

TESIS DE LA UNIVERSIDAD
DE ZARAGOZA

2022

150

Verónica Iguarbe Montalbán

Dendrones y metalodendrimeros para materiales blandos: Estudio de la autoorganización en cristales líquidos y geles

Director/es

Giménez Soro, Raquel
Elduque Palomo, Ana Isabel

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

ISSN 2254-7606



Prensas de la Universidad
Universidad Zaragoza

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

DENDRONES Y METALODENDRÍMEROS PARA
MATERIALES BLANDOS: ESTUDIO DE LA
AUTOORGANIZACIÓN EN CRISTALES LÍQUIDOS Y
GELES

Autor

Verónica Iguarbe Montalbán

Director/es

Giménez Soro, Raquel
Elduque Palomo, Ana Isabel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Orgánica

2020

TESIS DOCTORAL

**DENDRONES Y METALODENDRÍMEROS
PARA MATERIALES BLANDOS:
ESTUDIO DE LA AUTOORGANIZACIÓN
EN CRISTALES LÍQUIDOS Y GELES**

VERÓNICA IGUARBE MONTALBÁN

Memoria presentada en la Universidad de Zaragoza para
optar al Grado de Doctor

Departamento de Química Orgánica

Facultad de Ciencias – ICMA

Universidad de Zaragoza – CSIC

Zaragoza, Febrero 2020

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos FEDER/MINECO/MAT2015-66208-C3-1-P, FEDER/MICIUAEI/PGC2018-093761-B-C31 y CTQ2017-83421-P, por el Gobierno de Aragón-FEDER (grupos de investigación E47_17R y E08_17R) y la Cátedra IQE de la Universidad de Zaragoza.

ABREVIATURAS

ACET	Acetona
AcOEt	Acetato de etilo
AE	Análisis Elemental
AIEE	Efecto de aumento de la emisión provocado por la agregación (<i>Aggregation Induced Emission Effect</i>)
Boc	<i>Terc</i> -butoxicarbonilo
C, C'	Fases cristalinas
CCF	Cromatografía en Capa Fina
CDMT	2-Cloro-4,6-Dimetoxi-1,3,5-Triazina
CH	Ciclohexano
CIE	<i>Commission Internationale de l'éclairage</i>
CL	Cristal Líquido
CMG	Concentración Mínima de Gelificación
Col	Mesofase columnar
Col_h	Mesofase columnar hexagonal
Col_N	Mesofase columnar nemática
Col_r	Mesofase columnar rectangular
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CTC	Complejo Trinuclear Cíclico
Cub	Mesofase cúbica
Cub_i	Mesofase cúbica micelar
Cub_v	Mesofase cúbica bicontinua

d	Doblete
DCC	<i>N,N'</i> -Diciclohexilcarbodiimida
DCM	Diclorometano
DCTB	<i>Trans</i> -2-[3-(4- <i>terc</i> -butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo
Desc.	Descomposición
DIAD	Azodicarboxilato de diisopropilo
DIT	Ditranol
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMAP	4- <i>N,N</i> -dimetilaminopiridina
DMSO	Dimetilsulfoxido
DOD	Dodecano
DPTS	<i>p</i> -toluensulfonato de 4-(<i>N,N</i> -dimetilaminopiridinio)
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTBMP	2,6-Di- <i>terc</i> -butil-4-metilpiridina
EM	Espectrometría de Masas
ESI	Ionización por electrospray
EtOH	Etanol
g	Fase vítrea
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOBt	1-Hidroxibenzotriazol
HPz	Pirazol

HSQC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i>
IR	Espectroscopia infrarroja
I	Líquido isótropo
K_e	Constante de elongación
K_a	Constante de asociación
m	Multiplete
MALDI	Espectrometría de masas basada en la ionización por desorción con láser asistida con matriz
MeOH	Metanol
MOP	Microscopio óptico de luz polarizada
% m/m	Porcentaje en masa
N	Mesofase nemática
N_A	Número de Avogadro
N_D	Mesofase nemática discótica
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
NMM	<i>N</i> -metilmorfolina
OFETs	Transistores de efecto campo orgánicos (<i>Organic Field Effect Transistor</i>)
PAMAM	Poli(amidoamina)
p.f.	Punto de fusión
PPI	Poli(propilenimina)
Pz	Pirazolato
QY	Rendimiento cuántico (<i>Quantum Yield</i>)

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rto.	Rendimiento
s	Singlete
SEM	Microscopia electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
Sm	Mesofase esmética
SmA	Mesofase esmética A
SmC	Mesofase esmética C
STD	Diferencia de transferencia de saturación (<i>Saturation Transfer Difference</i>)
t	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
T_e	Temperatura de elongación
TEM	Microscopia electrónica de transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TGA	Análisis termogravimétrico (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
T_{gel}	Temperatura de transición gel-sol
THF	Tetrahidrofurano
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta Visible
α	Grado de agregación
δ	Desplazamiento químico
ε	Coefficiente de extinción molar

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	9
2.1. Dendrones y dendrímeros	11
2.1.1. Conceptos generales	11
2.1.2. Metalodendrímeros	15
2.1.3. Aplicaciones de los dendrímeros y de los metalodendrímeros	17
2.2. Dendrones y dendrímeros cristales líquidos	17
2.2.1. Conceptos generales	17
2.2.2. Dendrones y dendrímeros cristales líquidos	20
2.2.2.1. Dendrímeros cristales líquidos de cadena lateral	21
2.2.2.2. Dendrímeros cristales líquidos de cadena principal	25
2.2.2.3. Dendrímeros cristales líquidos por organización supramolecular de dendrones	26
2.2.3. Metalodendrímeros cristales líquidos	29
2.2.3.1. Metalodendrímeros cristales líquidos con núcleo metálico	30
2.2.3.2. Metalodendrímeros con iones metálicos en las ramificaciones	34
2.2.4. Dendrímeros cristales líquidos luminiscentes	36
2.2.4.1. Conceptos generales de luminiscencia	36
2.2.4.2. Materiales funcionales con dendromesógenos luminiscentes	39

2.3. Geles	43
2.3.1. Conceptos generales	43
2.3.2. Geles dendríticos	45
2.3.3. Metalogeles dendríticos	50
2.3.4. Geles dendríticos luminiscentes	52
2.4. Sistemas dendríticos con comportamiento dual cristal líquido y gel	57
2.5. Referencias bibliográficas	64
3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO	77
3.1. Objetivos	79
3.2. Planteamiento del trabajo	79
3.2.1. Diseño de las unidades moleculares y nomenclatura	81
3.2.2. Plan de trabajo	84
3.3. Referencias bibliográficas	85
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	87
4.1. Síntesis y caracterización	89
4.1.1. Síntesis de los dendrones	89
4.1.2. Caracterización estructural de los dendrones	94
4.1.3. Síntesis de los metalodendrimeros de formulación general $[M(\mu\text{-Pz})_3]$ (M = Au, Ag, Cu)	102
4.1.4. Caracterización estructural de los metalodendrimeros	103
4.2. Estudio en la fase condensada	110
4.2.1. Dendrones de tipo pirazol	111

4.2.1.1. Propiedades térmicas y comportamiento cristal líquido	111
4.2.1.2. Estudio de las fases condensadas por espectroscopia infrarroja	121
4.2.1.3. Modelo de autoorganización supramolecular en la fase cristal líquido	123
4.2.2. Metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I)	129
4.2.2.1. Propiedades térmicas y comportamiento cristal líquido	129
4.2.2.2. Modelo de organización supramolecular en la fase cristal líquido	141
4.2.3. Estudio de las propiedades ópticas	148
4.2.3.1. Estudio de las propiedades ópticas de los dendrones	148
4.2.3.2. Estudio de las propiedades ópticas de los metalodendrimeros	151
4.3. Estudio en disolventes	160
4.3.1. Geles: formación y propiedades	160
4.3.1.1. Dendrones derivados de pirazol	162
4.3.1.1.1. Estudios morfológicos de los geles	164
4.3.1.1.2. Propiedades luminiscentes en estado gel y AIEE	168
4.3.1.1.3. Estudio de los geles por RMN	170
4.3.1.1.4. Estudio de las interacciones supramoleculares en estado gel y modelo de agregación	172
4.3.1.2. Metalodendrimeros de oro, plata y cobre	180
4.3.1.2.1. Estudios morfológicos de los geles	183

4.3.1.2.2. Propiedades luminiscentes en estado gel y AIEE	186
4.3.1.2.3. Estudio de los geles por RMN	188
4.3.2. Estudio comparativo de agregación supramolecular en disolución	191
4.4. Referencias bibliográficas	203
5. PARTE EXPERIMENTAL	209
5.1. Síntesis y caracterización de los ácidos y alcoholes dendríticos precursores	212
5.1.1. Síntesis de los ácidos dendríticos precursores	212
5.1.2. Síntesis de los alcoholes dendríticos precursores	215
5.2. Síntesis y caracterización de los 4-aril-3,5-dimetilpirazoles	217
5.3. Síntesis y caracterización de los dendrones derivados de pirazol de la serie amida	218
5.4. Síntesis y caracterización de los dendrones derivados de pirazol de la serie éter	223
5.5. Síntesis y caracterización de los metalodendrimeros de la serie amida	229
5.5.1. Metalodendrimeros de oro(I)	229
5.5.2. Metalodendrimeros de plata(I)	233
5.5.3. Metalodendrimeros de cobre(I)	237
5.6. Síntesis y caracterización de los metalodendrimeros de la serie éter	242
5.6.1. Metalodendrimeros de oro(I)	243

5.6.2. Metalodendrimeros de plata(I)	245
5.6.3. Metalodendrimeros de cobre(I)	247
5.7. Técnicas e instrumentos	249
5.8. Referencias bibliográficas	252
6. CONCLUSIONES	253
7. ANEXOS	259
7.1. Espectros de ¹ H-RMN	261
7.2. Datos de difracción de rayos X para los dendrones	283
7.3. Caracterización por DRX	285
7.3.1. Mesofase columnar hexagonal	285
7.3.2. Mesofase cúbica	286
7.4. Termogramas de DSC	288
7.5. Datos de difracción de rayos X para los metalodendrimeros	291
7.6. Difractogramas de rayos X	296

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales blandos están presentes en cualquier parte de la naturaleza. Los tejidos de los organismos vivos como el músculo, el tejido graso, o el tejido conectivo son materia blanda.¹ También son importantes en nuestra vida diaria, encontrándolos en una gran variedad de productos como adhesivos, cosméticos, espumas, pinturas, lubricantes, alimentos, etc.

El estudio de los materiales blandos comprende una gran variedad de sistemas entre los que se incluyen coloides, polímeros, cristales líquidos y geles entre otros. La investigación en este campo está despertando gran interés para la fabricación de materiales biomiméticos,² en aplicaciones biomédicas,³ en nanotecnología⁴ y han revolucionado el campo de la robótica.⁵

El Prof. De Gennes, considerado como el padre de la Física de la materia condensada blanda, señaló en 1991, en su discurso de aceptación del Premio Nobel en Física, que los materiales blandos combinan flexibilidad con una enorme complejidad estructural.⁶ En los materiales blandos surgen comportamientos que no pueden predecirse solo a partir de los átomos o moléculas que los constituyen. Están formados por moléculas pequeñas, macromoléculas o nanopartículas que se autoensamblan mediante interacciones supramoleculares (enlace de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones de van der Waals, etc.), dando lugar a distintas estructuras mesoscópicas a medio camino entre la escala molecular y la macromolecular. Estas estructuras, que pueden ser micelas, vesículas, fibras, películas finas, son las que determinan las propiedades y el comportamiento macroscópico del material. La funcionalidad de estos materiales radica en las interacciones supramoleculares presentes y la combinación de ellas, que permiten a estos materiales deformarse con pequeñas dosis de energía, del orden de la energía térmica. Esta es quizá su característica más importante y la que los diferencia de los materiales duros, en los que sus átomos o moléculas, al estar organizadas en una red cristalina, no pueden deformarse ni actuar de manera reversible.⁷⁻⁸

Esta memoria se enmarca en la línea de investigación de materiales blandos, y tiene como objetivo la obtención de nuevos materiales, en concreto la preparación y caracterización de cristales líquidos y geles formados por moléculas dendríticas

con el fin de aumentar las interacciones supramoleculares para favorecer el autoensamblaje de moléculas discretas en cristales líquidos y geles.

Desde que Friedrich Reinitzer en 1888 observó que el benzoato de colesterilo presentaba “dos puntos de fusión”, los cristales líquidos (CLs)⁹ han crecido enormemente. Esta expansión, estimulada en parte por el éxito comercial de la tecnología en las pantallas de cristal líquido (LCD), ahora se ha diversificado en varias direcciones ya que estos materiales combinan el orden molecular con la movilidad, y dan lugar a una amplia variedad de organizaciones supramoleculares como son las mesofases nemáticas, esmécticas y columnares.¹⁰ Entre los distintos tipos de orden, los cristales líquidos columnares son particularmente atractivos debido a que las moléculas se organizan en columnas dando lugar a un sistema anisótropo en el que se ve favorecido el transporte de iones, electrones o fotones a lo largo del eje columnar, lo que hace que estos materiales se estén investigando para el desarrollo de materiales funcionales más eficientes.¹¹⁻¹³

Por otro lado, los geles¹⁴ están formados por arquitecturas supramoleculares capaces de retener grandes cantidades de disolvente, tanto medios orgánicos como acuosos. Estos materiales han despertado gran interés en los últimos años en Ciencia de Materiales debido a la sencillez en su preparación, alta funcionalidad y versatilidad, así como por su respuesta frente a estímulos externos de tipo térmico, eléctrico, óptico, mecánico o químico, mediante los cuales la estructura del gel se estabiliza o desestabiliza. Esto hace que tengan numerosas aplicaciones en dispositivos como sensores, dispositivos optoelectrónicos, sistemas para liberación de fármacos, procesado de fibras etc.¹⁵⁻²²

De entre todas las moléculas que forman cristales líquidos o geles, nosotros hemos seleccionado unas moléculas hiperramificadas conocidas como dendrímeros.²³⁻²⁴ Estas estructuras ramificadas y monodispersas permiten obtener materiales funcionales con estructuras muy controladas. Debido a su estructura y composición dan lugar a interacciones inter- e intramoleculares que favorecen el autoensamblado de las moléculas tanto en fases cristales líquido²⁵⁻²⁶ como en geles.²⁷

En nuestro grupo de investigación se lleva desarrollando una línea de trabajo con derivados de 4-amilpirazol y pirazolato complejos no dendríticos de formulación $[M(\mu\text{-Pz})]_3$ ($M = \text{Au}, \text{Ag}$) que han dado lugar a nuevos materiales blandos de tipo cristal líquido columnar, y geles con propiedades luminiscentes.²⁸⁻³⁰ Con el objetivo de una mejora de propiedades, en esta tesis doctoral se estudia el efecto que produce incorporar estructuras dendríticas a estos sistemas y se amplía el estudio a los tres metales del grupo 11 ($M = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$).

Los contenidos del trabajo se presentan divididos en los apartados siguientes:

- En el **Apartado 2** se abordan los conceptos generales y antecedentes relativos a dendrones y dendrímeros, cristales líquidos, y geles, por ser las líneas de investigación en las que se centra el trabajo presentado.
- En el **Apartado 3** se define el objetivo de la tesis doctoral junto con el diseño de las moléculas dendríticas planteadas, la nomenclatura y el plan de trabajo.
- En el **Apartado 4** se presentan y se discuten los resultados obtenidos.
- En el **Apartado 5** se describen los procedimientos experimentales de los compuestos sintetizados y los datos de la caracterización estructural.
- Las conclusiones del trabajo realizado se recogen en el **Apartado 6**.
- Finalmente, en el **Apartado 7** se incorporan anexos con información adicional.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rus, D.; Tolley, M. T., Design, fabrication and control of soft robots. *Nature* **2015**, *521* (7553), 467-475.
2. Naik, R. R.; Singamaneni, S., Introduction: Bioinspired and Biomimetic Materials. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (20), 12581-12583.
3. Seliktar, D., Designing Cell-Compatible Hydrogels for Biomedical Applications. *Science* **2012**, *336* (6085), 1124-1128.
4. Whitesides, G. M.; Lipomi, D. J., Soft nanotechnology: “structure” vs. “function”. *Faraday Discuss.* **2009**, *143* (0), 373-384.
5. Zeng, H.; Wasylczyk, P.; Wiersma, D. S.; Priimagi, A., Microrobotics: Light Robots: Bridging the Gap between Microrobotics and Photomechanics in Soft Materials (Adv. Mater. 24/2018). *Adv. Mater.* **2018**, *30* (24), 1870174.
6. de Gennes, P.-G., Soft Matter (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31* (7), 842-845.
7. Amabilino, D. B.; Smith, D. K.; Steed, J. W., Supramolecular materials. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (9), 2404-2420.
8. Boelke, J.; Hecht, S., Designing Molecular Photoswitches for Soft Materials Applications. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7* (16), 1900404.
9. Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Handbook of Liquid Crystals. Wiley-VCH, Ed. Wiley-VCH 2014.
10. Kato, T.; Uchida, J.; Ichikawa, T.; Sakamoto, T., Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (16), 4355-4371.
11. Kato, T.; Yasuda, T.; Kamikawa, Y.; Yoshio, M., Self-assembly of functional columnar liquid crystals. *Chem. Comm.* **2009**, (7), 729-739.
12. Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S., Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 1139-1241.
13. Kato, T.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Soberats, B.; Ohno, H.; Funahashi, M., Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (4), 17001.
14. Banerjee, S.; Das, R. K.; Maitra, U., Supramolecular gels 'in action'. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (37), 6649-6687.
15. 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), 220-293.

16. Babu, S. S.; Prasanthkumar, S.; Ajayaghosh, A., Self-Assembled Gelators for Organic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (8), 1766-1776.
17. Babu, S. S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A., Functional π -Gelators and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (4), 1973-2129.
18. Ghosh, S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A., The Chemistry and Applications of π -Gels. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2016**, *46* (1), 235-262.
19. Wu, H.; Zheng, J.; Kjøniksen, A.-L.; Wang, W.; Zhang, Y.; Ma, J., Metallogels: Availability, Applicability, and Advanceability. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (12), 1806204.
20. Dastidar, P.; Ganguly, S.; Sarkar, K., Metallogels from Coordination Complexes, Organometallic, and Coordination Polymers. *Chem. Asian J.* **2016**, *11* (18), 2484-2498.
21. 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.
22. Tam, A. Y.-Y.; Yam, V. W.-W., Recent advances in metallogels. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1540-1567.
23. Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*. Wiley: Chichester ; New York, 2001.
24. Caminade, A.-M.; Yan, D.; Smith, D. K., Dendrimers and hyperbranched polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (12), 3870-3873.
25. Donnio, B., Liquid-crystalline metallodendrimers. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409*, 53-67.
26. Hernández-Ainsa, S.; Marcos, M.; Serrano, J. L., Dendrimeric and Hyperbranched Liquid Crystal Structures. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Eds. Wiley-VCH Weinheim, 2014; Vol. 7, pp 259-300.
27. Feng, Y.; He, Y. M.; Fan, Q. H., Supramolecular Organogels Based on Dendrons and Dendrimers. *Chem. Asian J.* **2014**, *9* (7), 1724-1750.
28. Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly and luminescence of pyrazole supergelators. *Soft Matter* **2012**, *8* (25), 6799-6806.
29. Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly of 4-aryl-1H-pyrazoles as a novel platform for luminescent supramolecular columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (18), 3119-3128.
30. Moyano, S., Materiales blandos basados en 4-arilpirazol: cristales líquidos y geles. *Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza* **2014**.

2. CONCEPTOS GENERALES Y ANTECEDENTES

2.1. DENDRONES Y DENDRÍMEROS

2.1.1. Conceptos generales

Los dendrímeros¹⁻⁴ son moléculas ramificadas desarrolladas a partir de 1978 cuando, dentro de la ciencia de polímeros, se planteó la preparación de polímeros con una estructura perfecta y muy baja polidispersidad. Sin embargo, la idea de estudiar moléculas ramificadas ya se había originado en 1941, cuando Flory⁵⁻⁶ y Stockmayer⁷ establecieron la teoría de las *redes poliméricas infinitas*. Sin embargo no fue hasta 1978 cuando Vögtle publicó el primer artículo en el que se describe la síntesis de “*moléculas cascada*” basadas en poli(propilenaminas).⁸ En 1985, Tomalia introdujo por primera vez el término de *dendrúmero* (del griego *dendron* = árbol y *meros* = parte) al desarrollar la síntesis de los “*starburst dendrimers*” basados en poli(amidoaminas) (PAMAM).⁹ El mismo año, Newkome presentó una ruta sintética divergente para sistemas altamente ramificados con grupos terminales hidroxilos, los cuales denominó “*arborol systems*”.¹⁰ En 1990, la nomenclatura utilizada por Tomalia¹¹ para llamar a este tipo de macromoléculas, *dendrúmeros*, fue aceptada por la mayoría de los investigadores en este campo. Ese mismo año, Fréchet y Hawker describieron la primera síntesis convergente de dendrímeros basados en arquitecturas de poli(aril éter)¹² y Miller y Neenan describieron los primeros dendrímeros basados en arquitecturas de poli(areno).¹³

Los *polímeros dendríticos* son polímeros hiperramificados que dependiendo del control en las unidades de ramificación se pueden clasificar en cinco subgrupos: dendrones, dendrímeros, polímeros hiperramificados, polímeros dendronizados y polímeros dendrigraft (**figura 2.1.1**).

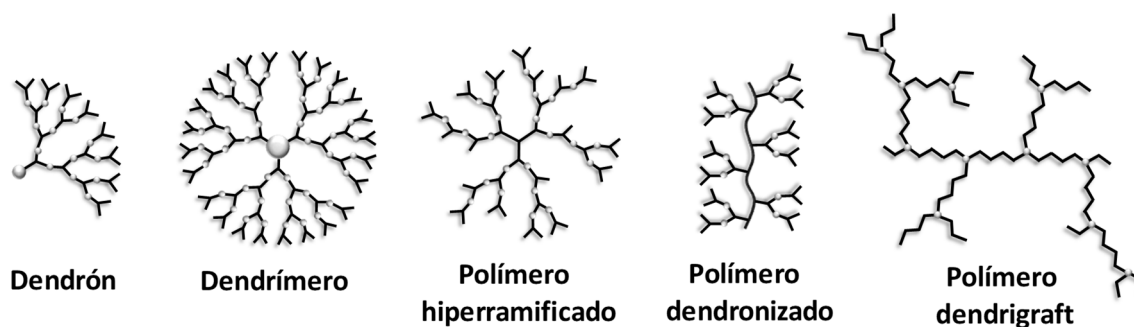


Figura 2.1.1. Estructuras más representativas de la familia de los polímeros dendríticos.

Antecedentes

La estructura clásica de un dendrímero o dendrón se puede dividir en tres partes fundamentales (**figura 2.1.2**):¹⁴

Núcleo (dendrímero) o **punto focal** (dendrón): determina el tamaño y la multiplicidad de la estructura dendrítica.

Zona intermedia: constituida por las unidades de ramificación, de cuyo número depende la generación del dendrímero o dendrón (G1, G2, G3, G4, etc).

Periferia: zona donde se encuentran los grupos terminales que permitirán funcionalizar el dendrímero o dendrón. El número de grupos terminales crece exponencialmente con la generación del dendrímero y, dependiendo de la naturaleza de estos, variará la forma, solubilidad, viscosidad o rigidez/flexibilidad conformacional.

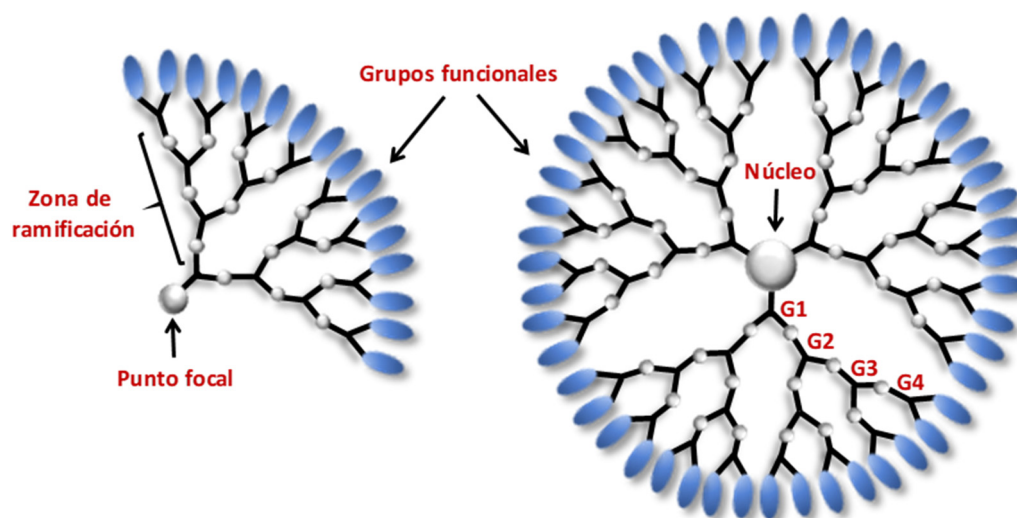


Figura 2.1.2. Estructura de un dendrón y de un dendrímero.

Uno de los beneficios de los dendrímeros es la posibilidad de incluir diferentes grupos funcionales, los cuales pueden participar en procesos químicos-físicos, diseñando macromoléculas con una estructura totalmente controlada. Se han preparado una gran variedad de dendrones y dendrímeros con estructuras químicas puramente orgánicas o metalorgánicas. Entre las estructuras más estudiadas cabe citar los dendrímeros de tipo carbosilano,¹⁵ de tipo PAMAM,¹⁶ de tipo *poli(propilenoimina)* (PPI)¹⁶ o de tipo poliéster¹⁷ entre otros (**figura 2.1.3**).

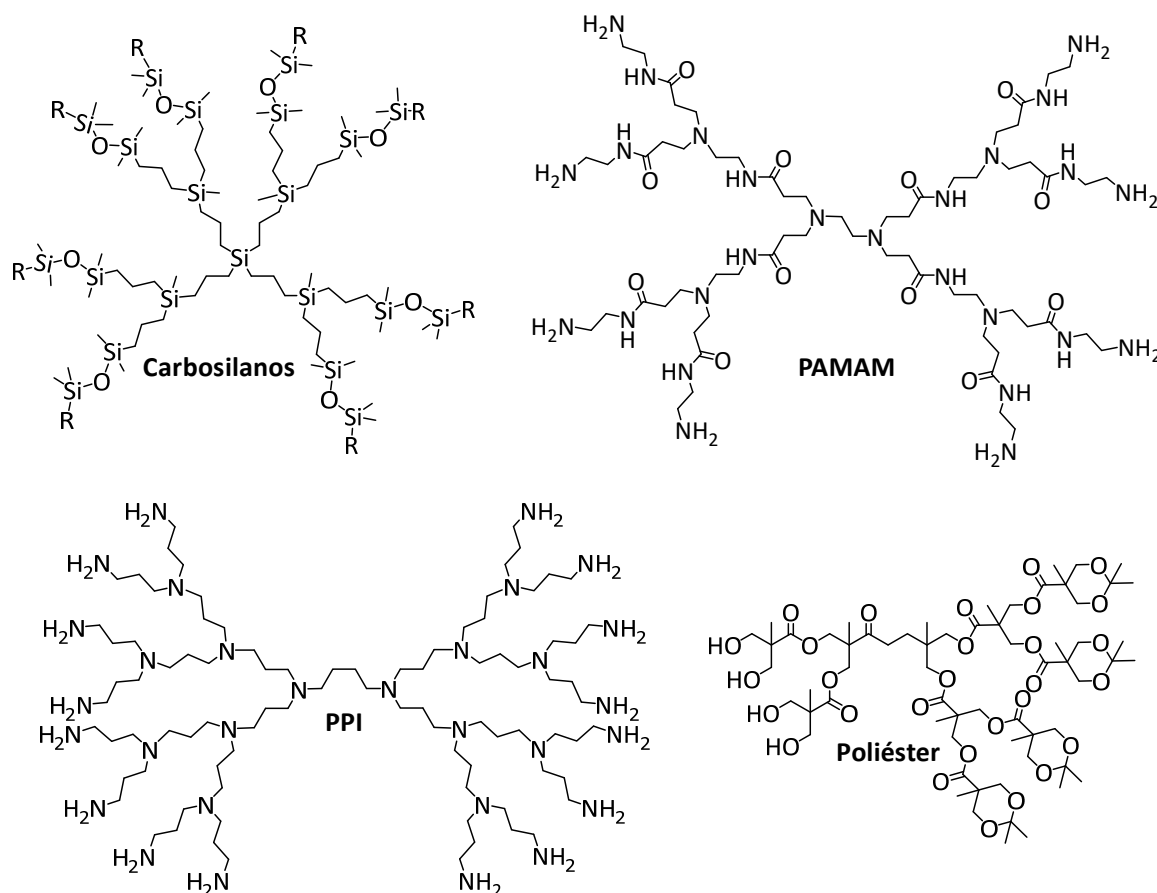
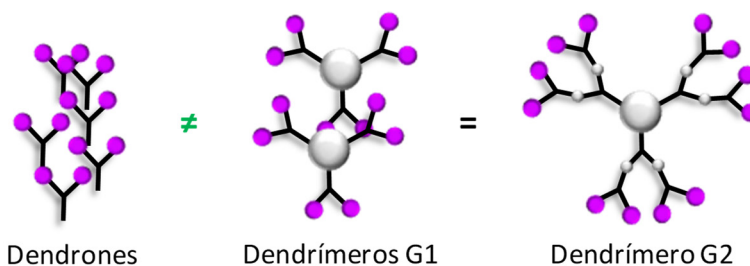


Figura 2.1.3. Ejemplos de dendrímeros.

La estructura de los dendrímeros hace que presenten propiedades diferentes respecto a los polímeros lineales de igual naturaleza o peso molecular.³ Así, los dendrímeros son compuestos con baja polidispersidad, elevada solubilidad en disolventes orgánicos, baja viscosidad y bajas temperaturas de transición vítrea.

Las propiedades físicas y químicas de los dendrímeros y las aplicaciones dependen en gran medida de la generación y del tipo de grupos funcionales interiores y en la periferia, que determinará el tamaño y la forma. Una de sus propiedades más interesantes es el llamado *efecto dendrítico*¹⁸ que se observa cuando una función específica presenta diferentes propiedades dependiendo de la generación del dendrímero. Así, todas las generaciones de un dendrímero pueden tener las mismas propiedades, pero el dendrón no, llamándose efecto de multivalencia; o si las propiedades varían al incrementar la generación, es un efecto de la generación, el cual se atribuye generalmente a los grupos terminales y a la influencia de la zona de ramificación (**figura 2.1.4**).

Efecto multivalencia



Efecto generación

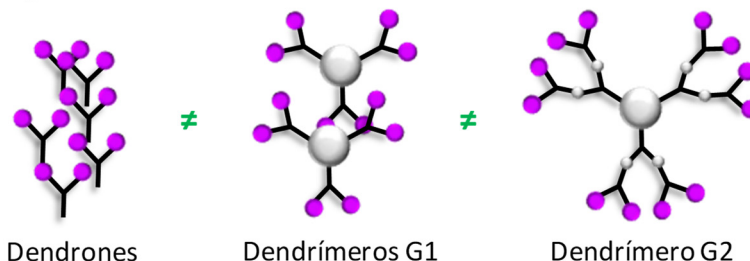


Figura 2.1.4. Ejemplos de efectos dendríticos.

Las estrategias sintéticas principales que se usan para la construcción de la estructura dendrítica son dos, la metodología divergente y la convergente (**figura 2.1.5**).¹⁹

En el método divergente, descrito por primera vez por Tomalia⁹ y Newkome¹⁰, se lleva a cabo un crecimiento hacia afuera. En la primera etapa de crecimiento, se parte de un núcleo multivalente y se van añadiendo nuevas ramificaciones. La siguiente etapa es la activación mediante la desprotección de los grupos funcionales de la periferia que podrán reaccionar con nuevos monómeros para incrementar así la generación.

El método convergente, desarrollado por Fréchet,¹² se lleva a cabo un crecimiento 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 su punto focal, se puede unir a un núcleo multivalente.

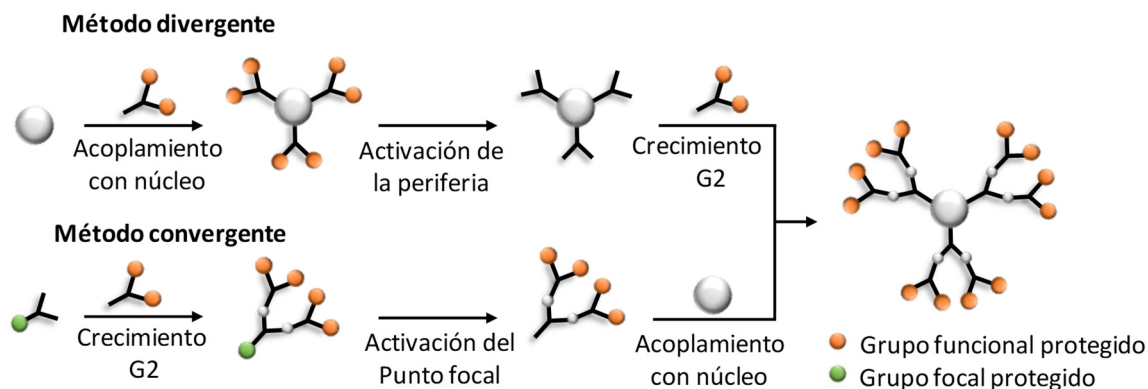


Figura 2.1.5. Esquema de los métodos divergente y convergente para la preparación de dendrímeros.

2.1.2. Metalodendrimeros

La introducción de átomos metálicos en la estructura de los dendrímeros da lugar a los denominados metalodendrimeros, dando lugar a macromoléculas monodispersas dotadas de las nuevas propiedades que pueden aportar los átomos metálicos, como por ejemplo propiedades ópticas, redox o catalíticas, entre las más estudiadas.²⁰⁻²³

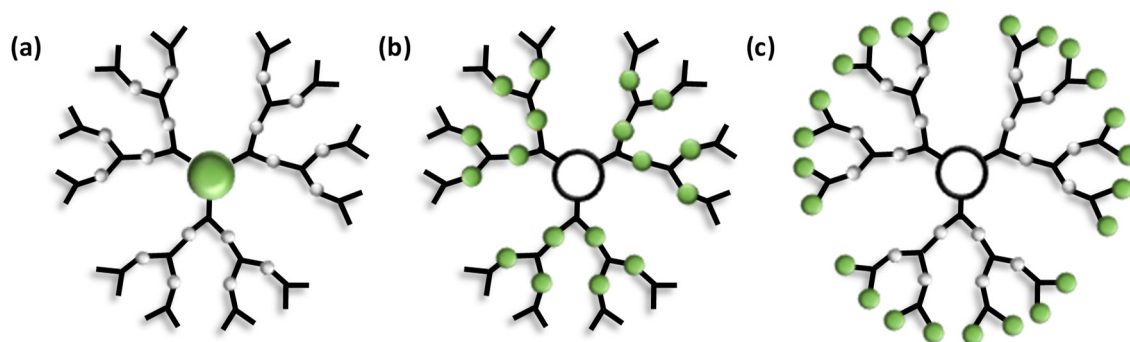


Figura 2.1.6. Estructuras de los metalodendrimeros: **(a)** Dendrímero con núcleo metálico, **(b)** Dendrímero con metal en las unidades de ramificación, y **(c)** Dendrímeros con metal en la periferia.

Los metalodendrimeros pueden contener los átomos metálicos,²⁴ en el núcleo,²⁵⁻²⁷ en las unidades de ramificación,²⁸ ocultos en sitios específicos dentro del dendrímero o en la superficie como grupo terminal (**figura 2.1.6**).²⁹ En la **figura 2.1.7** se presentan ejemplos de estos casos.

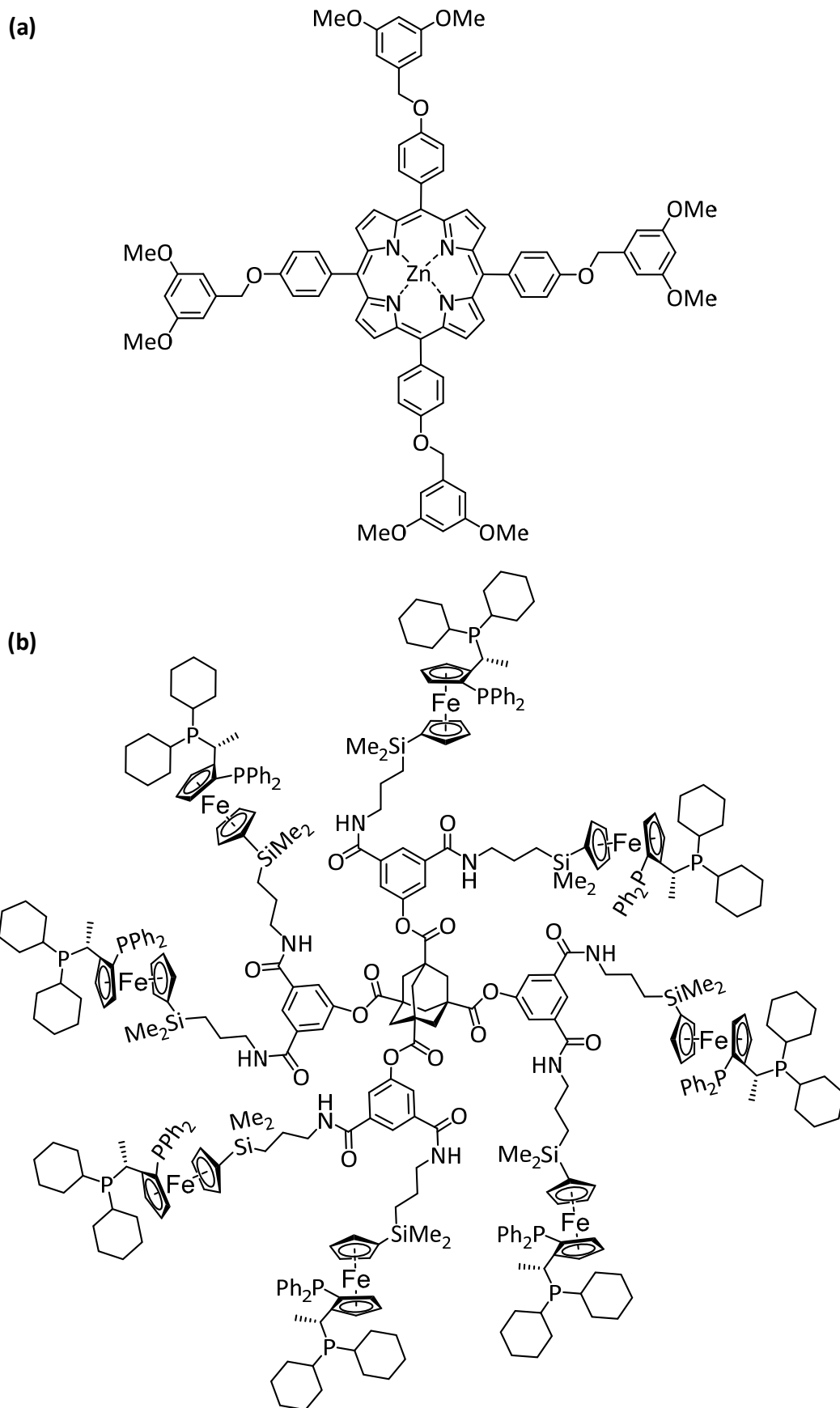


Figura 2.1.7. Ejemplos de dendrímeros con: (a) núcleo metálico²⁵ y (b) metal en la periferia.²⁹

2.1.3. Aplicaciones de los dendrímeros y de los metalodendrímeros

La estructura macromolecular bien definida y la posibilidad de funcionalizar con todo tipo de unidades activas el núcleo, zona de ramificación o la periferia, permite que los dendrímeros presenten una gran variedad de aplicaciones en campos de la Medicina, Ciencia de Materiales, Química, Biología, etc.³⁰⁻³¹ Numerosos sistemas dendriméricos se autoensamblan en forma de vesícula o micela que tienen numerosas aplicaciones en el campo de la biomedicina, siendo importante que la estructura dendrítica sea biocompatible. Entre dichas aplicaciones se encuentra la liberación controlada de fármacos, en terapia génica o como agentes de contraste en resonancia magnética de imagen.³² En Ciencia de Materiales las principales aplicaciones son en el campo de la catálisis tanto homogénea³³ como heterogénea³⁴, como celdas solares, OLED's, etc.^{2, 30}

Además, el incorporar especies metálicas en las estructuras dendriméricas hace que las propiedades electrónicas, ópticas y químicas de los complejos metálicos se sumen a las ventajas que ofrecen los dendrímeros.³⁵⁻³⁸

2.2. DENDRONES Y DENDRÍMEROS CRISTALES LÍQUIDOS

2.2.1. Conceptos generales

Se puede definir el estado cristal líquido como un estado intermedio entre el cristalino, en el que las moléculas poseen orden orientacional y posicional, y el líquido, en el que las moléculas fluyen libremente y carecen de cualquier orden. Es decir, en el estado cristal líquido las moléculas poseen cierta fluidez a la vez que orden orientacional y, en ocasiones, cierto grado de orden posicional (**figura 2.2.1.**).

La sustancia que presenta comportamiento de cristal líquido se define como *mesógeno* o *cristal líquido*, y se dice que presenta propiedades *mesomorfas*. La propiedad se define como *mesomorfismo* y las fases cristal líquido que presenta se denominan *mesofases*.

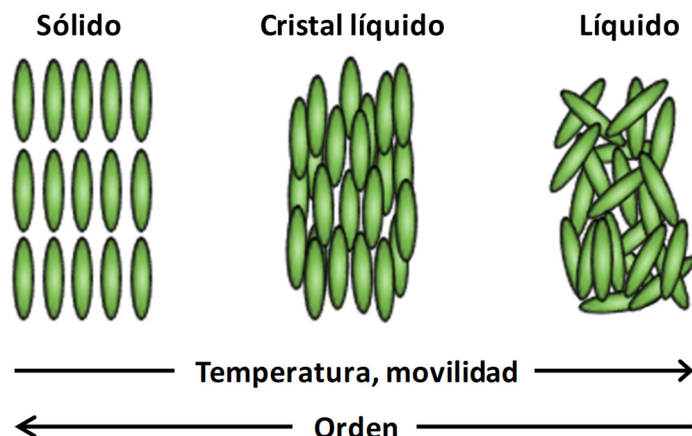


Figura 2.2.1. Diferentes estados de la materia y el orden molecular presente en ellos.

Según el fenómeno que genera este estado se pueden clasificar los cristales líquidos en liótropos y termótropos. La aparición de la fase cristal líquido de los liótropos es por las interacciones entre las moléculas y el disolvente que se adiciona formándose agregados moleculares.

En los cristales líquidos termótropos las mesofases se forman por efecto de la temperatura. Cuando las mesofases son termodinámicamente estables en el calentamiento y en el enfriamiento, las fases se llaman *enantiótropas*. Si la mesofase solo se observa en el enfriamiento desde líquido isotrópico, se llama *monótropa*. En función de la forma geométrica de las moléculas, los cristales líquidos termótropos se pueden clasificar, de un modo muy general, en dos grandes grupos, calamíticos y discóticos.

Los cristales líquidos calamíticos están formados por moléculas que tienen geometría alargada o de varilla (**figura 2.2.2**). Como consecuencia de las interacciones intermoleculares, las moléculas calamíticas se orientan con sus ejes largos en la misma dirección apareciendo distintos tipos de mesofase. Según el grado de orden molecular y la orientación de las moléculas con forma de varilla, las mesofases más comunes se pueden clasificar en *nemática (N)*, que es la menos ordenada ya que las moléculas presentan únicamente orden orientacional y ningún orden posicional, y *esméctica (Sm)*, donde además del orden orientacional poseen orden posicional en capas. En las fases **Sm**, las moléculas se organizan en capas con un espaciado o periodicidad conocido. Las mesofases esmécticas se pueden clasificar dependiendo de si el vector director (n) se encuentra paralelo o inclinado con respecto a la normal a las capas (z), y dependiendo del orden posicional de las

moléculas dentro de cada capa. En la **figura 2.2.2** se representan varias fases **Sm**, siendo las más comunes la **SmA** y la **SmC**.

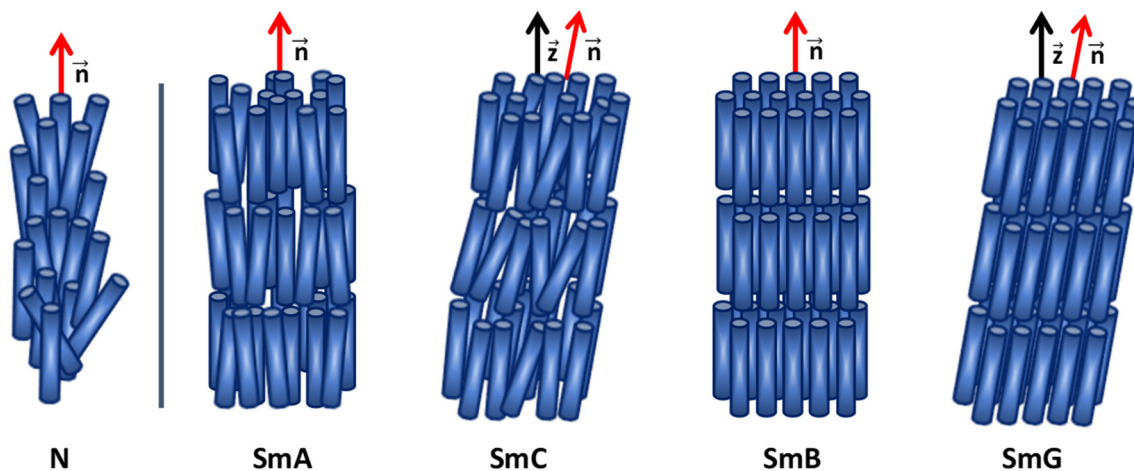


Figura 2.2.2. Representación de las fases calamíticas más comunes.

Los cristales líquidos discóticos³⁹⁻⁴⁰ están formados por moléculas que tienen geometría de disco. Las mesofases más comunes generadas por moléculas discóticas son la *nemática discótica* (**N_D**), en la que las moléculas sólo presentan orden orientacional, y *columnares* (**Col**), donde las moléculas se apilan en columnas (**figura 2.2.3**). Dentro de las últimas, la fase con menor orden es la *nemática columnar* (**Col_N**) donde los discos moleculares se apilan en columnas, y estas se encuentran orientadas en una dirección preferentemente sin ningún orden adicional. Otras mesofases presentan un orden bidimensional en el plano perpendicular a las columnas. Dependiendo de la simetría de la red generada en dicho plano, se distinguen diferentes tipos. Las más destacadas son la *columnar hexagonal* (**Col_h**), en la que la simetría de la red es hexagonal, y la *columnar rectangular* (**Col_r**), donde la simetría es ortorrómbica y hay inclinación de las moléculas con respecto al eje de la columna.

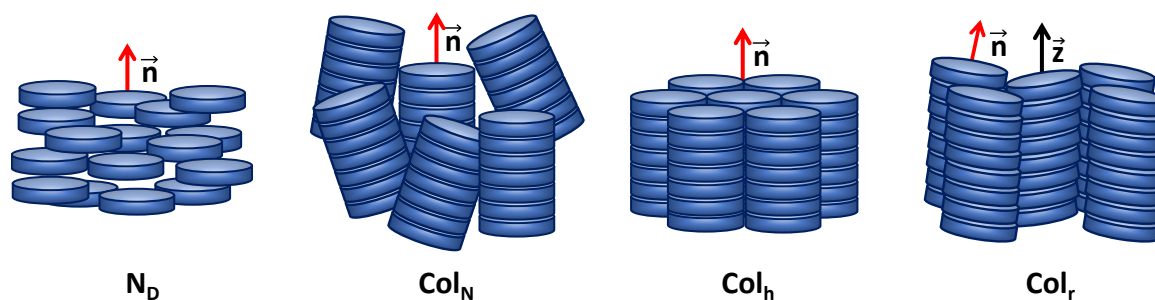


Figura 2.2.3. Representación de las mesofases discóticas más comunes.

Dentro de los cristales líquidos termótopos, existen además las *mesofases cúbicas* (**Cub**), que son organizaciones supramoleculares que tienen un orden tridimensional de largo alcance y ópticamente isótropas.⁴¹ La mayoría de las moléculas que forman este tipo de fases contienen dos partes incompatibles, normalmente una parte aromática y una alifática, las cuales tienden a segregarse en dos fases. Las mesofases más comunes se pueden clasificar en *cúbicas bicontinuas* (**Cub_v**), representan un tipo de fase entre la lamelar y la columnar, donde las moléculas se autoensamblan generando superficies mínimas continuas, y *cúbicas micelares* (**Cub_l**), que se caracterizan por estar formadas por agregados supramoleculares similares a micelas que se empaquetan con orden cúbico. En la **figura 2.2.4** se representan varios ejemplos de fases cúbicas bicontinuas y micelares.

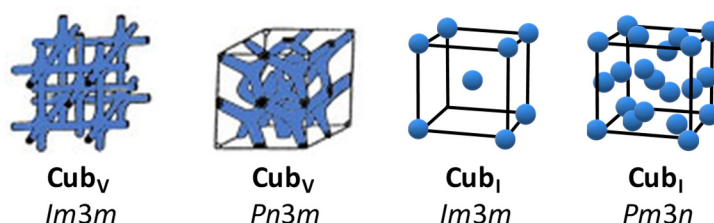


Figura 2.2.4. Representación de las mesofases cúbicas más comunes.

2.2.2. Dendrones y dendrímeros cristales líquidos

En 1992, Percec *et. al.*⁴² publicaron una serie de dendrímeros que presentaban propiedades de cristal líquido. Desde entonces se han descrito numerosos dendrímeros cristales líquidos, también llamados *dendromesógenos*⁴³⁻⁴⁵ que se pueden clasificar en (**figura 2.2.5**):

- **Dendrímeros cristales líquidos de cadena lateral**, las unidades mesógenas o promesógenas se unen a la periferia del dendrímero de forma covalente o no covalente.
- **Dendrímeros cristales líquidos de cadena principal**, con unidades mesógenas repartidas por todo el dendrímero.
- **Dendrímeros cristales líquidos supramoleculares**, la mesofase se origina por segregación de las distintas regiones moleculares o formaciones de complejos supramoleculares por enlace de hidrógeno.

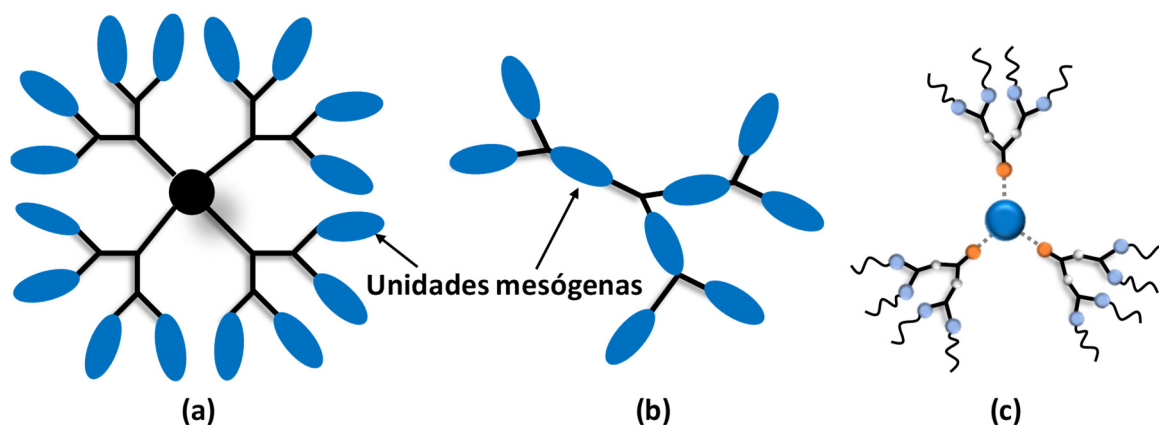


Figura 2.2.5. Representación esquemática de los dendrímeros cristales líquidos donde las unidades mesógenas se encuentran **(a)** en la periferia, **(b)** repartidas por toda estructura dendrítica, y **(c)** formación de complejos supramoleculares.

En los siguientes apartados se expone una selección de dendrímeros atendiendo a esta clasificación.

2.2.2.1. Dendrímeros cristales líquidos de cadena lateral

Este tipo de dendrímeros ha sido ampliamente estudiado debido a su sencilla preparación. Consiste en funcionalizar la estructura de un dendrímero preformado situando unidades mesógenas en la periferia a través de enlaces covalentes, o utilizando estrategias no covalentes como el enlace iónico o el enlace de hidrógeno.

La conformación de la molécula dendrítica viene determinada por un balance entre entropía y entalpía. Por un lado, en dendrímeros de altas generaciones, la arquitectura dendrítica tiende a distribuirse isotrópicamente en las tres direcciones del espacio lo que favorece una ganancia de entropía, generando una simetría esférica. En cambio, las unidades mesógenas en la periferia del dendrímero tienden a interactuar lateralmente entre ellas, lo que favorece la formación de estructuras anisótropas y una ganancia entálpica, generando así una simetría cilíndrica. Así, la contraposición de estas dos tendencias da lugar a un balance, en el que la energía de Gibbs resultante indicará si el proceso de organización promovido por las unidades mesógenas, frente al promovido por la matriz dendrítica, es favorable o no (**figura 2.2.6**).

Así, se han descrito cristales líquidos con fases nemáticas, esmécticas o columnares con las familias más habituales de dendrímeros como son carbosilanos, siloxanos, poliaminas de distintas generaciones (PPI y PAMAM), etc. funcionalizados en la periferia covalentemente con diferentes unidades mesógenas de tipo calamítico (cianobifenilo, benzoato de fenilo, etc)⁴⁶⁻⁴⁸ o discótico (trifenilenos).⁴⁹

Un ejemplo típico de esta clase de dendromesógenos son los derivados de carboxilano funcionalizados con cianobifenilo, que dan lugar a mesofases SmA y SmC perdiéndose la fase nemática de la unidad mesógena precursora lo que hace patente la influencia de la matriz dendrítica (**figura 2.2.8**).⁵⁰

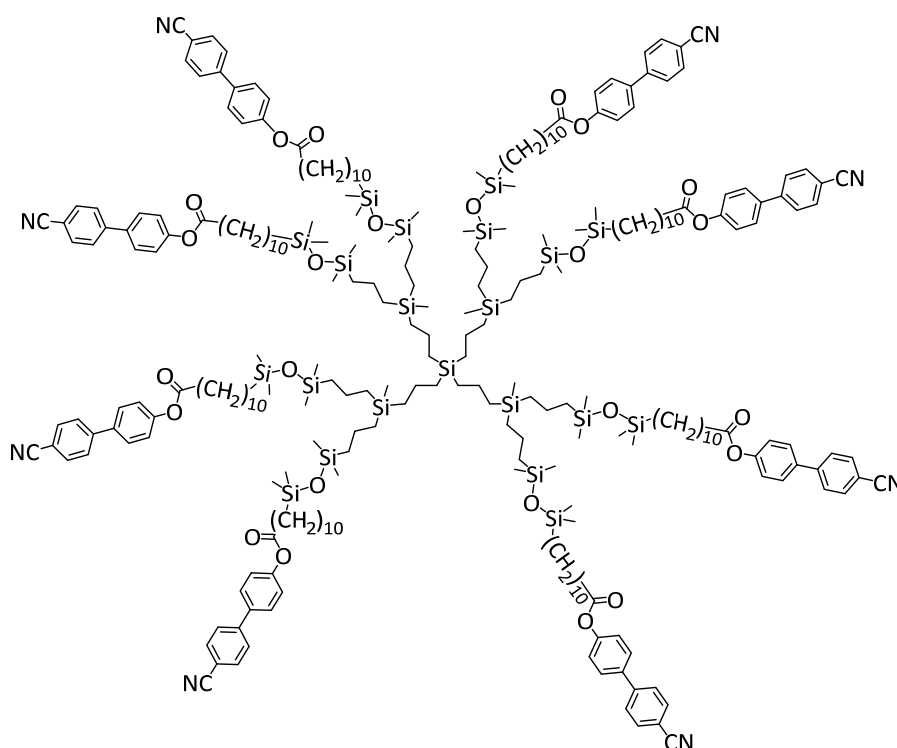


Figura 2.2.8. Dendrímico cristal líquido con matriz dendrítica de carbosilano.⁵⁰

En nuestro grupo, se han preparado numerosos cristales líquidos derivados de PPI y PAMAM de distintas generaciones funcionalizados de forma covalente o iónica con unidades mesógenas en la periferia.⁵¹⁻⁵⁶ Algunos de ellos también incorporan unidades funcionales luminiscentes como carbazol,⁵⁷ oxadiazol,⁵⁸ o fotoactivas como azobenzeno,⁵⁹⁻⁶⁰ cinamato⁶⁰ o cumarina⁶¹⁻⁶². En concreto, la funcionalización covalente de distintas generaciones de PPI o PAMAM con la unidad mesógena 4-(4'-deciloxibenzoiloxi)salicilaldehído ha dado lugar a un estudio sobre la relación entre la estructura molecular y la autoorganización supramolecular en la mesofase,

observándose una gran dependencia. Debido a esto, cuando la unidad mesógena tiene una cadena terminal se tiene una conformación de la molécula en forma de cilindro que da lugar a fases lamelares de tipo SmA, observándose que el espesor de las capas esméticas es prácticamente independiente de la generación del dendrímero. Esto se puede explicar debido al aumento del diámetro del cilindro al deformarse la matriz dendrítica en la dirección paralela a la capa esmética, permitiendo que las unidades mesógenas se puedan acomodar en el cilindro manteniendo de este modo el orden lamelar (**figura 2.2.9a**).^{54, 63}

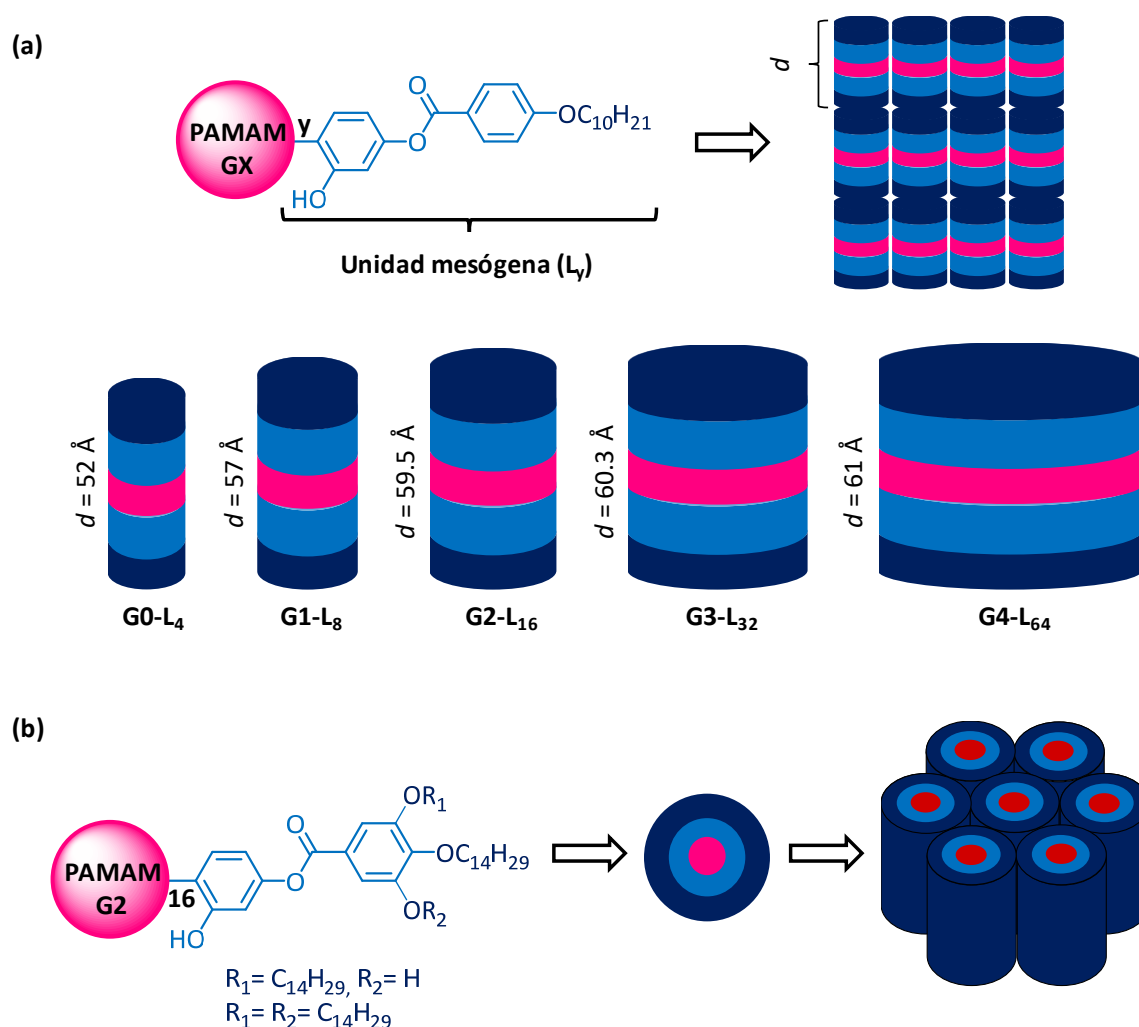


Figura 2.2.9. (a) Esquema representativo de la evolución del modelo cilíndrico para dendrímeros cristales líquidos de PAMAM con una cadena alquílica terminal. (b) Esquema representativo del modelo de disco para dendrímeros cristales líquidos columnares de PAMAM con dos y tres cadenas alquílicas terminales.

Por otro lado, cuando las matrices dendríticas de PPI y PAMAM se funcionalizan con las mismas unidades mesógenas, pero aumentando el número de cadenas en

la periferia, adoptan empaquetamientos columnares hexagonales.^{54, 63} Estos dendrímeros no se pueden organizar según el modelo del cilindro propuesto para las mesofases esmécticas, ya que el área de la sección transversal de las cadenas terminales es mayor que las ocupadas por las unidades mesógenas. Así, la matriz dendrítica se ve forzada a deformarse anisotrópicamente en una dirección, correspondiente a la del eje columnar, formando un disco que permite que las unidades mesógenas se dirijan radialmente hacia el exterior. Esta conformación da lugar a una organización supramolecular en discos o columnas que originan las mesofases columnares (**figura 2.2.9b**).

2.2.2.2. Dendrímeros cristales líquidos de cadena principal

En estos dendrímeros cristales líquidos las unidades mesógenas se sitúan en la zona de ramificación del dendrímero. Por ello, los dendrímeros poseen menor libertad conformacional, favoreciendo el aumento de la ganancia entálpica y la tendencia a adoptar una distribución anisótropa. La dificultad sintética de este tipo de materiales podría explicar el menor número de publicaciones, si se compara con los del apartado anterior.

Un ejemplo representativo son los llamados dendrímeros tipo “*sauce*”,⁶⁴⁻⁶⁵ donde unidades de terfenileno que parten de un núcleo de tres ramas se conectan mediante espaciadores alifáticos. Estos dendrímeros forman fases nemáticas y esmécticas enantiótropas (**figura 2.2.10a**). La formación de las dos fases se atribuye a la flexibilidad de las cadenas alifáticas, lo que permite que las unidades mesógenas se sitúen paralelamente dando lugar a una conformación de la molécula en forma de varilla.

Otro ejemplo de este tipo son los llamados dendrímeros de tipo “*pulpo*”,⁶⁶⁻⁶⁷ donde unidades mesógenas derivadas de estilbeno se reparten desde un núcleo de cuatro ramas (**figura 2.2.10b**). En estos dendrímeros, la estructura de la mesofase depende del número de cadenas terminales en las unidades mesógenas, como previamente se ha descrito para los dendrímeros de cadena lateral. Así, dendrímeros con una cadena alifática por unidad terminal exhiben fases lamelares y con dos y tres cadenas alifáticas por unidad terminal muestran una fase columnar hexagonal.

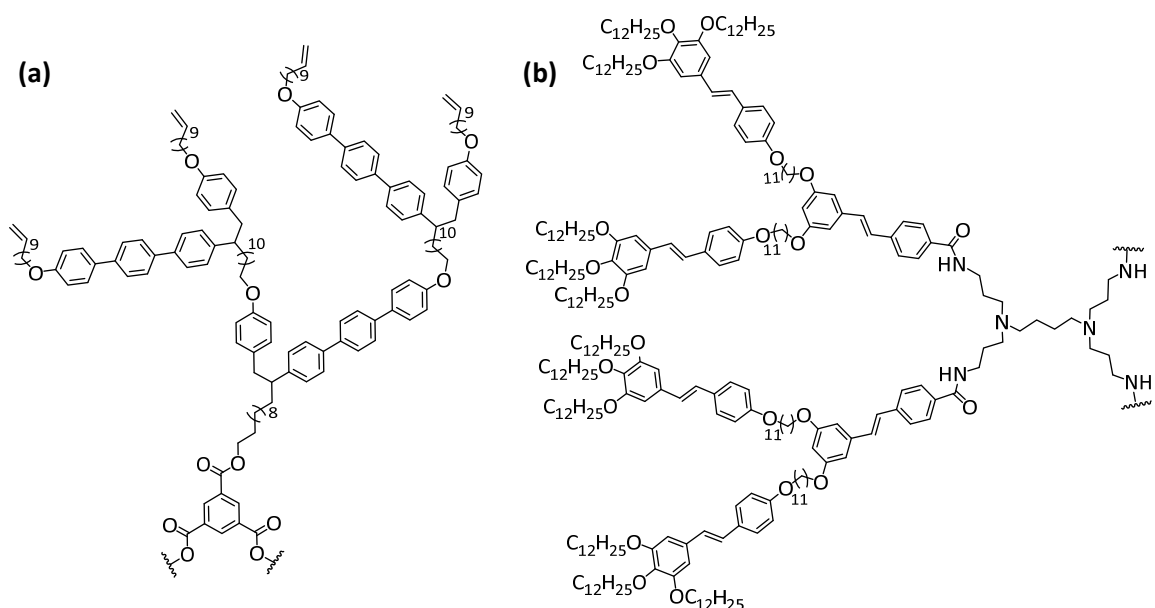


Figura 2.2.10. (a) Dendrímtero cristal líquido de tipo "sauce".⁶⁴⁻⁶⁵ **(b)** Dendrímtero cristal líquido de tipo "pulpo".⁶⁶⁻⁶⁷

2.2.2.3. Dendrímteros cristales líquidos por organización supramolecular de dendrones

El concepto de *dendrímteros supramoleculares* fue desarrollado por Percec como resultado del autoensamblaje de dendrones con diferentes cadenas flexibles (alifáticas, fluoradas o oligooxietilénicas) en la periferia, anillos aromáticos y puntos focales, los cuales pueden presentar comportamiento CL muy complejo (**figura 2.2.11**). El mesomorfismo se produce por el autoensamblado con segregación de las diferentes regiones que constituyen las moléculas debido a las diferencias químicas o estructurales como el carácter polar/no polar, rigidez/flexibilidad, hidrófobo/hidrófilo, etc.

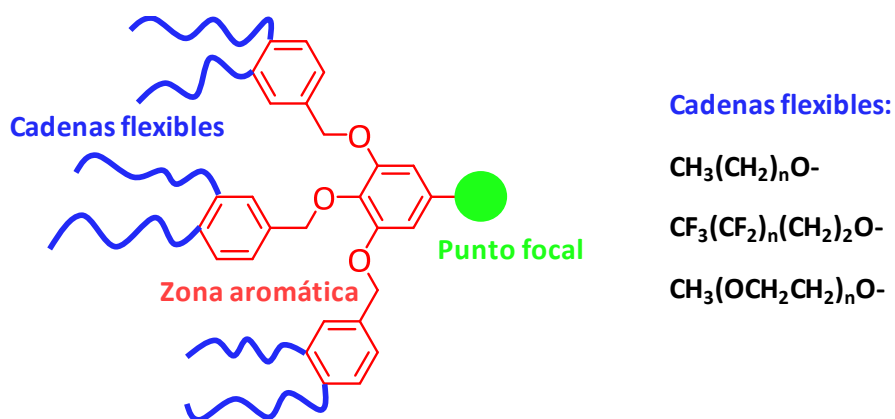


Figura 2.2.11. Estructura general de los dendrones de tipo Percec.

En los últimos años, Percec ha desarrollado una extensa biblioteca de dendrones en los que se ha variado la generación, el número de cadenas flexibles y el grupo focal que dan lugar a diferentes arquitecturas supramoleculares. Todos estos trabajos quedan recogidos dentro de dos extensas revisiones generales publicadas en 2009 y 2015.⁶⁸⁻⁶⁹ Así, se ha puesto de manifiesto que la estructura química y la segregación molecular juegan un papel fundamental en el autoensamblado de estas moléculas en forma de cuña, semidisco, disco, cono, semiesfera o esfera, dando lugar a diferentes tipos de mesofases lamelares, columnares o cúbicas (**figura 2.2.12**).

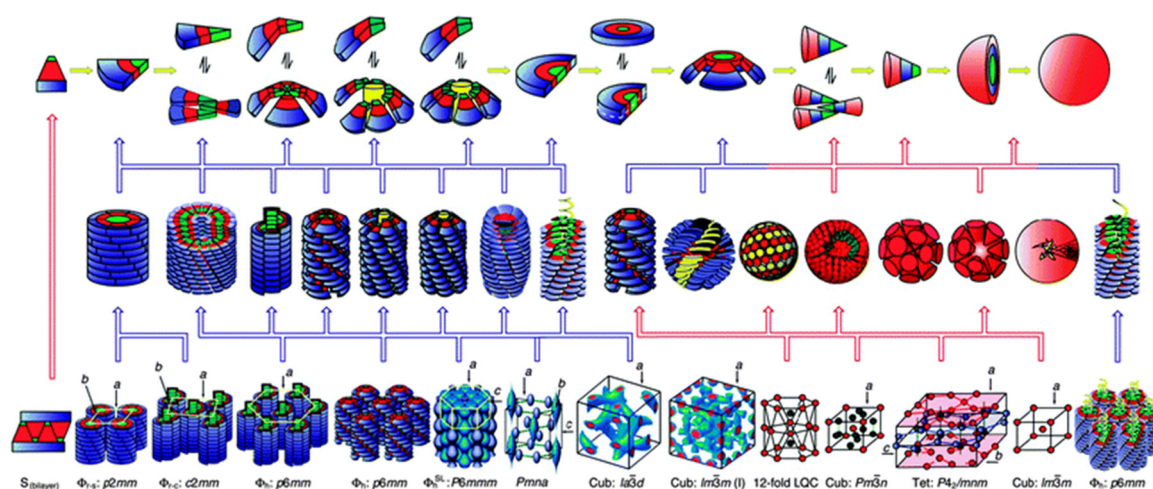


Figura 2.2.12. Análisis retroestructural de las diferentes organizaciones supramoleculares obtenidas por Percec.⁶⁹

A modo de ejemplo en la **figura 2.2.13** se puede observar la evolución del modelo de autoensamblaje al aumentar la generación del dendrón $(3,4-(3,5)^{n-1})\text{-Gn-COOCH}_3$.⁷⁰ Los dendrones de primera, segunda, tercera y cuarta generación adoptan forma de cuña o disco y se apilan para dar lugar a las mesofases columnares hexagonales. Así, cada columna contiene una zona central que contiene los puntos focales interactuando, rodeados por las unidades dendríticas con sus cadenas periféricas extendidas de forma radial. La transición a la conformación de tipo cono para dar lugar al autoensamblaje en forma de micela ocurre en el dendrón de quinta generación donde las micelas contienen una zona central que contiene los grupos focales rodeados por las unidades dendríticas y las cadenas hidrocarbonadas.

