de  $\text{Eu}^{\text{III}}$  coordinados a dendrones de tercera generación<sup>29</sup>.

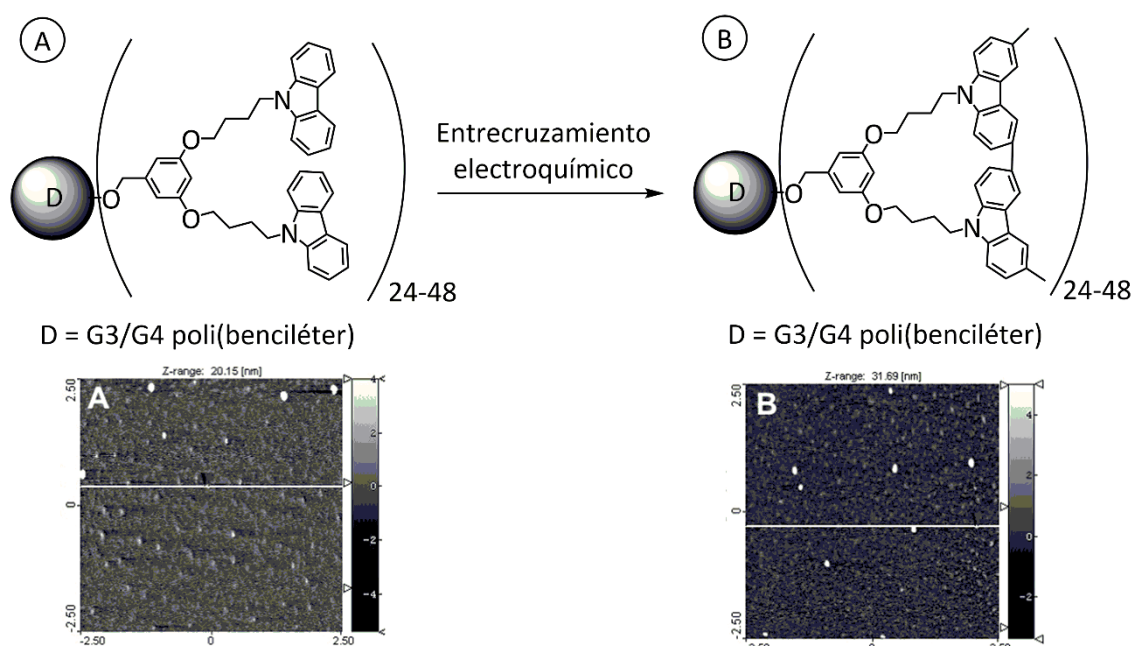
Más recientemente, se han publicado efectos similares de disminución energética del nivel HOMO para favorecer el transporte de huecos, utilizando diferentes átomos metálicos como iridio u oro. Todos estos materiales muestran excelentes propiedades como emisores de luz fosforescente tanto blanca como verde, y además pueden ser procesados en disolución a la hora de preparar los dispositivos<sup>30-35</sup> (**figura 2.4**).





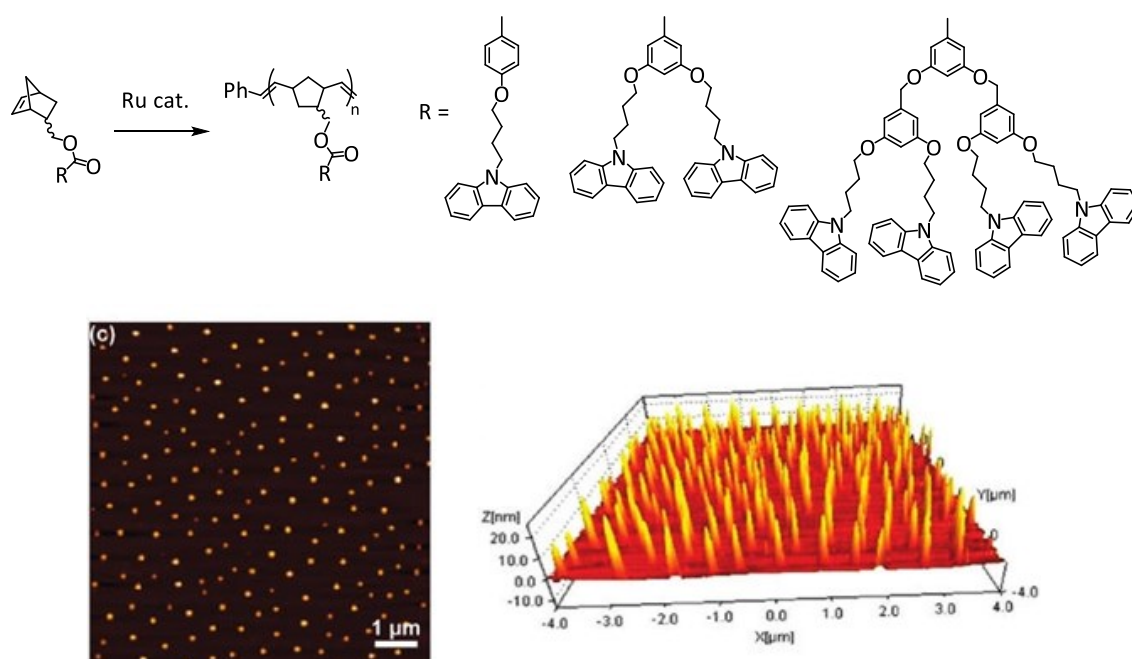
**Figura 2.4.** Esquema de la estructura química de los dendrones de carbazol que actúan como ligando de un núcleo metálico en materiales para OLEDs de alta eficiencia y procesables en disolución, descritos por Yam y col.<sup>35</sup>

Por su parte, el grupo de Advincula es el que más atención ha prestado a los dendrímeros funcionalizados con unidades de carbazol en la periferia. En sus estudios destacan los dendrímeros y dendrones tipo Fréchet de hasta cuarta generación funcionalizados con unidades de carbazol en la periferia a través del N(9). En estos trabajos, la combinación de estructuras dendríticas, en las que se logra una alta densidad de unidades activas en la periferia, con las propiedades electroquímicas del carbazol da lugar a materiales electropolimerizados cuya morfología se estudia por técnicas de microscopia, generalmente AFM, observándose la formación de nanopartículas globulares<sup>36-39</sup> (**figura 2.5**).



**Figura 2.5.** Esquema de los dendrímeros con carbazol preparados por Advincula y col. e imágenes de AFM para los dendrímeros antes (A) y después (B) del entrecruzamiento electroquímico<sup>36,37</sup>.

Ese mismo grupo ha estudiado cómo afecta la introducción de diferentes sustituyentes orgánicos o inorgánicos (incluyendo polímeros) en el punto focal dendrítico a la morfología de los autoensamblados electropolimerizados. Por lo general, es posible obtener autoensamblados conductores de carga que son susceptibles de ser electropolimerizados mediante sucesivos ciclos de oxidación-reducción, dando lugar a nanopartículas que retienen la forma del autoensamblado inicial, ya sean nanopartículas esféricas híbridas orgánicas-inorgánicas o puramente orgánicas, o en forma de anillos cuando se electropolimerizan dendrímeros de PAMAM con carbazol<sup>39-42</sup> (**figura 2.6**).



**Figura 2.6.** Esquema de los polímeros sintetizados por Advincula y col. a partir de norborneno funcionalizado con dendrones de poli(benciléter) con carbazol e imágenes topográficas 2D y 3D de AFM de las nanopartículas formadas por deposición y posterior electropolimerización<sup>42</sup>.

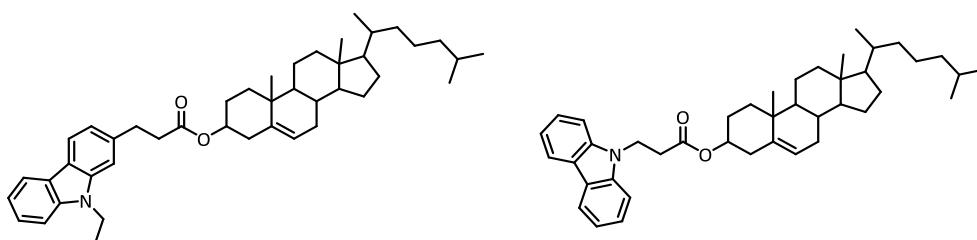
La introducción de cadenas polioxietilénicas funcionalizadas con dendrones con carbazol da lugar, por electropolimerización, a superficies biocompatibles que impiden la adhesión de proteínas<sup>43,44</sup>.

### 2.1.2.3 Cristales líquidos con carbazol

La modificación de derivados de carbazol para introducir propiedades mesógenas ofrece la posibilidad de integrar varias funcionalidades en un material orgánico que combine las características de anisotropía aportada por el cristal líquido con la fotoconductividad o el transporte de carga aportado por el carbazol. Uno de los

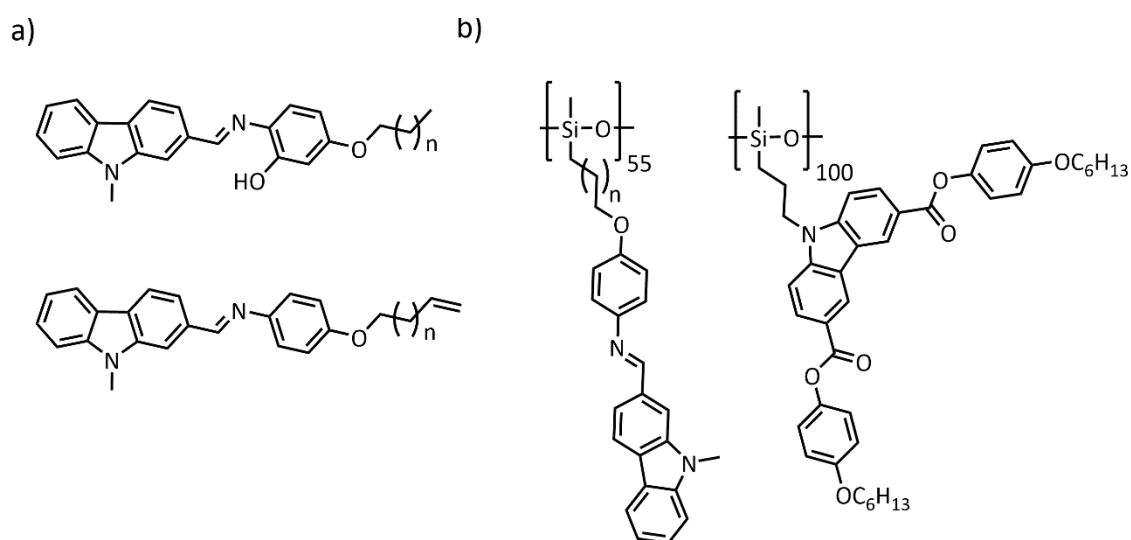
campos en los que más interés se ha prestado a este tipo de compuestos es el de los materiales fotorrefractivos<sup>45-47</sup>.

Hasta la fecha se han descrito cristales líquidos de bajo y alto peso molecular con unidades de carbazol, incluyendo materiales que dan lugar a mesofases termótropas y liótropas. Los primeros estudios fueron con cristales líquidos colestéricos y datan de 1988. En ellos se describen derivados de colesterilo que presentan propiedades de cristal líquido al ser utilizados en mezclas con 3-fenilpropanoato de colesterilo<sup>48</sup> (**figura 2.7**).



**Figura 2.7.** Estructura química de los compuestos derivados de carbazol descritos por Kawaguchi y col.<sup>48</sup>

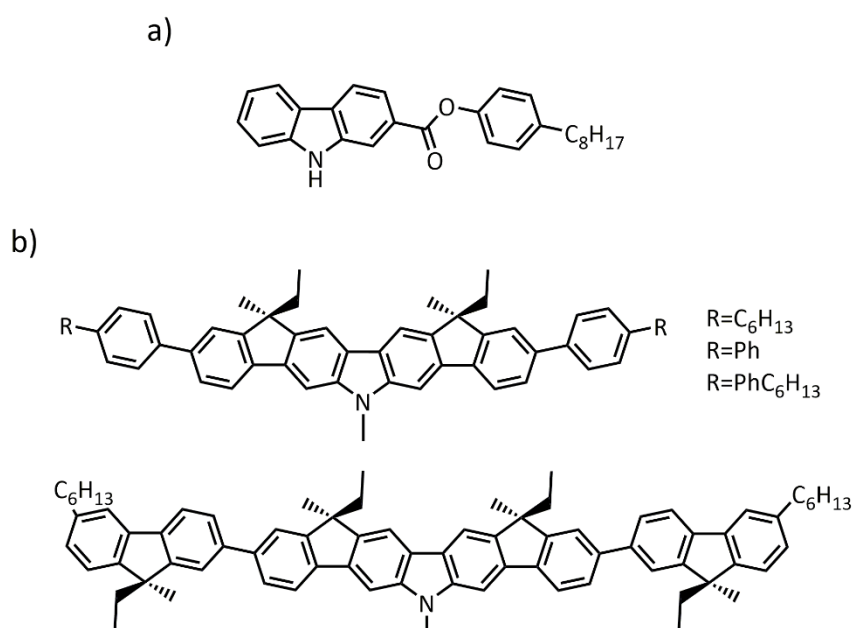
Otros ejemplos de cristales líquidos calamíticos de carbazol son los descritos por Shimizu y colaboradores y Lux y colaboradores, que prepararon compuestos que dan lugar a mesofases nemáticas y esmécticas<sup>49,50</sup> (**figura 2.8a**). Los polímeros de silano en los que se introdujeron estas moléculas también presentan propiedades de cristal líquido. Otros ejemplos de polímeros de silano con grupos laterales que contienen carbazol son los descritos por Kosaka y Uryu y por el grupo de Finkelmann a mediados de los 90<sup>51-53</sup> (**figura 2.8b**).



**Figura 2.8.** a) Estructura de los compuestos de bajo peso molecular derivados de carbazol con propiedades de cristal líquido<sup>49,50</sup>. b) Polímeros de silano que incluyen unidades de carbazol en la cadena lateral y que presentan mesomorfismo<sup>51,52</sup>.

Los diferentes estudios sobre la relación entre la estructura molecular y la actividad mesógena llevados a cabo por el grupo de Manickam ponen de relieve la importancia de la utilización de espaciadores entre el grupo carbazol y los grupos mesógenos aromáticos presentes en la molécula. De esta forma, es necesario alcanzar un equilibrio entre las partes alifáticas y las aromáticas para obtener propiedades de cristal líquido en este tipo de materiales. A pesar de ello, sus esfuerzos por conseguir materiales cristales líquidos con carbazol y unidades de bifenilo no dieron los resultados esperados, lo que se explicó por el desequilibrio existente entre la superficie relativa  $\pi$ -conjugada y las cadenas alquílicas<sup>54-57</sup>.

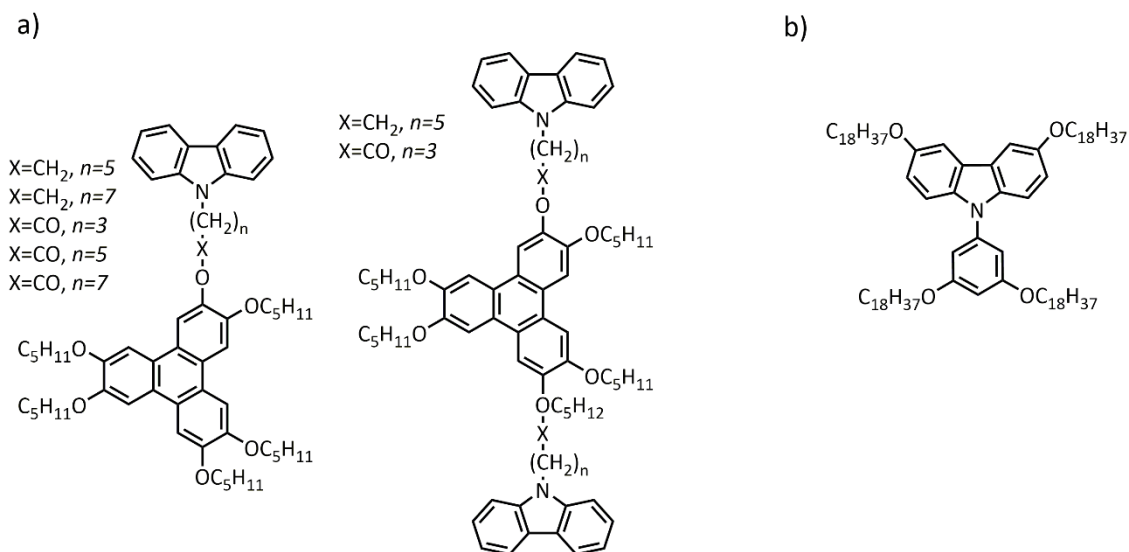
En otro tipo de estudio, sin utilizar unidades mesógenas, Irie y colaboradores describieron la molécula de la **figura 2.9a**, que presenta la mesofase SmA<sup>58</sup>. Por otra parte, los bisindenocarbazoles han demostrado ser buenos grupos mesógenos. Así, la combinación entre un núcleo de bisindenocarbazol y un encadenamiento de anillos aromáticos terminados en cadenas alquílicas produce mesofases nemáticas por encima de 180 °C. Esta temperatura de transición disminuye al utilizar núcleos de 2,7-diaril-N-alquilcarbazol<sup>59-61</sup> (**figura 2.9b**).



**Figura 2.9.** a) Compuesto que presenta la mesofase SmA descrito por Irie y col.<sup>58</sup>. b) Compuestos derivados de bisindenocarbazoles que presentan la mesofase nemática sintetizados por Sonntag y Strohrriegl<sup>59-61</sup>.

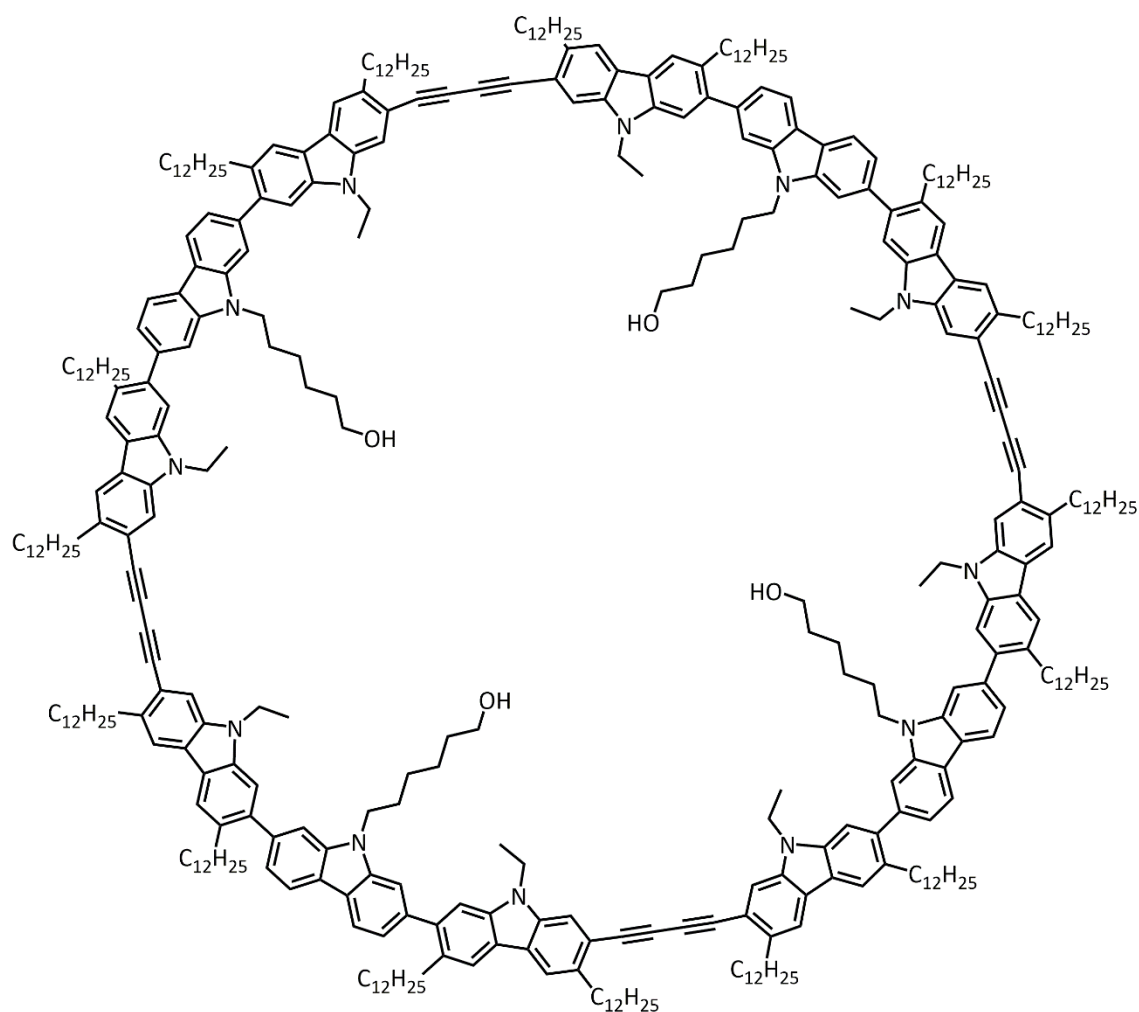
En cuanto a los cristales líquidos discóticos, el grupo de Manickam fue el primero en describir derivados de carbazol capaces de ordenarse en mesofases columnares hexagonales. Estas moléculas utilizan un núcleo central de trifenileno sustituido con grupos terminados en unidades de carbazol<sup>54</sup> (**figura 2.10a**). Finkelmann y

colaboradores también han descrito una mesofase columnar hexagonal al utilizar un núcleo de N-fenilcarbazol con cadenas octadeciloxilo<sup>62</sup> (**figura 2.10b**).



**Figura 2.10.** a) Esquema de las estructuras discóticas descritas por Manickam y col.<sup>54</sup>. b) Estructura química del derivado de carbazol descrito por Finkelmann y col. que presenta la mesofase Col<sub>h</sub><sup>62</sup>.

En 1996, el grupo de Sasabe fue el primero en incorporar la unidad de carbazol a macrociclos aromáticos como cromóforo de óptica no lineal para obtener materiales fotorrefractivos con efecto electroóptico<sup>63</sup>. Posteriormente, en 2010, el grupo de Mullen describió otros macrociclos de carbazol que presentan mesofases columnares, además de una alta movilidad de carga<sup>64-66</sup> (**figura 2.11**).

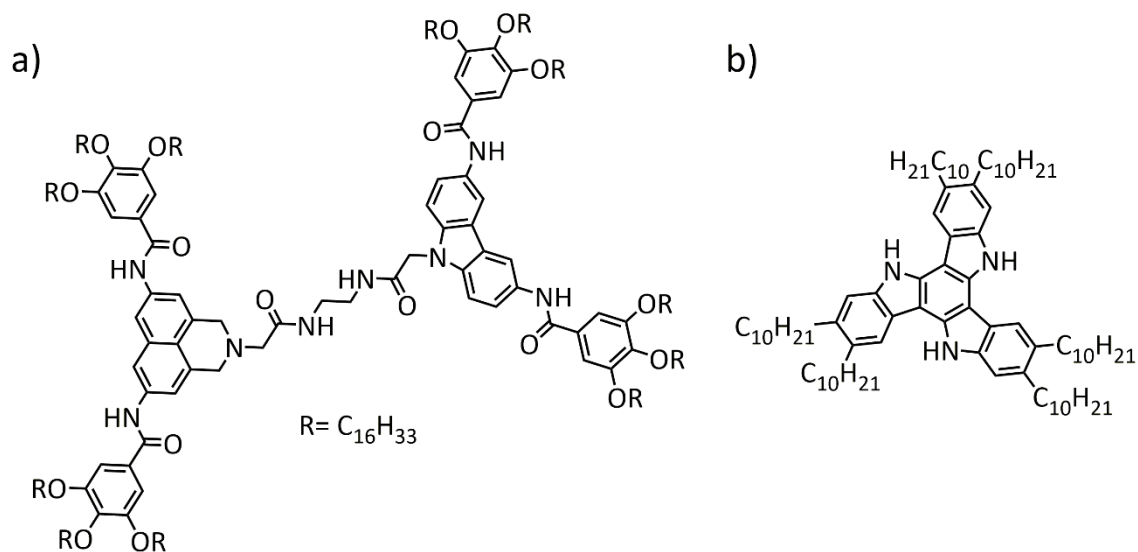


**Figura 2.11.** Macrociclo  $\pi$ -conjugado de grupos carbazol descrito por Mullen y col.<sup>65</sup>

Más recientemente, Camerel y Ziesel han descrito una estructura en la que la combinación de derivados de carbazol y naftaleno terminados en cadenas alquílicas y unidos a través de un espaciador flexible da lugar a mesofases columnares hexagonales. Según estudios de FT-IR, la presencia de enlaces amida en el espaciador central entre el naftaleno y el carbazol favorece la estabilización de las mesofases columnares<sup>67</sup> (**figura 2.12a**).

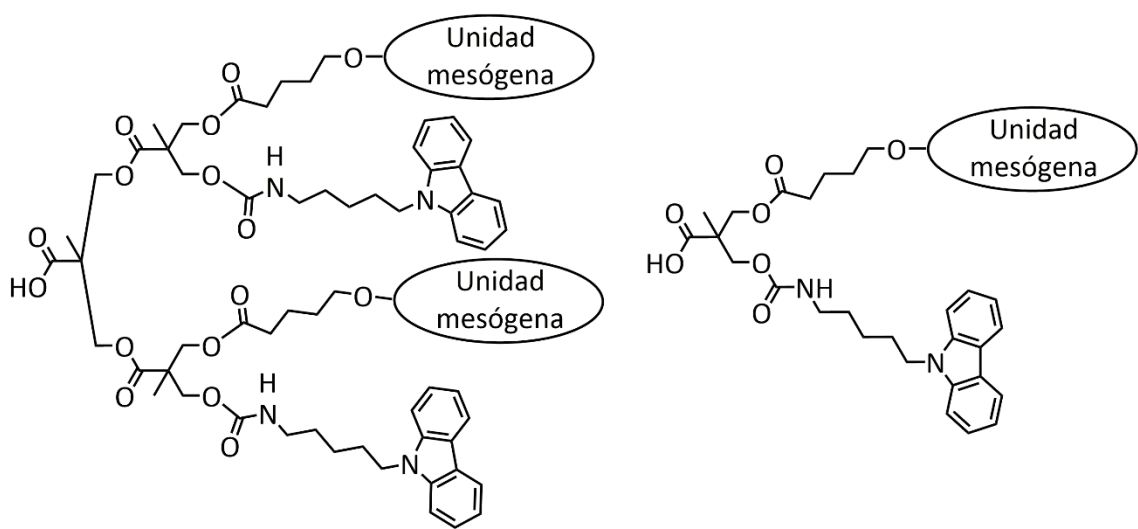
El grupo de Gómez-Lor, en colaboración con nuestro grupo de investigación, publicó los primeros triindoles hexasustituidos con propiedades de cristal líquido<sup>68</sup> (**figura 2.12b**). Estos materiales presentan mesofases columnares hexagonales en un amplio intervalo de temperaturas. Se trata de sistemas  $\pi$ -conjugados muy extendidos que dan lugar a materiales con excelentes propiedades de transporte de huecos y movilidad de cargas. Se han llevado a cabo estudios de la relación estructura-actividad que demuestran que la extensión de la conjugación, así como

la presencia de grupos dadores de densidad electrónica en la periferia, favorecen la estabilización de las mesofases<sup>69,70</sup>.



**Figura 2.12.** a) Esquema de la plataforma molecular descrita por el grupo de Camerel y Ziesel que presenta la mesofase Col<sub>h</sub><sup>67</sup>. b) Esquema molecular de los triindoles descritos por Gómez-Lor y col.<sup>68-70</sup>

En los últimos años, en nuestro grupo también se ha utilizado la molécula de carbazol para funcionalizar dendrímeros y dendrones multifuncionales. Así, un primer trabajo de Marcos y colaboradores describe la introducción de grupos carbazol en combinación con derivados de colesterol en dendrones asimétricos de bis-MPA, que posteriormente unen a dendrímeros de PPI a través de enlaces iónicos o a núcleos de triazina a través de enlaces de hidrógeno<sup>71</sup> (**figura 2.13**).

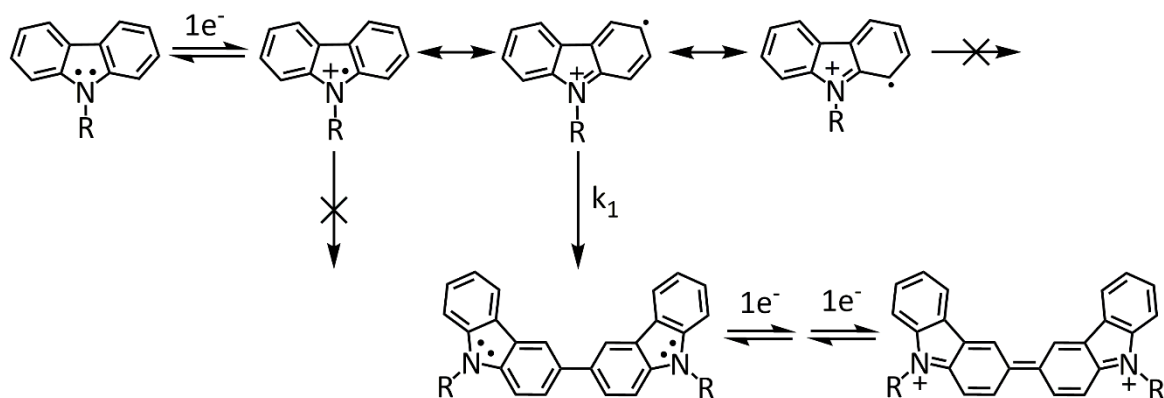


**Figura 2.13.** Dendrones asimétricos con unidades de carbazol y unidades mesógenas preparados por Marcos y col.<sup>71</sup>

2.1.2.4 Electroquímica del carbazol

Como ya se ha referido anteriormente, una de las propiedades que hacen atractivo al grupo carbazol de cara a posibles aplicaciones es su comportamiento electroquímico. El primero en describir este comportamiento, así como las medidas de voltametría cíclica (VC) de diferentes derivados de carbazol, fue el grupo de Ambrose en las décadas de los años 60 y 70 del siglo XX<sup>72,73</sup>.

Los derivados de carbazol sustituidos en N(9) muestran dos señales de oxidación en voltametría cíclica. En los estudios llevados a cabo por Ambrose se determinó que el primer proceso corresponde a la cesión de un electrón en posición 3 o 6, ya que estas son las posiciones menos impedidas estéricamente y en las que el catión-radical está más estabilizado por resonancia. Esta oxidación tiene lugar habitualmente entre 0.3 y 1.2 V dando lugar a un radical inestable que dimeriza formando el radical 9,9'-sustituido 3,3'-dicarbacilo. Este dicarbacilo se oxida a potenciales menores que el carbazol, por lo que mediante dos procesos reversibles de oxidación en los que pierde dos electrones da lugar, con rendimientos casi cuantitativos, a un dicatión con la conjugación extendida a lo largo de toda la estructura. Se trata pues de un sistema clásico ECE (transferencia electrónica, reacción química, transferencia electrónica) (**figura 2.14**).

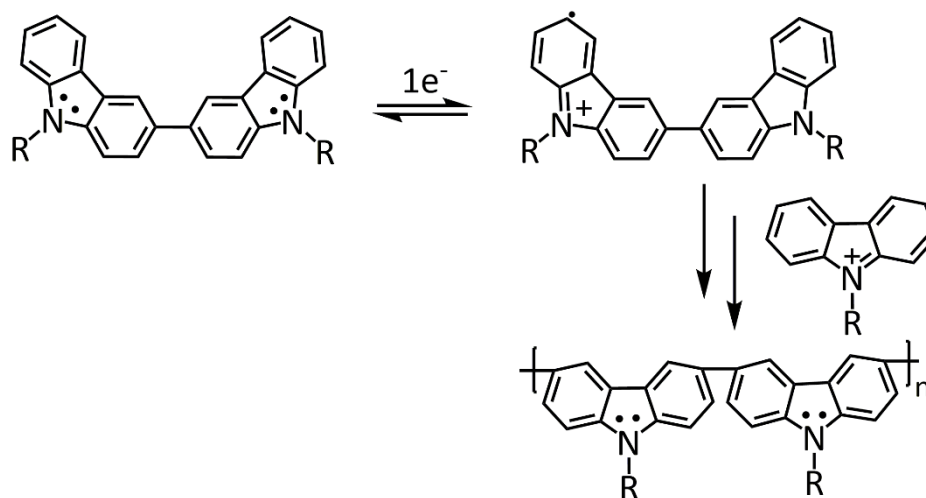


**Figura 2.14.** Esquema de los procesos oxidativos que pueden tener lugar en la molécula de carbazol a potenciales positivos.

De esta forma, llevando a cabo sucesivos ciclos voltamperométricos o realizando un experimento electroanalítico a potencial constante mediante una cronoamperometría, sería posible la formación de un polímero por electropolimerización en las posiciones 3 y 6 del carbazol<sup>74,75</sup>. Este proceso se puede monitorizar mediante el desplazamiento del potencial de oxidación provocado por la extensión de la conjugación del material electrodepositado sobre



el electrodo de trabajo y el aumento de la intensidad anódica causado por el fenómeno reversible de dopado (oxidación del polímero), sumado a la oxidación de nuevos monómeros de carbazol para dar lugar al radical carbacilo (**figura 2.15**).



**Figura 2.15.** Esquema del proceso anódico que da lugar a la electropolimerización del carbazol en posiciones 3 y 6, por formación del radical carbacilo.

La utilización de esta técnica para electropolimerizar monómeros derivados de carbazol sustituidos en posición N(9) ha sido estudiada por el grupo de Advincula, como se ha descrito anteriormente. De esta forma, mientras que la electropolimerización de dendrímeros altamente funcionalizados en su periferia da lugar a la formación de nanopartículas, sería esperable que el mismo proceso con unidades de carbazol previamente organizadas en estructuras laminares o fibrilares diera lugar a la estabilización de dichas estructuras, en las que el carbazol se encuentra en regiones concretas del empaquetamiento supramolecular.

### 2.1.3 Organogeles físicos

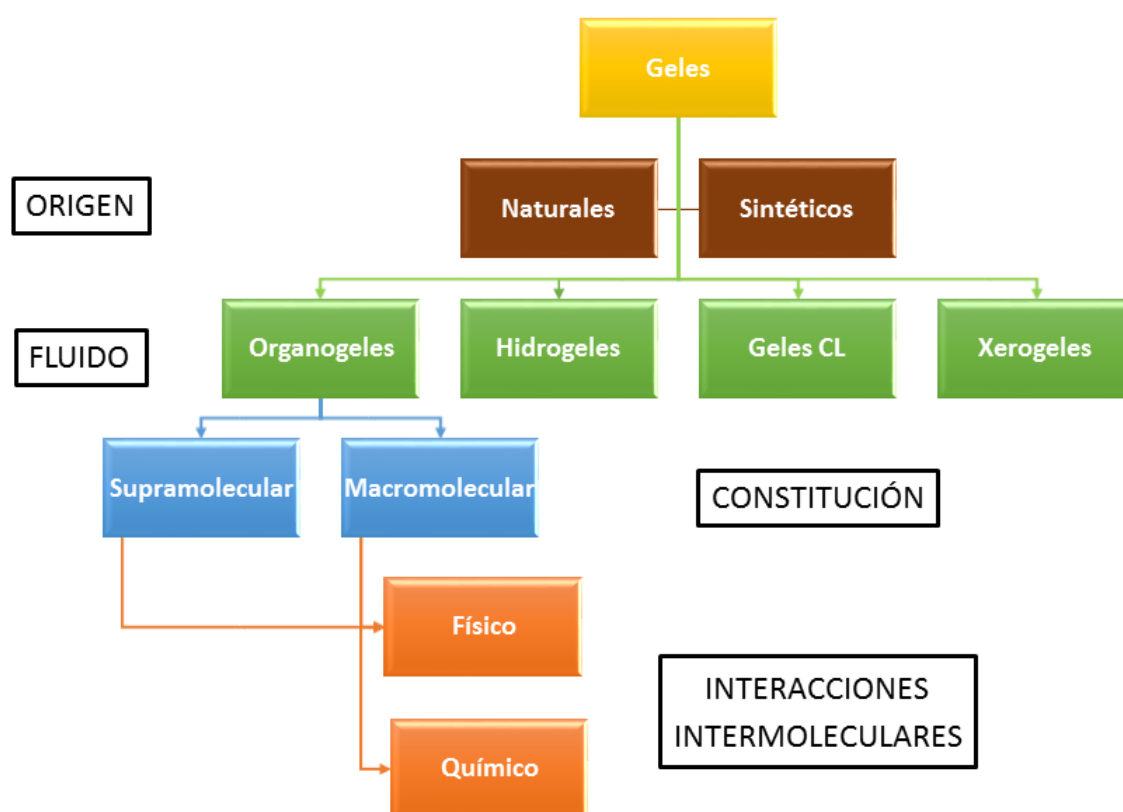
#### 2.1.3.1 Aspectos generales

Posiblemente debido a la facilidad de preparación y procesado y a su alta funcionalidad, los geles no solo se encuentran presentes en nuestras vidas cotidianas sino que continúan siendo un campo de amplio interés académico debido a la aparición de nuevas aplicaciones.

Un gel es un material viscoelástico de aspecto sólido compuesto de una red elástica entrecruzada (gelificante) y un fluido atrapado en esta y que es el componente

mayoritario de la mezcla. Cuando el gelificante es un compuesto de bajo peso molecular lo más común es que la red elástica se forme por el autoensamblado de moléculas de gelificante para generar una red físicamente entrecruzada de fibras<sup>76</sup>.

La clasificación de estos materiales se puede hacer atendiendo a su **origen**, tipo de **fluido** o tipo de **interacciones** que se dan en la matriz tridimensional. Por su origen pueden ser naturales o sintéticos en función de la procedencia del gelificante. A su vez, dependiendo de si el fluido atrapado en la red es agua, un disolvente orgánico, aire o un cristal líquido se habla de hidrogeles, organogeles, xerogeles o geles cristales líquidos, respectivamente. Finalmente, si las fuerzas que dan lugar a la formación de la red entrecruzada son covalentes, se habla de geles químicos, que son irreversibles y están formados por macromoléculas, típicamente polímeros; si las interacciones entre moléculas de gelificante son no-covalentes, bien enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, interacciones  $\pi$ - $\pi$  o fuerzas de van der Waals, se habla de geles físicos. Estos pueden estar formados por moléculas de alto o bajo peso molecular, recibiendo en ambos casos la denominación de geles supramoleculares<sup>77</sup> (**esquema 2.1**).



**Esquema 2.1.** Clasificación de los geles<sup>77</sup>.

Los geles supramoleculares presentan la ventaja de que su formación es reversible ya que, por efecto de la temperatura, luz, pH, etc., es posible inducir transiciones gel-sol en las que la mezcla pierde el aspecto sólido, volviendo a fluir. Cuando el efecto aplicado es calor, se conocen como geles termorreversibles y la temperatura a la que aparece el sol se denomina temperatura de transición gel-sol ( $T_{gel}$ ). Generalmente, por encima de esta temperatura la mezcla fluye mientras que, una vez recuperada la temperatura ambiente, la red tridimensional se vuelve a formar y se recupera el aspecto sólido (gel).

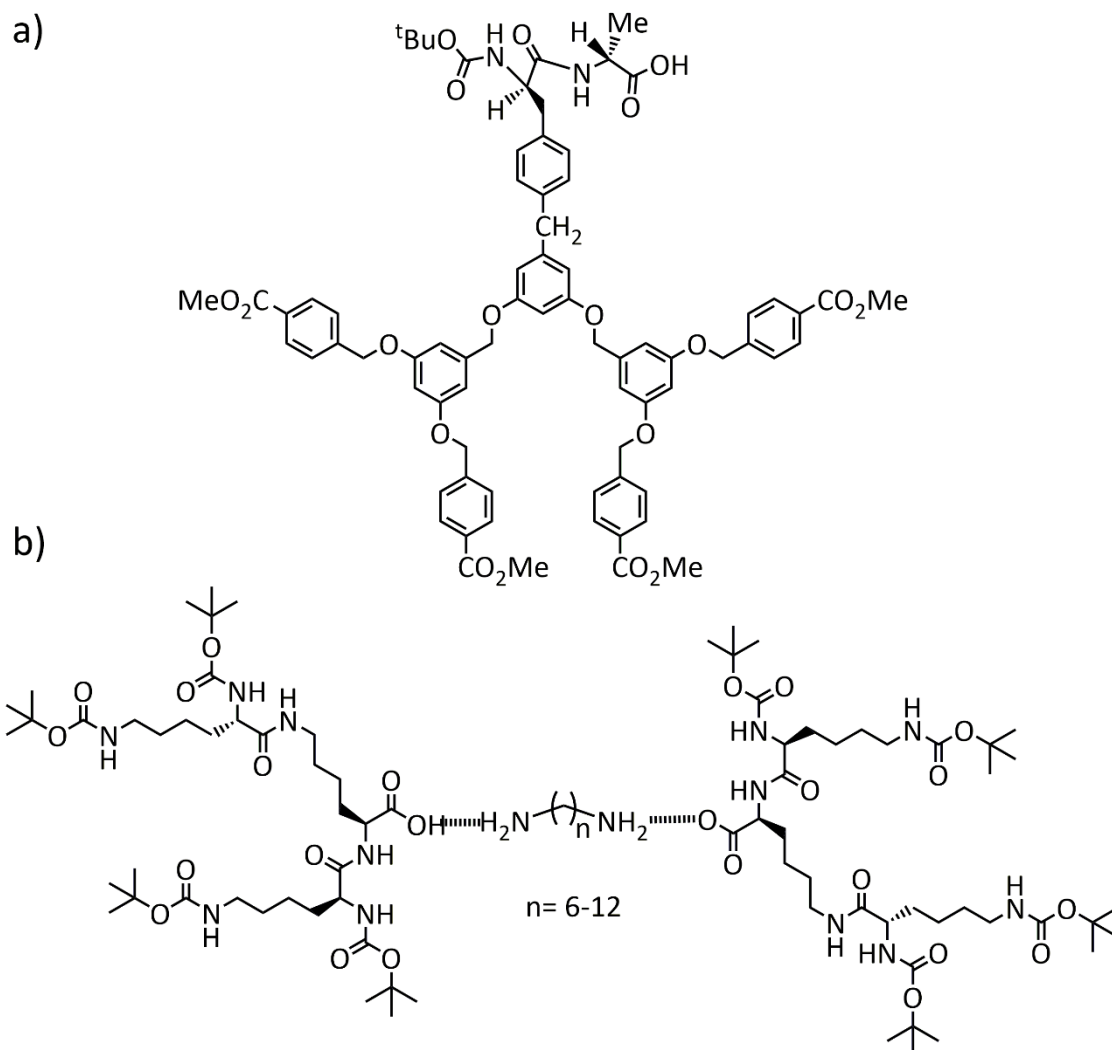
El reciente interés suscitado por estos sistemas responde a las nuevas aplicaciones surgidas en ciencia de materiales, tanto en materiales con propiedades electrónicas y ópticas como en biomateriales. Así, los organogeles han encontrado aplicaciones en electroóptica, sensores o electrónica molecular<sup>78-80</sup>. Por su parte, los hidrogeles por sus características intrínsecas han encontrado un amplio abanico de posibles aplicaciones en biomedicina; así se han descrito hidrogeles para transporte de fármacos, biomateriales e ingeniería de tejidos<sup>81-84</sup>.

### 2.1.3.2 Geles dendríticos

La estructura ramificada de los dendrímeros los hace excelentes candidatos para la formación de materiales en fase gel. Su tamaño molecular, a medio camino entre los gelificantes de bajo peso molecular (LMWGs, por sus siglas en inglés) y los polímeros, les confiere algunas ventajas de ambos tipos de compuestos. Además, la presencia de múltiples sitios de reconocimiento molecular presentes en cada ramificación multiplica las posibilidades para la formación de interacciones no-covalentes, tanto intra- como intermoleculares, en un fenómeno similar a la multivalencia<sup>76,85,86</sup>.

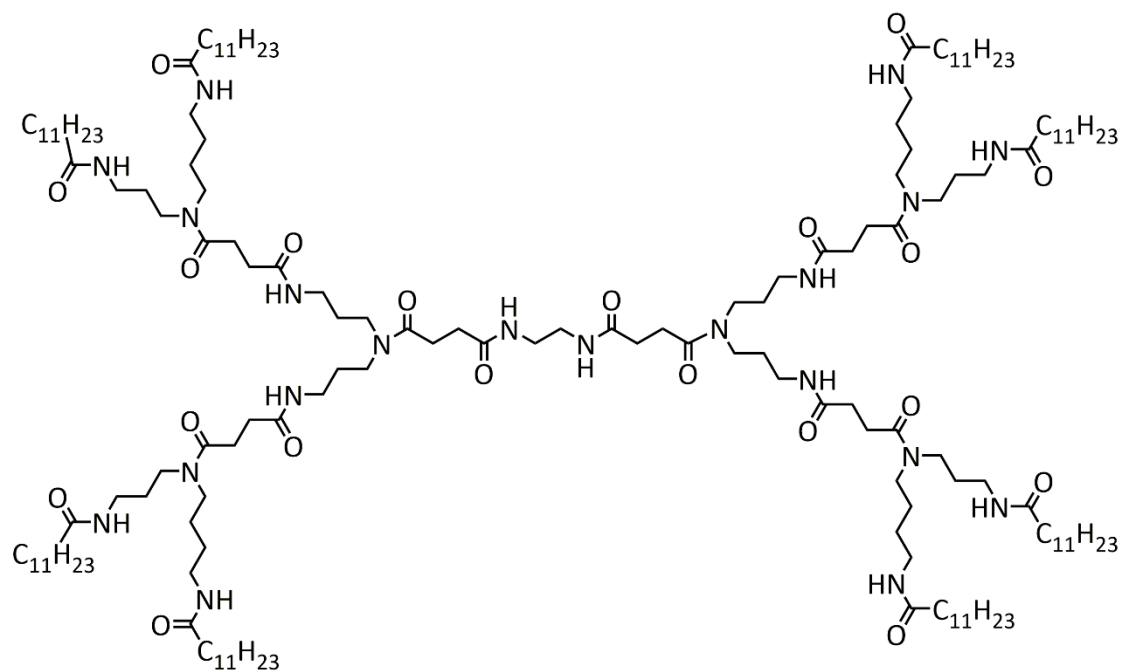
Los primeros ejemplos de organogeles dendríticos fueron descritos por el grupo de Aida en el año 2000<sup>87</sup>. En estos trabajos y en muchos de los sucesivos se introducen aminoácidos y péptidos en las estructuras dendríticas con el fin de favorecer las interacciones por enlace de hidrógeno, ya que son las más fuertes y más direccionales de entre las fuerzas no-covalentes (**figura 2.16a**). Por su parte, el grupo de Smith publicó ejemplos de geles dendríticos con dos componentes en los que las interacciones responsables de la formación de la fase gel son los enlaces de hidrógeno entre péptidos introducidos en las ramificaciones de los dendrones<sup>88</sup> (**figura 2.16b**). Posteriores estudios sistemáticos llevados a cabo por Jang y Aida

pusieron de relieve la importancia del efecto dendrítico en la formación de organogeles, así como de otras características estructurales<sup>89</sup>.



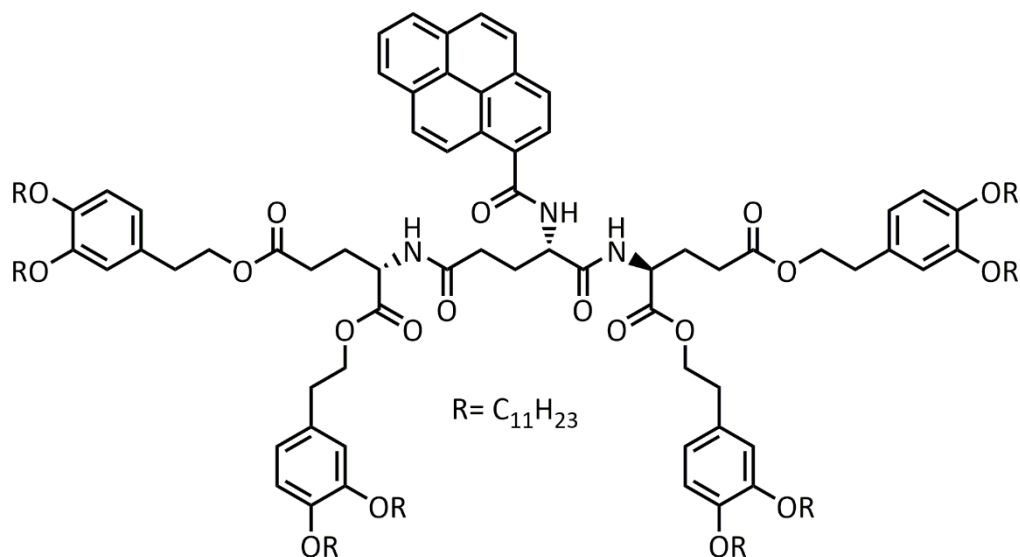
**Figura 2.16.** a) Estructuras químicas de los dendrímeros gelificantes funcionalizados con péptidos sintetizados por Aida<sup>87</sup>. b) Dendrones publicados por Smith que dan lugar a geles supramoleculares con dos componentes: diamina lineal y dendrón derivado de aminoácidos<sup>88</sup>.

La introducción de cadenas alifáticas hidrocarbonadas en la periferia de los gelificantes dendríticos también ha sido ampliamente estudiada por diversos grupos<sup>90-92</sup> (**figura 2.17**). En general, la combinación de fuerzas de van der Waals con enlaces de hidrógeno a través de grupos amino o amido presentes en la matriz dendrítica da lugar a organogeles estables con empaquetamientos laminares o columnares. Esta misma estrategia es válida para matrices dendríticas de poli(ariléter) en las que las fuerzas promotoras de la formación del gel son las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ <sup>93,94</sup>.



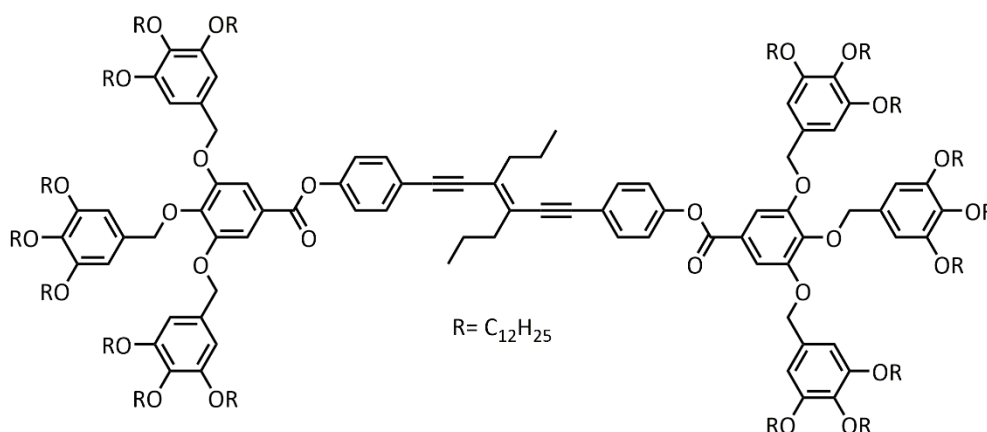
**Figura 2.17.** Estructura química de los gelificantes dendríticos de poliamida con cadenas hidrocarbonadas periféricas sintetizados por Kim y col.<sup>90</sup>

La posibilidad de introducir fluoróforos rígidos en el núcleo de dendrones hidrófilos<sup>95</sup> o de tipo Fréchet<sup>96-98</sup> también ha sido estudiada, habiéndose encontrado múltiples posibilidades para la formación de geles de este tipo (**figura 2.18**).



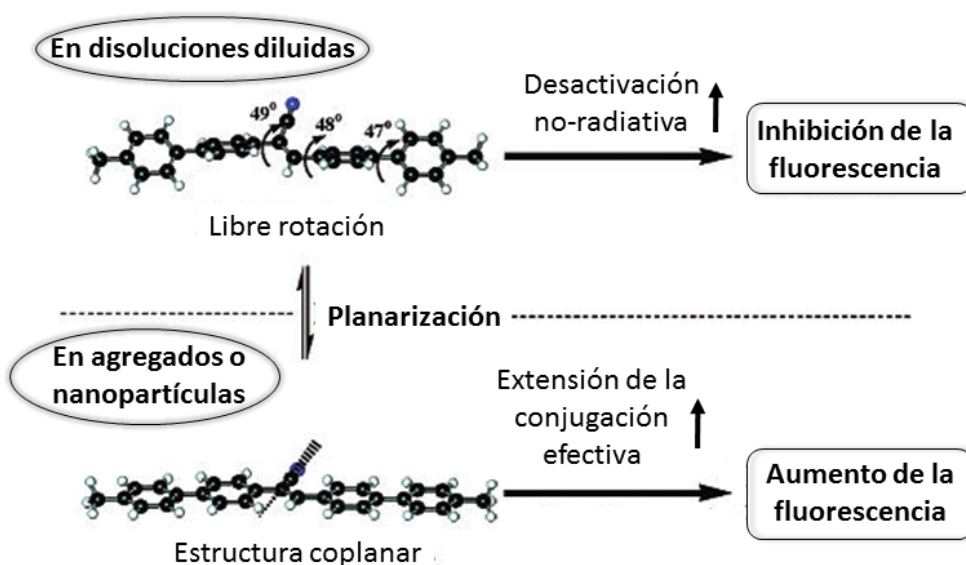
**Figura 2.18.** Esquema de la estructura dendrítica con una unidad fluorófora de pireno que da lugar a geles supramoleculares estabilizados por apilamiento  $\pi$ <sup>95</sup>.

Si bien por lo general la agregación molecular provoca el efecto de inhibición de la emisión (ACQ, por sus siglas en inglés), se ha observado que la utilización de ciertos fluoróforos provoca el efecto contrario, conocido como aumento de la emisión inducido por la agregación (AIEE, por sus siglas en inglés) (**figura 2.19**). Este efecto fue descrito por primera vez a principios de los 2000 y posteriormente observado en diferentes sistemas  $\pi$ -conjugados que dan lugar a geles, cristales u otro tipo de agregados<sup>99-103</sup>.



**Figura 2.19.** Dendrimero que utiliza la plataforma 3-hexen-1,5-diino como fluoróforo  $\pi$ -conjugado que favorece la estabilización por interacciones  $\pi$ - $\pi$  y que presenta efecto AIEE<sup>97</sup>.

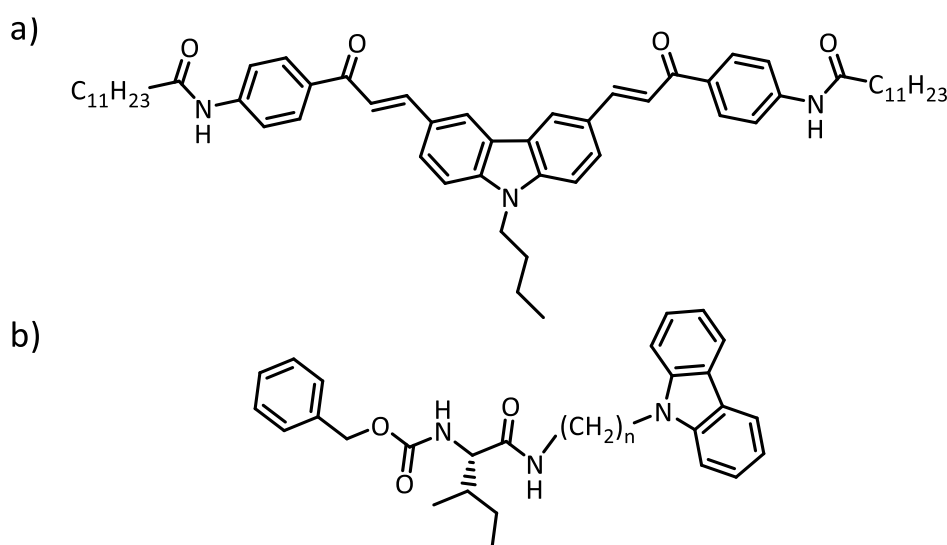
Una de las explicaciones más aceptada consiste en que la planarización del fluoróforo debida a la formación de agregados minimiza las desactivaciones no radiativas y, por tanto, favorece la extensión de la conjugación efectiva<sup>101,104,105</sup> (**figura 2.20**).



**Figura 2.20.** Esquema del proceso de planarización de la estructura  $\pi$ -conjugada que da lugar al efecto AIEE<sup>103</sup>.

### 2.1.3.3 Geles con carbazol

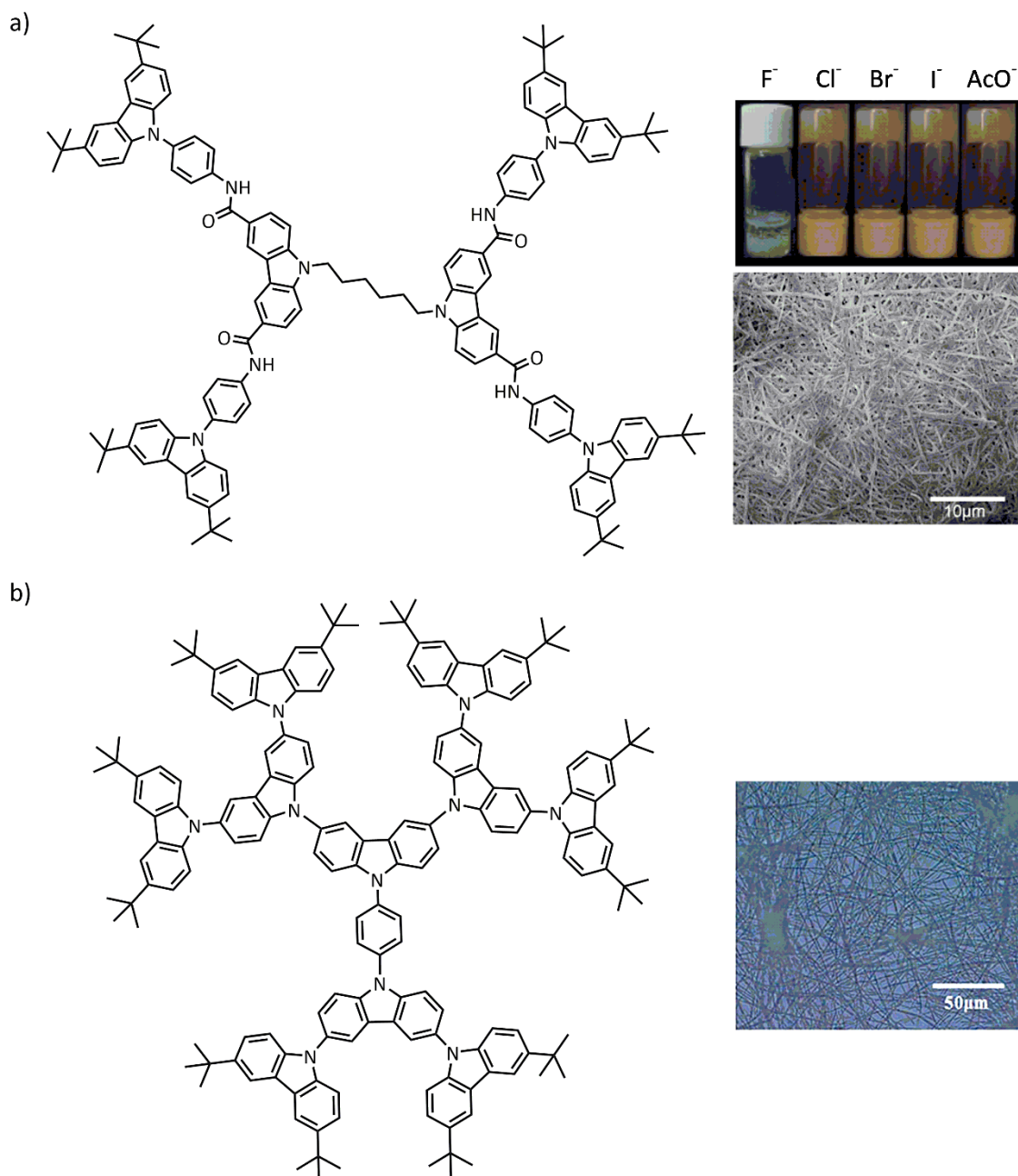
En la bibliografía existen algunos ejemplos de derivados de carbazol que son capaces de formar organogeles supramoleculares. Su interés radica en la existencia de sistemas  $\pi$ -conjugados con posibilidad de ser utilizados en aplicaciones optoelectrónicas debido a sus propiedades transportadoras de carga, fluorescentes y como sensores de determinados aniones y moléculas. El grupo de Lu fue el primero en describir este tipo de sistemas con carbazol<sup>106</sup>. Con el fin de obtener organizaciones de gel con moléculas que contenían carbazol incluyeron grupos amida y cadenas alquílicas en las posiciones 3 y 6 para favorecer las interacciones por enlace de hidrógeno y aumentar la solubilidad en disolventes orgánicos de las moléculas preparadas (**figura 2.21a**). El grupo de Kato también ha descrito organogeles y geles cristal líquido basados en sistemas que combinan unidades de carbazol y aminoácidos<sup>107</sup>. La introducción de aminoácidos favorece la estabilización del gel debido a la posibilidad de actuar tanto de dadores como de aceptores de enlace de hidrógeno. Además, la quiralidad intrínseca de estos aminoácidos permite obtener fibras supramoleculares quirales (**figura 2.21b**).



**Figura 2.21.** Estructura química de los gelificantes con carbazol: a) por introducción de grupos amida<sup>106</sup>; b) combinando aminoácidos y carbazol<sup>107</sup>.

Sin embargo, son los dendrímeros basados en estructuras conjugadas de carbazol los que más interés han suscitado. Recientemente, los grupos de Lu y Han han publicado diferentes dendrímeros que incluyen el carbazol en la estructura dendrítica. Los dendrímeros con núcleo flexible y grupos amida en las ramificaciones forman geles fibrilares en disolventes polares que son sensibles a determinados aniones<sup>108</sup> (**figura 2.22a**). En los dendrímeros de carbazol con núcleo

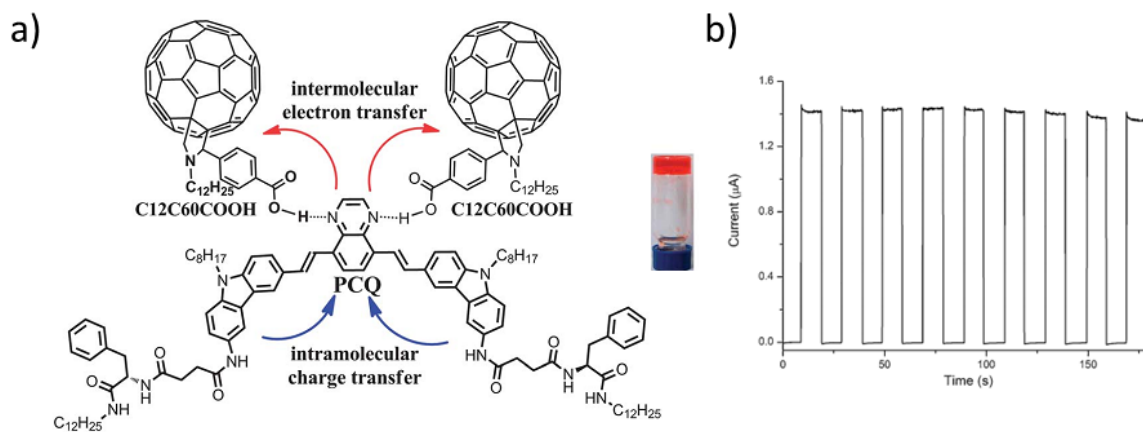
$\pi$ -conjugado, solamente los de segunda generación son capaces de dar lugar a organogeles<sup>109</sup>. Estos geles han sido aplicados en la detección de explosivos, como el TNT, dada la inhibición de la fluorescencia en fase gel provocada por éstos (**figura 2.22b**). Cuando se sustituye la molécula puente, fenileno, entre ambos dendrones de carbazol por otros como óxido de trifenilfosfina, trifenilamina o el complejo organometálico fac-Ir(PBI)<sub>3</sub>, solo en el caso de óxido de trifenilfosfina se consiguen materiales en fase gel<sup>110</sup>.



**Figura 2.22.** a) Estructuras dendríticas diseñadas por Lu y col. capaces de formar organogeles sensibles a determinados aniones<sup>108</sup>. b) Ejemplo de dendrímtero de carbazol preparado por Han y col. que da lugar a organogeles con fluorescencia sensible a la presencia de explosivos en fase gas<sup>109</sup>.



También el grupo de Lu ha descrito un gel bicomponente dador-aceptor, en el que el componente con carbazol es el dador electrónico y el otro, funcionalizado con fullereno, aceptor de electrones. La formación del complejo dador- $\pi$ -aceptor- $\pi$ -dador permite su utilización en celdas fotovoltaicas debido a la posibilidad de generar fotocorriente inducida por luz<sup>111</sup> (**figura 2.23**).



**Figura 2.23.** Gel supramolecular bicomponente con grupos dadores y aceptores sintetizado por Lu y col. (a) capaz de generar fotocorriente inducida por luz (b)<sup>111</sup>.

## 2.2 OBJETIVOS, PLANTEAMIENTO Y NOMENCLATURA

### 2.2.1 Objetivo principal

Teniendo en cuenta los antecedentes comentados, así como la propia experiencia y trabajos previos del grupo de Cristales Líquidos y Polímeros en la preparación de dendrímeros cristales líquidos, el objetivo principal propuesto para este capítulo consiste en el **diseño, síntesis y caracterización de nuevos dendrímeros multifuncionales covalentes que combinan propiedades de tipo cristal líquido con otras propiedades ópticas y electrónicas**. La consecución de materiales cristales líquidos con otras propiedades físicas tales como conductividad electrónica, fotoconductividad, fluorescencia, óptica no-lineal, etc. constituye un interesante campo de investigación. La existencia de un orden anisótropo en el estado fluido permite a los materiales mesomorfos promover la ordenación de otras unidades activas presentes en la estructura supramolecular, dotando de direccionalidad a las citadas propiedades y en definitiva, obteniendo materiales anisótropos con propiedades fotofísicas y redox en el seno de una fase cristal líquido, por ejemplo.

Con este objetivo en el horizonte, se seleccionó un tipo de estructura dendrítica basada en los codendrimeros de bloque o dendrímeros tipo *Jano*, dadas las posibilidades que esos codendrimeros aportan para introducir diferentes unidades funcionales en proporciones y posiciones totalmente controladas, favoreciendo además la segregación molecular. Las unidades activas con las que se ha decidido trabajar son, por un lado, unidades promesógenas promotoras de las propiedades cristal líquido y por otro lado, unidades basadas en el carbazol como molécula activa óptica y electrónicamente. La obtención de materiales cristales líquidos debería favorecer la ordenación de las unidades de carbazol de forma uni- o bidimensional modificando así las propiedades fotofísicas o de transporte de carga. El interés último del desarrollo de estos materiales está dirigido a su incorporación en dispositivos electrónicos como OFETs, OPVs u OLEDs, formados por capas activas de semiconductores orgánicos, a través de las cuales se produce el transporte de carga y electrones.

Como objetivo adicional, también se propuso el **estudio de los agregados supramoleculares en presencia de disolvente (geles)** obtenidos para las series de codendrimeros de bloque sintetizados, entendiendo esta forma de agregación

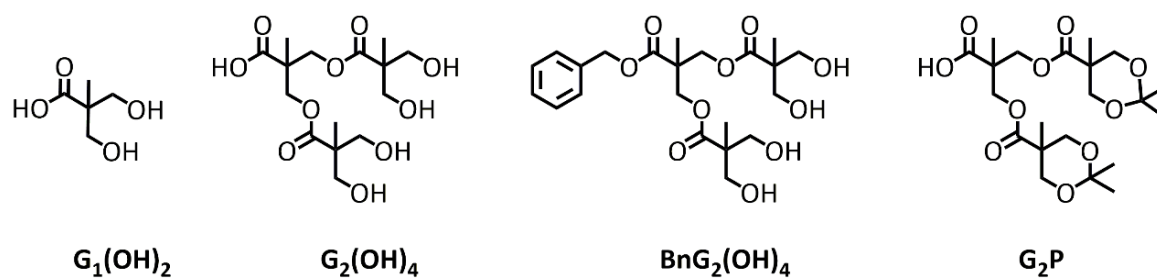
como otro modo de orden supramolecular para obtener materiales funcionales anisótropos.

### 2.2.2 Planteamiento y nomenclatura

Para la consecución de los objetivos propuestos anteriormente se ha dividido el trabajo en diferentes etapas que se enumeran y describen a continuación:

1. Diseño de las unidades promesógenas, dendrones mesógenos y unidades y dendrones de carbazol, así como de los codendrímeros de bloque a sintetizar.
2. Síntesis y caracterización de las unidades promesógenas y dendrones mesógenos.
3. Síntesis y caracterización de las unidades y dendrones de carbazol.
4. Síntesis y caracterización de los codendrímeros de bloque propuestos.
5. Estudio de las propiedades de cristal líquido, fotofísicas, electroquímicas y de transporte de carga de los materiales preparados.
6. Preparación, caracterización y estudio de los organogeles supramoleculares derivados de los dendrones y codendrímeros sintetizados.

Para el diseño de la estructura dendrítica de los codendrímeros de bloque se seleccionaron los dendrones de poliéster alifático basados en el ácido 2,2'-bis(hidroximetil)propiónico (bis-MPA), también denominados de tipo *Hult* de primera y segunda generaciones, que se identificarán conforme a la nomenclatura **G<sub>1</sub>** y **G<sub>2</sub>** (**figura 2.24**), respectivamente. Además, se utilizará la notación **BnG<sub>x</sub>** y **G<sub>x</sub>P** ( $x=1, 2$ ) para identificar los dendrones protegidos en el grupo carboxílico del punto focal en forma de éster bencílico y los protegidos en los grupos hidroxilo periféricos en forma de diacetal, respectivamente. Estos dendrones presentan una estructura muy flexible y versátil que permite la funcionalización ortogonal de la periferia y el punto focal. Además, presentan buena estabilidad térmica, propiedad necesaria para una correcta caracterización de las mesofases y aplicación de los materiales.

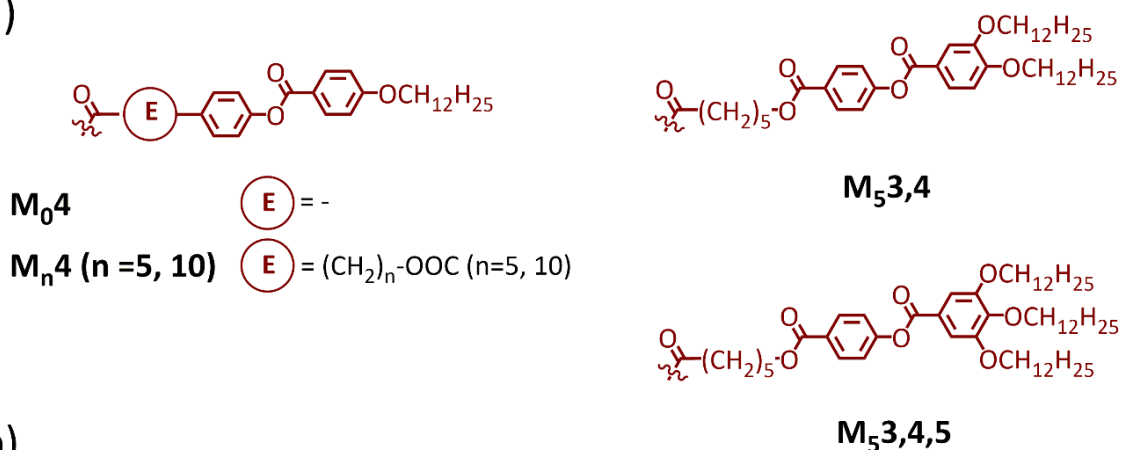


**Figura 2.24.** Estructura y notación de los dendrones de bis-MPA.

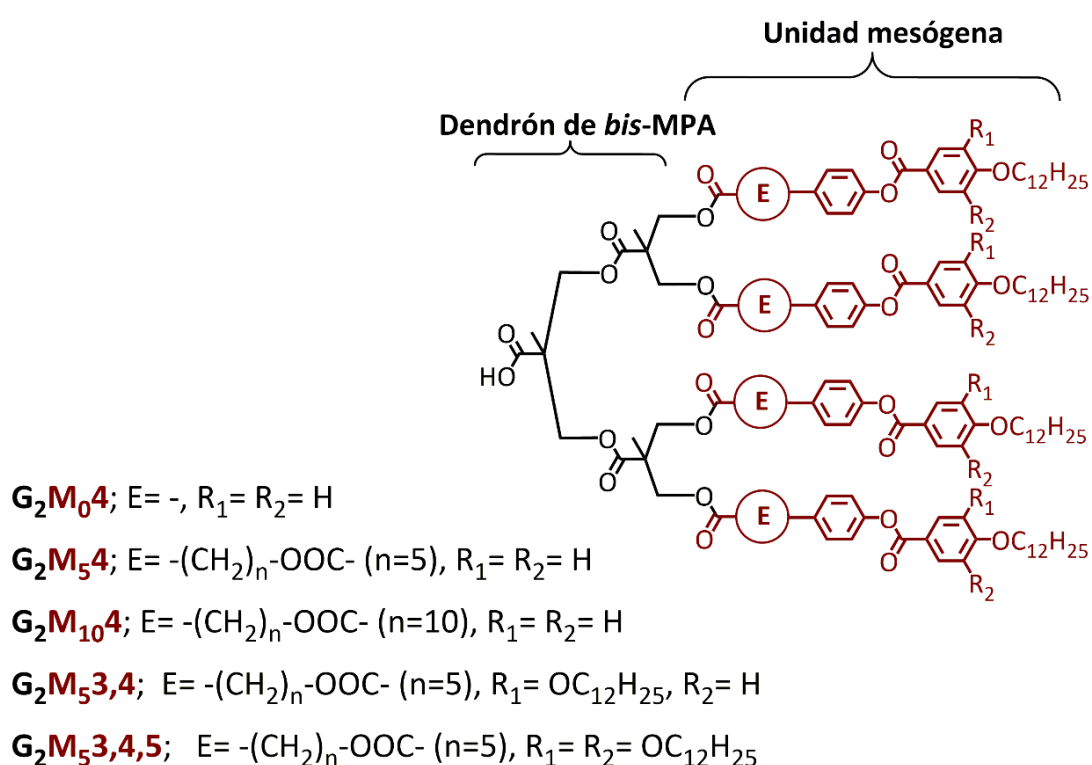
Para obtener los dendrones mesógenos (**figura 2.25**), se planteó unir covalentemente la periferia de los dendrones anteriores con cuatro grupos hidroxilo a unidades promesógenas compuestas de una parte semirrígida de benzoato de fenilo y una flexible compuesta por una, dos o tres cadenas alquílicas terminales. La longitud de estas cadenas hidrocarbonadas es de doce átomos de carbono (dodeciloxilo) ya que trabajos previos en el grupo han demostrado que esta longitud de las cadenas terminales favorece la formación de mesofases esmécticas y columnares frente a nemáticas, favorecidas por cadenas alquílicas terminales más cortas. La mayor parte de los enlaces propuestos son de tipo éster, ya que este grupo presenta una buena estabilidad térmica y química y al mismo tiempo favorece el orden cristal líquido. Además, se planteó la utilización de espaciadores alquílicos entre la periferia del dendrón y el núcleo rígido de las unidades promesógenas con el fin de descongestionar la periferia del dendrón y desacoplar por tanto la inducción de mesomorfismo aportada por estas unidades del resto de segmentos moleculares.

Las unidades promesógenas se representan esquemáticamente en esta memoria como  $M_n4$ ,  $M_n3,4$  y  $M_n3,4,5$ , donde  $n$  hace referencia a la longitud del espaciador polimetilénico ( $E$ , en la **figura 2.25**) entre la unidad promesógena propiamente dicha y la periferia del dendrón,  $G_2$ , mientras que **4**, **3,4** ó **3,4,5** indican las posiciones en las que el segundo anillo bencénico está sustituido con un grupo dodeciloxilo.

a)

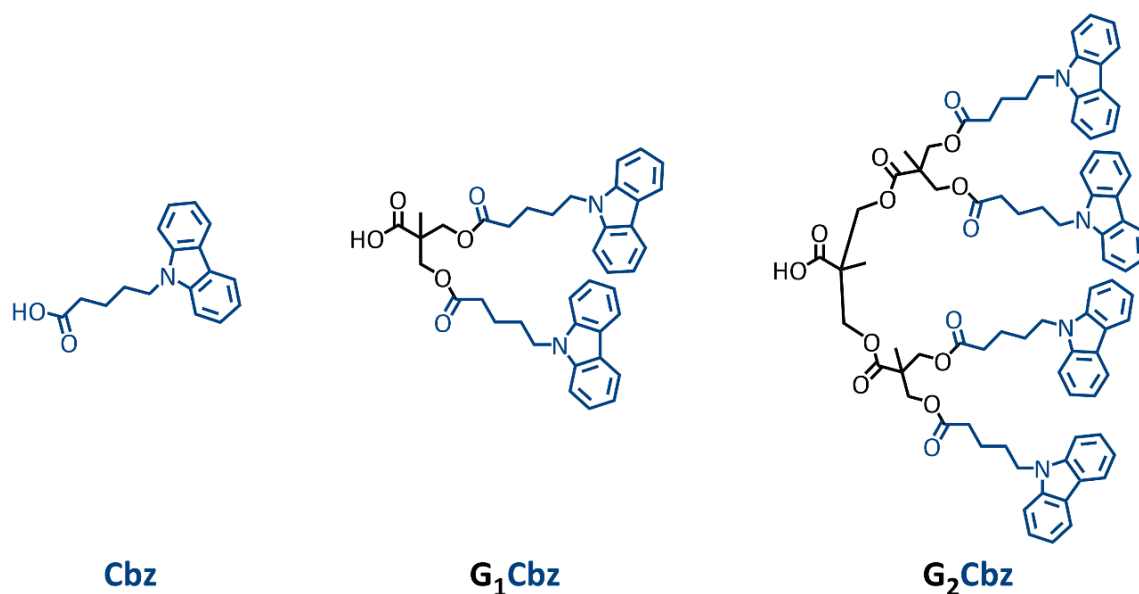


b)



**Figura 2.25.** Estructura y notación de las unidades promesógenas (a), y de los dendrones mesógenos (b).

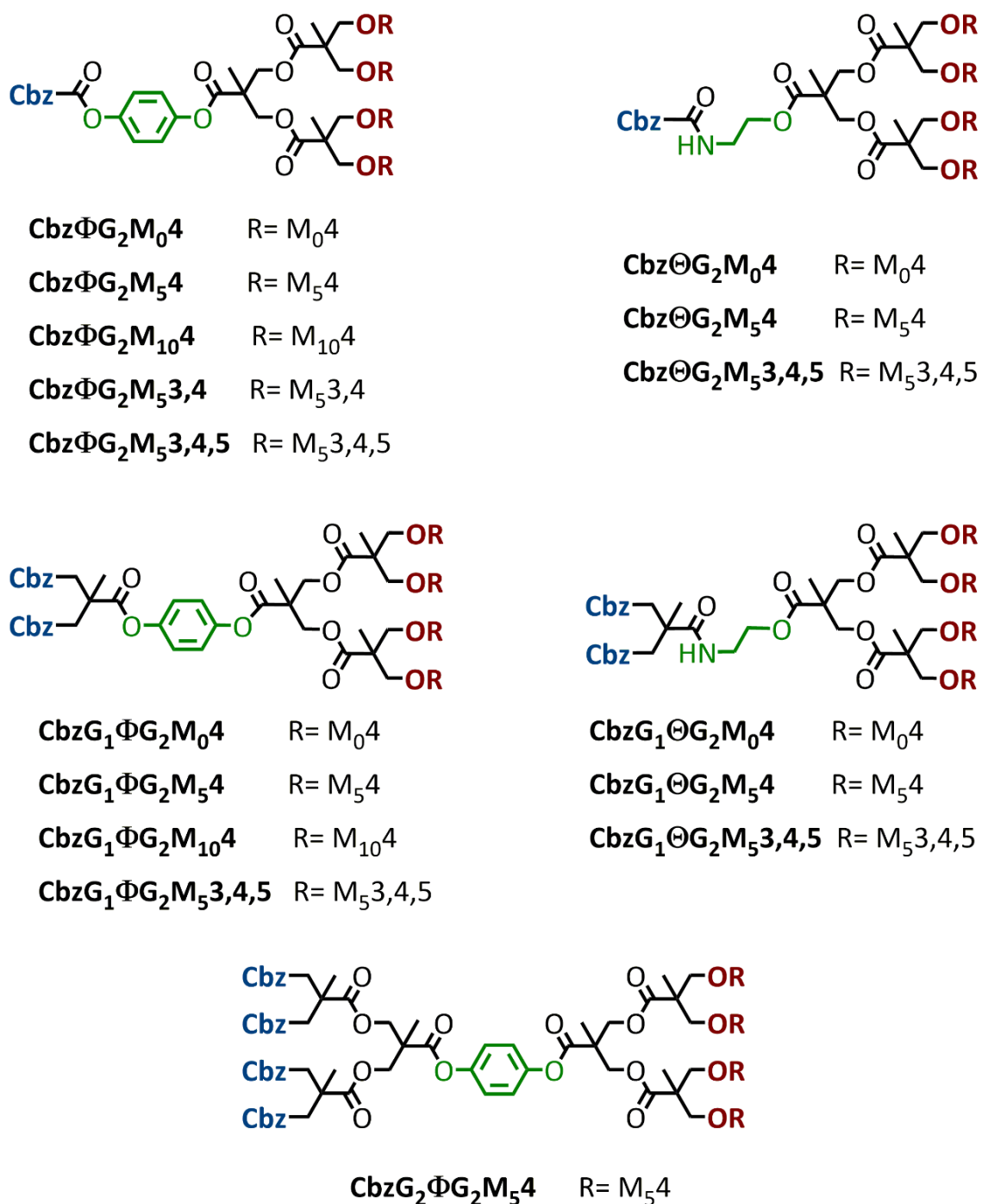
Dado el efecto estabilizador de la mesofase aportado por los dendrones mesógenos y el efecto, en principio disruptivo, del empaquetamiento mesomorfo provocado por el grupo carbazol, se propone en todos los casos utilizar un número de grupos carbazol por molécula inferior o igual al número de unidades promesógenas. Así, se han diseñado unidades con uno, dos y cuatro grupos carbazol, en los que los anillos de carbazol se desacoplan de la matriz dendrítica por medio de un espaciador polimetilénico de longitud moderada (**figura 2.26**).



**Figura 2.26.** Estructura y notación de la unidad y dendrones de carbazol.

La última etapa sintética implica la unión de ambos bloques moleculares a través de una molécula que actuará como puente. Para ello, se plantea el estudio de la influencia de la naturaleza rígida o flexible de este elemento en las propiedades de cristal líquido de los codendrimeros de bloque finales. De esta forma, y para facilitar la comprensión de tablas y esquemas, se denotará con la letra phi mayúscula ( $\Phi$ ) el núcleo rígido formado por un grupo para-fenileno unido mediante enlaces éster a ambos dendrones, y por la letra theta mayúscula ( $\Theta$ ) el núcleo flexible formado por un espaciador etilénico unido por un enlace amida a la unidad o dendrón de carbazol y por un grupo éster al dendrón mesógeno correspondiente (**figura 2.27**).

La combinación de todas las unidades propuestas da lugar a un gran número de posibilidades. Se han sintetizado las series que se muestran en la **figura 2.27**, intentando optimizar en todos los casos las propiedades térmicas de los materiales finales en función de los resultados encontrados al ir avanzando en el trabajo.



**Figura 2.27.** Representación esquemática y nomenclatura de las series de codendrimeros de bloque sintetizadas.

Una vez preparadas las series de codendrimeros de bloque, se planteó el estudio de sus propiedades de cristal líquido, esperando obtener tanto mesofases esmécticas en el caso de **M<sub>n</sub>4** como columnares en el caso de **M<sub>5</sub>3,4** y **M<sub>5</sub>3,4,5**. Paralelamente, se estudiaron las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales obtenidos. En este aspecto, se incidió en el estudio de la influencia de

las distintas unidades de carbazol en las propiedades finales del material. De acuerdo con los resultados obtenidos, se eligió un compuesto para la realización de medidas de transporte de carga unidimensional. Además, se planteó estudiar la influencia que tiene la parte mesógena en las propiedades electroquímicas de los codendrímeros, como por ejemplo en la formación de materiales conductores por electropolimerización de los grupos carbazol.

Finalmente, se planteó el uso de estas macromoléculas en la formación de materiales en estado gel, así como el estudio de las fuerzas promotoras de este tipo de organización supramolecular. Con los codendrímeros que actúan como gelificantes se ha estudiado la morfología de los agregados supramoleculares, el empaquetamiento de las moléculas de gelificante en xerogel en comparación con el material en ausencia de disolvente y las propiedades electroquímicas en relación a las de los materiales en disolución.



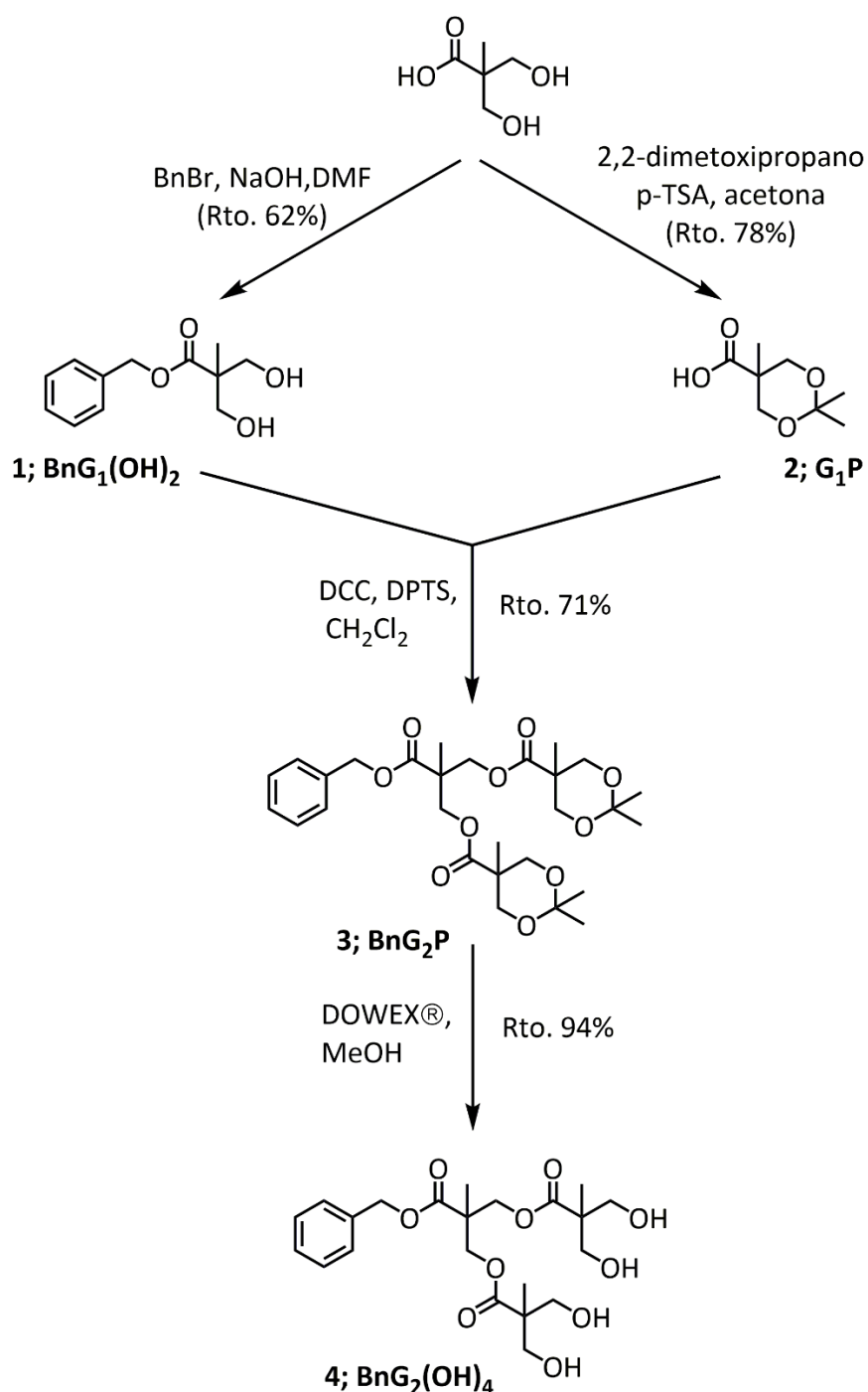
## 2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.3.1 Dendrones mesógenos

#### 2.3.1.1 Síntesis y caracterización química de los dendrones mesógenos

Para la síntesis de los dendrones mesógenos se ha preparado, por un lado y de manera divergente, el dendrón derivado del ácido 2,2-bis-(hidroximetil)propiónico (bis-MPA) de segunda generación y, por otro, las unidades mesógenas. Finalmente se funcionaliza la periferia del dendrón mediante una reacción que transcurre con un rendimiento alto y que permite una separación cromatográfica sencilla de los productos y los reactivos debido a la gran diferencia de polaridades entre ellos.

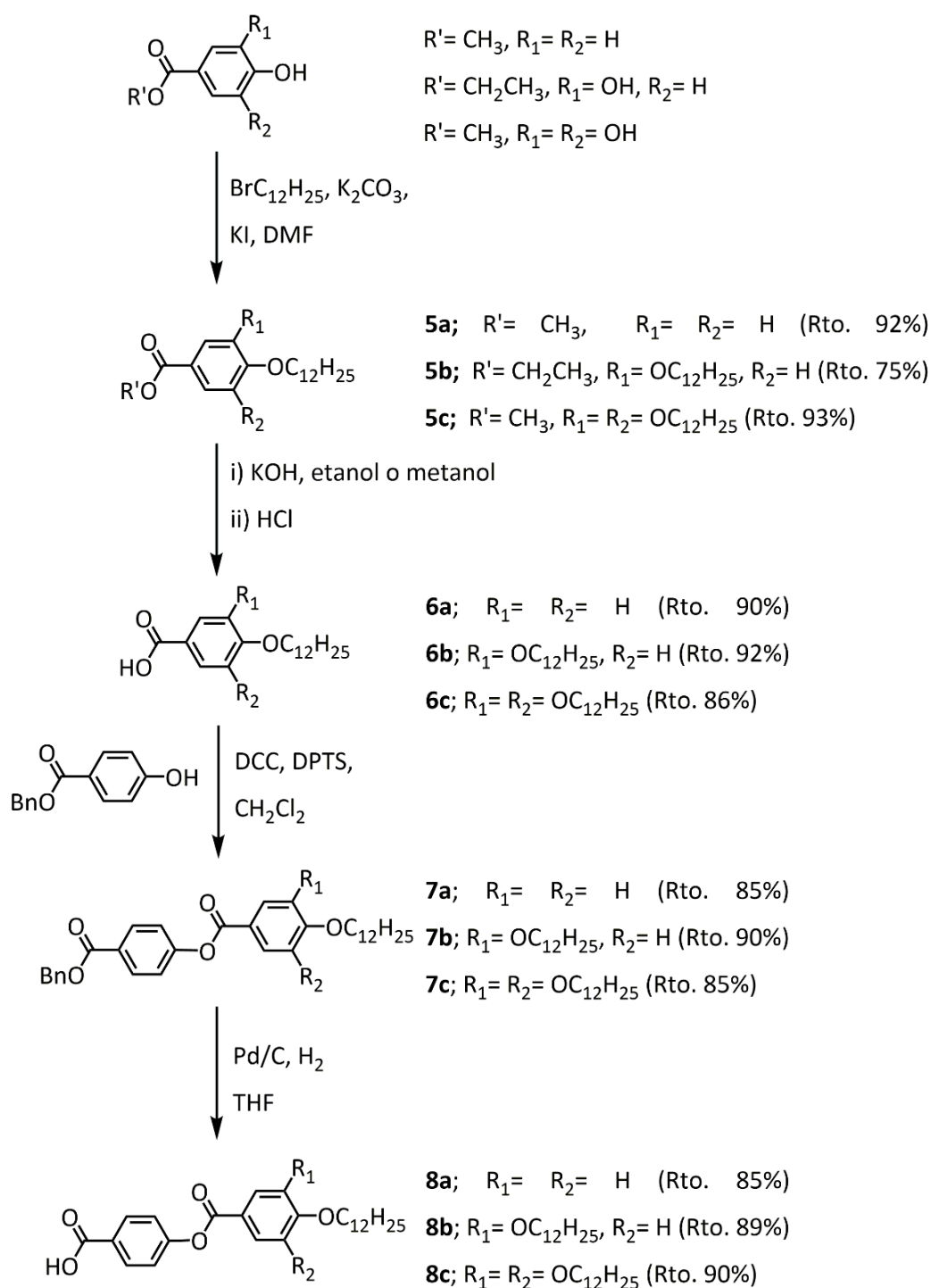
Para la preparación del dendrón **BnG<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>** se ha seguido el procedimiento descrito por Hult<sup>112,113</sup> en 1996 según el cual, partiendo del ácido 2,2-bis-(hidroximetil)propiónico, se protege el carboxilo en forma de éster de bencilo (**esquema 2.2**). Por otro lado, se protegen los dos grupos hidroxilo libres del bis-MPA en forma de acetal. El posterior acoplamiento entre ambos derivados protegidos mediante una reacción con diciclohexilcarbodiimida (DCC) como activante y agente deshidratante y p-toluensulfonato de 4-(N,N)-dimetilaminopiridinio (DPTS) como catalizador da lugar al dendrón de segunda generación protegido tanto en el punto focal como en la periferia (**BnG<sub>2</sub>P**). Para conseguir una total funcionalización se utiliza un ligero exceso del derivado con los grupos hidroxilo protegidos de forma que se minimice la aparición de defectos estructurales. El dendrón con cuatro grupos reactivos hidroxilo en la periferia se obtiene por tratamiento con la resina ácida de intercambio iónico DOWEX® en suspensión con metanol.



**Esquema 2.2.** Síntesis de los dendrones de segunda generación derivados del ácido bis-MPA.

Por su parte el procedimiento empleado para la preparación de unidades mesógenas basadas en el núcleo semirrígido de benzoato de fenilo se describe en el **esquema 2.3** y comienza por la reacción de Williamson entre el 1-bromodecano y el hidroxibenzoato de alquilo correspondiente en cada caso en reflujo de DMF y con yoduro de potasio como catalizador. De esta forma se obtienen los intermedios **5a-c** que, por una reacción de saponificación con hidróxido de potasio en metanol o etanol, y acidificación con HCl, dan lugar a los ácidos benzoicos **6a-c**. La posterior

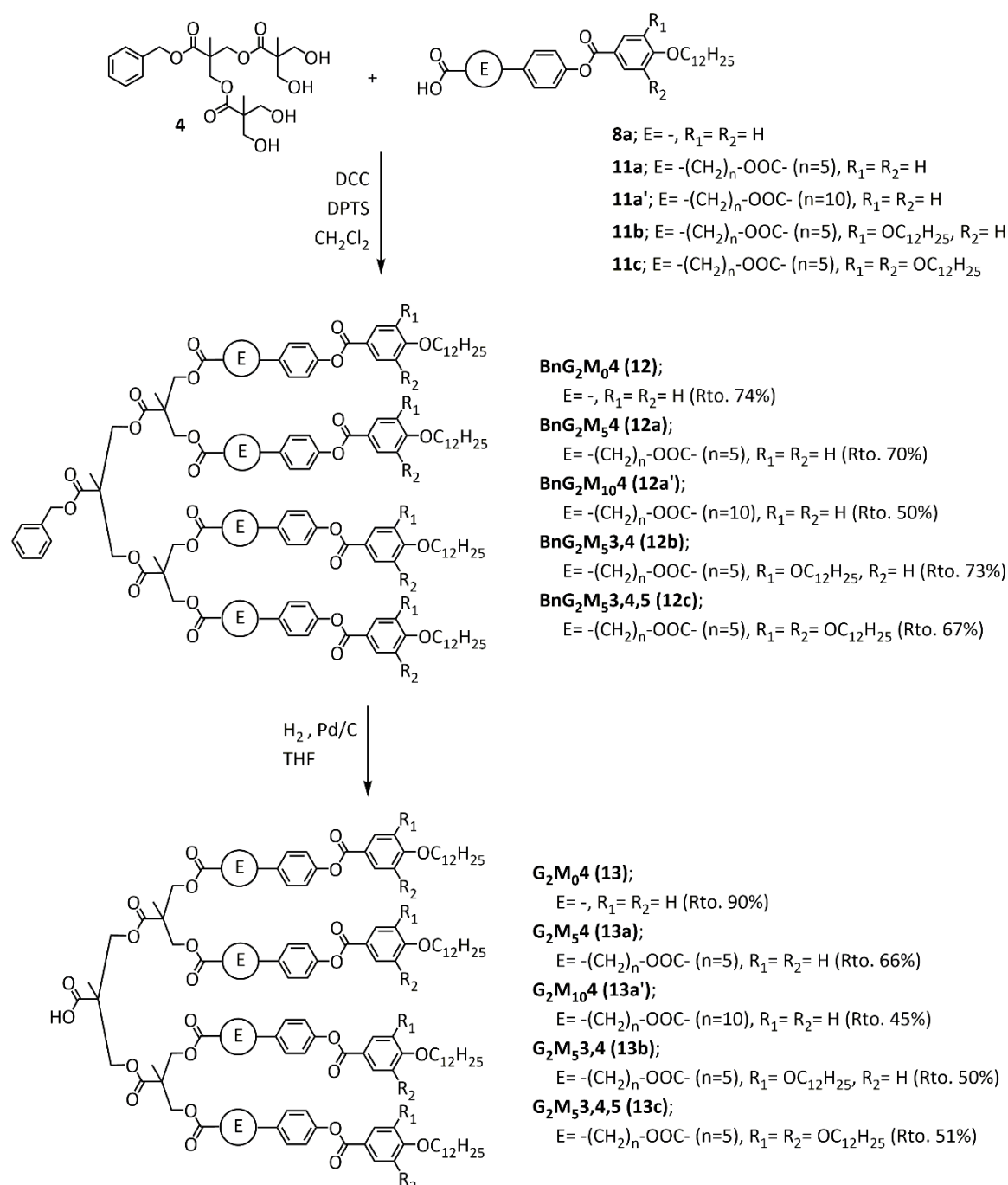
reacción de esterificación con el 4-hidroxibenzoato de bencilo da lugar al núcleo semirrígido terminado en cadenas alquílicas terminales, **7a-c**. La hidrogenólisis del éster bencílico en THF utilizando catalizador de paladio sobre carbono al 10 %p. y atmósfera saturada de hidrógeno da lugar al ácido carboxílico correspondiente (**8a-c**). El compuesto **8a** se ha utilizado como unidad mesógena en algunos derivados, sin necesidad de espaciador. En los demás casos se ha hecho uso de dicho espaciador.



Esquema 2.3. Síntesis de las unidades promesógenas.



La esterificación de estas unidades mediante acoplamiento de Steglich con la periferia del dendrón permite obtener los dendrones mesógenos protegidos en el punto focal **BnG<sub>2</sub>M<sub>n</sub>4**, **BnG<sub>2</sub>M<sub>5,3,4</sub>** y **BnG<sub>2</sub>M<sub>5,3,4,5</sub>**. Para llevar a cabo esta reacción se utiliza un exceso de unidad mesógena de al menos un equivalente para lograr la total funcionalización de la periferia del dendrón y evitar así defectos estructurales que darían lugar a compuestos difíciles de separar del producto deseado por técnicas cromatográficas (**esquema 2.5**).



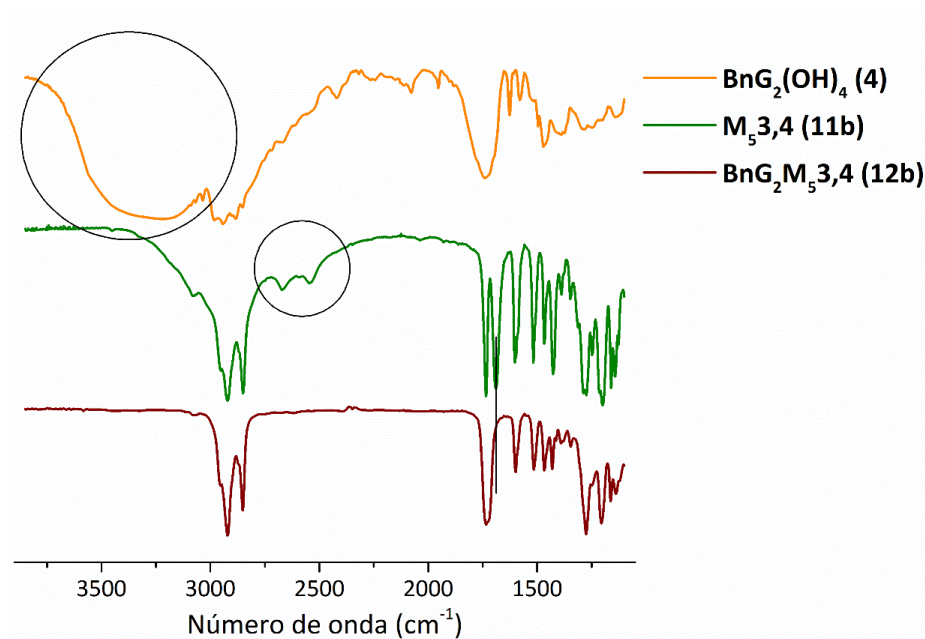
Esquema 2.5. Síntesis de los dendrones mesógenos.

El tratamiento de los dendrones protegidos con una fuente de hidrógeno y catalizador de paladio da lugar a los dendrones mesógenos activados con rendimientos moderados, independientemente del catalizador utilizado. La diferencia observada entre los rendimientos de ésta y las anteriores hidrogenólisis del éster bencílico se atribuye a las bajas reactividad y accesibilidad del punto focal del dendrón, debidas en parte a efectos estéricos. Sin embargo, es posible aislar por separado los productos protegido y desprotegido, lo que permite iterar el proceso hasta la obtención de un rendimiento satisfactorio.

La caracterización de los dendrones mesógenos se ha llevado a cabo mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) y de carbono ( $^{13}\text{C}$  RMN), espectrometría de masas (EM) y finalmente análisis elemental para comprobar la pureza de estos. En el caso de los productos intermedios, no dendríticos, se han utilizado al menos FT-IR,  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN, además de determinar el punto de fusión de todos ellos para compararlo con el encontrado en la bibliografía en caso de haber sido descrito previamente. Todos los resultados obtenidos se recogen en la parte experimental de este capítulo (**apartados 2.5.1-2.5.3**).

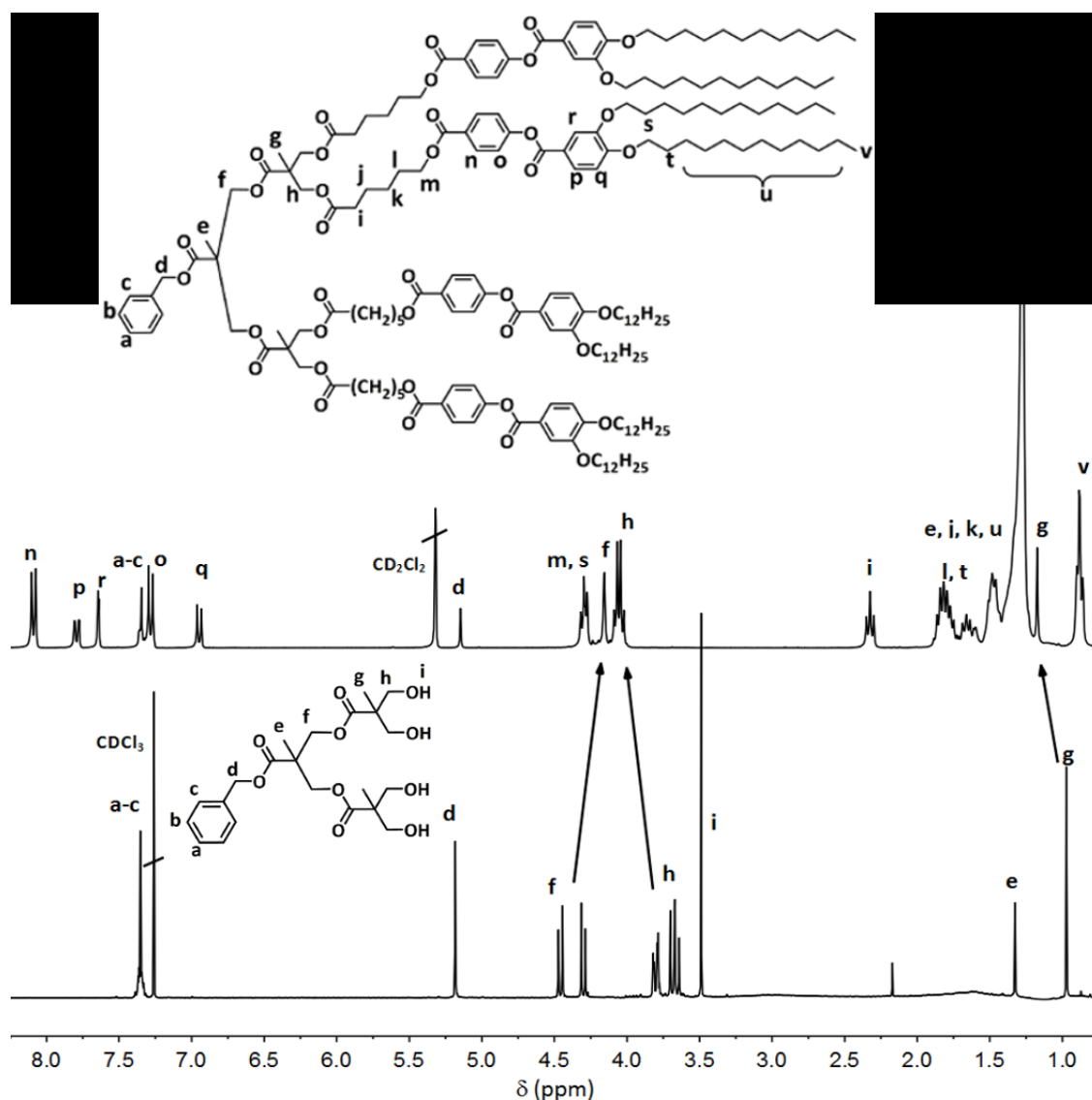
A continuación se discute cómo se ha comprobado la total funcionalización de los grupos hidroxilo periféricos de los dendrones de bis-MPA de segunda generación, ya que es de gran importancia a la hora de obtener codendrimeros con estructura química y estequiometría totalmente controladas.

Por un lado, en FT-IR (**figura 2.28**) se observa la total desaparición de los grupos hidroxilo libres de la periferia de  $\text{BnG}_2(\text{OH})_4$  que generan una banda ancha con máximo a  $3225\text{ cm}^{-1}$ . En cuanto a la unidad mesógena, desaparecen también las bandas a  $2545$  y  $2672\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al ácido carboxílico, mientras que la banda del grupo éster se desplaza claramente a frecuencia mayor, de  $1689$  a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , donde se encuentran solapadas las bandas de los carbonilos correspondientes a los grupos éster aromáticos y alifáticos.



**Figura 2.28.** Espectro de FT-IR de correspondiente a la funcionalización de la periferia del dendrón de bis-MPA de segunda generación.

En el espectro de <sup>1</sup>H RMN de **BnG<sub>2</sub>M<sub>5,4</sub>** que se muestra en la **figura 2.29** se observa una gran variación en las señales correspondientes a los núcleos de CH<sub>2</sub> (**f** y **h**) de la matriz dendrítica, respecto del dendrón **BnG<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>**, debido a la funcionalización de la periferia y eliminación del grupo hidroxilo que daba lugar a un acoplamiento con protón móvil. Los protones del metilo (**g**) unido al carbono cuaternario de la segunda generación se desplazan a campo bajo tras funcionalizar la periferia.



**Figura 2.29.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del dendrón mesógeno **BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (12b)** (arriba) y del dendrón de partida **BnG<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> (4)** (abajo).

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN también se puede observar el desplazamiento a campo alto de algunas señales (**figura 2.30**). En concreto, la señal perteneciente al grupo éster (C10) de la primera generación del dendrón de bis-MPA se desplaza 3 ppm de 175.3 a 172.6 ppm, mientras que la señal del  $\text{CH}_2\text{-OH}$  en **BnG<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>** también se desplaza a campo alto en **BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4** (C13), de 49.8 a 47.2 ppm.

Por espectrometría de masas mediante la técnica MALDI-TOF y utilizando matriz de ditranol se observa en todos los casos el ion molecular  $[\text{M}]^+$  y el ion molecular más sodio,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , que se ha introducido para favorecer la ionización.



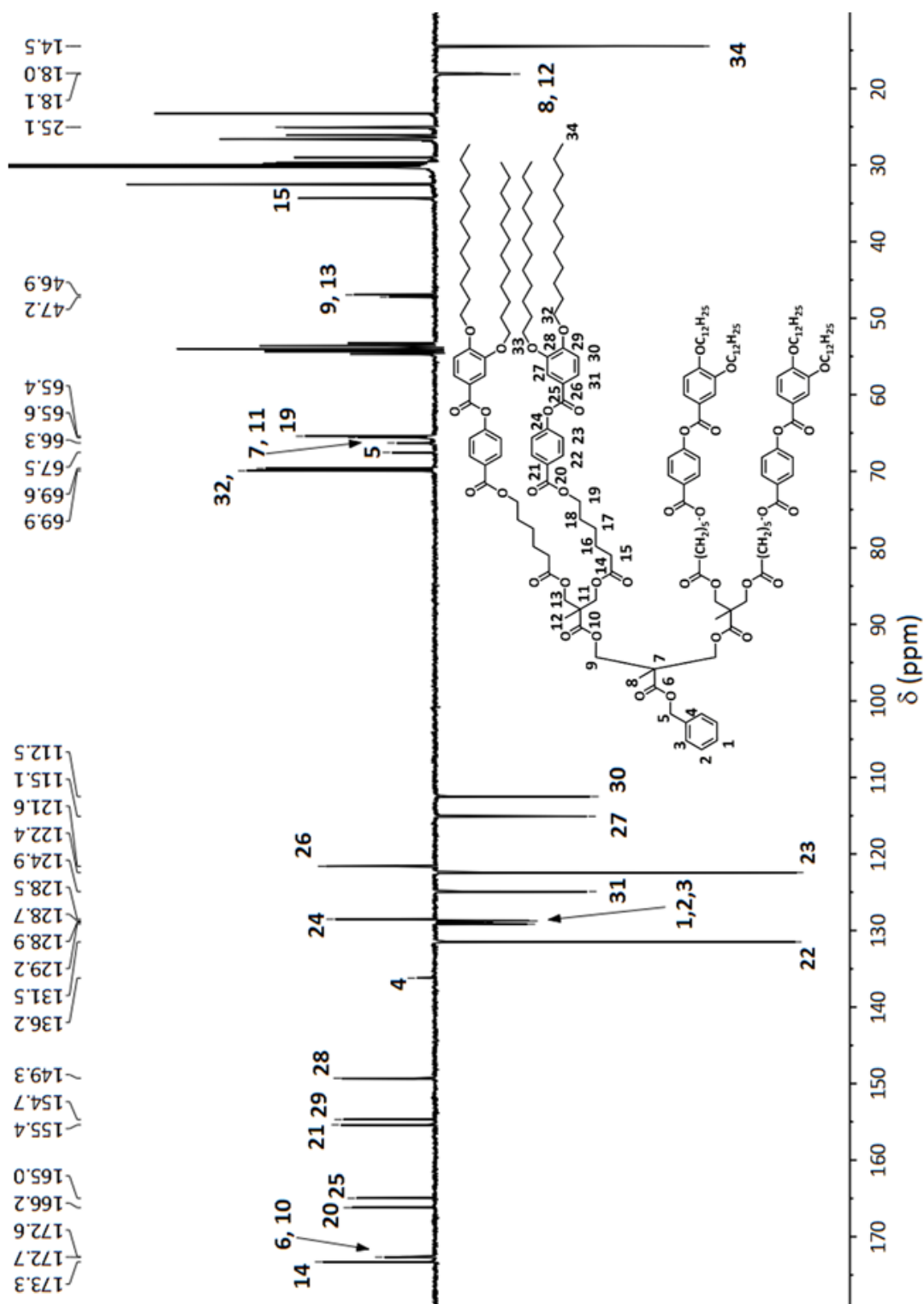


Figura 2.30. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del dendrón mesógeno  $\text{BnG}_2\text{M}_{5,3,4}$  (12b).

### 2.3.1.2 Caracterización térmica de los dendrones mesógenos

Todos los materiales dendríticos descritos anteriormente se han caracterizado térmicamente mediante las técnicas adecuadas, todas ellas disponibles en los laboratorios de nuestro grupo y los servicios del CEQMA. Estas técnicas incluyen microscopia óptica con luz polarizada (MOP) y platina calefactora, análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). El MOP ha permitido conocer las temperaturas aproximadas de transición, así como las mesofases adoptadas por los materiales en función de las texturas observadas. Mediante TGA se ha podido determinar la estabilidad térmica de estos materiales, mientras que la DSC permite conocer las entalpías de transición así como la temperatura exacta a la que tienen lugar las transiciones de fase.

En la **tabla 2.1** se recogen los datos de las temperaturas y entalpías de transición de los precursores que muestran comportamiento cristal líquido, así como de todos los dendrones mesógenos. Así mismo se recogen las temperaturas de descomposición térmica con pérdida de masa que vienen expresadas como la temperatura a la que la pérdida de masa corresponde al 5% de la masa inicial ( $T_{5\%}$ ).

Como se puede observar, las temperaturas de descomposición son significativamente superiores a las temperaturas de transición a líquido isotrópico lo que supone que todos los materiales son estables térmicamente a las temperaturas en las que se han encontrado mesofases. En cualquier caso, merece la pena comentar el comportamiento del dendrón **G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4** que, aun mostrando una  $T_{5\%}$  alta, experimenta una descomposición térmica sin pérdida de masa a temperaturas cercanas a 150 °C ya que sucesivos barridos de DSC muestran un comportamiento variable. Por eso en la tabla se dan únicamente los datos del primer calentamiento para este compuesto. A pesar de no disponer de una explicación precisa para este fenómeno, es probable que la ausencia de espaciador alquílico favorezca la ruptura del enlace éster en la periferia del dendrón.

Por otro lado se observa cómo la temperatura de descomposición de los dendrones desprotegidos como ácidos carboxílicos (**G<sub>2</sub>M<sub>n</sub>**), es notablemente inferior a la de los análogos con el punto focal protegido en forma de éster bencílico (serie **BnG<sub>2</sub>M<sub>n</sub>**). Este comportamiento se atribuye a la mayor facilidad de descomposición térmica de los ácidos carboxílicos por pérdida de CO<sub>2</sub>.

Algunos precursores calamíticos, con una y dos cadenas terminales (**6a**, **8a** y **8b**), dan lugar a mesofases esmécticas en algunos casos tal y como se recoge en la **tabla 2.1**. Estas moléculas ya habían sido descritas por otros autores, sin embargo

las propiedades térmicas encontradas aportan un polimorfismo más rico que el descrito en anteriores trabajos<sup>116</sup>.

**Tabla 2.1.** Propiedades térmicas de los precursores y dendrones mesógenos.

Compuesto	Transiciones de fase <sup>[a]</sup>	T <sub>5%</sub> (°C)
6a	C 75 (5.3) C' 91 (13.2) SmC 131 (1.9) N 137 (2.2) I	
8a	C 54 (1.1) C' 95 (13.1) SmA 198 (2.5) SmC 209 N 216 (4.3) I	
8b	C 95 C' 105 (11.3) SmX 134 (30.4) I	
BnG <sub>2</sub> M <sub>0</sub> 4 (12)	C 34 (4.6) SmC 91(10.8) I	195
BnG <sub>2</sub> M <sub>5</sub> 4 (12a)	C 52 (50.8) SmA 58 (15.2) I	269
BnG <sub>2</sub> M <sub>10</sub> 4 (12a')	C 65 (79.6) SmA 80 (24.2) I	341
BnG <sub>2</sub> M <sub>5</sub> 3,4 (12b)	C 52 I	324
BnG <sub>2</sub> M <sub>5</sub> 3,4,5 (12c)	C 9 (100.8) Col <sub>h</sub> 20 (1.6) I	364
G <sub>2</sub> M <sub>0</sub> 4 (13)	C 49 (11.2) C' 130 (78.7) I (dec.) <sup>[b]</sup>	274
G <sub>2</sub> M <sub>5</sub> 4 (13a)	C 22 C' 49 (82.0) SmA 66 (34.3) I	252
G <sub>2</sub> M <sub>10</sub> 4 (13a')	C 67 (147.4) SmA 90 (46.9) I I 88 (50.5) SmA 60 SmC 52 (95.9) C	269
G <sub>2</sub> M <sub>5</sub> 3,4 (13b)	C 53 (66) I	281
G <sub>2</sub> M <sub>5</sub> 3,4,5 (13c)	C 7 (93.9) Col <sub>h</sub> 56 (1.5) I	294

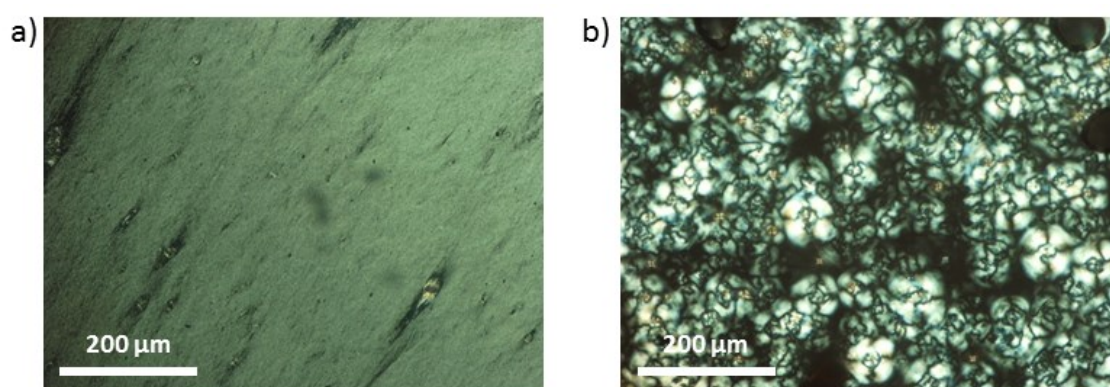
[a] Datos correspondientes al segundo barrido de calentamiento a 10 °C min<sup>-1</sup>. Las temperaturas de transición de fase se dan en °C, mientras que las entalpías de transición, entre paréntesis, se dan en KJ mol<sup>-1</sup>. [b] Datos correspondientes al primer barrido de calentamiento. C= cristal, SmA= esméctica A, SmC= esméctica C, N= nemática, SmX= esméctica ordenada, Col<sub>h</sub>= columnar hexagonal, I= líquido isótropo.

Cuando las unidades mesógenas son introducidas en la periferia del dendrón de bis-MPA de segunda generación, se produce un cambio de sus propiedades de cristal líquido debido al efecto dendrítico propiciado por la alta densidad de unidades en la periferia del dendrón. Este cambio se aprecia en la drástica disminución de las temperaturas de transición a mesofase y líquido isótropo, que en todos los casos son inferiores a las temperaturas de transición mostradas por las unidades mesógenas por sí mismas. Las temperaturas de fusión son ligeramente superiores a la temperatura ambiente en el caso de BnG<sub>2</sub>M<sub>n</sub>4 y G<sub>2</sub>M<sub>n</sub>4 mientras que se dan a temperatura sub-ambiente para BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 y G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5.

Curiosamente, los derivados de **M<sub>5</sub>3,4** no presentan mesofase ni para el dendrón protegido ni desprotegido, mientras que su unidad mesógena precursora **8b** presentaba mesomorfismo. Esto se debe a que, si bien **8b** mostraba una mesofase esméctica ordenada, una vez introducida en el dendrón de bis-MPA, la alta densidad de cadenas terminales hace que la molécula se aleje de la forma de varilla calamítica, pero no reúna las características para adoptar la forma de semidisco o cuña, que da lugar a mesofases columnares, como sí ocurre para los derivados de **M<sub>5</sub>3,4,5**.

Los estudios por DSC muestran transiciones de fase en general anchas, por lo que en ocasiones, se toma el valor máximo de temperatura en lugar del onset, si aquel coincide con la temperatura observada al microscopio. La anchura de estas señales se atribuye a la presencia de varias unidades mesógenas por molécula, lo que ralentiza los procesos de fusión y paso a líquido isotrópico, así como a la alta viscosidad de las mesofases formadas.

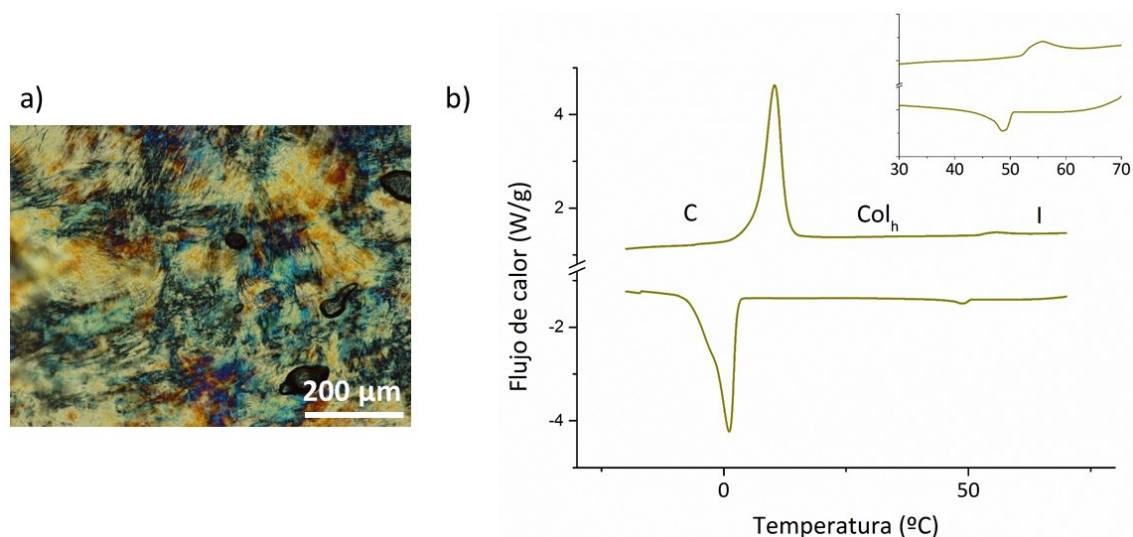
Un estudio de las texturas de los materiales derivados de **M<sub>n</sub>4**, así como la caracterización realizada por difracción de rayos X (DRX) que se expone más adelante, permite la asignación de mesofases. En el caso de mesofases esmécticas A, la textura en el MOP (**figura 2.31**) es homeótrofa cuando se presiona la muestra o se alinea mecánicamente. Esto se debe a la orientación de todas las moléculas paralelamente al haz de luz polarizada. En cambio, si la mesofase es esméctica C como en el caso de los dendrones sin espaciadores alquílicos, tras ejercer presión la textura no llega a ser del todo homeótrofa debido a la inclinación de las moléculas en las capas esmécticas.



**Figura 2.31.** Microfotografías de (a) la mesofase SmC de **BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)** a 43 °C durante el enfriamiento y (b) la mesofase SmA de **G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (13a')** a 68 °C durante el calentamiento.

Por otro lado, los dendrones derivados de **M<sub>5</sub>3,4,5 (12c y 13c)** dan lugar a mesofases columnares cuyas texturas no son especialmente características,

aunque recuerdan a la *marbled* (figura 2.32) y se puede deducir que son columnares debido a la presencia de tres cadenas alquílicas terminales. El posterior estudio por DRX confirmó esta asignación y la existencia de una mesofase columnar hexagonal.



**Figura 2.32.** a) Microfotografía de la mesofase  $Col_h$  del dendrón  $G_2M_{5,3,4,5}$  a 26 °C, y b) DSC correspondiente a este compuesto (ampliación del paso de la mesofase  $Col_h$  a líquido isotrópico). Curva superior: calentamiento. Curva inferior: enfriamiento.

Como era de esperar, la desprotección del grupo carboxilo del punto focal da lugar a moléculas que pueden interactuar a través de enlace por puente de hidrógeno. El establecimiento de estas interacciones da lugar a dímeros que estabilizan las mesofases, aumentando la temperatura de paso a isotrópico y por tanto dando lugar a intervalos mayores de mesofase (compárense los compuestos de la serie  $BnG_2M_n$  con los de la  $G_2M_n$ ).