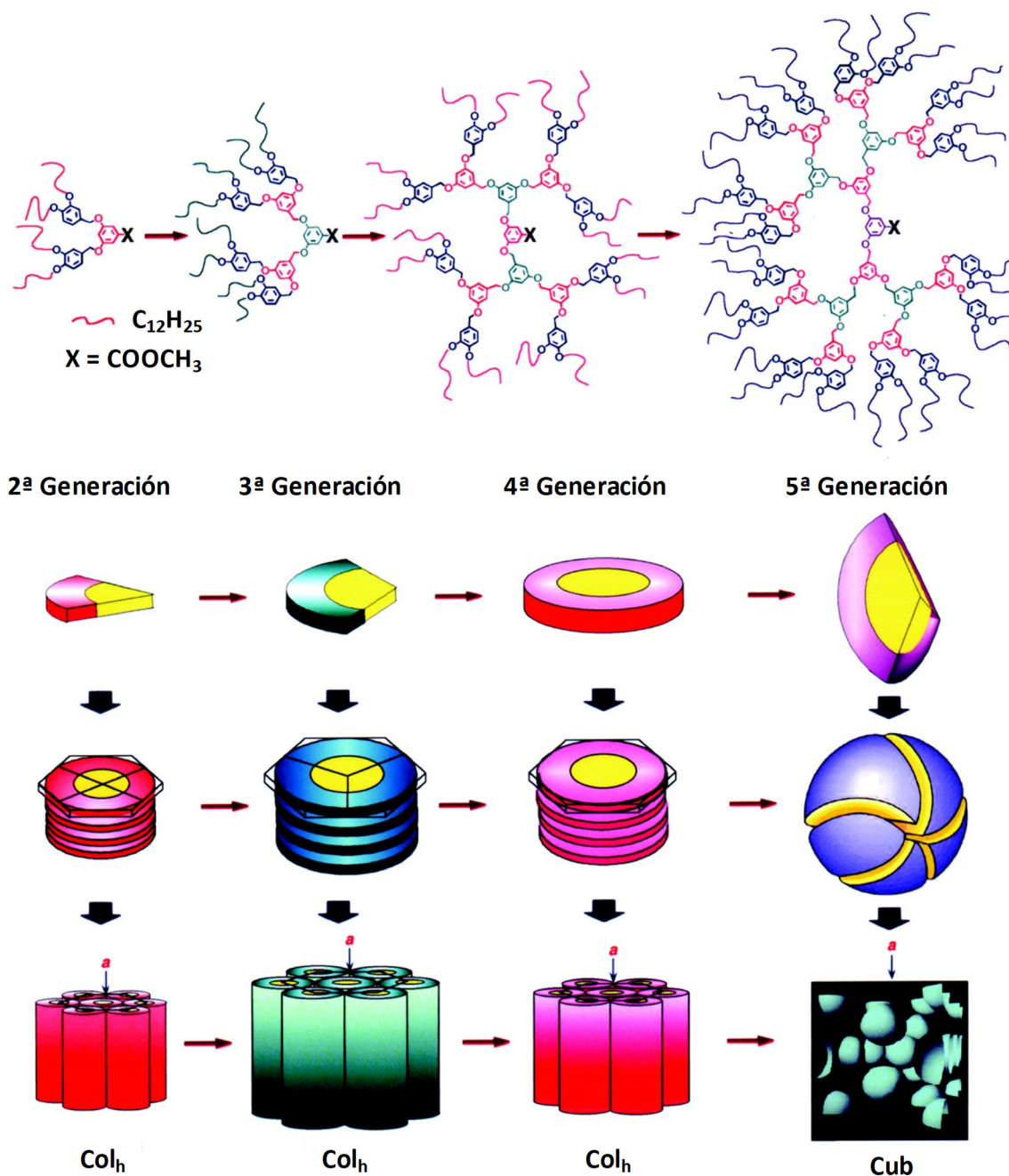


Figura 2.2.13. Representación esquemática del modelo de autoensamblaje al aumentar la generación del dendrón $(3,4-(3,5)^{n-1})-Gn-COOCH_3$.⁷⁰

Otro tipo de aproximación consiste en utilizar un núcleo central politópico capaz de formar enlaces de hidrógeno con diferentes dendrones de tipo ácido carboxílico. De esta forma, se han obtenido estructuras dendríticas supramoleculares que dan lugar a mesofases columnares o lamelares utilizando un derivado de melamina (**figura 2.2.14a**) capaz de formar enlaces de hidrógeno con ácidos dendríticos de tipo Percec,⁷¹ derivados de bis-MPA funcionalizados con

derivados de carbazol, cumarina o pireno⁷²⁻⁷³ o que contienen cumarinas.⁷⁴ También se han obtenido dendrímeros cristales líquidos columnares con un derivado de tris(triazolil)triazina (**figura 2.2.14b**) capaz de formar complejos supramoleculares con dendrones de tipo Percec⁷⁵ y dendrones funcionalizados con cumarina.⁷⁴ Otro núcleo utilizado es un derivado de porfirina (**figura 2.2.14c**) que da lugar a fases lamelares al formar complejos supramoleculares dendríticos con dendrones de bis-MPA funcionalizados con derivados de pireno o cumarina.⁷⁶

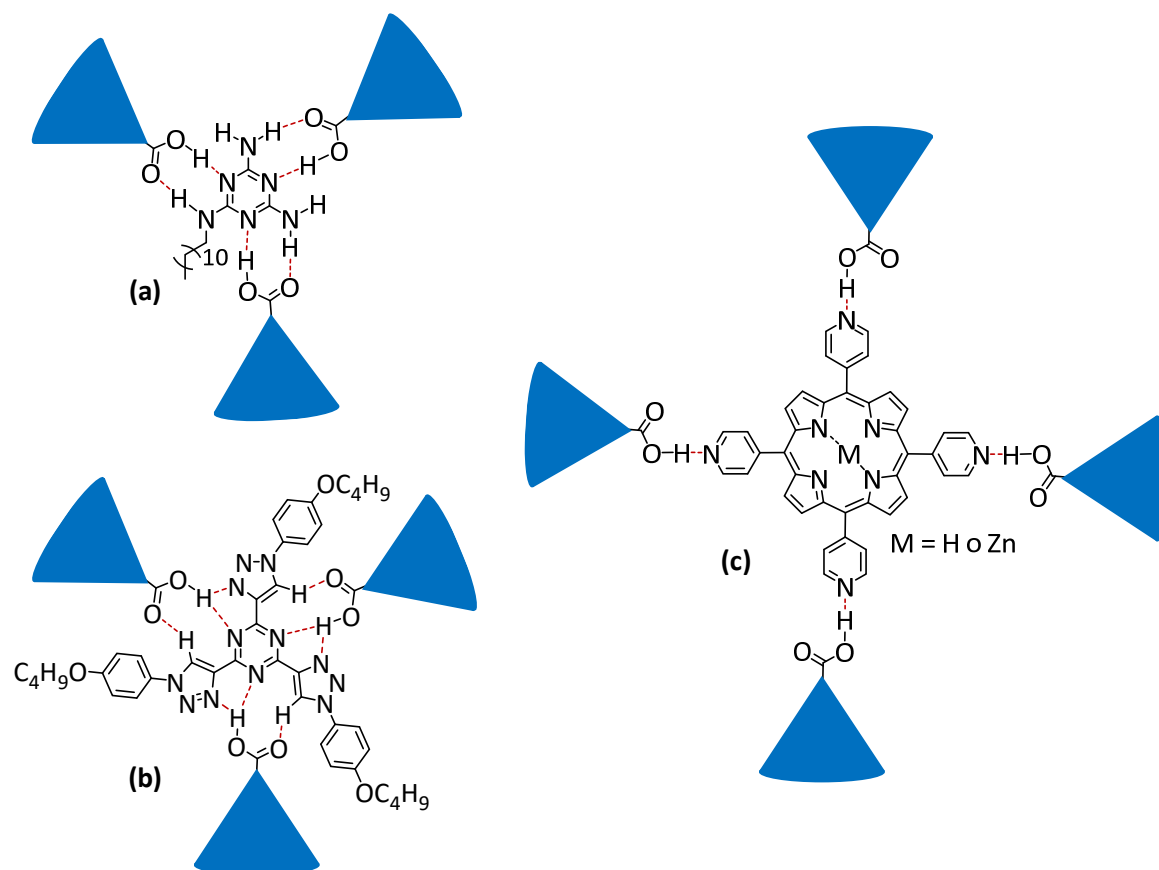


Figura 2.2.14. Tres aproximaciones de dendrímeros cristales líquidos supramoleculares. La cuña azul representa diferentes dendrones de tipo poli(bencil éter) o bis-MPA.

2.2.3. Metalodendrímeros cristales líquidos

El interés de incorporar metales a los dendrímeros cristales líquidos reside en ampliar las posibles interacciones intermoleculares incluyendo las metal-metal (metalofílicas) y las interacciones metal-ligando, las cuales tienen importantes consecuencias en las propiedades y en el modelo de autoensamblaje. Por ejemplo,

la aparición de nuevas propiedades físicas debido a efectos sinérgicos o la inducción de mesomorfismo en ligandos dendríticos privados de él.

En comparación con los dendromesógenos puramente orgánicos, los metalodendrimeros cristal líquido han sido menos estudiados.⁷⁷⁻⁷⁹ En los siguientes apartados se muestran varios ejemplos en función de la posición del ion metálico.

2.2.3.1. Metalodendrimeros cristales líquidos con núcleo metálico

Los primeros ejemplos de metalodendrimeros cristales líquidos pertenecen a esta clase.⁸⁰⁻⁸¹ Se basan en la coordinación de iones metálicos (MX_2 , $M = Co, Ni, Cu, Zn$, $X = Cl, SCN, NO_3$) a un dendrimer de tris(2-aminoetil)amina funcionalizado con grupos 3,4-di-n-deciloibencilo. Todos los metalodendrimeros dan lugar a fases esmécticas o columnares, excepto el complejo de níquel(II) de menor generación que no presenta mesomorfismo (**figura 2.2.15**).

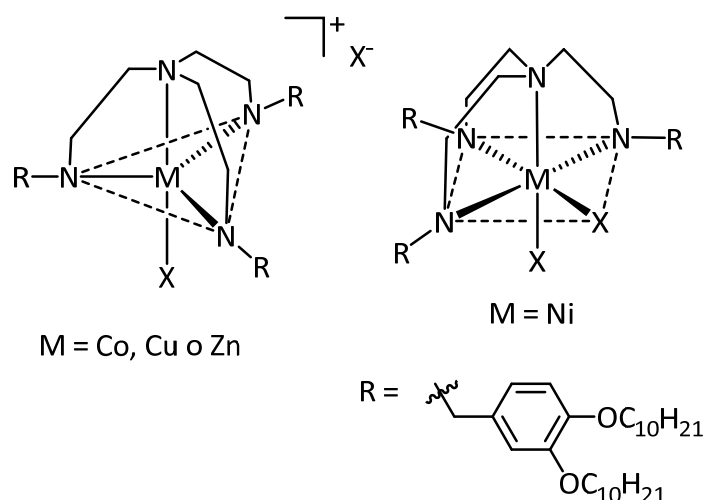


Figura 2.2.15. Metalodendrimeros derivados de tris(2-aminoetil)amina.⁸¹

Varios ejemplos utilizan sistemas dendríticos derivados de poli(aril éster) para funcionalizar complejos metálicos como sucede en los metalodendrimeros de paladio(II) o cobre(II) con ligandos oxazolona (**figura 2.2.16a**),⁸² o de rutenio(II) (**figura 2.2.16b**).⁸³ Estos últimos contienen dos coligandos (L) y dos sustituyentes dendríticos de primera, segunda y tercera generación terminados en unidades mesógenas de cianobifenilo (**figura 2.2.16b**). Los correspondientes

metalodendrimeros de dirutenio con trifenilfosfina como coligando únicamente exhiben fases SmA. En cambio, para los que contienen como coligando piridina se observan los dos tipos de mesofase, N y SmA, lo cual se atribuye a que en los derivados de trifenilfosfina las interacciones laterales entre núcleos están menos favorecidas.

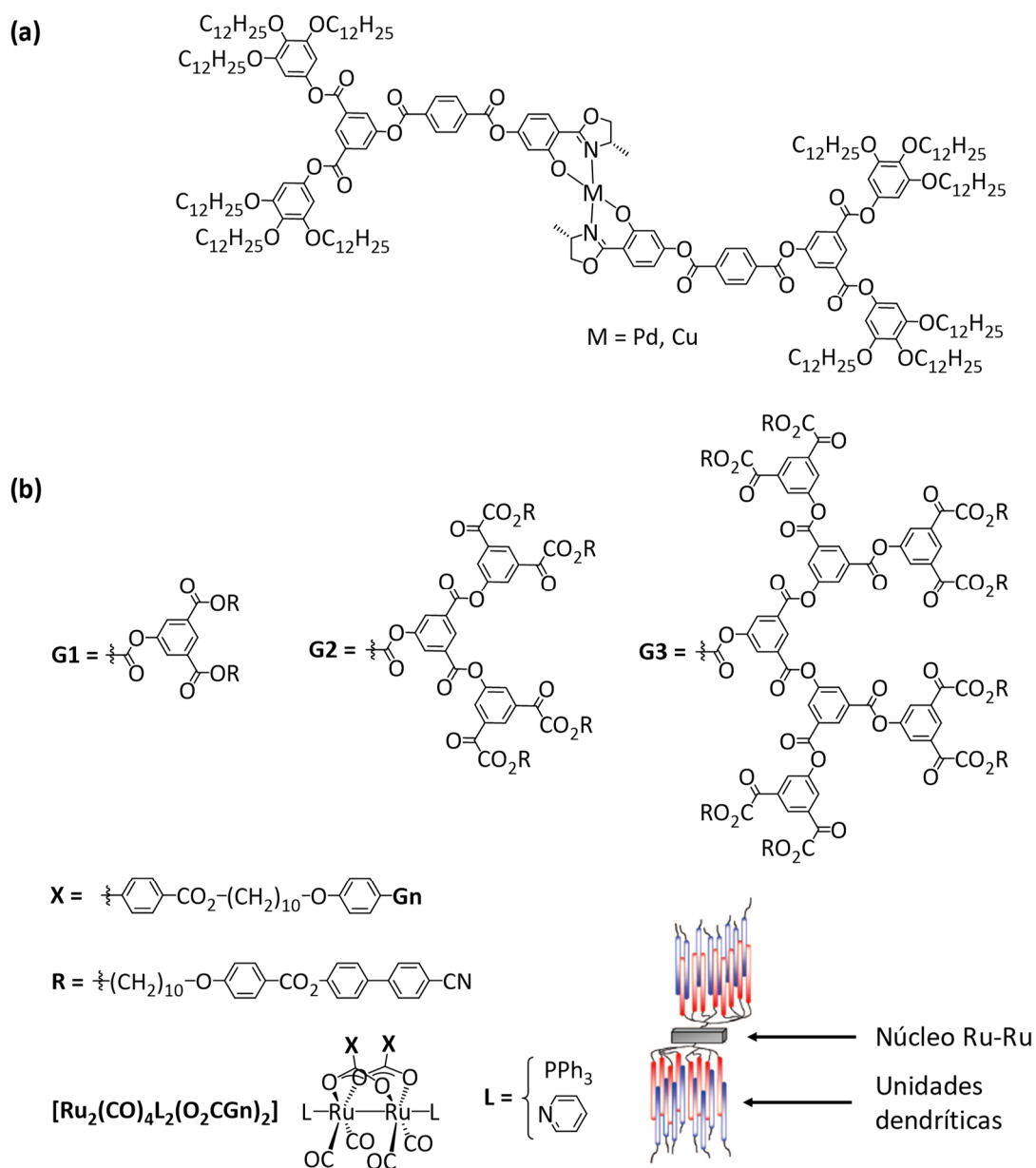


Figura 2.2.16. (a) Metalodendrimeros de paladio y cobre con ligandos oxazolina.⁸² **(b)** Metalodendrimeros dinucleares de rutenio basados en dendrones de poli(aril éster) y representación esquemática para la mesofase SmA.⁸³

Recientemente se han descrito otros complejos de dirutenio funcionalizado con 1,4-di(4-piridilfenileno) que exhiben mesomorfismo y se autoensamblan en capas dando lugar a fases SmA (**figura 2.2.17**).⁸⁴

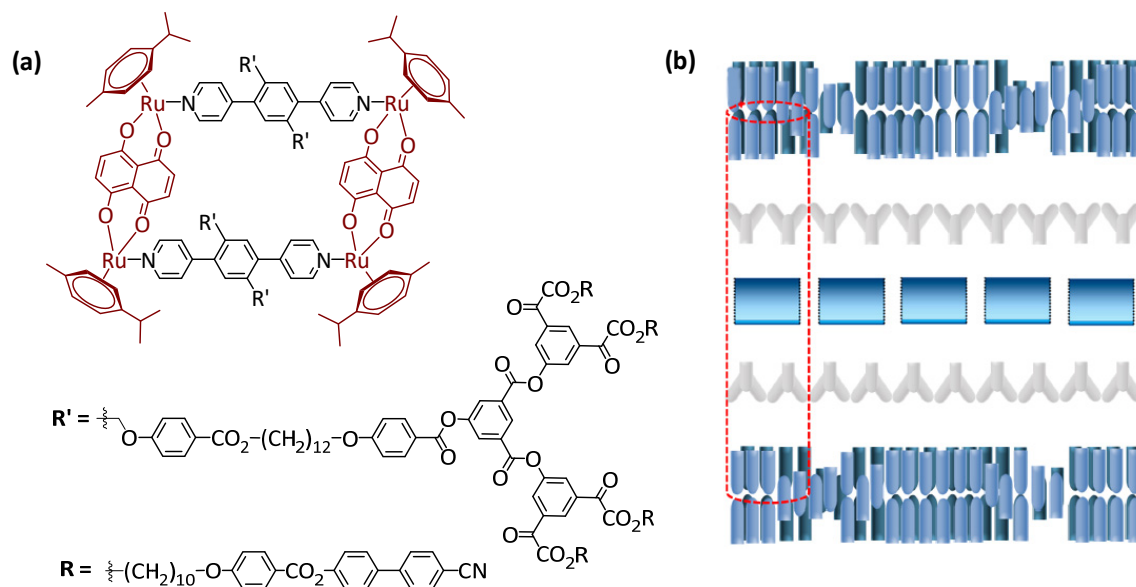


Figura 2.2.17. (a) Metalodendrimeros de rutenio basados en dendrones de poli(aril éster).⁸⁴ (b) Representación esquemática del modelo propuesto de organización para la mesofase SmA.

Los isocianuros son ligandos de gran interés en química organometálica por su capacidad para formar complejos estables con una gran variedad de metales de transición.⁸⁵ En este sentido se han descrito dendrones rígidos de primera y segunda generación basados en poli(aril éster), funcionalizados con isocianuro el punto focal, para dar el correspondiente metalodendrimer [MCl(CN-Gn)] (M = Au, Cu), $[\{\text{CuCl}(\text{CN-Gn})_2\}_2]$ y *trans*- $[\text{Ml}_2(\text{CN-Gn})_2]$ (M = Pd, Pt) (**figura 2.2.18**).⁸⁶ Todos los dendrones (primera y segunda generación) y los metalodendrimeros de primera generación no presentan comportamiento cristal líquido. En cambio, los metalodendrimeros de segunda generación exhiben fases cúbicas micelares en las que las micelas están formadas por 12, 6 y 3 moléculas de $[\text{MCl}(\text{CN-Gn})]$, $[\text{Ml}_2(\text{CN-Gn})_2]$ y $[\{\text{CuCl}(\text{CN-Gn})_2\}_2]$, respectivamente. Es decir, cada agregado micelar requiere de 12 unidades dendríticas independientemente del ion metálico.

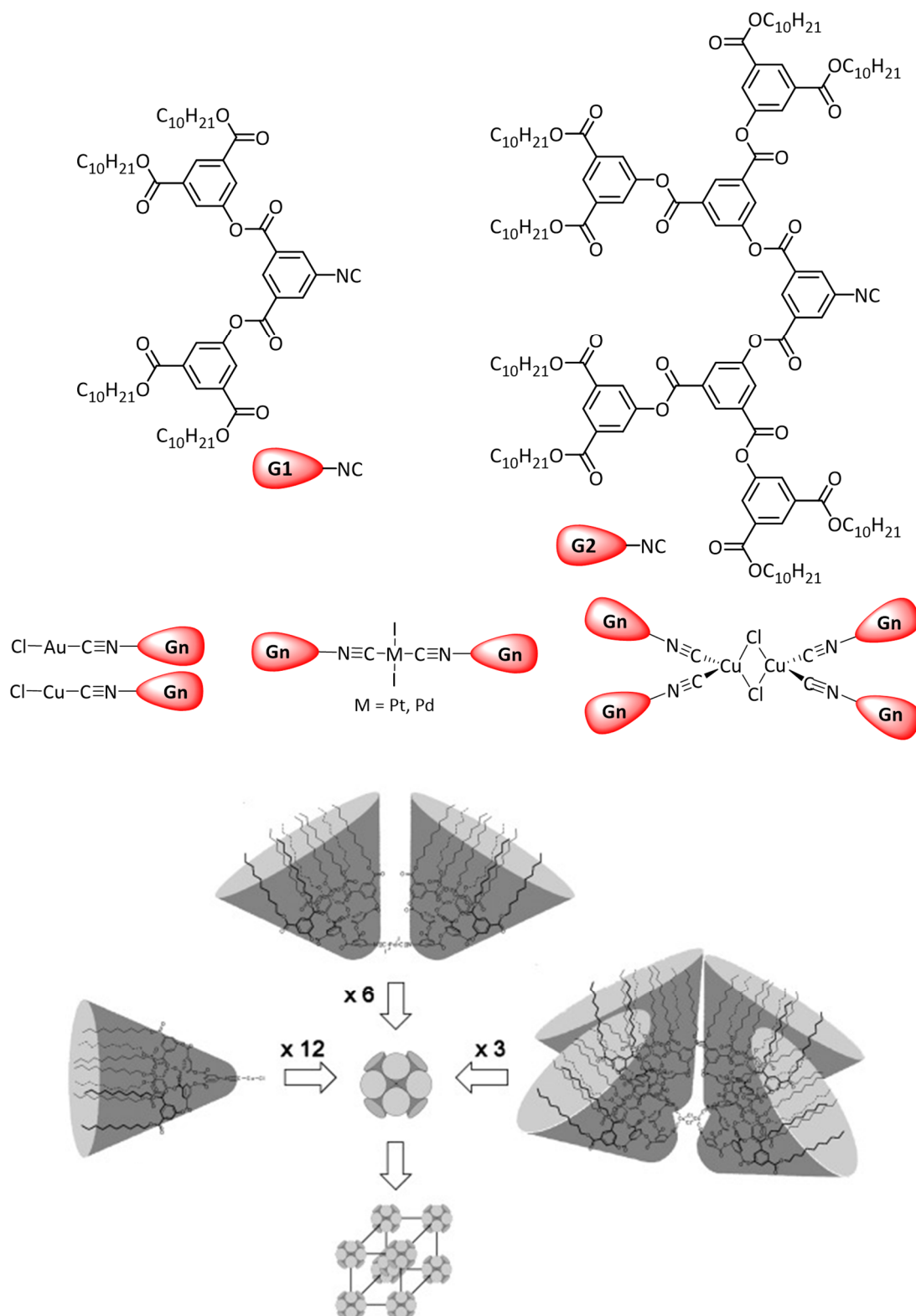


Figura 2.2.18. Estructuras químicas de los metalodendrímeros con ligandos isocianuros y representación esquemática del modelo de autoensamblaje para las mesofases cúbicas.⁸⁶

Otro tipo de sistemas dendríticos utilizados son los derivados de poli(bencil éter) funcionalizados con complejos metálicos de cobre(II) con ligandos derivados de

fenil iminopropil cetona o de vanadio(IV) con ligandos de tipo salicilaldimina con sustituyentes dendríticos de primera y de segunda generación.⁸⁷ Todos ellos dan lugar a mesofases columnares.

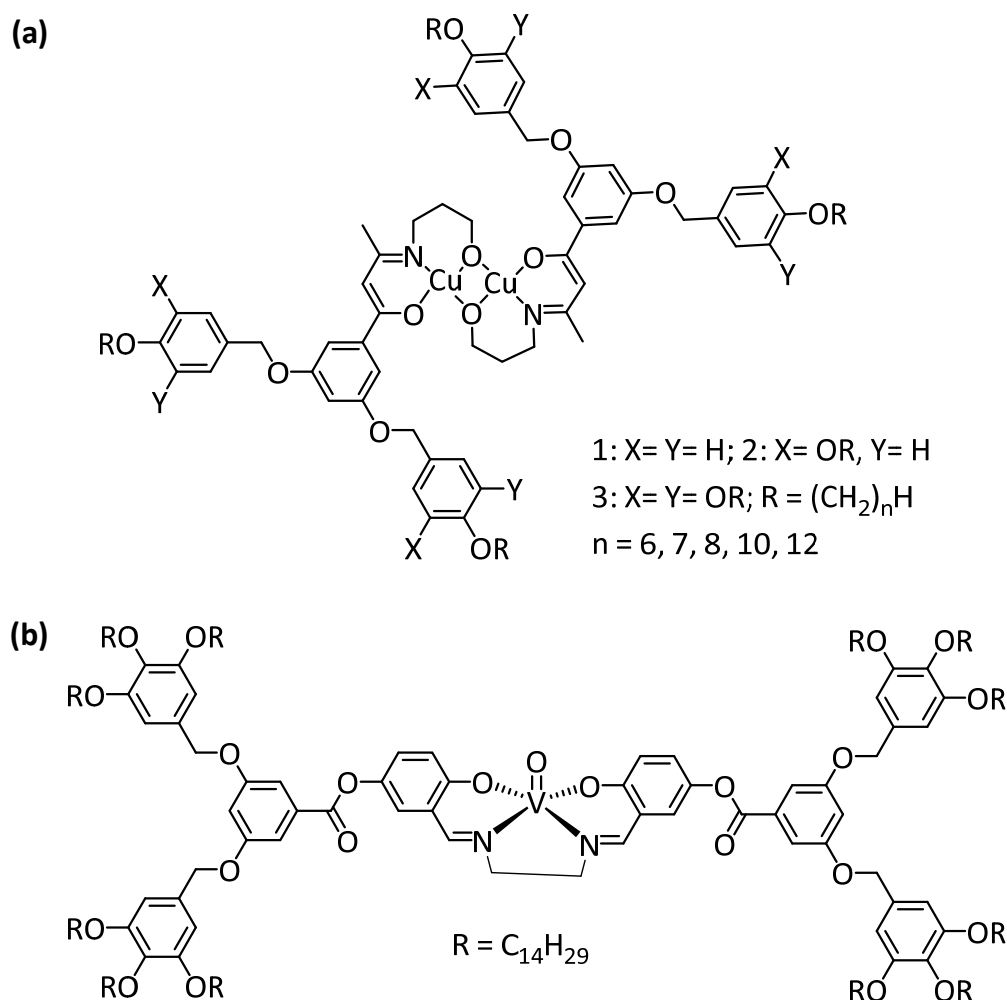


Figura 2.2.19. Metalodendrimeros de cobre (a) y vanadio (b) basados en dendrones de tipo poli(bencil éter).

2.2.3.2. Metalodendrimeros con iones metálicos en las ramificaciones

Alternativamente, los iones metálicos pueden estar integrados en la periferia de la estructura como sucede en los poliésteres dendríticos derivados del ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico con unidades de ferroceno (**figura 2.2.20**).⁸⁸⁻⁸⁹

Estos dendrimeros funcionalizados con ferroceno exhiben una fase SmA. Sorprendentemente, a pesar de la estructura dendrítica rígida y su volumen, la fase SmA se mantiene debido a la presencia de los espaciadores flexibles en las

ramificaciones, las cuales favorecen que haya una segregación entre el núcleo y la periferia del dendrímero.

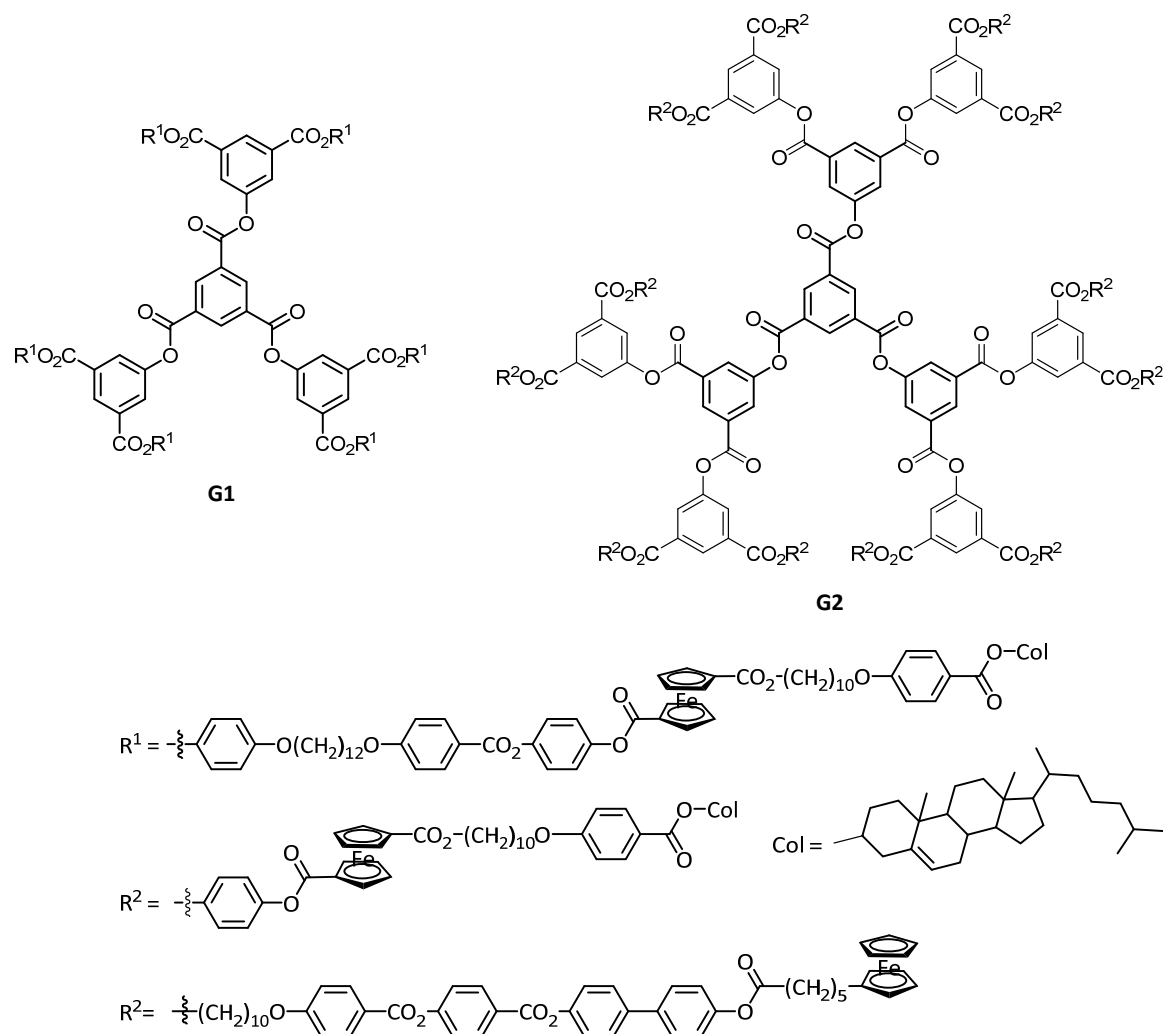


Figura 2.2.20. Metalodendrímeros cristalinos líquidos que contienen unidades de ferroceno.⁸⁸⁻⁸⁹

Otro ejemplo son los metalodendrímeros basados en PPI, funcionalizados en la periferia por cuatro u ocho derivados de 4-(alcoxibenzoiloxi)salicilaldiminas capaz de actuar como ligando orgánico multicoordinación y obtener complejos de di- y tetracobre(II), [Cu₂G⁰] y [Cu₄G¹], respectivamente.⁹⁰ Los metalodendrímeros de generación cero con n igual a 14 y a 18, y el de primera generación con n igual a 18 exhiben fases SmC (**figura 2.2.21**).

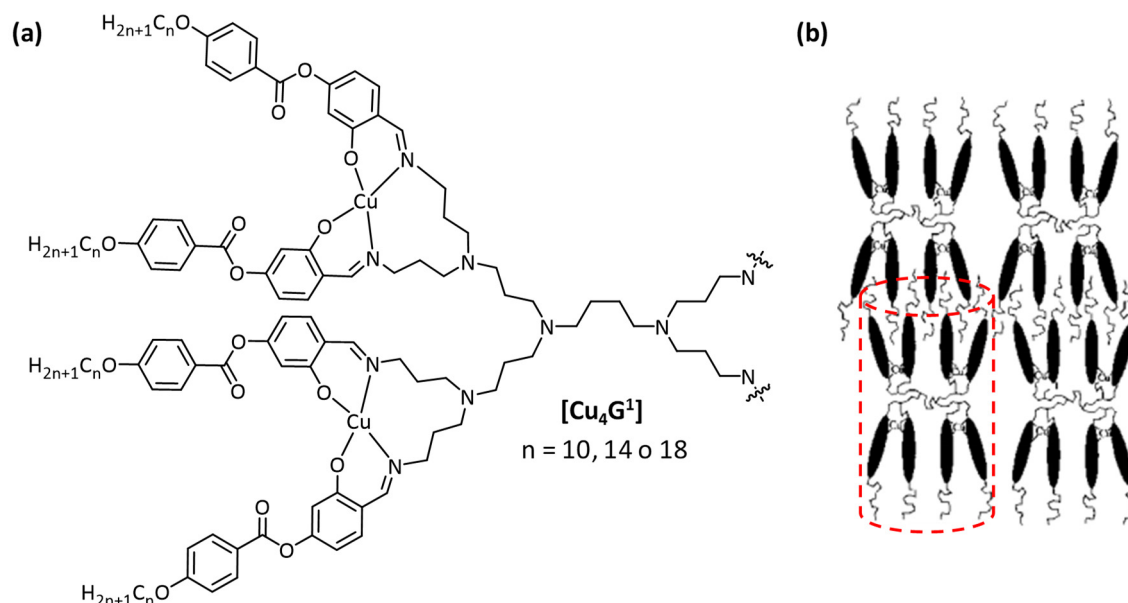


Figura 2.2.21. (a) Metalodendrimeros cristales líquidos basados en PPI. (b) Representación esquemática del modelo propuesto de organización para la mesofase SmC.⁹⁰

2.2.4. Dendrimeros cristales líquidos luminiscentes

2.2.4.1. Conceptos generales de luminiscencia

La luminiscencia es el nombre general de la propiedad que presentan algunas sustancias por la que emiten luz cuando son excitadas. Los diferentes tipos de luminiscencia se pueden clasificar de acuerdo al modo de excitación (**tabla 2.2.1**).⁹¹⁻⁹²

Centrándonos en la fotoluminiscencia, este fenómeno se produce cuando el modo de excitación es la absorción de fotones, lo cual lleva a las especies a un estado electrónico excitado. Una vez la molécula se encuentra en el estado excitado, esta puede desactivarse mediante diferentes procesos a niveles de energía inferior. La emisión espontánea de fotones es llamada fotoluminiscencia.

Tabla 2.2.1. Diferentes tipos de luminiscencia en función de su fuente de excitación.

Fenómeno	Modo de excitación
Fotoluminiscencia	Absorción de luz (fotones)
Radioluminiscencia	Radiación ionizante (rayos X)
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Termoluminiscencia	Temperatura
Quimioluminiscencia	Reacción química
Bioluminiscencia	Reacción bioquímica <i>in vivo</i>
Triboluminiscencia	Fuerzas electrostáticas y friccionales
Sonoluminiscencia	Ultrasonidos

Sin embargo, como se muestra en la **figura 2.2.22**, la absorción de luz no conlleva siempre procesos de fotoluminiscencia, sino que hay muchos otros fenómenos mediante los cuales la molécula es capaz de desactivarse.

El diagrama de Jablonski nos permite entender las diferencias entre dos tipos de fotoluminiscencia, la fluorescencia y la fosforescencia. La mayoría de las moléculas contienen un número par de electrones cuyos espines electrónicos están apareados en el estado fundamental y se anulan. Por ello, un estado electrónico en el que los espines están apareados se denomina estado singlete ($S=0$, S), mientras que cuando los espines no están apareados se denomina estado triplete ($S=1$, T). No todas las transiciones están permitidas. Las transiciones entre los mismos estados de espín están permitidas, pero entre diferentes estados de espín están prohibidas. Así, cuando un singlete en estado fundamental (S_0) absorbe un fotón puede pasar a distintos estados excitados singlete (S_1 , S_2 , S_3 ...) y está molécula excitada puede regresar al estado fundamental por diversos mecanismos que se representan en el diagrama de Jablonski (**figura 2.2.23**).⁹³

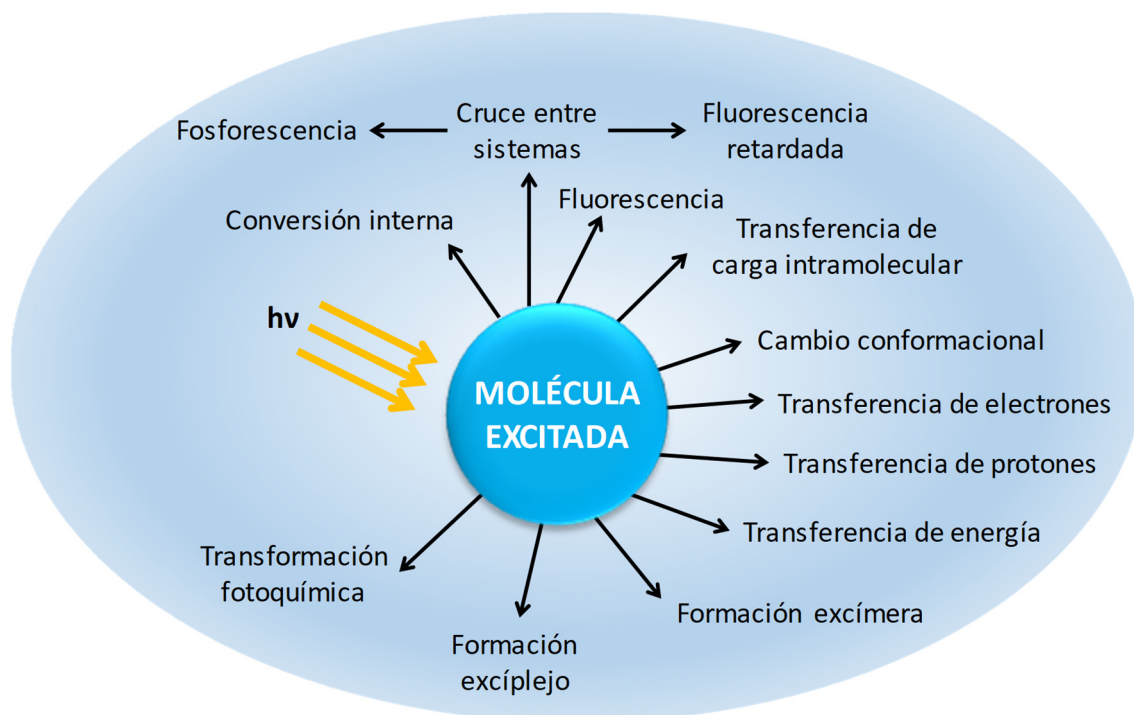


Figura 2.2.22. Representación esquemática de las posibles vías de desactivación de las moléculas.

Así, la fluorescencia se define como la emisión de fotones que acompaña la relajación del estado S_1 a S_0 , proceso que ocurre con un tiempo de vida de nanosegundos. Esta transición es normalmente la misma para la absorción y la fluorescencia. Sin embargo, el espectro de fluorescencia se localiza a longitudes de onda mayores que el espectro de absorción debido a la pérdida de energía en el estado excitado por relajación vibracional.

Por otro lado, la fosforescencia se define como el proceso radiativo que tiene lugar cuando el estado S_1 sufre un cruce entre sistemas al estado triplete T_1 , y este se desactiva emitiendo un fotón, proceso que ocurre con un tiempo de vida de entre 10^{-6} - 10 s. Este proceso presenta tiempos de vida más largos debido a que este tipo de transiciones están prohibidas.

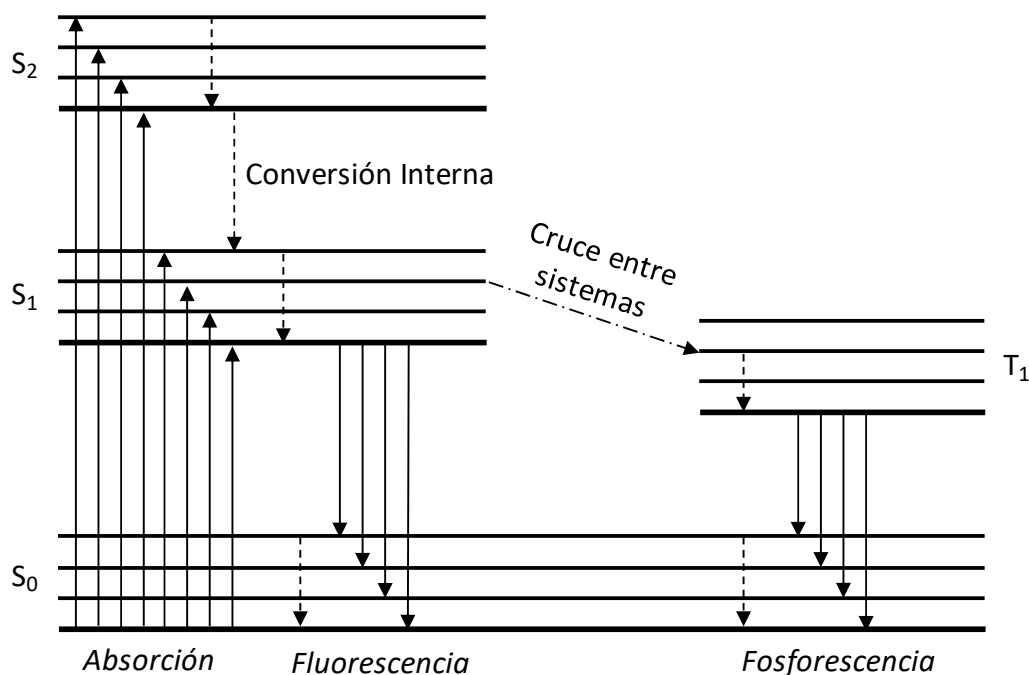


Figura 2.2.23. Diagrama de Jablonski de los procesos que puede seguir una molécula excitada.

2.2.4.2. Materiales funcionales con dendromesógenos luminiscentes

En los últimos años, los dendrímeros luminiscentes han experimentado un gran desarrollo por combinar la propiedad de emisión de luz con la morfología de los dendrímeros que puede ayudar en un amplio número de aplicaciones como diodos emisores de luz, láseres, interruptores ópticos, sensores o dispositivos electrónicos.⁹⁴ Con el fin de mejorar la eficiencia de emisión de estos dispositivos, algunas investigaciones se han centrado en estudiar la organización molecular y la movilidad de carga de estos materiales. Sobre esta base, la capacidad de auto-organización de los dendrímeros cristalinos líquidos los ha convertido en una alternativa de interés ya que no solo pueden orientar a las moléculas, sino que permite incorporar fluoróforos en la estructura como por ejemplo derivados de pireno, antraceno, tiofeno, 1,3,4-oxadiazoles, carbazoles e incluso complejos metálicos.⁹⁵⁻⁹⁷

Los dendrímeros cristal líquido luminiscentes ofrecen también interesantes posibilidades como nuevos materiales funcionales sensibles a estímulos. En este sentido se han descrito varios sistemas dendríticos mesógenos cuyo núcleo es un

Antecedentes

derivado de pireno⁹⁸ o antraceno⁹⁹ (**figura 2.2.24**). El derivado de pireno (**figura 2.2.24a**) exhibe una mesofase cúbica con una luminiscencia amarilla. En cambio, al pasar a líquido isotrópico o al aplicar un estrés mecánico en el cual se produce un cambio de fase a columnar, se observa una luminiscencia azul. Así, el cambio de color se atribuye a un cambio en las interacciones intermoleculares. En el derivado de antraceno se observan cambios de luminiscencia similares (**figura 2.2.24b**) en las transiciones al pasar la mesofase cúbica a líquido isotrópico o a la mesofase columnar.

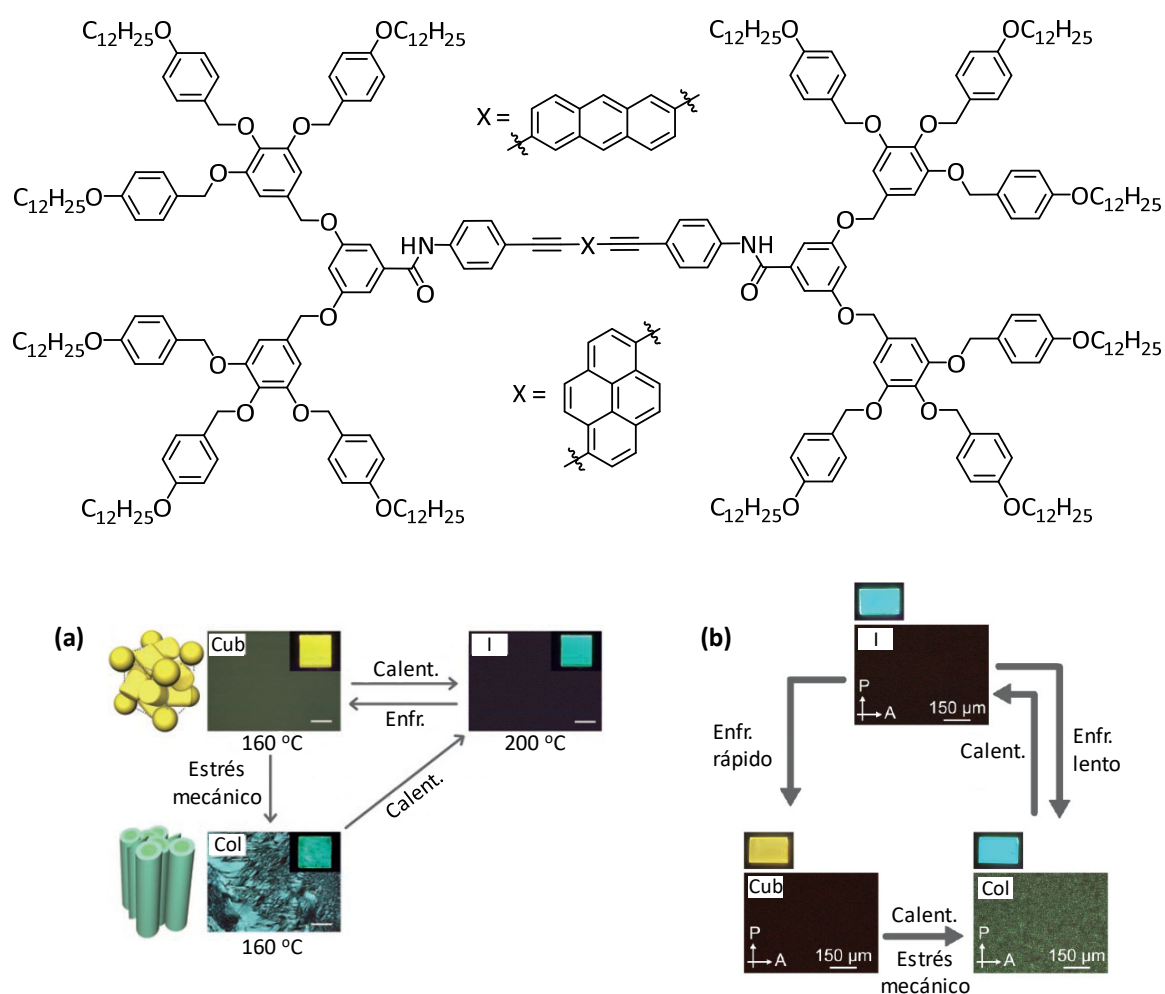


Figura 2.2.24. Estructuras dendríticas de los derivados de pireno y antraceno. **(a)** Imágenes del MOP y luminiscencia del compuesto de pireno, y **(b)** Imágenes del MOP y luminiscencia del compuesto de antraceno.⁹⁸⁻⁹⁹

Posteriormente, el mismo grupo ha publicado un derivado de naftaleno que exhibe una luminiscencia tricolor y propiedades de cristal líquido en una mezcla equimolar de los dos compuestos (**1 y 2** en **figura 2.2.25**) con un único cromóforo.¹⁰⁰ Así, se

observa un cambio de luminiscencia rojo-naranja, amarillo, y verde con el cambio de fase. A temperatura ambiente, esta mezcla forma una fase cúbica micelar termótopa con una fotoluminiscencia roja-naranja. Al aplicar un estrés mecánico a 90 °C se observa un cambio de color a verde, lo cual se explica por un cambio a una fase columnar que es estable hasta la temperatura de paso a isotrópico. Al enfriar desde liquido isotrópico a temperatura ambiente sin aplicar un estrés mecánico se recupera la fase cúbica inicial. En cambio, cuando en la fase cúbica o columnar a temperatura ambiente se le aplica un estrés mecánico, se observa una mesofase no identificada que exhibe una luminiscencia amarilla.

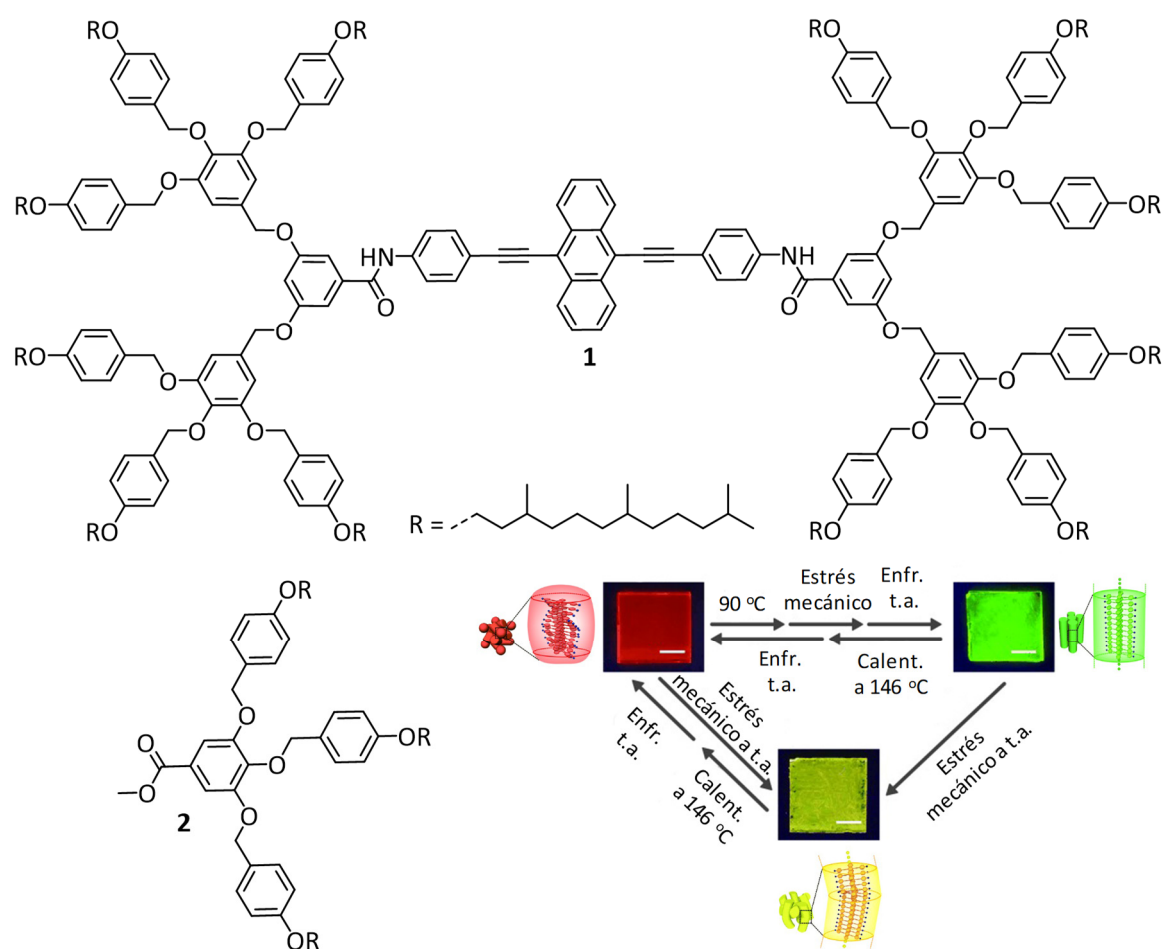


Figura 2.2.25. Estructura química y procedimientos de obtención de los tres colores luminiscentes.¹⁰⁰

En cuanto a metalodendrimeros el número de trabajos es escaso y apenas describen las propiedades cristal líquido. Con una estructura similar a la estudiada en esta memoria se han descrito complejos trinucleares de cobre(I) de formulación $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})_3]$.¹⁰¹ Estos complejos son interesantes por tener propiedades

Antecedentes

fosforescentes. Se han preparado varios dendrímeros de segunda y tercera generación, pero solo en el caso del compuesto **G2-L18** se cita la existencia de una fase cristal líquido columnar, aunque necesita de un tiempo de curado para su aparición y no se profundiza en su estudio. La posibilidad de obtener esta fase u otra columnar de tipo cristalino dependiendo del tratamiento térmico permite observar un cambio del color de la fosforescencia de rojo a amarillo con potencial interés para preparar tintas de seguridad (**figura 2.2.26**).

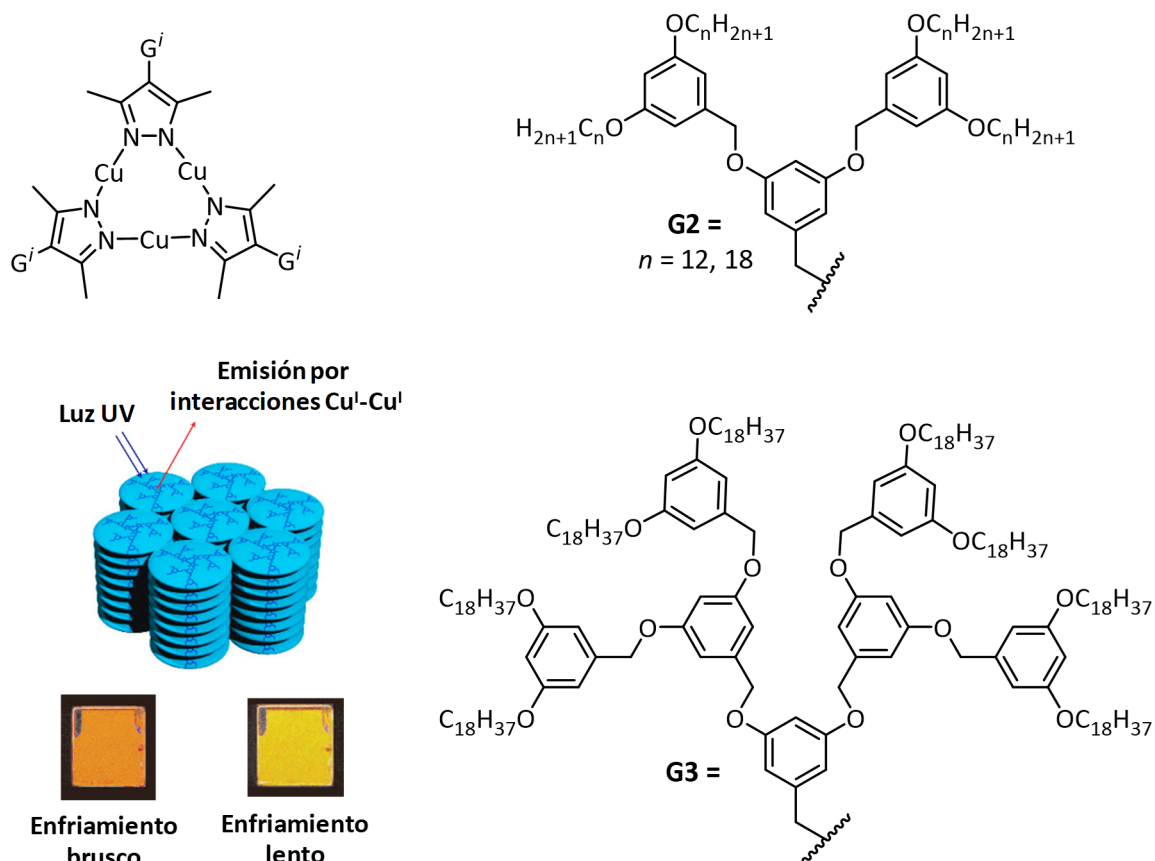


Figura 2.2.26. Metalodendrímeros trinucleares basados en poli(bencil éter).¹⁰¹

Con una estructura similar, se ha descrito un metalodendrímero trinuclear de primera generación, esta vez de oro(I) para el que se propone una fase lamelar (**figura 2.2.27**).¹⁰² El compuesto, con cadenas terminales anfífilas se ha utilizado como plantilla para la síntesis de sílice mesoporosa luminiscente.

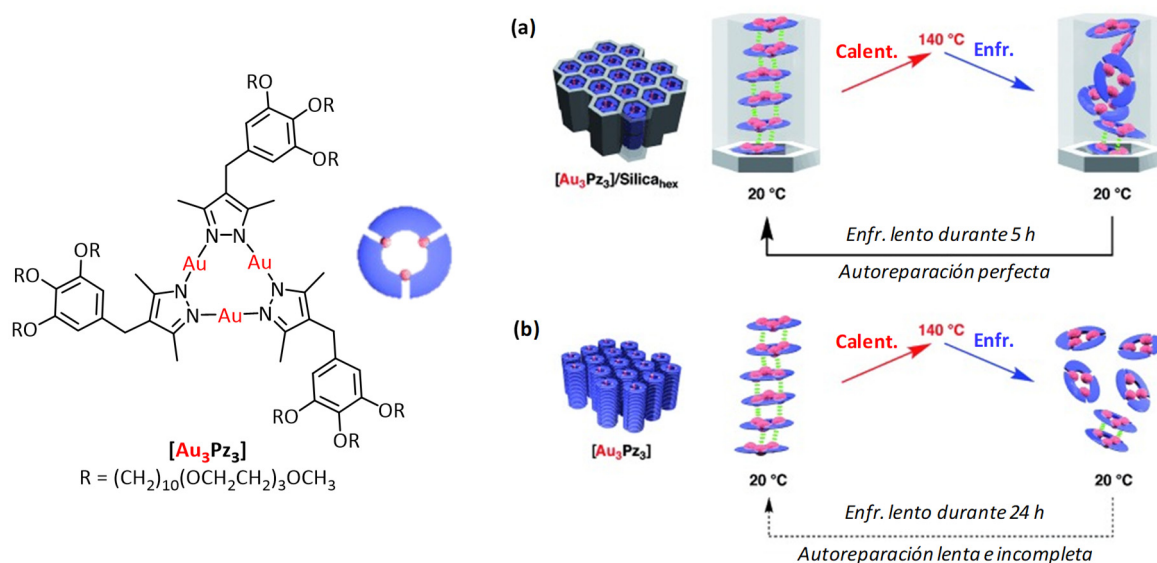


Figura 2.27. Metalodendrimeros trinucleares de oro y esquemática representación del efecto de la temperatura sobre el autoensamblaje columnar de $[\text{Au}_3\text{Pz}_3]$: **(a)** en presencia de un medio de sílice mesoporoso, y **(b)** en ausencia de sílice.¹⁰²

2.3. GELES

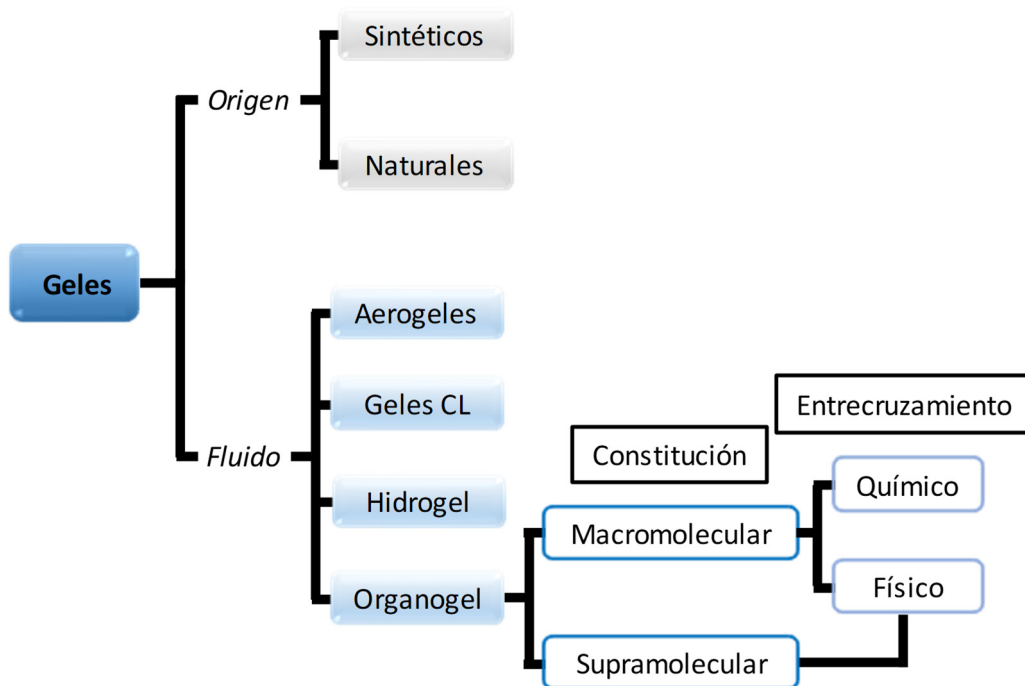
2.3.1. Conceptos generales

Los geles son materiales muy utilizados en artículos de uso diario tales como productos de limpieza, gelatinas alimentarias, geles de ducha, cremas cosméticas o lubricantes comerciales. No obstante, la investigación en este tipo de materiales se ha intensificado en los últimos años no solo por sus usos cotidianos sino también por sus potenciales aplicaciones, entre las que cabe citar la liberación controlada de fármacos,¹⁰³ soportes para ingeniería de tejidos¹⁰⁴⁻¹⁰⁵ o electrónica orgánica.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷

En 1974, Paul Flory propuso definir un gel como un sistema coloidal formado por dos o más componentes con una microestructura continua con dimensiones macroscópicas, estables al menos durante el tiempo de su caracterización y con el comportamiento reológico típico de un sólido.¹⁰⁸ Otra definición más actualizada describe a los geles como materiales viscoelásticos, en los que una pequeña cantidad de sólido, generalmente inferior al 5% m/m, forma una red tridimensional capaz de inmovilizar en su interior una gran cantidad de fluido.¹⁰⁹

Antecedentes

La clasificación de estos materiales se puede hacer atendiendo al **origen**, al tipo de **fluido** o al tipo de **entrecruzamiento** que se da 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, aerogeles o geles cristales líquidos, respectivamente. Finalmente, si las interacciones que dan lugar a la red entrecruzada son covalentes, se habla de geles químicos, que son irreversibles, denominándose también geles macromoleculares. Si las interacciones entre moléculas de gelificante son no covalentes (enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, interacciones π - π 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 (**esquema 2.3.1**).¹¹⁰



Esquema 2.3.1. Clasificación de los geles.¹¹⁰

El interés por uno y otro tipo de gel depende de las aplicaciones deseadas. Por ejemplo, los geles macromoleculares químicos no son reversibles y esto limita su uso, pero poseen una mayor elasticidad. En cuanto a los hidrogeles, sus principales aplicaciones son de tipo biomédico, en el campo de la ingeniería de tejidos, transporte de fármacos y biomateriales.¹⁰⁵ Por otro lado, los organogeles

supramoleculares están generando más interés debido a 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. Además, los gelificantes permiten amplias posibilidades de diseño y pueden presentar aplicaciones en electroóptica, sensores, etc.^{106, 111-112}

2.3.2. Geles dendríticos

La estructura ramificada de los dendrímeros los hace excelentes candidatos para la formación de materiales en fase gel, ya que su estructura química permite la incorporación de una gran variedad de funcionalidades en el núcleo, ramificaciones y en la periferia. Además, la arquitectura del dendrímero multiplica las posibilidades para la formación de interacciones no covalentes, tanto intra- como intermoleculares, lo que favorece la formación de materiales en fase gel. En este campo se ha publicado recientemente una revisión centrada en organogeles dendríticos derivados de poli(aminoácidos), poli(amida) y poli(bencil éter).¹¹²

Se han obtenido propiedades gelificantes con aminoácidos y péptidos en las ramas dendríticas con el fin de favorecer las interacciones por enlace de hidrógeno que dan a lugar a la formación de la fase gel en tolueno, acetonitrilo y diclorometano en presencia de diaminododecano (**figura 2.3.1a**).¹¹³ Además, estudios sistemáticos posteriores basados en variaciones estructurales resaltan la importancia del efecto dendrítico en la formación eficiente de organogeles en tolueno, debido al aumento de interacciones por enlace de hidrógeno al aumentar las generaciones (**figura 2.3.1b**). Además, se ha demostrado que organogeles de un solo componente exhiben mejores propiedades de gelificación que los de dos componentes.¹¹⁴

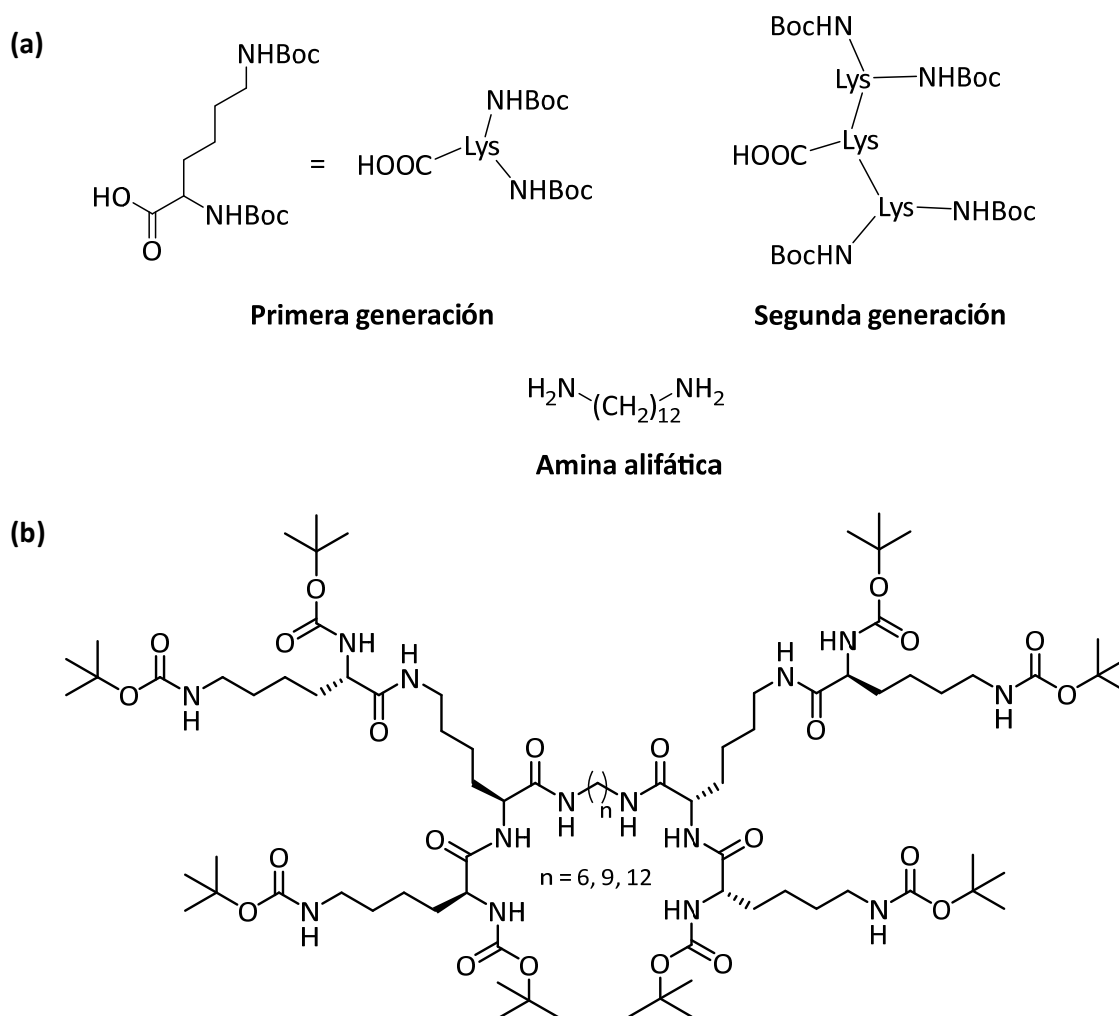


Figura 2.3.1. (a) Estructura química de los geles dendríticos con dos componentes.¹¹³ **(b)** Dendrimeros gelificantes que contienen aminoácidos en las ramificaciones.¹¹⁴

Otro tipo de variación estructural que ha sido ampliamente estudiada en el autoensamblaje de los gelificantes dendríticos poli(amida) es la introducción de cadenas alifáticas hidrocarbonadas, las cuales estabilizan la estructura en fase gel a través de interacciones de van der Waals. La combinación de estas largas cadenas alifáticas junto a la presencia de grupos amida o aminoácidos/péptidos, es una de las aproximaciones más eficientes para la preparación de organogeles dendríticos **(figura 2.3.2a)**.¹¹⁵

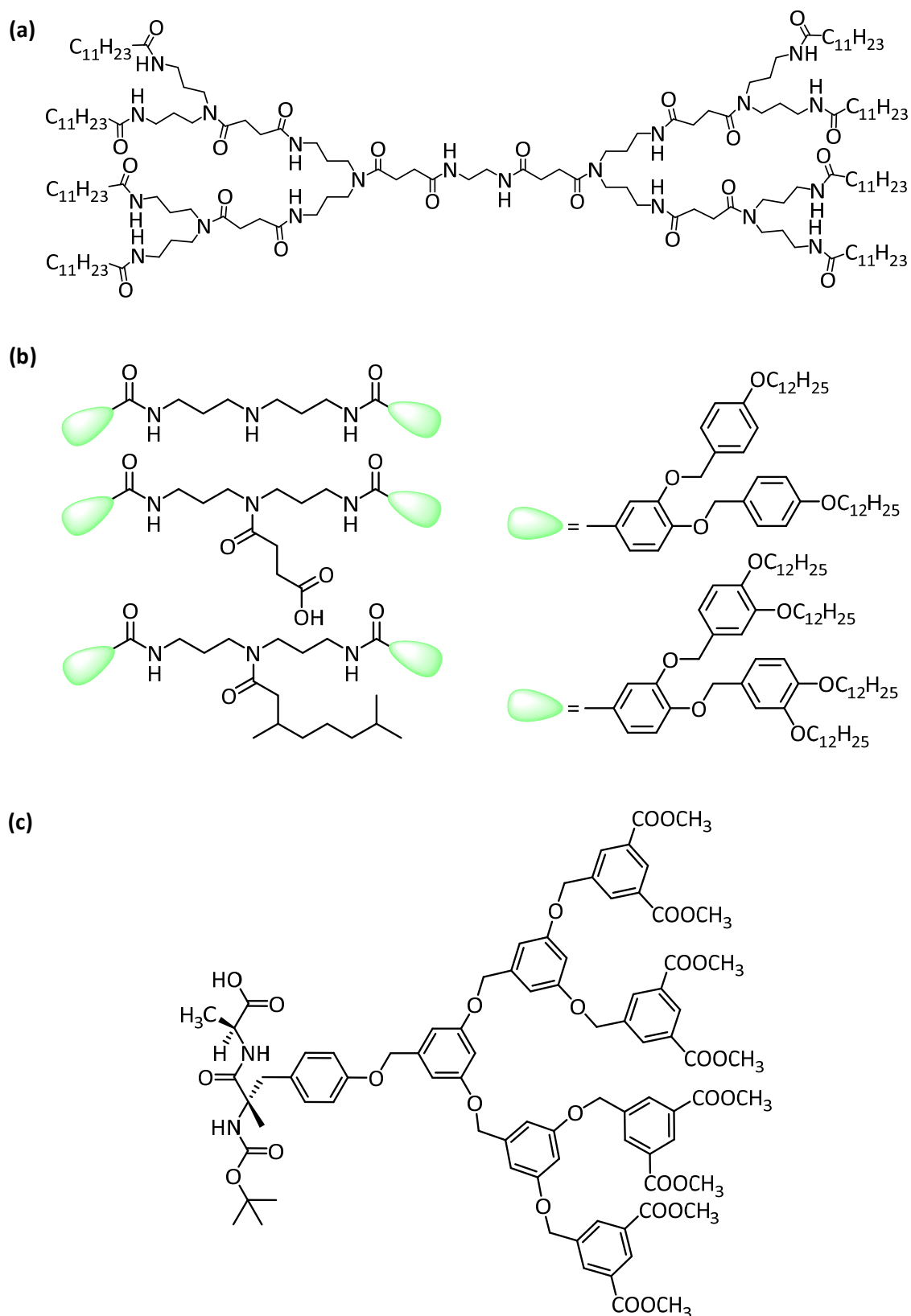


Figura 2.3.2. (a) Estructura química del dendrímero gelificante de poliamida con cadenas alifáticas en la periferia.¹¹⁵ (b) Estructura química de los organogeles dendríticos con cadenas alifáticas.¹¹⁶ (c) Estructura química del dendrón funcionalizado en el punto focal con un dipéptido.¹¹⁷

Otros dendrímeros basados en poli(bencil éter) funcionalizados en la periferia con largas cadenas alifáticas y un espaciador con grupos amida también han sido utilizados en el diseño de organogeles (**figura 2.3.2b**).¹¹⁶ En este tipo de moléculas dendríticas, las fuerzas promotoras de la formación del gel son las interacciones de tipo π - π , enlace de hidrógeno e interacciones de van der Waals. Posteriormente, también se ha estudiado la posibilidad de introducir fluoróforos rígidos en el punto focal de los dendrones de tipo poli(bencil éter) de primera, segunda y tercera generación, decreciendo la habilidad de formar organogeles al aumentar la generación del dendrón.¹¹⁸ También se han descrito organogeles dendríticos basados en dendrones poli(bencil éter) cuyo núcleo es un dipéptido (**figura 2.3.2c**).¹¹⁷ Los dendrones de segunda y tercera generación, forman organogeles en disolventes orgánicos polares como acetona, acetato de etilo, cloroformo, diclorometano y benceno, dando lugar a agregados fibrilares.

Algunos dendrímeros derivados de poli(bencil éter) en ausencia de largas cadenas alifáticas hidrocarbonadas, sustituyentes voluminosos o péptidos, también exhiben comportamiento gelificante en disolventes orgánicos como THF, acetona, acetato de etilo o acetonitrilo. Así, las propiedades gelificantes de los dendrones dependen principalmente de las interacciones π - π y de la generación del dendrón, ya que los dendrones de tercera generación (G3) mejoran las propiedades de gelificación. Además, dependiendo del tipo de grupo focal (COOH, COOCH₃ o CH₂OH) se observa que dos puntos de interacción por enlace de hidrógeno (COOH) favorecen el autoensamblaje y la formación de geles en comparación con las interacciones dipolo-dipolo (COOCH₃) y enlaces de hidrógeno más débiles (CH₂OH).¹¹⁹ En trabajos posteriores, se han estudiado estructuras dendríticas similares con un cromóforo en el punto focal, antraceno, pireno, naftaleno o tetratiofulvaleno, enlazados a través de acil-hidrazona al dendrón poli(bencil éter).¹²⁰⁻¹²⁴ Las tres primeras estructuras forman organogeles en diferentes disolventes orgánicos (**figura 2.3.3**). Así, los dendrones se autoensamblan a través de enlace de hidrógeno y apilamiento π - π para dar lugar a cintas que se entrecruzan para formar el gel.

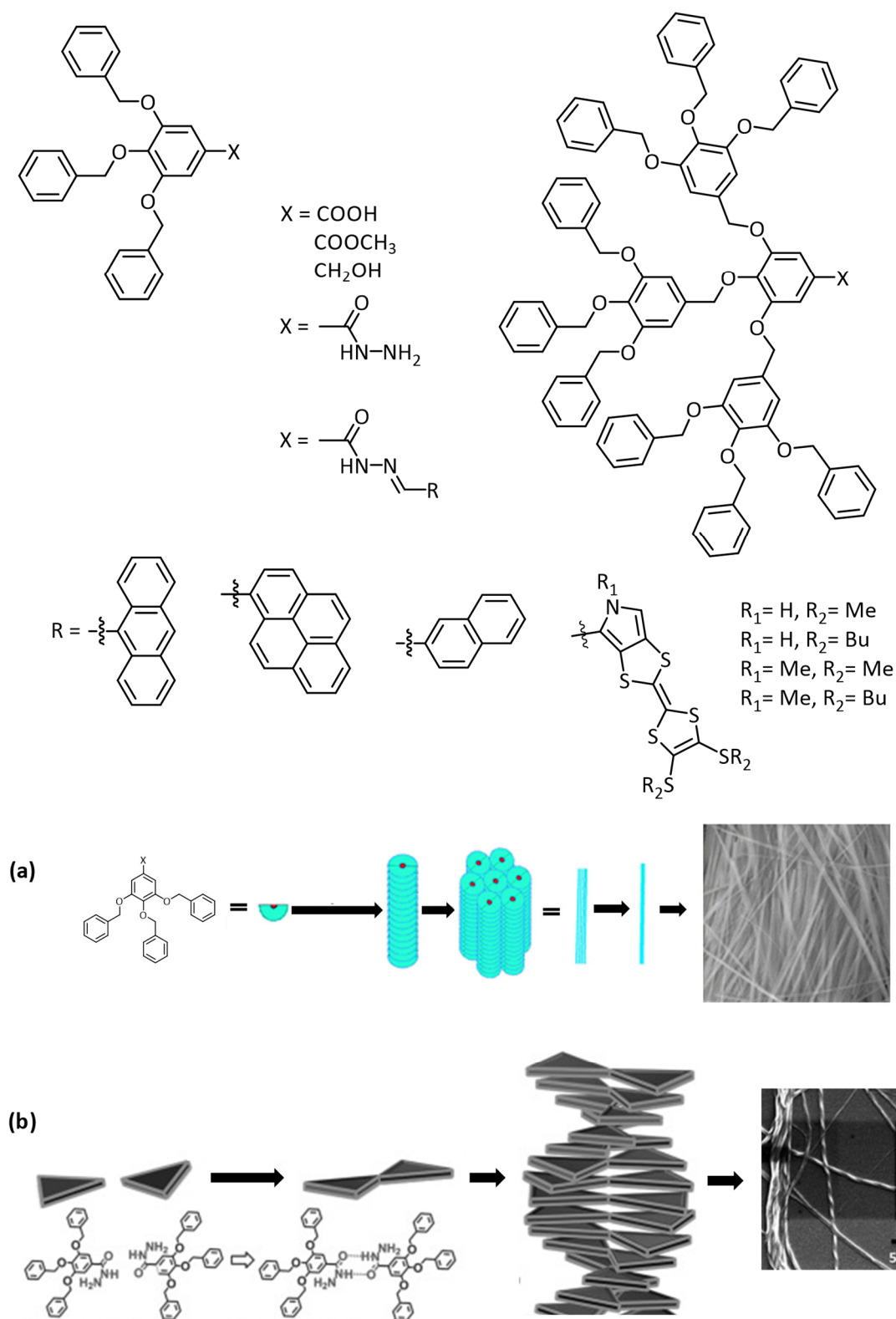


Figura 2.3.3. Estructura química de los geles dendríticos derivados de poli(bencil éter) en ausencia de cadenas alifáticas con diferentes puntos focales.¹²⁰⁻¹²² **(a)** Representación esquemática del modelo de autoensamblaje para $X = \text{COOH}$.¹¹⁹ **(b)** Modelo de autoensamblaje para los dendrones que contienen como punto focal hidrazida.