### 2.3.1.3 Análisis estructural de las mesofases por difracción de rayos X

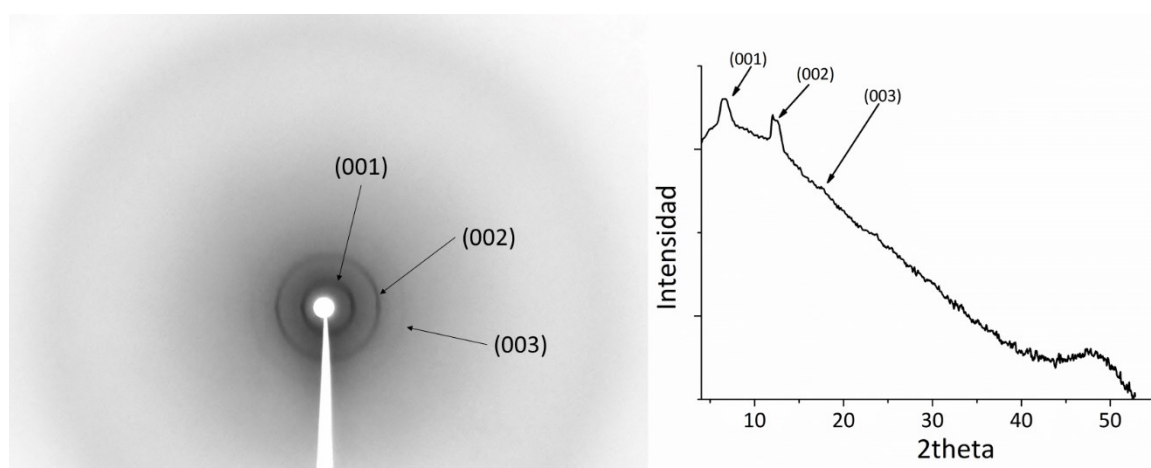
Como se ha comentado anteriormente, la asignación de mesofases que se hace por la observación en el microscopio óptico se confirma mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo a temperatura variable, que además permite conocer los parámetros del empaquetamiento pudiendo así proponer un modelo estructural acorde a los resultados obtenidos.

Todos los difractogramas muestran un halo difuso a ángulos de difracción altos relacionado con las interacciones de corto alcance perpendicularmente al eje largo de las moléculas en el caso de las moléculas en el caso de las fases calamíticas. Esta

difracción difusa se observa comúnmente en las fases cristal líquido, ya que corresponde a un espaciado promedio en la región de 4-5 Å correspondiente a las distancias de van der Waals entre las cadenas alquílicas terminales desordenadas conformacionalmente.

En el caso de las mesofases esmécticas se observan además uno o más máximos finos con espacios recíprocos en la relación 1:2:3 en la región de bajo ángulo, debidos a la existencia de orden de largo alcance en planos. Estas reflexiones se asocian con la existencia de un orden periódico de las moléculas en capas.

En la **figura 2.33** se observa un difractograma típico para una mesofase esméctica con 3 máximos a bajos ángulos.



**Figura 2.33.** Difractograma del dendrón **G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (13a')** registrado a 75 °C.

La presencia de reflexiones de mayor orden, dos y tres, está relacionada con los sucesivos órdenes de reflexión, tal como predice la ley de Bragg. Estos máximos se observan para las series con espaciador  $n=5$  y  $10$ , lo que sugiere un orden en capas muy organizado que se extiende a largas distancias.

El parámetro estructural característico del empaquetamiento esméctico es el espaciado entre capas esmécticas o espesor de capa ( $d$ ) y se obtiene por aplicación de la ley de Bragg a las reflexiones de bajo ángulo:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta$$

Donde  $n$  es el orden de reflexión (1, 2, 3),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia periódica entre los planos que se desea determinar y  $\theta$  el ángulo de difracción determinado experimentalmente a partir del difractograma. Los resultados experimentales obtenidos, que se muestran en la **tabla 2.2**, son coherentes si se asume un modelo cilíndrico inspirado en resultados previos en

otros dendrímeros<sup>117–119</sup>. Según este modelo, las moléculas adoptan una conformación con la matriz dendrítica en el centro mientras que las unidades mesógenas se extienden hacia arriba y hacia abajo estadísticamente, generando una forma de cilindro. Las interacciones laterales entre unidades mesógenas dan lugar a la formación de las capas esmécticas (**figura 2.34**).

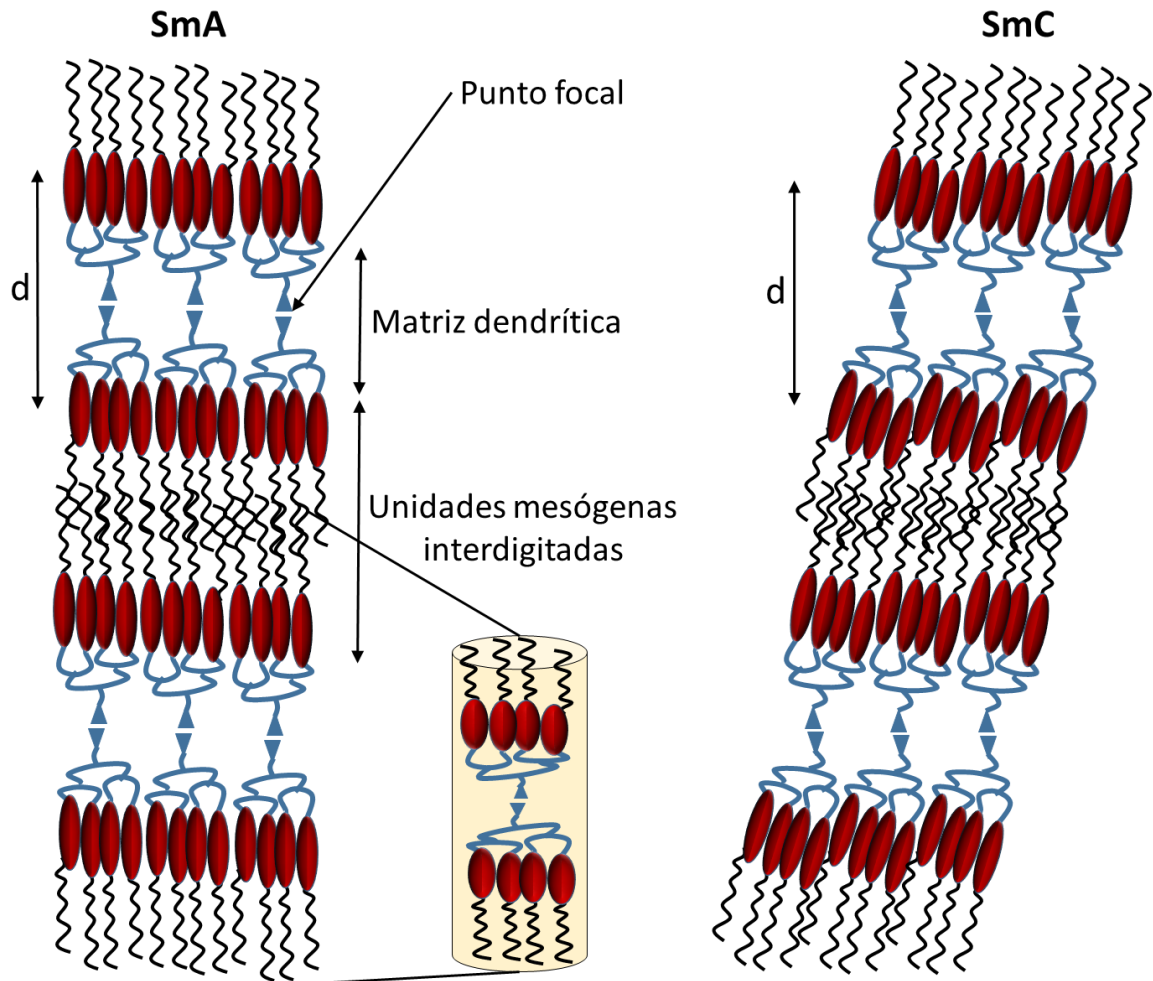
**Tabla 2.2.** Datos de rayos X para las mesofases de los dendrones mesógenos calamíticos.

Compuesto	Mesofase	T (°C)	d <sub>obs</sub> (Å)	(hkl)	d <sub>calc</sub> (Å)	S/S <sub>ch</sub> (Å <sup>2</sup> )	L <sub>teórica</sub> (Å)
<b>8a</b>	SmA	135	d <sub>1</sub> = 64.3 d <sub>2</sub> = 31.5	001 002	63.6	-	28.4
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)</b>	SmC	t.a.	d <sub>1</sub> = 33.5	001	33.5	207.2/51.8	40.6
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (12a)</b>	SmA	58	d <sub>1</sub> = 39.9 d <sub>2</sub> = 20.0	001 002	39.9	212.0/53.0	47.8
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (12a')</b>	SmA	69	d <sub>1</sub> = 49.2 d <sub>2</sub> = 24.5	001 002	49.1	191.2/47.8	54.8
<b>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (13a)</b>	SmA	t.a.	d <sub>1</sub> = 39.4 d <sub>2</sub> = 19.7	001 002	39.4	207.1/51.8	44.8
<b>G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (13a')</b>	SmA	75	d <sub>1</sub> = 46.2 d <sub>2</sub> =23.1 d <sub>3</sub> = 15.6	001 002 003	46.4	195.9/48.9	53.6

d<sub>obs</sub>: espaciados observados. d<sub>calc</sub>: espaciado entre capas obtenido a partir de los espaciados observados. S: área calculada para la base del cilindro modelo. S<sub>ch</sub>: área calculada por cadena alquílica terminal.

Por comparación entre los parámetros estructurales determinados experimentalmente y la longitud molecular en la conformación más extendida posible calculada a través de modelización molecular (L<sub>teórica</sub> en la tabla 2.2), se obtiene que son necesarias dos moléculas para llenar un cilindro (**figura 2.34**). Según trabajos anteriores y los datos de los que se dispone, estos valores indican que dos dendrones interactúan a través de su punto focal en el centro del cilindro y que las ramificaciones y unidades mesógenas se extienden hacia arriba y hacia abajo<sup>117–119</sup>. De esta comparación también se puede concluir que debe existir cierta interdigitación de las cadenas alquílicas terminales, ya que la distancia entre capas, *d*, es significativamente menor que la longitud máxima que puede adoptar el dímero modelo.





**Figura 2.34.** Representación esquemática del empaquetamiento de cilindros en las mesofases esmécticas de la serie de dendrones mesógenos con unidad mesógena  $M_n4$ .

Estas diferencias entre las distancias medidas y calculadas, aunque menores, han sido observadas también en cristales líquidos clásicos, habiéndose atribuido a las fluctuaciones orientacionales de las moléculas, y al desorden conformacional de las cadenas alquílicas terminales. Pero además, en el caso de los dendromesógenos, la matriz dendrítica también puede encontrarse desordenada o expandida lateralmente dando lugar a valores menores de  $d$ . Por otra parte, la inclinación molecular en la fase SmC también contribuye a la disminución del espesor de capa.

Los resultados obtenidos y el modelo propuesto se sustentan en la base de un cálculo sencillo basado en estimaciones de densidad. La densidad de estos materiales puede expresarse según la ecuación:

$$\rho = \frac{M \cdot Z \cdot 10^{24}}{d \cdot S \cdot N_A}$$

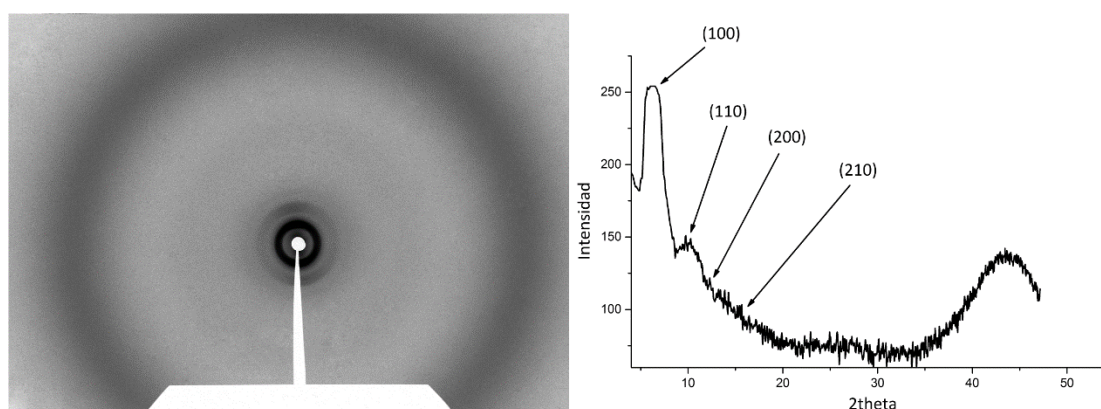


donde  $M$  es el peso molecular,  $Z$  el número de moléculas por cilindro (dos según el modelo propuesto),  $d$  el espaciado de capa (Å),  $S$  la sección transversal de la molécula (Å<sup>2</sup>), y  $N_A$  el número de Avogadro. De esta forma y considerando que la densidad del material es cercana o igual a 1 g cm<sup>-3</sup> al no tener átomos pesados ni halógenos, se puede simplificar como:

$$S = 3.32 \frac{M}{d}$$

Esto implica que la sección transversal del cilindro modelo vendrá dada por la masa molecular y la  $d$  medida. Los valores de  $S$  se muestran en la **tabla 2.2**. Suponiendo que cada cilindro está formado por dos moléculas, hacia cada una de sus bases se dirigen estadísticamente cuatro unidades mesógenas con una cadena alifática terminal por unidad. Así  $S_{ch}$  en la **tabla 2.2** representa el área por cadena. Los valores obtenidos para  $S_{ch}$  son muy altos en comparación con otras fases esmécticas no interdigitadas incluso en un estado de desorden conformacional. Por ello los valores de  $S_{ch}$  confirman la existencia de interdigitación entre cadenas en capas adyacentes, lo que conduce a una sección efectiva significativamente mayor de la habitual.

Los dendrones mesógenos **BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (12c)** y **G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (13c)** dan lugar a mesofases columnares hexagonales. Los difractogramas de rayos X obtenidos para estos dendrones muestran tres máximos (**tabla 2.3**) en la zona de bajos ángulos, en la relación recíproca 1:1√3:2, correspondientes a los espaciados  $d_{100}$ ,  $d_{110}$  y  $d_{200}$ , respectivamente (**figura 2.35**), así como una reflexión un poco más débil en la relación 1√7 correspondiente a un espaciado  $d_{210}$ .



**Figura 2.35.** Difractograma 2D y 1D del dendrón **G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5** registrado a temperatura ambiente.

Esta relación entre los espaciados y su indexación concuerdan con lo esperado para un empaquetamiento 2D hexagonal de columnas.

**Tabla 2.3.** Datos de rayos X para las mesofases de los dendrones mesógenos columnares.

Compuesto	T (°C)	$d_{obs}$ (Å)	$d_{calc}$ (Å)	h k l	Parámetro calculado (Å)	$h_d$ (Å) <sup>[a]</sup>	$L_{teórica}$ <sup>[b]</sup>
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5</b> <b>(12c)</b>	15	48.8	48.7	100	$a = 56.3$	4.9	51.3
		28.2	28.1	110			
		24.4	24.4	200			
<b>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5</b> <b>(13c)</b>	t.a.	48.7	48.5	100	$a = 56.0$	4.8	43.2
		28.2	28.0	110			
		24.0	24.2	200			
		18.2	18.3	210			

[a] Distancia media de apilamiento entre discos, calculada en base a cálculos de densidad. [b] Longitud máxima teórica en la conformación totalmente extendida calculada a partir de modelización molecular (en Å).

A partir del parámetro  $a$  característico de la celdilla, se puede deducir la relación con los espaciados correspondientes a cada una de las reflexiones de la malla hexagonal según la fórmula:

$$d_{hk} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + hk}}$$

Por lo que simplificando queda:

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} d_{200} = 2d_{110} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100}$$

Esta última fórmula sirve para calcular  $a$  a partir de la media de los espaciados observados y, a su vez, para calcular los espaciados calculados a partir de  $a$ , según:

$$a = \frac{\frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} + 2d_{110} + \frac{4}{\sqrt{3}} d_{200}}{3}$$

Los espaciados calculados ( $d_{calc}$  en la **tabla 2.3**) tienen que aproximarse lo máximo posible a los valores de  $d$  determinados experimentalmente ( $d_{obs}$  en la **tabla 2.3**).

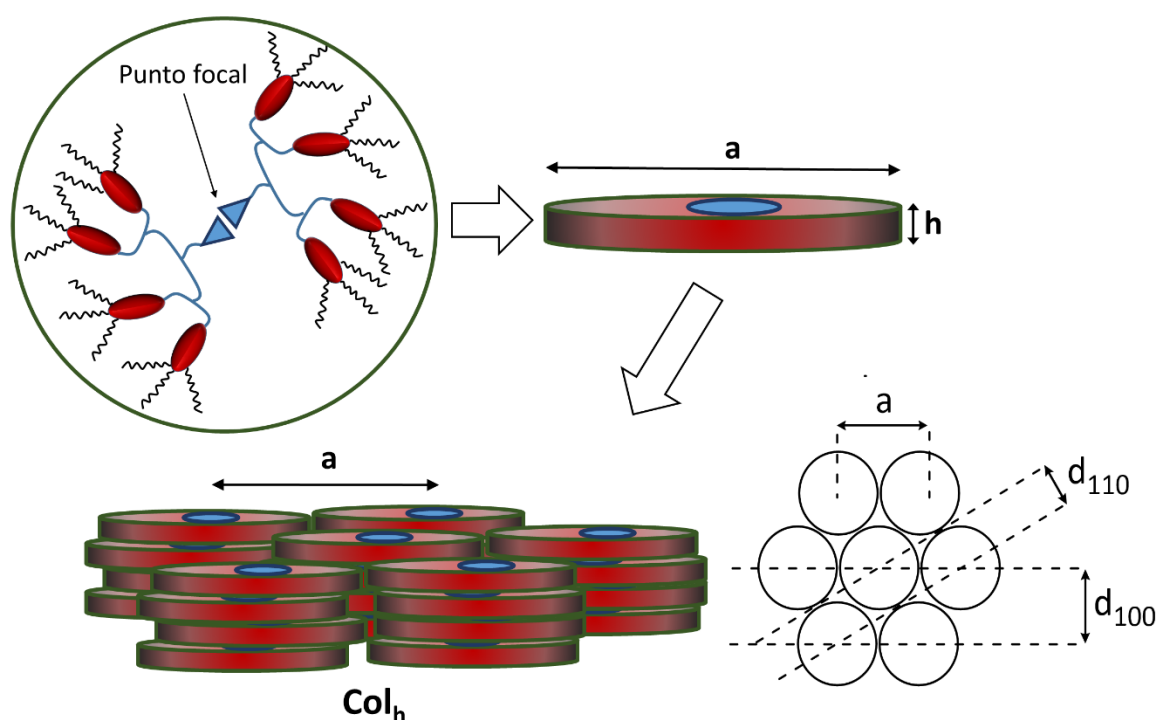
Los valores de  $a$  vienen recogidos en la **tabla 2.3**. Adoptando como válido en todo momento el modelo del disco para dendrimeros CL con mesofase columnar hexagonal, es poco probable que una sola molécula forme un disco completo. Por ello, empleando el parámetro de red obtenido y según estimaciones de densidad se puede calcular el número de moléculas que forman un disco:

$$\rho = \frac{M \cdot Z \cdot 10^{24}}{\sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot h \cdot N_A}$$

donde  $Z$  es el número de moléculas por disco,  $a$  la constante de la malla hexagonal (Å) y  $h$  la distancia media de apilamiento entre discos (Å). Considerando la densidad nuevamente cercana a  $1 \text{ g cm}^{-3}$ :

$$h = \frac{10}{6.023} \frac{M \cdot Z}{\sqrt{3}/2 \cdot a^2}$$

De esta forma, se obtienen valores razonables de  $h$  para  $Z=2$ . Esta estimación confirma que es necesaria más de una molécula para generar la entidad discótica. Se puede predecir que dos moléculas interactúan a través de sus puntos focales y extienden las unidades mesógenas de forma radial. Si bien los valores de  $h$  no se han observado experimentalmente porque no dan lugar a un máximo en el difractograma de rayos X al no tratarse de una distancia constante sino un valor medio, el cálculo realizado los estima en 4.8 y 4.9 Å para **BnG<sub>2</sub>M<sub>5,3,4,5</sub>** (12c) y **G<sub>2</sub>M<sub>5,3,4,5</sub>** (13c), respectivamente (figura 2.36).



**Figura 2.36.** Representación esquemática del modelo propuesto para la mesofase columnar hexagonal de **BnG<sub>2</sub>M<sub>5,3,4,5</sub>** (12c) y **G<sub>2</sub>M<sub>5,3,4,5</sub>** (13c) y relación entre la constante de la malla hexagonal,  $a$ , y los espaciados experimentales.

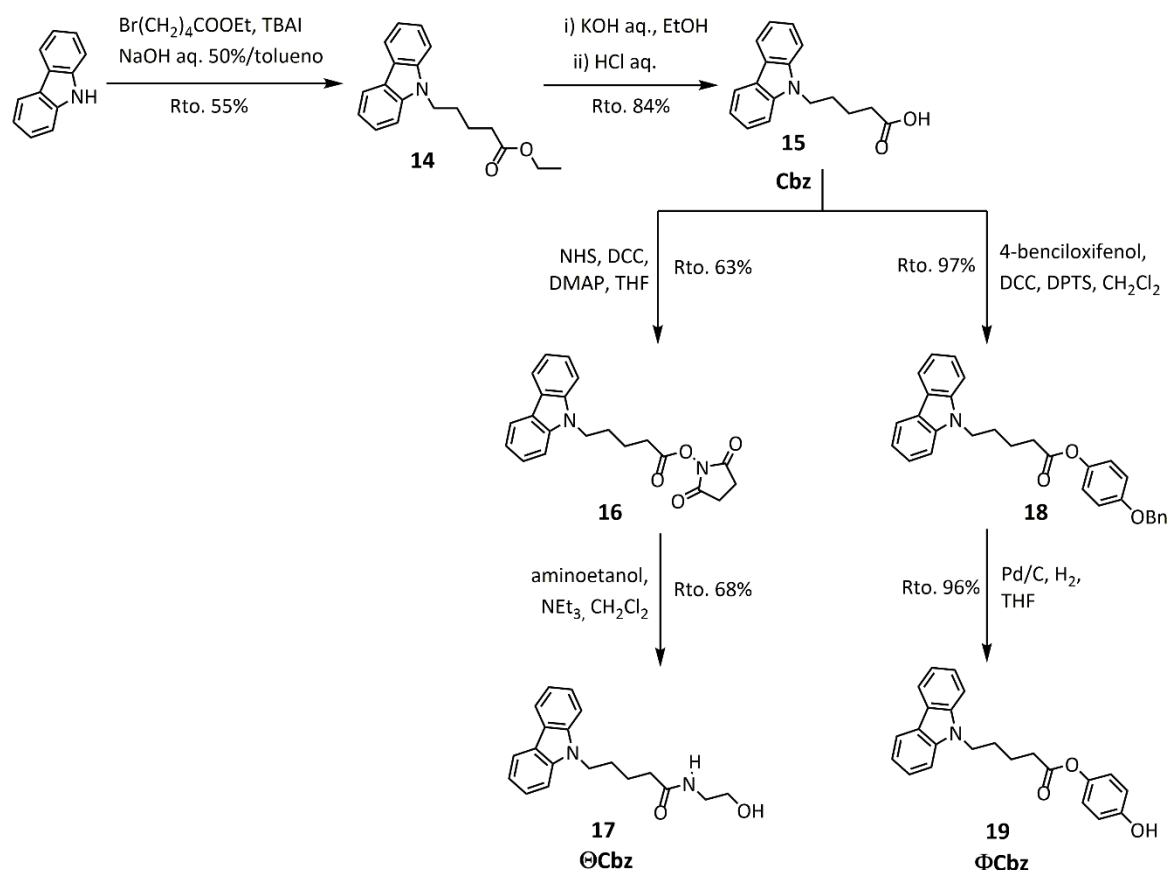
Conviene señalar que la descripción de la mesofase columnar como un apilamiento de discos corresponde a un modelo idealizado para visualizar de forma intuitiva y simple la generación de la mesofase. En realidad, es probable que no se formen discos discretos y la idea de  $Z=2$  represente el hecho de que son necesarias dos moléculas para rellenar la sección transversal de la columna.

Según los dos modelos propuestos para las mesofases esmécticas y columnares, se deduce una microsegregación en el empaquetamiento cristal líquido según la cual la parte más hidrófila, dendrón, y la parte más hidrófoba, unidad mesógena, interaccionan con otras del mismo tipo.

## 2.3.2 Dendrones de carbazol

### 2.3.2.1 Síntesis y caracterización química de los dendrones de carbazol

Para la síntesis de las unidades con un anillo de carbazol se ha seguido un procedimiento modificado a partir del descrito por Marcos y colaboradores<sup>120</sup>. El esquema sintético se muestra en el **esquema 2.6**.

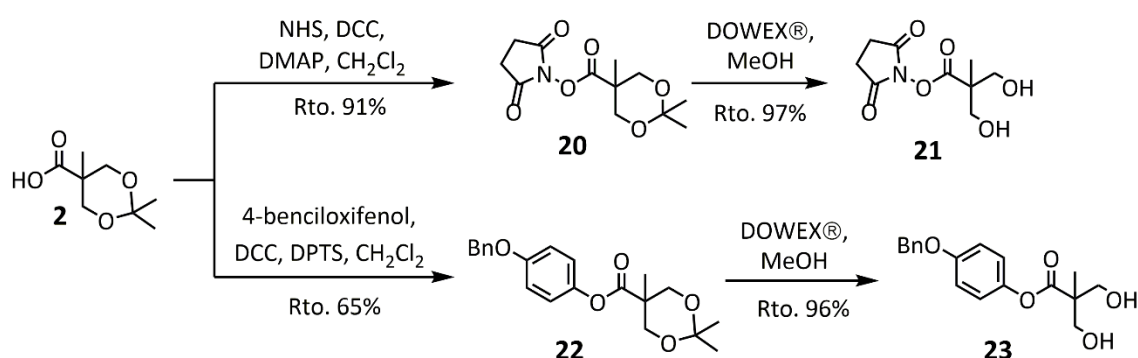


**Esquema 2.6.** Síntesis de las unidades activas con un grupo carbazol.

En primer lugar se ha sintetizado la unidad activa de carbazol en forma de ácido carboxílico. Para ello se lleva a cabo una reacción de tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  por el N(9) del carbazol con bromovalerato de etilo utilizando un proceso en dos fases con TBAI como agente de transferencia de fase. Los moderados rendimientos obtenidos (55 %) para **14** son debidos a las impurezas inherentes al carbazol comercial. Tras una serie de pruebas para purificar este reactivo, no se ha podido obtener totalmente puro por lo que se ha usado tras recrystalizar en EtOH. A partir de **14** por hidrólisis del éster se obtiene el ácido carboxílico, **15**.

Una vez preparada la unidad activa de carbazol, y para unir ambos bloques moleculares y formar el codendrimer se utilizan dos moléculas puente distintas. Estas moléculas, una “rígida” y otra “flexible”, permitirán unir el dendrón mesógeno con la unidad de carbazol a través de un enlace éster. Para ello, las moléculas seleccionadas son la hidroquinona y la etanolamina. En primer lugar, en función de si se hace reaccionar **15** con el agente activante selectivo de aminas primarias N-hidroxisuccinimida (NHS) o 4-benciloxifenol en una condensación por deshidratación con DCC, se obtienen **16** y **18**, respectivamente. Las posterior eliminación del grupo succinimida<sup>121,122</sup>, selectivo al ataque de aminas mediante una reacción S<sub>N</sub>2, por ataque nucleófilo de la etanolamina da lugar a la unidad activa de carbazol con un hidroxilo libre, **OCbz (17)** (lo que denominamos núcleo flexible), mientras que la desprotección del éter bencílico en **18** da lugar a la unidad activa con núcleo rígido, **OCbz (19)** (lo que denominamos núcleo rígido) (**esquema 2.6**).

Por otro lado, para la síntesis de las unidades con dos grupos carbazol, se han preparado los precursores dendríticos de primera generación partiendo en ambos casos de bis-MPA protegido en forma de diacetal siguiendo el procedimiento que se muestra en el **esquema 2.7**. Por condensación entre el ácido carboxílico **2** y la N-hidroxisuccinimida o el 4-benciloxifenol se obtienen los dendrones activados, **20** y **22**, respectivamente. Finalmente, y por tratamiento con la resina de intercambio iónico DOWEX® se obtienen sendos compuestos, **21** y **23**, con dos grupos hidroxilo.

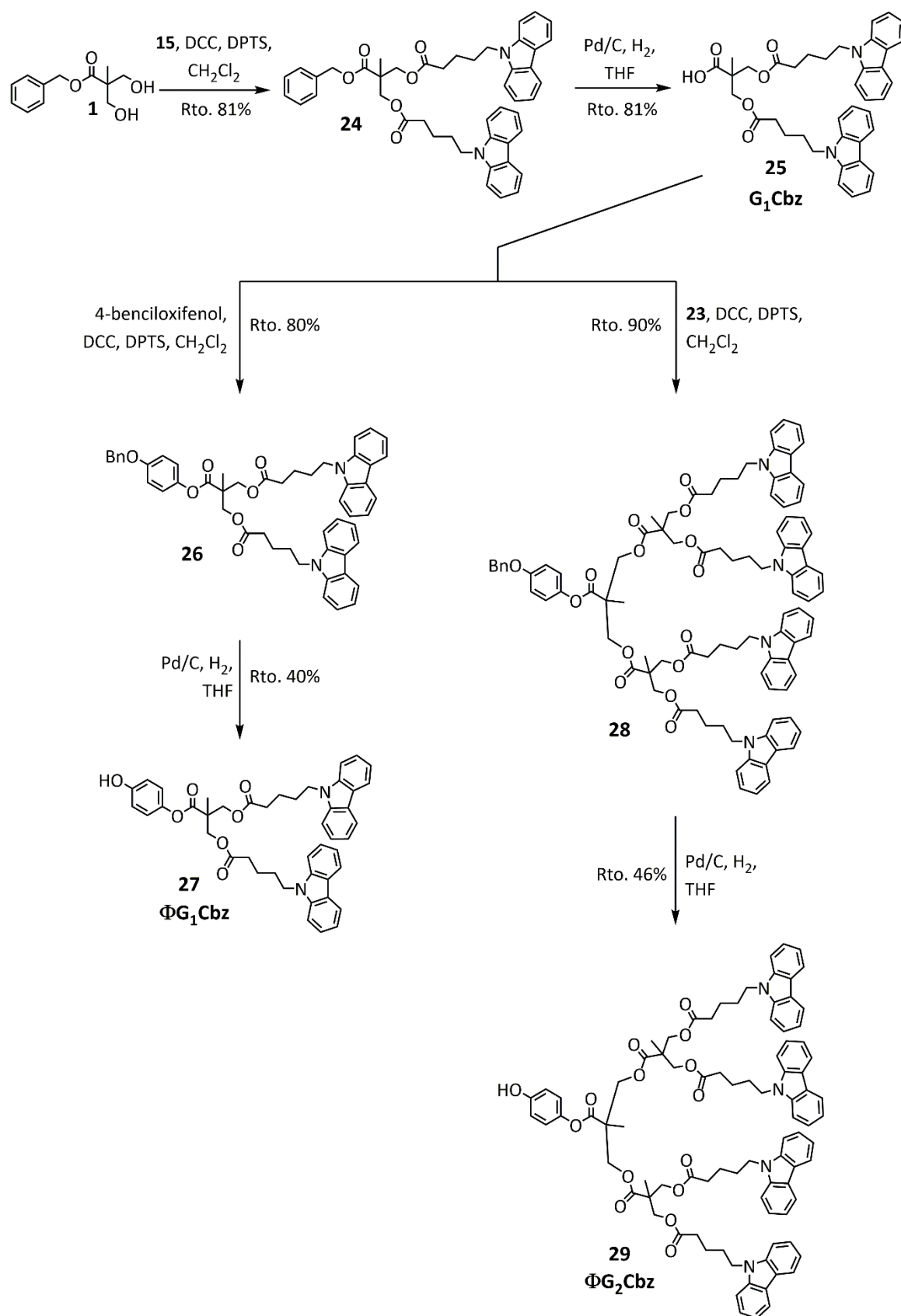


**Esquema 2.7.** Síntesis de los precursores dendríticos de primera generación.

La síntesis de los dendrones de carbazol con el núcleo “rígido” de hidroquinona se muestra en el **esquema 2.8**. En primer lugar se funcionaliza la periferia del dendrón de primera generación, **1**, que tiene el grupo carboxilo del punto focal protegido como éster bencílico, dando lugar a **24**. Posteriormente se desprotege el ácido carboxílico por hidrogenólisis catalizada por Pd/C, obteniendo **25**. En este punto,

se puede introducir la molécula puente de hidroquinona en el punto focal, por el procedimiento descrito previamente, para llegar a **26** que, tras reacción con hidrógeno en presencia del catalizador de paladio, da lugar al dendrón de carbazol con núcleo rígido **27**, que se nombrará en adelante como **ΦG<sub>1</sub>Cbz**.

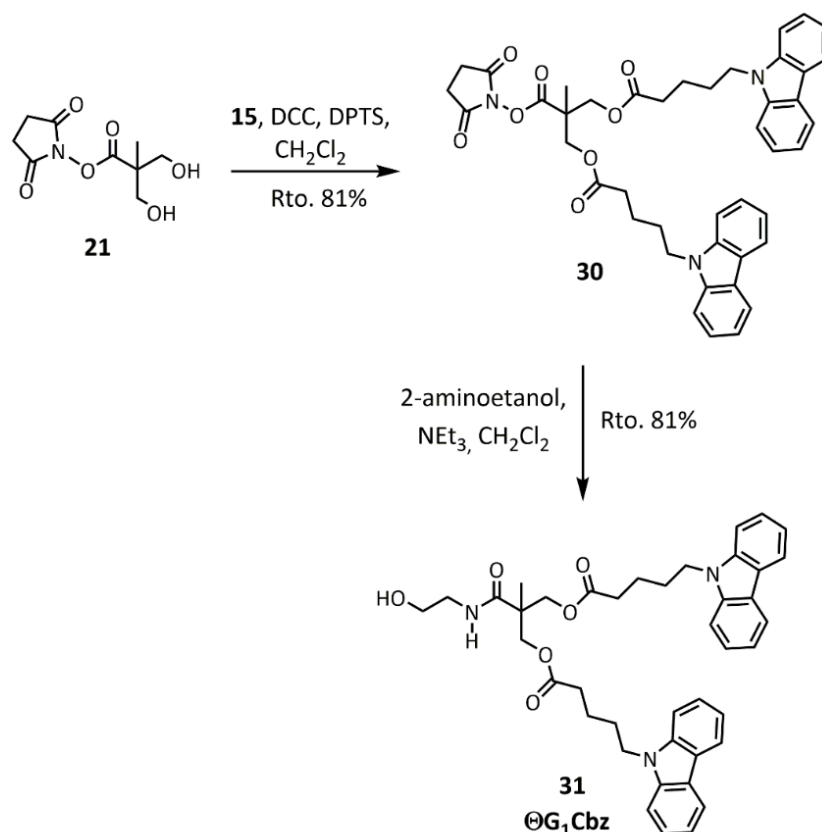
Por otro lado, el dendrón de carbazol de segunda generación con núcleo de hidroquinona protegido **28** se obtiene mediante una condensación con DCC entre **23** y un exceso de **25**. El esquema sintético presentado fue modificado, ya que la síntesis divergente de un dendrón de bis-MPA de segunda generación, posterior funcionalización de la periferia con cuatro unidades de carbazol e hidrogenación del éster bencílico en el punto focal daba lugar a un menor rendimiento global que la síntesis presentada en el **esquema 2.8**. El éter bencílico de **28** se desprotege con hidrógeno y paladio sobre carbono obteniendo **29**, que se denomina **ΦG<sub>2</sub>Cbz**.



Esquema 2.8. Síntesis de los dendrones de carbazol con núcleo "rígido" derivado de hidroquinona.



Por último, se ha preparado también el dendrón de carbazol con núcleo “flexible” dimetilénico (**esquema 2.9**). Para ello, partiendo del precursor **21** descrito previamente (**esquema 2.7**) se lleva a cabo una esterificación con **15** (**esquema 2.6**), utilizando exceso de este, para obtener **30**. Posteriormente se lleva a cabo la sustitución nucleófila selectiva con 2-aminoetanol, mediante la cual obtenemos el dendrón de primera generación con núcleo “flexible” con un grupo amida y con un hidroxilo libre, **OG<sub>1</sub>Cbz (31)**.



**Esquema 2.9.** Síntesis del dendrón de primera generación con núcleo alifático “flexible” derivado de 2-aminoetanol.

Todos los precursores así preparados se han caracterizado por las técnicas espectroscópicas habituales, <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN y FT-IR, y además el punto de fusión en los casos en que ha sido posible. Para las unidades de carbazol dendríticas que serán introducidas en el codendrímico se han utilizado además las técnicas de EM (MALDI-TOF) y análisis elemental. Todos los datos recopilados se recogen en la parte experimental de este capítulo (**apartado 2.5.4**).

En las **figuras 2.37 y 2.38** se muestran los espectros de <sup>1</sup>H RMN y <sup>13</sup>C RMN del dendrón de carbazol **OG<sub>2</sub>Cbz (29)** con la asignación de todos los núcleos.

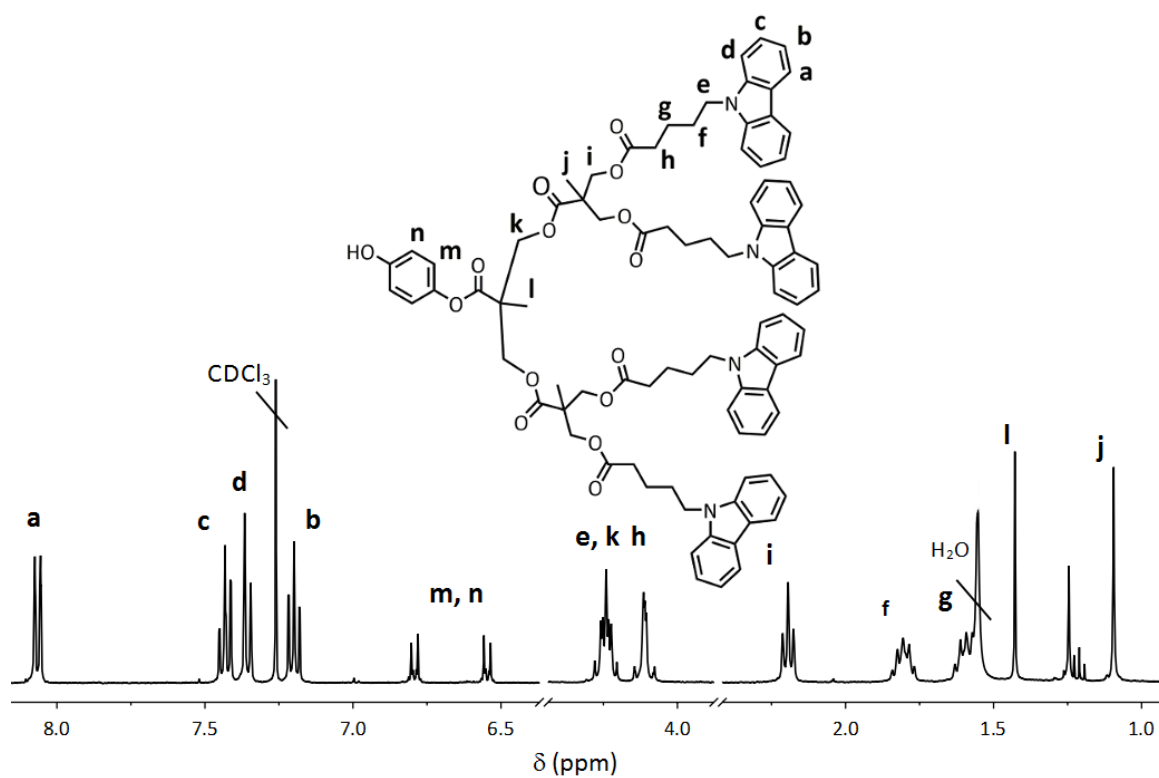


Figura 2.37. Espectro de  $^1H$  RMN del dendrón de carbazol  $\Phi G_2 Cbz$  (29).

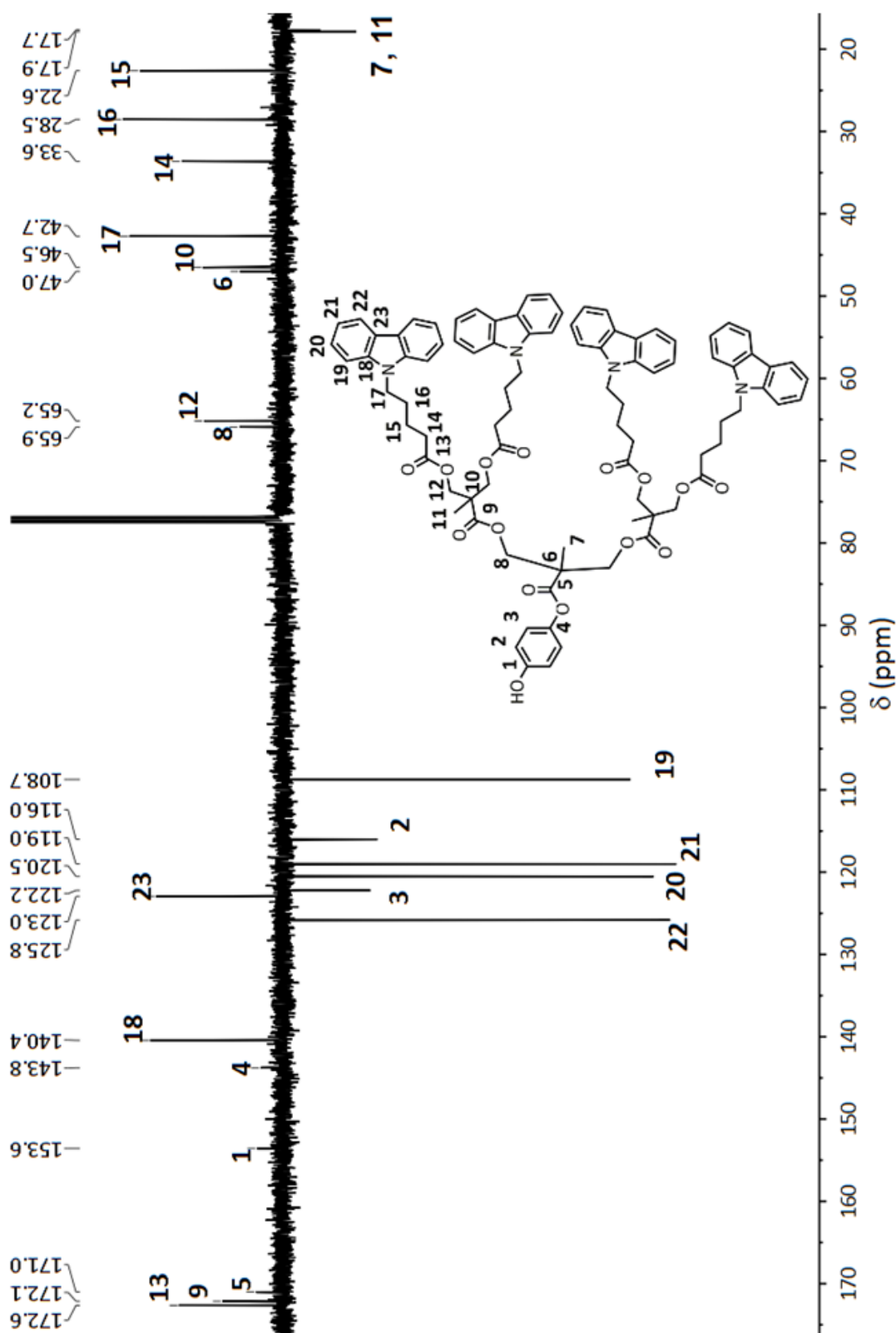


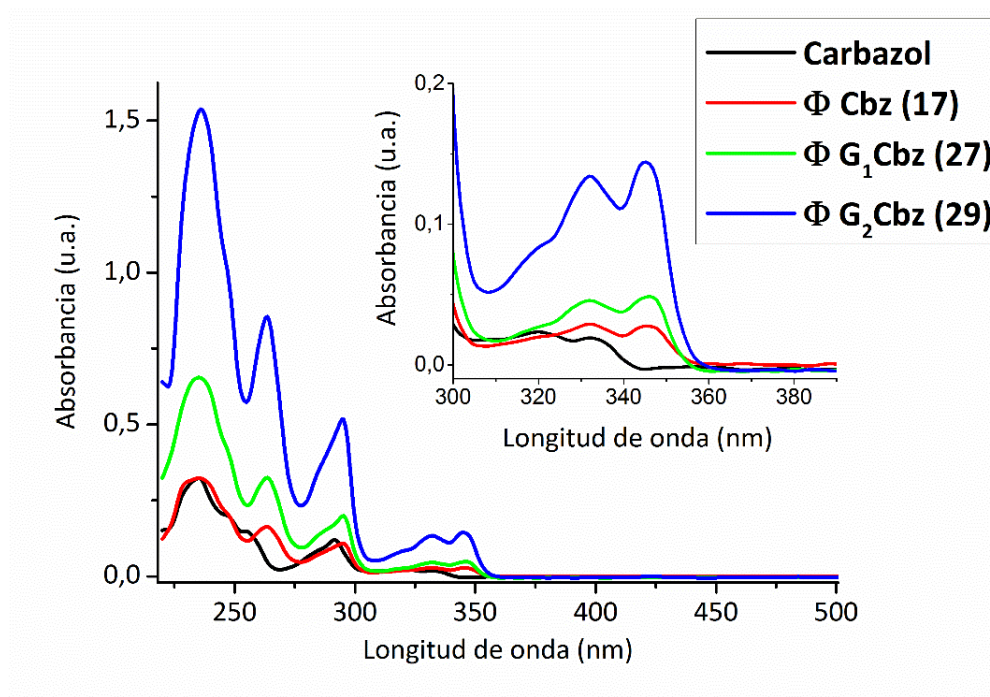
Figura 2.38. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del dendrón de carbazol  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (29).

### 2.3.2.2 Estudio de las propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de estos productos han sido estudiadas sistemáticamente mediante las técnicas espectroscópicas adecuadas. Así, se ha medido la absorción molecular ultravioleta-visible (UV-Vis) en disolución y la emisión por fluorescencia en disolución y en fase condensada.

Como era de esperar, debido a que no se está extendiendo la conjugación del grupo policíclico aromático de carbazol, no se observa color en los productos, siendo todos ellos blancos y obteniéndose disoluciones incoloras en todos los casos. De esta forma, se obtienen espectros de absorción UV-Vis con bandas asociadas a los anillos aromáticos y otras partes conjugadas presentes en las moléculas. Tanto las bandas del carbazol como de los anillos bencénicos aparecen en la región de altas energías en la zona de ultravioleta.

En los estudios de UV-Vis llevados a cabo se han utilizado disoluciones en diclorometano de concentración  $10^{-5}$  M (**figura 2.39**). Tanto las unidades activas de carbazol como los dendrones de carbazol muestran dos tipos de bandas. El primero de ellos corresponde a las transiciones  $\pi-\pi^*$  y aparece en estos compuestos en forma de dos bandas a 265 y 295 nm aproximadamente. El segundo tipo consiste en dos bandas, menos intensas, debidas a las transiciones electrónicas entre los estados  $n-\pi^*$ . Estas transiciones se manifiestan como dos picos que aparecen a longitudes de onda de 332 y 345 nm. La introducción de la unidad de carbazol en dendrones de bis-MPA da lugar a un incremento de la intensidad de las bandas de absorción conforme aumenta el número de grupos carbazol por molécula. La comparación de los espectros de absorción UV-Vis de estos derivados de carbazol con el producto de partida, carbazol, muestra un ligero desplazamiento batocrómico de todas las bandas asociadas al carbazol debido al aumento del efecto dador electrónico del N(9) cuando se sustituye el átomo de hidrógeno por un grupo alifático.



**Figura 2.39.** Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos que contienen carbazol en disoluciones en diclorometano ( $10^{-5}$  M).

Para poder realizar una comparación cuantitativa de la absorción por unidad de carbazol, la gráfica obtenida con valores de absorbancia ( $A$ ) se transforma a valores de absorptividad molar ( $\epsilon$ ,  $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) según la *ley de Beer-Lambert* ( $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ ) considerando que la absorción se mantiene en el rango lineal y  $l = 1$  cm de paso óptico (**tabla 2.4**).

**Tabla 2.4.** Datos de UV-Vis de los precursores con carbazol.

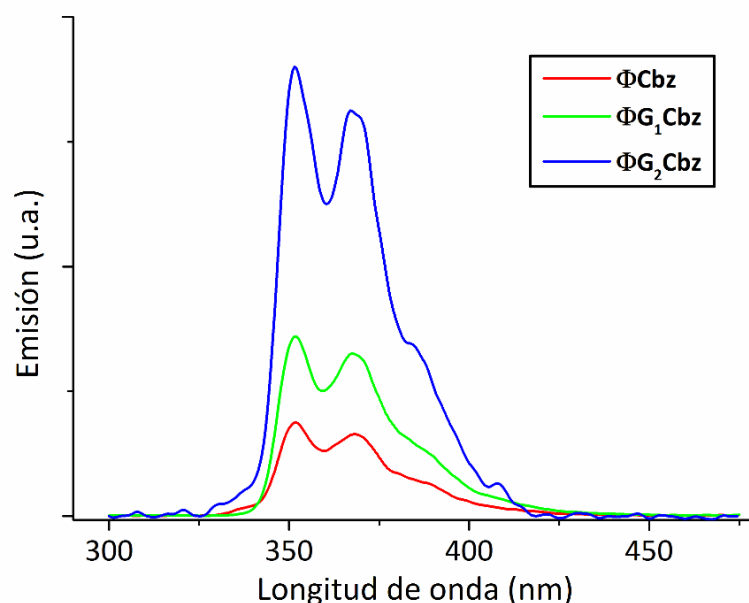
Compuesto	N° de Cbz	Banda a 265 nm			Banda a 295 nm		
		A	$\epsilon$ [a]	$\epsilon/\text{Cbz}$ [a]	A	$\epsilon$ [a]	$\epsilon/\text{Cbz}$ [a]
$\Phi\text{Cbz}$ (17)	1	0.17	17000	17000	0.11	11000	11000
$\Theta\text{Cbz}$ (19)	1	0.19	19000	19000	0.12	12000	12000
$\Phi\text{G}_1\text{Cbz}$ (27)	2	0.35	35000	17500	0.21	21000	10500
$\Theta\text{G}_1\text{Cbz}$ (31)	2	0.38	38000	19000	0.215	21500	10750
$\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$ (29)	4	0.90	90000	22500	0.55	55000	13750

[a] Valores de absorptividad en  $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Para las bandas a 265 y 295 nm se obtienen valores de  $\epsilon/\text{Cbz}$  similares, lo que indica un aumento aproximadamente lineal de la absorción. Sin embargo, curiosamente,

para ambas bandas, la absorptividad por anillo de carbazol es algo mayor para el dendrón de segunda generación.

Dado que la banda a 295 nm es la más intensa de aquellas asociadas directamente al carbazol, en los estudios de la emisión por fluorescencia (**figura 2.40**) se ha excitado a esa longitud de onda. Los espectros medidos en muestras en disolución muestran una señal compuesta por dos bandas a 352 y 368 nm, además de un hombro en torno a 385-390 nm.



**Figura 2.40.** Espectros de emisión de fluorescencia para las unidades de carbazol con el ácido carboxílico libre para  $\Phi\text{Cbz}$  (**19**) y  $\Phi\text{G}_1\text{Cbz}$  (**27**) ( $10^{-7}$  M en diclorometano) y para  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (**29**) ( $10^{-8}$  M en diclorometano). Para facilitar la comprensión visual se ha multiplicado el espectro de  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  por 10.

Los máximos son los mismos para todas las moléculas (**tabla 2.5**), lo que indica que en disoluciones lo suficientemente diluidas no se producen interacciones que den lugar a la agregación molecular y por tanto un desplazamiento de las bandas de emisión.

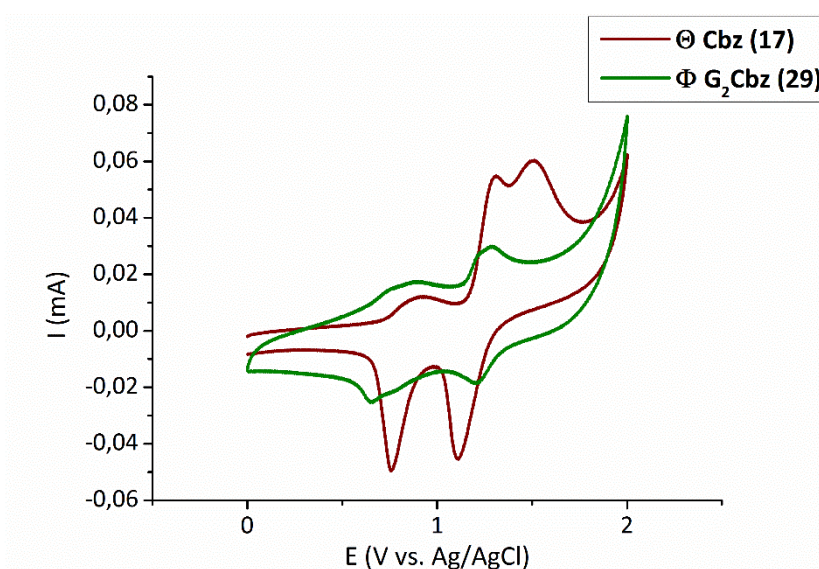
**Tabla 2.5.** Datos de emisión de fluorescencia en disoluciones en diclorometano  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M.

Compuesto	Nº de Cbz	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
$\Phi\text{Cbz}$ ( <b>19</b> )	1	352/368/388 (h)
$\Theta\text{Cbz}$ ( <b>17</b> )	1	352/368/387 (h)
$\Phi\text{G}_1\text{Cbz}$ ( <b>27</b> )	2	352/368/385 (h)
$\Theta\text{G}_1\text{Cbz}$ ( <b>31</b> )	2	352/368/387 (h)
$\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$ ( <b>29</b> )	4	352/368/384 (h)

## 2.3.2.3 Estudio de las propiedades electroquímicas

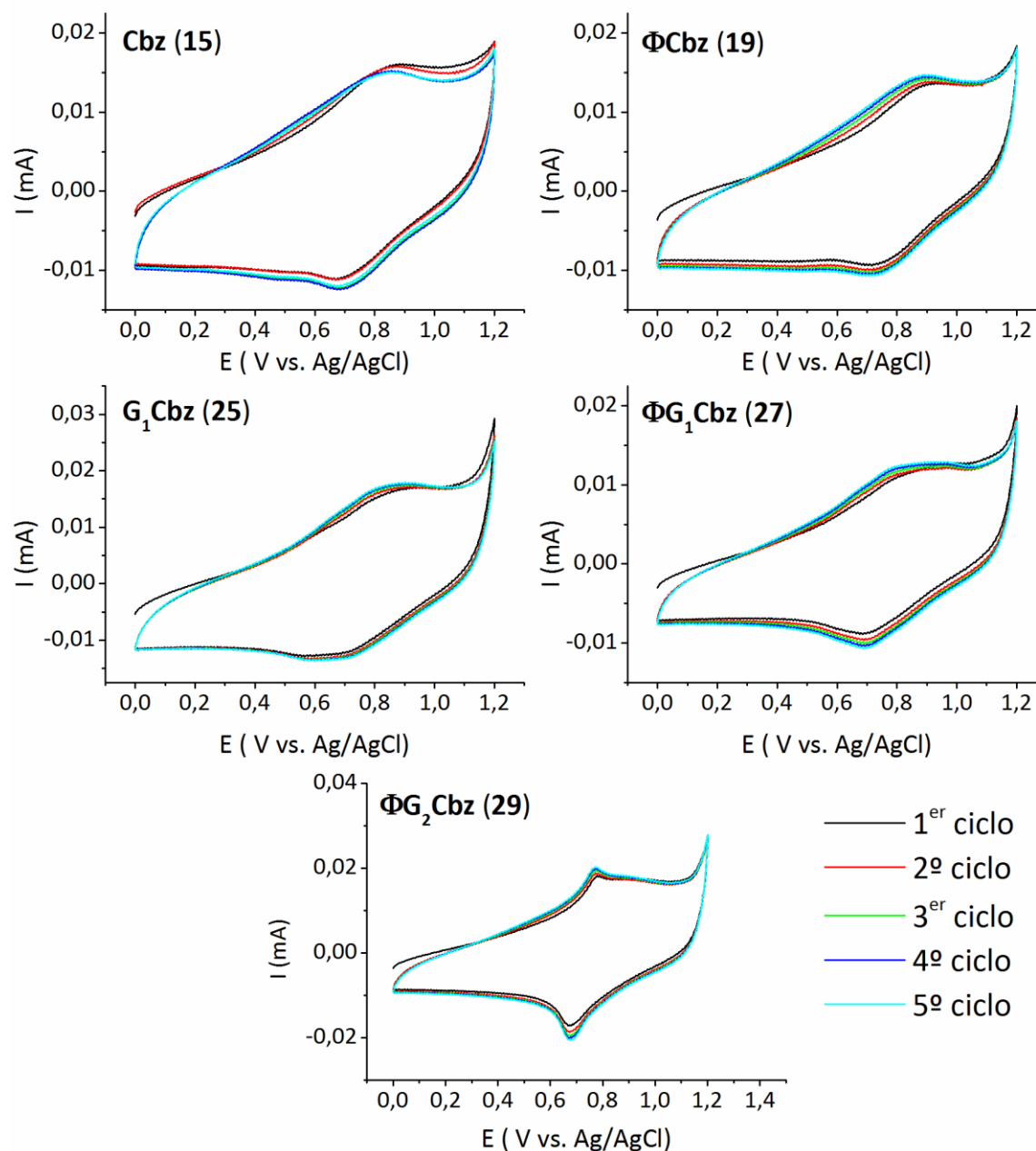
Las propiedades electroquímicas de los compuestos precursores que contienen carbazol se han evaluado mediante la técnica de voltametría cíclica (VC). Las medidas electroquímicas se llevan a cabo en una celda clásica de tres electrodos utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de hilo de platino y un electrodo de trabajo de carbono cristalino. Algunas medidas han sido repetidas utilizando para ello un electrodo de disco de grafito. Las voltametrías se han realizado a temperatura ambiente y utilizando disoluciones  $10^{-4}$  M del compuesto en estudio y 0.1 M de electrolito soporte, en todos los casos hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAH) en diclorometano como disolvente. Además, para los barridos se utiliza una velocidad estándar de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , a la cual se supone que los fenómenos de difusión entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo son casi nulos.

A pesar de que los estados de oxidación descritos para el carbazol son dos entre 0 y 2  $\text{V}^{30,123}$ , como se observa en la **figura 2.41**, se van a medir voltamperogramas entre 0 y 1.2 V para evitar así la generación de especies radicales e iónicas inestables con los sucesivos ciclos (señal a 1.65 V)<sup>124</sup>. Además, en los experimentos en que se busque electrodepositar el material será necesario acceder únicamente a la primera especie radical para que pueda reaccionar con otro radical y evitar la desactivación por la formación del dicatión a potenciales altos, tal y como se ha explicado en los antecedentes de este capítulo.



**Figura 2.41.** Voltamperogramas cíclicos barriendo potenciales entre 0 y 2 V de los compuestos  $\Theta\text{Cbz}$  (17) y  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (29).

En la **figura 2.42** se muestran los voltamperogramas cíclicos para los compuestos de carbazol con y sin núcleo de hidroquinona. En todos ellos se observa un proceso oxidativo en torno a 0.8 V. Por comparación entre **Cbz** y  $\Phi$ **Cbz** (**19**), y entre  $G_1$ **Cbz** (**25**) y  $\Phi G_1$ **Cbz** (**27**), la introducción del núcleo de hidroquinona no modifica las propiedades redox del compuesto significativamente, por lo que podemos afirmar que en los experimentos electroquímicos todas las propiedades redox de los materiales se deben a las unidades de carbazol presentes en la molécula.



**Figura 2.42.** Voltamperogramas cíclicos correspondientes a los cinco primeros barridos de potencial entre 0 y 1.2 V de las unidades de carbazol terminadas en ácido carboxílico (**Cbz** (**15**) y  $G_1$ **Cbz** (**25**)) y en p-hidroxifenilo ( $\Phi$ **Cbz** (**19**),  $\Phi G_1$ **Cbz** (**27**) y  $\Phi G_2$ **Cbz** (**29**)).



Se observa un claro estrechamiento del proceso oxidativo en el caso de **ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)** posiblemente debido al aumento de la densidad de grupos carbazol en la superficie del electrodo por el efecto dendrítico, lo que favorece el transporte de masa de especies electroactivas al electrodo.

Todos los procesos observados resultan ser parcialmente reversibles ya que el pico anódico y catódico tienen una intensidad similar, aunque en todos los casos la corriente es menor para el pico catódico, lo que indica cierto grado de irreversibilidad (**tabla 2.5**). Esto es probablemente debido a la formación del catión radical a potenciales cercanos a 1.2 V o a procesos marginales de difusión de las especies oxidadas hacia el seno de la disolución. Por otro lado y según la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \frac{RT}{nF}$$

un proceso reversible tiene una diferencia entre potencial anódico y catódico de 0.06 V aproximadamente. Dada la anchura de las señales observadas, resulta difícil tomar un valor de potencial de oxidación y reducción. Solamente en el caso de **ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)** se puede calcular la reversibilidad en función de la ecuación de Nernst. Así se ha calculado también el potencial redox medio según la fórmula:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

**Tabla 2.6.** Datos electroquímicos de los precursores con carbazol.

Compuesto	Nº Cbz	E <sub>pa</sub> (V) <sup>[a]</sup>	E <sub>pc</sub> (V) <sup>[a]</sup>	I <sub>a</sub> (mA)	I <sub>c</sub> (mA)	ΔE (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)
<b>Cbz (15)</b>	1	0.850	0.683	0.0152	-0.0122	0.167	0.766
<b>ΦCbz (19)</b>	1	0.890	0.703	0.0147	-0.0105	0.187	0.796
<b>G<sub>1</sub>Cbz (25)</b>	2	0.812	0.727	0.0178	-0.0134	0.085	0.769
<b>ΦG<sub>1</sub>Cbz (27)</b>	2	0.793	0.700	0.0131	-0.0107	0.093	0.746
<b>ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)</b>	4	0.768	0.682	0.0207	-0.0203	0.086	0.725

[a] Potencial de la señal anódica y catódica tomada en el máximo del pico. E<sub>pa</sub>= potencial del pico anódico, E<sub>pc</sub>= potencial del pico catódico, I<sub>a</sub>= intensidad del pico anódico, I<sub>c</sub>= intensidad del pico catódico, E<sub>1/2</sub>= potencial medio.

Como se puede observar de los valores de ΔE (E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>), la reversibilidad incrementa con el número de carbazoles por molécula, lo que se explica nuevamente por la

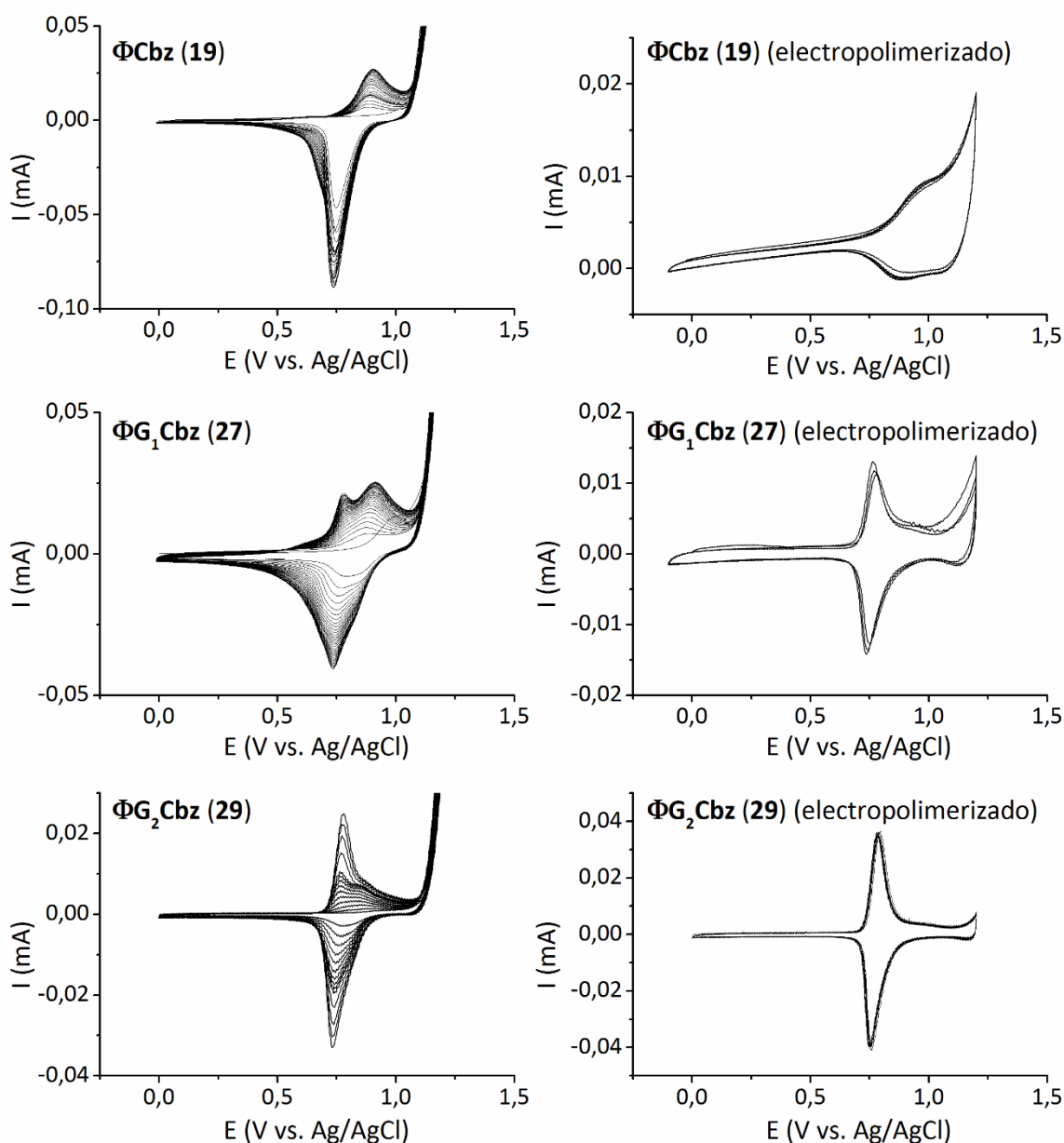
mayor disponibilidad de especies electroactivas en el electrodo. Así mismo, existe una tendencia hacia potenciales de oxidación menores con el aumento de unidades de carbazol por molécula, indicando una mayor facilidad para ceder electrones.

Para llevar a cabo un estudio más exhaustivo del fenómeno de electrodeposición, se han utilizado electrodos de trabajo comerciales de vidrio recubierto con una capa de óxido de indio dopado con estaño (ITO). La utilización de estos electrodos permite la posterior caracterización morfológica de los depósitos por técnicas de microscopía.

Los voltamperogramas obtenidos para los productos **ΦCbz (19)**, **ΦG<sub>1</sub>Cbz (27)** y **ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)** se muestran en la **figura 2.43** izquierda. En este caso se puede observar cómo la intensidad anódica aumenta con sucesivos ciclos redox, a la vez que  $E_{ox}$  se desplaza a potenciales mayores y  $E_{red}$  a menores. Este aumento de la intensidad del proceso que se observa tanto en el barrido anódico como en el catódico viene determinado por la cantidad de material depositado electroquímicamente. Así, con un nuevo ciclo, el material depositado pierde un electrón a un potencial ligeramente diferente del potencial de oxidación que muestra el compuesto en disolución. En este proceso, la difusión gana importancia ya que las especies electroactivas en las cercanías del electrodo disminuyen su concentración con la formación de la película, siendo el factor limitante para la formación de nuevas especies radicales.

Como queda claro a partir de las voltamperometrías de **ΦCbz (19)**, **ΦG<sub>1</sub>Cbz (27)** y **ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)** (**figura 2.43** izquierda) con electrodo de ITO, el número de carbazoles por molécula vuelve a influir en el proceso electroquímico, esta vez relacionado con la electrodeposición. En este caso, las señales más estrechas están asociadas a procesos de electrodeposición más homogéneos y rápidos, mientras que las señales más anchas se asocian a la formación de depósitos más heterogéneos<sup>37,125</sup>. Esta tendencia se explica por la mayor disponibilidad de unidades activas y por tanto la mayor probabilidad de producirse reacciones intramoleculares frente a las intermoleculares, más impedidas debido a efectos de solvatación y difusión. En los sucesivos ciclos del voltaje aplicados a **ΦG<sub>1</sub>Cbz (27)** y **ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)** se observan claramente dos señales anódicas, lo que está de acuerdo con la formación de una película de material uniforme sobre el electrodo y con que el dopado de este material es el responsable del pico a menores potenciales. Al mismo tiempo sigue presente la señal correspondiente a la oxidación en posiciones 3,6 del carbazol, desplazada a potenciales mayores probablemente por el efecto de la presencia de la película de poli(3,6-carbazol) sobre el electrodo. En el caso de **ΦCbz (19)**, se

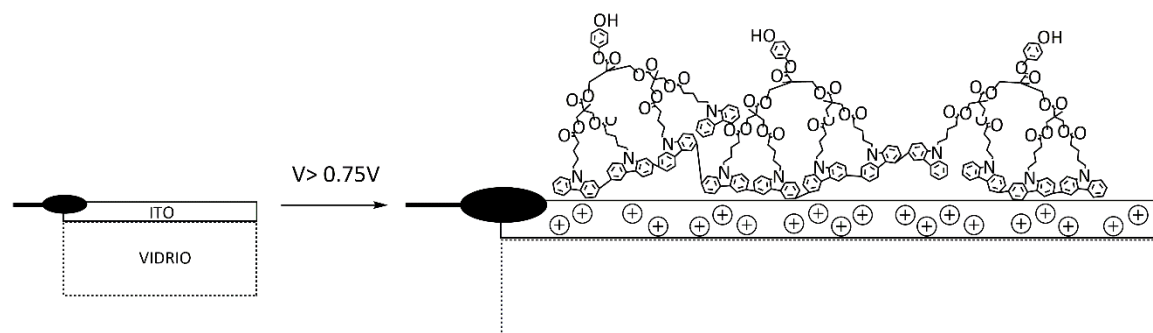
observa una señal más ancha que podría englobar ambos procesos, como se ha comprobado posteriormente.



**Figura 2.43.** Voltamperogramas cíclicos del proceso de electrodeposición (izquierda) y del proceso de oxidación-reducción del material electropolimerizado (derecha).

Cuando los electrodos se someten a 30 barridos de potencial se observa cómo en el caso de **ΦCbz (19)**, **ΦG<sub>1</sub>Cbz (27)** la intensidad se estabiliza, indicando que se ha formado un película sobre el electrodo que impide que nuevos monómeros se aproximen a éste. En el caso de **ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)**, la intensidad sigue creciendo en el trigésimo ciclo, por lo que todavía se está produciendo la reacción electroquímica, bien debido a la difusión de nuevos monómeros hacia las cercanías del electrodo,

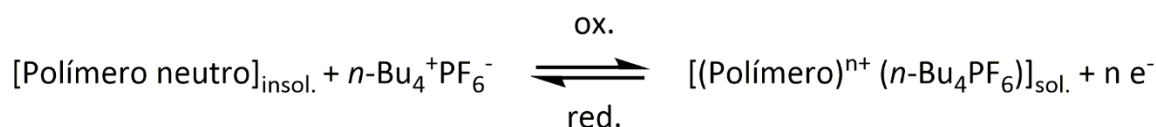
o bien porque, una vez fijado un grupo carbazol, la densidad de grupos cercanos a la superficie de ITO aumenta drásticamente (figura 2.44).



**Figura 2.44.** Esquema de la electrodeposición sobre el electrodo de ITO del compuesto  $\Phi G_2Cbz$  (**29**).

Una vez finalizada la voltametría cíclica, los electrodos se extraen de la celda y se lavan varias veces con diclorometano para eliminar posibles restos de electrolito soporte y material no electrodepositado. Posteriormente, se vuelven a introducir en una celda con una disolución electrolítica de 0.1 M de TBAH en diclorometano. Mediante la realización de nuevos ciclos de voltamperometría cíclica se ponen de manifiesto tres hechos:

1. El depósito formado de  $\Phi G_2Cbz$  (**29**) no es soluble en diclorometano. En  $\Phi Cbz$  (**19**) y  $\Phi G_1Cbz$  (**27**) se observa una disminución de la intensidad del pico anódico, lo que podría deberse a la disolución parcial del depósito durante el lavado.
2. La película depositada electroquímicamente es capaz de ceder y volver a aceptar electrones en un proceso de oxidación-reducción reversible (dopado-dedopado) por el que el material depositado pasa de semiconductor orgánico de tipo p en el estado reducido a conductor en estado oxidado<sup>126</sup>. Cabe destacar que en los polímeros resultantes de  $\Phi Cbz$  (**19**) y  $\Phi G_1Cbz$  (**27**) se observa cierta degradación con los sucesivos ciclos de oxidación-reducción, que provoca una disminución progresiva de la densidad de corriente, así como un mayor sobrepotencial para el inicio de la oxidación<sup>127,128</sup>. Este fenómeno probablemente ocurre porque el límite anódico entra en la zona de sobreoxidación irreversible a potenciales próximos a 1.2 V.



3. La ausencia de señales de reducción en torno a 1.05 V en  **$\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (29)** indica que el voltaje aplicado durante la electrodeposición es lo suficientemente controlado para que la electrodeposición se produzca selectivamente entre las posiciones 3 y 6 de los anillos bencénicos del carbazol, frente a la menos favorecida oxidación en posiciones 2 y 7 (**figura 2.44**). Sin embargo, en  **$\Phi\text{G}_1\text{Cbz}$  (27)** se observa cierta señal a 1.1 V durante el barrido catódico, lo que indica que la electropolimerización en posiciones 2 y 7 se ha producido en cierta extensión.

### 2.3.2.4 Caracterización de los materiales electrodepositados

El estudio de la morfología de los materiales depositados electroquímicamente aporta información sobre la posible aplicación de estos materiales en la funcionalización de superficies, y además permitirá la comparación entre los procesos de deposición de las unidades funcionales de carbazol y de los codendrimeros mesógenos con carbazol en futuros experimentos.

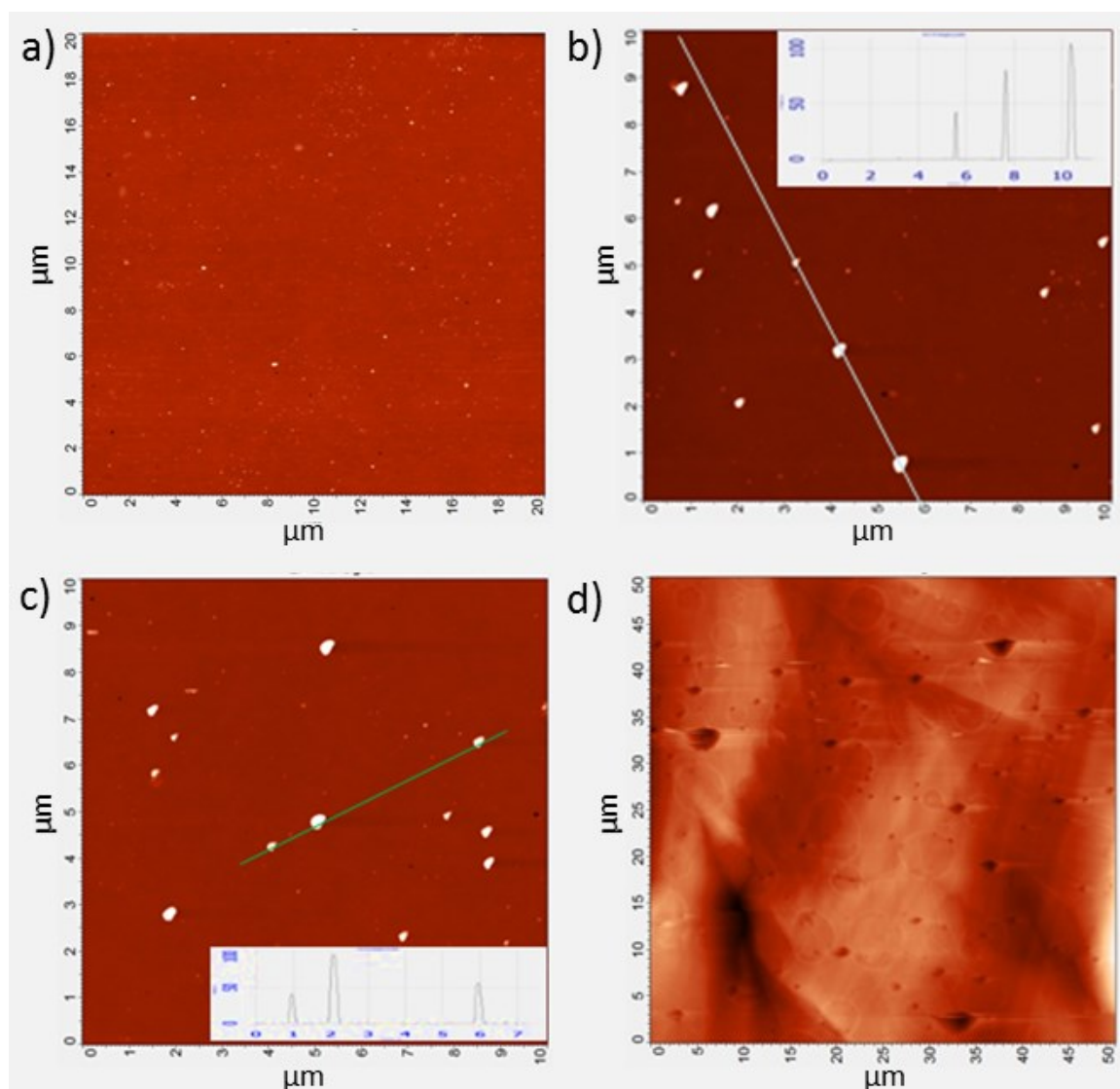
Para llevar a cabo esta caracterización y poder compararla a su vez con los resultados encontrados en la bibliografía, se ha utilizado la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM) operando en el modo de repiqueteo (“tapping mode”) o de amplitud modulada. Los estudios se han llevado a cabo sobre los electrodos de trabajo de ITO sobre los que se ha electrodepositado el compuesto  **$\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (29)**. Para ello, una vez realizada la deposición electroquímica, se lava con abundante diclorometano para eliminar posibles restos de electrolito soporte y material no polimerizado. Tras secar a vacío durante varias horas, se realizan las medidas de AFM directamente sobre la superficie del electrodo.

A modo de comparación se muestra también una imagen del electrodo de trabajo de ITO sin muestra, sobre el que se ha realizado el mismo tratamiento de limpieza previa: inmersión en disolución de electrolito y posterior lavado con diclorometano (**figura 2.45a**).

Los resultados obtenidos indican dos patrones diferentes como se muestra en la **figura 2.45**:

1. En primer lugar, los electrodos sometidos a cinco ciclos de VC muestran depósitos globulares con bastante polidispersidad de tamaños. Esto concuerda con un crecimiento exponencial a partir de depósitos iniciales de un dendrón con cuatro grupos carbazol (**figura 2.45b-c**).

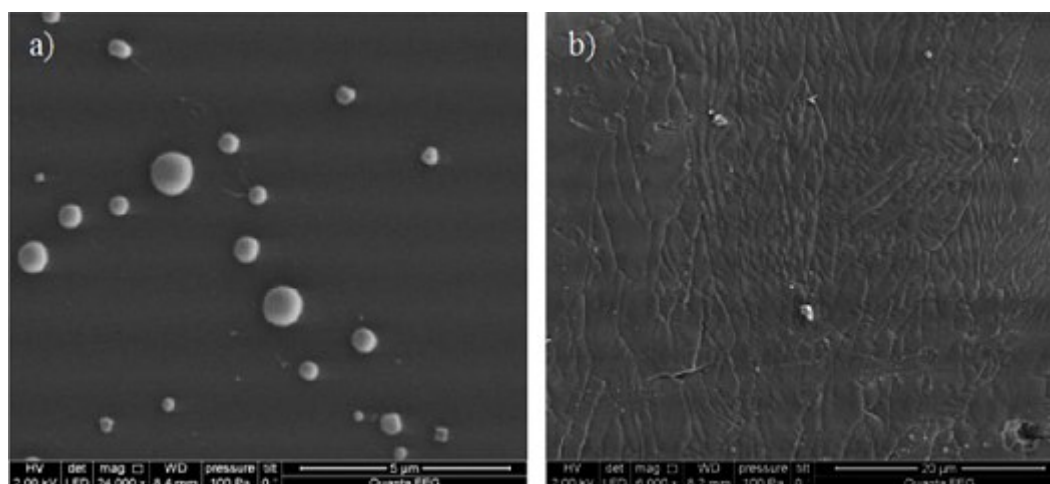
2. Los electrodos sometidos a 30 barridos muestran la formación de una película regular que cubre todo el electrodo. El espesor de esta película no se ha podido determinar por esta técnica (**figura 2.45d**).



**Figura 2.45.** Imágenes de AFM del compuesto  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (**29**) electropolimerizado sobre un electrodo de ITO. a) Electrodo de ITO (blanco). b-c)  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (**29**) tras cinco barridos (0-1.2 V) (distintos electrodos). d)  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (**29**) tras 30 barridos (0-1.2 V).

Para corroborar estas observaciones se repitieron los experimentos de electrodeposición y se realizaron observaciones por microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Se eligió esta técnica ya que no requiere recubrimiento y el vacío aplicado es menor que en otras técnicas de microscopía electrónica. Esto permite obtener imágenes de muestras sin tratar, como en AFM, y se evita la volatilización de la muestra depositada al aplicar altos vacíos. Las imágenes obtenidas se muestran en la **figura 2.46** y corroboran lo observado por AFM, no

habiéndose podido medir tampoco en este caso el espesor de capa en los electrodos sometidos a 30 ciclos. Es totalmente razonable suponer que, por coalescencia, las partículas iniciales den lugar a una película uniforme tras 30 ciclos.

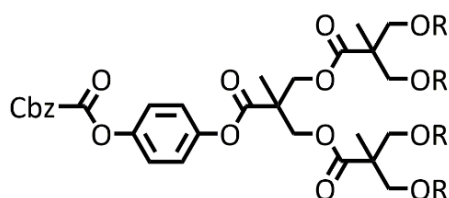


**Figura 2.46.** Imágenes ESEM del compuesto  $\Phi\text{G}_2\text{Cbz}$  (**29**) electropolimerizado sobre un electrodo de ITO, a) 5 ciclos electroquímicos, b) 30 ciclos.





La utilización de una u otra carbodiimida responde a la facilidad de purificación de los productos finales, habiéndose utilizado la EDC solamente en el caso de los últimos productos preparados, después de comprobar que era posible obtener rendimientos mayores respecto a las reacciones con DCC en productos sólidos a temperatura ambiente, que pueden ser purificados por recristalización en etanol.



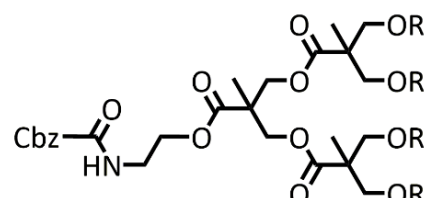
(32a)  $\text{Cbz}\Phi\text{G}_2\text{M}_0\text{4}$  R=  $\text{M}_0\text{4}$

(32a')  $\text{Cbz}\Phi\text{G}_2\text{M}_5\text{4}$  R=  $\text{M}_5\text{4}$

(32a'')  $\text{Cbz}\Phi\text{G}_2\text{M}_{10}\text{4}$  R=  $\text{M}_{10}\text{4}$

(32b)  $\text{Cbz}\Phi\text{G}_2\text{M}_5\text{3,4}$  R=  $\text{M}_5\text{3,4}$

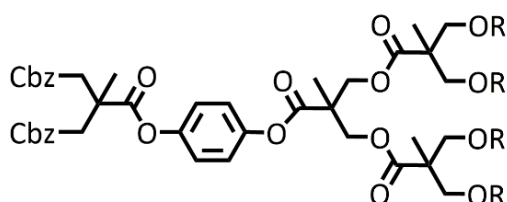
(32c)  $\text{Cbz}\Phi\text{G}_2\text{M}_5\text{3,4,5}$  R=  $\text{M}_5\text{3,4,5}$



(33a)  $\text{Cbz}\Theta\text{G}_2\text{M}_0\text{4}$  R=  $\text{M}_0\text{4}$

(33a')  $\text{Cbz}\Theta\text{G}_2\text{M}_5\text{4}$  R=  $\text{M}_5\text{4}$

(33c)  $\text{Cbz}\Theta\text{G}_2\text{M}_5\text{3,4,5}$  R=  $\text{M}_5\text{3,4,5}$

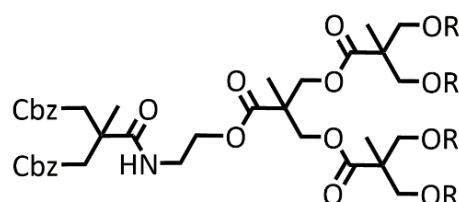


(34a)  $\text{CbzG}_1\Phi\text{G}_2\text{M}_0\text{4}$  R=  $\text{M}_0\text{4}$

(34a')  $\text{CbzG}_1\Phi\text{G}_2\text{M}_5\text{4}$  R=  $\text{M}_5\text{4}$

(34a'')  $\text{CbzG}_1\Phi\text{G}_2\text{M}_{10}\text{4}$  R=  $\text{M}_{10}\text{4}$

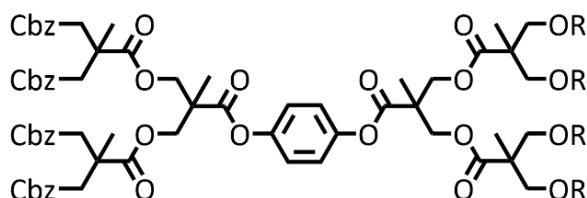
(34c)  $\text{CbzG}_1\Phi\text{G}_2\text{M}_5\text{3,4,5}$  R=  $\text{M}_5\text{3,4,5}$



(35a)  $\text{CbzG}_1\Theta\text{G}_2\text{M}_0\text{4}$  R=  $\text{M}_0\text{4}$

(35a')  $\text{CbzG}_1\Theta\text{G}_2\text{M}_5\text{4}$  R=  $\text{M}_5\text{4}$

(35c)  $\text{CbzG}_1\Theta\text{G}_2\text{M}_5\text{3,4,5}$  R=  $\text{M}_5\text{3,4,5}$

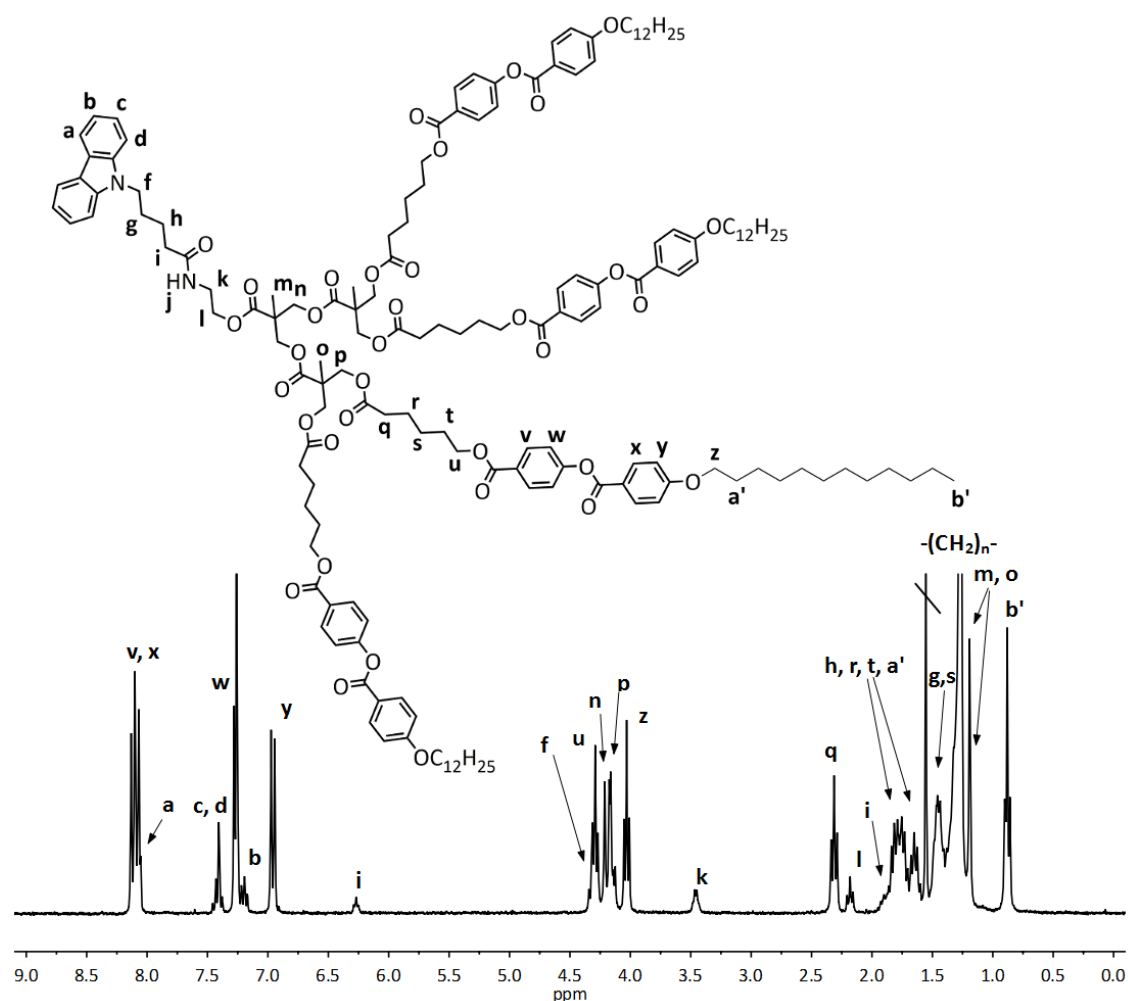


(36a')  $\text{CbzG}_2\Phi\text{G}_2\text{M}_5\text{4}$  R=  $\text{M}_5\text{4}$

Figura 2.47. Representación esquemática de la estructura química de los codendrimeros de bloque sintetizados.

Todos los codendrimeros sintetizados en esta tesis (**figura 2.47**) se han caracterizado por las técnicas espectroscópicas habituales  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN y FT-IR, como se recoge en el apartado correspondiente de la parte experimental (**apartado 2.5.5**) de este capítulo. Para la realización de la espectroscopia infrarroja se ha utilizado un equipo de reflectancia total atenuada (ATR) conectado a un espectrofotómetro FT-IR para reducir la cantidad de muestra utilizada y favorecer la manipulación de muestras aceitosas. Además, y dado el alto peso molecular de los compuestos, se ha realizado la espectrometría de masas por la técnica MALDI-TOF utilizando ditranol como matriz de ionización y una sal sódica para favorecer la ionización del catión molecular. Así, se han encontrado el ion molecular más sodio  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  y el ion molecular  $[\text{M}]^+$  en algunos casos. Con la finalidad de comprobar la pureza de los materiales se ha llevado a cabo análisis elemental de todos ellos.

A modo de ejemplo se muestran en las **figuras 2.48** y **2.49** los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN, respectivamente, correspondientes al codendrímico **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')**.



**Figura 2.48.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del codendrímico **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')** en cloroformo-d.

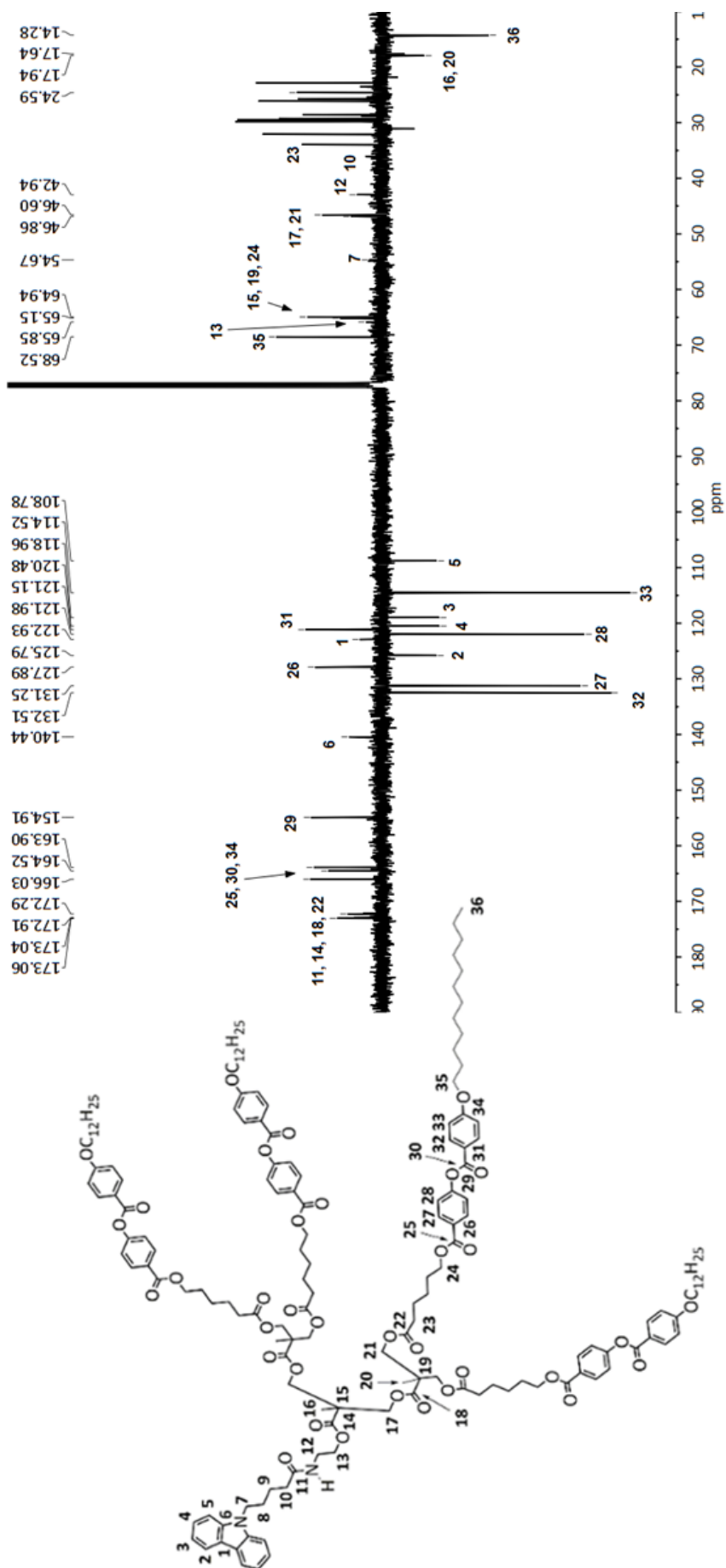


Figura 2.49. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del codendrímico **CbzGG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')** en cloroformo-d.

2.3.3.2 Caracterización térmica de los materiales

Como en el caso de los dendrones mesógenos, todos los codendrimeros de bloque han sido caracterizados térmicamente tanto por microscopia óptica con luz polarizada como por calorimetría diferencial de barrido. Además la estabilidad térmica de éstos ha sido evaluada por análisis termogravimétrico. En la **tabla 2.6** se recogen los resultados obtenidos para todos los codendrimeros.

**Tabla 2.6.** Propiedades térmicas de los codendrimeros de bloque sintetizados.

Compuesto	Transiciones de fase <sup>[a]</sup>	T <sub>5%</sub> <sup>[b]</sup>
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)</b>	C 60 (12.5) C' 120 (38.6) I I 113 (21.4) [SmC 60 (14.0)] C 39 (19.6) C'	314
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')</b>	C 49 (105.7) I I 46 (14.1) [SmC 5] C	343
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (32a'')</b>	C 63 (291.9) I I 59 (48.6) [SmA 28 (60.6)] C	346
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (32b)</b>	C 47 (103.5) I	359
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (32c)</b>	C 2 (100.8) I	343
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	g 33 SmC 46 (36.7) I	280
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	C 47 (65.7) SmA 56 (38.0) I	223
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)</b>	C 9 (59.1) Col <sub>h</sub> 44 (10.3) I	346
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (34a)</b>	C 51 (21.4) I I 45 (15.6) [SmC 19] C	344
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (34a')</b>	C 48 (125.1) I I 45 (23.3) [SmC 22 (4.62)] C	293
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (34a'')</b>	C 58 (160.9) I I 52 (62.8) [SmA 44 (29.8)] C	351
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (34c)</b>	C 8 (48.7) I	363
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)</b>	g 29 SmC 56 (27.5) I	337
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')</b>	g 26 <sup>[c]</sup> SmA 28 (13.0) I	347
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (35c)</b>	C 1 (54.3) I	315
<b>CbzG<sub>2</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')</b>	C 67 (124) I	356

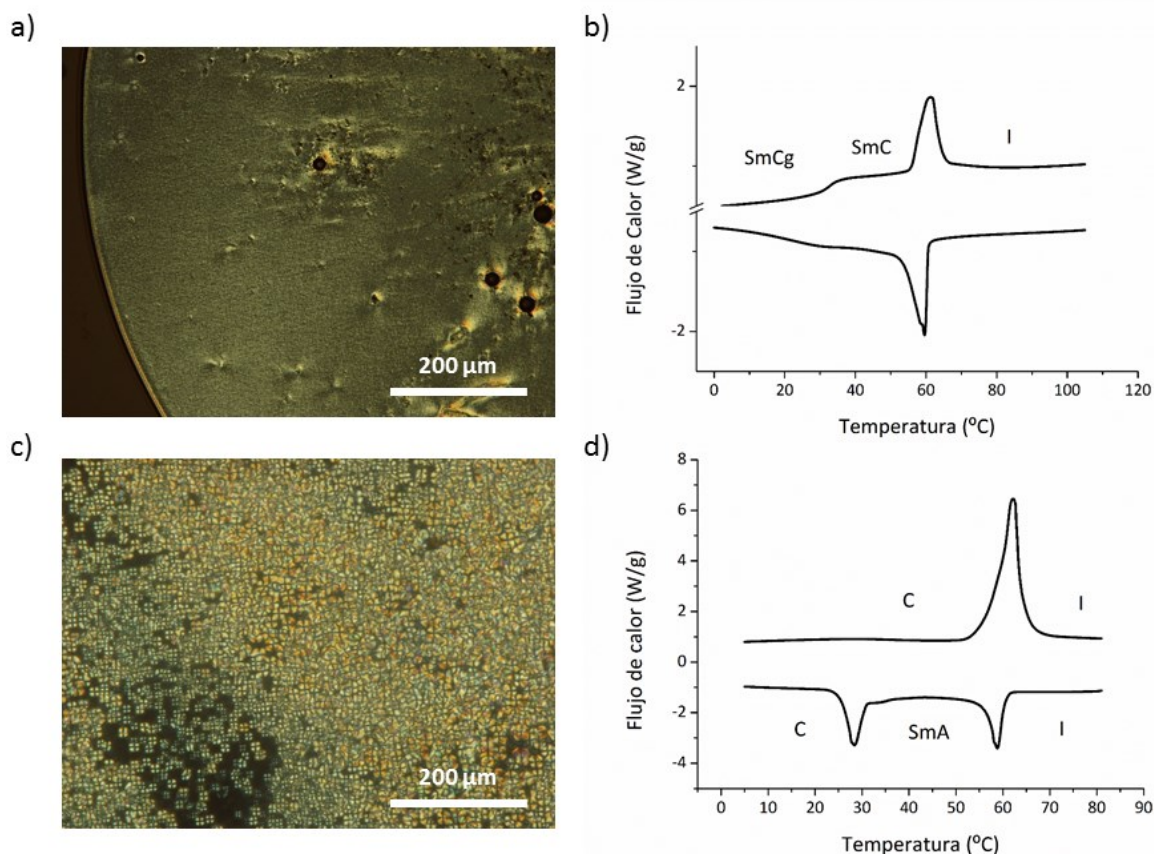
[a] Barridos realizados a 10 °C min<sup>-1</sup>. Temperaturas en °C, las entalpías de transición, entre paréntesis, se dan en KJ mol<sup>-1</sup>. Entre corchetes se muestran las mesofases monótropas. Datos tomados del segundo barrido de calentamiento y del segundo enfriamiento en el caso de las fases monótropas. [b] T<sub>5%</sub> es la temperatura (°C) a la que la pérdida de masa alcanza el 5% de la masa inicial. [c] Temperatura tomada de las observaciones por MOP.

En el microscopio óptico se observan transiciones cristal-mesofase y mesofase-líquido isótropo, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, para aquellos con comportamiento enantiótropo. Estas transiciones solo se observan en el enfriamiento en los compuestos que presentan comportamiento monótropo, los cuales, en el calentamiento, solo presentan transiciones cristal-líquido isótropo. Las texturas observadas para todos ellos no son fácilmente reconocibles. Sin embargo, sí que se ha podido asignar la mesofase correspondiente por comparación con los dendrones mesógenos precursores, así como por la observación o no de birrefringencia en las mesofases esmécticas tras un tratamiento mecánico del material. Los experimentos de difracción de rayos X han permitido finalmente confirmar las mesofases asignadas en función del patrón de difracción característico y determinar el espaciado de capa en el caso de los codendrímeros con fases esmécticas, así como el parámetro de celdilla en el caso de la mesofase columnar.

A diferencia de las transiciones en DSC observadas para los dendrones mesógenos, los codendrímeros muestran picos más estrechos en los que resulta más sencillo calcular la temperatura de onset (**figuras 2.50b y 2.50d**) así como asignar una entalpía a la transición. La realización de tres barridos de calentamiento y enfriamiento permite concluir que los termogramas registrados son reproducibles una vez eliminada la historia térmica del material (tras el primer paso a líquido isótropo).

Como era de esperar a la vista de lo observado en los dendrones precursores, la introducción del carbazol en los derivados de **M<sub>5</sub>3,4**, no mesomorfos, no favorece la formación de mesofases, no habiéndose encontrado propiedades cristal líquido para **CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (32b)**. Este hecho hizo que el estudio se centrara en los dendrones mesógenos con una y tres cadenas alquílicas terminales.

Siguiendo las tendencias observadas anteriormente en los dendrones mesógenos, los dendrímeros con unidades mesógenas derivadas de **M<sub>n</sub>4** dan lugar preferentemente a mesofases esmécticas, mientras que los derivados de **M<sub>5</sub>3,4,5** tienden a adoptar mesomorfismo columnar hexagonal. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la introducción de las unidades de carbazol en la estructura dendrítica desfavorece el empaquetamiento cristal líquido. Así, y por lo general, los dendrones mesógenos que incluían unidades **M<sub>n</sub>4** o **M<sub>5</sub>3,4,5** mostraban mesofase en un intervalo de al menos 5 °C, mientras que los codendrímeros muestran intervalos más estrechos.



**Figura 2.50.** a) Microfotografía de la mesofase SmC de **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** a 50 °C. b) DSC del 2° barrido de calentamiento-enfriamiento de **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a'')** a 10 °C min<sup>-1</sup>. c) Microfotografía de la mesofase SmA de **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (35a)** a 52 °C. d) DSC del 2° barrido de calentamiento-enfriamiento de **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (32a'')** a 10 °C min<sup>-1</sup>.

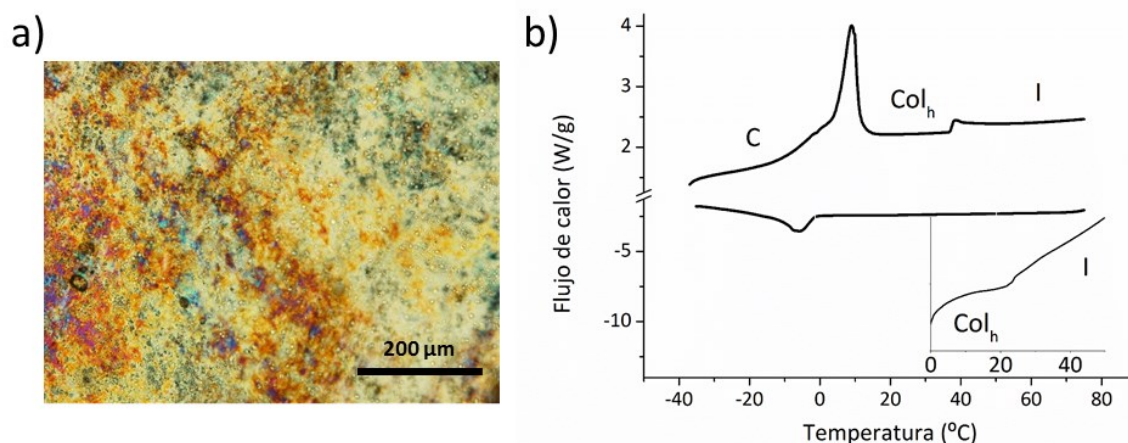
Para facilitar la comprensión del estudio de la relación entre la estructura molecular y el comportamiento mesomorfo, la discusión se ha dividido en los siguientes apartados en función del elemento estructural a comparar: a) dendrón mesógeno, donde los elementos estructurales a comparar son el número de cadenas alquílicas terminales y la longitud del espaciador flexible; b) unidad de carbazol, donde se varía el número de grupos carbazol por molécula; y c) el grupo puente utilizado, que podrá ser rígido o flexible.

Tal y como sucedía con los dendrones mesógenos, el número de cadenas dodecilo xilo que presenta la unidad mesógena es el principal elemento estructural que determina el tipo de mesofase mostrada por el material. En el caso de unidades mesógenas con una cadena terminal, el dendrímero presenta mesofases esmécticas. En este caso, la utilización de espaciadores alquílicos entre la unidad mesógena y la periferia del dendrón (n= 0, 5 ó 10 grupos metileno) tiene una influencia clara sobre el tipo de mesofase adoptada. Así, los dendrímeros con unidades mesógenas tipo **M<sub>0</sub>4** muestran mesofases esmécticas C. Por su parte, los

derivados de la unidad **M<sub>5</sub>4** muestran mesofases esmécticas A o C en función de otros factores estructurales a los que se hará referencia más adelante. Finalmente, los dendrímeros con unidades mesógenas desacopladas de la matriz dendrítica mediante un espaciador de diez grupos metileno adoptan una mesofase esméctica A. Este comportamiento no sorprende si se tiene en cuenta la congestión estérica generada en la periferia del dendrón mesógeno. Así, cuanto menor es el espaciador, más próximas se ven forzadas a estar las unidades mesógenas, favoreciendo así la aparición de mesofases inclinadas. La existencia de zonas más congestionadas estéricamente que otras en las mesofases ortogonales (SmA) se ve, en cierta medida, corregida por la inclinación de las unidades mesógenas en la mesofase SmC.

Cabe destacar también la mayor estabilidad de las mesofases de los codendrímeros sin espaciador en el dendrón mesógeno. Este hecho va en contra de lo esperado, ya que se esperaba desacoplar el efecto inductor de mesomorfismo producido por la matriz dendrítica del efecto perturbador causado por el dendrón de carbazol, promoviendo así un mejor empaquetamiento de las unidades mesógenas<sup>129</sup>. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto que el efecto cooperativo generado en **M<sub>0</sub>4** es capaz de compensar el efecto disruptor del grupo carbazol.

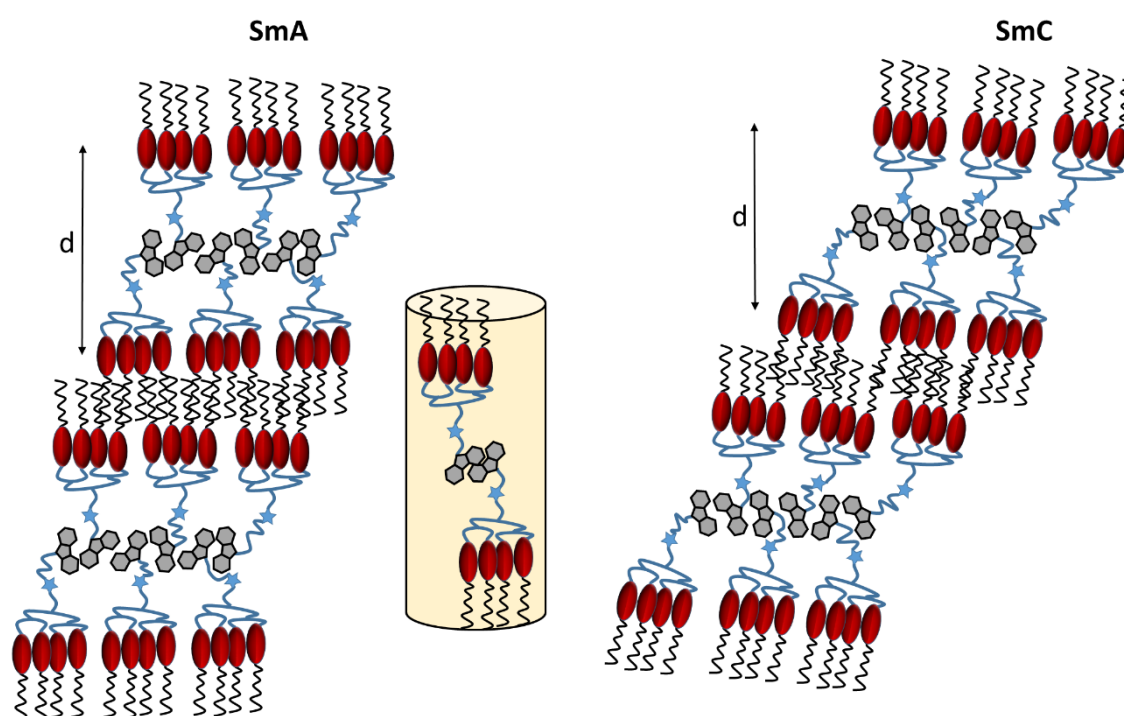
Cuando el dendrón mesógeno incluye unidades mesógenas con tres cadenas dodeciloxilo, se observa una tendencia al mesomorfismo columnar hexagonal. Sin embargo, a pesar de que la tendencia se mantiene, la incorporación de uno, dos o cuatro grupos carbazol induce un empobrecimiento generalizado de las propiedades mesógenas, habiendo encontrado solamente comportamiento mesomorfo para el compuesto **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)** (figura 2.51).



**Figura 2.51.** a) Microfotografía de la mesofase Col<sub>h</sub> de **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)** a 31.5 °C. b) DSC del 2° barrido de calentamiento-enfriamiento de **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)** a 10 °C min<sup>-1</sup> (ampliación del enfriamiento con la transición líquido isotrópico-mesofase).



La tendencia negativa aportada por el carbazol tanto para el mesomorfismo esméctico como para el columnar se puede explicar debido a las interacciones que se dan entre estos grupos heterocíclicos. Así, según el modelo cilíndrico que se ha explicado previamente para las mesofases esmécticas, el carbazol se sitúa en el centro del cilindro (**figura 2.52**). La interacción con unidades de carbazol de otras moléculas mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  da lugar a agregados que dificultan estéricamente la formación de la mesofase. Esto es así debido a que las interacciones intra- e intermoleculares entre las unidades mesógenas, causantes del empaquetamiento mesomorfo, véase fuerzas dipolo-dipolo y de van der Waals, no son lo suficientemente fuertes para impedir las interacciones entre grupos carbazol que se dan en otra región de la molécula.



**Figura 2.52.** Representación esquemática del empaquetamiento de los cilindros propuesto para las mesofases esmécticas de la serie de codendrimeros de bloque que incluyen dendrones mesógenos  $G_2M_n4$ .

Es importante remarcar que cuando se sustituye el núcleo “rígido” de fenileno por el grupo etileno, más flexible, se observa una mejora de las propiedades cristal líquido. Este hecho experimental se debe, en parte, a la mayor libertad conformacional de la molécula. Además, la introducción de un grupo amida favorece las interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno perpendicularmente al eje principal molecular, dando lugar a la formación de una red supramolecular. Estas interacciones permiten obtener mesofases



enantiótropas para los compuestos **Cbz $\Phi$ G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**, **Cbz $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')**, **CbzG<sub>1</sub> $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)**, **CbzG<sub>1</sub> $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')** y **Cbz $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)**.

### 2.3.3.3 Análisis estructural de las mesofases por difracción de rayos X

Los resultados de los estudios de difracción de rayos X llevados a cabo con los codendrimeros sintetizados se muestran en la **tabla 2.7**. En el caso de las mesofases monótropas, se produce la cristalización del material durante el transcurso de la adquisición del experimento, por lo que las reflexiones observadas se deben tanto a la mesofase como al cristal. Dada la ambigüedad de estas medidas y la consiguiente dificultad en la interpretación de los resultados, no se han incluido en el estudio de DRX.

**Tabla 2.7.** Datos de rayos X de los codendrimeros de bloque sintetizados.

Compuesto	Mesofase	T <sup>[a]</sup>	d <sub>obs</sub> (Å)	h k l	Parámetros estructurales <sup>[b]</sup>	L <sub>teórica</sub> <sup>[c]</sup>
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)</b>	SmC	80	37.3	001	d= 37.3 S= 208.5 S <sub>ch</sub> = 52.1	53.7
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	SmC	t.a.	39.4	001	d= 39.4 S= 193.2 S <sub>ch</sub> = 48.3	52.8
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	SmA	56	44.8 22.2	001 002	d= 44.6 S= 204.7 S <sub>ch</sub> = 51.2	60.2
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)</b>	Col <sub>h</sub>	t.a.	49.3 28.5 24.7	100 110 200	$\alpha$ = 52.1 h <sub>d</sub> = 6.0	61.1
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)</b>	SmC(g)	t.a.	43.5	001	d= 43.5 S= 202.9 S <sub>ch</sub> = 50.7	56.9
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')</b>	SmA(g)	t.a.	29.0	001	d= 29.0 S= 178.3 S <sub>ch</sub> = 44.6	63.5

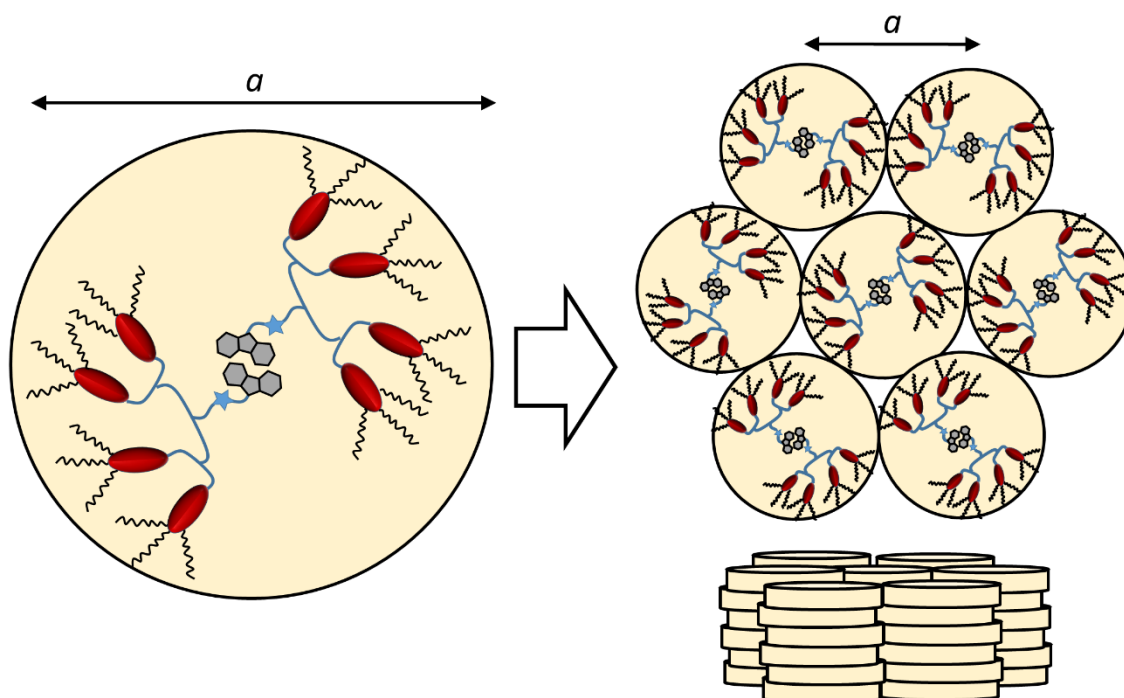
[a] Temperatura de realización del experimento en °C. [b] Parámetros del empaquetamiento en la mesofase. d (espaciado de la capa esméctica), a (constante de la malla hexagonal en la mesofase Col<sub>h</sub>) y h<sub>d</sub> (altura del disco) en Å y S (área de la base del cilindro propuesto para las mesofases esmécticas) y S<sub>ch</sub> (área por cadena alquílica terminal) en Å<sup>2</sup>. [c] Longitud máxima teórica calculada en la conformación totalmente extendida en Å.

De los datos obtenidos en las mesofases enantiótropas se puede extraer que los codendrímeros siguen la tendencia mostrada por los dendrones mesógenos, adoptando el modelo del cilindro como el más coherente con los datos obtenidos para el empaquetamiento calamítico (**figura 2.52**). Como era de esperar, los espaciados de las capas esmécticas  $d$  encontrados para **Cbz $\Phi$ G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)**, **Cbz $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**, **Cbz $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')** y **CbzG<sub>1</sub> $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** son ligeramente mayores que los de los dendrones precursores. Sin embargo, llama la atención que en este caso, el parámetro estructural encontrado para las mesofases esmécticas varía mucho respecto del determinado por los modelos teóricos con conformaciones totalmente extendidas. Estas diferencias son atribuibles a la mayor demanda estérica que en este caso tiene la parte no mesógena de la molécula. Las posibles interacciones que se establecen entre los grupos carbazol dan lugar a agregados que alteran el empaquetamiento esméctico, dado su mayor volumen y rigidez. La necesidad de hacer compatibles el establecimiento de dichos agregados y la organización supramolecular mesomorfa fuerza a la molécula a aumentar su sección transversal, de tal forma que la altura del cilindro disminuye. La disponibilidad de una mayor sección transversal puede inducir también cierto desorden orientacional en las unidades mesógenas, llegando incluso a generar espacios entre estas de tal forma que la interdigitación entre capas adyacentes se ve favorecida. La combinación de estos dos fenómenos tiene como consecuencia la disminución del espaciado de capa observado experimentalmente.

Los cálculos llevados a cabo suponiendo la densidad del material  $1 \text{ g cm}^{-3}$  (**tabla 2.7**) indican nuevamente que el área transversal por cadena alquílica es muy grande en comparación con el que se encuentra en las mesofases esmécticas clásicas, lo que apoya la teoría ya explicada de la interdigitación entre cadenas terminales de capas adyacentes.

De los derivados de **G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5**, solo **Cbz $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)** presenta mesomorfismo columnar hexagonal, con un parámetro de celdilla  $a$  inferior en  $4 \text{ \AA}$  al mostrado por el dendrón mesógeno precursor (**G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5, 13c** en la **tabla 2.3**) y muy inferior al calculado a partir de la dimensión máxima teórica de la molécula. Esto indica, muy probablemente, que o bien las cadenas alquílicas de moléculas vecinas se encuentren interdigitadas o que la necesidad de rellenar todo el espacio entre las columnas disponga las cadenas alquílicas terminales en un estado de desorden conformacional tal que la distancia entre los centros de columnas adyacentes se vea drásticamente reducida. Además, tomando como válido el modelo del disco propuesto en el **subapartado 2.3.1.3** y a través de los cálculos de densidad

presentados anteriormente ( $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ), se obtiene un valor de  $Z = 2$  para  $h_d = 6.0 \text{ \AA}$ , (figura 2.53).



**Figura 2.53.** Representación esquemática del modelo del disco propuesto para la mesofase columnar hexagonal mostrada por el codendrímico de bloque **Cbz $\Theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5,3,4,5</sub>** (**33c**).

Esto permite concluir, tal y como ya se ha explicado para las mesofases esmécticas de los codendrímicos, que las interacciones que se establecen entre grupos carbazol de distintas moléculas influyen notablemente en el empaquetamiento. La agregación de los grupos carbazol produce un incremento del grosor del disco ( $h_d$ ) con el fin de acomodar estos agregados.

#### 2.3.3.4 Estudio de las propiedades ópticas

Los resultados de las medidas de absorción UV-Vis y emisión de fluorescencia en disolución se detallan en la **tabla 2.8**. En general, la introducción de las unidades de carbazol en la estructura dendrítica a través del núcleo correspondiente supone cierta modificación de sus propiedades ópticas, según se observa en la **figura 2.54**.

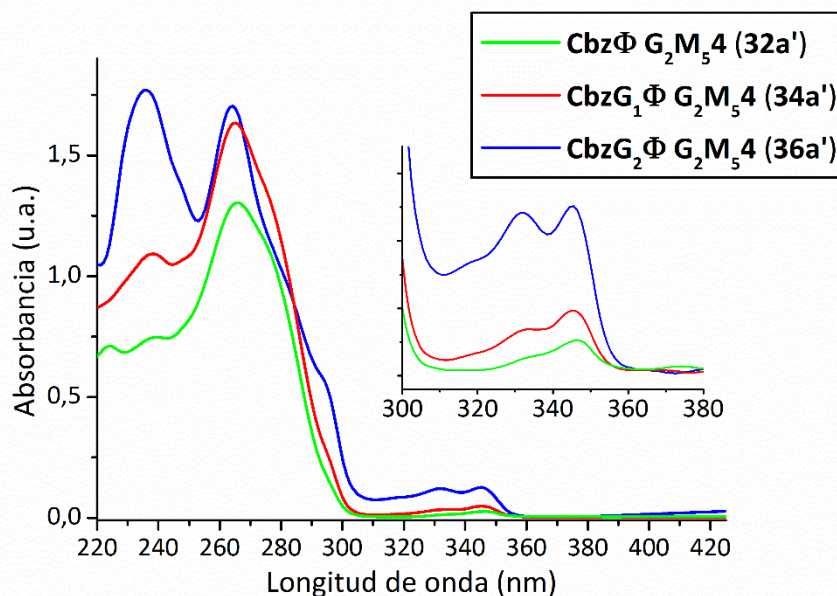
En los espectros de absorción se observa un aumento notable de la absorción a altas energías (235 y 265 nm) debida a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  de los anillos aromáticos y de los grupos carbonilo presentes en la parte mesógena del codendrímico, lo que hace que la intensidad relativa de estos frente a las señales

del carbazol sea notablemente mayor. Este hecho también provoca que la segunda banda debida a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  del carbazol, que antes aparecía bien definida en torno a 295 nm, ahora se observe como un hombro en la banda a 265 nm, casi inapreciable en los codendrimeros con un solo carbazol. Además se observa cómo la intensidad relativa de las bandas a 332 y 345 nm aumenta con el número de carbazoles por molécula, tal y como sucedía para los precursores dendríticos derivados de **G<sub>1</sub>Cbz** y **G<sub>2</sub>Cbz**.

**Tabla 2.8.** Datos de absorción UV-Vis y emisión de fluorescencia en disoluciones en diclorometano  $10^{-5}$  M y  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M, respectivamente.

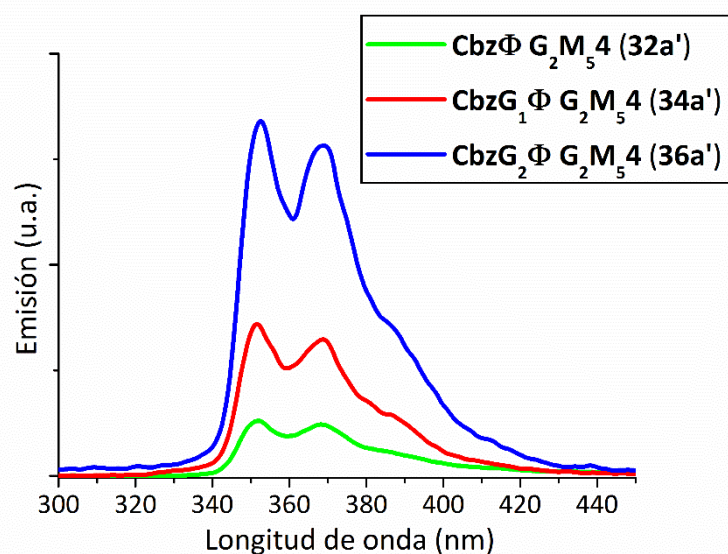
Compuesto	N° de Cbz	Absorción <sup>[a]</sup>	Emisión <sup>[a]</sup>
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)</b>	1	295 (h) / 331 / 346	354 / 370
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')</b>	1	295 (h) / 332 / 344	353 / 364 / 370
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (32a'')</b>	1	296(h) / 332 / 344	351 / 368
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (32b)</b>	1	280 / 295 (h) / 344	353 / 370
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (32c)</b>	1	294 (h) / 332 / 344	354 / 371
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	1	296 (h) / 332 / 346	352 / 367
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	1	295 (h) / 332 / 346	354 / 370
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)</b>	1	281 / 296 (h) / 332 / 344	355 / 371
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (34a)</b>	2	295 (h) / 332 / 344	358 (h) / 371 / 394 (h)
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (34a')</b>	2	295 (h) / 332 / 344	355 / 370
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (34a'')</b>	2	296 (h) / 332 / 344	354 / 370
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (34c)</b>	2	281 / 296 (h) / 344	355 / 372
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)</b>	2	296 (h) / 332 / 345	352 / 368
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')</b>	2	295 (h) / 332 / 346	356 / 375
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (35c)</b>	2	283 / 295 (h) / 344	354 / 371
<b>CbzG<sub>2</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')</b>	4	296 (h) / 332 / 344	356 (h) / 370 / 377 / 398 (h)

[a] Valores de longitud de onda de los máximos de absorción y emisión en nm. h: hombro.