2.3.3. Metalogeles dendríticos

La incorporación de un ion metálico en la matriz del gel es una forma efectiva de establecer interacciones extra y, en consecuencia, aumentar o debilitar la formación del gel y modificar la morfología. Además, es una forma sencilla de integrar las propiedades específicas del metal en las del compuesto orgánico y desarrollar materiales funcionales supramoleculares con potenciales aplicaciones como sensores, catalizadores, conducción de protones, magnetismo, etc.¹²⁵

Los metalogeles se pueden generar bien por la formación de un polímero de coordinación al hacer reaccionar un ion metálico con un ligando politópico, o bien mediante un compuesto de coordinación discreto capaz de actuar por sí mismo como gelificante. Hay una gran diversidad de estructuras e iones metálicos, como recogen varias revisiones recientes.¹²⁵⁻¹²⁹ En cambio, en referencia a los geles formados por metalodendrimeros citar que el número de publicaciones es escaso. A continuación, se muestra una selección de trabajos que utilizan estructuras dendríticas para formar metalogeles.

Se ha descrito un metalogel con respuesta a estímulos en medio acuoso por adición de AgBF_4 a un ligando dendrítico con dos anillos de piridina que da lugar a agregados helicoidales (**figura 2.3.4**).¹³⁰ Al adicionar F^- se observa el ligando libre en disolución y al adicionar $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$ se observan agregados con forma de cintas en disolución. Con la adición de BF_4^- a la disolución se recupera el estado gel inicial.

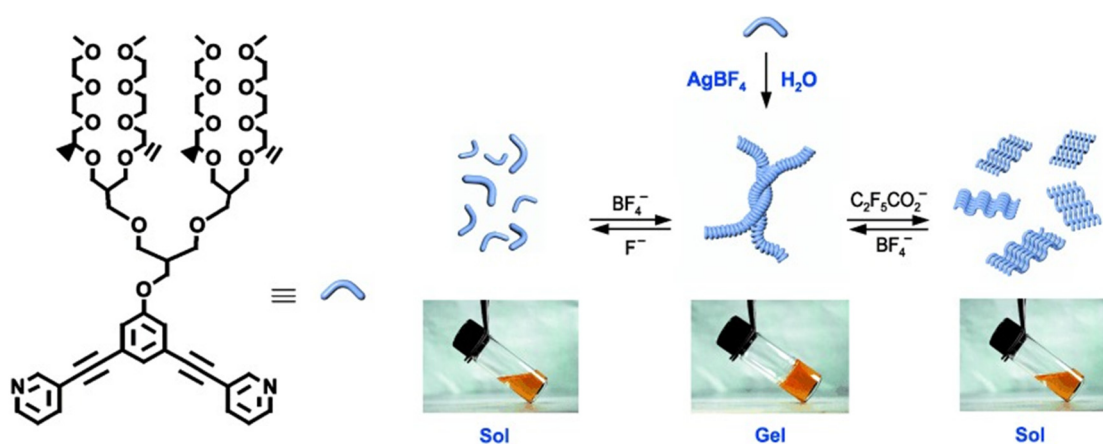


Figura 2.3.4. Representación esquemática de las transformaciones sol-gel en presencia de aniones.¹³⁰

También se han descrito metalogeles de plata(I) basados en un compuesto de coordinación de plata con dos ligandos de tipo piridina dendríticos (**figura 2.3.5**), observándose que los metalodendrimeros presentan mejores propiedades de gelificación en tolueno, acetona o acetato de etilo que los ligandos precursores.¹³¹ Estos metalogeles dendríticos responden a estímulos externos como la agitación, temperatura o adición de aniones (Cl^- , Br^- , I^-). Además, se pueden preparar nanopartículas de plata *in situ* en ausencia de un agente reductor tras la exposición a luz UV.

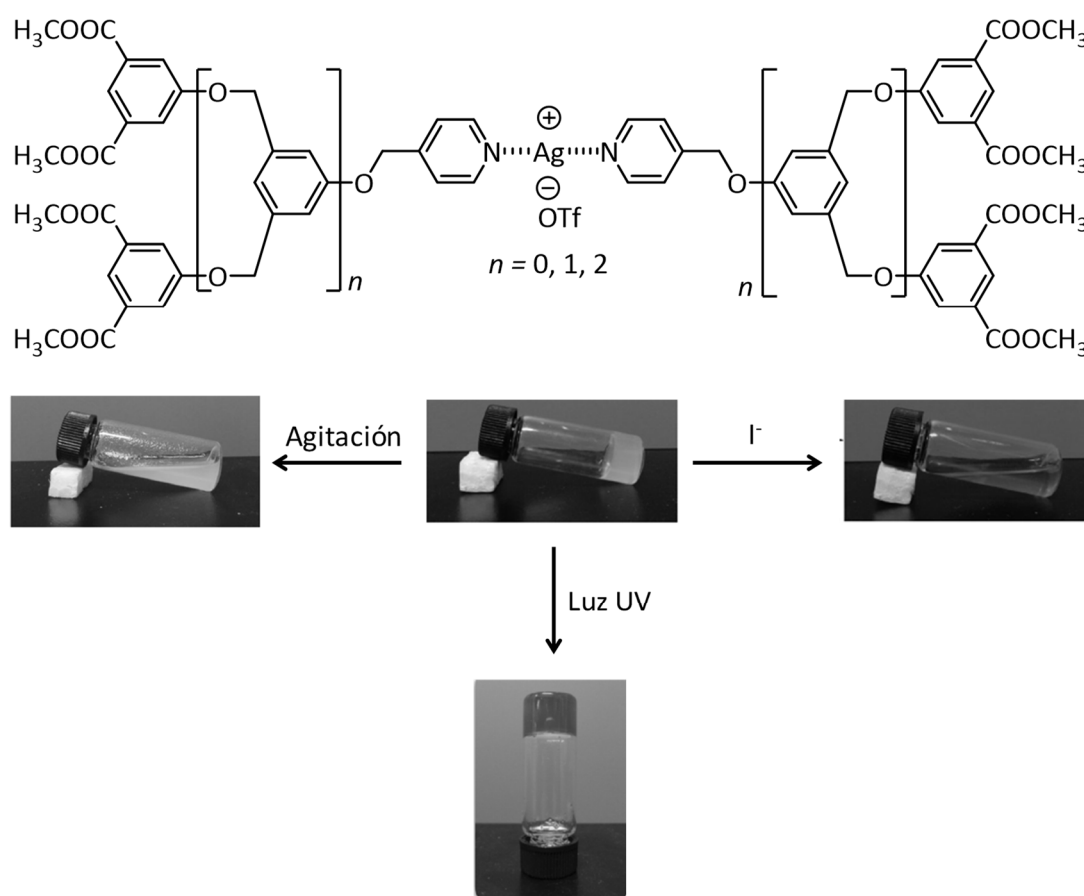


Figura 2.3.5. Estructura química del metalogel dendrítico de plata e imágenes de las transiciones sol-gel como respuesta estímulos externos.¹³¹

Por otro lado, se han descrito dendrimeros basados en metalociclos de platino(II) de primera, segunda y tercera generación (**figura 2.3.6**).¹³² Únicamente, el metalodendrimer de tercera generación es capaz de autoensamblarse en un gel supramolecular estable en disolventes orgánicos como acetona o THF, y en mezclas de disolventes (acetona/agua (5:3), THF/agua (3:1), benceno/cloroformo (1:3)). Además, la naturaleza dinámica del enlace metal-ligando permite la respuesta a

estímulos externos mediante la adición de iones bromuro, observándose transiciones gel-sol reversibles.

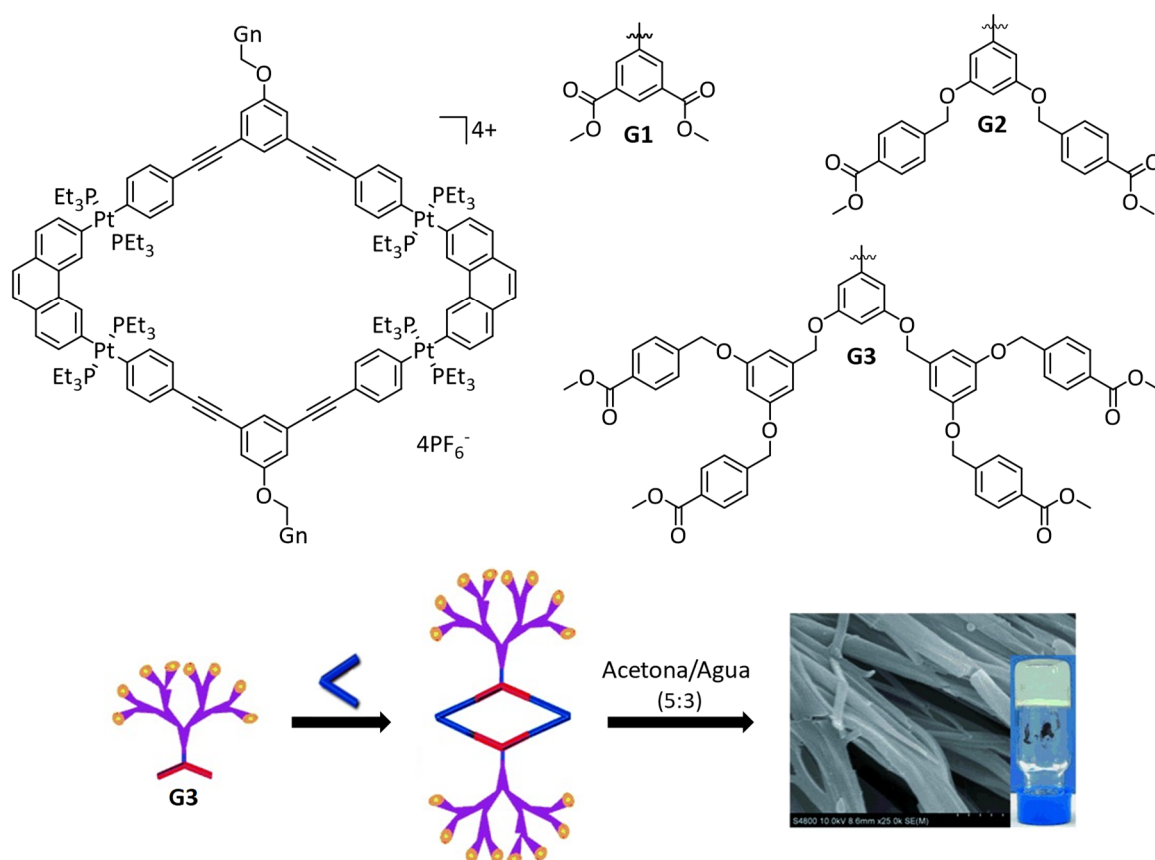


Figura 2.3.6. Estructura química de los metalociclos de platino e imagen de SEM del organogel.¹³²

2.3.4. Geles dendríticos luminiscentes

Son numerosos los trabajos en los que los geles se forman a partir de moléculas luminiscentes, y la luminiscencia de estos materiales va a depender de cómo se agreguen las moléculas en estado gel. Por ello, los fenómenos como la transferencia de energía, formación de excímeros y exciplejos, extinción de la luminiscencia o aumento de la emisión inducido por la gelificación influyen en las propiedades ópticas del material.

Los geles luminiscentes han sido ampliamente estudiados para aplicaciones como detectores de explosivos, conductividad, producción de hidrógeno, OFETs y celdas solares.¹¹¹ Así, cambios en la polaridad del disolvente, en la temperatura o la

adición de analitos influyen en la intensidad de emisión y/o en la longitud de onda de emisión o en que se autoensamblen en formas diferentes.

La mayoría de los geles dendríticos luminiscentes estudiados son de naturaleza puramente orgánica. Así, se han descrito geles luminiscentes que contienen unidades de pireno y oligopéptidos dendríticos que se autoensamblan dando agregados fibrilares por enlace de hidrógeno e interacciones π - π entre las unidades de pireno (**figura 2.3.7**).¹³³ Además, en el estado gel se observa la fluorescencia azul del pireno aislado, mientras que en el estado sol se observa la fluorescencia verde del excímero, lo cual se atribuye a que en el estado gel los enlaces de hidrógeno entre las unidades de oligopéptidos impiden la formación de agregados de pireno.

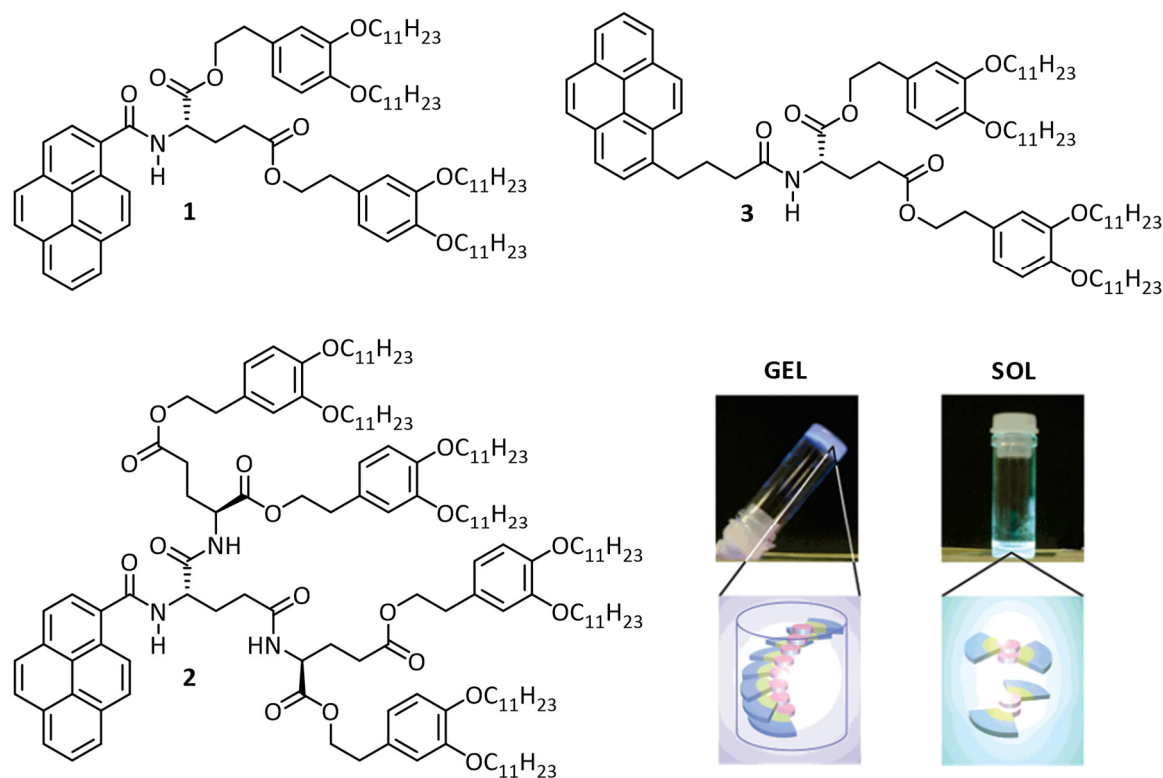


Figura 2.3.7. Estructura química de los geles dendríticos fluorescentes que contienen unidades de pireno e imágenes del organogel fluorescente **1** en ciclohexano.¹³³

Recientemente, se han publicado organogeles dendríticos luminiscentes de tipo poli(bencil éter) en ausencia de cadenas alifáticas que contienen 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (HPB) como punto focal (**figura 2.3.8**).¹³⁴ **HPB-G1** forma organogeles en varios disolventes orgánicos como tolueno, benzonitrilo, acetato

de etilo, acetona o THF, a través de múltiples interacciones π - π . Además, este organogel dendrítico exhibe múltiples respuestas a la temperatura, ultrasonidos, agitación mecánica, presencia de aniones o cationes o ácidos/bases que dan lugar a transiciones sol-gel.

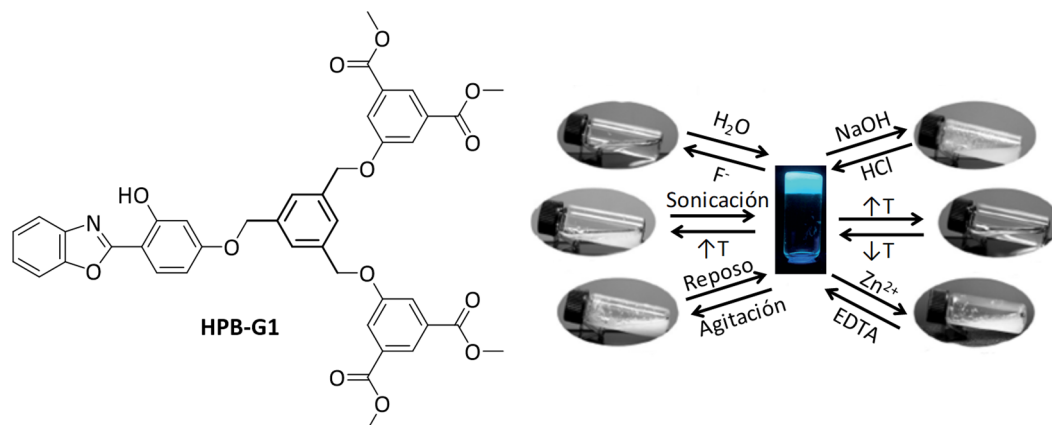


Figura 2.3.8. Estructura química del organogel dendrítico e imágenes de las transiciones sol-gel como respuesta a estímulos externos.¹³⁴

También se ha publicado la formación de organogeles con dendrímeros de tipo poli(bencil éter) con cadenas dodeciloxi en el periferia y con un núcleo de *para*-terfenilo que exhiben una luminiscencia azul al irradiarlos con luz UV (**figura 2.3.9**).¹¹⁸ La capacidad de gelificación de estas moléculas dendríticas disminuye con la generación, lo cual se atribuye al aumento de impedimentos estéricos al aumentar la generación y además, al aumentar el número de cadenas alifáticas hidrocarbonadas en la periferia de los dendrones aumenta la solubilidad. Así, el organogel dendrítico de primera generación en tolueno, benceno, CCl_4 o xileno es más fuerte que los de segunda y tercera generación.

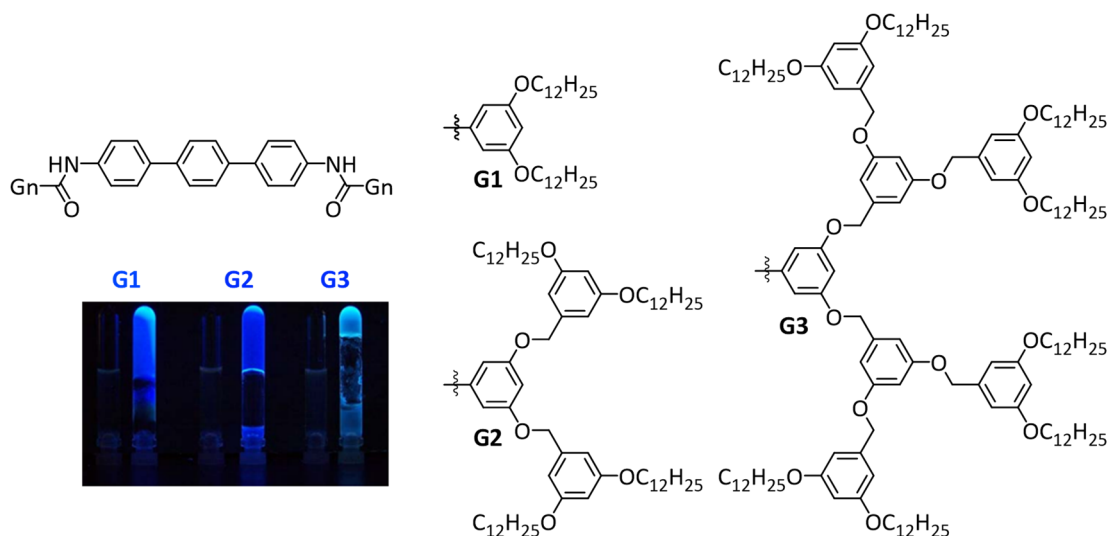


Figura 2.3.9. Estructuras químicas e imágenes en estado sol y gel bajo luz UV.¹¹⁸

Otros organogeles dendríticos para los que se ha descrito propiedades luminiscentes son derivados de carbazol (**figura 2.3.10**).¹³⁵⁻¹³⁶ Los dendrones **1**, **2** y **3** basados en oligocarbazoles no forman geles mediante el típico proceso de calentamiento-enfriamiento pero el dendrón **2** forma gel en CHCl_3 /hexano (1/10) al aplicar ultrasonidos. Además, teniendo en cuenta que el grupo ácido presente en las estructuras es capaz de interactuar con grupos amino, se obtuvieron geles bicomponente que contienen **2** y 1,6-diaminohexano en tolueno mediante el típico proceso de calentamiento-enfriamiento. Posteriormente, se ha descrito un gel dendrítico con unidades de carbazol y grupos amida, **HBCD**, los cuales favorecen la formación del organogel. Además, el estado gel se puede destruir por la adición de F^- lo cual se atribuye a la formación de interacciones $\text{NH}\cdots\text{F}$. Destacar que los geles dendríticos obtenidos dan lugar a una emisión azul al irradiar con luz UV ($\lambda_{\text{exc}} = 330\text{-}385\text{ nm}$) (**figura 2.3.10a** y **2.3.10b**).

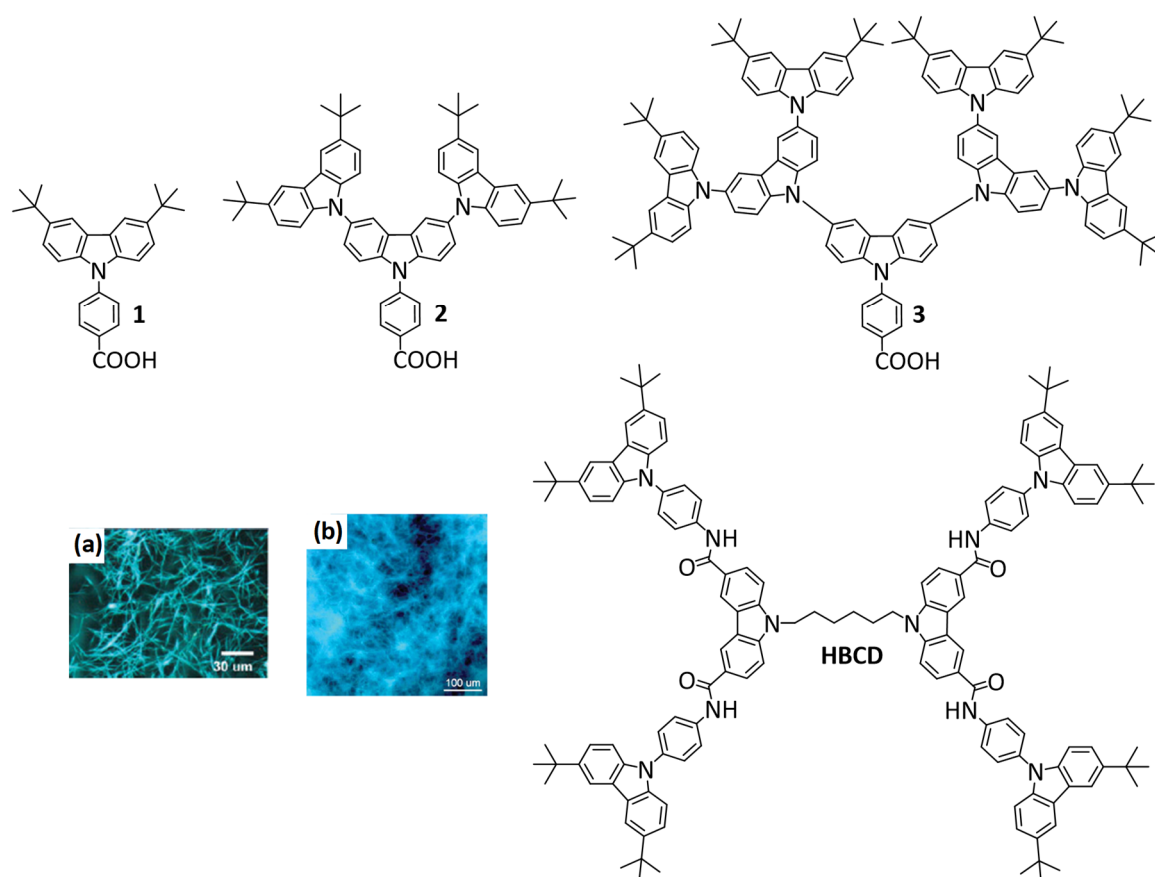


Figura 2.3.10. Estructuras químicas de los organogeles de tipo carbazol e imágenes de microscopía de fluorescencia de: **(a)** **2** en CHCl_3 /hexano (1/10) y, **(b)** **HBCD** en DMSO.¹³⁵⁻

Antecedentes

La fosforescencia de los complejos trinucleares cíclicos de oro(I) se ha trasladado a materiales de tipo gel preparando el complejo de primera generación de la **figura 2.3.11**.¹³⁷ El complejo forma metalogel en hexano a través de interacciones aurofílicas junto a las interacciones π - π y de van der Waals. La introducción de estímulos externos modifica la luminiscencia de estos materiales a roja, verde o azul. Así, la luminiscencia roja del metalogel inicial se vuelve azul al doparlo con pequeñas cantidades de Ag^+ . Este proceso puede ser revertido por la adición de Cl^- que secuestran a los iones plata y se recupera la luminiscencia roja. La luminiscencia azul del metalogel dopado con plata cambia a verde en estado sol y al dejar enfriar la disolución se recupera la luminiscencia inicial.

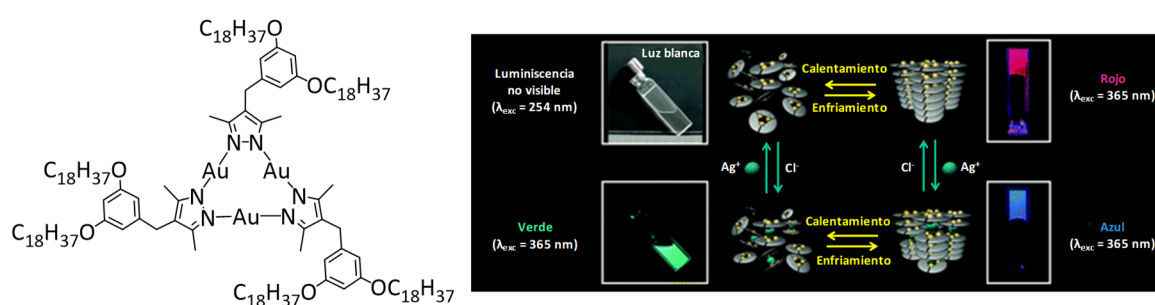


Figura 2.3.11. Estructura química, cambio de luminiscencia del metalogel en hexano y modelo de autoensamblaje propuesto.¹³⁷

2.4. SISTEMAS DENDRÍTICOS CON COMPORTAMIENTO DUAL: CRISTAL LÍQUIDO Y GEL

Como se ha mencionado en las secciones previas, los cristales líquidos y los geles supramoleculares basados en sistemas dendríticos son ejemplos de materiales blandos en los que la formación de los autoensamblados está favorecida por interacciones no covalentes.^{112, 138} Además, su estructura dendrítica se puede modificar químicamente, lo que permite introducir diferentes características que se incorporan al material. Pero hasta la fecha los sistemas dendríticos descritos que presentan comportamiento dual son pocos.¹³⁷ La mayoría de estos sistemas que dan lugar a comportamiento dual junto a su estructura dendrítica poseen una región hidrófoba, grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno o interacciones dipolares. A continuación, se exponen varios ejemplos recientes de este comportamiento que se han descrito en la bibliografía.

Un tipo de compuestos están basados en aminoácidos de tipo glicina y ácido aspártico (**figura 2.4.1**).¹³⁹ El dendrón **1**, que contiene como punto focal un grupo acrilato, y el dendrón **2**, que contiene como punto focal un grupo Boc, gelifican en varios disolventes orgánicos (acetato de etilo, benceno o tolueno). Destacar que la CMG del dendrón **1** es menor que la de **2**, por lo que el punto focal del dendrón juega un papel importante en el proceso de gelificación. Además, ambos dendrones exhiben mesofases columnares hexagonales. También se han descrito dendrímeros que contienen aminoácidos, glicina y ácido aspártico, **G2SnG2**, con diferentes espaciadores flexibles ($n = 6, 8, 10, 15$).¹⁴⁰ La longitud del espaciador flexible influye en el modelo de autoensamblaje supramolecular del organogel ya que con $n = 6, 8, 10$ exhiben una organización columnar y con $n = 15, 20$ exhiben una organización lamelar.

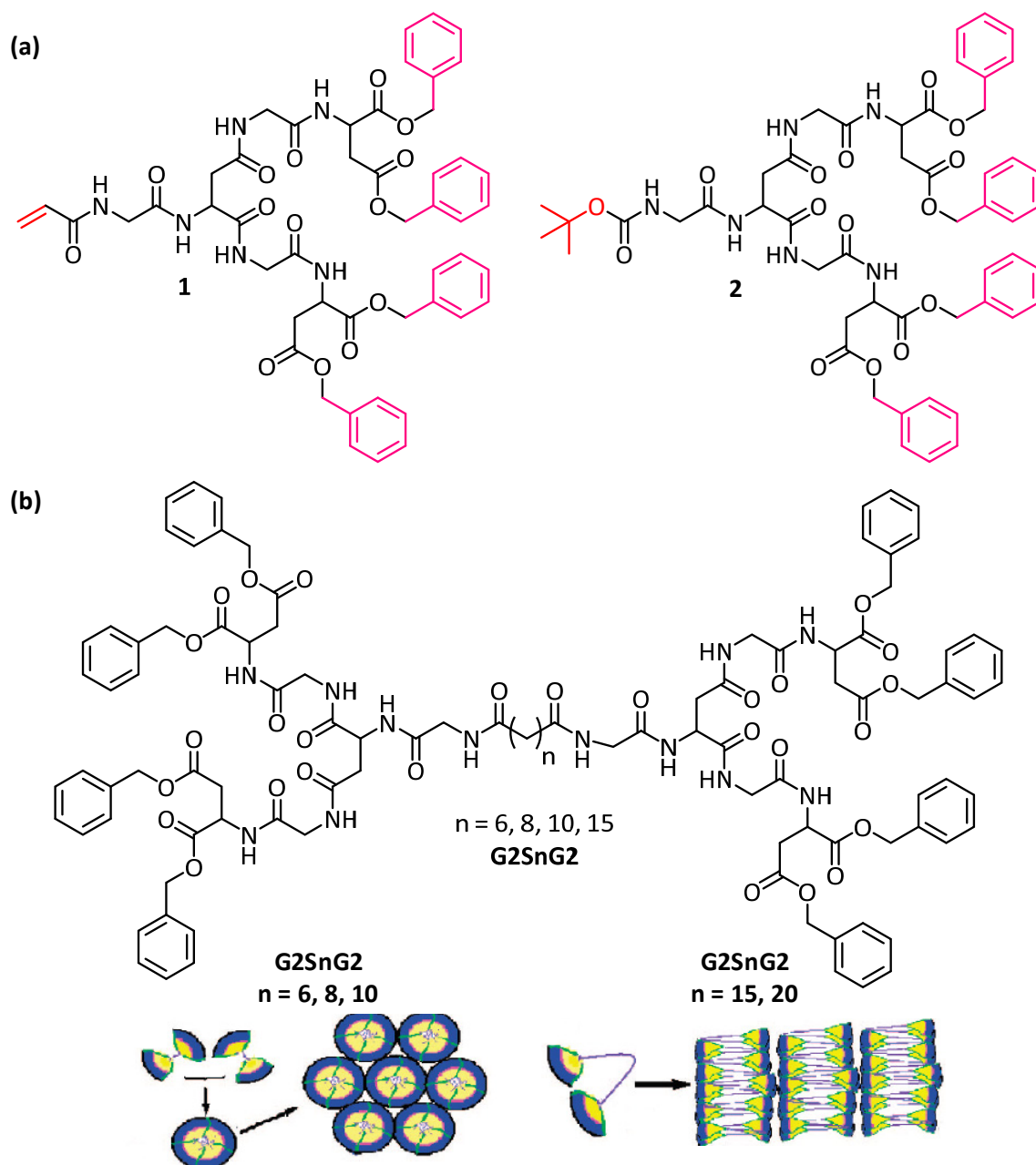


Figura 2.4.1. (a) Estructuras químicas de los dendrones basados en aminoácidos.¹³⁹ **(b)** Estructuras químicas de los dendrones diméricos y modelo de autoensamblaje de los organogeles.¹⁴⁰

Recientemente se han descrito dendrímeros de tipo Jano constituidos por la unión de dos dendrones de naturaleza diferente y se basan en un dendrón flexible de bis-MPA (ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico) que combina unidades mesógenas y carbazoles, los cuales exhiben fases cristal líquido y propiedades gelificantes (**figura 2.4.2**).¹⁴¹ Los dendrímeros tipo Jano exhiben mesofases SmC. Además, los organogeles muestran unas concentraciones mínimas de gelificación por debajo

del 1% m/m lo cual se atribuye al efecto dendrítico, que al reducir los grados de libertad de las unidades mesógenas, favorece la interacción entre estas a través de interacciones π - π , fuerzas de van der Waals y enlace de hidrógeno. Debido a la presencia de unidades de carbazol, estos organogeles son luminiscentes.

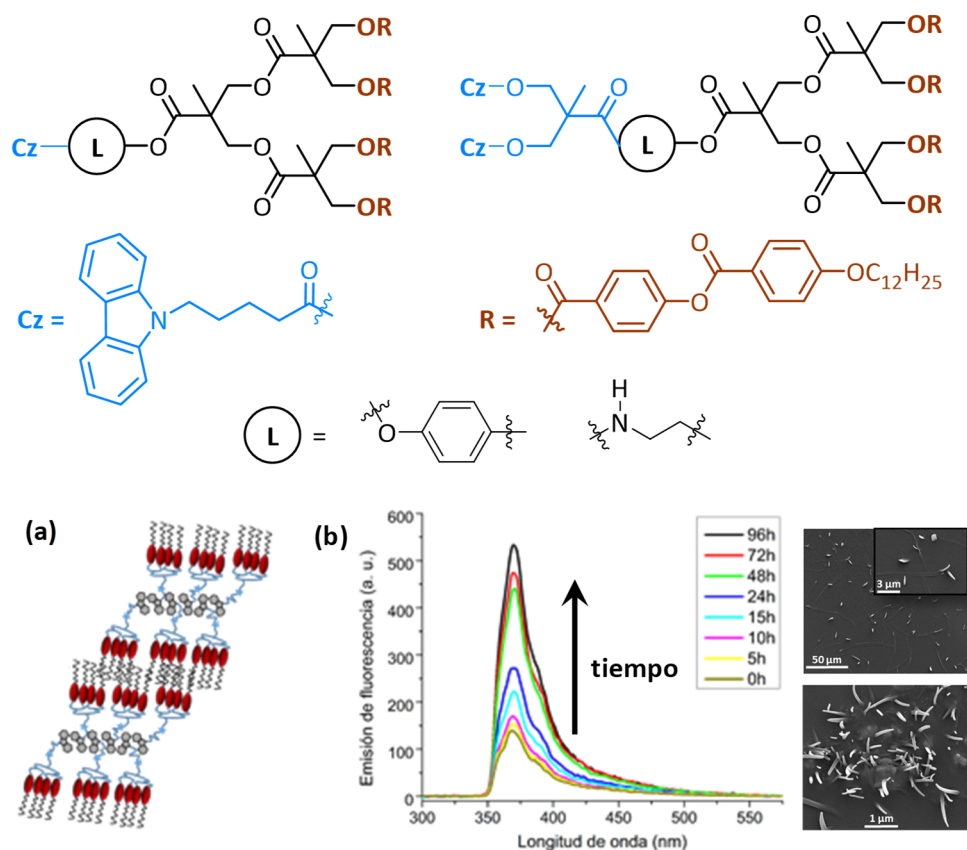
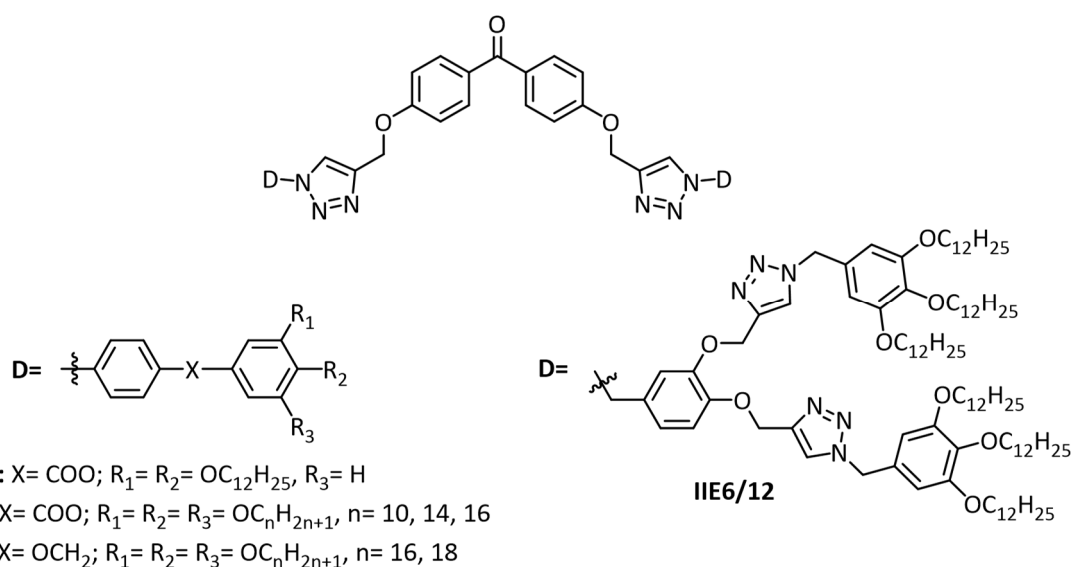


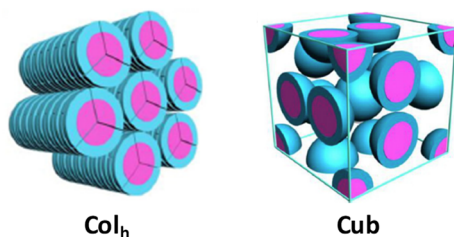
Figura 2.4.2. Estructura química de los dendrímeros de tipo Jano. **(a)** Modelo de autoensamblaje para las mesofases SmC, y **(b)** Espectros de emisión del organogel e imágenes de SEM de la morfología.¹⁴¹

Otra clase de compuestos son las benzofenonas dendríticas (**figura 2.4.3**).¹⁴² El efecto del número y la longitud de las cadenas periféricas como la generación del dendrón juegan un papel importante en las propiedades de estos compuestos. Los sistemas dendríticos de primera generación (**IC2/12**, **IC3/n** y **IE3/n**) exhiben mesofases columnares hexagonales mientras que, al aumentar la generación, **IIE6/12**, se observa una fase cúbica que se atribuye al aumento de la curvatura entre entra las cadenas periféricas y el núcleo rígido. Además, los dendrones con seis y doce cadenas en la periferia, **IC3/14**, **IC3/16**, **IE3/16** y **IIE6/12**, forman geles en éter lo cual se atribuye a que el número de cadenas alquílicas influye en el equilibrio entre solubilidad y precipitación de las moléculas en un disolvente dado

y favorecen las interacciones de van der Waals, interacciones π - π y por enlace de hidrógeno.



Propiedades CL



Propiedades gelificantes

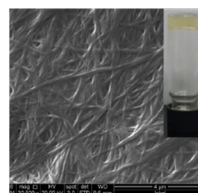


Figura 2.4.3. Estructuras químicas de los dendrones e imágenes del modelo de autoensamblaje en la mesofase e imagen de SEM de IC3/16.¹⁴²

También se ha descrito la síntesis de un sistema dendrítico que contiene 3-hexen-1,5-diino como núcleo fluoróforo que favorece las interacciones π - π que dan lugar a mesofases columnares hexagonales formadas por media molécula por columna (figura 2.4.4).¹⁴³ En presencia de un disolvente orgánico, ciclohexano o dodecano, dan lugar a la formación de geles fluorescentes por interacciones π - π sin necesidad de enlace de hidrógeno con una concentración mínima de gelificación en torno al 3% m/m.

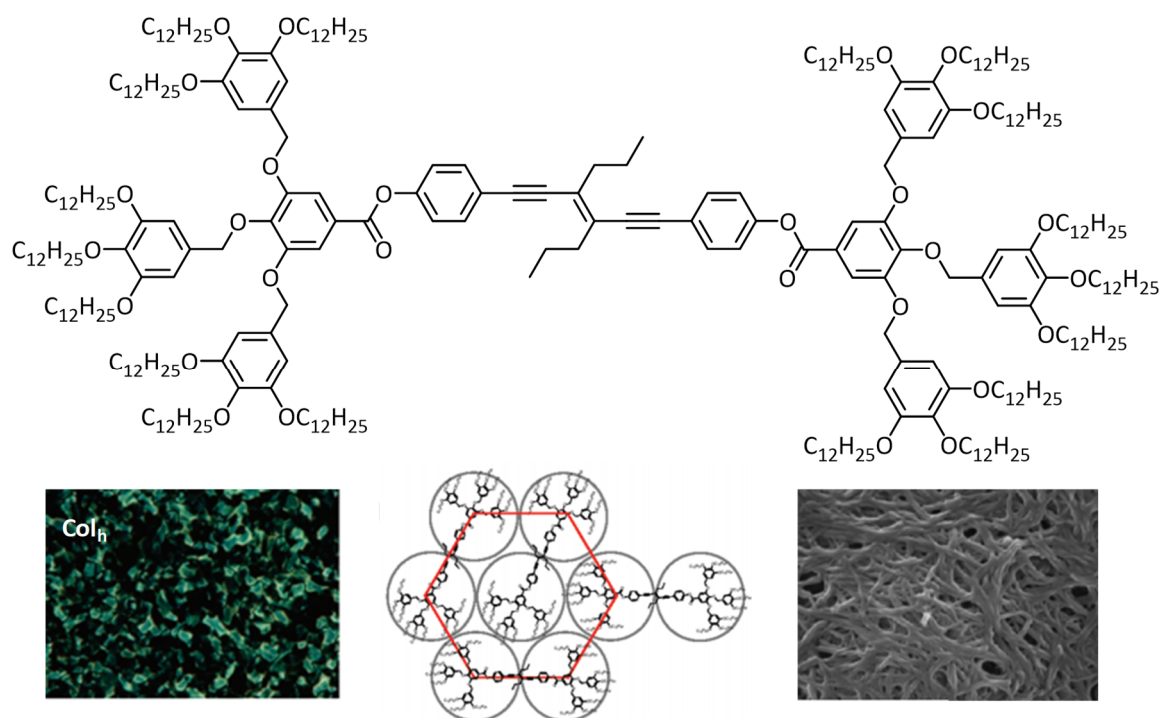


Figura 2.4.4. Dendrimeros que contiene 3-hexen-1,5-diino como núcleo fluoróforo que favorece las interacciones π - π e imágenes de MOP y SEM.¹⁴³

Una nueva serie de sistemas dendríticos con un núcleo derivado de ditiano[3,2-*b*:2',3'-*d*]fosfol que incorporan unidades de fenilvinileno o poli(bencil éter) (**figura 2.4.5**). La modificación del núcleo central con Pd permite la generación de un dímero dendrítico con un centro de Pd.¹⁴⁴ Los compuestos **1**, **2** y **3** son cristales líquidos columnares y en disolución forman organogeles en varios disolventes orgánicos (acetonitrilo, pentanol o éter) a temperatura ambiente independientemente de los sustituyentes. En cambio, el metalodendrímico **4** no es cristal líquido y solo es capaz de formar geles a bajas temperaturas en hexano y THF.

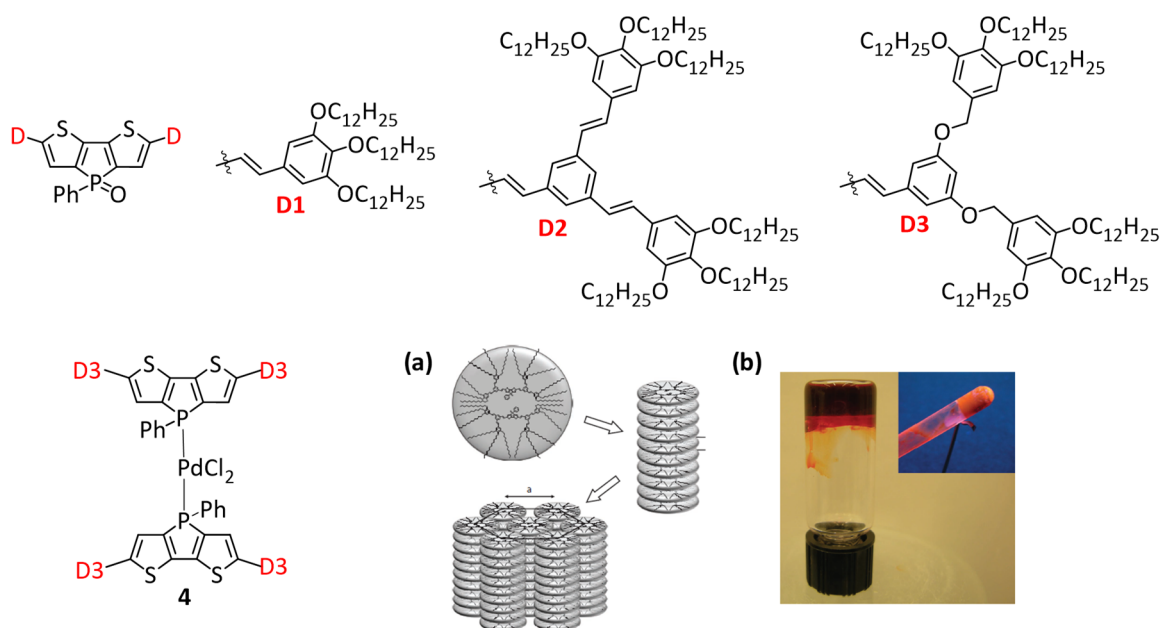


Figura 2.4.5. Estructuras químicas de los sistemas dendríticos con un núcleo derivado de ditiono[3,2-b:2',3'-d]fosfol. **(a)** Modelo de autoensamblaje en la fase cristal líquido del compuesto **1**, y **(b)** Imágenes del gel **2** e irradiado con luz UV.¹⁴⁴

Recientemente, se han publicado tres sistemas dendríticos basados en poli(aril éster) para los que se ha estudiado el comportamiento dual, un ácido dendrítico en el que se varían el número de cadenas en la periferia (**I**), y los ésteres con dos o tres unidades dendríticas (**II** y **III**) (**figura 2.4.6**).¹⁴⁵ Los dendrones con menor número de cadenas (**la** y **lb**) no exhiben propiedades cristal líquido, en cambio, los ácidos dendríticos con nueve cadenas dodeciloxi (**lc**) y los dendrímeros **II** y **III** exhiben una fase cúbica $Pm3n$ donde el número de moléculas por micela es de 11-12. El espaciador en los dímeros afecta a la temperatura de paso a líquido isótropo y al parámetro a de la celda unidad, lo que está relacionado, ya que las micelas más pequeñas presentan temperaturas de paso a isótropo más altas debido a que las interacciones intermoleculares son más fuertes. Además, los dendrones **la** y **lc** en agua se autoensamblan en liposomas, mientras que el dendrón **lb** muestra una capacidad de gelificación en disolventes polares y apolares.

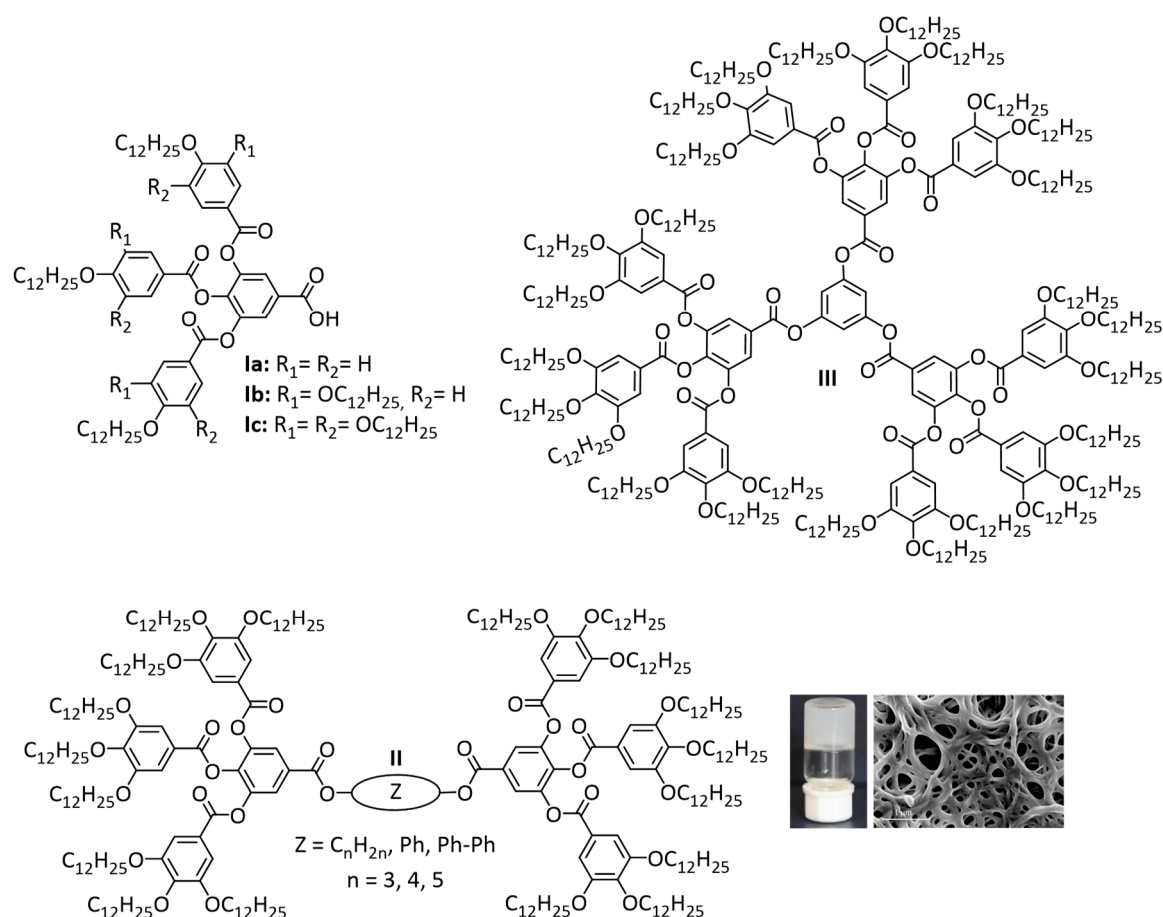


Figura 2.4.6. Estructura química de los derivados poli(aril éter), organogel en hexano e imagen de SEM de la morfología del xerogel.¹⁴⁵

Resumiendo, en el estudio bibliográfico hasta la fecha, no se describen dendrones de tipo poli(bencil éter) que incorporen un anillo de pirazol como punto focal ni los correspondientes metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I) con comportamiento dual, cristal líquido y gel. Además, no se han publicado metalodendrimeros de cobre(I) con ligandos dendríticos de tipo poli(bencil éter) con propiedades cristal líquido y gel. Por lo que, no se han descrito antecedentes directos para este tipo de sistemas que presenten ambos comportamientos.

2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fréchet, J. M. J.; Tomalia, D. A., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*. Wiley: Chichester ; New York, 2001.
2. Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N., In *Dendrimer Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009.
3. Caminade, A.-M.; Yan, D.; Smith, D. K., Dendrimers and hyperbranched polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (12), 3870-3873.
4. Tomalia, D. A., Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (3), 294-324.
5. Flory, P. J., Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. II. Trifunctional Branching Units. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63* (11), 3091-3096.
6. 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.
7. Stockmayer, W. H., Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11* (2), 45-55.
8. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F., "Cascade" and "Non-skid-chain like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies. *Synthesis* **1978**, (2), 155-158.
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. Tomalia, D. A.; Naylor, A. M.; Goddard, W. A., Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29* (2), 138-175.
12. Hawker, C.; Frechet, J. M. J., A new convergent approach to monodisperse dendritic macromolecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, (15), 1010-1013.
13. Miller, T. M.; Neenan, T. X., Convergent synthesis of monodisperse dendrimers based upon 1,3,5-trisubstituted benzenes. *Chem. Mat.* **1990**, *2* (4), 346-349.
14. Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N., Dendrimer Chemistry. In *Dendrimer Chemistry*, Wiley-VCH 2009.

15. Schlenk, C.; Frey, H. In *Carbosilane Dendrimers — Synthesis, Functionalization, Application*, Vienna, Springer Vienna: Vienna, 1999; pp 3-14.
16. Kaur, D.; Jain, K.; Mehra, N. K.; Kesharwani, P.; Jain, N. K., A review on comparative study of PPI and PAMAM dendrimers. *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18* (6), 146.
17. Gillies, E. R.; Fréchet, J. M. J., Designing Macromolecules for Therapeutic Applications: Polyester DendrimerPoly(ethylene oxide) “Bow-Tie” Hybrids with Tunable Molecular Weight and Architecture. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (47), 14137-14146.
18. Caminade, A.-M.; Ouali, A.; Laurent, R.; Turrin, C.-O.; Majoral, J.-P., The dendritic effect illustrated with phosphorus dendrimers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (12), 3890-3899.
19. Walter, M. V.; Malkoch, M., Simplifying the synthesis of dendrimers: accelerated approaches. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (13), 4593-4609.
20. Newkome, G. R.; He, E.; Moorefield, C. N., Suprasuper molecules with Novel Properties: Metallodendrimers. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (7), 1689-1746.
21. Onitsuka, K.; Takahashi, S., Metallodendrimers Composed of Organometallic Building Blocks. In *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences*, Schalley, C. A.; Vögtle, F., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003; pp 39-63.
22. Hwang, S.-H.; Shreiner, C. D.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R., Recent progress and applications for metallodendrimers. *New J. Chem.* **2007**, *31* (7), 1192-1217.
23. Govender, P.; Therrien, B.; Smith, G. S., Bio-Metallodendrimers – Emerging Strategies in Metal-Based Drug Design. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (17), 2853-2862.
24. 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.
25. Tomoyose, Y.; Jiang, D.-L.; Jin, R.-H.; Aida, T.; Yamashita, T.; Horie, K.; Yashima, E.; Okamoto, Y., Aryl Ether Dendrimers with an Interior Metalloporphyrin Functionality as a Spectroscopic Probe: Interpenetrating Interaction with Dendritic Imidazoles. *Macromolecules* **1996**, *29* (15), 5236-5238.
26. Issberner, J.; Vögtle, F.; Cola, L. D.; Balzani, V., Dendritic Bipyridine Ligands and Their Tris(Bipyridine)Ruthenium(II) Chelates—Syntheses, Absorption Spectra, and Photophysical Properties. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3* (5), 706-712.
27. Plevoets, M.; Vögtle, F.; De Cola, L.; Balzani, V., Supramolecular dendrimers with a [Ru(bpy)₃]²⁺ core and naphthyl peripheral units. *New J. Chem.* **1999**, *23* (1), 63-69.
28. Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M., Designing Dendrimers Based on Transition-Metal Complexes. Light-Harvesting Properties and Predetermined Redox Patterns. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31* (1), 26-34.

29. Köllner, C.; Pugin, B.; Togni, A., Dendrimers Containing Chiral Ferrocenyl Diphosphine Ligands for Asymmetric Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (39), 10274-10275.
30. 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.
31. Abbasi, E.; Aval, S. F.; Akbarzadeh, A.; Milani, M.; Nasrabadi, H. T.; Joo, S. W.; Hanifehpour, Y.; Nejati-Koshki, K.; Pashaei-Asl, R., Dendrimers: synthesis, applications, and properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9* (1), 247.
32. Stiriba, S.-E.; Frey, H.; Haag, R., Dendritic Polymers in Biomedical Applications: From Potential to Clinical Use in Diagnostics and Therapy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (8), 1329-1334.
33. Helms, B.; Fréchet, J. M. J., The Dendrimer Effect in Homogeneous Catalysis. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (10-11), 1125-1148.
34. Zaera, F., Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2746-2762.
35. Hwang, S. H.; Shreiner, C. D.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R., Recent progress and applications for metallodendrimers. *New J. Chem.* **2007**, *31* (7), 1192-1217.
36. Astruc, D.; Ornelas, C.; Ruiz, J., Metallocenyl dendrimers and their applications in molecular electronics, sensing, and catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (7), 841-856.
37. Wang, D.; Deraedt, C.; Ruiz, J.; Astruc, D., Magnetic and Dendritic Catalysts. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (7), 1871-1880.
38. Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C., Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (19), 5232-5263.
39. Cammidge, A. N.; Gopee, H., Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers. *Liq. Cryst. Today* **2011**, *20* (4), 115-115.
40. Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S., Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 1139-1241.
41. Ungar, G.; Liu, F.; Zeng, X., Cubic and Other 3D Thermotropic Liquid Crystal Phases and Quasicrystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Second ed.; Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2014; Vol. 5, pp 363-436.

42. Percec, V.; Kawasumi, M., Synthesis and characterization of a thermotropic nematic liquid crystalline dendrimeric polymer. *Macromolecules* **1992**, *25* (15), 3843-3850.
43. Hernández-Ainsa, S.; Marcos, M.; Serrano, J. L., Dendrimeric and Hyperbranched Liquid Crystal Structures. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Eds. Wiley-VCH Weinheim, 2014; Vol. 7, pp 259-300.
44. Donnio, B.; Buathong, S.; Bury, I.; Guillon, D., Liquid crystalline dendrimers. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (9), 1495-1513.
45. 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.
46. 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.
47. Boiko, N. I.; Lysachkov, A. I.; Ponomarenko, S. A.; Shibaev, V. P.; Richardson, R. M., Synthesis and comparative studies of carbosilane liquid crystalline dendrimers with chiral terminal mesogenic groups. *Colloid Polym. Sci.* **2005**, *283* (11), 1155-1162.
48. Ponomarenko, S. A.; Agina, E. V.; Boiko, N. I.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M.; Richardson, R. M.; Shibaev, V. P., Liquid Crystalline Carbosilane Dendrimers with Terminal Phenyl Benzoate Mesogenic Groups: Influence of Generation Number on Phase Behaviour. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **2001**, *364* (1), 93-100.
49. McKenna, M. D.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L., Discotic Liquid Crystalline Poly(propylene imine) Dendrimers Based on Triphenylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (2), 619-625.
50. 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.
51. 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.
52. Cano, M.; Sánchez-Ferrer, A.; Serrano, J. L.; Gimeno, N.; Ros, M. B., Supramolecular Architectures from Bent-Core Dendritic Molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (49), 13449-13453.
53. Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L., Dendromesogens: Liquid Crystal Organizations versus Starburst Structures. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (6), 1834-1840.

54. 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.
55. 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.
56. Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L., Ionic Liquid Crystal Dendrimers with Mono-, Di- and Trisubstituted Benzoic Acids. *Chem. Mat.* **2006**, *18* (5), 1206-1212.
57. Castelar, S.; Romero, P.; Serrano, J.-L.; Barberá, J.; Marcos, M., Multifunctional ionic hybrid poly(propyleneimine) dendrimers surrounded by carbazole dendrons: liquid crystals, optical and electrochemical properties. *RSC Adv.* **2015**, *5* (81), 65932-65941.
58. Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L., Liquid Crystalline Ionic Dendrimers Containing Luminescent Oxadiazole Moieties. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 1006-1015.
59. 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. Mat.* **2008**, *20* (16), 5209-5217.
60. 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.
61. Cavero, E.; Serrano, J. L.; Giménez, R.; Piñol, M., Liquid crystalline dendrimers based on cinnamates and coumarins. *Liq. Cryst.* **2016**, *43* (10), 1408-1421.
62. Concellón, A.; Liang, T.; Schenning, A. P. H. J.; Serrano, J. L.; Romero, P.; Marcos, M., Proton-conductive materials formed by coumarin photocrosslinked ionic liquid crystal dendrimers. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (5), 1000-1007.
63. 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.
64. 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.
65. Li, J.-f.; Crandall, K. A.; Chu, P.; Percec, V.; Petschek, R. G.; Rosenblatt, C., Dendrimeric Liquid Crystals: Isotropic-Nematic Pretransitional Behavior. *Macromolecules* **1996**, *29* (24), 7813-7819.

66. Gehringer, L.; Guillon, D.; Donnio, B., Liquid Crystalline Octopus: An Alternative Class of Mesomorphic Dendrimers. *Macromolecules* **2003**, *36* (15), 5593-5601.
67. Gehringer, L.; Bourgoigne, C.; Guillon, D.; Donnio, B., Liquid-Crystalline Octopus Dendrimers: Block Molecules with Unusual Mesophase Morphologies. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (12), 3856-3867.
68. 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.
69. Sun, H.-J.; Zhang, S.; Percec, V., From structure to function via complex supramolecular dendrimer systems. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (12), 3900-23.
70. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardeley, D. J. P., From molecular flat tapers, discs, and cones to supramolecular cylinders and spheres using Frechet-type monodendrons modified on their periphery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (9), 1598-+.
71. Álvarez, L.; Barberá, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., Supramolecular chirality of columnar mesophases consisting of H-bonded complexes of melamine and polycatenar benzoic acids. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (38), 3768-3773.
72. Bucos, M.; Sierra, T.; Golemme, A.; Termine, R.; Barbera, J.; Gimenez, 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.
73. 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.
74. Concellón, A.; Schenning, A. P. H. J.; Romero, P.; Marcos, M.; Serrano, J. L., Size-Selective Adsorption in Nanoporous Polymers from Coumarin Photo-Cross-Linked Columnar Liquid Crystals. *Macromolecules* **2018**, *51* (6), 2349-2358.
75. 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**, *21* (24), 8859-8866.
76. Concellón, A.; Buçoş, M.; Serrano, J. L.; Romero, P.; Marcos, M., Supramolecular liquid crystalline dendrimers with a porphyrin core and functional carboxylic acid dendrons. *RSC Adv.* **2016**, *6* (69), 65179-65185.
77. Donnio, B., Liquid-crystalline metallodendrimers. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *409*, 53-67.

78. Zechel, S.; Hager, M. D.; Schubert, S.; Manners, I.; Schubert, U. S., From Dendrimers to Macrocycles: 80 Years George R. Newkome—Milestones of a Gentleman Scientist. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219* (22), 1800269.
79. Pucci, D.; Donnio, B., Metal-Containing Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
2014; Vol. 5, pp 1-67.
80. Stebani, U.; Lattermann, G., Unconventional mesogens of hyperbranched amides and corresponding ammonium derivatives. *Adv. Mater.* **1995**, *7* (6), 578-581.
81. Stebani, U.; Lattermann, G.; Wittenberg, M.; Wendorff, J. H., Metallomesogens with Branched, Dendrimeric Amino Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35* (16), 1858-1861.
82. Barberá, J.; Cavero, E.; Lehmann, M.; Serrano, J.-L.; Sierra, T.; Vázquez, J. T., Supramolecular Helical Stacking of Metallomesogens Derived from Enantiopure and Racemic Polycatenar Oxazolines. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (15), 4527-4533.
83. Frein, S.; Auzias, M.; Sondenecker, A.; Vieille-Petit, L.; Guintchin, B.; Maringa, N.; Süß-Fink, G.; Barberá, J.; Deschenaux, R., Mesomorphic Metallo-Dendrimers Based on the Metal-Metal Bonded Ru₂(CO)₄ Sawhorse Unit. *Chem. Mat.* **2008**, *20* (4), 1340-1343.
84. Alvariño, C.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Deschenaux, R.; Therrien, B., Supramolecular Arene-Ruthenium Metallacycle with Thermotropic Liquid-Crystalline Properties. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9505-9512.
85. Tamm, M.; Ekkehardt, H. F., Reactions of β -functional phenyl isocyanides. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182* (1), 175-209.
86. Coco, S.; Cordovilla, C.; Donnio, B.; Espinet, P.; García-Casas, M. J.; Guillon, D., Self-Organization of Dendritic Supermolecules, Based on Isocyanide-Gold(I), -Copper(I), -Palladium(II), and -Platinum(II) Complexes, into Micellar Cubic Mesophases. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (12), 3544-3552.
87. Serrette, A. G.; Swager, T. M., Controlling intermolecular associations with molecular superstructure: polar discotic linear chain phases. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (19), 8879-8880.
88. Deschenaux, R.; Serrano, E.; Levelut, A.-M., Ferrocene-containing liquid-crystalline dendrimers: a novel family of mesomorphic macromolecules. *Chem. Comm.* **1997**, (16), 1577-1578.
89. Chuard, T.; Béguin, M.-T.; Deschenaux, R., Ferrocene-containing liquid-crystalline dendrimers. *C. R. Chim.* **2003**, *6* (8), 959-962.

-
90. Barberá, J.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J.-L.; Martinez, J. I.; Alonso, P. J., Copper-containing dendromesogens: the influence of the metal on the mesomorphism. *Liq. Cryst.* **2000**, *27* (2), 255-262.
91. Introduction to Fluorescence. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Lakowicz, J. R., Ed. Springer US: Boston, MA, 2006; pp 1-26.
92. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., Introduction. In *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH: 2012; pp 1-30.
93. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., Characteristics of Fluorescence Emission. In *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH: 2012; pp 53-74.
94. Abd-El-Aziz, A. S.; Abdelghani, A. A.; Wagner, B. D.; Bissessur, R., Advances in Light-Emitting Dendrimers. *Macromol. Rapid. Comm.* **2019**, *40* (1), 1800711.
95. Yamane, S.; Tanabe, K.; Sagara, Y.; Kato, T., Stimuli-Responsive Photoluminescent Liquid Crystals. In *Liquid Crystals: Materials Design and Self-assembly*, Tschierske, C., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 395-405.
96. Balzani, V.; Ceroni, P.; Maestri, M.; Saudan, C.; Vicinelli, V., Luminescent Dendrimers. Recent Advances. In *Dendrimers V: Functional and Hyperbranched Building Blocks, Photophysical Properties, Applications in Materials and Life Sciences*, Schalley, C. A.; Vögtle, F., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003; pp 159-191.
97. Kato, T.; Uchida, J.; Ichikawa, T.; Sakamoto, T., Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (16), 4355-4371.
98. Sagara, Y.; Kato, T., Stimuli-Responsive Luminescent Liquid Crystals: Change of Photoluminescent Colors Triggered by a Shear-Induced Phase Transition. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (28), 5175-5178.
99. Sagara, Y.; Yamane, S.; Mutai, T.; Araki, K.; Kato, T., A Stimuli-Responsive, Photoluminescent, Anthracene-Based Liquid Crystal: Emission Color Determined by Thermal and Mechanical Processes. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (12), 1869-1875.
100. Sagara, Y.; Kato, T., Brightly Tricolored Mechanochromic Luminescence from a Single-Luminophore Liquid Crystal: Reversible Writing and Erasing of Images. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (39), 9128-9132.
101. Kishimura, A.; Yamashita, T.; Yamaguchi, K.; Aida, T., Rewritable phosphorescent paper by the control of competing kinetic and thermodynamic self-assembling events. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (7), 546-549.
102. Lintang, H. O.; Kinbara, K.; Tanaka, K.; Yamashita, T.; Aida, T., Self-Repair of a One-Dimensional Molecular Assembly in Mesoporous Silica by a Nanoscopic Template Effect. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (25), 4241-4245.

103. Esposito, C. L.; Kirilov, P.; Roullin, V. G., Organogels, promising drug delivery systems: an update of state-of-the-art and recent applications. *J. Control. Release* **2018**, *271*, 1-20.
104. Tomatsu, I.; Peng, K.; Kros, A., Photoresponsive hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, *63* (14), 1257-1266.
105. 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.
106. Babu, S. S.; Prasanthkumar, S.; Ajayaghosh, A., Self-Assembled Gelators for Organic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (8), 1766-1776.
107. Ajayaghosh, A.; Praveen, V. K.; Vijayakumar, C., Organogels as scaffolds for excitation energy transfer and light harvesting. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (1), 109-122.
108. Flory, P. J., Introductory lecture. *Faraday Discuss.* **1974**, *57* (0), 7-18.
109. Tanaka, T., Gels. *Sci. Am.* **1981**, *244* (1), 124-S-17.
110. Sangeetha, N. M.; Maitra, U., Supramolecular gels: Functions and uses. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (10), 821-836.
111. Ghosh, S.; Praveen, V. K.; Ajayaghosh, A., The Chemistry and Applications of π -Gels. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2016**, *46* (1), 235-262.
112. Feng, Y.; He, Y. M.; Fan, Q. H., Supramolecular Organogels Based on Dendrons and Dendrimers. *Chem. Asian J.* **2014**, *9* (7), 1724-1750.
113. Partridge, K. S.; Smith, D. K.; Dykes, G. M.; McGrail, P. T., Supramolecular dendritic two-component gel. *Chem. Comm.* **2001**, (4), 319-320.
114. Huang, B.; Hirst, A. R.; Smith, D. K.; Castelletto, V.; Hamley, I. W., A Direct Comparison of One- and Two-Component Dendritic Self-Assembled Materials: Elucidating Molecular Recognition Pathways. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (19), 7130-7139.
115. 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.
116. 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.
117. 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.

118. 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. *Langmuir* **2009**, *25* (15), 8548-8555.
119. Rajamalli, P.; Prasad, E., Luminescent micro and nanogel formation from AB₃ type poly(aryl ether) dendron derivatives without conventional multi-interactive gelation motifs. *New J. Chem.* **2011**, *35* (7), 1541-1548.
120. Rajamalli, P.; Prasad, E., Low Molecular Weight Fluorescent Organogel for Fluoride Ion Detection. *Org. Lett.* **2011**, *13* (14), 3714-3717.
121. Rajamalli, P.; Prasad, E., Non-amphiphilic pyrene cored poly(aryl ether) dendron based gels: tunable morphology, unusual solvent effects on the emission and fluoride ion detection by the self-assembled superstructures. *Soft Matter* **2012**, *8* (34), 8896-8903.
122. Rajamalli, P.; Prasad, E., Tunable Morphology and Mesophase Formation by Naphthalene-Containing Poly(aryl ether) Dendron-Based Low-Molecular-Weight Fluorescent Gels. *Langmuir* **2013**, *29* (5), 1609-1617.
123. Malakar, P.; Prasad, E., Self-Assembly and Gelation of Poly(aryl ether) Dendrons Containing Hydrazide Units: Factors Controlling the Formation of Helical Structures. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (13), 5093-5100.
124. Liu, Y.; Lei, W.; Chen, T.; Jin, L.; Sun, G.; Yin, B., Poly(aryl ether) Dendrons with Monopyrrolotetrafulvalene Unit-Based Organogels exhibiting Gel-Induced Enhanced Emission (GIEE). *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (43), 15235-15245.
125. Wu, H.; Zheng, J.; Kjøniksen, A.-L.; Wang, W.; Zhang, Y.; Ma, J., Metallogels: Availability, Applicability, and Advanceability. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (12), 1806204.
126. Dastidar, P.; Ganguly, S.; Sarkar, K., Metallogels from Coordination Complexes, Organometallic, and Coordination Polymers. *Chem. Asian J.* **2016**, *11* (18), 2484-2498.
127. Tam, A. Y.-Y.; Yam, V. W.-W., Recent advances in metallogels. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (4), 1540-1567.
128. Piepenbrock, M.-O. M.; Lloyd, G. O.; Clarke, N.; Steed, J. W., Metal- and Anion-Binding Supramolecular Gels. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (4), 1960-2004.
129. Zhang, J.; Su, C.-Y., Metal-organic gels: From discrete metallogelators to coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (7), 1373-1408.
130. Kim, H.-J.; Lee, J.-H.; Lee, M., Stimuli-Responsive Gels from Reversible Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (36), 5810-5814.
131. Liu, Z.-X.; Feng, Y.; Zhao, Z.-Y.; Yan, Z.-C.; He, Y.-M.; Luo, X.-J.; Liu, C.-Y.; Fan, Q.-H., A New Class of Dendritic Metallogels with Multiple Stimuli-Responsiveness and as Templates for the In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (2), 533-541.

132. Zhao, G.-Z.; Chen, L.-J.; Wang, W.; Zhang, J.; Yang, G.; Wang, D.-X.; Yu, Y.; Yang, H.-B., Stimuli-Responsive Supramolecular Gels through Hierarchical Self-Assembly of Discrete Rhomboidal Metallacycles. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (31), 10094-10100.
133. Kamikawa, Y.; Kato, T., Color-Tunable Fluorescent Organogels: Columnar Self-Assembly of Pyrene-Containing Oligo(glutamic acid)s. *Langmuir* **2007**, *23* (1), 274-278.
134. Chen, H.; Feng, Y.; Deng, G.-J.; Liu, Z.-X.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H., Fluorescent Dendritic Organogels Based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole: Emission Enhancement and Multiple Stimuli-Responsive Properties. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (31), 11018-11028.
135. Yang, X.; Lu, R.; Gai, F.; Xue, P.; Zhan, Y., Rigid dendritic gelators based on oligocarbazoles. *Chem. Comm.* **2010**, *46* (7), 1088-1090.
136. 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.
137. Kishimura, A.; Yamashita, T.; Aida, T., Phosphorescent organogels via "metallophilic" interactions for reversible RGB-color switching. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (1), 179-183.
138. Castillo-Vallés, M.; Martínez-Bueno, A.; Giménez, R.; Sierra, T.; Ros, M. B., Beyond liquid crystals: new research trends for mesogenic molecules in liquids. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (46), 14454-14470.
139. Kuang, G.-C.; Ji, Y.; Jia, X.-R.; Li, Y.; Chen, E.-Q.; Wei, Y., Self-Assembly of Amino-Acid-Based Dendrons: Organogels and Lyotropic and Thermotropic Liquid Crystals. *Chem. Mat.* **2008**, *20* (13), 4173-4175.
140. Kuang, G.; Ji, Y.; Jia, X.; Chen, E.; Gao, M.; Yeh, J.; Wei, Y., Supramolecular Self-Assembly of Dimeric Dendrons with Different Aliphatic Spacers. *Chem. Mat.* **2009**, *21* (3), 456-462.
141. Gracia, I.; Serrano, J. L.; Barberá, J.; Omenat, A., Functional organogelators formed by liquid-crystal carbazole-containing bis-MPA dendrimers. *RSC Adv.* **2016**, *6* (46), 39734-39740.
142. Cheng, H.; Gao, H.; Wang, T.; Xia, M.; Cheng, X., Polycatenar bent-shaped liquid crystals with columnar and cubic phases: Synthesis multi-responsive organogels and chemosensors. *J. Mol. Liq.* **2018**, *249*, 723-731.
143. 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.

144. 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.
145. Matraszek, J.; Gorecka, E.; Mieczkowski, J.; Hejko, M.; Pociecha, D., Hierarchical Structures Formed by Flexible Dendrimeric Molecules Based on Gallic Acid. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218* (23), 1700316.

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

3.1. OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo es obtener nuevos materiales blandos de tipo cristal líquido y gel con estructuras dendríticas, y estudiar la influencia del diseño molecular en su capacidad de autoensamblaje, tanto en la fase condensada como en presencia de disolventes; así como estudiar las propiedades ópticas de los materiales autoensamblados.

3.2. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Para alcanzar el objetivo se ha seleccionado la unidad funcional de 4-aril-3,5-dimetil-1*H*-pirazol debido a que en trabajos previos ha demostrado su capacidad para autoensamblarse en cristales líquidos mediante la formación de enlaces de hidrógeno,¹ y gelificar disolventes orgánicos a bajas concentraciones.² Además, las moléculas derivadas de 4-aril-3,5-dimetil-1*H*-pirazol son fotoluminiscentes y su emisión se potencia en el material.