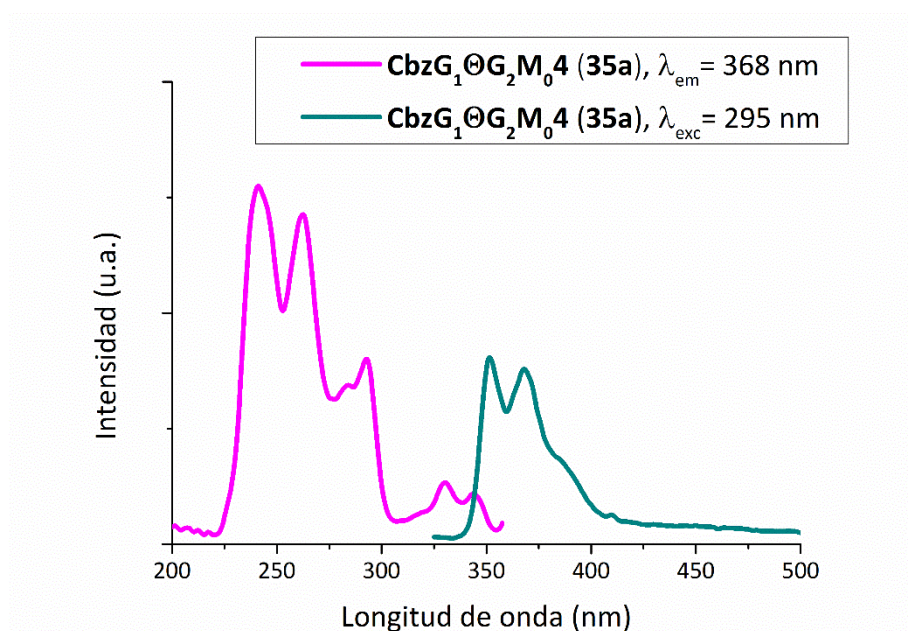
**Figura 2.54.** Espectros de absorción UV-Vis de los codendrimeros que contienen uno, dos y cuatro grupos carbazol en disoluciones en diclorometano ( $10^{-5}$  M).

Los espectros de emisión de fluorescencia se realizan excitando a 295 nm disoluciones  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$  M en diclorometano. El espectro obtenido es, al igual que el obtenido para los precursores, típico de carbazol N-sustituido (**figura 2.55**), con dos máximos a 352 y 370 nm y un hombro en torno a 390 nm. Esto indica que los procesos de desactivación son similares a los encontrados para los precursores y que, por tanto, la unión de dendrones mesógenos a la unidad de carbazol no provoca un cambio significativo en las propiedades ópticas.



**Figura 2.55.** Espectros de emisión de fluorescencia para los codendrimeros con uno, dos y cuatro grupos carbazol en disoluciones en diclorometano ( $10^{-7}$  M).

La realización de medidas de excitación de fluorescencia a partir de la longitud de onda de las bandas de emisión encontradas da lugar a espectros que muestran, una vez más, las bandas de absorción características del grupo carbazol (**figura 2.56**). Esto indica que toda la fluorescencia encontrada se debe a estos grupos aromáticos y no a otras estructuras o agregados.



**Figura 2.56.** Espectros de excitación (rosa) y emisión (verde) de fluorescencia del codendrimer **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4** en disolución en diclorometano ( $10^{-7}$  M).

Para comparar la emisión por fluorescencia en función de la unidad de carbazol utilizada se ha calculado el rendimiento cuántico de los codendrimeros,  $\Phi_F$  (**tabla 2.9**) según la fórmula:

$$\Phi_F = \Phi_{F,patrón} \cdot \frac{Abs_{patrón}}{Abs_{fluoróforo}} \cdot \frac{A_{em(fluoróforo)}}{A_{em(patrón)}} \cdot \frac{n_{fluoróforo}^2}{n_{patrón}^2}$$

donde *Abs* hace referencia a la absorción del patrón y del fluoróforo en la longitud de onda de excitación, *A<sub>em</sub>* es el área integrada bajo el espectro de emisión y *n* hace referencia al índice de refracción del disolvente en el que se realiza la medida. Se ha utilizado 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD) como patrón de fluorescencia disuelto en ciclohexano<sup>130,131</sup>. La elección de este patrón se debe a que presenta un espectro de fluorescencia con un máximo de intensidad a longitudes de onda próximas a los máximos encontrados para estos derivados de carbazol.

**Tabla 2.9.** Valores de rendimiento cuántico de los codendrimeros con carbazol.

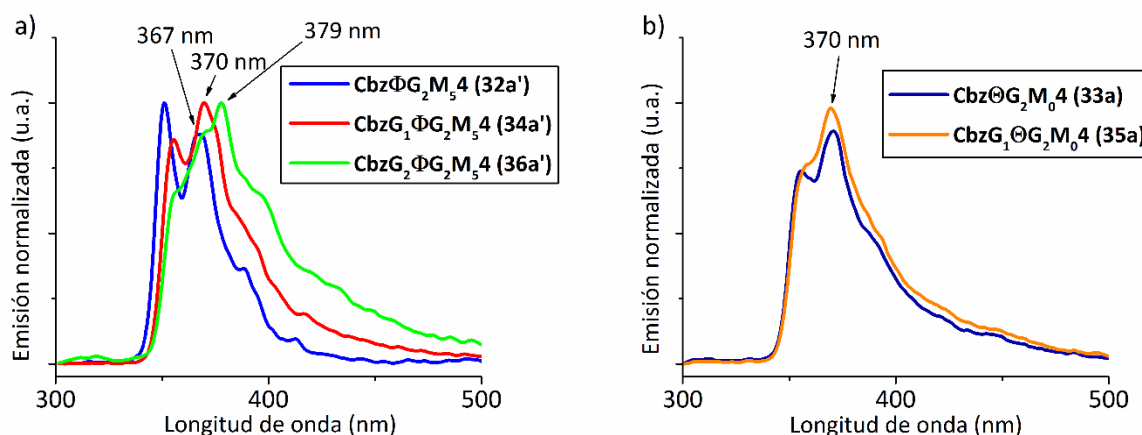
Compuesto	N° de Cbz	Rendimiento cuántico ( $\Phi_F$ ) <sup>[a]</sup>
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)</b>	1	0.060
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')</b>	1	0.055
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (32a'')</b>	1	0.040
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (32b)</b>	1	0.080
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (32c)</b>	1	0.057
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	1	0.048
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	1	0.050
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)</b>	1	0.037
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (34a)</b>	2	0.081
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (34a')</b>	2	0.123
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (34a'')</b>	2	0.104
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (34c)</b>	2	0.107
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)</b>	2	0.082
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')</b>	2	0.097
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (35c)</b>	2	0.085
<b>CbzG<sub>2</sub><math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')</b>	4	0.203

[a] Rendimiento cuántico medido en disoluciones de diclorometano  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M,  $\lambda_{abs}$ = 265 nm,  $\lambda_{exc}$ = 295 nm y utilizando PBD ( $\Phi_F$ = 0.69) como patrón.  $n(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ = 1.4244;  $n(\text{cyclohexano})$ = 1.4266.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia son por lo general próximos a 0.050 por grupo carbazol. Este valor no disminuye para el codendrimer con cuatro grupos carbazol, por lo que se deduce que no se produce una desactivación no radiativa de la fluorescencia debida a la agregación de estas unidades a estas concentraciones. Al comparar los codendrimeros con núcleo rígido ( $\Phi$ ) y flexible ( $\Theta$ ) sí que se observa que el rendimiento de estos últimos es inferior, lo que se puede deber a que el término *Abs<sub>fluoróforo</sub>* (a 265 nm) es mayor en los codendrimeros con núcleo rígido debido al mayor número de enlaces éster y grupos aromáticos en la molécula.

Por último, se han caracterizado las propiedades de emisión en películas delgadas de algunos codendrimeros seleccionados. Para ello se ha depositado una cantidad inferior a 0.5 mg de material sobre un soporte de cuarzo y, tras pasar a líquido

isótropo y enfriar, se ha medido la emisión excitando a 295 nm. Los espectros encontrados son diferentes a los medidos en disolución (**figura 2.57a**).



**Figura 2.57.** Espectros de emisión de fluorescencia en película para los codendrimeros de las series  $\Phi G_2 M_5 4$  (a), y  $\Theta G_2 M_0 4$  (b).

Así, para los codendrimeros con un solo grupo carbazol se obtiene un espectro muy similar al de disolución. Sin embargo el hombro a 388 nm está más definido y aparece otra banda en torno a 425 nm. Cuando se introducen dendrones de primera generación funcionalizados con carbazol, se observa un desplazamiento batocrómico de las dos bandas de emisión en aproximadamente 3-4 nm, así como un cambio en la intensidad relativa de éstas. Por último, cuando se utiliza el dendrón de carbazol de segunda generación, la primera banda de emisión se transforma en un hombro de la banda a 379 nm, mientras que la segunda sufre otro desplazamiento hasta 379 nm, mostrando además bandas vibrónicas a mayores longitudes de onda. Este comportamiento se puede explicar si se hace referencia a las interacciones predichas para la formación de la mesofase. De esta forma, en los materiales con un solo carbazol la interacción entre estos está minimizada por el efecto aislante de la matriz dendrítica y el dendrón mesógeno, por lo que muestran un espectro muy similar al observado en disolución. Conforme aumenta el número de carbazoles por molécula se produce un incremento de las interacciones entre estos, lo que da lugar a posibles fenómenos de desactivación de la fluorescencia o “quenching” fluorescente.

En el caso de los codendrimeros con núcleo flexible (**Cbz $\Theta G_2 M_0 4$  (33a)** y **Cbz $G_1 \Theta G_2 M_0 4$  (35a)**), se observa un comportamiento diferente (**figura 2.57b**). En este caso, la primera banda de emisión se observa como un hombro ya en los derivados con dos grupos carbazol, lo que estaría de acuerdo con la formación de agregados debidos a la microsegregación de fases en ausencia de disolvente. La



capacidad de formar enlaces de hidrógeno da lugar a agregados supramoleculares, lo que produce un desplazamiento de la emisión a mayores longitudes de onda.

### 2.3.3.5 Estudio de las propiedades electroquímicas

Las propiedades redox de estos materiales se han evaluado mediante voltametría cíclica en disolución utilizando una celda de tres electrodos clásica. Dada la tendencia mostrada por los precursores a dar lugar a procesos irreversibles por encima de 1.2 V, los experimentos se han realizado entre 0 y 1.2 V en todos los casos (**tabla 2.10**).

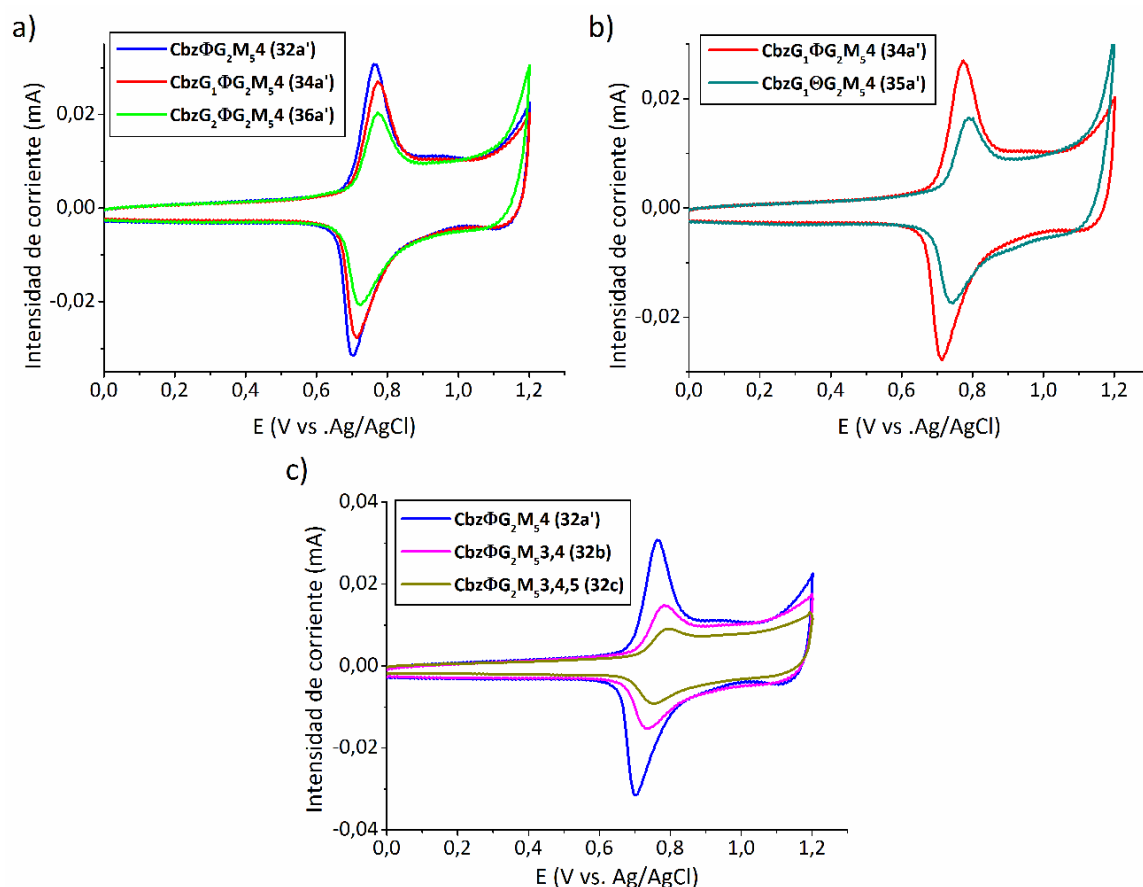
**Tabla 2.10.** Datos electroquímicos de los codendrimeros sintetizados para disoluciones en diclorometano de concentración aprox.  $10^{-4}$  M.

Compuesto	$E_{ox}$ (V)	$E_{onset}$ (V)	$E_{red}$ (V)	$\Delta E_p$ (V)
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)</b>	0.89	0.85	0.82	0.07
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')</b>	0.75	0.74	0.70	0.05
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (32a'')</b>	0.77	0.74	0.71	0.06
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (32b)</b>	0.78	0.76	0.74	0.04
<b>Cbz<math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (32c)</b>	0.80	0.77	0.75	0.05
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	0.88	0.84	0.78	0.1
<b>Cbz<math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	0.76	0.74	0.71	0.05
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (34a')</b>	0.77	0.74	0.71	0.06
<b>CbzG<sub>1</sub><math>\Theta</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')</b>	0.78	0.75	0.73	0.05
<b>CbzG<sub>2</sub><math>\Phi</math>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')</b>	0.77	0.75	0.72	0.05

En ningún caso se observa ninguna señal de oxidación en el primer barrido anódico. Sin embargo, tras alcanzar los 1.2 V, se generan algunas cargas que ya en el primer barrido catódico dan lugar a señal de oxidación con  $E_{ox}$  a 0.7-0.8 V. En sucesivos barridos de potencial se observan las dos señales, anódica y catódica, con valores de  $\Delta E$  cercanos a 0.06 V predichos por la ecuación de Nernst, por lo que se puede hablar de reacciones quasi-reversibles. A diferencia de los dendrones de carbazol, en el caso de los codendrimeros se observa una señal más estrecha con potencial

de oxidación 0.75 y 0.90 V, lo que está ligado a una oxidación más rápida (figura 2.58)<sup>37,125</sup>.

Cuando se compara el comportamiento en el segundo barrido de los codendrimeros **CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')**, **CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (34a')** y **CbzG<sub>2</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')** con número de carbazoles creciente de uno a cuatro, se observa que el potencial anódico aumenta y que, además, la señal se ensancha. Estas observaciones están probablemente de acuerdo con la formación de redes con un mayor grado de entrecruzamiento electroquímico y por tanto, más heterogéneas, en las que los procesos de transferencia electrónica se ven ralentizados. En el caso concreto de **CbzG<sub>2</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')**, este comportamiento sugiere que una elevada concentración de especies activas en las proximidades del electrodo favorece la extensión de la conjugación debido al entrecruzamiento electroquímico intramolecular en posiciones 3 y 6.



**Figura 2.58.** Voltamperogramas (2° barrido) de los codendrimeros con (a) número creciente de Cbz, (b) diferente núcleo, (c) creciente número de cadenas terminales en las unidades mesógenas. Todos los experimentos se han realizado utilizando un electrodo de trabajo de grafito y a una velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>.

La utilización de un núcleo flexible da lugar a una ligera variación de  $E_{ox}$  a potenciales menores (**figura 2.58b**). Aunque la razón no queda del todo clara, es posible que la tendencia a oxidarse del núcleo de hidroquinona juegue un papel importante en este comportamiento.

La electrodeposición de estos materiales, en sucesivos barridos de potencial, se ve limitada por la parte mesógena del dendrímero. Así, se observa un aumento de la intensidad de corriente durante los primeros ciclos, tras los que la intensidad tiende a estabilizarse hasta que, llegado un punto, se mantiene constante y por tanto alcanza el equilibrio<sup>41,132</sup>. Este comportamiento se asocia a la formación de una película delgada o pequeños motivos altamente entrecruzados en los que las especies de carbazol están confinadas por la parte mesógena del dendrímero. El incremento del número de cadenas terminales en las unidades mesógenas también afecta al fenómeno de deposición electroquímica, provocando procesos con transferencia electrónica más lenta y más irreversibles como se muestra en la **figura 2.58c**.

Los valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO se han calculado para estudiar las propiedades electrónicas de estos materiales de cara a posibles aplicaciones en el campo de los semiconductores orgánicos. La energía del orbital HOMO se puede deducir a partir del potencial de onset del proceso de oxidación con referencia al potencial de onda media calculado con el par ferroceno/ferrocenio<sup>133</sup> según la fórmula:

$$E_{HOMO} = - \left( E_{onset} + U_{1/2}(Fc^+/Fc) \right) - 4.8$$

Debido a que no se observa un proceso de reducción para las disoluciones de dendrímeros, la energía del nivel LUMO se calcula a partir de los espectros de absorción UV-Vis. La fórmula usada es la siguiente:

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$$

donde  $E_g$  es la energía de la banda prohibida óptica (*optical band-gap*) que se calcula a partir del onset de la banda de absorción ( $\lambda_{edge}$ , punto en el que el espectro de absorción se corta con el de emisión) suponiendo que ambas bandas prohibidas, óptica y electrónica, son de energías similares<sup>134</sup>.

$$E_g = \frac{1236}{\lambda_{edge}}$$

Como se observa en la **tabla 2.11**, los valores de energía del HOMO obtenidos son bastante superiores a los de los análogos lineales de PVK (-5.8 eV), mientras que los valores de energía de LUMO también son algo superiores aunque más comparables con los del PVK (-1.8 eV)<sup>135</sup>. Por otra parte, mientras los valores del HOMO parecen ser independientes de la generación de la unidad de carbazol, el LUMO sí que se ve ligeramente afectado por el aumento de grupos electroactivos por dendrímico.

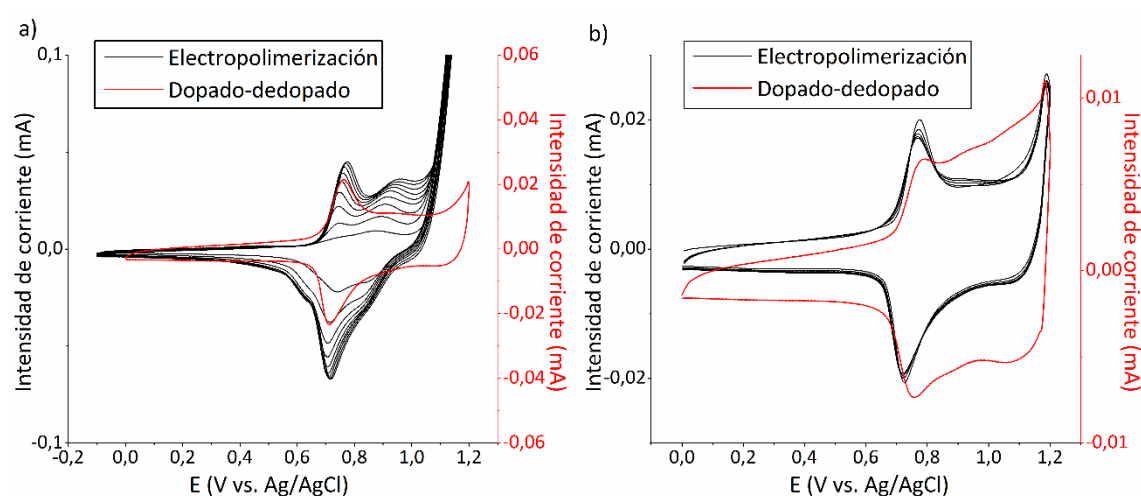
**Tabla 2.11.** Valores energéticos calculados para los orbitales HOMO y LUMO.

Compuesto	$E_{\text{HOMO}}$ (eV) <sup>[a]</sup>	$E_g$	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)</b>	-5.24	3.60	-1.64
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')</b>	-5.10	3.59	-1.51
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (32a'')</b>	-5.12	3.61	-1.51
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (32b)</b>	-5.13	3.60	-1.53
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (32c)</b>	-5.14	3.59	-1.55
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	-5.23	3.61	-1.62
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	-5.11	3.60	-1.51
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (34a')</b>	-5.12	3.62	-1.50
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')</b>	-5.13	3.61	-1.52
<b>CbzG<sub>2</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')</b>	-5.12	3.65	-1.47

[a]  $U_{1/2}(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.454 \text{ V}$ .

Cuando se utilizan electrodos de ITO, estos se limpian previamente siguiendo un procedimiento RCA ("RCA clean") y se deposita una banda de plata en el borde superior para mejorar el contacto óhmico. En los voltamperogramas obtenidos se observan dos patrones diferentes. Los codendrimeros con un solo grupo carbazol dan lugar a una sola señal anódica, lo que supone que los grupos carbazol se oxidan pero no dan lugar a la formación de depósitos electropolimerizados lo suficientemente grandes como para oxidarse y reducirse en los siguientes ciclos. Por otro lado, los codendrimeros con dos o cuatro grupos carbazol dan lugar a una señal anódica a potenciales relativamente altos (>0.9 V) a partir del segundo ciclo y a una nueva señal anódica a menores potenciales a partir del quinto ciclo aproximadamente, correspondiente a la oxidación y reducción reversible del material electrodepositado en los ciclos previos (**figura 2.59**). Con los sucesivos

ciclos, la intensidad de ambas señales aumenta hasta alcanzar un determinado punto en el que se supone que la superficie activa del electrodo se encuentra totalmente recubierta por el depósito formado de polícarbazol. Este comportamiento está relacionado con la mayor probabilidad que tienen los codendrímeros que incluyen dendrones de carbazol de formar redes electropolimerizadas por oxidación intra- e intermolecular. En el caso de los compuestos con unidades de carbazol lineales, la parte no electroactiva de la macromolécula ejerce de barrera impidiendo el acercamiento de nuevas moléculas reactivas, favoreciendo así la formación de depósitos de pequeño tamaño cuya señal de dopado-dedopado (oxidación/reducción) quedará enmascarada por la señal de oxidación principal.



**Figura 2.59.** Voltamperogramas de la electropolimerización y procesos de dopado y dedopado de los codendrímeros: a) **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')**, y b) **CbzG<sub>2</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')**.

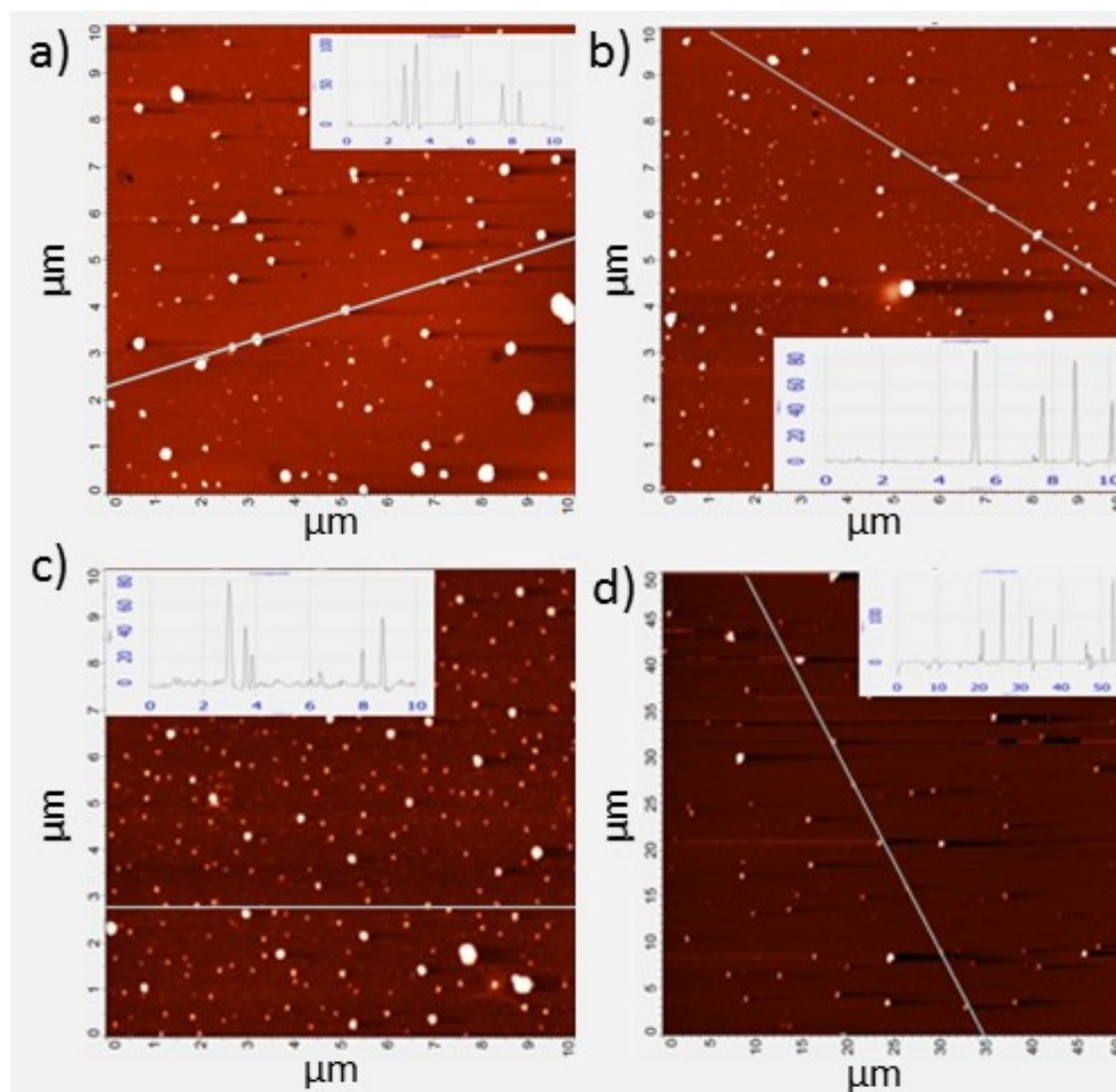
Para comprobar la formación de una película o de motivos entrecruzados por electropolimerización, se han llevado a cabo voltametrías cíclicas sobre electrodos de ITO modificados con polícarbazol electrodepositado. Para ello, tras la electropolimerización, se han lavado los electrodos con diclorometano puro para arrastrar posibles restos de electrolito soporte y de material no electrodepositado. En los voltamperogramas registrados se puede observar una señal al mismo potencial de oxidación que las señales de oxidación-reducción de la película formada encontradas anteriormente. La intensidad de corriente de esta señal es significativamente inferior a la observada durante el proceso de polimerización, lo que hace pensar que los polímeros formados son parcialmente solubles en el disolvente de lavado, especialmente en el caso de los monómeros con dos grupos carbazol.

### 2.3.3.6 Caracterización de los materiales electrodepositados

Como se ha descrito previamente para los dendrones de carbazol precursores, la morfología de los materiales electropolimerizados se ha investigado por medio de la técnica de AFM. En este caso se han seleccionado únicamente los materiales derivados de los codendrimeros con unidades de carbazol correspondientes a la primera y segunda generación, ya que los que incluyen un solo grupo activo no dan lugar a señales apreciables de oxidación-reducción del material cuando se someten a experimentos de voltametría cíclica en disoluciones de electrolito soporte sin monómero (codendrimer de bloque).

De esta forma, se ha podido observar que, tras cinco barridos de potencial, se forman depósitos globulares de dimensiones variables entre 20 y 300 nm. En este apartado cabe destacar que la introducción de más de una cadena alquílica terminal en las unidades mesógenas favorece la formación de partículas de mayores dimensiones (**figura 2.60d**). Así mismo, el incremento de grupos carbazol por molécula de monómero también influye notablemente en el tamaño de partícula, habiendo encontrado partículas de diámetro inferior a 80 nm en el caso de **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')**, mientras que las derivadas de **CbzG<sub>2</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')** dan lugar a depósitos de hasta 150 nm de diámetro (**figura 2.60a/c**). En cualquier caso, las partículas generadas son mayores que las observadas para el dendrón de carbazol de segunda generación (**OG<sub>2</sub>Cbz, 29**), lo que se puede atribuir al incremento del tamaño molecular.

Cuando aumenta el número de barridos de potencial hasta 20, en los dendrones se observaba la formación de una película de material electropolimerizado; mientras que en el caso de **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')** se siguen observando los mismos agregados electrodepositados con forma globular, sin que la distribución de tamaños varíe notablemente (**figura 2.60b**). Este comportamiento se puede deber al efecto aislante que deben ejercer las partes dendrítica y mesógena de los codendrimeros una vez uno de los grupos carbazol de la molécula pierde un electrón y comienza el mecanismo de electropolimerización.



**Figura 2.60.** Imágenes de AFM de algunos de los codendrimeros electropolimerizados a diferente número de barridos de potencial. a) **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')**, 5 barridos. b) **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')**, 20 barridos. c) **CbzG<sub>2</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')**, 5 barridos. d) **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (35c)**, 5 barridos. Obsérvese que la imagen d ha sido registrada con menos aumentos que las imágenes precedentes.

Como conclusión a este apartado se puede afirmar que, por un lado, la electropolimerización de los monómeros precursores da lugar a películas delgadas sobre el electrodo de trabajo, generando así una superficie funcionalizada con los grupos presentes en el punto focal del dendrón. Por otro lado, la electropolimerización de los codendrimeros de bloque con dos y cuatro grupos carbazol por molécula de monómero da lugar a depósitos globulares de tamaño controlado. En este caso, el tamaño se ve determinado tanto por el número de unidades electropolimerizables por molécula como por la propia estructura química del dendrimer y las unidades mesógenas. Además, el crecimiento de estas partículas se ve limitado por la naturaleza aislante ejercida por el resto de la molécula.

2.3.3.7 Evaluación del transporte de cargas

Con el fin de evaluar las propiedades conductoras de estos materiales se ha elegido el compuesto **CbzθG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)** debido a que presenta una mesofase columnar hexagonal, y el transporte unidimensional de cargas estaría favorecido a lo largo de las columnas ordenadas de la mesofase.

Los experimentos de transporte de cargas se han realizado en colaboración con el Dr. Attilio Golemme de la Universidad de Calabria. En estos experimento se ha utilizado la técnica "Space Charge Limited Current" (SCLC)<sup>136-139</sup>. Mediante esta técnica se inyectan una serie de cargas en un material semiconductor desde un electrodo. Por aplicación de un campo eléctrico (E) estas cargas se desplazan hacia el otro electrodo de signo opuesto alcanzando una velocidad de deriva (v) relacionada con un parámetro denominado movilidad de carga (μ) según la ecuación:

$$v = \mu V$$

En la región SCLC de semiconductores, se aplica la ecuación de Mott-Gurney<sup>140</sup>:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3}$$

donde J es la densidad de corriente medida en amperios,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $\varepsilon_r$  es la constante dieléctrica del material, V el voltaje aplicado y d el espesor del semiconductor.

Considerando la energía del orbital HOMO presentado por este material, la técnica SCLC resulta adecuada ya que está por debajo de la energía de trabajo del cátodo de oro, que tiene una función de trabajo de 5.1 eV. El contacto entre el material semiconductor o transportador de carga y el cátodo debe cumplir esa condición para que se establezca un contacto óhmico entre la muestra y los electrodos de Au e ITO (**figura 2.61**). Además, la técnica de SCLC, junto con la de tiempo de vuelo (ToF) y el cálculo del potencial de ionización (IP), es la más adecuada para la medición del transporte de huecos en films en la dirección perpendicular a la muestra.



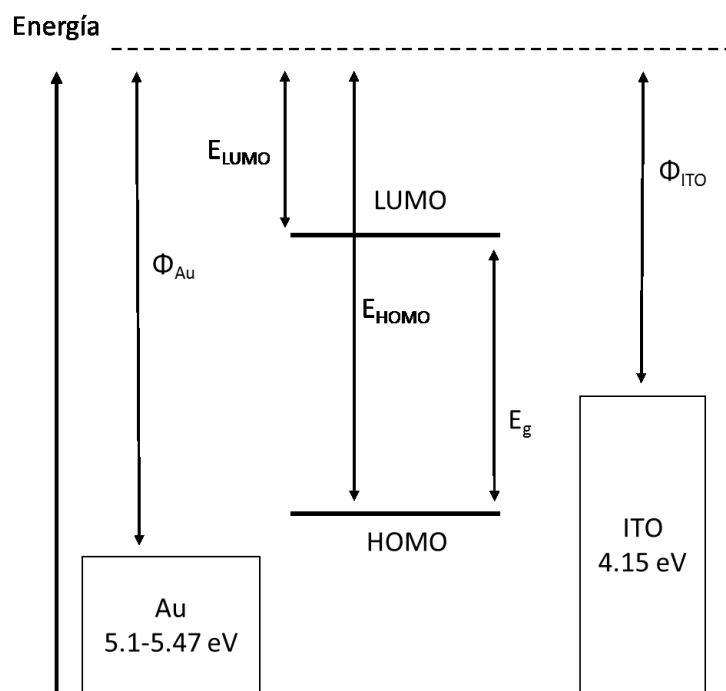
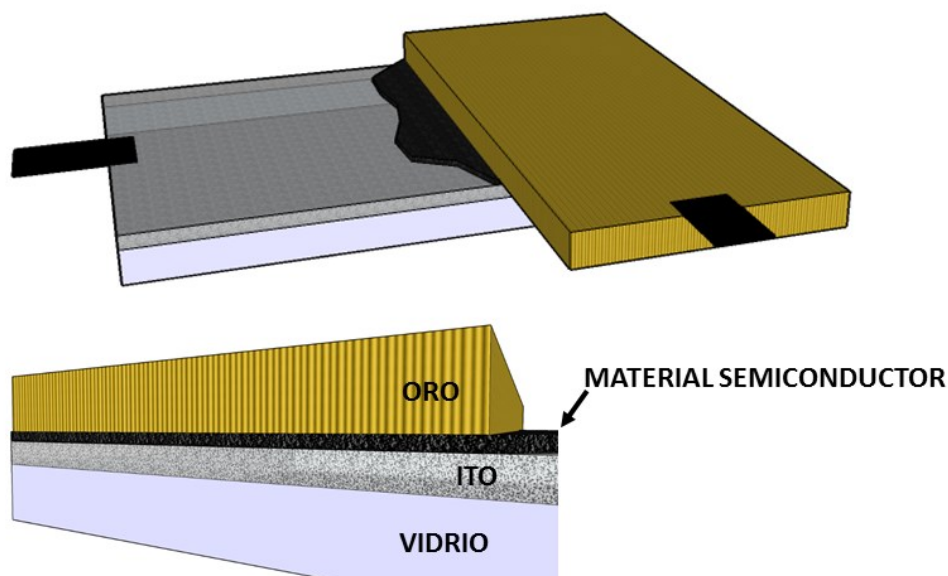


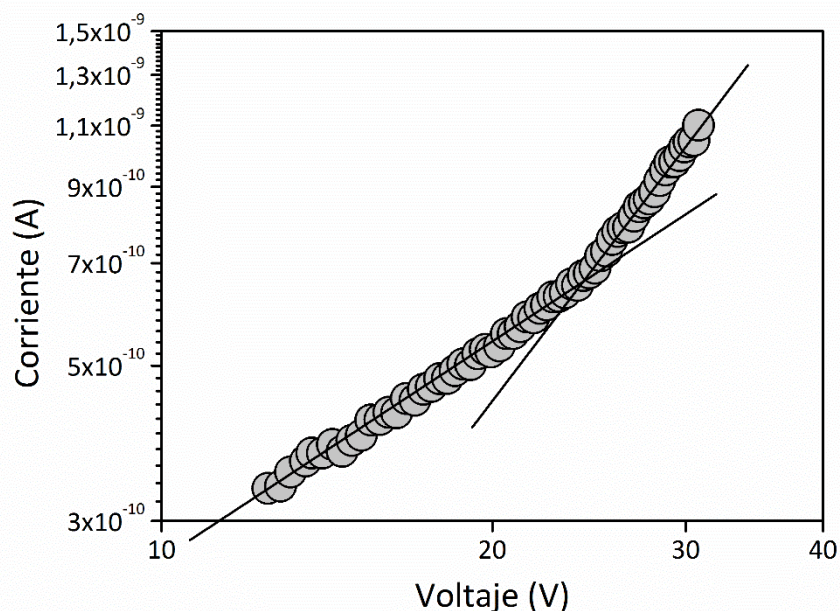
Figura 2.61. Esquema de los niveles energéticos presentes en la técnica SCLC.

Para la realización de las medidas se han preparado dispositivos (**figura 2.62**) con un espesor de 6 micras. Estas celdas se preparan pegando perpendicularmente dos sustratos de vidrio conductores, uno de ellos con un patrón de bandas de ITO y el segundo con franjas de Au. Las franjas de ITO se consiguen a partir de una superficie de vidrio sobre la que se deposita una capa de ITO de 110 nm homogéneamente mediante un proceso fotolitográfico, mientras que las franjas de Au se consiguen por evaporación a alto vacío utilizando una máscara. El grosor de las celdas se controla mediante espaciadores y se mide mediante métodos interferométricos. En las celdas preparadas, al estar las franjas de ambos materiales conductores cruzadas, se obtienen zonas de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$  en las que éstos se solapan. El llenado de las celdas se lleva a cabo por capilaridad calentando el material hasta una temperatura ligeramente superior a la temperatura de aclaramiento, dejando que este material fluya al interior de la celda, y posteriormente enfriando lentamente hasta temperatura ambiente.



**Figura 2.62.** Esquema del dispositivo preparado para la medida del transporte de carga por la técnica SCLC.

Los valores de intensidad de corriente obtenidos para el compuesto **Cbz $\theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)** al realizar un barrido de potencial entre 10 y 30 voltios se representan en la **figura 2.63**.



**Figura 2.63.** Curva típica corriente-voltaje obtenida para el compuesto **Cbz $\theta$ G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)** a temperatura ambiente. Las líneas rectas representan el comportamiento óhmico y SCLC idealizados, respectivamente.

Como se puede observar, la gráfica presenta dos regiones diferenciadas. En la primera región lineal, a bajo voltaje, el semiconductor tiene un comportamiento

óhmico y por tanto el material se comporta como un conductor mostrando una resistencia definida por los defectos de nivel profundo que actúan como trampas de huecos. Cuando se sobrepasa un determinado exceso de voltaje aplicado, se observa una región en la que la gráfica I-V se comporta de manera cuadrática, lo que está ligado a un fenómeno de corriente limitada por el espacio-carga. Es esta región donde se aplica la teoría de Mott-Gurney, según la cual las cargas inyectadas desde el oro quedan atrapadas en trampas dentro del material. Cuando estas trampas se llenan, se alcanza el límite de llenado (TFL, *trap-filled limit* por sus siglas en inglés). Entonces el voltaje aplicado sobrepasa el voltaje en contra, generado por el llenado de las trampas, y la corriente aumenta verticalmente. A partir de la ecuación de Mott-Gurney se ha determinado la movilidad de carga del material ( $\mu$ ), resultando ser de  $\pm 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

El valor de movilidad de cargas obtenido para este compuesto es relativamente bajo en comparación con los obtenidos para otros compuestos basados en carbazol<sup>141-144</sup>. Hay que tener en cuenta, no obstante, que el porcentaje en peso relativo de los grupos carbazol en la macromolécula es solo de un 3.9 %. Además, la conductividad en cristales líquidos se ve favorecida cuando las zonas electroactivas se encuentran ordenadas macroscópicamente dentro del empaquetamiento mesomorfo<sup>68,69,145</sup>. En este caso, no ha sido posible la obtención de un monodominio homeótropo con las columnas orientadas perpendicularmente a la superficie del electrodo de oro y la existencia de diferentes dominios columnares no alineados crea un gran número de defectos y, por tanto, de trampas de carga en las cuales el material se comporta como aislante. Por último, la presencia de unidades mesógenas con tres cadenas alquílicas favorece la libertad conformacional de las moléculas dando lugar a defectos en el empaquetamiento columnar, lo que provoca una disminución de la eficiencia del transporte de cargas<sup>146</sup>.

### 2.3.4 Organogeles físicos

#### 2.3.4.1 Estudios de gelificación

Dada la estructura química de los compuestos preparados en los apartados anteriores, es de esperar que, en presencia de disolventes adecuados, den lugar a materiales en fase gel debido a la formación de agregados de tipo supramolecular. Así, estas moléculas poseen partes rígidas y/o aromáticas capaces de interactuar entre ellas a través de fuerzas de tipo dipolo-dipolo o interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Además, la presencia de largas cadenas alquílicas terminales favorece la solubilidad de estas moléculas en disolventes orgánicos, a la vez que permite la interacción intermolecular con otras moléculas de compuesto o moléculas de disolvente por fuerzas de van der Waals. Por último, cabe destacar la capacidad gelificante que introduce la matriz dendrítica, tanto la debida al efecto dendrítico como la debida a la presencia de varios enlaces éster.

Los compuestos susceptibles de ser utilizados como gelificantes ya se han descrito en secciones anteriores (**subapartados 2.3.1.1 y 2.3.3.1**). En un inicio se realizó un “screening” para comprobar si existía alguna característica estructural que favoreciera la formación de los agregados en disolución. Estos ensayos iniciales mostraron que solamente los dendrones mesógenos y codendrimeros con una cadena alquílica terminal por unidad mesógena son capaces de autoensamblarse atrapando disolventes orgánicos poco polares. Ningún derivado de carbazol que no incluyera un dendrón mesógeno da lugar a agregados en forma de gel en ningún tipo de disolvente. De entre los compuestos que incluyen un dendrón mesógeno de segunda generación, los compuestos en los que las unidades mesógenas se unen directamente al dendrón y los que utilizan espaciador de cinco grupos metileno son los únicos que dan lugar a organogeles. Sin embargo, las unidades mesógenas de las que se derivan estos dendrones no forman tampoco organogeles, por lo que se puede pensar que el efecto dendrítico juega un papel determinante en el autoensamblado que da lugar a las fases gel.

Para evaluar la capacidad gelificante de las unidades mesógenas, dendrones mesógenos y codendrimeros de bloque con las características estructurales comentadas, se han preparado mezclas con disolventes de diferente polaridad (agua, etanol, diclorometano, 1-octanol, dodecano, tolueno, ciclohexano, hexano) a una concentración del 2.5 % m/m del gelificante correspondiente. Los resultados obtenidos se muestran en la **tabla 2.12**.

Para ello, en un vial de aproximadamente 0.6 cm de diámetro interno previamente tarado se pesan las cantidades calculadas y se añade el disolvente necesario para alcanzar la concentración buscada. Con el vial tapado, se calienta hasta una temperatura cercana a la de ebullición, sin alcanzarla, o hasta que se observa la total disolución del gelificante. Si el gelificante no se disuelve en caliente se muestra como *insoluble*. Si se observa la total disolución se deja enfriar hasta temperatura ambiente tras lo cual se monitoriza la formación o no del gel por el método de “inversión del vial”<sup>147</sup> durante un periodo de 48 horas (**figura 2.64**). La tendencia a la gelificación es variable, habiéndose observado que algunos compuestos gelifican en cuestión de minutos, mientras que otros necesitan entre 24 y 48 horas para adquirir las propiedades de no fluidez características del gel. Los geles formados son en su mayor parte translúcidos, aunque a determinadas concentraciones y para ciertas moléculas gelificantes se han observado geles transparentes. Así, para un mismo gelificante, **BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4** por ejemplo, se han observado geles translúcidos en 1-octanol, dodecano y ciclohexano a una concentración superior al 2 % m/m, mientras que para concentraciones inferiores en ciclohexano se obtienen geles transparentes. Este comportamiento se puede explicar por una mayor compatibilidad gelificante-disolvente a menores concentraciones y disolventes menos polares.



**Figura 2.64.** Organogeles de **BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4** en ciclohexano al 1 % m/m (translúcido) y 0.5 % m/m (transparente).

Tabla 2.12. Pruebas de formación de geles al 2.5 % m/m.

Compuesto	Hexano	Hexano/Diclorometano (7.5/1 v/v)	Ciclohexano	Tolueno	Dodecano	1-Octanol	Diclorometano	Etanol	Agua
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)</b>	I	G	G	S	G	G	S	P	NS
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (12a)</b>	P	P	P	S	S	S	S	P	NS
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (12a')</b>	S	S	PG	S	S	S	S	P	NS
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (12b)</b>	S	S	P	S	S	S	S	P	NS
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (12c)</b>	S	S	S	S	S	S	S	P	NS
<b>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)</b>	I	G	P	S	G	G	S	P	NS
<b>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (13a)</b>	I	G	G	S	PG	G	S	P	NS
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)</b>	I	G	G	S	P	PG	S	P	NS
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')</b>	I	P	P	S	P	P	S	P	NS
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	I	G	G	S	G	G	S	P	NS
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	I	P	G	S	P	PG	S	P	NS
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (34a)</b>	I	G	G	S	P	PG	S	P	NS
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)</b>	I	G	G	S	P	P	S	P	NS

I = insoluble, P = precipita, S = soluble, G = gel, PG = parcialmente gel (se observa la formación de agregados translúcidos pero fluye al invertir el vial), NS = no soluble.

La utilización de otros disolventes apolares o poco polares, además de ciclohexano, también permite la formación de geles supramoleculares a concentraciones relativamente bajas. Así, con 1-octanol y dodecano se obtienen geles en concentraciones de hasta 0.25 y 0.5 % m/m, respectivamente, utilizando los dendrones mesógenos **BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)**, **G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)**, **G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (13a)** y **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** como gelificantes. Ya que el ciclohexano es un disolvente más accesible con alta pureza y además se puede disponer de él en su forma totalmente deuterada, se ha elegido como disolvente más representativo de cara a futuros estudios. Curiosamente **G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)** solo gelifica en disolventes más polares que ciclohexano. Esto podría deberse a que se trata de un dendrón más polar debido al grupo carboxilo y a que la relación aromática/alquílica es mayor que en el resto de compuestos, lo que favorece fenómenos de cristalización o precipitación en disolventes menos polares.

En los experimentos en los que se observa gelificación con la primera concentración ensayada, 2.5 % m/m, se prueba con sucesivas diluciones (1, 0.5, 0.25, y 0.15 % m/m) hasta encontrar la concentración mínima de gelificación (CMG). En concreto, las CMGs medidas se encuentran entre el 0.15 y 0.5 % m/m, lo que supone concentraciones entre el 0.4 y 1.5 mM. Estos valores son relativamente bajos para moléculas de bajo peso molecular. Sin embargo, en el caso de los dendrímeros, el efecto dendrítico juega un papel crucial a la hora de reducir los grados de libertad de las unidades mesógenas, lo que favorece la interacción entre éstas.

En todos los casos se trata de organogeles termorreversibles, ya que al calentar por encima de una determinada temperatura el estado gel se revierte y se recupera el estado sol. Para determinar la estabilidad termodinámica, se ha llevado a cabo la determinación de la temperatura de transición gel-sol ( $T_{gel}$ ) (**tabla 2.13**). Para ello se han calentado los geles formados en un “block heater”, considerando  $T_{gel}$  como la temperatura a la cual el gel empieza a fluir cuando se voltea el vial (**figura 2.65**).



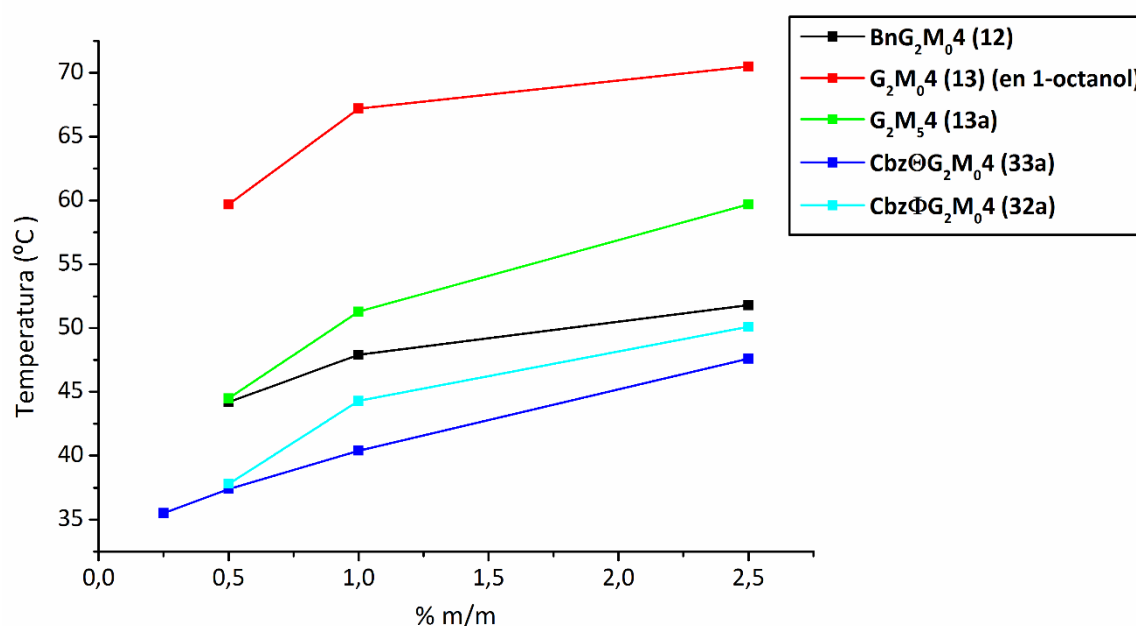
**Figura 2.65.** Formación de un gel termorreversible.

**Tabla 2.13.** Estudio de gelificación en ciclohexano de los compuestos gelificantes seleccionados.

Compuesto	2.5 % m/m	1 % m/m	0.5 % m/m	0.25 % m/m	0.15 % m/m
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)</b>	G (51.8)	G (47.9)	G (44.5)	PG	-
<b>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4<sup>[a]</sup> (13)</b>	G (70.5)	G (67.2)	G (59.7)	PG	PG
<b>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (13a)</b>	G (59.7)	G (51.3)	G (44.5)	PG	-
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)</b>	G (50.1)	G (42.3)	G (37.8)	PG	PG
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)</b>	G (47.6)	G (40.4)	G (37.4)	G (35.5)	PG
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')</b>	G (44.4)	G (42.3)	-	-	-
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (34a)</b>	G (54.1)	G (39.2)	PG	-	-
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)</b>	G (44.8)	G (38.0)	PG	-	-

[a] Estudio realizado en 1-octanol. Entre paréntesis se muestran las  $T_{gel}$  en °C determinadas mediante el método de inversión de vial calentando en "block heater".

Un estudio pormenorizado de la evolución de la  $T_{gel}$  con la concentración muestra que dicha temperatura disminuye al disminuir la concentración del gel de una forma aproximadamente lineal, tal y como se representa en la **figura 2.66**. Este hecho pone de manifiesto que la formación de los geles termorreversibles responde a un proceso controlado termodinámicamente.

**Figura 2.66.** Variación de la  $T_{gel}$  con la concentración del gelificante en ciclohexano (1-octanol para G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)).



Así mismo, la inclusión de uno o dos grupos carbazol en la molécula dendrítica da lugar a la disminución de  $T_{gel}$ . Este comportamiento, análogo al observado en las temperaturas de aclaramiento de las mesofases de los compuestos puros, indica que las interacciones que dan lugar al autoensamblado en fase gel son de similar naturaleza a las encontradas en mesofase. La introducción del carbazol supone pues una influencia negativa por su tendencia a interactuar con otros grupos aromáticos y así ejercer un efecto estérico que dificulta la formación de la red supramolecular.

### 2.3.4.2 Estudios sobre la agregación supramolecular

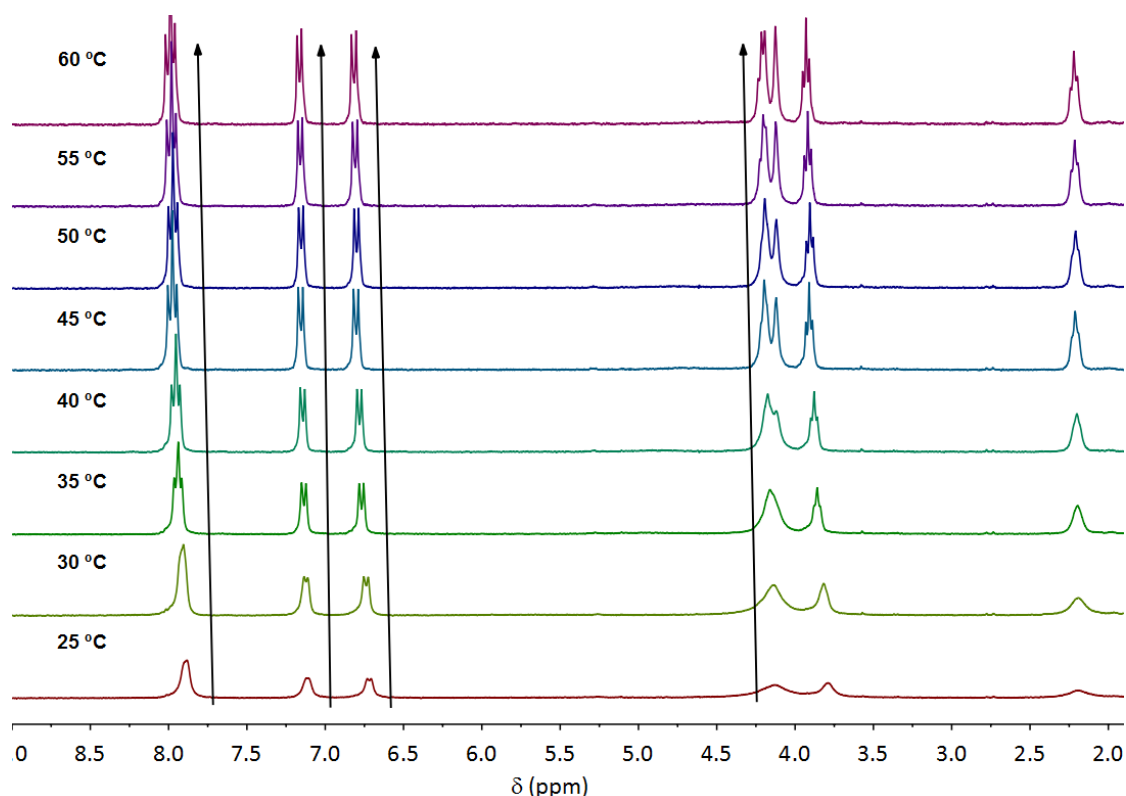
Con el fin de obtener un mayor conocimiento acerca de las fuerzas dominantes en la agregación supramolecular en presencia de disolvente, se han llevado a cabo experimentos de  $^1H$  RMN, infrarrojo, absorción UV-Vis y emisión de fluorescencia.

La RMN permite estudiar a fondo la formación de interacciones supramoleculares a partir de los desplazamientos observados cuando se realizan experimentos variando un determinado parámetro, que puede ser la temperatura (TV-RMN) o la concentración (CV-RMN).

Los experimentos de RMN de geles dan lugar, habitualmente, a espectros que presentan señales muy anchas que en algunos casos llegan a desaparecer<sup>148</sup>. El hecho de que, a temperatura ambiente, en los geles estudiados se observen señales de resonancia indica que en el estado autoensamblado queda algún tipo de movilidad remanente y por tanto cierto desorden de largo alcance<sup>149</sup>. Este fenómeno indica que las interacciones intermoleculares dan lugar a la formación de una red supramolecular extendida en la que todavía quedan algunas moléculas o pequeños agregados aislados en disolución. Los espectros tomados en muestras en estado gel muestran únicamente las moléculas que permanecen en disolución.

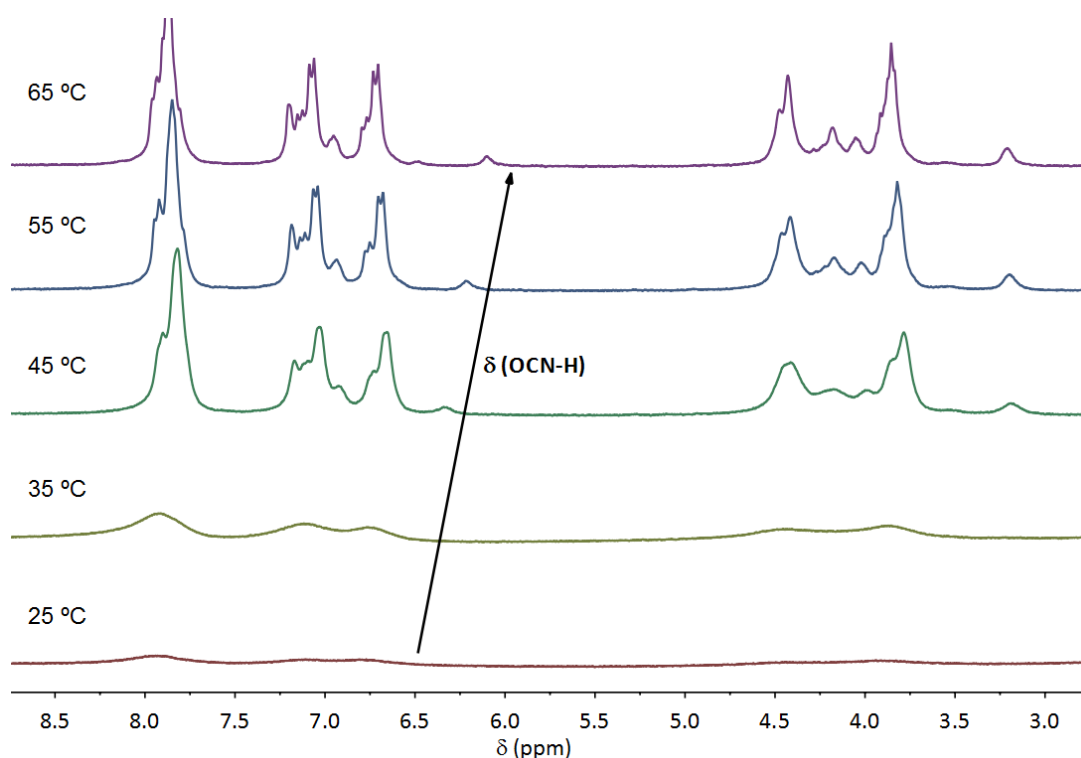
Así, al aumentar la temperatura gradualmente (TV-RMN) se observa un desplazamiento de determinadas señales (**figura 2.67**), además de un aumento de la resolución provocado por el paso a estado sol. En el caso del dendrón mesógeno **BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (12)**, se observa cómo las señales correspondientes a los protones aromáticos se desplazan a campos más bajos, lo mismo que sucede con las señales de los grupos metileno adyacentes a la parte rígida de la unidad mesógena. Estos fenómenos son consecuencia directa de las interacciones que tienen lugar en el estado gel. En el primer caso, la formación de interacciones por apilamiento  $\pi$ - $\pi$  dan lugar a un mayor apantallamiento de los protones aromáticos, produciendo así

un desplazamiento a menores valores de desplazamiento químico de las señales de resonancia con la disminución de la temperatura<sup>150</sup>.



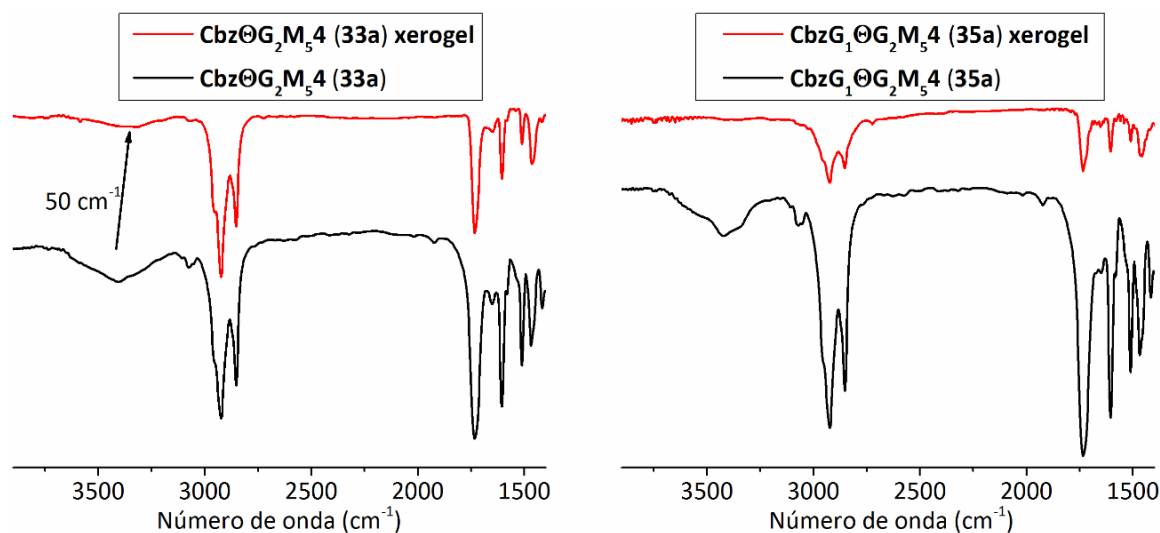
**Figura 2.67.** Espectros de TV-RMN del compuesto **G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (13a)** en ciclohexano-D12. Las flechas indican el progresivo desplazamiento de las señales mencionadas con la temperatura.

En el caso de los organogeles de los compuestos con un grupo carbazol y un puente alifático (**CbzθG<sub>2</sub>M<sub>n</sub>4**), la mayor variación con el incremento de la temperatura se encuentra para el protón del grupo amida (0.15 ppm), lo que se explica por la ruptura de los enlaces de hidrógeno con el aumento de temperatura (**figura 2.68**). Así en estos compuestos, y ya que los protones aromáticos apenas sufren variaciones, la principal interacción supramolecular son los enlaces de hidrógeno entre los grupos amida de dendrímeros próximos. Esta diferencia entre dendrones mesógenos o codendrímeros se puede explicar por el hecho de que las interacciones por enlace de hidrógeno, al ser más fuertes, dirigen el autoensamblado supramolecular minimizando las interacciones por apilamiento  $\pi$ - $\pi$  de las partes rígidas de las unidades mesógenas.



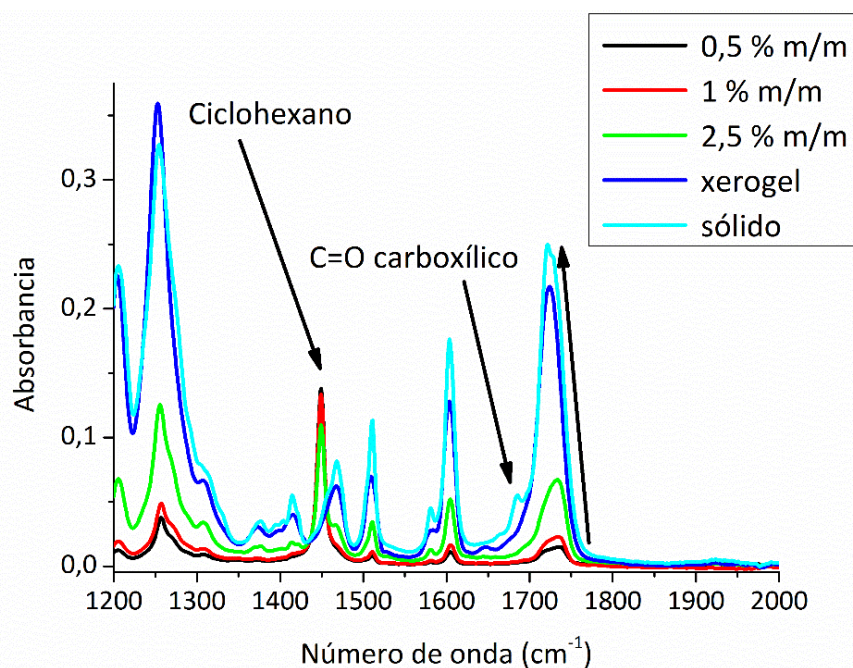
**Figura 2.68.** Espectros de TV-RMN del codendrímico **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** en ciclohexano- $d_{12}$ . Las flechas indican el progresivo desplazamiento de la señal del protón del grupo amida con la temperatura.

Con el fin de profundizar en el estudio de la formación de los autoensamblados supramoleculares, se han llevado a cabo experimentos de FT-IR sobre los xerogeles. Para ello, se deposita cierta cantidad del gel correspondiente sobre una pastilla de NaCl y se forma el xerogel por evaporación del disolvente. La comparación del espectro del xerogel con los de los correspondientes sólidos, permite obtener cierta información sobre qué tipo de interacciones dan lugar al autoensamblado. Debido a la mayor visibilidad de los enlaces N-H en el espectro FT-IR, la comparación se ha llevado a cabo con los compuestos **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** y **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** (figura 2.69). Para estos compuestos la banda ancha correspondiente al protón móvil de la amida aparece a menor número de ondas en el caso de **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** (3408 frente a 3555  $\text{cm}^{-1}$ ), y se ensancha.



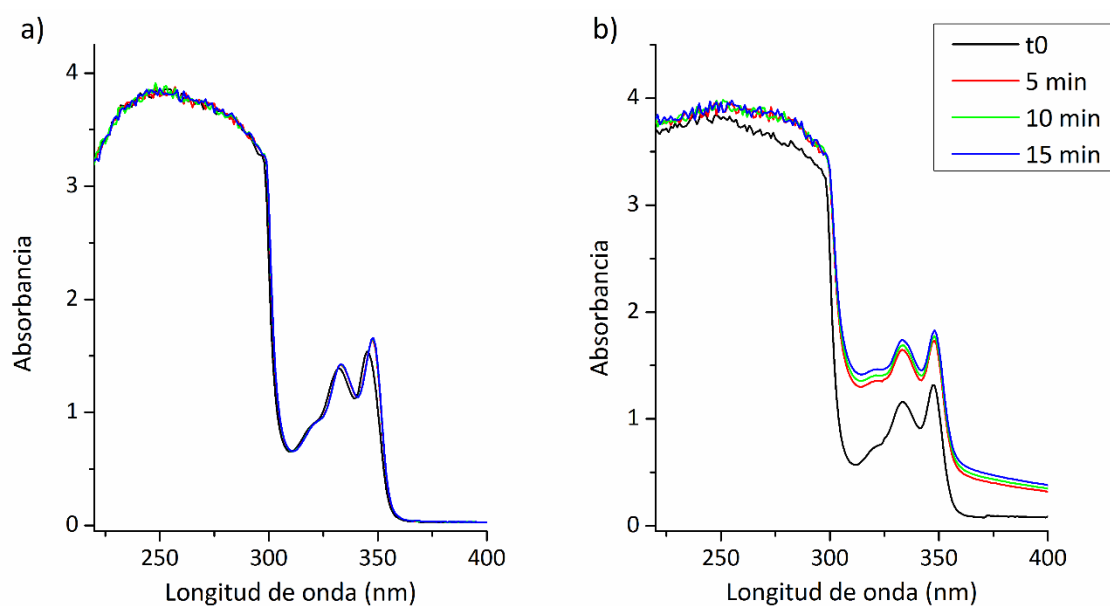
**Figura 2.69.** Espectros FT-IR de los codendrimeros en estado cristalino y xerogel.

En los experimentos de infrarrojo a concentración variable ((CV)FT-IR) (**figura 2.70**), se observa un ligero desplazamiento ( $14\text{ cm}^{-1}$ ) de las bandas del grupo carbonilo a menor número de onda cuando aumenta la concentración. Además, en los dendrones mesógenos con un grupo carboxílico en el punto focal se observa cómo la banda correspondiente a este carbonilo a  $1686\text{ cm}^{-1}$  desaparece y por tanto se supone incluida dentro de la banda más ancha de los carbonilos de los ésteres. Esto estaría de acuerdo con la influencia que tienen los grupos carboxílicos del dendrón a la hora de establecer interacciones supramoleculares, ya que la formación de enlaces de hidrógeno entre estos haría desplazarse la banda de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  hacia números de onda mayores. Estas interacciones se mantienen en el xerogel, por lo que se puede esperar que estos autoensamblados mantengan la misma estructura que el gel, y por tanto, se pueda estudiar la morfología de los agregados.



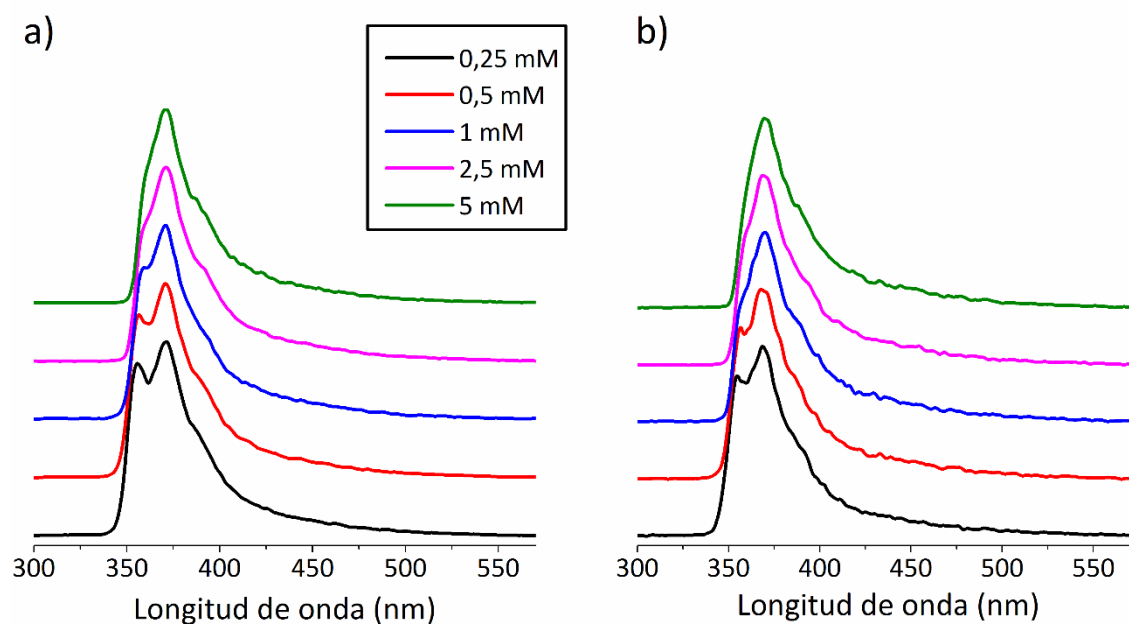
**Figura 2.70.** (CV)FT-IR del compuesto **G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)** a diferentes concentraciones de gel y comparación con el espectro en xerogel y sólido.

Debido a que la formación de los geles tiene lugar a concentraciones relativamente altas para ciertas técnicas espectroscópicas, los estudios de estos sistemas por espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia se han visto limitados en función de la intensidad de las señales obtenidas a concentraciones por encima de la CMG. Así, para observar la influencia de la concentración en la agregación, se han llevado a cabo medidas espectroscópicas a diferentes concentraciones y a diferentes tiempos. Para ello, una disolución de concentración determinada (inferior a la CMG) se calienta ligeramente por debajo de la temperatura de ebullición del ciclohexano e inmediatamente se introduce en el espectrofotómetro. En la **figura 2.71** se muestran los espectros obtenidos para los compuestos **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** y **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** en función del tiempo transcurrido desde el calentamiento, en el que se supone se han destruido todos los agregados existentes. Como se puede observar, un aumento de la concentración da lugar a la saturación de las señales por debajo de 300 nm, incluso sin haber alcanzado la CMG. En cuanto a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  del carbazol que aparecen originalmente a 332 y 345 nm, se observa un ligero incremento de la intensidad y desplazamiento hacia el rojo (en 1 y 3 nm, respectivamente). Esto indica que, a pesar de utilizar concentraciones por debajo de la CMG, la formación de agregados tiene lugar. En ambos casos, la intensidad de las bandas aumenta hasta los 5-10 minutos después de calentar, tras los cuales parece que el proceso de autoensamblado alcanza el equilibrio.



**Figura 2.71.** Espectros de UV-Vis dependiente del tiempo en estado parcialmente gelificado de los compuestos **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**, 1 mM (0.03 % m/m aprox.) en ciclohexano (a), y **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)**, 5 mM (0.15 % m/m aprox.) en ciclohexano (b).

Para registrar los espectros de emisión de fluorescencia se ha seguido el mismo procedimiento que en absorción, calentando antes de realizar la medida. En este caso se observan dos patrones bien distintos. En los espectros a baja concentración se observa una banda estrecha, característica del carbazol, con dos máximos a 357 y 369 nm para **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** y **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** (figura 2.72), y 349 y 364 para **CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)**.

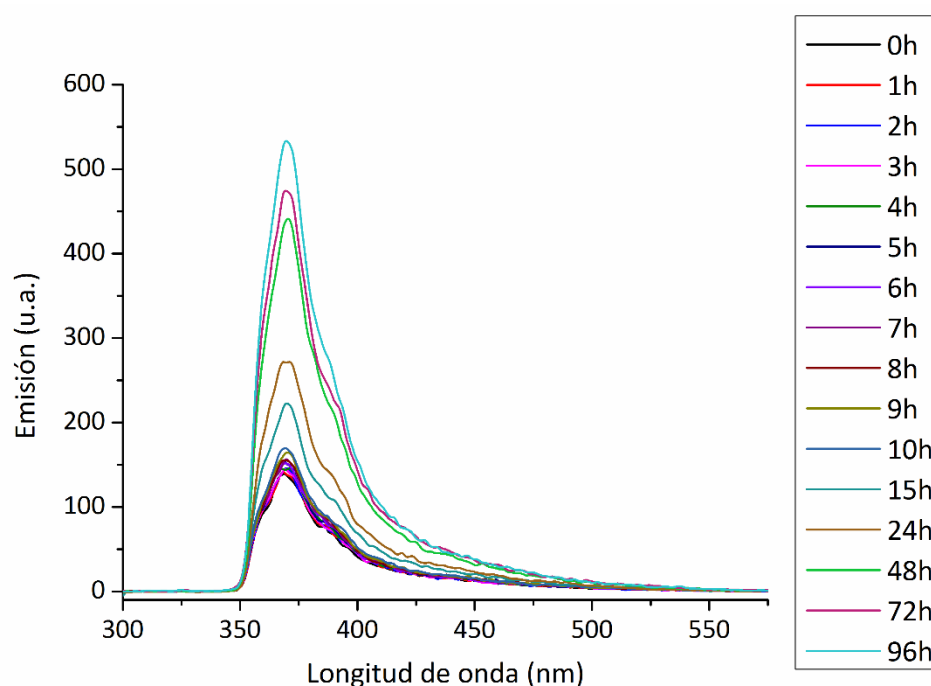


**Figura 2.72.** Espectros de emisión de fluorescencia en ciclohexano para los compuestos: a) **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**, y b) **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** tomados a los 20 minutos de calentar la disolución.

A concentraciones próximas a la CMG, 5 mM (0.17 % m/m aprox.), se observa cómo la primera banda desaparece, observándose una sola banda con máximo a 371 nm (ligero desplazamiento batocrómico). La desaparición de la primera banda de emisión se debe a la formación de agregados supramoleculares, lo que favorece los procesos de desactivación no radiativos dentro del estado singlete, dando lugar a la desaparición de las bandas más energéticas y provocando por lo general un desplazamiento batocrómico de las bandas.

Además se aprecia un claro aumento de la intensidad con el paso del tiempo (**figura 2.73**), que podría ser atribuible a dos razones:

1. En primer lugar, a una disminución de las desactivaciones no radiativas al recuperar la temperatura ambiente en la disolución. Sin embargo, y dado que tras una hora a temperatura ambiente (25 °C) el efecto sigue progresando, se puede descartar esta razón.



**Figura 2.73.** Espectros de fluorescencia del compuesto **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** en ciclohexano 5 mM.

2. En segundo lugar, se ha descrito el efecto del aumento de la emisión inducido por la agregación<sup>151-153</sup> (AIEE), en contraposición a la desactivación de la emisión provocada por la agregación (ACQ), según el cual se produce un aumento de la emisión debido a la agregación molecular en luminóforos no planos y con pobres emisiones en disolución. Este efecto relativamente común en derivados de carbazol<sup>154-156</sup>, también ha sido descrito para otros organogeles<sup>157</sup>, aunque solo existe un caso descrito de organogeles con

carbazol<sup>111</sup>. En este caso particular, en el que la parte mesógena es la responsable de las interacciones cooperativas que dan lugar a la estructura del gel, el carbazol tenderá a adoptar una disposición espacial adecuada que le permita agregarse con otros grupos carbazol. Esto puede suponer una extensión efectiva de la conjugación y por tanto un desplazamiento batocrómico de la banda de emisión, así como un aumento de la intensidad de fluorescencia en el gel respecto del sol.

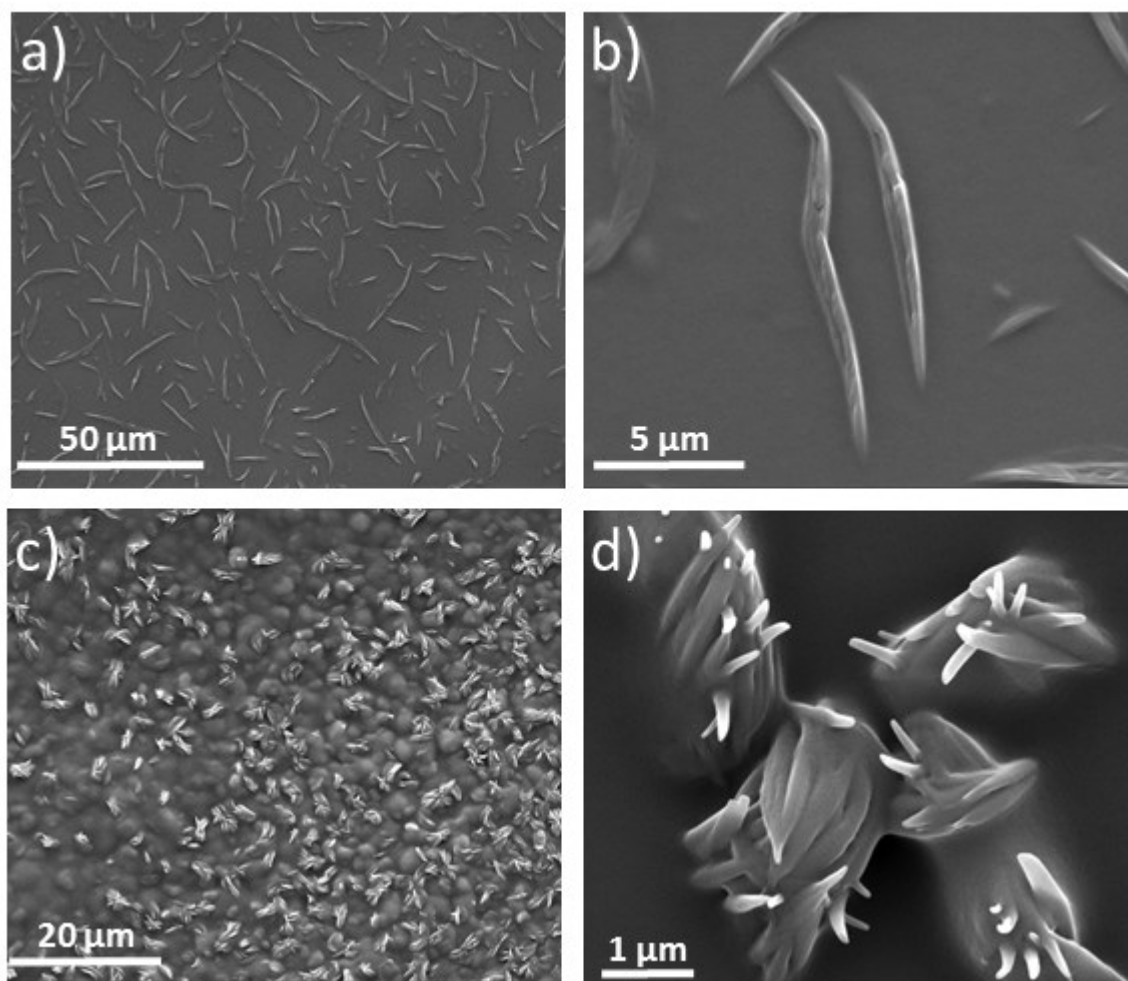
En este caso, y tal y como se había observado previamente, la formación del gel es un proceso lento que suele tardar 24-48 horas, lo que coincide con lo observado experimentalmente, ya que el mayor aumento de fluorescencia se da en ese intervalo de tiempo.

### 2.3.4.3 Estudios morfológicos de los organogeles

El estudio de la morfología de los organogeles se ha llevado a cabo mediante técnicas de microscopía electrónica. En primer lugar se estudiaron geles de diferente concentración y disolvente por microscopía electrónica de barrido (SEM). Debido a que este equipo trabaja a alto vacío se hace necesario el estudio de los xerogeles. Para ello se deposita el gel a temperatura ambiente sobre un vidrio limpio. Posteriormente se evapora el disolvente a temperatura ambiente y vacío durante al menos 12 horas, para obtener el xerogel, antes de recubrirlo con una capa de platino.

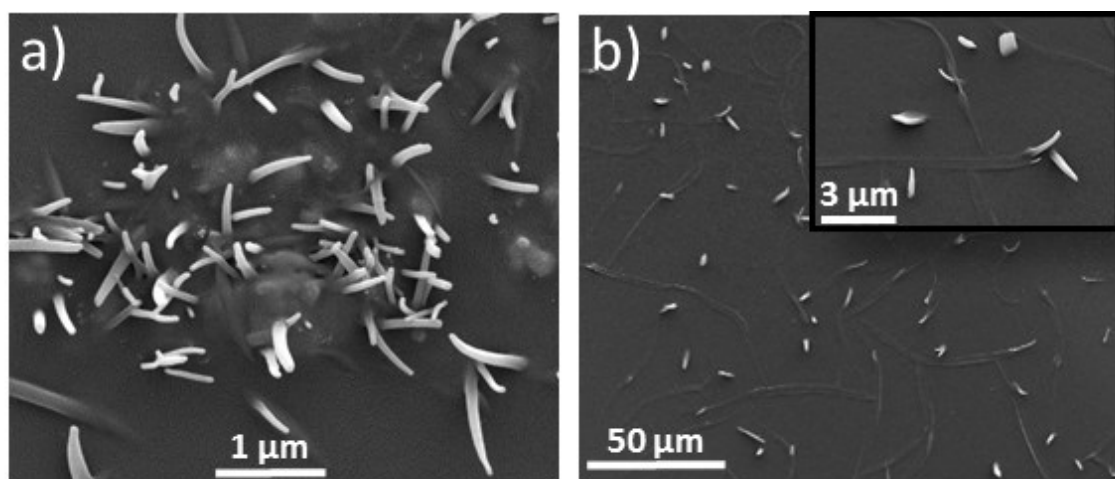
Los dendrones **BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)** y **G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (13a)** no dieron lugar a estructuras definidas, mientras que sí se pudo obtener imágenes con información del compuesto **G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)**. En las imágenes obtenidas (**figura 2.74**) se observan fibras de entre 5 y 10 micras de longitud y 140-270 nm de grosor que dan lugar a hebras o cintas, de una anchura entre 500 y 800 nm, por agrupación de varias fibras (generalmente entre 5 y 10) en las que todas ellas se encuentran parcialmente alineadas en torno al eje largo. A pesar de esto, no se han podido obtener imágenes en las que solo se vean fibras formando una malla tridimensional, sino que estas parecen salir de una capa de material más compacto, lo que se puede deber a que la evaporación del ciclohexano provoca el colapso de la estructura tridimensional que, una vez que se recubre con platino, produce una apariencia de masa de material compacta. En función de si se han tomado imágenes del borde de la gota depositada o del interior de ésta, se obtienen patrones en los que las fibras se encuentran más dispersas o agrupadas en haces.





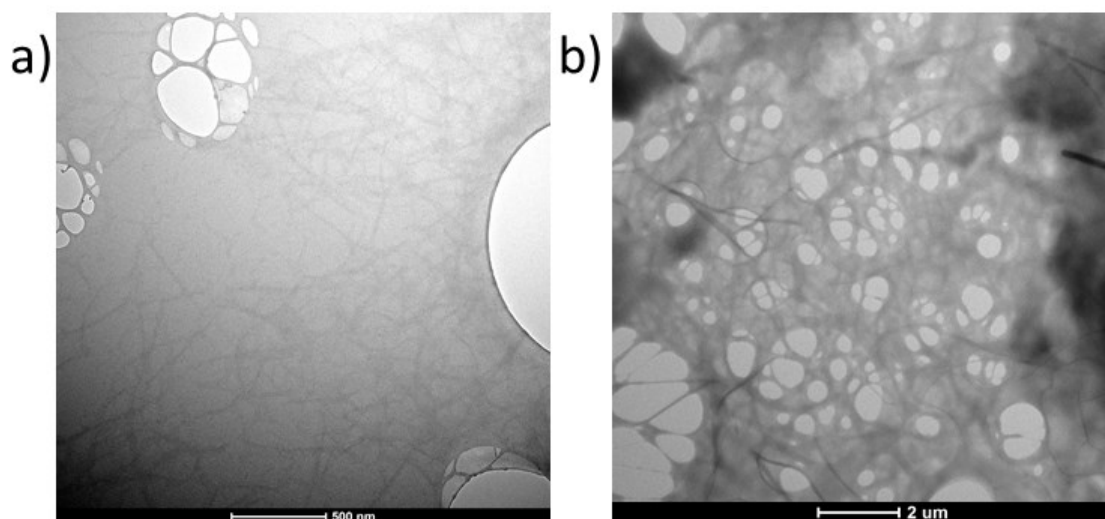
**Figura 2.74.** Imágenes de SEM obtenidas para el dendrón  $G_2M_04$ : parte interna de la gota (a) y (b), y parte externa de la gota (c) y (d).

En cuanto a los codendrimeros, se han estudiado con éxito los organogeles formados por  $Cbz\Phi G_2M_04$  (**32a**) y  $Cbz\Theta G_2M_04$  (**33a**). Para ambos se observan fibras de similares características a las descritas para los dendrones mesógenos (**figura 2.75**). En este caso, las fibras obtenidas son ligeramente más delgadas, observándose además una distribución de tamaños más estrecha entre 70 y 100 nm. Además, aunque también se han encontrado agrupaciones de 5 a 10 fibras, su tendencia a agregarse parece ser menor. En el caso de  $Cbz\Theta G_2M_04$  (**33a**), se han encontrado cintas de 180-190 nm de grosor y aproximadamente 1 μm de ancho que se asume están formadas por la unión de varias fibras de las antes citadas. En este caso, la unión entre fibras es más regular que en el caso de los dendrones o de  $Cbz\Phi G_2M_04$  (**32a**) que mostraba haces de fibras.



**Figura 2.75.** Imágenes de SEM obtenidas para el codendrimer **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**: parte interna de la gota (a), y parte externa de la gota (b).

Para estudiar las muestras por TEM se prepararon disoluciones de los compuestos seleccionados al 0.1 % m/m aproximadamente. Tras dejar enfriar durante 30 minutos, una gota de la disolución correspondiente se depositó sobre una rejilla de malla de cobre con un recubrimiento de carbono perforado. Tras evaporar a temperatura ambiente, las muestras se tiñeron con disolución acuosa de acetato de uranilo (1 % m/m) y se dejaron secar nuevamente. En la **figura 2.76** se muestran algunas de las imágenes obtenidas para los dendrones mesógenos.



**Figura 2.76.** Imágenes de TEM de los dendrones mesógenos: a) **BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)**, y b) **G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)**.

En determinadas zonas de la rejilla se observan estructuras fibrilares interconectadas. El tamaño de estas fibras no varía sustancialmente de un compuesto a otro, siendo estas de  $23 \pm 2$  nm (**figura 2.76a**). Además, para el

compuesto  $G_2M_04$  (13) se observan agregados de mayor tamaño con forma de cinta. Estas cintas se forman a partir de la unión de varias fibras de las anteriormente comentadas y tienen una anchura de entre 65 nm y 130 nm (figura 2.76b). Así, las cintas de menor grosor estarían formadas por la unión de al menos tres fibras, mientras que las de mayor anchura lo estarían por hasta seis. En ningún caso se han observado cintas de mayor tamaño. La agregación de estas fibras da lugar a una malla tridimensional densa.

Los codendrimeros dan lugar a agregados muy similares a los encontrados para los dendrones, y en ellos se observa una estructura fibrilar que genera un material poroso por agregación de estas fibrillas, primero en cintas y finalmente en un material más compacto (figura 2.77).

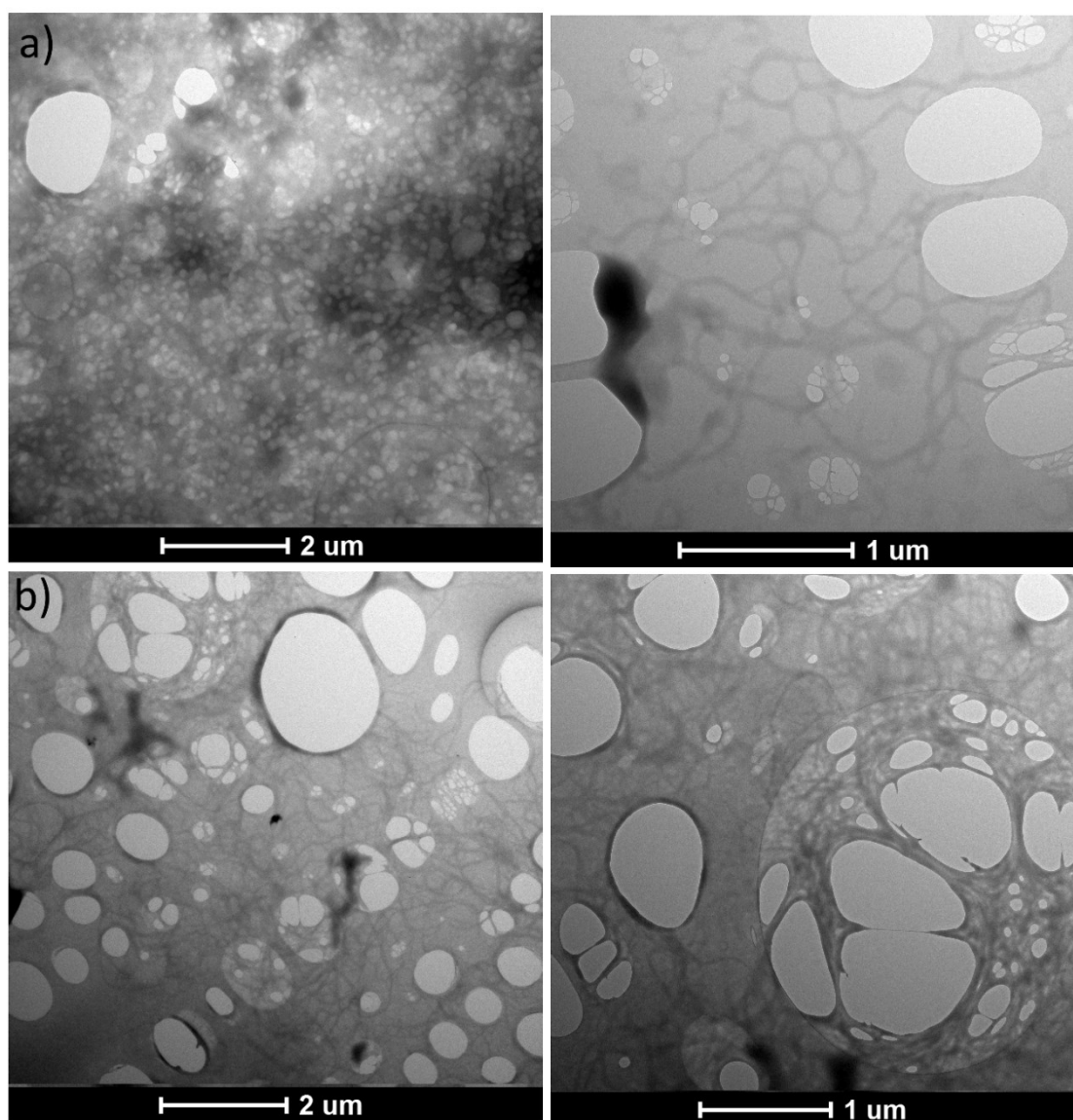


Figura 2.77. Imágenes de TEM de los codendrimeros:  $CbzG_1\Phi G_2M_04$  (34a) y  $CbzG_1\Theta G_2M_04$  (35a).

Finalmente se han llevado a cabo estudios de difracción de rayos X tanto de los organogeles a altas concentraciones como de los xerogeles originados por estos. Estos estudios han permitido determinar el empaquetamiento supramolecular que tiene lugar en los sistemas en estado gel. Para llevar a cabo estos experimentos se han preparado los geles en un vial y posteriormente se han introducido en un capilar de vidrio Lindermann de 0.9 mm de diámetro interno que se ha sellado. Dada la alta volatilidad del ciclohexano, los experimentos se han llevado a cabo a presión atmosférica y tiempos de experimento cortos para evitar la evaporación del disolvente en caso de que el sellado del capilar no fuera total. Así, se ha podido determinar que las moléculas adoptan un empaquetamiento laminar en el estado gel. Este empaquetamiento presenta distancias entre capas distintas a las observadas en el caso de fases condensadas cristal líquido, lo que pone de relieve la versatilidad de estos sistemas para adoptar diferentes autoensamblados.

El patrón de difracción más común para los organogeles presenta un halo difuso intenso a ángulo alto que se asocia tanto a las distancias entre las cadenas alquílicas de los dendrimeros como a las distancias existentes entre las moléculas del disolvente que se encuentran atrapadas dentro de la red tridimensional (**figura 2.78**). Finalmente, en la región de bajo ángulo se observan uno o dos máximos espaciados regularmente que se asocian a los diferentes órdenes de reflexión, esperados de un empaquetamiento en capas (**tabla 2.14**). Estos máximos son en todos los casos muy débiles, lo que puede deberse a la poca masa de gelificante en comparación con la del disolvente y a los cortos tiempos de exposición.

En algunos casos solamente se observa un máximo que corresponde a un espaciado anormalmente corto para tratarse del primer orden de reflexión. Por esto, y por analogía a otros organogeles y xerogeles del mismo o diferente compuesto, que sí que presentan la reflexión correspondiente de segundo orden, se estima que ese máximo corresponde al segundo orden. En general estas reflexiones son más difusas que las encontradas para las mesofases calamíticas de los mismos compuestos, lo que estaría indicando una menor extensión en la distancia del orden en capas.

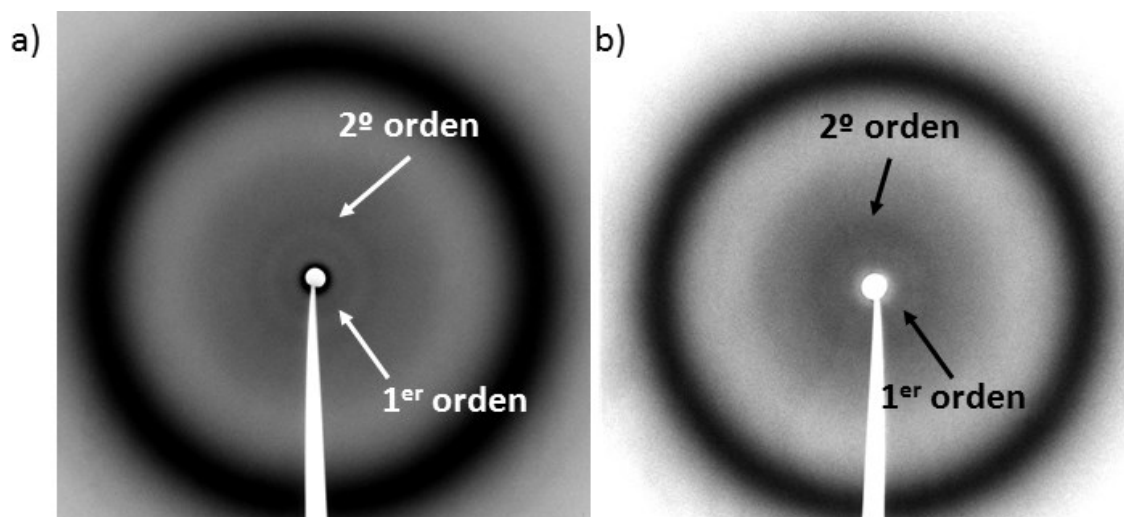


Figura 2.78. Difractogramas de RX de los organogel en ciclohexano de: a)  $G_2M_04$  (**13**), y b)  $Cbz\Phi G_2M_04$  (**32a**).

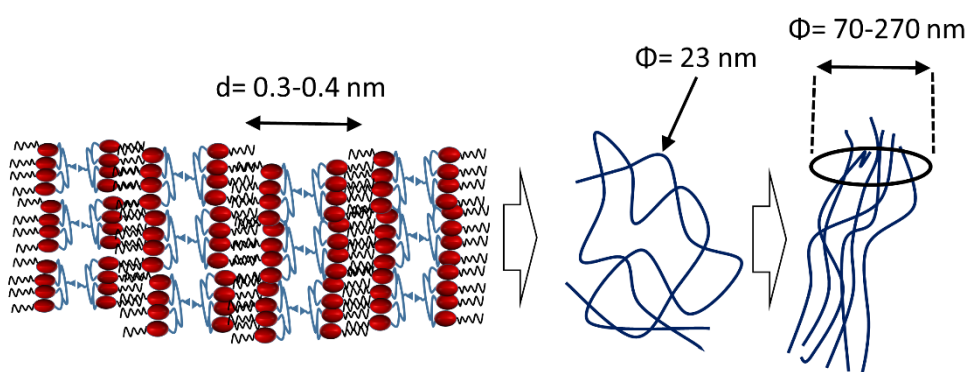
Como se ha mencionado, los resultados de difracción de rayos X indican que las distancias de capa observadas varían respecto de las encontradas para las mesofases esmécticas de los mismos compuestos. En este caso se observa cómo la presencia de más grupos funcionales capaces de dar lugar a interacciones supramoleculares disminuye el espaciado de capa. Así, se observa gran diferencia en el valor de  $d$  entre  $BnG_2M_04$  (**12**) y  $G_2M_04$  (**13**), favorecida por las interacciones de enlace de hidrógeno entre grupos carboxílicos de los puntos focales de  $G_2M_04$  (**13**). En el caso de los codendrimeros, se observa por un lado que cuando se aumenta el número de grupos carbazol por molécula de gelificante disminuye el espaciado entre capas. La formación de agregados de carbazol por apilamiento  $\pi$  podría explicar esta observación experimental, dada la necesidad de alojar dichos agregados en la red tridimensional. Por otro lado, la utilización de un núcleo “flexible” también da lugar a empaquetamientos más compactos, como se puede deducir de la comparación de  $Cbz\Phi G_2M_04$  (**32a**) y  $CbzG_1\Phi G_2M_04$  (**34a**) con  $Cbz\Theta G_2M_04$  (**33a**) y  $CbzG_1\Theta G_2M_04$  (**35a**). En este caso, la formación de interacciones por enlace de hidrógeno entre moléculas adyacentes favorece la disminución de  $d$  en mayor medida que las posibles interacciones por apilamiento  $\pi$ , más débiles, entre los anillos aromáticos de los núcleos “rígidos”.

**Tabla 2.14.** Datos de rayos X de los geles y xerogeles preparados a partir de dendrones y codendrimeros.

Compuesto	$d_{\text{obs}}$ (Å)	Orden de reflexión	Parámetros estructurales <sup>[a]</sup>
<b>BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4</b>	41.1	001	41.1
<b>G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4</b>	20.0	002	40.0
	10.1	003	
<b>G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4</b>	32.9	001	33.5
	17.0	002	
<b>CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4</b>	40.0	001	40.0
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4</b>	18.6	002	37.2
<b>CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4</b>	37.9	001	37.3
	18.3	002	
<b>CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4</b>	18.3	002	36.6
<b>CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4</b>	18.0	002	36.0

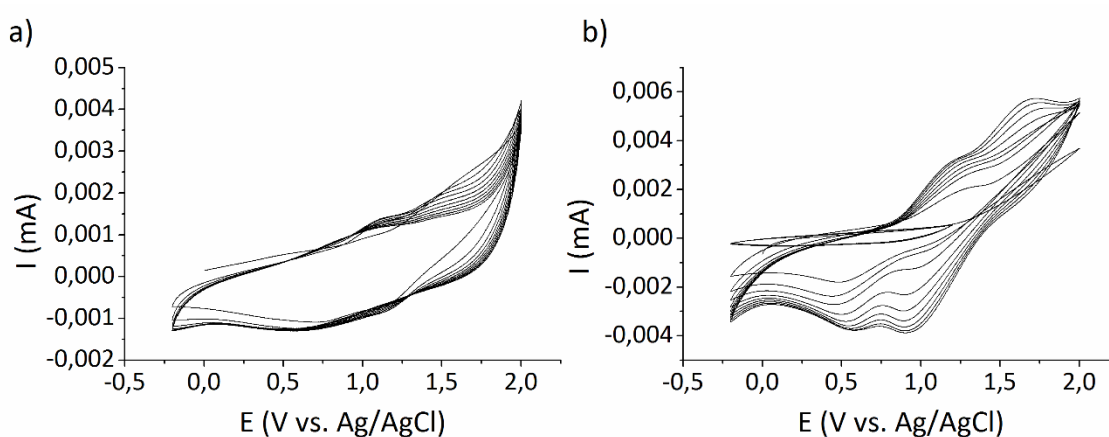
[a] Valores del espaciado de capa ( $d$ ) en Å.

Teniendo en cuenta tanto los parámetros estructurales del empaquetamiento como las observaciones morfológicas por SEM y TEM, se puede proponer un modelo de empaquetamiento de las moléculas de gelificante en la fase gel (**figura 2.79**). Este modelo consistiría en fibras de aprox. 23 nm de longitud formadas por el apilamiento de entre 6 y 7 moléculas de gelificante, con el espacio entre fibras ocupado por el disolvente orgánico. Cuando la concentración de gelificante supera la CMG esas fibras tienden a agruparse para dar lugar a agregados de mayores proporciones.

**Figura 2.79.** Modelos propuestos para el empaquetamiento de las moléculas de gelificante en el gel y la formación de nanoestructuras fibrilares.

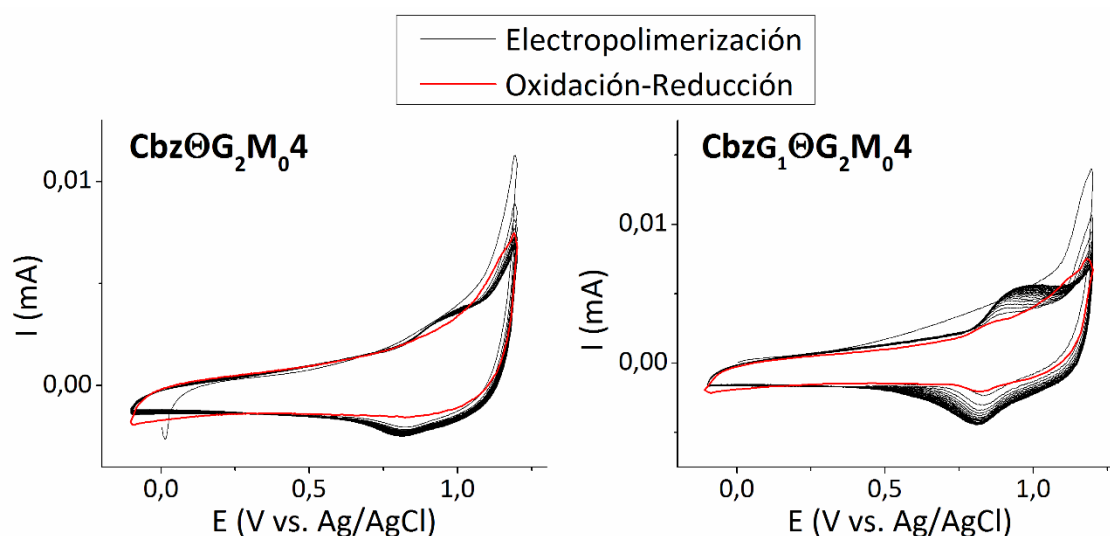
## 2.3.4.4 Estudios electroquímicos

Dado que algunos de los organogeles obtenidos contienen grupos carbazol en su estructura, se han llevado a cabo medidas electroquímicas para caracterizarlos. En primera instancia, estas medidas se llevaron a cabo para comprobar la electroactividad de estos geles. Para ello se deposita el material en estado gel sobre el electrodo por el método de inmersión (*dip coating*). Los experimentos voltamperométricos se han llevado a cabo en acetonitrilo, disolvente en el que los compuestos son insolubles, utilizando TBAH al 0.15 M como electrolito soporte. Sucesivos barridos de potencial entre -0.2 y 2 V dan lugar a señales de oxidación y reducción más acentuadas en el caso del codendrímico con dos grupos carbazol (**figura 2.80**).



**Figura 2.80.** Voltamperogramas de los electrodos de carbono modificados con geles: a) **CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**, y b) **CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** utilizando TBAH 0.15 M como electrolito soporte en acetonitrilo. Barridos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  entre -0.2 y 2 V.

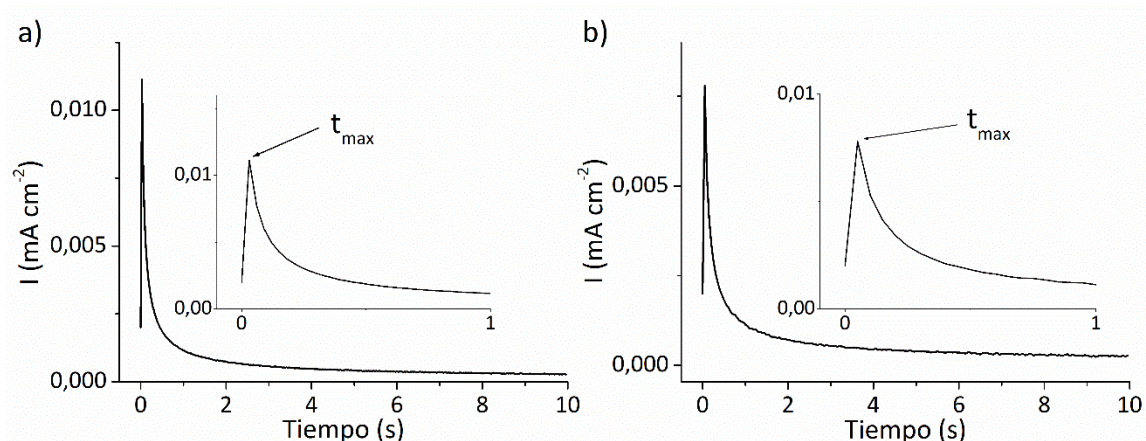
Tras comprobar la respuesta electroquímica de los electrodos modificados, se procedió a realizar múltiples barridos de potencial para forzar la electropolimerización de los grupos carbazol. Para ello, se seleccionó una ventana de potencial de 0 a 1.2 V y se realizaron 30 barridos. Por voltametría se puede monitorizar el proceso de oxidación-reducción y el consiguiente proceso de electropolimerización, confirmado por el aumento de la intensidad y  $E_{\text{ox}}$  con los sucesivos ciclos. A pesar de ello, tras el lavado de los electrodos modificados con ciclohexano y diclorometano, no se observa apenas señal de oxidación-reducción del material electrodepositado (**figura 2.81**, en rojo).



**Figura 2.81.** Voltamperogramas de los electrodos de ITO modificados con xerogel para sucesivos ciclos de barrido de potencial (0-1.2 V) en TBAH 0.15 M en acetonitrilo (negro) y de los mismos electrodos, tras ser lavados, en disolución de TBAH 0.15 M. Barridos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Para comprobar si se produce la electropolimerización se han llevado a cabo, en paralelo, experimentos de cronoamperometría (CA), con diferentes tiempos de aplicación de potencial. En la **figura 2.82** se muestran los espectros de corriente por unidad de área frente a tiempo para los compuestos **CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** y **CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** a un potencial constante de 0.9 V. El  $t_{\text{max}}$ , tiempo al que la intensidad de corriente es máxima, de **CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** es mayor que **CbzΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** (0.05 s frente a 0.03 s). Esto supone que el proceso de electropolimerización sucede muy rápidamente en ambos casos, siendo ligeramente más largo en el electrodo con **CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)**, lo que coincide con lo observado por VC, dónde el potencial de oxidación y reducción aumentaba durante mayor número de ciclos para los electrodos modificados con xerogeles de **CbzG<sub>1</sub>ΘG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)**.

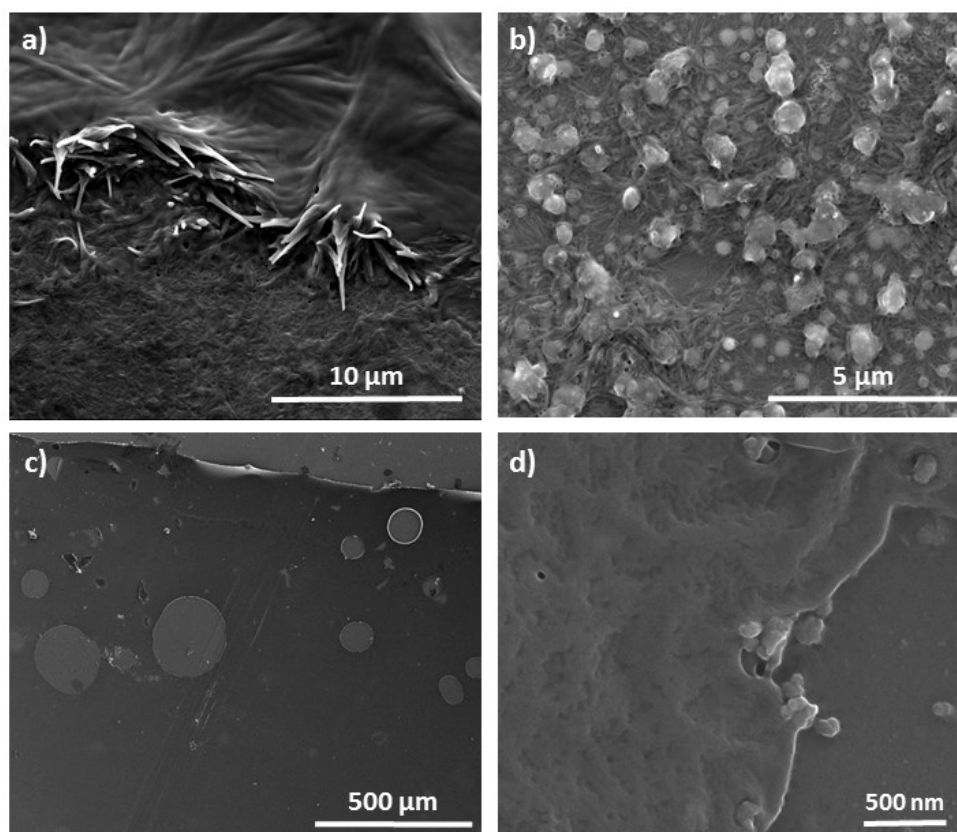




**Figura 2.82.** Cronoamperogramas obtenidos para electrodos de ITO modificados con xerogeles de los codrímeros: a) **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**, y b) **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)**. Realizados en disoluciones de TBAH 0.15 M en acetonitrilo. Voltaje aplicado 0.9 V durante 10 segundos.

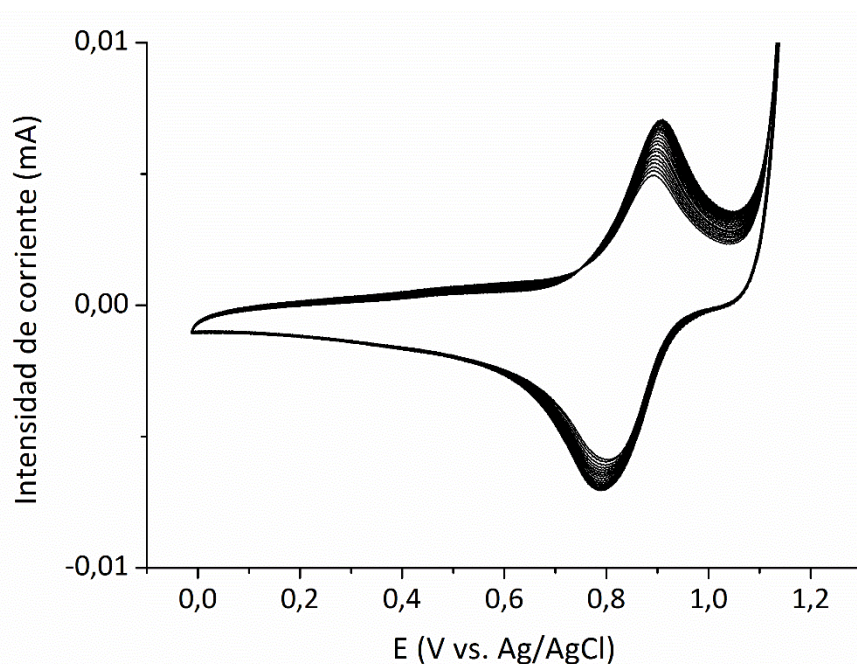
A pesar de que la señal observada por cronoamperometría parece corresponder a un fenómeno de polimerización electroquímica, un barrido de potencial no muestra señal de oxidación o reducción del polímero formado, por lo que se puede pensar que la baja masa depositada sobre el electrodo tras el lavado no permite, prácticamente, la detección electroquímica de este.

Cuando estos experimentos se hacen con electrodos de ITO se observa a simple vista algo de material depositado, por lo que se pudo estudiar estos materiales por SEM (**figura 2.83**). La aplicación de un voltaje constante durante 240 segundos genera una capa continua de material aparentemente formado por fibras individuales (**figura 2.83a**). Al mismo tiempo, se observan zonas de defectos en las que las fibras de la capa inferior coexisten con escamas en la parte superior (**figura 2.83b**). El control de la morfología de los polímeros es muy difícil, ya que en el proceso electroquímico intervienen especies no presentes en la formación del gel que pueden distorsionar la estructura supramolecular<sup>158</sup>. La polimerización del xerogel de **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)** genera una capa homogénea por todo el electrodo sin ninguna estructura interna (**figura 2.83c/d**). Esto puede deberse a que la formación de cadenas entrecruzadas, solamente posible en este caso, rompe la microestructura del gel<sup>159</sup>.



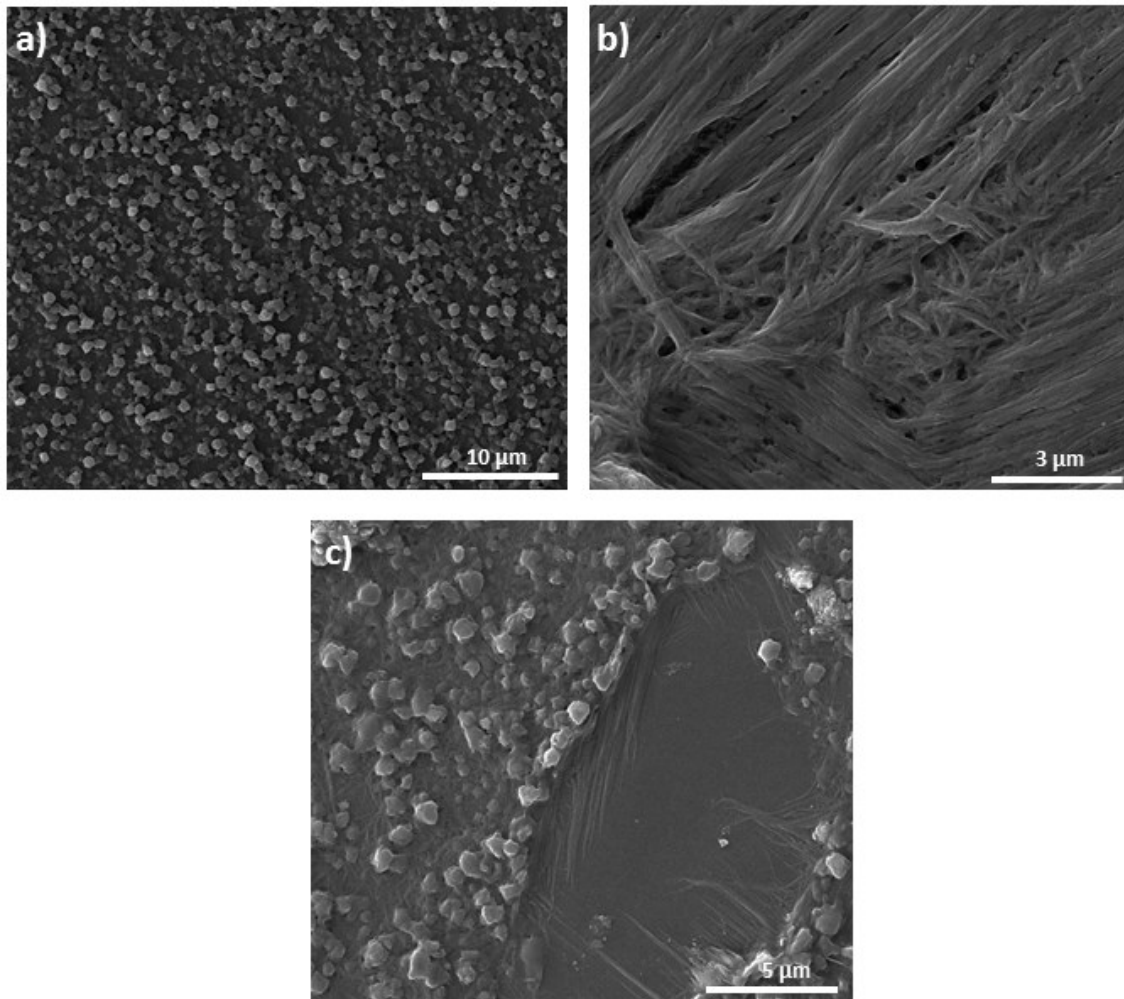
**Figura 2.83.** Imágenes de SEM de los xerogeles electropolimerizados sobre electrodos de ITO para los gelificantes: a y b) **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**; y c y d) **CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)**.

Con el fin de estudiar si los xerogeles electropolimerizados son capaces de actuar como plantillas en el crecimiento de materiales polímeros por polimerización electroquímica, se han llevado a cabo 30 barridos de potencial por voltametría cíclica del compuesto **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** en disolución (**figura 2.84**). Para ello se han utilizado electrodos de ITO modificados con el xerogel electropolimerizado por cronoamperometría durante 60 segundos.



**Figura 2.84.** Voltamperograma cíclico de la electropolimerización de **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4** en un electrodo de ITO modificado con el xerogel del compuesto **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** electropolimerizado. Barridos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

En las imágenes de SEM se puede observar cómo los defectos encontrados en el xerogel polimerizado se amplifican al depositar más material (**figura 2.85a**). Sin embargo, siguen coexistiendo con zonas libres de defectos (**figura 2.85b**) y zonas en las que esos agregados se empiezan a generar sobre las fibras (**figura 2.85c**).



**Figura 2.85.** Imágenes de SEM de los electrodos de ITO modificados con el xerogel de **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)** electropolimerizado, sobre los que se deposita electroquímicamente más **CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**.

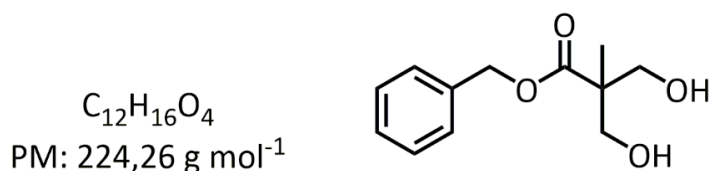
## 2.4 RESULTADOS MÁS RELEVANTES

De los resultados expuestos en este capítulo se pueden destacar los siguientes como más relevantes:

1. La utilización de dendrones de bis-MPA con la periferia funcionalizada con unidades mesógenas da lugar a materiales mesomorfos esmécticos y columnares.
2. El dendrón de carbazol también conserva las propiedades típicas de este heterociclo. De esta forma se han estudiado las propiedades luminiscentes y electroquímicas de estas unidades. Esto último nos ha permitido preparar polímeros por medio de la oxidación electroquímica de los grupos carbazol, lo que ha dado lugar a electrodos totalmente funcionalizados con una capa de polímero conductor.
3. La unión de dos dendrones funcionales: uno cristal líquido y otro de carbazol, da lugar a codendrimeros de bloque multifuncionales. Los dendrones mesógenos y de carbazol son capaces de transferir tanto las propiedades de cristal líquido como luminiscentes y electroquímicas a los codendrimeros de bloque formados por la unión de ambos. La adecuada selección de la estructura química da lugar a materiales que exhiben mesomorfismo esméctico y columnar, y que muestran luminiscencia y comportamiento redox. La oxidación electroquímica de estos materiales da lugar a nanopartículas globulares cuyo tamaño está determinado por la estructura química. Además, se ha podido evaluar la conductividad de carga unidimensional.
4. Determinados dendrones mesógenos o codendrimeros de bloque descritos en este capítulo pueden actuar como gelificantes físicos de disolventes orgánicos poco polares, generando geles en los que las moléculas se empaquetan supramolecularmente de distinta forma a la observada para los cristales líquidos. Estos materiales conservan, y en ocasiones amplifican, las propiedades de los materiales en estado sólido o en disolución, como la fluorescencia y las propiedades redox.

## 2.5 PARTE EXPERIMENTAL

## 2.5.1 Síntesis de los dendrones de bis-MPA

**Síntesis de 2,2-bis(hidroximetil)propionato de bencilo (BnG<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>) (1)**

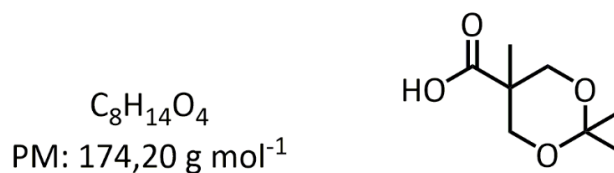
Sobre una disolución de ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (5.00 g, 37.3 mmol) en 40 mL de DMF se añade hidróxido de potasio (2.53 g, 41.0 mmol) y se agita a 100 °C durante 1 h. A continuación, se añade bromuro de bencilo (7.02 g, 41.0 mmol) gota a gota y se sigue agitando a 100 °C durante otras 23h. El disolvente se evapora en rotavapor y se obtiene un aceite amarillo que se redissuelve en diclorometano y se lava con agua (3x30mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se evapora para obtener un producto amarillo que se recristaliza en tolueno, obteniéndose un sólido blanco. Rto. 62 % (5.18 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.36 (m, 5H, ArH), 5.21 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.94 (d, J = 11.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.74 (d, J = 11.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 175.88, 135.78, 128.78, 128.45, 127.99, 68.53, 66.82, 49.36, 17.25.

IR  $\tilde{\nu}$  (Nujol, cm<sup>-1</sup>) 3357 (O-H), 2940, 2884, 1720 (C=O), 1225 (C-O), 1044 (C-OH).

P.f. 75 °C.

**Síntesis del ácido isopropiliden-2,2-bis(oximetil)propiónico (G<sub>1</sub>P) (2)**



progresivamente la polaridad hasta acetato de etilo/hexano 40:60 para dar un aceite viscoso incoloro. Rto. 71 % (5.91 g).