Por otro lado, los pirazolatos derivados son ligandos adecuados para la formación de complejos trinucleares cíclicos (CTCs) de formulación $[M(\mu\text{-Pz})]_3$ ($M = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$). Los CTCs dan lugar a propiedades relevantes en estado sólido debido a las interacciones supramoleculares que pueden formar, entre las que se encuentran las interacciones metalofílicas.³ Con 4-aril-3,5-dimetil-1*H*-pirazol se han estudiado únicamente en nuestro grupo algunos complejos de oro(I) y plata(I) no dendríticos.⁴ Para avanzar en esta línea de investigación se plantea la modificación de la unidad funcional 4-aril-3,5-dimetil-1*H*-pirazol con estructuras dendríticas para aumentar las interacciones supramoleculares y favorecer procesos de autoensamblaje. Esto puede suponer una mejora de las propiedades buscadas con respecto a los sistemas similares no dendríticos preparados anteriormente en nuestro grupo de investigación.

Los CTCs han centrado la atención en este trabajo debido a que, como se ha visto en el capítulo de antecedentes, algunos derivados han mostrado un gran potencial en el campo de los materiales blandos.⁵⁻⁷ Además, en la bibliografía solo unas pocas publicaciones estudian comparativamente CTCs de los distintos metales del grupo

Objetivos y planteamiento

11, a pesar de que la presencia de uno u otro metal ha dado lugar a grandes variaciones, sobre todo con relación a las propiedades ópticas.^{5, 8-10}

El diseño molecular planteado se basa en situar un derivado de 4-*aryl*-3,5-dimetil-1*H*-pirazol en el punto focal de un dendrón de tipo poli(bencil éter). Se ha escogido este tipo de dendrón por ser una estructura demostradamente eficiente en la mejora de las propiedades buscadas.¹¹⁻¹² De este modo, y utilizando los dendrones pirazolato como ligandos, se pueden obtener metalodendrimeros con un núcleo CTC de oro(I), plata(I) o cobre(I).

En la bibliografía no se han encontrado publicaciones acerca de las propiedades como cristal líquido o gel de dendrones con grupo focal 1*H*-pirazol por lo que, si bien el principal objetivo es el estudio del comportamiento de los metalodendrimeros, el estudio de los pirazoles dendríticos precursores constituye también una parte importante del trabajo.

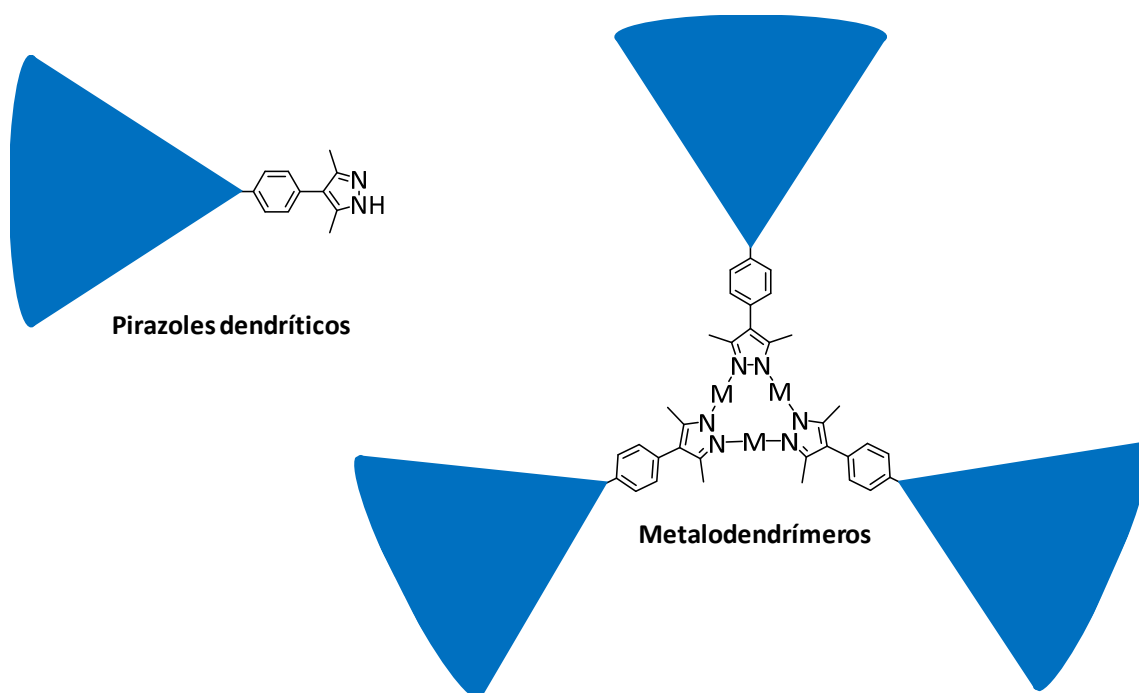


Figura 3.1. Estructura general de los pirazoles dendríticos y metalodendrimeros.

3.2.1. Diseño de las unidades moleculares y nomenclatura

Para alcanzar el objetivo propuesto se han diseñado diferentes dendrones poli(bencil éter) con el grupo focal 4-aril-3,5-dimetil-1*H*-pirazol (**figura 3.2**).

Se han planteado diversas variaciones estructurales en los dendrones tales como, generación del dendrón (G1 o G2), tipo de enlace de unión al grupo focal (amida o éter), número de cadenas en la periferia (tres en G1, y tres, seis o nueve en G2), y longitud de las mismas (deciloxi o dodeciloxi).

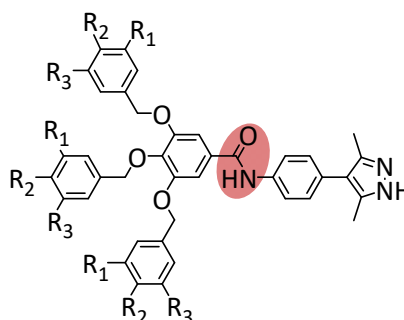
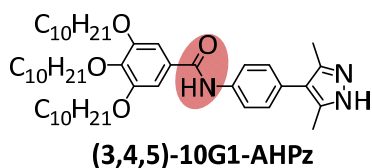
Para la organización del trabajo se han distinguido dos series principales en función del tipo de enlace de unión entre el sistema dendrítico y la unidad de pirazol (**figura 3.2**):

- **Serie amida:** la unidad dendrítica y el derivado de pirazol están unidos por enlace amida.
- **Serie éter:** la unidad dendrítica y el derivado de pirazol están unidos por enlace éter.

Así, los compuestos de la serie éter pueden dar lugar a interacciones supramoleculares de tipo enlace de hidrógeno a través del anillo de pirazol e interacciones π - π a través de los anillos bencénicos. Mientras que los de la serie amida además pueden establecer enlaces de hidrógeno adicionales a través del grupo amida.

Examinando la nomenclatura utilizada para los dendrones en la **figura 3.2**, los números dentro de los paréntesis denotan la secuencia de los bloques ramificados desde la periferia hasta el punto focal indicando la posición de los sustituyentes. El número después del paréntesis indica el número de átomos de carbono en las cadenas periféricas, seguido del número de la generación. Y, por último, la funcionalidad del vértice que, en este caso, es un derivado de 4-aril-3,5-dimetil-1*H*-pirazol que se utilizará la notación HPz. En función del enlace entre las unidades mesógenas y el derivado de pirazol, éter o amida, se utilizará la notación E o A, respectivamente.

SERIE AMIDA



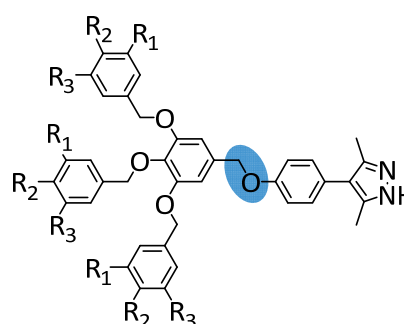
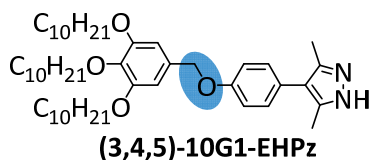
(4-3,4,5)-nG2-AHPz; $R_1=R_3=H$, $R_2=OC_nH_{2n+1}$

(3,4-3,4,5)-nG2-AHPz; $R_3=H$, $R_1=R_2=OC_nH_{2n+1}$

(3,4,5-3,4,5)-nG2-AHPz; $R_1=R_2=R_3=OC_nH_{2n+1}$

$n = 10 \text{ o } 12$

SERIE ÉTER



(4-3,4,5)-10G2-EHPz; $R_1=R_3=H$, $R_2=OC_{10}H_{21}$

(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz; $R_3=H$, $R_1=R_2=OC_{10}H_{21}$

(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz; $R_1=R_2=R_3=OC_{10}H_{21}$

Figura 3.2. Estructura y notación de los dendrones derivados de pirazol.

Los pirazoles de las dos series permiten preparar los metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I). Estos metales se caracterizan por poseer una geometría de coordinación lineal lo que, unido a la geometría del pirazol, da lugar a especies trinucleares cíclicas con geometría de disco que favorecen el comportamiento cristal líquido columnar. Sin embargo, apenas se han publicado CTCs con comportamiento cristal líquido columnar hasta la fecha.^{7, 13-18} Además, las interacciones metalofílicas dan lugar a propiedades luminiscentes sensibles a estímulos, por lo que son sistemas adecuados para el desarrollo de nuevos materiales blandos.

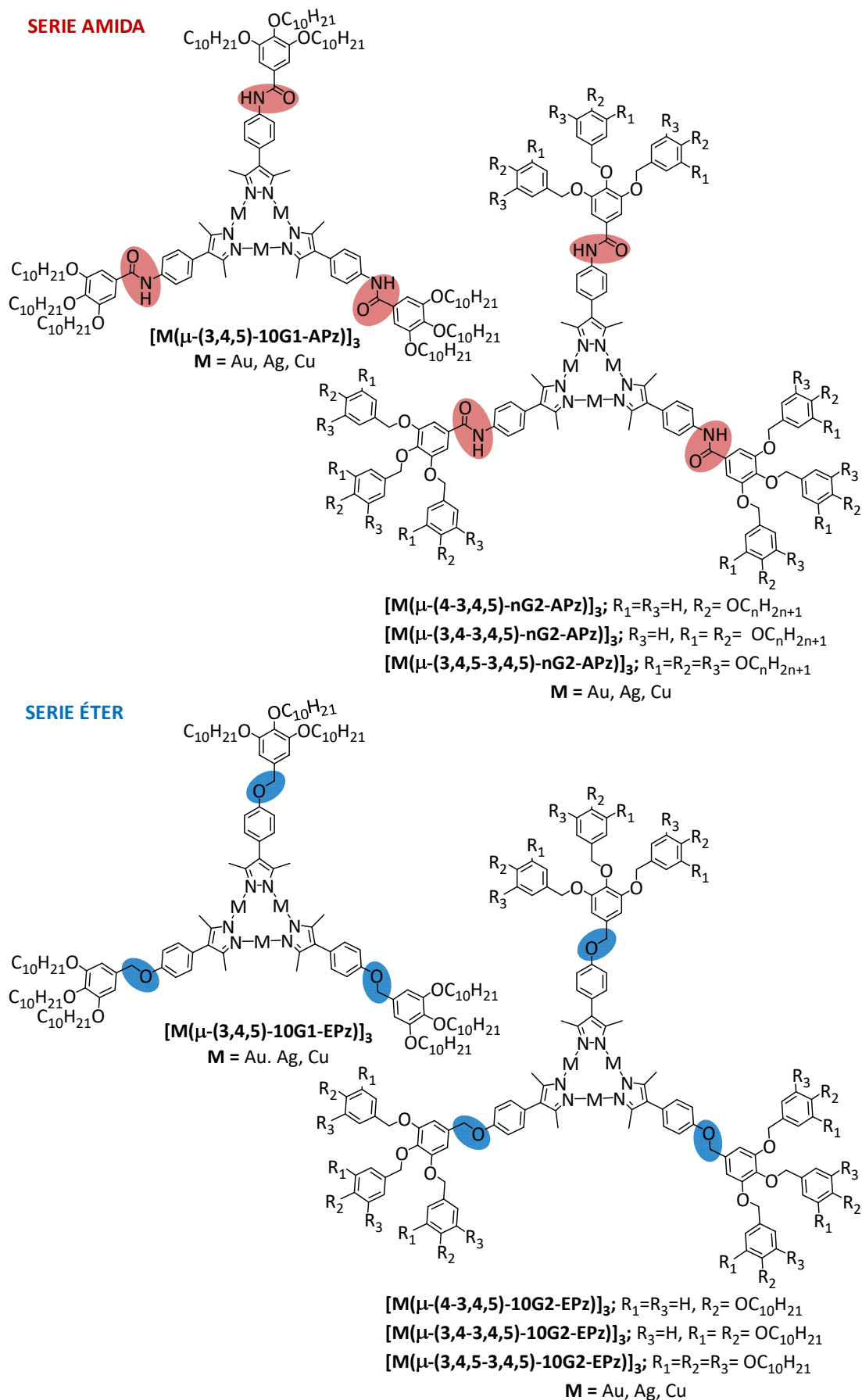


Figura 3.3. Estructura y notación de los metalodendrimeros.

Los metalodendrimeros planteados se han dividido también en dos series principales, **serie amida** de formulación general $[M(\mu\text{-APz})]_3$ y **serie éter** de formulación general $[M(\mu\text{-EPz})]_3$. Las notaciones utilizadas para cada compuesto se recogen en la **figura 3.3**. Del mismo modo que para los dendrones de tipo pirazol, se estudiarán las variaciones en la generación, tipo de enlace de unión y número de cadenas en la periferia y su influencia en las propiedades de estos materiales.

3.2.2. Plan de trabajo

El plan de trabajo se ha estructurado en varias etapas:

- Síntesis y caracterización química de los dendrones y metalodendrimeros de la serie amida y de la serie éter.
- Estudio de los mismos en la fase condensada:
 - Estudio de la estabilidad térmica por análisis termogravimétrico y de las propiedades cristal líquido por microscopía óptica de luz polarizada y calorimetría diferencial de barrido.
 - Caracterización estructural por difracción de rayos X para identificar el tipo de mesofase que presenten los dendrones y metalodendrimeros, determinar sus parámetros estructurales y deducción del modelo de auto-ensamblaje.
 - Estudio de las propiedades ópticas por espectroscopia de absorción UV-vis y fotoluminiscencia de los dendrones y metalodendrimeros.
- Estudio en disolventes:
 - Formación de geles en disolventes orgánicos.
 - Caracterización de los geles, estudios morfológicos, propiedades luminiscentes y caracterización por RMN.
 - Proceso de agregación en disolventes orgánicos de los dendrones y metalodendrimeros.

3.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly of 4-aryl-1H-pyrazoles as a novel platform for luminescent supramolecular columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (18), 3119-3128.
2. Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly and luminescence of pyrazole supergelators. *Soft Matter* **2012**, *8* (25), 6799-6806.
3. Galassi, R.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Dias, H. V. R.; Omary, M. A., Homoleptic Cyclic Trinuclear d10 Complexes: from Self-Association via Metallophilic and Excimeric Bonding to the Breakage Thereof via Oxidative Addition, Dative Bonding, Quadrupolar, and Heterometal Bonding Interactions. *Comment. Inorg. Chem.* **2019**, *39* (6), 287-348.
4. Moyano, S., Materiales blandos basados en 4-arilpirazol: cristales líquidos y geles. *Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza* **2014**.
5. Enomoto, M.; Kishimura, A.; Aida, T., Coordination metallacycles of an achiral dendron self-assemble via metal-metal interaction to form luminescent superhelical fibers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (23), 5608-5609.
6. Kishimura, A.; Yamashita, T.; Aida, T., Phosphorescent organogels via "metallophilic" interactions for reversible RGB-color switching. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (1), 179-183.
7. Kishimura, A.; Yamashita, T.; Yamaguchi, K.; Aida, T., Rewritable phosphorescent paper by the control of competing kinetic and thermodynamic self-assembling events. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (7), 546-549.
8. Dias, H. V. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Franzman, M. A.; Omary, M. A., Bright Phosphorescence of a Trinuclear Copper(I) Complex: Luminescence Thermochromism, Solvatochromism, and "Concentration Luminochromism". *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (40), 12072-12073.
9. Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Gonser, M. W. A.; Elbjeirami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Gamage, C. S. P.; Dias, H. V. R., Metal Effect on the Supramolecular Structure, Photophysics, and Acid-Base Character of Trinuclear Pyrazolato Coinage Metal Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (23), 8200-8210.
10. Cored, J.; Crespo, O.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Decisive Influence of the Metal in Multifunctional Gold, Silver, and Copper Metallacycles: High Quantum Yield Phosphorescence, Color Switching, and Liquid Crystalline Behavior. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (20), 12632-12640.
11. 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.

Objetivos y planteamiento

12. Sun, H.-J.; Zhang, S.; Percec, V., From structure to function via complex supramolecular dendrimer systems. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (12), 3900-23.
13. Barberá, J.; Elduque, A.; Giménez, R.; Oro, L. A.; Serrano, J. L., Pyrazolate "Golden" Rings: Trinuclear Complexes That Form Columnar Mesophases at Room Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35* (23-24), 2832-2835.
14. Barberá, J.; Elduque, A.; Giménez, R.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L., (Pyrazolato)gold Complexes Showing Room-Temperature Columnar Mesophases. Synthesis, Properties, and Structural Characterization. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (12), 2960-2967.
15. Kim, S. J.; Kang, S. H.; Park, K.-M.; Kim, H.; Zin, W.-C.; Choi, M.-G.; Kim, K., Trinuclear Gold(I) Pyrazolate Complexes Exhibiting Hexagonal Columnar Mesophases with Only Three Side Chains. *Chem. Mat.* **1998**, *10* (7), 1889-1893.
16. Torralba, M. C.; Ovejero, P.; Mayoral, M. J.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R., Silver and Gold Trinuclear Complexes Based on 3-Substituted or 3,5-Disubstituted Pyrazolato Ligands. X-Ray Crystal Structure of cyclo-Tris{ μ -[3,5-bis(4-phenoxyphenyl)-1H-pyrazolato-N1:N2]}trigold Dichloromethane ($[\text{Au}(\mu\text{-m}\{\text{pz}^{\text{pp}_2}\})]_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$). *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87* (1), 250-263.
17. Barberá, J.; Lantero, I.; Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Silver Pyrazolates as Coordination-Polymer Luminescent Metallomesogens. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (48), 14545-14553.
18. Beltrán, E.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Chiral Cyclic Trinuclear Gold(I) Complexes with a Helical Columnar Phase. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (7), 1165-1173.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Para llevar a cabo los objetivos planteados, se sintetizaron los dendrones de tipo poli(bencil éter) que contienen como punto focal un grupo 4-aryl-3,5-dimetil-1*H*-pirazol y los complejos de coordinación de oro(I), plata(I) y cobre(I) de formulación general $[M(\mu\text{-Pz})]_3$.

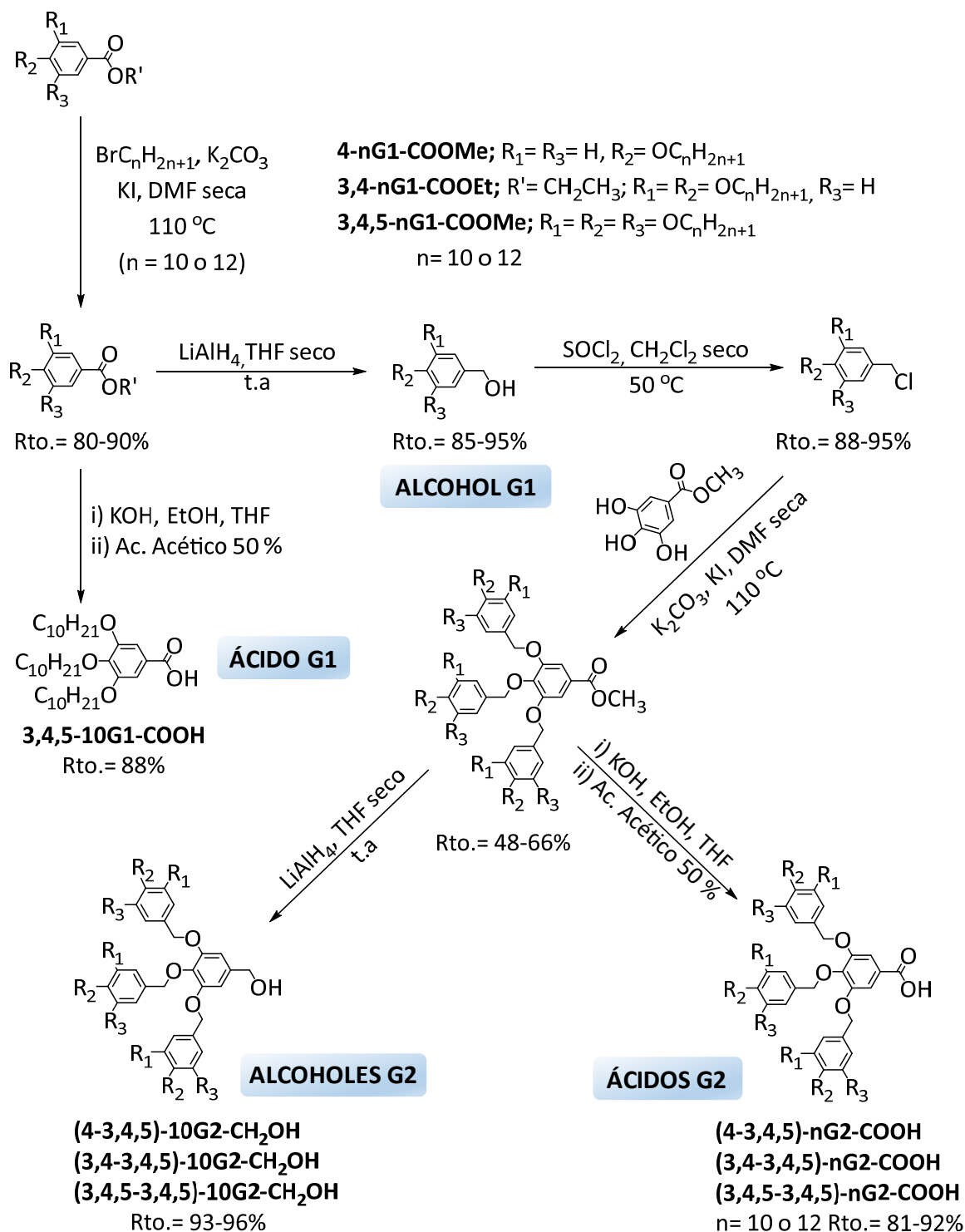
Todos estos compuestos se caracterizaron por las técnicas de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y de carbono, espectroscopia infrarroja (IR), espectrometría de masas (EM) y análisis elemental (AE).

4.1.1. Síntesis de los dendrones

Para la síntesis de los pirazoles dendríticos se siguió una estrategia mixta (convergente y divergente). Por un lado, se prepararon varios ácidos y alcoholes dendríticos de primera y segunda generación y, por otro, dos derivados de 4-aryl-3,5-dimetil-1*H*-pirazol.

Los ácidos y alcoholes dendríticos con grupos poli(bencil éter) se sintetizaron mediante una ruta multietapa divergente a partir de los di- y trihidroxibenzoatos de alquilo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía (**esquema 4.1.1**).¹ En el primer paso se alquilan los grupos hidroxilo mediante reacción de Williamson con bromuro de *n*-decilo o *n*-dodecilo y los ésteres polialcoxilados obtenidos se reducen a alcoholes bencílicos con LiAlH_4 en THF seco. En la etapa siguiente se convierten a cloruros bencílicos con cloruro de tionilo en diclorometano seco y DMF en cantidad catalítica. Estas reacciones transcurren con rendimientos altos, entre 80% y 95%. A continuación, se llevó a cabo la reacción de los cloruros bencílicos con 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo por reacción de Williamson obteniéndose los ésteres de segunda generación (G2), con rendimientos entre 48% y 66%, que posteriormente se reducen con LiAlH_4 en THF seco para obtener los alcoholes dendríticos de segunda generación.

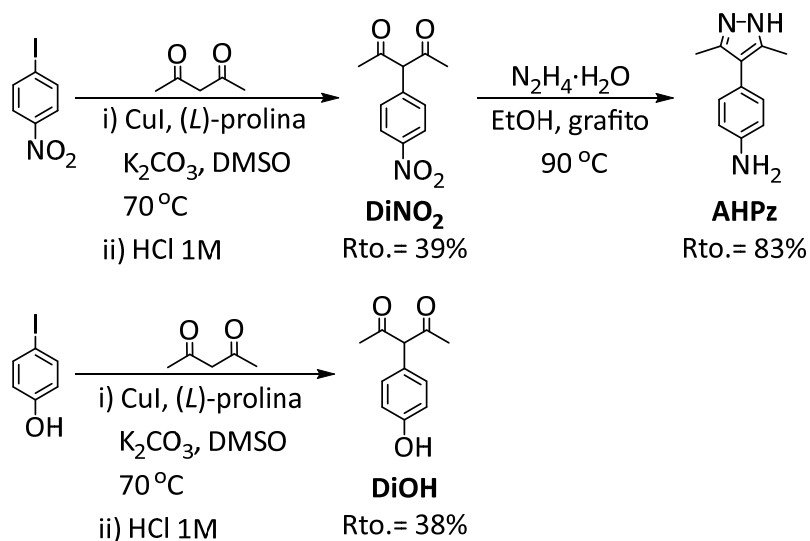
Los ácidos de primera y segunda generación se obtuvieron con rendimientos altos a partir de los ésteres por reacción de saponificación con hidróxido de potasio en una mezcla de etanol/THF, y acidificación con ácido acético al 50%.



Esquema 4.1.1. Síntesis de los alcoholes y ácidos dendríticos.

Por otro lado, se prepararon dos derivados de dicetona (**DiNO₂**, **DiOH**) para modificar el punto focal, según el procedimiento descrito previamente en el grupo.² Para su obtención se realizó la arilación de la posición tres de la acetilacetona con ioduros de arilo. Esta reacción está catalizada por cobre(I) y L-

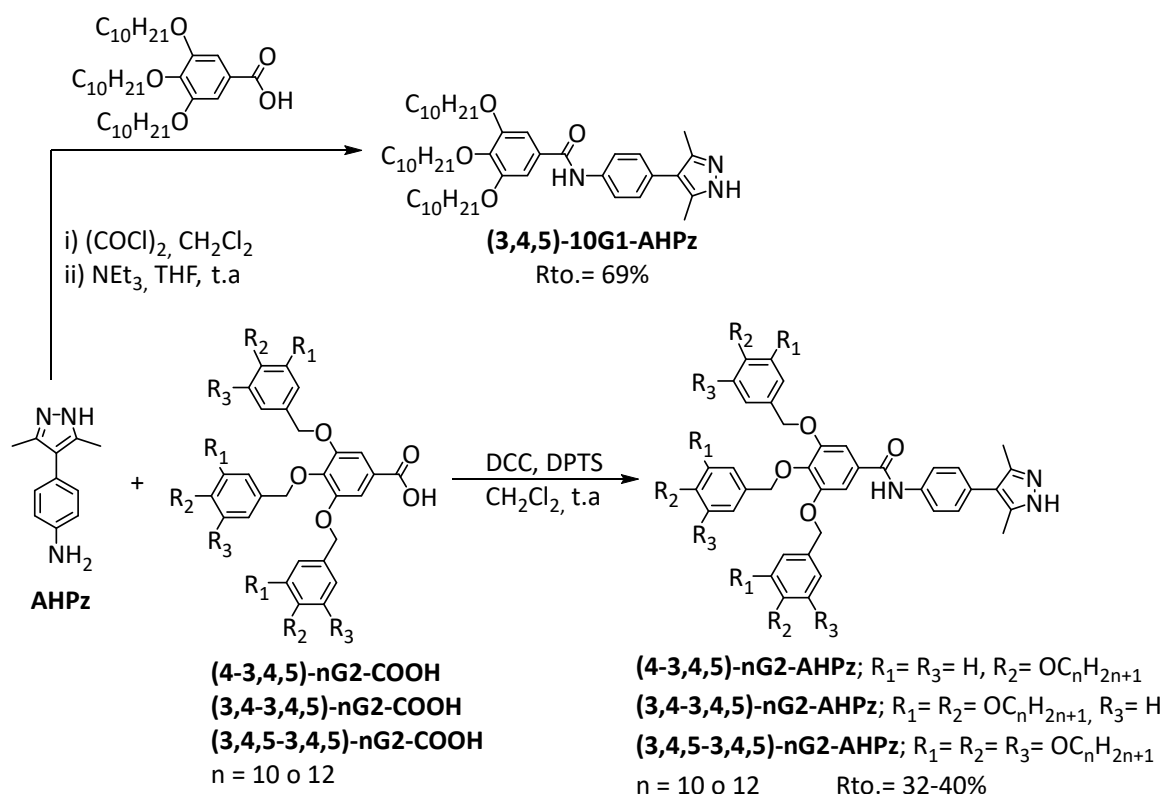
prolina. Así, para la obtención de las 3-aryl-2,4-pentadionas correspondientes, **DiNO₂** y **DiOH**, se parte de *p*-iodonitrobenzenu o 4-iodofenol, respectivamente (**esquema 4.1.2**). La dicetona **DiNO₂** se transforma en **AHPz** en un solo paso por reacción con hidracina y grafito.² En estas condiciones se produce la formación del pirazol y la reducción del grupo nitro a amino con rendimiento alto.



Esquema 4.1.2. Síntesis de las unidades modificadoras del grupo focal.

Finalmente se acoplaron los ácidos y alcoholes dendríticos a los **AHPz** o **DiOH** siguiendo rutas diferentes en función del tipo de enlace de unión entre el punto focal y la unidad dendrítica.

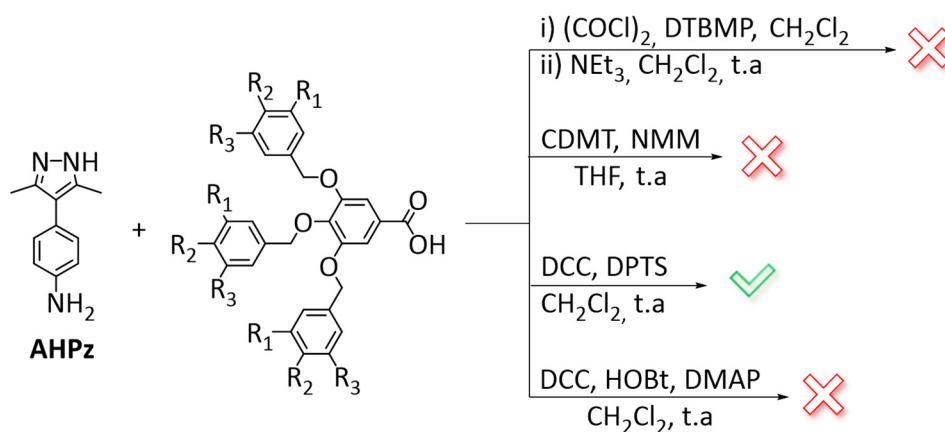
En el caso de la serie amida, el precursor **AHPz** se hizo reaccionar con los ácidos dendríticos en diferentes condiciones. La ruta sintética optimizada se muestra en el **esquema 4.1.3**. La síntesis del pirazol de primera generación **(3,4,5)-10G1-AHPz** se llevó a cabo siguiendo un procedimiento previamente descrito,² en el cual, el ácido benzoico **(3,4,5)-10G1-COOH** se hizo reaccionar con cloruro de oxalilo para formar el cloruro de benzoilo, que posteriormente reacciona con **AHPz** en presencia de trietilamina. Esta reacción transcurre con rendimientos altos, cercanos al 70%.



Esquema 4.1.3. Síntesis de los dendrones de la serie amida.

Sin embargo, para los dendrones de la serie amida de segunda generación la amidación a partir del cloruro de ácido no dió lugar al producto final. Tras 24 horas de reacción, no se observó la formación del enlace amida por CCF y ^1H -RMN, por lo que se ensayaron otras condiciones para la activación del ácido carboxílico (**esquema 4.1.4**).

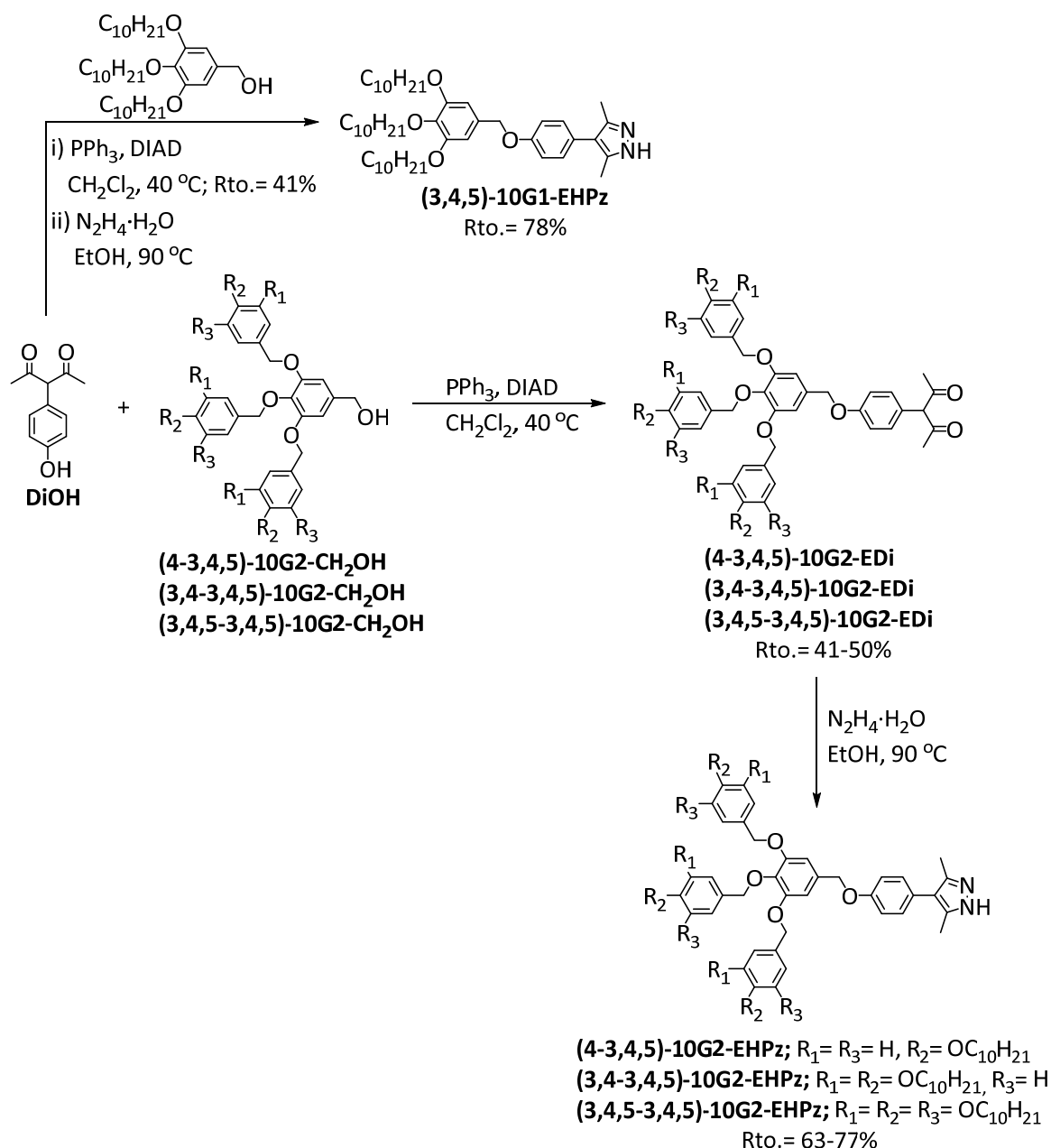
En la bibliografía se han descrito diferentes metodologías para la obtención de *N*-arilbenzamidias dendríticas. Una de ellas utiliza como activante *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), *p*-toluensulfonato de 4-(*N,N*)-dimetilaminopiridinio (DPTS) como catalizador, y como disolvente CH_2Cl_2 .³ Utilizando este método de amidación se obtuvo un rendimiento del 35%. En otros trabajos activan el ácido carboxílico con 2-cloro-4,6-dimetoxi-1,3,5-triazina (CDMT) en presencia de *N*-metilmorfolina (NMM) como base en THF.⁴ Utilizando este método de amidación se obtuvo un rendimiento del 10%. Otro método utilizado fue DCC en presencia de 1-hidroxibenzotriazol (HOBt) y 4-(*N,N*)-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador en CH_2Cl_2 .⁵ Utilizando este método de amidación se obtuvo un rendimiento del 5%.



Esquema 4.1.4. Condiciones de reacción ensayadas para la formación del enlace amida.

Así, de todas las metodologías de amidación ensayadas para obtener todos los dendrones de segunda generación de la serie amida se siguió el procedimiento que utiliza DCC como activante del ácido carboxílico y DPTS como catalizador. Desafortunadamente los bajos rendimientos no pudieron ser mejorados, y se atribuyen a dos factores, a que la reacción no transcurre en su totalidad y a que la purificación de estos compuestos es compleja.

Para llevar a cabo la síntesis de los dendrones de la serie éter se planteó la unión del alcohol dendrítico a la dicetona **DiOH** y posterior formación del pirazol (**esquema 4.1.5**). El enlace éter se formó por reacción de Mitsunobu entre **DiOH** y los alcoholes bencílicos de primera y segunda generación con rendimientos entre 41% y 50%, utilizando trifenilfosfina y azodicarboxilato de diisopropilo (DIAD) en CH₂Cl₂ (**esquema 4.1.5**). A continuación, se llevó a cabo la formación del pirazol por condensación con hidrato de hidracina en etanol, obteniéndose los dendrones de la serie éter de primera y segunda generación. Esta reacción transcurre con rendimientos altos, entre 63-77%.



Esquema 4.1.5. Síntesis de los dendrones de la serie éter.

4.1.2. Caracterización estructural de los dendrones

La identidad de los dendrones precusores y los dendrones derivados de pirazol se comprobó utilizando las técnicas de elucidación estructural habituales, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e IR. La asignación de las señales por RMN se realizó mediante experimentos de correlación bidimensionales, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC. Los experimentos de espectrometría de masas se realizaron por las técnicas de ESI o MALDI-TOF utilizando ditranol como matriz de ionización. Además, con la finalidad de confirmar la pureza de los dendrones derivados de pirazol se realizó

un análisis elemental. Todos estos datos se recogen en el **apartado 5** correspondiente a la parte experimental.

A modo de ejemplo se muestran los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de un compuesto de cada serie, en concreto del dendrón de segunda generación de tres cadenas deciloxi de la serie amida **(4-3,4,5)-10G2-AHPz (figura 4.1.1)** y de la serie éter **(4-3,4,5)-10G2-EHPz (figura 4.1.2)**. La señal correspondiente al protón unido al nitrógeno del pirazol no se observa en ningún espectro de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 , lo cual se atribuye a que los protones del NH son móviles y se intercambian con el disolvente deuterado.

Por otro lado, en la serie amida el protón unido al nitrógeno del grupo amida, H_h , aparece como un singlete relativamente ancho a 7.80 ppm, aunque su desplazamiento químico depende del disolvente, concentración y temperatura utilizada en los experimentos debido a la formación de agregados supramoleculares como se verá en el **apartado 4.3**. Los protones del sistema *para* correspondiente al anillo bencénico unido al pirazol, H_f , en la serie amida se observan a desplazamientos químicos más altos (7.65 ppm) que en la serie éter (7.01 ppm) debido al efecto electroceptor del grupo amida en posición *orto*. Además, tanto en la serie amida como en la serie éter, los sustituyentes CH_3 en las posiciones 3 y 5 del anillo de pirazol, H_a , son equivalentes por tautomería (prototropía 1,2 del NH del pirazol), observándose como un singlete a 2.28 ppm en la serie amida y a 2.25 ppm en la serie éter.

En los espectros de ^{13}C -RMN, la señal correspondiente al carbono cuatro del anillo de pirazol, C_c , aparece a 117.9 ppm en la serie amida y a 118.3 en la serie éter. Los carbonos cuaternarios 3 y 5 del heterociclo, C_b , no se observan debido al intercambio prototrópico entre las posiciones 1 y 2 del anillo de pirazol. La señal de estos carbonos, que se encuentra a 142.4 ppm, se ha obtenido por experimentos bidimensionales de ^1H - ^{13}C HMBC (**figura 4.1.3**). La señal correspondiente a los metilos del pirazol, C_a , aparece al mismo desplazamiento químico en ambas series, en torno a 11.7 ppm. Al igual que los protones más próximos al grupo amida o éter, la señal correspondiente al carbono cuaternario C_g en la serie amida se observa a desplazamientos químicos más altos (136.8 ppm) que en la serie éter (127.2 ppm). Además, en los espectros de la serie amida se observa a 165.8 ppm el carbonilo correspondiente a la amida C_i .

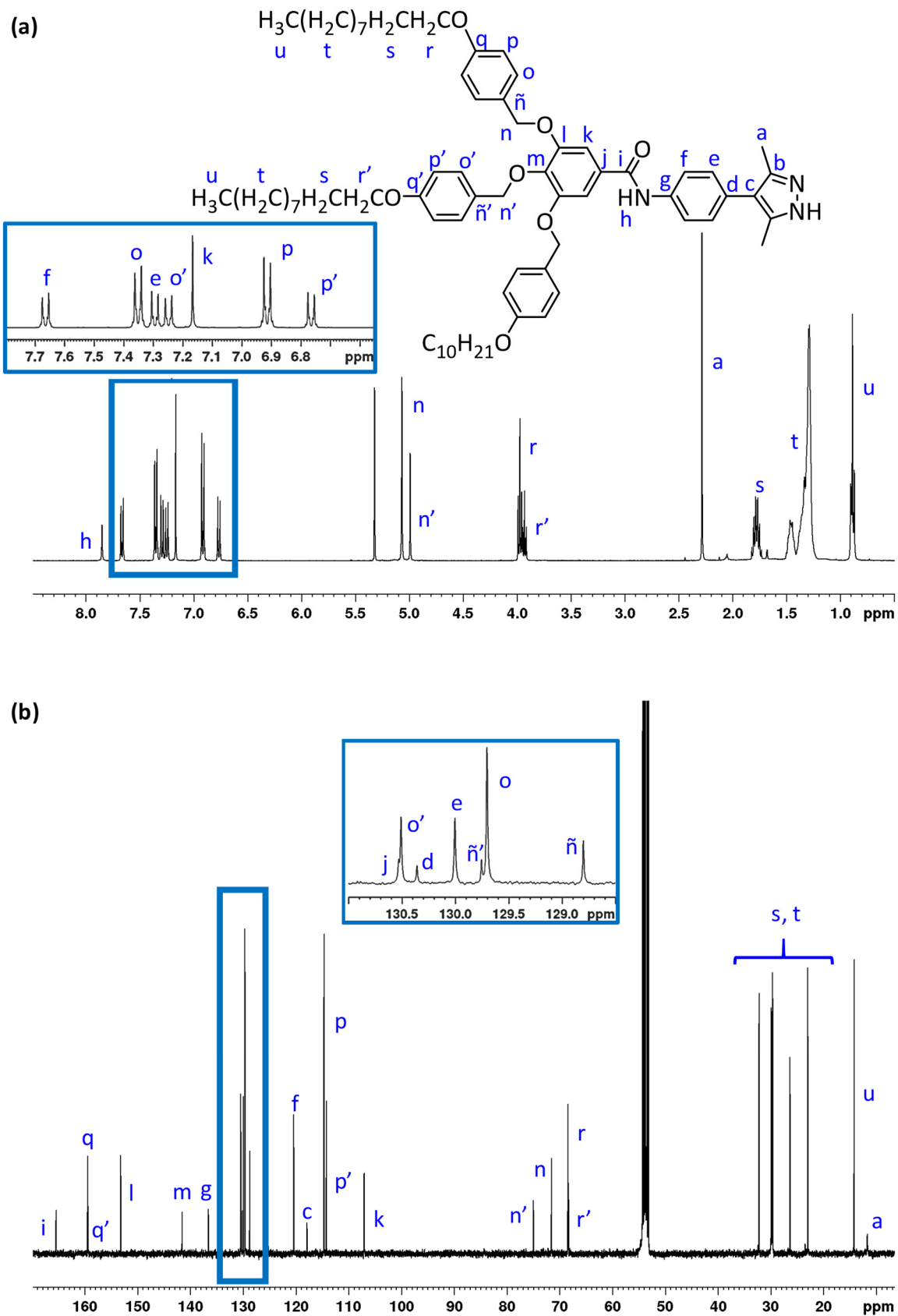


Figura 4.1.1. Espectros de ^1H -RMN (a) y ^{13}C -RMN (b) en CD_2Cl_2 del dendrón (4-3,4,5)-10G2-AHPz.

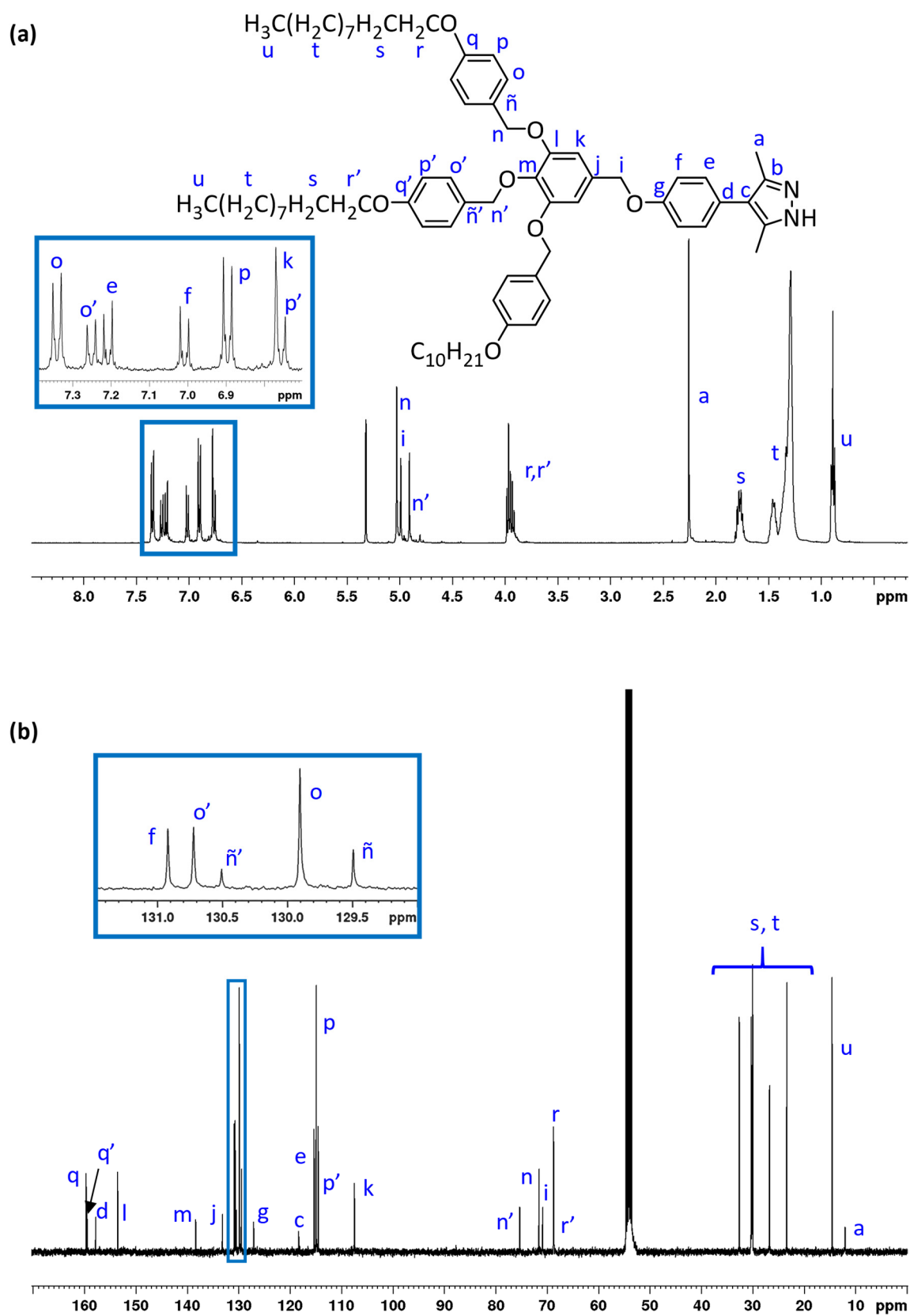


Figura 4.1.2. Espectros de ¹H-RMN (a) y ¹³C-RMN (b) en CD₂Cl₂ del dendrón (4-3,4,5)-10G2-EHPz.

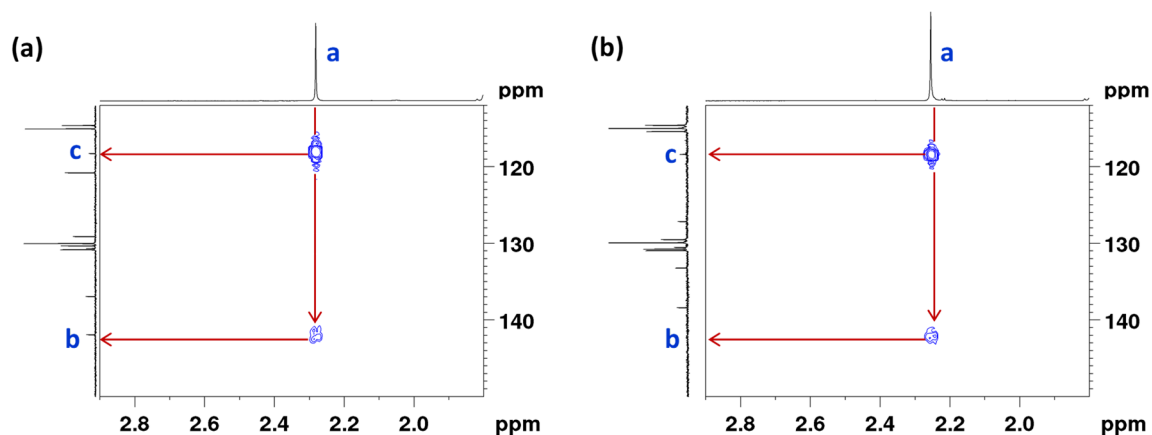


Figura 4.1.3. Espectros bidimensionales de ^1H - ^{13}C HMBC en CD_2Cl_2 de: (a) (4-3,4,5)-10G2-AHPz y, (b) (4-3,4,5)-10G2-EHPz.

El estudio de los espectros de ^1H -RMN, además de confirmar la estructura química, permite extraer información acerca de la conformación de los dendrones analizando la variación de las señales de los grupos metilenoxi (H_r , $H_{r'}$, $H_{r''}$ y $H_{r'''}$) de las cadenas terminales en la región de 3 a 4 ppm (figura 4.1.4).⁶ Si se compara esta zona del espectro en todos los dendrones de segunda generación se observa que estas señales aparecen de forma distinta según el número de cadenas alcoxi en los anillos benciloxi periféricos.

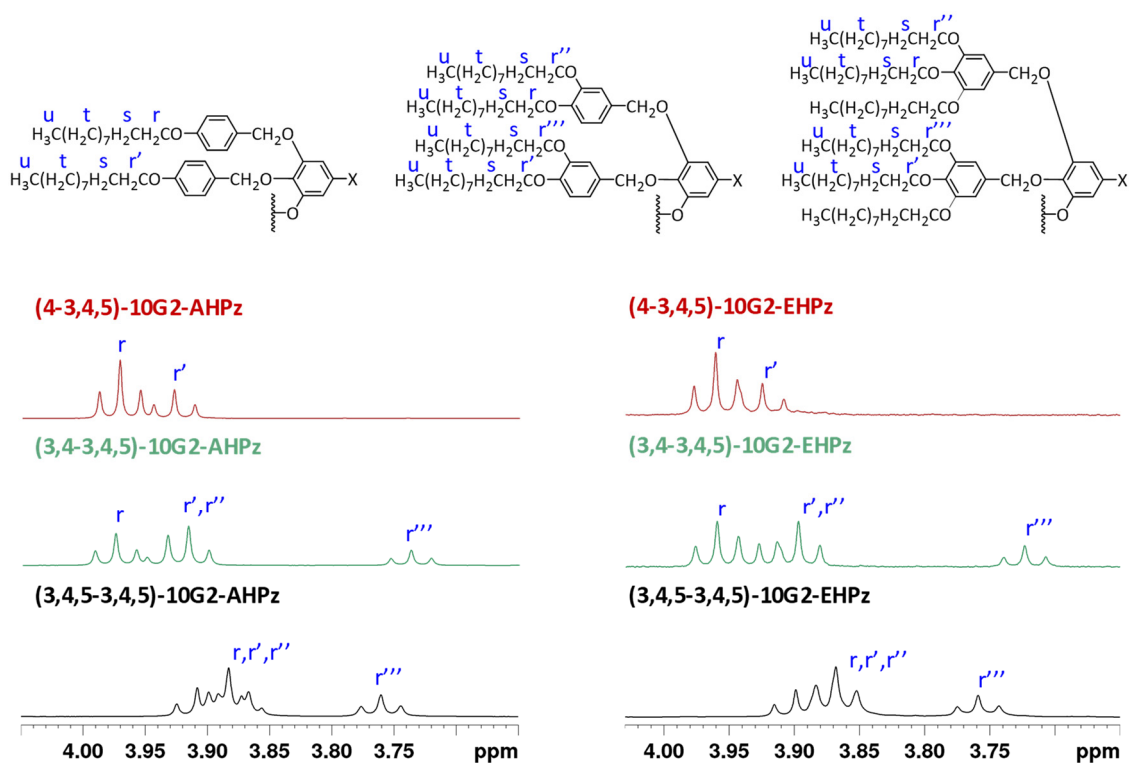


Figura 4.1.4. Zona de los protones metilenoxi de los espectros de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 de los dendrones 10G2-AHPz y 10G2-EHPz.

Los espectros de los dendrones **(4-3,4,5)-10G2-AHPz** y **(4-3,4,5)-10G2-EHPz** muestran dos tripletes superpuestos con una relación 4:2 a 3.97 y 3.93 ppm, que corresponden a las señales de los metilenoxi de los anillos en *meta* y *para* respectivamente (H_r y H_r'). Esta situación es similar a los dendrones de primera generación **(3,4,5)-10G1-AHPz** (apartado 5.3 de la parte experimental) y **(3,4,5)-10G1-EHPz** (figura 7.1.7 de anexos). Los protones metilenoxi, H_r , están ligeramente desplazados a campos más bajos con respecto a H_r' como consecuencia de los factores electrónicos de la sustitución en la posición *meta*- del benciloxi o por interacción con la zona de desplazamiento anisotrópico del grupo *para*- benciloxi. Este espectro está de acuerdo con una rotación libre de los enlaces benciloxi en una conformación del dendrón de tipo cuña (figura 4.1.5a).

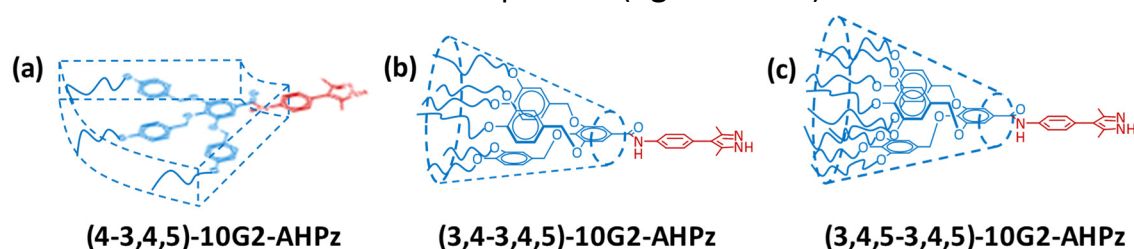


Figura 4.1.5. Representación esquemática de la conformación de los dendrones de la serie amida. (a) De tipo cuña. (b) y (c) De tipo cono.

En los espectros de los dendrones **(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz** y **(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz** aparecen cuatro tripletes a 3.97, 3.93, 3.91 y 3.74 ppm con una relación 4:2:4:2, respectivamente (H_r , H_r' , H_r'' y H_r'''). La señal correspondiente a H_r se mantiene casi constante pero el resto de los protones metilenoxi están desplazados a campos ligeramente más altos (H_r' , H_r'' y H_r'''). Los núcleos H_r''' están desplazados a campos mucho más altos debido a su proximidad a la zona de desplazamiento anisotrópico de los anillos bencílicos periféricos y el central. Lo mismo ocurre con los protones H_r'' pero en relación con el anillo aromático central. Sin embargo, sufren un desplazamiento a campos más altos menor debido a la rotación libre de los anillos bencílicos periféricos que solo permiten una rotación cooperativa de estos anillos alrededor de los enlaces $C_{Ar}-CH_2$ incrementando así la distancia de H_r'' respecto al anillo bencénico central. Este espectro está de acuerdo con una conformación del dendrón de tipo cono (figura 4.1.5b).

Para los dendrones **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** y **(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz** los espectros muestran un multiplete a 3.92-3.85 ppm (H_r , H_r' y H_r'') y un triplete a 3.76 ppm (H_r''') con una relación 14:4, respectivamente. Los protones H_r , H_r' y H_r'' están

desplazados ligeramente a campos más altos que en los dendrones anteriores y los protones H_{α} están ligeramente más desapantallados que los de **(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz** y **(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz**, lo que sugiere que la conformación del dendrón con nueve cadenas alcoxi periféricas es aún menos plana que la del dendrón con seis cadenas alcoxi. Así, al aumentar en número de cadenas en la periferia, los impedimentos estéricos son mayores lo que dificulta la aproximación de los anillos en 3 y 5 al interno y el dendrón adopta la conformación de tipo cono más voluminosa (**figura 4.1.5c**).

En resumen, del estudio de los espectros de $^1\text{H-RMN}$ en disolución se deduce que los dendrones de primera generación poseen una conformación de tipo cuña, pero los de segunda generación adoptan geometrías diferentes en función de la sustitución y el número de cadenas terminales, siendo una conformación de tipo cuña solo cuando el número de cadenas es menor y de tipo cono para el resto.

El estudio por espectroscopia de IR de los dendrones en pastilla de KBr a temperatura ambiente permite caracterizar los grupos funcionales amida y pirazol fundamentalmente. En la **figura 4.1.6** se muestra un ejemplo de cada serie. Para el dendrón **(4-3,4,5)-10G2-AHPz** se observan las bandas de vibración de tensión del NH del grupo amida en la región asociada del espectro (3230 cm^{-1}). La banda en torno a 3180 cm^{-1} se atribuye a la vibración de tensión del NH del pirazol. Además, se observa la banda amida I (vibración de tensión del $\text{C}=\text{O}$) a 1640 cm^{-1} en la zona característica de amidas asociadas por enlace de hidrógeno lo cual indica que en estos materiales estudiados a temperatura ambiente los grupos amida están asociados por enlace de hidrógeno.

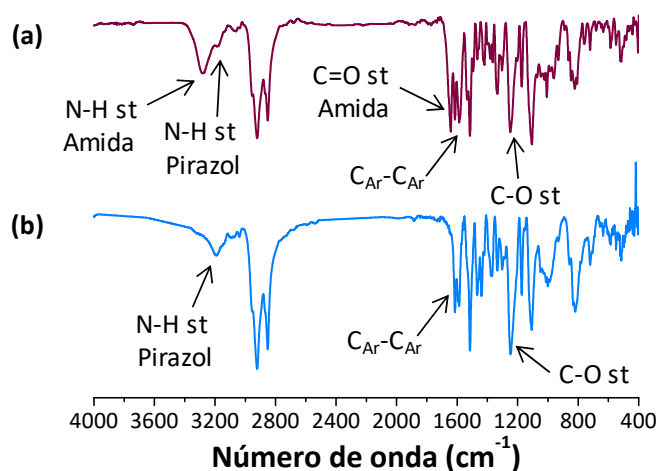


Figura 4.1.6. Espectros de FTIR de los dendrones **(a) (4-3,4,5)-10G2-AHPz** y **(b) (4-3,4,5)-10G2-EHPz**, registrados en pastillas de KBr.

Para el dendrón de la serie éter, por encima de 3000 cm^{-1} únicamente se observa la banda en torno a 3175 cm^{-1} correspondiente al NH del pirazol asociado. Además, en las dos series se observan las bandas de enlace C-H de las cadenas terminales a 2920 y 2850 cm^{-1} , las bandas de enlace C-O de los grupos alcoxi y benciloxi en torno a 1250 cm^{-1} y las bandas $C_{Ar}-C_{Ar}$ de los anillos aromáticos en torno a 1590 cm^{-1} . El resto de los compuestos muestra un comportamiento similar. En relación con los cambios de fase que presentan estos compuestos un estudio de los espectros en diferentes fases se comentará más adelante en la **sección 4.2.1.2**.

Todos los dendrones se han caracterizado mediante espectrometría de masas con la técnica de MALDI⁺, utilizando ditranol como matriz de ionización. En todos los casos se observa la señal correspondiente al ion molecular protonado $[M+H]^+$ o con sodio $[M+Na]^+$ sin que se aprecie fragmentación del compuesto. En la **figura 4.1.7** se muestran dos ejemplos de cada serie. En la serie amida se observa el ion molecular con sodio ($1100.1 [M+Na]^+$) y en la serie éter el ion molecular protonado ($1065.6 [M+H]^+$). En ambas series, la comparación del patrón de distribución isotópica teórica con el experimental permite confirmar que la señal obtenida corresponde a la fórmula molecular propuesta.

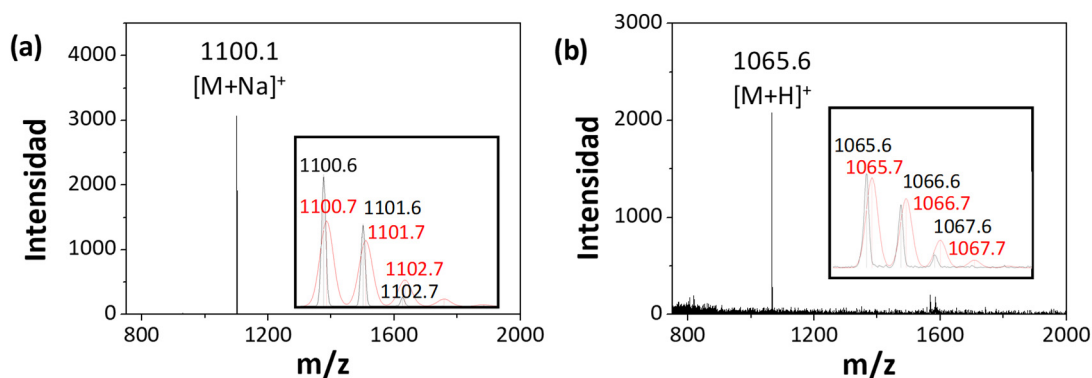
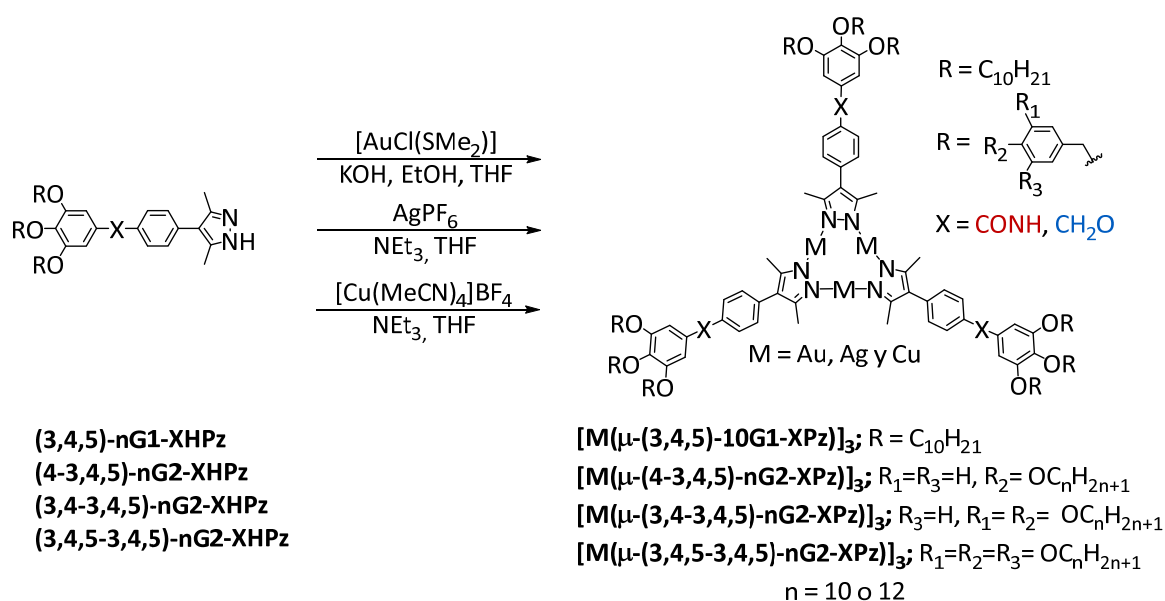


Figura 4.1.7. Espectros de EM (MALDI⁺, DIT) de los dendrones: **(a)** (4-3,4,5)-10G2-AHPz y **(b)** (4-3,4,5)-10G2-EHPz. Distribución isotópica experimental en negro y teórica en rojo.

4.1.3. Síntesis de los metalodendrimeros de formulación general $[M(\mu\text{-Pz})]_3$ (M = Au, Ag, Cu)

La síntesis de los metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I) se realizó a temperatura ambiente a partir de los dendrones precursores de tipo pirazol sintetizados previamente, una base para desprotonar el NH del pirazol y el precursor metálico correspondiente (**esquema 4.1.6**). Como disolvente se utilizó THF, ya que es en el que presentan mejor solubilidad los dendrones precursores.

En la bibliografía se ha descrito que los ligandos pirazolato pueden dar lugar a especies di-, tri-, tetra-, hexa-, octanucleares o polímeros de coordinación en función de la posición de los sustituyentes en el anillo de pirazol, el contraion, el metal o el disolvente.⁷⁻⁸ En concreto, para la síntesis de los CTCs se sigue una ruta sintética que ha demostrado dar lugar a especies trinucleares para ligandos de tipo 3,5-dimetilpirazolato dendríticos.⁹⁻¹²



Esquema 4.1.6. Síntesis de los metalodendrimeros de formulación general $[M(\mu\text{-Pz})]_3$ (M = Au, Ag, Cu).

Según estos procedimientos, para preparar los CTCs de oro se generó el pirazolato potásico a partir del dendrón de tipo pirazol y KOH, y se adicionó sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$. Para la síntesis de los metalodendrimeros de plata y cobre se preparó una disolución del dendrón con el precursor metálico (AgPF_6 o

[Cu(MeCN)₄]BF₄) en cantidades equimolares y posteriormente se añadió una cantidad equimolar de NEt₃.

4.1.4. Caracterización estructural de los metalodendrimeros

La identidad de los metalodendrimeros preparados se comprobó utilizando las técnicas espectroscópicas y analíticas, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, IR, EM y análisis elemental. Todos estos datos se recogen en el **apartado 5** correspondiente a la parte experimental.

Los experimentos de ¹H-RMN y ¹³C-RMN se realizaron en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente, excepto para los metalodendrimeros de oro(I) y plata(I) con sustitución **(4-3,4,5)** o **(3,4-3,4,5)** (nueve o dieciocho cadenas hidrocarbonadas en la periferia). Estos compuestos no son solubles a concentraciones elevadas en CD₂Cl₂, por lo que para caracterizarlos los experimentos se realizaron en C₂D₂Cl₄ entre 60 °C y 105 °C.

En el caso de los espectros de RMN se discuten los datos espectroscópicos correspondientes a los metalodendrimeros de nueve cadenas terminales de las dos series, serie amida **[M(μ-(4-3,4,5)-10G2-APz)]₃** (figura 4.1.8) y serie éter **[M(μ-(4-3,4,5)-10G2-EPz)]₃** (figura 4.1.9). Como se puede observar en las figuras 4.1.8 y 4.1.9, los metalodendrimeros presentan las mismas señales que los dendrones derivados de pirazol debido a su simetría C₃. Sin embargo, debido a la coordinación se produce una variación en el desplazamiento químico en la señal correspondiente a los metilos en las posiciones tres y cinco del anillo de pirazol (*H_a*). Así, la señal correspondiente a los protones *H_a* del dendrón **(4-3,4,5)-10G2-APz** a 2.28 ppm, en los metalodendrimeros correspondientes **[M(μ-(4-3,4,5)-10G2-APz)]₃**, se desplazan a campos más bajos a 2.36, 2.36 y 2.40 ppm para los metalodendrimeros de oro, plata y cobre, respectivamente.

En los espectros de ¹³C-RMN que se muestran como ejemplo en las figuras 4.1.8 y 4.1.9, los carbonos cuaternarios 3 y 5 del heterociclo C_b aparecen en torno a 147.0 ppm observándose mejor que para los dendrones precursores donde debido al intercambio prototrópico entre las posiciones 1 y 2 del anillo de pirazol se obtienen por experimentos bidimensionales. Además, en los espectros de la serie amida el carbonilo correspondiente a la amida, C_i, aparece a 165.0 ppm.

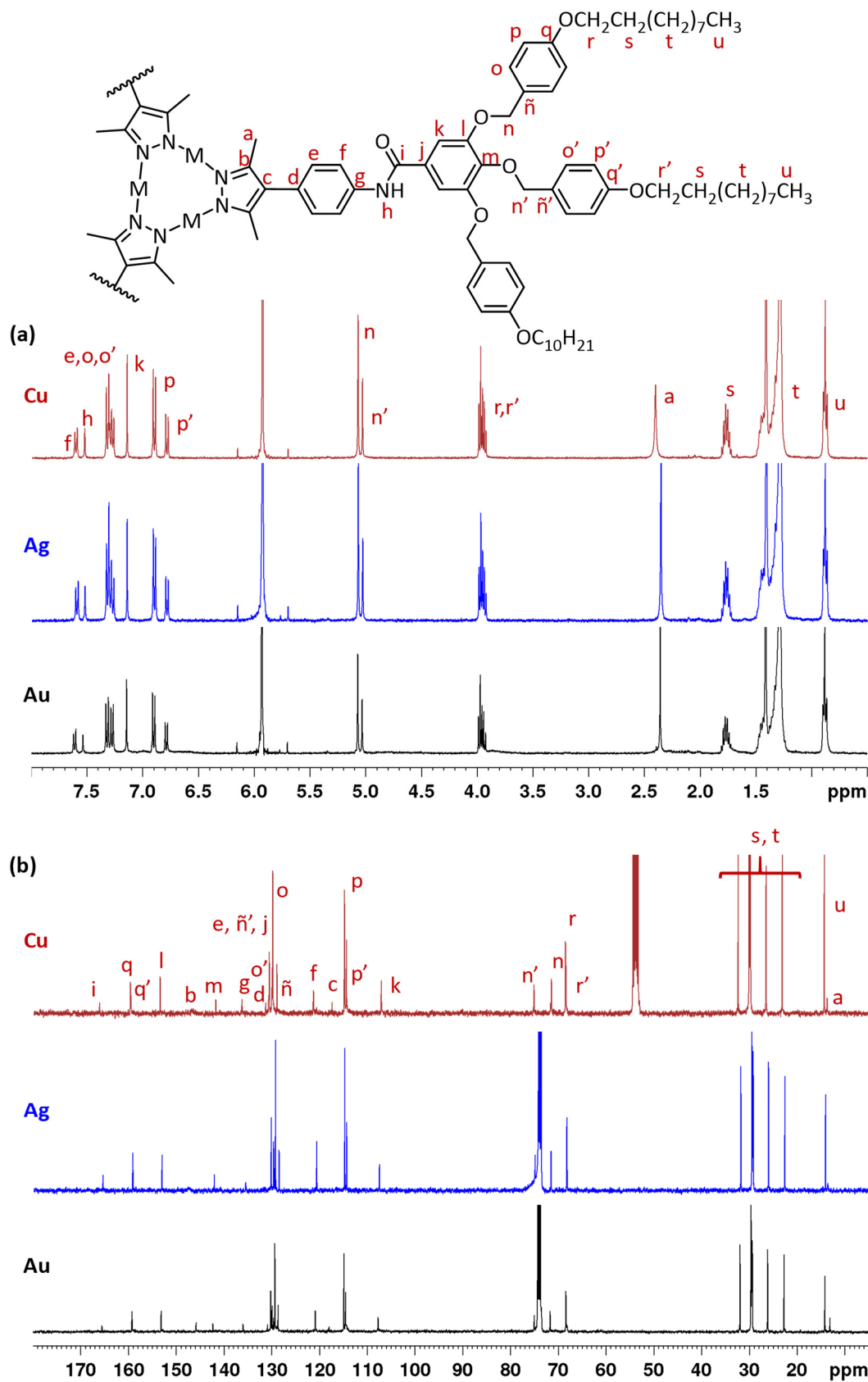


Figura 4.1.8. Espectros de ^1H -RMN (a) en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a 95°C de los metalodendrímeros $[\text{M}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$. Espectros de ^{13}C -RMN (b) de $[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ y $[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ y $[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ en CD_2Cl_2 .

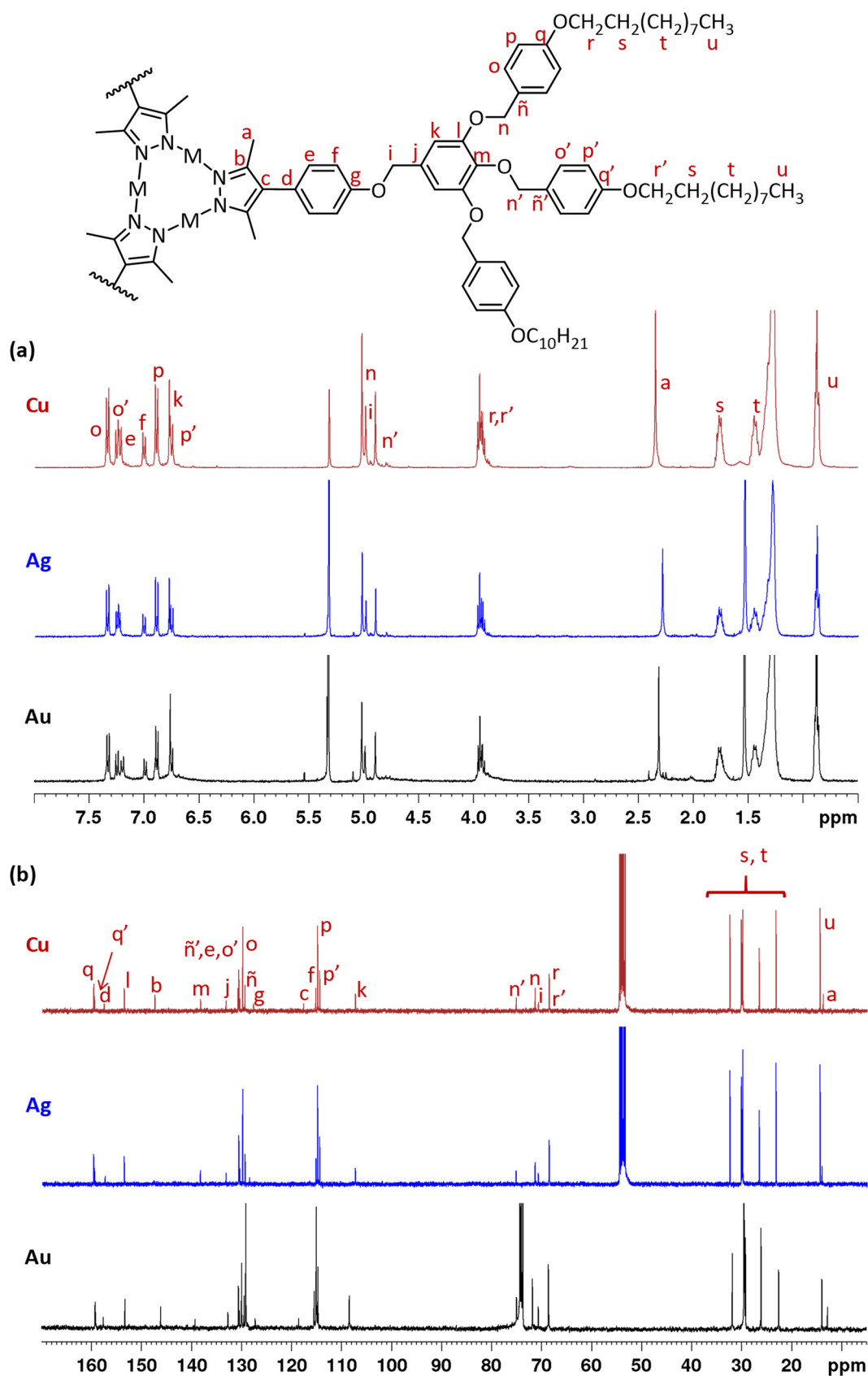


Figura 4.1.9. Espectros de ^1H -RMN (a) en CD_2Cl_2 a 25 °C de los metalodendrimeros $[\text{M}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-EPz})_3]$. Espectros de ^{13}C -RMN (b) de $[\text{Au}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-EPz})_3]$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ y $[\text{Ag}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-EPz})_3]$ y $[\text{Cu}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-EPz})_3]$ en CD_2Cl_2 .

Resultados y discusión

Analizando los espectros de ^1H -RMN de todos los metalodendrimeros en la zona de los protones metilenoxi se ha observado un efecto similar al descrito para los pirazoles precursores indicando que también en los metalodendrimeros las cuñas dendríticas periféricas adoptan una conformación distinta en función del número de cadenas terminales. A modo de ejemplo se discuten los resultados correspondientes a los metalodendrimeros de plata (**figura 4.1.10**).

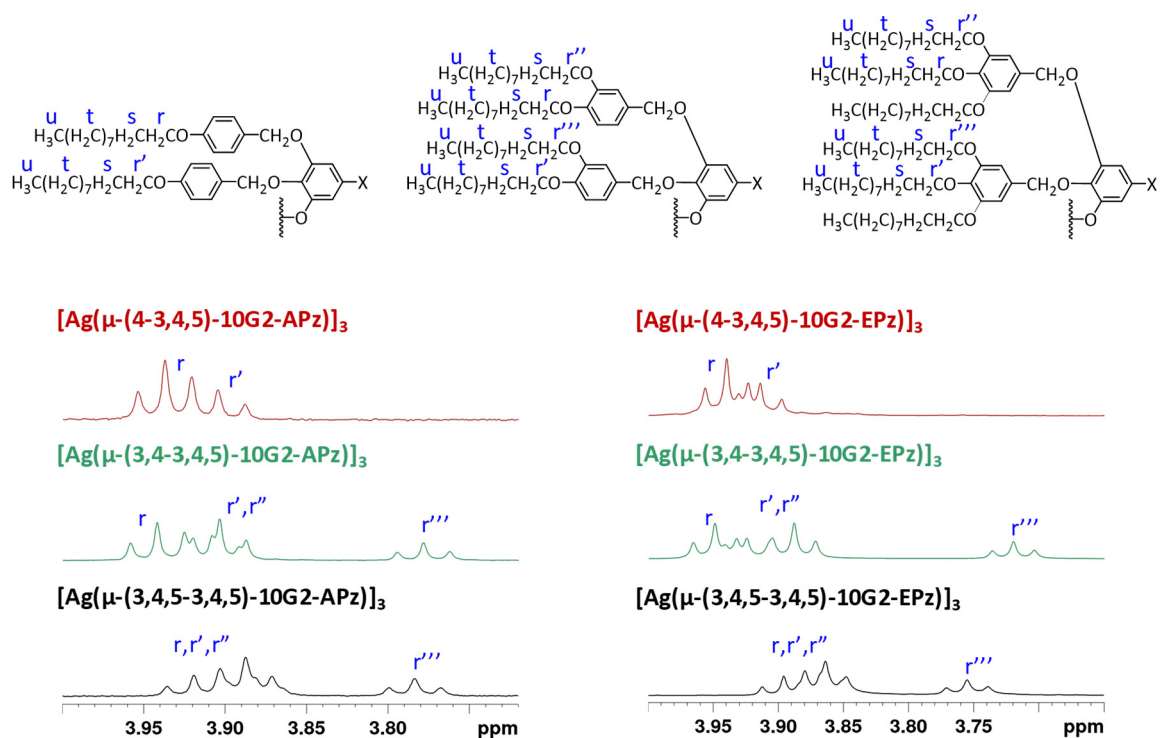


Figura 4.1.10. Zona de los protones metilenoxi de los espectros de ^1H -RMN de los metalodendrimeros de plata de la serie amida en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ y éter en CD_2Cl_2 .

Así, los metalodendrimeros $[\text{Ag}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-EPz})]_3$ y $[\text{Ag}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$ con menor número de cadenas periféricas (tres por dendrón) muestran dos tripletes superpuestos que corresponden a los protones H_r y $H_{r'}$ indicando una conformación tipo cuña de los sistemas dendríticos. Los metalodendrimeros con mayor número de cadenas periféricas (seis y nueve por dendrón) muestran tres tripletes superpuestos (H_r , $H_{r'}$ y $H_{r''}$) y un triplete correspondiente a los protones $H_{r''''}$ más apantallado indicando una conformación tipo cono de las unidades dendríticas (**figura 4.1.11**).

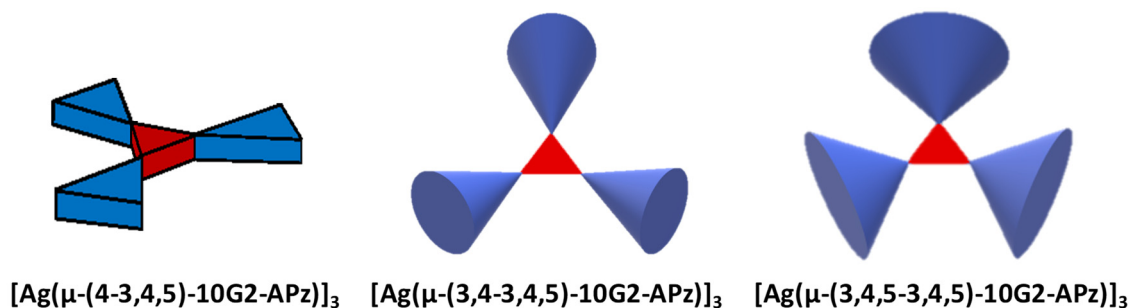


Figura 4.1.11. Representación esquemática de los metalodendrimeros de tipo *disco plano* o globular.

Con estos resultados y los obtenidos en los dendrones precursores, se puede confirmar que los metalodendrimeros con seis y nueve cadenas alcoxi en la periferia por dendrón a pesar de contener una estructura *plana* en el centro, poseen una geometría *globular* en lugar de una conformación de tipo *disco plano* que adoptan los metalodendrimeros con tres cadenas alcoxi por dendrón (**figura 4.1.11**).

En el estudio por espectroscopia de IR en pastilla de KBr de los compuestos obtenidos de la síntesis se observa que, con la formación de los metalodendrimeros, desaparece la banda de vibración de tensión del NH del pirazol a 3180 cm^{-1} (**figura 4.1.12**). En los metalodendrimeros de la serie amida se observan las bandas correspondientes al grupo amida la banda de vibración de tensión del grupo NH a 3235 cm^{-1} y la banda amida I (vibración de tensión del C=O) a 1644 cm^{-1} . Ambas indican que los grupos amida están asociados por enlace de hidrógeno.

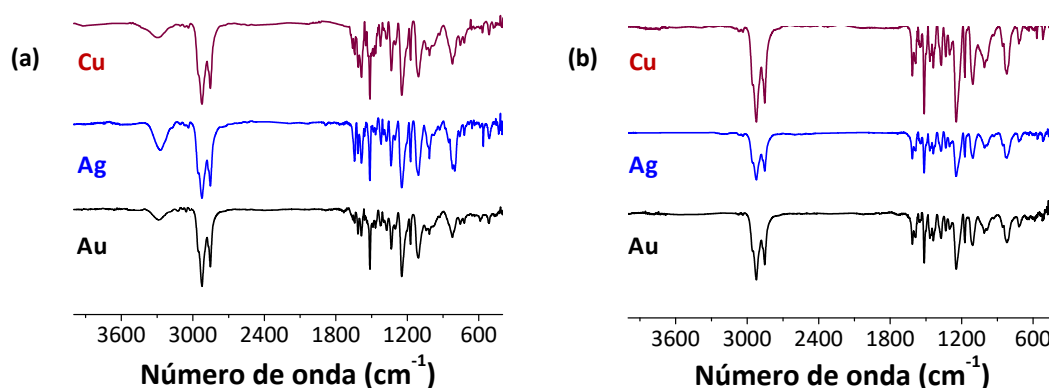


Figura 4.1.12. Espectros de FTIR de los metalodendrimeros $[\text{M}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-XPz})_3]$ (M = Au, Ag o Cu; X = A o E): **(a)** Serie amida, y **(b)** Serie éter.

Los experimentos por espectrometría de masas se realizaron con la técnica MALDI-TOF utilizando DCTB como matriz de ionización, ya que no posee carácter ácido y provoca menos fragmentación que el ditranol. Como se puede observar en la **tabla 4.1**, en los espectros de masas de los metalodendrimeros de oro de ambas series se observan las señales correspondientes al ion molecular con sodio $[M+Na]^+$ o con potasio $[M+K]^+$. En los metalodendrimeros de plata de ambas series se observan las señales correspondientes al ion molecular con sodio $[M+Na]^+$ o con plata $[M+Ag]^+$ y en los de cobre las correspondientes al ion molecular con sodio $[M+Na]^+$ o con cobre $[M+Cu]^+$. Los datos obtenidos en los espectros de masas, junto a los experimentos de difusión (DOSY) en los que se observa un único coeficiente de difusión (**apartado 4.3.2, figuras 4.3.27-4.3.28**), permite confirmar la formación de la especie trinuclear.

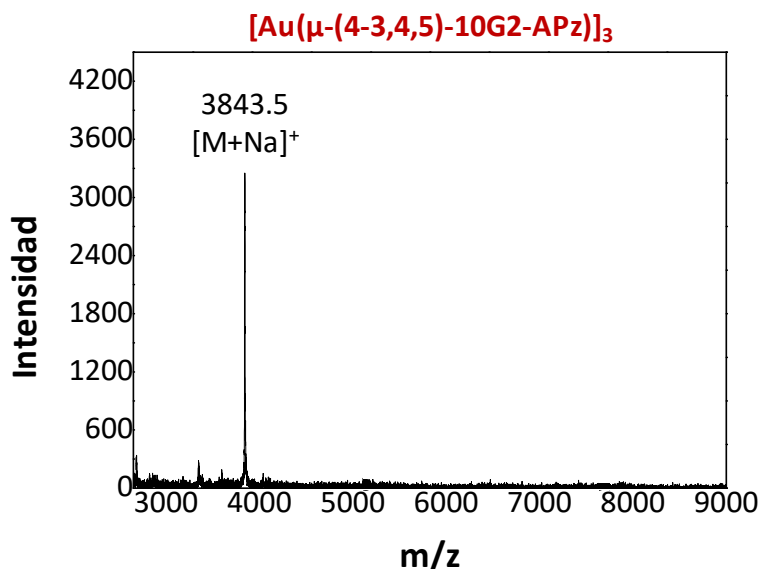


Figura 4.1.13. Espectro de EM (MALDI⁺, DCTB) del metalodendrímtero $[Au(\mu-(4-3,4,5)-10G2-APz)]_3$.

Tabla 4.1.1. Datos de espectrometría de masas de los metalodendrimeros de segunda generación ambas series con cadenas deciloxi.

Compuesto	m/z calculado	m/z experimental	Asignación
[Au(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	3821.0	3843.5	[M+Na] ⁺
[Au(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	5187.4	5225.4	[M+K] ⁺
[Au(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	6631.8	6659.3	[M+Na] ⁺
[Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	3550.8	3663.3	[M+Ag] ⁺
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	4956.2	4981.1	[M+Na] ⁺
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	6369.0	6392.1 6476.2	[M+Na] ⁺ [M+Ag] ⁺
[Cu(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	3418.9	3446.5	[M+Na] ⁺
[Cu(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	4829.6	4860.6	[M+Na] ⁺
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	6229.6	6251.4	[M+Na] ⁺
[Au(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	3784.5	3828.4	[M+K] ⁺
[Au(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	5226.4	5227.5	[M+H] ⁺
[Au(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	6592.8	6634.5	[M+K] ⁺
[Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	3517.2	3540.7	[M+Na] ⁺
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	4923.6	4947.0	[M+Na] ⁺
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	6330.0	6442.4	[M+Ag] ⁺
[Cu(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	3384.2	3406.8	[M+Na] ⁺
[Cu(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	4785.3	4850.7	[M+Cu] ⁺
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	6197.1	6218.8	[M+Na] ⁺

4.2. ESTUDIOS EN LA FASE CONDENSADA

En este apartado se presentan los estudios en la fase condensada, que incluyen las propiedades térmicas y las propiedades ópticas tanto de los dendrones de tipo pirazol como de los metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I).

En cuanto a las propiedades térmicas, los compuestos se caracterizaron mediante microscopia óptica con luz polarizada (MOP), análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La MOP se realiza con platina calefactora, que permite saber si el material muestra comportamiento mesomorfo, conocer las temperaturas de transición y, en muchos casos, permite una asignación del tipo de mesofase presente.

El análisis termogravimétrico (TGA) permite estudiar la estabilidad térmica de los compuestos sintetizados.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) complementa a la microscopía, ya que permite conocer con exactitud las temperaturas y entalpías de las transiciones de fase del compuesto.

El estudio mediante MOP y DSC no es suficiente para confirmar el tipo de mesofase por lo que es necesario un estudio por difracción de rayos X (DRX) de las distintas fases para confirmar el mesomorfismo, asignar la fase cristal líquido y obtener los parámetros de red para proponer un modelo de autoorganización de las moléculas en dicha fase.

Además, con el fin de profundizar en el tipo de interacciones presentes en la mesofase se realizaron experimentos de IR, que permiten analizar los grupos funcionales implicados en los enlaces de hidrógeno, lo que aporta datos adicionales.

En cuanto a las propiedades ópticas, los dendrones y los metalodendrimeros se caracterizaron por espectroscopia de absorción UV-Vis en disolución, y fotoluminiscencia en disolución y en película.

4.2.1. Dendrones derivados de pirazol

4.2.1.1. Propiedades térmicas y comportamiento cristal líquido

Las propiedades térmicas de los dendrones se recogen en la **tabla 4.2.1**. Todos los dendrones sintetizados muestran comportamiento de cristal líquido, presentando una mesofase de tipo columnar, excepto en el caso del dendrón de primera generación de la serie amida **(3,4,5)-10G1-AHPz** que presenta dos fases columnares.²

En las observaciones al MOP (**figuras 4.2.1** y **4.2.2**), los dendrones de primera generación y los dendrones de segunda generación con sustitución **(4-3,4,5)** exhiben una textura birrefringente de tipo cónico-focal que se observa comúnmente en fases columnares (**figura 4.2.1**).

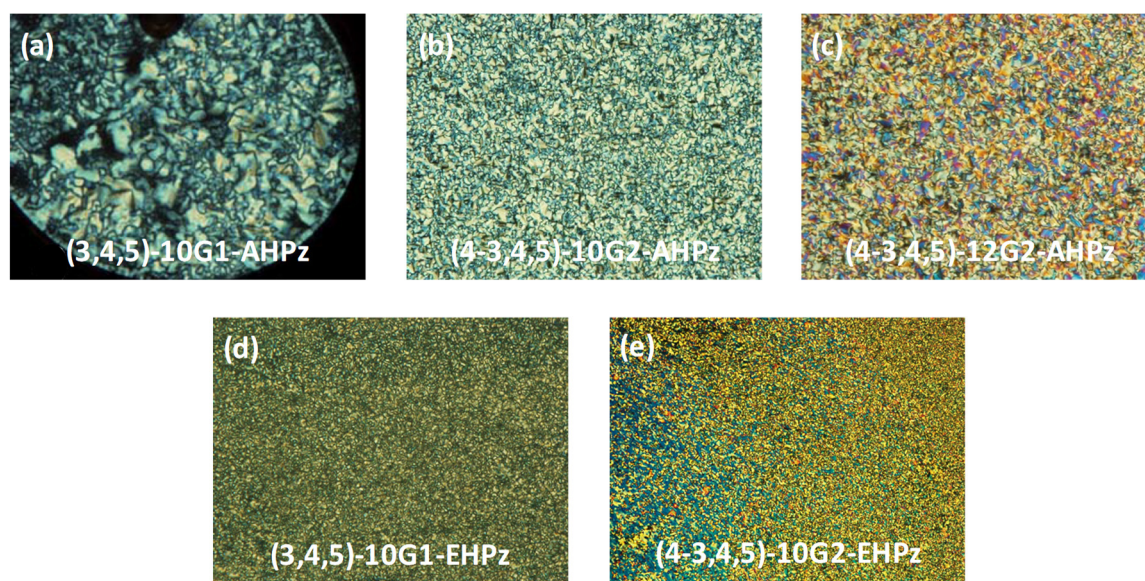


Figura 4.2.1. Fotografías de las texturas de las mesofases observadas al MOP entre polarizadores cruzados en el proceso de enfriamiento: **(a)** a 78 °C, **(b)** a 98 °C, **(c)** a 55 °C, **(d)** 30 °C, y **(e)** a 46 °C.

En cambio, las texturas observadas al MOP para los dendrones con sustitución **(3,4-3,4,5)** y **(3,4,5-3,4,5)** apenas muestran birrefringencia, y esta solo aparece al enfriar desde el líquido isótropo realizando un tratamiento mecánico (**figura 4.2.2**).

Resultados y discusión

Tabla 4.2.1. Temperaturas y entalpías de transición de los dendrones de tipo pirazol.

Compuesto	Transiciones de fase ^a T °C, (ΔH , kJ·mol ⁻¹)	T _{5%} ^b (°C)
(3,4,5)-10G1-AHPz²	1 ^{er} cal) C 104 (28.4) I	322
	1 ^{er} enfr) I 83 Col _h 63 (1.9) Col _r	
	2 ^o cal) Col _r 69 (1.3) Col _h (0.8) I	
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	1 ^{er} cal) C+Col _{h(g)} 78 ^d (4.6) Col _h 130 (2.4) I	278
	1 ^{er} enfr) I 128 (2.5) Col _h 62 Col _{h(g)}	
	2 ^o cal) Col _{h(g)} 71 Col _h 129 (2.1) I	
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	1 ^{er} cal) C 97 ^d (26.1) C' 103 ^d (-39.1) C'' 142 (25.3) I	282
	1 ^{er} enfr) I 133 (2.2) Col _h 57 Col _{h(g)}	
	2 ^o cal) Col _{h(g)} 75 Col _h 134 (1.4) I	
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	1 ^{er} cal) C'+C 113 Col _h +C 124 (47.0) ^c Col _h 162 (3.2) I	286
	1 ^{er} enfr) I 160 (1.7) Col _h	
	2 ^o cal) C+Col _h 123 ^d (1.3) Col _h 162 (1.7) I	
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	1 ^{er} cal) C 124 ^d (33.7) Col _h 162 (2.6) I	313
	1 ^{er} enfr) I 159 (1.3) Col _h	
	2 ^o cal) C+Col _h 119 ^d (0.5) Col _h 162 (1.5) I	
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	1 ^{er} cal) C 80 ^d (-5.9) C' 123 (9.1) C'' 132 (67.7) I	300
	1 ^{er} enfr) I 122 (34.6) Col _h 112 ^d (30.8) Col _h +C	
	2 ^o cal) Col _h +C 128 ^d I+C 129 ^d (46.3) ^c I	
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	1 ^{er} cal) C 74 ^d (51.3) C' 127 (72.5) I	318
	1 ^{er} enfr) I 121 (24.3) Col _h +C	
	2 ^o cal) Col _h +C 125 ^d Col _h +I 129 ^d (36.9) ^c I	
(3,4,5)-10G1-EHPz	1 ^{er} cal) C 57 ^d (11.7) I	304
	1 ^{er} enfr) I 29 ^d (0.9) Col _h 5 Col _{h(g)}	
	2 ^o cal) Col _{h(g)} 11 Col _h 38 ^d (1.6) I	
(4-3,4,5)-10G2-EHPz	1 ^{er} cal) C 59 ^d (4.7) Col _h 85 ^d (5.8) I	274
	1 ^{er} enfr) I 80 ^d (6.3) Col _h 34 Col _{h(g)}	
	2 ^o cal) Col _{h(g)} 44 Col _h 85 ^d (4.8) I	
(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz	1 ^{er} cal) C 84 ^d (63.8) ^c Col _h 113 (1.9) I	283
	1 ^{er} enfr) I 112 (1.3) Col _h 43 Col _{h(g)}	
	2 ^o cal) Col _{h(g)} 65 Col _h 114 (1.7) I	
(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz	1 ^{er} cal) C 49 ^d (7.8) C' 99 ^d (51.1) I	291
	1 ^{er} enfr) I 97 ^e Col _h 20 Col _{h(g)}	
	2 ^o cal) Col _{h(g)} 20 Col _h 76 ^d (-4.7) C+Col _h 97 ^d (16.8) I	

^a Datos de DSC de los ciclos primer calentamiento (1^{er}cal), primer enfriamiento (1^{er}enfr) y segundo calentamiento (2^ocal) a 10 °C·min⁻¹. ^b Temperatura de descomposición térmica con pérdida de masa de 5% en °C. ^c Entalpía correspondiente a la suma de entalpías de dos transiciones. ^d Temperatura en el máximo del pico ^e Transición observada únicamente por MOP.

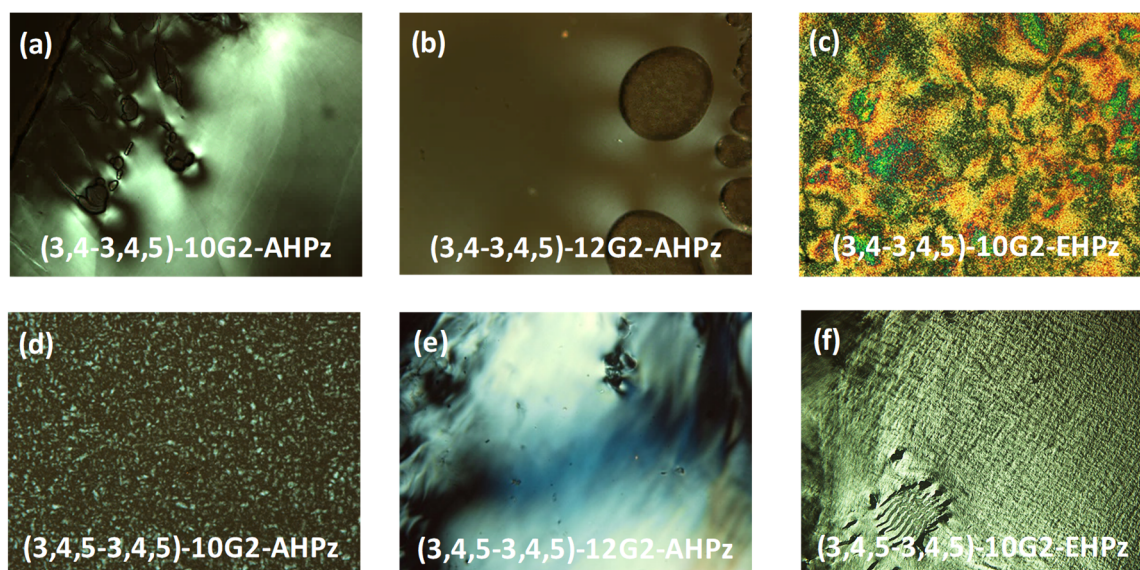


Figura 4.2.2. Fotografías de las texturas de las mesofases observadas al MOP entre polarizadores cruzados en el proceso de enfriamiento al realizar un tratamiento mecánico: **(a)** a 150 °C, **(b)** a 140 °C, **(c)** a 90 °C, **(d)** a 126 °C, **(e)** a 100 °C, y **(f)** a 40 °C.

El análisis termogravimétrico muestra que las temperaturas que corresponden a la pérdida de un 5 % de la masa inicial ($T_{5\%}$) son mayores de 270 °C y superiores a las temperaturas de transición a líquido isotrópico, lo que significa que los materiales no se descomponen con pérdida de volátiles y son estables a las temperaturas de la mesofase (**tabla 4.2.1**).

A continuación, se exponen los resultados obtenidos para la caracterización cristal líquido mediante el estudio combinado de MOP, DSC y DRX para los dendrones en función de la generación (primera o segunda) y el número de cadenas alcoxi en la periferia (tres, seis o nueve).

Los dendrones de primera generación son cristales líquidos monótropos. El de la serie amida, **(3,4,5)-10G1-AHPz**,² es un sólido cristalino que funde a líquido isotrópico a 104 °C y en el enfriamiento muestra dos fases cristal líquido, una fase Col_h a alta temperatura y una fase Col_r que se mantiene a temperatura ambiente (**figura 4.2.3a**). El análogo de la serie éter, **(3,4,5)-10G1-EHPz**, es un sólido cristalino con un punto de fusión más bajo, de 57 °C y da lugar a una fase Col_h en el enfriamiento que vitrifica a temperatura ambiente (**figura 4.2.3b**).

Los dendrones de segunda generación con sustitución **(4-3,4,5)** y cadenas deciloxi presentan una fase columnar hexagonal en un amplio intervalo de temperaturas

con pasos a líquido isotrópico de 130 °C y 85 °C, para la serie amida y éter respectivamente (figuras 4.2.3c y 4.2.3d). Al enfriar la fase Col_h vitrifica y se mantiene a temperatura ambiente.

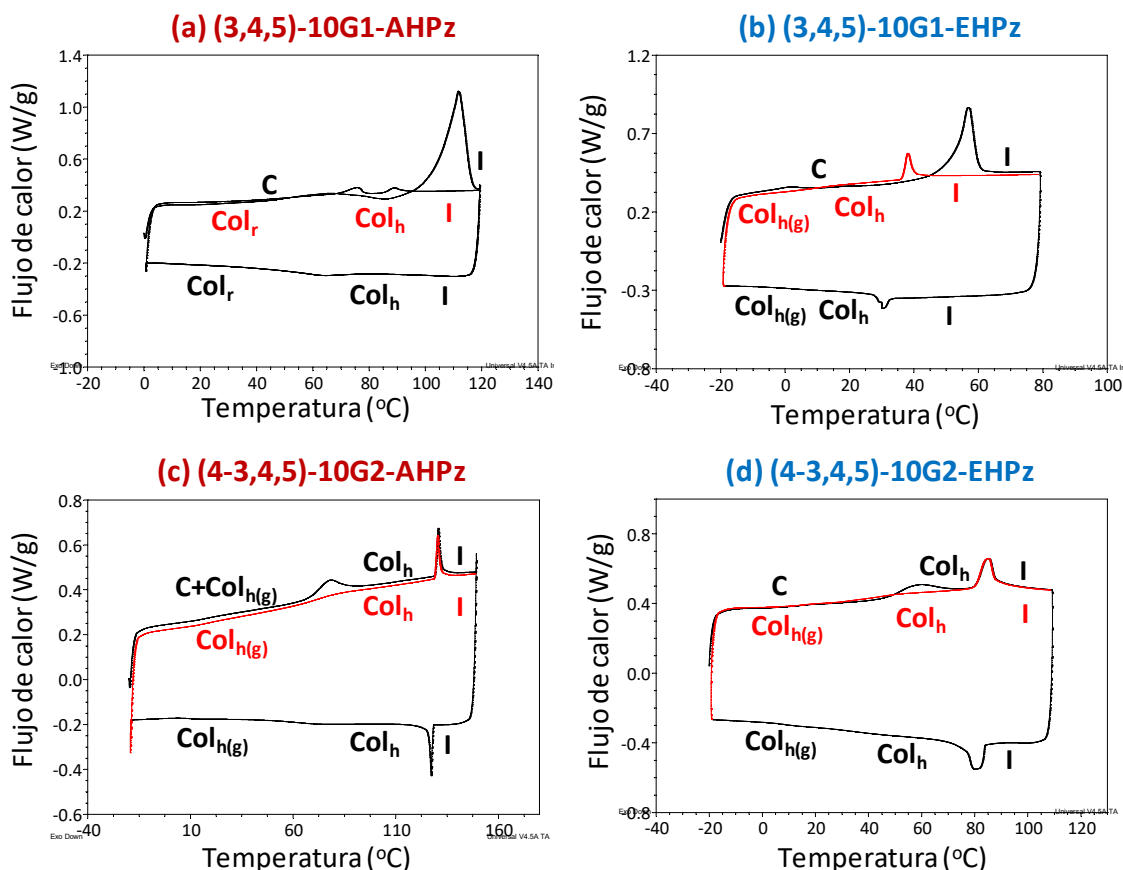


Figura 4.2.3. Termogramas de DSC de los dendrones de la serie amida: y éter primer calentamiento y enfriamiento (*negro*) y segundo calentamiento (*rojo*).

Los dendrones con sustitución (3,4-3,4,5) y cadenas deciloxi son sólidos cristalinos que funden a una fase columnar hexagonal y en el proceso de enfriamiento esta fase se mantiene a temperatura ambiente, si bien el compuesto de la serie amida cristaliza lentamente con el tiempo (figura 4.2.4). De nuevo en la serie amida se observa una temperatura de paso a líquido isotrópico más alta que en el de la serie éter.

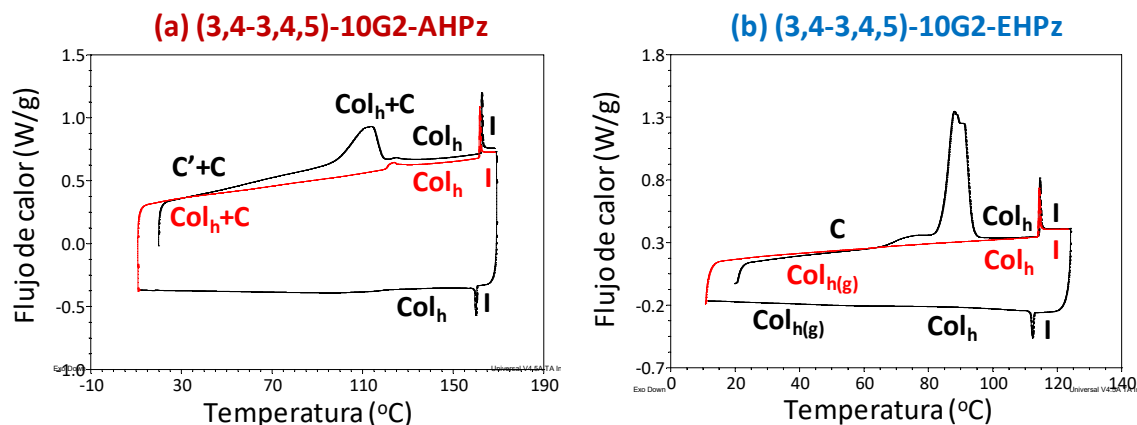


Figura 4.2.4. Termogramas de DSC de los dendrones de la serie amida: y éter primer calentamiento y enfriamiento (*negro*) y segundo calentamiento (*rojo*).

Los dendrones con sustitución **(3,4,5-3,4,5)** y cadenas deciloxi son sólidos cristalinos que pasan directamente a líquido isotrópico y en el proceso de enfriamiento muestran una fase columnar hexagonal monótropa, que en el caso de la serie amida es altamente inestable y cristaliza fácilmente lo que dificulta su caracterización (**figura 4.2.5**). Para distinguir la mesofase de la cristalización es necesaria una velocidad de enfriamiento de $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. En el caso de la serie éter la mesofase es más estable a temperatura ambiente, pero cristaliza durante el proceso de calentamiento posterior.

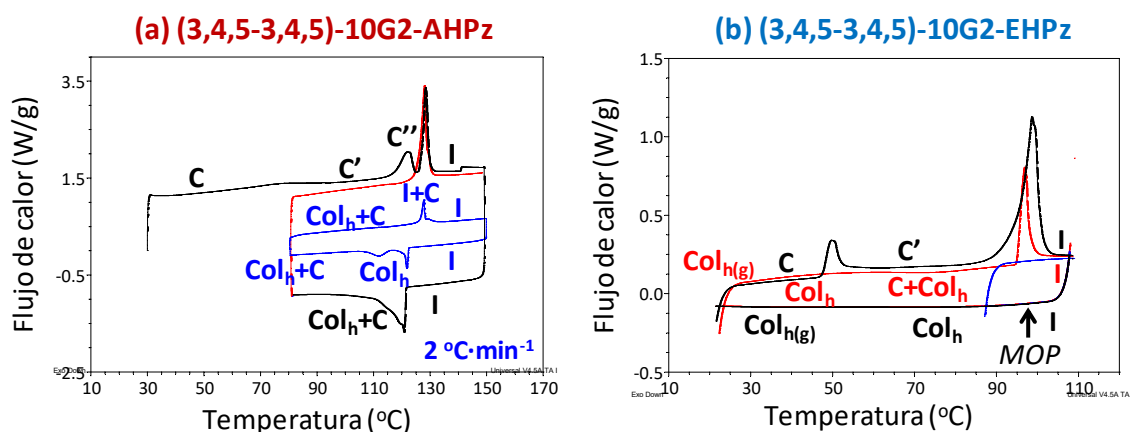


Figura 4.2.5. Termogramas de DSC de los dendrones de la serie amida: y éter primer calentamiento y enfriamiento (*negro*), segundo calentamiento (*rojo*) y termograma realizado por encima de temperatura ambiente (*azul*).

Resumiendo, los dendrones de segunda generación presentan mejor comportamiento cristal líquido que los de primera generación. Dentro de la

segunda generación, al aumentar el número de cadenas periféricas aumenta el punto de fusión y la estabilidad de las fases cristal líquido disminuye, pasando de fases cristal líquido enantiótropas a fases monótropas cuando la sustitución es **(3,4,5-3,4,5)**. Al comparar las dos series, las temperaturas de transición a líquido isotrópico son mayores para los dendrones de la serie amida lo cual se atribuye a que el grupo amida favorece un mayor número de interacciones por enlace de hidrógeno.

En la **figura 4.2.6** se compara el comportamiento cristal líquido durante proceso de enfriamiento ya que este es siempre reproducible y el primer calentamiento depende del proceso de obtención de la síntesis. En todos los dendrones se observa el mismo tipo de fase columnar, y la serie amida presenta intervalos de mesofase más amplios que la serie éter, siendo los dendrones con sustitución **(3,4-3,4,5)** los que muestran el intervalo mayor.

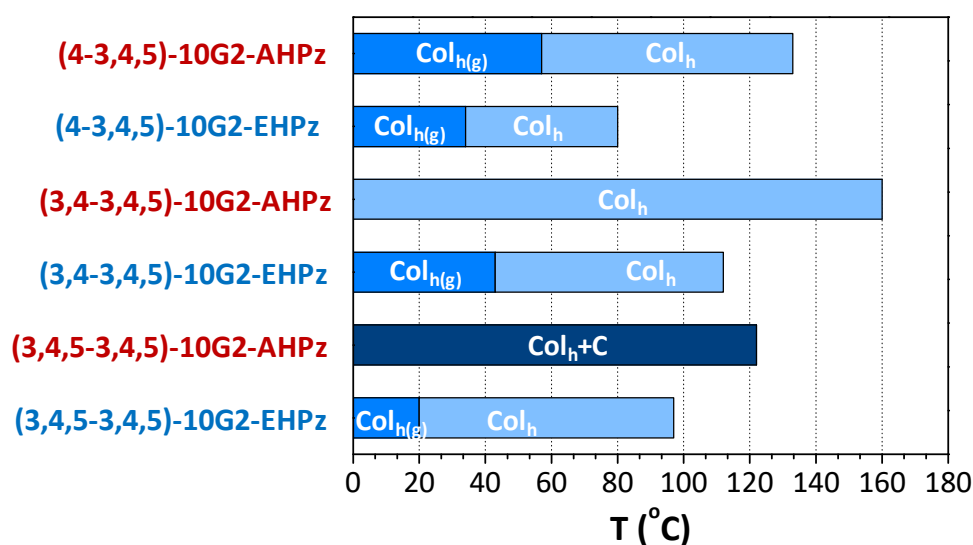


Figura 4.2.6. Representación gráfica de las fases mostradas por los dendrones de la serie amida y éter con cadenas deciloxi durante el primer enfriamiento ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Por otro lado, el aumento de la longitud de las cadenas alquílicas en los dendrones de la serie amida de diez a doce átomos de carbono apenas tiene influencia para las sustituciones **(3,4-3,4,5)** y **(3,4,5-3,4,5)**, y provoca un aumento del punto de fusión para el dendrón de sustitución **(4-3,4,5)**. Por lo general no se observa una mejora de las propiedades cristal líquido al aumentar la longitud de las cadenas periféricas.

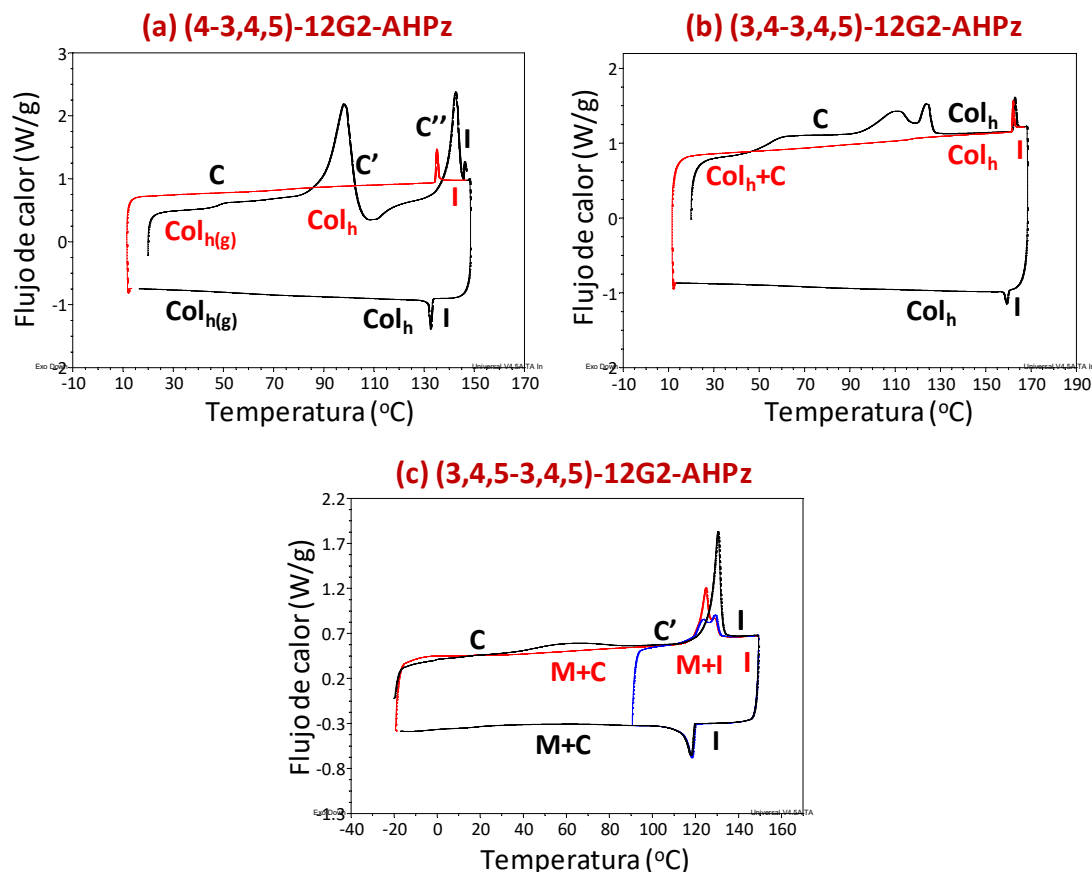


Figura 4.2.7. Termogramas de DSC de los dendrones de la serie amida: y éter primer calentamiento y enfriamiento (*negro*), segundo calentamiento (*rojo*) y termograma realizado por encima de temperatura ambiente (*azul*).

El análisis estructural de las mesofases de los dendrones se llevó a cabo mediante DRX en polvo. Esta técnica permite conocer los parámetros del empaquetamiento, pudiendo así proponer un modelo estructural acorde con los resultados obtenidos. En todos los casos se realizó un experimento a temperatura ambiente con muestras enfriadas desde el líquido isotrópico. En todos los difractogramas se observa en la región de ángulos altos un halo difuso que corresponde a correlaciones de corto alcance a una distancia promedio de 4.6 \AA , que es la distancia de van der Waals entre las cadenas alquílicas terminales desordenadas conformacionalmente. Este halo difuso es típico de fases cristal líquido. En la zona de bajo ángulo se puede observar varios máximos relacionados con el orden intercolumnar. Los difractogramas obtenidos se muestran en las **figuras 4.2.9-4.2.12** y su indexación en las **tablas 7.2.1 y 7.2.2** de los anexos.

En el caso de la primera generación, los difractogramas de la mesofase de alta temperatura de **(3,4,5)-10G1-AHPz** y de la mesofase de **(3,4,5)-10G1-EHPz** presentan tres reflexiones en la zona de bajo ángulo en relación recíproca 1:V3:V4 y que corresponden a los espaciados observados d_{10} , d_{11} , y d_{20} de una mesofase columnar hexagonal. Con estos espaciados se calcula el parámetro a de la red hexagonal, siendo 42.2 Å para el compuesto de la serie amida **(3,4,5)-10G1-AHPz** (figura 4.2.9a)² y 42.7 Å para el compuesto de la serie éter para **(3,4,5)-10G1-EHPz** (figura 4.2.9c) (en el apartado 7.3.1 de anexos se recoge la información de cómo se calcula el parámetro a de una fase columnar hexagonal). En cambio, el difractograma obtenido a temperatura ambiente para el dendrón de la serie amida es diferente al obtenido a 80 °C, observándose en la zona de bajo ángulo dos reflexiones que no corresponden a una fase columnar hexagonal. Las dos reflexiones observadas se pueden asignar a los espaciados d_{20} y d_{02} de una fase columnar rectangular con parámetros de red $a = 74.8$ Å y $b = 39.6$ Å (figura 4.2.9b)².

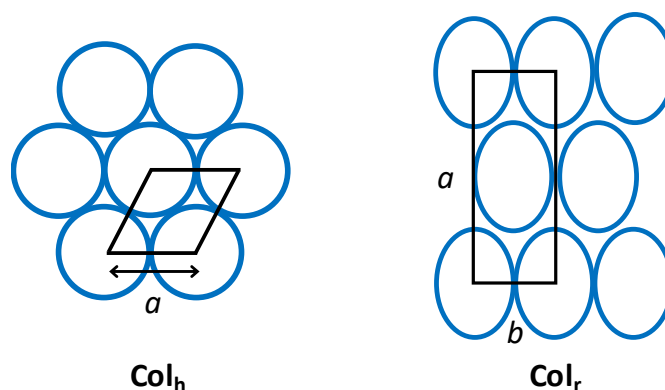


Figura 4.2.8. Simetría de una mesofase columnar hexagonal y rectangular en forma de corte transversal en el plano perpendicular a los ejes de las columnas.

En el caso de los dendrones de segunda generación con sustitución **(4-3,4,5)** los difractogramas presentan varias reflexiones en la zona de bajo ángulo características de una mesofase columnar hexagonal que dan lugar a un parámetro de red de 50.3 Å para **(4-3,4,5)-10G2-AHPz** y 54.0 Å para **(4-3,4,5)-10G2-EHPz** (figuras 4.2.9d-e).

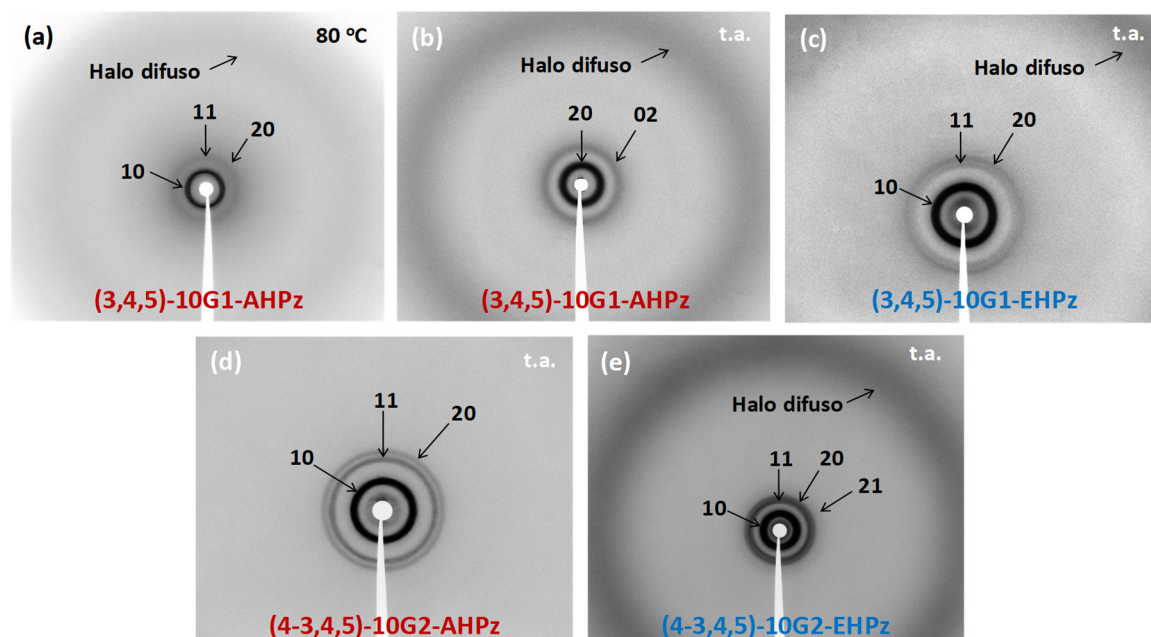


Figura 4.2.9. Difractogramas de rayos X de los dendrones con tres cadenas deciloxi.

En el caso de los dendrones con sustitución **(3,4-3,4,5)** se llevaron a cabo experimentos a una temperatura alta en la que la mesofase es estable y a temperatura ambiente (**figura 4.2.10**). Los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente presentan varias reflexiones en la zona de bajo ángulo que guardan una relación recíproca característica de una mesofase columnar hexagonal. Con estas reflexiones se calculan los parámetros a igual a 49.8 Å para **(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz** y 52.4 Å para **(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz**.

Los difractogramas obtenidos a altas temperaturas, donde la fase cristal líquido es estable, confirman que se trata de la misma fase que la estudiada a temperatura ambiente. Además, el parámetro a disminuye aproximadamente un 2% en los experimentos a alta temperatura, lo que se atribuye a que el diámetro del dendrímero supramolecular disminuye ligeramente, muy probablemente debido a una mayor libertad de las cadenas alcoxi que contribuye a un mejor empaquetamiento en la región alifática.

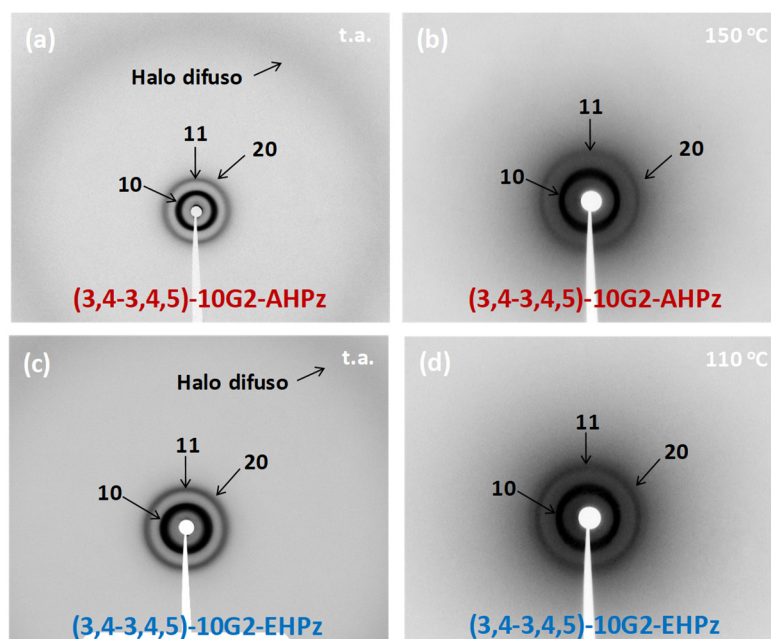


Figura 4.2.10. Difractogramas de rayos X de los dendrones con sustitución **(3,4-3,4,5)**.

Los dendrones con sustitución **(3,4,5-3,4,5)**, presentan un comportamiento térmico más complejo en los termogramas de DSC y, además durante el estudio de DRX, se produce la cristalización parcial del material durante el transcurso del experimento, por lo que las reflexiones observadas se deben tanto a la mesofase como al cristal. Los difractogramas obtenidos a altas temperaturas exhiben varias reflexiones en la zona de bajo ángulo que guardan una relación recíproca característica de una mesofase columnar hexagonal con unos parámetros a igual a 52.3 Å para **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** y 48.4 Å para **(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz** (figuras 4.2.11a y 4.2.11c).

Las reflexiones en la zona de bajo ángulo en el difractograma a temperatura ambiente para **(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz** guardan la misma relación que las obtenidas en el experimento a altas temperaturas, lo que confirma que se trata de la misma fase (figura 4.2.11b).

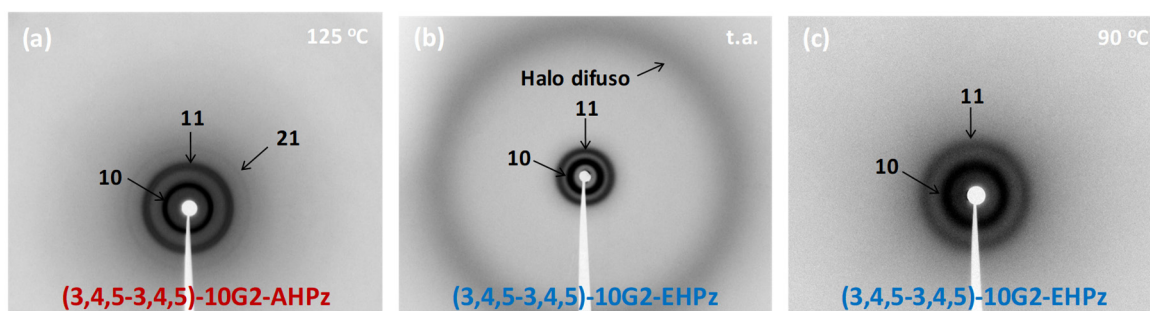


Figura 4.2.11. Difractogramas de rayos X de los dendrones con sustitución **(3,4,5-3,4,5)**.

Los difractogramas obtenidos para los dendrones con cadenas dodeciloxi en la periferia exhiben varias reflexiones en la zona de bajo ángulo características de fases columnares hexagonales que dan lugar a parámetros de red igual a 52.6 Å para **(4-3,4,5)-12G2-AHPz**, 51.7 Å para **(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz** y 54.2 Å para **(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz**. El aumento del parámetro a de los compuestos con cadenas de doce átomos de carbono, respecto a los de diez, es aproximadamente dos Å lo que puede explicarse debido a la mayor longitud de las cadenas alcoxílicas.

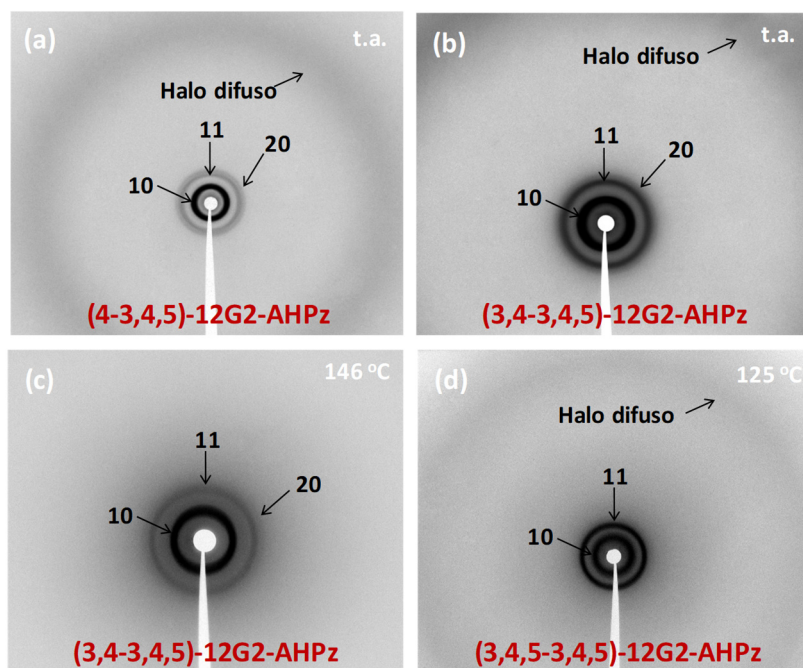


Figura 4.2.12. Difractogramas de rayos X de los dendrones con cadenas dodeciloxi.

4.2.1.2. Estudio de las fases condensadas por espectroscopia infrarroja

La espectroscopia IR es una técnica útil para el estudio de las interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno. Los dendrones de tipo pirazol pueden formar agregados supramoleculares estableciendo interacciones mediante enlace de hidrógeno a través del grupo amida y del NH del pirazol en el caso de la serie amida; o través del pirazol en el caso de la serie éter. Por esta razón se midieron los espectros de IR en pastilla de KBr en la fase cristalina obtenida de la síntesis y en la mesofase Col_h a temperatura ambiente obtenida por tratamiento un térmico que consiste en enfriar la muestra a temperatura ambiente desde el líquido isotrópico. Los resultados se recogen en la **tabla 4.2.4**.

Resultados y discusión

Tabla 4.2.4. Datos de IR de los dendrones de tipo pirazol.

Compuesto	Fase ^a	ν N-H amida (cm^{-1})	ν N-H Pz (cm^{-1})	ν C=O (amida I) (cm^{-1})
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	C	3279	3187	1642
	Col _h	3398 ^h , 3287	3195	1651
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	C	3269	3187	1648
	Col _h	3389 ^h , 3267	3188	1655
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	C	3238	3184	1649
	Col _h	3393 ^h , 3285	3191	1650
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	C	3237	3184	1643
	Col _h	3284 ^h , 3255	3189	1647
(3,4,5)-10G1-EHPz	C	-	3192	-
	Col _h	-	3389 ^h , 3192	-
(4-3,4,5)-10G2-EHPz	C	-	3190	-
	Col _h	-	3400 ^h , 3193	-
(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz	C	-	3175	-
	Col _h	-	3386 ^h , 3190	-

^a C = muestra virgen a temperatura ambiente, Col_h = Fase columnar hexagonal a temperatura ambiente tras tratamiento térmico. ^h hombro.

Para los dendrones de la serie amida (**AHPz**), el espectro de la fase cristalina, muestra dos bandas diferentes en la zona de vibración de tensión de N-H, una banda principal a 3230-3270 cm^{-1} correspondiente a los N-H de la amida asociados, y otra en torno a 3180 cm^{-1} correspondiente a los N-H del pirazol asociados. Además, la banda de vibración de tensión del grupo carbonilo de la amida (banda amida I) aparece en la región de 1640 cm^{-1} característica de amidas asociadas por enlace de hidrógeno. Esto indica que los dendrones se encuentran organizados supramolecularmente formando enlaces de hidrógeno a través de ambos, pirazol y amida.²

En los espectros realizados en la fase cristal líquido Col_h se encontraron diferencias respecto a los de fase cristalina, ya que la zona de los N-H es más ancha y compleja (**figura 4.2.13a**) y las bandas se desplazan a mayores números de onda. Así, se observa un hombro en torno a 3380 cm^{-1} correspondiente a los N-H no asociados, una banda principal entre 3255-3285 cm^{-1} correspondiente a los N-H de la amida asociados y un hombro en torno a 3190 cm^{-1} correspondiente a los N-H del pirazol asociados. Además, en la zona del C=O de la amida se observa un hombro en torno a 1670 cm^{-1} (**figura 4.2.13b**).

Los dendrones de la serie éter (**EHPz**), en la fase cristalina, muestran una banda a 3190 cm^{-1} en la zona asociada de vibración de tensión del N-H del anillo de pirazol (**figura 4.2.13c**). En la fase cristal líquido, se observa además de la anterior (3193 cm^{-1}) un hombro en torno a 3400 cm^{-1} correspondiente a los N-H no asociados.

Como se puede observar en ambas series, las bandas en la fase Col_h son más anchas y están desplazadas ligeramente hacia mayores frecuencias que en la fase cristalina, lo que indica que en la mesofase no todos los grupos funcionales amida y pirazol están involucrados en la formación de enlaces de hidrógeno.

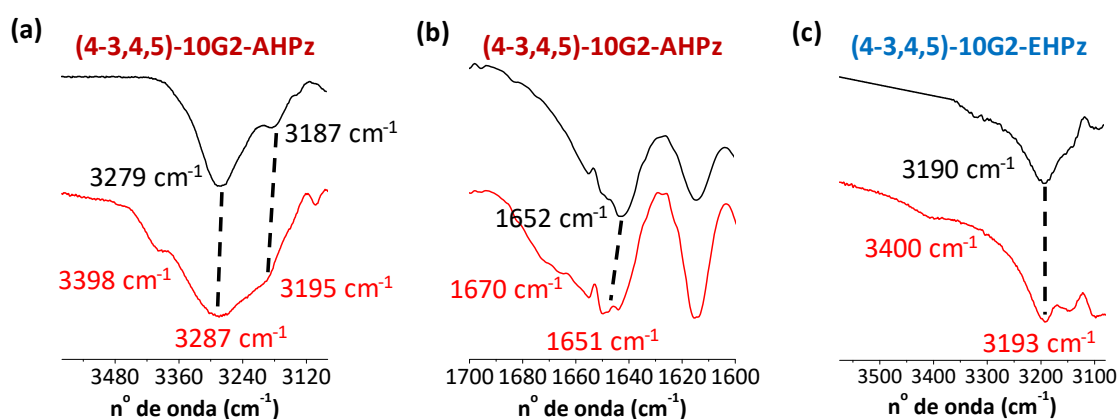


Figura 4.2.13. Espectros de IR a temperatura ambiente (*negro*) y en la fase cristal líquido Col_h a temperatura ambiente (*rojo*) en pastilla de KBr.

4.2.1.3. Modelo de organización supramolecular en la fase cristal líquido

Con la información recabada de los estudios de DRX e IR se puede proponer un modelo para la organización supramolecular de los dendrones en la fase columnar. Los dendrones de tipo pirazol tienen forma de cuña o cono por lo que una sola molécula de estos compuestos no cumple las características para formar una estructura discoide como sucede en las fases columnares de los cristales líquidos discóticos. Sin embargo, varias moléculas pueden agregarse para formar una organización columnar. Además, la presencia del anillo de pirazol y los grupos amida en el caso de esa serie, favorece la organización supramolecular en fases columnares por la posibilidad de establecer enlaces de hidrógeno intermoleculares.^{2, 13-14} Por ello, varias moléculas pueden rellenar la sección transversal de una columna adoptando el modelo de disco para dendrímeros cristales líquidos con mesofase columnar hexagonal.¹⁵

El número de moléculas (Z) necesarias para rellenar la sección transversal de una columna se puede estimar a partir de los datos obtenidos mediante experimentos de DRX utilizando la **ecuación 4.2.1** (en el **apartado 7.3.1** de anexos se recoge la información de cómo llevar a cabo la estimación del número de moléculas).

$$Z = \frac{N_A \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot h}{M \cdot 10^{24}} \quad \text{Ecuación 4.2.1}$$

donde ρ es la densidad del material cercana o igual a $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, M es la masa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Z es el número de moléculas por disco necesarias para rellenar la sección transversal de la columna con un espesor igual a h , N_A es el número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a es la constante de la malla hexagonal (Å) y h es la distancia de apilamiento (Å).

Como la distancia de apilamiento (h) no se observa en el difractograma, para los cálculos de densidad se considera un valor de h igual al utilizado para el cálculo de Z en dendrones de tipo poli(bencil éter)¹ columnares. En estos dendrones tampoco se observa apilamiento. Tomar el mismo valor de estrato columnar de espesor $h = 4.6 \text{ Å}$ permite además hacer comparaciones con otros sistemas

De este modo, se obtienen valores de Z de en torno a 6 para los dendrones de primera generación. Para los de segunda generación Z varía con el número de cadenas periféricas siendo 6 para los de tres cadenas alcoxi en la periferia al igual que los dendrones de primera generación. Sin embargo, es 4 para los dendrones con seis cadenas alcoxi en la periferia o 3 para los dendrones con nueve cadenas alcoxi en la periferia. Es decir, el número de moléculas que ocupan la sección transversal de un disco disminuye al aumentar el número de cadenas periféricas, pero no varía con la generación. (**figura 4.2.14**).

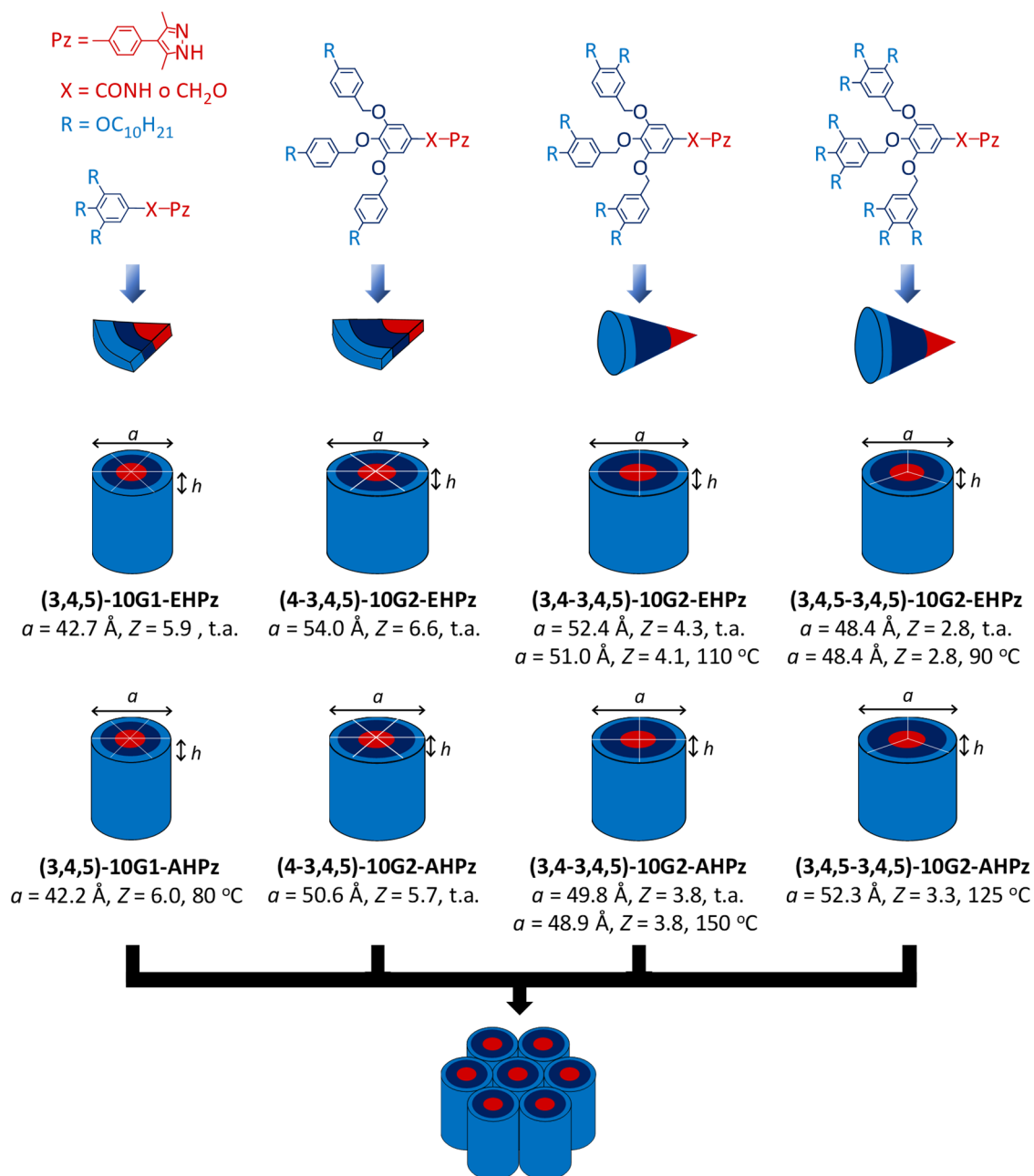


Figura 4.2.14. Representación esquemática del modelo propuesto para las mesofases columnares hexagonales indicando el número de moléculas existente en un estrato columnar de espesor $h = 4.6 \text{ \AA}$ (Rojo: punto focal, azul oscuro: zona de ramificación, y azul claro: cadenas alcoxi periféricas).

Los valores de Z estimados a partir de los difractogramas realizados por encima de temperatura ambiente en la mesofase apenas se modifican, lo que sugiere que el número de dendrones en el agregado discoide no cambia significativamente con la temperatura.

Teniendo en cuenta toda la información anterior, se puede proponer un modelo de organización en la mesofase columnar en la que los dendrones de tipo pirazol forman agregados a través de enlace de hidrógeno que involucran, en promedio, 6, 4 o 3 moléculas, dependiendo del número de cadenas en la periferia, para rellenar la sección transversal de la columna. La formación de la columna puede explicarse teniendo en cuenta la forma de cuña o cono de la molécula y considerando que las moléculas interactúan a través de sus puntos focales y extienden las unidades dendríticas de forma radial. Así, cada columna contiene una zona central que contiene los anillos de pirazol y grupos amida o éter interactuando por enlace de hidrógeno, y rodeados por las unidades dendríticas con sus cadenas periféricas extendidas de forma radial (**figura 4.2.14**).

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 $Z = 6, 4$ o 3 represente el hecho de que son necesarias seis, cuatro o tres moléculas para rellenar la sección transversal de la columna y no tienen por qué estar necesariamente en el mismo plano. Se puede decir que están próximas a un mismo plano, pero son suficientemente flexibles para extenderse por encima y por debajo del plano. De hecho, cada columna consiste en un cilindro supramolecular con una longitud indefinida en el que se organizan las moléculas interactuando por enlace de hidrógeno.

En la bibliografía de dendrímeros cristales líquidos de tipo poli(bencil éter) se observa que el número de cadenas alcoxicas en la periferia del dendrón y la naturaleza del punto focal es el principal elemento estructural que determina el tipo de mesofase mostrada por el material (**figura 4.2.15**). Para la segunda generación, en el caso de los dendrones con menor número de cadenas en la periferia es interesante observar que la fase columnar hexagonal se mantiene al variar el punto focal del dendrón (ácido, alcohol y B15C5). El número de moléculas necesarias para rellenar la sección transversal varía desde 4 a 7 moléculas, las cuales interactúan a través de sus puntos focales y extienden las unidades dendríticas de forma radial. En cambio, al aumentar el número de cadenas en la periferia, se observa una mayor tendencia a autoensamblarse en fases cúbicas.

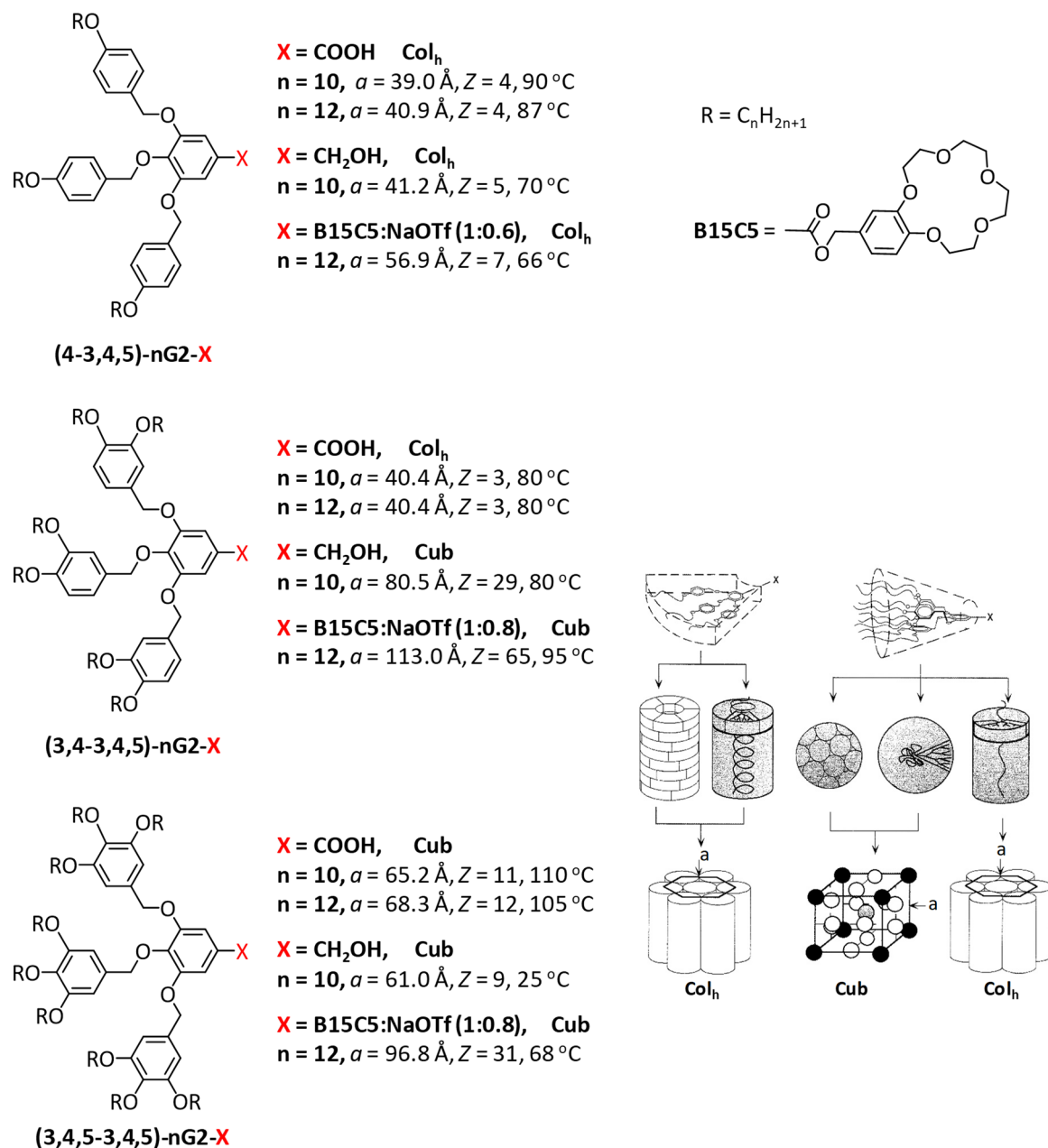


Figura 4.2.15. Estructura de los dendrones precursores y diferentes puntos focales, y resumen del análisis estructural de los dendrones por DRX (a = parámetros de red, Z = número de moléculas por disco o micela en las fases columnares o cúbicas).^{2, 15-17}

A diferencia de estos estudios de la bibliografía, en el caso de los dendrones de tipo pirazol el autoensamblaje es menos sensible a estos factores, ya que el tipo fase cristal líquido es siempre columnar, y no varía con la generación, la estructura del punto focal (serie amida o éter) o la conformación de la estructura dendrítica al variar el número de cadenas terminales.

Los parámetros de red de las fases hexagonales se mantienen bastante similares al variar el número de cadenas en la misma generación, observándose valores de a en torno a 42 Å para los dendrones de primera generación, y entre 50-54 Å para los de segunda generación (**figura 4.2.16**). Al aumentar la generación del dendrón manteniendo el número de cadenas periféricas constante en ambas series el aumento del parámetro a se debe al aumento de la longitud de la molécula.

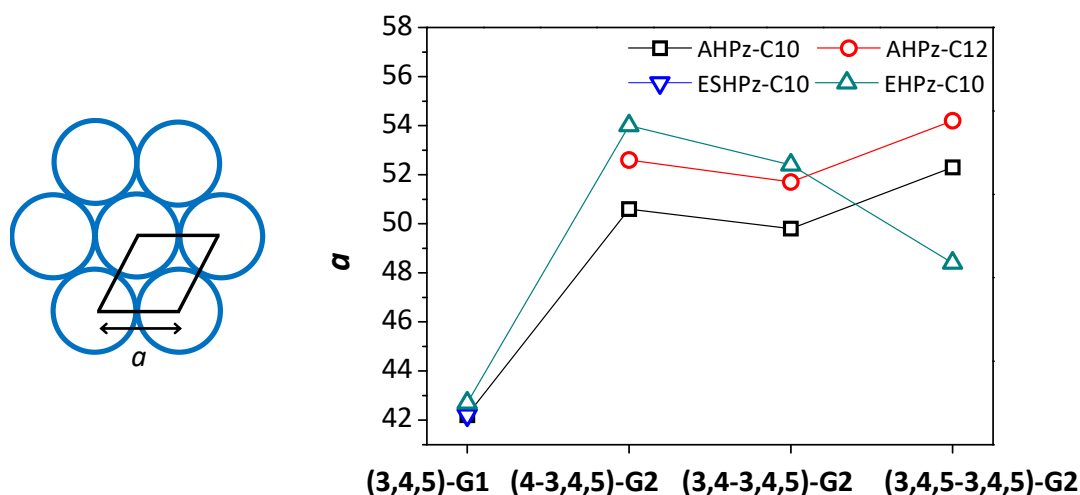


Figura 4.2.16. Representación gráfica de la variación de los parámetros a de la celdilla para las fases columnares hexagonales de los dendrones de tipo pirazol.

Únicamente en la serie éter el parámetro a de la celdilla, relacionado con la distancia entre columnas, disminuye al aumentar el número de cadenas en la periferia del dendrón (**figura 4.2.16**). Esto indica, muy probablemente, que o bien las cadenas alquílicas de moléculas vecinas se encuentran interdigitadas o que la necesidad de rellenar todo el espacio entre las columnas disponga las cadenas alquílicas terminales en un estado de orden conformacional tal que la distancia entre los centros de las columnas adyacentes se ve drásticamente reducida.

Los parámetros a de la serie éter, a temperatura ambiente, son entre un 5 - 7 % mayores que los de la serie amida. Esto puede explicarse debido a que el grupo amida permite una mayor interdigitación entre los dendrones en la parte central de la columna al poder establecer interacciones por enlace de hidrógeno entre pirazol y amida, favoreciendo así un autoensamblaje más compacto que en la serie éter.²

4.2.2. Metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I)

4.2.2.1. Propiedades térmicas y comportamiento cristal líquido

Todos los metalodendrimeros preparados son cristales líquidos. Las propiedades térmicas de todos ellos se recogen en dos tablas según sea la serie amida o éter (**tablas 4.2.5 y 4.2.6**).

Al MOP los metalodendrimeros de primera generación y los de segunda generación con sustitución **(4-3,4,5)** exhiben una textura birrefringente tipo cónico-focal característica de una mesofase columnar (**figuras 4.2.17a-b**). En cambio, las texturas observadas al MOP no permiten asignar inequívocamente el tipo de mesofase que exhiben los metalodendrimeros con sustitución **(3,4-3,4,5)** y **(3,4,5-3,4,5)** ya que apenas muestran birrefringencia (**figuras 4.2.17c-d**).