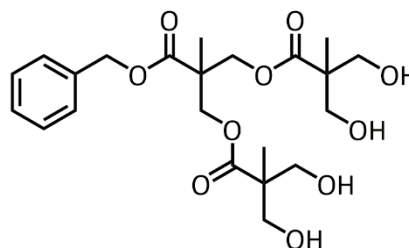
$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.41 – 7.29 (m, 5H, ArH), 5.16 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ar}$ ), 4.34 (d,  $J = 1.2$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.10 (d,  $J = 11.9$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.57 (d,  $J = 11.7$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (s, 3H), 1.09 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 173.64, 172.52, 135.58, 128.74, 128.54, 128.34, 98.20, 77.16, 67.08, 66.07, 66.02, 65.46, 46.94, 42.13, 25.11, 22.35, 18.57, 17.84.

IR  $\tilde{\nu}$  (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2991, 2876 (C-H), 1738 (C=O), 1154, 1124, 1003.

### Síntesis de $(\text{OH})_4\text{-[G2\#]-CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ( $\text{BnG}_2(\text{OH})_4$ ) (4)

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$   
PM: 456,49  $\text{g mol}^{-1}$



Se disuelven 4.03 g (7.51 mmol) de  $\text{BnG}_2\text{P}$  (**3**), en 40 mL de metanol y se añade una punta de espátula de la resina intercambiadora de iones Dowex®. Tras 5 h de agitación a temperatura ambiente, la resina se elimina por filtración y la disolución resultante se evapora a presión reducida para dar un sólido blanco. Rto. 94 % (3.23 g).

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.42 – 7.31 (m, 5H, ArH), 5.18 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ar}$ ), 4.46 (d,  $J = 11.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.30 (d,  $J = 11.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.69 (d,  $J = 13.1$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 175.25, 172.93, 134, 43, 128.82, 128.70, 128.49, 68.05, 67.26, 64.95, 49.76, 46.56, 18.25, 17.17.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3277 (2400-3800) (OH), 2942, 1734 (C=O).

P.f. 91 °C.



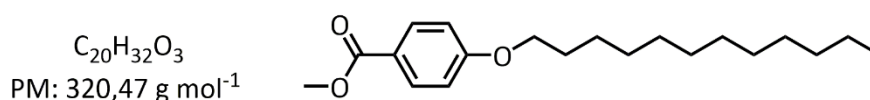
## 2.5.2 Síntesis de las unidades mesógenas

A continuación se describe la síntesis de las unidades mesógenas con una cadena dodeciloxilo terminal y espaciador polimetilénico de cinco átomos de carbono. Para los derivados di- y tri-sustituidos y unidades mesógenas con espaciador de diez grupos metileno se dan únicamente los rendimientos obtenidos, método de purificación y la caracterización espectroscópica. El procedimiento de síntesis es muy similar, modificando en cada caso las cantidades correspondientes.

### Síntesis de los benzoatos dodeciloxi sustituidos (5a, 5b, 5c)

Sobre una disolución de 3 g (19.7 mmol) de 4-hidroxibenzoato de metilo, 3.81 g (27.6 mmol) de  $K_2CO_3$  y 0.3 g de KI en butanona (50 mL), se añaden 6.88 g (27.6 mmol) de 1-bromododecano y se mantiene con agitación magnética y reflujo (95 °C) durante 45 h. Tras eliminar por filtración el precipitado marrón, la disolución resultante se evapora y se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo en primer lugar con hexano puro e incrementando posteriormente la polaridad con acetato de etilo hasta hexano/acetato de etilo 15:1.

### 4-dodeciloxibenzoato de metilo (4- $\Phi$ -CO<sub>2</sub>Me) (5a)



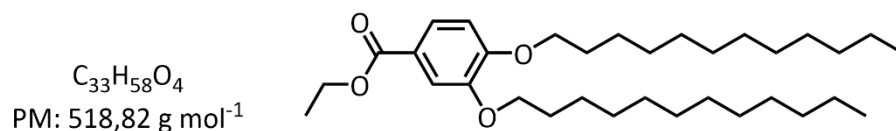
Rto. 92 % (5.82 g). Sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.97 (AA'BB', 2H, ArH), 6.90 (AA'BB', J = 9.0 Hz, 2H, ArH), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.85 – 1.72 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.40 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.18 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 195.81, 163.11, 131.70, 122.45, 114.21, 77.16, 68.35, 51.98, 32.07, 29.80, 29.78, 29.73, 29.70, 29.51, 29.50, 29.26, 26.13, 22.84, 14.27.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2955, 2918, 2875, 2849 (C-H), 1725 (C=O), 1283-1259 (C-O), 1171, 1107.

P.f. 53 °C.

**3,4-bis(dodeciloxi)benzoato de etilo (3,4-Φ-CO<sub>2</sub>Et) (5b)**

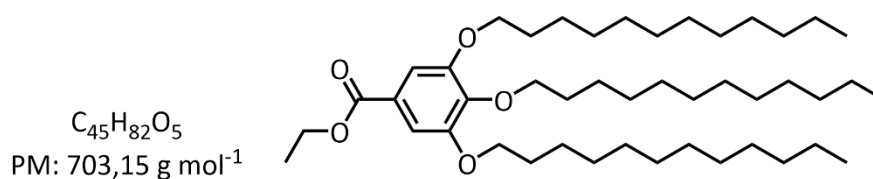
Rto. 75 %. Sólido blanco. Eluyente: hexano - hexano/acetato de etilo 15:1.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.67 – 7.61 (m, 1H, ArH), 7.54 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 6.86 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, ArH), 4.34 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.77 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.41 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.38 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, alCH<sub>3</sub>), 1.35 – 1.14 (m, 32H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.70, 153.24, 148.61, 123.58, 122.88, 114.38, 112.00, 69.41, 69.14, 60.85, 32.08, 29.85, 29.84, 29.81, 29.78, 29.76, 29.57, 29.54, 29.52, 29.33, 29.21, 26.16, 22.85, 14.56, 14.27.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2917, 2849 (C-H), 1710 (C=O), 1277, 1213, 1132.

P.f. 61 °C.

**3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de metilo (3,4,5-Φ-CO<sub>2</sub>Me) (5c)**

Rto. 93%. Sólido blanco. Eluyente: hexano - hexano/acetato de etilo 20:1.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.25 (s, 2H, ArH), 4.01 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.01 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.89 – 1.65 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.41 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.14 (m, 48H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 167.09, 152.95, 142.45, 124.77, 108.06, 73.62, 69.27, 52.24, 32.07, 30.47, 29.90, 29.88, 29.87, 29.85, 29.81, 29.78, 29.72, 29.54, 29.44, 26.22, 22.84, 14.26.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3416, 2954 (arC-H), 2918 (C-H), 2894 (C-H), 1716 (C=O).

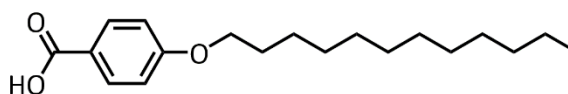
P.f. 60 °C.

### Síntesis de los ácidos benzoicos dodeciloxi sustituidos (6a, 6b, 6c)

Sobre una suspensión con 6.79 g (21.2 mmol) de 4-dodeciloxibenzoato de metilo (5a) en etanol (50 mL) se añade una disolución (80 mL) de KOH (40 g, 713 mmol) en etanol y se agita a reflujo durante 24h. Tras enfriar en baño de hielo, se acidifica con HCl 6M y se aísla por filtración el precipitado blanco. Se purifica por recristalización en ácido acético glacial para obtener un sólido blanco.

### Ácido 4-dodeciloxibenzoico (4- $\Phi$ -CO<sub>2</sub>H) (6a)

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$   
PM: 306,45 g mol<sup>-1</sup>



Rto. 90 % (5.81 g). Sólido blanco.

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.05 (AA'BB', 2H, ArH), 6.93 (AA'BB', 2H, ArH), 4.02 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.74 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.56 – 1.40 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.17 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

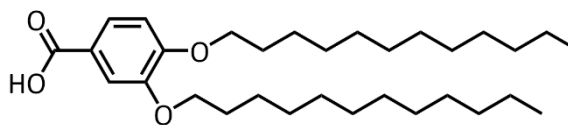
$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 171.77, 163.83, 132.48, 121.45, 114.33, 68.44, 32.07, 29.80, 29.78, 29.73, 29.70, 29.50, 29.23, 26.12, 22.84, 14.28.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1917, 1840 (C-H), 1686-1673 (C=O), 1306, 1257 (C-O), 1170 (C-O).

P.f. Ver tabla 2.1.

**Ácido 3,4-bis(dodeciloxi)benzoico (3,4- $\Phi$ -CO<sub>2</sub>H) (6b)**

C<sub>31</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>  
PM: 490,77 g mol<sup>-1</sup>



Rto. 92 %. Sólido blanco. Recristalización en ácido acético glacial.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.71 (dd, *J* = 8.4, 2.0 Hz, 1H, ArH), 7.57 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 6.89 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, ArH), 4.05 (d, *J* = 6.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.78 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.42 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.17 (m, 32H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

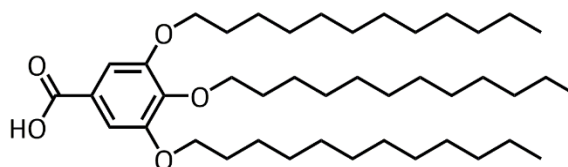
<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 171.11, 154.07, 148.69, 124.62, 121.35, 114.66, 111.99, 69.41, 69.18, 32.08, 29.86, 29.85, 29.82, 29.78, 29.76, 29.56, 29.53, 29.29, 29.18, 26.15, 26.11, 22.85, 14.27.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2916 (C-H), 2849 (C-H), 2643 (COO-H), 1670 (C=O), 1278 (C-O-C), 1225 (C-O-C), 1140, 1114.

P.f. 116 °C.

**Ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoico (3,4,5- $\Phi$ -CO<sub>2</sub>H) (6c)**

C<sub>43</sub>H<sub>78</sub>O<sub>5</sub>  
PM: 675,09 g mol<sup>-1</sup>



Rto. 86 %. Sólido blanco. Recristalización en ácido acético glacial.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.30 (s, 2H, ArH), 4.03 (q, *J* = 14.5, 6.6 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.69 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.40 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.17 (m, 48H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 152.85, 108.40, 77.16, 73.58, 69.15, 32.11, 30.56, 29.95, 29.88, 29.82, 29.71, 29.57, 26.36, 26.27, 22.86, 14.27.

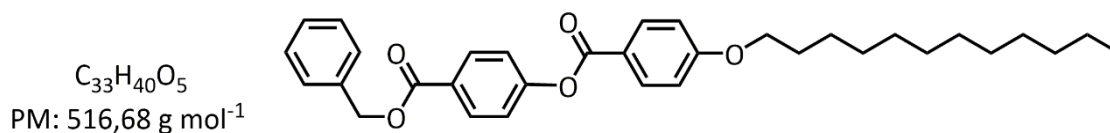
IR  $\tilde{\nu}$  (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 2921, 2852, 1733 (C=O), 1118 (C-O).

P.f. 56°C.

**Síntesis de los 4-(benzoiloxi)benzoatos de bencilo dodeciloxisustituidos (7a, 7b, 7c)**

Sobre una disolución de 2.09 g (6.83 mmol) del ácido 4-dodeciloxibenzoico (**6a**), 1.56 g (6.83 mmol) de 4-hidroxibenzoato de bencilo y 0.4 g (1.36 mmol) de DPTS en diclorometano (30 mL) destilado y en baño de hielo se añaden gota a gota 1.69 g (8.20 mmol) de DCC disueltos en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se agita durante dos días a temperatura ambiente. Tras eliminar por filtración el precipitado formado, se evapora el disolvente y se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano (de 1:1 a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro) para obtener el producto como un sólido blanco.

**4-(4'-dodeciloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo (4-Φ<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>Bn) (7a)**



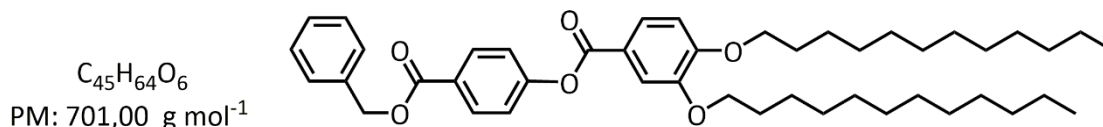
Rto. 85 % (3.01 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.16 (AA'BB', 2H, ArH), 8.14 (AA'BB', 2H, ArH), 7.51 – 7.32 (m, 5H, BnH), 7.29 (AA'BB', 2H, ArH), 6.98 (AA'BB', 2H, ArH), 5.38 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.76 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.42 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.17 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 165.85, 164.49, 163.82, 155.04, 136.11, 132.51, 131.43, 128.75, 128.41, 128.31, 127.64, 122.00, 121.13, 114.51, 77.16, 32.06, 29.80, 29.78, 29.73, 29.70, 29.49, 29.22, 26.11, 22.83, 14.27.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2917, 2849, 1731 (C=O), 1717 (C=O), 1292 (C-O), 1256 (C-O).

P.f. 64 °C.

**4-[3',4'-bis(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoato de bencilo (3,4- $\Phi_2$ -CO<sub>2</sub>Bn) (7b)**

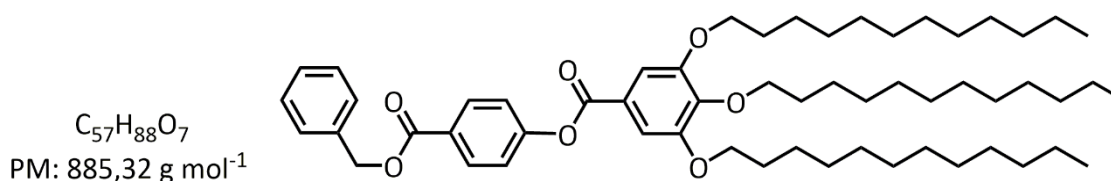
Rto. 90 %. Sólido blanco. Eluyente: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.15 (AA'BB', 2H, ArH), 7.81 (dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, 1H, ArH), 7.65 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, ArH), 7.49 – 7.32 (m, 5H, BnH), 7.28 (AA'BB', 1H, ArH), 6.93 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H, ArH), 5.38 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.17 – 3.96 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.77 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.43 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.14 (m, 32H, alCH<sub>2</sub>), 0.89 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 195.79, 179.78, 165.89, 164.66, 155.09, 154.19, 148.83, 136.11, 131.45, 128.77, 128.44, 128.34, 127.67, 124.66, 122.05, 121.14, 114.68, 112.03, 69.50, 69.22, 66.95, 32.07, 29.84, 29.81, 29.77, 29.55, 29.52, 29.29, 29.17, 26.15, 26.11, 22.84, 14.27.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2918 (C-H), 2849 (C-H), 1729 (C=O), 1712 (C=O), 1275 (C-O-C), 1206 (C-O-C).

**P.f.** 95°C.

**4-[3',4',5'-tris(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoato de bencilo (3,4,5- $\Phi_2$ -CO<sub>2</sub>Bn) (7c)**

Rto. 85 %. Sólido blanco. Eluyente: hexano/acetato de etilo (10:1).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.16 (AA'BB', 2H, ArH), 7.48 – 7.34 (m, 5H, BnH), 7.40 (s, 2H, ArH), 7.28 (AA'BB', 2H, ArH), 5.38 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.05 (t,  $J = 7.8$  Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.69 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.43 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.19 (m, 48H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 165.85, 164.66, 154.99, 153.15, 143.39, 136.09, 131.48, 128.78, 128.46, 128.36, 127.82, 123.50, 122.04, 108.75, 73.75, 70.96, 69.43, 66.98, 66.19, 64.83, 32.07, 30.49, 29.88, 29.84, 29.80, 29.78, 29.71, 29.67, 29.53, 29.51, 29.43, 26.22, 22.84, 15.40, 14.26.

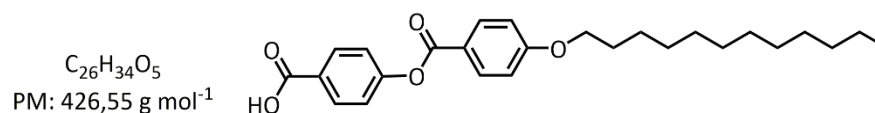
IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 2848 (C-H), 1738 (C=O), 1715 (C=O), 1277, 1192, 1119.

P.f. 46 °C.

### **Síntesis de los ácidos 4-(benzoiloxi)benzoicos dodeciloxisustituidos (8a, 8b, 8c)**

Sobre una disolución con 4.47 g (8.64 mmol) de 4-(4'-dodeciloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo (**7a**) en THF recién destilado (50 mL) se añaden 0.45 g de Pd/C 20 %p. y se deja reaccionar durante 24 h bajo atmósfera de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente. Tras eliminar el catalizador por filtración sobre Celite<sup>®</sup>, se evapora el disolvente para obtener un sólido blanco que se recristaliza en etanol.

### **Ácido 4-(4'-dodeciloxibenzoiloxi)benzoico ( $\text{M}_0$ 4) (8a)**



Rto. 85 % (3.15 g).

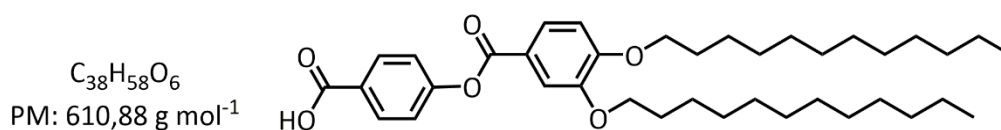
$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.20 (AA'BB', 2H, ArH), 8.14 (AA'BB', 2H, ArH), 7.34 (AA'BB', 2H, ArH), 6.98 (AA'BB', 2H, ArH), 4.05 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.92 – 1.74 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.56 – 1.42 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.42 – 1.19 (m, 16H,  $\text{alCH}_2$ ), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 171.07, 164.47, 163.95, 155.67, 132.56, 132.03, 126.73, 122.16, 121.07, 114.55, 77.48, 77.16, 77.16, 76.84, 68.53, 32.07, 29.81, 29.79, 29.74, 29.71, 29.51, 29.23, 26.13, 22.85, 14.29.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2919 (C-H), 1850 (C-H), 1732 (ROC=O), 1689 (HOC=O).

EM (MALDI-TOF)  $m/z$ : 471.2 [ $\text{M}+2\text{Na}^+-\text{H}$ ].

P.f. Ver tabla 2.1.

**Ácido 4-[3',4'-bis(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoico (3,4-Φ<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H) (8b)**

Rto. 89 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

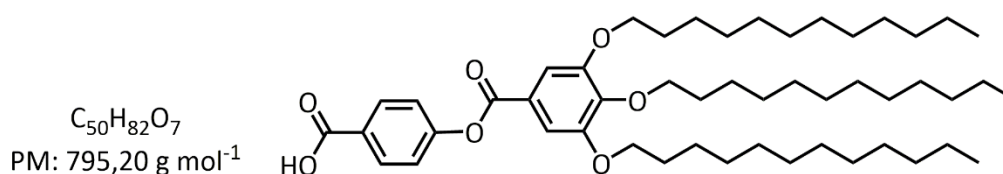
**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.20 (AA'BB', 2H, ArH), 7.82 (d, *J* = 10.0 Hz, 1H, ArH), 7.66 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, ArH), 7.33 (AA'BB', 2H, ArH), 6.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, ArH), 4.08 (q, *J* = 14.0, 6.8 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.76 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.44 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.43 – 1.15 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 5.9 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 5.9 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.87, 164.61, 155.70, 154.24, 148.85, 132.03, 126.75, 124.71, 122.19, 121.07, 114.69, 112.04, 69.51, 69.23, 32.08, 29.85, 29.82, 29.78, 29.56, 29.53, 29.30, 29.17, 26.11, 22.85, 14.28.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2921 (C-H), 2895 (C-H), 2669-2545 (COO-H), 1735 (C=O), 1689 (C=O), 1275 (C-O-C), 1199 (C-O-C).

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 655.4 [M+2Na-H]<sup>+</sup>, 633.3 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**Ácido 4-[3',4',5'-tris(dodeciloxi)benzoiloxi]benzoico (3,4,5-Φ<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H) (8c)**

Rto. 90 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.19 (AA'BB', 2H, ArH), 7.40 (s, 2H, ArH), 7.31 (AA'BB', 2H, ArH), 4.09 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.69 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.41 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.20 (m, 48H, alCH<sub>2</sub>), 0.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).



$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 170.89, 164.62, 155.56, 153.15, 143.42, 132.04, 127.01, 123.44, 122.16, 108.77, 73.78, 69.44, 32.08, 30.50, 29.89, 29.85, 29.82, 29.79, 29.72, 29.55, 29.52, 29.44, 26.23, 26.21, 22.85, 14.27.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2920, 2849, 1733 (C=O), 1692 (C=O), 1192 (C-O), 1120 (C-O).

EM (MALDI-TOF) m/z: 839.7  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 817.6  $[\text{M}]^+$ .

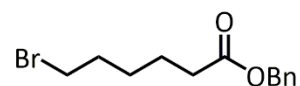
P.f. 84 °C.

### Síntesis de los $\omega$ -bromoalcanoatos de bencilo (9 y 9')

Sobre una disolución de 5.51 g (51 mmol) de ácido 6-bromohexanoico, 10.0 g (51 mmol) de alcohol bencílico y 1.56 g (12.8 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP) en 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  recién destilado se añade una disolución con 12.6 g (61 mmol) de DCC en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gota a gota. Tras 20 h de agitación a temperatura ambiente, se elimina por filtración el precipitado formado y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  puro, obteniendo el producto como un líquido incoloro.

### 6-bromohexanoato de bencilo (9)

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrO}_2$   
PM: 285,18  $\text{g mol}^{-1}$

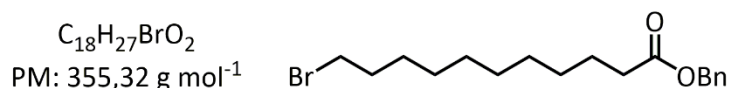


Rto. 72 % (10.4 g).

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.41 – 7.30 (m, 5H, ArH), 5.13 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ar}$ ), 3.39 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 2.38 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{OCCH}_2$ ), 1.94 – 1.79 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.75 – 1.63 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.54 – 1.41 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 173.36, 136.11, 128.68, 128.45, 128.34, 77.16, 66.31, 34.16, 33.58, 32.48, 27.73, 24.18.

IR  $\tilde{\nu}$  ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2940, 2864 (C-H), 1735 (C=O), 1254-1167 (C-O).

**11-bromoundecanoato de bencilo (9')**

Rto. 78 %. Líquido incoloro. Eluyente: hexano/acetato de etilo (10:1).

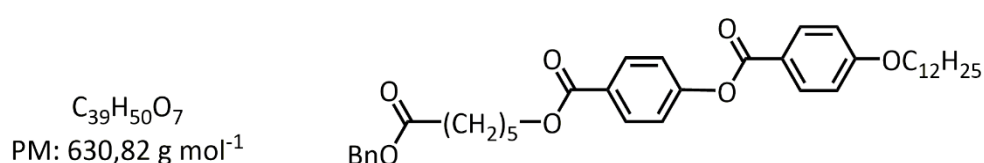
$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.41 – 7.29 (m, 5H, ArH), 5.12 (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{Ar}$ ), 3.40 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H,  $\text{BrCH}_2$ ), 2.36 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $\text{OCCH}_2$ ), 1.89 – 1.81 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.69 – 1.60 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.47 – 1.38 (m, 2H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.36 – 1.24 (m, 10H,  $\text{alCH}_2$ ).

$^{13}\text{C RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 173.7, 136.2, 128.6, 128.2, 128.2, 66.1, 34.4, 34.1, 32.9, 29.4, 29.4, 29.3, 29.2, 28.8, 28.2, 25.0.

IR (nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1737 (C=O), 1498 (Ar), 1164 (C-O).

**Síntesis de los 6-[4'-(benzoiloxi)benzoiloxi]hexanoatos de bencilo dodeciloxisustituidos (10a, 10a', 10b, 10c)**

Se disuelven 2.0 g (4.69 mmol) del ácido 4-(4'-(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoico (**8a**) y 1.12 g (12.32 mmol) de  $\text{NaHCO}_3$  en 10 mL de DMF a 80 °C. Transcurridos 90 min y cuando se observa que ya no se desprende más  $\text{CO}_2$  se añaden 1.9 g (6.66 mmol) de 6-bromohexanoato de bencilo (**9**). La reacción se agita a 80 °C durante 22 h. Se filtra el precipitado gris formado y se vierte la disolución de DMF sobre 200 mL de agua destilada, formándose un precipitado blanco que se extrae con acetato de etilo (3x30 mL). La fracción orgánica se lava con agua (40 mL) y con una disolución saturada de  $\text{NaCl}$  (30 mL), se seca con  $\text{MgSO}_4$  y se evapora el disolvente a presión reducida. Se obtiene un sólido blanco que se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con hexano/acetato de etilo (7:3).

**6-[4'-(4''-dodeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi]hexanoato de bencilo (10a)**

Rto. 67 % (1.97 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.14 (AA'BB', 2H, ArH), 8.10 (AA'BB', 2H, ArH), 7.42 – 7.31 (m, 5H, BnH), 7.28 (AA'BB', 2H, ArH), 6.98 (AA'BB', 2H, ArH), 5.12 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.31 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.40 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.61 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.43 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.18 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

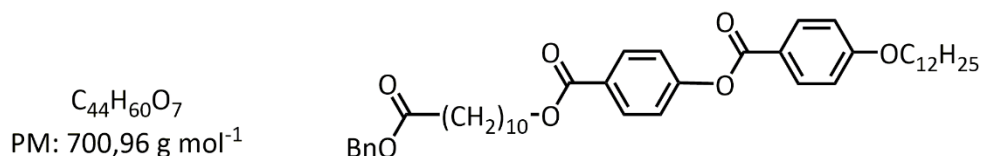
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.48, 166.06, 164.55, 163.90, 154.90, 136.16, 132.52, 131.27, 128.71, 128.35, 127.93, 121.97, 121.17, 114.52, 77.16, 68.51, 66.32, 65.00, 63.85, 34.30, 34.22, 32.06, 29.80, 29.78, 29.73, 29.70, 29.50, 29.22, 28.57, 28.32, 26.12, 25.77, 25.53, 24.75, 24.62, 22.84, 14.27.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3066-3037 (arC-H), 2919 (C-H), 1850 (C-H), 1738 (C=O), 1726 (C=O), 1714 (C=O), 1281 (C-O-C), 1165 (C-O-C).

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 655.7 [M+Na<sup>+</sup>], 632.3 [M<sup>+</sup>].

**P.f.** 59 °C.

**11-[4'-(4''-dodeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi]undecanoato de bencilo (10a')**



Rto. 65 %. Sólido blanco. Eluyente: hexano/diclorometano (1:3).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.26 – 7.97 (m AA'BB', 4H, ArH), 7.39 – 7.30 (m, 5H, ArH), 7.30 – 7.26 (m, AA'BB', 2H, ArH), 7.00 – 6.94 (m, AA'BB', 2H, ArH), 5.10 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.31 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.70 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.69 – 1.59 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.51 – 1.39 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.20 (m, 26H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.1, 164.6, 163.9, 154.9, 132.5, 131.3, 128.7, 128.3, 128.1, 121.9, 121.2, 114.5, 68.5, 66.2, 65.4, 34.5, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.2, 29.2, 28.9, 26.2, 26.1, 25.1, 22.8, 14.3.

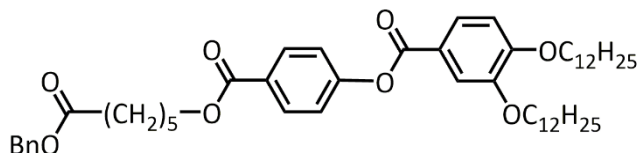
**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2918 (Csp<sup>3</sup>-H), 2850 (Csp<sup>3</sup>-H), 1735 (C=O), 1700 (C=O), 1606 (Ar), 1472 (Ar), 1256 (C-O), 1217 (C-O), 1158 (C-O), 1070 (C-O).

EM (MALDI-TOF) m/z 723.5 [M+Na]<sup>+</sup>.

P.f. 62 °C.

**6-[4'-(3'',4''-bis(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoiloxi]hexanoato de bencilo (10b)**

C<sub>51</sub>H<sub>74</sub>O<sub>8</sub>  
PM: 815,15 g mol<sup>-1</sup>



Rto. 68 %. Sólido blanco. Eluyente: hexano/acetato de etilo (4:1)

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.10 (AA'BB', 2H), 7.81 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 1H, ArH), 7.65 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 7.38 – 7.30 (m, 5H, BnH), 7.27 (AA'BB', 2H, ArH), 6.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, ArH), 5.12 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.31 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.09 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.06 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.40 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.97 – 1.66 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.42 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.43 – 1.16 (m, 38H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.49, 166.07, 164.68, 154.95, 154.20, 148.85, 136.17, 131.27, 128.71, 128.36, 128.35, 127.95, 124.66, 121.99, 121.19, 114.73, 112.06, 69.52, 69.23, 66.33, 65.01, 34.31, 32.07, 29.84, 29.81, 29.77, 29.76, 29.55, 29.52, 29.30, 29.17, 28.58, 26.15, 26.11, 25.78, 24.75, 22.84, 14.27.

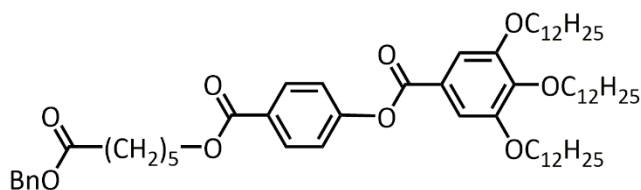
IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>) 2923.7 (C-H), 1849.2 (C-H), 1731.3 (C=O), 1273, 1208.

EM (MALDI-TOF) m/z: 837.5 [M+Na]<sup>+</sup>.

P.f. 63 °C.

**6-[4'-(3'',4'',5''-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoiloxi]hexanoato de bencilo (10c)**

C<sub>63</sub>H<sub>98</sub>O<sub>9</sub>  
PM: 999,47 g mol<sup>-1</sup>



Rto. 56 %. Sólido blanco. Eluyente: hexano/acetato de etilo (8:2).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.11 (AA'BB', 2H, ArH), 7.40 (s, 2H, ArH), 7.38 – 7.32 (m, 5H, BnH), 7.27 (AA'BB', 2H, ArH), 5.12 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.32 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.41 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.69 (m, 10H, alCH<sub>2</sub>), 1.53 – 1.40 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.15 (m, 50H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.69, 166.19, 165.03, 155.30, 153.60, 143.62, 136.96, 131.53, 129.02, 128.68, 128.63, 128.61, 124.03, 122.41, 108.87, 74.09, 69.81, 66.54, 65.46, 34.65, 32.53, 32.51, 30.92, 30.34, 30.32, 30.28, 30.24, 30.22, 30.14, 29.98, 29.95, 29.90, 28.97, 26.67, 26.64, 26.18, 25.17, 23.27, 14.46.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 2924, 2854 (C-H), 1738 (b, C=O), 1190, 1161, 1117.

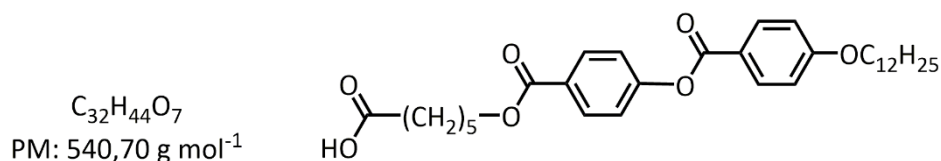
**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 1021.7 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** 37 °C.

### Síntesis de los ácidos 6[4'-(benzoiloxi)benzoiloxi]alcanoicos dodeciloxisustituidos (11a, 11a', 11b, 11c)

En un matraz se prepara una suspensión con 1.69 g (2.68 mmol) de 6-[4'-(4''-dodeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi]hexanoato de bencilo (**10a**) y 0.25 g de catalizador Pd/C 20 %p. en 20 mL de THF recién destilado. La reacción se mantiene con agitación magnética y atmósfera saturada de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante 24 h, tras las cuales se elimina el catalizador por filtración y se evapora el disolvente para obtener un sólido blanco que se purifica por recristalización en etanol.

### Ácido 6-[4'(4''-dodeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi]hexanoico (M<sub>5</sub>4) (11a)



Rto. 94 % (1.36 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.13 (AA'BB', 2H, ArH), 8.11 (AA'BB', 2H, ArH), 7.28 (AA'BB', 2H, ArH), 6.97 (AA'BB', 2H, ArH), 4.33 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.04

(t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.40 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.59 – 1.41 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.19 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

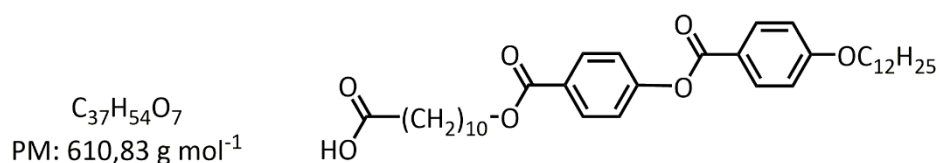
<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 178.92, 166.09, 164.57, 163.91, 154.91, 132.52, 131.28, 127.91, 121.98, 121.15, 114.52, 77.16, 68.52, 64.95, 33.86, 32.06, 29.80, 29.78, 29.73, 29.70, 29.50, 29.22, 28.55, 26.11, 25.68, 24.45, 22.84, 14.27.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3051 (arC-H), 1920 (C-H), 2851 (C-H), 1727 (C=O), 1712 (C=O), 1608 (C=O).

EM (MALDI-TOF)  $m/z$ : 540.3 [M]<sup>+</sup>.

P.f. 100 °C.

### Ácido 11-[4'(4''-dodeciloxi)benzoiloxi]benzoiloxi]undecanoico (M<sub>104</sub>) (11a')



Rto. 79 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.21 – 8.04 (m, AA'BB', 4H, ArH), 7.31 – 7.27 (m, AA'BB', 2H, ArH), 7.01 – 6.94 (m, AA'BB', 2H, ArH), 4.32 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.35 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.72 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.69 – 1.58 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.40 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.19 (m, 26H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

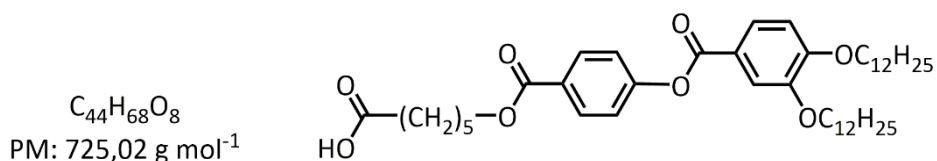
<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 178.0, 166.2, 164.6, 163.9, 154.9, 132.5, 131.3, 128.1, 122.0, 121.2, 114.5, 68.5, 65.4, 33.8, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.5, 29.5, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 26.1, 24.8, 22.8, 14.3.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3109 (COOH), 2916 (Csp<sup>3</sup>-H), 2849 (Csp<sup>3</sup>-H), 1734 (C=O), 1707 (C=O), 1606 (Ar), 1510 (Ar), 1281 (C-O), 1217 (C-O), 1072 (C-O).

EM (MALDI-TOF)  $m/z$ : 655.4 [M+2Na-H]<sup>+</sup>, 633.4 [M+Na]<sup>+</sup>.

P.f. 96 °C.

**Ácido 6-[4'-(3'',4''-bis(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoiloxi]hexanoico (M<sub>5</sub>3,4) (11b)**



Rto. 93 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.11 (AA'BB', 2H, ArH), 7.81 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 1H, ArH), 7.65 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, ArH), 7.27 (AA'BB', 4H, ArH), 6.93 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, ArH), 4.33 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.40 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.61 (m, 9H, alCH<sub>2</sub>), 1.61 – 1.42 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.17 (m, 32H, alCH<sub>2</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

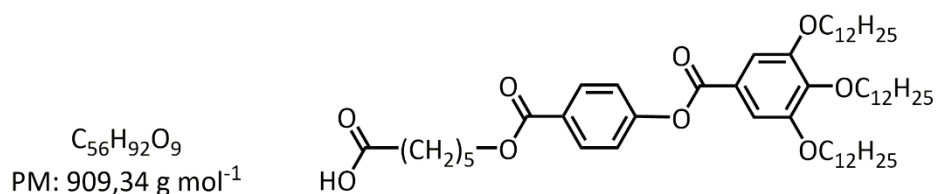
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 178.73, 166.08, 164.69, 154.95, 154.20, 148.84, 131.28, 127.93, 124.66, 122.00, 121.17, 114.72, 112.06, 77.48, 77.16, 76.84, 69.52, 69.23, 64.96, 33.84, 32.08, 29.85, 29.81, 29.78, 29.56, 29.52, 29.31, 29.18, 28.56, 26.16, 26.12, 25.69, 24.47, 22.84, 14.27.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>) 2920, 2849 (C-H), 1721 (C=O), 1277 (C-O), 1207 (C-O).

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 769.5 [M+2Na-H]<sup>+</sup>, 747.5 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** 81°C.

**Ácido 6-[4'-(3'', 4'', 5''-tris(dodeciloxi)benzoiloxi)benzoiloxi]hexanoico (M<sub>5</sub>3,4,5) (11c)**



Rto. 95 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.14 (AA'BB', 2H, ArH), 7.43 (s, 2H, ArH), 7.32 (AA'BB', 2H, ArH), 4.35 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (t, *J* = 6.5 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.70 (m, 10H, alCH<sub>2</sub>), 1.61 – 1.45 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>),

1.45 – 1.21 (m, 48H, alCH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $J = 6.9$  Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J = 6.9$  Hz, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 166.20, 165.04, 155.29, 153.58, 143.59, 131.53, 128.65, 124.01, 122.41, 108.84, 74.08, 69.79, 65.40, 34.04, 32.52, 32.50, 30.91, 30.33, 30.30, 30.27, 30.23, 30.20, 30.13, 29.97, 29.94, 29.88, 28.94, 26.66, 26.62, 26.07, 24.89, 23.26, 14.45.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2921, 2851, 1738 (C=O), 1696 (C=O), 1196, 1120.

EM (MALDI-TOF)  $m/z$ : 931.7 [M+Na]<sup>+</sup>.

P.f. 69 °C.

### 2.5.3 Síntesis de los dendrones mesógenos

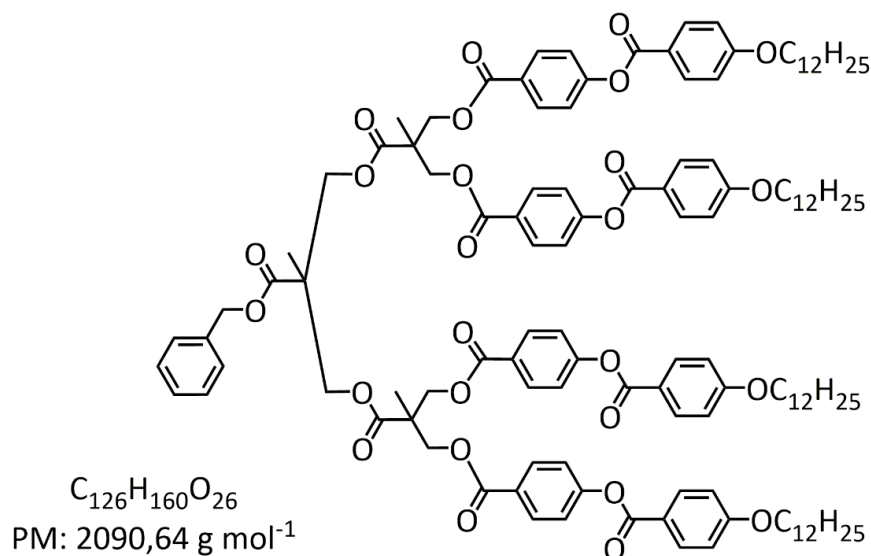
A continuación se describe la síntesis de los derivados con una cadena dodeciloxilo y un espaciador de cinco grupos metileno. Para los derivados sin espaciador metileno o espaciador de diez grupos metileno y di- y tri-sustituidos con cadenas alquílicas terminales se dan únicamente los datos espectroscópicos. El método de síntesis es muy similar, modificando en cada caso las proporciones y el método de purificación, en función del estado de agregación del producto puro obtenido.

#### Síntesis de los dendrones BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4, BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4, BnG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4, BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4, BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (12a, 12a', 12a'', 12b, 12c)

Sobre una disolución en baño de hielo con 0.50 g (0.92 mmol) del ácido 6-[4'(4''-dodeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi]hexanoico (**M<sub>5</sub>4**, **11a**), 0.1 g (0.21 mmol) de **BnG<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>** (**4**) y 0.07 g (0.25 mmol) de DPTS en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añade una disolución de 0.22 g (1.05 mmol) de DCC en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 días. Tras eliminar por filtración el precipitado formado y evaporar el disolvente, se purifica el residuo por recristalización en etanol.



**BnG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (12)**



Rto. 74 % (3.61 g). Sólido blanco.

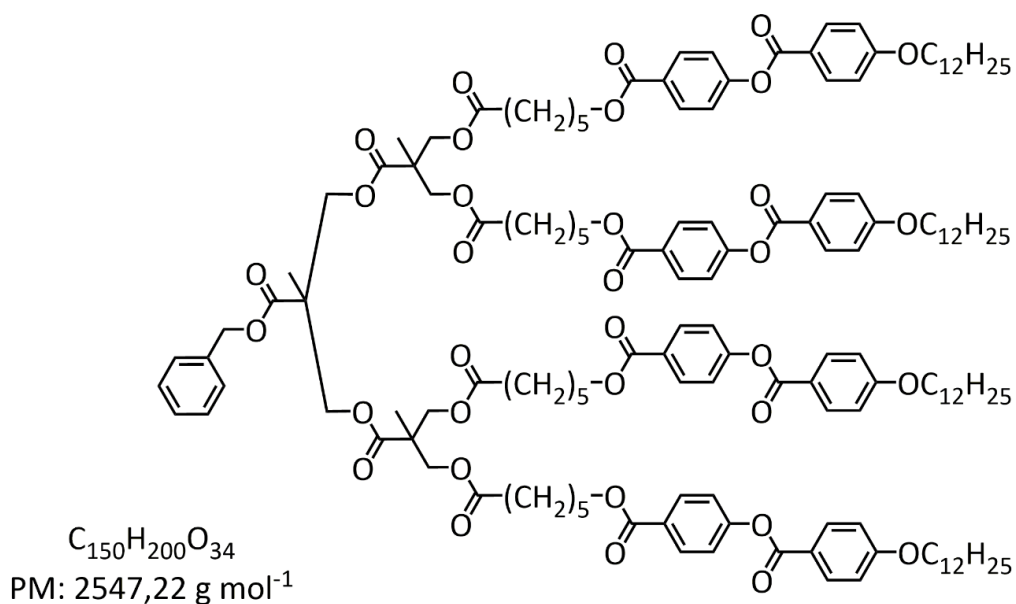
**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.08 (AA'BB', 8H, ArH), 8.03 (AA'BB', 8H, ArH), 7.33-7.28 (m, 5H, BnH), 7.26 (AA'BB', 8H, ArH), 6.96 (AA'BB', 8H, ArH), 5.08 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.57-4.43 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.35 (bs, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.87-1.74 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.52-1.42 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.42-1.21(m, 64H, alCH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93-0.83 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 172.60, 172.55, 165.62, 164.75, 164.40, 164.38, 155.66, 136.17, 132.80, 131.66, 129.13, 128.88, 128.81, 127.63, 122.58, 121.60, 114.90, 69.03, 67.57, 66.60, 47.39, 47.22, 32.50, 30.24, 30.22, 30.18, 30.15, 29.93, 29.67, 26.52, 23.27, 18.33, 18.04, 14.46.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2923, 2853, 1729, 1604, 1463, 1259.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2113.2 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (12a)**

Rto. 70 %. Sólido blanco. Purificación por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano/acetato de etilo de polaridad creciente desde 20:1 a 7:3.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.11 (AA'BB', 8H, ArH), 8.08 (AA'BB', 8H, ArH), 7.34 (s, 5H, BnH), 7.28 (AA'BB', 8H, ArH), 6.98 (AA'BB', 8H, ArH), 5.14 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.29 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.29-4.15 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.53 (m, 28H, alCH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.41 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 – 1.20 (m, 60H, alCH<sub>2</sub>), 1.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

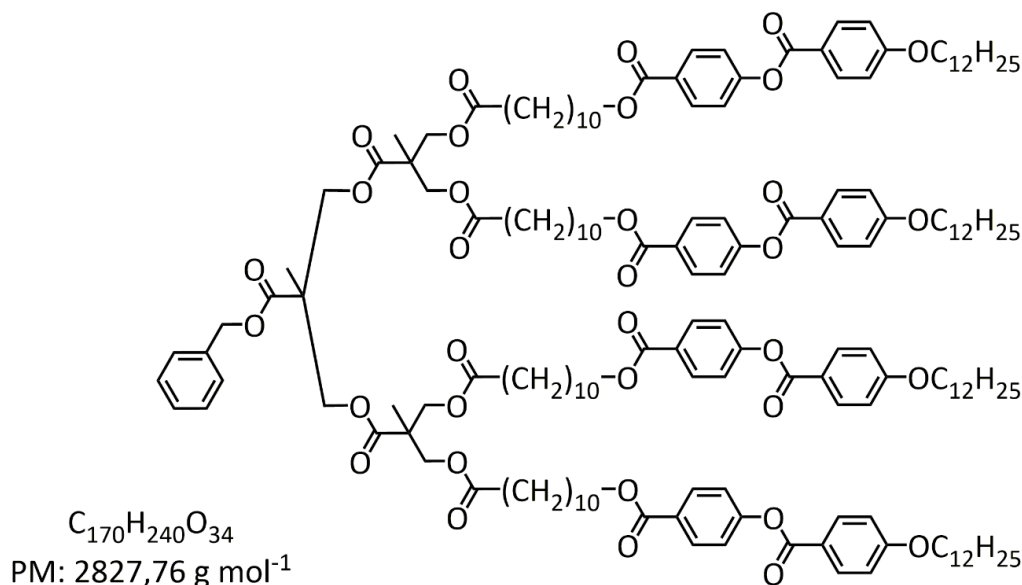
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.30, 172.68, 172.59, 166.20, 164.84, 164.38, 155.35, 136.20, 132.77, 131.48, 129.14, 128.90, 128.73, 128.51, 122.41, 121.60, 114.91, 69.02, 67.53, 66.30, 65.58, 65.40, 47.22, 46.92, 34.39, 34.33, 32.49, 30.23, 30.21, 30.16, 30.13, 29.92, 29.65, 28.96, 26.50, 26.11, 25.55, 25.04, 23.26, 18.08, 17.97, 14.45.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2923, 2853 (C-H), 1735 (C=O), 1716 (C=O), 1278, 1161.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2570.6 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**BnG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (12a')**



Rto. 50 %. Sólido blanco. Purificación por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano/acetato de etilo 20:1 y recristalización en etanol.

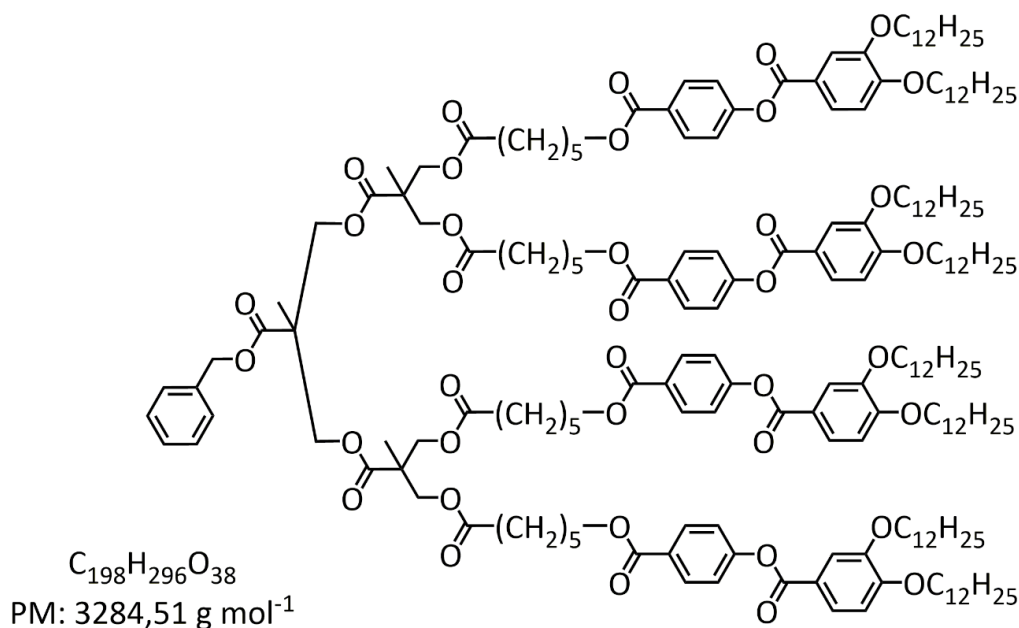
**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.16 – 8.06 (AA'BB', 16H, ArH), 7.38 – 7.26 (m, 13H, ArH), 7.02 – 6.96 (AA'BB', 8H, ArH), 5.14 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.29 (t, J = 6.7 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.27 – 4.10 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.26 (t, J = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.86 – 1.70 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.66 – 1.55 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 – 1.40 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.38 – 1.25 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.5, 172.7, 172.6, 166.3, 164.9, 164.4, 155.3, 136.2, 132.8, 131.5, 129.2, 128.9, 128.8, 128.6, 122.4, 121.6, 114.9, 69.0, 67.5, 66.3, 65.8, 65.5, 47.2, 46.9, 34.5, 32.5, 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.3, 26.6, 26.5, 25.4, 23.3, 18.1, 18.0, 14.4.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2919 (Csp<sup>3</sup>-H), 2851 (Csp<sup>3</sup>-H), 1740 (C=O), 1730 (C=O), 1714 (C=O), 1608 (Ar), 1470 (Ar), 1282 (C-O), 1211 (C-O), 1166 (C-O), 1122 (C-O), 1070 (C-O).

**EM** (MALDI-TOF) m/z 2849.6 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (12b)**

Rto. 73 %. Sólido blanco. Purificación por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano/acetato de etilo de polaridad creciente desde 30:1 a 10:1.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.09 (AA'BB', 8H, ArH), 7.80 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 4H, ArH), 7.64 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H, ArH), 7.31 (AA'BB', 8H, ArH), 7.26 (s, 5H, BnH), 6.92 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, ArH), 5.14 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.31 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.20 – 4.11 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 2.09 – 1.73 (m, 24H, alCH<sub>2</sub>), 1.73 – 1.62 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.41 (m, 24H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 – 1.20 (m, 127H, alCH<sub>2</sub>), 1.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H).

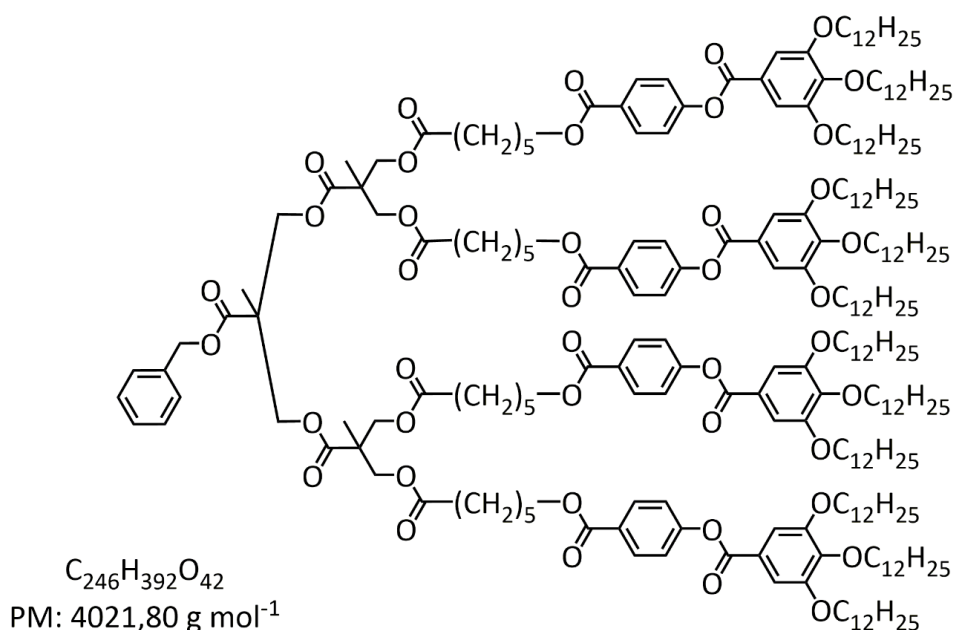
**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.30, 172.68, 172.60, 166.20, 164.97, 155.40, 154.69, 149.31, 136.21, 131.49, 129.15, 128.91, 128.74, 128.52, 124.92, 122.43, 121.61, 115.08, 112.50, 69.94, 69.62, 67.54, 66.31, 65.59, 65.41, 47.23, 46.94, 34.34, 32.51, 30.28, 30.25, 30.21, 30.00, 29.96, 29.82, 29.68, 28.98, 26.82, 26.60, 26.57, 26.11, 25.05, 23.28, 18.10, 17.99, 14.47.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>) 2921, 2851 (C-H), 1734 (C=O), 1257 (C-O), 1205 (C-O).

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 3307.2 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** 54°C.

**BnG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (12c)**



Rto. 67 %. Líquido incoloro. Purificación por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano/acetato de etilo de polaridad creciente desde 30:1 a 10:1.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.10 (AA'BB', 8H, ArH), 7.39 (s, 8H, ArH), 7.36 – 7.30 (m, 5H, BnH), 7.26 (AA'BB', 8H, ArH), 5.15 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.37 – 4.25 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.22 – 4.10 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.10 – 3.99 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.57 (m, 48H, alCH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.39 (m, 36H, alCH<sub>2</sub>), 1.29 (m, 183H, alCH<sub>2</sub>), 1.17 (s, 6H, CCH<sub>3</sub>), 0.92 – 0.80 (m, 36H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 172.97, 172.17, 172.10, 165.98, 164.65, 154.83, 153.13, 143.34, 135.46, 131.29, 128.81, 128.64, 128.45, 128.06, 123.52, 121.98, 108.71, 77.48, 77.16, 76.84, 73.74, 69.41, 67.26, 65.87, 65.12, 65.00, 46.84, 46.52, 33.95, 32.09, 32.07, 30.49, 29.90, 29.89, 29.88, 29.84, 29.80, 29.78, 29.72, 29.54, 29.51, 29.44, 28.58, 26.23, 26.20, 25.68, 24.61, 22.84, 17.85, 17.73, 14.27.

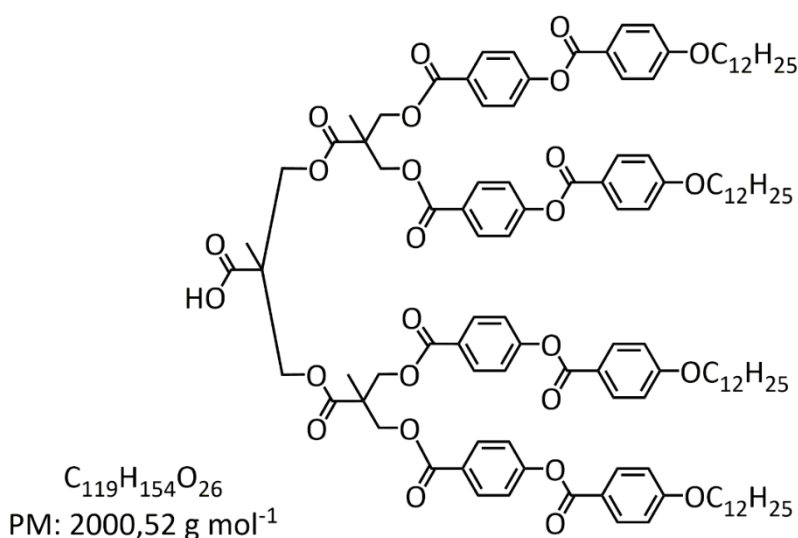
**IR**  $\tilde{\nu}$  (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 2923, 2853, 1737 (C=O), 1737 (C=O), 1191, 1118 (C-O).

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 4042.9 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**Síntesis de de los dendrones G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4, G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4, G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4, G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4, G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (13a, 13a', 13a'', 13b, 13c)**

Sobre una disolución con 0.50 g (0.20 mmol) de (10a) en 6mL de THF destilado se añaden 0.10 g de catalizador Pd/C 20% p. La reacción se agita bajo atmósfera de H<sub>2</sub> durante 45 h. Tras filtrar el residuo de catalizador sobre un lecho de Celite® y eliminar el disolvente, se obtiene un sólido blanco que se purifica por recristalización en EtOH.

**G<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (13)**

Rto. 90 % (3.09 g). Sólido blanco.

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.07 (AA'BB', 8H, ArH), 8.04 (AA'BB', 8H, ArH), 7.26 (AA'BB', 8H, ArH), 6.95 (AA'BB', 8H, ArH), 4.78–4.42 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.40–4.26 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.07–1.70 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.63–1.07 (m, 73H, alCH<sub>2</sub>), 1.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 172.06, 165.11, 164.28, 163.81, 155.05, 132.22, 131.10, 127.07, 122.00, 120.97, 114.32, 68.44, 66.15, 54.11, 53.75, 53.39, 53.03, 52.67, 46.89, 31.91, 29.65, 29.62, 29.58, 29.55, 29.35, 29.33, 29.09, 25.93, 22.67, 17.78, 17.43, 13.85.

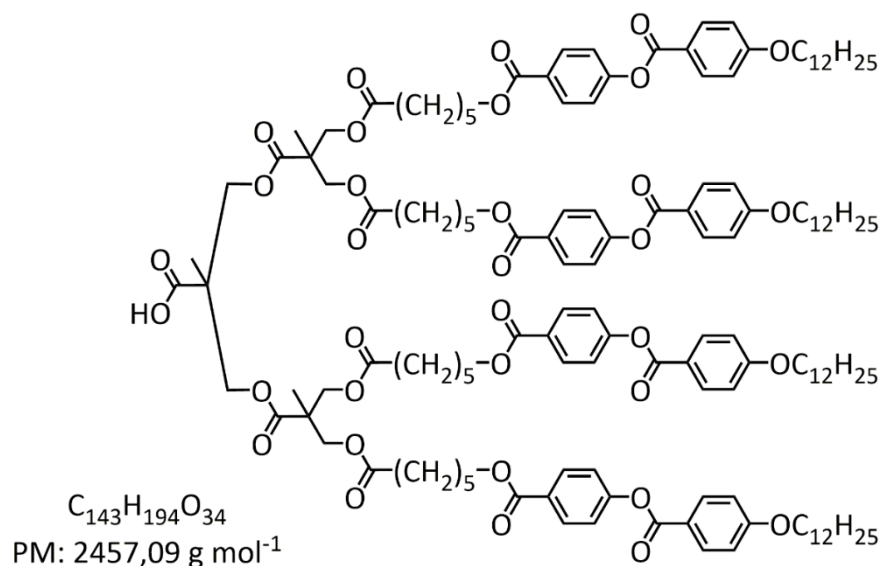
**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3354 (OH), 2922, 2853, 1734 (C=O), 1674, 1647, 1604, 1259.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2023.4 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**Análisis elemental:** Calculado para  $C_{119}H_{154}O_{26}$ : C, 71.45; H, 7.76. Experimental: C, 71.36; H, 7.65.

**G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (13a)**



Rto. 66 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.12 (AA'BB', 8H, ArH), 8.09 (AA'BB', 8H, ArH), 7.27 (AA'BB', 8H, ArH), 6.96 (AA'BB', 8H, ArH), 4.31 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.27 – 4.18 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.74 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.73 – 1.61 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.55 – 1.41 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.24 (m, 63H, alCH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H).

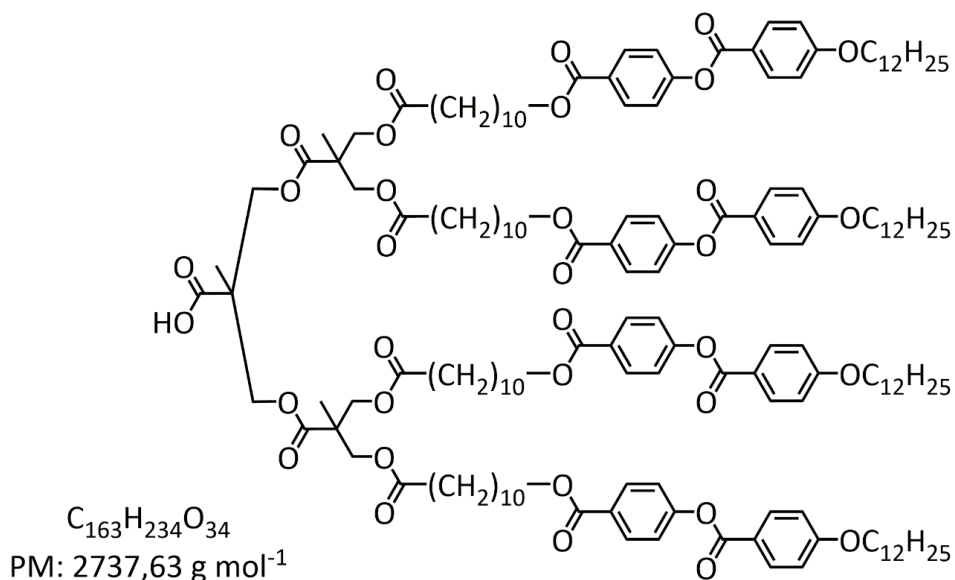
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.40, 172.76, 166.29, 164.90, 164.39, 157.49, 155.35, 132.78, 131.51, 128.48, 122.41, 121.57, 114.91, 69.02, 65.70, 65.44, 49.74, 46.95, 34.35, 32.49, 30.23, 30.20, 30.16, 30.13, 29.92, 29.65, 28.94, 27.48, 26.50, 26.17, 26.07, 25.53, 25.01, 23.26, 18.14, 14.45.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2922, 2852 (C-H), 1737 (C=O), 1267 (C-O), 1162 (C-O).

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2479.0 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**Análisis elemental:** Calculado para  $C_{143}H_{194}O_{34}$ : C, 69.90; H, 7.96. Experimental: C, 70.12; H, 8.15.

**G<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (13a')**

Rto. 45 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ(ppm): 8.16 – 8.06 (m, AA'BB', 16H, ArH), 7.31 – 7.25 (AA'BB' 8H, ArH), 7.02 – 6.95 (AA'BB', 8H, ArH), 4.29 (t, J = 6.7 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.26 – 4.13 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.28 (t, J = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.71 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.63 – 1.43 (m, 24H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 – 1.24 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ(ppm): 173.8, 173.7, 172.7, 166.4, 164.9, 164.4, 155.3, 132.8, 131.5, 128.6, 122.4, 121.6, 114.9, 69.0, 66.4, 65.8, 65.6, 46.9, 46.8, 34.5, 34.3, 32.5, 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 30.0, 30.0, 29.9, 29.8, 29.6, 29.3, 26.6, 26.5, 25.4, 23.3, 18.1, 18.1, 14.4.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3600-3200 (COOH, poco intensa), 2920 (Csp<sup>3</sup>-H), 2851 (Csp<sup>3</sup>-H), 1735(C=O), 1730 (C=O), 1714 (C=O), 1607 (Ar), 1579 (Ar), 1470 (Ar), 1281 (C-O), 1211 (C-O), 1165 (C-O), 1070 (C-O).

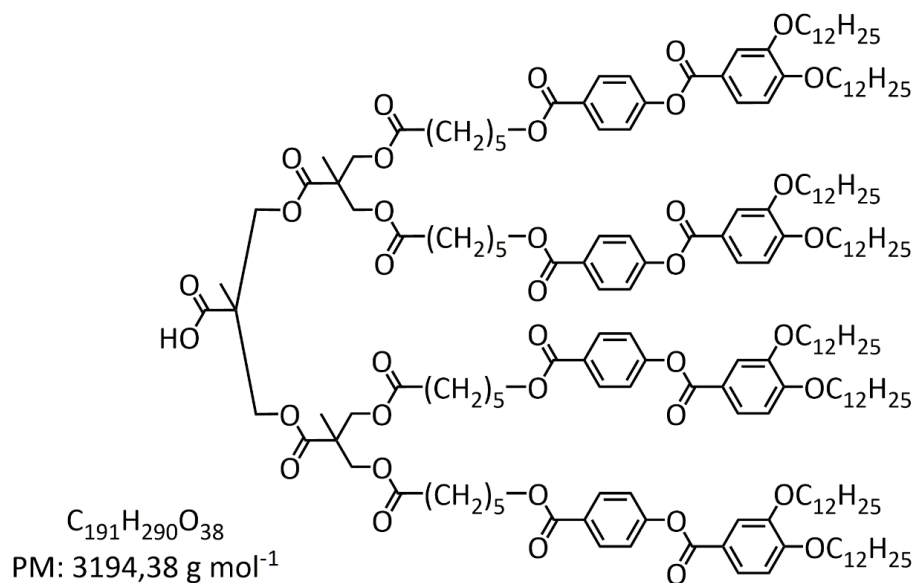
**EM** (MALDI-TOF) m/z: 2759.7 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.1.

**Análisis elemental:** Calculado para C<sub>163</sub>H<sub>234</sub>O<sub>34</sub>: C, 71.51; H, 8.62. Experimental: C, 71.33; H, 8.57.



**G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (13b)**



Rto. 50 %. Sólido blanco. Recristalización en etanol.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 8.08 (AA'BB', 8H, ArH), 7.79 (dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 4H, ArH), 7.64 (d, *J* = 2.1 Hz, 4H, ArH), 7.28 (AA'BB', 8H, ArH), 6.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, ArH), 4.30 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.26 – 4.12 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.09 – 4.00 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 2.33 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.72 (m, 24H, alCH<sub>2</sub>), 1.72 – 1.58 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.56 – 1.42 (m, 24H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 – 1.24 (m, 128H, alCH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 8H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

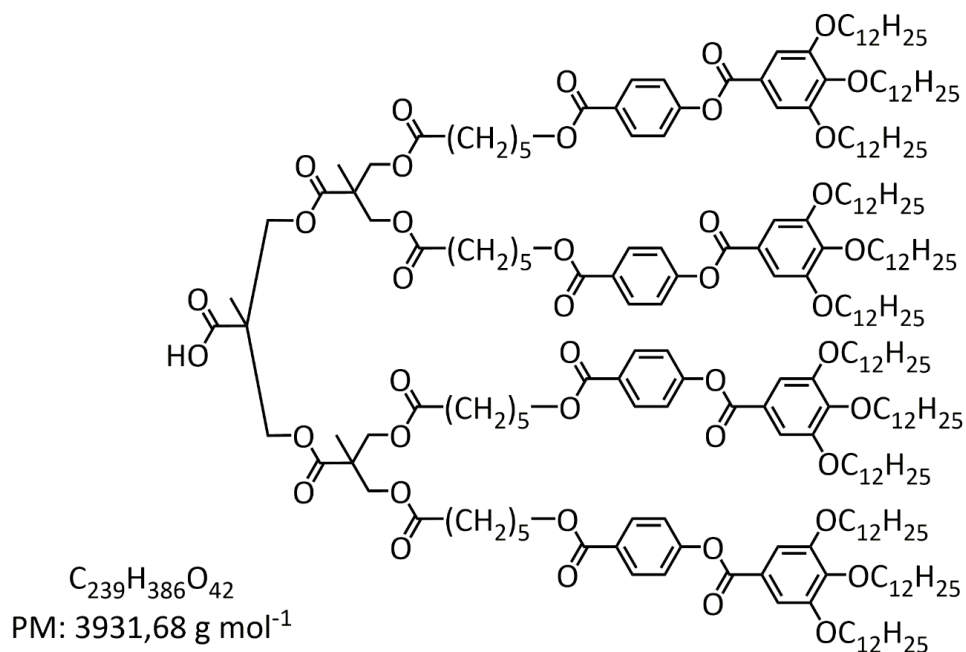
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.43, 172.75, 166.38, 165.07, 155.42, 154.73, 149.32, 131.53, 128.47, 124.95, 122.45, 121.56, 115.09, 112.50, 69.94, 69.62, 65.75, 65.46, 54.54, 54.47, 54.27, 54.20, 54.00, 53.73, 53.46, 46.97, 34.36, 32.50, 30.27, 30.23, 30.20, 29.99, 29.94, 29.81, 29.67, 28.90, 26.59, 26.55, 26.03, 24.98, 23.26, 18.13, 14.45.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 3217.2 [M+Na]<sup>+</sup>.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2922, 2852, 2700-3000 (COOH), 1729 (C=O), 1274, 1204, 1162.

**P.f.** 55.5 °C.

**Análisis elemental:** Calculado para C<sub>191</sub>H<sub>290</sub>O<sub>38</sub>: C, 71.82; H, 9.15. Experimental: C, 71.85; H, 9.32.

**G<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (13c)**

Rto. 51 %. Líquido incoloro. Purificación por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano/acetato de etilo de polaridad creciente desde 20:1 a 5:1.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ(ppm): 8.08 (AA'BB', *J* = 8.7 Hz, 8H, ArH), 7.38 (s, 8H, ArH), 7.25 (AA'BB', 8H, ArH), 4.29 (t, *J* = 6.7 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.26 – 4.13 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.10 – 3.94 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 2.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.57 (m, 48H, alCH<sub>2</sub>), 1.56 – 1.39 (m, 36H, alCH<sub>2</sub>), 1.40 – 1.24 (m, 130H, alCH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ(ppm): 173.72, 172.90, 166.29, 165.01, 155.36, 153.62, 143.71, 131.56, 128.61, 124.02, 122.43, 108.94, 74.10, 69.84, 65.46, 46.96, 34.43, 32.52, 30.96, 30.33, 30.30, 30.24, 30.17, 30.01, 29.99, 29.96, 28.96, 26.71, 26.66, 26.04, 25.05, 23.28, 18.19, 14.46.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: 3953.6 [M+Na]<sup>+</sup>, 3976.4 [M+2Na-H]<sup>+</sup>.

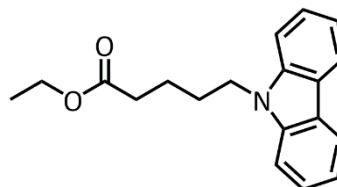
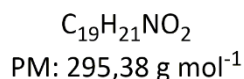
IR  $\tilde{\nu}$  (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 2923, 2853, 2700-3000 (COOH), 1738 (C=O), 1586, 1190, 1117.

P.f. Ver tabla 2.1.

**Análisis elemental:** Calculado para C<sub>239</sub>H<sub>386</sub>O<sub>42</sub>: C, 73.01; H, 9.80. Experimental: C, 73.41; H, 10.09.

## 2.5.4 Síntesis de las unidades de carbazol

### 5-(N-carbazoil)pentanoato de etilo (14)



Sobre una disolución acuosa (70 mL) de NaOH al 50% en peso se añaden 0.46 g (1.2 mmol) de yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) y posteriormente una disolución de 5.0 g (30 mmol) de carbazol en tolueno (100 mL). Sobre esta mezcla bifásica se añaden 12.0 g (57 mmol) de 5-bromopentanoato de etilo. La mezcla de reacción se mantiene con agitación y a temperatura ambiente durante 3 días. Tras separar las fases, la fase orgánica se lava con agua (3x30mL), se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evapora el disolvente a presión reducida. La purificación se hace por cromatografía en columna en gel de sílice utilizando una mezcla hexano/acetato de etilo (de 20:1 a 10:1) como eluyente para obtener el producto como un líquido amarillo.

Rto. 95% (8.45 g).

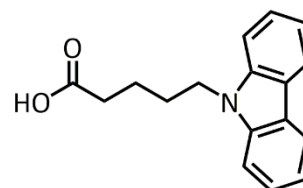
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.14 – 8.08 (m, 2H, ArH), 7.52 – 7.39 (m, 4H, ArH), 7.26 – 7.19 (m, 2H, ArH), 4.34 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.10 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.32 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.00 – 1.85 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.78 – 1.67 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.32, 140.45, 125.78, 122.98, 120.51, 118.96, 108.70, 60.50, 42.82, 34.05, 33.46, 33.19, 32.14, 28.56, 23.65, 22.82, 14.38, 14.32.

IR  $\tilde{\nu}$  (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3051, 2930(CH<sub>2</sub>), 1731 (C=O).

**Ácido 5-(N-carbazoil)pentanoico; CbzCOOH (15)**

$C_{17}H_{17}NO_2$   
PM: 267,33 g mol<sup>-1</sup>



Sobre una disolución de 1 g (3.38 mmol) de 5-(N-carbazoil)pentanoato de etilo (**14**) en 10 mL de etanol se añade una disolución de 5 g (89.1 mmol) de KOH en 20 mL de etanol y se agita a reflujo durante 24 h. Se acidifica la mezcla de reacción con HCl 6M en baño de hielo y el precipitado blanco formado se recoge por filtración y se lava con agua y etanol. Se purifica por recristalización en acetato de etilo/hexano (1:5) obteniéndose un sólido blanco.

Rto. 84% (0.76 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.12 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, ArH), 7.51 – 7.38 (m, 4H, ArH), 7.28 – 7.21 (m, 2H, ArH), 4.34 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.37 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.03 – 1.85 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.83 – 1.63 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 179.13, 140.90, 126.19, 123.26, 120.77, 119.33, 109.21, 54.54, 54.27, 54.00, 54.00, 53.73, 53.46, 43.17, 34.07, 28.87, 22.93.

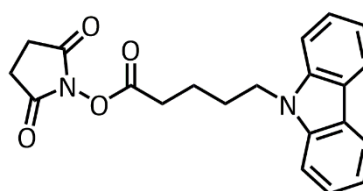
IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3419 (O-H), 3045, 2940, 2854, 1691 (C=O).

EM ESI+ m/z: 287.2 [M+Na-3]<sup>+</sup>, 267.2 [M]<sup>+</sup>.

P.f. 112 °C.

**5-(N-carbazoil)pentanoato de N-succinimidilo, (16)**

$C_{21}H_{20}N_2O_4$   
PM: 364,40 g mol<sup>-1</sup>



Sobre una disolución de 0.5 g (1.9 mmol) de ácido 5-(N-carbazoil)pentanoico (**15**) y 0.26 g (2.2 mmol) de N-hidroxisuccinimida en THF seco, se añade otra disolución con 0.46 g (2.2 mmol) de DCC en THF seco. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. Tras evaporar el disolvente a presión reducida, el crudo de reacción se redissuelve en acetato de etilo y se lava con agua (3x10 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se evapora el disolvente. El producto puro se obtiene como un sólido blanco por recristalización en una mezcla de ciclohexano/acetato de etilo.

Rto. 63 % (0.44 g).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, ArH), 7.58–7.34 (m, 4H, ArH), 7.36–7.14 (m, 2H, ArH), 4.36 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.83 (s, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 2.61 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, OOCCH<sub>2</sub>), 2.14–1.92 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.89–1.75 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>).

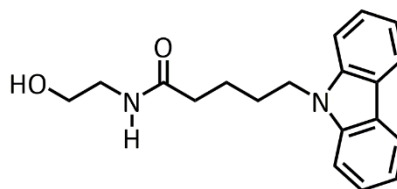
<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.04, 168.20, 140.28, 125.73, 122.87, 120.40, 118.93, 108.55, 42.46, 30.65, 28.10, 25.58, 22.38.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2938, 1814, 1786, 1732, 1594.

P.f. 164 °C.

### 5-(N-carbazoil)-N-hidroxietilpentanamida; $\Theta$ Cbz (**17**)

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
PM: 310,40 g mol<sup>-1</sup>



Sobre una disolución de 0.30 g (0.9 mmol) de 5-(N-carbazoil)pentanoato de N-succinimidilo (**16**) y 0.05 mL de trietilamina seca en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco se vierten 0.1 mL (1.6 mmol) de etanolamina. Tras 2 horas de agitación a temperatura ambiente, se elimina por filtración el precipitado formado y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo (7:3).

Rto. 68 % (0.19 g).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.09 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, ArH), 7.61–7.34 (m, 4H, ArH), 7.33–7.13 (m, 2H, ArH), 5.74 (bs, 1H, NH), 4.31 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>),

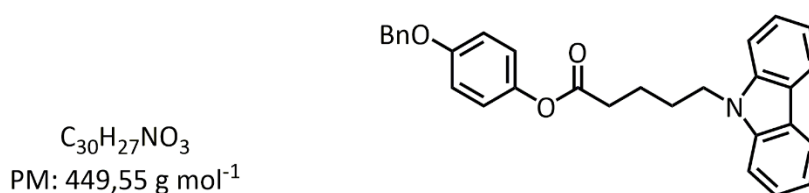
3.63–3.49 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>C), 3.25 (q,  $J = 5.5$  Hz, 2H, HCCH<sub>2</sub>), 2.74 (bs, 1H, OH), 2.05 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.97–1.78 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.77–1.60 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 173.72, 140.40, 125.83, 122.88, 120.50, 119.01, 108.79, 77.58, 77.16, 76.74, 62.39, 42.85, 42.40, 36.13, 28.50, 23.54.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3298, 2936, 1630, 1594, 1540.

P.f. 85 °C.

### 5-(N-carbazoil)pentanoato de 4'-benciloxifenilo, Bn $\Phi$ Cbz (18)



Los compuestos **15** (0.50 g, 1.87 mmol), 4-(benciloxi)fenol (0.41 g, 2.06 mmol) y DPTS (0.115 g, 0.37 mmol) se disuelven en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. 0.47 g (2.24 mmol) de DCC disuelta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3mL) se añaden gota a gota sobre la disolución anterior en baño de hielo. La mezcla de reacción se agita bajo atmósfera de argón durante 48 h a temperatura ambiente. El precipitado formado se elimina por filtración y se evapora el disolvente. El residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna en gel de sílice eluyendo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano (2:1) y aumentando la polaridad hasta CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano (3:1) para obtener un líquido incoloro.

Rto. 97 % (0.81 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.11 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, ArH), 7.55 – 7.30 (m, 8H, ArH), 7.24 (m, 2H, ArH), 6.97 – 6.88 (m, 4H, ArH), 5.04 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.39 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.55 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.09 – 1.94 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.88 – 1.70 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>).

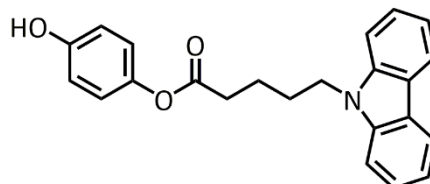
<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 172.54, 156.96, 144.90, 140.93, 137.54, 129.08, 128.53, 128.09, 126.22, 123.29, 122.91, 120.80, 119.36, 115.81, 109.25, 70.88, 43.21, 34.33, 28.88, 23.15.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3052, 2925 (C-H), 2115, 1759 (C=O), 1505, 1249, 1195, 1131.

**EM (MALDI-TOF) m/z:** 449.3 [M]<sup>+</sup>, 472.3 [M+Na]<sup>+</sup>.

**5-(N-carbazoil)pentanoato de 4'-hidroxifenilo  $\Phi$ Cbz (19)**

$C_{23}H_{21}NO_3$   
PM: 359,43 g mol<sup>-1</sup>



Una suspensión con 0.55 g (1.22 mmol) de **18** y 0.10 g de Pd/C 20 %p. en 10 mL de THF recién destilado se agita bajo atmósfera saturada de H<sub>2</sub> durante 48 h a temperatura ambiente. Tras desechar el catalizador por filtración sobre Celite® y evaporar el disolvente, se obtiene el producto como un sólido blanco que no requiere purificación.

Rto. 96 % (0.42 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.11 (dt,  $J = 7.8, 1.0$  Hz, 2H, ArH), 7.52 – 7.41 (m, 4H, ArH), 7.23 (ddd,  $J = 8.0, 5.8, 2.4$  Hz, 2H, ArH), 6.84 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, ArH), 6.76 (d,  $J = 9.1$  Hz, 2H, ArH), 4.39 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.54 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.07 – 1.96 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.73 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 172.68, 153.98, 144.66, 140.92, 126.22, 123.29, 123.02, 120.80, 119.36, 116.30, 109.25, 43.21, 34.34, 30.25, 28.89, 23.15.

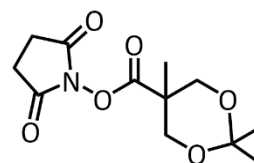
**IR  $\tilde{\nu}$**  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3454 (O-H), 3041, 2942 (C-H), 1739 (C=O), 1212-1195 (C-O), 1149.

**EM (MALDI-TOF) m/z:** 359.2 [M]<sup>+</sup>.

**P.f.** 126 °C.

**Isopropiliden-2,2-bis-(oximetil)propionato de N-succinimidilo, (NHS)G<sub>1</sub>P (20)**

$C_{12}H_{17}NO_6$   
PM: 271,27 g mol<sup>-1</sup>



0.27 g (1.6 mmol) del **G<sub>1</sub>P (2)**, 0.22g (1.9 mmol) de N-hidroxisuccinimida y 0.40 g (0.3 mmol) de DMAP se disuelven en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco en un baño de hielo (0 °C). Sobre esta disolución se añade otra de 0.46 g (2.2 mmol) de DCC en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco gota a gota y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente. Tras eliminar el precipitado por filtración y evaporar el disolvente, se purifica el producto por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro.

Rto. 91 % (0.39 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4.02 (dd, *J* = 215.5, 12.0 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.84 (s, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

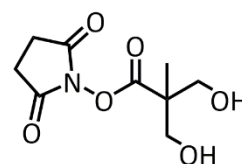
**<sup>13</sup>C RMN** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 169.80, 168.92, 98.72, 65.70, 42.02, 25.75, 24.28, 23.05, 18.46.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2984, 1801, 1773, 1732.

**P.f.** 142 °C.

### 2,2-bis-(hidroximetil)propionato de N-succinimidilo (21)

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>  
PM: 231,20 g mol<sup>-1</sup>



0.35 g (1.3 mmol) de **(NHS)G<sub>1</sub>P (20)** se suspenden en metanol y se agitan junto a 100 mg de resina DOWEX® durante 15 horas a temperatura ambiente. Tras eliminar la resina por filtración y evaporar el disolvente, el producto se purifica eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo (1:1) a través de gel de sílice.

Rto. 97 % (0.29 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 3.86 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.09 (s, 2H, OH), 2.87 (s, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 170.76, 169.58, 66.39, 50.79, 25.73, 16.77.

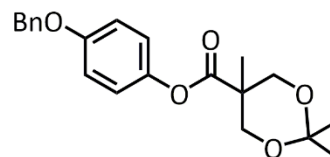
**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3326, 3034, 2926, 2851, 1625, 1575.

**P.f.** 227 °C.



**Isopropiliden-2,2-bis-(oximetil)propionato de 4-benciloxifenilo (22)**

$C_{21}H_{24}O_5$   
PM: 356,42 g mol<sup>-1</sup>



2.00 g (11.5 mmol) del **G<sub>1</sub>P (2)**, 2.76 g (13.8 mmol) de 4-(benciloxi)fenol y 1.00 g (3.45 mmol) de DPTS se disuelven en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco en un baño de hielo (0 °C). Sobre esta disolución se añade otra con 3.32 g (16.1 mmol) de DCC en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco gota a gota y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente. Tras eliminar el precipitado por filtración y evaporar el disolvente, se purifica el producto por recristalización en etanol.

Nota: Cuando el producto se intenta purificar por cromatografía en columna de gel de sílice se produce la desprotección de los grupos hidroxilo, obteniéndose directamente el producto **23** con un rendimiento del 55 %.

Rto. 65 % (2.66 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 7.56 – 7.26 (m, 5H, BnH), 7.04 (s, 4H, ArH), 5.12 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (dd, *J* = 194.8, 11.8 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 1.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

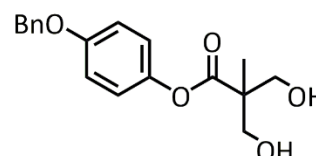
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, Acetona-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 173.79, 157.44, 145.55, 138.25, 129.28, 128.65, 128.44, 123.31, 116.18, 98.59, 70.83, 66.50, 42.90, 25.82, 22.39, 18.59.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2991, 2976, 2937, 2897, 2858, 1747, 1709, 1607, 1594.

**P.f.** 89 °C.

**2,2-bis(hidroximetil)propionato de 4-benciloxifenilo (23)**

$C_{18}H_{20}O_5$   
PM: 316,35 g mol<sup>-1</sup>



Se suspenden 2.33 g (6.6 mmol) de **22** y 0.2 g de la resina DOWEX® en 20 mL de metanol. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 4 h, tras las cuales

el sólido correspondiente al producto de partida desaparece. Tras filtrar la resina y evaporar el disolvente, se obtiene el producto prácticamente puro como un sólido blanco que puede ser purificado por recristalización en cloroformo.

Rto. 96 % (1.99 g).

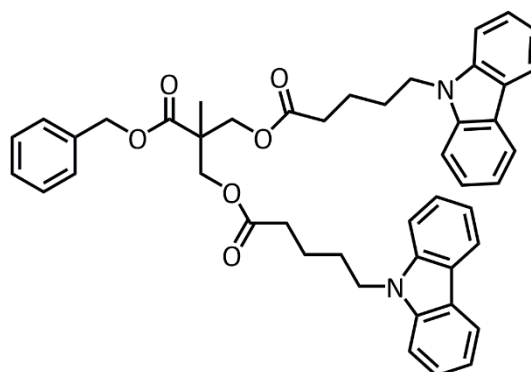
$^1\text{H RMN}$  (400 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  7.57 – 7.27 (m, 5H, BnH), 7.02 (s, 4H, ArH), 5.12 (s, 1H, OCH<sub>2</sub>), 3.98 (t,  $J$  = 5.7 Hz, 1H, OH), 3.82 (qd,  $J$  = 10.6, 5.5 Hz, 1H, OCH<sub>2</sub>), 1.29 (s, 1H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C RMN}$  (100 MHz, Acetona- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 129.28, 128.64, 128.44, 123.51, 116.06, 70.82, 65.90, 17.40.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3543, 3353, 3284, 2943, 2928, 1752, 1728, 1506.

P.f. 115 °C.

**Bis-2,2-[5'-(N-carbazoil)pentanoiloxi]propionato de bencilo, BnG<sub>2</sub>Cbz (24)**



$\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_6$   
PM: 722,88  $\text{g mol}^{-1}$

Una disolución de 0.58 g (2.84 mmol) de DCC en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  recién destilado (5mL) se añade gota a gota sobre una disolución en baño de hielo de 0.7 g (2.62 mmol) de ácido 5-(N-carbazoil)pentanoico (**12**), 0.23 g (1.09 mmol) de **BnG<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>** (**1**) y 0.1 g (0.33 mmol) de DPTS en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La reacción se mantiene con agitación magnética durante 5 días a temperatura ambiente. Tras eliminar el precipitado por filtración y evaporar el disolvente, se purifica el producto por cromatografía en columna eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo (desde 10:1 a 6:4). El producto se obtiene como un líquido viscoso incoloro.

Rto. 81 % (1.65 g).

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.08 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 2H, ArH), 7.44 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H, ArH), 7.26 – 7.17 (m, 4H, ArH), 5.06 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.27 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 2H,

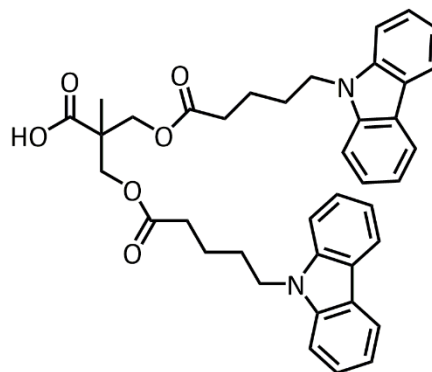
NCH<sub>2</sub>), 4.17 (q,  $J = 11.0$  Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.20 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 1.90 – 1.78 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.68 – 1.54 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 173.02, 172.92, 140.89, 136.41, 128.98, 128.71, 128.50, 126.18, 123.24, 120.76, 119.32, 109.22, 67.12, 65.80, 46.80, 43.16, 34.08, 28.90, 25.18, 23.05, 18.05.

IR  $\tilde{\nu}$  (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3050, 2938, 1739 (C=O).

EM (MALDI-TOF)  $m/z$ : 722.3 [M]<sup>+</sup>.

### Ácido 2,2-bis[5-(N-carbazoil)pentanoiloxi]propiónico, G<sub>1</sub>Cbz (25)



Sobre una disolución de 0.45 g (0.63 mmol) de **BnG<sub>2</sub>Cbz (24)** en THF (10 mL) se añaden 0.10 g de catalizador Pd/C 20 %p. Esta suspensión se agita a temperatura ambiente y bajo atmósfera de hidrógeno y agitación durante 20 h. Transcurrido este tiempo, se filtra sobre Celite® para eliminar el catalizador y se evapora el disolvente. El producto se purifica por filtrado sobre gel de sílice lavando con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obteniéndose el producto puro como un sólido blanco.

Rto. 81 % (0.32 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.08 (d,  $J = 7.8$  Hz, 4H, ArH), 7.50 – 7.37 (m, 8H, ArH), 7.24 – 7.16 (m, 4H, ArH), 4.29 (t,  $J = 7.0$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 4.12 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.26 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 1.92 – 1.79 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.68 – 1.53 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

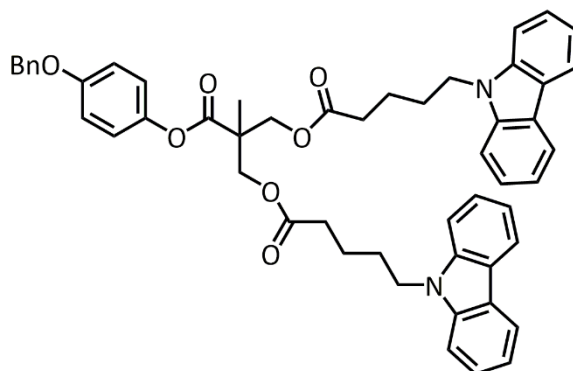
<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  (ppm): 179.04, 173.51, 142.14, 127.41, 124.49, 121.98, 120.55, 110.45, 72.14, 48.39, 44.40, 35.40, 30.17, 24.36, 19.29.

IR  $\tilde{\nu}$  (nujol, cm<sup>-1</sup>): 3051, 2934 (C-H), 1739 (C=O), 1712 (C=O), 1348-1326 (C-O), 1231, 1153.

EM (MALDI-TOF) m/z: 632.3 [M]<sup>+</sup>.

P.f. 108 °C.

**2,2-bis[5-(N-carbazoil)pentanoiloxi]propionato de 4'-benciloxifenilo, BnΦG<sub>1</sub>Cbz (26)**



C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
PM: 814,98 g mol<sup>-1</sup>

0.22 g (0.35 mmol) de **G<sub>1</sub>Cbz (25)**, 0.08 g (0.42 mmol) de 4-(benciloxi)fenol, y 0.03 g (0.11 mmol) de DPTS se disuelven en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> recién destilado (2 mL). Sobre esta disolución en baño de hielo se añaden 0.09 g (0.42 mmol) de DCC disuelta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La reacción se agita bajo atmósfera de argón durante 48 h, tras las cuales el precipitado blanco formado se elimina por filtración. Tras evaporar, el residuo de la disolución se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con una mezcla de polaridad creciente desde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano (2:1) hasta CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro y finalmente acetato de etilo. El producto se obtiene como un sólido blanco.

Rto. 80 % (0.23 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.09 (d, J= 7.8 Hz, 4H, ArH), 7.49 – 7.30 (m, 13H, BnH+ArH), 7.24 – 7.17 (m, 4H, ArH), 5.02 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.30 (t, J= 7.1 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 4.26 (q, J= 11.1 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.37 – 2.27 (t, J= 7.4 Hz, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 1.93 – 1.83 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.71 – 1.61 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

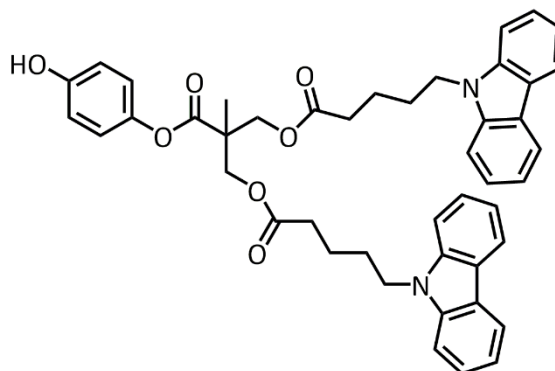
<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 172.99, 172.31, 157.18, 144.67, 140.94, 137.48, 129.09, 128.56, 128.08, 126.21, 123.29, 122.66, 120.78, 119.35, 115.92, 109.25, 70.94, 65.82, 47.19, 43.20, 34.20, 28.97, 23.16, 18.09.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3049, 2925, 2853, 2118, 1740 (C=O), 1506, 1453, 1230, 1187.

EM (MALDI-TOF) m/z: 814.4 [M]<sup>+</sup>.

P.f. 97 °C.

**ΦG<sub>1</sub>Cbz (27)**



C<sub>45</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
PM: 724,85 g mol<sup>-1</sup>

Se disuelven 0.39 g (0.48 mmol) de **BnΦG<sub>1</sub>Cbz (26)** en 12 mL de THF seco. Sobre esta disolución se añaden 0.07 g de Pd/C y se agita bajo atmósfera de H<sub>2</sub> durante 20 h a temperatura ambiente. Tras filtrar el catalizador sobre Celite®, se evapora el disolvente y se obtiene un líquido viscoso oscuro, que se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano (2:1) y aumentando la polaridad hasta acetato de etilo puro. El producto se recoge como un líquido viscoso incoloro.

Rto. 40 % (0.14 g).

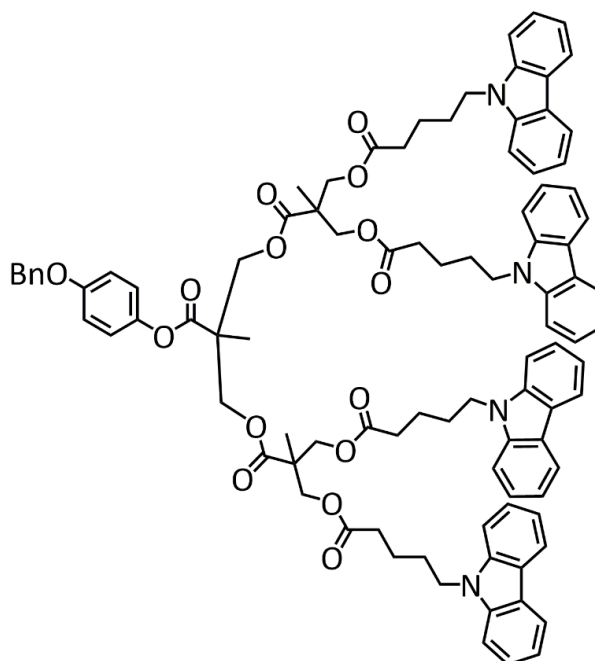
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.08 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, ArH), 7.52 – 7.41 (m, 8H, ArH), 7.21 (ddd, *J* = 8.0, 6.6, 1.6 Hz, 4H, ArH), 6.88 – 6.62 (AA'BB', 4H, ArH), 4.29 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 4.36 – 4.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.32 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 1.98 – 1.82 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.77 – 1.63 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 197.37, 173.00, 172.31, 154.17, 140.90, 126.19, 123.25, 122.76, 120.76, 119.32, 116.33, 109.23, 65.79, 47.14, 43.18, 34.17, 28.95, 23.12, 18.04.

IR  $\tilde{\nu}$  (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3052, 2926, 1739 (C=O), 1452, 1187.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: 747.2 [M+Na]<sup>+</sup>, 724.3 [M]<sup>+</sup>.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>45</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: C, 74.57; H, 6.12; N, 3.86. Experimental: C, 74.35; H, 6.38; N, 3.71.

**BnΦG<sub>2</sub>Cbz (28)**

C<sub>96</sub>H<sub>96</sub>N<sub>4</sub>O<sub>15</sub>  
PM: 1545,84 g mol<sup>-1</sup>

Sobre una disolución con 1.8 g (2.8 mmol) de **G<sub>1</sub>Cbz (25)**, 0.3 g (0.95 mmol) 2,2-bis(hidroximetil)propionato de 4-(benciloxi)fenilo (**23**) y 0.14 g (0.47 mmol) de DPTS en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco a 0 °C se añade gota a gota otra disolución con 0.68 g (3.3 mmol) de DCC en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. Tras 48 horas de agitación a temperatura ambiente, se elimina por filtración el precipitado y se evapora el disolvente. El residuo se purifica en una columna cromatográfica de alúmina neutra para obtener el producto puro, como un sólido blanco, eluyendo con mezclas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano y finalmente con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro.

Rto. 90 % (1.32 g).

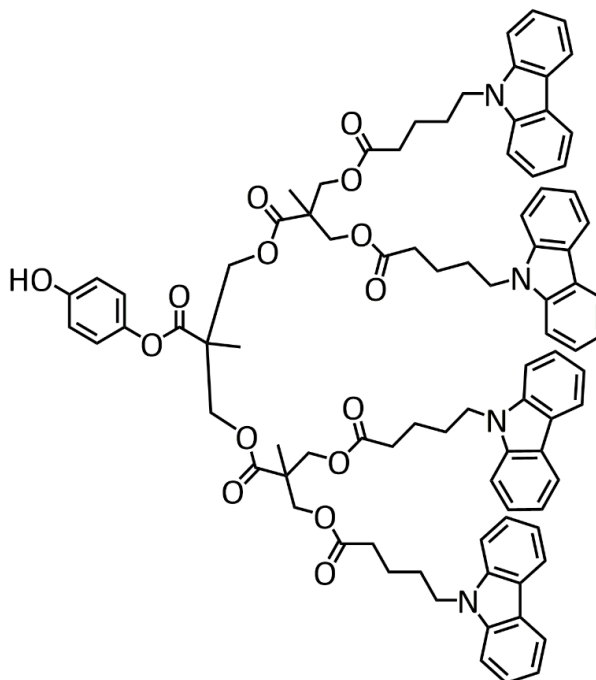
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.14–8.01 (m, 8H, ArH), 7.53–7.31 (m, 21H, ArH), 7.25–7.16 (m, 8H, ArH), 6.97–6.80 (m, 4H, ArH), 4.89 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>Ar), 4.34–4.18 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.18–4.05 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.87–1.75 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.66–1.57 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 172.92, 172.55, 140.88, 136.11, 129.10, 128.88, 128.68, 126.17, 123.23, 120.75, 119.31, 109.23, 67.48, 66.17, 65.50, 47.10, 46.80, 43.15, 34.01, 30.25, 28.89, 23.02, 17.97, 17.87.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2924, 2853, 1734, 1456.

P.f. 50°C.

**ΦG<sub>2</sub>Cbz (29)**



$C_{89}H_{90}N_4O_{15}$   
PM: 1455,71 g mol<sup>-1</sup>

1.45 g (0.96 mmol) de **BnΦG<sub>2</sub>Cbz (28)** se disuelven en THF seco y se añaden 0.2 g de catalizador Pd/C 20 %p. bajo atmósfera de argón. Esta suspensión se agita a temperatura ambiente bajo atmósfera de H<sub>2</sub> durante 24 horas, tras las cuales se elimina el catalizador por filtración a través de Celite<sup>®</sup>. Tras eliminar el disolvente, el producto puro se obtiene como un sólido blanco por recristalización en etanol.

Rto. 46 % (0.64 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.07 (m, 8H, ArH), 7.43 (ddd, *J* = 8.2, 7.1, 1.2 Hz, 8H, ArH), 7.37–7.34 (m, 8H, ArH), 7.20 (ddd, *J* = 7.9, 7.1, 1.0 Hz, 8H, ArH), 6.82–6.50 (m, 4H, ArH), 4.30–4.18 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 4.16–4.06 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.19 (t, *J* = 7.3 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.89–1.74 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.65–1.50 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 172.63, 172.13, 171.02, 153.58, 143.77, 140.44, 125.82, 122.95, 122.21, 120.52, 119.00, 116.01, 108.74, 65.90, 65.18, 47.00, 46.52, 42.72, 33.62, 28.52, 22.62, 17.87, 17.66.

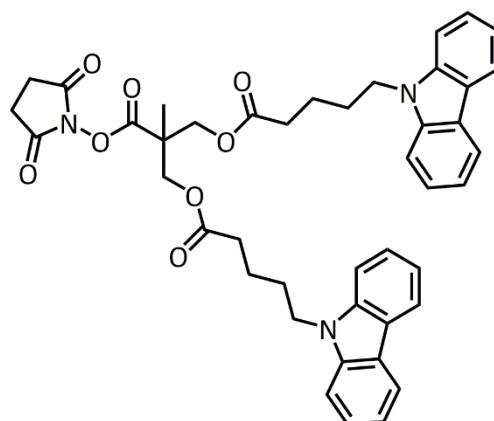
IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2924, 2854, 1737, 1459.

EM (MALDI-TOF) m/z: 1478.4 [M+Na]<sup>+</sup>.

P.f. 59°C.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>89</sub>H<sub>90</sub>N<sub>4</sub>O<sub>15</sub>: C, 73.43; H, 6.23; N, 3.85.  
Experimental: C, 73.22; H, 6.35; N, 3.96.

### NHSG<sub>1</sub>Cbz (30)



C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>  
PM: 729,83 g mol<sup>-1</sup>

Se disuelven 1.7 g (6.4 mmol) de ácido 5-(N-carbazoil)pentanoico (**15**), 0.61 g (2.6 mmol) de 2,2-bis(hidroximetil)propionato de N-succinimidilo (**21**) y 0.31 g (1 mmol) de DPTS en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. En baño de hielo y gota a gota, se agrega una disolución de 1.4 g (6.8 mmol) de DCC en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se agita la mezcla de reacción durante 72 horas a temperatura ambiente. La DCU formada se elimina por filtración a través de Celite® y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetato de etilo (5:5:1) y se obtiene como un aceite incoloro.

Rto. 90 % (0.65 g).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, ArH), 7.59–7.32 (m, 8H, ArH), 7.29–7.17 (m, 4H, ArH), 4.32 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 4.27 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.69 (s, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 2.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, OOCCH<sub>2</sub>), 2.01–1.82 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.83–1.64 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

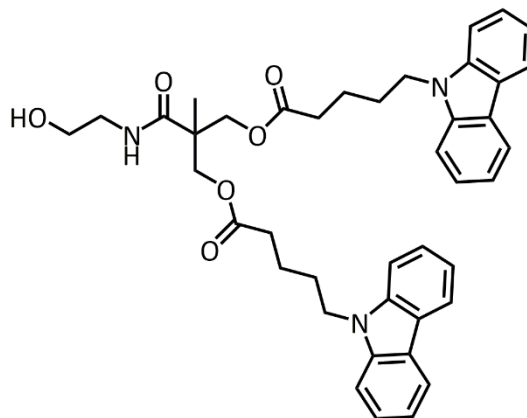
<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 172.58, 168.51, 168.46, 140.43, 125.78, 122.91, 120.45, 118.94, 108.76, 77.58, 77.16, 76.74, 64.94, 46.44, 42.77, 33.70, 28.52, 25.59, 22.56, 17.83.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3420, 3050, 2933, 1734, 1653.



EM (MALDI-TOF) m/z: 752,4 [M+Na]<sup>+</sup>.

**OG<sub>1</sub>Cbz (31)**



C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>  
PM: 675,83 g mol<sup>-1</sup>

Sobre una disolución con 0.8 g (1.1 mmol) de **NHSG<sub>1</sub>Cbz (30)** y 0.1 mL de trietilamina en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco se vierte un exceso (3 mmol) de etanolamina gota a gota. Se agita durante 4 horas a temperatura ambiente, tras lo cual se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción de reacción se purifica por cromatografía en gel de sílice eluyendo inicialmente con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetato de etilo (4:1), para obtener el producto puro como un aceite incoloro.

Rto. 94 % (0.69 g).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.09 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, ArH), 7.57–7.33 (m, 8H, ArH), 7.31–7.13 (m, 4H, ArH), 6.14 (s, 1H, NH), 4.31 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 4.20–3.97 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.52–3.36 (m, 2H, HOCH<sub>2</sub>), 3.28–3.06 (m, 2H, HNCH<sub>2</sub>+OH), 2.41–2.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, OOCCH<sub>2</sub>), 1.97–1.80 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.78–1.51 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.65, 173.05, 140.97, 126.24, 123.30, 120.79, 119.39, 109.29, 66.80, 62.48, 54.72, 54.36, 54.00, 53.64, 53.28, 46.58, 43.22, 42.94, 34.30, 29.00, 23.19, 18.07.

IR  $\tilde{\nu}$  (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3420 (OH), 3050 (NH), 2932, 1734 (C=O), 1652.

EM (MALDI-TOF) m/z: 698.3 [M-OH+Na]<sup>+</sup>.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>: C, 72.87; H, 6.71; N, 6.22. Experimental: C, 72.60; H, 6.94; N, 6.07.

### 2.5.5 Síntesis de los codendrímeros de bloque o dendrímeros tipo *Jano*

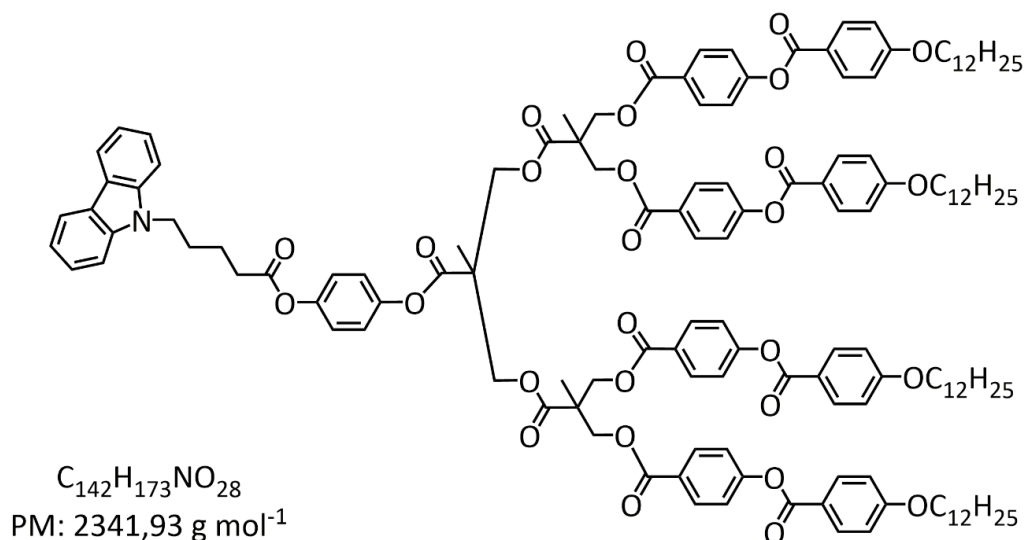
En este apartado se describe el procedimiento general utilizado para la preparación de los codendrímeros de bloque finales, así como los rendimientos, caracterización espectroscópica y de pureza de todos los codendrímeros sintetizados en este capítulo.

Procedimiento general:

Sobre una disolución en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco de la unidad mesógena (**M<sub>0</sub>4** (152 mmol)), la unidad de carbazol (**15** (183 mmol)) y DPTS (30 mmol) a 0 °C en baño de hielo, se añade gota a gota una disolución de DCC (200 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. Tras agitar a temperatura ambiente durante un mínimo de 24 horas y un máximo de 72 horas, se filtra el crudo de reacción a través de celite® y se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro. El producto de reacción se purifica en primer lugar por técnicas cromatográficas utilizando en cualquier caso alúmina neutra activada como fase estacionaria y eluyendo con mezclas de hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt de polaridad creciente. En los casos en que ha sido posible en función del estado de agregación del producto puro, y siempre tras la primera purificación, se recristaliza el producto en etanol.

Nota: Se ha comprobado que el uso de EDC como agente activante-deshidratante en la reacción de esterificación favorece la posterior purificación del codendrímero evitando algún paso cromatográfico para eliminar la DCU formada como subproducto de la DCC.

**CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (32a)**



Rto. 42 % (0.15 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.11–8.05 (m, 10H, ArH), 8.05–8.00 (m, 8H, ArH), 7.47–7.42 (m, 4H, ArH), 7.30–7.19 (m, 10H, ArH), 7.07–6.88 (m, 12H, ArH), 4.65–4.53 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.50–4.47 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.35 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.50 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.02–1.90 (m, 2H, NCCH<sub>2</sub>), 1.86–1.74 (m, 10H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.52–1.18 (m, 72H, alCH<sub>2</sub>), 0.96–0.81 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

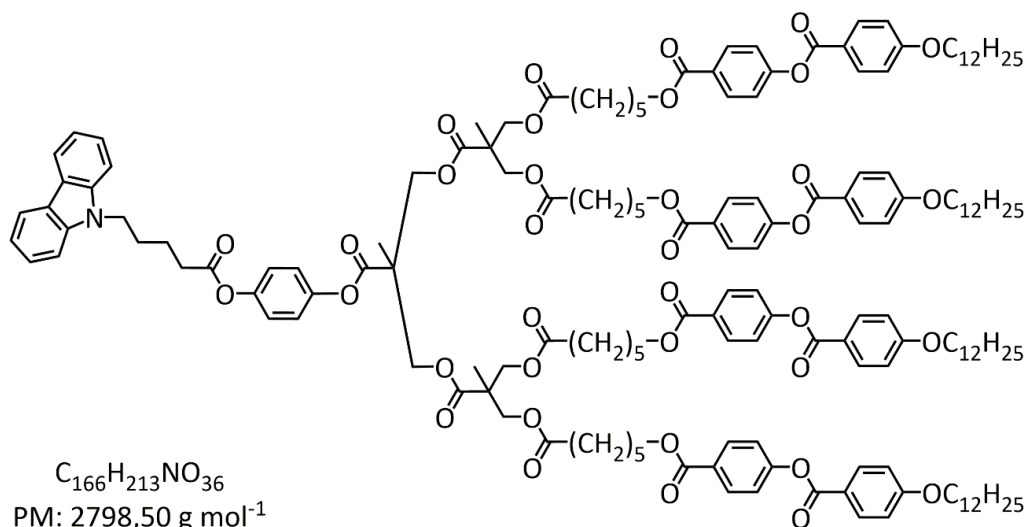
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 172.68, 172.00, 171.44, 165.65, 164.74, 164.36, 155.66, 148.88, 148.17, 140.92, 132.78, 131.65, 127.55, 126.23, 123.30, 123.16, 122.69, 122.56, 121.59, 120.80, 119.37, 114.89, 109.24, 69.02, 66.65, 66.45, 54.27, 47.59, 47.49, 43.19, 34.29, 32.50, 30.24, 30.22, 30.17, 30.14, 29.94, 29.67, 28.86, 26.52, 23.27, 23.06, 18.48, 18.09, 14.45.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2922, 2848, 1732, 1716, 1674, 1645, 1603, 1510, 1465, 1260, 1160.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2729.4 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>142</sub>H<sub>173</sub>NO<sub>28</sub>: C, 72.83; H, 7.45; N, 0.60. Experimental: C, 72.45; H, 7.30; N, 0.72.

**CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (32a')**

Rto. 50 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.13 (AA'BB', 8H, ArH), 8.10 (d, 2H, CbzH), 8.07 (AA'BB', 8H, ArH), 7.49 – 7.41 (m, 4H, CbzH), 7.29 (AA'BB', 8H, ArH), 7.24 – 7.17 (m, 2H, CbzH), 7.10 – 6.99 (AA'BB', 4H, ArH), 6.95 (AA'BB', 8H, ArH), 4.44 – 4.39 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.37 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.28 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.20 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.53 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 2.01 – 1.93 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.87 – 1.71 (m, 18H, alCH<sub>2</sub>), 1.71 – 1.57 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.42 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 – 1.26 (m, 60H, alCH<sub>2</sub>), 1.25 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 173.33, 172.75, 172.03, 171.47, 166.19, 164.84, 164.37, 155.34, 148.94, 148.25, 132.77, 131.48, 128.51, 126.22, 123.29, 123.19, 122.80, 122.40, 121.60, 120.79, 119.36, 114.90, 109.25, 69.02, 66.28, 65.65, 65.40, 47.63, 47.03, 43.19, 34.31, 32.49, 30.23, 30.21, 30.16, 30.13, 29.92, 29.65, 28.95, 26.51, 26.08, 25.02, 23.26, 18.22, 14.45.

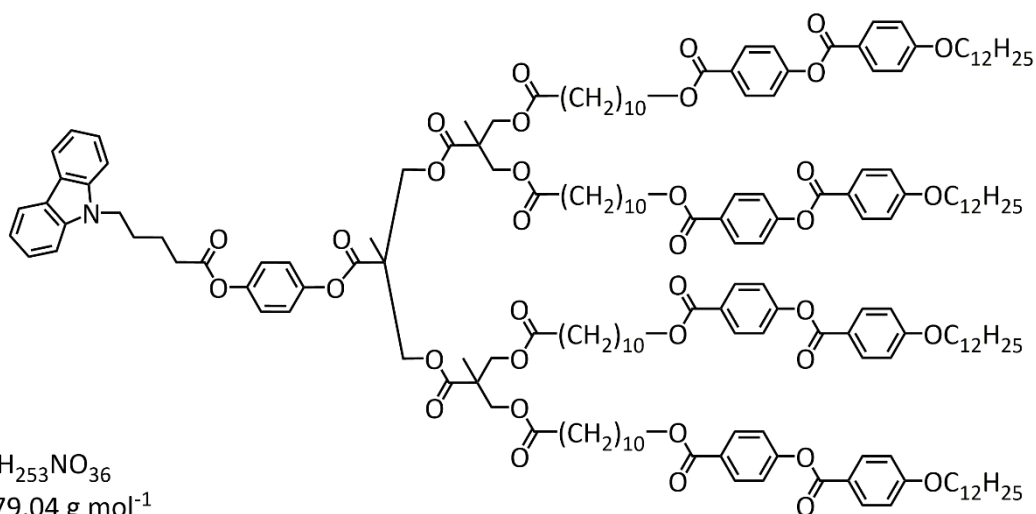
**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2918, 2850, 1735 (C=O), 1602, 1274, 1204, 1161.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2822.1 [M+Na<sup>+</sup>].

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>166</sub>H<sub>213</sub>NO<sub>36</sub>: C, 71.25; H, 7.67; N, 0.50. Experimental: C, 71.49; H, 8.01; N, 0.63.

**CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (32a'')**



Rto. 59 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.16 – 8.05 (m, 18H, ArH), 7.50 – 7.43 (m, 4H, ArH), 7.33 – 7.26 (AA'BB', 8H, ArH), 7.22 (ddd, J = 7.9, 5.5, 2.6 Hz, 2H, ArH), 7.10 – 7.02 (m, 4H, ArH), 7.01 – 6.94 (AABB', 8H, ArH), 4.43 – 4.34 (m, 6H, NCH<sub>2</sub> + OCH<sub>2</sub>), 4.33 – 4.25 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.24 – 4.11 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 – 4.02 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.55 (t, J = 7.3 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.32 – 2.22 (m, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 2.08 – 1.86 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.85 – 1.69 (m, 24H, alCH<sub>2</sub>), 1.63 – 1.23 (m, 123H, alCH<sub>2</sub>), 1.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

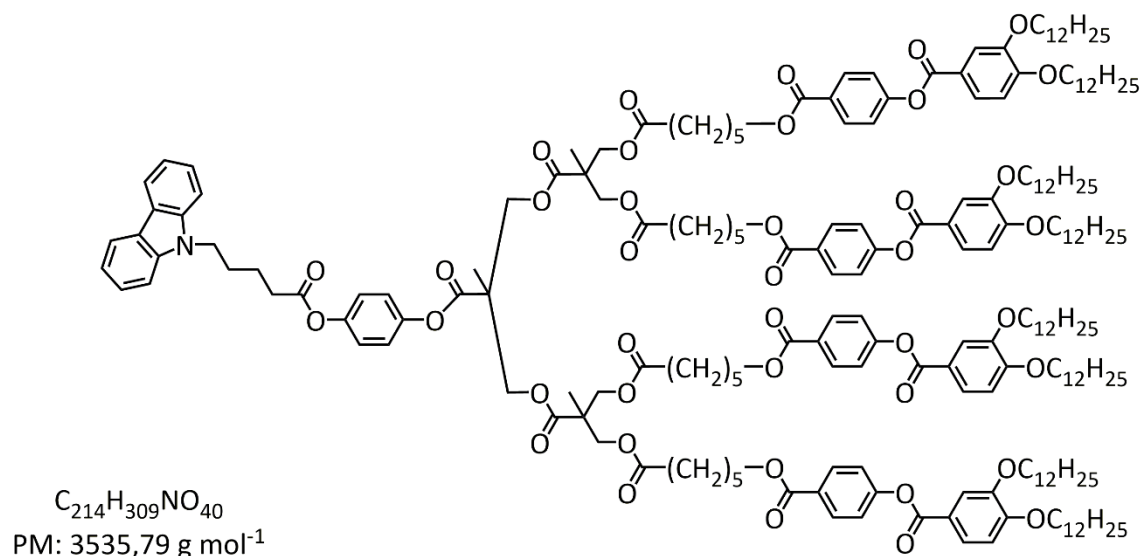
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.6, 172.8, 166.3, 164.9, 164.4, 155.3, 148.3, 140.9, 132.8, 131.5, 128.6, 126.2, 123.2, 122.8, 122.4, 121.6, 120.8, 119.4, 114.9, 109.2, 69.0, 65.8, 65.6, 47.0, 46.9, 35.5, 34.6, 34.5, 32.5, 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.7, 29.3, 28.9, 26.6, 26.5, 26.1, 25.5, 25.4, 23.3, 18.2, 18.2, 14.4.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2920 (Csp<sup>3</sup>-H), 2851 (Csp<sup>3</sup>-H), 1740 (C=O), 1729 (C=O), 1714 (C=O), 1608 (Ar), 1512 (Ar), 1469 (Ar), 1282 (C-O), 1211 (C-O), 1167 (C-O), 1067 (C-O)

**EM** (MALDI-TOF) m/z: 3101.8 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>186</sub>H<sub>253</sub>NO<sub>36</sub>: C, 72.56; H, 8.28; N, 0.45. Experimental: C, 72.84; H, 8.63; N, 0.52.

**CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4 (32b)**

Rto. 39 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.10 (AA'BB', 8H, ArH), 7.82 (dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 4H, ArH), 7.67 (d, *J* = 2.0 Hz, 4H, ArH), 7.52 – 7.46 (m, 4H, CzH), 7.39 (s, 2H, CzH), 7.32 – 7.27 (m, 8H, ArH), 7.29 – 7.20 (m, 2H, CzH), 7.08 (m, 4H, ArH), 6.98 (m, 4H, ArH), 4.40 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.50 – 4.19 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.32 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.15 – 4.01 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 2.57 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.34 (t, *J* = 7.4 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 2.08 – 1.96 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.95 – 1.64 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 – 1.21 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, *J* = 6.7 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.35, 172.79, 172.04, 171.49, 166.23, 164.99, 155.44, 154.77, 149.39, 149.00, 148.31, 140.97, 131.51, 128.57, 126.25, 124.96, 123.36, 123.21, 122.82, 122.44, 121.68, 120.82, 119.40, 115.24, 112.61, 109.27, 70.02, 69.68, 66.46, 66.42, 65.44, 47.69, 47.10, 43.23, 34.52, 34.35, 32.53, 30.30, 30.26, 30.23, 30.22, 30.01, 29.98, 29.96, 29.86, 29.72, 28.99, 26.59, 26.11, 25.06, 23.29, 18.81, 18.25, 14.46.

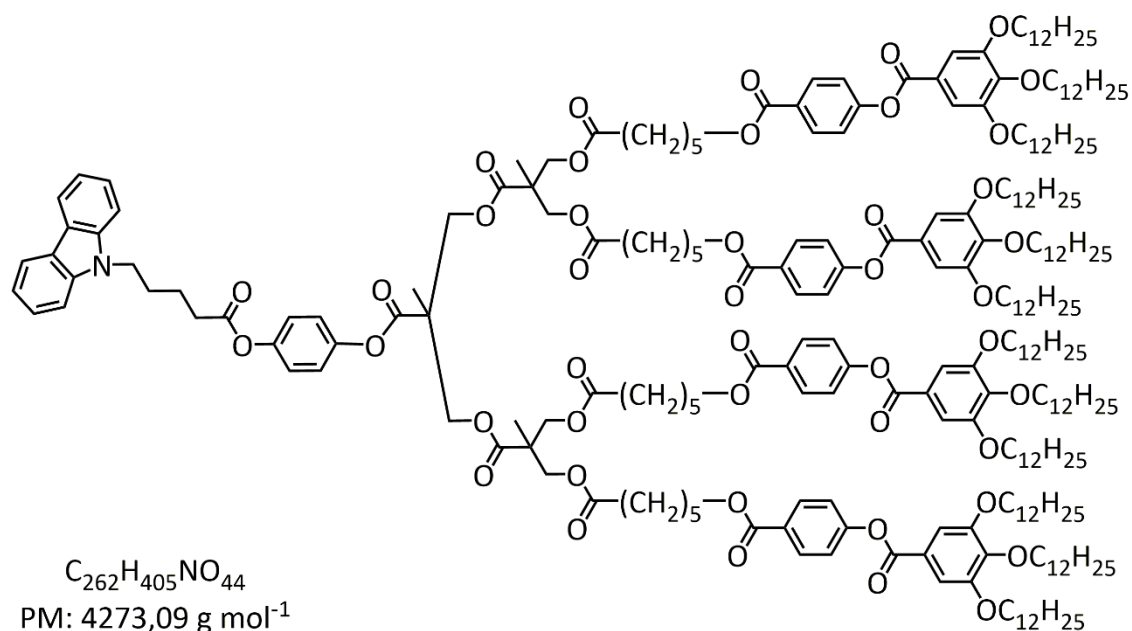
**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 3558.9 [M+Na]<sup>+</sup>.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2916, 2849, 1717 (C=O), 1598, 1273, 1203, 1136.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>214</sub>H<sub>309</sub>NO<sub>40</sub>: C, 72.70; H, 8.81; N, 0.40. Found: C, 72.94; H, 8.46; N, 0.57.

**CbzΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (32c)**



Rto. 56 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.05–7.94 (m, 10H, ArH), 7.38–7.35 (m, 4H, ArH), 7.33 – 7.29 (m, 8H, ArH), 7.20 (s, 8H, ArH), 7.12 (ddd, *J* = 8.0, 5.2, 3.0 Hz, 2H, ArH), 7.02–6.90 (m, 4H, ArH), 4.35–4.05 (m, 22H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 3.99–3.89 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 2.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, OCCH<sub>2</sub>), 2.31–2.16 (m, 26H, alCH<sub>2</sub>), 1.80–1.47 (m, 26H, alCH<sub>2</sub>), 1.48–1.33 (m, 24H, alCH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.33–1.10 (m, 200 H, alCH<sub>2</sub>), 1.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.85–0.68 (m, 36H, CH<sub>3</sub>).

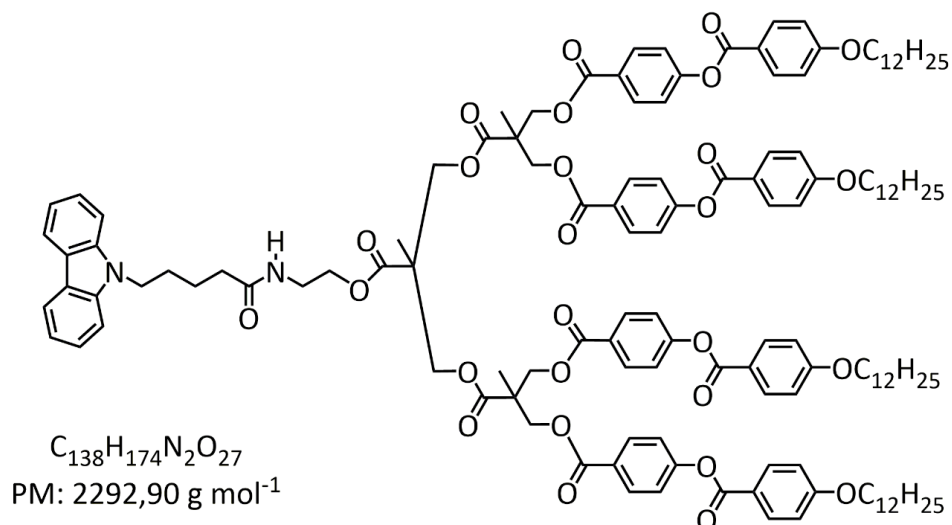
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.43, 173.40, 173.33, 173.22, 166.19, 165.02, 155.35, 154.15, 153.64, 143.75, 131.55, 128.70, 126.25, 124.07, 123.21, 122.82, 122.42, 120.82, 119.40, 109.26, 74.12, 69.88, 65.70, 65.45, 49.90, 47.10, 47.02, 34.43, 34.35, 32.55, 32.53, 30.96, 30.35, 30.33, 30.30, 30.28, 30.26, 30.24, 30.17, 30.01, 30.00, 29.96, 29.95, 29.03, 29.00, 26.71, 26.67, 26.15, 26.10, 25.12, 25.06, 23.29, 18.22, 18.02, 14.46.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2918, 2849, 1737, 1717, 1588, 1471, 1431, 1136.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 4295.3 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>262</sub>H<sub>405</sub>NO<sub>44</sub>: C, 73.64; H, 9.55; N, 0.33.  
 Experimental: C, 73.30; H, 9.67; N, 0.53.