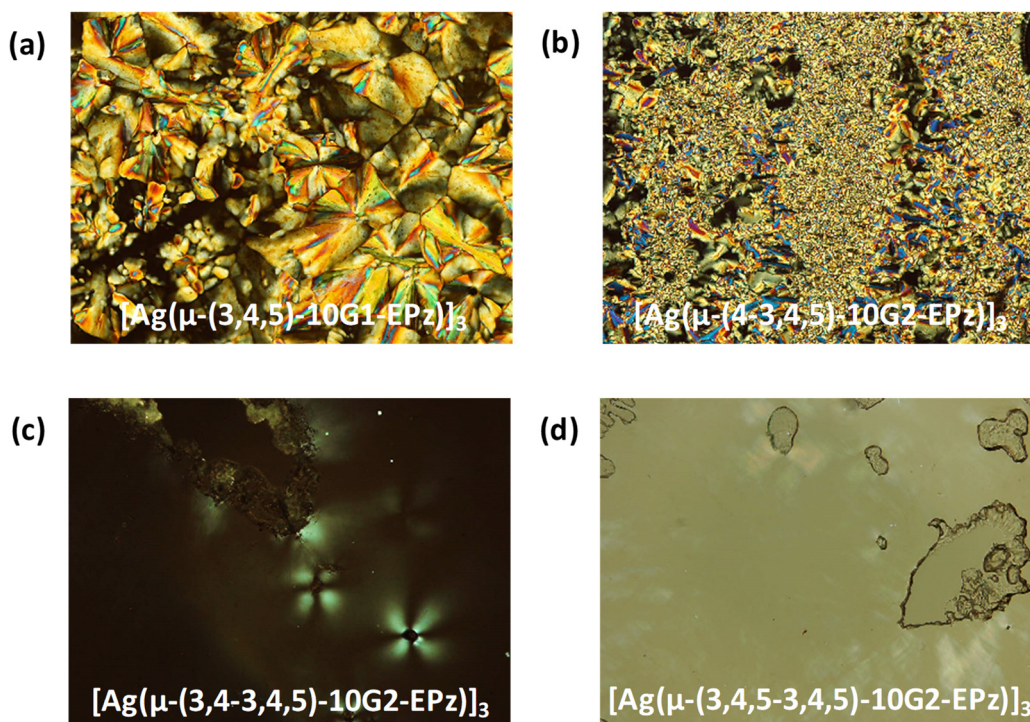


Figura 4.2.17. Microfotografías registradas en el MOP durante el proceso de enfriamiento: **(a)** Fase Col_h a 156 °C, **(b)** Fase Col_h a 151 °C, **(c)** Fase Col_h a 100 °C, y **(d)** Fase Cub a 90 °C.

Resultados y discusión

Tabla 4.2.5. Temperaturas y entalpías de transición de los metalodendrimeros de la serie amida.

Compuesto	Transiciones de fase ^a		T _{5%} ^b (°C)
	T °C, (ΔH , kJ·mol ⁻¹)		
[Au(μ-(3,4,5)-10G1-APz)]₃¹⁸	Col _h 194 ^c	Col _{h+desc} 260 ^c I	285
[Au(μ-(4-3,4,5)-10G2-APz)]₃	Col _h 183 ^c	Col _{h+desc} 250 ^c I	262
[Au(μ-(4-3,4,5)-12G2-APz)]₃	Col _h 190 ^c	Col _{h+desc} 265 ^c I	275
[Au(μ-(3,4-3,4,5)-10G2-APz)]₃	C 55 (15.2)	Col _h 153 ^c Col _{h+desc} 220 ^c I	276
[Au(μ-(3,4-3,4,5)-12G2-APz)]₃	C 57 (113.0)	Col _h 167 ^c Col _{h+desc} 226 I	285
[Au(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃	C 58 (112.2) C' 105 (23.6)	Cub 183 ^c Cub _{desc} 234 ^c I	301
[Au(μ-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)]₃	C 103 (87.9)	Cub 180 ^c Cub _{desc} 200 ^c I	300
[Ag(μ-(3,4,5)-10G1-APz)]₃¹⁸	Col _r 180 ^c	Col _{r+desc} 216 ^c Col _{h+desc} 278 ^c I	350
[Ag(μ-(4-3,4,5)-10G2-APz)]₃	Col _h 183 ^c	Col _{h+desc} 266 ^c I	259
[Ag(μ-(4-3,4,5)-12G2-APz)]₃	Col _h 177 ^c	Col _{h+desc} 275 ^c I	266
[Ag(μ-(3,4-3,4,5)-10G2-APz)]₃	C 113 (103.2)	Col _h 178 ^c Col _{h+desc} 280 ^c I	302
[Ag(μ-(3,4-3,4,5)-12G2-APz)]₃	C 113 (112.4)	Col _h 163 ^c Col _{h+desc} 265 ^c I	298
[Ag(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃	C 77 (14.1) C' 113 (82.2)	Cub 200 ^c Cub _{desc} 225 ^c I	308
[Ag(μ-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)]₃	C 105 (55.6)	Cub 171 ^c Cub _{desc} 265 ^c I	309
[Cu(μ-(3,4,5)-10G1-APz)]₃	Col _h 175 ^c	Col _{h+desc} 245 ^c I	281
[Cu(μ-(4-3,4,5)-10G2-APz)]₃	Col _h 147 ^c	Col _{h+desc} 240 ^c I	256
[Cu(μ-(4-3,4,5)-12G2-APz)]₃	Col _h 159 ^c	Col _{h+desc} 250 ^c I	268
[Cu(μ-(3,4-3,4,5)-10G2-APz)]₃	C 114 (104.7)	Cub 167 ^c Cub _{desc} 260 ^c I	272
[Cu(μ-(3,4-3,4,5)-12G2-APz)]₃	C 101 (104.4)	Cub 169 ^c Cub _{desc} 265 ^c I	291
[Cu(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃	C 114 (96.5)	Cub 166 ^c Cub _{desc} 220 ^c I	308
[Cu(μ-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)]₃	C 106 (85.0)	Cub 180 ^c Cub _{desc} 195 ^c I	302

^a Datos de DSC de los ciclos de primer calentamiento (1^{er}cal) a 10 °C·min⁻¹, temperaturas en el máximo del pico. ^b Temperatura de descomposición térmica con pérdida de masa de 5%. ^c Transición observada únicamente al MOP. ^d Temperatura en el máximo del pico.

Tabla 4.2.6. Temperaturas y entalpías de transición de los metalodendrimeros de la serie éter.

Compuesto	Transiciones de fase ^a	T _{5%} ^b (°C)
	T °C, (ΔH , kJ·mol ⁻¹)	
[Au(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 69 (30.0) Col _h 131 (7.6) I+desc 1 ^{er} enfr) I 121 (4.5) Col _h 32 Col _{h(g)} 2 ^o cal) Col _{h(g)} 44 Col _h 125 (4.0) I	310
[Au(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) Col _h 156 (5.0) I 1 ^{er} enfr) I 149 (13.3) Col _h 2 ^o cal) Col _h 155 (6.9) I	275
[Au(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 57 (414.9) ^d Cub 120 Cub _{desc} 163 (5.2) I 1 ^{er} enfr) I 158 (3.9) Cub 2 ^o cal) Cub 162 (5.2) I	272
[Au(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 50 (159.0) ^d Cub 87 (21.8) I 1 ^{er} enfr) I 90 ^c Cub 2 ^o cal) Cub 92 ^c I	288
[Ag(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C+Col _h 46 (2.3) Col _h 156 (6.2) I+desc 1 ^{er} enfr) I 145 (3.3) Col _h 21 (3.3) C+Col _h 2 ^o cal) C+Col _h 32 Col _h 152 (2.3) I	345
[Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) Col _h 160 (7.5) I+desc 1 ^{er} enfr) I 139 (3.2) Col _h 2 ^o cal) Col _h 148 (8.5) I	250
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 96 (142.3) Cub 161 (6.4) I+desc 1 ^{er} enfr) I 153 (4.9) Cub 2 ^o cal) Cub 157 (3.9) I	283
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 89 (101.9) Cub 111 ^c I 1 ^{er} enfr) I 103 (1.3) Cub 2 ^o cal) Cub 115 (3.8) I	296
[Cu(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 76 (31.1) I 1 ^{er} enfr) I 53 (1.7) Col _h 2 ^o cal) Col _h 66 (1.7) I	230
[Cu(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) Col _h 132 (7.5) I 1 ^{er} enfr) I 122 (9.8) Col _h 2 ^o cal) Col _h 129 (5.8) I	250
[Cu(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 92 (86.7) Cub 142 I+desc 1 ^{er} enfr) I 128 ^c Cub 2 ^o cal) Cub 115 ^c I	284
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	1 ^{er} cal) C 45 (23.6) C' 93 (100.0) Cub 100 ^c I 1 ^{er} enfr) I 98 ^c Cub 2 ^o cal) Cub 101 ^c I	296

^a Datos de DSC de los ciclos de primer calentamiento (1^{er}cal), primer enfriamiento (1^{er}enfr) y segundo calentamiento (2^ocal) a 10 °C·min⁻¹, temperaturas en el máximo del pico. ^b Temperatura de descomposición térmica con pérdida de masa de 5%. ^c Transición observada únicamente al MOP.

El análisis termogravimétrico muestra que las temperaturas que corresponden a la pérdida de un 5 % de la masa inicial ($T_{5\%}$) son mayores de 250 °C y superiores a las temperaturas de transición a líquido isotrópico, lo que significa que a estas temperaturas elevadas en ningún caso se produce descomposición con pérdida de volátiles.

A continuación, se exponen los resultados obtenidos mediante el estudio combinado de MOP, DSC y DRX para los metalodendrimeros en función de la generación (primera o segunda) y el número de cadenas alcoxi en la periferia por dendrón (tres, seis o nueve), o el tipo de metal. Los termogramas de DSC correspondientes a los metalodendrimeros de primera generación y los de segunda generación que contienen cadenas dodeciloxi se recogen en el **apartado 7.4** de anexos (**figuras 7.4.1-7.4.2**).

La caracterización de las propiedades cristal líquido se hizo principalmente por MOP. Los metalodendrimeros de la serie amida tienen temperaturas de transición a líquido isotrópico muy altas, y anteriormente a ese paso a líquido isotrópico se observa descomposición parcial de los materiales sin pérdida de volátiles. Por ello, en la **tabla 4.2.5** se dan únicamente los datos del primer calentamiento para esta serie y los termogramas de DSC se realizaron hasta una temperatura por debajo del proceso de descomposición observado al MOP. En cambio, en los metalodendrimeros de la serie éter, las temperaturas de transición a líquido isotrópico no son tan altas y los sucesivos ciclos de DSC son reproducibles en la mayoría de los casos.

Los metalodendrimeros de primera generación de la serie amida, **[M(μ -(3,4,5)-10G1-APz)]₃**, son cristales líquidos columnares a temperatura ambiente, en concreto los metalodendrimeros de oro y cobre muestran una fase columnar hexagonal y el de plata muestra dos fases cristal líquido, una fase Col_r a temperatura ambiente y una fase Col_h a alta temperatura (**figura 7.4.1** en anexos). Los análogos de la serie éter, **[M(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)]₃** presentan temperaturas de paso a líquido isotrópico más bajas y dan lugar a mesofases columnares hexagonales estables a temperatura ambiente (**figuras 7.4.1** en anexos).

Los metalodendrimeros de segunda generación con sustitución (**4-3,4,5**) y cadenas deciloxi son cristales líquidos columnares en un intervalo muy amplio de temperaturas desde temperatura ambiente (**figura 4.2.18**).

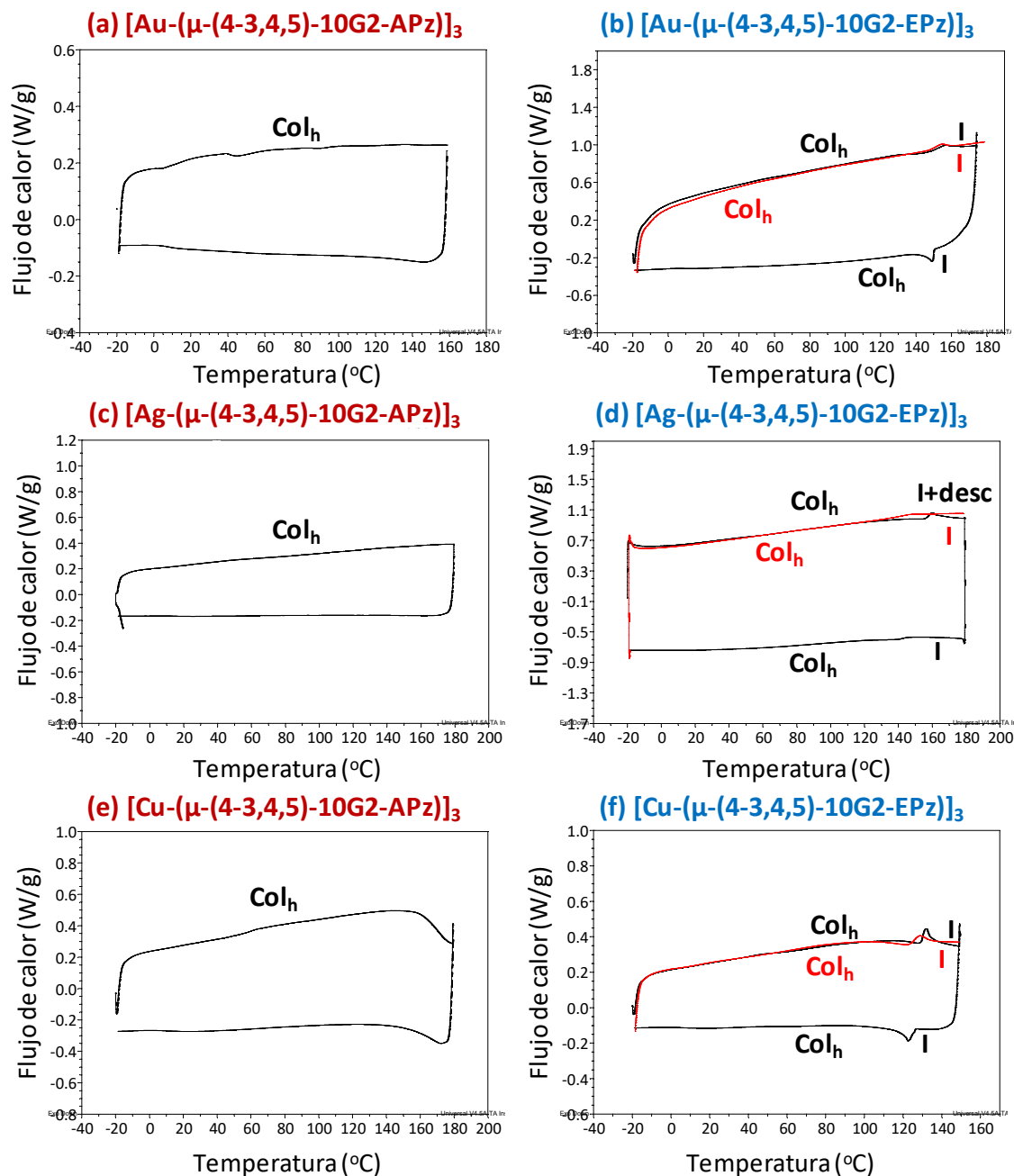


Figura 4.2.18. Termogramas de DSC: primer calentamiento y enfriamiento (*negro*) y segundo calentamiento (*rojo*) a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Por el contrario, los metalodendrímeros con sustitución **(3,4-3,4,5)** y cadenas deciloxi tienen diferente comportamiento. La mayoría son sólidos cristalinos que funden a una fase cúbica excepto los metalodendrímeros de oro y plata de la serie amida que presentan una fase columnar hexagonal. En el proceso de enfriamiento las mesofases son estables a temperatura ambiente, excepto para el metalodendrímero de plata de la serie amida, $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-APz})_3]$ que cristaliza de forma parcial al enfriar a temperatura ambiente (figura 4.2.19).

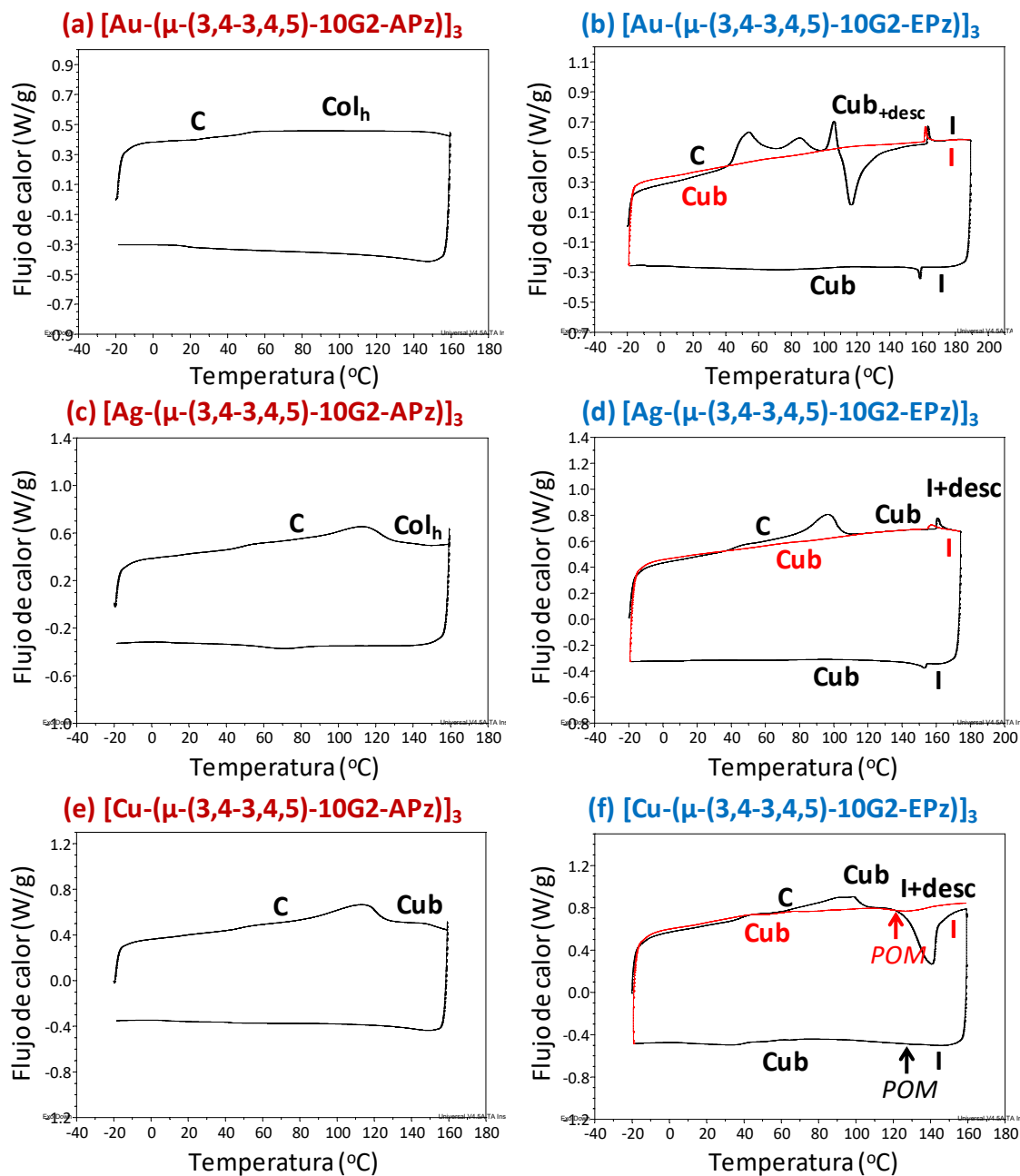


Figura 4.2.19. Termogramas de DSC: primer calentamiento y enfriamiento (*negro*) y segundo calentamiento (*rojo*) a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los metalodendrimeros con sustitución $(3,4,5\text{-}3,4,5)$ y cadenas deciloxi son sólidos cristalinos que funden a una fase cúbica la cual es estable el proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente, excepto para el metalodendrímtero de plata de la serie amida, $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-APz})_3]$, que durante el proceso de enfriamiento cristaliza parcialmente (figura 4.2.20).

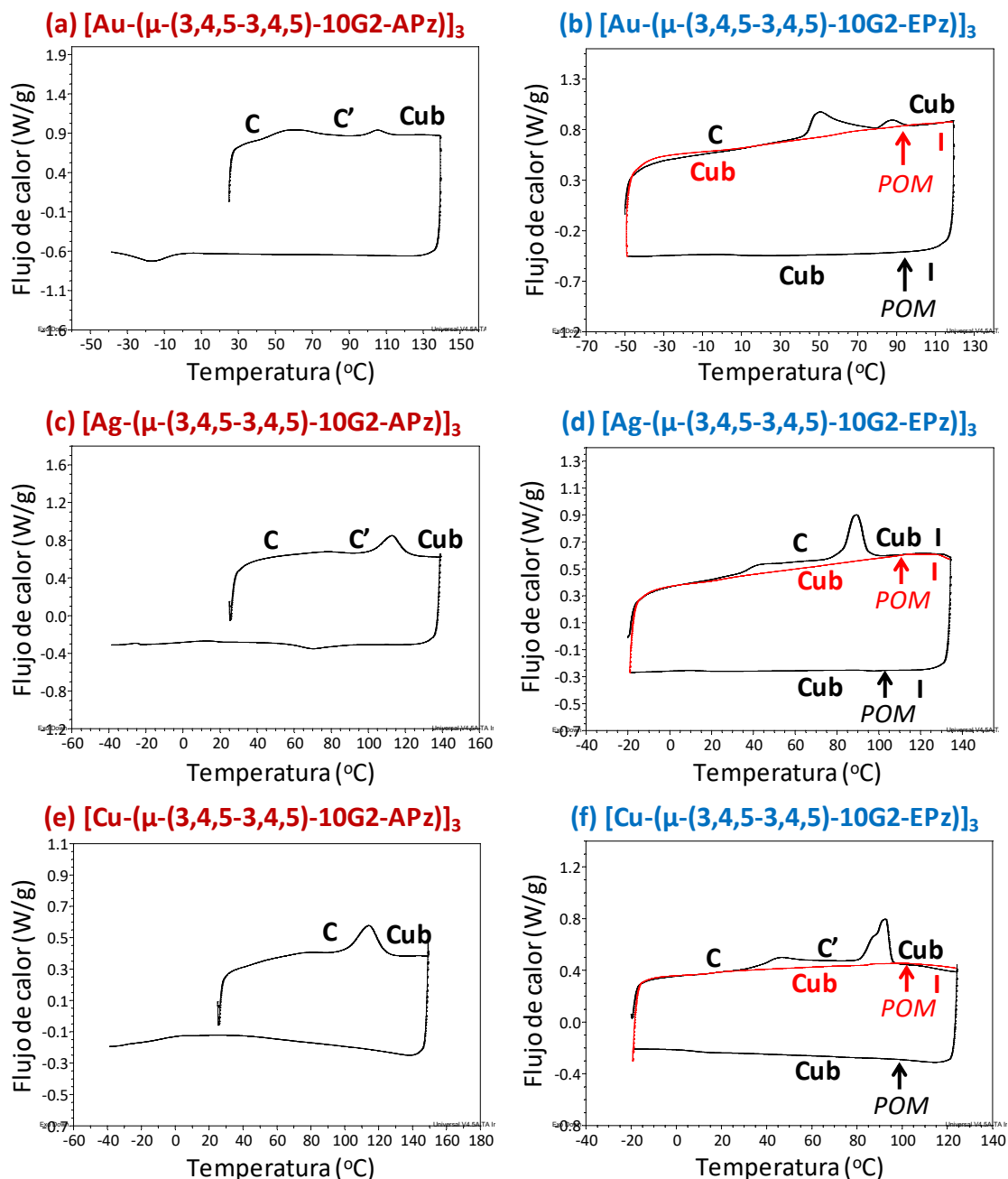


Figura 4.2.20. Termogramas de DSC: primer calentamiento y enfriamiento (*negro*) y segundo calentamiento (*rojo*) a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la **figura 4.2.21** se comparan las propiedades cristal líquido de los metalodendrímeros con sustitución (4-3,4,5) con sus respectivos pirazoles precursores. Se observa que los intervalos de mesofase son mayores para los metalodendrímeros que para los dendrones de tipo pirazol precursores, lo cual se atribuye a la estequiometría trinuclear de los metalodendrímeros. Además, en los metalodendrímeros de la serie amida el intervalo de estabilidad de la mesofase es

muy amplio, llegando a temperaturas muy altas, por lo que se puede observar una descomposición parcial de los compuestos en la mesofase antes de pasar al líquido isotrópico.

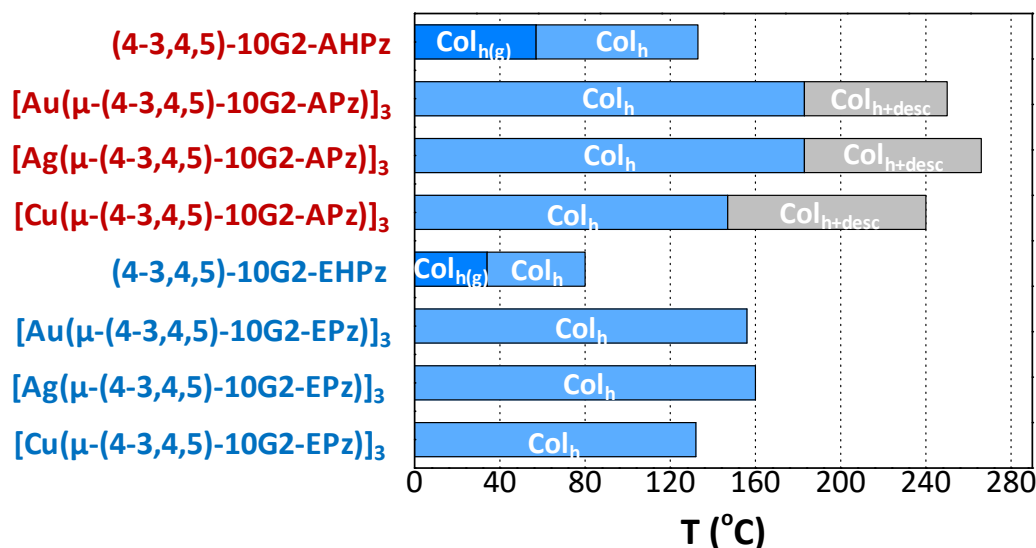


Figura 4.2.21. Representación gráfica de las fases mostradas por los dendrones y los metalodendrimeros de segunda generación con menor número de cadenas deciloxi en la periferia durante el primer calentamiento.

En la **figura 4.2.22** se compara el comportamiento cristal líquido durante el segundo calentamiento de los metalodendrimeros de la serie éter de segunda generación. En los metalodendrimeros con sustitución **(4-3,4,5)** se observan fases columnares hexagonales y los metalodendrimeros con sustitución **(3,4-3,4,5)** y **(3,4,5-3,4,5)** aparecen fases cúbicas, y todas estas fases cristal líquido son estables a temperatura ambiente, lo que es muy interesante de cara a una posible aplicación en dispositivos. Los metalodendrimeros con sustitución **(4-3,4,5)** y **(3,4-3,4,5)** son los que presentan intervalos de mesofase más amplios.

Por otro lado, al aumentar la longitud de las cadenas alquílicas en los metalodendrimeros de la serie amida de diez a doce átomos de carbono se observa que el comportamiento térmico es similar al de los análogos con cadenas deciloxi en la periferia (**figuras 7.4.2-7.4.3** en anexos).

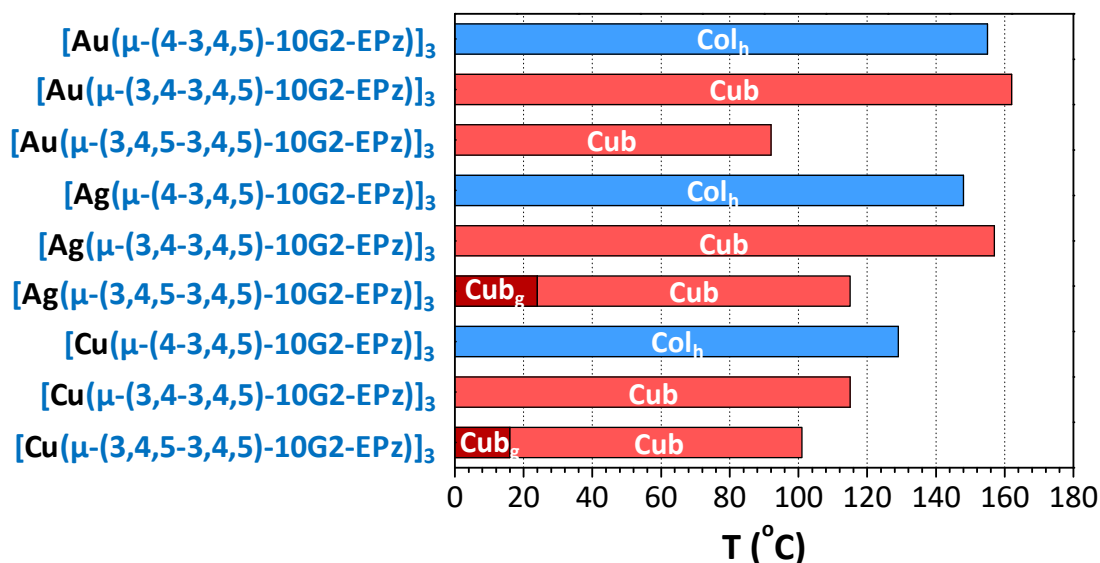


Figura 4.2.22. Representación gráfica de las fases mostradas para los metalodendrímeros de la serie éter durante el segundo calentamiento.

El estudio de los parámetros estructurales de las mesofases de los metalodendrímeros se llevó a cabo por DRX a temperatura ambiente con muestras enfriadas desde el líquido isotrópico o desde una temperatura inferior al proceso de descomposición observado al MOP.

En todos los difractogramas, se observa un halo difuso en la región de altos ángulos que corresponde a correlaciones de corto alcance que presenta un espaciado promedio de 4.6 Å, que es la distancia de van der Waals entre las cadenas alquílicas terminales desordenadas conformacionalmente, confirmando la fase cristal líquido. Los difractogramas obtenidos se muestran en las **figuras 4.2.23-4.2.26** y su indexación en las **tablas 7.5.1-7.3.5** de los anexos.

Los difractogramas de las mesofases columnares de los metalodendrímeros de primera generación presentan varias reflexiones en la zona de bajo ángulo características de una mesofase columnar hexagonal (**figura 4.2.23**), excepto el difractograma del compuesto de cobre de la serie éter, $[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5)\text{-}10\text{G}1\text{-EPz})_3]$, en el que se observa una única reflexión en la zona de bajo ángulo (**figura 4.2.23f**). En ausencia de otras reflexiones en la zona de bajo ángulo, es difícil asignar inequívocamente el tipo de mesofase basándose únicamente en los datos de DRX. Sin embargo, de acuerdo con la textura observada en el MOP y que la reflexión principal de los tres metalodendrímeros de oro, plata y cobre es similar ($d_{10} = 38.2, 38.5$ y 38.2 Å, respectivamente), se puede asignar la reflexión a bajo ángulo a la

Resultados y discusión

reflexión (1 0) de una fase columnar hexagonal. Con estos espaciados se calcula el parámetro a de la red hexagonal que son similares independientemente del metal, en torno a 42 Å para la serie amida y 44 Å para la serie éter.

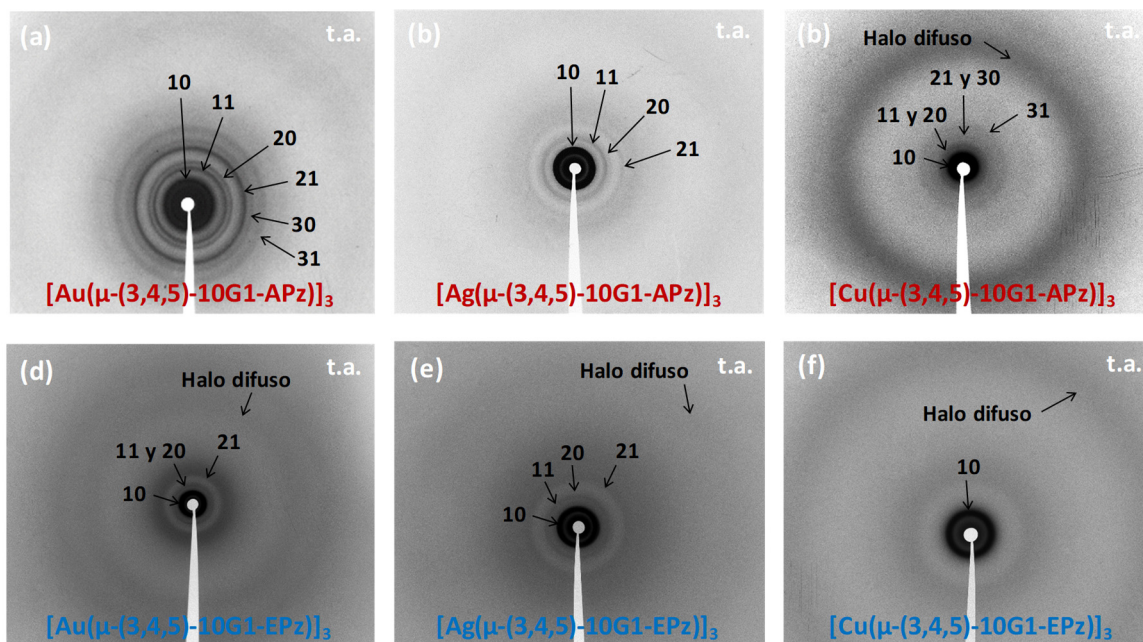


Figura 4.2.23. Difractogramas de rayos X de los metalodendrimeros de primera generación.

En el caso de los metalodendrimeros de segunda generación con sustitución **(4-3,4,5)** y cadenas deciloxi se obtuvieron a difractogramas con varias reflexiones en la zona de bajo ángulo características de mesofases columnares hexagonales (**figura 4.2.24**). Independientemente del metal, los parámetros a calculados para las fases columnares de los compuestos son similares, 50 Å en la serie amida y 52-53 Å en la serie éter.

Además, destacar que, en la zona de alto ángulo, los difractogramas de todos los metalodendrimeros de segunda generación con sustitución **(4-3,4,5)** se observa una reflexión adicional débil y difusa a 3.5 Å que corresponde a un cierto orden intracolumnar de corto alcance que indica una distancia periódica de apilamiento a lo largo de las columnas.

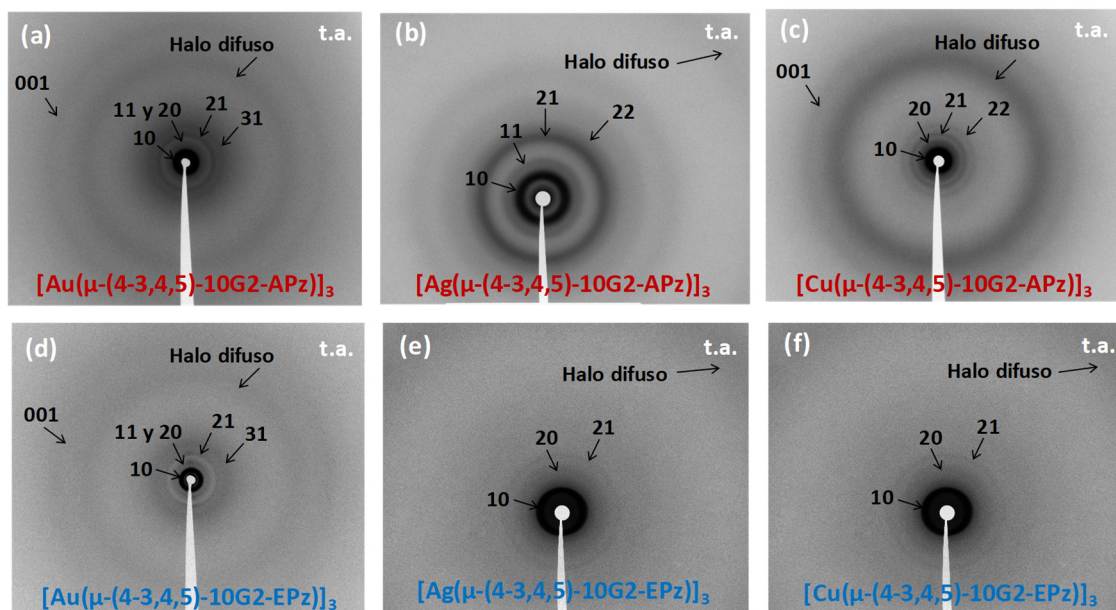


Figura 4.2.24. Difractogramas de rayos X de los metalodendrímeros con sustitución (4-3,4,5).

Los metalodendrímeros de oro y plata de la serie amida con sustitución (3,4-3,4,5) dan lugar a difractogramas con varias reflexiones a bajos ángulos características de fases columnares hexagonales (figura 4.2.25). Con estas reflexiones se obtienen valores de parámetro a calculados de 52-54 Å. En los difractogramas de estos compuestos en la zona de alto ángulo no se observan reflexiones adicionales correspondientes al orden intracolumnar.

Los difractogramas obtenidos para $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ y los metalodendrímeros de la serie éter con la misma sustitución muestran varias reflexiones en la zona de bajo ángulo las cuales no guardan relación con una red hexagonal. Las reflexiones guardan una relación recíproca $\sqrt{5}:V10:V16:V34$, que se pueden asignar a los espaciados d_{210} , d_{310} , d_{400} y d_{530} de una fase cúbica (figuras 4.2.25). Con estos datos se puede calcular un parámetro a para las mesofases cúbicas igual a 92.6 Å en la serie amida y en torno a 99 Å en la serie éter: El valor es similar para los complejos de oro, plata o cobre (en el apartado 7.3.2 de anexos se recoge la información de cómo se calcula el parámetro a de una fase cúbica).

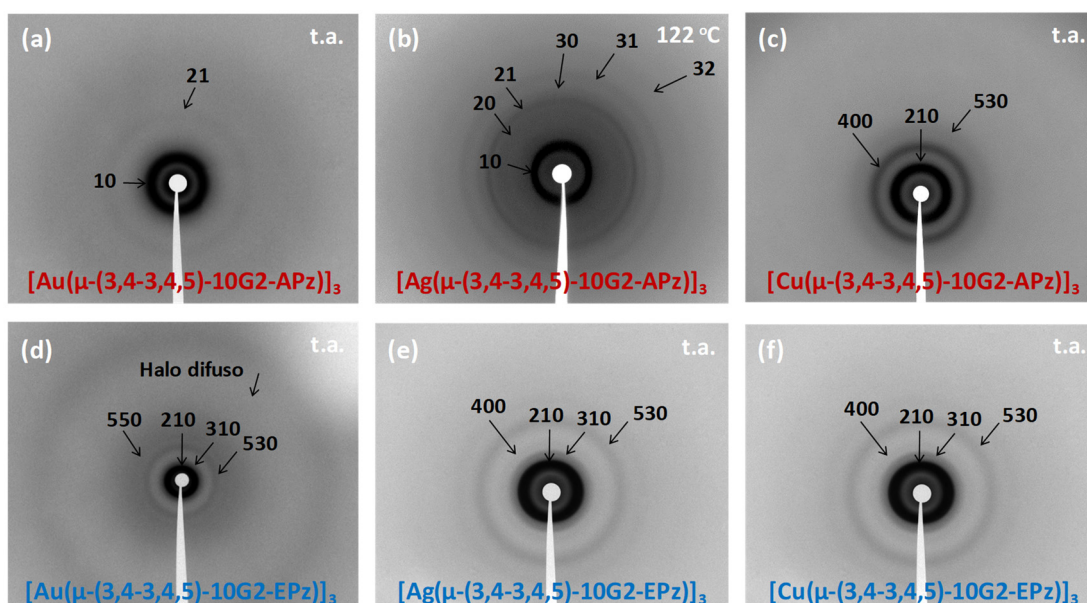


Figura 4.2.25. Difractogramas de rayos X de los metalodendrimeros con sustitución (3,4-3,4,5).

Los metalodendrimeros de ambas series con sustitución (3,4,5-3,4,5) y cadenas deciloxi dan lugar a difractogramas con varias reflexiones en la zona de bajo ángulo que se indexan según una mesofase cúbica y permiten obtener los parámetros a de 91-93 Å en la serie amida y 92-94 Å en la serie éter, de nuevo no se observan diferencias en función del átomo metálico presente en el complejo figuras 4.2.26).

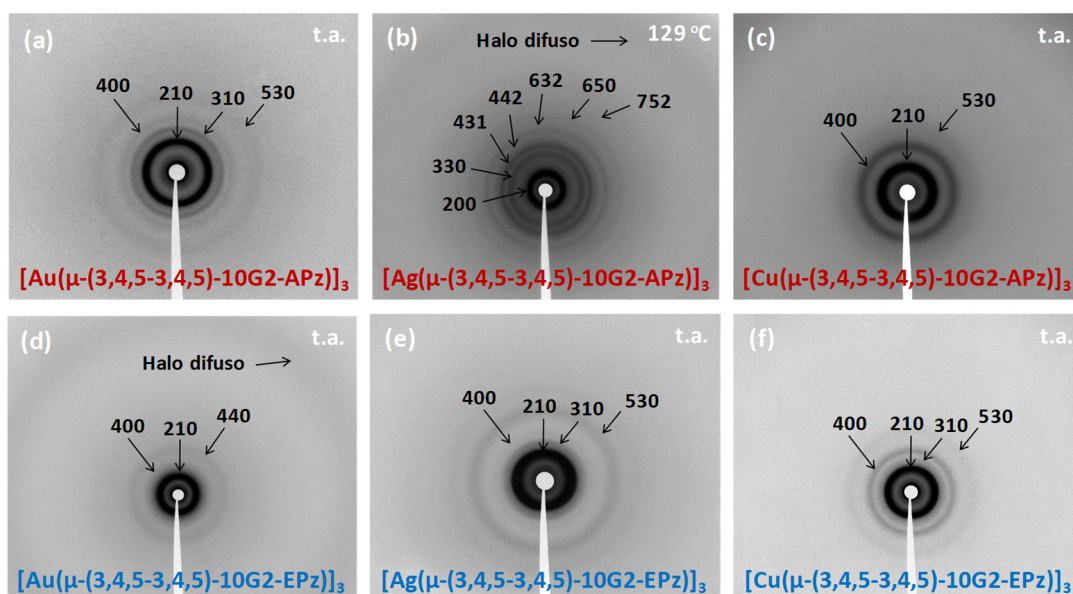


Figura 4.2.26. Difractogramas de rayos X de los metalodendrimeros con sustitución (3,4,5-3,4,5).

Los metalodendrimeros de la serie amida con cadenas dodeciloxi en la periferia y sustitución **(4-3,4,5)** y los de oro y plata con sustitución **(3,4-3,4,5)** presentan difractogramas con varias reflexiones características de fases columnares hexagonales que dan lugar a parámetros de red en torno a 52-54 Å y 56 Å, respectivamente. Al igual que los metalodendrimeros con cadenas deciloxi, los difractogramas del metalodendrimeros **[Cu(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)₃]** y los que tienen sustitución **(3,4,5-3,4,5)** dan lugar a varias reflexiones que se han indexado en una fase cúbica con parámetro a de 102.9 Å y en torno a 94-99 Å, respectivamente. Así, el aumento del parámetro a de los compuestos con cadenas de doce átomos de carbono respecto a los de diez es de aproximadamente 2-4 Å, lo que puede explicarse debido a la mayor longitud de las cadenas alcoxicas (**figura 7.6.1** de anexos).

4.2.2.2. Modelo de organización supramolecular en la fase cristal líquido

Con la información recabada de los estudios de difracción de rayos X se puede proponer un modelo para la organización supramolecular de los metalodendrimeros en las fases columnares y cúbicas.

De forma similar a lo explicado para los dendrones, a través de los parámetros calculados para las fases columnares y utilizando la **ecuación 4.2.1**, es posible estimar el número de moléculas por estrato columnar. En los difractogramas de los metalodendrimeros de primera generación y de segunda generación con sustitución **(4-3,4,5)** se observa la distancia de apilamiento ($h = 3.5$ Å), pero en los compuestos de oro y plata de la serie amida con sustitución **(3,4-3,4,5)** no se observa. Con el fin de hacer un estudio comparativo, para los cálculos de densidad se considera un valor de h igual a 3.5 Å para todas las fases columnares de los metalodendrimeros.

De este modo, en todos los casos se obtienen valores de $Z = 1$ para una $\rho \approx 0.8-0.9$ g·cm⁻³ (en el **apartado 7.3.1** de anexos se recoge la información de cómo llevar a cabo la estimación del número de moléculas), es decir, se necesita una molécula para rellenar la sección transversal de la columna con un espesor igual a h adoptando el modelo de disco para dendrimeros cristales líquidos en el que cada columna contiene una zona central que contiene el núcleo metálico y las

ramificaciones dendríticas con sus cadenas periféricas extendidas de forma radial (figura 4.2.27).

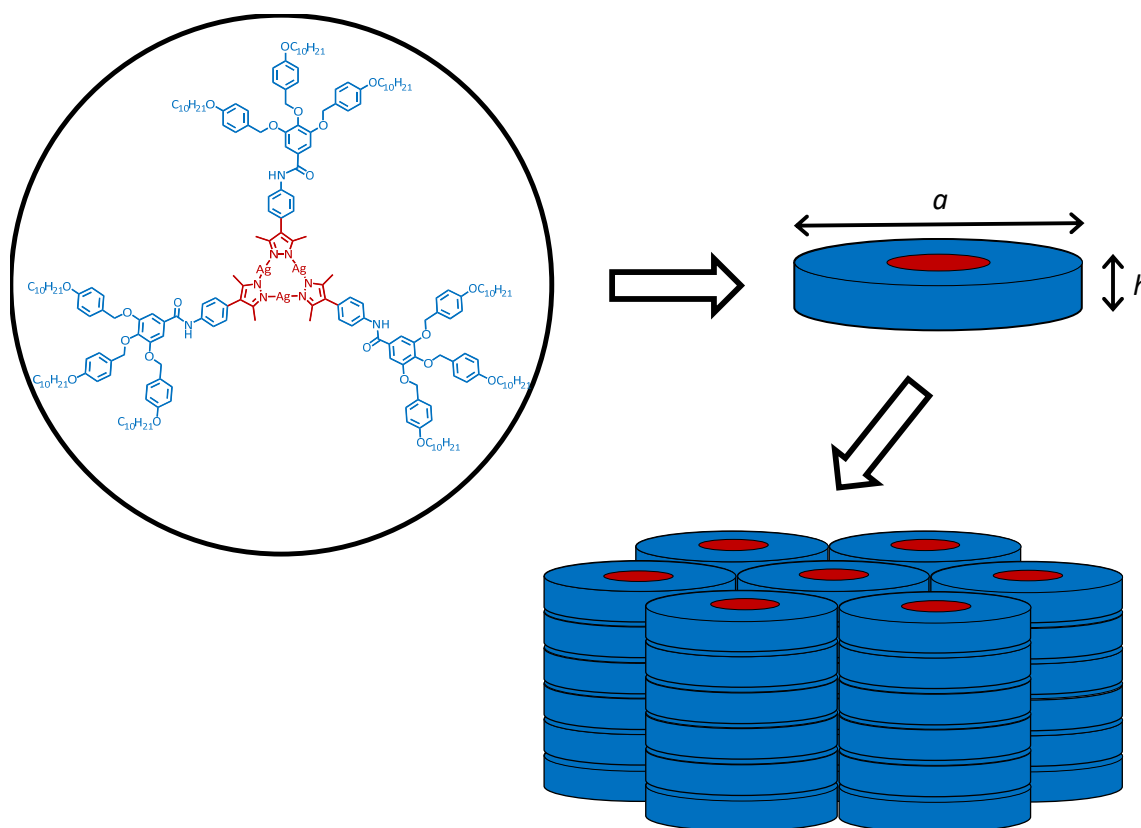


Figura 4.2.27. Representación esquemática del modelo propuesto para las mesofases columnares.

Por otro lado, los difractogramas de las fases cúbicas presentan un limitado número de reflexiones, lo que descarta una asignación inequívoca del grupo espacial de la fase cúbica. Varios grupos espaciales serían en principio compatibles con las reflexiones observadas. Sin embargo, se puede hacer una predicción razonable basándonos en la secuencia de fases descrita en la bibliografía al aumentar la fracción de volumen de las cadenas alquilo (**figura 4.2.28**): lamelar (esmética), bicontinua cúbica (Cub_v), columnar hexagonal (Col_h) y cúbica micelar (Cub_i).¹⁹ Por lo tanto, la fase cúbica probablemente tiene que ser una cúbica micelar, la cual es el resultado de una organización en 3D de objetos esferoidales cerrados. El grupo espacial $Pm3n$ es el que se encuentra con mayor frecuencia en sistemas dendríticos que exhiben fases cúbicas micelares termótropas,^{1, 6, 20-25} la cual contiene ocho micelas por celda unidad. Sin embargo, otro grupo espacial como $Im3m$ podría ser posible, pero en esta última la reflexión (1 1 0) es más

intensa que las reflexiones (2 0 0), (2 1 0) y (2 1 1) y está ausente en los difractogramas obtenidos.²⁶ Con todos estos hechos y lo descrito en la bibliografía para otros sistemas dendríticos con simetría C_3 ,²⁷⁻²⁸ se propone que el grupo espacial para las fases cúbicas sea $Pm3n$ que es una celda cúbica primitiva que contiene un total de ocho micelas por celda unidad situadas en los vértices, caras y en el centro.

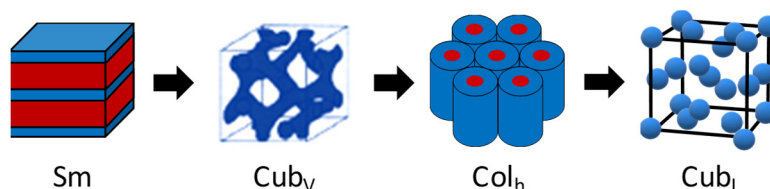


Figura 4.2.28. Evolución de las mesofases observadas en sistemas cristalinos líquidos termotrópicos al aumentar la fracción de volumen de las cadenas alquilo en el sistema autoensamblado.

A través de los cálculos de densidad y los parámetros calculados para las fases cúbicas, se pueden estimar el número de moléculas por micela ($Z' = Z/8$) usando la **ecuación 4.2.2** (en el **apartado 7.3.2** de anexos se recoge la información de cómo llevar a cabo la estimación del número de moléculas).

$$Z = \frac{a^3 \cdot N_A \cdot \rho}{M \cdot 10^{24}} \quad \text{Ecuación 4.2.2}$$

donde Z es el número de moléculas por celda unidad, a constante de la celda cúbica, N_A es el número de Avogadro y M la masa molecular. De esta ecuación se deduce que el número de moléculas que contiene una micela (Z') es en torno a 10-12 para los metalodendrimeros $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-APz})]_3$ y $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-12G2-APz})]_3$. Además, al aumentar el número de cadenas periféricas, el número de moléculas por micela disminuye, en torno a 7-9 moléculas para los $[\text{M}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})]_3$ y $[\text{M}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz})]_3$ ($M = \text{Au, Ag, Cu}$).

El número de moléculas que contiene una micela en los metalodendrimeros de la serie éter es en torno a 12 moléculas para los metalodendrimeros $[\text{M}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-EPz})]_3$. Al igual que en la serie amida, al aumentar el número de cadenas periféricas, el número de moléculas por micela es en torno a 8 moléculas para los metalodendrimeros $[\text{M}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz})]_3$.

Al aumentar el volumen de las cadenas alcoxi periféricas respecto a los anillos aromáticos los agregados que forman estas fases cúbicas están formados por micelas cerradas con un núcleo dendrítico aromático que está rodeado por las cadenas terminales alifáticas, lo que implica la existencia de dos regiones.²⁹ Así, teniendo en cuenta la conformación de los compuestos y la tendencia de apilarse en columnas los homólogos con menor número de cadenas periféricas, se propone que las micelas están formadas por apilamiento de los núcleos metálicos rodeados de las zonas dendríticas con forma de cono y las cadenas terminales (**figura 4.2.29**).

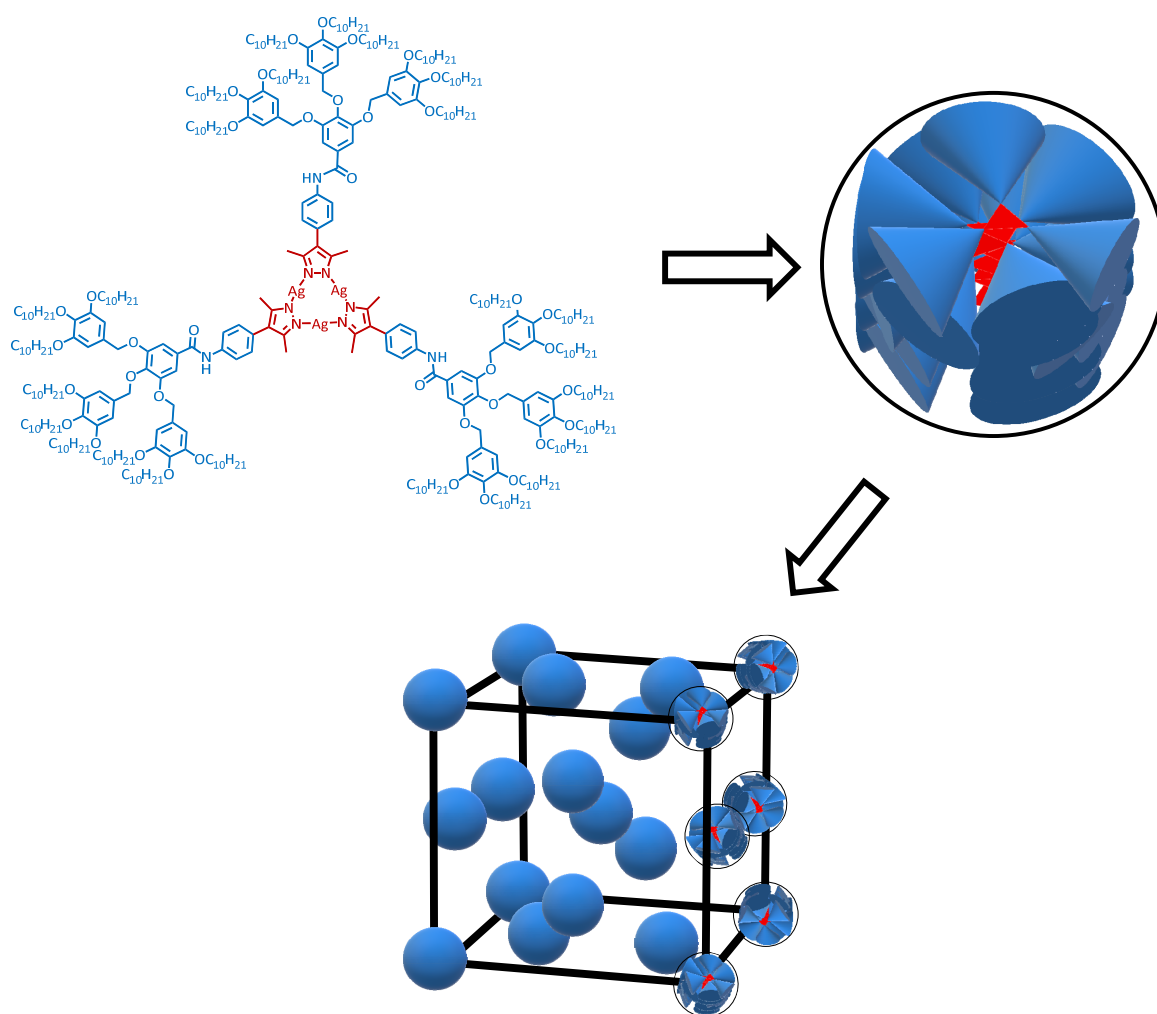


Figura 4.2.29 Representación esquemática del modelo propuesto para las mesofases cúbicas ($Z' = 8$).

En conclusión, las mesofases columnares hexagonales y cúbicas de los metalodendrimeros están compuestas por columnas o micelas, respectivamente, que contienen un núcleo de CTC rodeado por una región externa dendrítica y cadenas alquílicas que rellenan el espacio libre entre las regiones aromáticas. El

halo difuso observado a altos ángulos es característico de las cadenas alquílicas terminales desordenadas conformacionalmente. Además, en las mesofases columnares, se observa una reflexión adicional débil y difusa a altos ángulos, que corresponde a un cierto orden intracolumnar de corto alcance que indica una distancia periódica de apilamiento a lo largo de las columnas de en torno a 3.5 Å.

En la bibliografía hay descritos varios cristales líquidos basados en complejos trinucleares cíclicos de oro(I) y plata(I) con ligandos 3,5-diarilpirazolatos,³⁰⁻³² 3-arilpirazolatos³³ y 4-alkilpirazolatos (figura 4.2.30).³⁴⁻³⁵ que dan lugar a fases columnares independientemente de la sustitución en el anillo de pirazol. En todos los casos se obtienen valores de $Z = 1$. Además, destacar que hasta la fecha únicamente hay propuesto un CTC de cobre(I) con propiedades cristal líquido (apartado 2.2.4.2, figura 2.2.26), y no se han obtenido fases cúbicas con CTCs de oro(I), plata(I) o cobre(I).

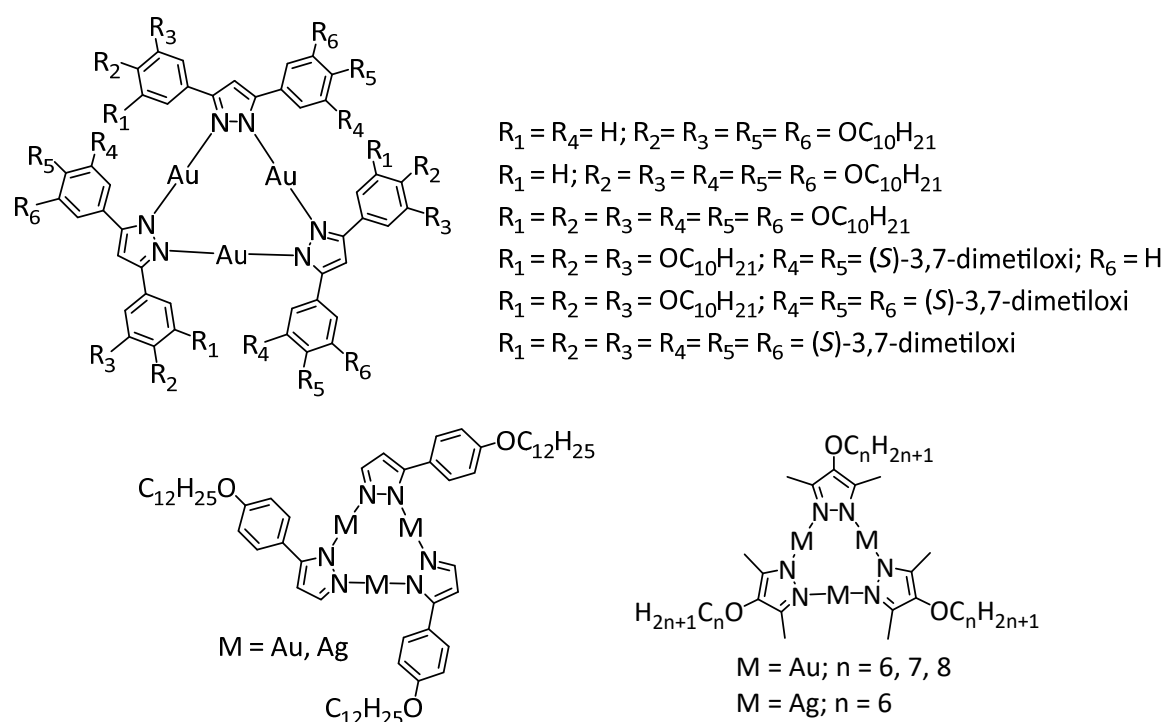


Figura 4.2.30. Cristales líquidos basados en complejos trinucleares cíclicos de oro(I) y plata(I) con ligandos pirazolato.

Por otro lado, los parámetros de red calculados para las fases hexagonales de los metalodendrimeros de primera generación, tanto de la serie amida como éter, son similares al variar el metal. Esto mismo se observa al comparar el parámetro de red obtenido para los metalodendrimeros de segunda generación con nueve cadenas

alcoxi en la periferia (**figura 4.2.31a**). Al igual que en los dendrones precursores, al aumentar la generación del metalodendrimeros, manteniendo el número de cadenas periféricas constante en ambas series, el aumento del parámetro a se debe al aumento de la longitud de la molécula al aumentar la generación.

Además, los parámetros a de la serie éter para los compuestos con nueve cadenas alquílicas periféricas, son entre un 4-6 % mayores que los de la serie amida. Esto puede atribuirse a la presencia del grupo amida que favorece las interacciones por enlace de hidrógeno entre moléculas vecinas y el modelo de autoensamblaje sea más compacto.

Al igual que en las fases columnares, los parámetros de red de las fases cúbicas de los compuestos de la serie éter con dieciocho cadenas alquílicas periféricas (sustitución **(3,4-3,4,5)**) son similares al variar el metal (**figura 4.2.31b**). Lo mismo se observa en los metalodendrimeros de ambas series generación con veintisiete cadenas alcoxi en la periferia (sustitución **(3,4,5-3,4,5)**).

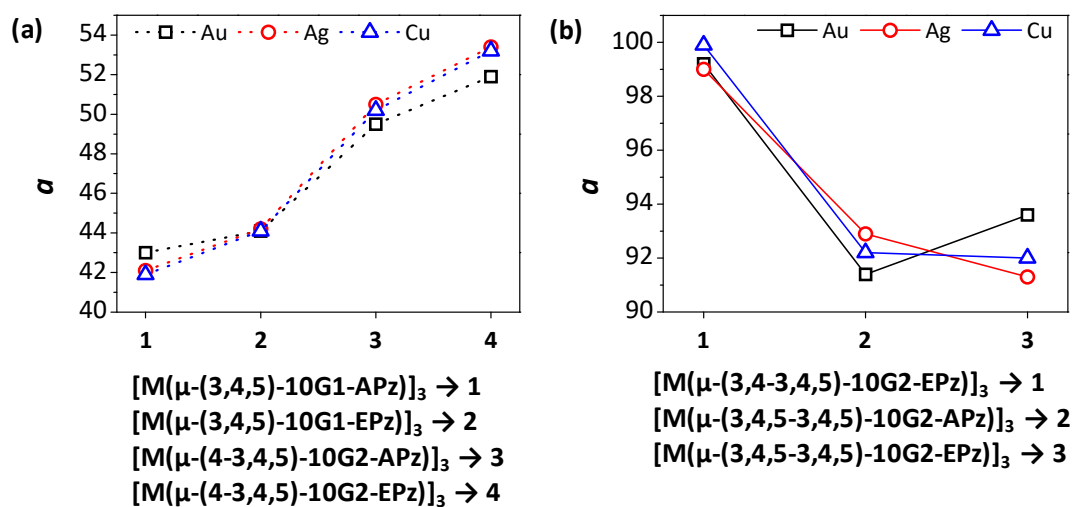


Figura 4.2.31. Representación gráfica de la variación de los parámetros a de la celdilla para los metalodendrimeros.

Resumiendo el comportamiento cristal líquido de los dendrones y metalodendrimeros, todos los dendrones de tipo pirazol sintetizados presentan fases columnares hexagonales en las que las moléculas se autoorganizan en cilindros supramoleculares con los puntos focales en el centro y las ramas dendríticas distribuidas de forma radial con las cadenas alifáticas en la periferia.

Todos los metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I) muestran comportamiento cristal líquido, con intervalos de mesofase mayores que los mostrados para los dendrones de tipo pirazol precursores, manteniendo las fases a temperatura ambiente.

Los metalodendrimeros de la serie amida con menor número de cadenas (tres cadenas alifáticas por dendrón) dan lugar a mesofases columnares hexagonales con cierto grado de orden intracolumnar. Además, los metalodendrimeros de oro y plata de la serie amida con sustitución **(3,4-3,4,5)** también dan lugar a fases columnares.

En cambio, los metalodendrimeros con sustitución **(3,4-3,4,5)** de la serie éter y los compuestos con mayor número de cadenas alifáticas periféricas de ambas series (sustitución **(3,4,5-3,4,5)**), al aumentar el volumen de las cadenas alifáticas periféricas respecto a los anillos aromáticos, dan lugar a mesofase cúbicas micelares (**figura 4.2.32**).

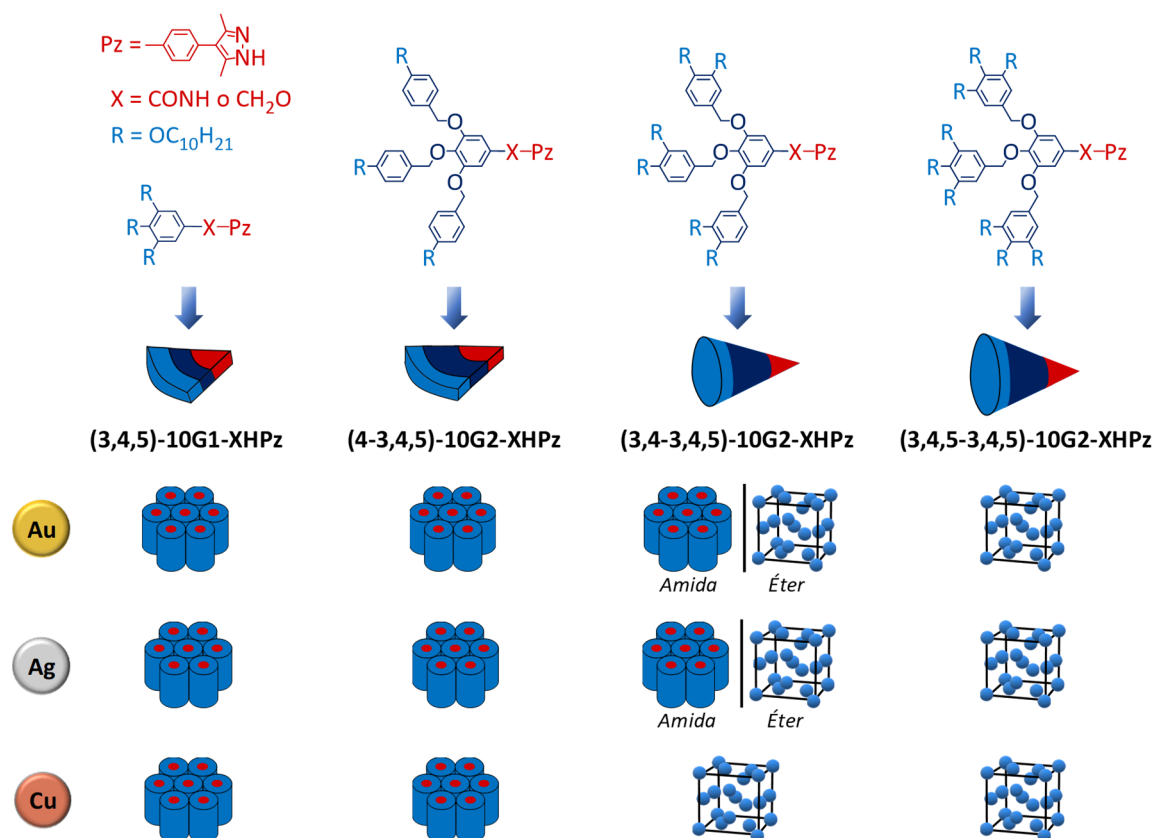


Figura 4.2.32. Representación esquemática del tipo de mesofase que exhiben los dendrones de tipo pirazol y los metalodendrimeros.

4.2.3. Estudio de las propiedades ópticas

Con el objetivo de evaluar las propiedades de los compuestos preparados como cristales líquidos luminiscentes, se ha estudiado la fotoluminiscencia de los mismos en película. Además, para comparar las propiedades de la fase condensada con las de la molécula se han medido los espectros de absorción UV-Vis y de fluorescencia en disolución diluida.

Los estudios de espectroscopia de absorción UV-Vis en disolución se han realizado a una concentración aproximada de 10^{-5} M en THF. Para las medidas de emisión se han preparado disoluciones más diluidas, de concentración 10^{-6} - 10^{-7} M, utilizando también THF como disolvente. Para los estudios en película, estas se prepararon por evaporación de una disolución de 1 mg/mL en CH_2Cl_2 sobre un soporte de cuarzo.

4.2.3.1. Estudio de las propiedades ópticas de los dendrones

En disolución los dendrones absorben en la región ultravioleta del espectro con máximos de absorción en torno a 280-300 nm correspondientes a las transiciones π - π^* de los anillos aromáticos, con valores de absortividad molar (ϵ) mayores para los dendrones de la serie amida, independientemente del número de cadenas en la periferia (**tabla 4.2.12**). Estos valores de absorción están de acuerdo con lo observado para otros derivados de 4-aril-3,5-dimetilpirazol.^{2, 14} Los espectros correspondientes se recogen en las **figuras 4.2.33 y 4.2.34**.

Los dendrones de la serie amida presentan una banda de emisión en la región UV (354-358 nm) en disolución de THF, excitando a 285 nm. En algunos casos, la caída de la banda no se observa de forma clara debido a que la fluorescencia es muy débil y se superpone con la señal de ruido del equipo. Además, a concentraciones más elevadas se observan bandas adicionales en torno a 450 nm, lo que demuestra una alta tendencia de estos materiales a formar agregados debido al diseño y presencia de grupos amida que favorecen la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, como se verá en el **apartado 4.3**. Sin embargo, en película, la banda de emisión se desplaza a la región azul del espectro visible (433-444 nm) y al irradiar las películas con una lámpara de UV a 254 nm se observa una luminiscencia blanco-azulada para todos los dendrones de la serie amida.

Tabla 4.2.12. Datos de absorción y emisión de los dendrones de tipo pirazol.

Compuesto	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{THF}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{THF}}$ (nm)	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{pel}}$ (nm)	QY^{pel} (%)
(3,4,5)-10G1-AHPz ²	292	22.6	358	442	12±0.2
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	277 ^h , 283, 294	31.0, 28.9	356	442	11±0.5
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	285, 303 ^h	34.7	354	436	12±0.6
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	289	26.8	354	442	12±0.4
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	277 ^h , 283, 295	27.8, 26.1	358	439	10±0.3
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	286, 302 ^h	33.9	354	441	14±0.3
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	289	25.8	355	444	11±0.6
(3,4,5)-10G1-EHPz	281	5.7	334	338	3±0.2
(4-3,4,5)-10G2-EHPz	275, 282	8.8, 7.2	336	338	2±0.2
(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz	280	7.6	335	339	6±0.8
(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz	281	6.8	334	340	3±2

^h hombro

Por otro lado, los dendrones de la serie éter presentan una banda de emisión en la región UV (334-336 nm) en disolución de THF, excitando a 280 nm. Además, en película presentan una banda de emisión principal en la región UV (338-340 nm) que coincide con la banda observada en disolución. En ambos casos la luminiscencia es débil.

Los valores de rendimiento cuántico medidos en película para los dendrones de la serie amida, son del 10-14%, mientras que los obtenidos para los dendrones de la serie éter son inferiores, en torno a 2-6%. Los compuestos de la serie amida con una mayor conjugación debido a la presencia del grupo amida entre el punto focal y la unidad dendrítica dan lugar a rendimientos cuánticos mayores.

Resumiendo, en el estudio de las propiedades ópticas de los dendrones derivados de pirazol, se han observado que los dendrones de la serie éter absorben y emiten a longitudes de onda ligeramente menores que los de la serie amida, independientemente de la generación y el número de cadenas alcoxi en la periferia. En los estudios de emisión en película, los dendrones de la serie éter en fase condensada emiten prácticamente en la misma región en disolución (338-340 nm), mientras que la banda de emisión de los dendrones de la serie amida en fase condensada se desplaza con respecto a la disolución a la región visible del espectro (433-444 nm), observándose una luminiscencia blanca-azulada al irradiar las películas con una lámpara de UV a 254 nm.

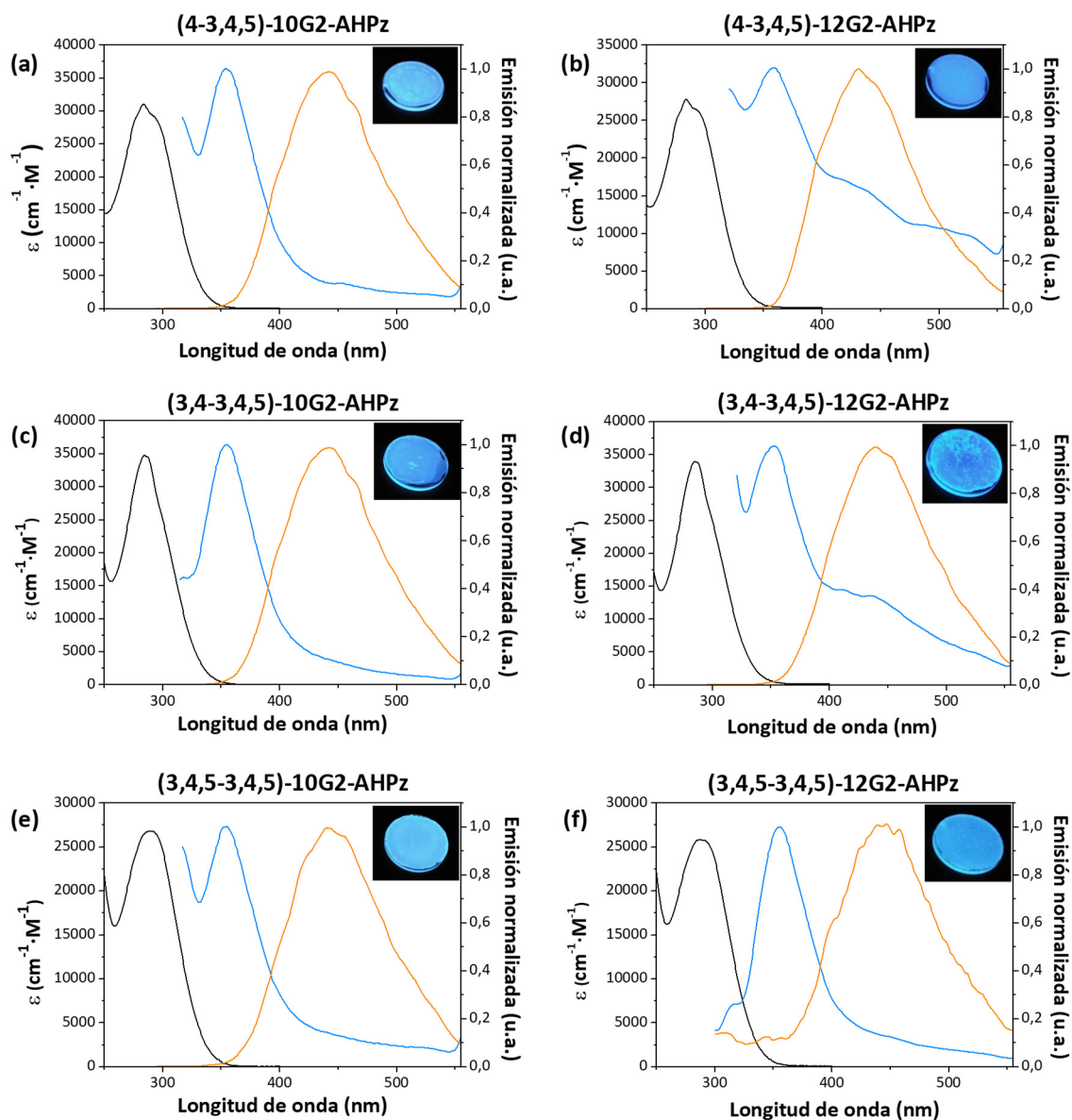


Figura 4.2.33. Espectros de absorción (*negro*) y emisión normalizada (*azul*) en disolución de THF y espectros de emisión normalizada en película (*naranja*). En la parte superior derecha de cada gráfica se muestra la luminiscencia de una película al ser irradiada con una lámpara de 254 nm.