**CbzOG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (33a)**

Rto. 43 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.15 – 8.06 (m, 10H, ArH), 8.06 – 8.01 (m, 8H, ArH), 7.45 – 7.38 (m, 4H, ArH), 7.31 – 7.23 (m, 8H, ArH), 7.18 (ddd, *J* = 8.0, 5.1, 3.0 Hz, 2H, ArH), 7.02 – 6.92 (m, 8H, ArH), 6.08 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H, NH), 4.60 – 4.46 (m, 10H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 4.40 – 4.24 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.11 – 4.01 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.99 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.40 – 3.32 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.15 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.74 (m, 10H, alCH<sub>2</sub>), 1.76 – 1.63 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.54 – 1.39 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37 – 1.24 (m, 64H, alCH<sub>2</sub>), 0.96 – 0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.26, 173.01, 172.75, 172.65, 165.79, 165.75, 165.71, 165.70, 164.82, 164.75, 164.42, 155.72, 140.95, 132.82, 131.68, 127.59, 126.19, 123.26, 122.62, 121.57, 120.74, 119.29, 114.93, 109.33, 69.06, 66.69, 54.54, 54.27, 54.00, 53.73, 53.46, 49.96, 47.50, 47.46, 47.24, 43.37, 38.76, 36.39, 32.52, 30.27, 30.26, 30.23, 30.19, 30.16, 29.96, 29.94, 29.69, 29.11, 26.54, 23.86, 23.28, 18.47, 17.96, 14.47.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3407 (N-H), 3078, 2926 (Csp<sup>3</sup>-H), 2855 (Csp<sup>3</sup>-H), 1734 (ancha, C=O), 1650, 1605.

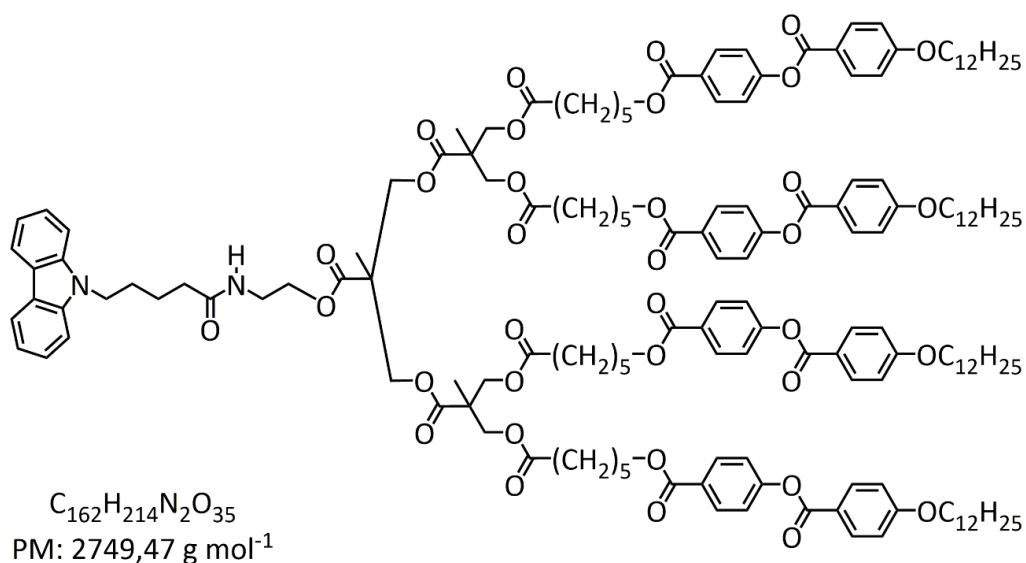
**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2315.5 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>138</sub>H<sub>174</sub>N<sub>2</sub>O<sub>27</sub>: C, 72.79; H, 7.65; N, 1.22. Experimental: C, 73.03; H, 7.48; N, 1.42.



**CbzOG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (33a')**



Rto. 37 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.10 (m, 18H, ArH), 7.46–7.36 (m, 4H, ArH), 7.27 (AA'BB', 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 7.9, 6.7, 1.5 Hz, 2H, ArH), 6.96 (AA'BB', 8H, ArH), 6.28 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H, NH), 4.37–4.25 (m, 10H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 4.24–4.19 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.19–4.11 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.46 (q, *J* = 4.9 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.31 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 2.24–2.13 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.95–1.86 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.86–1.70 (m, 18H, alCH<sub>2</sub>), 1.70–1.60 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.53–1.39 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.41–1.22 (m, 64H, alCH<sub>2</sub>), 1.19 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.94–0.77 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

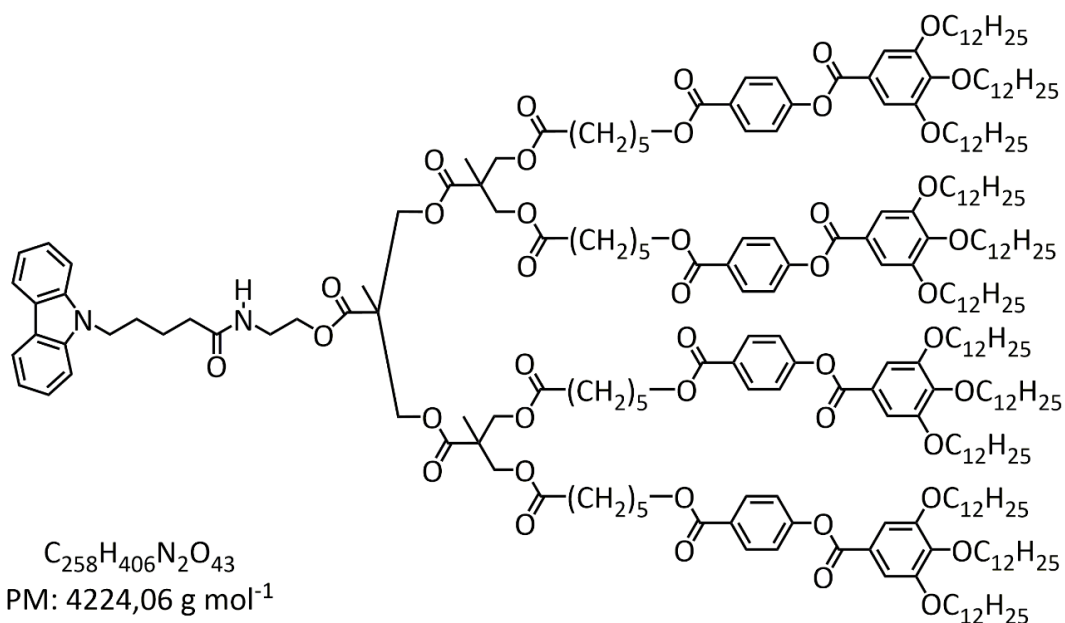
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.06, 173.04, 172.91, 172.29, 166.03, 164.52, 163.90, 154.91, 140.44, 132.51, 131.25, 127.89, 125.79, 122.93, 121.98, 121.15, 120.48, 118.96, 114.52, 108.78, 77.48, 77.16, 76.84, 68.52, 65.85, 65.15, 64.94, 46.86, 46.60, 42.94, 36.06, 33.95, 32.07, 29.81, 29.79, 29.75, 29.71, 29.52, 29.51, 29.24, 28.76, 28.56, 26.13, 25.69, 24.59, 23.50, 22.85, 17.94, 17.64, 14.28.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2919, 2851, 1737, 1726, 1716, 1605, 1611, 1464, 1275, 1161.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2771.6 [M+Na+H]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>162</sub>H<sub>214</sub>N<sub>2</sub>O<sub>35</sub>: C, 70.77; H, 7.85; N, 1.02. Experimental: C, 70.78; H, 8.22; N, 1.2.

**CbzOG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (33c)**

Rto. 46 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.10 (AA'BB', 8H, ArH), 8.07 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, ArH), 7.48–7.40 (m, 4H, ArH), 7.39 (s, 8H, ArH), 7.26 (AA'BB', 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 7.9, 6.5, 1.5 Hz, 2H, ArH), 6.27 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H, NH), 4.37–4.26 (m, 10H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 4.24–4.20 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.20–4.12 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.10–3.99 (m, 26H, OCH<sub>2</sub>), 3.47 (q, *J* = 5.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.32 (t, *J* = 7.5 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 2.19 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.97–1.87 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.88–1.71 (m, 32H, alCH<sub>2</sub>), 1.71–1.56 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.54–1.17 (m, 216H, alCH<sub>2</sub>), 1.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92–0.83 (m, 36H, CH<sub>3</sub>).

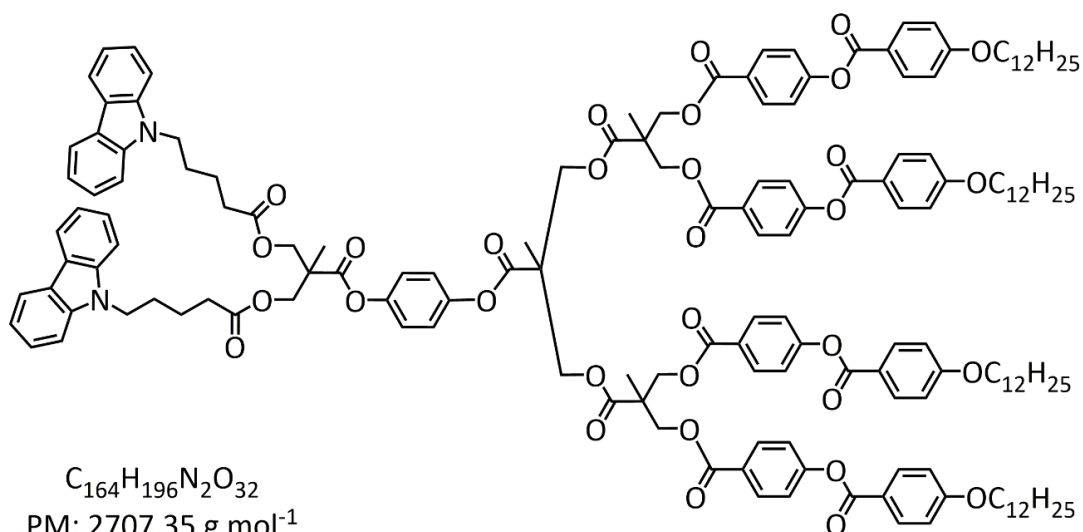
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.05, 173.03, 172.92, 172.29, 172.16, 165.99, 164.65, 156.82, 154.85, 153.14, 143.38, 140.43, 131.28, 128.03, 125.78, 123.50, 122.92, 121.99, 120.48, 118.96, 108.74, 77.48, 77.16, 76.84, 73.74, 69.41, 65.85, 65.11, 64.96, 64.53, 46.58, 42.92, 38.55, 36.05, 33.93, 32.08, 32.06, 30.49, 29.89, 29.88, 29.87, 29.83, 29.79, 29.77, 29.71, 29.53, 29.50, 29.43, 28.54, 26.23, 26.20, 25.64, 24.57, 23.48, 22.83, 22.82, 17.93, 17.63, 14.25.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2920, 2851, 1737, 1717, 1586, 1471, 1438, 1330, 1274, 1189, 1116.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 4246.7 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para  $C_{258}H_{406}N_2O_{43}$ : C, 73.36; H, 9.69; N, 0.66.  
Experimental: C, 73.28; H, 10.14; N, 0.77.

**CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (34a)**

Rto. 42 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.20–7.91 (m, 20H, ArH), 7.49–7.36 (m, 8H, ArH), 7.26–7.22 (m, 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 7.9, 6.7, 1.5 Hz, 4H, ArH), 7.10–6.99 (m, 4H, ArH), 7.00–6.92 (m, 8H, ArH), 4.64–4.52 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.49 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.33–4.21 (m, 8H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.31 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 1.94–1.76 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.71–1.59 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43–1.24 (m, 64H, alCH<sub>2</sub>), 0.94–0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

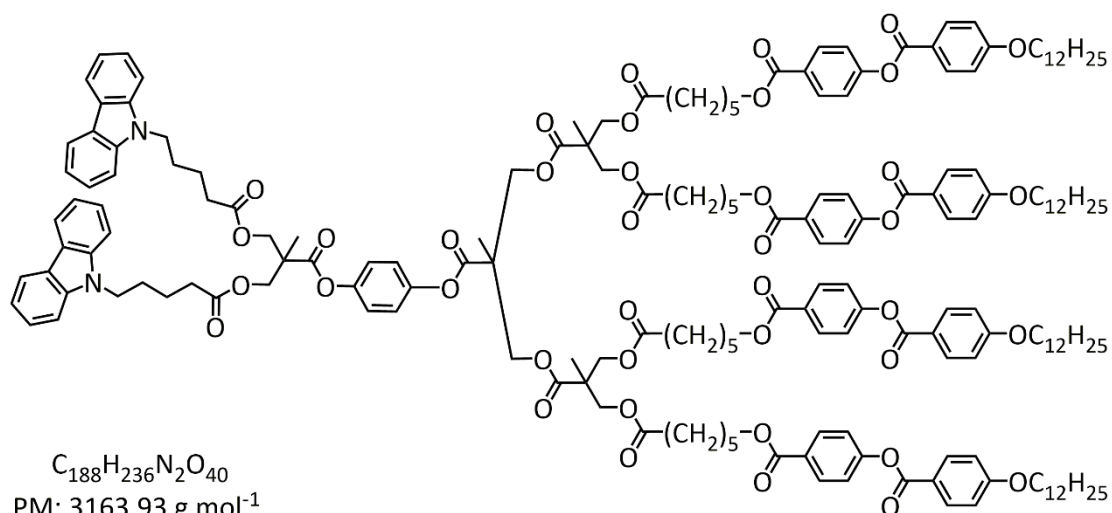
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 172.81, 172.54, 171.69, 171.30, 165.51, 164.60, 164.24, 155.55, 148.53, 148.30, 140.78, 132.65, 131.51, 127.43, 126.06, 123.15, 122.80, 122.72, 122.42, 121.47, 120.62, 119.20, 114.77, 109.10, 68.90, 66.51, 66.27, 65.57, 47.50, 47.37, 47.13, 43.04, 34.02, 32.36, 30.10, 30.08, 30.04, 30.01, 29.80, 29.79, 29.54, 28.81, 26.39, 23.13, 23.00, 18.34, 17.96, 17.88. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2927, 2850, 1734, 1723, 1584, 1502, 1471, 1431, 1385, 1274, 1192, 1151.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2729.4 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>2</sub>O<sub>32</sub>: C, 72.76; H, 7.30; N, 1.03. Experimental: C, 73.07; H, 7.45; N, 0.92.

**CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (34a')**



Rto. 44 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.14–7.95 (m, 20H, ArH), 7.46–7.34 (m, 8H, ArH), 7.34–7.22 (m, 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 7.9, 6.6, 1.5 Hz, 4H, ArH), 7.11–7.01 (m, 4H, ArH), 7.02–6.92 (m, 8H, ArH), 4.44–4.36 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.30–4.23 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.22–4.17 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.35–2.24 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.97–1.50 (m, 32H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.49–1.18 (m, 80H, alCH<sub>2</sub>), 1.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

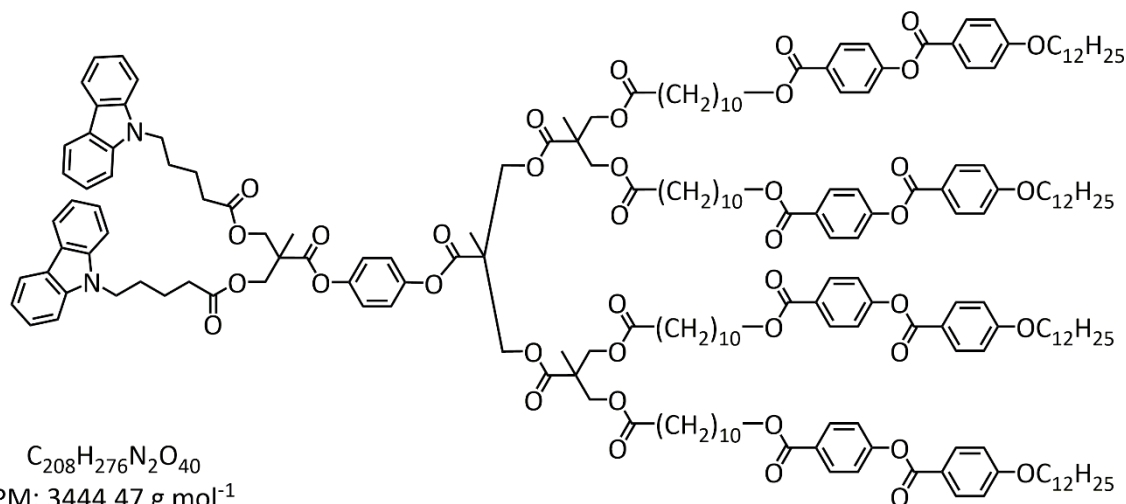
**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.67, 173.00, 172.76, 172.31, 166.29, 164.90, 164.39, 157.49, 155.35, 154.23, 141.01, 132.78, 131.51, 128.48, 126.19, 123.25, 122.76, 122.41, 121.57, 120.76, 119.32, 116.33, 114.91, 109.32, 69.02, 65.82, 65.70, 65.44, 49.74, 47.25, 46.95, 43.11, 34.35, 34.16, 32.49, 30.23, 30.20, 30.16, 30.13, 29.92, 29.65, 28.94, 27.48, 26.50, 26.17, 26.07, 25.53, 25.01, 23.26, 23.02, 18.14, 17.90, 14.45.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2921, 2850, 1736 (C=O), 1715 (C=O), 1624, 1607, 1578, 1277, 1161, 1069.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 3186.7 [M+Na<sup>+</sup>].

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>188</sub>H<sub>236</sub>N<sub>2</sub>O<sub>40</sub>: C, 71.37; H, 7.52; N, 0.89. Experimental: C, 71.46; H, 7.40; N, 1.05.

**CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>10</sub>4 (34a'')**

Rto. 43 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.19 – 8.01 (m, 20H, ArH), 7.47 – 7.38 (m, 8H, ArH), 7.31 – 7.25 (m, 8H, ArH), 7.19 (ddd, J = 8.0, 6.6, 1.5 Hz, 4H, ArH), 7.10 – 7.02 (m, 4H, ArH), 7.01 – 6.96 (m, 8H, ArH), 4.43 – 4.36 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.34 – 4.24 (m, 16H, NCH<sub>2</sub> + OCH<sub>2</sub>), 4.23 – 4.14 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, J = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.32 (t, J = 7.4 Hz, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 2.24 (t, J = 7.0 Hz, 8H, OCCH<sub>2</sub>), 1.94 – 1.62 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.60 – 1.51 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.50 – 1.25 (m, alCH<sub>2</sub>), 1.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.6, 173.0, 172.8, 171.9, 171.5, 166.2, 164.9, 164.4, 155.3, 148.7, 140.9, 132.8, 131.5, 128.6, 126.2, 123.3, 123.0, 122.9, 122.4, 121.6, 120.8, 119.3, 114.9, 109.2, 69.0, 66.1, 65.8, 65.7, 65.6, 47.6, 47.2, 47.0, 43.2, 35.6, 34.5, 34.2, 32.5, 30.2, 30.2, 30.2, 30.1, 30.1, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.3, 29.0, 26.6, 26.5, 26.1, 25.4, 25.3, 23.3, 23.1, 18.2, 18.1, 18.0, 14.4.

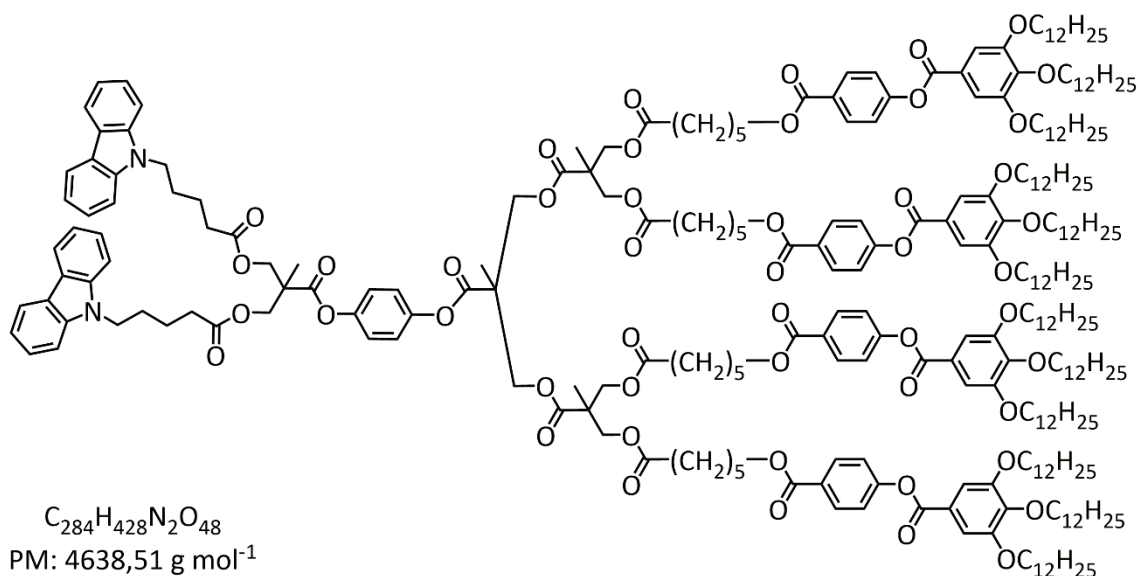
**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2920 (Csp<sup>3</sup>-H), 2851 (Csp<sup>3</sup>-H), 1714 (C=O), 1731 (C=O), 1741 (C=O), 1607 (Ar), 1509 (Ar), 1468 (Ar), 1282 (C-O), 1211 (C-O), 1167 (C-O), 1104 (C-O), 1067 (C-O).

**EM** (MALDI-TOF) m/z 3467.6 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>208</sub>H<sub>276</sub>N<sub>2</sub>O<sub>40</sub>: C, 72.53; H, 8.08; N, 0.81. Experimental: C, 72.19; H, 8.44; N, 1.01.

**CbzG<sub>1</sub>ΦG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (34c)**



Rto. 41 %.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.12–8.04 (m, 12H, ArH), 7.47–7.40 (m, 8H, ArH), 7.39 (m, 8H, ArH), 7.27 (s, 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 8.0, 6.6, 1.5 Hz, 4H, ArH), 7.11–7.03 (m, 4H, ArH), 4.45–4.37 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.34–4.24 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.24–4.17 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.08–3.97 (m, 36H, OCCH<sub>2</sub>), 2.34–2.25 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.93–1.57 (m, 72H, alCH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53–1.19 (m, 184H, alCH<sub>2</sub>), 0.92–0.83 (m, 36H, CH<sub>3</sub>).

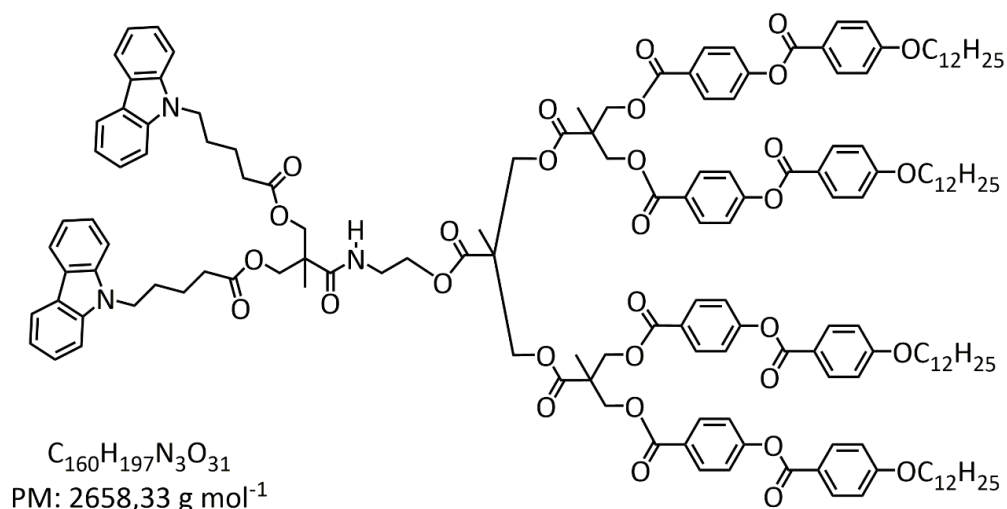
<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.31, 172.95, 172.74, 171.89, 171.45, 166.14, 164.99, 155.28, 153.58, 148.70, 148.49, 143.60, 140.88, 131.51, 128.64, 126.18, 124.01, 123.25, 122.99, 122.95, 122.40, 120.75, 119.32, 109.22, 108.84, 74.07, 69.78, 65.64, 65.60, 65.42, 47.63, 47.25, 47.01, 43.16, 34.30, 34.14, 32.52, 32.50, 30.92, 30.33, 30.31, 30.28, 30.23, 30.21, 30.14, 29.98, 29.94, 29.90, 28.94, 26.67, 26.63, 26.05, 25.02, 23.26, 23.12, 18.22, 18.03, 14.46.

IR  $\tilde{\nu}$  (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2921, 2850, 1734, 1723, 1584, 1502, 1471, 1431, 1385, 1274, 1192, 1117.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: 4661.3 [M+Na]<sup>+</sup>.

P.f. Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>284</sub>H<sub>428</sub>N<sub>2</sub>O<sub>48</sub>: C, 73.54; H, 9.30; N, 0.60. Experimental: C, 73.80; H, 9.46; N, 0.74.

**CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>0</sub>4 (35a)**

Rto. 42 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.17 – 7.97 (m, 18H, ArH), 7.46 – 7.35 (m, 4H, ArH), 7.33 – 7.21 (m, 8H, ArH), 7.18 (ddd, *J* = 7.9, 6.4, 1.7 Hz, 2H, ArH), 7.05 – 6.90 (m, 8H, ArH), 6.34 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H, NH), 4.65 – 4.44 (m, 12H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 4.40 – 4.22 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.08 – 3.98 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.96 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.30 (q, *J* = 5.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.27 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H, OCCH<sub>2</sub>), 1.89 – 1.74 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.66 – 1.57 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.52 – 1.43 (m, 16H, alCH<sub>2</sub>), 1.43 – 1.22 (m, 60H, alCH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.97 – 0.84 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.25, 173.03, 172.96, 172.79, 172.68, 165.77, 165.73, 165.68, 164.79, 164.74, 164.41, 164.40, 155.71, 140.93, 132.80, 131.68, 127.68, 127.60, 126.20, 123.27, 122.62, 122.57, 121.63, 121.57, 120.76, 119.34, 114.92, 109.27, 69.05, 66.64, 66.49, 47.48, 47.45, 47.25, 46.53, 43.20, 34.18, 32.51, 30.25, 30.23, 30.19, 30.16, 29.95, 29.94, 29.69, 28.95, 26.54, 23.28, 23.13, 18.45, 18.12, 17.95, 14.46.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3426 (N-H), 3075, 2926 (Csp<sup>3</sup>-H), 2855 (Csp<sup>3</sup>-H), 1734 (C=O), 1650, 1605.

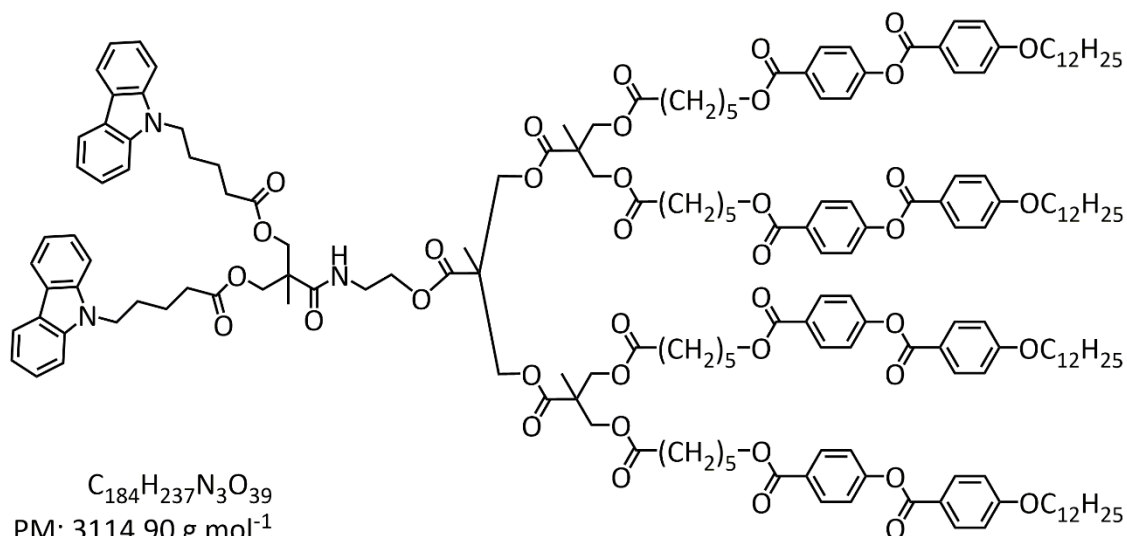
**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 2681.4 [M+Na]<sup>+</sup>.

**P.f.** Ver tabla 2.6.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>160</sub>H<sub>197</sub>N<sub>3</sub>O<sub>31</sub>: C, 72.79; H, 7.47; N, 1.58. Experimental: C, 72.91; H, 7.32; N, 1.71.



**CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (35a')**



Rto. 70 %.

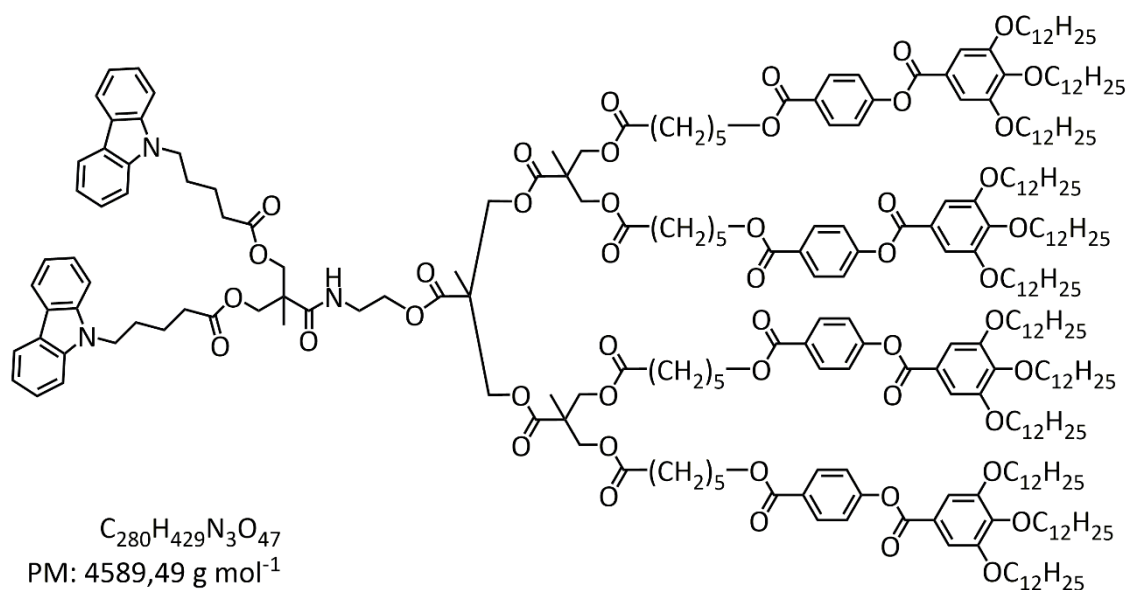
**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.16–8.03 (m, 20H, ArH), 7.49–7.39 (m, 8H, ArH), 7.32–7.25 (AA'BB', 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 8.0, 6.3, 1.8 Hz, 4H, ArH), 7.01–6.96 (AA'BB', 8H, ArH), 6.41 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H, NH), 4.28 (t, *J* = 6.9 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.33–4.06 (m, 22H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 3.38 (q, *J* = 5.4 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.36–2.24 (m, 12H, OCCH<sub>2</sub>), 1.92–1.71 (m, 20H, alCH<sub>2</sub>), 1.70–1.60 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>), 1.54–1.22 (m, 80H, alCH<sub>2</sub>), 1.21 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93–0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.37, 173.36, 173.02, 172.86, 172.71, 166.22, 164.85, 164.40, 155.38, 140.93, 132.79, 131.49, 128.51, 126.21, 123.28, 122.42, 121.62, 120.78, 119.35, 114.93, 109.26, 69.97, 69.64, 69.04, 66.46, 66.25, 65.58, 65.40, 47.26, 47.01, 46.52, 43.20, 34.34, 34.19, 32.51, 30.29, 30.25, 30.22, 30.18, 30.15, 29.96, 29.94, 29.67, 28.97, 26.53, 26.11, 25.05, 23.28, 23.14, 18.19, 18.13, 17.91, 14.46.

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2920, 2851, 1730, 1717, 1672, 1643, 1602, 1509, 1467, 1258, 1164.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 3114.5 [M+H]<sup>+</sup>, 3138.1 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>184</sub>H<sub>237</sub>N<sub>3</sub>O<sub>39</sub>: C, 70.95; H, 7.67; N, 1.35. Experimental: C, 71.21; H, 7.97; N, 1.78.

**CbzG<sub>1</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>3,4,5 (35c)**

Rto. 36 %.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.09 (AA'BB', *J* = 8.8 Hz, 8H, ArH), 8.06 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H, ArH), 7.48–7.35 (m, 8H, ArH), 7.39 (s, 8H, ArH), 7.25 (AA'BB', *J* = 8.7 Hz, 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 8.0, 6.8, 1.3 Hz, 4H, ArH), 6.47 (t, 1H, NH), 4.36 – 4.26 (m, 21H, OCH<sub>2</sub>), 4.25–4.12 (m, 12H, OCH<sub>2</sub> + NCH<sub>2</sub>), 4.04 (q, *J* = 6.6 Hz, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.41–3.34 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.38–2.27 (m, 10H, OCCH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 50H, alCH<sub>2</sub>), 1.55–1.16 (m, 230H, alCH<sub>2</sub>), 1.20 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92–0.83 (m, 36H, CH<sub>3</sub>).

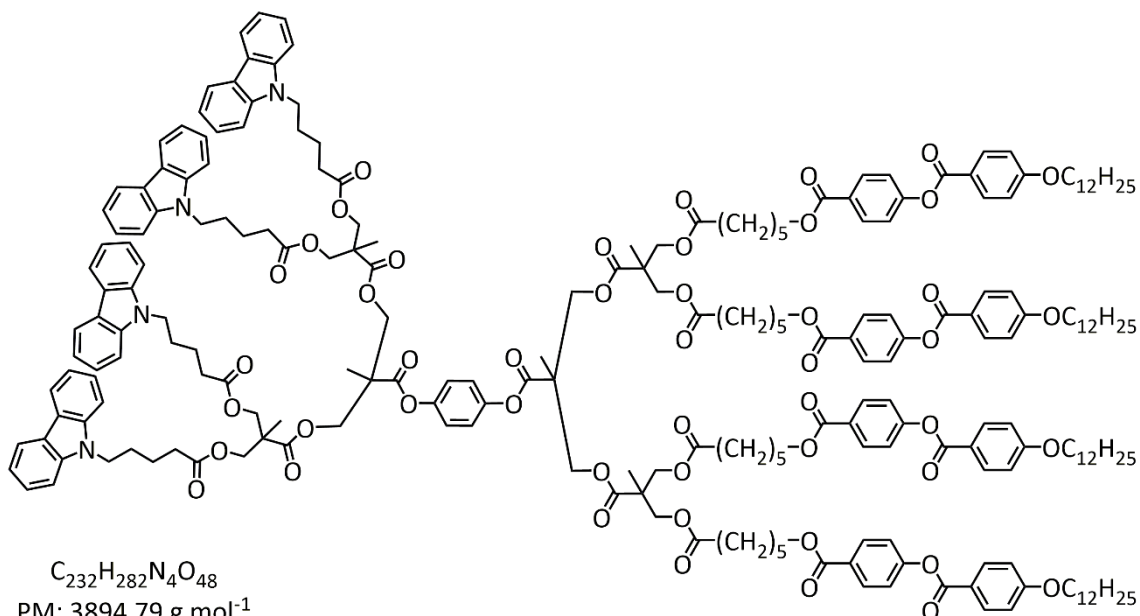
<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 173.02, 172.70, 172.65, 172.37, 165.98, 164.65, 154.85, 153.15, 143.38, 140.42, 131.28, 128.04, 125.81, 123.51, 122.94, 122.00, 120.50, 119.01, 108.74, 73.75, 69.43, 65.96, 65.08, 64.97, 46.87, 46.59, 46.22, 46.17, 42.74, 33.94, 30.97, 30.51, 29.91, 29.90, 29.89, 29.85, 29.81, 29.79, 29.73, 29.55, 29.52, 29.45, 28.60, 28.60, 26.57, 26.25, 26.22, 25.65, 24.60, 22.84, 17.96, 17.89, 17.60.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2921, 2852, 1736, 1722, 1666, 1502, 1601, 1587, 1466, 1333, 1273, 1189, 1114.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: 4613.5 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>280</sub>H<sub>429</sub>N<sub>3</sub>O<sub>47</sub>: C, 73.28; H, 9.42; N, 0.92. Experimental: C, 73.70; H, 9.91; N, 0.99.

**CbzG<sub>2</sub>OG<sub>2</sub>M<sub>5</sub>4 (36a')**



Rto. 56 %.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.14–7.95 (m, 20H, ArH), 7.46–7.34 (m, 8H, ArH), 7.34–7.22 (m, 8H, ArH), 7.19 (ddd, *J* = 7.9, 6.6, 1.5 Hz, 8H, ArH), 7.11–7.01 (m, 4H, ArH), 7.02–6.92 (m, 8H, ArH), 4.44–4.36 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 4.30–4.23 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>), 4.22–4.17 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.03 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 2.30 (m, 12H, OCCH<sub>2</sub>), 1.97–1.50 (m, 36H, alCH<sub>2</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 118H, alCH<sub>2</sub>), 1.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 173.16, 173.13, 172.75, 172.61, 172.55, 172.43, 166.20, 166.01, 164.76, 164.65, 164.24, 164.20, 155.21, 155.18, 132.62, 132.59, 131.35, 131.30, 128.33, 128.31, 126.00, 123.07, 122.26, 122.22, 121.43, 121.40, 120.58, 119.14, 114.73, 109.06, 68.86, 68.85, 65.56, 65.42, 65.38, 65.32, 65.21, 47.43, 46.87, 42.98, 34.14, 34.10, 33.89, 33.84, 32.32, 30.08, 30.05, 30.03, 29.96, 29.80, 29.75, 29.48, 28.79, 28.77, 28.75, 28.71, 26.33, 25.90, 24.85, 24.83, 23.09, 22.85, 18.04, 17.92, 17.74, 14.28.

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2923, 2850, 1735, 1603, 1510, 1483, 1453, 1323, 1158, 1013.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 3917.3 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>232</sub>H<sub>282</sub>N<sub>4</sub>O<sub>48</sub>: C, 71.55; H, 7.30; N, 1.44; O, 19.72. Experimental: C, 71.52; H, 8.05; N, 1.72.

## 2.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Petty, M. C. *Molecular Electronics: From Principles to Practice*; John Wiley & Sons, **2008**.
- (2) Japp, F. R.; Maitland, W. XXVII. - Formation of Carbazoles by the Interaction of Phenols, in the Orthoketonic Form, with Arylhydrazines. *J. Chem. Soc. Trans.* **1903**, 83, 267–276.
- (3) Campbell, N.; Barclay, B. M. Recent Advances in the Chemistry of Carbazole. *Chem. Rev.* **1947**, 40 (3), 359–380.
- (4) Holt, S. J.; Petrow, V. 111. Carbazoles, Carbolines, and Related Compounds. Part I. Quindoline Derivatives. *J. Chem. Soc. Resumed* **1947**, No. 0, 607–611.
- (5) Grazulevicius, J. V.; Strohrriegl, P.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28 (9), 1297–1353.
- (6) Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. Polycarbazoles: 25 Years of Progress. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26 (10), 761–778.
- (7) Hameurlaine, A.; Dehaen, W. Synthesis of Soluble Oligocarbazole Derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44 (5), 957–959.
- (8) Percec, V.; Obata, M.; Rudick, J. G.; De, B. B.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Magonov, S. N.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. Synthesis, Structural Analysis, and Visualization of poly(2-Ethynyl-9-Substituted Carbazole)s and poly(3-Ethynyl-9-Substituted Carbazole)s Containing Chiral and Achiral Minidendritic Substituents. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2002**, 40 (20), 3509–3533.
- (9) Loiseau, F.; Campagna, S.; Hameurlaine, A.; Dehaen, W. Dendrimers Made of Porphyrin Cores and Carbazole Chromophores as Peripheral Units. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Oxidation Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (32), 11352–11363.
- (10) Kimoto, A.; Cho, J.-S.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. Synthesis of Asymmetrically Arranged Dendrimers with a Carbazole Dendron and a Phenylazomethine Dendron. *Macromolecules* **2004**, 37 (15), 5531–5537.
- (11) Albrecht, K.; Kasai, Y.; Kimoto, A.; Yamamoto, K. The Synthesis and Properties of Carbazole-Phenylazomethine Double Layer-Type Dendrimers. *Macromolecules* **2008**, 41 (11), 3793–3800.
- (12) Albrecht, K.; Yamamoto, K. Dendritic Structure Having a Potential Gradient: New Synthesis and Properties of Carbazole Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (6), 2244–2251.
- (13) Li, Z.; Liu, Y.; Yu, G.; Wen, Y.; Guo, Y.; Ji, L.; Qin, J.; Li, Z. A New Carbazole-Constructed Hyperbranched Polymer: Convenient One-Pot Synthesis, Hole-Transporting Ability, and Field-Effect Transistor Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19 (16), 2677–2683.
- (14) You, J.; Li, G.; Wang, R.; Nie, Q.; Wang, Z.; Li, J. Pyrene-Cored Dendrimer with Carbazole Derivatives as Dendrons: Synthesis, Properties and Application in White Light-Emitting Diode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (39), 17825–17830.
- (15) Clulow, A. J.; Burn, P. L.; Meredith, P.; Shaw, P. E. Fluorescent Carbazole

- Dendrimers for the Detection of Nitroaliphatic Taggants and Accelerants. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (25), 12507–12516.
- (16) Albrecht, K.; Kasai, Y.; Kuramoto, Y.; Yamamoto, K. A Fourth-Generation Carbazole–phenylazomethine Dendrimer as a Size-Selective Host for Fullerenes. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (9), 865–867.
- (17) Lu, J.; Xia, P. F.; Lo, P. K.; Tao, Y.; Wong, M. S. Synthesis and Properties of Multi-Triarylamme-Substituted Carbazole-Based Dendrimers with an Oligothiophene Core for Potential Applications in Organic Solar Cells and Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (26), 6194–6203.
- (18) Xu, T.; Lu, R.; Liu, X.; Chen, P.; Qiu, X.; Zhao, Y. Synthesis and Characterization of Subporphyrins with Dendritic Carbazole Arms. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, No. 6, 1065–1071.
- (19) Zhao, Z.; Li, J.-H.; Chen, X.; Wang, X.; Lu, P.; Yang, Y. Solution-Processable Stiff Dendrimers: Synthesis, Photophysics, Film Morphology, and Electroluminescence. *J. Org. Chem.* **2009**, 74 (1), 383–395.
- (20) Loiseau, F.; Campagna, S.; Hameurlaine, A.; Dehaen, W. Dendrimers Made of Porphyrin Cores and Carbazole Chromophores as Peripheral Units. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Oxidation Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (32), 11352–11363.
- (21) Adhikari, R. M.; Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. Synthesis and Photophysical Properties of Carbazole-Based Blue Light-Emitting Dendrimers. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (13), 4727–4732.
- (22) Jiang, W.; Ge, Z.; Cai, P.; Huang, B.; Dai, Y.; Sun, Y.; Qiao, J.; Wang, L.; Duan, L.; Qiu, Y. Star-Shaped Dendritic Hosts Based on Carbazole Moieties for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (24), 12016–12022.
- (23) Promarak, V.; Ichikawa, M.; Sudyoadsuk, T.; Saengsuwan, S.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T. Synthesis of Electrochemically and Thermally Stable Amorphous Hole-Transporting Carbazole Dendronized Fluorene. *Synth. Met.* **2007**, 157 (1), 17–22.
- (24) Thaengthong, A.-M.; Saengsuwan, S.; Jungsuttiwong, S.; Keawin, T.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. Synthesis and Characterization of High Tg Carbazole-Based Amorphous Hole-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Devices. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52 (37), 4749–4752.
- (25) Zhao, Z.-H.; Jin, H.; Zhang, Y.-X.; Shen, Z.; Zou, D.-C.; Fan, X.-H. Synthesis and Properties of Dendritic Emitters with a Fluorinated Starburst Oxadiazole Core and Twisted Carbazole Dendrons. *Macromolecules* **2011**, 44 (6), 1405–1413.
- (26) Moonsin, P.; Prachumrak, N.; Rattanawan, R.; Keawin, T.; Jungsuttiwong, S.; Sudyoadsuk, T.; Promarak, V. Carbazole Dendronised Triphenylamines as Solution Processed High T G Amorphous Hole-Transporting Materials for Organic Electroluminescent Devices. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (28), 3382–3384.
- (27) Imaoka, T.; Inoue, N.; Yamamoto, K. Electron-Transfer through Potential Gradient Based on a Dendrimer Architecture. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (58), 7235–7237.
- (28) Kimoto, A.; Cho, J.-S.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. Novel Carbazole Dendrimers Having a Metal Coordination Site as a Unique Hole-Transport Material. *Macromol. Symp.* **2004**, 209 (1), 51–66.

- (29) Li, S.; Zhong, G.; Zhu, W.; Li, F.; Pan, J.; Huang, W.; Tian, H. Dendritic Europium Complex as a Single Dopant for White-Light Electroluminescent Devices. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (31), 3221–3228.
- (30) Ding, J.; Gao, J.; Cheng, Y.; Xie, Z.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. Highly Efficient Green-Emitting Phosphorescent Iridium Dendrimers Based on Carbazole Dendrons. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16 (4), 575–581.
- (31) Knights, K. A.; Stevenson, S. G.; Shipley, C. P.; Lo, S.-C.; Olsen, S.; Harding, R. E.; Gambino, S.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. A Rapid Route to Carbazole Containing Dendrons and Phosphorescent Dendrimers. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (18), 2121–2130.
- (32) Ding, J.; Wang, B.; Yue, Z.; Yao, B.; Xie, Z.; Cheng, Y.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. Bifunctional Green Iridium Dendrimers with a “Self-Host” Feature for Highly Efficient Nondoped Electrophosphorescent Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (36), 6664–6666.
- (33) Ding, J.; Zhang, B.; Lü, J.; Xie, Z.; Wang, L.; Jing, X.; Wang, F. Solution-Processable Carbazole-Based Conjugated Dendritic Hosts for Power-Efficient Blue-Electrophosphorescent Devices. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (48), 4983–4986.
- (34) Li, J.; Zhang, T.; Liang, Y.; Yang, R. Solution-Processable Carbazole Dendrimers as Host Materials for Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23 (5), 619–628.
- (35) Tang, M.-C.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M. M.-Y.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. Dendritic Luminescent Gold(III) Complexes for Highly Efficient Solution-Processable Organic Light-Emitting Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (1), 446–449.
- (36) Taranekar, P.; Park, J.-Y.; Patton, D.; Fulghum, T.; Ramon, G. J.; Advincula, R. Conjugated Polymer Nanoparticles via Intramolecular Crosslinking of Dendrimeric Precursors. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (18), 2461–2465.
- (37) Taranekar, P.; Fulghum, T.; Patton, D.; Ponnampati, R.; Clyde, G.; Advincula, R. Investigating Carbazole Jacketed Precursor Dendrimers: Sonochemical Synthesis, Characterization, and Electrochemical Crosslinking Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (41), 12537–12548.
- (38) Patton, D. L.; Taranekar, P.; Fulghum, T.; Advincula, R. Electrochemically Active Dendritic–Linear Block Copolymers via RAFT Polymerization: Synthesis, Characterization, and Electrodeposition Properties. *Macromolecules* **2008**, 41 (18), 6703–6713.
- (39) Park, J. Y.; Ponnampati, R.; Taranekar, P.; Advincula, R. C. Carbazole Peripheral Poly(benzyl Ether) Dendrimers at the Air–Water Interface: Electrochemical Cross-Linking and Electronanopatterning. *Langmuir* **2010**, 26 (9), 6167–6176.
- (40) Park, Y.; Taranekar, P.; Park, J. Y.; Baba, A.; Fulghum, T.; Ponnampati, R.; Advincula, R. C. Hybrid CdSe Nanoparticle–Carbazole Dendron Boxes: Electropolymerization and Energy-Transfer Mechanism Shift. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18 (14), 2071–2078.
- (41) Kaewtong, C.; Jiang, G.; Felipe, M. J.; Pulpoka, B.; Advincula, R. Self-Assembly and Electrochemical Oxidation of Polyamidoamine–Carbazole Dendron Surfmers Complexes: Nanoring Formation. *ACS Nano* **2008**, 2 (8), 1533–1542.
- (42) Jiang, G.; Ponnampati, R.; Pernites, R.; Grande, C. D.; Felipe, M. J.; Foster, E.; Advincula, R. Nanoparticle Formation and Ultrathin Film Electrodeposition of Carbazole Dendronized Polynorbornenes Prepared by Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Langmuir* **2010**, 26 (22), 17629–17639.

- (43) Felipe, M. J. L.; Ponnampati, R. R.; Pernites, R. B.; Dutta, P.; Advincula, R. C. Synthesis and Electrografting of Dendron Anchored OEGylated Surfaces and Their Protein Adsorption Resistance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (12), 3401–3405.
- (44) Felipe, M. J.; Dutta, P.; Pernites, R.; Ponnampati, R.; Advincula, R. C. Electropolymerized Bioresistant Coatings of OEGylated Dendron Carbazoles: Design Parameters and Protein Resistance SPR Studies. *Polymer* **2012**, 53 (2), 427–437.
- (45) Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. Polycarbazoles: 25 Years of Progress. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26 (10), 761–778.
- (46) Zhang, Y.; Wada, T.; Sasabe, H. Carbazole Photorefractive Materials. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8 (4), 809–828.
- (47) Manickam, M.; Iqbal, P.; Belloni, M.; Kumar, S.; Preece, J. A. A Brief Review of Carbazole-Based Photorefractive Liquid Crystalline Materials. *Isr. J. Chem.* **2012**, 52 (10), 917–934.
- (48) Kawaguchi, K.; Shishido, M.; Imanishi, Y. Synthesis, Structure, and Excimer Formation of Cholesteric Liquid Crystals Containing Carbazolyl Groups Covalently Linked to a Cholesterol Group. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92 (16), 4806–4811.
- (49) Lux, M.; Strohsriegl, P. *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 811–819.
- (50) Shimizu, Y.; Shigeta, K.; Kusabayashi, S. Mesomorphic and Photoconducting Behavior of 2-(2-Hydroxy-4-Alkoxybenzylideneamino)-9-Methylcarbazoles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, 140 (2-4), 105–117.
- (51) Dobarro, A.; Velasco, D.; Arnim, V. v.; Finkelmann, H. Synthesis of Symmetric and Asymmetric Carbazolyl Monomers and Their Siloxane Polymers. Effect of the 2,3,6,7,9-Substitution in the Carbazole Unit on Its Mesomorphic Behaviour. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198 (8), 2563–2581.
- (52) Kosaka, Y.; Kato, T.; Uryu, T. Synthesis and the Smectic Mesophase of Copolymers Containing a Mesogenic (Carbazolylmethylene)aniline Group as the Electron Donor and a (4'-Nitrobenzylidene)aniline Group as the Electron Acceptor. *Macromolecules* **1994**, 27 (10), 2658–2663.
- (53) Kosaka, Y.; Uryu, T. Synthesis and Thermal Properties of Side-Chain Liquid-Crystalline Copolymers Containing an Electron-Donating (Carbazolylmethylene)aniline and an Electron-Accepting (4'-Nitrobenzylidene)aniline. Effects of Alkylene Spacers on the Smectic Phase. *Macromolecules* **1995**, 28 (4), 870–875.
- (54) Manickam, M.; Belloni, M.; Kumar, S.; Varshney, S. K.; Rao, D. S. S.; Ashton, P. R.; Preece, J. A.; Spencer, N. The First Hexagonal Columnar Discotic Liquid Crystalline Carbazole Derivatives Induced by Noncovalent  $\Pi$ - $\pi$  Interactions. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (11), 2790–2800.
- (55) Manickam, M.; Cooke, G.; Kumar, S.; Ashton, P. R.; Preece, J. A.; Spencer, N. Triphenylene/carbazole Mesogens and Their Electrochemistry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 397, 99/[399]–116/[416].
- (56) Donovan, K. J.; Scott, K.; Somerton, M.; Preece, J.; Manickam, M. Transient Photocurrents in a Charge Transfer Complex of Trinitrofluorenone with a Carbazole Substituted Discotic Liquid Crystal. *Chem. Phys.* **2006**, 322 (3), 471–476.
- (57) Manickam, M.; Iqbal, P.; Spencer, N.; Ashton, P. R.; Kumar, S.; Donovan, K. J.; Preece, J. A. Design and Synthesis of Novel Calamitic and Discotic Materials Based on the Photorefractive Carbazole Unit. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, 518 (1), 84–100.

- (58) Irie, K.; Machida, S.; Ikegami, T.; Tanaka, N.; Miyasaka, H.; Shimizu, Y.; Itaya, A. Photophysical Properties of a Carbazolyl Mesogen of 8PCzC as Revealed by Absorption, Fluorescence, and Transient Absorption Measurements. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4 (1), 128–134.
- (59) Sonntag, M.; Strohriegl, P. Novel Bisindenocarbazole Derivative Exhibiting a Nematic Mesophase. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47 (47), 8313–8317.
- (60) Sonntag, M.; Strohriegl, P. Synthesis and Characterization of Novel Conjugated Bisindenocarbazoles. *Tetrahedron* **2006**, 62 (34), 8103–8108.
- (61) Sonntag, M.; Strohriegl, P. Synthesis of a Novel Liquid Crystalline Bisindenocarbazole Derivative. *Liq. Cryst.* **2007**, 34 (1), 49–57.
- (62) Perea, E.; López-Calahorra, F.; Velasco, D.; Finkelmann, H. Polysubstituted N-Arylcarbazoles as Discotic Molecules. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, 365 (1), 695–702.
- (63) Zhang, Y.; Wang, L.; Wada, T.; Sasabe, H. A New Synthetic Approach for Polymers Containing a High Density of Second-Order Nonlinear Optical Chromophores. *Chem. Commun.* **1996**, No. 4, 559–561.
- (64) Jung, S.-H.; Pisula, W.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Jacob, J.; Müllen, K. A Conjugated Polycarbazole Ring around a Porphyrin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (28), 4685–4690.
- (65) Schmaltz, B.; Rouhanipour, A.; Räder, H. J.; Pisula, W.; Müllen, K. Filling the Cavity of Conjugated Carbazole Macrocycles with Graphene Molecules: Monolayers Formed by Physisorption Serve as a Surface for Pulsed Laser Deposition. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (4), 720–724.
- (66) Vehoff, T.; Baumeier, B.; Andrienko, D. Charge Transport in Columnar Mesophases of Carbazole Macrocycles. *J. Chem. Phys.* **2010**, 133 (13), 134901.
- (67) Camerel, F.; Donnio, B.; Ziessel, R. Liquid-Crystalline Functional Carbazole and Naphthalene Platforms. *Soft Matter* **2011**, 7 (2), 412–428.
- (68) Talarico, M.; Termine, R.; García-Frutos, E. M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; Gómez-Lor, B.; Golemme, A. New Electrode-Friendly Triindole Columnar Phases with High Hole Mobility. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (21), 6589–6591.
- (69) García-Frutos, E. M.; Pandey, U. K.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. High Charge Mobility in Discotic Liquid-Crystalline Triindoles: Just a Core Business? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (32), 7399–7402.
- (70) Benito-Hernández, A.; Pandey, U. K.; Caverio, E.; Termine, R.; García-Frutos, E. M.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. High Hole Mobility in Triindole-Based Columnar Phases: Removing the Bottleneck of Homogeneous Macroscopic Orientation. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (2), 117–121.
- (71) Castelar, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J.-L.; Golemme, A.; Termine, R. Supramolecular Dendrimers Based on the Self-Assembly of Carbazole-Derived Dendrons and Triazine Rings: Liquid Crystal, Photophysical and Electrochemical Properties. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1 (44), 7321–7332.
- (72) Ambrose, J. F.; Nelson, R. F. Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles I. Carbazole and N-Substituted Derivatives. *J. Electrochem. Soc.* **1968**, 115 (11), 1159–1164.
- (73) Ambrose, J. F.; Carpenter, L. L.; Nelson, R. F. Electrochemical and Spectroscopic



- Properties of Cation Radicals III . Reaction Pathways of Carbazolium Radical Ions. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122 (7), 876–894.
- (74) Shirota, Y.; Noma, N.; Kanega, H.; Mikawa, H. Preparation of an Electrically Conducting Polymer by the Electrolytic Polymerization of N-Vinylcarbazole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, No. 7, 470–471.
- (75) Shirota, Y.; Nogami, T.; Noma, N.; Kakuta, T.; Saito, H. Electrochemically Doped poly(N-Vinylcarbazole) as an Electrode Material for Rechargeable Batteries. *Synth. Met.* **1991**, 41 (3), 1169–1172.
- (76) Feng, Y.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. Supramolecular Organogels Based on Dendrons and Dendrimers. *Chem. – Asian J.* **2014**, 9 (7), 1724–1750.
- (77) Sangeetha, N. M.; Maitra, U. Supramolecular Gels: Functions and Uses. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (10), 821–836.
- (78) Ajayaghosh, A.; Praveen, V. K.; Vijayakumar, C. Organogels as Scaffolds for Excitation Energy Transfer and Light Harvesting. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 37 (1), 109–122.
- (79) Diring, S.; Camerel, F.; Donnio, B.; Dintzer, T.; Toffanin, S.; Capelli, R.; Muccini, M.; Ziessel, R. Luminescent Ethynyl–Pyrene Liquid Crystals and Gels for Optoelectronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (50), 18177–18185.
- (80) Babu, S. S.; Prasanthkumar, S.; Ajayaghosh, A. Self-Assembled Gelators for Organic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (8), 1766–1776.
- (81) Chaterji, S.; Kwon, I. K.; Park, K. Smart Polymeric Gels: Redefining the Limits of Biomedical Devices. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32 (8–9), 1083–1122.
- (82) Tomatsu, I.; Peng, K.; Kros, A. Photoresponsive Hydrogels for Biomedical Applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, 63 (14–15), 1257–1266.
- (83) Annabi, N.; Tamayol, A.; Uquillas, J. A.; Akbari, M.; Bertassoni, L. E.; Cha, C.; Camci-Unal, G.; Dokmeci, M. R.; Peppas, N. A.; Khademhosseini, A. 25th Anniversary Article: Rational Design and Applications of Hydrogels in Regenerative Medicine. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (1), 85–124.
- (84) Du, X.; Zhou, J.; Xu, B. Supramolecular Hydrogels Made of Basic Biological Building Blocks. *Chem. – Asian J.* **2014**, 9 (6), 1446–1472.
- (85) Smith, D. K.; Hirst, A. R.; Love, C. S.; Hardy, J. G.; Brignell, S. V.; Huang, B. Self-Assembly Using Dendritic Building Blocks—towards Controllable Nanomaterials. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30 (3–4), 220–293.
- (86) Hirst, A. R.; Smith, D. K. Dendritic Gelators. In *Low Molecular Mass Gelator; Topics in Current Chemistry*; Springer Berlin Heidelberg, 2005; pp 237–273.
- (87) Jang, W.-D.; Jiang, D.-L.; Aida, T. Dendritic Physical Gel: Hierarchical Self-Organization of a Peptide-Core Dendrimer to Form a Micrometer-Scale Fibrous Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (13), 3232–3233.
- (88) Partridge, K. S.; Smith, D. K.; Dykes, G. M.; McGrail, P. T. Supramolecular Dendritic Two-Component Gel. *Chem. Commun.* **2001**, No. 4, 319–320.
- (89) Jang, W.-D.; Aida, T. Dendritic Physical Gels: Structural Parameters for Gelation with Peptide-Core Dendrimers. *Macromolecules* **2003**, 36 (22), 8461–8469.
- (90) Kim, C.; Kim, K. T.; Chang, Y.; Song, H. H.; Cho, T.-Y.; Jeon, H.-J. Supramolecular Assembly of Amide Dendrons. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (23), 5586–5587.
- (91) Kim, C.; Lee, S. J.; Lee, I. H.; Kim, K. T.; Song, H. H.; Jeon, H.-J. Stabilization of Supramolecular Nanostructures Induced by Self-Assembly of Dendritic Building Blocks.

Chem. Mater. **2003**, 15 (19), 3638–3642.

(92) Lee, J.; Kim, J. M.; Yun, M.; Park, C.; Park, J.; Lee, K. H.; Kim, C. Self-Organization of Amide Dendrons with Focal Dipeptide Units. *Soft Matter* **2011**, 7 (19), 9021–9026.

(93) Percec, V.; Peterca, M.; Yurchenko, M. E.; Rudick, J. G.; Heiney, P. A. Thixotropic Twin-Dendritic Organogelators. *Chem. – Eur. J.* **2008**, 14 (3), 909–918.

(94) Feng, Y.; Liu, Z.-X.; Chen, H.; Yan, Z.-C.; He, Y.-M.; Liu, C.-Y.; Fan, Q.-H. A Systematic Study of Peripherally Multiple Aromatic Ester-Functionalized Poly(benzyl Ether) Dendrons for the Fabrication of Organogels: Structure–Property Relationships and Thixotropic Property. *Chem. – Eur. J.* **2014**, 20 (23), 7069–7082.

(95) Kamikawa, Y.; Kato, T. Color-Tunable Fluorescent Organogels: Columnar Self-Assembly of Pyrene-Containing Oligo(glutamic Acid)s<sup>†</sup>. *Langmuir* **2007**, 23 (1), 274–278.

(96) Chen, Y.; Lv, Y.; Han, Y.; Zhu, B.; Zhang, F.; Bo, Z.; Liu, C.-Y. Dendritic Effect on Supramolecular Self-Assembly: Organogels with Strong Fluorescence Emission Induced by Aggregation<sup>†</sup>. *Langmuir* **2009**, 25 (15), 8548–8555.

(97) Pérez, A.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Ballesteros, A.; de Saá, D.; Barluenga, J. Control of Self-Assembly of a 3-Hexen-1,5-Diyne Derivative: Toward Soft Materials with an Aggregation-Induced Enhancement in Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (21), 8110–8113.

(98) Romero-Nieto, C.; Marcos, M.; Merino, S.; Barberá, J.; Baumgartner, T.; Rodríguez-López, J. Room Temperature Multifunctional Organophosphorus Gels and Liquid Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21 (21), 4088–4099.

(99) Deans, R.; Kim, J.; Machacek, M. R.; Swager, T. M. A Poly(p-Phenyleneethynylene) with a Highly Emissive Aggregated Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (35), 8565–8566.

(100) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D.; et al. Aggregation-Induced Emission of 1-Methyl-1,2,3,4,5-Pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* **2001**, No. 18, 1740–1741.

(101) Levitus, M.; Schmieder, K.; Ricks, H.; Shimizu, K. D.; Bunz, U. H. F.; Garcia-Garibay, M. A. Steps To Demarcate the Effects of Chromophore Aggregation and Planarization in Poly(phenyleneethynylene)s. 1. Rotationally Interrupted Conjugation in the Excited States of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (18), 4259–4265.

(102) Qian, L.; Zhi, J.; Tong, B.; Yang, F.; Zhao, W.; Dong, Y. Organic compounds with aggregation-induced emission. *Prog. Chem.* **2008**, 20 (5), 673–678.

(103) Babu, S. S.; Kartha, K. K.; Ajayaghosh, A. Excited State Processes in Linear  $\Pi$ -System-Based Organogels. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1 (23), 3413–3424.

(104) An, B.-K.; Kwon, S.-K.; Jung, S.-D.; Park, S. Y. Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (48), 14410–14415.

(105) Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*; Wiley-Interscience, 1970.

(106) Su, L.; Bao, C.; Lu, R.; Chen, Y.; Xu, T.; Song, D.; Tan, C.; Shi, T.; Zhao, Y. Synthesis and Self-Assembly of Dichalcone Substituted Carbazole-Based Low-Molecular Mass Organogel. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4 (13), 2591–2594.

(107) Yabuuchi, K.; Tochigi, Y.; Mizoshita, N.; Hanabusa, K.; Kato, T. Self-Assembly of Carbazole-Containing Gelators: Alignment of the Chromophore in Fibrous Aggregates. *Tetrahedron* **2007**, 63 (31), 7358–7365.

(108) Xu, D.; Liu, X.; Lu, R.; Xue, P.; Zhang, X.; Zhou, H.; Jia, J. New Dendritic Gelator

- Bearing Carbazole in Each Branching Unit: Selected Response to Fluoride Ion in Gel Phase. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9 (5), 1523–1528.
- (109) Ding, Z.; Zhao, Q.; Xing, R.; Wang, X.; Ding, J.; Wang, L.; Han, Y. Detection of Explosives with Porous Xerogel Film from Conjugated Carbazole-Based Dendrimers. *J. Mater. Chem. C* **2012**, 1 (4), 786–792.
- (110) Ding, Z.; Xing, R.; Wang, X.; Ding, J.; Wang, L.; Han, Y. Supramolecular Assemblies from Carbazole Dendrimers Modulated by Core Size and Molecular Configuration. *Soft Matter* **2013**, 9 (43), 10404–10412.
- (111) Xue, P.; Xu, Q.; Gong, P.; Qian, C.; Zhang, Z.; Jia, J.; Zhao, X.; Lu, R.; Ren, A.; Zhang, T. Two-Component Gel of a D- $\pi$ -A- $\pi$ -D Carbazole Donor and a Fullerene Acceptor. *RSC Adv.* **2013**, 3 (48), 26403–26411.
- (112) Hassner, A.; Alexanian, V. Direct Room Temperature Esterification of Carboxylic Acids. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19 (46), 4475–4478.
- (113) Hoefle, G.; Steglich, W.; Vorbrueggen, H. 4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts. *Angew Chem Int Ed Engl* **1978**, 17 (8), 569–570, 573.
- (114) Keller, P.; Hardouin, F.; Mauzac, M.; Achard, M. F. Unusual Property in a Novel L-C Side Chain Polysiloxane Series. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **1988**, 155 (1), 171–178.
- (115) Keller, P.; Thomsen, D. L.; Li, M.-H. Facile and Inexpensive Synthesis of A, $\beta$ , $\beta'$ -Deuterated Liquid Crystalline and Classical Acrylate Monomers. *Macromolecules* **2001**, 35 (2), 581–584.
- (116) Lesac, A.; Donnio, B.; Guillon, D. Polycatenar Bows with Single Carbon Atom Elbow. *Soft Matter* **2009**, 5 (21), 4231–4239.
- (117) Barberá, J.; Donnio, B.; Gehringer, L.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. Self-Organization of Nanostructured Functional Dendrimers. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15 (38), 4093–4105.
- (118) Rueff, J.-M.; Barberá, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Marcos, M.; Serrano, J.-L. Lamellar to Columnar Mesophase Evolution in a Series of PAMAM Liquid-Crystalline Codendrimers. *Macromolecules* **2003**, 36 (22), 8368–8375.
- (119) Donnio, B.; Barberá, J.; Giménez, R.; Guillon, D.; Marcos, M.; Serrano, J. L. Controlled Molecular Conformation and Morphology in Poly(amidoamine) (PAMAM) and Poly(propyleneimine) (DAB) Dendrimers. *Macromolecules* **2002**, 35 (2), 370–381.
- (120) Castelar, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J.-L.; Golemme, A.; Termine, R. Supramolecular Dendrimers Based on the Self-Assembly of Carbazole-Derived Dendrons and Triazine Rings: Liquid Crystal, Photophysical and Electrochemical Properties. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1 (44), 7321–7332.
- (121) Anderson, G. W.; Zimmerman, J. E.; Callahan, F. M. The Use of Esters of N-Hydroxysuccinimide in Peptide Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86 (9), 1839–1842.
- (122) Cline, G. W.; Hanna, S. B. The Aminolysis of N-Hydroxysuccinimide Esters. A Structure-Reactivity Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (10), 3087–3091.
- (123) Albrecht, K.; Kasai, Y.; Kimoto, A.; Yamamoto, K. The Synthesis and Properties of Carbazole-Phenylazomethine Double Layer-Type Dendrimers. *Macromolecules* **2008**, 41 (11), 3793–3800.
- (124) Mengoli, G.; Musiani, M. M.; Schreck, B.; Zecchin, S. Electrochemical Synthesis and Properties of Polycarbazole Films in Protic Acid Media. *J. Electroanal. Chem.*

Interfacial Electrochem. **1988**, 246 (1), 73–86.

(125) Xia, C.; Advincula, R. C. Surface Grafting of Conjugated Polymers onto Self-Assembled Monolayer Modified Conducting Substrates by Electrochemistry. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (5), 1682–1691.

(126) Otero, T. F.; Rodriguez, J.; Angulo, E.; Santamaria, C. Artificial Muscles from Bilayer Structures. *Synth. Met.* **1993**, 57 (1), 3713–3717.

(127) Otero, T. F.; Tejada, R.; Elola, A. S. Formation and Modification of Polypyrrole Films on Platinum Electrodes by Cyclic Voltammetry and Anodic Polarization. *Polymer* **1987**, 28 (4), 651–658.

(128) Otero, T. F.; Santamaria, C.; Angulo, E.; Rodriguez, J. Solid State Transitions during Oxidation/reduction Processes in Conducting Polymers. *Electrochemical Detection and Study. Synth. Met.* **1991**, 43 (1–2), 2947–2952.

(129) Baars, M. W. P. L.; Söntjens, S. H. M.; Fischer, H. M.; Peerlings, H. W. I.; Meijer, E. W. Liquid-Crystalline Properties of Poly(propylene Imine) Dendrimers Functionalized with Cyanobiphenyl Mesogens at the Periphery. *Chem. – Eur. J.* **1998**, 4 (12), 2456–2466.

(130) v. Bünau, G. J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London 1970. 704 Seiten. Preis: 210s. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1970**, 74 (12), 1294–1295.

(131) Pohlers, G.; Virdee, S.; Scaiano, J. C.; Sinta, R. Aromatic Monoazines as Fluorescent Sensors for Photoacid Generation in Thin Polymer Films. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (11), 2654–2658.

(132) Fulghum, T.; Karim, S. M. A.; Baba, A.; Taranekar, P.; Nakai, T.; Masuda, T.; Advincula, R. C. Conjugated Poly(phenylacetylene) Films Cross-Linked with Electropolymerized Polycarbazole Precursors. *Macromolecules* **2006**, 39 (4), 1467–1473.

(133) Jin, H.; Xu, Y.; Shen, Z.; Zou, D.; Wang, D.; Zhang, W.; Fan, X.; Zhou, Q. Jacketed Polymers with Dendritic Carbazole Side Groups and Their Applications in Blue Light-Emitting Diodes. *Macromolecules* **2010**, 43 (20), 8468–8478.

(134) Mohammad, F. *Specialty Polymers: Materials and Applications*; I. K. International Pvt Ltd, 2007.

(135) Van Dijken, A.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kikken, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; Rothe, C.; Monkman, A.; Bach, I.; Stössel, P.; Brunner, K. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Polymer Hosts for High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (24), 7718–7727.

(136) Rose, A. Space-Charge-Limited Currents in Solids. *Phys. Rev.* **1955**, 97 (6), 1538–1544.

(137) Blom, P. W. M.; de Jong, M. J. M.; van Munster, M. G. Electric-Field and Temperature Dependence of the Hole Mobility in Poly(p-Phenylene Vinylene). *Phys. Rev. B* **1997**, 55 (2), R656–R659.

(138) Reynaert, J.; Arkhipov, V. I.; Borghs, G.; Heremans, P. Current–voltage Characteristics of a Tetracene crystal: Space Charge or Injection Limited Conductivity? *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85 (4), 603–605.

(139) Blom, P. W. M.; Tanase, C.; Leeuw, D. M. de; Coehoorn, R. Thickness Scaling of the Space-Charge-Limited Current in Poly(p-Phenylene Vinylene). *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86 (9), 092105.

- (140) Mott, N. F.; Gurney, D. *Electronic Processes in Ionic Crystals*; Academic Press: New York, **1970**.
- (141) Li, J.; Liu, D.; Li, Y.; Lee, C.-S.; Kwong, H.-L.; Lee, S. A High Tg Carbazole-Based Hole-Transporting Material for Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (5), 1208–1212.
- (142) Li, Z.; Liu, Y.; Yu, G.; Wen, Y.; Guo, Y.; Ji, L.; Qin, J.; Li, Z. A New Carbazole-Constructed Hyperbranched Polymer: Convenient One-Pot Synthesis, Hole-Transporting Ability, and Field-Effect Transistor Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (16), 2677–2683.
- (143) Usluer, O.; Demic, S.; Egbe, D. A. M.; Birckner, E.; Tozlu, C.; Pivrikas, A.; Ramil, A. M.; Sariciftci, N. S. Fluorene-Carbazole Dendrimers: Synthesis, Thermal, Photophysical and Electroluminescent Device Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (23), 4152–4161.
- (144) Chang, G.-P.; Hsieh, K.-H. High-Performance Semiconductors Based on Oligocarbazole–thiophene Derivatives for Solution-Fabricated Organic Field-Effect Transistors. *Thin Solid Films* **2013**, *527*, 291–298.
- (145) An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S. R. High Electron Mobility in Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Perylene Diimides. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (21), 2580–2583.
- (146) Yasutani, Y.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S. Polycarbazoles: Relationship between Intra- and Intermolecular Charge Carrier Transports. *Synth. Met.* **2012**, *162* (17–18), 1713–1721.
- (147) Hirst, A. R.; Smith, D. K.; Feiters, M. C.; Geurts, H. P. M.; Wright, A. C. Two-Component Dendritic Gels: Easily Tunable Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (30), 9010–9011.
- (148) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Termine, R.; Golemme, A.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L. Structural Characterization and Physical Properties of New Tetrabenzopentaphene Mesogens. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (27), 4725–4731.
- (149) Hirst, A. R.; Smith, D. K. Self-Assembly of Two-Component Peptidic Dendrimers: Dendritic Effects on Gel-Phase Materials. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2* (20), 2965–2971.
- (150) Feng, Y.; Liu, Z.-X.; Chen, H.; Yan, Z.-C.; He, Y.-M.; Liu, C.-Y.; Fan, Q.-H. A Systematic Study of Peripherally Multiple Aromatic Ester-Functionalized Poly(benzyl Ether) Dendrons for the Fabrication of Organogels: Structure–Property Relationships and Thixotropic Property. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (23), 7069–7082.
- (151) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Phenomenon, Mechanism and Applications. *Chem. Commun.* **2009**, No. 29, 4332–4353.
- (152) Hu, R.; Leung, N. L. C.; Tang, B. Z. AIE Macromolecules: Syntheses, Structures and Functionalities. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (13), 4494–4562.
- (153) Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (31), 5429–5479.
- (154) Xu, B.; He, J.; Dong, Y.; Chen, F.; Yu, W.; Tian, W. Aggregation Emission Properties and Self-Assembly of Conjugated Oligocarbazoles. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (23), 6602–6604.
- (155) Jia, W.; Wang, H.; Yang, L.; Lu, H.; Kong, L.; Tian, Y.; Tao, X.; Yang, J. Synthesis of Two Novel indolo[3,2-B]carbazole Derivatives with Aggregation-Enhanced Emission

Property. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1 (42), 7092–7101.

(156) Gong, W.-L.; Wang, B.; Aldred, M. P.; Li, C.; Zhang, G.-F.; Chen, T.; Wang, L.; Zhu, M.-Q. Tetraphenylethene-Decorated Carbazoles: Synthesis, Aggregation-Induced Emission, Photo-Oxidation and Electroluminescence. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (34), 7001–7012.

(157) Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R. Self-Assembly and Luminescence of Pyrazole Supergelators. *Soft Matter* **2012**, 8 (25), 6799–6806.

(158) Post-Polymerization of Preorganized Assemblies for Creating Shape-Controlled Functional Materials - *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (2), 415-435.

(159) Nalluri, S. K. M.; Shivarova, N.; Kanibolotsky, A. L.; Zelzer, M.; Gupta, S.; Frederix, P. W. J. M.; Skabara, P. J.; Gleskova, H.; Ulijn, R. V. Conducting Nanofibers and Organogels Derived from the Self-Assembly of Tetrathiafulvalene-Appended Dipeptides. *Langmuir* **2014**, 30 (41), 12429–12437.



# **CAPÍTULO 3**

**MEMBRANAS NANOPOROSAS**

**BASADAS EN SISTEMAS**

**SUPRAMOLECULARES CON**

**PROPIEDADES DE CRISTAL**

**LÍQUIDO**





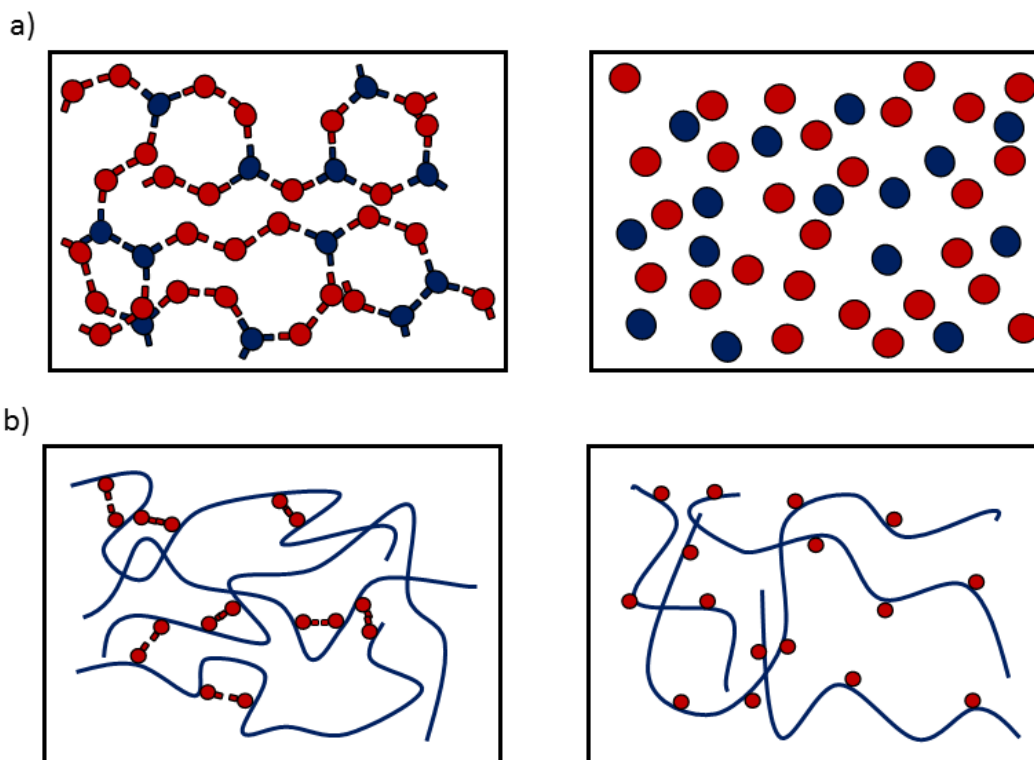
### 3.1 ANTECEDENTES ESPECÍFICOS DEL TRABAJO PRESENTADO EN ESTE CAPÍTULO

#### 3.1.1 Redes poliméricas

Las redes poliméricas consisten en ensamblados tridimensionales resultantes del entrecruzado de macromoléculas que son, por lo general, polímeros clásicos. Las redes poliméricas se clasifican en químicas o físicas en función de las interacciones presentes entre las cadenas del polímero. En el caso de las redes químicas, las cadenas se entrecruzan debido a enlaces covalentes permanentes. En las redes físicas las interacciones no-covalentes y no direccionales, por ejemplo hidrofóbicas o electrostáticas, dan lugar a asociaciones no permanentes entre las cadenas poliméricas.

Tanto las redes físicas como las químicas tienen sus ventajas y desventajas. Así, las interacciones covalentes dan lugar a redes fuertes y permanentes, pero difícilmente procesables o reciclables. Las físicas, por su parte, son fácilmente procesables, pero no son tan versátiles como las químicas en cuanto a la incorporación de grupos funcionales.

Un tipo de redes que combina ventajas de ambas clases son las redes supramoleculares. Estas redes se forman por interacciones supramoleculares altamente direccionales como el enlace de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$  o interacciones metal-ligando. Estas interacciones no-covalentes se utilizan para construir la red a partir de monómeros no asociados previamente (**figura 3.1a**) o para unir cadenas poliméricas covalentes no asociadas previamente entre ellas (**figura 3.1b**)<sup>1</sup>. En ambos casos la red supramolecular resultante combina características de las redes físicas y químicas como la alta funcionalidad y versatilidad estructural, lo que favorece su aplicabilidad. Además, mientras que estos materiales son estables en la mayoría de condiciones, sería posible revertir las interacciones supramoleculares, “desentrecruzando” la red, por ejemplo aumentando la temperatura.



**Figura 3.1.** Representación esquemática de dos tipos de red supramolecular. a) Red no-covalente a través de interacciones supramoleculares entre monómeros a baja (izda.) y alta (dcha.) temperatura. b) Red no-covalente formada por la asociación entre grupos laterales a baja (izda.) y alta (dcha.) temperatura<sup>1</sup>.

### 3.1.1.1 Redes con propiedades de cristal líquido

Las redes con propiedades de cristal líquido se pueden dividir en dos tipos en función del grado de entrecruzamiento: las menos entrecruzadas, que se denominan *cristales líquidos elastómeros* (LCEs), y las más densamente entrecruzadas o *termosets*. El bajo grado de polimerización en los LCEs hace que existan largas cadenas polímeras entre puntos de entrecruzamiento. Esto provoca que estos materiales puedan ser fácilmente deformados en respuesta a fuerzas mecánicas o que se hinchen en presencia de disolventes. El módulo elástico de estos materiales en la mesofase suele estar en el rango de los megapascales. Por el contrario, los sistemas altamente entrecruzados dan lugar a materiales duros con baja deformabilidad y que se hinchan poco en presencia de buenos disolventes. Su módulo elástico está en el orden de los gigapascales. Partiendo de un material líquido cristalino, se pueden obtener ambos tipos de red en función del número de grupos reactivos susceptibles de ser entrecruzados. Así, mientras que los cristales líquidos elastómeros son capaces de mostrar un comportamiento de

crystal líquido en función de la temperatura, presentando por lo general una transición de cristal líquido a la fase isotrópica, en los termosets la mesofase queda *congelada* o fijada y muestran un mesomorfismo casi independiente de la temperatura<sup>2,3</sup>.

Los procedimientos más comunes para la obtención de redes entrecruzadas de cristal líquido son cuatro y se describen en la **figura 3.2**. El primero, introducido por Finkelmann, parte de una cadena lineal no-funcional de polihidroxisilano que se acopla con grupos mesógenos y con un agente entrecruzante (por lo general acrilatos, metacrilatos o grupos vinilo) en uno o dos pasos. La segunda estrategia parte de un polímero cristal líquido funcionalizado en su cadena lateral que es capaz de formar una red por reacción con agentes entrecruzantes multifuncionales. Entre los grupos reactivos más utilizados en este caso están los acrilatos y metacrilatos, pero también la reacción entre isocianatos y alcoholes, la reacción de cicloadición (reacción “click”) entre azidas y alquinos o la reacción de hidrosililación. El tercer enfoque consiste en la reticulación sin disolvente de cadenas poliméricas funcionalizadas con unidades mesógenas que incluyen, además, grupos entrecruzables en su estructura química. La ausencia de disolvente permite mantener la orientación de la mesofase sin aplicar un estrés mecánico sobre el LCE como en las estrategias anteriores. Un último procedimiento consiste en la mezcla de un monómero mesomorfo polimerizable, un iniciador radicalario y un agente entrecruzante multifuncional. Este enfoque, totalmente distinto a los anteriores, permite llevar a cabo la polimerización y entrecruzado simultáneamente y sin disolvente<sup>4,5</sup>, a la vez que permite orientar las mesofases por los métodos comunes para cristales líquidos de bajo peso molecular.

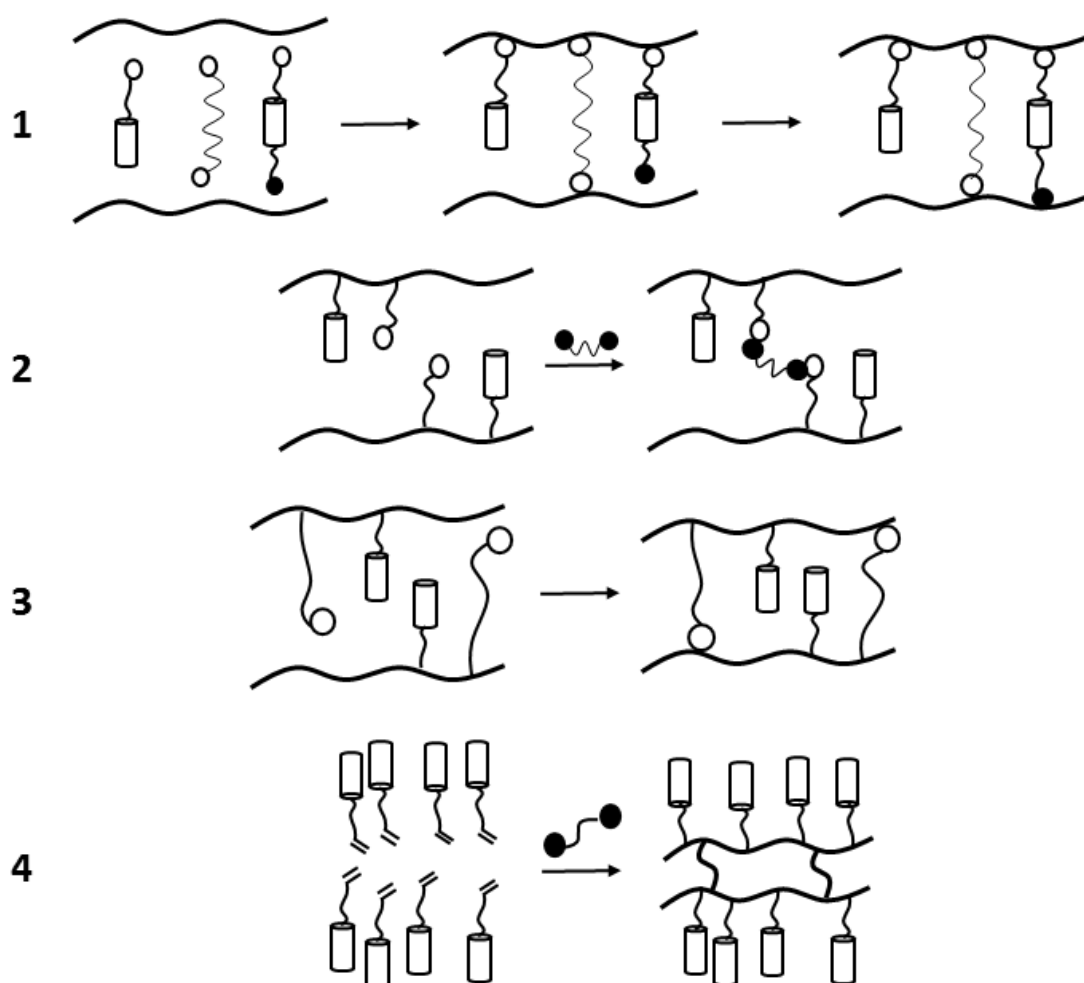
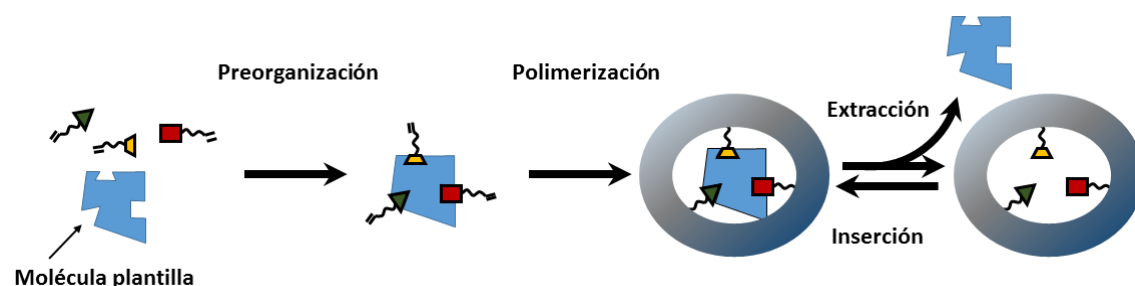


Figura 3.2. Esquema de las estrategias preparativas para la obtención de elastómeros CL<sup>2</sup>.

### 3.1.1.2 Redes supramoleculares con propiedades de cristal líquido

Por redes supramoleculares con propiedades de cristal líquido se hace referencia a un determinado tipo de red en la que las interacciones supramoleculares no solamente son necesarias para la obtención de un orden mesomorfo, sino que la disposición de unas moléculas en torno a otra u otras (molécula(s) plantilla o *template*) permite hablar de “*molecularly imprinted materials*” (MIP). Así, para obtener este tipo de materiales (**figura 3.3**), el primer paso consiste en el *reconocimiento molecular* de una molécula denominada plantilla por otras que actuarán como monómeros a través de interacciones covalentes o no-covalentes que, en cualquier caso, serán reversibles. Una etapa posterior de *entrecruzamiento* o *curado*, de la que se ha hablado en el apartado anterior, permite obtener un material en el que se fija el empaquetamiento presente en la mesofase.

Finalmente, la *eliminación de la molécula plantilla* da lugar a un material polimérico con poros funcionales capaces de volver a reconocer la molécula utilizada como plantilla u otras de similar naturaleza química<sup>6,7</sup>.



**Figura 3.3.** Esquema de la técnica de obtención de materiales tipo MIP<sup>7</sup>.

Las interacciones no-covalentes entre una molécula plantilla y varios monómeros funcionales dan lugar a un complejo o sistema supramolecular, cuya estabilidad estará determinada por el tipo y fuerza de las interacciones existentes entre ambas partes. En sistemas basados en interacciones de naturaleza no-covalente, la eliminación de la molécula plantilla tendrá lugar más fácilmente que en el caso de los complejos con interacciones covalentes. Sin embargo, perderán especificidad a menos que se combinen monómeros que interaccionen con diferentes puntos de la plantilla (por ejemplo, en enzimas)<sup>8,9</sup>.

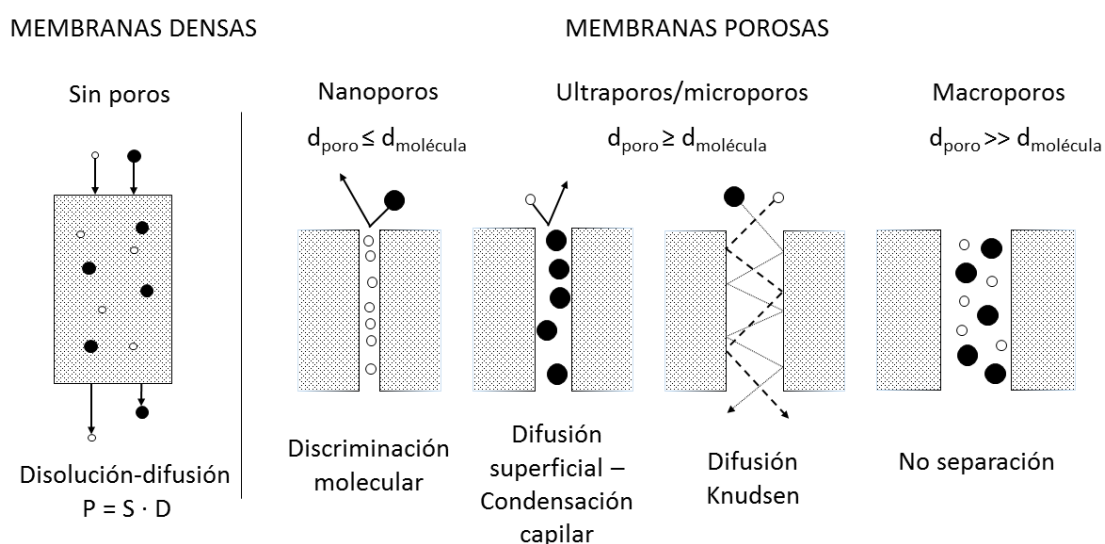
La utilización de materiales mesomorfos para construir las redes MIP permite “ablandar” la red, conservando al mismo tiempo el empaquetamiento una vez la molécula plantilla ha sido extraída (efecto memoria de la red)<sup>10</sup>. La obtención de membranas densamente empaquetadas debería ser posible por extracción de la plantilla hinchando la red con el disolvente adecuado o calentándola por encima de la transición al líquido isotrópico.

Mauzac y colaboradores han descrito una serie de materiales reticulados en los que la afinidad por una determinada molécula plantilla es siempre mayor que en las redes preparadas sin una etapa previa de pre-organización. Esa afinidad tiene su origen en la formación de estructuras supramoleculares que quedan fijadas mediante el entrecruzamiento y que finalmente dan lugar a nanoporos o nanocavidades de la forma y complementariedad química de la molécula plantilla. Estos estudios han mostrado también que las redes MIP cristal líquido muestran una capacidad de adsorción molecular mayor que las no mesomorfas, además de lograr mayor selectividad frente a la plantilla utilizada que frente a otras moléculas similares<sup>11-13</sup>.

### 3.1.2 Membranas

Una membrana puede definirse como una barrera semipermeable entre dos fases que limita el transporte molecular entre ellas, permitiendo la separación de diferentes especies moleculares entre ambas fases. El uso de polímeros para la fabricación de membranas industriales se remonta a la década de los 60. Las principales ventajas que aportan frente a membranas inorgánicas como zeolitas microporosas, óxidos de metales porosos, etc., son la facilidad de procesado y la versatilidad en su composición química y, por tanto, de las propiedades físicas derivadas de esta, que permiten la selectividad frente a ciertas especies en relación con otras<sup>14</sup>. La posibilidad de fabricar polímeros entrecruzados en forma de película delgada ha permitido producir membranas para la desalinización de agua, lo que a su vez ha favorecido el desarrollo de la tecnología de membranas y la aplicación de estas en operaciones de micro- y ultrafiltración de líquidos.

En términos generales, las membranas poliméricas se pueden clasificar en densas (no porosas) o porosas en función del modelo mecanístico de separación de analitos, y en simétricas o no-simétricas en función de la configuración de su sección transversal. Las membranas densas se aplican a separaciones de gases o vapores y su capacidad de separación de unas especies frente a otras, que se conoce como permeabilidad, es el producto entre la solubilidad y la difusividad de las especies presentes en la mezcla en el material de la membrana (**figura 3.4**).



**Figura 3.4.** Esquema ilustrativo de los tipos de membranas en función del tamaño de poro y del mecanismo de transporte y separación<sup>14</sup>.

El tamaño del poro en las membranas porosas puede variar desde  $< 1$  nm a casi 1 mm, distinguiéndose entre nanoporos, microporos y mesoporos (**figura 3.4**). Por lo general, la fabricación de membranas con menor tamaño de poro es un proceso menos controlable y por tanto menos reproducible. Cuando el tamaño de poro es similar al tamaño de una molécula aislada, la separación se debe a la discriminación en función del tamaño molecular, lo que implica que especies (moléculas o disolventes) más grandes que ese tamaño no podrán atravesar la membrana. Estas membranas operan, por lo general, en separaciones líquidas y se conocen como membranas nanoporosas.

Las membranas poliméricas convencionales tienen ciertas limitaciones que las membranas basadas en cristales líquidos podrían llegar a solventar. Así, en las membranas densas la solubilidad de las especies permeantes es el factor crítico ya que, si esta es baja, será necesario una mayor área para conseguir una separación efectiva y, si por el contrario la solubilidad de las especies es similar, la separación no será posible debido a una menor selectividad. En las membranas nanoporosas y de ultrafiltración, el factor limitante consiste en controlar la distribución de tamaños de poro, ya que la selectividad estará determinada por los poros más grandes. En el caso de las membranas con propiedades de cristal líquido, el tamaño de poro está determinado por la disposición que adopten las moléculas en la celdilla unidad de la mesofase, por lo que es constante y de tamaño conocido. Esto dota a estas membranas de ciertas ventajas como, por ejemplo, la facilidad de procesado, la versatilidad del tamaño de poro y la posibilidad de funcionalizar la superficie interna del poro de cara a la fabricación de nanomembranas funcionales.

#### 3.1.2.1 Membranas con propiedades de cristal líquido

El desarrollo de la nanociencia y de la nanotecnología hace necesaria la fabricación de nuevas membranas nanoporosas para su aplicación en áreas como la filtración, separación molecular, conductividad iónica o catálisis<sup>14</sup>. El pequeño tamaño de poro permite a estos materiales discriminar entre diferentes moléculas o iones en función de su tamaño y forma, además de permitir funcionalizar químicamente esos poros para favorecer o impedir la adsorción química de determinadas moléculas.

Tradicionalmente las membranas porosas han estado constituidas por materiales inorgánicos como zeolitas u óxidos metálicos mesoporosos en los que el tamaño del poro se controla utilizando surfactantes u otros sistemas autoorganizados



como cristales líquidos liótropos<sup>15,16</sup>. Los polímeros de coordinación y las redes metal-orgánicas también han sido descritas como potenciales materiales nanoporosos<sup>17,18</sup>. Los materiales puramente orgánicos, como los copolímeros de bloque, han sido utilizados para formar membranas porosas con tamaños de poro bien definidos, pero superiores, por lo general, a unos pocos nanómetros<sup>19-21</sup>.

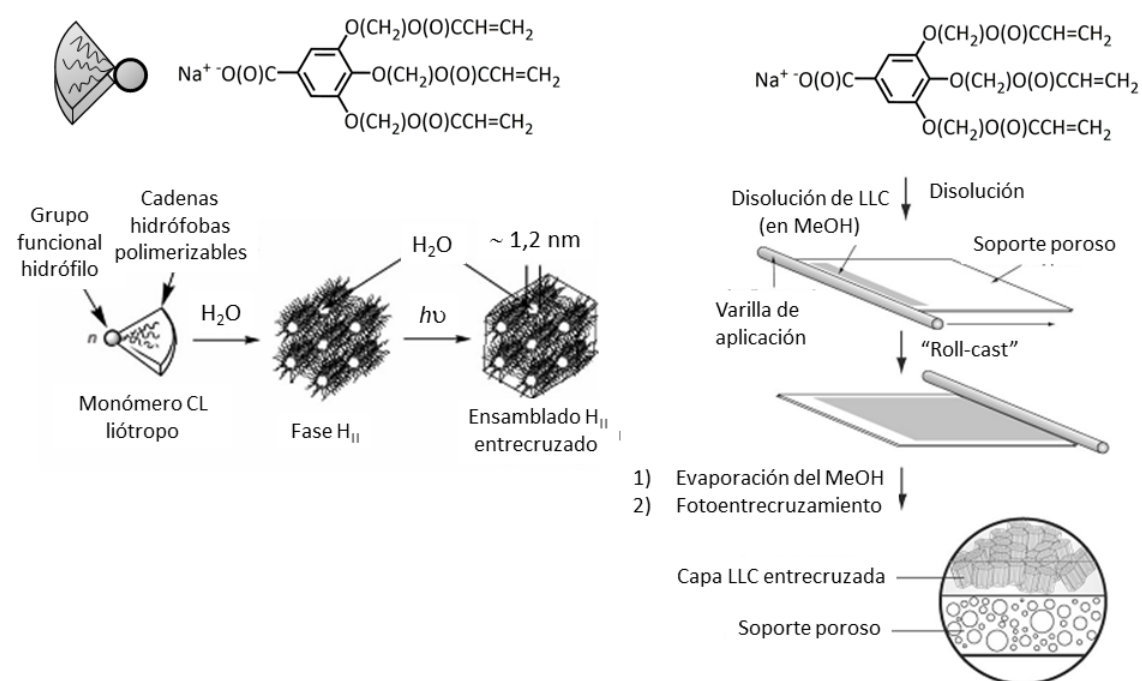
Para la preparación de nuevas membranas nanoporosas con poros del orden de 1 nm, los cristales líquidos suponen una prometedora posibilidad debido a la propiedad de autoorganizarse en dimensiones nanoscópicas y de ser procesados en dimensiones macroscópicas. En el caso de autoensamblados cristal líquido polimerizables, es posible fijar el orden supramolecular dando lugar a un material orgánico ordenado y con la capacidad de retener la estructura aun cuando se haya extraído la molécula plantilla para formar la membrana.

Existen varias formas de abordar este tipo de materiales jerarquizados, que varían unas respecto de otras en el tipo de mesofase utilizada y el tipo de cristal líquido presente en el sistema. Así se encuentran referencias a:

- Mesofases liótropas
  - Columnares
  - Cúbicas bicontinuas
- Mesofases termótropas
  - Columnares
  - Esmécticas

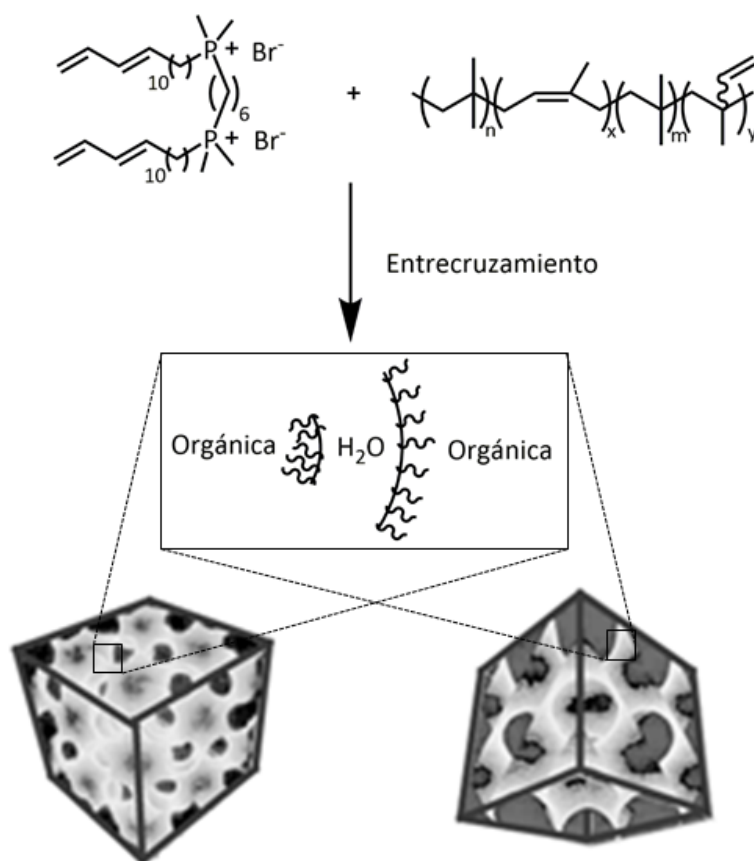
Una de las estrategias que más atención ha recibido ha sido la obtención de membranas entrecruzadas mediante fotopolimerización de metacrilatos en mesofases liótropas bicontinuas hexagonales y cúbicas<sup>14,22,23</sup>. La existencia de una mesofase bicontinua implica que el disolvente tiende a rellenar los canales de la celdilla unidad, mientras que el material molecular ocupa dominios continuos e interconectados dentro de la muestra. Así, tras entrecruzar el material y evaporar el disolvente atrapado, es posible obtener materiales porosos en los que la estructura de los poros será mono- o tridimensional y su tamaño vendrá dado por los parámetros de la celdilla unidad de la mesofase. El grupo de Gin comenzó trabajando con una molécula sencilla derivada del ácido gálico, que por deposición sobre membranas poliméricas comerciales y fotoentrecruzamiento daba lugar a

membranas nanoporosas con simetría hexagonal (**figura 3.5**). Estas membranas presentan posibilidades de aplicación en filtración de disoluciones acuosas de colorantes orgánicos por discriminación de tamaños y discriminación química, y adsorción selectiva de gases ligeros.



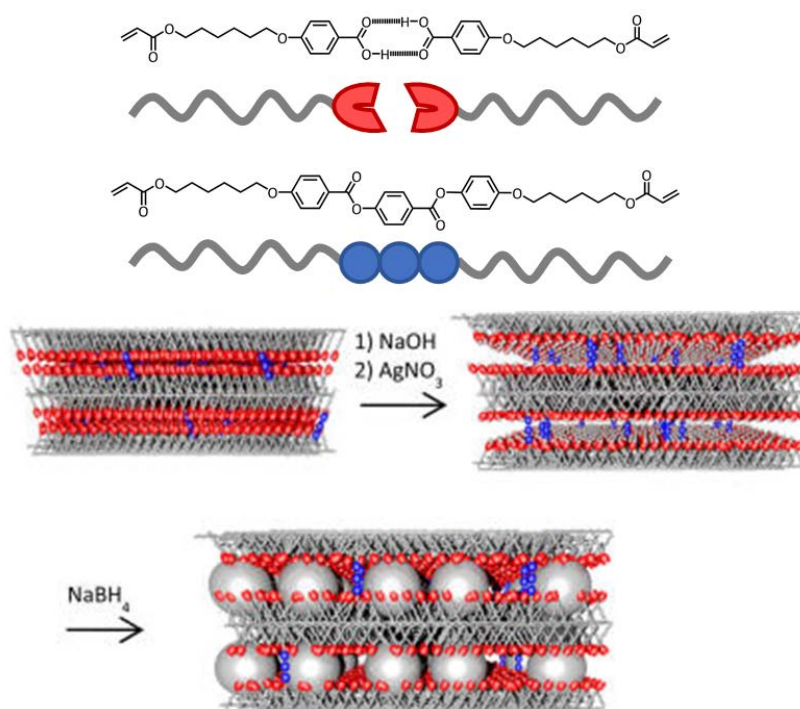
**Figura 3.5.** Estructura química, esquema de la formación de la red y procedimiento de fabricación de la membrana nanoporosa con geometría columnar hexagonal descrita por Gin y col<sup>22</sup>.

Otras moléculas estudiadas por Gin, en combinación con determinados átomos metálicos o sales orgánicas, presentan la mesofase liótopa cúbica bicontinua<sup>24–27</sup>. En estos materiales no es necesario alinear la muestra para conseguir canales, ya que presentan orden tridimensional y, por tanto, no requiere alineamiento. Así, el curado de la mesofase cúbica y posterior secado del disolvente que se queda en los canales comunicados da lugar a las membranas con un tamaño de poro controlado (**figura 3.6**).



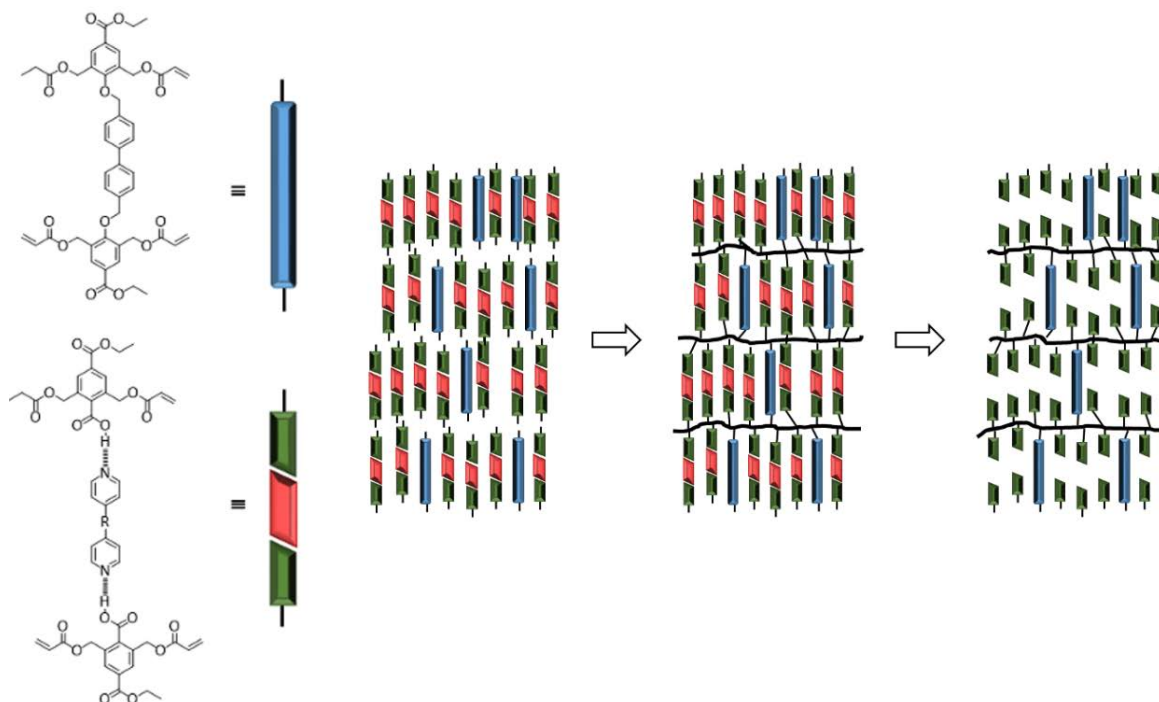
**Figura 3.6.** Esquema de la estructura química y formación de membranas nanoporosas basadas en cristales líquidos liótropos con mesofase cúbica continua<sup>24</sup>.

Una segunda aproximación a las membranas cristal líquido consiste en la utilización de mesofases termótropas. En este campo, se ha propuesto que tanto las mesofases esmécticas como las columnares pueden ser capaces de dar lugar a membranas con distintas propiedades. El grupo de Broer ha preparado membranas fabricadas a partir de materiales con empaquetamiento esméctico donde se combinan cristales líquidos supramoleculares por enlace de hidrógeno con la inclusión de cierta proporción de monómeros calamíticos de cadena rígida más larga. En primer lugar, esto permite controlar en cierta medida el espaciado entre capas, creándose así canales bidimensionales en muestras orientadas una vez se rompen las interacciones por enlace de hidrógeno mediante tratamiento químico. Por otro lado, la introducción de estos espaciadores rígidos impide que las capas colapsen una vez se han roto los enlaces de hidrógeno<sup>28-30</sup>. Estos materiales son capaces de formar poros de alrededor de 1 nm en los que se pueden adsorber moléculas de colorantes<sup>31</sup> o en los que se pueden introducir iones metálicos (Ag<sup>+</sup>) que, tras ser reducidos mediante un tratamiento químico, dan lugar a nanopartículas de dimensiones controladas<sup>32</sup> (**figura 3.7**).



**Figura 3.7.** Esquema de la estructura química y formación de la nanopartículas de plata en el interior de nanomembranas basadas en mesofases esmécticas descritas por Broer y col.<sup>32</sup>

Kishikawa y colaboradores también han descrito membranas con empaquetamiento esméctico utilizando en este caso moléculas plantilla que son retiradas posteriormente para crear el poro (**figura 3.8**)<sup>33</sup>.

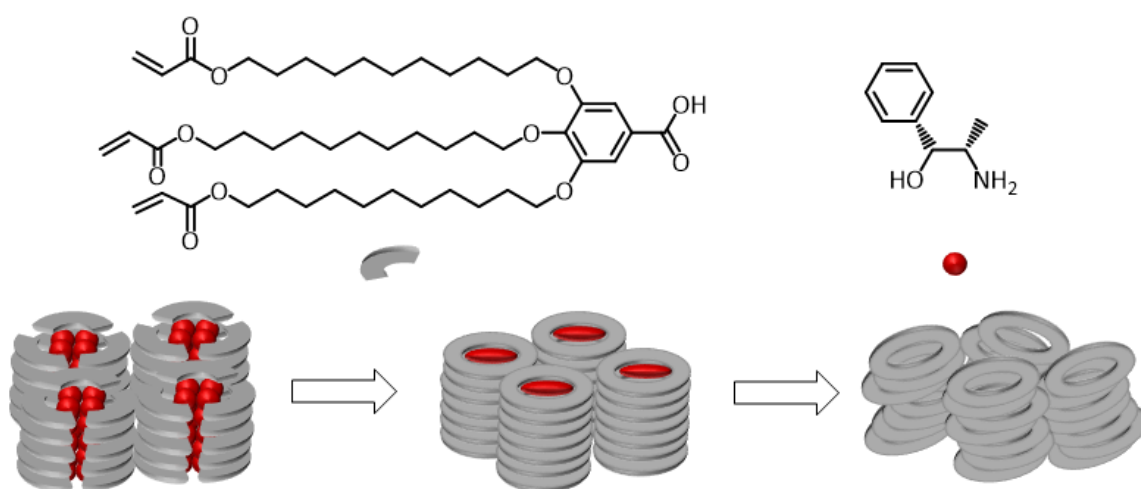


**Figura 3.8.** Membranas nanoporosas preparadas por entrecruzamiento de mesofases esmécticas termótropas utilizando moléculas plantilla (en rojo) descritas por Kishikawa y col.<sup>33</sup>

Otra estrategia consiste en la utilización de sistemas supramoleculares discóticos en los que se usa una molécula plantilla central prodiscótica, por lo general aromática y plana, y unas unidades mesógenas que se extienden radialmente. La unión entre una y otras debe ser lábil para poder ser revertida una vez formada la red. Así, se encuentran estudios que utilizan uniones no-covalentes por enlace iónico o por enlace de hidrógeno. Tras entrecruzar el material, se procede a la eliminación de la plantilla que, en el caso de que la mesofase esté alineada con sus columnas perpendicularmente a la superficie de la película, (alineamiento homeótropo) dará lugar a poros en forma de canal de un tamaño controlado.

Kim y colaboradores fueron los primeros en presentar una membrana de estas características utilizando una plantilla de benzotri(imidazol) y unidades mesógenas derivadas del ácido gálico con grupos acrilato para ser fotopolimerizadas. El entrecruzamiento con luz UV de las mesofases adoptadas por estos sistemas da lugar a una red columnar hexagonal que, tras eliminar el núcleo de benzotri(imidazol), genera una membrana porosa en la que se mantiene el orden columnar hexagonal y que es permeable a diferentes gases<sup>34</sup>.

El grupo de Ishida también ha utilizado un método similar en el que utiliza aminoalcoholes como plantilla que, por enlace iónico, da lugar a mesofases columnares rectangulares con unidades mesógenas de ácido gálico con grupos acrilato terminales (**figura 3.9**). Una vez efectuada la fotopolimerización, la desorción del núcleo da lugar a un material amorfo en el que se pierde el ordenamiento cristal líquido, mientras que cuando se vuelve a introducir la plantilla por inmersión en disoluciones del amino alcohol en metanol se recupera dicho orden<sup>35-39</sup>.



**Figura 3.9.** Estructura molecular y procedimiento utilizado por el grupo de Ishida para la preparación de membranas nanoporosas a partir de cristales líquidos columnares rectangulares<sup>38</sup>.

En un reciente trabajo de Lee se ha presentado por primera vez una membrana molecular con funcionalidad básica, en lugar de ácida, en el interior del poro. Esta funcionalización se consigue invirtiendo los grupos funcionales presentes en la molécula plantilla y las unidades mesógenas. En este estudio, Lee utiliza un núcleo de floroglucinol (1,3,5-trihidroxibenceno) y unidades mesógenas con una sola cadena terminal que utilizan el nitrógeno de un anillo de piridina como grupo aceptor del enlace de hidrógeno<sup>40</sup>.

Estos son los trabajos más relevantes existentes hasta la fecha sobre membranas nanoporosas preparadas a partir de ensamblados supramoleculares líquido-cristalinos reticulados. Sin embargo, se puede afirmar que se trata de un campo de investigación poco explorado todavía. No se han investigado las distintas funcionalidades que puede adoptar el poro, ya que tradicionalmente se han utilizado ácidos carboxílicos en la unidad periférica debido a la mayor solubilidad de estos cuando se combinan con cadenas alquílicas. La posibilidad de crear estas membranas a partir de un núcleo de dendrímero funcionalizado en la periferia con grupos carboxilo o hidroxilo no ha sido estudiada hasta la fecha. Además, en todos los ejemplos encontrados en la bibliografía se utilizan exclusivamente unidades mesógenas con grupos fotoentrecruzables terminales. Sin embargo, no existen ejemplos del uso de unidades multifuncionales entrecruzantes que podrían ayudar a mejorar el intervalo térmico de mesofase de la red formada.

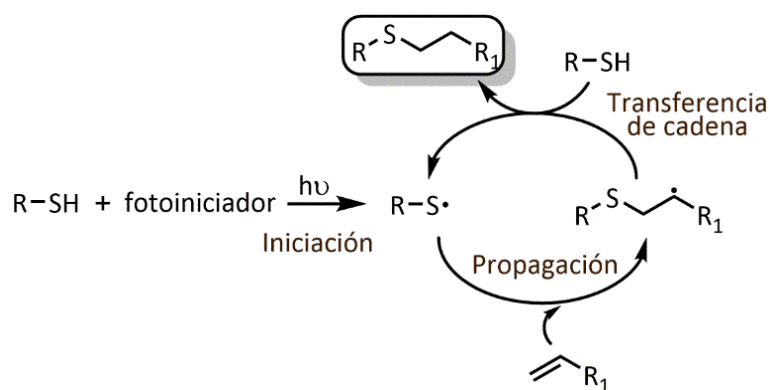
#### **3.1.3 Reacción radicalaria entre tioles y alquenos para la preparación de materiales**

El término *química "click"* hace referencia a aquellas reacciones que cumplen ciertos requisitos establecidos por Sharpless en 2001<sup>41</sup>, como son: modulares, altos rendimientos con subproductos inocuos que, en el caso de existir, pueden ser eliminados por medios no cromatográficos, regioespecificidad y estereoespecificidad, poder llevarse a cabo en presencia de aire y humedad, ortogonalidad con otras reacciones orgánicas comunes y, por último, estar abiertas a un amplio abanico de sustratos fácilmente accesibles.

El mayor exponente de reacción "click" es la archiconocida reacción de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen entre alquinos y azidas catalizada por cobre (I). Otras reacciones consideradas dentro de la química "click" son las reacciones de apertura de anillo nucleófilas sobre epóxidos y aziridinas, la reacción de Diels-Alder y otras reacciones en las que está involucrado el grupo funcional mercapto como son las

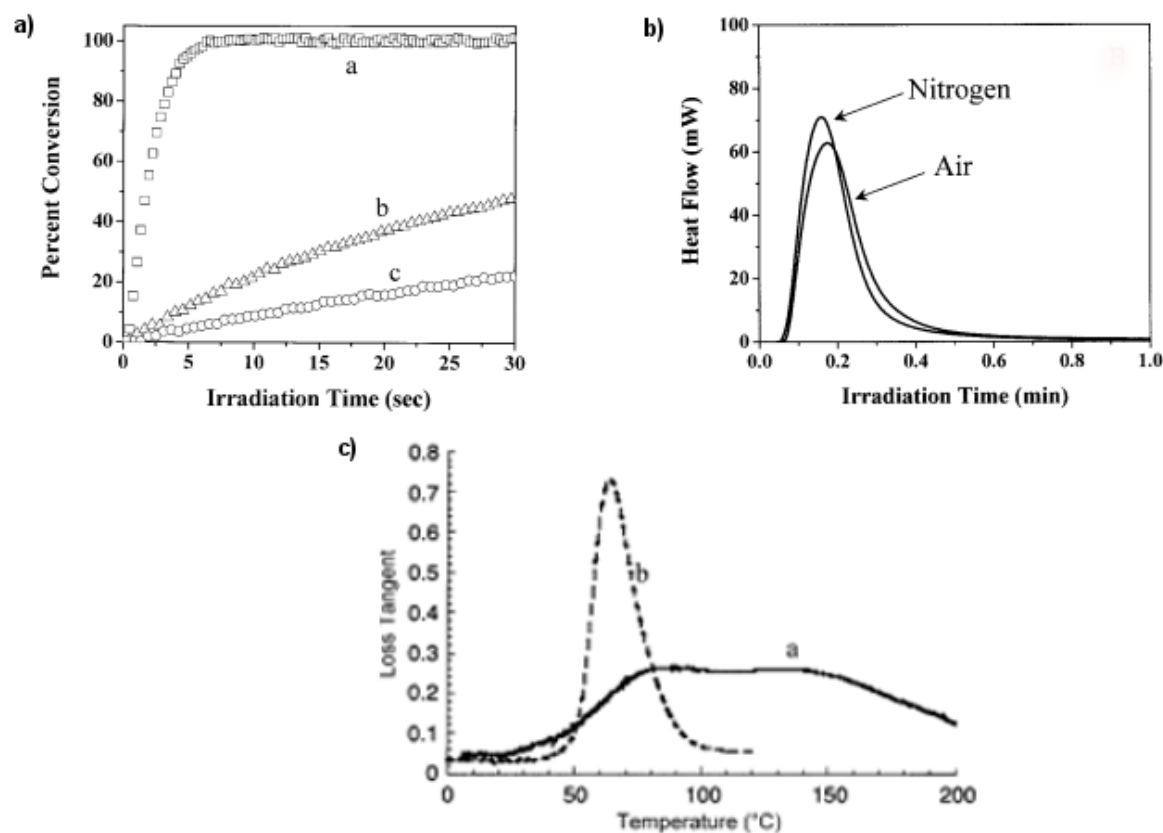
reacciones de tioles con alquenos (tiol-eno) y alquinos (tiol-ino). En estas reacciones se lleva a cabo la adición de un grupo tiol a un doble o triple enlace, respectivamente. La relativa labilidad del enlace S-H da lugar a diferentes reacciones que se pueden llevar a cabo con un rendimiento casi cuantitativo en una amplia variedad de condiciones suaves. Durante el s. XX se describieron dos mecanismos diferentes para la adición de tioles a alqueno: por un lado, la adición de radicales libres tiolo a dobles enlaces y por otro, la adición catalizada de Michael de tioles a alquenos deficientes en electrones. La reacción de tiol-eno propiamente dicha es la hidrotiolación que transcurre por mecanismo radicalario. Estos procesos sencillos y versátiles se pueden llevar a cabo en diferentes condiciones, tanto con disolvente como sin disolvente, aceptan una amplia variedad de alquenos activados y no activados como sustrato, así como moléculas con múltiples grupos alquenoilo reactivos. Además, se puede utilizar casi cualquier tiol, incluyendo especies altamente funcionalizadas. A pesar de que los rendimientos son casi cuantitativos en cuestión de segundos en presencia de oxígeno y cierta humedad, la utilización de sustratos y reactivos más o menos activados puede influir en la reactividad del sistema, variando en varios órdenes de magnitud la constante de reacción. Existen diversas revisiones bibliográficas que han tratado la reacción de tiol-eno, tanto desde un punto de vista químico como de las aplicaciones derivadas para este tipo de materiales<sup>42-46</sup>.

Por lo general, la reacción radicalaria entre tioles y alquenos se lleva a cabo por vía fotoquímica, aunque también se ha descrito la iniciación redox<sup>47</sup>, térmica<sup>48</sup> o por ultrasonidos<sup>49</sup>, utilizando para ello un fotoiniciador en proporción entre 0.1-1% en peso, aunque también se han descrito casos en los que no es necesaria la adición de fotoiniciador. El mecanismo de reacción típico es el de polimerización por transferencia de cadena con etapas de iniciación, propagación y terminación, en el que se genera el producto con orientación anti-Markovnikov (**figura 3.10**)<sup>50</sup>.



**Figura 3.10.** Esquema típico del mecanismo de la reacción radicalaria entre tioles y alquenos iniciada por luz.

El estudio de diferentes sustratos con dobles enlaces y diferentes tioles ha permitido establecer unas bases en cuanto a la reactividad del sistema, si bien ciertos aspectos no han quedado del todo claros. Así, la reactividad decrece para dobles enlaces con menor densidad electrónica. Además, los alquenos terminales tienden a ser más reactivos que los internos debido, entre otros factores, al impedimento estérico (**figura 3.11a**). En cuanto a los tioles, los propionatos y glicolatos son más reactivos que los alquiltioles, posiblemente debido al debilitamiento del enlace S-H provocado por la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares o por efectos de la polaridad del enlace<sup>44</sup>.



**Figura 3.11.** Características de la reacción de tiol-eno. a) Porcentaje de conversión con el tiempo de irradiación para 1-hexeno (a), 2-hexeno (b), 3-hexeno (c) en mezclas equimolares con tiol<sup>42</sup>. b) Foto-DSC de la polimerización en aire y nitrógeno<sup>42</sup>. c) Gráfica de DMA (tangente del módulo de pérdida vs. temperatura) en películas obtenidas por fotopolimerización de metacrilatos (a) y de tioles y alquenos (b)<sup>51</sup>.

La reacción radicalaria de tiol-eno fotoiniciada ha sido extensamente utilizada en ciencia de materiales para la preparación de películas y redes poliméricas muy uniformes y sin heterogeneidades. Esto se pone de manifiesto en que la transición vítrea (medida a través de la tangente del módulo de pérdida por DMA, **figura 3.11c**) de estos materiales tiene lugar en un intervalo relativamente estrecho en

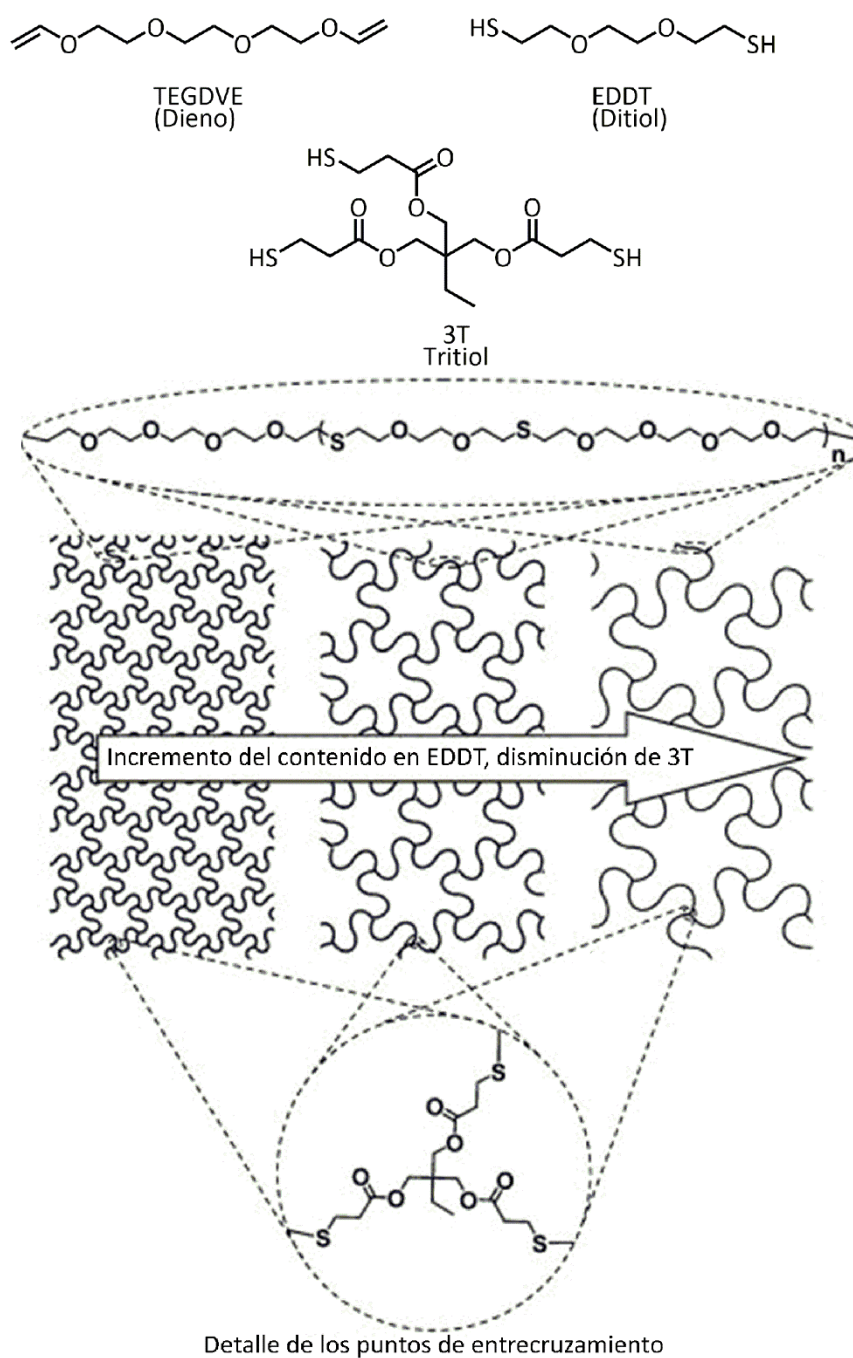


comparación con otras redes fotopolimerizadas, lo que se debe principalmente a que la reacción de tiol-enos muestra un proceso más controlado, una cinética más sencilla, una reducción de la contracción tras la fotopolimerización (*shrinkage*) y el estrés mecánico, así como la insensibilidad al oxígeno (**figura 3.11b**).

Estos factores han sido determinantes a la hora de extender la aplicación de esta reacción de fotopolimerización a la preparación de un gran número de materiales poliméricos con aplicación en campos como dispositivos ópticos, nano-litografía, microfluídica, etc.<sup>46</sup>

En cuanto al curado de fases cristal líquido, existen algunos ejemplos entre los que destaca el primero del grupo de Broer<sup>50</sup> en el que se polimerizan y estudian mesofases esmécticas.

Recientemente, se han publicado nuevos estudios en los que se lleva a cabo el entrecruzamiento de polímeros cristales líquidos, obteniéndose redes elastómeras mesomorfas<sup>52,53</sup>. Uno de los trabajos más recientes del grupo de Nazarenko utiliza el mismo concepto que se plantea en este trabajo de Tesis Doctoral: el uso de monómeros de bajo peso molecular y multiplicidad mayor de uno para preparar redes entrecruzadas que pueden actuar como membrana<sup>54</sup> (**figura 3.12**). En este caso, el incremento de la proporción de entrecruzante tritiofrente a ditiol favorece la formación de membranas con menor tamaño de poro.



**Figura 3.12.** Componentes y esquema de las membranas preparadas por Nazarenko y col. y evolución del tamaño de poro en función de la proporción relativa de ditiol y tritio<sup>54</sup>.

### 3.2 OBJETIVOS, PLANTEAMIENTO Y NOMENCLATURA

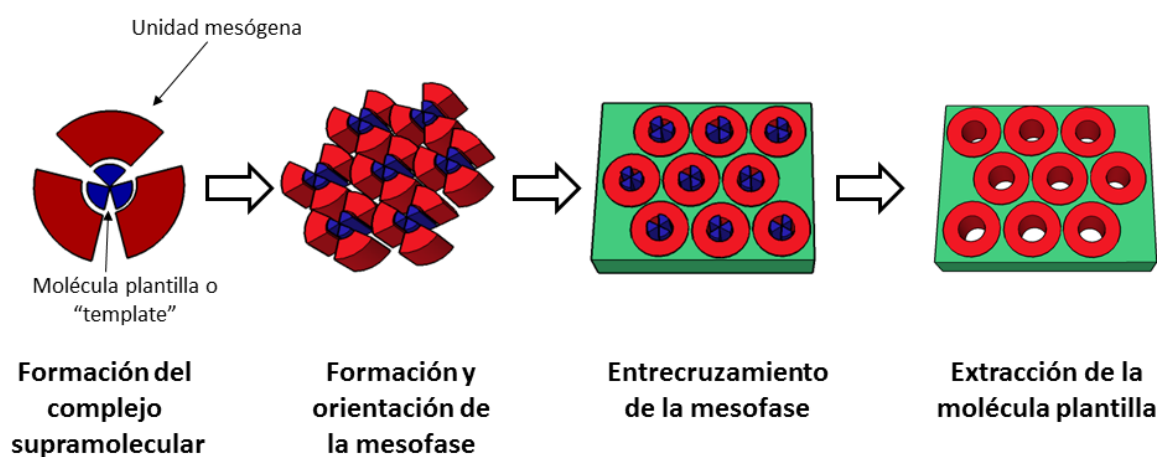
Teniendo en cuenta los antecedentes específicos comentados en la sección anterior y la experiencia adquirida por el grupo de Cristales Líquidos y Polímeros en la síntesis de nuevos materiales orgánicos supramoleculares que presentan mesofases columnares<sup>55-57</sup>, se plantea el objetivo principal de este capítulo: **diseño, síntesis de los compuestos, y preparación y caracterización de membranas funcionales nanoporosas basadas en sistemas supramoleculares con simetría C3**. Esto es, se busca un material poroso, organizado macroscópicamente y estable física y químicamente en el que el orden se consiga mediante organizaciones columnares cristal líquido obtenidas a partir de la formación de complejos supramoleculares. El uso de *moléculas plantilla* o *templates* dendríticas o pro-dendríticas, combinado con las propiedades de cristal líquido, debería permitir controlar el tamaño del autoensamblado y con ello el tamaño del poro generado. Se ha planteado, así mismo, que la funcionalización interna del poro posea carácter básico. Esto estará determinado por la estructura química de las unidades mesógenas, que incluirán unidades de piridina, y la naturaleza de las interacciones supramoleculares plantilla-unidad mesógena. La introducción de esta funcionalidad, determinada por el anillo de piridina, abre nuevos campos en aplicaciones como la adsorción selectiva de moléculas o la formación en su interior de nanopartículas metálicas (MNPs) de forma y tamaño controlado.

Para ello, y utilizando la experiencia previa del grupo de investigación, se plantea la obtención de materiales supramoleculares en los que una molécula actúa como plantilla central, a la que se unen otras moléculas con propiedades promesógenas. Las interacciones buscadas en la formación de este tipo de sistemas son los enlaces de hidrógeno, ya que son lo bastante estables como para soportar las temperaturas que serán necesarias en posteriores etapas, pero a su vez lo suficientemente lábiles como para permitir una extracción de la molécula plantilla por rotura de estas interacciones en determinadas condiciones. Además, la combinación de las diversas interacciones no-covalentes, enlaces de hidrógeno, por un lado, e interacciones por apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , dipolo-dipolo y de van der Waals, por otro, debería favorecer tanto la formación de complejos supramoleculares con forma de disco, como el empaquetamiento de las partes más flexibles de las moléculas que da lugar a las fases cristal líquido.

Una vez conseguido el empaquetamiento líquido-cristalino de las entidades supramoleculares, la formación de una red polimérica por medio de una reacción

fotoquímica sobre el material en mesofase dará lugar a un material estable que presentará una organización columnar. De todas las estrategias presentadas en los antecedentes, la elegida será el entrecruzamiento de monómeros reactivos por adición de un agente entrecruzante multifuncional que genere puntos de entrecruzamiento, que en este caso serán las cadenas hidrocarbonadas de las unidades mesógenas.

El último paso preparativo para la obtención de la membrana consistirá en la eliminación de la molécula plantilla, lo que dará lugar a la formación de un poro, que en el caso ideal de organizaciones cristal líquido alineadas con las columnas perpendiculares a la superficie, dará lugar a nanocanales de un tamaño de poro similar al diámetro de la plantilla utilizada. El esquema general del trabajo a realizar se describe en la **figura 3.13**.



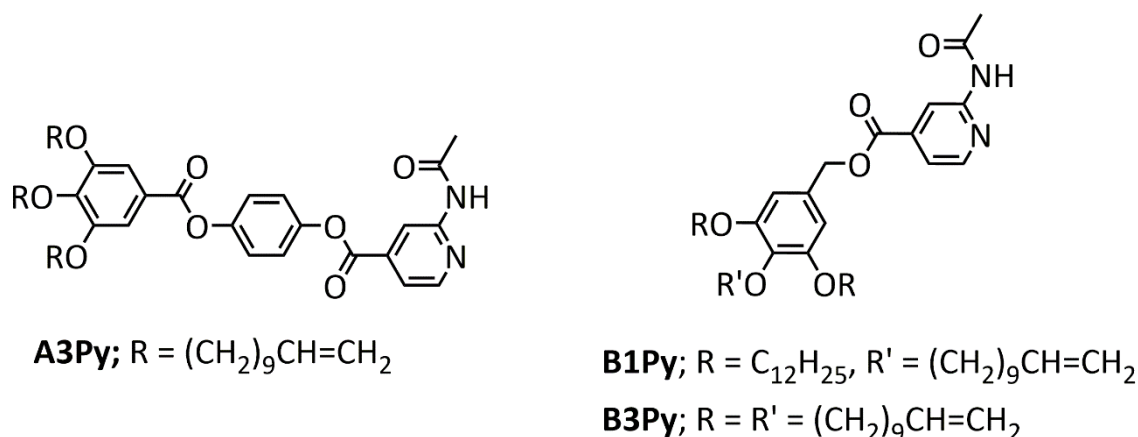
**Figura 3.13.** Esquema de trabajo propuesto para la preparación de las membranas nanoporosas basadas en cristales líquidos columnares.

Debido a la extensión y complejidad del objetivo final, se ha dividido el trabajo en diferentes apartados para los cuales ha sido necesario diseñar, llevar a cabo y optimizar una metodología de trabajo detallada. Así, los objetivos de estos subapartados se enumeran a continuación:

1. Diseño, síntesis y caracterización de las unidades mesógenas.
2. Diseño, síntesis y caracterización de las moléculas plantilla.
3. Preparación y caracterización de los sistemas supramoleculares.
4. Estudio de las propiedades cristal líquido de los sistemas supramoleculares.

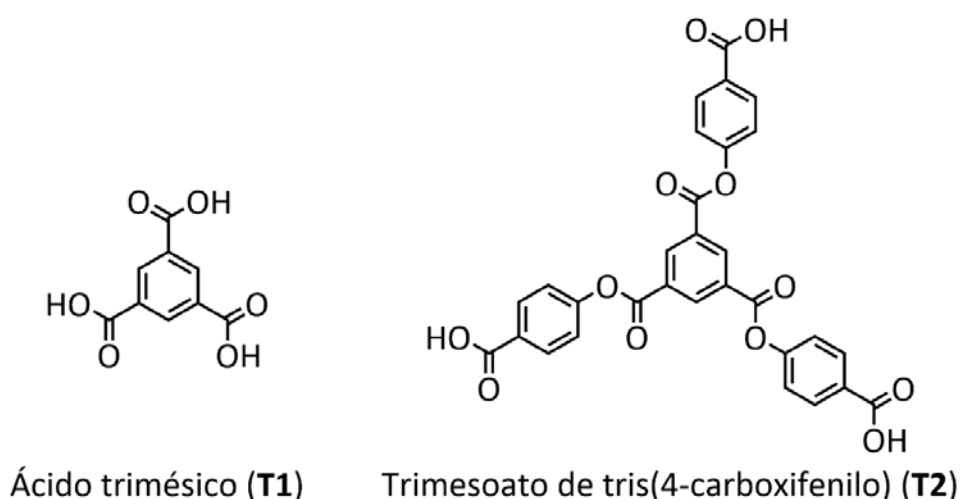
5. Preparación y caracterización de las redes poliméricas.
6. Formación de las membranas por eliminación de las moléculas plantilla.
7. Caracterización de las membranas preparadas.
8. Evaluación de la aplicabilidad de las membranas preparadas.

Como ya se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos del trabajo es dotar a los poros del material de un carácter básico. En primer lugar se pensó en unidades promesógenas basadas en piridina, con el átomo de nitrógeno piridínico como único aceptor de enlace de hidrógeno. Sin embargo, tras unas pruebas preliminares se pudo comprobar que, si bien se daba la formación de los complejos supramoleculares en cierta extensión, la debilidad de los enlaces de hidrógeno formados impedía la obtención de mesofases estables<sup>58</sup>. Para evitar esta inestabilidad de las mesofases, falta de reproducibilidad del mesomorfismo e inhomogeneidad de los materiales, se han diseñado unidades dadoras-aceptoras de enlace de hidrógeno que favorezcan la estabilización de la interacción supramolecular, basadas en 2-acetamidopiridina<sup>59</sup>. A esta unidad molecular se unen en posición 4, y a través de enlaces éster, grupos promesógenos derivados del ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico). Para formar la red entrecruzada supramolecular planteada se va a utilizar la reacción “click” de tiol-enos iniciada fotoquímicamente. Para ello, se han enlazado a los grupos hidroxilo del ácido gálico cadenas alifáticas con un grupo alqueno terminal que, si bien no está especialmente activado de cara a la hidrotiolación, es suficientemente reactivo y además, al no contener grupos éster como los grupos acrilato y metacrilato, más voluminosos, no afecta negativamente al empaquetamiento de las cadenas flexibles en la mesofase<sup>60</sup>. Las unidades promesógenas sintetizadas se muestran en la **figura 3.14**, donde la primera letra del nombre, **A** o **B**, hace referencia a la existencia o no de un grupo fenileno intercalado entre el anillo de piridina y el derivado de ácido gálico, sustituido en para, y **1** y **3** denotan el número de grupos polimerizables terminales presentes en cada unidad promesógena.



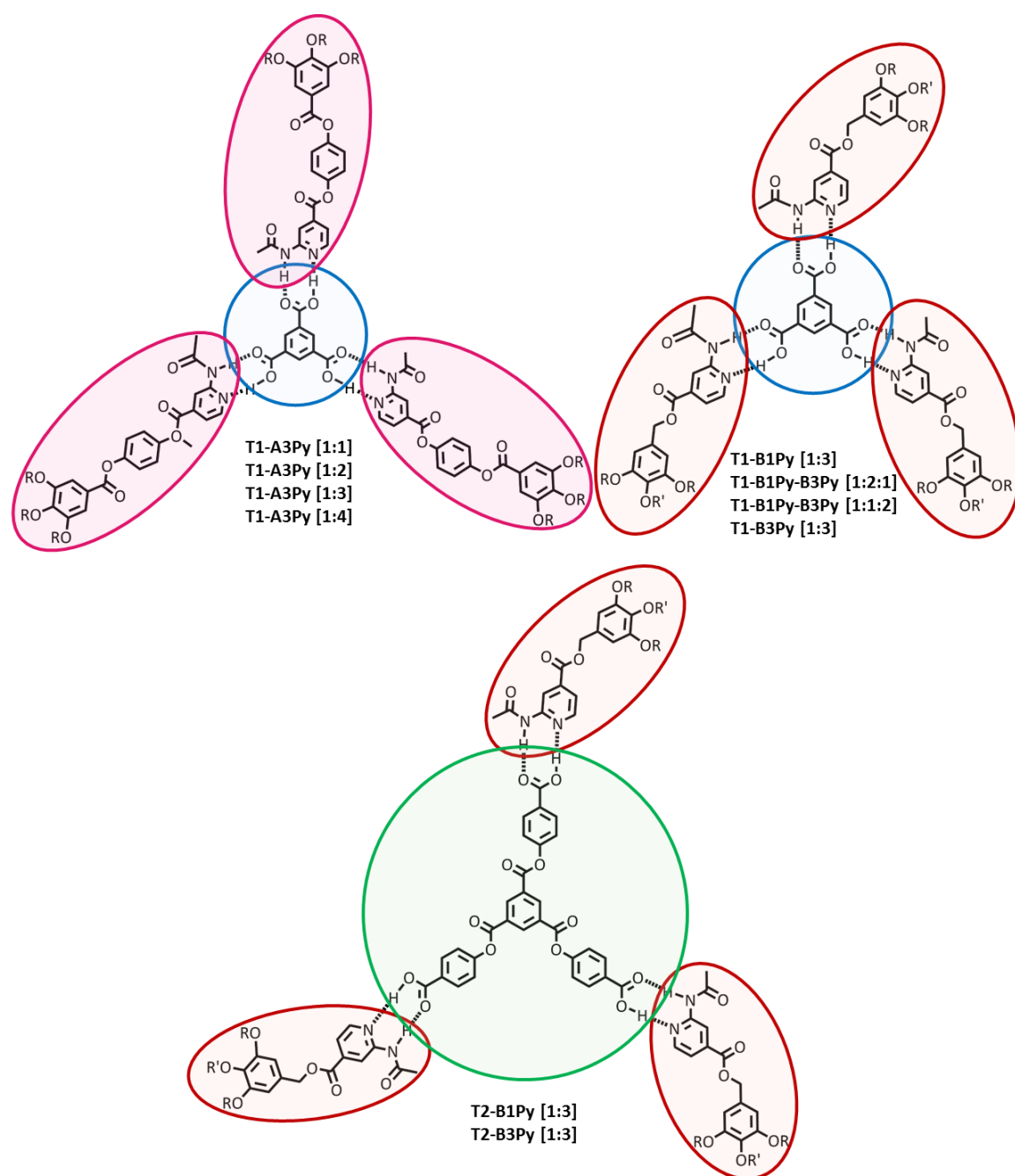
**Figura 3.14.** Estructura química de las moléculas utilizadas como unidades promesógenas.

La elección de la molécula plantilla viene condicionada por el uso del anillo de piridina en las unidades promesógenas. Por este motivo, se han seleccionado moléculas con grupos carboxílicos también dadores y aceptores del enlace de hidrógeno para, de esta forma, estabilizar dichos enlaces lo máximo posible. Se han seleccionado dos moléculas plantilla diferentes con tres grupos carboxílicos cada una (**figura 3.15**). La primera es el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico o ácido trimésico, comercial, que constituiría la generación 0 y se ha denominado **T1**, y un derivado de este, el trimesoato de tris(4-carboxifenilo), que en lo sucesivo se denotará como **T2** y que constituiría la generación 0 extendida en terminología de dendrímeros.



**Figura 3.15.** Estructura química de las moléculas plantilla utilizadas en este trabajo.

Los complejos o sistemas supramoleculares por enlace de hidrógeno se denotarán con la molécula plantilla en primer lugar y las unidades mesógenas utilizadas en segundo lugar. Se incluirá entre corchetes la proporción entre ellas (**figura 3.16**).



**Figura 3.16.** Estructura y nomenclatura de los sistemas supramoleculares preparados. En el caso de los complejos entre **T1** y **A3Py**, además de las tetrámeros, se han preparado complejos con otras composiciones como se indica.

Tras preparar las mezclas y comprobar por diversas técnicas (FT-IR,  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS y MOP) que efectivamente se establecen las interacciones por enlace de hidrógeno y que los materiales obtenidos son homogéneos, se procederá al estudio de sus propiedades térmicas y estructurales utilizando las técnicas adecuadas (MOP, TGA, DSC, TV-FT-IR y DRX en polvo).

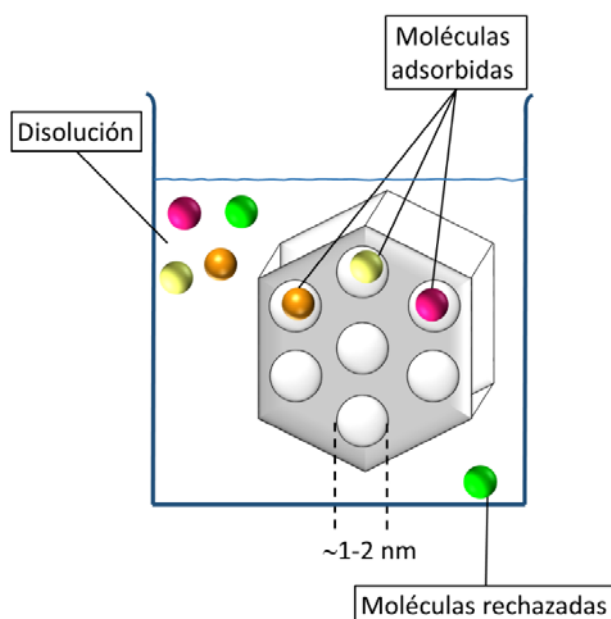
La siguiente etapa consistirá en el entrecruzamiento de los grupos alquenoilo mediante una reacción fotoquímica utilizando para ello moléculas entrecruzantes con dos grupos tiol. Este proceso de reticulación de las mezclas preparadas dará lugar a materiales en los que se conserva la mesofase y estables química y físicamente. La caracterización de los materiales así preparados se llevará a cabo por espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de sólidos, técnicas de análisis térmico y difracción de rayos X, que permitirán comprobar si la mesofase se ha fijado durante el proceso de curado y si las características de la misma se mantienen o varían en la red polimérica supramolecular.

Finalmente, se buscará y optimizará el procedimiento para eliminar la molécula plantilla utilizada en cada caso. Mediante ese tratamiento químico se generará la membrana nanoporosa, que será caracterizada por comparación con las redes entrecruzadas precursoras mediante el uso de las técnicas ya descritas.

Para nombrar las redes y membranas preparadas se utilizarán los prefijos **R** y **M** delante de un paréntesis con los compuestos constituyentes, la molécula plantilla en primer lugar y las unidades promesógenas en segundo.

Finalmente, se evaluará la capacidad de estas membranas en varias aplicaciones:

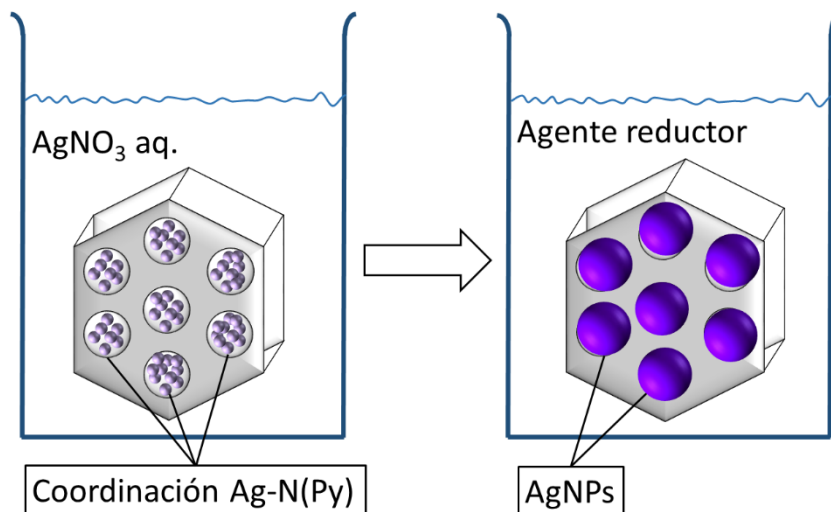
1. Discriminación selectiva de analitos en función de sus tamaños y estructuras químicas, mediante ensayos de adsorción molecular en disolución (**figura 3.17**).



**Figura 3.17.** Esquema del mecanismo de adsorción selectiva de analitos en membranas nanoporosas.



2. Evaluación de la capacidad de estos materiales como matrices en la preparación de nanopartículas de plata (AgNPs) "in situ" por formación de complejos de coordinación en fase sólida en el interior de los poros y posterior reducción de los iones metálicos (**figura 3.18**).



**Figura 3.18.** Esquema del procedimiento de preparación de AgNPs "in situ".

### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1 Síntesis y caracterización de las unidades promesógenas y moléculas plantilla

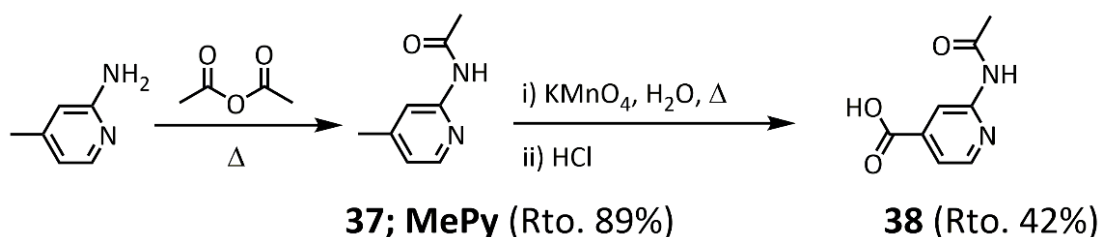
##### 3.3.1.1 Síntesis de las unidades promesógenas

La síntesis de las unidades promesógenas planteadas en los objetivos de este apartado se ha realizado mediante la utilización de las siguientes reacciones (**esquemas 3.1 a 3.5**):

- La formación de éteres aromáticos se ha llevado a cabo mediante dos procedimientos:
  - o Reacción de *Mitsunobu* utilizando el alcohol adecuado, la base trifenílfosfina (TPP), azodicarboxilato de diisopropilo (DIAD) y tetrahidrofurano (THF) como disolvente.
  - o Reacción de *Williamson*, entre derivados fenólicos y halogenuros de alquilo en la que se ha utilizado ioduro de potasio como catalizador y dimetilformamida (DMF) como disolvente.
- La saponificación de los ésteres metílicos se ha realizado utilizando hidróxido de potasio como base fuerte en reflujo de metanol.
- La formación de la 2-acetamido-4-metilpiridina se ha llevado a cabo por reacción de anhídrido acético con 2-amino-4-metilpiridina.
- Para la oxidación del grupo metilo piridínico se ha utilizado permanganato de potasio como agente oxidante en reflujo de agua.
- Las esterificaciones de *Steglich* entre ácidos carboxílicos y alcoholes o fenoles se han llevado a cabo utilizando diciclohexilcarbodiimida (DCC) o 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) como agentes activantes-deshidratantes y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y p-toluensulfonato de 4-dimetilaminopiridinio (DPTS) como catalizadores en diclorometano seco.
- Para la protección selectiva de los grupos hidroxilo en posiciones 3 y 5 del galato de metilo se ha utilizado cloruro de terc-butildimetilsililo (TBDMSCI), imidazol como base y DMF como disolvente.

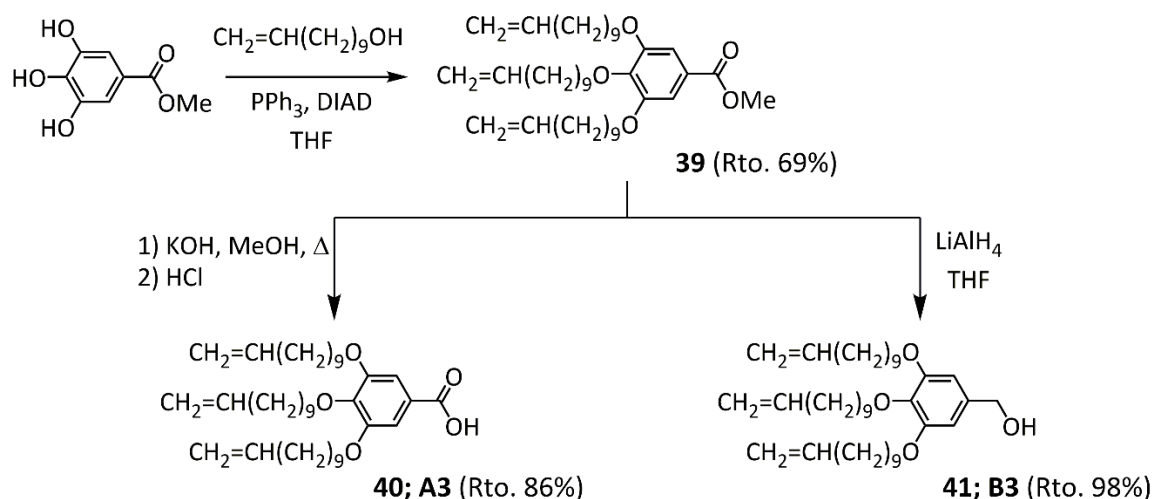
- La desprotección posterior de los grupos hidroxilo funcionalizados como éteres de sililo se ha realizado por reacción con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) del derivado protegido disuelto en diclorometano.
- La reducción del grupo éster metílico del derivado de galato de metilo se ha llevado a cabo en presencia del agente reductor hidruro de litio y aluminio utilizando THF como disolvente.

Para la síntesis de los sintones dadores-aceptores de enlaces de hidrógeno se ha seguido y modificado un procedimiento descrito por Shen, Fan y colaboradores (**esquema 3.1**)<sup>59</sup>. En primer lugar se lleva a cabo la formación de la 2-acetamido-4-metilpiridina (**37; MePy**) en presencia de anhídrido acético y calentando a reflujo, seguido de una oxidación del grupo metilo en posición 4 de la piridina con permanganato de potasio y posterior acidificación. De esta forma se obtiene el intermedio **38** con un rendimiento del 42%.



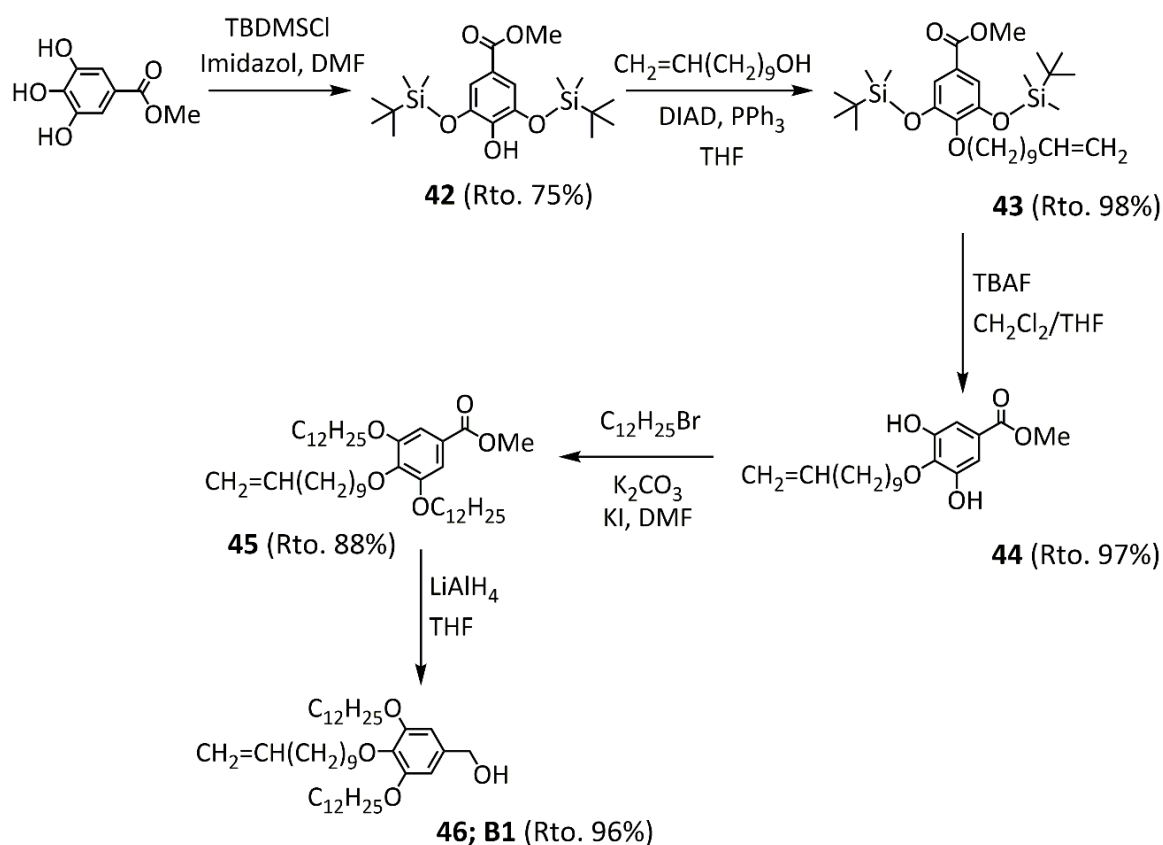
**Esquema 3.1.** Síntesis de la unidad de piridina, **38**.

Para la obtención del intermedio **A3** (compuesto **40**) (**esquema 3.2**) y partiendo del galato de metilo ó 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo comercial, se lleva a cabo una reacción de *Mitsunobu* en la que se utiliza un exceso de 10-undecen-1-ol para la formación del compuesto **39**. La posterior saponificación del éster metílico da lugar al producto deseado **A3**. Para la preparación del alcohol bencílico sustituido **B3** (compuesto **41**) se lleva a cabo una reducción con hidruro de litio y aluminio del éster metílico, **39**.



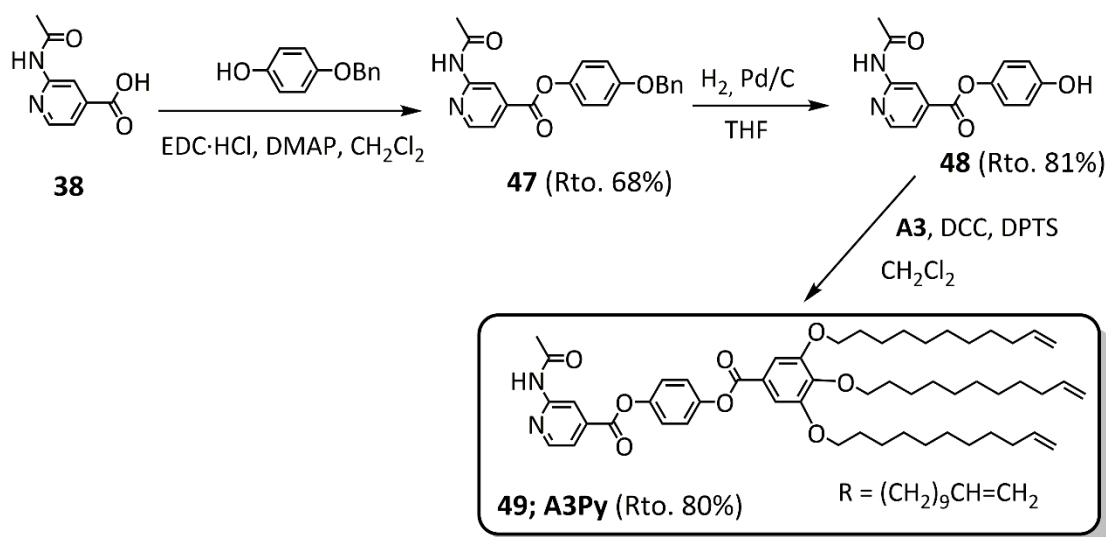
**Esquema 3.2.** Síntesis de los precursores promesógenos **A3 (40)** y **B3 (41)**.

En el caso del intermedio promesógeno **B1**, se ha adaptado una síntesis descrita por Kato y colaboradores (**esquema 3.3**)<sup>61,62</sup>. Para ello se parte también del galato de metilo y en este caso se protegen regioselectivamente los grupos hidroxilo en 3 y 5 del anillo utilizando para ello cloruro de terc-butildimetilsililo e imidazol como base. El imidazol activa el agente sililante a través del intermedio N-terc-butildimetilsililimidazol. Se obtiene así el compuesto **42**, sobre el que se lleva a cabo una reacción de *Mitsunobu*, con el alcohol insaturado, sobre el hidroxilo libre para dar lugar al compuesto **43**. Tras desproteger los éteres de sililo con fluoruro de tetrabutilamonio (compuesto **44**), se introducen dos cadenas alquílicas saturadas de doce átomos de carbono en posiciones 3 y 5 mediante una reacción de *Williamson* en DMF (compuesto **45**). Como en el caso de **B3**, **B1** (compuesto **46**) se prepara por reducción del éster **45** con hidruro de litio y aluminio.



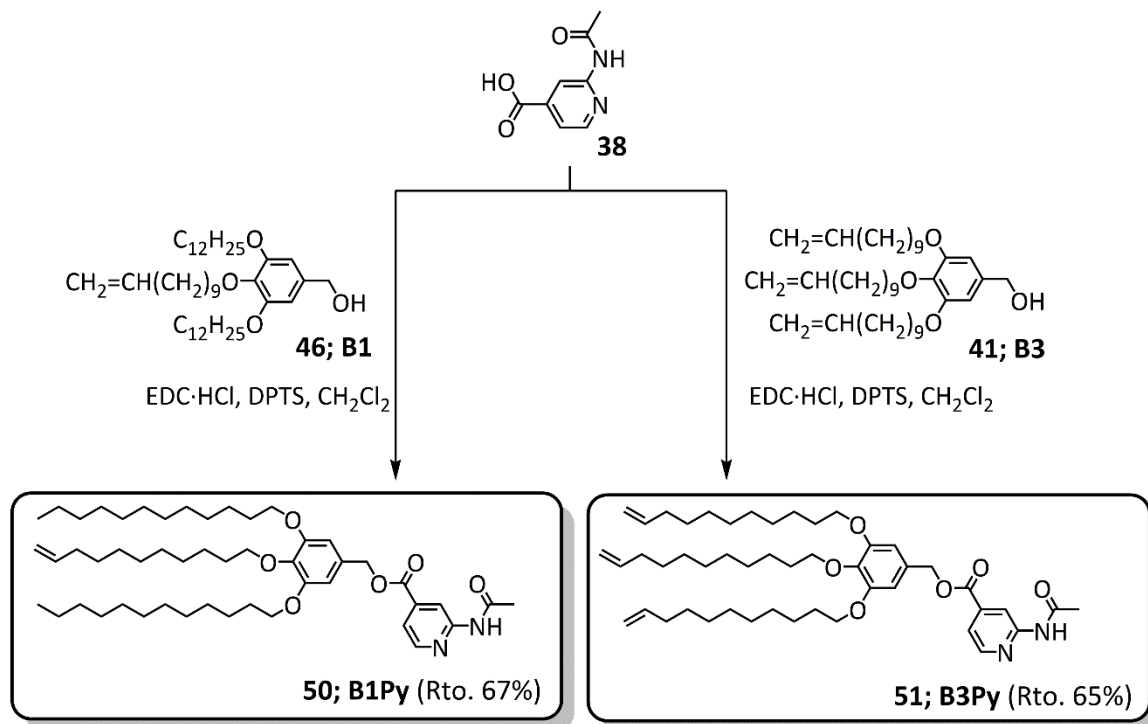
Esquema 3.3. Síntesis del precursor promesógeno **B1** (**46**).

La unidad promesógena **A3Py** (compuesto **49**) (esquema 3.4) se obtiene tras la esterificación del grupo carboxilo del anillo de piridina del compuesto **38** y 4-benciloxifenol usando EDC, para dar el compuesto **47**, y posterior hidrogenólisis del grupo bencilo (compuesto **48**). Finalmente se introduce el intermedio **A3** mediante una esterificación con DCC para obtener la unidad mesógena **A3Py** (**49**).



Esquema 3.4. Síntesis de la unidad promesógena **A3Py** (**49**).

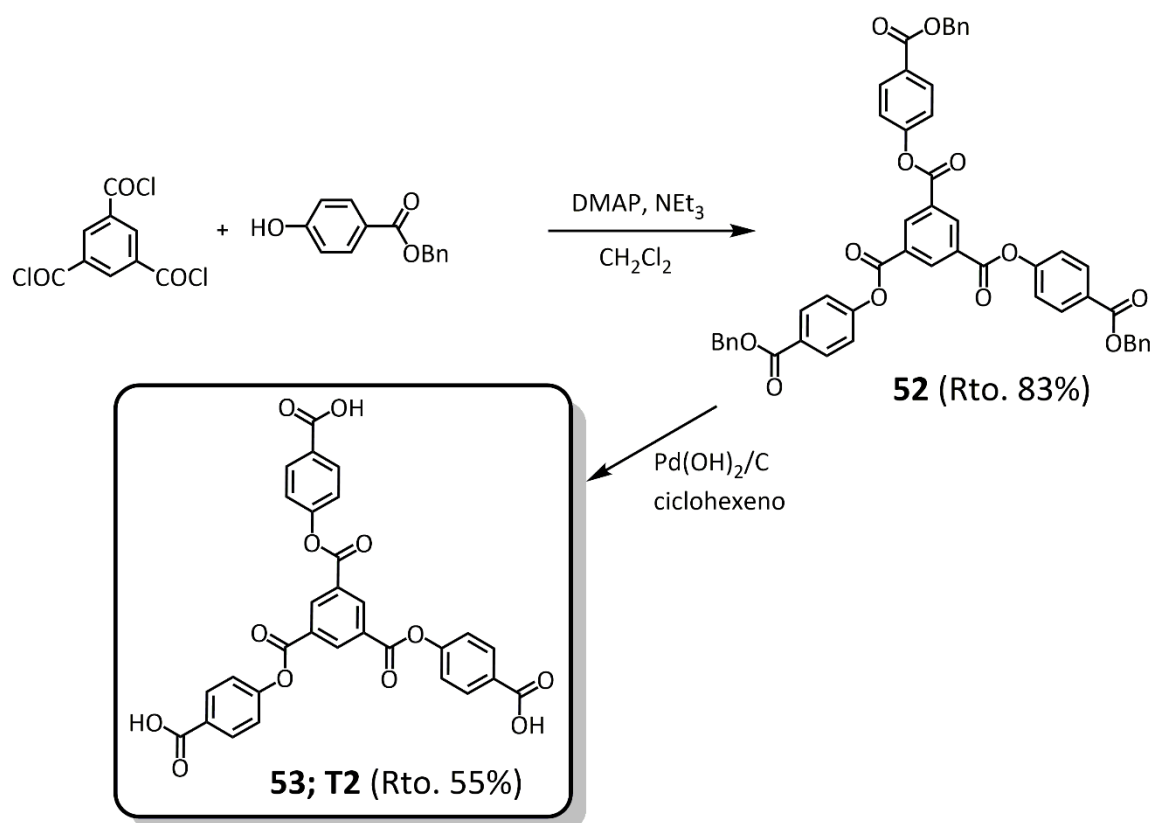
Finalmente, mediante reacciones de esterificación con EDC y DPTS entre los precursores **B1** y **B3**, y el sintón dador-aceptor de enlace de hidrógeno, **38**, se obtienen las unidades promesógenas dadoras-aceptoras de enlace de hidrógeno **B1Py** y **B3Py** (compuestos **50** y **51**) (esquema 3.5).



Esquema 3.5. Síntesis de las unidades promesógenas **B1Py** (**50**) y **B3Py** (**51**).

### 3.3.1.2 Síntesis de las moléculas plantilla

**T1** se adquiere comercialmente con una pureza del 95 %, por lo que se purifica por recristalización en acetona. La preparación de **T2** (esquema 3.6) se lleva a cabo por la condensación entre el cloruro de trimesoilo con tres equivalentes del también comercial 4-hidroxibenzoato de bencilo para dar lugar a la molécula plantilla protegida con un rendimiento del 83%. Posteriormente se desprotegen los grupos carboxilo por hidrogenólisis con hidróxido de paladio en una mezcla de etanol, THF y ciclohexeno. En este caso se ha utilizado este catalizador en combinación con ciclohexeno en vez de paladio sobre carbono e hidrógeno ya que se quiere evitar la hidrogenación de los grupos éster presentes en la molécula.



Esquema 3.6. Síntesis de la molécula plantilla T2 (53).

### 3.3.1.3 Caracterización de las unidades promesógenas

Las unidades promesógenas sintetizadas se han caracterizado mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protón (<sup>1</sup>H RMN) y de carbono (<sup>13</sup>C RMN), análisis elemental (AE) y espectrometría de masas (EM). Los resultados obtenidos se recogen en la parte experimental de este capítulo (**apartados 3.5.1 a 3.5.4**).

El estudio térmico de las unidades promesógenas revela que estas no dan lugar a fases cristal líquido. La caracterización por termogravimetría (TGA) permite comprobar que los compuestos no van a sufrir descomposición térmica en los futuros procesos de formación de enlaces de hidrógeno y fotoentrecruzamiento (**tabla 3.1**). La realización de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha servido para determinar la temperatura y entalpía de fusión de las unidades promesógenas y confirma que se trata, en todos los casos, de sólidos que funden directamente a líquido isotrópico. Además, la alta reproducibilidad de los barridos de calentamiento-enfriamiento permite descartar posibles efectos de polimerización

o descomposición térmica sin pérdida de masa hasta temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura de descomposición térmica.

**Tabla 3.1.** Caracterización térmica de las unidades promesógenas sintetizadas.

Compuesto	T <sub>fusión</sub>	$\Delta H_{\text{fusión}}(\text{KJ mol}^{-1})$ <sup>[a]</sup>	T <sub>onset</sub> <sup>[b]</sup>	T <sub>5%</sub> <sup>[c]</sup>
<b>A3Py</b>	86.3	35.6	286	324
<b>B1Py</b>	62.2	44.7	267	298
<b>B3PY</b>	77.2	34.3	298	314

Temperaturas en °C. <sup>[a]</sup> Calculadas a partir del pico de fusión del segundo calentamiento. <sup>[b]</sup> Temperatura del onset del primer pico de pérdida de masa por DTGA. <sup>[c]</sup> Temperatura a la que se produce una pérdida del 5% del peso inicial.

#### 3.3.1.4 Caracterización de las moléculas plantilla

Las moléculas plantilla son muy polares, lo que supone, en el caso de **T1** y **T2**, que sean además muy insolubles en los disolventes orgánicos más comunes. Por ello, aunque se ha extraído cierta información de los resultados espectroscópicos, se ha considerado el análisis elemental como la técnica más adecuada a la hora de determinar la pureza de los productos finales. La caracterización de estos productos se encuentra en la parte experimental de este capítulo (**apartado 3.5.5**).

### 3.3.2 Preparación y caracterización de los sistemas supramoleculares

Todos los complejos presentados se preparan siguiendo un método descrito previamente en nuestro laboratorio según el cual se disuelven por separado y en THF las cantidades pesadas correspondientes de cada compuesto<sup>56,57,63</sup>. Tras adicionar la disolución de unidad promesógena sobre la de la molécula plantilla, se agita en baño de ultrasonidos durante 5 minutos y posteriormente se evapora a temperatura ambiente con agitación mecánica hasta que no se observa disminución de masa. Las mezclas preparadas se terminan de secar a vacío durante 24 horas a temperatura ambiente.

En la preparación de los sistemas supramoleculares se han utilizado las tres unidades promesógenas descritas previamente: **A3Py**, **B1Py**, **B3Py**. Así mismo, como se ha indicado, se han utilizado dos tipos de moléculas plantilla trivalentes: **T1** o ácido trimésico, y **T2** o trimesoato de tris(4-carboxifenilo). Este último, además



de mantener la simetría C3 con el fin de obtener mesofases columnares, tiene un mayor tamaño que podría dar lugar a columnas de mayor diámetro.

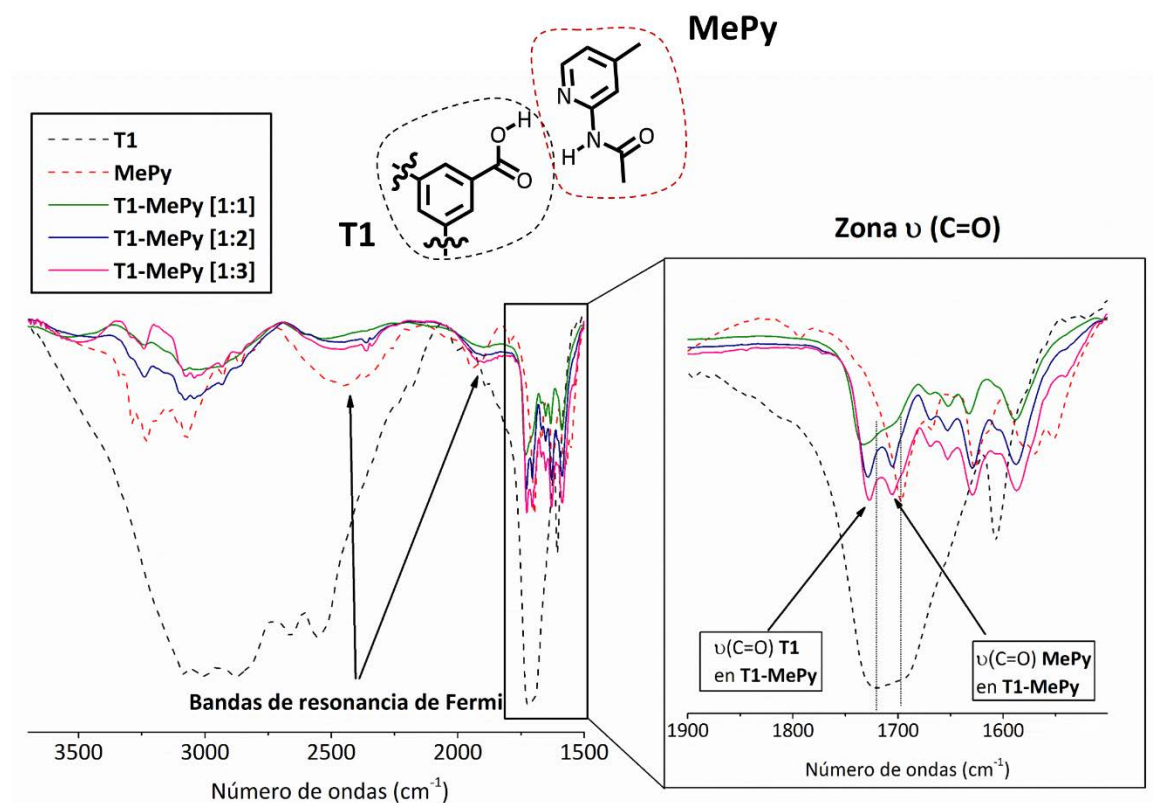
La caracterización de los complejos así preparados se lleva a cabo en primer lugar por microscopía óptica de luz polarizada (MOP), y así se comprueba que los materiales son homogéneos y no hay segregación de los componentes. Posteriormente se estudian por FT-IR. En algunos casos se han realizado, además, experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  con sonda de sólidos con polarización cruzada y rotación en el ángulo mágico ( $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS) que permite observar los desplazamientos provocados por la formación del enlace de hidrógeno en los núcleos más cercanos a los átomos implicados. La realización de RMN en disolución no aporta información relevante ya que las moléculas utilizadas como plantilla son prácticamente insolubles en todos los disolventes orgánicos no polares como  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , etc., mientras que sí lo son en disolventes polares (THF, acetona, etc.), capaces de formar enlaces de hidrógeno con las especies en estudio, rompiendo así el complejo y observando solamente las especies independientes solvatadas. La realización de experimentos a temperatura variable en  $\text{CDCl}_3$  permite disolver en mayor medida la plantilla, observándose un desplazamiento de los protones móviles del grupo N-H de la amida. Sin embargo no se ha podido asignar inequívocamente dicho desplazamiento a la formación del enlace de hidrógeno, ya que también puede estar provocado por la variación de la temperatura. Así mismo, la preparación de la muestra y posterior ionización no permiten la detección del complejo por espectrometría de masas, MALDI-TOF, debido a la ruptura de este en el proceso de ionización.

### 3.3.2.1 Preparación y estudio de la formación de sistemas modelo (T1-MePy)

Para el estudio de la formación de complejos por puente de hidrógeno se han utilizado moléculas modelo cuyo estudio es más simple que el de las unidades mesógenas sintetizadas. Para la obtención de estos sistemas modelo se ha utilizado el ácido trimésico como plantilla y el compuesto intermedio 2-acetamido-4-picolina, **37 (MePy)**, como dador-aceptor del enlace de hidrógeno. La presencia de un único grupo carbonilo por molécula facilita el trabajo de identificación y seguimiento de los desplazamientos de dichas bandas por espectroscopia infrarroja.

Con el fin de calcular la estequiometría del complejo en fase sólida se ha llevado a cabo una valoración de la molécula plantilla **T1** con 1, 2 y 3 equivalentes de **MePy**.

Los espectros obtenidos se recogen en la **figura 3.19** y los datos más significativos en la **tabla 3.2**.



**Figura 3.19.** Espectros de FT-IR de la valoración de **T1** con el compuesto **MePy**.

**Tabla 3.2.** Datos de FT-IR para los experimentos de valoración con **MePy** (**37**) de la molécula plantilla **T1**.

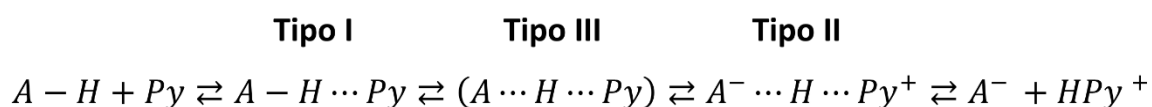
Producto	OCO-H	OCN-H	Enlace de hidrógeno	C=O (T1)	C=O (MePy)	C <sub>Ar</sub> -C <sub>Ar</sub> (T1)
<b>T1</b>	3700-2055	-	2659, 2558	1721	-	1606
<b>MePy</b>	-	3336, 3289	2452, 1943	-	1696	-
<b>T1-MePy [1:1]</b>	3365-2692	3240	2534, 1897	1730	1705 (h) <sup>[a]</sup>	1588
<b>T1-MePy [1:2]</b>	3381-2692	3239	2466, 1897	1729	1705	1587
<b>T1-MePy [1:3]</b>	3195-2688	3241	2466, 1897	1727	1705	1586

[a] Esta banda aparece como un hombro de la banda principal correspondiente al C=O del ácido de **T1**.

Como se puede observar, la interacción de **T1** y **MePy** conlleva la aparición de una banda en la zona de los grupos carbonilo a  $1705\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo

de la banda de la amida, que está ligeramente desplazada respecto de la amida inicial ( $1696\text{ cm}^{-1}$ ). Así mismo, se observa un desplazamiento del carbonilo del ácido trimésico a mayor número de onda, de  $1720$  a  $1727\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ . En la zona de vibración de los enlaces O-H se aprecia una evolución desde el ácido trimésico con una banda ancha debida a los tres grupos carboxilo muy asociados intermolecularmente entre  $3700$  y  $2055\text{ cm}^{-1}$  a una banda entre  $3195$  y  $2688\text{ cm}^{-1}$ . Además, se observa la aparición de una banda relativamente ancha con máximo en  $3240\text{ cm}^{-1}$  que va ganando intensidad con la adición de más equivalentes de **MePy** hasta la mezcla 1:3. Esta banda se asocia a la formación del enlace de hidrógeno entre el N-H de la amida y un grupo carbonilo del ácido trimésico, ya que no está presente en la unidad **MePy** inicial.

Por último, algunos autores remarcan la importancia de las bandas involucradas más específicamente en el enlace de hidrógeno<sup>64-66</sup>. En este caso, como se observa tanto en la **figura 3.19** como en la **tabla 3.2**, aparecen unas bandas anchas a  $2687\text{-}2200$  y  $2100\text{-}1826\text{ cm}^{-1}$ , conocidas como bandas de resonancia de Fermi y que son debidas a la vibración de tensión del grupo OH cuando interactúa con un anillo de piridina. Estas bandas aparecen ya en la amida (**MePy**), que en estado cristalino debe encontrarse formando enlaces de hidrógeno intermoleculares. Sin embargo se aprecia un ligero desplazamiento en ambas bandas, que puede deberse a la distinta interacción establecida entre un ácido carboxílico y una amida. En este caso, estas bandas ganan intensidad al aumentar los equivalentes de unidad piridínica por unidad central, lo que estaría de acuerdo con la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre los anillos de piridina y las moléculas de ácido trimésico. Dada la acidez de este último ( $\text{pK}_a = 3.12, 3.89, 4.70$ ), estos enlaces se podrían clasificar como de tipo III según la clasificación propuesta por Odínokov y colaboradores (**ecuación 3.1**)<sup>67</sup>. Estas bandas se asocian a enlaces de hidrógeno fuertes, formados entre un ácido y un anillo de piridina, pero que sin embargo no son lo suficientemente fuertes como para obtener las formas totalmente ionizadas.

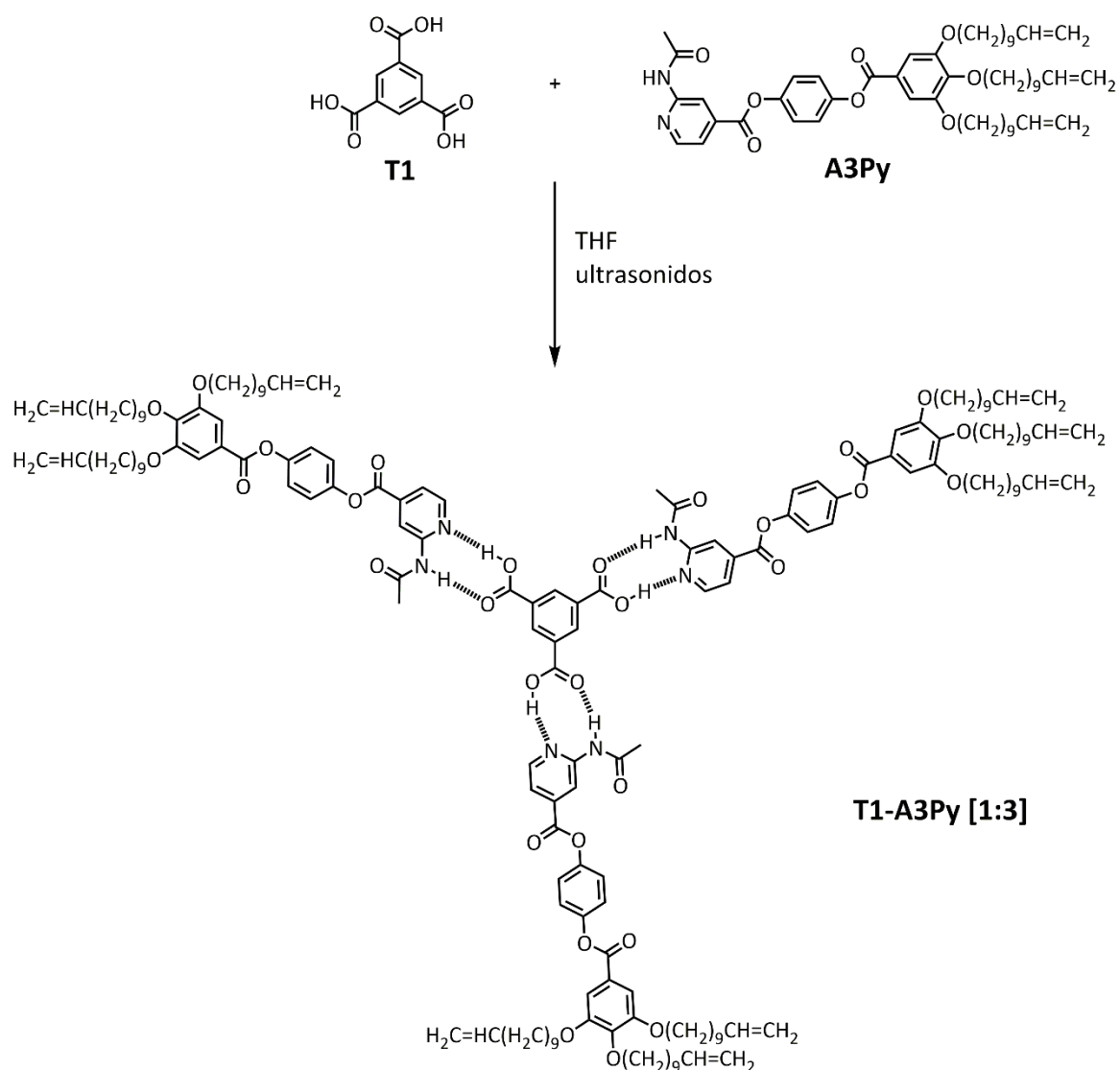


**Ecuación 3.1.** Clasificación de los distintos tipos de enlace de hidrógeno en función de la diferencia de acidez entre ácido (A) y piridina (Py) ( $\Delta\text{pK}_a$ )<sup>67</sup>.

Como conclusión de este estudio se puede afirmar que, en ausencia de disolvente, la unidad central de ácido trimésico (**T1**) y la unidad periférica de 2-acetamido-4-metilpiridina (**MePy**) forman asociaciones estables.

#### 3.3.2.2 Preparación de los sistemas supramoleculares mesógenos

Como se ha indicado anteriormente, esta parte del trabajo se ha dedicado a la preparación de complejos supramoleculares utilizando dos tipos de unidades promesógenas que contienen un sintón dador-aceptor de enlace de hidrógeno compuesta por un anillo de 2-acetamidopiridina. Además, se ha variado el espaciador entre esta cabeza y el derivado de ácido gálico que contiene las cadenas alquílicas terminales que conforman la parte flexible de esta unidad promesógena, además de contener los grupos fotopolimerizables. Como se ha descrito anteriormente, la unidad tipo A, **A3Py (51)**, utiliza un espaciador rígido bencénico unido por grupos éster a ambas partes de la unidad promesógena. Este anillo bencénico intercalado aumenta la proporción rígido/flexible de estas unidades por incremento de la región aromática (**esquema 3.7**). En este caso, además del compuesto en estequiometría 1 a 3 de **T1** por **A3Py**, se ha llevado a cabo una valoración de **T1** con 1, 2 y hasta 4 equivalentes de **A3Py** por equivalente de **T1** con el fin de estudiar el enlace de hidrógeno y las propiedades térmicas derivadas de la formación de estos complejos.

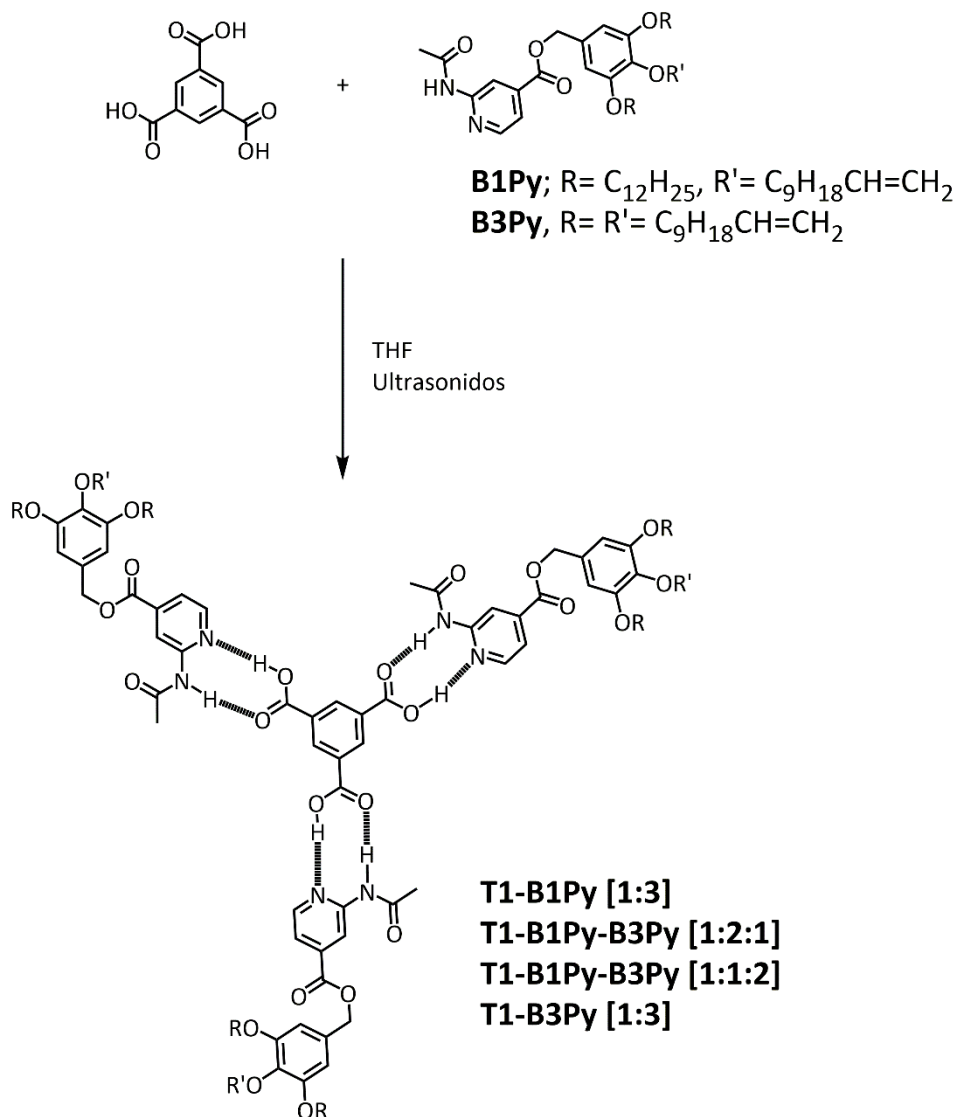


**Esquema 3.7** Formación del complejo **T1-A3Py [1:3]**.

La supresión del grupo fenileno intercalado entre el anillo de piridina y la unidad promesógena (**B1** y **B3**) debería dar lugar a unidades mesógenas más flexibles y con menor tendencia a cristalizar que la observada en el caso de la unidad mesógena **A3Py**.

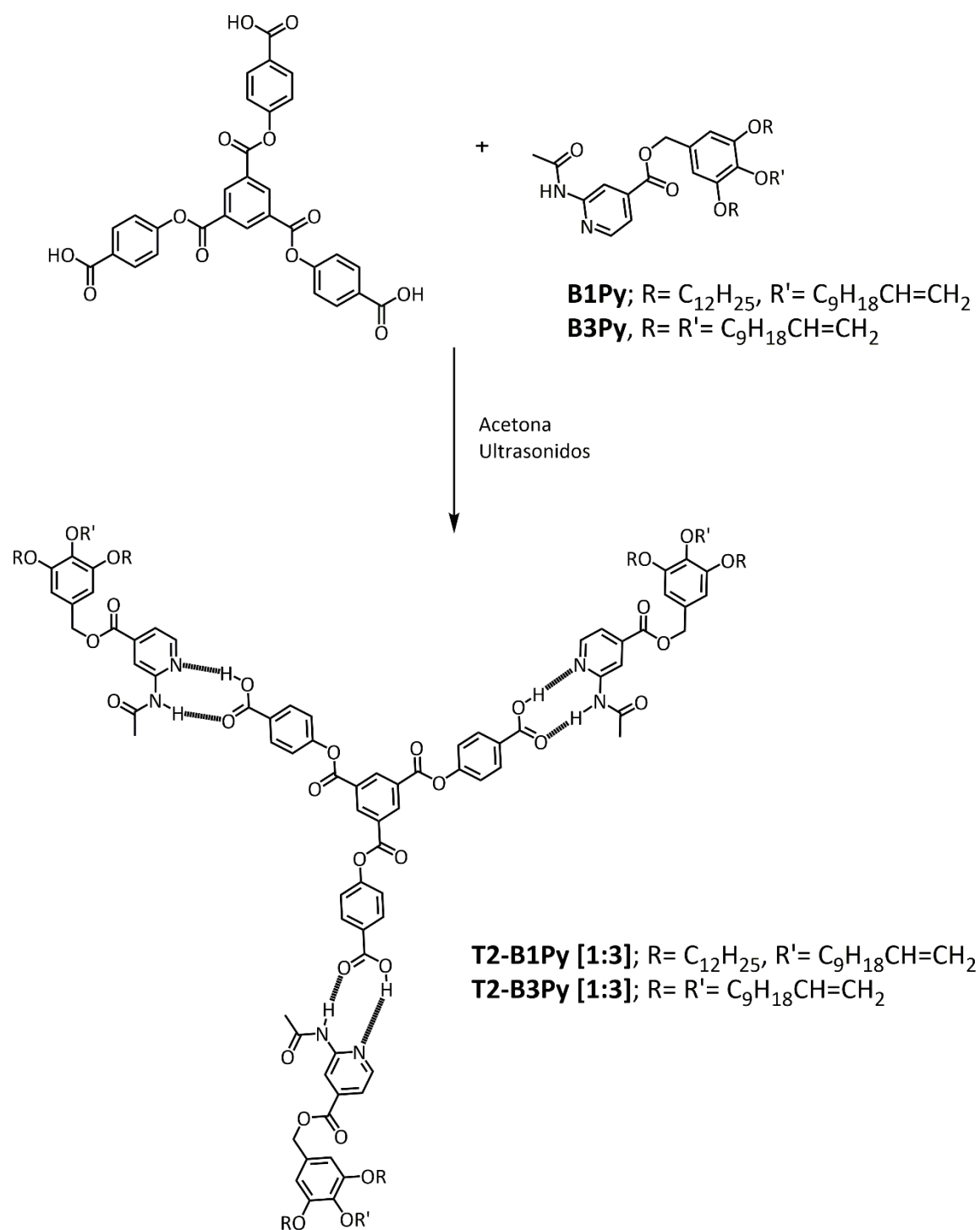
Con el objetivo de evaluar la influencia del número de puntos de entrecruzamiento en las propiedades de las redes poliméricas derivadas en el caso de las unidades promesógenas de tipo B, se han preparado complejos supramoleculares con un número variable de grupos polimerizables terminales. De esta forma, además de los sistemas supramoleculares **T1-B1Py [1:3]** y **T1-B3Py [1:3]** con tres y nueve grupos vinilo terminales, respectivamente, se han preparado los complejos **T1-B1Py-B3Py [1:2:1]** y **T1-B1Py-B3Py [1:1:2]**, que incluyen cinco y siete grupos alquénico polimerizables respectivamente (**esquema 3.8**). Estos complejos

permitirán obtener redes poliméricas con un grado de entrecruzamiento intermedio en las que se puede estudiar la influencia de la cantidad de molécula entrecruzante y del grado de entrecruzamiento en las propiedades físico-químicas finales de la red.



**Esquema 3.8.** Formación de los complejos derivados de unidades tipo **B**.

Como se ha comentado en los objetivos, con el fin de incrementar el tamaño del núcleo central de la columna y así aumentar el tamaño del poro que se generará tras la eliminación de la molécula plantilla, se ha diseñado la molécula plantilla **T2**, trimesoato de tris(4-carboxifenilo). Para comprobar la utilidad de esta molécula como plantilla se han preparado los complejos supramoleculares basados en mezclas en proporción 1:3 entre **T2** y las unidades mesógenas **B1Py** y **B3Py** (esquema 3.9).



**Esquema 3.9.** Esquema de la formación de los complejos derivados de **T2** y unidades **B1Py** y **B3Py**.

El método utilizado para la preparación de estos complejos es similar al utilizado en el caso de los derivados de **T1**. Sin embargo, se ha utilizado acetona como disolvente en lugar de THF dada la baja solubilidad de **T2** en este último.

## 3.3.2.3 Caracterización química de los sistemas supramoleculares

La caracterización de los sistemas supramoleculares preparados se ha llevado a cabo por FT-IR. Además, en algunos casos los complejos resultantes se han estudiado por  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS con el fin de confirmar la existencia del enlace de hidrógeno y ver cómo son afectados los desplazamientos químicos de los carbonos próximos a los grupos involucrados en el enlace de hidrógeno.

En primer lugar se ha estudiado la formación de los sistemas supramoleculares por FT-IR. Los datos obtenidos en este estudio se muestran en la **tabla 3.3**.

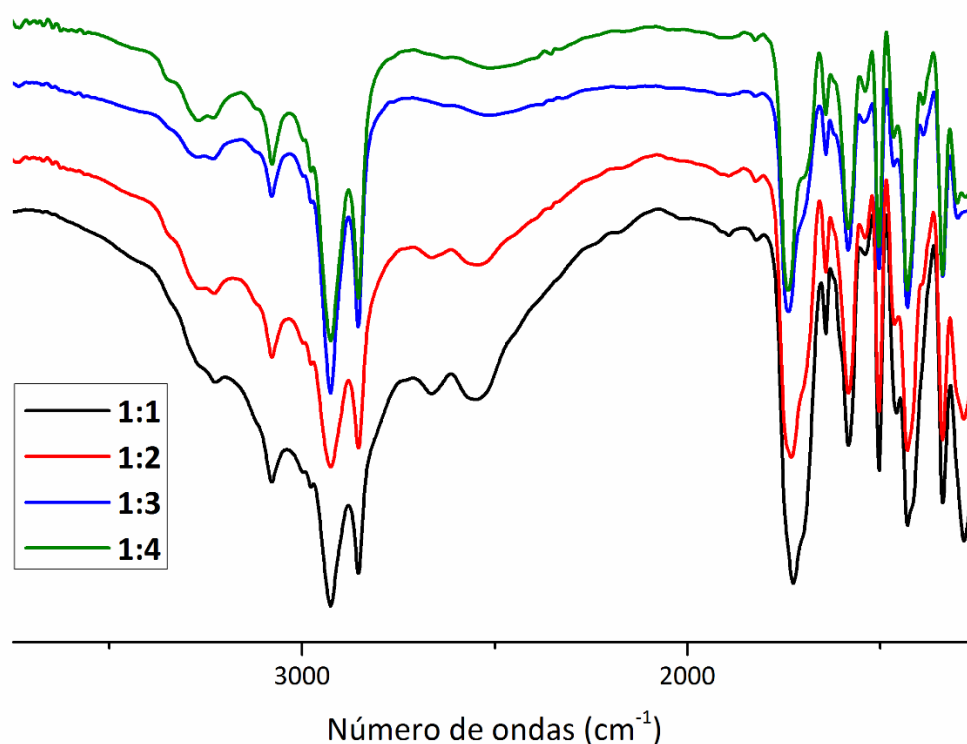
**Tabla 3.3.** Datos de FT-IR obtenidos en la valoración de **T1** con **A3Py**.

Producto	T1		A3Py			
	OCO-H (asociado) <sup>[a]</sup>	C=O	OCN-H	C=O (éster)	C=O (amida)	CH=CH <sub>2</sub>
<b>T1</b>	2659, 2558	1721	-	-	-	-
<b>A3Py</b>	-	-	3366, 3323, 3259	1738 (ancha)	1677	1641
<b>T1-A3Py [1:1]</b>	2660, 2552 + banda ancha	1725	3264 (h)	-	1701(h)	1641
<b>T1-A3Py [1:2]</b>	2658, 2545 + banda ancha	1730	3265 (h)	-	1699(h)	1641
<b>T1-A3Py [1:3]</b>	2510 (ancha)	1738	3265	-	1709 (h)	1641
<b>T1-A3Py [1:4]</b>	2510 (ancha)	1738	3267	-	1697	1641

[a] Valores tomados en el máximo de una banda por lo general ancha y poco intensa.

Como ya se ha indicado, se ha llevado a cabo una valoración de **T1** con **A3Py**, y los espectros obtenidos se recogen en la **figura 3.20**. En esa figura y en la **tabla 3.3** se puede observar que los espectros de los complejos en proporción 1:1 y 1:2 presentan las bandas características del ácido carboxílico libre a 2660 y 2550  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que los complejos 1:3 y 1:4 ya no las presentan, mostrando en cambio una banda ancha y poco intensa centrada en 2510  $\text{cm}^{-1}$ . Esto indica que la estequiometría del complejo 1:3 es la que se da cuando la cantidad de unidad promesógena lo permite. Las variaciones encontradas en otras bandas involucradas en la formación del enlace de hidrógeno, como son las bandas de los enlaces N-H y C=O en **A3Py** y las bandas de tensión de los enlaces O-H y C=O en **T1**, nos hace concluir que se forma un tetrámero formado por una molécula de **T1** y tres moléculas de **A3Py**.





**Figura 3.20.** Espectros de FT-IR de la valoración de **T1** con la unidad **A3Py**.

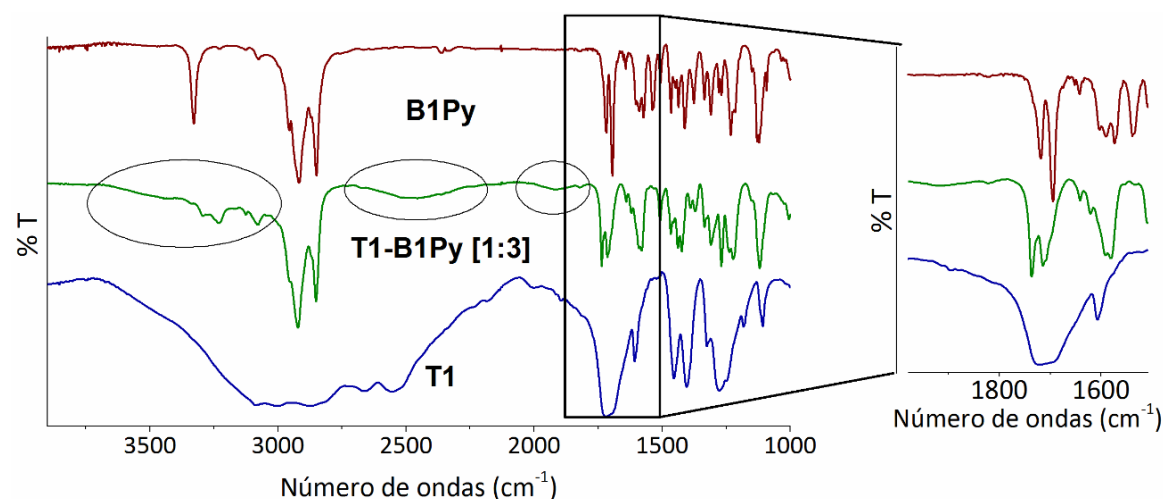
La formación de los sistemas entre **T1** o **T2** y unidades **B1Py** o **B3Py** también queda confirmada por la variación de las bandas asociadas a los grupos involucrados en el enlace de hidrógeno en los ácidos tricarboxílicos **T1** y **T2** y en el anillo de piridina de las unidades promesógenas (**tabla 3.4**).

Cabe destacar en el caso del complejo **T1-B1Py [1:3]** la anchura e intensidad de las bandas de Fermi (**figura 3.21**), que estarían de acuerdo con la formación de enlaces de hidrógeno de tipo III (**ecuación 3.1**, página 276). Así mismo, se observa una gran modificación de la banda del enlace N-H, lo que hace pensar que el grupo amida esté actuando como aceptor de densidad electrónica desde los grupos carbonilo de los ácidos tricarboxílicos **T1** y **T2**.

**Tabla 3.4.** Datos de FT-IR para los complejos derivados de **T1** y unidades mesógenas **B1Py** y **B3Py**.

Complejos supramoleculares	T1	Enlace de hidrógeno	B1Py / B3Py			
	HOC=O	Bandas de Fermi <sup>[a]</sup>	OCN-H	C=O (amida) <sup>[b]</sup>	C=O (éster)	CH=CH <sub>2</sub>
<b>T1</b>	1721	2659/2558	-	-	-	-
<b>T2</b>	1727	2668/2649	-	-	-	-
<b>B1Py</b>	-	-	3328/	1695	1719	1642
<b>B3Py</b>	-	-	3271	1697	1728	1643
<b>T1-B1Py [1:3]</b>	1736	2460/1870	3228	1697	1711	1641
<b>T1-B1Py-B3Py [1:2:1]</b>	1735	2463/1897	3231	1698	1708	1641
<b>T1-B1Py-B3Py [1:1:2]</b>	1735	2525/1907	3226	1698	1709	1641
<b>T1-B3Py [1:3]</b>	1735	2470/1897	3231	1700	1709	1641
<b>T2-B1Py [1:3]</b>	1746	2645/2530	3226	1698	1712	1642
<b>T2-B3Py [1:3]</b>	1744	2666/2537	3229	1698	1712	1641

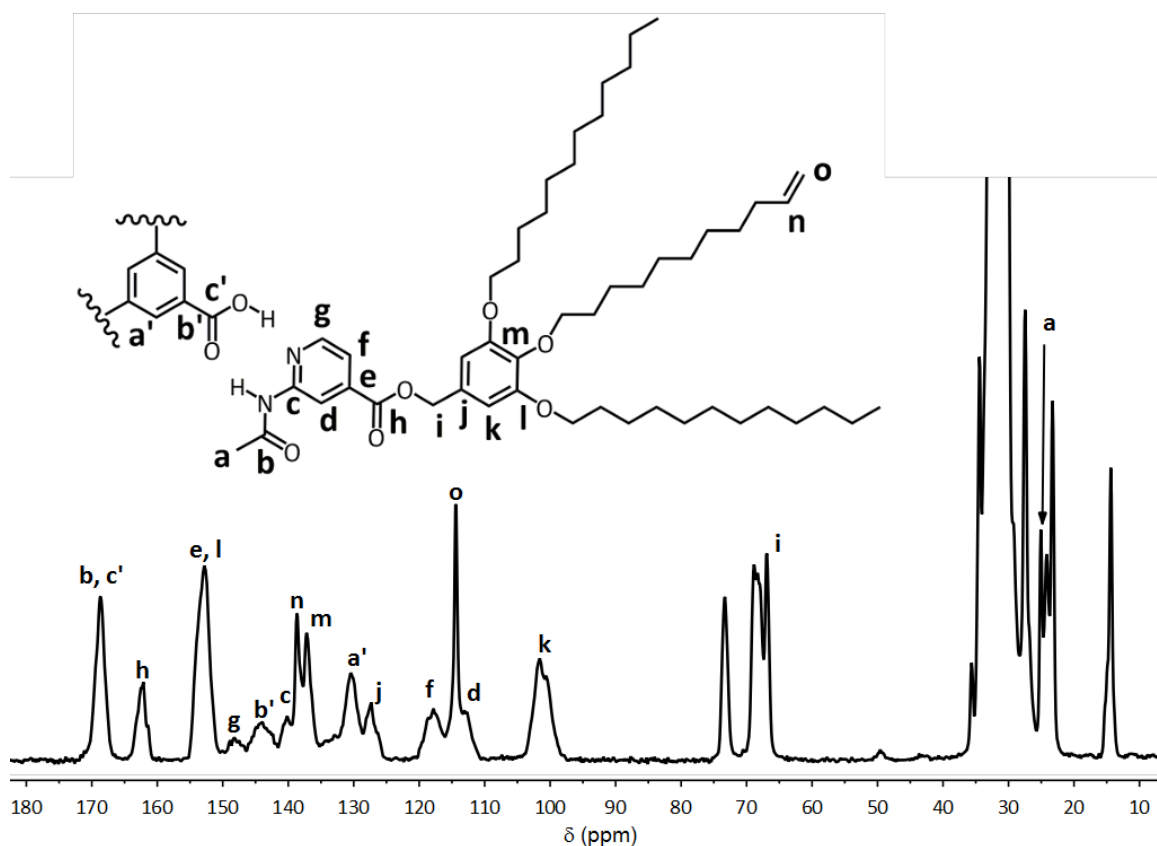
[a] Valores tomados en el máximo de una banda por lo general ancha y poco intensa. [b] Hombro.



**Figura 3.21.** Espectros de FT-IR de **T1** (azul), **T1-B1Py [1:3]** (verde) y **B1Py** (rojo) registrados en pastilla de KBr a temperatura ambiente. Se resaltan las zonas con los cambios más importantes. Dcha: zona de las vibraciones de tensión de los grupos C=O.

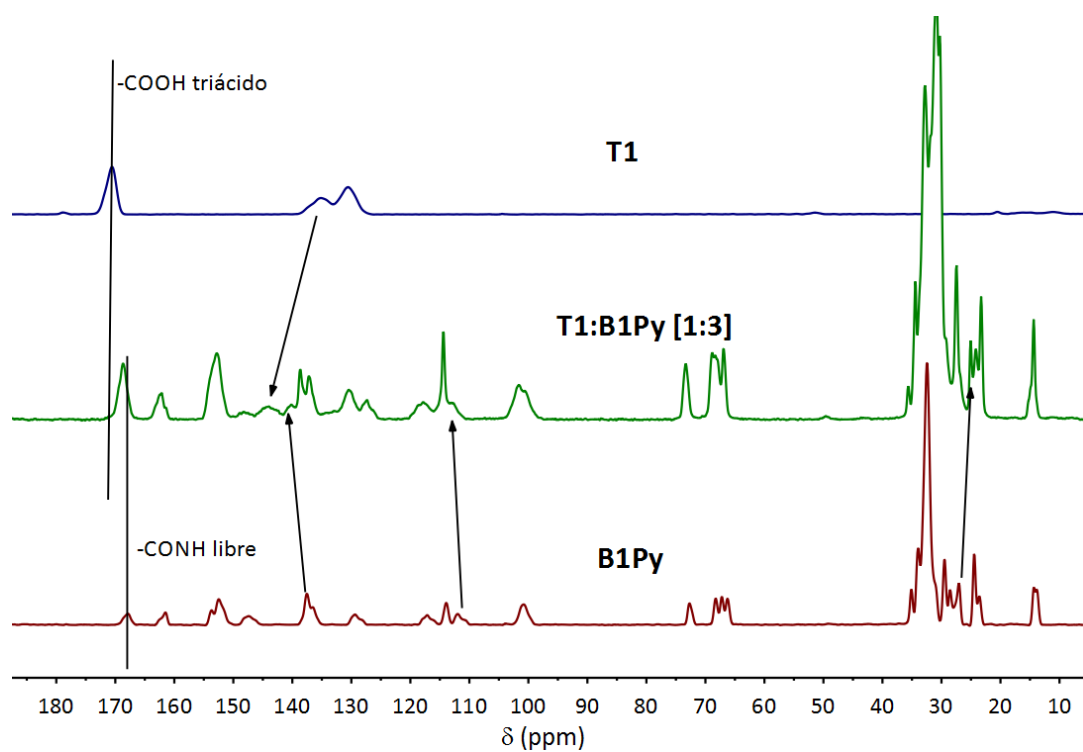
El estudio de los complejos por RMN en estado sólido permite visualizar la existencia de asociaciones intermoleculares por enlace de hidrógeno, debido al desplazamiento de las señales asociadas a los grupos involucrados. Se han asignado

las señales de los carbonos presentes en las muestras de los complejos. En la **figura 3.22** se muestra la asignación para el complejo **T1-B1Py [1:3]**, a modo de ejemplo.



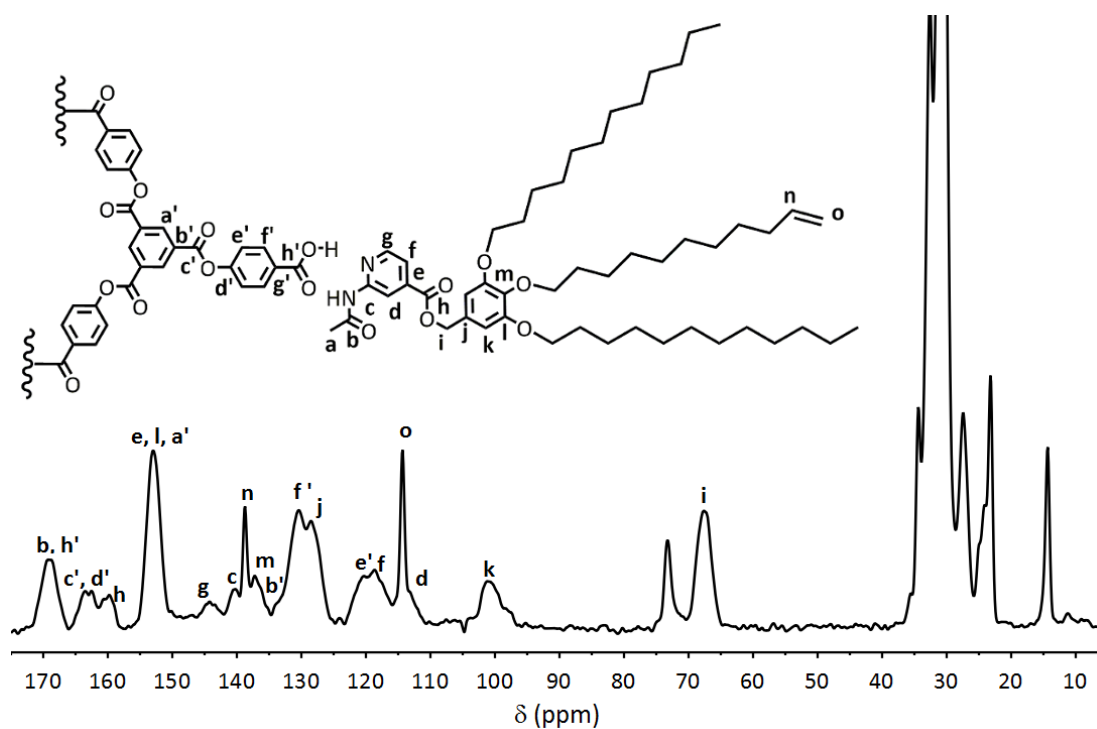
**Figura 3.22.** Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS del complejo **T1-B1Py [1:3]**.

La comparación de los espectros de los complejos con los de los sintones precursores muestra diferencias que se resumen en la **figura 3.23**. Así, empezando por las señales en la región de campo bajo, se observa un desplazamiento de 1 ppm a campo más bajo de la señal correspondiente al carbonilo de la amida (b) y de 2 ppm a campo más alto de la señal del ácido carboxílico (c'), encontrando una única señal a 169 ppm. También la señal del carbono b' del anillo bencénico de **T1** se desplaza 8 ppm a campo más bajo como consecuencia de la formación del enlace de hidrógeno. En el anillo de piridina, los carbonos en posiciones 2 y 3 (c y d respectivamente) se desplazan a campo más bajo. Finalmente, en la zona del carbono  $\text{sp}^3$  del grupo metilo de la acetamida (a) se observa un desplazamiento a campo más alto.



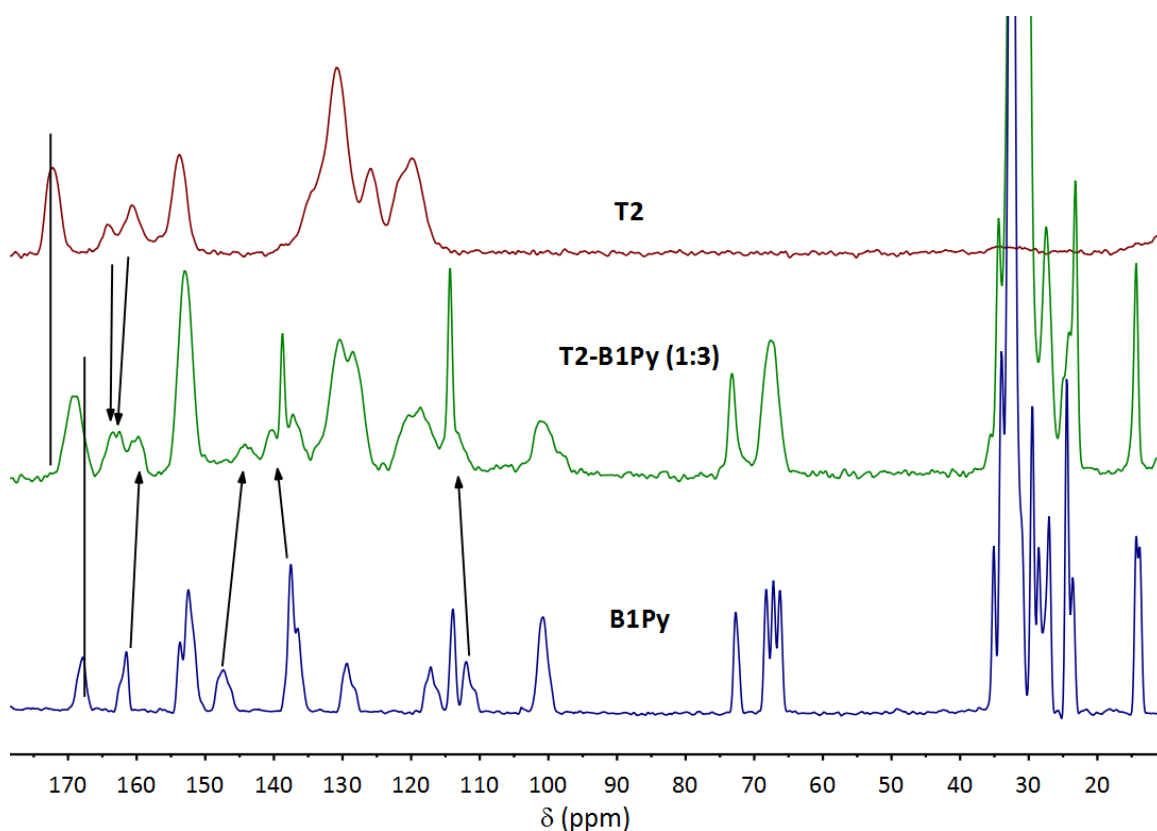
**Figura 3.23.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS de **T1**, complejo **T1-B1Py [1:3]** y **B1Py**. Las flechas y líneas sirven como guía para visualizar las principales diferencias.

Para el ácido carboxílico **T2**, la asignación de señales resulta más compleja que para los derivados de **T1** (figura 3.24).



**Figura 3.24.** Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS del complejo **T2-B1Py [1:3]**.

En este caso, también se observa un desplazamiento del C=O a campos más altos, en concreto de 172 a 169 ppm (**figura 3.25**). En **T2** la señal del carbono en posición 4 respecto al grupo carboxilo (d') se desplaza casi en 2 ppm a campo más bajo. En cuanto a los núcleos de carbono de **B1Py**, se observa el mismo patrón que en **T1-B1Py**. Los carbonos del anillo de piridina se desplazan a campo más bajo en el caso de los carbonos en posición 3, (c) aparece como una nueva señal a 140 ppm, mientras que la señal de (d) se desplaza 1 ppm de 112 a 113, donde aparece solapada con la señal del =CH<sub>2</sub>. El carbono (g) en posición 6 respecto al nitrógeno de la piridina se desplaza a campo alto casi en 2 ppm desde 161 a 160 ppm. En este caso, la señal correspondiente al metilo de la amida (a) se desplaza también a campo más alto. Sin embargo, aparece solapada con la señal más intensa de los grupos CH<sub>2</sub> próximos al anillo aromático a 25 ppm.



**Figura 3.25.** Espectros de <sup>13</sup>C RMN-CPMAS de **T2**, complejo **T2-B1Py [1:3]** y **B1Py**. Las flechas y líneas sirven como guía para visualizar las principales diferencias.

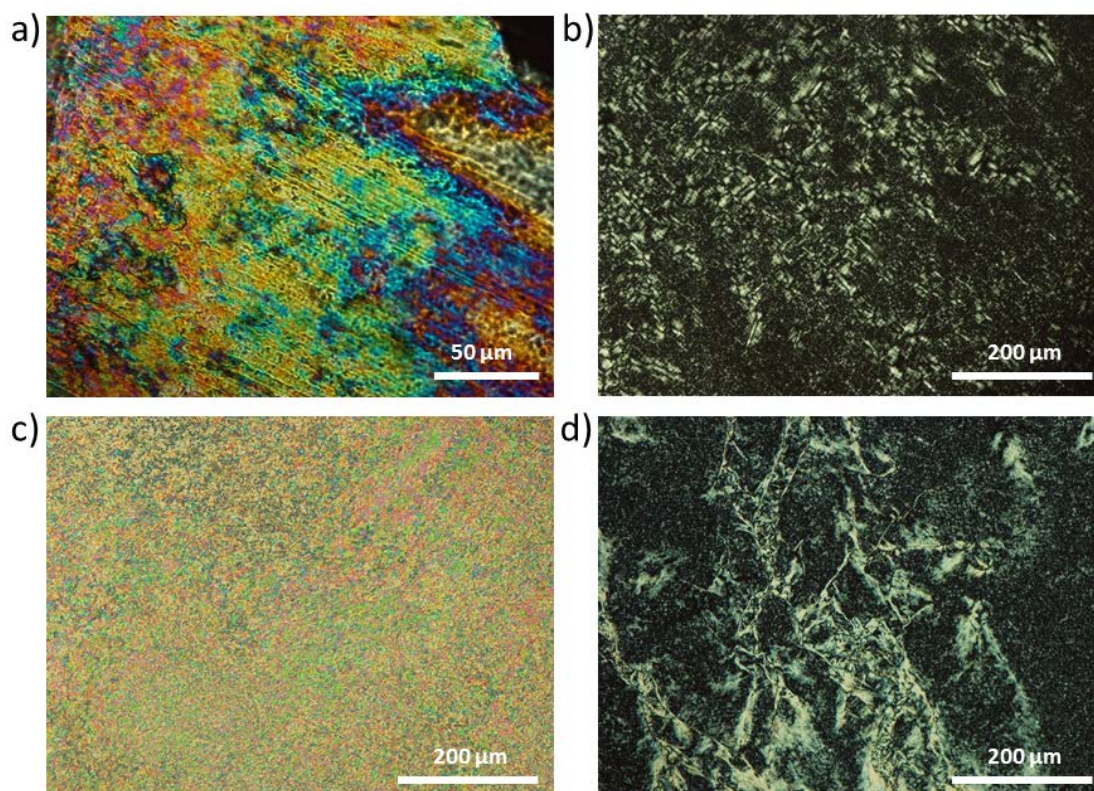
Cabe destacar que todos los espectros se han registrado en estado mesomorfo, provocado por el aumento de la temperatura de la muestra por efecto del rozamiento del rotor. Esto se comprueba experimentalmente porque las señales correspondientes a las cadenas alquílicas terminales, especialmente las de los grupos metilo terminales y los grupos OCH<sub>2</sub> unidos al anillo bencénico en **B1Py**,

aparecen como una señal ancha no resuelta en lugar de señales definidas como ocurre con la unidad promesógena aislada.

#### 3.3.2.4 Caracterización térmica de los sistemas supramoleculares

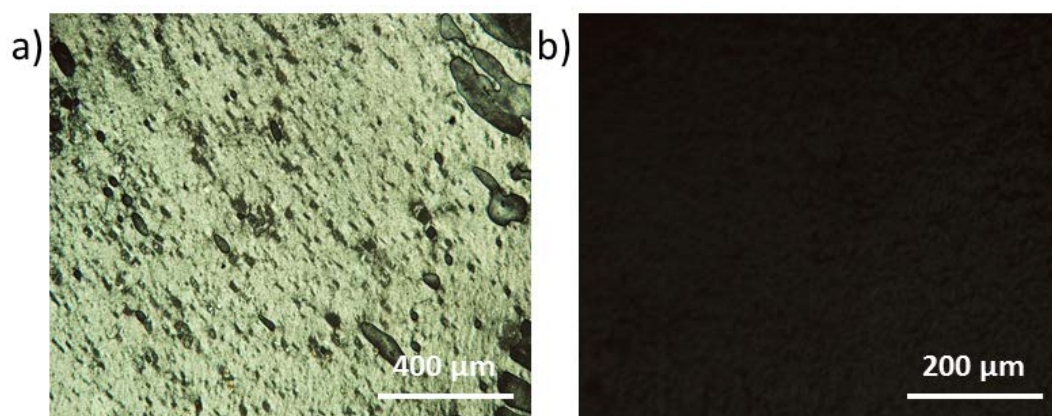
En primer lugar se llevó a cabo un estudio de todos los complejos preparados por microscopía óptica con luz polarizada. Estos estudios revelaron que todos los complejos presentan mesofase, aun cuando los compuestos que los constituyen no presentan mesomorfismo. Este resultado confirma que es posible obtener materiales supramoleculares con propiedades de cristal líquido a partir de mezclas cuidadosamente controladas en las que se generan las interacciones adecuadas entre componentes no mesomorfos. Las mesofases encontradas no muestran texturas que permitan la asignación inequívoca a un tipo determinado de mesofase (**figura 3.26**). A pesar de que la fluidez aumenta con la temperatura, son extremadamente viscosas al inicio del intervalo de mesofase, lo que hace pensar que se trata de fases columnares, más ordenadas que las esmécticas y por tanto menos fluidas. Una vez alcanzada la temperatura de aclaramiento (por encima de 100 °C en todos los casos) se observa el paso a líquido isotrópico de todo el material, lo que indica que el complejo no se rompe apreciablemente a temperaturas superiores a las del punto de aclaramiento. Solamente en el caso de los derivados de **T2**, se observa la aparición de cierta cantidad de cristales cuando la temperatura aumenta notablemente por encima del punto de aclaramiento (15 °C), lo que sugiere la ruptura parcial del complejo supramolecular.





**Figura 3.26.** Microfotografías de las mesofases del complejo **T1-B3Py [1:3]** durante el calentamiento (73 °C) [a] y enfriamiento (106 °C) [b]; y del complejo **T1-B1Py [1:3]** durante el calentamiento (108 °C) [c] y el enfriamiento (98 °C) [d].

Cuando los materiales se calientan hasta una temperatura en la que la mesofase es lo suficientemente fluida, es posible lograr su orientación mecánica entre vidrios no tratados, obteniendo así una textura parcialmente homeótropa (**figura 3.27**). Esto es coherente con una mesofase columnar en la que las columnas se disponen perpendicularmente a la superficie del sustrato. La identificación definitiva se realiza por difracción de rayos X como se describe en el **apartado 3.3.2.5**.



**Figura 3.27.** Microfotografías de MOP del complejo **T2-B3Py [1:3]**: a) durante el primer calentamiento (100 °C), b) misma muestra tras presionar.

En la **tabla 3.5** se muestra la caracterización térmica por análisis termogravimétrico y DSC de todos los sistemas supramoleculares preparados.

**Tabla 3.5.** Datos de DSC y DTGA para los complejos supramoleculares de **T1** con **A3Py**.

Complejo	Transiciones de fase <sup>[a]</sup>	T <sub>onset</sub>	T <sub>5%</sub>
<b>T1-A3Py [1:1]</b>	C 62 (9.8) M <sup>[b]</sup> 124 (7.5) I	272	283
<b>T1-A3Py [1:2]</b>	C 62 (7.5) Col <sub>h</sub> 124 (13.6) I	280	299
<b>T1-A3Py [1:3]</b>	C 68 (6.0) Col <sub>h</sub> 126 (10.5) I	263	302
<b>T1-A3Py [1:4]</b>	C 70 (35.8) Col <sub>h</sub> 126 (15.6) I	260	294
<b>T1-B1Py [1:3]</b>	C 46.2 (52.9) Col <sub>h</sub> 109.5 <sup>[c]</sup> (39.2) I	231	246
<b>T1-B1Py-B3Py [1:2:1]</b>	C 49.1 (74.8) Col <sub>h</sub> 110.4 (2.8) I	236	253
<b>T1-B1Py-B3Py [1:1:2]</b>	C 37.7(14.5) Col <sub>h</sub> 108.4 (85.0) I	235	254
<b>T1-B3Py [1:3]</b>	C 40.3 (30.1) Col <sub>h</sub> 107.6 (66.1) I	233	257
<b>T2-B1Py [1:3]</b>	C 73.8 (2.7) Col <sub>h</sub> 98.5 (2.0) desc. (C'+Col <sub>h</sub> ) 129.1 (63.5) I+C'	256	271
<b>T2-B3Py [1:3]</b>	C 51.1 (123) Col <sub>h</sub> 96.5 (0.9) desc. (C'+Col <sub>h</sub> ) 135.1 (21.4) I+C'	231	256

[a] Temperaturas (°C) y entalpías (KJ mol<sup>-1</sup>), entre paréntesis, tomadas en el segundo barrido de calentamiento de DSC a 10 °C min<sup>-1</sup>. Los valores de ΔH en KJ mol<sup>-1</sup> han sido calculados utilizando el PM de la supramolécula. [b] Mesofase no identificada. [c] Temperatura tomada del máximo del pico.

A partir de los valores de T<sub>onset</sub> y T<sub>5%</sub> encontrados para las diferentes series de complejos, se puede concluir que son térmicamente estables hasta temperaturas próximas o superiores a los 250 °C. Estas temperaturas son inferiores a las encontradas para las unidades promesógenas puras, lo que indica que es la molécula plantilla la primera en degradarse, posiblemente debido al proceso de descarboxilación de **T1** y **T2**. Además, cuando se representa la primera derivada de la pérdida de masa respecto de la temperatura, toda la serie **T1-A3Py** muestra un patrón similar, en el que el área del primer pico de pérdida de masa aumenta con la proporción de **T1** en el complejo, indicando que es la molécula plantilla la que se descompone térmicamente (**figura 3.28**). Este hallazgo abre la posibilidad de que la liberación de la plantilla y generación del poro en las redes poliméricas, que se prepararán más adelante, se pueda llevar a cabo por termólisis de **T1** y **T2**.



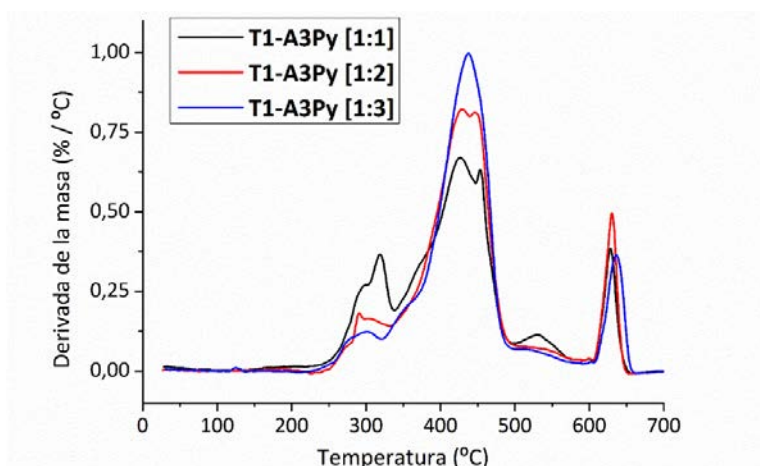


Figura 3.28. Curvas de DTGA de la series de complejos supramoleculares **T1-A3Py**.

El estudio por DSC combinado con la microscopia óptica de los sistemas supramoleculares ha confirmado que todos ellos presentan una mesofase enantiótopa. Los intervalos de mesofase varían de unas series a otras siendo bastante anchos en general, en torno a 50-60 °C. En ninguno de los complejos derivados de **T1** se observa el pico de fusión de la unidad promesógena aislada en los sucesivos barridos, lo que da una idea de la reversibilidad del proceso de calentamiento-enfriamiento (figura 3.29).

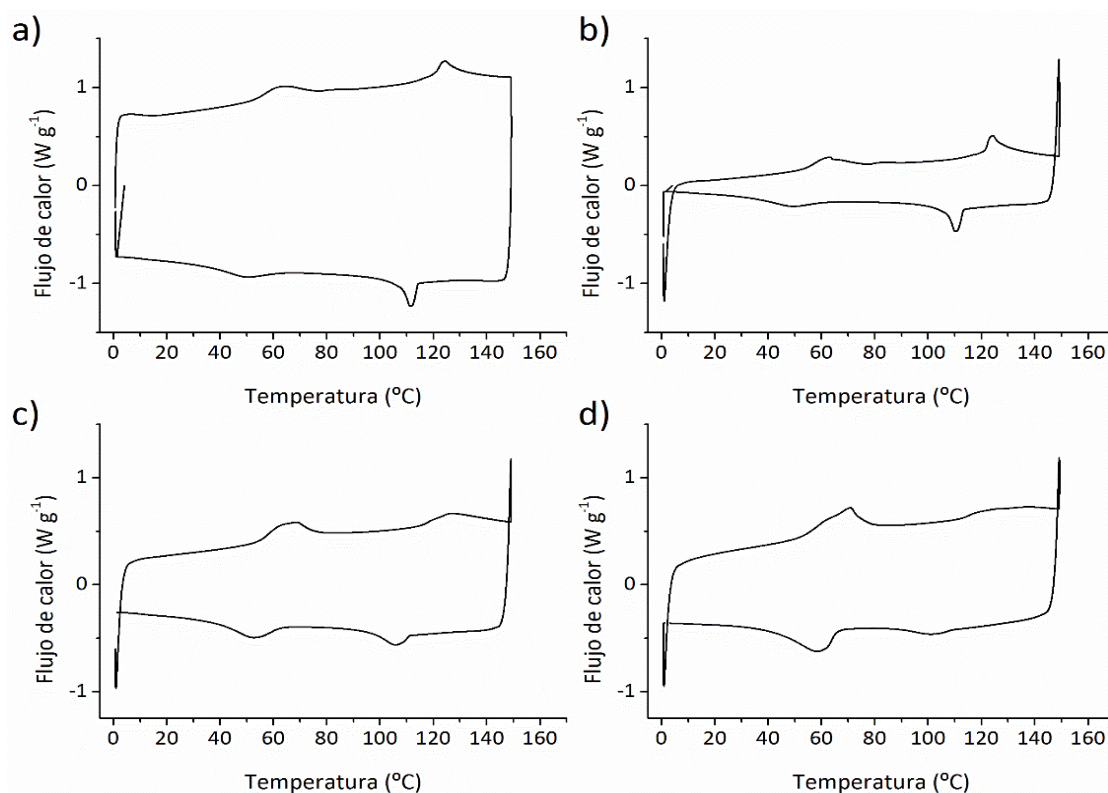
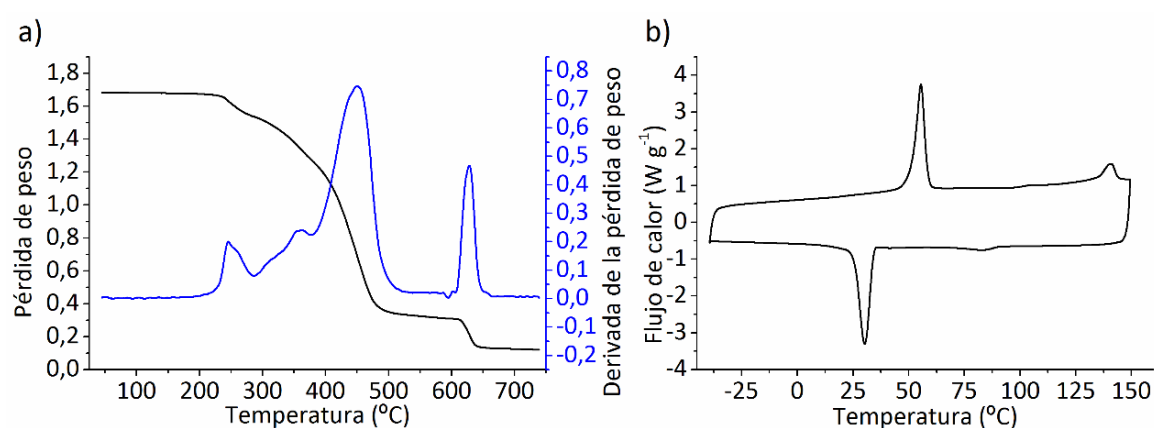


Figura 3.29. Termogramas de DSC de los segundos ciclos de calentamiento-enfriamiento de los complejos supramoleculares de **T1** y **A3Py** en proporción: a) **1:1**, b) **1:2**, c) **1:3**, d) **1:4**.

Cabe destacar además que en la serie **T1-A3Py**, todos los complejos en cualquier proporción presentan mesofase, lo que indica no solo que la conformación con mayor simetría C3 da lugar a una mesofase columnar, sino que también los complejos con menor proporción de unidad promesógena muestran mesofases, posiblemente debido a la formación de asociaciones por enlace de hidrógeno entre grupos carboxilo libres que generan entidades discóticas.

Los termogramas de los complejos derivados de **T2** muestran una transición a mesofase muy endotérmica. Posteriormente, en torno a 100 °C, se observa una transición no detectada por MOP y finalmente se observa una transición a líquido isótropo a unos 130 °C (**figura 3.30**). Cuando se realiza una isoterma de la muestra **T2-B3Py [1:3]** durante 30 minutos a 100 °C bajo el microscopio óptico con luz polarizada por encima de la segunda transición, se observa la lenta aparición de cristales, por lo que se piensa que esa transición puede ir asociada a una cierta ruptura del complejo supramolecular.

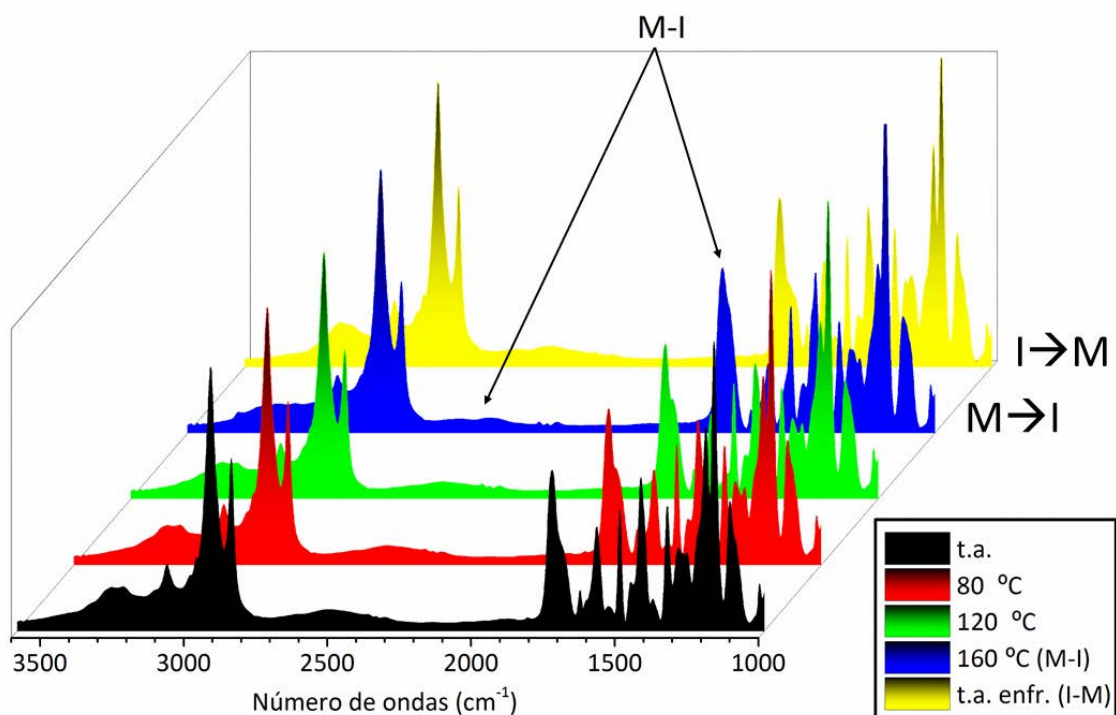


**Figura 3.30.** Análisis térmicos del complejo **T2-B3Py [1:3]**. a) Curva de TGA y DTGA ( $10\text{ °C min}^{-1}$ ). b) Termograma de DSC (2º ciclo), a  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

Para determinar la influencia de la temperatura en la formación y ruptura del complejo por enlace de hidrógeno y las variaciones estructurales asociadas a las transiciones de fases, se han llevado a cabo experimentos de FT-IR a temperatura variable (TV-FT-IR) durante un ciclo de calentamiento y enfriamiento (**figura 3.31**).

Como se observa en la evolución con la temperatura del sistema **T1-A3Py [1:3]**, el paso a líquido isótropo de provoca un desplazamiento en la banda de tensión de los enlaces C=O (solapamiento) y un debilitamiento de las bandas asociadas al enlace de hidrógeno: banda de resonancia de Fermi y del enlace N-H, a 2510 y 3265  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estos cambios se revierten tras enfriar a temperatura

ambiente. Esto indica que, al pasar a líquido isotrópico, se produce la ruptura, de modo reversible, de las interacciones que dan lugar a la aparición de la mesofase.

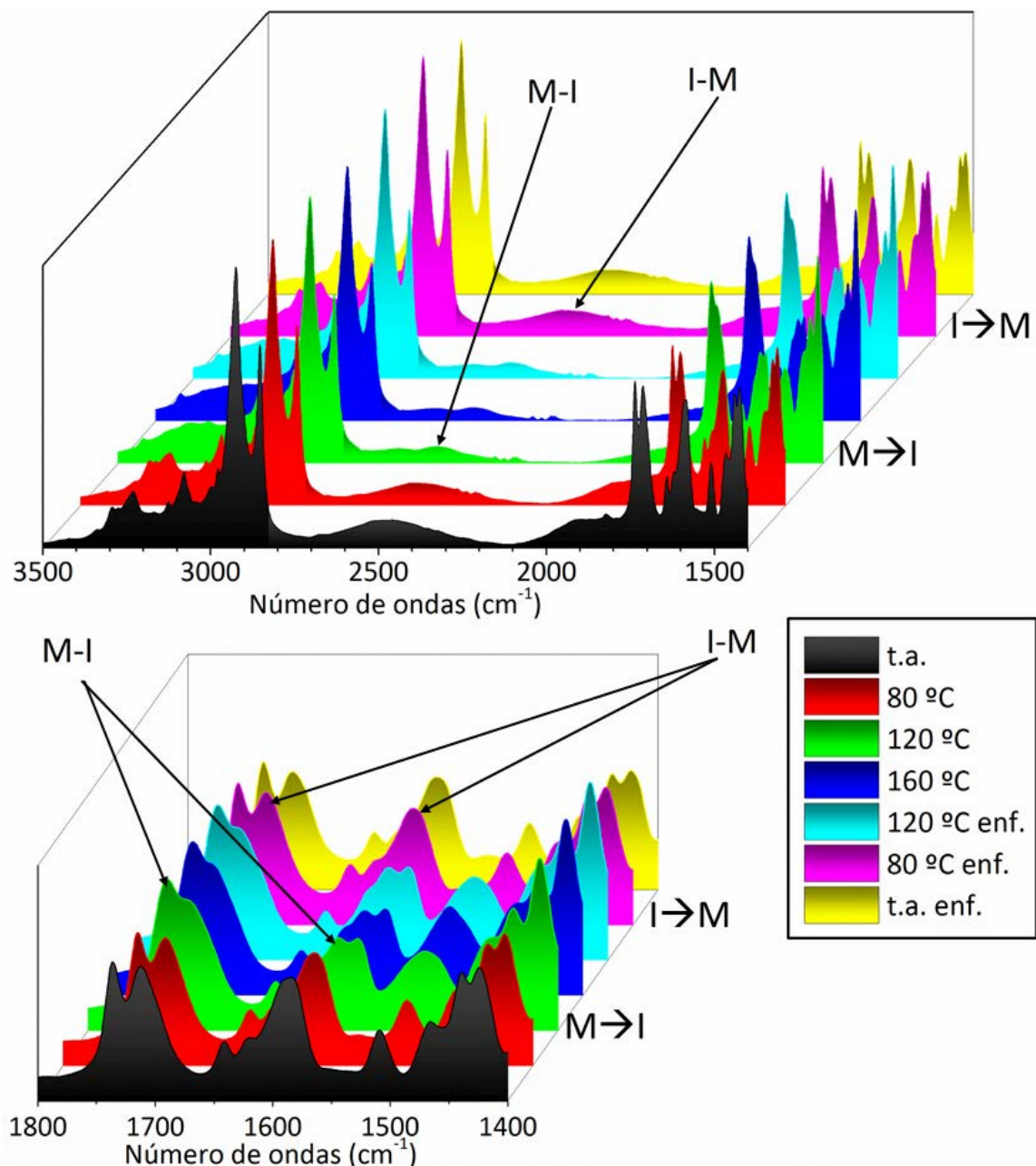


**Figura 3.31.** Espectros de VT-FT-IR del complejo supramolecular **T1-A3Py [1:3]**. M→I: transición mesofase columnar-líquido isotrópico, I→M: transición líquido isotrópico mesofase columnar.

El estudio de los sistemas **T1-B1Py** permite una mejor observación de los cambios producidos por la transición mesofase-líquido isotrópico (**figura 3.32**).

En este caso se observa cómo al aumentar la temperatura disminuye la intensidad de las bandas de resonancia de Fermi centradas en 2495 y 1892  $\text{cm}^{-1}$ , lo que indica un debilitamiento progresivo de los enlaces de hidrógeno. Por encima de 110 °C las bandas de Fermi se modifican: en el caso de la de 2495  $\text{cm}^{-1}$  se desplaza a mayor número de onda, mientras que la de 1900  $\text{cm}^{-1}$  prácticamente desaparece. En la ampliación de la zona de absorción de los C=O también se observa cómo las bandas a 1711 y 1736  $\text{cm}^{-1}$  se fusionan en una banda ancha más intensa centrada en 1732  $\text{cm}^{-1}$  con un hombro en torno a 1715  $\text{cm}^{-1}$ . La banda del anillo de piridina se resuelve en dos, con máximos a 1571 y 1586  $\text{cm}^{-1}$ . Estos resultados indican que una vez alcanzado el líquido isotrópico, el equilibrio de formación-ruptura de los enlaces de hidrógeno se desplaza hacia la ruptura de estos. Así, las bandas que se observan en el líquido son más próximas a las que presentan ambos compuestos por separado. Al enfriar la muestra se observa que este efecto es reversible y que por tanto los enlaces de hidrógeno se vuelven a formar, recuperándose el estado

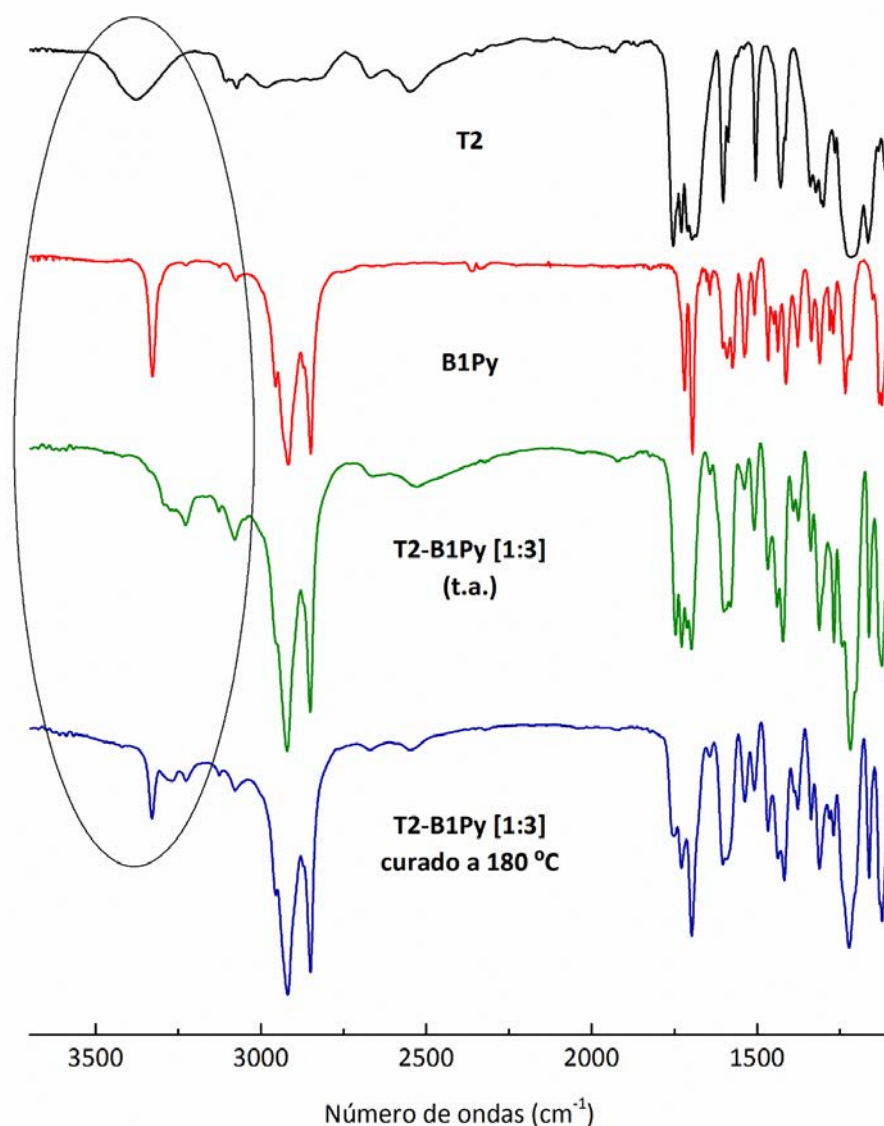
inicial. En la zona ampliada de tensión de los grupos carbonilo (**figura 3.32**) se observa claramente la evolución de las bandas de los grupos C=O de la molécula plantilla y de la unidad promesógena **B3Py**, incluyendo el esqueleto anular de la piridina ( $1625\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.32.** Espectros de TV-FT-IR del complejo **T1:B3Py [1:3]** durante el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento. M→I: transición mesofase columnar-líquido isotrópico, I→M: transición líquido isotrópico-mesofase columnar.