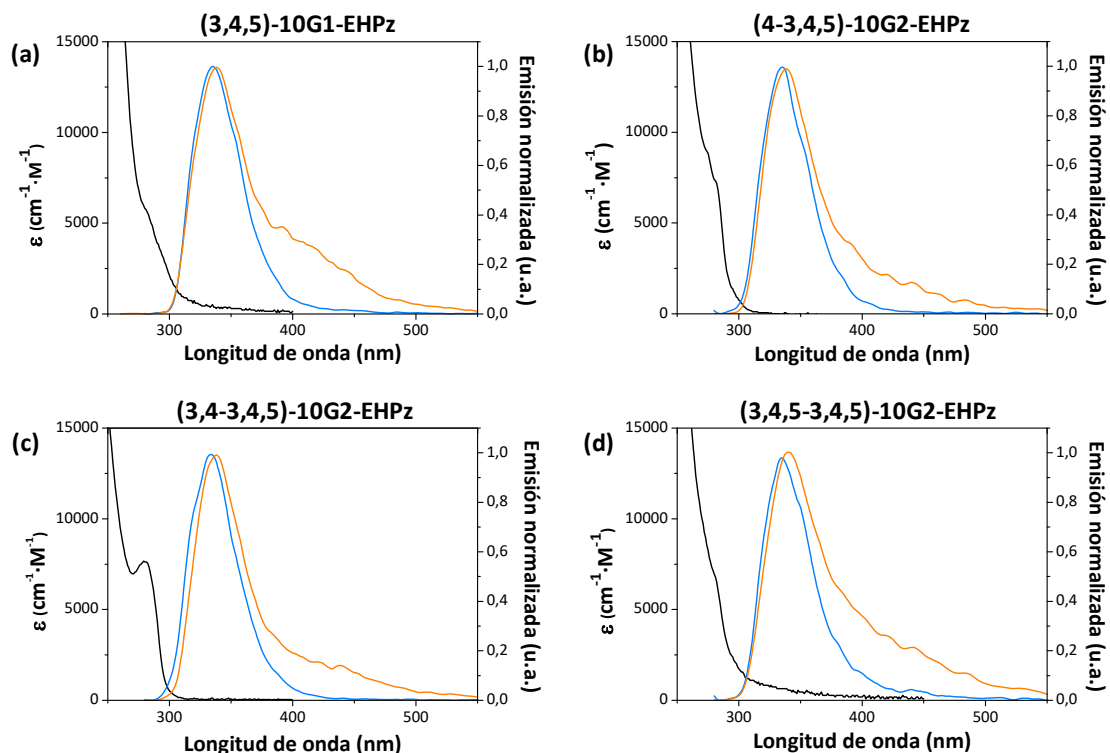


Figura 4.2.34. Espectros de absorción (*negro*) y emisión normalizada (*azul*) en disolución de THF y espectros de emisión normalizada en película (*naranja*).

4.2.3.2. Estudio de las propiedades ópticas de los metalodendrímeros

Las propiedades de absorción UV-Vis y de fotoluminiscencia de los metalodendrímeros se han caracterizado en disolución diluida de THF (**tabla 4.2.13**). Todos ellos absorben en la región ultravioleta del espectro con máximos de absorción en torno a 250-300 nm correspondientes a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los anillos aromáticos, independientemente del número de cadenas en la periferia. Todos los metalodendrímeros de la serie amida dan lugar a una banda principal en torno a 285 nm con un hombro en torno a 295 nm. Los de la serie éter dan lugar a una banda entre 250-280 nm la cual se solapa en la región de 250 nm con la señal del disolvente. Por otro lado, los valores de absorptividad molar son mayores que para los dendrones de tipo pirazol precursores debido a la estequiometría trinuclear del complejo

Los metalodendrímeros de la serie amida en disolución de THF, excitando a 285 nm, presentan una banda de emisión en la región UV en torno a 350 nm, la cual aparece en la misma región descrita para los ligandos de la serie amida en disolución. En algunos casos se observa un hombro sobre 440 nm, el cual puede deberse a agregados, ya que coinciden con las bandas observadas en película.

Resultados y discusión

Tabla 4.2.13. Datos de absorción y emisión de los metalodendrimeros de la serie amida.

Compuesto	$\lambda_{\text{Abs}}^{\text{THF}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^3$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$)	$\lambda_{\text{EM}}^{\text{THF}}$ (nm)
[Au(μ -(3,4,5)-10G1-APz)] ₃	271, 296	82.0, 87.4	340
[Au(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	284, 296	95.2, 94.9	357
[Au(μ -(4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	284, 295	76.7, 77.0	350
[Au(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	285, 301 ^h	97.9	357
[Au(μ -(3,4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	286, 304 ^h	104.7	355, 431
[Au(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	284, 294	84.9, 87.7	356
[Au(μ -(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	292	87.9	352, 450
[Ag(μ -(3,4,5)-10G1-APz)] ₃	288	96.0	352
[Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	285, 294	86.5, 90.9	356
[Ag(μ -(4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	285, 297	45.9, 47.6	346, 459
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	288, 302 ^h	97.4	354
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	287, 304 ^h	46.6	345, 425
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	298	95.3	355
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	297	91.8	349, 432
[Cu(μ -(3,4,5)-10G1-APz)] ₃	294	77.5	355
[Cu(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	284, 295	88.8, 88.3	348
[Cu(μ -(4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	284, 294	87.5, 86.8	352
[Cu(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	287, 302 ^h	97.5	356
[Cu(μ -(3,4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	286, 303 ^h	83.1	347, 438
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	284, 295	81.2, 85.6	355
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	295	81.8	356
[Au(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)] ₃	253	103.0	332
[Au(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	257, 283 ^h	93.2	334
[Au(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	259, 278 ^h	97.0	330
[Au(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	248, 275 ^h	96.2	333
[Ag(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)] ₃	251	77.4	335
[Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	256, 282 ^h	89.8	335
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	260, 279 ^h	84.2	334
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	262, 282 ^h	60.4	338
[Cu(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)] ₃	251	81.2	335
[Cu(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	253, 283 ^h	101.5	336
[Cu(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	259, 281 ^h	105.5	334
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)] ₃	260, 280 ^h	86.6	337

^h hombro

En los espectros de emisión de los metalodendrimeros de la serie éter $[M(\mu\text{-EPz})]_3$ en disolución, excitando a 270 nm, se observa una banda de emisión en la región UV en torno a 335 nm, la cual aparece en la misma región descrita para los ligandos de la serie éter en disolución.

Las propiedades luminiscentes en película se estudiaron para una selección de metalodendrimeros de ambas series (**figura 4.2.35** y **figura 4.2.36**). Los datos se recogen en la **tabla 4.2.14**.

Tabla 4.2.14. Luminiscencia en película de una selección de metalodendrimeros

Compuesto	λ_{EM}^{pel} (nm)	QY (%)	CIE (x,y)
$[Au(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}APz)]_3$	448	3	(0.22, 0.26) ^a
$[Au(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}APz)]_3$	446, 610	6	(0.29, 0.26) ^a
$[Ag(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}APz)]_3$	450	4	(0.20, 0.22) ^a
$[Ag(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}APz)]_3$	446, 630	4	(0.27, 0.26) ^a
$[Cu(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}APz)]_3$	452, 640	5	(0.23, 0.25) ^a
$[Cu(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}APz)]_3$	446, 651	10	(0.25, 0.24) ^a
$[Au(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}EPz)]_3$	717	5	(0.47, 0.35) ^b
$[Ag(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}EPz)]_3$	no emite	-	-
$[Cu(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}EPz)]_3$	664	30	(0.61, 0.37) ^b
$[Cu(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}EPz)]_3$	653	34	(0.60, 0.37) ^b
$[Cu(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}EPz)]_3$	650	37	(0.60, 0.38) ^b

^a $\lambda_{exc} = 320$ nm. ^b $\lambda_{exc} = 290$ nm

En los espectros luminiscencia de los metalodendrimeros de la serie amida (**figura 4.2.35**), se observan dos bandas, una en torno a 450 nm, en la misma zona que el ligando dendrítico y otra a 610 nm para el metalodendrímico de oro $[Au(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10G2\text{-}APz)]_3$ y a 650 nm para los metalodendrimeros de plata y cobre. Todos ellos dan lugar a valores de rendimiento cuántico inferiores al 10% que incluso son menores que los observados en los ligandos dendríticos precursores. Las películas tienen un color azulado, con tendencia hacia el color blanco, como se observa del valor de las coordenadas de cromaticidad CIE 1931 (**figura 4.2.37**).

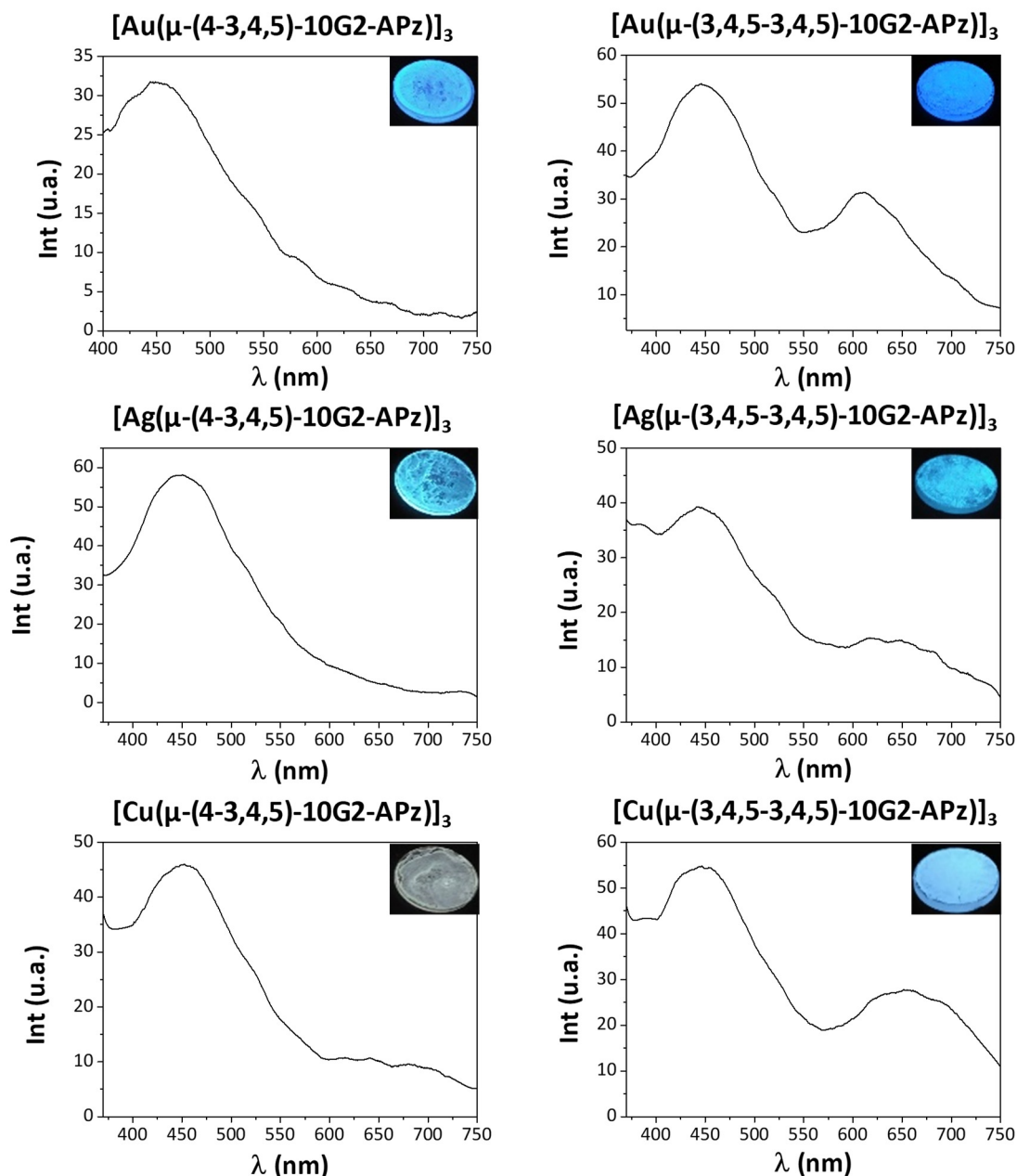


Figura 4.2.35. Espectros de emisión de los metalodendrimeros de la serie amida. En la parte superior derecha de cada gráfica se muestra la luminiscencia de una película al ser irradiada con una lámpara de 254 nm.

En cambio, los metalodendrimeros de la serie éter, tienen comportamiento diferente al de los dendrones precursores (**figura 4.2.36**). El metalodendrimeros de oro presenta una luminiscencia débil de color rojo que da lugar a una banda de emisión poco intensa a 700 nm con un rendimiento cuántico del 5% y con valores de coordenadas de cromaticidad CIE 1931 igual a ($X = 0.47, Y = 0.35$) (**figura 4.2.37**). El metalodendrimeros de plata no da lugar a bandas de emisión o su luminiscencia

es muy débil para detectarla con el equipo en el que se realizaron las medidas. En cambio, los metalodendrimeros de cobre presentan una luminiscencia roja-anaranjada que da lugar a una banda de emisión en torno a 655-670 nm con valores de rendimiento cuántico en torno a 30-37% y con valores de coordenadas de cromaticidad CIE 1931 iguales para los tres metalodendrimeros de cobre (figura 4.2.37).

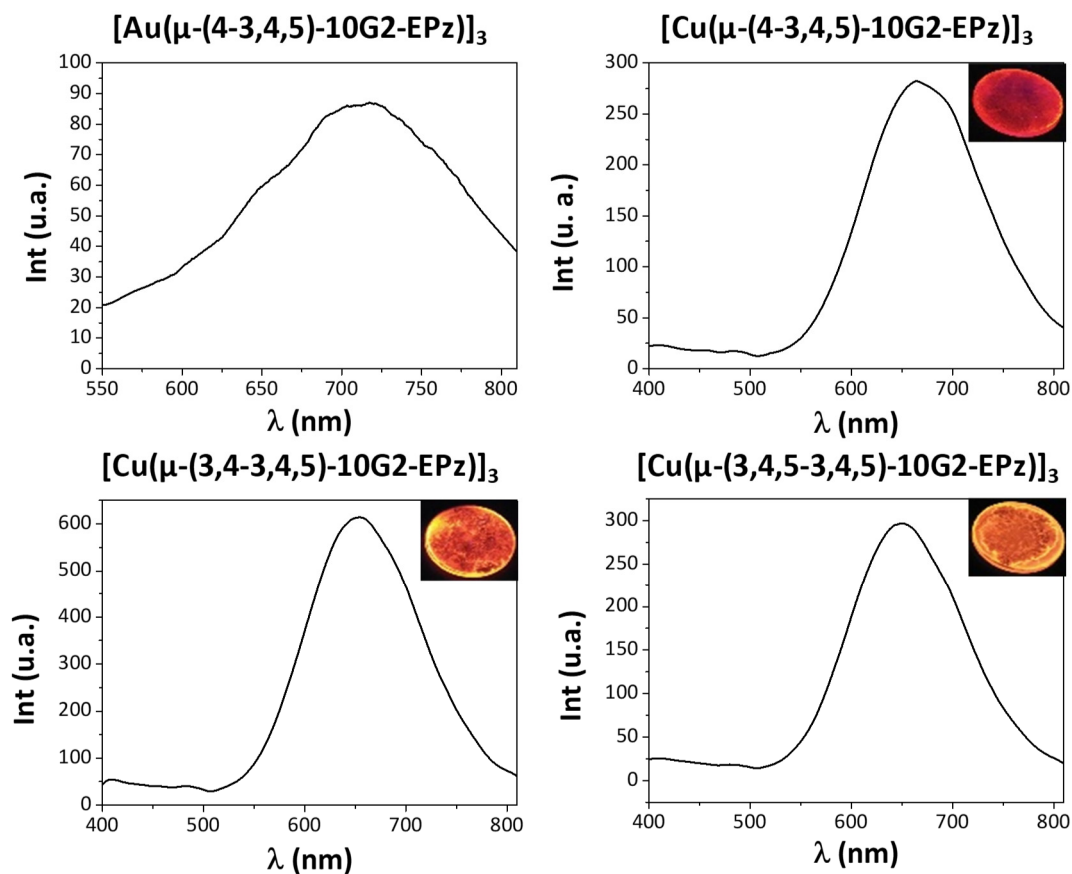


Figura 4.2.36. Espectros de emisión de los metalodendrimeros de la serie éter. En la parte superior derecha de cada gráfica se muestra la luminiscencia de una película al ser irradiada con una lámpara de 254 nm.

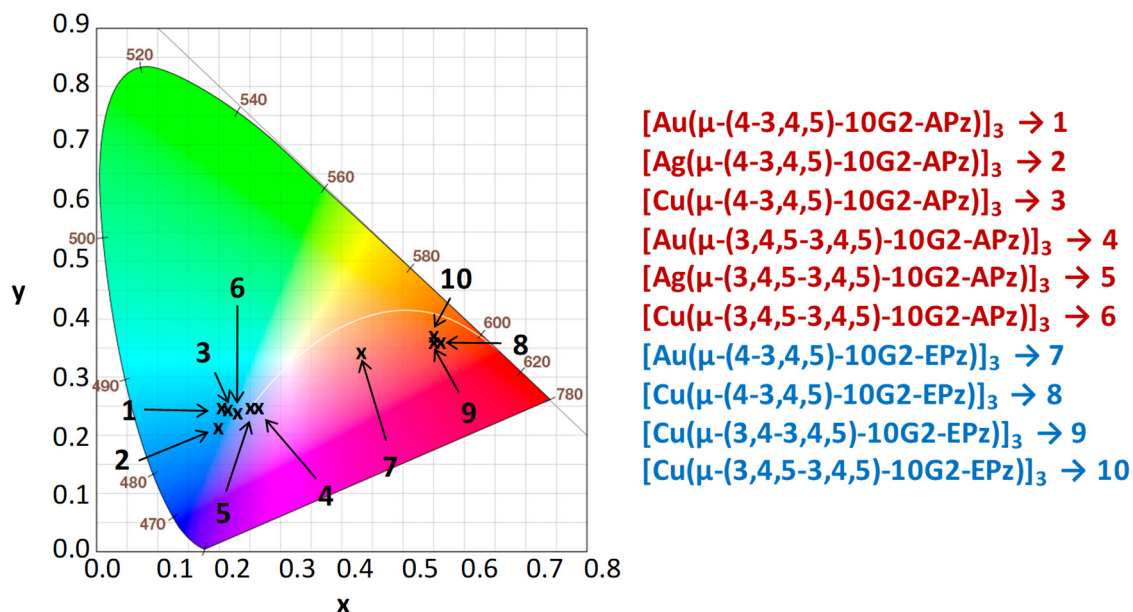


Figura 4.2.37. Diagrama de coordenadas de cromaticidad CIE 1931 del color de emisión de los metalodendrímeros de las dos series.

En la **figura 4.2.38** se muestra a modo de ejemplo un estudio de las propiedades luminiscentes de los metalodendrímeros cobre de la serie éter con nueve y veintisiete cadenas deciloxi en la periferia, $[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$ y $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$. Los sólidos obtenidos de la síntesis a temperatura ambiente exhiben una luminiscencia naranja. En el primer calentamiento en la mesofase columnar hexagonal y cúbica, respectivamente, se mantiene la luminiscencia naranja. En cambio, en el paso a líquido isótropo en ambos sólidos la intensidad de la luminiscencia naranja disminuye debido a que en el estado de líquido isótropo las moléculas están más desordenadas y las interacciones intermoleculares entre los CTCs de cobre no están favorecidas. En el proceso de enfriamiento desde líquido isótropo se observa que ambos compuestos recuperan la luminiscencia naranja al formarse la correspondiente mesofase.

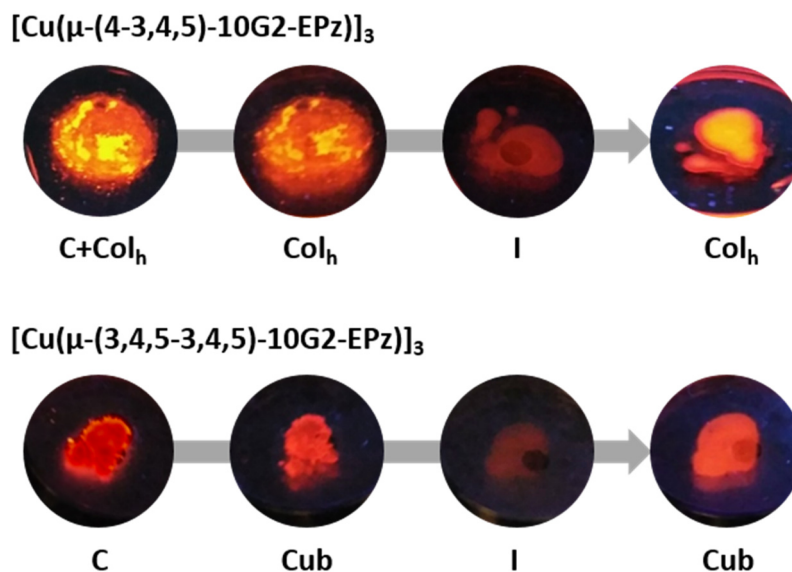


Figura 4.2.38. Luminiscencia de los metalodendrimeros de cobre de la serie éter en función de la temperatura.

La luminiscencia de CTCs en fase cristalina ha sido ampliamente descrita y estudiada en complejos que utilizan ligandos pirazolato sencillos.³⁶⁻³⁹

El origen de la luminiscencia en la fase condensada se atribuye a la emisión fosforescente de un estado excimérico centrado en el metal ³MM que está favorecido por la existencia de distancias intermoleculares relativamente cortas entre átomos metálicos de moléculas apiladas vecinas, lo que se denomina también interacciones metalofílicas intermoleculares.

Destacar que la mayor parte de los estudios se han centrado en CTCs de cobre pero, aunque son menores, hay algunos ejemplos de oro y plata. Hasta la fecha, son pocos los estudios en los que comparan las propiedades emisivas de los tres metales con el mismo ligando pirazolato.^{35, 40-41} Sin embargo, se ha demostrado que el tipo de metal ejerce una influencia decisiva.

En la **figura 4.2.39** se muestran los CTCs de oro, plata y cobre con ligandos pirazolato para los que se describen las propiedades luminiscentes. Así, los CTCs de oro dan lugar a una luminiscencia roja, los de plata no son luminiscentes y los de cobre dan una luminiscencia naranja, todos ellos en estado cristalino a temperatura ambiente. Los valores de rendimientos cuánticos descritos para estos CTCs son elevados, los derivados de oro, plata y cobre con ligandos pirazolato con sustituyentes CF₃ a 269 °C dan valores de 94%, 88% y 99%, respectivamente (**figura**

4.2.39a).⁴⁰ Los derivados de oro y cobre con ligandos pirazolato con una cadena de seis átomos de carbono a temperatura ambiente dan valores superiores al 90% **figura 4.2.34b**.³⁵ Para CTCs que incorporan ligandos dendríticos de tipo poli(bencil éter) se ha descrito una luminiscencia roja en las fibras que forman el metalogel de oro (**apartado 2.3.4, figura 2.3.11**).^{9, 11} También se han descrito CTC de cobre dendríticos con luminiscencia roja (**apartado 2.2.4.2, figura 2.2.26**).¹² Sin embargo, en ningún caso se ha medido el rendimiento cuántico de los mismos.

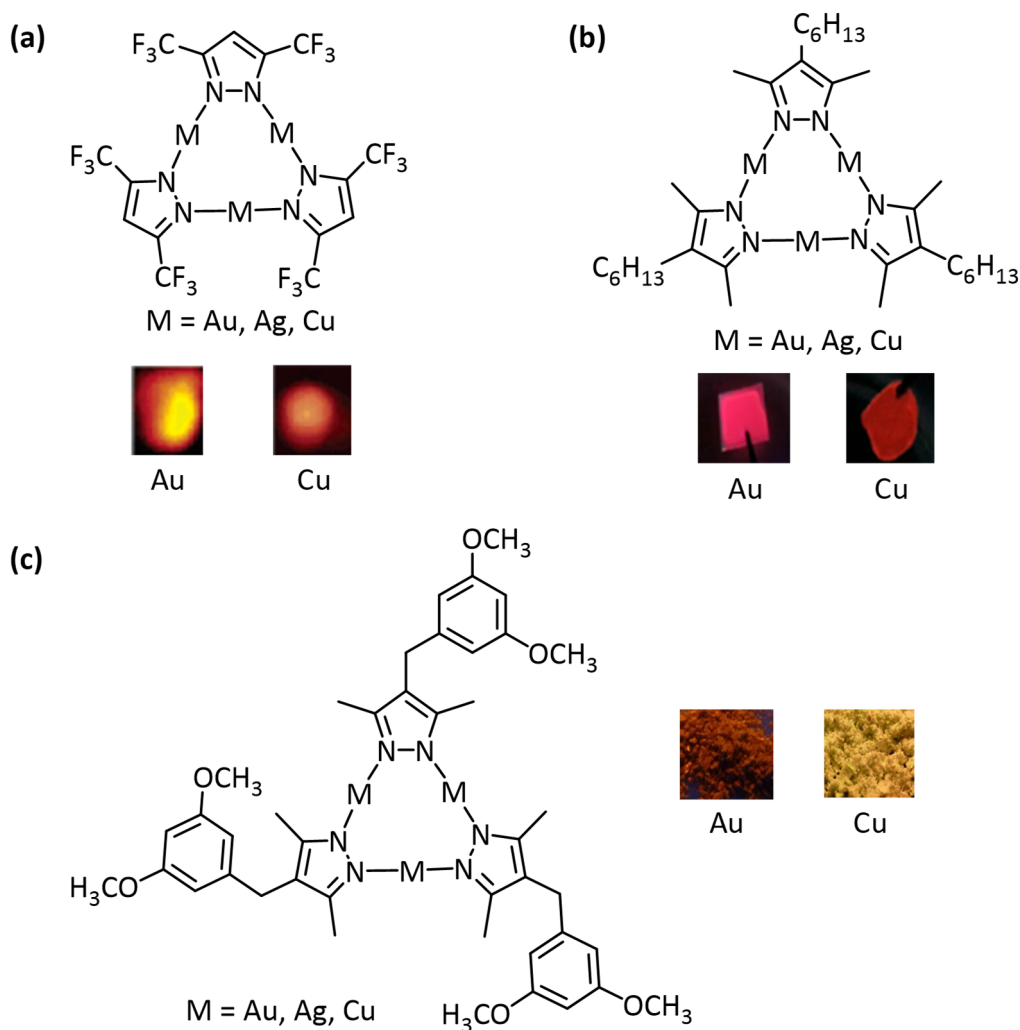


Figura 4.2.39. Estructuras químicas con propiedades luminiscentes de los CTCs de oro, plata y cobre con ligandos pirazolato.

En este trabajo se han obtenido metalodendrimeros cristal líquido con resultados similares a los descritos en la bibliografía solo en el caso de la serie éter, donde los CTCs de oro dan lugar a una luminiscencia roja, los de plata no son luminiscentes y los de cobre dan una luminiscencia naranja. Es de reseñar que los complejos de

cobre han mostrado valores de rendimiento cuántico superiores al 30 %, y éste es uno de los valores más altos medidos para cristales líquidos fosforescentes.⁴²

Además, se puede modificar drásticamente la luminiscencia del sistema CTC al cambiar de serie, como sucede en el caso de los complejos de cobre, donde la luminiscencia pasa de ser naranja en la serie éter, a azul en la serie amida.

4.3. ESTUDIOS EN DISOLVENTES

Como se ha expuesto en la introducción, los organogeles son un tipo de material supramolecular con gran potencial en el campo de los materiales blandos. Uno de los objetivos de esta tesis ha sido realizar un estudio de la capacidad tanto de los pirazoles como de los metalodendrimeros de ambas series para formar agregados y geles. Estas moléculas poseen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno y también contienen partes rígidas o aromáticas capaces de interactuar entre ellas por interacciones π - π , junto a la presencia de cadenas alquílicas periféricas que favorecen la solubilidad en disolventes orgánicos, a la vez que permiten la interacción intermolecular con otras moléculas del compuesto o disolvente por fuerzas de van der Waals, e incluso interacciones metal-metal en el caso de los metalodendrimeros.

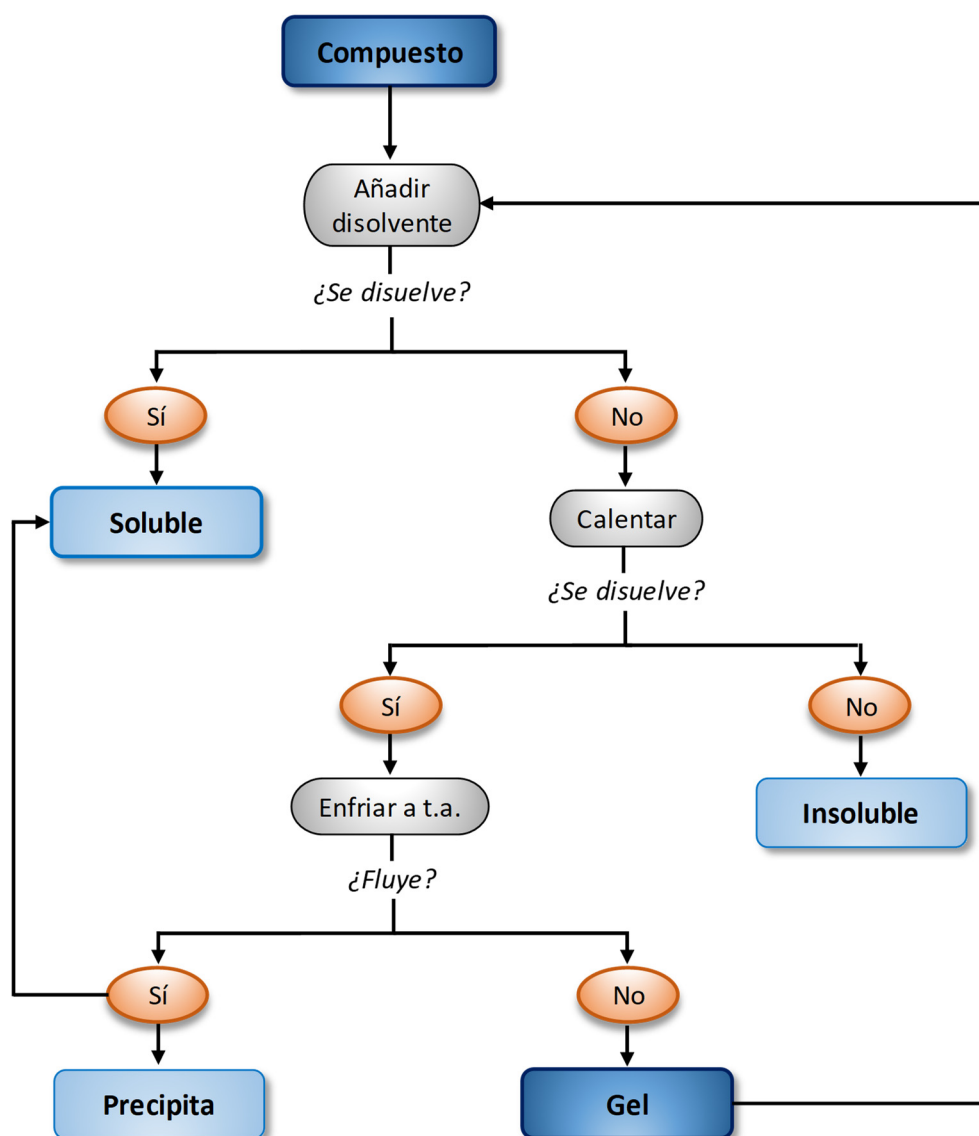
Previamente en nuestro grupo de investigación ya se habían descubierto propiedades gelificantes en derivados de pirazol no dendríticos.⁴³ En este trabajo es interesante estudiar la capacidad gelificante que introduce el incorporar una estructura dendrítica que, a priori, es beneficiosa según se ha visto en la bibliografía por favorecer un mayor número de interacciones con el disolvente. Así, los compuestos aquí sintetizados son potenciales candidatos para la generación de agregados en disolución y geles supramoleculares.

A continuación, se exponen los resultados obtenidos en los estudios de gelificación y agregación de los dendrones de pirazol y los metalodendrimeros de formulación general $[M(\mu\text{-Pz})]_3$ (M = Au, Ag, Cu).

4.3.1. Geles: formación y propiedades

La capacidad gelificante de los materiales se evaluó mediante el test de inversión del vial. Este procedimiento consiste en comprobar la fluidez del material al invertir el vial donde se encuentra el gel a estudiar. Un diagrama de flujo del método utilizado se muestra en el **esquema 4.3.1**. En primer lugar, se prepara una mezcla al 5% m/m, típicamente 5 mg en 0.13 mL en un vial de 8 mm de diámetro del compuesto a estudiar con el disolvente seleccionado. A temperatura ambiente, el compuesto investigado puede ser soluble o no. Si el compuesto es soluble, se

descarta el disolvente, pero si el compuesto es insoluble el vial se calienta sin superar la temperatura de ebullición del disolvente o hasta la disolución completa del sólido. Si en estas condiciones el compuesto es insoluble la mezcla se descarta, pero si se disuelve, la disolución se enfría a temperatura ambiente y se comprueba si el material se mantiene disuelto, precipita o forma un gel estable. En los dos primeros casos se descarta la mezcla. Si se forma un gel estable, se repite el procedimiento diluyendo la muestra hasta determinar la concentración mínima de gelificación (CMG).



Esquema 4.3.1. Procedimiento utilizado para evaluar la capacidad gelificante de un compuesto.

4.3.1.1. *Dendrones derivados de pirazol*

Las propiedades de gelificación de los dendrones derivados de pirazol de la serie amida y éter se estudiaron en diversos disolventes, tanto polares como apolares, como etanol (EtOH), acetona (ACET), acetato de etilo (AcOEt), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), ciclohexano (CH) y dodecano (DOD). En el caso de la serie éter no se observó la formación de geles en ninguno de los disolventes estudiados, siendo solubles en DCM y THF, y precipitando en EtOH, ACET, CH y DOD. En cambio, todos los dendrones de la serie amida forman geles en AcOEt, CH y DOD. La formación del gel es un proceso lento que sucede al enfriar el vial a temperatura ambiente durante 24 horas y una vez formado, todos los organogeles permanecen estables a temperatura ambiente. Además, al volver a calentar se puede transformar en un sol con la transición sol-gel reversible ya que el estado gel se recupera al enfriar. Los resultados de los experimentos de gelificación se muestran en la **tabla 4.3.1**.

Tabla 4.3.1. Estudio de gelificación al 5% m/m de los dendrones de la serie amida.

Compuesto	EtOH	ACET	AcOEt	DCM	THF	CH	DOD
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	P	P	G	S	S	G [0.4]	G
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	P	P	G	S	S	G [0.5]	G
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	P	P	G	S	S	G [0.2]	G
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	P	P	G	S	S	G [0.3]	G
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	P	P	G	S	S	G [0.2]	G
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	P	P	G	S	S	G [0.2]	G

Entre corchetes se muestran las concentraciones mínimas de gelificación [% m/m]. G: gel, P: precipita, S: soluble

Una vez comprobada la capacidad para formar geles con la primera concentración ensayada, 5% m/m, se prueba con sucesivas diluciones hasta encontrar la concentración mínima de gelificación (CMG) (**tabla 4.3.1**). Las CMG medidas se encuentran entre 0.2 y 0.5% m/m en ciclohexano, observándose que los dendrones con mayor número de cadenas en la periferia presentan los valores más bajos de CMG. Así, como la concentración de gelificante necesaria para obtener geles es inferior al 1% m/m se puede decir que estos materiales son supergelificantes.

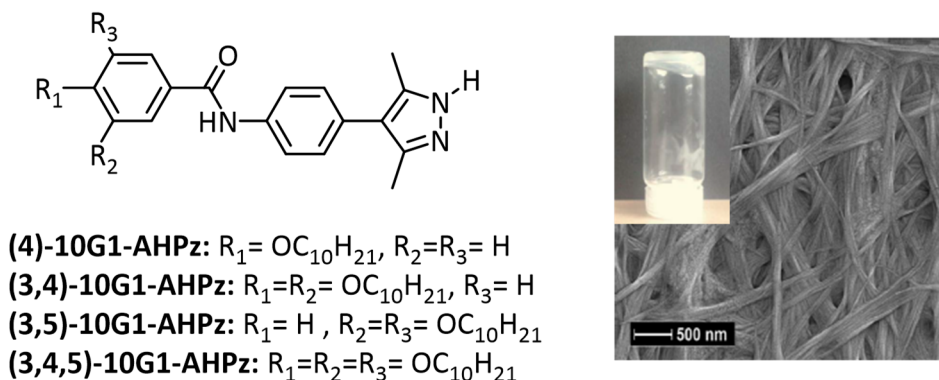


Figura 4.3.1. Estructura de los derivados de pirazol e imagen de SEM del xerogel en dodecano al 5% m/m.⁴³

Previamente en nuestro grupo se habían encontrado para derivados de primera generación de la serie amida (**figura 4.3.1**)⁴³ que los compuestos con una o dos cadenas deciloxi terminales no forman geles, mientras que el compuesto con tres cadenas alcoxi en la periferia, **(3,4,5)-10G1-AHPz**, forma geles en AcOEt, CH y DOD. El número de cadenas alcoxi periféricas y la generación del dendrón influye en las propiedades gelificantes ya que los dendrones de primera generación únicamente forman gel cuando poseen tres cadenas deciloxi en la periferia y en este trabajo se observa que al aumentar la generación todos los dendrones de segunda generación forman geles independientemente del número de cadenas alcoxi en la periferia.

Tabla 4.3.2. Estudio de gelificación en ciclohexano a distintas concentraciones.

Compuesto	4% m/m ^a	3% m/m ^a	2% m/m ^a	1% m/m ^a	0.5% m/m ^a
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	G (75)	G (66)	G (57)	G (50)	G (38)
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	G (73)	G (68)	G (62)	G (47)	G (36)
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	G (72)	G (60)	G (53)	G (49)	G (42)
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	G (70)	G (62)	G (55)	G (43)	G (34)
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	G (65)	G (56)	G (49)	G (48)	G (45)
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	G (66)	G (59)	G (50)	G (42)	G (34)

^a Entre paréntesis se muestran las T_{gel} en °C determinadas mediante el test de inversión.

En la **tabla 4.3.2.** se recoge la evolución de la T_{gel} , temperatura a la cual el gel empieza a fluir cuando se voltea el vial, con la concentración en los geles de ciclohexano. Para todos los dendrones se observa una disminución de la T_{gel} al

disminuir la concentración del gel (**figura 4.3.2**). Además, al aumentar el número de cadenas la T_{gel} disminuye en todas las concentraciones.

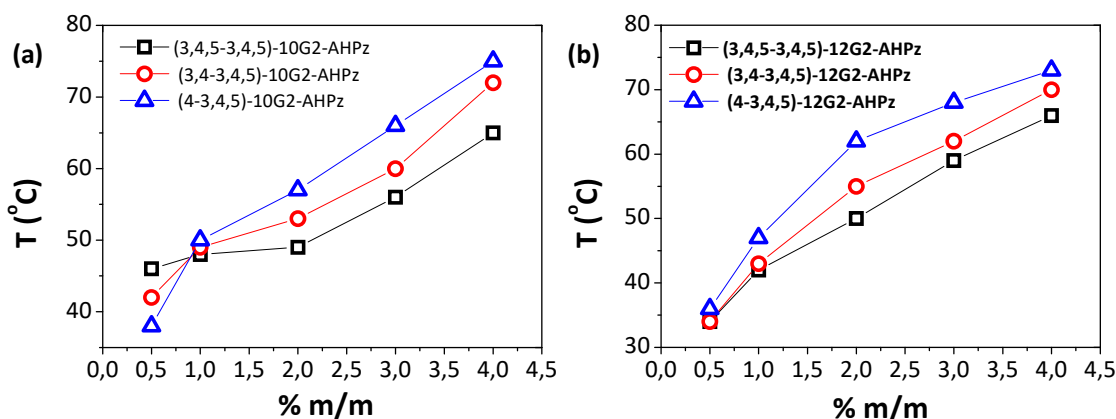


Figura 4.3.2. Variación de la T_{gel} con la concentración en ciclohexano. **(a)** Geles con cadenas terminales deciloxi, y **(b)** Geles con cadenas terminales dodeciloxi.

4.3.1.1.1. Estudios morfológicos de los geles

Para obtener información del gel, tanto a nivel macroscópico como microscópico, se realizaron estudios de la morfología de los organogeles por MOP, y mediante técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Macroscópicamente, los geles con tres o seis cadenas alcoxi periféricas son transparentes, y con nueve cadenas alcoxi periféricas son opacos (**figura 4.3.3**).

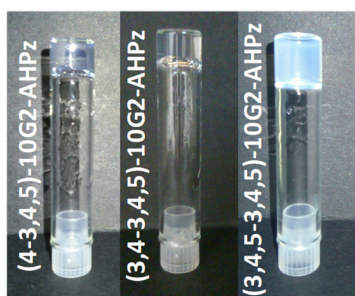


Figura 4.3.3. Imágenes de los viales invertidos a temperatura ambiente.

En el MOP entre polarizadores cruzados se observan como fibras birrefringentes distribuidas en el medio de dispersión, ópticamente isótropo (**figura 4.3.4**). Las imágenes de MOP en ausencia de polarizadores cruzados muestran que los geles están formados por fibras de cientos de micrómetros de longitud.

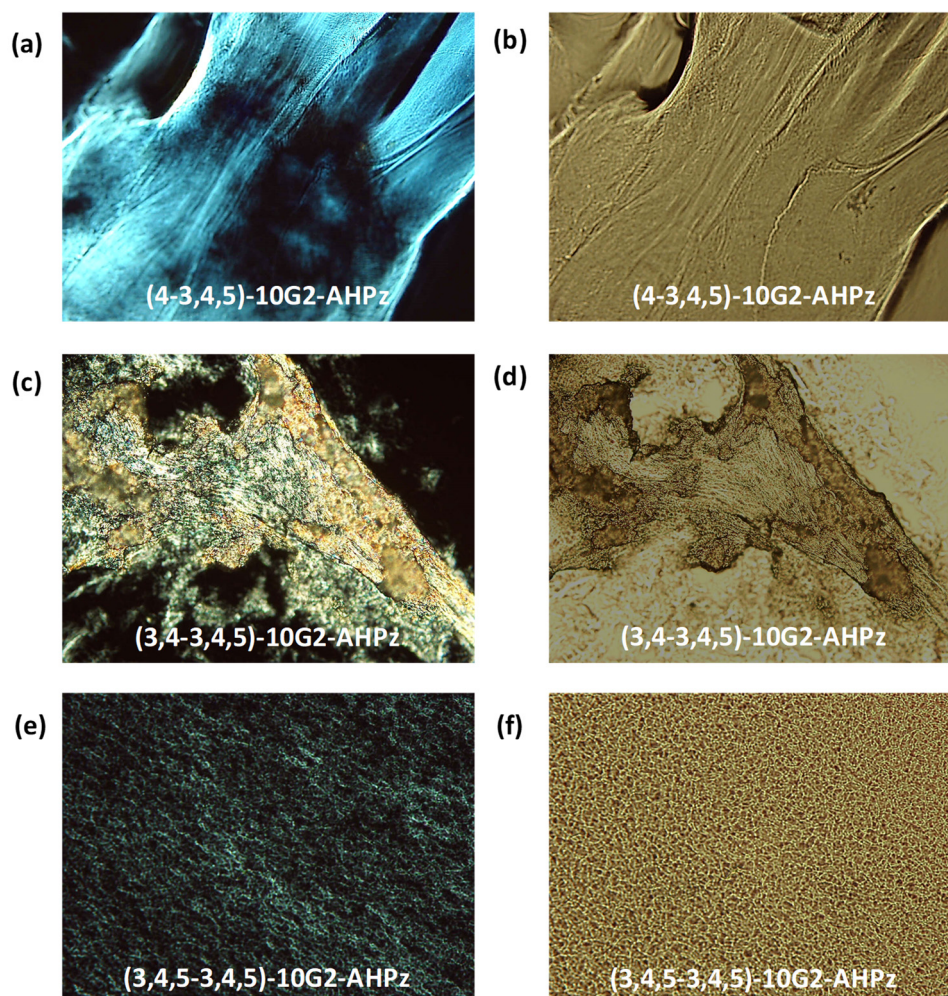


Figura 4.3.4. Imágenes de MOP de los geles en ciclohexano al 0.5% m/m a temperatura ambiente: **(a)**, **(c)** y **(e)** Polarizadores cruzados, y **(b)**, **(d)** y **(f)** Sin polarizadores cruzados.

El estudio de la microestructura se inició con el análisis de los xerogeles por SEM. Las muestras se han preparado por deposición en un vidrio del gel a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a temperatura ambiente y a vacío, para obtener el xerogel. Posteriormente, los xerogeles se recubrieron con una capa muy fina de Au/Pd como superficie conductora, con un espesor de 14 nm, y a continuación se hace incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra.

En la **figura 4.3.5** se muestran las imágenes obtenidas para los xerogeles de los dendrones de la serie amida con sustitución **(4-3,4,5)** y con sustitución **(3,4,5-3,4,5)**. Desafortunadamente los geles de los dendrones con sustitución **(3,4-3,4,5)** no dieron lugar a imágenes claras.

En todos ellos se observan fibras con una distribución de tamaños entre 35 y 65 nm de ancho. Además, se observa la tendencia a formar agrupaciones de varias

fibras con una distribución de tamaños entre 110 y 330 nm de ancho. En el caso de los dendrones con mayor número de cadenas en la periferia (**figura 4.3.5c-d**), las fibras formadas están más definidas que los dendrones que contienen menor número de cadenas en la periferia.

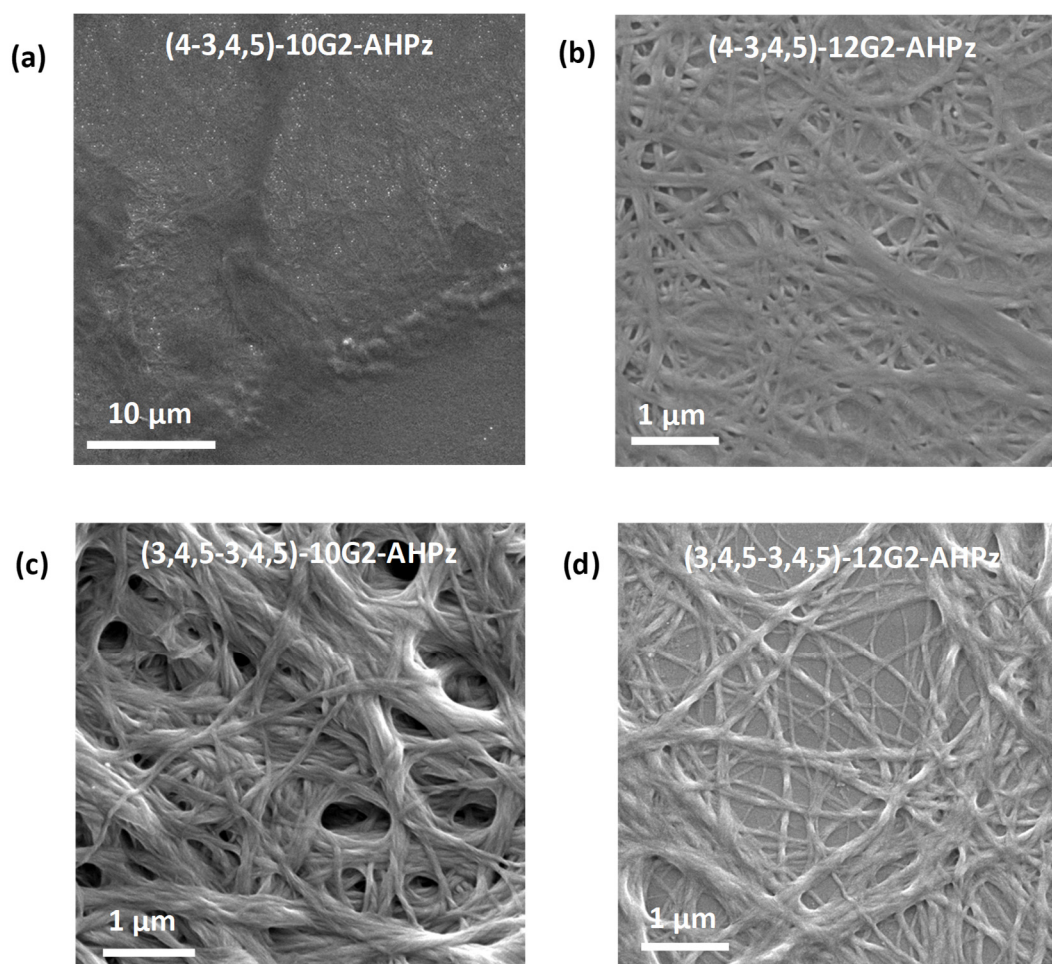


Figura 4.3.5. Imágenes de SEM de los xerogeles de la serie amida en ciclohexano: **(a)** 0.15% m/m, **(b)**, **(c)** y **(d)** 0.5% m/m.

Para obtener más información los geles se estudiaron por TEM. Para la preparación de las muestras de los compuestos que forman organogeles en ciclohexano, una gota de la disolución correspondiente al 0.05% m/m se deposita sobre una rejilla de malla de cobre con recubrimiento de carbono perforado. Tras evaporarse el disolvente, las muestras se tiñeron con una disolución acuosa de acetato de uranilo (1% m/m) y se dejaron secar a temperatura ambiente.

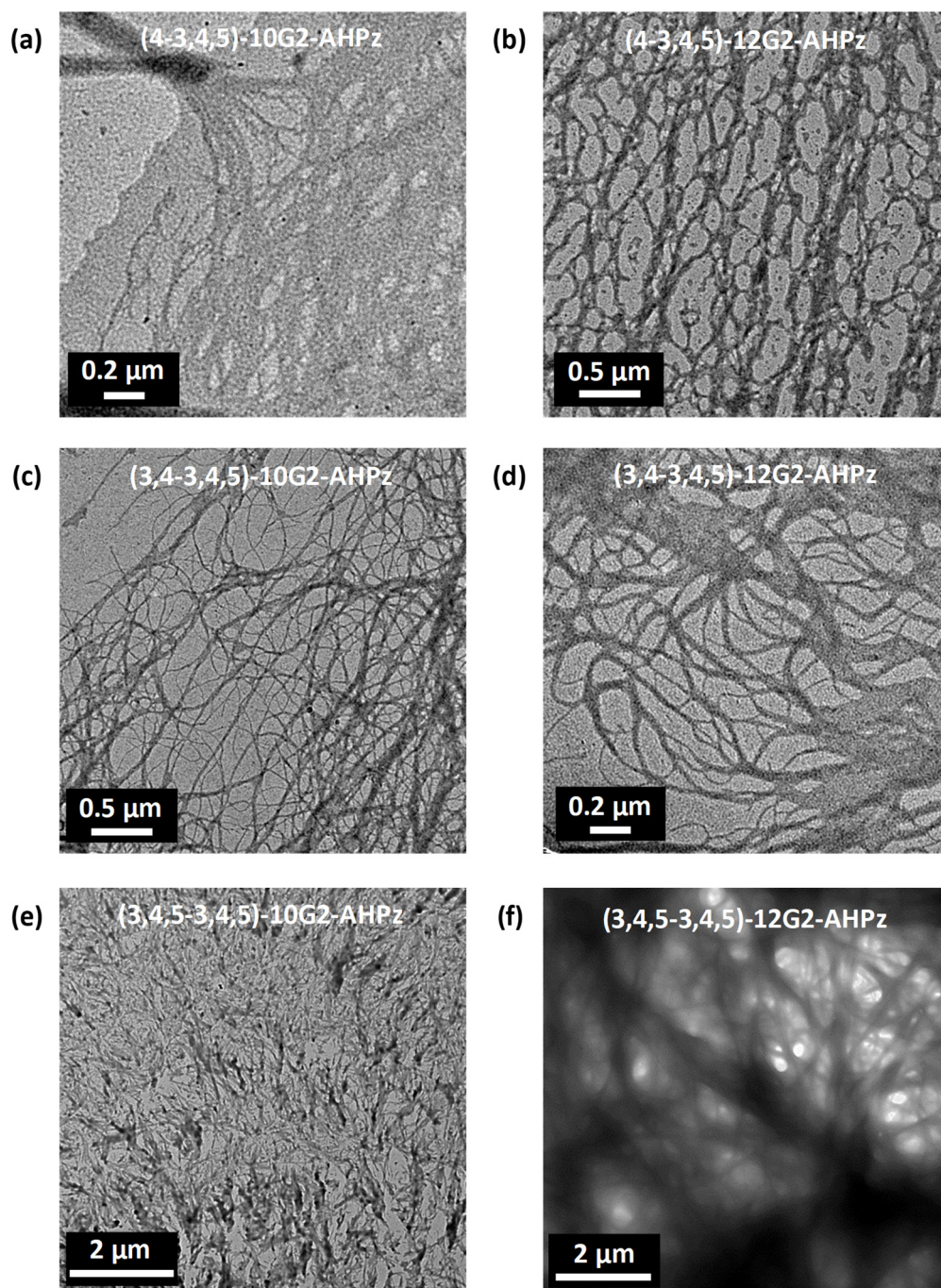


Figura 4.3.6. Imágenes de TEM obtenidas para los dendrones de la serie amida en ciclohexano al 0.05% m/m.

En la **figura 4.3.6** se muestran las imágenes obtenidas por TEM para los dendrones de la serie amida. Las imágenes se han tomado los extremos de la rejilla de la muestra depositada, ya que en la zona central de la gota se observa una mayor agrupación de fibras que en los bordes. En todos ellos se observa un entramado de fibras con un tamaño en torno a 25 y 55 nm de ancho que tienden a agruparse con

una anchura hasta 200 nm. Los resultados son similares a los obtenidos mediante SEM.

4.3.1.1.2. Propiedades luminiscentes en estado gel y AIEE

Los geles en ciclohexano al 0.5% m/m se han estudiado por espectroscopia de fluorescencia (**tabla 4.3.3**). Todos ellos presentan una banda de emisión ancha en la zona azul del espectro visible en torno a 435-449 nm. Al calentar los organogeles, se observa la transición gel-sol reversible que se traduce en un cambio de la intensidad de emisión (**figura 4.3.7a**) sin apenas variar el espectro el máximo de emisión.

Tabla 4.3.3. Datos de emisión en disolución y en estado gel.

Compuesto	λ_{EM}^{Gel} (nm) ^b	λ_{EM}^{Sol} (nm) ^c	λ_{EM}^{THF} (nm) ^a	λ_{EM}^{THF} (nm) ^b	λ_{EM}^{CH} (nm) ^a	AIEE (x) ^d
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	441	440	356	443	338, 439 ^h	95
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	438	435	354	435	341	77
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	435	438	354	441	342	75
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	437	439	358	438	340	68
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	449	451	354	434	341	85
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	436	441	355	440	340	80

^a Concentración en torno a 10^{-6} M, temperatura ambiente; ^b Concentración 0.5% m/m, temperatura ambiente. ^c Concentración 0.5% m/m, 75 °C. ^d Aumento de la emisión entre el estado gel y en disolución en THF a la misma concentración. ^h hombro.

En la **figura 4.3.7b** se muestra la variación de la intensidad de emisión normalizada al aumentar la temperatura para los geles con cadenas deciloxi. Mientras que para los compuestos con tres y seis cadenas en la periferia la variación es gradual, para el caso de nueve cadenas en la periferia al sobrepasar la T_{gel} (45°C) el material está parcialmente gelificado y la intensidad de emisión empieza a disminuir, y entre 50 °C y 60 °C se produce un salto de emisión que se puede atribuir a una disminución de la emisión por el efecto de la rotura de los agregados y estar completamente disuelto el compuesto. En la **figura 4.3.7c** se muestra la variación de los espectros obtenidos en este caso donde se observa el salto de intensidad al calentar.

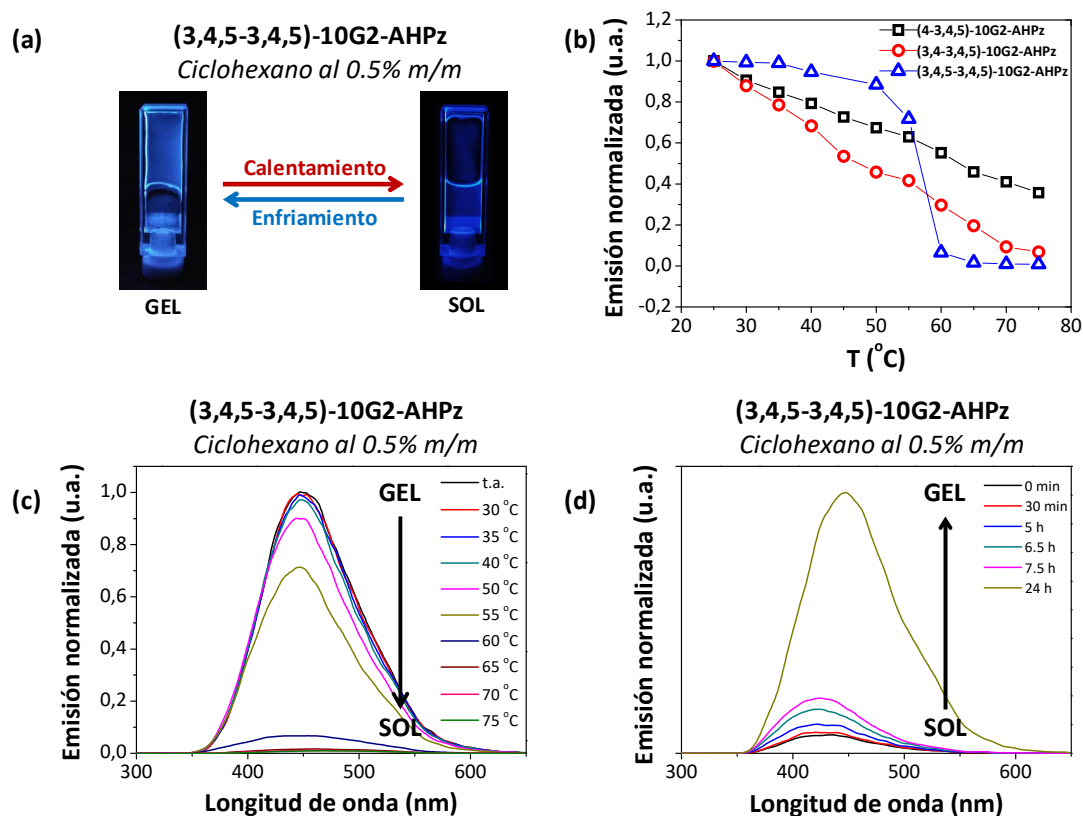


Figura 4.3.7. (a) Organogel observado al irradiar con una lámpara UV de 254 nm, (b) Cambio de la intensidad de emisión con la temperatura, (c) Espectros de emisión a diferentes temperaturas, y (d) Espectros de emisión a temperatura ambiente.

Como se ha comentado anteriormente, en el proceso de enfriamiento el gel no se forma inmediatamente sino tras varias horas de reposo a temperatura ambiente. En la **figura 4.3.7d** se muestra la evolución de la luminiscencia con el tiempo. En estos espectros se observa que se produce un incremento de la intensidad de emisión de veinte veces con la formación del gel y además, un desplazamiento hacia el rojo desde 424 nm hasta 447 nm. Este efecto se conoce con el nombre de AIEE, siglas del inglés “*Aggregation-induced emission enhancement*”.⁴⁴⁻⁴⁵ Los materiales con AIEE son interesantes para el desarrollo de dispositivos en los que se necesita el compuesto emisor en altas concentraciones ya que no tienen los efectos adversos de los luminóforos comunes, en los que la emisión disminuye drásticamente o se extingue a altas concentraciones.

El efecto AIEE también puede evaluarse comparando la emisión del gel en la que las moléculas se encuentran agregadas frente a la disolución diluida. En disolución diluida los dendrones de la serie amida presentan un máximo a 355 nm en THF,

disolvente en el que no forma gel, y a 340 nm en ciclohexano (CH) (**tabla 4.3.3**). Al aumentar la concentración en THF al 0.5% m/m la disolución apenas emite y la banda se desplaza a 450 nm. Sin embargo, en ciclohexano al 0.5% m/m la banda se desplaza y aumenta de intensidad ya que se forma el gel. Esto demuestra que el aumento de emisión ocurre solamente por la formación de agregados que dan lugar al gel, y no por el efecto positivo de reducir la temperatura. Así, se vio que la emisión se multiplica más de ochenta veces en el estado gel (**figura 4.3.8**). En general esto sucede para todos los geles, para los que se estima en general un aumento de la emisión de 70-95 veces al formarse el gel (**tabla 4.3.3**).

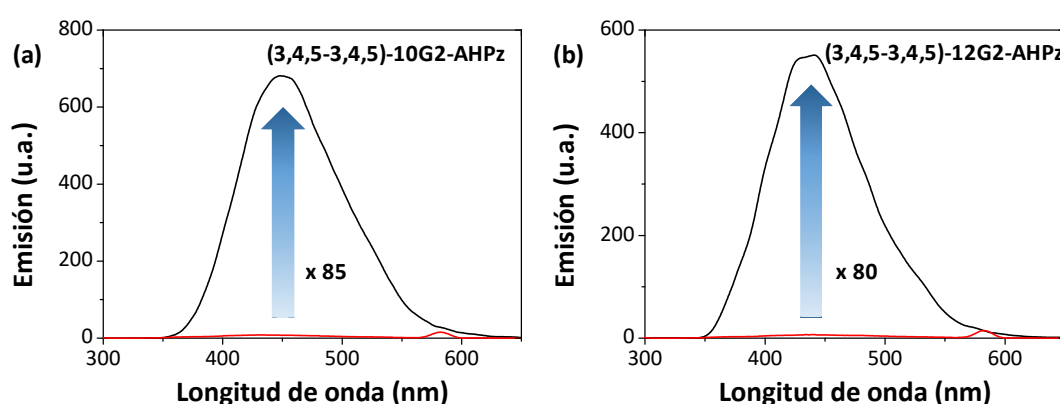


Figura 4.3.8. Espectros de emisión a temperatura ambiente al 0.5% m/m en THF (*rojo*) y ciclohexano (*negro*).

El efecto de aumento de la emisión inducido por la agregación tiene lugar como consecuencia de la formación de fibras de anchuras nanométricas formadas por agregación de las moléculas dendríticas como se ha observado en las imágenes de SEM y TEM (**apartado 4.3.1.1.1**). El aumento de la luminiscencia inducido por la agregación ha sido observado en varios organogeles dendríticos⁴⁶⁻⁵⁰ y en geles con pirazol de primera generación, **(3,4,5)-10G1-AHPz**.⁴³ Esta propiedad resulta muy interesante por su potencial uso para dispositivos emisores de luz o sensores ópticos.

4.3.1.1.3. Estudio de los geles por RMN

Los experimentos de ¹H-RMN con geles dan lugar, habitualmente, a espectros que presentan señales muy anchas que en algunos casos llegan a desaparecer. El hecho de que en los espectros de los geles estudiados no se observen apenas señales de

resonancia indica que en el estado autoensamblado la movilidad es reducida y las señales observadas se deben a que en la formación de la red supramolecular extendida puede quedar alguna molécula aislada o pequeños agregados aislados en disolución.

Para el compuesto **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** se registraron los espectros de ^1H -RMN de un gel al 0.5% m/m en ciclohexano- d_{12} (**figura 4.3.9**). A temperatura ambiente apenas se observan señales debido a la movilidad reducida de las moléculas en el estado gel. Al aumentar la temperatura cuando se sobrepasa la T_{gel} calculada mediante el test de inversión del vial (45 °C) empiezan a observarse las señales correspondientes a los protones aromáticos, los grupos metilenos y los metilos del anillo de pirazol ya que el material se encuentra en estado parcialmente gel y aumenta el número de moléculas aisladas en disolución.

A medida que la temperatura aumenta, se observa un aumento de la resolución debido a la rotura de los agregados a altas temperaturas. Así, las señales correspondientes a los protones aromáticos, los grupos metilenos adyacentes a los anillos bencénicos y los metilos del anillo de pirazol se observa cómo se desplazan a ppm mayores. Este fenómeno es consecuencia directa de la rotura de los agregados que tienen lugar al pasar del estado gel al sol con el aumento de la temperatura. Al disminuir las interacciones por apilamiento π - π dan lugar a un mayor desapantallamiento de los protones con el aumento de la temperatura.⁵¹⁻⁵² Los protones aromáticos más próximos al grupo amida y el protón del grupo amida, se desplazan en sentido contrario, lo que se explica por la ruptura de los enlaces de hidrógeno con el aumento de la temperatura.⁵⁰ La mayor variación con el incremento de la temperatura se encuentra para el protón del grupo amida ya que varía desde 8.24 hasta 7.55 ppm. Esto indica que el gel se soporta de forma importante por enlaces de hidrógeno entre los grupos amida de los dendrones próximos.

El estudio de RMN permite ver que la temperatura a la que se comienza a resolver el espectro (55 °C) coincide con la temperatura a la cual se produce la disminución brusca de la luminiscencia (**figura 4.3.7c**), por lo que el descenso de la luminiscencia se atribuye a que el paso de las moléculas a la disolución se produce fundamentalmente a esa temperatura.

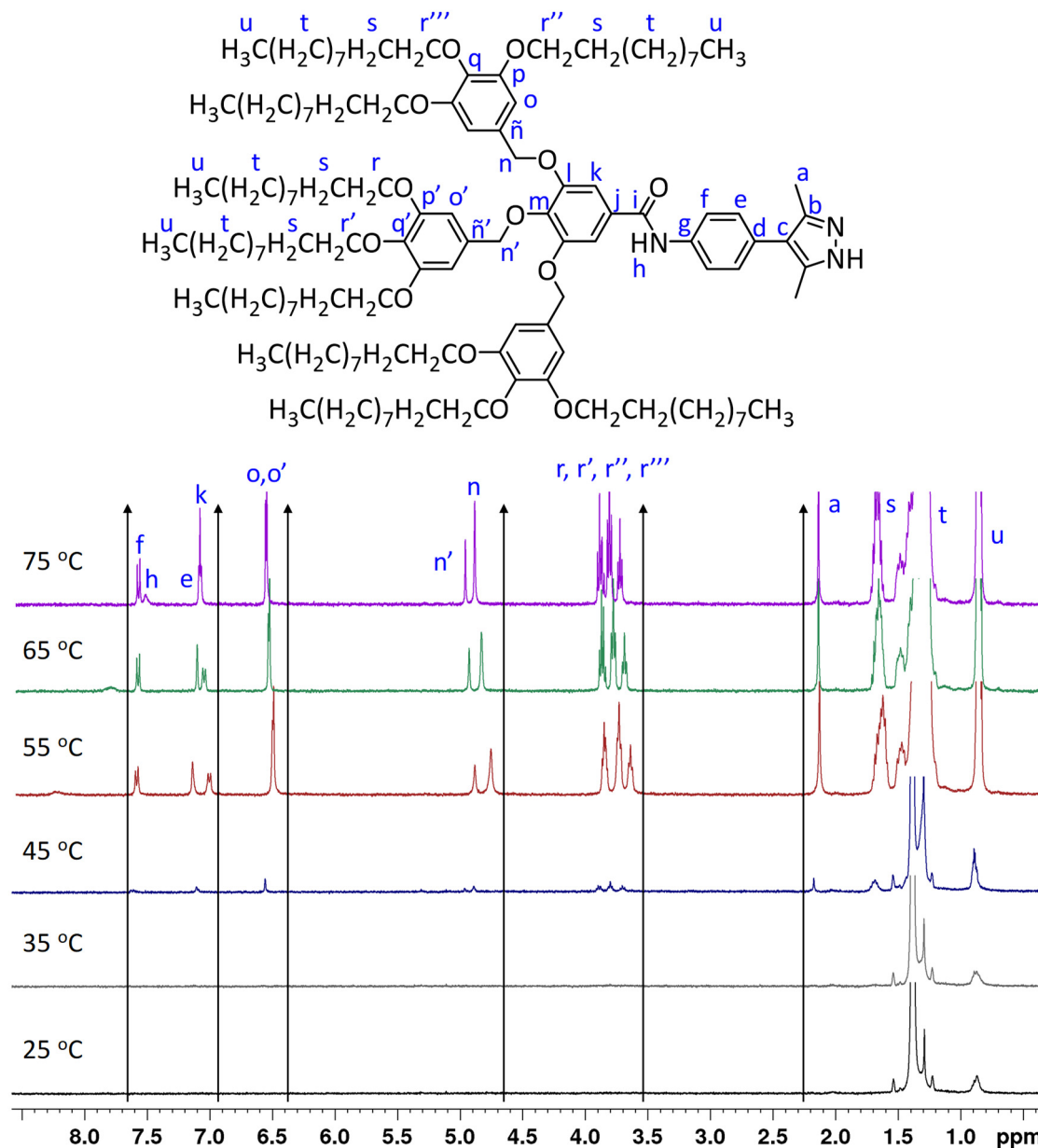


Figura 4.3.9. Espectros de ¹H-RMN (400 MHz, 0.5 % m/m) en C₆D₁₂ del compuesto **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** a diferentes temperaturas.

4.3.1.1.4. Estudio de las interacciones supramoleculares en estado gel y modelo de agregación

Con el fin de profundizar en el estudio de la formación de los autoensamblados que dan lugar a los geles, se realizó un experimento de diferencia de transferencia de saturación (STD-RMN) con el gel del compuesto **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** en ciclohexano-d₁₂ a una concentración 0.5% m/m (figura 4.3.10). Esta técnica permite conocer las interacciones específicas entre moléculas a través de

interacciones no covalentes y permite proponer un modelo de interacción de las moléculas en organogeles de aminoácidos.⁵³

En primer lugar, se realizó un experimento de ^1H -RMN, que denominamos “espectro de referencia” o “experimento *off-resonance*”, en el que se aplica una radiofrecuencia fuera de resonancia respecto a las señales de las moléculas de la muestra (37 ppm). En segundo lugar, se realizó un segundo experimento de ^1H -RMN, que denominamos “experimento *on-resonance*”, en el que las señales ^1H de la matriz son selectivamente saturadas mediante la aplicación de una radiofrecuencia de baja potencia y larga duración (en la escala de segundos) en una zona espectral próxima a las señales de la matriz (-1 ppm).

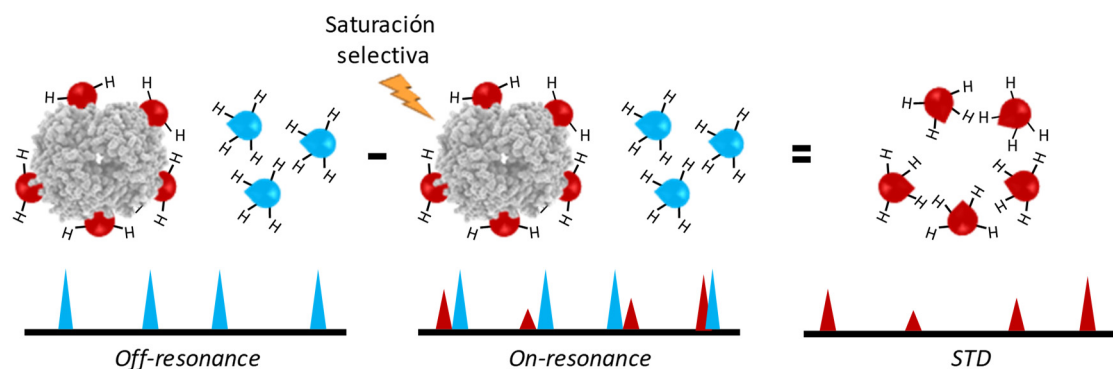


Figura 4.3.10. Esquema del experimento STD-RMN.⁵⁴

Aquellas moléculas que interaccionen específicamente con la matriz tendrán todos o algunos de sus núcleos ^1H a distancias muy cortas de aquellos de la matriz. A distancias muy cortas ($d < 4\text{-}5 \text{ \AA}$), si alguno de los protones presenta magnetizaciones fuera del equilibrio, tiene lugar el fenómeno de transferencia de magnetización. Así, en el experimento *on-resonance*, la saturación de los protones de la matriz hace que se produzca dicha transferencia de magnetización intermolecular matriz-ligando. Por otro lado, el resto de moléculas, que no interaccionan con dicha matriz, no verán afectadas sus intensidades en el experimento *on-resonance*. De esta forma, la diferencia entre ambos espectros (*off-resonance* - *on-resonance*) llevará a una completa cancelación de las moléculas que no se asocian con la matriz, mientras que “sobrevivirán” solamente aquellas que correspondan a las moléculas que interaccionan con la matriz (**figura 4.3.10**).

En la **figura 4.3.11** se puede observar que la diferencia entre espectros muestra señales de STD para todos los protones, lo que demuestra la existencia de una fase gel rígida la cual permite que se produzca una transferencia de magnetización intermolecular matriz-ligando.

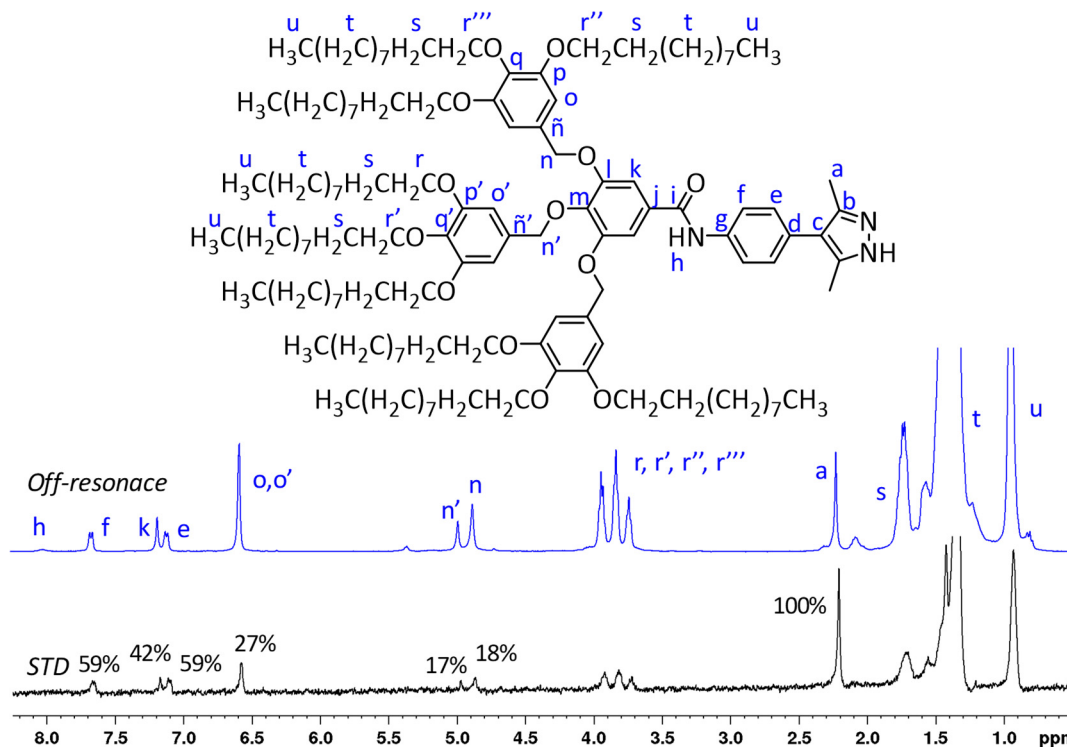


Figura 4.3.11. Espectro *off-resonance* de **(3,4,5-3',4,5')**-10G2-AHPz en ciclohexano-d₁₂ a una concentración 0.5 % m/m a 50 °C (azul), parcialmente gel. Espectro STD de **(3,4,5-3',4,5')**-10G2-AHPz y el correspondiente porcentaje de STD (negro).

La respuesta máxima de STD se encontró para los metilenos del anillo de pirazol (H_a), seguidos por los protones aromáticos del sistema *para* (H_f y H_e) y los protones H_k . Señales de STD más pequeñas se observaron para los protones H_o , $H_{o'}$, H_n y $H_{n'}$. Esto sugiere que los anillos benciloxi están menos expuestos para la formación de interacciones intermoleculares en la estructura del gel, probablemente debido a la conformación. Por otro lado, las principales interacciones intermoleculares tendrían lugar a través del anillo de pirazol y el anillo bencénico en la posición cuatro del anillo de pirazol. Así, las moléculas probablemente se interdigitan interaccionando por enlace de hidrógeno entre los anillos de pirazol y grupos amida.⁴³ También es importante tener en cuenta que el ciclohexano-d₁₂ (a 1.38 ppm) muestra una transferencia de saturación a la estructura del gel, confirmando que las moléculas de disolvente desempeñan un papel importante en la estructura del gel.