Por último, los experimentos de TV-FT-IR llevados a cabo con el complejo **T2-B1Py [1:3]**, y que se muestran en la **figura 3.33**, indican que este complejo se comporta de manera diferente a los anteriores. En efecto, dichos experimentos confirman

los resultados obtenidos por DSC, y demuestran que tras calentar por encima de la temperatura de paso a líquido isótropo (129 °C) el complejo supramolecular se rompe irreversiblemente.



**Figura 3.33.** Espectros FT-IR de **T2** (negro), **B1Py** (rojo), **T2-B1Py [1:3]** (verde) y **T2-B1Py [1:3]** curado a 180 °C durante 15 minutos.

Como se puede observar, el espectro del complejo a temperatura ambiente muestra cuatro bandas de tensión en la zona de los carbonilos. Cuando se supera la temperatura de transición cristal-mesofase se observa una ligera variación de estas bandas, así como un ligero ensanchamiento. Tras calentar hasta 180 °C, curar durante 15 minutos y volver a enfriar lentamente, no se observa la recuperación de las bandas de la mesofase o del cristal previo, lo que indica que no se recupera el sistema supramolecular anterior al calentamiento. A pesar de que, tras 15 horas a temperatura ambiente, se observa cierta recuperación de las bandas

características del complejo en la zona de tensión de los C=O y N-H, se trata de una recuperación parcial ya que no se vuelven a observar las cuatro bandas a 1699, 1713, 1728 y 1744  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los cuatro grupos carbonilo presentes en el complejo **[1:3]**.

#### 3.3.2.5 Estudio del mesomorfismo de los sistemas supramoleculares

Para estudiar el empaquetamiento en la mesofase de los sistemas supramoleculares formados, se han llevado a cabo estudios de difracción rayos X. Inicialmente se han realizado experimentos a temperatura ambiente de todas las mezclas preparadas en estado “virgen”. Posteriormente se realizan los mismos experimentos sobre las muestras sometidas a un tratamiento térmico que consiste en calentar hasta la temperatura de mesofase, ligeramente por debajo de la temperatura de paso a líquido isótropo, y posterior enfriamiento lento hasta temperatura ambiente. Los datos que se muestran en las siguientes tablas corresponden a estos segundos experimentos.

Los difractogramas obtenidos para las muestras de la serie **T1-A3Py** son característicos de una mesofase en todos los casos, salvo en el complejo **T1-A3Py [1:1]** donde aparecen máximos de difracción a ángulos medios que pueden denotar un orden cristalino. Dada la fluidez de este material por encima de la transición observada por DSC, se podría tratar de un cristal blando o incluso una mesofase altamente organizada debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos libres del ácido trimésico. Los parámetros de celdilla calculados para los sistemas supramoleculares estudiados se muestran en la **tabla 3.6** y demuestran que en el proceso de enfriamiento, la mesofase se mantiene sin cristalizar siempre que no se enfrie por debajo de temperatura ambiente.

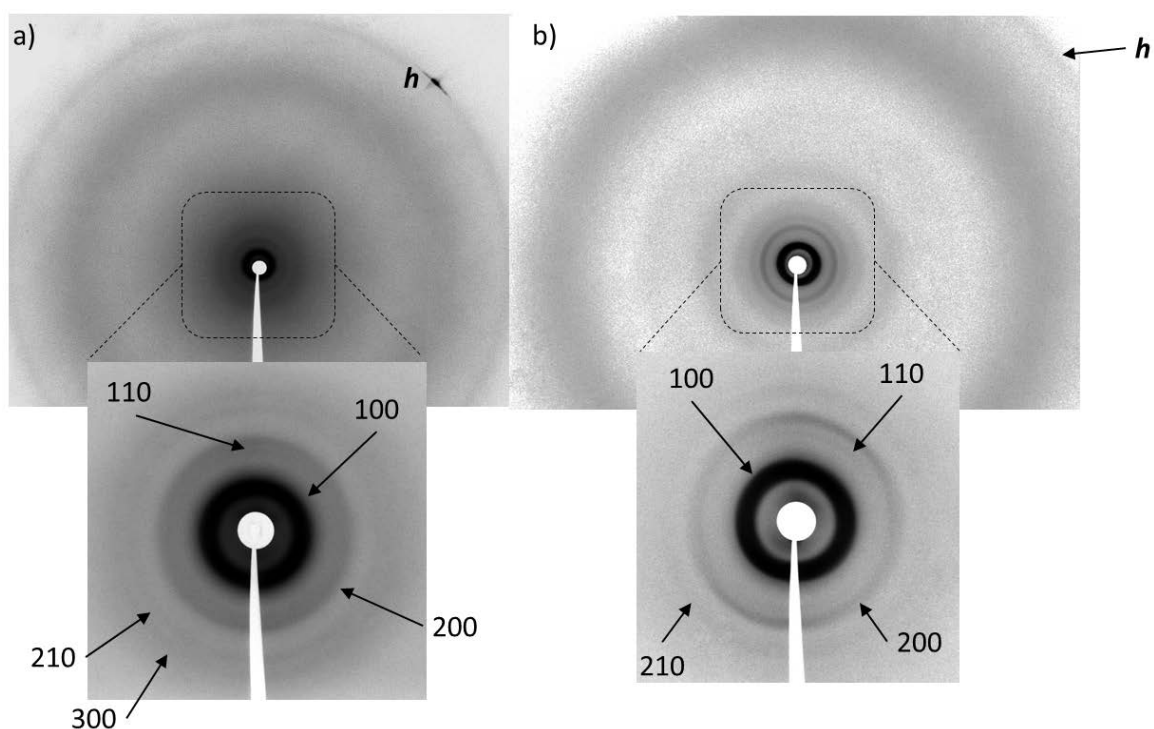


**Tabla 3.6.** Resultados de difracción de rayos X de los complejos supramoleculares entre **T1** y **A3Py** tomados a temperatura ambiente.

Complejo supramolecular	Mesofase	$d_{\text{obs}}^{[a]}$	h k l	$d_{\text{calc}}^{[a]}$	Parámetros estructurales <sup>[a]</sup>	$L^{[b]}$
<b>T1-A3Py [1:2]</b>	Col <sub>h</sub>	57.1	100	57.4	$a = 66.3$ $h = 3.4$	71.4 80.8 <sup>[c]</sup>
		33.5	110	33.1		
		29.1	200	28.7		
		21.1	210	21.7		
		19.3	300	19.1		
<b>T1-A3Py [1:3]</b>	Col <sub>h</sub>	56.0	100	56.5	$a = 65.2$ $h = 3.4$	71.4
		32.8	110	32.6		
		28.3	200	28.2		
		21.6	210	21.3		
<b>T1-A3Py [1:4]</b>	Col <sub>h</sub>	52.8	100	52.9	$a = 61.1$ $h = 3.5$	71.4
		26.4	200	26.4		
		20.0	210	20.0		

[a] Distancias en Å. [b] Diámetro máximo calculado para la supramolécula en forma de disco, en Å. [c] Diámetro máximo calculado para el dímero 2\***T1-A3Py** [1:2].

Los complejos **T1-A3Py [1:2]**, **[1:3]** y **[1:4]** muestran un mismo patrón de difracción, con un halo difuso a ángulos altos relacionado con las interacciones de corto alcance entre las cadenas alquílicas (**figura 3.34**).

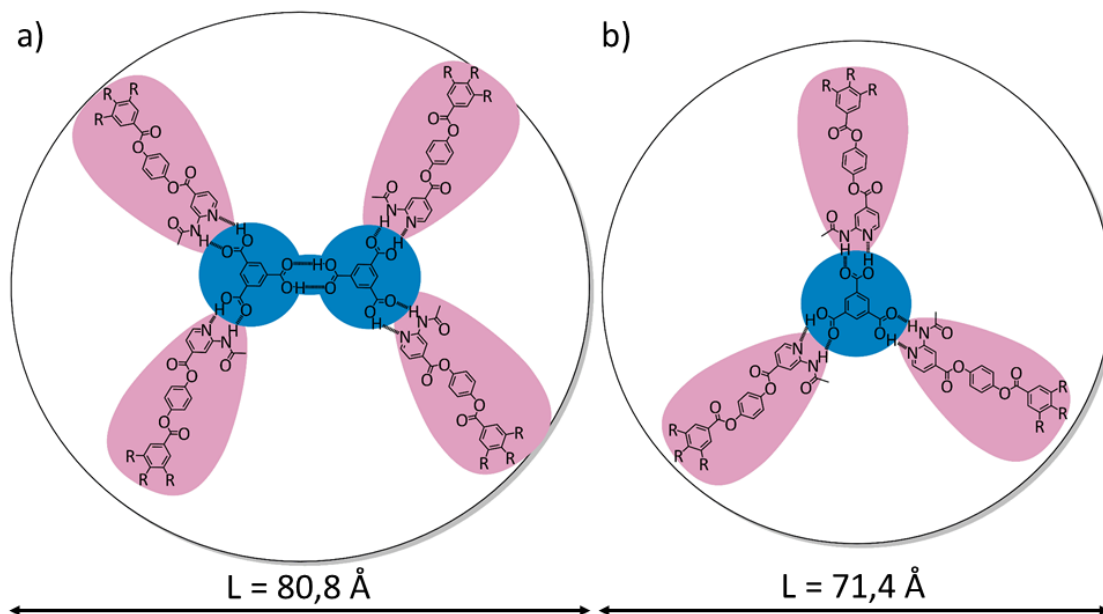


**Figura 3.34.** Difractogramas de rayos X de los sistemas supramoleculares: a) **T1-A3Py [1:2]**, y b) **T1-A3Py [1:3]**.

Estos difractogramas muestran, además, un máximo algo más fino a ángulo más alto correspondiente a distancias de 3.4-3.5 Å, según la ley de Bragg, y que está relacionado con la distancia de apilamiento,  $h$ , entre anillos aromáticos (interacciones  $\pi$ - $\pi$ ) a lo largo del eje de las columnas. A bajo ángulo se observa un máximo muy intenso y sobreexpuesto y otros más finos y débiles en la relación 1:1 $\sqrt{3}$ :1 $\sqrt{4}$ :1 $\sqrt{7}$ , que corresponden a las reflexiones (100), (110), (200) y (210), respectivamente, de una malla hexagonal. Esto permite concluir que se trata de mesofases columnares con un empaquetamiento hexagonal de las columnas (mesofase Col<sub>h</sub>).

El parámetro de celdilla,  $a$ , calculado para el complejo **T1-A3Py [1:2]** es ligeramente superior al encontrado para los complejos en proporción **T1-A3Py [1:3]** y **[1:4]**. Este hecho está de acuerdo con la formación de dímeros entre las supramoléculas de complejo en el caso de 1:2, a través de los grupos carboxílicos libres en la molécula plantilla. La formación de esta supramolécula (**2\*T1-A3Py [1:2]**) daría lugar a un disco de mayor diámetro (**figura 3.35**). La comparación del diámetro del disco,  $a$ , medido con el calculado a partir de modelos moleculares optimizados en su conformación totalmente extendida (tomando la distancia de enlace de hidrógeno como 1.70 Å)<sup>68</sup>,  $L$ , muestra, en todos los casos, valores inferiores para el determinado experimentalmente, lo que se observa habitualmente, debido al desorden conformacional de las cadenas. Esto es compatible con el hecho de que la celdilla unidad de la malla hexagonal esté formada por más de una supramolécula.





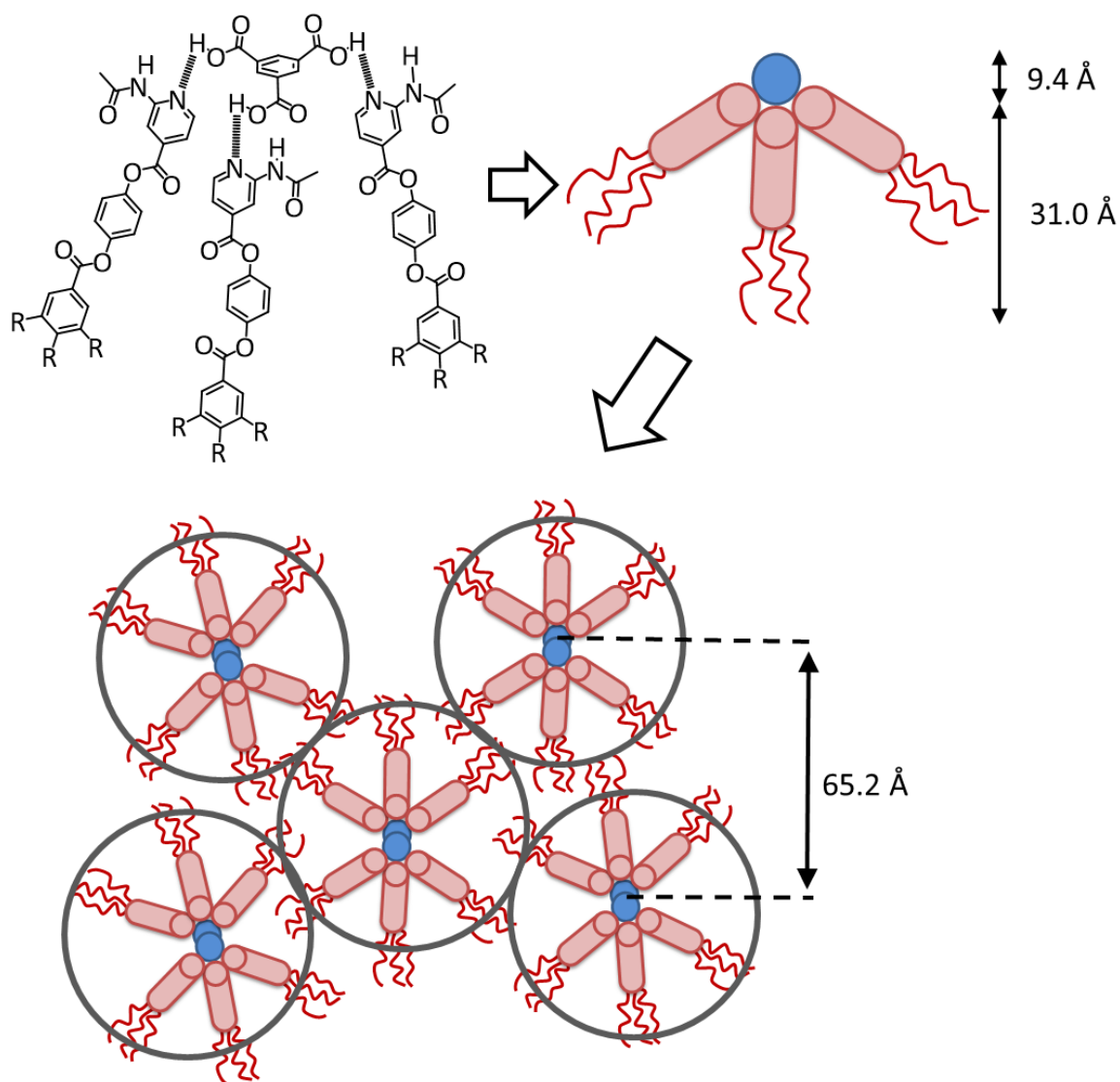
**Figura 3.35.** Medidas teóricas para las supramoléculas propuestas para la formación de la celdilla unidad de las mesofases de los complejos **T1-A3Py [1:2]** (a) y **T1-A3Py [1:3]**.

Tomando el modelo del disco comentado en los antecedentes generales para dendrímeros cristal líquido con mesofases columnares hexagonales, se podría calcular el parámetro Z (número de supramoléculas por disco o nodo de la red) según la ecuación:

$$\rho = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A} \Rightarrow Z = \frac{\rho \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot h \cdot N_A}{M \cdot 10^{24}}$$

Suponiendo que el valor de  $\rho$  es de entre  $0.9$  y  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , se obtiene valor de Z aproximado de 4 para el sistema supramolecular en proporción **[1:2]**, tomando como masa molecular la del complejo **T1-A3Py [1:2]**. Este resultado confirma la formación del dímero y sugiere que son necesarios dos de estos dímeros para rellenar la malla hexagonal. En el caso del sistema **T1-A3Py [1:3]** y **[1:4]**, el valor de Z calculado es próximo a 2 considerando los valores de  $h$  obtenidos en cada caso y una densidad aproximada de  $0.9-1 \text{ g cm}^{-3}$ . Estos valores de Z, si bien son poco frecuentes para moléculas discóticas clásicas, se han observado comúnmente en moléculas y supramoléculas con forma de estrella también denominadas “*hekates*”. Así, Lehmann y colaboradores fueron los primeros en describir el empaquetamiento columnar hexagonal de este tipo de sistemas<sup>69,70</sup>. Una de las principales características de estos sistemas con forma de estrella y “brazos/ramificaciones” semi-flexibles es que pueden adoptar una conformación

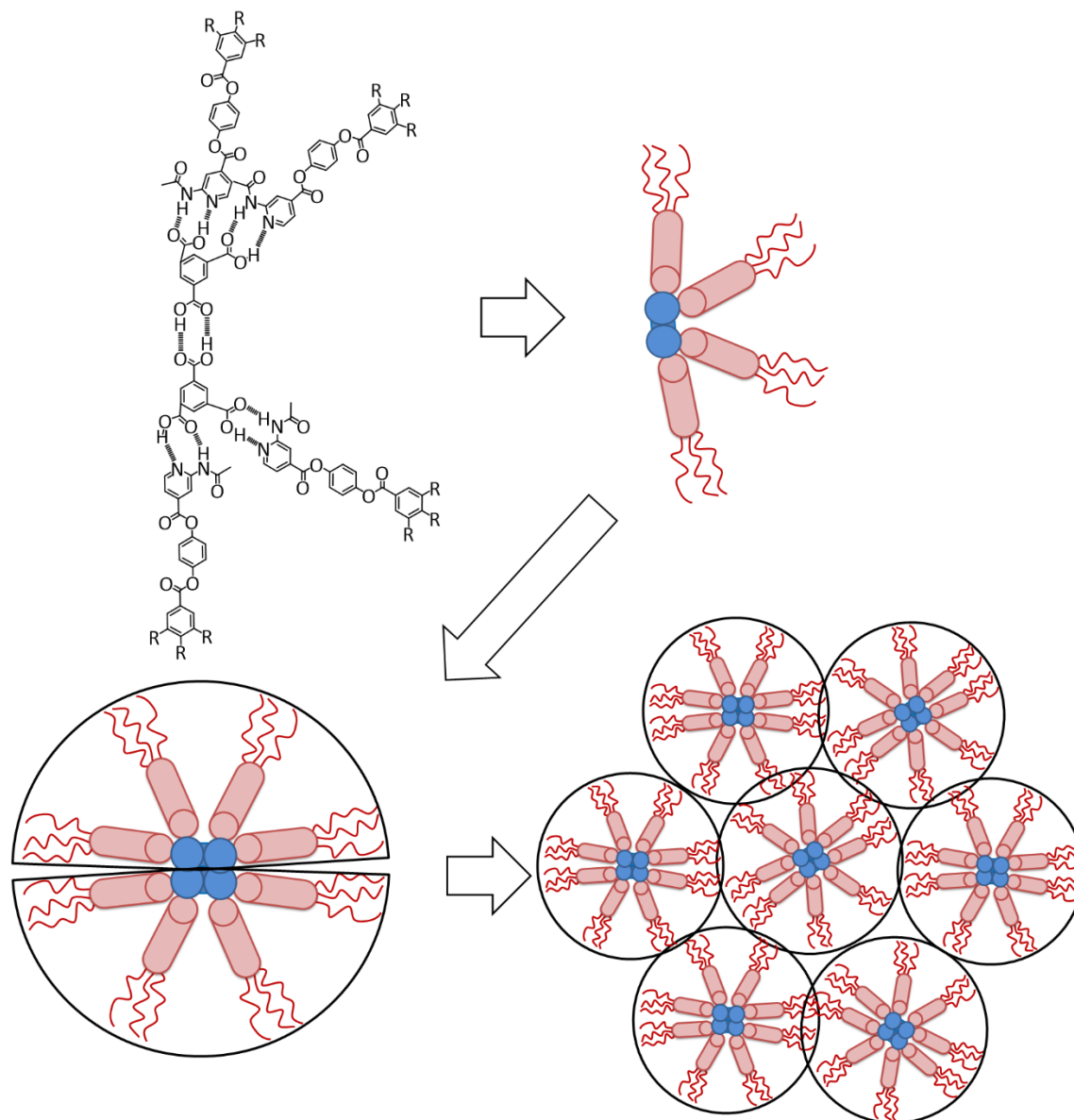
en forma de E en la mesofase columnar hexagonal capaz de empaquetarse en grupos de dos o más moléculas por disco. Posteriormente, Lee y colaboradores y nuestro propio grupo también han descrito sistemas supramoleculares con simetría C<sub>3</sub> que adoptan esta conformación en E en la mesofase columnar hexagonal<sup>71,72</sup>. Una disposición en forma de E de los sintones supramoleculares resulta en una disminución del diámetro del disco, lo que está en mejor concordancia con el parámetro  $a$  observado para **T1-A3Py [1:3]** (figura 3.36).



**Figura 3.36.** Representación esquemática de los modelos propuestos para la mesofase columnar hexagonal de los complejos **T1-A3Py [1:3]** y **[1:4]**.

El modelo propuesto para el complejo **[1:4]** es el mismo. La molécula promesógena *extra* se integra en la mesofase pero, a la vez, produce una perturbación que se manifiesta en el valor comparativamente bajo encontrado para  $a$ .

En el caso del complejo **T1-A3Py [1:2]**, como se ha indicado, el modelo debería integrar una malla hexagonal formada por dos dímeros **2\*T1-A3Py [1:2]**. La representación más probable del empaquetamiento en esta mesofase se muestra en la **figura 3.37**.



**Figura 3.37.** Representación esquemática del modelo propuesto para la mesofase columnar hexagonal del complejo **T1-A3Py [1:2]**.

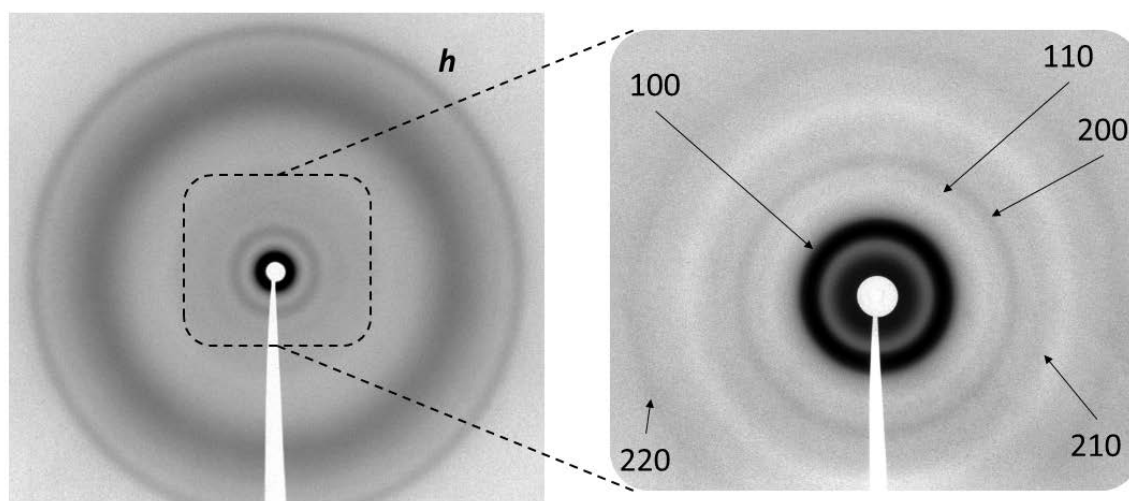
Los difractogramas obtenidos para las series de complejos supramoleculares con unidades promesógenas de tipo **B**, como las que contienen unidades de tipo **A**, muestran un patrón característico de materiales cristal líquido. Las distancias medidas experimentalmente y los parámetros de celdilla calculados para las mesofases encontradas se muestran en la **tabla 3.7**.

**Tabla 3.7.** Resultados de DRX de polvo obtenidos para los complejos supramoleculares derivados de las unidades promesógenas de tipo B.

Complejo supramolecular	Mesofase	$d_{\text{obs}}^{[a]}$	h k l	$d_{\text{calc}}$	Parámetros estructurales	$L^{[b]}$	$Z^{[c]}$
<b>T1-B1Py [1:3]</b>	$\text{Col}_h$	44.0	100	43.8	$a = 50.6 \text{ \AA}$ $h = 3.5 \text{ \AA}$	62	$Z = 1.8$
		25.4	110	25.3			
		21.7	200	21.9			
		17.7	210	16.6			
<b>T1-B1Py-B3Py [1:2:1]</b>	$\text{Col}_h$	44.6	100	44.4	$a = 51.3 \text{ \AA}$ $h = 3.6 \text{ \AA}$	62	$Z = 1.9$
		25.5	110	25.6			
		22.2	200	22.2			
		17.7	210	16.8			
		12.7	310	12.8			
<b>T1-B1Py-B3Py [1:1:2]</b>	$\text{Col}_h$	44.0	100	44.0	$a = 50.8 \text{ \AA}$ $h = 3.6 \text{ \AA}$	62	$Z = 1.9$
		25.1	110	25.3			
		21.7	200	22.0			
		17.3	210	16.6			
		12.3	310	12.7			
<b>T1-B3Py [1:3]</b>	$\text{Col}_h$	44.0	100	43.9	$a = 50.9 \text{ \AA}$ $h = 3.6 \text{ \AA}$	60	$Z = 1.9$
		25.3	110	25.3			
		21.9	200	21.9			
		16.9	210	16.6			
<b>T2-B3Py [1:3]</b>	$\text{Col}_h$	34.0	100	34.0	$a = 39.2 \text{ \AA}$ $h = 3.5 \text{ \AA}$	73	$Z = 1$
		19.4	110	19.6			
		16.5	200	17.0			
		13.4	210	12.8			

[a] Todas las medidas se han realizado a temperatura ambiente tras calentar en la mesofase a una temperatura próxima al líquido isotrópico y enfriar lentamente. Distancias expresadas en Å. [b] Diámetro máximo calculado para la supramolécula en forma de disco, en Å. [c] Número calculado de supramoléculas por nodo de la red columnar hexagonal.

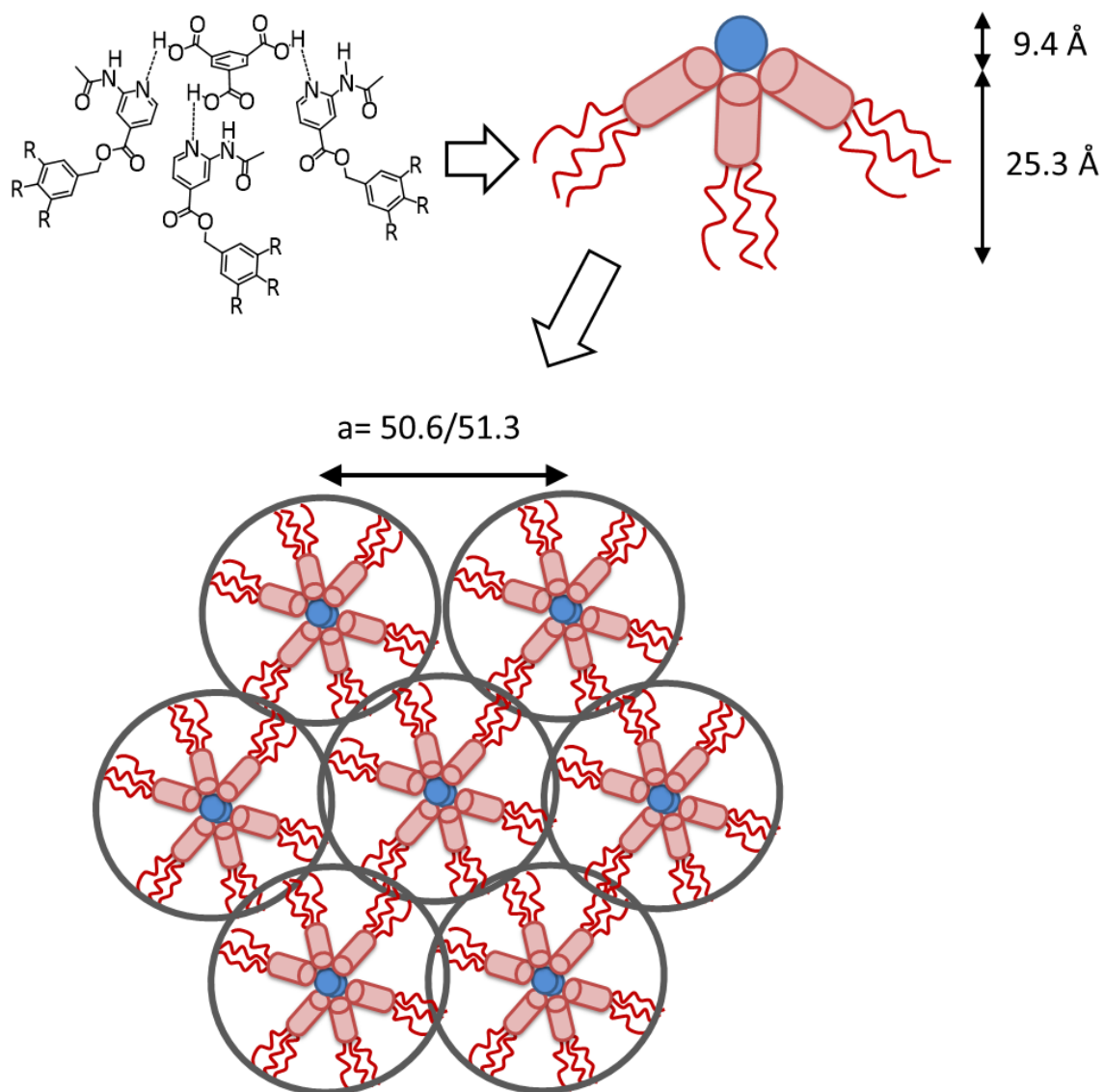
A alto ángulo se observa, además del halo difuso característico de todas las mesofases, un máximo de difracción que corresponde a distancias  $h$  de 3.4-3.6 Å, y que es característico de la distancia de apilamiento intracolumnar (**figura 3.38**). La utilización de **T1** o **T2** lleva asociado un importante cambio en el patrón de difracción. Así, los derivados supramoleculares de **T1** muestran a bajo ángulo un máximo intenso de difracción que se corresponde con la reflexión (100). Se observan además otros máximos más débiles correspondientes a varias reflexiones de entre las siguientes: (110), (200), (210) y (310) (**tabla 3.7** y **figura 3.38**). Estas observaciones, similares a las mostradas por los derivados de **A3Py** concuerdan con lo esperado para un empaquetamiento columnar hexagonal.



**Figura 3.38.** Difractograma de rayos X del sistema supramolecular **T1-B1Py-B3Py [1:1:2]**.

En el caso de **T2-B3Py [1:3]**, el patrón a bajo ángulo contiene cuatro máximos con espaciados en relación  $1:1\sqrt{3}:1\sqrt{4}:1\sqrt{7}$ , correspondientes a las reflexiones (100), (110), (200), (210) de un empaquetamiento columnar hexagonal.

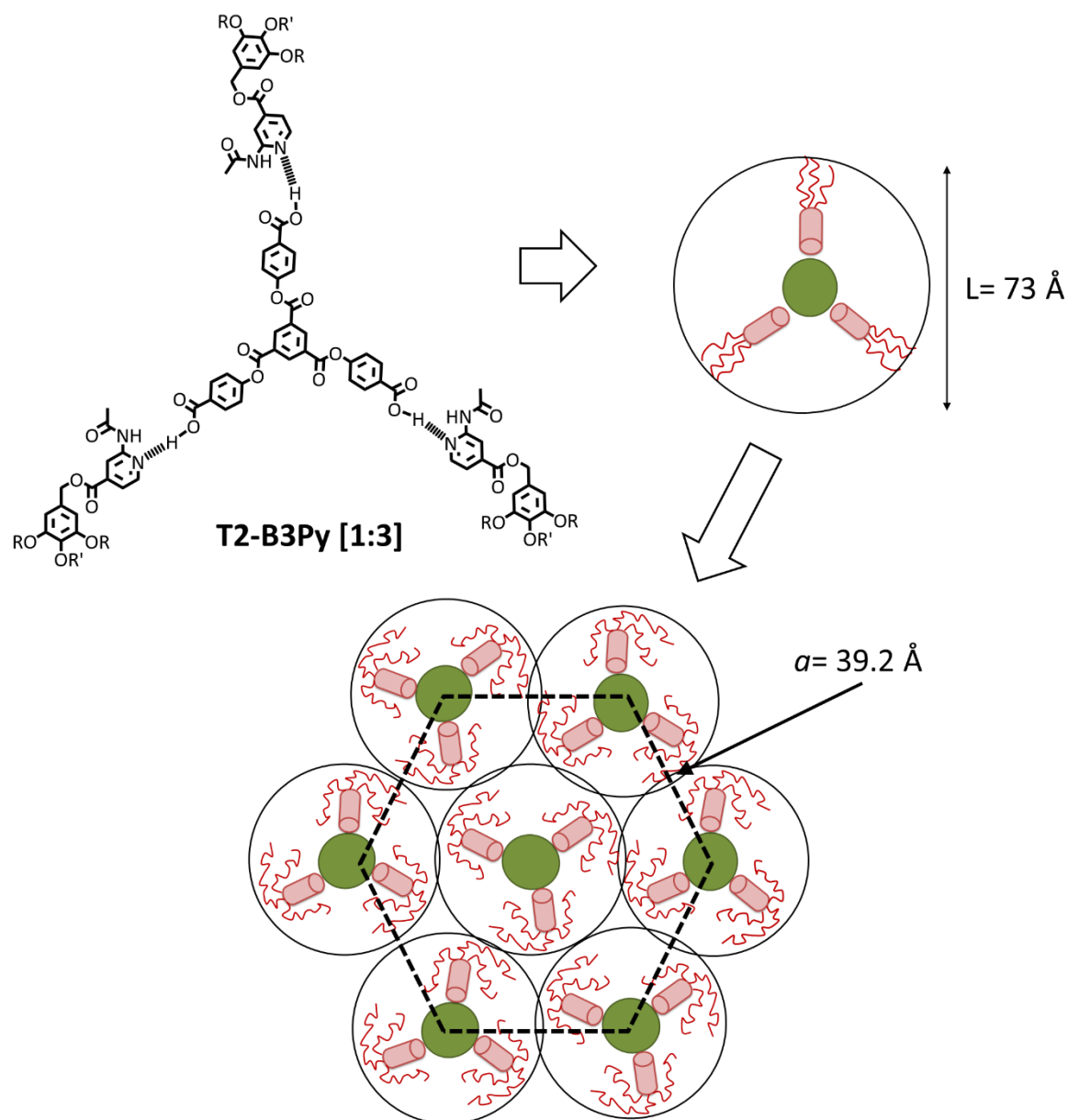
El cambio más importante entre los derivados de una, y otra molécula plantilla es que el parámetro  $a$  disminuye significativamente de los derivados de **T1** al derivado de **T2**, a pesar de que el tamaño teórico de la molécula es más grande para **T2**. A la vista de los resultados experimentales y del valor de  $Z$  calculado utilizando la fórmula descrita anteriormente, se puede proponer un modelo distinto para cada tipo de complejo. Para los sistemas con **T1** como molécula plantilla, los datos experimentales son coherentes nuevamente con el modelo en el que una supramolécula dispuesta en forma de E junto a otra, alineadas antiparalelamente, dan lugar a la celdilla unidad (**figura 3.39**).



**Figura 3.39.** Modelo propuesto para el empaquetamiento en la mesofase de la serie de complejos supramoleculares con **T1** y unidades promesógenas de tipo **B**.

El parámetro de la malla hexagonal calculado para **T2-B3Py** es muy inferior al observado para las supramoléculas con **T1**. Resultados semejantes a los encontrados para el complejo con **T2** ya se habían observado en supramoléculas similares descritas en nuestro grupo de investigación, en el sentido de que un incremento del tamaño molecular puede conducir en ocasiones a una disminución de los parámetros estructurales<sup>73,74</sup>. El valor de  $Z$  calculado en este caso es próximo a 1 para valores de densidad entre 0.9 y 1 g cm<sup>-3</sup>, lo que hace suponer que una sola supramolécula da lugar a la formación de un disco, que se apila en un empaquetamiento hexagonal con una distancia de apilamiento,  $h$ , de 3.5 Å (**figura 3.40**). En este caso, el mayor diámetro de la molécula central **T2** y la mayor rigidez del complejo frente a los formados por **T1** favorecen la adopción de una

conformación en “estrella”. El diámetro calculado a partir de modelos moleculares para esta supramolécula en su conformación totalmente extendida,  $L$ , difiere muy significativamente del parámetro  $a$  encontrado experimentalmente, lo que se explica por el gran desorden conformacional de las cadenas alquílicas periféricas que de este modo ocupan el volumen vacío entre los brazos de la estrella<sup>75</sup>. No hay que descartar un fenómeno adicional de interdigitación entre cadenas de columnas adyacentes.



**Figura 3.40.** Modelo supramolecular propuesto para el empaquetamiento del complejo **T2-B3Py [1:3]** en la mesofase Col<sub>h</sub>.

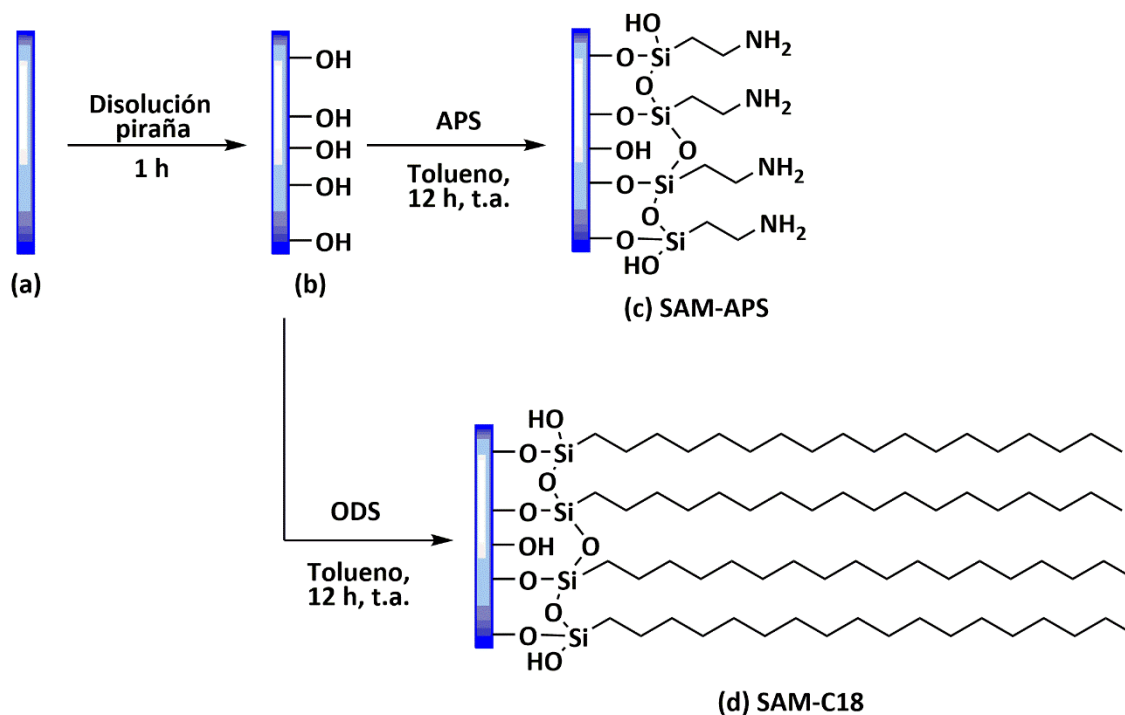
#### 3.3.2.6 Ensayos de orientación de la mesofase

Uno de los objetivos de este trabajo es conseguir una mesofase orientada que permita obtener poros o canales que atraviesen toda la película, aumentando así su rendimiento de cara a posibles aplicaciones en procesos de filtración, adsorción o separación molecular.

Para ello, a partir de los datos recogidos en la bibliografía<sup>76-80</sup>, se consideró que la interacción entre el sustrato y el material orgánico depositado es uno de los principales factores que intervienen en la orientación molecular en el seno de un material cristal líquido. Así, se llevaron a cabo ensayos de alineamiento sobre superficies hidrófilas e hidrófobas, para lo que se prepararon monocapas autoensambladas (SAMs) hidrófilas e hidrófobas sobre sustratos de vidrio. Esta funcionalización se realizó utilizando la reacción de sililación de los grupos hidroxilo libres en el vidrio, utilizando aminopropilsilano y octadecilsilano como grupos orgánicos polar y apolar, respectivamente.

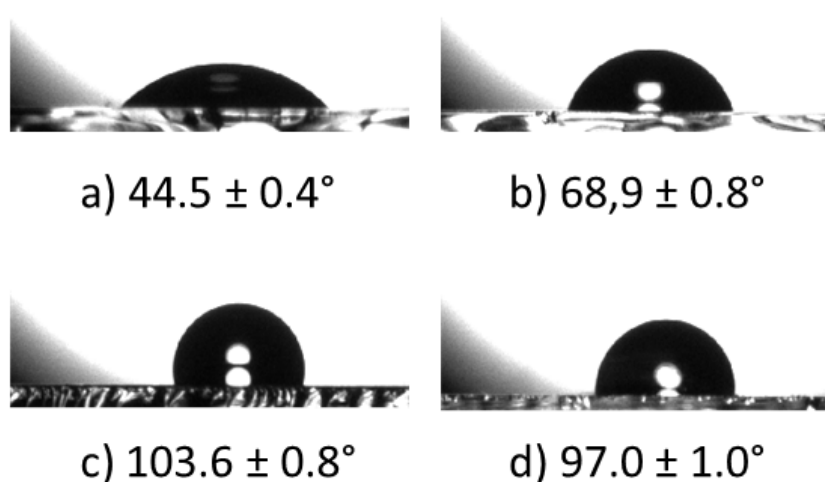
Para formar las monocapas autoensambladas en la superficie del vidrio se utiliza un procedimiento adaptado de Kato y colaboradores y que se detalla en el **esquema 3.10**<sup>79</sup>. En primer lugar se activa la superficie del vidrio por inmersión en disolución *piraña* ( $H_2SO_4/H_2O_{2\text{ aq.}}$  (30 %) 3:1), tras lo que se lava sucesivamente con agua, acetona y metanol en baño de ultrasonidos. Posteriormente, los vidrios se secan a temperatura ambiente y flujo de argón durante una hora antes de introducirlos en una disolución al 5 % v/v en tolueno de 2-aminopropil(trietoxi)silano (APS) o tricloro(octadecil)silano (ODS), donde permanecen 12 horas. Al sacarlos se lavan sucesivamente con tolueno y metanol para arrastrar el reactivo excedente y se secan a vacío y temperatura ambiente durante 15 horas<sup>81</sup>.





**Esquema 3.10.** Preparación de monocapas hidrófilas e hidrófobas autoensambladas sobre vidrio.

Los vidrios y SAMs así preparados se han caracterizado por medidas de ángulo de contacto, que permiten comprobar el cambio provocado con el tratamiento superficial realizado (**figura 3.41**)<sup>82,83</sup>. Las SAM así preparadas, SAM-APS y SAM-C18, se utilizan inmediatamente después de su preparación. Se ha comprobado, no obstante, que se pueden almacenar en aire durante al menos dos meses sin que prácticamente pierdan sus propiedades (**figura 3.41d**).

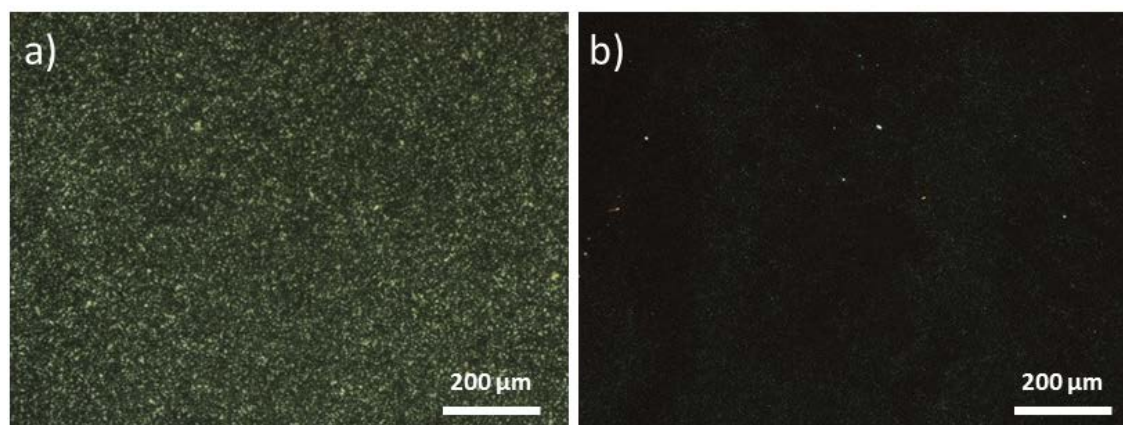


**Figura 3.41.** Medida del ángulo de contacto de una gota de agua con distintas superficies. a) Vidrio desnudo; b) SAM-APS; c) SAM-C18; d) SAM-C18 a los dos meses de su preparación.

Como era de esperar, el vidrio desnudo limpiado con disolución piraña tiene una superficie hidrófila, mientras que la funcionalización con compuestos orgánicos reduce ese carácter, llegando a presentar un carácter totalmente hidrófobo en el caso de las SAM-C18.

Para comprobar la eficiencia de las superficies SAM-APS y SAM-C18 a la hora de alinear muestras depositadas sobre ellas, se depositó cierta cantidad del material mesomorfo y se cubrió con otro vidrio con el mismo tratamiento. En el caso de las celdas preparadas con vidrios SAM-C18, tras calentar los materiales hasta el líquido isotrópico y enfriar lentamente ( $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), se observan más zonas homeótropas (negras) que en el calentamiento, lo que sugiere que se está consiguiendo alinear la mesofase columnar con los ejes de las columnas perpendiculares al sustrato (**figura 3.42**).

En el caso de las SAM-APS, si bien también son más hidrófobas que los vidrios no tratados, la inducción de orientación homeótropa no es tan efectiva, y no se observa un cambio significativo. No obstante, se decidió llevar a cabo pruebas de entrecruzamiento sobre todos los sustratos disponibles para así valorar la capacidad de estos para inducir una alineación preferente en las mezclas fotoentrecruzables.



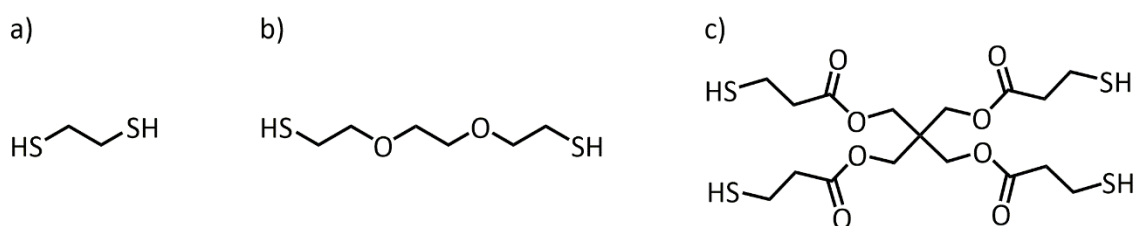
**Figura 3.42.** Microfotografías de las mesofases del complejo **T1-B3Py [1:3]**: a) enfriado desde líquido isotrópico entre dos vidrios desnudos. b) enfriado desde líquido isotrópico entre dos vidrios SAM-C18.

### 3.3.3 Preparación y caracterización de redes cristal líquido mediante fotopolimerización de tioles y alquenos

#### 3.3.3.1 Preparación de mezclas y elección del grupo entrecruzante

Como se ha descrito en el apartado de objetivos de este capítulo, los grupos alqueno terminales presentes en las unidades promesógenas utilizadas para la formación de los complejos supramoleculares pueden ser entrecruzados para dar lugar a una red polimérica. Para ello se ha utilizado la reacción entre tioles y alquenos ampliamente empleada para preparar películas orgánicas y que se incluye dentro del grupo de reacciones “click” debido a sus altos rendimientos, versatilidad en los reactivos y tipo de iniciación, así como por la posibilidad de poder llevarla a cabo en ausencia de disolvente.

Así, si se cuenta con la presencia de varios dobles enlaces terminales reactivos, la elección del politiol que ha de actuar como agente entrecruzante es un aspecto crucial. Para ello, se preseleccionaron dos ditiolos comerciales (**figura 3.43a y b**), etanoditiol y 2,2'-(etilendioxo)dietanoditiol (EDDT), que son líquidos a temperatura ambiente. La utilización de una unidad de entrecruzamiento con más grupos mercaptano libres, grupos éster y mayor masa molecular, como el tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (**figura 3.43c**), se ha descartado ya que, tras realizar unas pruebas preliminares, se ha comprobado que su mayor masa molecular y mayor tendencia a cristalizar influye negativamente en la formación de la mesofase, reduciendo el intervalo de temperaturas de las mismas, llegando incluso a impedir su formación, a la vez que genera materiales más reticulados y más quebradizos.



**Figura 3.43.** Politioles seleccionados para la formación de los materiales reticulados.

La relación de grupos tiol/alqueno elegida 1:1 está descrita en la bibliografía como la más eficiente, ya que para esta proporción el grado de conversión de la reacción de tiol-enos suele ser superior al 95 % en disolución y al 90 % en ausencia de disolvente.

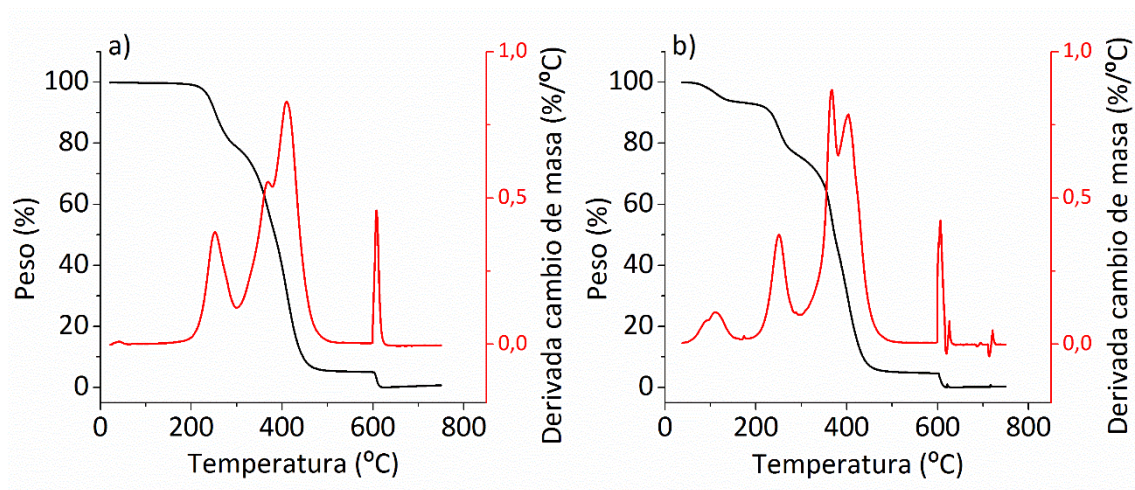
Una serie de pruebas preliminares con proporciones de 0.8, 1 y 1.2 equivalentes de tiol por equivalente de doble enlace permitieron confirmar que la relación 1:1 da lugar a redes estables, en las que el residuo de grupos alqueno sin polimerizar, observado por FT-IR, es despreciable. Estas pruebas también permitieron confirmar la viabilidad de utilizar 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) como fotoiniciador radicalario en una proporción del 1 % m/m<sub>total</sub>. El fotoiniciador DMPA utilizado es el comercializado por CIBA® con el nombre de Irgacure 651. Se ha comprobado que la irradiación con una lámpara comercial tipo PL-S de Philips® de 9 W a 8 cm de la muestra durante 15 minutos por cada lado de una película de 10 μm de espesor es suficiente para obtener rendimientos de conversión de los grupos alqueno superiores al 90 %.

La preparación de las mezclas fotoentrecruzables se lleva a cabo por adición de una disolución del 1 % m/m del entrecruzante correspondiente en THF seco sobre el complejo supramolecular en total oscuridad. La mezcla se disuelve por agitación mecánica, se evapora con agitación y finalmente se seca a vacío durante 1 hora. Todo este proceso se realiza a temperatura ambiente.

Las mezclas así preparadas (con los complejos **T1-A3Py**, **T1-B1Py** y **T1-B3Py**, todos en proporción 1:3) han sido estudiadas para comprobar que la adición del tiol no perturba las propiedades de cristal líquido del complejo supramolecular. Esta caracterización intermedia se llevó a cabo por TGA y DSC.

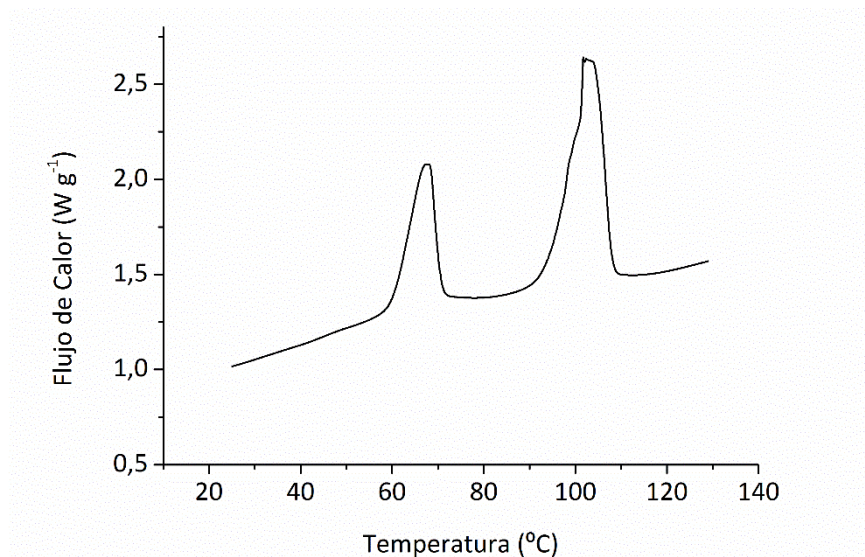
Se observó que las mezclas que utilizan **A3Py** y **B3Py** dan lugar a redes entrecruzadas por acción de la luz a temperatura ambiente, aun sin la adición de fotoiniciador. La alta densidad de grupos reactivos en estas mezclas favorece la iniciación de la reacción dando lugar a la formación parcial de la red. Por el contrario las mezclas con **B1Py** muestran un aspecto pulverulento por lo que su estudio se detalla a continuación.

Los análisis termogravimétricos previos a la fotopolimerización (**figura 3.44**) de las mezclas con etanoditiol no muestran una pérdida correspondiente al ditiol en torno a su punto de ebullición (146 °C). Esto, junto a la ausencia de su intenso olor característico hace pensar que se ha evaporado durante el proceso de secado a vacío a temperatura ambiente debido a su baja presión de vapor. El estudio de TGA de la mezcla con EDDT muestra una pérdida del 7 % en masa a 180 °C, cantidad similar a la proporción estequiométrica de ditiol en la mezcla (9.4 %).



**Figura 3.44.** Termogravimetrías de las mezclas de complejos supramoleculares y ditiol. a) **T1-B1Py-ED**; b) **T1-B1Py-EDDT**.

La mezcla **T1-B1Py-EDDT** en relación 1:1 (tiol/alqueno) da lugar a una mesofase en un intervalo de 34 °C, entre 57 y 91 °C (**figura 3.45**). Este intervalo de mesofase es inferior al observado para el complejo sin ditiol que era de 55 °C, entre 54 y 109 °C, pero sigue siendo suficientemente amplio para trabajar con la garantía de que toda la muestra se encuentra en estado mesomorfo.



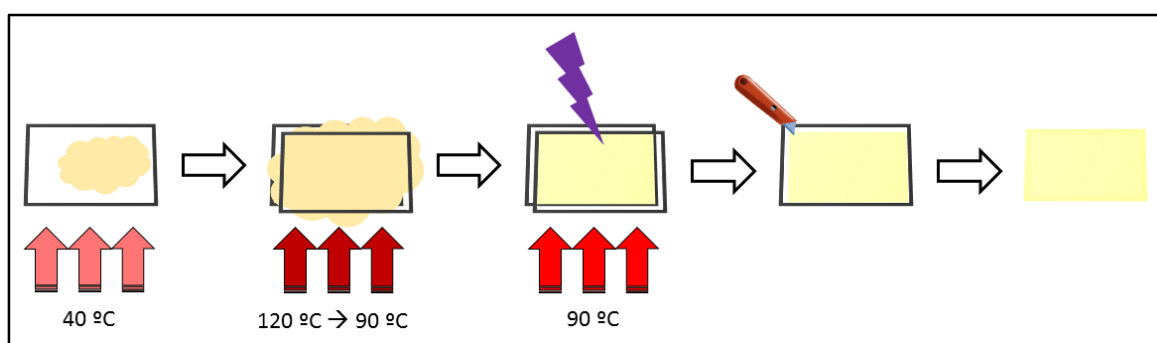
**Figura 3.45.** DSC correspondiente al segundo barrido de calentamiento de la mezcla **T1-B1Py-EDDT** (barrido a 10 °C min<sup>-1</sup>).

3.3.3.2 Procedimiento general de preparación de las películas

Una vez optimizados la relación de equivalentes tiol/alqueno, el fotoiniciador y su porcentaje en peso en la mezcla, y el tiempo y distancia de exposición, se procede a entrecruzar los complejos supramoleculares formados para dar lugar a una red cristal líquido.

Para llevar a cabo el entrecruzamiento se ha diseñado el siguiente protocolo, que se esquematiza en la **figura 3.46**:

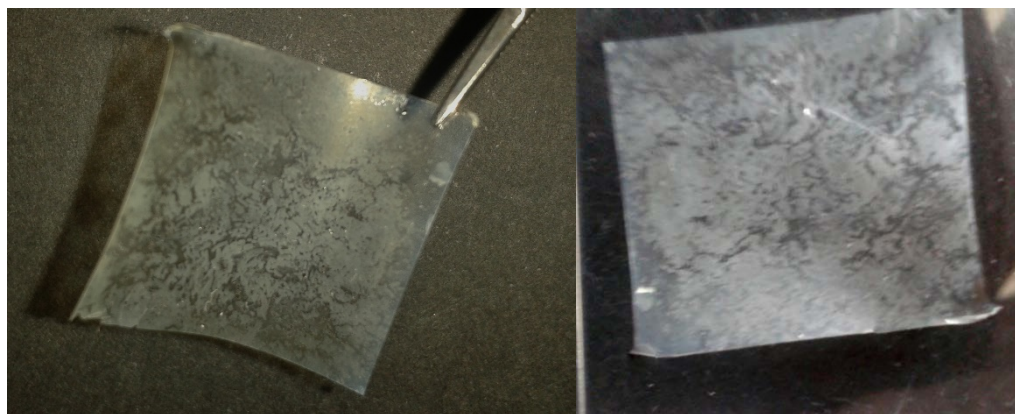
1. Deposición sobre un vidrio (25x20 mm) de la disolución concentrada (THF/acetona) de la mezcla correspondiente.
2. Evaporación del disolvente a 40 °C durante 5 minutos en oscuridad.
3. Sellado de la celda con otro vidrio. Se depositan espaciadores de 10  $\mu\text{m}$  para conseguir una película de ese grosor aproximado.
4. Calentamiento de la mezcla hasta la temperatura a la que la mezcla pasa a líquido isotrópico (solo para las mezclas con **T1**) o hasta la temperatura de mesofase (mezclas con **T2**). Aplicación de presión sobre la celda. Enfriamiento lento hasta la temperatura de la mesofase.
5. Fotopolimerización durante 15 minutos por cada lado de la celda a la temperatura de mesofase y enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.
6. Extracción de la red entrecruzada.



**Figura 3.46.** Representación esquemática de la preparación de películas de espesor controlado e irradiación entre sustratos modificados para los sistemas con **T1**.



En los casos en los que se utilizó sustrato de vidrio desnudo o SAM-APS, la película no pudo ser extraída como tal, sino que se rompe al tirar de ella. Esto se puede deber a las interacciones que se establecen entre los diferentes grupos polares presentes tanto en la red formada como en el sustrato. La utilización de SAM-C18 como sustrato sí que permite la extracción de una película de las dimensiones y espesor previstos (**figura 3.47**).



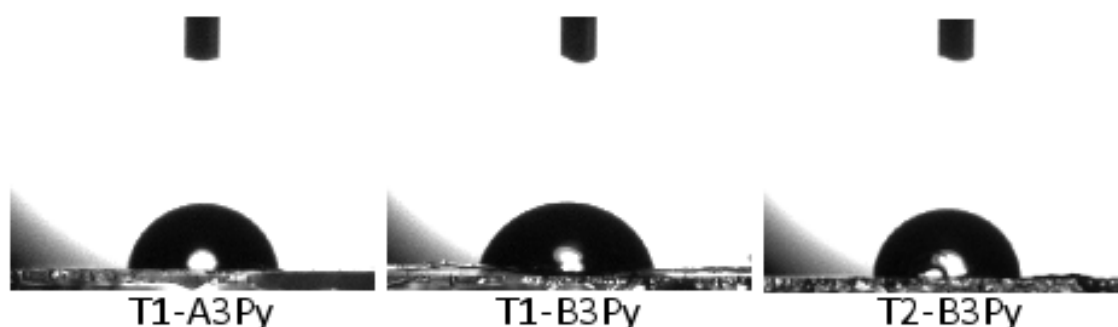
**Figura 3.47.** Fotografías de las películas (20x20x0.01 mm) **R(T1-B3Py)** (izda.) y **R(T1-A3Py)** (dcha.) después de ser preparadas y extraídas del sustrato de vidrio.

### 3.3.3.3 Caracterización de las películas reticuladas formadas por fotopolimerización

El estudio del proceso de reticulación de las películas preparadas se ha llevado a cabo por ATR-FT-IR,  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS, y foto-DSC. Además, las redes cristal líquido que se han preparado se han caracterizado por las técnicas de medida del ángulo Brewster, SEM, TGA, DSC y DRX. Esto permite seguir fácilmente la evolución tanto de los grupos reactivos en los complejos y mezclas con agente entrecruzante, como del resto de grupos funcionales presentes en el material. Además, la caracterización térmica de las redes permite comparar la influencia que tiene el uso de unidades mesógenas de tipo **A** o **B** en las propiedades de cristal líquido.

En primer lugar se ha medido el ángulo de contacto generado por la película por el método de Young-Laplace. Como se observa en la **figura 3.48**, el ángulo de contacto de la superficie con la gota de agua es similar en todas ellas e inferior a  $90^\circ$ . En concreto, los valores calculados son  $81.4 \pm 1.7^\circ$ ,  $76.1 \pm 2.5^\circ$  y  $87.3 \pm 1.7^\circ$  para **T1-A3Py**, **T1-B3Py** y **T2-B3Py**, respectivamente. Las diferencias encontradas entre

las distintas redes ponen de manifiesto la importancia de la elección de la molécula plantilla y de las unidades promesógenas.



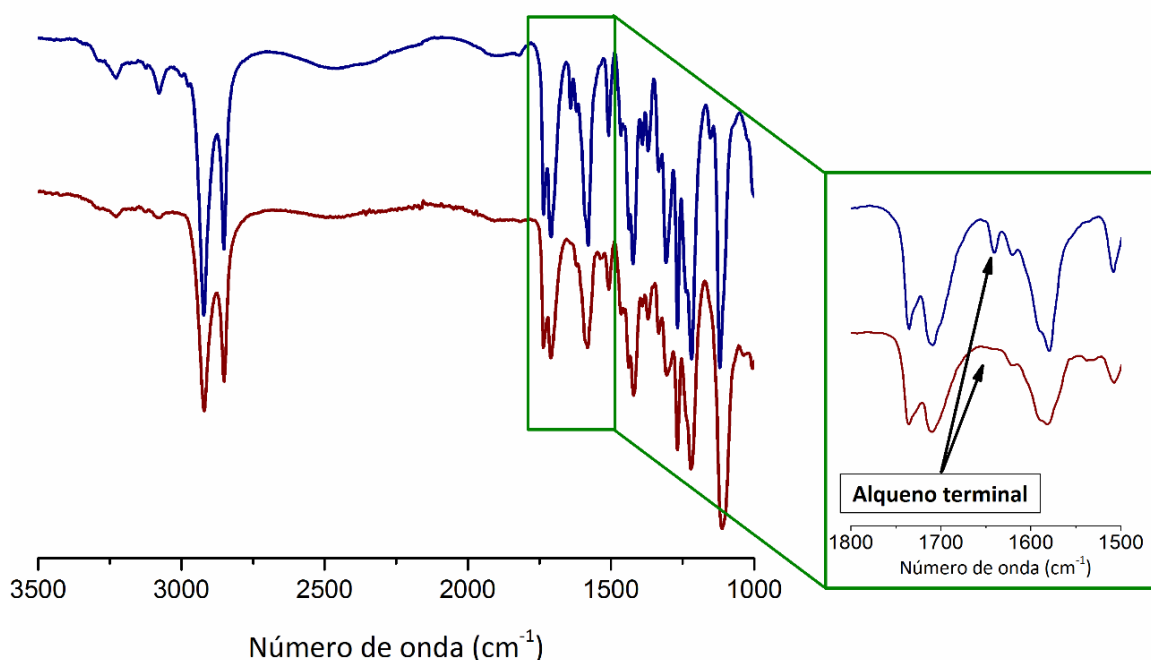
**Figura 3.48.** Ángulos de contacto de una gota de agua medidos sobre las películas preparadas.

La caracterización por FT-IR de las redes poliméricas formadas se ha llevado a cabo por la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FT-IR), que permite hacer ensayos no destructivos, a la vez que facilita la preparación de muestra dado el comportamiento elástico de la red.

Esta técnica permite en primer lugar verificar el correcto proceso de curado, observando la desaparición de las bandas características del doble enlace y de los grupos tiol libres. El cálculo de las áreas de estas bandas permite hacer una estimación del rendimiento del proceso<sup>26,79</sup>. Así mismo, la comparación con los espectros obtenidos para los complejos supramoleculares no reticulados permite afirmar que dichos complejos con relación plantilla/unidad promesógena 1:3 se mantienen en la red cristal líquido formada.

En la **figura 3.49** se presentan los espectros FT-IR de la mezcla **T1-B3Py-EDDT** antes y después de fotopolimerizar. De esta forma y tomando como referencia interna la banda de los carbonilos, que no varía en el proceso de curado, se ha calculado el grado de conversión de los dobles enlaces (DBC, por sus siglas en inglés) a partir de la comparación de las áreas relativas de la banda a  $1641\text{ cm}^{-1}$ , integrando para ello el área debajo de la línea base que une los puntos a  $1630$  y  $1651\text{ cm}^{-1}$ . Este método permite calcular los porcentajes de conversión de los grupos alqueno, observándose que todos ellos son superiores al 90 % (**tabla 3.8**). La conversión del tiol no se ha podido estimar por este método ya que la banda a  $2650\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu(\text{S-H})$  queda solapada con las bandas de formación del complejo por enlace de hidrógeno entre  $2650$  y  $2343\text{ cm}^{-1}$ .





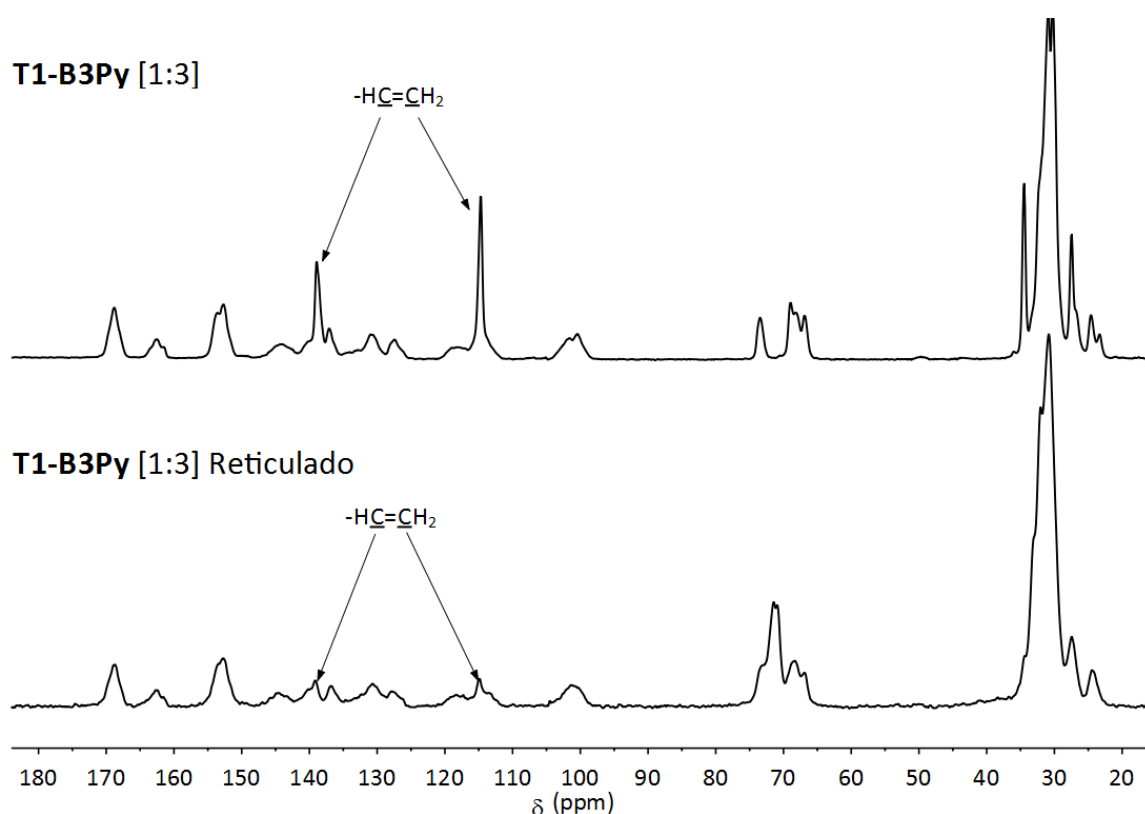
**Figura 3.49.** Espectro de FT-IR de la mezcla **T1-B3Py-EDDT** antes (arriba) y después (abajo) de irradiar con luz ultravioleta ( $\lambda = 350\text{-}400\text{ nm}$ ).

Para corroborar la alta reactividad de los sistemas alqueno-tiol se han realizado estudios de  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS en muestras seleccionadas. Para ello, se comparan las señales de los dos carbonos del doble enlace (138 y 114 ppm) con un patrón interno que en este caso será la señal de los grupos metileno a 30.9 ppm, que permanece invariable en el proceso de reticulación (**figura 3.50**).

**Tabla 3.8.** DBC (% de conversión de dobles enlaces) calculado por las técnicas de ATR-FT-IR y  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS para las distintas redes preparadas.

RED	FT-IR <sup>[a]</sup>	$^{13}\text{C}$ RMN-CPMAS <sup>[b]</sup>
R(T1-A3Py) [1:3]	91.4	Cuantitativo
R(T1-B1Py) [1:3]	97.4	85
R(T1-B1Py-B3Py) [1:2:1]	92.0	-
R(T1-B1Py-B3Py) [1:1:2]	88.7	-
R(T1-B3Py) [1:3]	95.1	84
R(T2-B3Py) [1:3]	96.7	88

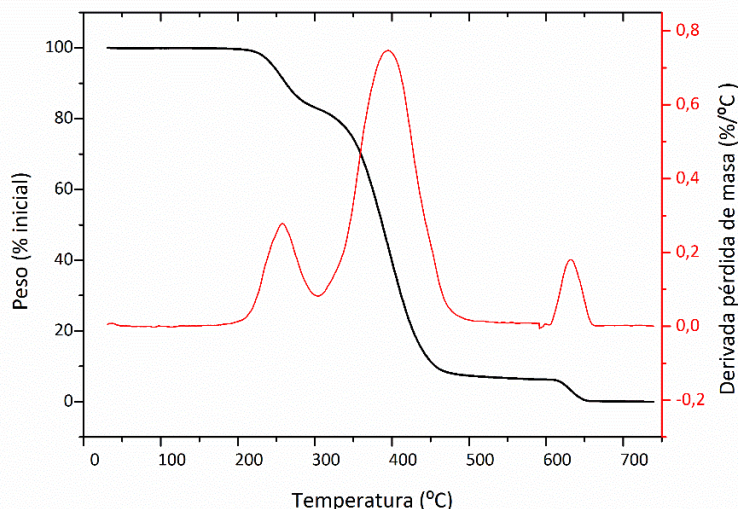
[a] Calculado a partir del área relativa de la banda entre 1651 y 1630  $\text{cm}^{-1}$ . [b] Calculado a partir de la intensidad relativa de la señal del  $\text{Csp}^2$  a 114 ppm.



**Figura 3.50.** Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN-CPMAS del complejo supramolecular **T1-B3Py [1:3]** y de su red derivada.

Los DBC calculados para sendos carbonos en el caso de la red **R(T1-B3Py)** son 74 y 84 %, lo que indica que la reacción alcanza altos grados de conversión. Estos valores son ligeramente inferiores a los calculados mediante ATR-FT-IR (**tabla 3.8**), pero siguen siendo suficientemente altos, lo que permite afirmar que se ha formado el polímero reticulado.

Los análisis termogravimétricos llevados a cabo sobre las redes permiten afirmar que su estabilidad térmica es muy similar a la encontrada en los complejos supramoleculares antes de la adición de agente reticulante (**figura 3.51**). Esto indica que una vez irradiadas, todas las moléculas del agente entrecruzante forman parte de la red, no habiéndose observado la pérdida de sustancias volátiles a temperaturas inferiores a 200 °C como sí sucedía en las mezclas fotoentrecruzables.

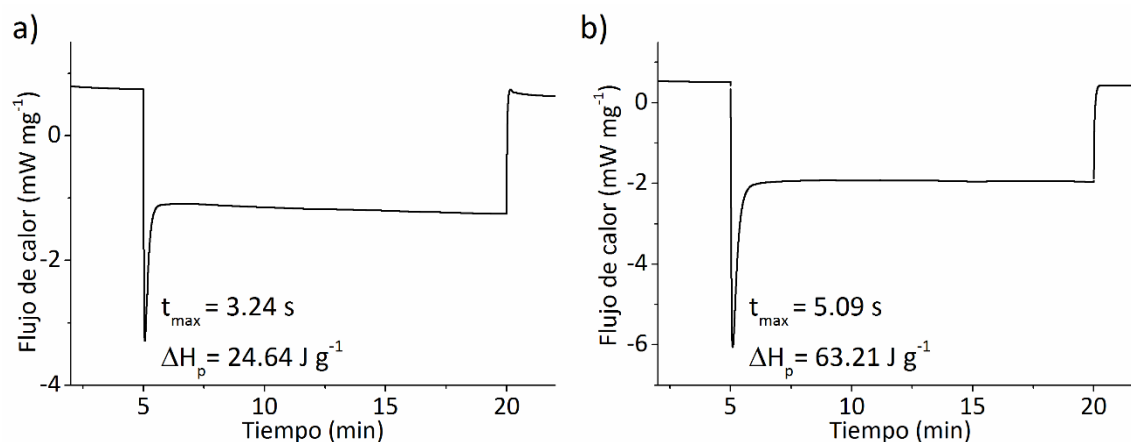


**Figura 3.51.** Curvas de TGA y DTGA de la red preparada a partir del precursor supramolecular **T1-B3Py [1:3]**.

La realización de experimentos de foto-DSC permite, por un lado, evaluar la velocidad de reacción de polimerización y por otro, determinar la entalpía implicada en dicho proceso. Las características de esta técnica se explican en el apartado correspondiente de los anexos de esta memoria. En la bibliografía existe relativamente poca información sobre la reacción radicalaria entre tioles y alquenos terminales<sup>84,85</sup> en comparación con la que se encuentra para las reacciones de fotopolimerización de ésteres vinílicos y/o acrilatos y metacrilatos<sup>86-88</sup>, y de su entrecruzamiento con polimercaptanos<sup>89-91</sup>. Esto provoca que la ausencia de valores tabulados de la entalpía de conversión del proceso, no permite calcular el DBC por esta técnica. No obstante, se ha podido calcular el tiempo que se necesita para alcanzar el máximo calor de polimerización ( $t_{max}$ ), que corresponde al tiempo necesario para alcanzar el máximo del pico exotérmico del proceso de reticulación tras comenzar la irradiación una vez transcurridos los cinco minutos iniciales (ver párrafo siguiente). Por otra parte, el área bajo el pico de polimerización da el valor de la entalpía del proceso de reticulación ( $\Delta H_p$ )<sup>87,89</sup>.

Para los experimentos de foto-DSC se han seleccionado las mezclas supramoleculares **T1-B1Py** y **T1-B3Py** con proporción ditiol (EDDT)/alqueno 0.5 a 1 y 1 % m/m del fotoiniciador DMPA. El programa típico llevado a cabo es 5 minutos a temperatura constante (80 °C), 15 minutos de irradiación a 365 nm a temperatura controlada (80 °C) y finalmente otros 5 minutos de isoterma a 80 °C, siempre bajo atmósfera de nitrógeno (**figura 3.52**). A los resultados así obtenidos se les sustrae el resultado obtenido para las cápsulas vacías (experimento en blanco), para poder

relacionar directamente el cambio energético con la cantidad de muestra utilizada en el experimento.



**Figura 3.52.** Termogramas de foto-DSC de las muestras: a) **T1-B1Py**, y b) **T1-B3Py** a 80 °C.

Como se puede observar, el sistema es estable durante la primera parte de la isoterma, mientras que, cuando se abre la ventana de la línea óptica, aparece un pico agudo con máximo tras 3.2 y 5.1 segundos después de la apertura de la ventana óptica para las mezclas con uno y tres grupos reactivos, respectivamente. Este máximo da el valor de  $t_{\max}$ . La utilización de unidades mesógenas con uno o con tres grupos alquenilo no da lugar a cambios significativos en la velocidad de reacción, indicando que se trata de un proceso muy rápido favorecido por el estado parcialmente fluido (cristal líquido) en el que se encuentra la muestra a la temperatura del experimento. Al calcular la entalpía del proceso ( $\Delta H_p$ ), por integración del área debajo del pico de polimerización tomando como inicio el punto de corte de la línea base, registrada entre los minutos 5 y 20. Se obtienen unos valores de  $\Delta H_p$  de  $-24.6$  y  $-63.2$   $\text{J g}^{-1}$  para los materiales con **B1Py** y **B3Py**, respectivamente. Esto supone que el entrecruzamiento es un proceso exotérmico con una entalpía aproximada de 69 y de 212  $\text{KJ mol}^{-1}$  para los sistemas con **B1Py** y **B3Py**, lo que indica además que la entalpía de reacción por doble enlace es, en ambos casos, de aproximadamente 23.3  $\text{KJ mol}^{-1}$  para este tipo de sistemas y en estas condiciones.

Cuando el mismo programa de foto-DSC se lleva a cabo durante una isoterma a 20 °C (sistema no fluido) no se observa apenas señal de polimerización y el pico registrado es mucho más ancho y con un valor de  $t_{\max}$  mayor, siendo las entalpías del proceso mucho menores en ambos casos (**figura 3.53**). Este resultado indica que la fluidez del material, aportada por el estado cristal líquido, es un requisito fundamental a la hora de formar la red con un grado de conversión alto, y que por

tanto el estado mesomorfo es beneficioso tanto para el procesado de las películas como para su correcta reticulación.

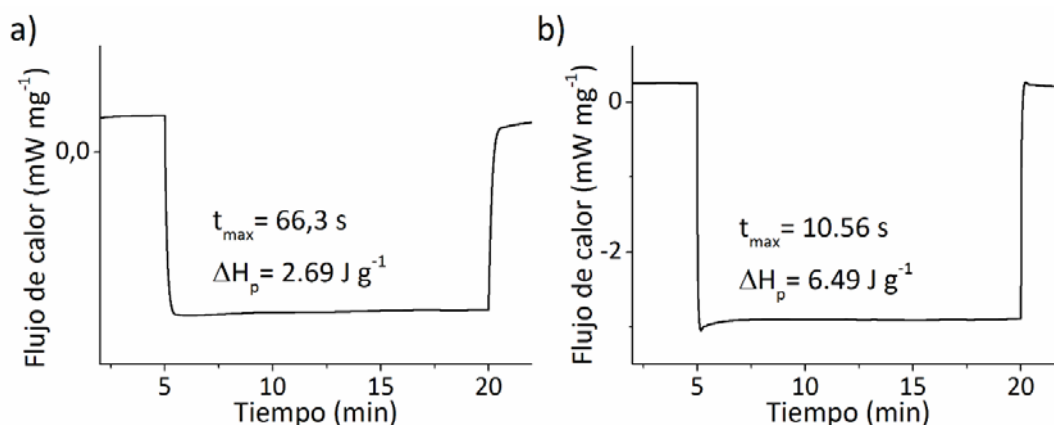


Figura 3.53. Termogramas de foto-DSC de las muestras: a) T1-B1Py, y b) T1-B3Py a 20 °C.

El espesor de las películas preparadas se ha medido por SEM, colocando una muestra cortada a baja temperatura y colocada paralelamente (“edge-on”) al haz de electrones. Como era de esperar, las redes preparadas tras calentar la mezcla hasta líquido isotrópico y enfriar controladamente hasta la temperatura de polimerización, **R(T1-A3PY)** y **R(T1-B3Py)**, tienen un espesor regular en torno a los 10  $\mu$ m, determinado por los espaciadores utilizados (figura 3.54a). Sin embargo, las redes preparadas calentando hasta la temperatura de mesofase, como es el caso de **R(T2-B3Py)**, muestran una sección transversal más variable y ligeramente superior (figura 3.54b). Esto se debe a que el estado líquido cristalino, a pesar de ser fluido, es más viscoso que el líquido isotrópico, por lo que la presión ejercida sobre la celda no da lugar a una película de espesor uniforme. En ambos casos se obtienen películas homogéneas y sin defectos superficiales.

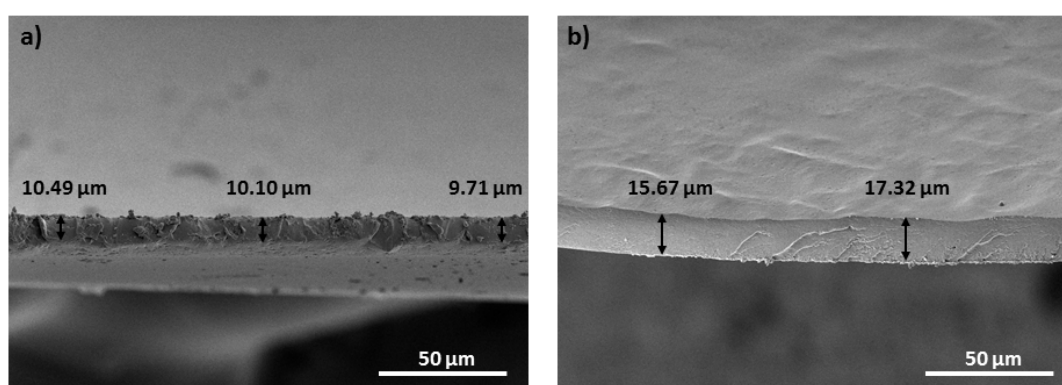


Figura 3.54. Imágenes de SEM de las redes: a) R(T1-B3Py), y b) R(T2-B3Py).

3.3.3.4 Propiedades de cristal líquido de las películas fotorreticuladas

Recordemos que el objetivo principal de este capítulo es la preparación de redes poliméricas que mantengan las propiedades de cristal líquido de los sistemas supramoleculares precursores. A continuación se describe el estudio de las propiedades mesógenas de las películas preparadas.

Los datos de la caracterización térmica (análisis termogravimétrico y DSC) de las redes se recogen en la **tabla 3.9**.

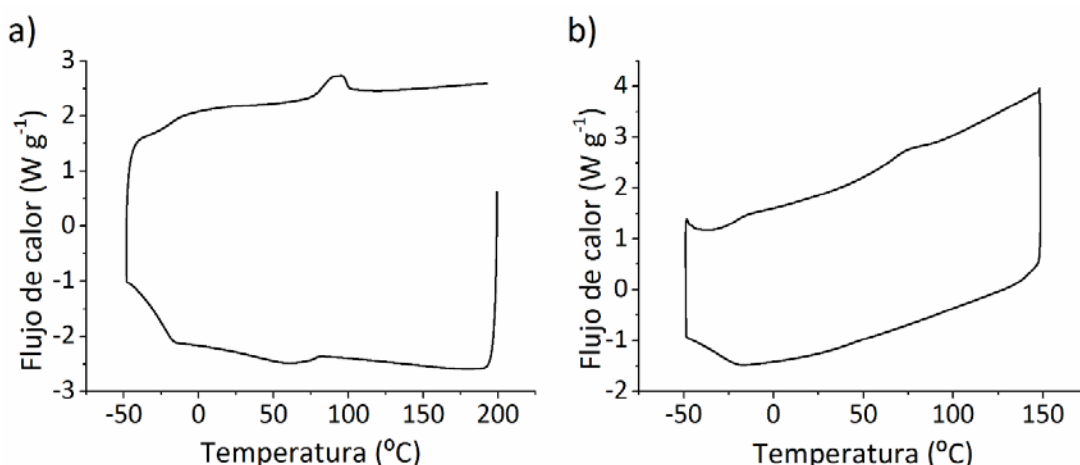
**Tabla 3.9.** Caracterización térmica de las redes supramoleculares preparadas.

Red	T <sub>5%</sub> (°C) <sup>[a]</sup>	Transiciones de fase <sup>[b]</sup>
<b>R(T1-A3Py) [1:3]</b>	270	g 33 Col <sub>h</sub> 54 (6.1) I
<b>R(T1-B1Py-B3Py) [1:1:2]</b>	247	g -26.5 Col <sub>h</sub> 91.2 (19.1) I
<b>R(T1-B3Py) [1:3]</b>	254	g -17.0 Col <sub>h</sub> 99 (6.5) I
<b>R(T2-B3Py) [1:3]</b>	248	g -20.8 Col <sub>h</sub> 58.9 (5.8) I

[a] Temperatura a la que se produce una pérdida de peso del 5% del inicial. [b] g= vidrio; M= mesofase, I = líquido isotrópico. Al tratarse de picos anchos se da el máximo en lugar del onset. Temperaturas expresadas en °C y entalpías de transición, entre paréntesis, en J g<sup>-1</sup>.

Como indican los valores de T<sub>5%</sub> (en torno a 250 °C en todos los casos) y la alta reproducibilidad de los barridos de DSC, las redes preparadas son térmicamente estables en un amplio intervalo de temperaturas.

Los estudios por DSC muestran que todas las redes presentan una mesofase a temperatura ambiente o muy próxima a la ambiente (**figura 3.55**). Un aumento de la temperatura provoca la isotropización de la red, que tiene lugar a temperaturas marcadamente inferiores en el caso de las redes que incluyen más regiones rígidas en su estructura química, **R(T1-A3Py)** y **R(T2-B3Py)**. Durante los barridos de enfriamiento se observa, además de la recuperación de la mesofase, una transición vítrea a temperaturas ligeramente por encima de la ambiente en el caso de **R(T1-A3Py)** y muy inferiores a esta en las redes derivadas de las unidades promesógenas **B1Py** y **B3Py**. La fase vítrea mantiene el orden mesomorfo, como se demuestra por difracción de rayos X en el caso de la red **R(T1-A3Py)**.



**Figura 3.55.** Termogramas de DSC del tercer ciclo de enfriamiento-calentamiento de las redes: a) R(T1-B3Py), y b) R(T2-B3Py) realizados a  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

El estudio de las redes poliméricas en el microscopio con luz polarizada revela que, a pesar de haber curado las mezclas entre dos vidrios tratados SAM-C18, no se observa la presencia de monodominios o dominios homeótropos, orientados perpendicularmente a la superficie del sustrato. Esto puede deberse al espesor de la muestra ( $\sim 10\ \mu\text{m}$ ) ya que el efecto orientador de la superficie de vidrio tratado no se transmite hasta las zonas más internas de la muestra.

La caracterización por difracción de rayos X a temperatura ambiente de las películas preparadas ha arrojado los resultados que se resumen en la **tabla 3.10**.

**Tabla.3.10.** Resultados de DRX de las películas fotoentrecruzadas de  $10\ \mu\text{m}$  de espesor.

Red	Mesofase	$d_{\text{obs.}}$	(hkl)	$d_{\text{calc.}}^{[a]}$	Parámetros estructurales <sup>[a]</sup>
R(T1-A3Py)	$\text{Col}_h$	52.0	100	52.0	$a = 60.0$
R(T1-B3Py)	$\text{Col}_h$	46.2	100	45.9	$a = 53.0$
		17.2	210	17.3	$h = 3.4$
R(T2-B3Py)	$\text{Col}_h$	32.9	100	32.9	$a = 38.0$
		19.0	110	19.0	$h = 3.5$
		16.5	200	16.5	

[a] Distancias en  $\text{Å}$ .

Como se puede observar en la **tabla 3.10** y en la **figura 3.56**, estas redes conservan el orden cristal líquido presente en los complejos supramoleculares precursores, definido por su patrón de difracción. La introducción del reticulante y la formación de la red provoca una ligera variación en los parámetros de celdilla en la malla columnar hexagonal. En el caso de la red R(T1-A3Py), el proceso de reticulación provoca además cierta pérdida del orden de largo alcance dentro del

empaquetamiento, que se manifiesta por la desaparición de varios máximos de difracción, únicamente conservando la reflexión (100). La red **R(T1-B3Py)** presenta dos máximos de difracción, a bajo ángulo, en relación 1:1/ $\sqrt{7}$  correspondientes a las reflexiones (100) y (210), lo que permite concluir que se ha conservado el empaquetamiento bidimensional hexagonal. La red **R(T2-B3Py)** muestra las tres primeras reflexiones características de una red hexagonal en la zona de bajo ángulo con un parámetro  $a = 38.0 \text{ \AA}$ .

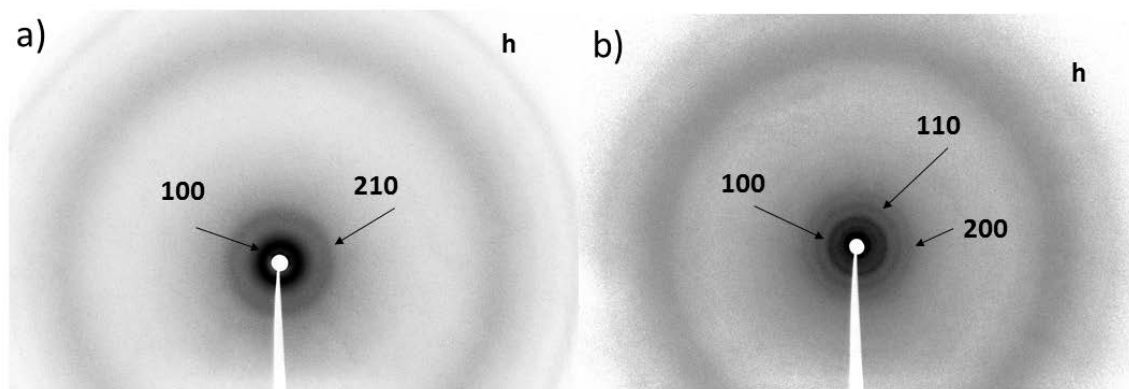


Figura 3.56. Difractogramas de rayos X de las redes: a) **R(T1-B3Py)**, y b) **R(T2-B3Py)**.

En todas las redes preparadas se observa una disminución del parámetro  $a$  de la malla hexagonal respecto al material no entrecruzado, lo que puede estar relacionado con el proceso de curado de estos materiales, tal y como se ha demostrado en algunos estudios sobre el entrecruzamiento de cristales líquidos esmécticos<sup>38,92</sup>.

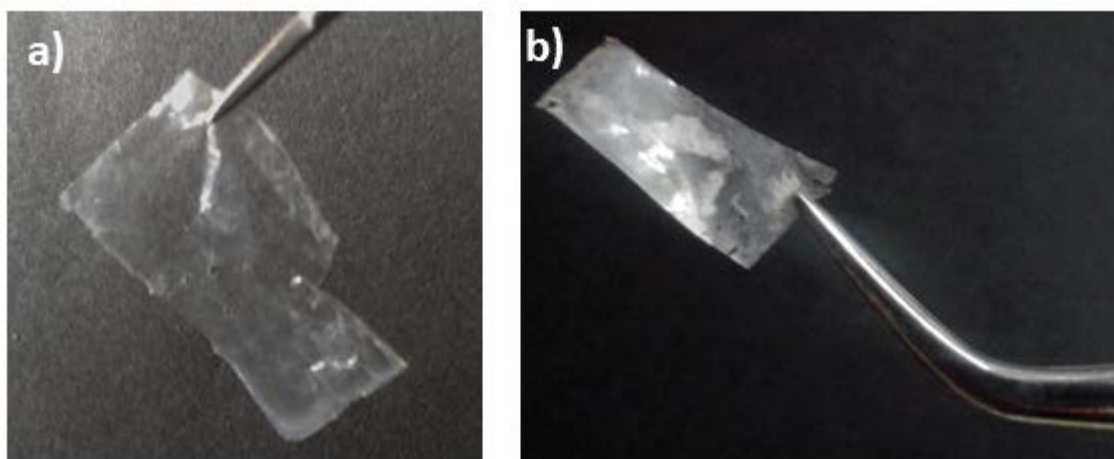
### 3.3.4 Formación y estudio de membranas nanoporosas cristal líquido por eliminación de las moléculas plantilla.

Una vez caracterizadas las redes supramoleculares cristal líquido y tras haber comprobado su estabilidad frente a determinados disolventes, temperatura, etc., se eligieron las redes **R(T1-B3Py)** y **R(T2-B3Py)** para continuar con los estudios ya que son química y térmicamente más estables que las redes que incluyen **A3Py** y **B1Py** como unidades promesógenas.



### 3.3.4.1 Procedimiento general

Como se ha explicado en los objetivos de este capítulo, se pretende que la eliminación de las moléculas plantilla multivalentes que conforman la parte central del sistema supramolecular reticulado de lugar a la formación de poros o canales en la película polimérica.



**Figura 3.57.** Fotografías de las membranas: a) **M(T1-B3Py)**, y b) **M(T2-B3Py)**.

Dado el carácter ácido de las moléculas plantilla, la eliminación de la misma se realiza en disoluciones básicas de etanol/agua en un baño de ultrasonidos y a temperatura ambiente (**figura 3.57**), habiendo comprobado previamente que las distintas moléculas que conforman la red no se degradan con este tratamiento.

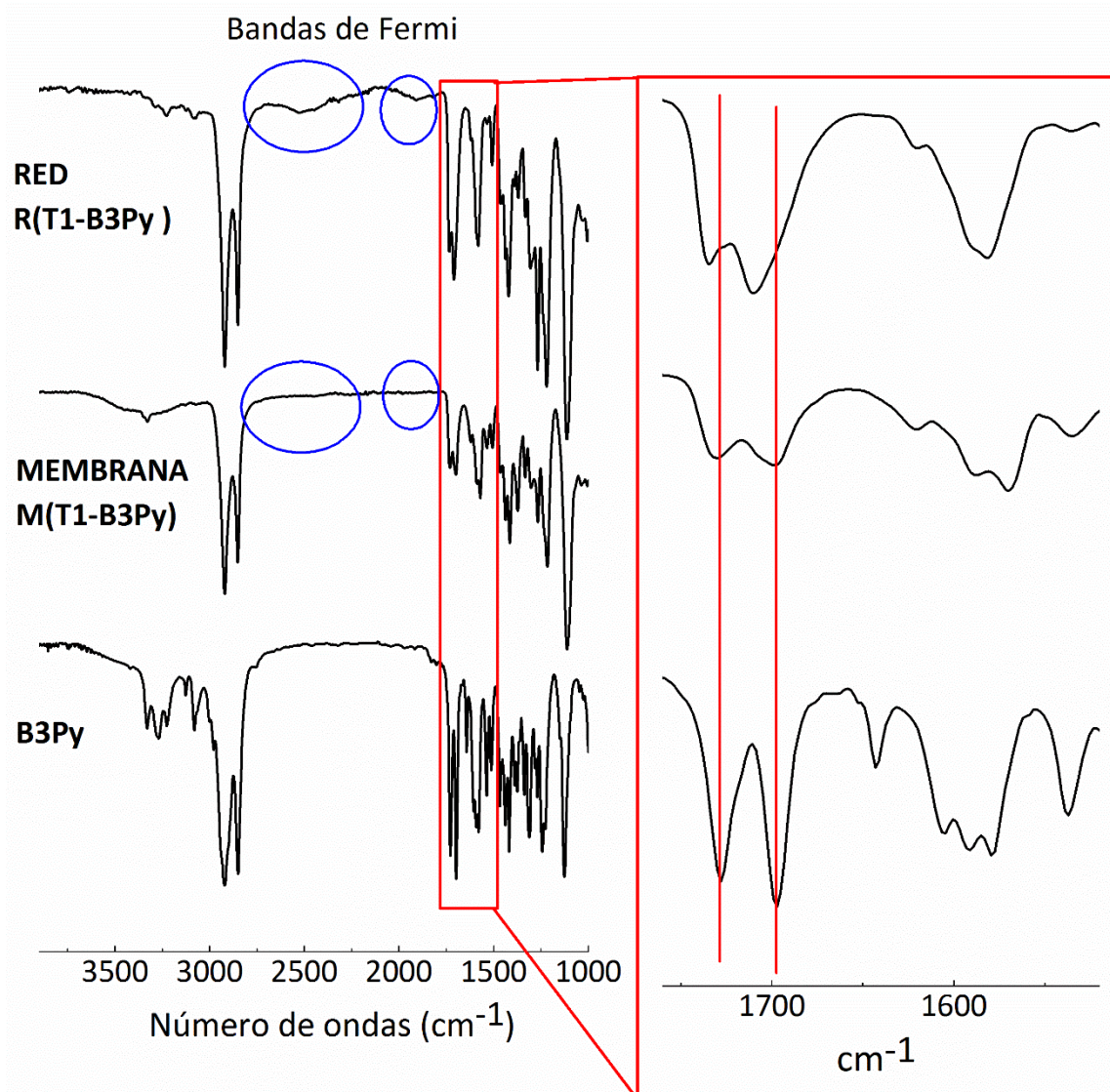
### 3.3.4.2 Caracterización química de las membranas

La eliminación de las moléculas plantilla de la red polimérica formada se comprueba mediante ATR-FT-IR por (**figura 3.58**):

- a) La desaparición de las bandas de Fermi asociadas a la formación de los puentes de hidrógeno en torno a  $1900$  y  $2500-2600\text{ cm}^{-1}$ .
- b) Las bandas en la zona de tensión de los grupos carbonilo y las que aparecen en torno a  $1600\text{ cm}^{-1}$  asociadas al anillo de piridina son similares a las que presenta la unidad promesógena **B3Py** aislada.

En la ampliación de la **figura 3.58** se pone de manifiesto que la intensidad relativa y forma de las bandas varía sustancialmente entre la red, la membrana y la unidad

promesógena aislada. Se propone que dicha variación formal se deriva del estado de agregación de la muestra a la hora de registrar el espectro de ATR-FT-IR. En el caso de la red y de la membrana se observan bandas más anchas ya que se encuentran en estado cristal líquido, mientras que la unidad promesógena **B3Py**, que se encuentra en estado cristalino, muestra bandas más estrechas.



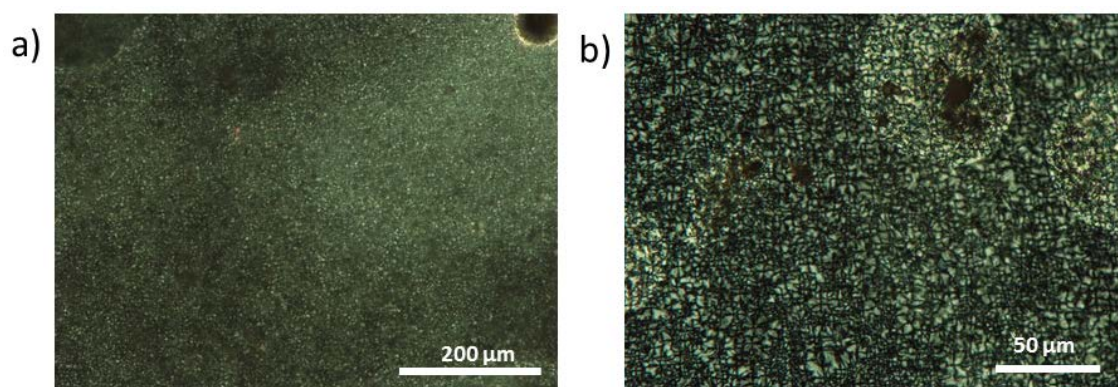
**Figura 3.58.** Espectros de ATR-FT-IR que confirman la eliminación de la molécula plantilla y la recuperación de las bandas de **B3Py** en la membrana **M(T1- B3Py)**.

Otra técnica descrita en la bibliografía<sup>93</sup>, utilizada para calcular el porcentaje de molécula plantilla eliminada es la <sup>13</sup>C RMN-CPMAS. En este caso, se observan aproximadamente las mismas señales que en la red precursora. Sin embargo, se observan variaciones en las intensidades relativas de algunas señales asignadas a la molécula plantilla. No obstante, dada la naturaleza de los carbonos involucrados,

la anchura de las señales y el solapamiento de estas con otras señales de carbonos aromáticos, se concluye que, aunque da una indicación cualitativa, la  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS no se puede usar como una técnica cuantitativa en nuestro caso.

### 3.3.4.3 Caracterización térmica de la membranas

Cuando se observan en el microscopio óptico con luz polarizada, las membranas mantienen la textura de cristal líquido (**figura 3.59**).



**Figura 3.59.** Microfotografías de las mesofases a temperatura ambiente de las membranas: a) **M(T1-B3Py)**, y b) **M(T2-B3Py)** preparadas por eliminación de la molécula plantilla.

El análisis termogravimétrico confirma que la estabilidad térmica de las redes se mantiene hasta por encima de 250 °C tras eliminar la molécula plantilla, mientras que el carácter cristal líquido de las membranas se comprueba por estudios de DSC (**tabla 3.11**).

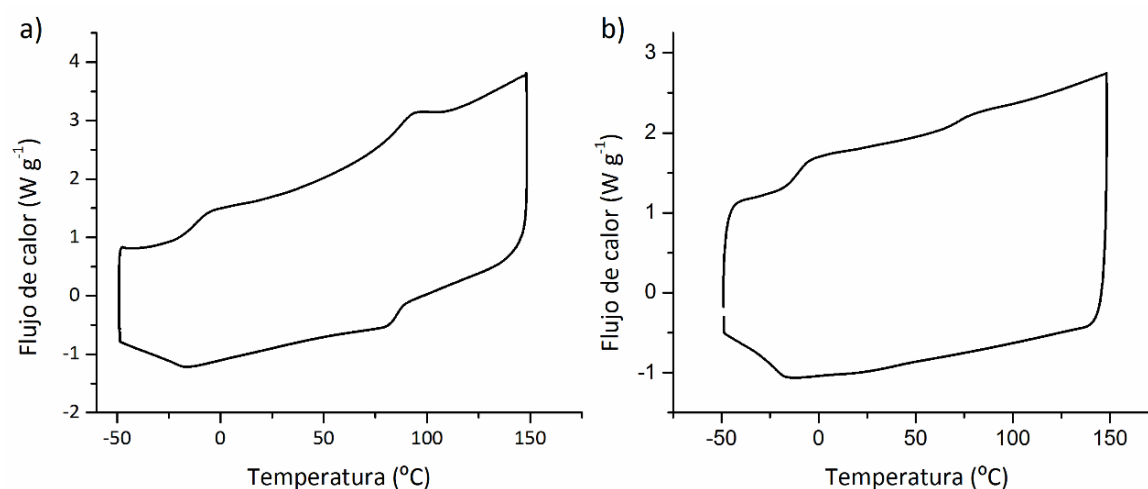
**Tabla 3.11.** Caracterización térmica de las membranas preparadas.

MEMBRANA	T <sub>5%</sub>	Transiciones de fase <sup>[a]</sup>
<b>M(T1-B3Py)</b>	253	g -12.8 Col <sub>h</sub> 77.5 (14.0) I
<b>M(T2-B3Py)</b>	256	g -9.2 Col <sub>h</sub> 81.5 (2.2) I

Temperaturas en °C . [a] Barridos a 20 °C min<sup>-1</sup>. Entalpía de la transición, entre paréntesis, en J g<sup>-1</sup>.

Las membranas se encuentran en estado mesomorfo a temperatura ambiente. Al calentar se observa una transición a fase isotrópica a temperaturas muy similares en ambos casos, y que es ligeramente inferior a la observada para la red polimérica precursora en el caso de **M(T1-B3Py)** y ligeramente superior en el caso de **M(T2-B3Py)**. La similitud en las temperaturas de transición a isotrópico de las dos

membranas es esperable ya, que tras la eliminación de la molécula plantilla, la composición química de ambas membranas es la misma, por lo que ya no existen más zonas aromáticas como sucedía en la red **R(T2-B3Py)** y que muestran una mayor tendencia a cristalizar. Ambas membranas muestran una transición vítrea en torno a los  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (**figura 3.60**).



**Figura 3.60.** Termogramas de DSC del tercer ciclo de calentamiento-enfriamiento de las membranas: a) **M(T1-B3Py)**, y b) **M(T2-B3Py)**. Velocidad de barrido  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

#### 3.3.4.4 Caracterización estructural de las membranas

Las membranas derivadas de **T1** y **T2** con **B3Py** se han estudiado por medio de difracción de rayos X a temperatura ambiente (**tabla 3.12**).

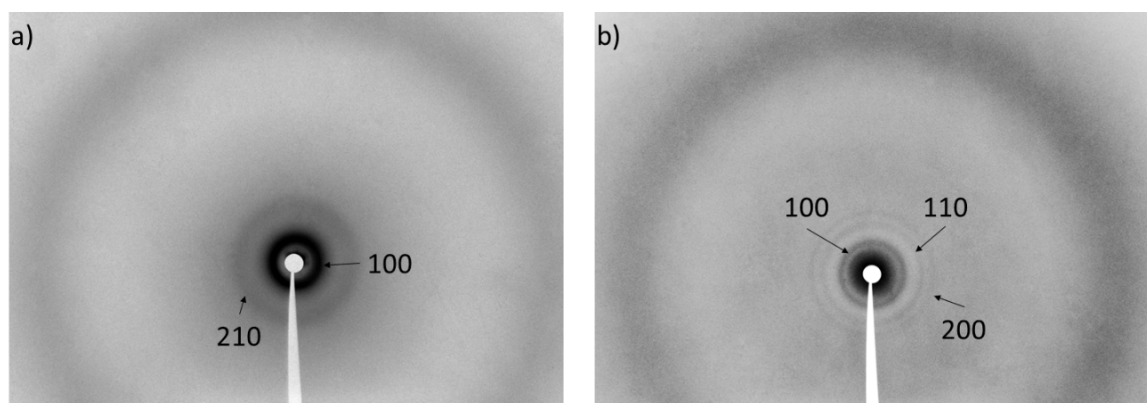
**Tabla 3.12.** Resultados de DRX de las membranas preparadas.

MEMBRANA	Mesofase	$d_{\text{obs}}$ <sup>[a][b]</sup>	(hkl)	$d_{\text{calc}}$ <sup>[b]</sup>	Parámetros estructurales <sup>[b]</sup>
<b>M(T1-B3Py)</b>	$\text{Col}_h$	49.3	100	49.3	$a = 56.9$
		18.5	210	18.6	
		32.9	100	33.5	
<b>M(T2-B3Py)</b>	$\text{Col}_h$	20.0	110	19.3	$a = 38.7$
		16.7	200	16.7	

[a] Todos los difractogramas han sido tomados a temperatura ambiente. [b] Distancias en Å.

En la zona de altos ángulos se observa el halo difuso a  $4.4\text{ \AA}$ , pero se pierde el segundo halo, lo que puede estar relacionado con un estado de mayor desorden del apilamiento dentro de las columnas, como consecuencia de la eliminación del núcleo central del complejo, causante del apilamiento a distancia constante (**figura 3.61**). A bajo ángulo, los difractogramas son muy similares a los de las redes precursoras. Este último resultado es muy relevante ya que pone de relieve que el

orden no se ve afectado por la eliminación de la molécula plantilla. Por ello es de esperar que se genere un espacio vacío donde esta se encontraba y, por tanto, un poro de tamaño, forma y distribución en el espacio definidos por el empaquetamiento en la mesofase descrito en los apartados anteriores.



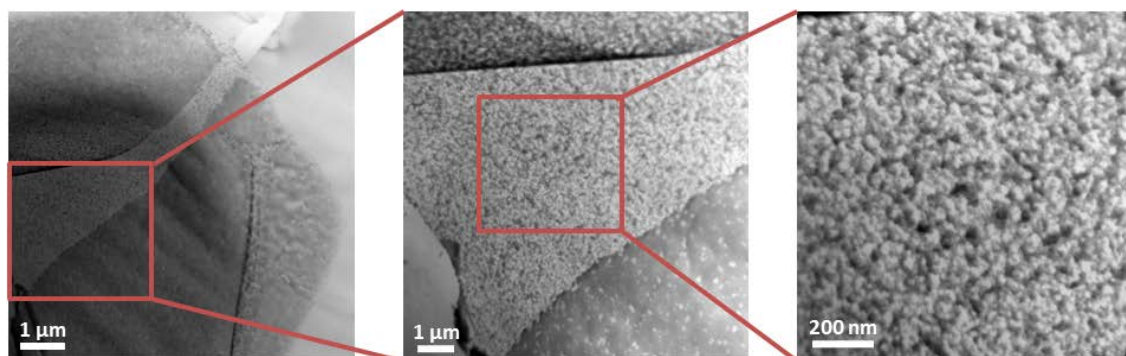
**Figura 3.61.** Difractogramas de rayos X de las membranas preparadas: a) **M(T1-B3Py)**, y b) **M(T2-B3Py)**.

En el caso de la membrana derivada de **T1** se observan dos máximos difusos a bajo ángulo en relación 1:1√7, que corresponden a las reflexiones (100) y (210) de un empaquetamiento hexagonal. En la membrana derivada de **T2** se observan tres máximos finos a bajo ángulo en relación 1:1√3:1√4, lo que concordaría con las reflexiones (100), (110) y (200) de una mesofase columnar hexagonal. El carácter difuso en **M(T1-B3Py)** a bajos ángulos indica que el orden se extiende a más corto alcance. Los parámetros estructurales obtenidos indican cierta descompresión estructural, observándose valores de  $a$  mayores, hasta en 4 Å en el caso de **M(T1-B3Py)**, respecto de los encontrados para las películas. Este efecto ya se ha observado en otras membranas cristal líquido y se atribuye a la ruptura de los enlaces de hidrógeno<sup>28</sup>. En el caso de la membrana **M(T2-B3Py)**, la presencia de una única molécula de **T2** por celdilla unidad, frente a dos en el caso de **T1** (**apartado 3.3.2.5**), se ve reflejada en un menor cambio en las dimensiones tras la ruptura de los enlaces de hidrógeno. En efecto, la existencia de un menor número de enlaces de hidrógeno por nodo, da lugar a una menor contracción molecular y, por tanto, a una menor expansión una vez que se elimina la molécula plantilla.

La caracterización morfológica de las membranas **M(T1-B3Py)** y **M(T2-B3Py)** se realizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para ello se embebió la membrana en una resina epoxi que posteriormente se curó a 60 °C. Finalmente, los bloques se cortaron con un ultramicrotomo en láminas de 50 μm de grosor a temperaturas muy inferiores a la  $T_g$  ( $T = -100$  °C) tanto de la membrana como de la resina donde está embebida. Las muestras resultantes se depositaron sobre rejillas



perforadas de carbono y se tiñeron con una disolución acuosa de óxido de rutenio. Algunas de las imágenes registradas se muestran en la **figura 3.62**.



**Figura 3.62.** Imágenes de TEM de la membrana **M(T1-B3Py)** embebida en una resina epoxi.

Las imágenes muestran que se trata de muestras rugosas y porosas en las que el detalle de los poros es muy pequeño. A simple vista, no se observa un orden periódico que indique un orden global del material. La resolución del microscopio y la naturaleza del material a estudio no han permitido extraer más conclusiones sobre la morfología de estas membranas o de los poros generados en ellas. En cualquier caso el orden presente en estos materiales ha quedado demostrado sin ninguna ambigüedad por los estudios de difracción de rayos X.

#### 3.3.4.5 Capacidad de adsorción de determinados analitos

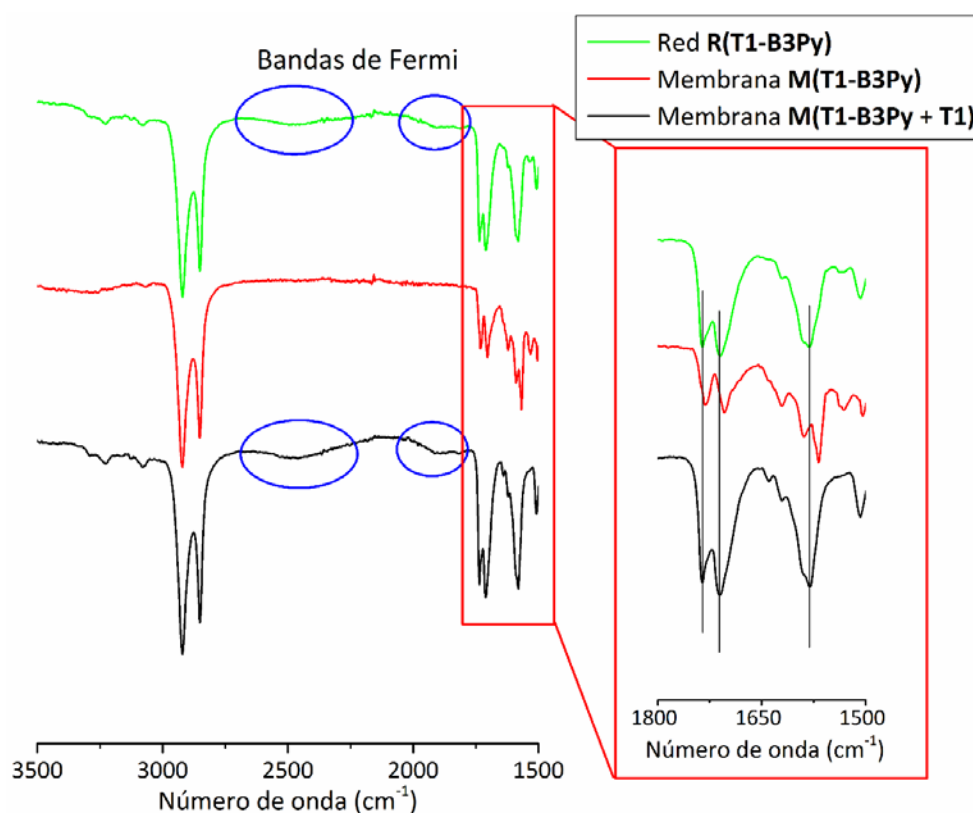
Uno de los principales campos de aplicación de las membranas nanoporosas funcionales es la adsorción y posterior desorción o liberación controlada de una determinada especie química. Esta característica puede ser utilizada tanto en la industria, para separar determinados analitos selectivamente de una mezcla, en sensores o en aplicaciones biomédicas.

Con el fin de evaluar la capacidad de las membranas preparadas para adsorber selectivamente determinadas moléculas y liberarlas posteriormente, se han elegido una serie de colorantes de diferente naturaleza química. Esto permite evaluar el proceso de adsorción en función de los grupos funcionales y el tamaño de las moléculas utilizadas. Además, se han realizado también estos estudios con las mismas moléculas que actúan como plantilla en la formación de la red, para comprobar si es posible reincorporarlas a la membrana después de haber sido eliminadas.

En este aspecto, se ha comprobado que las membranas **M(T1-B3Py)** y **M(T2-B3Py)** son capaces de captar moléculas de **T1** y **T2**, respectivamente. El procedimiento seguido para la readsorción de **T1** y **T2** a las membranas de las que fueron eliminadas es el siguiente:

1. Inmersión de una masa conocida de membrana en una disolución de **T1** o **T2** en una mezcla de etanol/agua.
2. Agitación mecánica durante 24 horas.
3. Lavado y secado de las membranas.

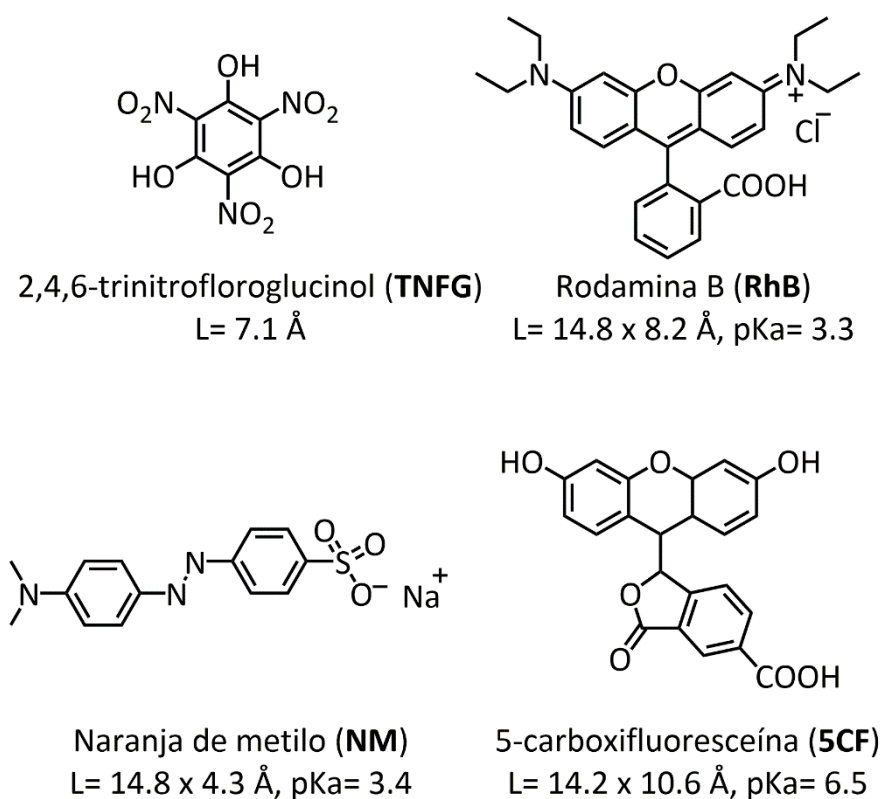
Tras esto, y dada la baja proporción de **T1** o **T2** en las membranas, no se puede determinar la cantidad de analito adsorbido por pesada directa. Por el contrario, en los espectros de ATR-FT-IR se observa la aparición de las bandas anchas asociadas a los enlaces de hidrógeno (bandas de Fermi) entre las unidades de piridina presentes en la membrana y las moléculas plantilla reintroducidas con máximos a 1900 y 2475  $\text{cm}^{-1}$  (figura 3.63). Además, se comprueba la reversión de determinadas bandas (ampliación figura 3.63) a la frecuencia mostrada en las redes.



**Figura 3.63.** Espectros de ATR-FT-IR de la red, membrana y membrana con **T1** re-adsorbido, de los derivados del sistema supramolecular **T1-B3Py** [1:3].

Con el fin de comprobar la versatilidad de las membranas, se han llevado a cabo hasta 3 ciclos de desorción + re-adsorción de las moléculas plantilla **T1** y **T2**, utilizando para ello las condiciones ya descritas. Tras estos tres ciclos se puede afirmar que la membrana es capaz de liberar y re-adsorber la molécula plantilla de forma totalmente reversible.

En cuanto a la adsorción de colorantes, se han realizado un serie de pruebas preliminares utilizando **2,4,6-trinitrofloroglucinol (TNFG)**, molécula ácida, de estructura similar a la de algunos explosivos como el TNT; **rodamina B (RhB)**, colorante zwitteriónico; **naranja de metilo (NM)**, colorante catiónico; y **5-carboxifluoresceína (5CF)**, colorante ácido y fluorescente (**figura 3.64**).

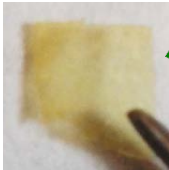
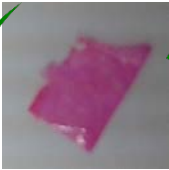
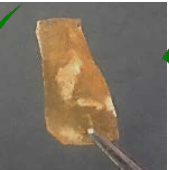
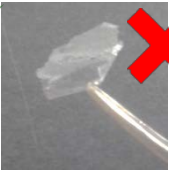


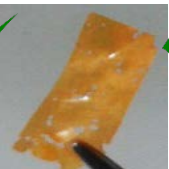



**Figura 3.64.** Colorantes utilizados en el estudio de adsorción sobre las membranas preparadas.

En primer lugar se ha llevado a cabo un “screening” de la capacidad de adsorción de las membranas de los distintos colorantes en tres disolventes: agua, etanol y acetona. De este primer estudio se concluye que las membranas son capaces de incorporar **TNFG**, **RhB** y **NM** a partir de disoluciones de concentración 50  $\mu\text{M}$  en cualquiera de los tres disolventes (**tabla 3.13**). Tras este primer estudio se puede descartar la **5CF**, a pesar de que “a priori” debería mostrar cierta afinidad química por la membrana debido a la presencia de ácidos carboxílicos capaces de interaccionar con los anillos de piridina.

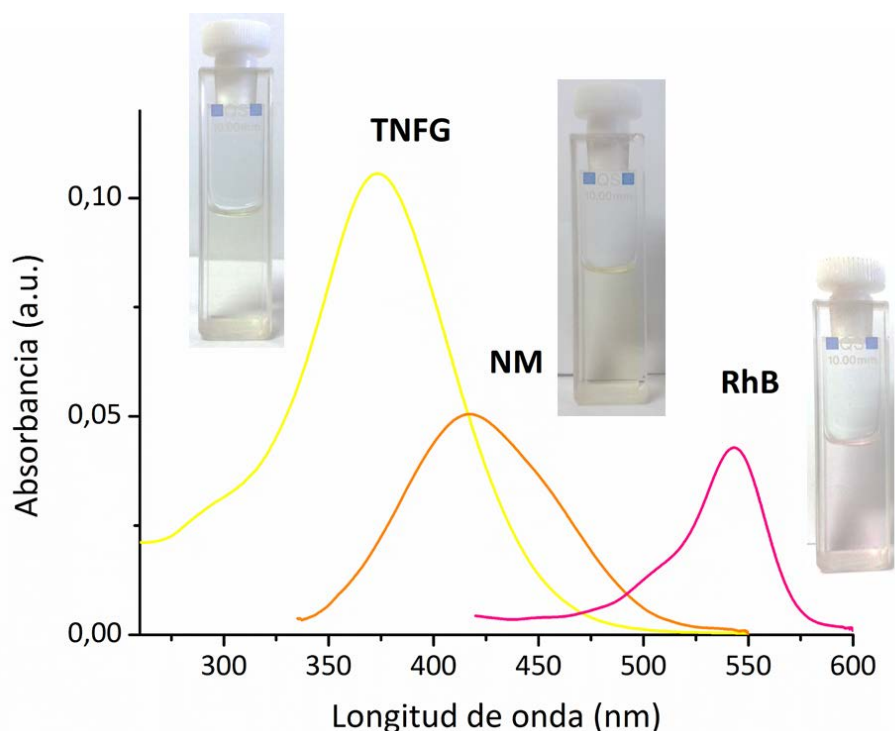


**Tabla 3.13.** Estudio de la adsorción de colorantes en las membranas preparadas. Fotografías correspondientes a los experimentos de adsorción a partir de disolución 50 mM en etanol.

		COLORANTES			
		TNFG	RhB	NM	5CF
MEMBRANAS	M(T1-B3Py)				
	M(T2-B3Py)				

Para cuantificar la adsorción de colorantes en las membranas se ha diseñado un experimento tipo que consta de las siguientes etapas:

1. Se introduce una membrana de masa conocida en un vial con 3 mL de una disolución de una concentración tal que su banda de absorción tenga una intensidad cercana a 1 (dentro del rango lineal de las rectas de calibrado para cada colorante). Para la realización de estos experimentos se ha utilizado etanol como disolvente, ya que disuelve todos los colorantes empleados y da lugar a un rango lineal de concentraciones más grande que en agua o acetona.
2. El vial se agita mecánicamente durante 24 horas.
3. Se lava la membrana por inmersión en agua y se seca sobre papel de filtro.
4. A continuación, se cuantifica la desorción de colorante ( $M_{\text{desor}}$ ) introduciendo la membrana en 2 mL de etanol y midiendo el aumento de la concentración del colorante en la disolución etanólica a lo largo de 5 horas, tras las cuales la cubeta se introduce en un baño de ultrasonidos durante 3 minutos y se vuelve a medir (**figura 3.65**).



**Figura 3.65.** Espectros de UV-Vis de las disoluciones resultantes de la desorción de colorantes de la membrana **M(T1-B3Py)**.

Los resultados obtenidos para la adsorción de los distintos colorantes se muestran en la **tabla 3.14**.

**Tabla 3.14.** Datos obtenidos para la adsorción de determinados colorantes.

Membrana	Colorante	$M_{\text{desor.}}$ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	$m_{\text{ads.}}$ ( $\mu\text{g}$ )	$m_{\text{memb.}}$ (mg)	$m_{\text{ads.}}/m_{\text{memb.}}$ ( $\mu\text{g}/\text{mg}$ )
<b>M(T1-B3Py)</b>	<b>TNFG</b> <sup>[a]</sup>	5.1	2.66	1.33	3.5
	<b>RhB</b> <sup>[b]</sup>	0.5	0.46	0.55	0.83
	<b>NM</b> <sup>[c]</sup>	1.4	0.93	0.69	1.35
<b>M(T2-B3Py)</b>	<b>TNFG</b> <sup>[a]</sup>	6.4	3.32	1.02	3.4
	<b>RhB</b> <sup>[b]</sup>	0.3	0.25	0.27	0.93
	<b>NM</b> <sup>[c]</sup>	1.2	0.78	0.27	2.92

[a] Recta de calibrado para **TNFG** a 390.5 nm:  $y = 0.0119 + 0.0173x$  ( $R^2 = 0.999$ ) (6 puntos). [b] Recta de calibrado para **RhB** a 552.4 nm:  $y = -0.0084 + 0.108x$  ( $R^2 = 0.999$ ) (8 puntos). [c] Recta de calibrado para **NM** a 417 nm:  $y = 0.013 + 0.026x$  ( $R^2 = 0.999$ ) (6 puntos).  $M_{\text{desor.}}$ : concentración de la disolución tras la desorción del colorante,  $m_{\text{ads.}}$ : masa de colorante adsorbida en la red,  $m_{\text{memb.}}$ : masa de membrana utilizada en el experimento,  $m_{\text{ads.}}/m_{\text{memb.}}$ : masa de colorante adsorbida en función de la masa de membrana utilizada.

Se observa que la molécula más pequeña, **TNFG**, da lugar a valores de adsorción mayores. Como era de esperar, las membranas muestran cierta discriminación en función del tamaño molecular. Así mismo, la comparación entre la adsorción de **RhB** y **NM** indica que la presencia de grupos carboxilo en la molécula no genera una mayor afinidad, sino que el tamaño molecular es el principal parámetro de discriminación. Además, con estructuras moleculares similares, **RhB** se adsorbe mientras que **5CF** no, lo que se podría explicar por una repulsión selectiva en función del pKa, ya que todos los colorantes evaluados presentan  $pK_a < 3$ , excepto **5CF** con  $pK_a = 6.5$ <sup>94,95</sup>. Este efecto repulsivo entre el soluto y la membrana se debe a interacciones electrostáticas no tan favorables entre las superficie del poro y la **5CF**. Así pues las membranas preparadas tienen la capacidad de discriminar, en primer lugar, en función del tamaño molecular y, en segundo lugar, en función del carácter más o menos ácido de las moléculas de soluto.

### 3.3.4.6 Formación de híbridos orgánico-inorgánicos en el interior de los poros

En los últimos años se ha demostrado que los materiales nanoporosos como redes metal-orgánicas<sup>96,97</sup>, cajas proteicas<sup>98</sup> o nanotubos de carbono<sup>99</sup> son buenas matrices para la formación de nanopartículas metálicas (MNPs) de tamaño y forma controlados. Los materiales que combinan las propiedades del cristal líquido y las de las nanopartículas han sido ya ampliamente estudiados<sup>100-102</sup>. Sin embargo, solo se ha encontrado un ejemplo previo descrito por Schenning y colaboradores en el que se utilizan materiales nanoporosos cristal líquido para la obtención de estos *nanocomposites*, siendo en ese caso mesofases esmécticas las utilizadas<sup>32</sup>. Así las cosas, y dado el carácter coordinante de los anillos de piridina presentes en el poro de las membranas poliméricas preparadas en nuestro trabajo, estos materiales presentan características prometedoras para la formación de MNPs con un tamaño y una forma controlados.

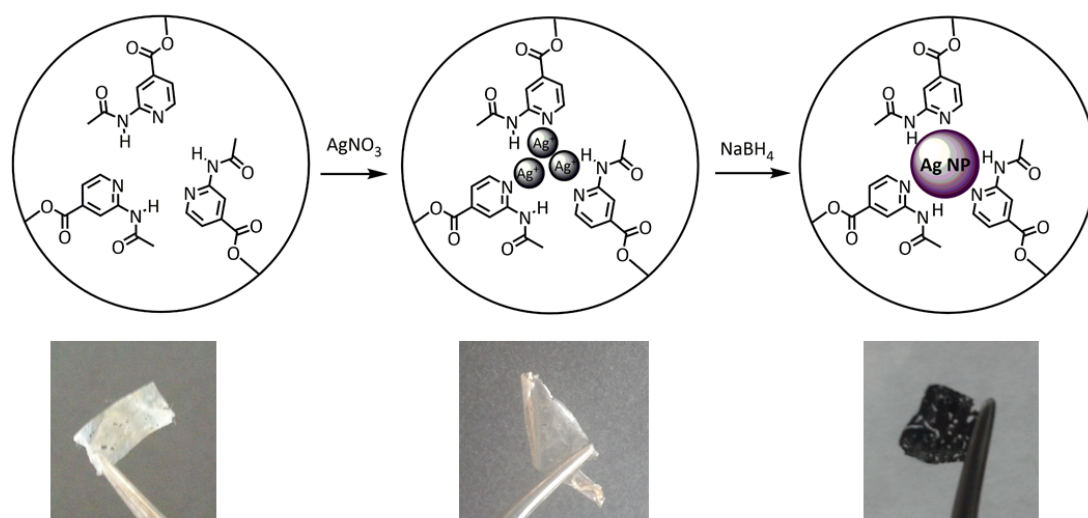
De todas las nanopartículas metálicas descritas en la bibliografía, las nanopartículas de plata (AgNPs) son las más utilizadas en la industria debido a sus propiedades bactericidas y catalíticas<sup>103,104</sup>. La forma más común de preparar AgNPs es mediante la reducción química de sales de  $Ag^+$  con reductores como borohidruro de sodio, citrato de sodio, ascorbato de sodio o hidrógeno. La formación de NPs se da en dos pasos, un primero de reducción y formación de  $Ag^0$ , y un segundo de nucleación en clústeres oligoméricos que pueden dar lugar a partículas coloidales de plata<sup>105</sup>. El tamaño de las NPs formadas depende

fundamentalmente del agente reductor y de los ligandos utilizados para estabilizar dichas nanopartículas. Los materiales nanocompuestos formados por NPs metálicas y polímeros han suscitado un gran interés en los últimos años debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas<sup>106</sup>.

Existen dos métodos clásicos para la preparación de *composites* MNPs-polímero:

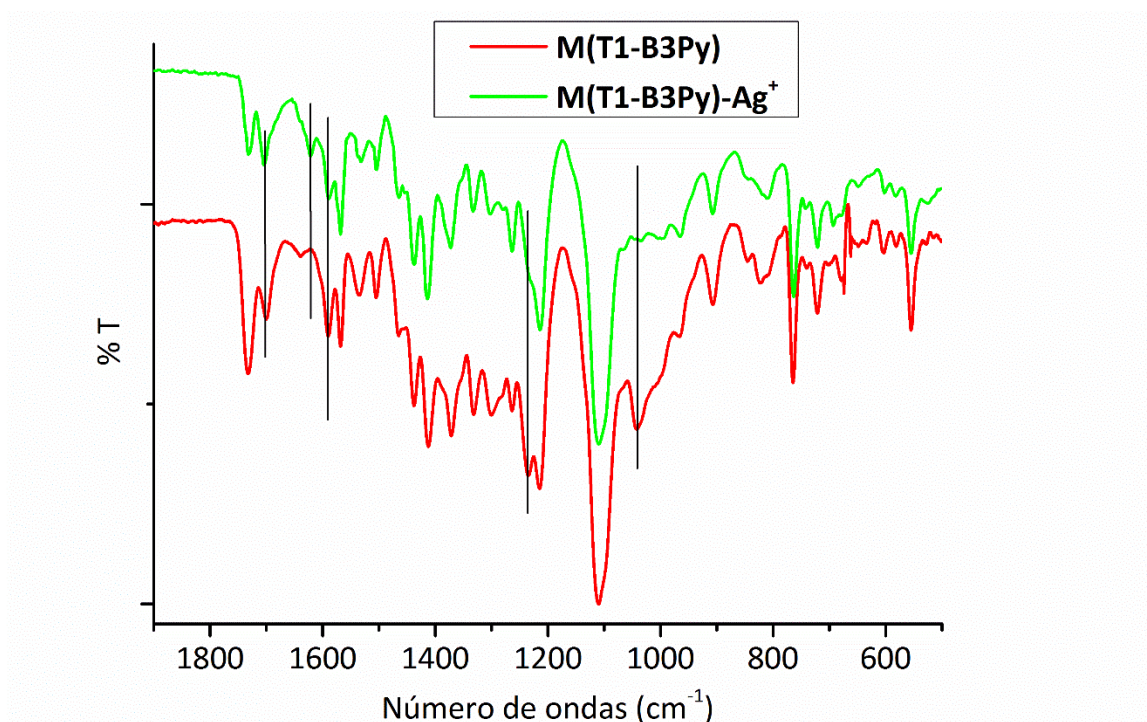
1. Por dispersión de nanopartículas en una matriz polimérica, lo que suele dar lugar a distribuciones de tamaño inhomogéneas.
2. Otro método consiste en la síntesis “in situ” de las NPs, lo que exige la disolución y posterior reducción de sales o complejos metálicos en el interior de la matriz polimérica.

Para la obtención de las membranas híbridas se va a seguir el procedimiento descrito por Schenning y que responde al segundo de los métodos expuestos. Según este procedimiento se aprovechará la conocida afinidad coordinante entre el anillo de piridina, reforzada además con el grupo acetamida, y los iones  $\text{Ag}^+$ . Para ello se han utilizado disoluciones de nitrato de plata tanto en un disolvente orgánico (acetato de etilo) en el que es poco soluble, pero que hincha la membrana, como en agua donde es muy soluble, pero en la que la membrana no se hincha. Así, tras agitación en ultrasonidos a temperatura ambiente durante cinco minutos y posterior agitación mecánica durante 24 horas se obtienen membranas con iones  $\text{Ag}^+$  coordinados, **M(T1-B3Py)- $\text{Ag}^+$**  y **M(T2-B3Py)- $\text{Ag}^+$** . El cambio de color del material de blanquecino a amarillento indica que efectivamente se ha producido la coordinación (**figura 3.66**).



**Figura 3.66.** Representación esquemática de la formación de los materiales nanocompuestos membrana CL-AgNP y fotografías de los materiales obtenidos a lo largo del proceso.

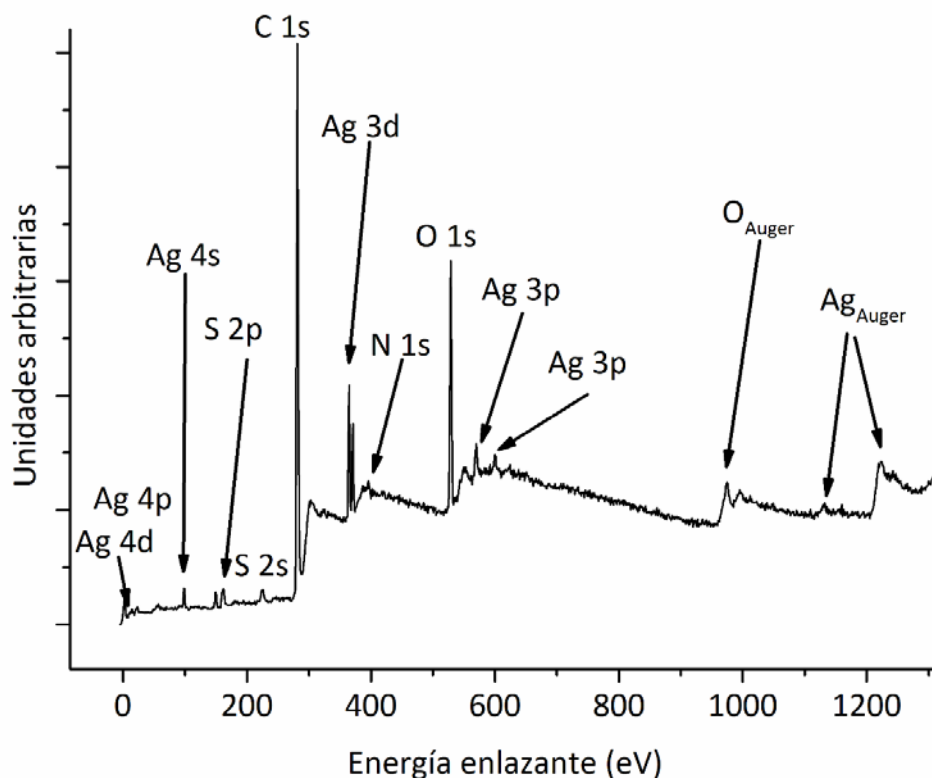
Tras lavar cuidadosamente estos materiales con agua, para eliminar los iones  $\text{Ag}^+$  adsorbidos sobre la superficie de las membranas, se analizaron las muestras por ATR-FT-IR. En los espectros obtenidos se observan ligeras variaciones respecto de las membranas de partida, siendo las más notables las encontradas en los picos característicos del anillo de piridina a 1622, 1568 y 1042  $\text{cm}^{-1}$  (figura 3.67). Este resultado está de acuerdo con la formación de complejos metal-orgánicos en fase sólida entre el N de los anillos de piridina y la plata (I)<sup>107</sup>. Dado que el N(py) actúa como dador de densidad electrónica a los iones  $\text{Ag}^+$ , la banda  $\nu(\text{C-N})$  se desplaza a menores frecuencias, de 1581  $\text{cm}^{-1}$  en la membrana **M(T1-B3Py)** a 1568  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de **M(T1-B3Py)-Ag<sup>+</sup>**. También se podría dar el caso de que los grupos carbonilo dieran lugar a interacciones coordinantes a través del oxígeno con átomos de plata<sup>108</sup>. En nuestro caso se observa un ligero desplazamiento de la banda  $\nu(\text{C=O})$  correspondiente a la amida unida al anillo de piridina, lo que viene a sugerir que efectivamente estos grupos también están coordinados a los iones  $\text{Ag}^+$ .



**Figura 3.67.** Espectro de ATR-FT-IR de la membrana **M(T1-B3Py)** y la misma membrana con iones  $\text{Ag}^+$  coordinados.

Los estudios de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) permiten obtener información acerca del estado de oxidación de los átomos superficiales de un material. Así, en primer lugar se ha realizado un barrido general de todas las energías de enlace en la muestra sin tratamiento previo, lo que confirma la

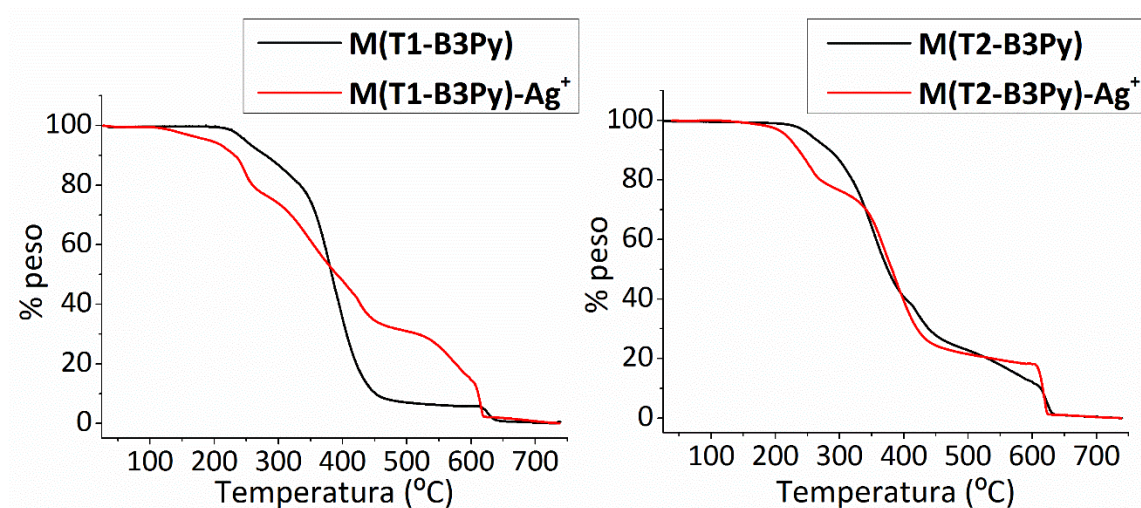
presencia de plata, así como de material orgánico compuesto por C, N, O y S (**figura 3.68**).



**Figura 3.68.** Espectro general de XPS de la superficie de la membrana con iones  $\text{Ag}^+$ : **M(T1-B3Py)-Ag<sup>+</sup>**.

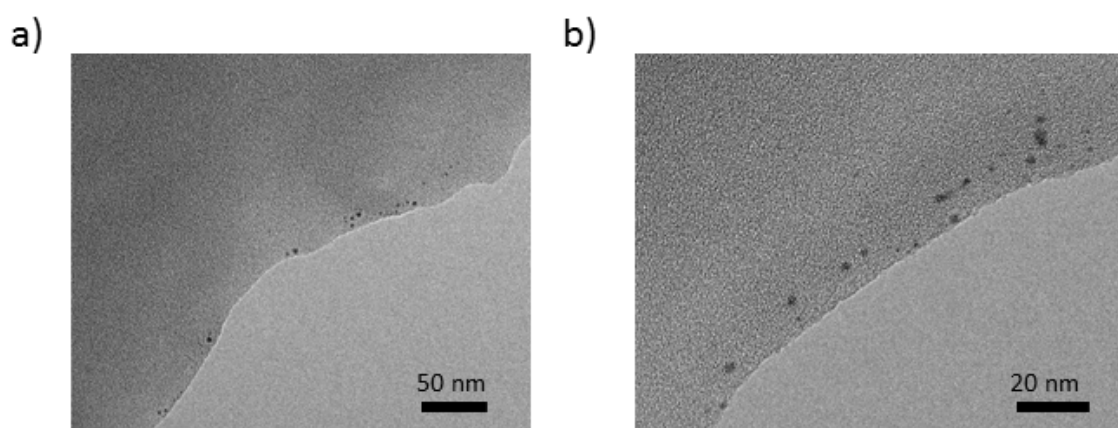
Una forma de conocer de una manera aproximada el contenido de plata en las membranas híbridas es mediante la técnica de TGA. La realización de un barrido hasta 600 °C bajo atmósfera de nitrógeno da lugar a un residuo, que generalmente se asocia con material inorgánico, ya que se supone la total descomposición y volatilización de la materia orgánica por debajo de esa temperatura. En este caso, curvas de TGA muestran una disminución de la pérdida de peso para las membranas coordinadas con iones  $\text{Ag}^+$  (**figura 3.69**). Si bien el origen de estos cambios se puede deber a diversos factores, la comparación del residuo a 600 °C permite afirmar que la membrana ha incorporado cierta cantidad de material inorgánico tras la inmersión en disoluciones de nitrato de plata. En el caso de **M(T1-B3Py)-Ag<sup>+</sup>** se observa un aumento del peso del residuo respecto de las membranas precursoras del 8.7 %, mientras que el aumento porcentual es del 6 % para **M(T2-B3Py)-Ag<sup>+</sup>**. Estos valores están de acuerdo con la formación de complejos en fase sólida entre una unidad promesógena **B3Py** y un ion  $\text{Ag}^+$ .





**Figura 3.69.** Comparación de las curvas de TGA de las membranas preparadas con las de las membranas híbridas coordinadas a sales de Ag<sup>+</sup>.

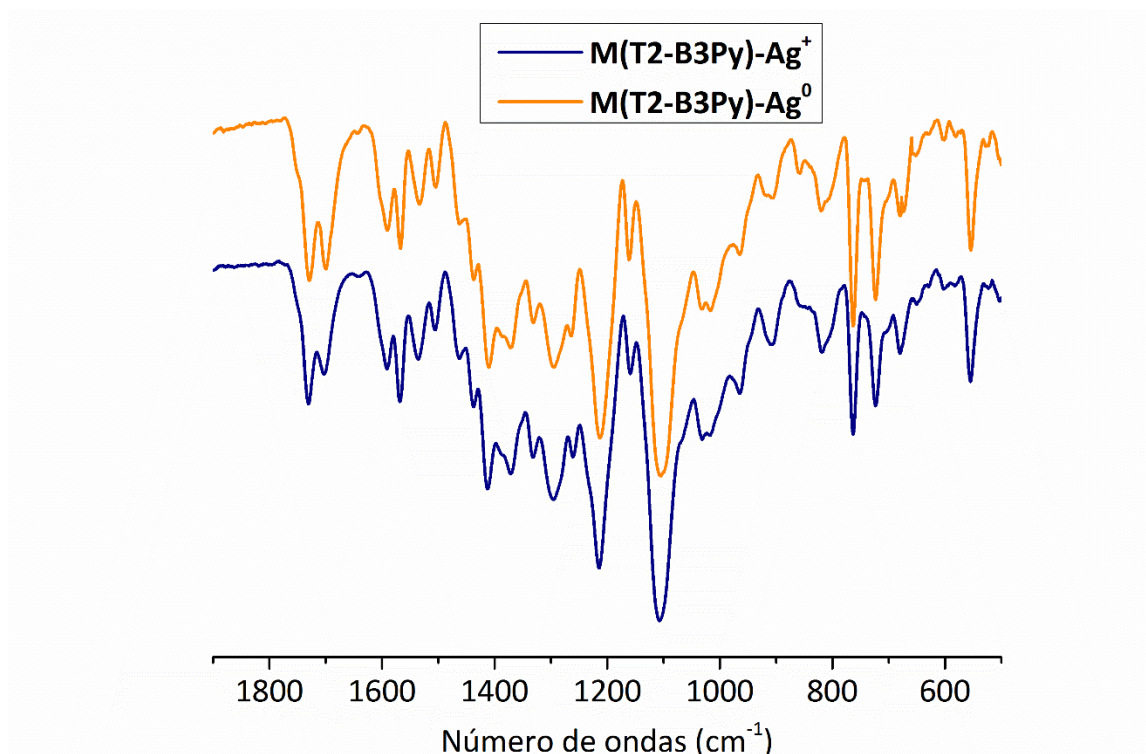
Siguiendo un procedimiento de preparación de muestra similar al descrito para las membranas en el apartado 3.3.4.2, se han preparado muestras de las membranas coordinadas a sales de plata para ser observadas con TEM. Dado el estado de oxidación de la plata y bajo el supuesto de que se encuentra formando complejos de coordinación con los anillos de piridina, no se esperaba observar contraste debido a AgNPs. Sin embargo, el tono amarillento de estas membranas es un indicio de que quizás cierta parte de las sales hayan podido sufrir procesos de reducción debido a la exposición a la luz u otros factores ambientales. Las imágenes de TEM (**figura 3.70**) muestran, efectivamente, la presencia de pequeñas dispersiones de AgNPs en zonas muy delimitadas del material, lo que permite suponer que las sales de plata se reducen a Ag<sup>0</sup> en condiciones ambientales, pero solo en la parte externa del material.



**Figura 3.70.** Imágenes de TEM de las membranas coordinadas a sales de Ag<sup>+</sup>: a) M(T1-B3Py)-Ag<sup>+</sup> y b) M(T2-B3Py)-Ag<sup>+</sup>.

Una vez caracterizada la membrana que contiene iones  $\text{Ag}^+$ , se lleva a cabo la reducción de estos mediante un tratamiento con una disolución acuosa de borohidruro de sodio<sup>109</sup>. Este tratamiento, cuya duración se limita a 15 minutos para evitar la reducción de ésteres y amidas presentes en la membrana, con agitación mecánica y bajo atmósfera de argón permite reducir los iones  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$ , favoreciendo a su vez la nucleación de la misma y la formación de nanopartículas en el interior del material. El proceso se sigue de forma visual, ya que la membrana pasa de ser ligeramente amarillenta a marrón oscura, con un ligero brillo metálico (ver figura 3.66).

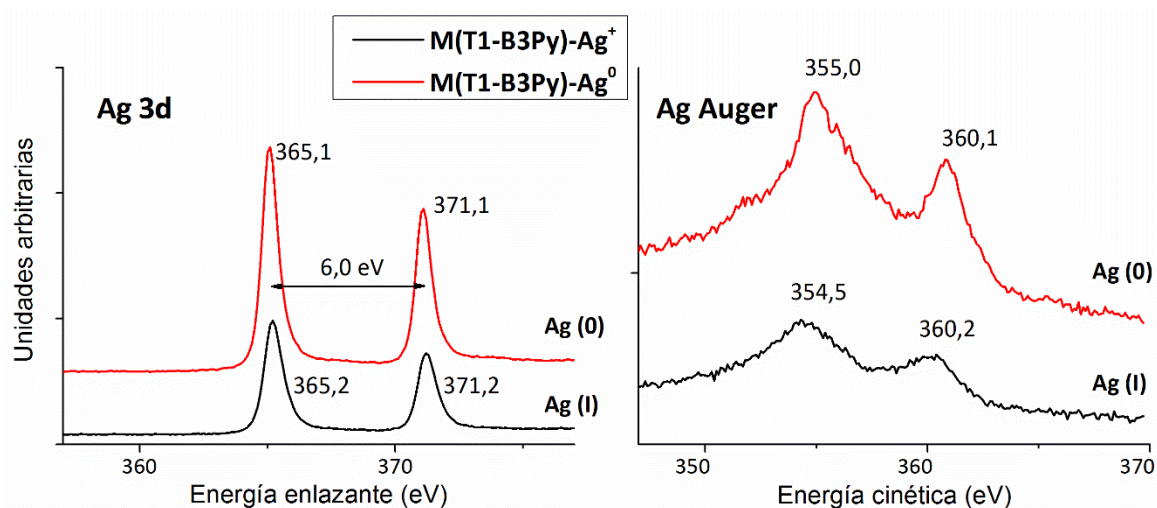
El estudio de espectroscopia infrarroja de estas membranas que contienen la plata metálica no muestra variaciones relevantes respecto a los espectros descritos para los precursores con  $\text{Ag}^+$  (figura 3.71). Este resultado, demuestra que la nucleación de partículas de  $\text{Ag}^0$  no conlleva una disociación de los enlaces de coordinación entre los átomos dadores de densidad electrónica y la plata, probablemente debido a que la interacción entre los anillos de piridina y las AgNPs produce la estabilización de las mismas. Así pues la membrana actúa como coraza (“shell”) protectora de la nanopartícula.



**Figura 3.71.** Espectros de ATR-FT-IR de la membrana híbrida orgánica-inorgánica  $\text{M}(\text{T2-B3Py})\text{-Ag}^+$  y de la misma membrana tras el proceso reductor  $\text{M}(\text{T2-B3Py})\text{-Ag}^0$ .



Para comprobar el estado de oxidación de la plata en las muestras se han llevado a cabo barridos de XPS de alta resolución de la zona donde aparecen las señales de los orbitales 3d (357-377 eV) y de la zona de las bandas MNN (Auger) debidas a esos electrones 3d (1117-1140 eV) de la plata (**figura 3.72**).



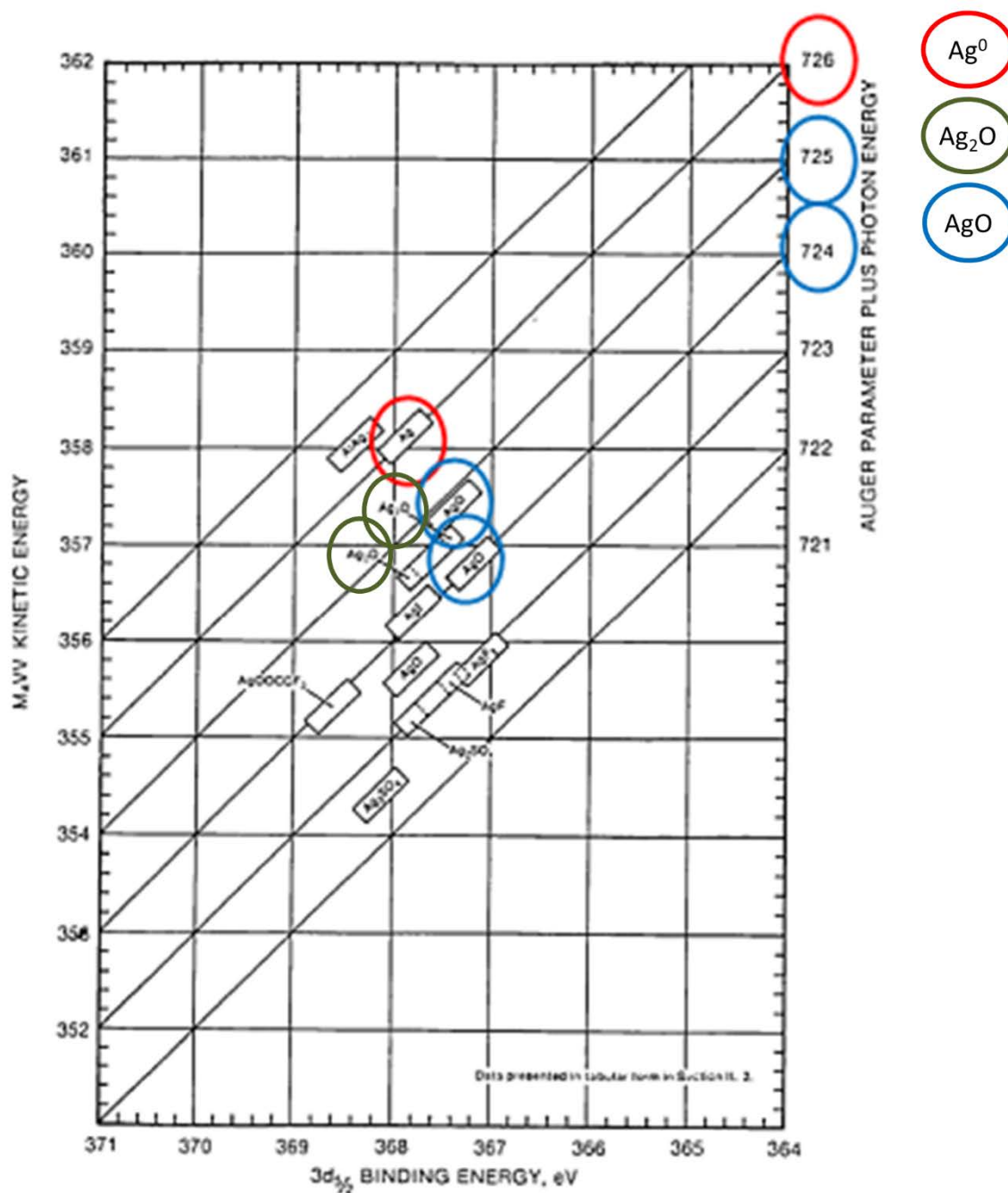
**Figura 3.72.** Barridos de XPS de alta resolución en la zona de las bandas 3d y Auger de la plata, para las membranas  $M(T1-B3Py)-Ag^+$  y  $M(T1-B3Py)-Ag^0$ .

Debido a la escasa sensibilidad de las bandas 3d al cambio de estado de oxidación, ha sido necesario relacionarlas con las bandas MNN a través del parámetro Auger, calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Parámetro Auger} &= E_k(\text{Ag Auger}) + E_e(\text{Ag } 3d) \\ &= E_k(\text{Ag Auger}) + [h\nu(\text{Al}) - E_k(\text{Ag } 3d)] \end{aligned}$$

donde  $E_k$  es la energía cinética de los electrones,  $E_e$  es la energía de enlace de los electrones 3d de la plata y  $h\nu$  es la energía del fotón de rayos X incidente (en este caso aluminio, 1486.7 eV).

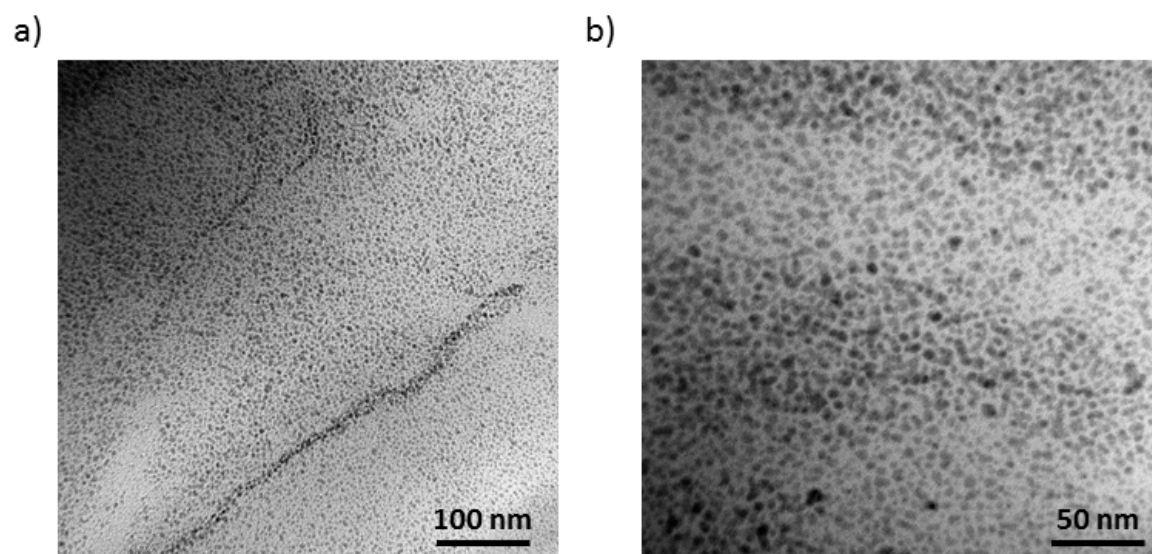
Este parámetro se encuentra tabulado para diferentes especies de plata, por lo que es posible asignar el estado de oxidación en función de su valor (**figura 3.73**).



**Figura 3.73.** Valores del parámetro Auger en función de la energía cinética y de enlace de los electrones 3d para diferentes especies de plata.

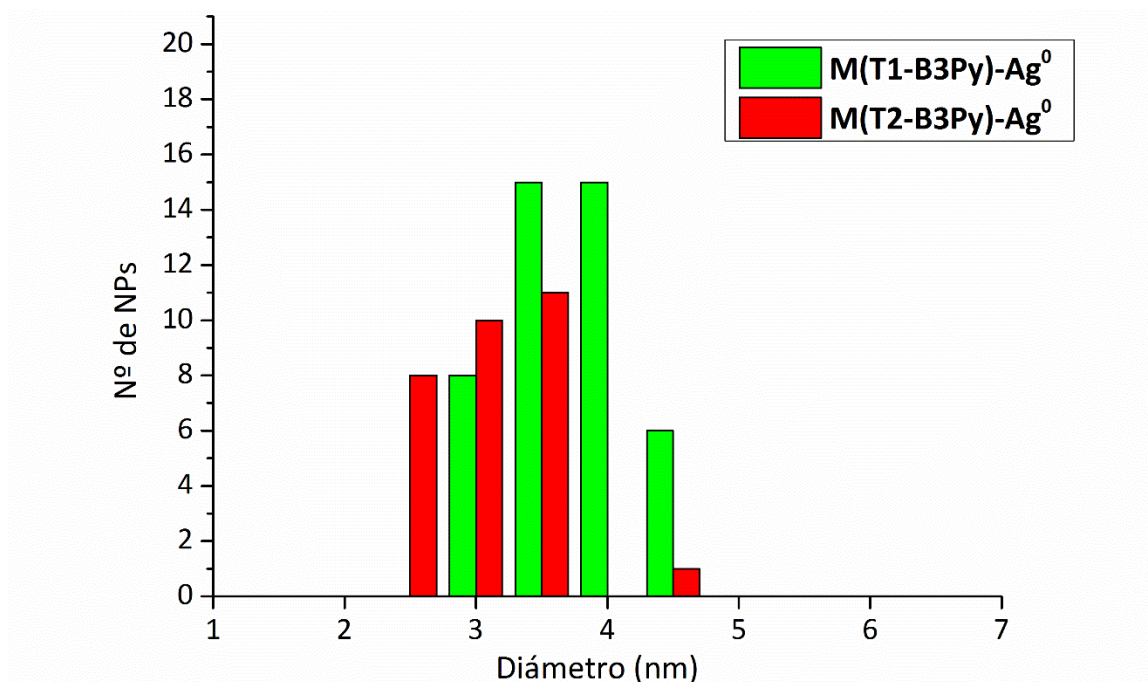
Así, en función de las energías de enlace y cinética, se obtiene un valor del parámetro Auger menor para especies más oxidadas: 725.2 y 725 eV para **M(T1-B3Py)-Ag<sup>+</sup>** y **M(T2-B3Py)-Ag<sup>+</sup>**, respectivamente; y un valor ligeramente superior para especies más reducidas: 726.1 eV en ambos casos para las membranas **M(T1-B3Py)-Ag<sup>0</sup>** y **M(T2-B3Py)-Ag<sup>0</sup>**.

Las imágenes de TEM de estas últimas membranas muestran un patrón diferente a las membranas precursoras con  $\text{Ag}^+$ . En este caso se observa como las AgNPs se distribuyen por toda la membrana y no solo en sus bordes (**figura 3.74**).



**Figura 3.74.** Imágenes de TEM de la membrana con AgNPs **M(T2-B3Py)-Ag<sup>0</sup>**.

Estas observaciones permiten concluir que el tratamiento reductor favorece la nucleación de pequeñas nanopartículas con una distribución de tamaños que indica una polidispersidad baja, y alguna NP aislada de mayor tamaño resultado de la coalescencia de varias más pequeñas. La realización de un estudio estadístico del tamaño de partícula muestra que en ambas membranas se generan NPs de tamaño muy similar, en torno a los 3.7 nm para **M(T1-B3Py)-Ag<sup>0</sup>** y 3.1 nm para **M(T2-B3Py)-Ag<sup>0</sup>** (**figura 3.75**). La desviación estándar del tamaño de partícula no varía en ambos casos, siendo de 0.43 nm, lo que da una idea de la reproducibilidad del proceso de reducción y nucleación de las AgNPs.



**Figura 3.75.** Distribución de tamaños de las AgNPs formadas en las membranas **M(T1-B3Py)** y **M(T2-B3Py)** de acuerdo con los estudios de TEM.

Cabe destacar que el tamaño de partícula encontrado es superior al esperado dado el tamaño de la molécula plantilla que da lugar a la membrana, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que, una vez reducida la plata, el proceso de nucleación hace que la membrana adopte un nuevo empaquetamiento algo más abierto que facilita la formación de nanopartículas. Esto es posible debido a la existencia de una red muy flexible que previsiblemente se deforma para ceder espacio a los clústeres de Ag<sup>0</sup>. Este resultado también está de acuerdo con el incremento de la malla hexagonal observado por RX tras la desorción de la molécula plantilla (**apartado 3.3.4.3**)

Dados los tamaños de partícula encontrados y considerando las nanopartículas observadas como totalmente esféricas, se puede calcular el número de átomos por NP según la fórmula<sup>110</sup>:

$$N = \frac{V_{esf} \cdot \rho \cdot N_A}{M_{Ag}} = \frac{\pi \cdot D^3 \cdot \rho \cdot N_A}{6 \cdot M_{Ag}}$$

donde  $N$  es el número de átomos de plata por AgNP,  $D$  es el diámetro medio de las AgNPs,  $\rho$  es la densidad de la plata en un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) ( $1.05 \cdot 10^{-20}$  g nm<sup>-3</sup>),  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  átomos mol<sup>-1</sup>) y  $M_{Ag}$  la masa atómica de la plata ( $108$  g mol<sup>-1</sup>). Los valores de  $N$  obtenidos para **M(T1-B3Py)-Ag<sup>0</sup>** y **M(T2-B3Py)-Ag<sup>0</sup>** son 1310 y 913, respectivamente. Según estos

valores de  $N$ , la proporción calculada de AgNPs por anillos piridínicos es de 1/1310 y 1/913 para **M(T1-B3Py)-Ag<sup>0</sup>** y **M(T2-B3Py)-Ag<sup>0</sup>**, respectivamente. Se puede concluir que la coordinación de los átomos de plata a los anillos piridínicos favorece el crecimiento controlado de las NPs, confinando éstas en espacios reducidos e impidiendo su coalescencia, lo que habría dado lugar a nanopartículas metálicas de mayor tamaño.

Cuando en el proceso de coordinación de la plata se utiliza una proporción Ag<sup>+</sup>/Py inferior a 1, se ha observado que se obtienen nanopartículas de menor tamaño. En el caso concreto de una relación Ag<sup>+</sup>/Py de 0.5, se obtienen AgNPs de  $2.0 \pm 0.3$  nm y  $2.9 \pm 0.3$  nm, para **M(T1-B3Py)-Ag<sup>0</sup>** y **M(T2-B3Py)-Ag<sup>0</sup>**, respectivamente. Utilizando la ecuación anterior, se obtiene una proporción de 708 y 854 anillos de piridina por AgNP. Estos resultados ponen de manifiesto que es posible dirigir el proceso de nucleación de las nanopartículas, controlando así el tamaño de estas, manteniendo una polidispersidad de tamaños relativamente baja.

#### 3.4 RESULTADOS MÁS RELEVANTES

De los resultados comentados en este capítulo consideramos los siguientes como los más relevantes del trabajo realizado:

1. La combinación de diferentes proporciones de unidades promesógenas, formadas por la unión de un anillo de piridina sustituido que actúa como sintón dador-aceptor de enlace de hidrógeno y un derivado de ácido gálico con tres cadenas alquílicas terminales, con una molécula plantilla central con tres ácidos carboxílicos da lugar a sistemas supramoleculares que presentan mesomorfismo columnar hexagonal.
2. Es posible obtener redes basadas en dichos sistemas supramoleculares mediante un proceso de fotopolimerización por la adición de un agente entrecruzante utilizando la química de tiol-enos. Las redes obtenidas conservan el mesomorfismo exhibido por los complejos supramoleculares precursores.
3. La eliminación de las moléculas plantilla, por tratamiento químico, da lugar a la formación de una membrana nanoporosa en la que se mantiene el orden inducido por el empaquetamiento cristal líquido presente en las redes poliméricas precursoras.
4. Estas membranas funcionales han mostrado la capacidad de discriminar entre distintos analitos en función de determinados parámetros físicos. Además, se han utilizado como material soporte para la preparación de nanopartículas de plata de dimensiones controladas.

### 3.5 PARTE EXPERIMENTAL

A continuación se describe la síntesis y caracterización de todos los compuestos descritos en el capítulo 3 para la preparación de las membranas nanoporosas basadas en redes de cristal líquido. Esta sección se divide en varias secuencias de síntesis:

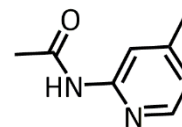
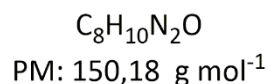
- Síntesis del sintón dador-aceptor de enlace por puente de hidrógeno (**37, 38**).
- Síntesis y caracterización de los precursores promesógenos basados en el ácido gálico con tres dobles enlaces terminales **A3, B3 (39-41)**.
- Síntesis y caracterización de los precursores promesógenos basados en el ácido con un doble enlace terminal **B1 (42-46)**.
- Síntesis y caracterización de las unidades promesógenas **A3Py, B1Py, B3Py (47-51)**.
- Síntesis y caracterización de las moléculas plantilla dadoras-aceptoras de enlace por puente de hidrógeno, **T2 (52, 53)**.
- Procedimiento general de preparación de los sistemas supramoleculares por enlace de hidrógeno.
- Procedimiento general de preparación de los sistemas reticulados.
- Procedimiento general de formación de las membranas por eliminación de la molécula plantilla.

Las técnicas instrumentales utilizadas en la caracterización de los compuestos arriba citados se recogen en el apéndice general de la memoria.

Todos los materiales y reactivos que aparecen a continuación han sido utilizados con la pureza suministrada por la casa comercial correspondiente. Solo en el caso de las moléculas entrecruzantes etanoditiol y 2,2'-(etilendioxi)dietanoditiol, se ha llevado a cabo un procedimiento para reducir a tólos las posibles impurezas con puentes disulfuro. Para ello se ha seguido un método descrito en la bibliografía en el que se utiliza  $\text{LiAlH}_4$ <sup>111,112</sup>.

### 3.5.1 Síntesis y caracterización del sintón dador-aceptor de enlace de hidrógeno (37, 38)<sup>59,113,114</sup>.

#### Síntesis y caracterización de N-(4-metil-2-piridil)acetamida (37, MePy).



Se disuelve 2-amino-4-picolina (6.6 g, 61 mmol) en 15.3 mL (161.7 mmol) de anhídrido acético y se calienta la disolución hasta 80 °C durante 30 min. Tras enfriar a temperatura ambiente, se neutraliza el ácido acético formado con una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> aq. (100 mL) en baño de hielo con agitación vigorosa. Posteriormente se extrae con diclorometano (3x35 mL). La fase orgánica se lava con disolución saturada NaCl y se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. Finalmente el disolvente se evapora a presión reducida para obtener un sólido blanco puro. Rto. 89% (8.01 g).

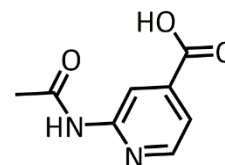
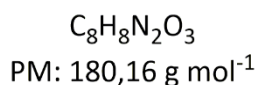
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.23 (s, 1H, OCN-H), 8.10 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, PyH), 8.06 (s, 1H, PyH), 6.85 (ddd, *J* = 5.2, 1.5, 0.6 Hz, 1H, PyH), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 221.66, 204.27, 169.05, 151.94, 150.19, 147.16, 120.97, 115.00, 24.76, 21.51.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3287, 3233, 3073, 2446, 1940, 1697, 1669, 1627, 1570.

P.f. 102 °C.

#### Síntesis y caracterización del ácido 2-acetamidoisonicotínico (38).





Se añaden 3 g de  $\text{KMnO}_4$  a 70 mL de agua y la suspensión resultante se calienta a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente, y mientras la temperatura aumenta hasta  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , se añade el compuesto **37** (2.5 g, 16.6 mmol) poco a poco. Una vez terminada la adición y cuando todo el  $\text{KMnO}_4$  se ha reducido (color pardo), se aumenta la temperatura hasta  $90\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantiene esa temperatura durante 4 h mientras se añaden otras 3 fracciones de 2.5 g de  $\text{KMnO}_4$ , esperando a que éste se reduzca completamente entre adiciones. La mezcla de reacción se mantiene a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante otras 2 h con agitación vigorosa. Tras enfriar y filtrar, se acidifican las aguas madres con HCl 6 M hasta pH 3.5 en baño de hielo. Tras evaporar parcialmente la disolución acuosa y enfriar se recoge el sólido blanco puro. Rto. 42 % (1.26 g).

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.69 (s, 1H, OCN-H), 8.55 (s, 1H, PyH), 8.46 (dd,  $J = 5.1, 0.8$  Hz, 1H, PyH), 7.49 (dd,  $J = 5.1, 1.5$  Hz, 1H, PyH), 2.11 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ).

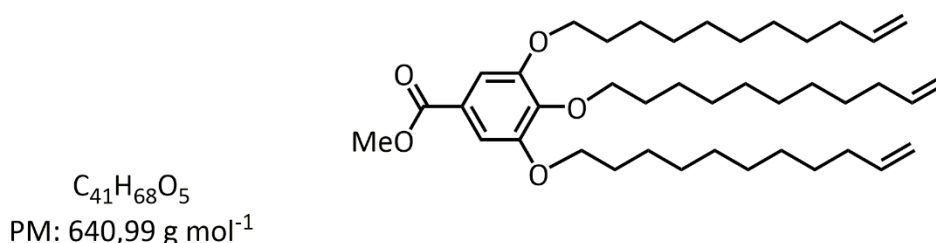
$^{13}\text{C RMN}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 169.59, 166.17, 153.02, 148.86, 140.07, 118.22, 112.63, 23.95.

IR  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3419, 3093, 2895, 2783, 1689, 1645, 1614, 1580.

P.f.  $280\text{ }^\circ\text{C}$  (desc.).

### 3.5.2 Síntesis y caracterización de los precursores promesógenos basados en el ácido gálico con tres dobles enlaces terminales A3 y B3 (39-41).

#### Síntesis y caracterización de 3,4,5-tris(10-undeceniloxi)benzoato de metilo (39)<sup>115</sup>.



Sobre una disolución de 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo (2.5 g, 13.6 mmol), 10-undecen-1-ol (8.1 g, 47.6 mmol) y  $\text{PPh}_3$  (13.3 g, 50.9 mmol) en THF seco (30 mL) en baño de hielo y atmósfera de argón, se añade gota a gota una disolución

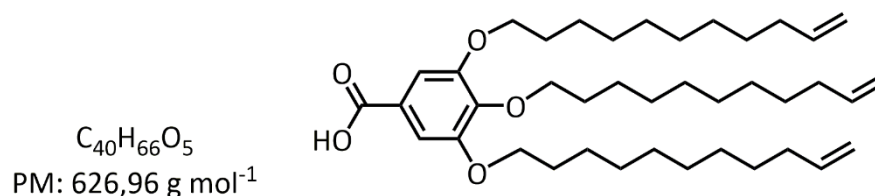
de DIAD (13.2 g, 65.2 mmol) en 40 mL de THF seco durante una hora. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 24 horas, tras las cuales se añaden 100 mL de agua. Tras evaporar el THF en rotavapor, el residuo acuoso se extrae con éter (3x100 mL). La fracción orgánica se lava con una disolución acuosa de KOH 3 M (50 mL), agua (80 mL), se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evapora parcialmente. Tras enfriar se filtra el óxido de trifenilfosfina que ha precipitado. El residuo se purifica por cromatografía en columna a través de gel de sílice eluyendo primero con hexano puro e introduciendo acetato de etilo hasta proporción hexano/acetato de etilo (20:1). El producto se obtiene como un aceite incoloro. Rto. 69 % (6.02 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.25 (s, 2H, ArH), 5.81 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 3H, Csp<sup>2</sup>-H), 5.07–4.87 (m, 6H, C=CH<sub>2</sub>), 4.01 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.04 (m, 6H, Csp<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.87–1.68 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.53–1.20 (m, 36H, alCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 167.09, 152.94, 139.35, 124.79, 114.27, 108.09, 73.61, 69.28, 52.27, 33.97, 30.46, 29.80, 29.71, 29.69, 29.60, 29.51, 29.44, 29.35, 29.30, 29.12, 29.09, 26.21.

IR  $\tilde{\nu}$  (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3075, 2926, 2853, 1718, 1651, 1637, 1588.

#### **Síntesis y caracterización del ácido 3,4,5-tris(10-undeceniloxi)benzoico (40).**



Una suspensión de **39** (3.30 g, 5.14 mmol) en una mezcla de agua/metanol (3:1) se saponifica con KOH (2.02 g) a reflujo durante 7 h. Tras enfriar, se neutraliza con HCl (1 M) en baño de hielo y se recoge el producto puro por filtración como un sólido blanco. Rto. 86 % (2.78 g).

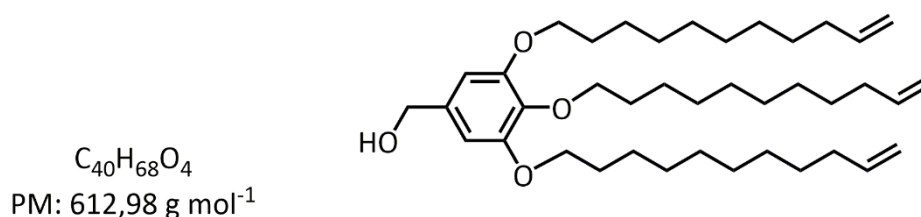
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.32 (s, 2H, ArH), 6.02–5.67 (m, 3H, Csp<sup>2</sup>-H), 5.10–4.81 (m, 6H, C=CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.13–1.97 (m, 6H, Csp<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.93–1.66 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.58–1.19 (m, 36H, alCH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$  RMN (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 172.01, 152.97, 143.26, 139.33, 123.79, 114.27, 108.67, 73.67, 69.30, 33.98, 33.96, 30.47, 29.80, 29.71, 29.68, 29.60, 29.52, 29.41, 29.34, 29.30, 29.12, 29.09, 26.21, 26.18.

IR  $\tilde{\nu}$  (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3076, 2925, 2854, 1722, 1687, 1640, 1585.

P.f. 36-37 °C.

**Síntesis y caracterización del alcohol 3,4,5-tris(10-undeceniloxi)benílico (41).**



Sobre una suspensión de  $\text{LiAlH}_4$  en THF seco se añade gota a gota y en baño de hielo una disolución de **39** (2.27 g, 0.56 mmol). Una vez terminada la adición se agita durante 1 h, tras la cual se hidroliza el exceso de  $\text{LiAlH}_4$  con  $\text{MgSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  en baño de hielo. Tras filtrar a través de Celite $^{\text{®}}$  y evaporar el disolvente, se obtiene el producto puro como un sólido blanco. Rto. 98 % (2.11 g).

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 6.55 (s, 2H, ArH), 5.81 (ddt,  $J = 16.9, 10.2, 6.7$  Hz, 3H,  $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 5.08–4.85 (m, 6H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.58 (s, 2H,  $\text{HOCH}_2$ ), 4.05–3.84 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.12–1.95 (m, 6H,  $\text{Csp}^2\text{-CH}_2$ ), 1.83–1.65 (m, 6H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.54–1.23 (m, 37H,  $\text{alCH}_2$ ).

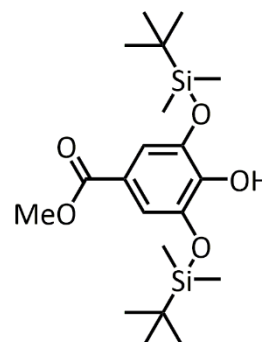
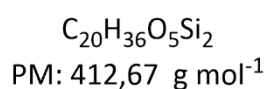
$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 153.38, 139.31, 137.71, 136.20, 114.24, 114.23, 105.50, 73.54, 69.24, 65.75, 63.19, 33.96, 33.94, 32.93, 30.46, 29.80, 29.72, 29.71, 29.68, 29.59, 29.56, 29.52, 29.33, 29.28, 29.25, 29.11, 29.08, 29.06, 26.26, 26.22, 25.87.

IR  $\tilde{\nu}$  (NaCl,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3428, 3077, 2926, 2854, 2120, 1640, 1589.

P.f. 31 °C.

### 3.5.3 Síntesis y caracterización de los precursores promesógenos basados en el ácido gálico con un doble enlace terminal B1 (42-46).

#### Síntesis y caracterización de 3,5-bis(terc-butildimetilsililo)-4-hidroxibenzoato de metilo (42).



Sobre una disolución de 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo (3.05 g, 16.5 mmol) e imidazol (2.81 g, 41.2 mmol) en 8 mL de DMF anhidra a 0 °C se añade gota a gota una disolución de cloruro de terc-butildimetilsililo (5.0 g, 33 mmol) en 10 mL de DMF. La reacción se agita dejando que la temperatura aumente hasta temperatura ambiente, manteniendo la agitación durante 6 h. Se añaden 50 mL de agua se extrae con acetato de etilo/hexano (1:1) (3x30 mL). Posteriormente se lava la fase orgánica con una disolución acuosa de NH<sub>4</sub>Cl 10% (2x30 mL) y con una disolución saturada de NaCl (30 mL) y finalmente se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. El producto se purifica por cromatografía en columna a través de gel de sílice y utilizando hexano:AcOEt (8:2) como eluyente. Se obtiene un sólido blanco, que se recristaliza en etanol. Rto. 75 % (5.11 g).

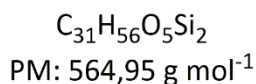
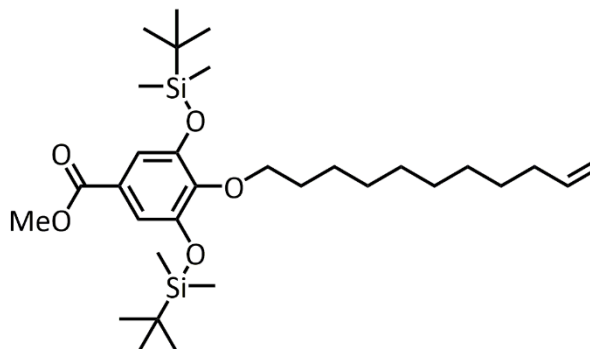
<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.21 (dd, *J* = 29.4, 2.0 Hz, 2H, ArH), 5.31 (s, 1H, ArO-H), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.00 (d, *J* = 18.0 Hz, 18H, Si<sup>t</sup>Bu-H), 0.23 (d, *J* = 13.4 Hz, 12H, SiCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.87, 148.70, 147.01, 123.42, 114.57, 109.94, 52.19, 26.28, 26.00, -3.44, -4.07.

IR  $\tilde{\nu}$  (N,aCl, cm<sup>-1</sup>): 3400, 2951, 2925, 2855, 1701, 1584, 1516.

P.f. 111 °C.

**Síntesis y caracterización de 3,5-bis(terc-butildimetilsililoxi)-4-(10-undeceniloxi)benzoato de metilo (43).**

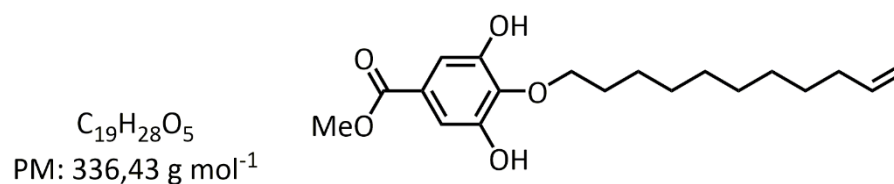


Se disuelve el compuesto **42**, (4.5 g, 10.9 mmol), 10-undecen-1-ol (2.6 g, 15.3 mmol) y PPh<sub>3</sub> (2.9 g, 11.0 mmol) en 20 mL de THF seco. Sobre esta disolución a 0 °C se añade DIAD (2.4 g, 12.1 mmol) gota a gota y se mantiene en agitación durante 15 h a temperatura ambiente. Posteriormente se añaden 20 mL de agua, se evapora el THF y se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x30 mL). Finalmente se lava la fase orgánica con agua (30 mL) y disolución saturada de NaCl y se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. Tras evaporar la fase orgánica, se hace precipitar el óxido de trifenilfosfina por adición de hexano, se elimina por filtración y el aceite naranja obtenido de la evaporación a presión reducida se purifica por cromatografía en columna con gel de sílice eluyendo con una mezcla de disolventes diclorometano:hexano (1:3) para obtener el producto puro como un aceite incoloro. Rto. 98 % (6.10 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.18 (s, 2H, ArH), 5.81 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1H, Csp<sup>2</sup>-H), 5.08–4.84 (m, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.09–1.97 (m, 2H, Csp<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.78–1.67 (m, 12H, AlCH<sub>2</sub>), 1.43–1.23 (m, 8H, alCH<sub>2</sub>), 1.00 (s, 18H, Si<sup>t</sup>Bu-H), 0.19 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 166.88, 149.80, 146.87, 139.39, 124.67, 116.07, 114.26, 73.09, 52.21, 33.97, 30.29, 29.68, 29.65, 29.56, 29.27, 29.09, 26.03, 25.93, 18.49, -4.30.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (NaCl, cm<sup>-1</sup>): 3077, 2929, 2857, 1725, 1641, 1577, 1490.

**Síntesis y caracterización de 3,5-dihidroxi-4-(10-undeceniloxi)benzoato de metilo (44).**

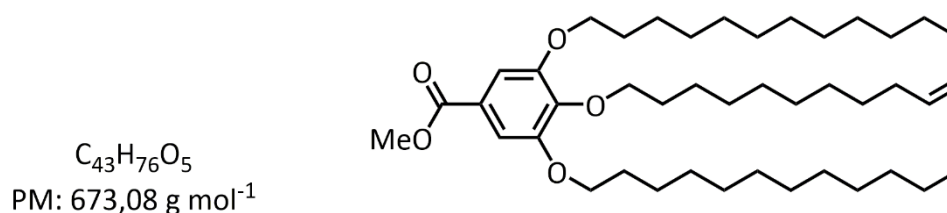
Sobre una disolución de **43** (3.6 g, 6.3 mmol) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco se añaden gota a gota 13 mL de una disolución comercial de TBAF 1M en THF. A las 4h se vierte sobre 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se lava con 100 mL de agua. Se extrae la fase acuosa dos veces más con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), se reúnen las fracciones orgánicas y finalmente se lava la fase orgánica con disolución saturada de NaCl (50 mL). Se obtiene un aceite marrón que se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice eluyendo con un gradiente de polaridades desde hexano puro a diclorometano puro obteniendo el producto como un sólido blanco. Rto. 97 % (2.07 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.27 (s, 2H, ArH), 6.01 (s, 2H, ArO-H), 5.81 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1H, Csp<sup>2</sup>-H), 5.04–4.89 (m, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 4.14 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.08–1.98 (m, 2H, Csp<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.82–1.72 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.47–1.25 (m, 12H, alCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 167.30, 148.98, 139.31, 137.93, 125.60, 114.28, 109.88, 77.48, 77.16, 76.84, 74.06, 52.50, 33.92, 30.29, 29.58, 29.50, 29.47, 29.21, 29.03, 25.98.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3405, 3076, 2926, 2854, 1700, 1640, 1597, 1523.

P.f. 56 °C.

**Síntesis y caracterización de 3,5-bis(dodeciloxi)-4-(10-undeceniloxi)benzoato de metilo (45).**

Sobre una suspensión en DMF (5 mL) de **44** (0.6 g, 1.8 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.5 g, 3.9 mmol) y KI (0.01 g, 0.06 mmol) se añaden 1.1 g (4.5 mmol) de 1-bromododecano gota a gota desde un embudo de adición y la mezcla de reacción resultante se mantiene a 110 °C durante 15 h. Se vierte la suspensión sobre 15 mL de agua y se extrae con acetato de etilo:hexano (1:1) (3x10 mL). La fracción orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro y, tras evaporar el disolvente, se purifica por cromatografía en columna a través gel de sílice eluyendo con diclorometano:hexano (3:8). El producto se obtiene como un sólido blanco. Rto. 88 % (1.06 g).

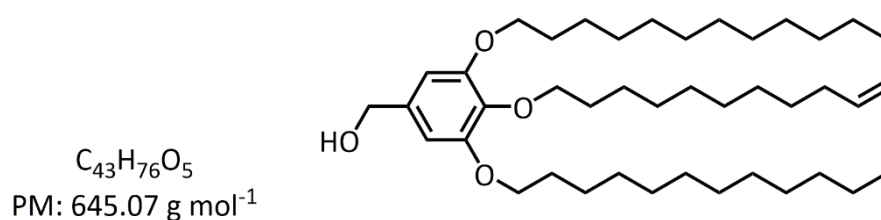
<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.25 (s, 2H, ArH), 5.81 (ddt, *J* = 16.9, 10.1, 6.7 Hz, 1H, Csp<sup>2</sup>-H), 5.06–4.87 (m, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 4.07–3.95 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.13–1.96 (m, 2H, Csp<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.87–1.65 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.54–1.19 (m, 49H, alCH<sub>2</sub>), 0.96–0.80 (m, 6H, alCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 167.09, 152.95, 139.35, 124.79, 114.24, 108.08, 73.61, 69.29, 52.26, 33.99, 32.08, 30.47, 29.85, 29.81, 29.79, 29.69, 29.54, 29.52, 29.45, 29.35, 29.13, 26.23, 22.85, 14.28.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3076, 2924, 2854, 1723, 1641, 1587, 1499.

P.f. 35 °C.

### Síntesis y caracterización del alcohol 3,5-bis(dodeciloxi)-4-(10-undecenilo)bencílico (46).



Sobre una suspensión de LiAlH<sub>4</sub> (0.565 g, exceso) en 10 mL de THF seco se añade gota a gota una disolución de **45** (4.90 g, 7.43 mmol) disuelto en 25 mL de THF seco. La reacción se agita vigorosamente durante 20 minutos, tras los cuales se comprueba por CCF que la conversión ha sido completa. Se hidroliza el exceso de LiAlH<sub>4</sub> añadiendo MgSO<sub>4</sub>·10 H<sub>2</sub>O. Posteriormente se filtra a través de Celite<sup>®</sup>, se evapora el disolvente en rotavapor y se obtiene un sólido blanco, que no requiere purificación. Rto. 96 % (4.60 g).

**$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.32 (s, 2H, ArH), 5.81 (ddt,  $J = 16.9, 10.2, 6.7$  Hz, 1H,  $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 5.06–4.86 (m, 2H,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 4.59 (d,  $J = 5.3$  Hz, 2H,  $\text{HOCH}_2$ ), 3.97 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.93 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.13–1.95 (m, 2H,  $\text{Csp}^2\text{-CH}_2$ ), 1.88–1.63 (m, 6H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.46 (m, 6H,  $\text{alCH}_2$ ), 1.40–1.15 (m, 40H,  $\text{alCH}_2$ ), 0.92–0.84 (m, 6H,  $\text{alCH}_3$ ).

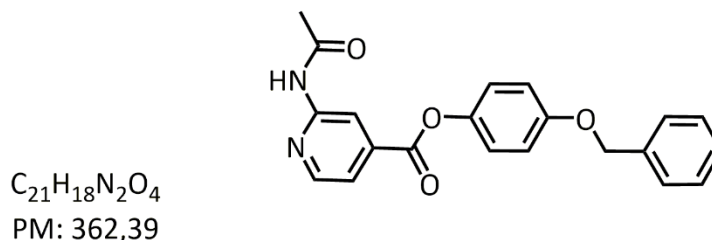
**$^{13}\text{C}$  RMN** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 153.46, 139.37, 136.15, 114.23, 110.15, 105.56, 77.48, 77.16, 76.84, 73.57, 69.29, 65.87, 34.00, 32.09, 30.49, 29.86, 29.84, 29.82, 29.80, 29.76, 29.71, 29.59, 29.58, 29.52, 29.37, 29.14, 26.29, 26.26, 22.85, 14.27.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3416, 3078, 2922, 2854, 1643, 1591, 1506.

**P.f.** 45 °C.

### 3.5.4 Síntesis y caracterización de las unidades promesógenas A3Py, B1Py y B3Py (47-51).

#### Síntesis y caracterización de 2-acetamidoisonicotinato de 4-benciloxifenilo (47).



Sobre una suspensión de **38** (1.20 g, 6.6 mmol), 4-benciloxifenol (1.72 g, 8.6 mmol) y DPTS (0.39 g, 1.3 mmol) en 16 mL de THF seco a 0 °C se adiciona gota a gota una disolución de EDC·HCl (1.65 g, 8.6 mmol) en 10 mL de THF seco y se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 6 h. El crudo de reacción se filtra sobre Celite® y se evapora el disolvente. El residuo se redissuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se lava con agua (3x15 mL), tras lo cual la fracción orgánica se lava con disolución saturada de NaCl y se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro. El producto se obtiene puro como un sólido blanco tras recristalizar en metanol. Rto. 68 % (1.22 g).

**$^1\text{H}$  RMN** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.87 (s, 1H, PyH), 8.45 (d,  $J = 5.1$  Hz, 1H, PyH), 8.06 (s, 1H, OCN-H), 7.72 (dd,  $J = 5.1, 1.5$  Hz, 1H, PyH), 7.52–7.30 (m, 5H, ArH), 7.20–6.93 (m, 4H, ArH), 5.08 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ).



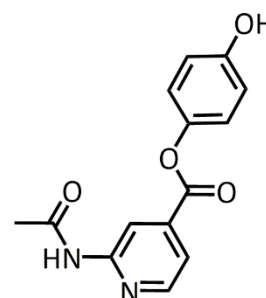
$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 164.06, 156.93, 152.38, 148.82, 144.36, 139.57, 136.89, 128.78, 128.21, 127.64, 122.41, 119.67, 115.73, 113.87, 70.62, 24.92.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3192, 3038, 3929, 1739, 1673, 1570.

P.f. 198-200 °C.

### Síntesis y caracterización 2-acetamidoisonicotinato de 4-hidroxifenilo (48).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$   
PM: 272,26  $\text{g mol}^{-1}$



Una suspensión del compuesto **47** (1.0 g, 2.76 mmol) y Pd/C 10 % p. en 15 mL de THF seco se agita durante 24 h en atmósfera saturada de hidrógeno. El crudo de reacción se filtra a través de Celite® y se arrastra con THF, acetona y etanol. Tras evaporar los disolventes, el producto se purifica por recristalización en acetona. Se obtiene el producto como un sólido blanco. Rto. 81 % (0.63 g).

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm): 8.78 (s, 1H, PyH), 8.51 (dd,  $J = 5.1, 0.9$  Hz, 1H, PyH), 7.73 (dd,  $J = 5.1, 1.5$  Hz, 1H, PyH), 7.10–6.80 (m, 4H, ArH), 6.62 (s, 1H, O-H), 2.21 (s, 3H,  $\text{OCCH}_3$ ).

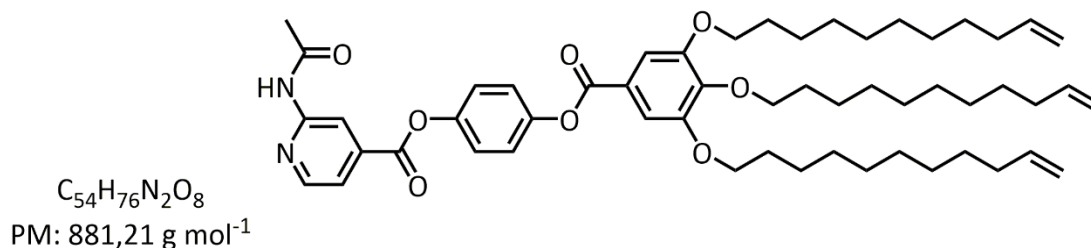
$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz, MeOD)  $\delta$  (ppm): 172.32, 165.52, 156.76, 150.21, 144.63, 140.48, 123.27, 120.04, 116.78, 114.88, 24.01.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500-3100, 3040, 1736, 1690, 1626, 1606, 1573.

EM (MALDI-TOF)  $m/z$ : 775.5  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 797.6  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

P.f. 236 °C (desc.).

**Síntesis y caracterización de 2-acetamidoisonicotinato de 4-[3,4,5-tris(10-undeceniloxi)benzoiloxi]fenilo (49, A3Py).**



Sobre una suspensión de **48** (0.35 g, 1.28 mmol), **40** (0.67 g, 1.07 mmol) y DPTS (0.09 g, 0.31 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añade DCC (0.26 g, 1.28 mmol) disuelta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Tras 18 h de agitación a temperatura ambiente, se filtra el crudo de reacción a través de Celite® y posteriormente se evapora el disolvente. El producto se obtiene como un sólido blanco por recristalización en MeOH. Rto. 80 % (0.76 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.83 (s, 1H, PyH), 8.48 (dd, *J* = 5.1, 0.8 Hz, 1H, PyH), 8.16 (s, 1H, OCN-H), 7.73 (dd, *J* = 5.1, 1.5 Hz, 1H, PyH), 7.42 (s, 2H, ArH), 7.37–7.24 (m, 4H, ArH), 5.91–5.75 (m, 3H, Csp<sup>2</sup>-H), 5.09–4.83 (m, 6H, C=CH<sub>2</sub>), 4.11–3.96 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 2.12–1.96 (m, 6H, Csp<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.91–1.78 (m, 4H, alCH<sub>2</sub>), 1.78–1.68 (m, 2H, alCH<sub>2</sub>), 1.54–1.43 (m, 6H, alCH<sub>2</sub>), 1.43–1.19 (m, 30H, alCH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 169.25, 165.44, 164.34, 153.60, 153.13, 149.50, 149.48, 148.60, 143.54, 139.87, 139.52, 124.25, 123.48, 123.07, 119.70, 114.37, 113.83, 108.89, 74.08, 69.83, 34.38, 30.92, 30.24, 30.15, 30.11, 30.03, 29.96, 29.92, 29.79, 29.74, 29.59, 29.56, 26.66, 26.63, 25.13.

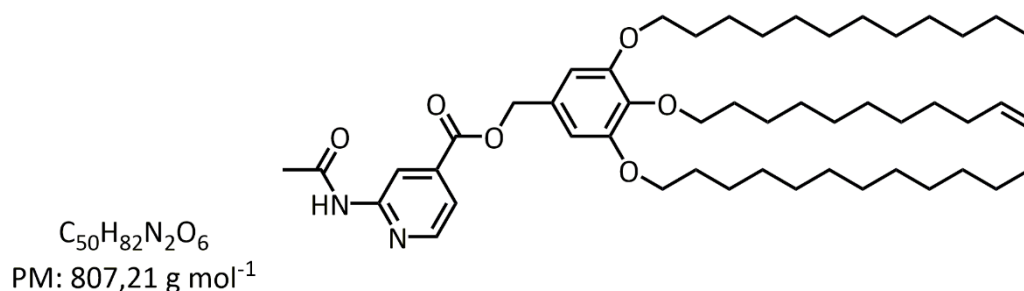
**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3368, 3325, 3258, 3078, 2925, 2855, 1740, 1710, 1677, 1641, 1587, 1571, 1541.

**EM** (MALDI-TOF) *m/z*: 881.6 [M+H]<sup>+</sup>, 903.6 [M+Na]<sup>+</sup>.

**Análisis elemental:** calculado para C<sub>54</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: C, 73.60; H, 8.69; N, 3.18. Experimental: C, 73.68; H, 8.26; N, 3.42.

**P.f.** 85 °C.

**Síntesis y caracterización de 2-acetamidoisonicotinato de 3,5-bis(dodeciloxi)-4-(10-undeceniloxi)bencilo (50, B1Py).**



Sobre una suspensión de **46** (1.2 g, 1.86 mmol), **38** (1.2 g, 6.7 mmol) y DPTS (0.1 g, 0.3 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (10 mL) a 0 °C se añade EDC·HCl (0.35 g, 1.8 mmol) disuelta en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (5 mL). La reacción se agita durante 5 h en atmósfera de argón. El crudo de reacción se lava con agua (2x15 mL) y posteriormente la fase acuosa se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL). La fase orgánica se lava con disolución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se evapora. El residuo se purifica por cromatografía en columna con gel de sílice eluyendo con una mezcla de hexano/acetato de etilo (8:2). El producto se obtiene como un sólido blanco. Rto. 67 % (1.0 g).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ (ppm): 9.79 (s, 1H, OCN-H), 8.85 (s, 1H, PyH), 8.42–8.23 (m, 1H, PyH), 7.50 (dd, *J* = 5.1, 1.5 Hz, 1H, PyH), 6.73 (s, 2H, ArH), 5.79 (ddt, *J* = 16.9, 10.2, 6.7 Hz, 1H, Csp<sup>2</sup>-H), 5.26 (s, 2H, OCOCH<sub>2</sub>), 5.03–4.84 (m, 2H, C=CH<sub>2</sub>), 3.99 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H, OCH<sub>2</sub>), 3.91 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 3H, OCCH<sub>3</sub>), 2.09–1.96 (m, 2H, Csp<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>), 1.86–1.62 (m, 10H, alCH<sub>2</sub>), 1.57–1.22 (m, 44H, alCH<sub>2</sub>), 0.93–0.84 (m, 6H, alCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, THF) δ (ppm): 169.49, 165.57, 154.77, 154.45, 149.53, 140.55, 139.93, 139.58, 131.86, 118.92, 114.72, 113.95, 107.73, 73.70, 69.87, 68.15, 68.01, 67.79, 67.57, 67.35, 67.13, 34.92, 33.06, 31.58, 30.89, 30.86, 30.85, 30.81, 30.76, 30.73, 30.69, 30.61, 30.51, 30.36, 30.16, 27.36, 27.29, 25.70, 25.50, 25.30, 25.10, 24.31, 23.74, 14.63.

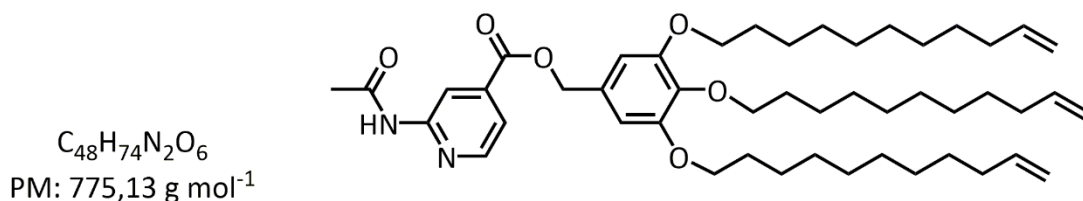
IR  $\tilde{\nu}$  (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3329 (N-H), 3076 (C<sub>sp2</sub>-H), 2956, 2917, 2851, 1719 (C=O), 1695 (C=O), 1643, 1603, 1591, 1573, 1539, 1507.

EM (MALDI-TOF) *m/z*: 807.7 [M+H]<sup>+</sup>, 829.7 [M+Na]<sup>+</sup>.

P.f. 80 °C.

**Análisis elemental:** calculado para  $C_{51}H_{84}N_2O_6$ : C, 74.59; H, 10.31; N, 3.41. Experimental: C, 74.76; H, 9.69; N, 3.62.

**Síntesis y caracterización de 2-acetamidoisonicotinato de 3,4,5-tris(10-undeceniloxi)bencilo (51, B3Py).**



Sobre una suspensión de **38** (0.24 g, 1.36 mmol), **41** (1.02 g, 1.62 mmol) y DMAP (0.03 g, 0.27 mmol) en 8 mL de  $CH_2Cl_2$  seco se añade una disolución de EDC·HCl (0.25 g, 1.62 mmol) en 5 mL de  $CH_2Cl_2$  seco y se agita durante 15 h, hasta que se observa la desaparición total del precipitado. El crudo de reacción se lava con agua (2x10 mL) y la fracción orgánica se lava con disolución saturada de NaCl y se seca sobre  $MgSO_4$  anhidro. Tras evaporar el disolvente, se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo con mezclas de hexano/acetato de etilo. El sólido blanco obtenido se recristaliza en etanol. Rto. 65 % (0.69 g).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.76 (s, 1H, PyH), 8.44 (s, 1H, OCN-H), 8.37 (dd,  $J = 5.1, 0.9$  Hz, 1H, PyH), 7.61 (dd,  $J = 5.1, 1.5$  Hz, 1H, PyH), 6.63 (s, 2H, ArH), 5.80 (ddt,  $J = 16.9, 10.2, 6.7$  Hz, 3H,  $C_{sp^2}$ -H), 5.27 (s, 2H,  $OCCH_2$ ), 5.08–4.87 (m, 6H,  $C=CH_2$ ), 4.04–3.90 (m, 6H,  $OCH_2$ ), 2.22 (s, 3H,  $OCCH_3$ ), 2.09–1.97 (m, 6H,  $C_{sp^2}$ - $CH_2$ ), 1.87–1.69 (m, 6H,  $alCH_2$ ), 1.57–1.42 (m, 6H,  $alCH_2$ ), 1.42–1.23 (m, 30H,  $alCH_2$ ).

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 168.74, 164.89, 153.38, 152.38, 148.33, 140.21, 139.31, 138.51, 130.35, 119.31, 114.24, 114.22, 113.84, 107.26, 73.55, 69.30, 67.95, 33.96, 33.93, 30.46, 29.80, 29.71, 29.67, 29.63, 29.58, 29.55, 29.54, 29.32, 29.28, 29.10, 29.07, 26.24, 26.22, 24.82.

**IR**  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3330, 3268, 3225, 3124, 3079, 2922, 2850, 1728, 1697, 1643, 1606, 1591, 1578, 1537, 1512.

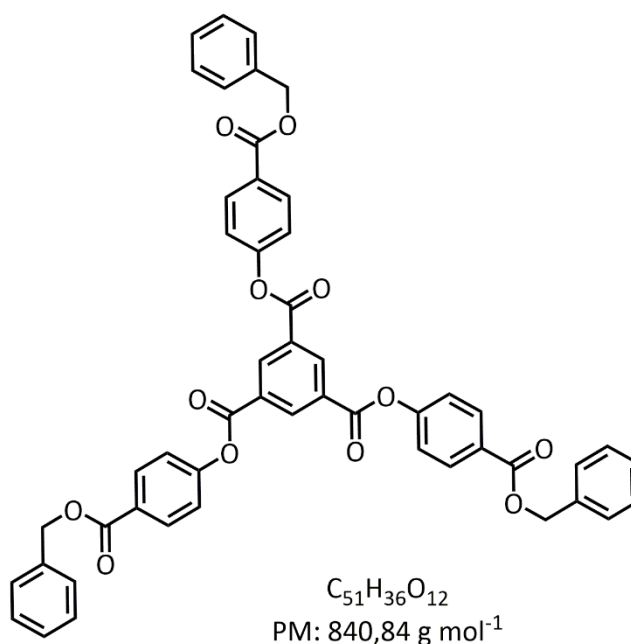
**EM** (MALDI-TOF)  $m/z$ : 775.5  $[M+H]^+$ , 797.6  $[M+Na]^+$ .

**Análisis elemental:** calculado para  $C_{48}H_{74}N_2O_6$ : C, 74.38; H, 9.62; N, 3.61.  
Experimental: C, 74.57; H, 9.35; N, 3.81.

P.f. 63 °C.

### 3.5.5 Síntesis y caracterización de la molécula plantilla dadora-aceptora de enlace de hidrógeno T2 (52, 53).

#### Síntesis de trimesoato de tris[4-(2-fenilacetoxi)fenilo] (52).



Sobre una disolución de 4-hidroxibenzoato de bencilo (1.42 g, 6.2 mmol), trietilamina (0.66 g, 6.8 mmol) y DMAP (0.02 g, 0.2 mmol) en  $CH_2Cl_2$  seco (20 mL) se añade gota a gota, desde un embudo de adición, el tricloruro de trimesoilo (0.5 g, 1.9 mmol). La reacción se mantiene con agitación bajo argón durante 20 h, tras las cuales se lava con agua y  $NaHCO_3$  (aq.) sat. (3x10 mL). La fase orgánica se seca sobre  $MgSO_4$  anhidro y finalmente se evapora a presión reducida. El aceite resultante cristaliza por adición de etanol, obteniendo así el producto puro como un sólido blanco. Rto. 83 % (1.30 g).

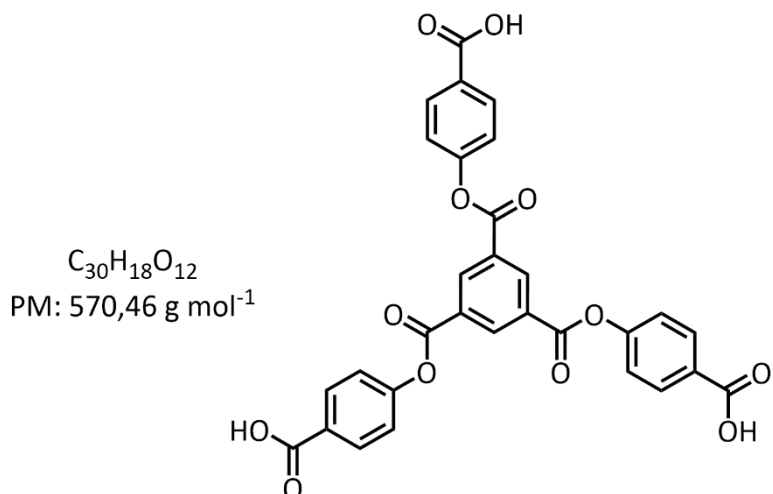
$^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 9.24 (s, 1H, ArH), 8.28–8.17 (AA'BB', 2H, ArH), 7.50–7.38 (m, 5H, ArH), 7.38–7.34 (AA'BB', 2H, ArH), 5.39 (s, 2H,  $OCOCH_2$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 165.60, 162.78, 154.23, 136.45, 135.98, 131.66, 131.14, 128.78, 128.49, 128.37, 121.74, 67.09.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3701-3144, 3089, 3076, 3032, 2956, 2921, 2897, 2849, 1746, 1721, 1603, 1502.

P.f. 151-152 °C.

**Síntesis del trimesoato de tris(4-carboxifenilo) (53, T2).**



Sobre una disolución de **52** (0.075 g, 0.089 mmol) en una mezcla de etanol/ciclohexeno (3:1) (20 mL) se añaden 0.015 g de hidróxido de paladio al 20% sobre carbono y se agita a reflujo durante 20 h. Se elimina el catalizador por filtración a través de un lecho de Celite® y posteriormente se lava ese lecho con una mezcla de diclorometano/etanol (1:1) y finalmente con tolueno/metanol (1:1) caliente. El producto obtenido tras reunir las fracciones orgánicas y evaporar se purifica por recristalización en etanol, obteniéndose un sólido blanco. Rto. 55 % (0.03 g).

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 9.07 (s, 1H, ArH), 8.14–8.05 (AA'BB', 2H, ArH), 7.58–7.52 (AA'BB', 2H, ArH).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm): 166.52, 162.59, 153.70, 135.38, 130.98, 130.70, 128.94, 122.15.

IR  $\tilde{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3378, 3188-2737, 2671, 2545, 1754, 1729, 1710, 1698, 1685, 1602, 1588, 1504, 1429.

**Análisis elemental:** calculado para  $C_{30}H_{18}O_{12}$ : C, 63.16; H, 3.18. Experimental: C 63.03; H, 3.25.

**P.f.** 230 °C (desc.)

### **3.5.6 Procedimiento general de preparación de los sistemas supramoleculares por enlace de hidrógeno.**

Se adiciona una disolución de concentración 50 mg/mL de la unidad promesógena correspondiente en THF o acetona sobre una disolución de la molécula plantilla en la mínima cantidad del mismo disolvente suficiente para disolver todo el compuesto. La mezcla se agita mecánicamente a temperatura ambiente hasta la total evaporación del disolvente, lo que requiere normalmente entre 3 y 5 días. El producto así obtenido se seca a vacío durante 24 h a temperatura ambiente.

### **3.5.7 Procedimiento general de preparación de las películas reticuladas.**

Para obtener una película de 20x20x0.01 mm, se disuelven aproximadamente 10 mg del complejo supramolecular (1 equivalente), EDDT (0.5 equivalentes por grupo alqueno terminal en el complejo supramolecular) y DMPA (1 % m/m) en la mínima cantidad posible de un buen disolvente: THF o acetona. Con una pipeta Pasteur se deposita gota a gota sobre un vidrio SAM-C18 a 40 °C. Una vez evaporado, se deposita una cantidad mínima de espaciadores de sílice de 10  $\mu$ m en dos esquinas enfrentadas y se cubre con otro vidrio SAM-C18. El sistema se calienta a temperatura de mesofase fluida o isotrópico donde se ejerce presión suficiente para que la muestra se expanda por toda la celda. Finalmente se enfría a 2 °C/min hasta la temperatura de curado, típicamente 80-90 °C y se irradia la celda durante 15 min por cada lado con un lámpara Philips PL-S de 9W que emite en la zona de ultravioleta lejano (350-400 nm) a una distancia de 8 cm de la muestra. Tras dejar enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, se separan los vidrios y se extrae la película a partir de una de las esquinas.

#### **3.5.8 Procedimiento general de formación de las membranas por eliminación de las moléculas plantilla.**

Una porción de polímero reticulado (5-10 mg) se introduce en un vial con 20 mL de una disolución de NaOH de concentración 0.15 M. El vial se agita durante 1 h en baño de ultrasonidos, manteniendo la temperatura constante a temperatura ambiente o subambiente por adición de hielo. Tras eliminar la disolución caústica, el material reticulado se lava repetidamente con agua destilada en baño de ultrasonidos. Finalmente se seca sobre un papel de filtro y posteriormente a vacío a temperatura ambiente.



### 3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Seiffert, S.; Sprakel, J. Physical Chemistry of Supramolecular Polymer Networks. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 909–930.
- (2) Ohm, C.; Brehmer, M.; Zentel, R. Liquid Crystalline Elastomers as Actuators and Sensors. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (31), 3366–3387.
- (3) Fleischmann, E.-K.; Zentel, R. Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (34), 8810–8827.
- (4) Yang, H.; Buguin, A.; Taulemesse, J.-M.; Kaneko, K.; Méry, S.; Bergeret, A.; Keller, P. Micron-Sized Main-Chain Liquid Crystalline Elastomer Actuators with Ultralarge Amplitude Contractions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (41), 15000–15004.
- (5) Yang, H.; Wang, L.; Shao, R.; Clark, N. A.; Ortega, J.; Etxebarria, J.; Albouy, P.-A.; Walba, D. M.; Keller, P. Novel Liquid-Crystalline Mesogens and Main-Chain Chiral Smectic Thiol-Ene Polymers Based on Trifluoromethylphenyl Moieties. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (39), 7208–7215.
- (6) Marty, J. D.; Mauzac, M. Molecular Imprinting: State of the Art and Perspectives. In *Microlithography · Molecular Imprinting*; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2005; pp 1–35.
- (7) Vasapollo, G.; Sole, R. D.; Mergola, L.; Lazzoi, M. R.; Scardino, A.; Scorrano, S.; Mele, G. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12* (9), 5908–5945.
- (8) Kriz, D.; Ramstroem, O.; Svensson, A.; Mosbach, K. A Biomimetic Sensor Based on a Molecularly Imprinted Polymer as a Recognition Element Combined with Fiber-Optic Detection. *Anal. Chem.* **1995**, *67* (13), 2142–2144.
- (9) Wulff, G.; Gross, T.; Schönfeld, R. Enzyme Models Based on Molecularly Imprinted Polymers with Strong Esterase Activity. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (18), 1962–1964.
- (10) Davis, F. J. Liquid-Crystalline Elastomers. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3* (6), 551–562.
- (11) Marty, J.-D.; Tizra, M.; Mauzac, M.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A. New Molecular Imprinting Materials: Liquid Crystalline Networks. *Macromolecules* **1999**, *32* (25), 8674–8677.
- (12) Marty, J.-D.; Mauzac, M.; Fournier, C.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A. Liquid Crystal Polysiloxane Networks as Materials for Molecular Imprinting Technology: Memory of the Mesomorphic Organization. *Liq. Cryst.* **2002**, *29* (4), 529–536.
- (13) Marty, J.-D.; Labadie, L.; Mauzac, M.; Fournier, C.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A. Liquid Crystalline Networks: Potential Uses in Molecular Imprinting Technique. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *411* (1), 561–568.
- (14) Gin, D. L.; Bara, J. E.; Noble, R. D.; Elliott, B. J. Polymerized Lyotropic Liquid Crystal Assemblies for Membrane Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (5), 367–389.
- (15) Díaz, U.; Brunel, D.; Corma, A. Catalysis Using Multifunctional Organosiliceous Hybrid Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4083–4097.

- (16) Martínez, C.; Corma, A. 5.05 - Zeolites. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*; Poeppelmeier, J. R., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2013; pp 103–131.
- (17) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (6), 1629–1658.
- (18) Zhang, Z.; Zaworotko, M. J. Template-Directed Synthesis of Metal–organic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 5444–5455.
- (19) Oss-Ronen, L.; Schmidt, J.; Abetz, V.; Radulescu, A.; Cohen, Y.; Talmon, Y. Characterization of Block Copolymer Self-Assembly: From Solution to Nanoporous Membranes. *Macromolecules* **2012**, *45* (24), 9631–9642.
- (20) Gamys, C. G.; Schumers, J.-M.; Mugešana, C.; Fustin, C.-A.; Gohy, J.-F. Pore-Functionalized Nanoporous Materials Derived from Block Copolymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (12), 962–982.
- (21) Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3959–4015.
- (22) Zhou, M.; Kidd, T. J.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Supported Lyotropic Liquid-Crystal Polymer Membranes: Promising Materials for Molecular-Size-Selective Aqueous Nanofiltration. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (15), 1850–1853.
- (23) Gin, D. L.; Lu, X.; Nemade, P. R.; Pecinovsky, C. S.; Xu, Y.; Zhou, M. Recent Advances in the Design of Polymerizable Lyotropic Liquid-Crystal Assemblies for Heterogeneous Catalysis and Selective Separations. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (7), 865–878.
- (24) Lu, X.; Nguyen, V.; Zhou, M.; Zeng, X.; Jin, J.; Elliott, B. J.; Gin, D. L. Crosslinked Bicontinuous Cubic Lyotropic Liquid-Crystal/Butyl-Rubber Composites: Highly Selective, Breathable Barrier Materials for Chemical Agent Protection. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (24), 3294–3298.
- (25) Lu, X.; Nguyen, V.; Zeng, X.; Elliott, B. J.; Gin, D. L. Selective Rejection of a Water-Soluble Nerve Agent Stimulant Using a Nanoporous Lyotropic Liquid Crystal–butyl Rubber Vapor Barrier Material: Evidence for a Molecular Size-Discrimination Mechanism. *J. Membr. Sci.* **2008**, *318* (1–2), 397–404.
- (26) Carter, B. M.; Wiesenauer, B. R.; Hatakeyama, E. S.; Barton, J. L.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Glycerol-Based Bicontinuous Cubic Lyotropic Liquid Crystal Monomer System for the Fabrication of Thin-Film Membranes with Uniform Nanopores. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4005–4007.
- (27) Carter, B. M.; Wiesenauer, B. R.; Noble, R. D.; Gin, D. L. Thin-Film Composite Bicontinuous Cubic Lyotropic Liquid Crystal Polymer Membranes: Effects of Anion-Exchange on Water Filtration Performance. *J. Membr. Sci.* **2014**, *455*, 143–151.
- (28) Gonzalez, C. L.; Bastiaansen, C. W. M.; Lub, J.; Loos, J.; Lu, K.; Wondergem, H. J.; Broer, D. J. Nanoporous Membranes of Hydrogen-Bridged Smectic Networks with Nanometer Transverse Pore Dimensions. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (7), 1246–1252.
- (29) Broer, D. J.; Bastiaansen, C. M. W.; Debije, M. G.; Schenning, A. P. H. J. Functional Organic Materials Based on Polymerized Liquid-Crystal Monomers: Supramolecular Hydrogen-Bonded Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (29), 7102–7109.

- (30) De Haan, L. T.; Verjans, J. M. N.; Broer, D. J.; Bastiaansen, C. W. M.; Schenning, A. P. H. J. Humidity-Responsive Liquid Crystalline Polymer Actuators with an Asymmetry in the Molecular Trigger That Bend, Fold, and Curl. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (30), 10585–10588.
- (31) Van Kuringen, H. P. C.; Eikelboom, G. M.; Shishmanova, I. K.; Broer, D. J.; Schenning, A. P. H. J. Responsive Nanoporous Smectic Liquid Crystal Polymer Networks as Efficient and Selective Adsorbents. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (32), 5045–5051.
- (32) Dasgupta, D.; Shishmanova, I. K.; Ruiz-Carretero, A.; Lu, K.; Verhoeven, M.; van Kuringen, H. P. C.; Portale, G.; Leclère, P.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; et al. Patterned Silver Nanoparticles Embedded in a Nanoporous Smectic Liquid Crystalline Polymer Network. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (30), 10922–10925.
- (33) Kishikawa, K.; Hirai, A.; Kohmoto, S. Fixation of Multilayered Structures of Liquid-Crystalline 2:1 Complexes of Benzoic Acid Derivatives and Dipyriddy Compounds and the Effect of Nanopillars on Removal of the Dipyriddy Molecules from the Polymers. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (5), 1931–1935.
- (34) Lee, H.-K.; Lee, H.; Ko, Y. H.; Chang, Y. J.; Oh, N.-K.; Zin, W.-C.; Kim, K. Synthesis of a Nanoporous Polymer with Hexagonal Channels from Supramolecular Discotic Liquid Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2669–2671.
- (35) Ishida, Y.; Amano, S.; Saigo, K. Template Polymerization of Columnar Architectures Based on the Salts of a Carboxylic Acid and 2-Amino Alcohols: Application to the Molecular Recognition of 2-Amino Alcohols. *Chem. Commun.* **2003**, No. 18, 2338–2339.
- (36) Ishida, Y.; Amano, S.; Iwahashi, N.; Saigo, K. Switching of Structural Order in a Cross-Linked Polymer Triggered by the Desorption/Adsorption of Guest Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (40), 13068–13069.
- (37) Amano, S.; Ishida, Y.; Saigo, K. Solid-State Hosts by the Template Polymerization of Columnar Liquid Crystals: Locked Supramolecular Architectures around Chiral 2-Amino Alcohols. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (18), 5186–5196.
- (38) Ishida, Y.; Sakata, H.; Achalkumar, A. S.; Yamada, K.; Matsuoka, Y.; Iwahashi, N.; Amano, S.; Saigo, K. Guest-Responsive Covalent Frameworks by the Cross-Linking of Liquid-Crystalline Salts: Tuning of Lattice Flexibility by the Design of Polymerizable Units. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (52), 14752–14762.
- (39) Ishida, Y. Organic Zeolite Analogues Based on Multi-Component Liquid Crystals: Recognition and Transformation of Molecules within Constrained Environments. *Materials* **2011**, *4* (1), 183–205.
- (40) Lee, J. H. Fabrication of Conjugated Polymeric Nanochannels from Star-Shaped Supramolecular Liquid Crystals Containing Two Different Photoreactive Groups. *Liq. Cryst.* **2014**, *41* (5), 738–746.
- (41) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2004–2021.
- (42) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. Thiol–enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, *42* (21), 5301–5338.
- (43) Hoyle, C. E.; Bowman, C. N. Thiol–Ene Click Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (9), 1540–1573.

- (44) Lowe, A. B. Thiol-Ene “click” Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (1), 17–36.
- (45) Lowe, A. B. Thiol-ene “click” Reactions and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis: A First Update. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (17), 4820–4870.
- (46) Neindre, M. L.; Nicolaÿ, R. Polythiol Copolymers with Precise Architectures: A Platform for Functional Materials. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (16), 4601–4611.
- (47) Cole, M. A.; Jankousky, K. C.; Bowman, C. N. Redox Initiation of Bulk Thiol-ene Polymerizations. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (4), 1167–1175.
- (48) Uygun, M.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. Influence of Type of Initiation on Thiol-Ene “Click” Chemistry. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (1), 103–110.
- (49) Skinner, E. K.; Whiffin, F. M.; Price, G. J. Room Temperature Sonochemical Initiation of Thiol-Ene Reactions. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (54), 6800–6802.
- (50) Wilderbeek, H. T. A.; Goossens, J. (Han) G. P.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J. Photoinitiated Bulk Polymerization of Liquid Crystalline Thiolenes Monomers. *Macromolecules* **2002**, *35* (24), 8962–8968.
- (51) Lu, H.; Carioscia, J. A.; Stansbury, J. W.; Bowman, C. N. Investigations of Step-Growth Thiol-Ene Polymerizations for Novel Dental Restoratives. *Dent. Mater.* **2005**, *21* (12), 1129–1136.
- (52) Yang, H.; Liu, M.-X.; Yao, Y.-W.; Tao, P.-Y.; Lin, B.-P.; Keller, P.; Zhang, X.-Q.; Sun, Y.; Guo, L.-X. Polysiloxane-Based Liquid Crystalline Polymers and Elastomers Prepared by Thiol-Ene Chemistry. *Macromolecules* **2013**, *46* (9), 3406–3416.
- (53) Yang, H.; Lv, Y.-J.; Lin, B.-P.; Zhang, X.-Q.; Sun, Y.; Guo, L.-X. Side-on Main-Chain Liquid Crystalline Polymers Prepared by Acyclic Diene Metathesis Polymerization and Thiol-Ene Click Step-Growth Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52* (8), 1086–1098.
- (54) Kwisnek, L.; Goetz, J.; Meyers, K. P.; Heinz, S. R.; Wiggins, J. S.; Nazarenko, S. PEG Containing Thiol-Ene Network Membranes for CO<sub>2</sub> Separation: Effect of Cross-Linking on Thermal, Mechanical, and Gas Transport Properties. *Macromolecules* **2014**, *47* (10), 3243–3253.
- (55) Martín-Rapún, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L. Ionic Thermotropic Liquid Crystal Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (20), 7397–7403.
- (56) Vera, F.; Tejedor, R. M.; Romero, P.; Barberá, J.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; Sierra, T. Light-Driven Supramolecular Chirality in Propeller-Like Hydrogen-Bonded Complexes That Show Columnar Mesomorphism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (11), 1873–1877.
- (57) Vera, F.; Serrano, J. L.; Santo, M. P. D.; Barberi, R.; Ros, M. B.; Sierra, T. Insight into the Supramolecular Organization of Columnar Assemblies with Phototunable Chirality. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (34), 18025–18032.
- (58) Kleppinger, R.; Lillya, C. P.; Yang, C. Discotic Liquid Crystals through Molecular Self-Assembly†. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (18), 4097–4102.
- (59) Xu, Y.; Qu, W.; Yang, Q.; Zheng, J.; Shen, Z.; Fan, X.; Zhou, Q. Synthesis and Characterization of Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers through Hydrogen-Bonding. *Macromolecules* **2012**, *45* (6), 2682–2689.

- (60) Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (4), 994–995.
- (61) Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. One-Dimensional Ion-Conductive Polymer Films: Alignment and Fixation of Ionic Channels Formed by Self-Organization of Polymerizable Columnar Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (16), 5570–5577.
- (62) Li, L.; Shen, X.; Xu, Q.-H.; Yao, S. Q. A Switchable Two-Photon Membrane Tracer Capable of Imaging Membrane-Associated Protein Tyrosine Phosphatase Activities. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (1), 424–428.
- (63) Kato, T.; Frechet, J. M. J. A New Approach to Mesophase Stabilization through Hydrogen Bonding Molecular Interactions in Binary Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (22), 8533–8534.
- (64) Johnson, S. L.; Rumon, K. A. Infrared Spectra of Solid 1:1 Pyridine-Benzoic Acid Complexes; the Nature of the Hydrogen Bond as a Function of the Acid-Base Levels in the Complex. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69* (1), 74–86.
- (65) Lee, J. Y.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. Hydrogen Bonding in Polymer Blends. 4. Blends Involving Polymers Containing Methacrylic Acid and Vinylpyridine Groups. *Macromolecules* **1988**, *21* (4), 954–960.
- (66) Kato, T.; Kihara, H.; Uryu, T.; Fujishima, A.; Frechet, J. M. J. Molecular Self-Assembly of Liquid Crystalline Side-Chain Polymers through Intermolecular Hydrogen Bonding. Polymeric Complexes Built from a Polyacrylate and Stilbazoles. *Macromolecules* **1992**, *25* (25), 6836–6841.
- (67) Odínokov, S. E.; Mashkovsky, A. A.; Glazunov, V. P.; Iogansen, A. V.; Rassadin, B. V. Spectral Manifestations of Intermolecular and Interionic Hydrogen Bonding in Adducts of Various Acids with Pyridine. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1976**, *32* (6), 1355–1363.
- (68) Ośmiałowski, B.; Kolehmainen, E.; Ejsmont, K.; Ikonen, S.; Valkonen, A.; Rissanen, K.; Nonappa. Association of 2-Acylaminopyridines and Benzoic Acids. Steric and Electronic Substituent Effect Studied by XRD, Solution and Solid-State NMR and Calculations. *J. Mol. Struct.* **2013**, *1054–1055*, 157–163.
- (69) Lehmann, M.; Jahr, M.; Donnio, B.; Graf, R.; Gemming, S.; Popov, I. Star-Shaped Oligobenzoates: Non-Conventional Mesogens Forming Columnar Helical Mesophases. *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14* (12), 3562–3576.
- (70) Lehmann, M. Star Mesogens (Hekates)—Tailor-Made Molecules for Programming Supramolecular Functionality. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15* (15), 3638–3651.
- (71) Lee, S. J.; You, M. K.; Lee, S. W.; Lee, J.; Lee, J. H.; Jho, J. Y. Star-Shaped Supramolecular Liquid Crystals Formed by Hydrogen Bonding between Phloroglucinol and Stilbazole Derivatives with Different Molecular Shapes. *Liq. Cryst.* **2011**, *38* (10), 1289–1299.
- (72) Feringán, B.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R.; Sierra, T. Supramolecular Columnar Liquid Crystals Formed by Hydrogen Bonding between a Clicked Star-Shaped S-Triazine and Benzoic Acids. *Chem. – Eur. J.* **2015**, DOI: 10.1002/chem.201500477.
- (73) Barberá, J.; Puig, L.; Serrano, J. L.; Sierra, T. Structural Study on Columnar Mesophases Consisting of H-Bonded Supramolecules. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (17), 3308–3317.

- (74) Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R. Tris(triazolyl)triazine via Click-Chemistry: A C<sub>3</sub> Electron-Deficient Core with Liquid Crystalline and Luminescent Properties. *Org. Lett.* **2010**, *12* (7), 1404–1407.
- (75) Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R. Functional Star-Shaped Tris(triazolyl)triazines: Columnar Liquid Crystal, Fluorescent, Solvatofluorochromic and Electrochemical Properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (16), 7797–7805.
- (76) Jung, H.-T.; Kim, S. O.; Ko, Y. K.; Yoon, D. K.; Hudson, S. D.; Percec, V.; Holerca, M. N.; Cho, W.-D.; Mosier, P. E. Surface Order in Thin Films of Self-Assembled Columnar Liquid Crystals. *Macromolecules* **2002**, *35* (9), 3717–3721.
- (77) Zimmermann, S.; Wendorff, J. H.; Weder, C. Uniaxial Orientation of Columnar Discotic Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (5), 2218–2223.
- (78) Lee, E. H.; Yoon, D. K.; Jung, J. M.; Lee, S. R.; Kim, Y. H.; Kim, Y.-A.; Kim, G.; Jung, H.-T. Alignment of Perfluorinated Supramolecular Columns on the Surfaces of Various Self-Assembled Monolayers. *Macromolecules* **2005**, *38* (12), 5152–5157.
- (79) Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. One-Dimensional Ion-Conductive Polymer Films: Alignment and Fixation of Ionic Channels Formed by Self-Organization of Polymerizable Columnar Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (16), 5570–5577.
- (80) Al-Lawati, Z. H.; Bushby, R. J.; Evans, S. D. Alignment of a Columnar Hexagonal Discotic Liquid Crystal on Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (15), 7533–7539.
- (81) Moon, J. H.; Shin, J. W.; Kim, S. Y.; Park, J. W. Formation of Uniform Aminosilane Thin Layers: An Imine Formation To Measure Relative Surface Density of the Amine Group. *Langmuir* **1996**, *12* (20), 4621–4624.
- (82) Flink, S.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. Sensor Functionalities in Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (18), 1315–1328.
- (83) Ding, L.; Liu, Y.; Cao, Y.; Wang, L.; Xin, Y.; Fang, Y. A Single Fluorescent Self-Assembled Monolayer Film Sensor with Discriminatory Power. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (23), 11574–11582.
- (84) Hoyle, C. E.; Hensel, R. D.; Grubb, M. B. Laser-Initiated Polymerization of a Thiol-Ene System. *Polym. Photochem.* **1984**, *4* (1), 69–80.
- (85) Hoyle, C. E.; Hensel, R. D.; Grubb, M. B. Temperature Dependence of the Laser-Initiated Polymerization of a Thiol-Ene System. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22* (8), 1865–1873.
- (86) Andrzejewska, E. Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (4), 605–665.
- (87) McGrath, J. E.; Rasmussen, L.; Shultz, A. R.; Shobha, H. K.; Sankarapandian, M.; Glass, T.; Long, T. E.; Pasquale, A. J. Novel Carbazole Phenoxy-Based Methacrylates to Produce High-Refractive Index Polymers. *Polymer* **2006**, *47* (11), 4042–4057.
- (88) Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (1), 557–589.
- (89) Dworak, C.; Kopeinig, S.; Hoffmann, H.; Liska, R. Photoinitiating Monomers Based on Di- and Triacryloylated Hydroxylamine Derivatives. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47* (2), 392–403.

- (90) Mautner, A.; Qin, X.; Kapeller, B.; Russmueller, G.; Koch, T.; Stampfl, J.; Liska, R. Efficient Curing of Vinyl Carbonates by Thiol-Ene Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (23), 2046–2052.
- (91) Mautner, A.; Qin, X.; Wutzel, H.; Ligon, S. C.; Kapeller, B.; Moser, D.; Russmueller, G.; Stampfl, J.; Liska, R. Thiol-Ene Photopolymerization for Efficient Curing of Vinyl Esters. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (1), 203–212.
- (92) García-Márquez, A. R.; Heinrich, B.; Beyer, N.; Guillon, D.; Donnio, B. Mesomorphism and Shape-Memory Behavior of Main-Chain Liquid-Crystalline Co-Elastomers: Modulation by the Chemical Composition. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5198–5210.
- (93) Lee, H.-K.; Lee, H.; Ko, Y. H.; Chang, Y. J.; Oh, N.-K.; Zin, W.-C.; Kim, K. Synthesis of a Nanoporous Polymer with Hexagonal Channels from Supramolecular Discotic Liquid Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2669–2671.
- (94) Van Der Bruggen, B.; Schaep, J.; Wilms, D.; Vandecasteele, C. Influence of Molecular Size, Polarity and Charge on the Retention of Organic Molecules by Nanofiltration. *J. Membr. Sci.* **1999**, *156* (1), 29–41.
- (95) Bellona, C.; Drewes, J. E.; Xu, P.; Amy, G. Factors Affecting the Rejection of Organic Solutes during NF/RO Treatment - A Literature Review. *Water Res.* **2004**, *38* (12), 2795–2809.
- (96) Wei, Y.; Han, S.; Walker, D. A.; Fuller, P. E.; Grzybowski, B. A. Nanoparticle Core/Shell Architectures within MOF Crystals Synthesized by Reaction Diffusion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (30), 7435–7439.
- (97) Jiang, H.-L.; Xu, Q. Porous Metal–organic Frameworks as Platforms for Functional Applications. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (12), 3351–3370.
- (98) Kasyutich, O.; Ilari, A.; Fiorillo, A.; Tatchev, D.; Hoell, A.; Ceci, P. Silver Ion Incorporation and Nanoparticle Formation inside the Cavity of Pyrococcus Furiosus Ferritin: Structural and Size-Distribution Analyses. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (10), 3621–3627.
- (99) Eisele, D. M.; Berlepsch, H. v.; Böttcher, C.; Stevenson, K. J.; Vanden Bout, D. A.; Kirstein, S.; Rabe, J. P. Photoinitiated Growth of Sub-7 Nm Silver Nanowires within a Chemically Active Organic Nanotubular Template. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (7), 2104–2105.
- (100) Hegmann, T.; Qi, H.; Marx, V. M. Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17* (3), 483–508.
- (101) Nealon, G. L.; Greget, R.; Dominguez, C.; Nagy, Z. T.; Guillon, D.; Gallani, J.-L.; Donnio, B. Liquid-Crystalline Nanoparticles: Hybrid Design and Mesophase Structures. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 349–370.
- (102) Choudhary, A.; Singh, G.; Biradar, A. M. Advances in Gold Nanoparticle–liquid Crystal Composites. *Nanoscale* **2014**, *6* (14), 7743–7756.
- (103) Capek, I. Preparation of Metal Nanoparticles in Water-in-Oil (w/o) Microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, *110* (1–2), 49–74.
- (104) Sharma, V. K.; Yngard, R. A.; Lin, Y. Silver Nanoparticles: Green Synthesis and Their Antimicrobial Activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *145* (1–2), 83–96.

- (105) Kapoor, S.; Lawless, D.; Kennepohl, P.; Meisel, D.; Serpone, N. Reduction and Aggregation of Silver Ions in Aqueous Gelatin Solutions. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3018–3022.
- (106) Henglein, A. Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles. *Chem. Rev.* **1989**, *89* (8), 1861–1873.
- (107) Li, H.; Li, F.; Han, C.; Cui, Z.; Xie, G.; Zhang, A. Highly Sensitive and Selective Tryptophan Colorimetric Sensor Based on 4,4-Bipyridine-Functionalized Silver Nanoparticles. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *145* (1), 194–199.
- (108) Kim, J. H.; Kim, C. K.; Won, J.; Kang, Y. S. Role of Anions for the Reduction Behavior of Silver Ions in Polymer/silver Salt Complex Membranes. *J. Membr. Sci.* **2005**, *250* (1–2), 207–214.
- (109) Wang, W.; Efrima, S.; Regev, O. Directing Oleate Stabilized Nanosized Silver Colloids into Organic Phases. *Langmuir* **1998**, *14* (3), 602–610.
- (110) Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. Extinction Coefficient of Gold Nanoparticles with Different Sizes and Different Capping Ligands. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2007**, *58* (1), 3–7.
- (111) Arnold, R. C.; Lien, A. P.; Alm, R. M. The Action of Lithium Aluminum Hydride on Organic Disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (2), 731–733.
- (112) Djerassi, C.; Grossman, J. Studies in Organic Sulfur Compounds. IX.1 Preparation and Desulfurization of Optically Active 1,1-Diphenyl-3-Mercaptopropan-2-ol. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (10), 2553–2555.
- (113) Wagner, G. K.; Kotschenreuther, D.; Zimmermann, W.; Laufer, S. A. Identification of Regioisomers in a Series of N-Substituted Pyridin-4-yl Imidazole Derivatives by Regiospecific Synthesis, GC/MS, and <sup>1</sup>H NMR. *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (11), 4527–4530.
- (114) Banerjee, S.; Voit, B.; Heinrich, G.; Böhme, F. A New Versatile Synthesis of 4-Substituted Diaminopyridine Derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (17), 2236–2238.
- (115) Zimmerman, S. C.; Zharov, I.; Wendland, M. S.; Rakow, N. A.; Suslick, K. S. Molecular Imprinting Inside Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (44), 13504–13518.





# **CAPÍTULO 4**

## **CONCLUSIONES**



En el prólogo de esta memoria se hacía referencia a la utilización del estado líquido cristalino como un medio para lograr un orden supramolecular en materiales funcionales.

En los dos sistemas estudiados en esta tesis, los codendrímeros de bloque y las membranas nanoporosas, el orden mesomorfo permite obtener materiales en los que la organización de determinados segmentos moleculares es crucial en la obtención de determinadas propiedades y la búsqueda de posibles aplicaciones.

Del capítulo de los codendrímeros de bloque basados en carbazol se puede concluir que:

- Es posible preparar series de codendrímeros de bloque basados en dendrones de bis-MPA en los que se pueden introducir modificaciones estructurales en múltiples zonas de la molécula. La utilización de diferentes generaciones de cada dendrón permite preparar dendrímeros con una relación controlada de unidades activas.
- Los codendrímeros sintetizados exhiben una combinación de las propiedades de los dendrones precursores. Así, se han conseguido materiales mesomorfos, gracias al dendrón mesógeno, y con propiedades electrónicas, por el dendrón que contiene carbazol. La relación en la que se conjugan ambos segmentos moleculares determina las propiedades finales de los codendrímeros.
- La utilización de dendrones mesógenos con mayor proporción de zonas aromáticas (rígidas) frente a otras alifáticas (flexibles) permite la obtención de organogeles físicos.
- Los resultados obtenidos demuestran que estos materiales pueden presentar dos tipos de fases “blandas” con diferente empaquetamiento supramolecular: **crystal líquido y gel**.

Del capítulo de las membranas nanoporosas basadas en sistemas supramoleculares con propiedades de cristal líquido se puede concluir que:

- Se han obtenido **sistemas tetrámeros supramoleculares** basados en la interacción por enlace de hidrógeno entre un ácido tricarbóxico central, dador de enlace de hidrógeno, y tres unidades promesógenas periféricas

derivadas de 2-acetamidopiridina,ceptoras del enlace de hidrógeno. Estos sistemas presentan mesofases columnares hexagonales. En algún caso, sistemas supramoleculares análogos pero basados en dímeros o trímeros también han mostrado mesomorfismo.

- El entrecruzamiento de estos sistemas en la mesofase mediante la reacción de adición fotoiniciada entre tioles y alquenos da lugar a **redes poliméricas** en las que se mantiene el orden cristal líquido de los sistemas precursores.
- La eliminación de las moléculas plantilla ácidas de las redes poliméricas da lugar a **membranas nanoporosas** con tamaño de poro controlado, que pueden ser utilizadas para la adsorción y la separación selectiva de distintos analitos, así como para la preparación de nanopartículas de plata en fase sólida y con un tamaño controlado.

# ANEXOS



---

## TÉCNICAS Y APARATOS

### Espectroscopia Infrarroja (IR)

Los espectros de IR de los compuestos y materiales descritos en esta memoria se han realizado en tres equipos: Nicolet Avatar 380 para las medidas rutinarias, BRUKER Tensor27 para las medidas a temperatura variable, utilizando un controlador de temperatura automático SPECAC, y Perkin Elmer Spectrum 100 con un accesorio de muestreo universal de ATR.

### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los experimentos de resonancia magnética nuclear se han realizado utilizando el software TOPSPIN 2.1 en espectrómetros Bruker AVANCE operando a 400 y 300 MHz para  $^1\text{H}$ , y 100 y 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ .

Para los experimentos de RMN en estado sólido ( $^{13}\text{C}$  CPMAS) se ha utilizado un espectrómetro Bruker AVANCE WB-400 operando a 400 MHz para  $^1\text{H}$  y 101 MHz para  $^{13}\text{C}$ . Los datos de desplazamiento químico están referenciados frente al TMS. Los experimentos se han tomado usando una sonda de doble resonancia ( $^1\text{H-X}$ ), con un rotor de 4 mm de diámetro y una frecuencia de giro de 10 kHz. La longitud de los pulsos de  $90^\circ$  para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  ha sido de 2.45 y 4 ms, respectivamente, mientras que el tiempo de contacto de la polarización cruzada ha sido de 2 ms, utilizando una banda de desacoplamiento SPINAL-64. El tiempo de espera entre ciclos se ha fijado en 10 s.

### Espectrometría de Masas (EM)

La espectrometría de masas se ha realizado en un espectrómetro MALDI+/TOF Bruker Microflex con un láser de nitrógeno de 337 nm. En todos los casos se ha utilizado ditranol como matriz de ionización.

### Análisis elemental (AE)

Las medidas de composición se han realizado en un microanalizador Perkin Elmer CHN2400.



### Microscopia Óptica con Luz Polarizada (MOP)

Las texturas de las mesofases y puntos de fusión de todos los compuestos se han estudiado con un microscopio óptico con polarizadores cruzados Olympus BX51, equipado con una platina calefactora Linkam THMS, un procesador central Linkam TMS 94 y un sistema de enfriamiento CS196. Las microfotografías se han tomado con una cámara Olympus DP12.

### Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se han realizado en un equipo Q5000 de TA Instruments. La velocidad de calentamiento es  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  hasta  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y en atmósfera de aire hasta  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se han realizado en equipos Q20 y Q2000 de TA Instruments, calibrados utilizando un estándar de Indio (p.f.  $156.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\Delta H_f = 28.4\text{ J g}^{-1}$ ). Las medidas se han realizado bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) y a velocidades de barrido de entre  $5$  y  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  dependiendo del tipo de material y de la información buscada. Los valores de las temperaturas de transición se toman del onset de la transición en el segundo calentamiento.

### Foto-DSC

Una pequeña muestra de material (3-5 mg) se expone a la luz ultravioleta, y el calor de reacción se mide en función del tiempo. Los parámetros de reacción que se pueden determinar con esta técnica son: periodo de inducción, cinética de polimerización y grado de conversión de las especies polimerizables (DBC). En una representación de la entalpía frente al tiempo, el valor de la exoterma en  $\text{mW g}^{-1}$  es proporcional al grado de conversión instantáneo, mientras que la altura del pico exotérmico se relaciona con la velocidad máxima de polimerización. Si se asume que el calor detectado proviene fundamentalmente del proceso de polimerización entre los dobles enlaces terminales y los grupos tiol, sería posible determinar el grado de conversión total. No obstante, al no encontrarse tabulado el calor de reacción para la reacción de tiol-enos de los sistemas fotopolimerizados en este trabajo, no se ha podido calcular el DBC por este método. Los experimentos de foto-DSC se han llevado a cabo en el equipo Q2000 de TA Instruments, utilizando un accesorio para análisis fotocalorimétrico S200-TA027 de TA Instruments. Este accesorio utiliza una fuente lumínica de arco de vapor de mercurio de  $200\text{ W}$  que

genera un haz con una emisión filtrada entre 320 y 500 nm y una intensidad de 50 mW cm<sup>-1</sup>.

#### Difracción de rayos X

Los diagramas de rayos X se han obtenido en una cámara pinhole (Anton-Paar) operando con un haz de foco puntual de radiación K $\alpha$  de Cu filtrada con Ni ( $\lambda = 1.54$  Å). Las muestras se han introducido en capilares de vidrio Lindemann con un diámetro de 0.9 mm que se ha calentado, cuando ha sido necesario, en un horno a temperatura controlada. El eje del capilar es perpendicular al haz de rayos X y la imagen es registrada en una película fotográfica perpendicular al haz de rayos X. Los espaciados se obtienen por aplicación de la ley de Bragg a las reflexiones observadas. Para el estudio de las películas y membranas del capítulo 3 las medidas se llevan a cabo colocando la muestra directamente sobre el portamuestras (sin capilar) perpendicular al haz.

#### Espectroscopia UV-Vis

Las medidas de UV-Vis se han realizado en un espectrofotómetro de doble haz ATI-Unicam UV4-200 utilizando lámparas de D (<325 nm) y Xe (>325 nm). Se han utilizado cubetas de cuarzo de 1 y 10 mm de paso de haz. Los disolventes utilizados son en todos los casos de calidad HPLC.

#### Espectroscopia de emisión de fluorescencia

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS50B del Dpto. de Química Orgánica de la UZ, utilizando aperturas de rendija de 2.5. Las muestras para las medidas en película se han preparado por "casting", calentando posteriormente hasta temperatura de mesofase (en caso de que exista) y enfriando lentamente hasta temperatura ambiente. Los disolventes utilizados son en todos los casos de calidad HPLC.

#### Voltametría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA)

Las medidas se han realizado en un instrumento AUTOLAB PGSTAT204 utilizando una celda de tres electrodos clásica, con electrodos de trabajo de carbono cristalino, disco de carbono o ITO, electrodo auxiliar de hilo de platino y electrodo de referencia de Ag/AgCl de doble unión. Para la realización de los experimentos se purga la celda con argón y se utilizan disoluciones de concentración 0.1-0.15 M TBAH como electrolito soporte en disolventes de calidad HPLC.

En VC se realizan barridos a diferentes velocidades, habiendo representado finalmente los barridos a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El potencial de onda media ( $E_{1/2, \text{FOC}}$ ) se calcula utilizando una disolución de ferroceno (FOC) de concentración 0.1 M en diclorometano.

En CA se lleva a cabo un experimento tipo en el que se mantiene un potencial 0 durante un corto periodo de tiempo y posteriormente se incrementa hasta el potencial de trabajo correspondiente, que se mantiene durante el tiempo del experimento.

### Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Las medidas de AFM se han realizado en un microscopio NT-MDT operando en "tapping mode" sobre los electrodos de ITO.

### Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las medidas de SEM se han realizado en un microscopio QUANTA FEG 250 operando a bajos voltajes, no superando 10 kV. Las muestras se han preparado por deposición en vidrio o directamente sobre electrodos de ITO y se han recubierto con oro para hacerlas conductoras.

### Transporte de carga

Las medidas de transporte de carga se han realizado en un electrómetro Keithley 6571A siguiendo el procedimiento especificado en la memoria en colaboración con el Dr. R. Termine y el Dr. A. Golemne del Departamento de Química y Tecnología Química de la Universidad de Calabria (Italia).

### Ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto en la interfase superficie-agua se han llevado a cabo con un tensiómetro óptico Theta Lite de Attension, utilizando agua Mili-Q. Los resultados obtenidos se ajustaron con la ecuación de Young-Laplace, que permite la medida de ángulos entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$  con una exactitud de  $0.1^\circ$ . Los estudios sobre películas se han llevado a cabo en zonas planas de estas muestras, previamente a la extracción de la película del sustrato de vidrio.

### Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las medidas de microscopia electrónica de transmisión se han realizado en un equipo TECNAI G<sup>2</sup> 20, trabajando a 200 kV en modo TEM; y un TECNAI F30, trabajando a 300kV en modo TEM o STEM, ambos de FEI Company. En el caso de las muestras sólidas, como las membranas y las membranas híbridas, se embeben en una resina epoxi EPON 812, que se cura a 60 °C durante 24 horas. Posteriormente se preparan cortes finos de 50 nm de grosor con un crioultramicrotomo Leica EMFC7 a -100 °C.

### Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las medidas se han realizado en un equipo Kratos AXIS ultra DLD, utilizando una fuente de rayos X monocromática de radiación Al K $\alpha$  a una potencia de 150 W. Para realizar los barridos generales se utilizan saltos de energía de 1000 meV, mientras que se barre a 50-100 meV para los espectros de alta resolución. Además, se ha utilizado un plasma de Ar<sup>+</sup> para limpiar las muestras antes del análisis. Los espectros están calibrados utilizando como referencia la señal del C1s del carbono adventicio a 284.9 eV.