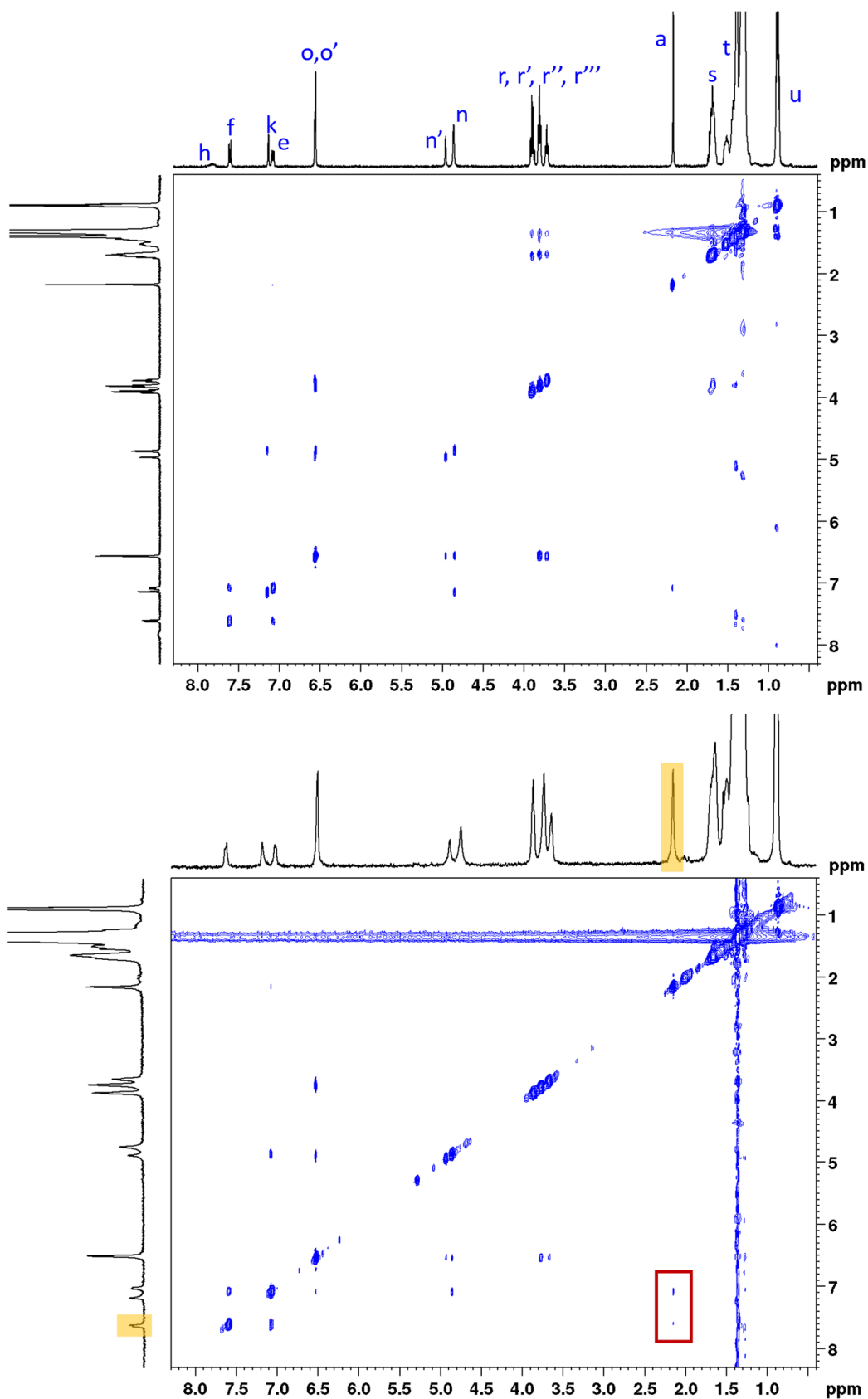


Figura 4.3.12. Espectro de NOESY de **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** en ciclohexano- d_{12} a una concentración 0.5 % m/m a 70 °C con un tiempo de mezcla de 400 ms (*arriba*) y a 50 °C con un tiempo de mezcla de 500 ms (*abajo*).

Para deducir la disposición de las moléculas en el estado parcialmente gel y la proximidad entre ellas se realizó un experimento NOESY. En la comparación entre los experimentos de NOESY adquiridos a 70 °C (estado sol) y a 50 °C (parcialmente gel) (**figura 4.3.12**), se observa que un punto de cruce, solo está presente en el experimento a 50 °C. Este pertenece al punto de cruce entre los protones de los metilos del pirazol (H_a), y los protones aromáticos del sistema para (H_f), lo que confirma lo observado en los experimentos de STD-RMN, que las moléculas se interdigitan interaccionando por enlace de hidrógeno entre los anillos de pirazol y grupos amida (**figura 4.3.13**).

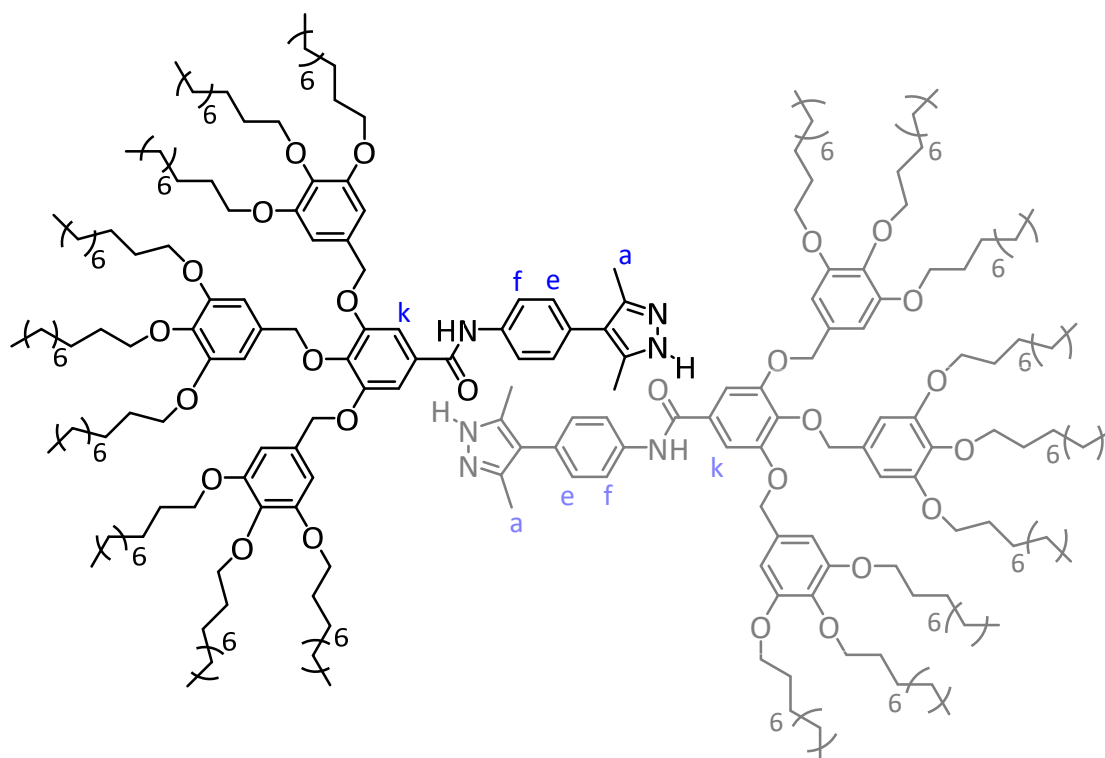


Figura 4.3.13. Modelo de autoensamblaje propuesto para el compuesto **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** en ciclohexano- d_{12} al 0.5 % m/m.

Por otro lado, los estudios de espectroscopia de IR permiten evaluar el grado de disociación del grupo amida en estado gel, sol y disolución. Los datos de todos los dendrones se recogen en la **tabla 4.3.4**.

En la **figura 4.3.14** se muestran los espectros de IR de compuesto **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** en disolución de diclorometano al 0.5% m/m, en estado sol y en estado gel en ciclohexano al 0.5% m/m. En disolución de CH_2Cl_2 , se observan las típicas bandas a 3451 cm^{-1} (N-H) y 1677 cm^{-1} (C=O) características de los grupos amida

cuando no forman enlace de hidrógeno. Estos datos indican que no hay agregación por enlace de hidrógeno en la disolución. En cambio, tanto en estado sol como en estado gel en ciclohexano, las bandas correspondientes se observan en torno a $3230\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ (N-H) y 1640 cm^{-1} (C=O) debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos amida. Además, se observa una banda en torno a 3170 cm^{-1} correspondiente al NH del pirazol en forma asociada.⁴³ Esto indica que los grupos amida y el anillo de pirazol están implicados en la formación del organogel.

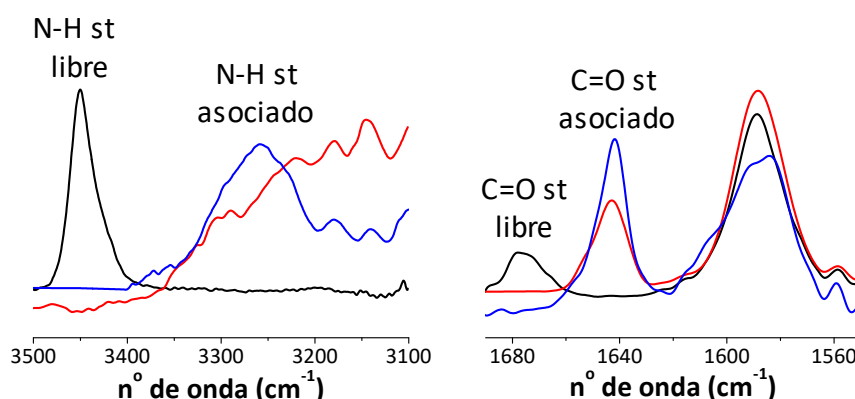


Figura 4.3.14. Espectros de IR de **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** en disolución de CH_2Cl_2 (*negro*), estado sol (*rojo*) y gel (*azul*) en ciclohexano al 0.5% m/m.

Tabla 4.3.4. Datos de IR de los dendrones de la serie amida en distintos disolventes.

Compuesto	DIS ^a		SOL ^b		GEL ^b	
	NH Amida (cm^{-1})	C=O Amida I (cm^{-1})	NH Amida (cm^{-1})	C=O Amida I (cm^{-1})	NH Amida (cm^{-1})	C=O Amida I (cm^{-1})
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	3450	1678	3268	1643	3280	1644
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	3450	1677	3265	1643	3271	1642
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	3451	1678	3250	1641	3254	1642
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	3450	1677	3238	1640	3235	1640
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	3451	1678	3230	1643	3246	1642
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	3451	1678	3234	1641	3233	1643

^a Concentración 0.5% m/m, en CH_2Cl_2 ^b Concentración 0.5% m/m, en ciclohexano.

Para mayor información del tipo de autoensamblaje existente en las fibras de los organogeles se han llevado a cabo estudios de DRX de los organogeles al 5% m/m en un capilar de vidrio Lindemann de 0.7 mm de diámetro interno que se ha sellado posteriormente para evitar la evaporación del ciclohexano. Además, debido a la

Resultados y discusión

baja concentración la difracción es débil y fueron necesarios tiempos de exposición largos.

Tabla 4.3.5. Datos de rayos X de los organogeles en ciclohexano a temperatura ambiente.

Compuesto	T ^a (°C)	Parámetros de red (Å) ^b	d _{obs} ^c (Å)	d _{calc} ^a (Å)	h k l ^d
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	t.a.	-	-	-	-
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	t.a.	$a = 66.5$	56.9 33.6	57.6 33.3	1 0 1 1
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	t.a.	$a = 60.1$	52.8 29.6	52.1 30.1	1 0 1 1
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	t.a.	$a = 65.1$	56.9 32.2	56.4 32.6	1 0 1 1
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	t.a.	$a = 60.2$	52.8 29.7	52.2 30.1	1 0 1 1
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	t.a.	$a = 64.5$	56.9 27.4	55.9 27.9	1 0 2 0

^a Los experimentos se realizaron a t.a. ^b a = parámetro de red de la mesofase. ^c d_{obs} , d_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller.

El difractograma obtenido del compuesto **(4-3,4,5)-10G2-APz** no muestra reflexiones en la zona de bajo ángulo, por lo que no se ha podido extraer información del autoensamblaje con esta técnica. En cambio, los difractogramas obtenidos para el resto de geles muestran en la zona bajo ángulo dos máximos que se asocian a los dos primeros órdenes de reflexión de una fase columnar hexagonal (d_{10} y d_{11}) (**tabla 4.3.5**). 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 (**figura 4.3.15**). Además, en la zona de alto ángulo se observa un halo difuso intenso a 4.6 Å que se asocia tanto a las moléculas de disolvente que se encuentran atrapadas dentro de la red tridimensional como a las cadenas alquílicas que presentan desorden conformacional.

En general estas reflexiones son más difusas que las encontradas para las mesofases Col_h que muestran los compuestos en la fase condensada (**apartado 4.2.1.1**), lo que estaría indicando una menor extensión del orden columnar. Si se comparan los parámetros de red con los obtenidos en la organización cristal líquido (valores de a entre 50 Å y 54 Å), se observan parámetros a mayores para los geles, de forma que el disolvente induce una disposición molecular diferente a la

generada por la temperatura. Para obtener más información sobre la organización molecular se han estimado el número de moléculas (Z) mediante cálculos de densidad utilizando la **ecuación 4.2.1**. Para ello, se supone que la densidad del gel es $0.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (densidad del ciclohexano) y se considera un valor de h de 4.6 \AA igual al utilizado para los cálculos de las mesofases Col_h termótropas. Así, se obtienen valores de Z en torno a 6, 4 y 3 para los dendrones con tres, seis y nueve cadenas alcoxi periféricas, respectivamente. Por lo que, la organización es similar a la de las mesofases termótropas y el disolvente se encuentra interaccionando con las cadenas alcoxi lo que hace que los parámetros a en estado gel sean mayores.

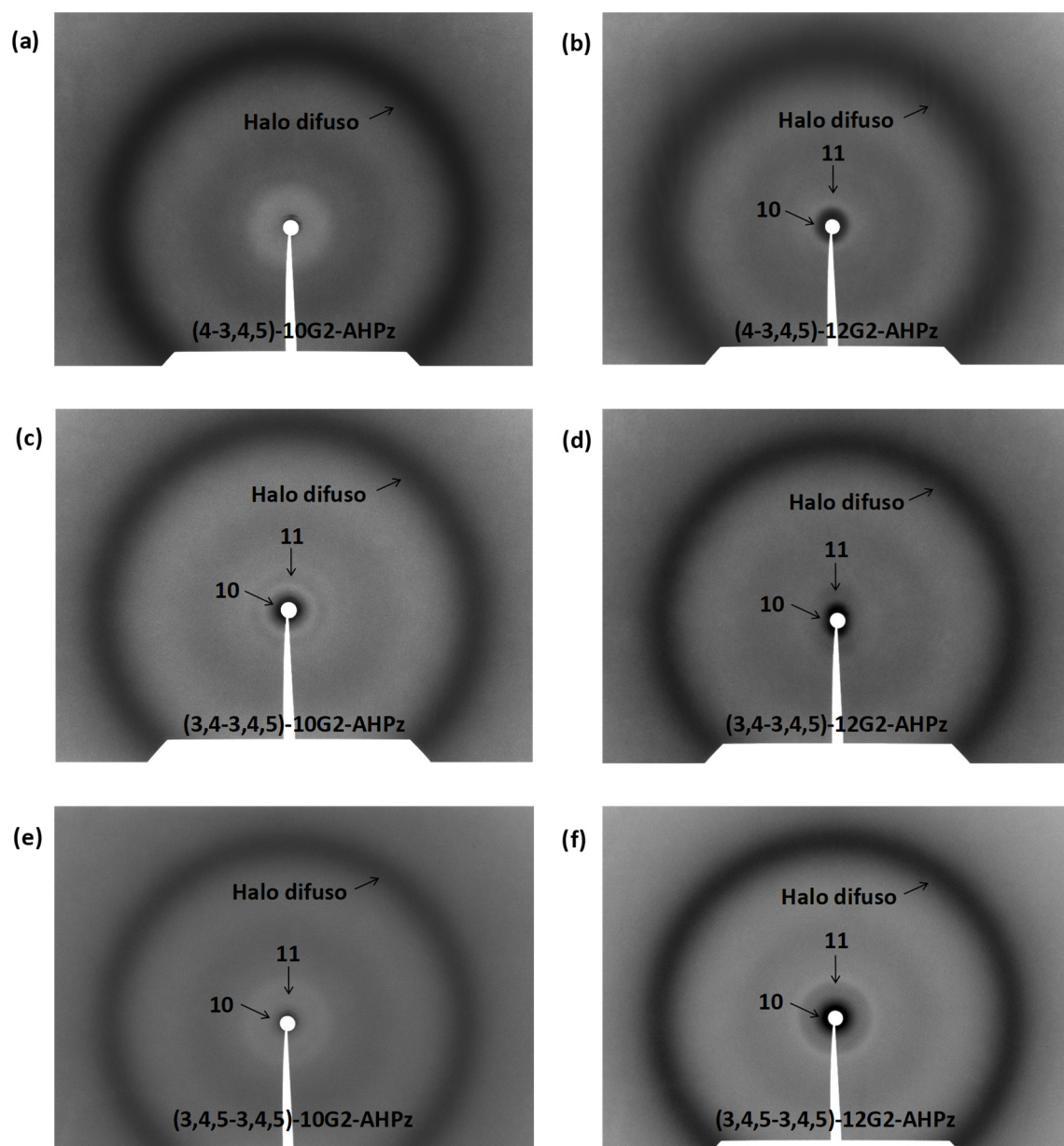


Figura 4.3.15. Difractogramas de rayos X de los organogeles en ciclohexano al 5% m/m.

Recopilando toda la información, el modelo propuesto para la autorganización que puede explicar los resultados observados en los experimentos de STD-RMN, NOESY, IR y DRX, como las observaciones morfológicas por SEM y TEM es un modelo en el que las moléculas con forma de cuña o cono se interdigitan interactuando por enlace de hidrógeno entre el anillo de pirazol y el grupo amida. Resaltar el comportamiento dual de estos materiales, cristales líquidos y geles, que conducen a la formación de agregados similares, con una periferia hidrófoba que se autoensamblan en columnas con simetría hexagonal y forman fibras. Estas fibras con orden columnar hexagonal forman agrupaciones con el espacio entre fibras ocupado por el disolvente orgánico (**figura 4.3.15**).

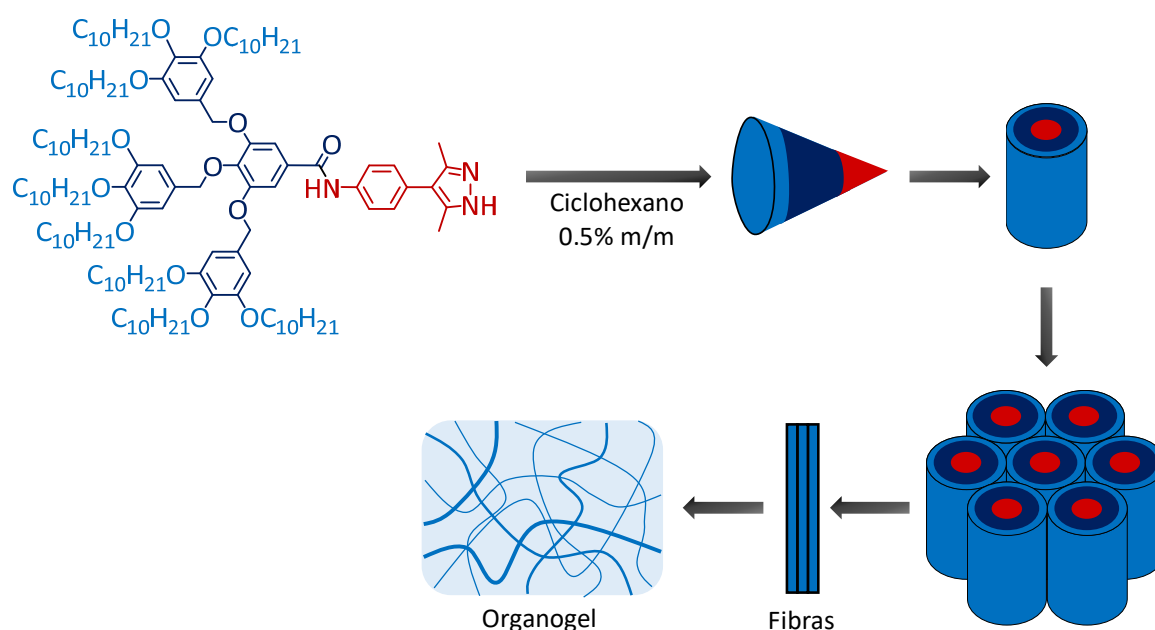


Figura 4.3.15. Representación esquemática del autoensamblaje de los dendrones.

4.3.1.2. Metalodendrimeros de oro, plata y cobre

Las propiedades de gelificación de los metalodendrimeros de la serie amida y éter también se estudiaron en diversos disolventes, tanto polares como apolares, EtOH, ACET, DCM, THF, CH y DOD, mediante el test de inversión del vial. En el caso de los metalodendrimeros de la serie éter, $[M(\mu-EPz)]_3$ no se observó la formación de geles en ningún caso ya que son solubles en DCM, THF, CH y DOD, y son insolubles en EtOH y ACET.

En la serie amida (**tabla 4.3.6**), $[M(\mu\text{-APz})]_3$ se obtuvieron resultados dispares. Los metalodendrimeros de oro no forman geles en los disolventes estudiados. Los metalodendrimeros de plata con sustitución (4-3,4,5) y (3,4-3,4,5) forman geles en dodecano independientemente de su longitud. Al aumentar el número de cadenas en la periferia, metalodendrimeros con sustitución (3,4,5-3,4,5) no dan geles, sino que forman un precipitado. Sin embargo, en ciclohexano solo forman geles los metalodendrimeros de plata con sustitución (3,4-3,4,5) y $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$. En el caso de los metalodendrimeros de cobre únicamente forma el análogo $[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$ en ciclohexano.

Una vez comprobada la capacidad para formar geles con la primera concentración ensayada, 5% m/m, se prueba con sucesivas diluciones hasta encontrar la CMG (**tabla 4.3.6**) y la temperatura de transición gel-sol (T_{gel}) (**tabla 4.3.7**), temperatura a la cual el gel empieza a fluir cuando se voltea el vial. Las CMGs medidas en ciclohexano se encuentran entre 2.2 y 2.9% m/m, y en dodecano son del 3.2% y 1.1% m/m. Las CMGs son más altas para los metalodendrimeros que para los dendrones precursores.

Tabla 4.3.6. Estudio de gelificación al 5% m/m de los metalodendrimeros de la serie amida.

Compuesto	EtOH	ACET	DCM	THF	CH	DOD
$[\text{Au}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Au}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Ag}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	I	I	I	G [1.3]
$[\text{Ag}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	I	I	I	G [1.1]
$[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	G [2.9]	G [3.0]
$[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	G [2.7]	G [3.2]
$[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	G [2.2]	P
$[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	P	P
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	S	S
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	G [2.5]	P
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$	I	I	S	S	P	P

Entre corchetes se muestran las concentraciones mínimas de gelificación [% m/m]. G: gel, P: precipitado, S: soluble

Resultados y discusión

En la **tabla 4.3.7** se recoge la evolución de la T_{gel} con la concentración. En todos los casos la temperatura disminuye al disminuir la concentración del gel. Para los geles de plata en ciclohexano se observa un aumento de la T_{gel} al aumentar el número de cadenas alcoxi en la periferia. Curiosamente, este efecto es el opuesto al observado con los geles de los dendrones, lo que hace pensar en un comportamiento diferente en la agregación de los metalodendrimeros, y que se demuestra más adelante en el **apartado 4.3.2**.

Tabla 4.3.7. Estudio de gelificación a distintas concentraciones.

Compuesto	5% m/m ^a	4% m/m ^a	3% m/m ^a	2% m/m ^a
[Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	G (81) ^b	G (75) ^b	G (66) ^b	G (56) ^b
[Ag(μ -(4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	G (86) ^b	G (78) ^b	G (70) ^b	G (64) ^b
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	G (44) ^c	G (35) ^c	G (30) ^c	-
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	G (47) ^c	G (40) ^c	G (39) ^c	-
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	G (54) ^c	G (41) ^c	G (35) ^c	-
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	G (60) ^c	G (46) ^c	G (40) ^c	-

^a Entre paréntesis se muestran las T_{gel} en °C determinadas mediante el test de inversión del vial. ^b Dodecano. ^c Ciclohexano.

Los metalogeles obtenidos son más débiles que los organogeles formados por los dendrones de pirazol precursores, ya que las CMG son mayores y las T_{gel} más bajas. Esto puede atribuirse a la ausencia de las interacciones que establecía el pirazol mediante enlace de hidrogeno entre sí y con los grupos amida para formar el gel. Esta ausencia no es compensada con las interacciones π - π o posibles interacciones metalofílicas que puede establecer la estructura CTC (**figura 4.3.16**).

Por otro lado, dentro de los metalodendrimeros los complejos de plata dan lugar a los mejores resultados, lo cual se atribuye a que los CTC de plata(I) pueden establecer interacciones metalofílicas más fuertes que los CTCs de oro(I) y cobre(I), además de interacciones adicionales entre los átomos de plata con los grupos amida de otras moléculas.

Los metalodendrimeros de oro no forman geles en ningún caso debido a que la solubilidad de estos metalodendrimeros en disolventes apolares es mayor. En cuanto a los complejos de cobre, el metalodendrimeros de cobre con sustitución **(3,4,5-3,4,5)** es el único que da lugar a geles en ciclohexano, por lo que el número

de cadenas en la periferia del dendrímtero y el metal juegan un papel determinante en las propiedades gelificantes.

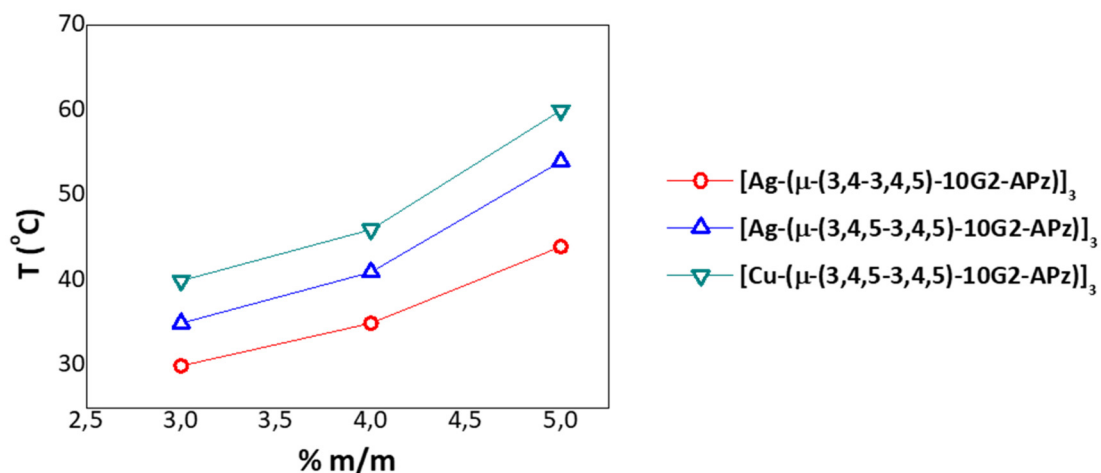


Figura 4.3.16. Variación de la T_{gel} con la concentración en ciclohexano.

4.3.1.2.1. Estudios morfológicos de los geles

El estudio de la morfología de los metalogeles tanto a nivel macroscópico como microscópico también se ha realizado mediante MOP y mediante las técnicas de microscopia de SEM y de TEM.

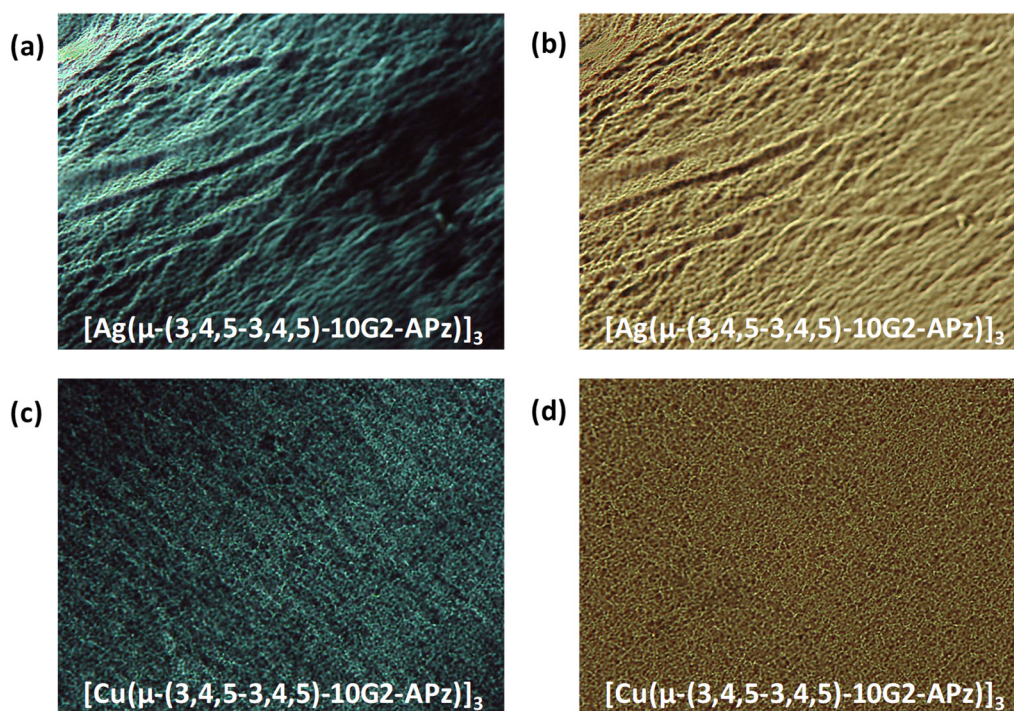


Figura 4.3.17. Imágenes de MOP de los geles en ciclohexano al 2,5% (a y b) y 3% m/m (c y d), a temperatura ambiente: (a) y (c) Polarizadores cruzados, y (b) y (d) Sin polarizadores cruzados.

Macroscópicamente, los geles de los metalodendrimeros son opacos (**figura 4.3.20a**) y en el MOP se observan como fibras birrefringentes distribuidas en el medio de dispersión, ópticamente isótropo (**figura 4.3.17**). Las imágenes de MOP sin polarizadores cruzados muestran que los geles están formados por fibras de cientos de micrómetros de longitud.

El estudio de la microestructura se inició con el análisis de los geles por SEM. Los compuestos con nueve y dieciocho cadenas dodeciloxi periféricas ($[\text{Ag}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})_3]$ y $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})_3]$) no dieron lugar a ninguna organización en las condiciones de estudio. En las imágenes obtenidas de los metalogeles (**figura 4.3.18**) no se observan estructuras fibrilares definidas sino películas que en los bordes se llega a observar que están formadas por un conjunto de agregados fibrilares.

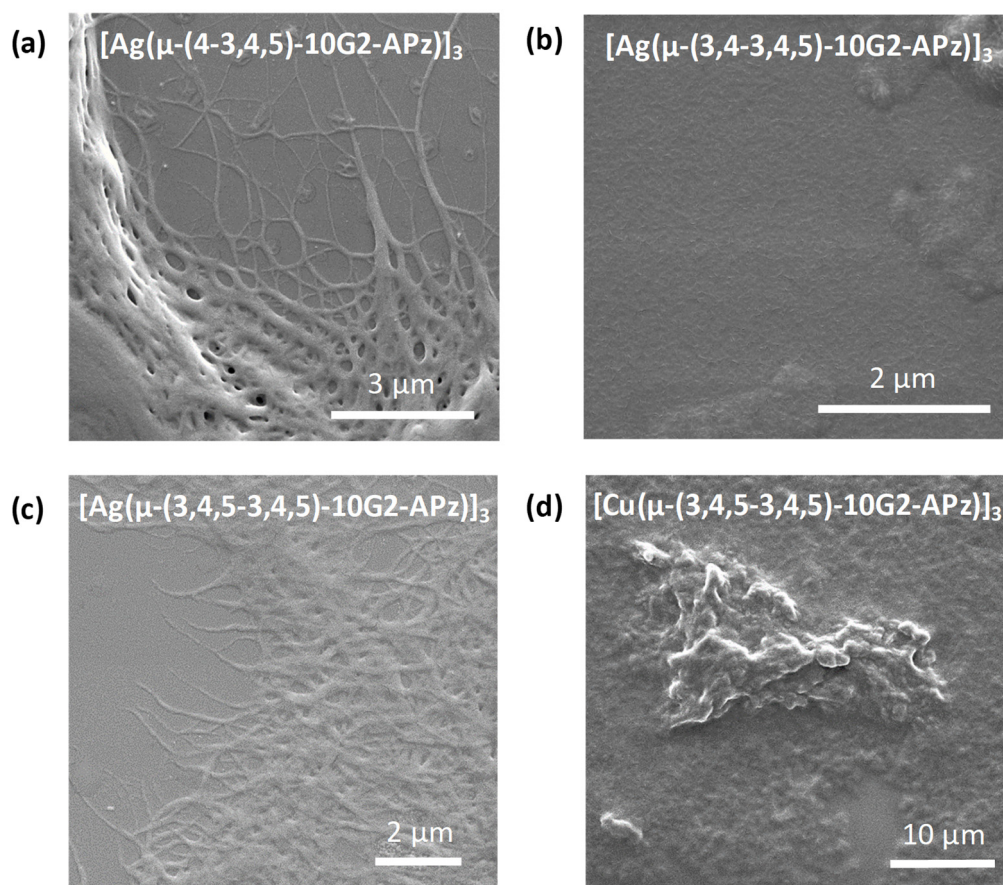


Figura 4.3.18. Imágenes de SEM de los xerogeles obtenidas para los metalodendrimeros: **(a)** 2% m/m, dodecano, **(b)** 0.15% m/m, dodecano, **(c)** 2.5% m/m, ciclohexano, y **(d)** 0.15% m/m, ciclohexano.

Con el fin de poder completar el estudio de morfología de estos materiales se estudiaron los metalogeles por TEM. Para la preparación de las muestras de los compuestos se deposita una gota de la disolución correspondiente sobre una rejilla de malla de cobre con recubrimiento de carbono perforado. Tras evaporarse el disolvente, las muestras se tiñeron con una disolución acuosa de acetato de uranilo (1% m/m) y se dejaron secar a temperatura ambiente.

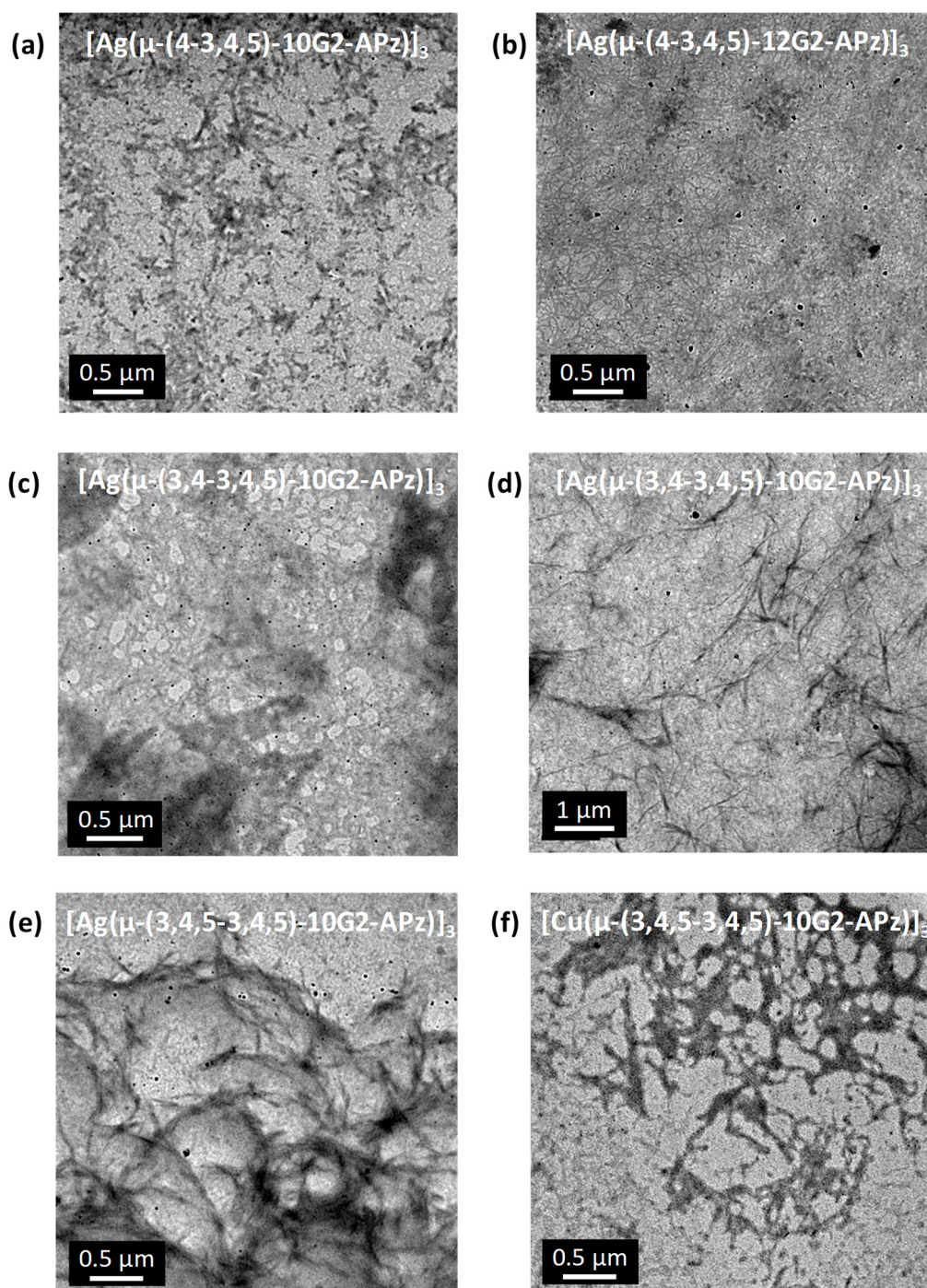


Figura 4.3.19. Imágenes de TEM obtenidas para los metalodendrímeros de la serie amida al 0.05 % m/m: (a) y (b) en dodecano, y (c), (d), (e) y (f) en ciclohexano.

En la **figura 4.3.19** se muestran las imágenes de TEM para los metalogeles de la serie amida. Al igual que en los estudios de SEM, las imágenes de han tomado en los extremos de la muestra depositada en la rejilla, ya que en la zona central se observa una mayor aglomeración de la muestra. En las imágenes se observa una película formada por fibras, lo cual contrasta con la morfología de los dendrones precursores que presentan fibras definidas.

4.3.1.2.2. Propiedades luminiscentes en estado gel y AIEE

Se ha estudiado la fotoluminiscencia de los metalogeles obtenidos. En la **tabla 4.3.8** se recogen los datos y la comparativa con la emisión en disolución diluida.

Todos los metalogeles son luminiscentes, presentando una banda de emisión ancha en la zona azul del espectro visible, en torno a 420-460 nm, la cual aparece en la misma región descrita para los organogeles de los dendrones de la serie amida.

Tabla 4.3.8. Datos de emisión de los geles y de disolución en THF.

Compuesto	λ_{EM}^{Gel} (nm) ^b	λ_{EM}^{Sol} (nm) ^c	λ_{EM}^{THF} (nm) ^a	λ_{EM}^{THF} (nm) ^b	AIEE (x)
[Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	423 ^{d,f}	418 ^{d,f}	356	440 ^f	61
[Ag(μ -(4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	425 ^{d,f}	419 ^{d,f}	346	445 ^f	58
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	442 ^{e,g}	425 ^{e,g}	354	418 ^g	75
[Ag(μ -(3,4-3,4,5)-12G2-APz)] ₃	451 ^{e,g}	442 ^{e,g}	345	448 ^g	69
[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	449 ^{e,g}	439 ^{e,g}	355	453 ^g	95
[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)] ₃	460 ^{e,g}	445 ^{e,g}	355	447 ^g	85

^a Concentración en torno a 10⁻⁶ M, temperatura ambiente; ^b Temperatura ambiente. ^c 80 °C.

^d Dodecano. ^e Ciclohexano. ^f 2% m/m. ^g 3% m/m.

Al calentar los metalogeles se observa una disminución progresiva de la emisión. (**figura 4.3.20a**). En la **figura 4.3.20b** se muestra como varía la intensidad de emisión al aumentar la temperatura para los metalodendrímeros con cadenas deciloxi en ciclohexano, observándose que todos ellos muestran un comportamiento similar.

En las **figuras 4.3.20c** y **4.3.20d** se muestran como ejemplo los espectros de emisión obtenidos para los metalogeles de [Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃ y [Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃ en ciclohexano a una concentración 3 % m/m, en

un barrido de temperaturas de temperatura ambiente hasta 80 °C. Así, al calentar el metalogel, la intensidad de la banda de emisión decrece y el máximo de emisión se desplaza a longitudes de onda menores. Los valores de intensidad más elevados se observan a temperatura ambiente en estado gel y cuando el material está parcialmente gelificado por debajo de la T_{gel} , 35°C y 40 °C respectivamente. Al sobrepasar la T_{gel} la intensidad decae de forma importante.

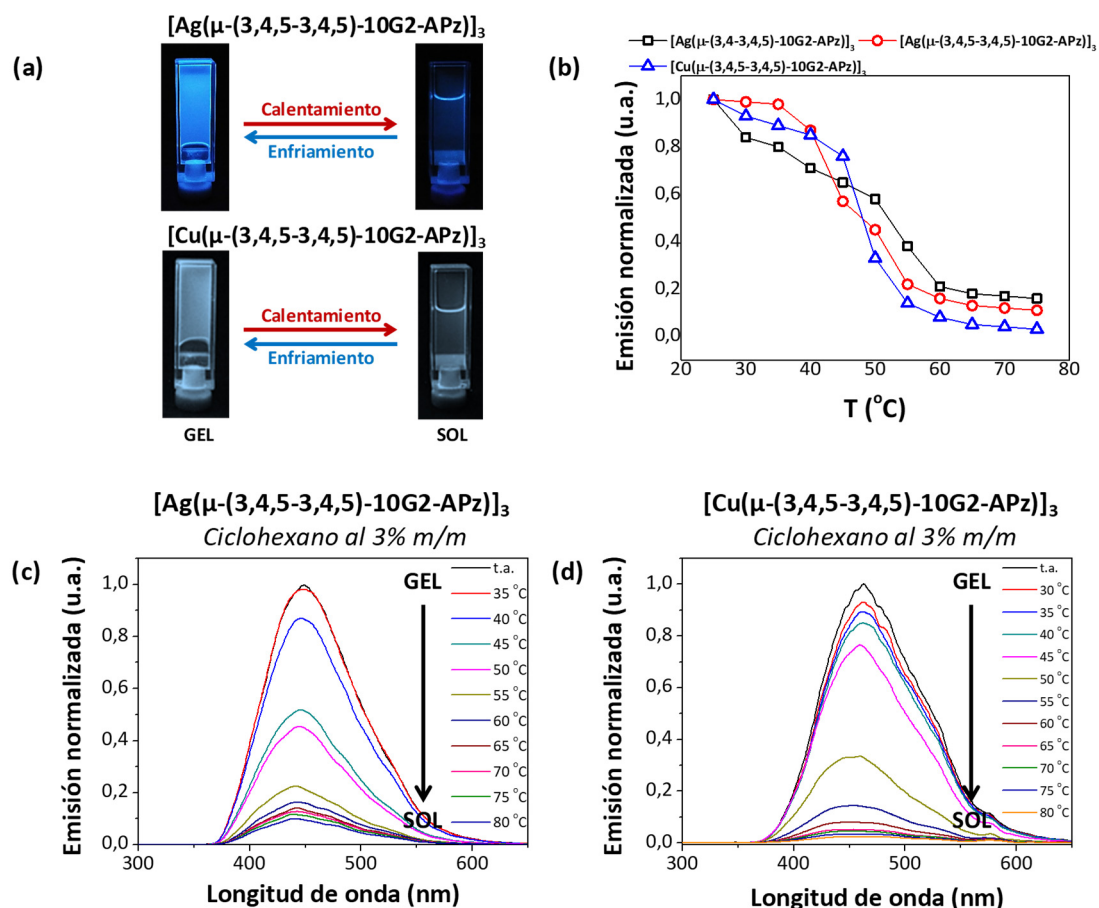


Figura 4.3.20. (a) Organogeles observados al irradian con una lámpara UV de 254 nm, (b) Cambio de la intensidad de emisión con la temperatura de los geles al 3% m/m, (c) y (d) Espectros de emisión a diferentes temperaturas.

Por otro lado, como se recoge en el apartado 4.2.2.2, los metalodendrimeros en disolución diluida son luminiscentes y presentan un máximo entre 345 y 356 nm en THF a una concentración próxima a 10^{-6} M y 10^{-7} M. Los geles formados en ciclohexano o dodecano a una concentración entre 2% m/m y 3% m/m, y las disoluciones en THF a la misma concentración que el gel, como consecuencia del proceso de agregación, muestran una banda de emisión con un máximo en torno a 450 nm (tabla 4.3.8). Sin embargo, la emisión de la disolución en THF es mucho

menor que la del gel en ciclohexano a la misma concentración. Comparando estas dos intensidades se puede estimar el efecto AIEE, que se calcula con un aumento de hasta 95 veces.

Así, para demostrar que el aumento de la emisión ocurre solamente por la formación del gel, al igual que para los dendrones precursores, se comparó la luminiscencia a temperatura ambiente de dos muestras de la misma concentración en THF y ciclohexano, $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ y $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$, al 3% m/m. Así, se vio que la emisión se multiplica más de ochenta y cinco veces en el estado gel (tabla 4.3.8 y figura 4.3.21). En general se observa un aumento de la emisión de dos órdenes de magnitud para los metalogeles.

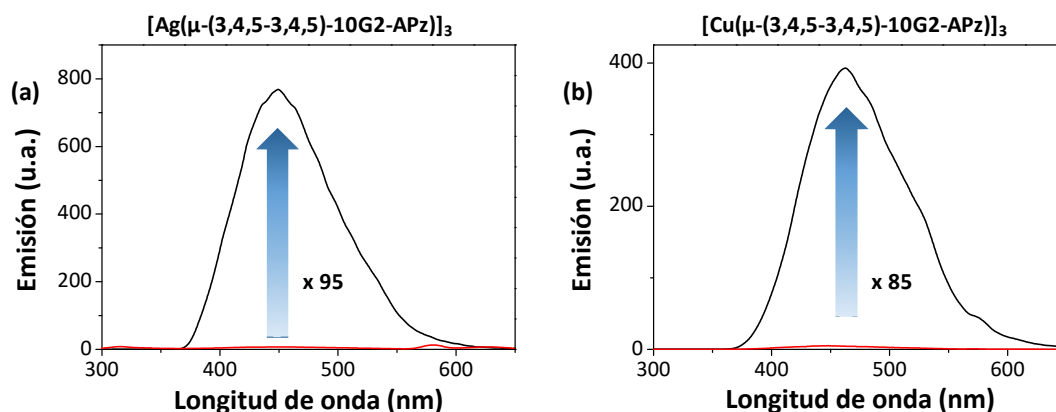


Figura 4.3.21. Comparativa de los espectros de emisión a temperatura ambiente en THF (rojo) y ciclohexano (negro) a la misma concentración (3 % m/m).

Es interesante resaltar que, en la bibliografía únicamente hay descrito un gel con la estructura CTC para el que se ha estudiado la luminiscencia (apartado 2.3, figura 2.3.11), siendo este un gel de un complejo CTC de oro(I) en hexano.⁹ Sin embargo no se han logrado geles con CTCs de plata(I) y cobre(I), por lo que la obtención de propiedades gelificantes y luminiscentes con ellos son las únicas descritas hasta la fecha..

4.3.1.2.3. Estudio de los geles por RMN

Para los compuestos $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ y $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ se registraron los espectros de ^1H -RMN de los geles en ciclohexano- d_{12} (figuras 4.3.22 y 4.3.23). A temperatura ambiente, debido a la baja movilidad de

las moléculas en el estado gel no se observan apenas señales en los espectros de ^1H -RMN. Conforme se aumenta gradualmente la temperatura, al sobrepasar la T_{gel} calculada mediante el test de inversión del vial (35-40 °C) empiezan a observarse las señales correspondientes a los protones aromáticos, los grupos metilenos y los metilos del anillo de pirazol ya que el material se encuentra en estado parcialmente gel y aumenta el número de moléculas aisladas en disolución debido a la rotura de los agregados a altas temperaturas. De esta manera, las señales correspondientes a los protones aromáticos, los grupos metilenos adyacentes a los anillos bencénicos y los metilos del anillo de pirazol se observa cómo se desplazan a ppm mayores con el aumento de la temperatura.

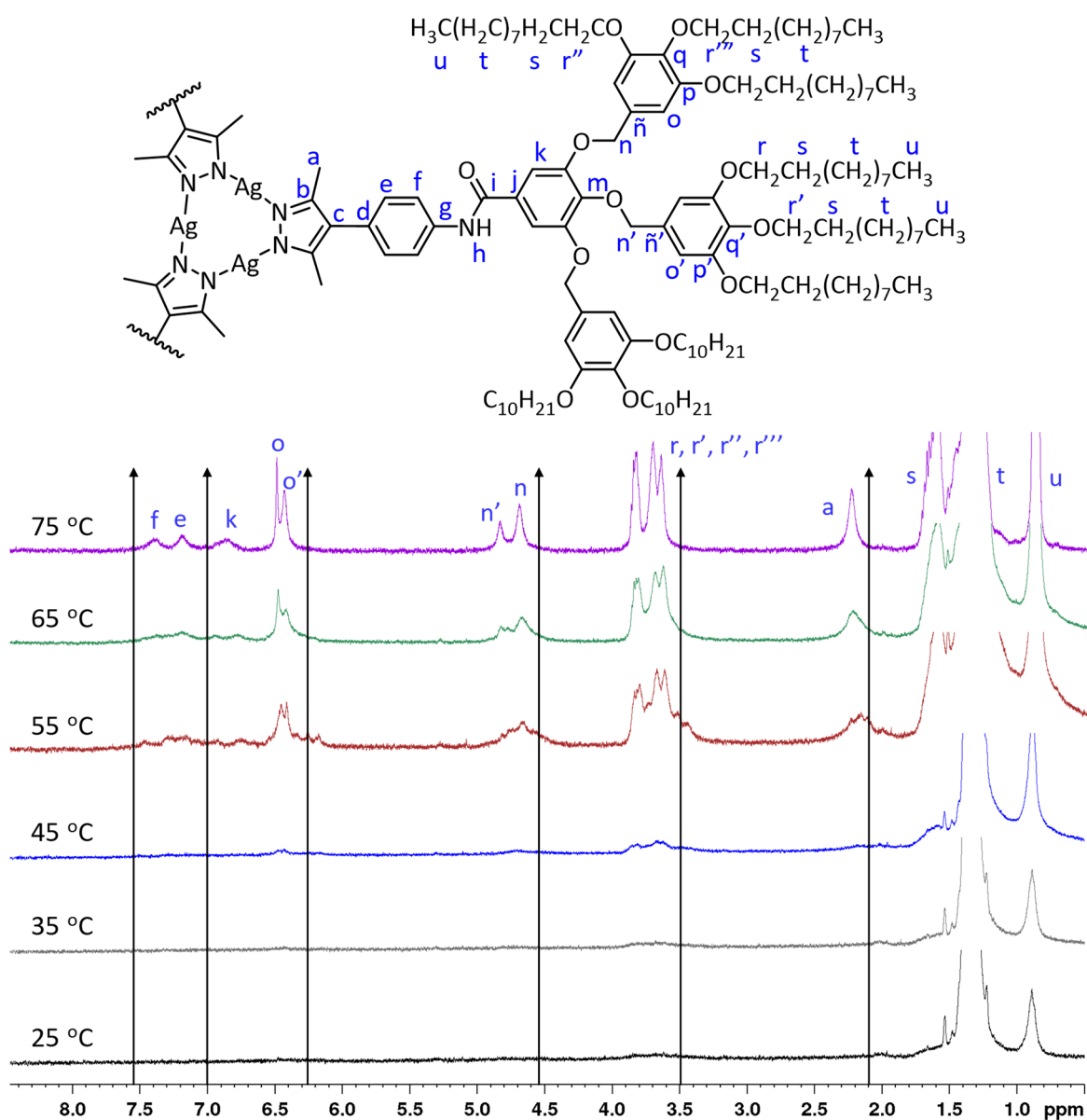


Figura 4.3.22. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, 3 % m/m) en C_6D_{12} del compuesto $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})_3]$ a diferentes temperaturas.

Resultados y discusión

En los dendrones precursores, la mayor variación con el incremento de la temperatura se encuentra para el protón del grupo amida en cambio, en los metalodendrimeros no se puede observar si hay variación porque la zona aromática no llega a resolverse con lo cual, aunque forman geles más débiles podría decirse que los agregados son más fuertes y distintos.

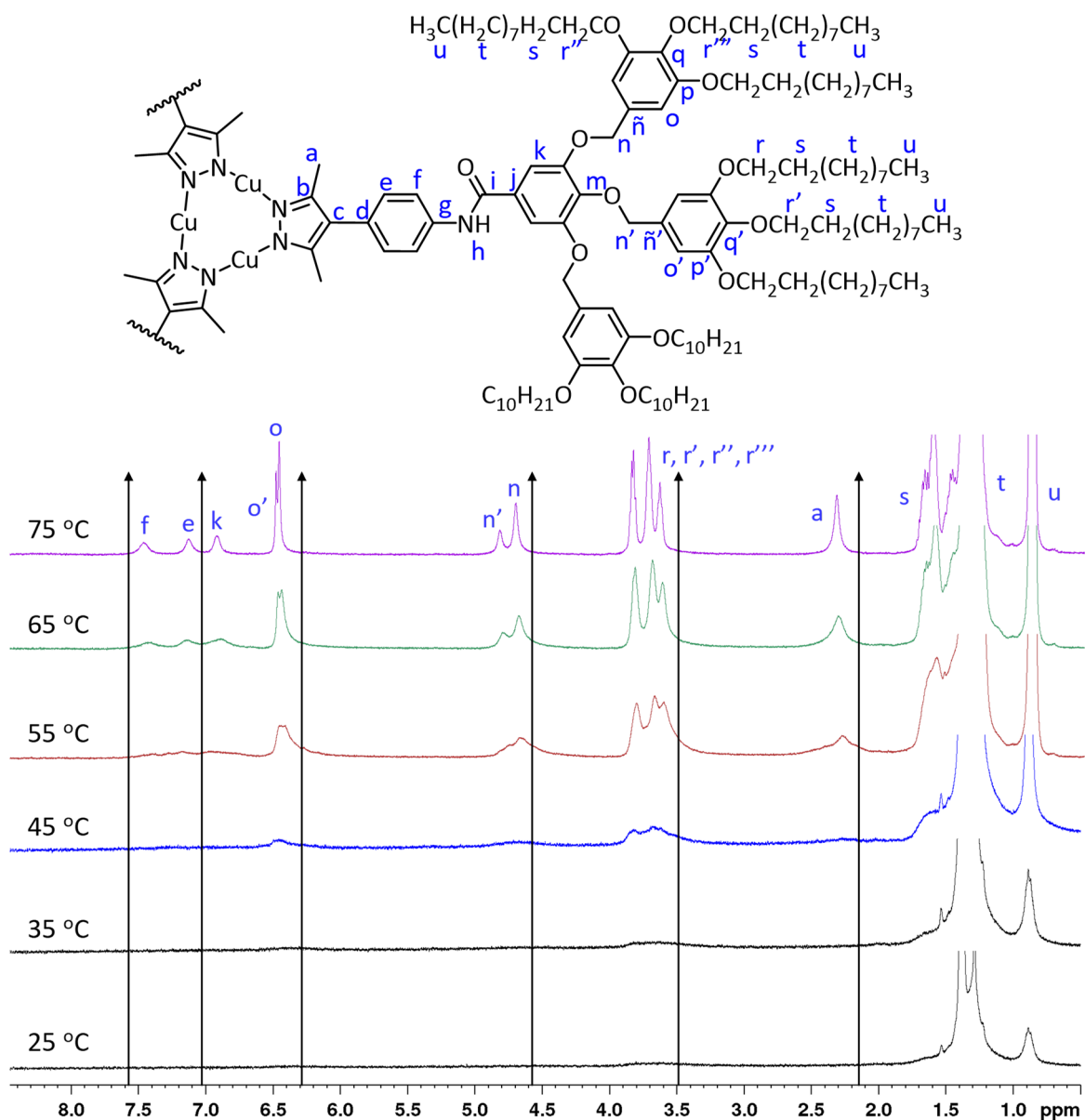


Figura 4.3.23. Espectros de $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 2.7 % m/m) en C_6D_{12} del compuesto $[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-APz})]_3$ a diferentes temperaturas.

4.3.2. Estudio comparativo de agregación supramolecular en disolución

Como se ha observado en el apartado 4.2.2, los dendrones y los metalodendrimeros de la serie amida tienden a agregarse en disolución a concentraciones muy bajas. Por esta razón, se realizó un estudio de agregación supramolecular en disolución a concentraciones inferiores a las de gelificación para extraer más información acerca del proceso de autoensamblaje.

En disolución, la agregación se puede describir como un equilibrio químico entre la especie monomérica y la agregada. En el caso de la formación de un polímero supramolecular se han descrito diferentes mecanismos de agregación.⁵⁵

Los mecanismos de agregación se explican principalmente según dos modelos de polimerización supramolecular, el modelo isodésmico y el modelo cooperativo.⁵⁶ El modelo isodésmico se basa en que la adición de una molécula al agregado se rige por una única constante de equilibrio (K_e). Así, el proceso de adición de monómeros no cambia ni se ve afectado por el tamaño del agregado. En cambio, en el modelo cooperativo el proceso de autoensamblaje comienza por una etapa de nucleación gobernada por una constante de asociación (K_a), seguida de un proceso de elongación o crecimiento del polímero regido por una constante diferente (K_e). La representación del grado de agregación (α) a distintas concentraciones o temperaturas da lugar a curvas con diferente forma según el modelo de polimerización (figura 4.3.24).

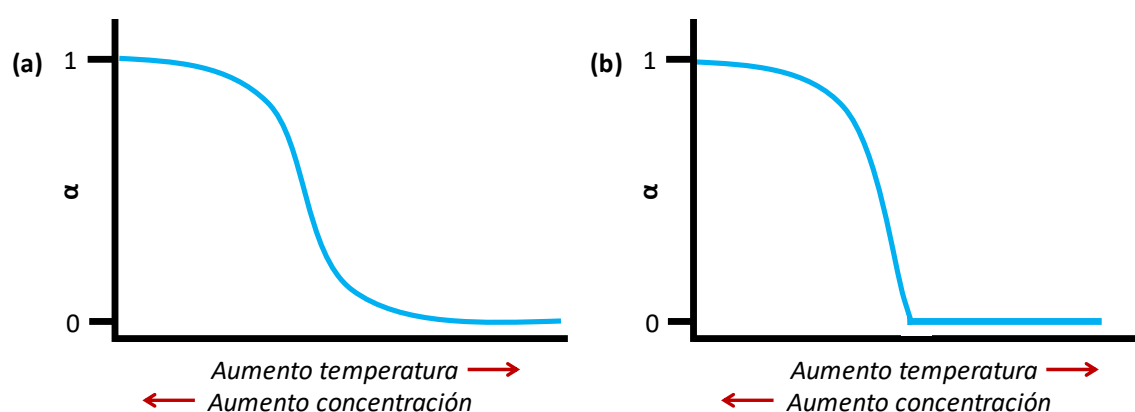


Figura 4.3.24. Representación esquemática del mecanismo de autoensamblaje: (a) Isodésmico, y (b) Cooperativo.

Hoy en día, debido a la dificultad de elegir el modelo de autoensamblaje adecuado, existen numerosas técnicas para estudiar el mecanismo de autoensamblaje mediante experimentos dependientes de la concentración o de la temperatura. Entre las medidas que se pueden llevar a cabo para diferenciar entre ambos modelos están: la espectroscopia de RMN de difusión ordenada (DOSY),⁵⁷⁻⁵⁸ la calorimetría isotérmica de titulación (ITC),⁵⁹⁻⁶⁰ la osmometría de presión de vapor (VPO),^{57, 61} medidas de dispersión de la luz (DLS),⁶² difracción de rayos X (DRX)⁶³ y la espectroscopia de UV-vis⁵⁶.

Como se ha comentado anteriormente, en los experimentos habituales de RMN de los dendrones y metalodendrimeros de la serie amida se había observado que las señales en CD₂Cl₂ cambian en función de la concentración debido a la agregación, por lo que en primer lugar se analizó el comportamiento de **[Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** y **[Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** en CD₂Cl₂ realizando estudios de ¹H-RMN a diferentes concentraciones por debajo de la CMG y estudios de difusión (DOSY) con el fin de conocer la extensión de los agregados. En el caso del dendrón derivado **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz**, como es un material supergelificante con una CMG igual a 0.2% m/m, no se pudo realizar el estudio por RMN debido a que las concentraciones del experimento no son las adecuadas para realizar el estudio por esta técnica.

En los espectros a diferentes concentraciones (**figura 4.3.25 y 4.3.26**) se puede observar la dependencia de algunas de las señales de la concentración, así como la pérdida de resolución en alguna de las señales.

En el caso de los protones del NH del enlace amida (H_h) y los protones del anillo bencénico (H_k) se observan un ligero desplazamiento a ppm mayores al aumentar la concentración, es decir, en sentido contrario al resto de los protones. Este desplazamiento indica que al aumentar la concentración se forman enlaces de hidrógeno.

En los protones metilenoxi ($H_{r''}$), al igual que los metilos del anillo de pirazol (H_a) y los CH₂ bencílicos (H_n y $H_{n'}$) se observan un ligero desplazamiento a ppm menores al aumentar la concentración, debido al apilamiento de los anillos mediante interacciones π - π provocando un apantallamiento de dichos protones.

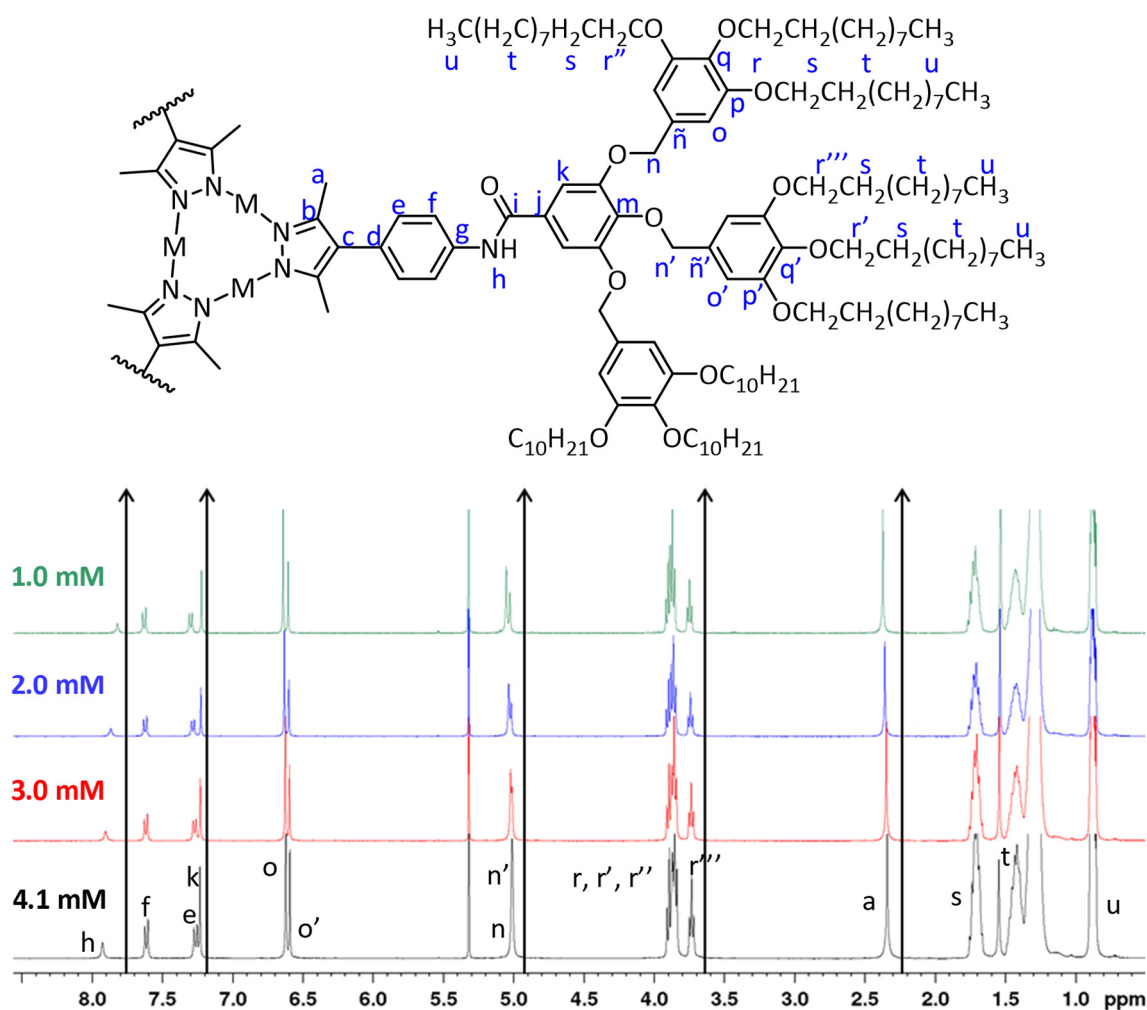


Figura 4.3.25. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, 25°C) para el compuesto $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ en CD_2Cl_2 a diferentes concentraciones.

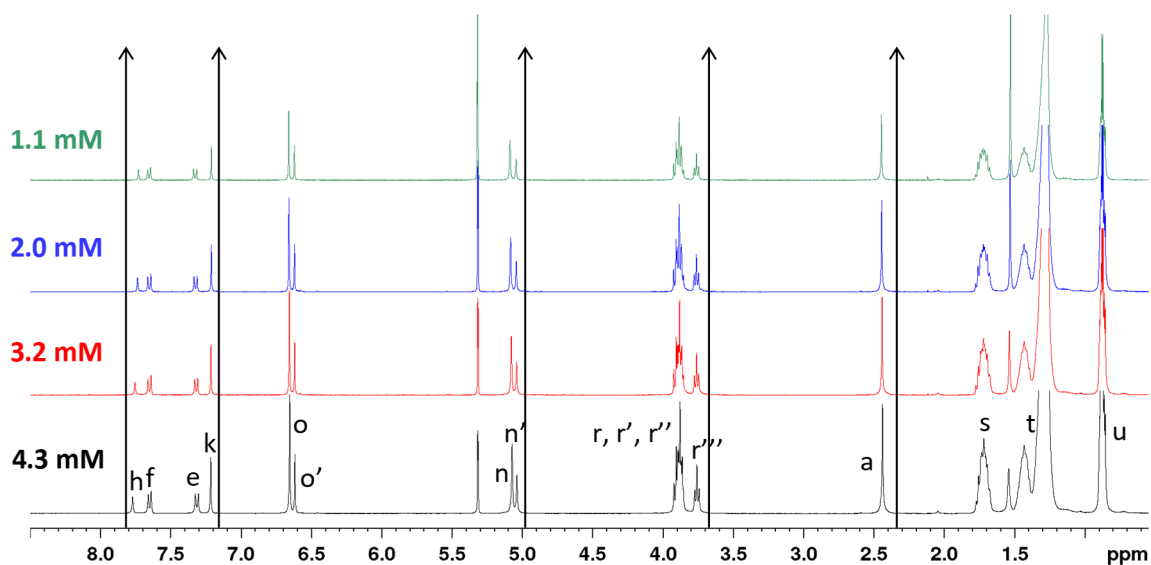


Figura 4.3.26. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, 25°C) para el compuesto $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ en CD_2Cl_2 a diferentes concentraciones.

Resultados y discusión

En segundo lugar, se llevaron a cabo experimentos DOSY referenciados respecto a TMS a dos concentraciones distintas de ambos metalodendrimeros. En las **figuras 4.3.27** y **4.3.28** se muestran los espectros de DOSY en las dos concentraciones. En todos los casos se observa un único coeficiente de difusión, que se puede interpretar como el resultado del promedio del autoensamblaje de las diferentes especies en escala macroscópica.

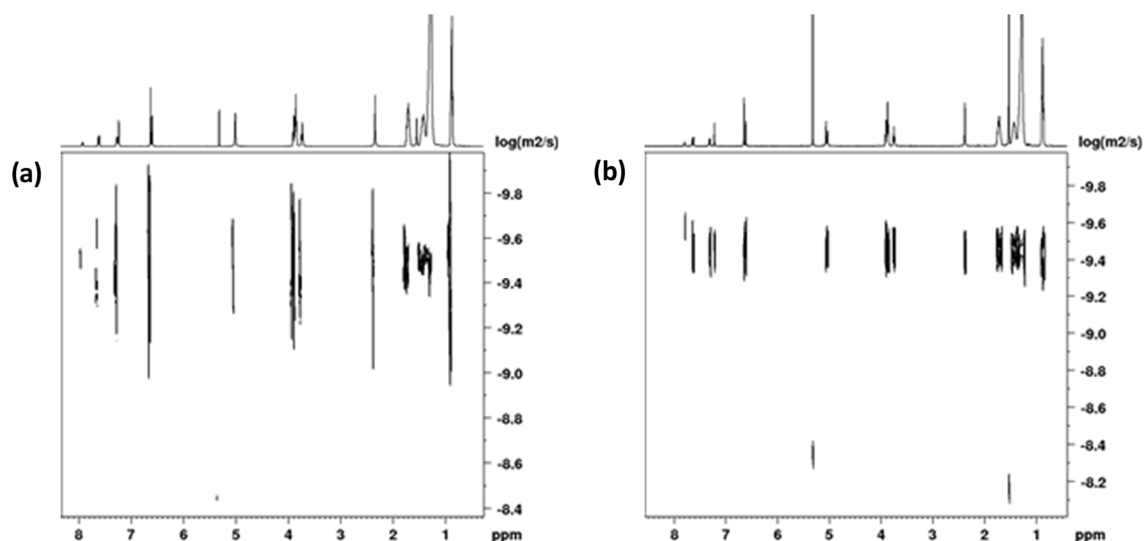


Figura 4.3.27. Espectros de DOSY optimizados (400 MHz, CD₂Cl₂) del compuesto **[Ag(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** a diferentes concentraciones: **(a)** 4.1 mM ($\Delta = 170$ ms, $\delta/2 = 1.7$ ms), y **(b)** 0.6 mM ($\Delta = 170$ ms, $\delta/2 = 1.7$ ms).

Para el metalodendrímtero **[Ag(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** en CD₂Cl₂ a una concentración 4.1 mM se ha obtenido el siguiente coeficiente de difusión relativo al TMS:

$$D_{\text{molécula-TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = \frac{D_{\text{molécula}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}}{D_{\text{TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}} = \frac{3.029 \cdot 10^{-10}}{2.655 \cdot 10^{-9}} = 0.114$$

El coeficiente de difusión relativo al TMS del compuesto **[Ag(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** en CD₂Cl₂ a una concentración 0.6 mM es:

$$D_{\text{molécula-TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = \frac{D_{\text{molécula}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}}{D_{\text{TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}} = \frac{3.434 \cdot 10^{-10}}{3.054 \cdot 10^{-9}} = 0.112$$

El coeficiente de difusión relativo al TMS del compuesto **[Cu(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** en CD₂Cl₂ a una concentración 4.3 mM es:

$$D_{\text{molécula-TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = \frac{D_{\text{molécula}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}}{D_{\text{TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}} = \frac{3.331 \cdot 10^{-10}}{2.688 \cdot 10^{-9}} = 0.124$$

El coeficiente de difusión relativo al TMS del compuesto **[Cu(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** en CD₂Cl₂ a una concentración 0.6 mM es:

$$D_{\text{molécula-TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2} = \frac{D_{\text{molécula}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}}{D_{\text{TMS}}^{\text{CD}_2\text{Cl}_2}} = \frac{3.433 \cdot 10^{-10}}{3.014 \cdot 10^{-9}} = 0.114$$

Como se puede observar, no existe una diferencia considerable entre el valor *D* en las dos concentraciones estudiadas, lo que es un indicio de que el tamaño de los agregados existentes en ambas concentraciones es próximo.

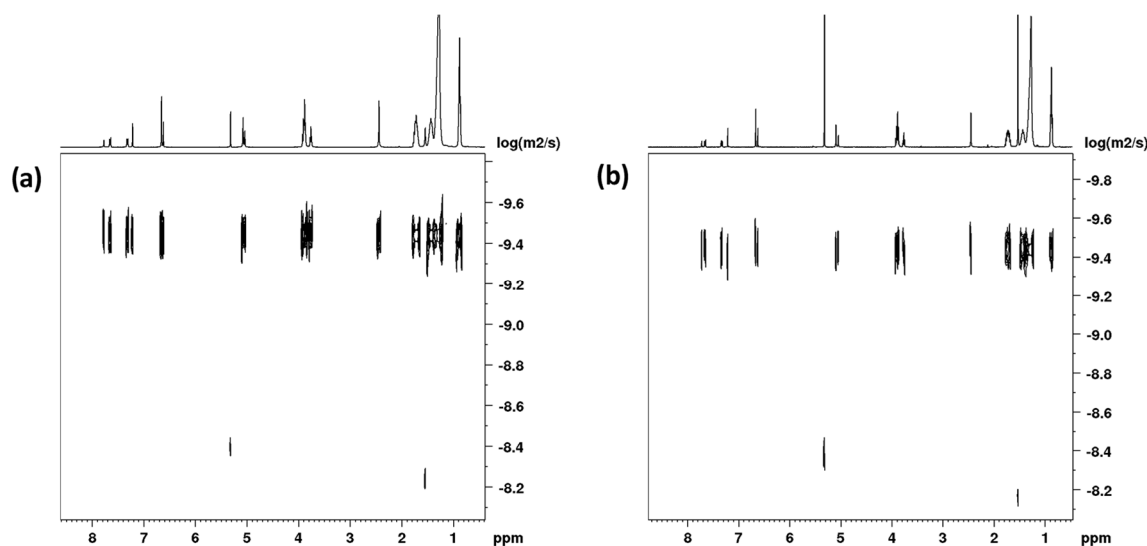


Figura 4.3.28. Espectros de DOSY optimizados (400 MHz, CD₂Cl₂) del compuesto **[Cu(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃** a diferentes concentraciones: **(a)** 4.3 mM ($\Delta = 170$ ms, $\delta/2 = 1.7$ ms), y **(b)** 0.6 mM ($\Delta = 170$ ms, $\delta/2 = 1.7$ ms).

Como se puede observar en los estudios de RMN realizados, no existe una diferencia considerable entre el valor *D* en las dos concentraciones estudiadas en CD₂Cl₂. Además, las variaciones en las señales de los espectros de ¹H-RMN a diferentes concentraciones son muy pequeñas, lo que es un indicio de que en este disolvente a las concentraciones estudiadas apenas existe agregación. Por otro lado, los estudios en ciclohexano deuterado no son posibles a las concentraciones de RMN debido a la alta agregación, por lo que la técnica de RMN no es la más adecuada para el estudio acerca del proceso de autensamblaje.

Por ello, en nuestro caso, el modelo de autoensamblaje se ha estudiado para **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** y los correspondientes metalodendrimeros de oro, plata y cobre $[M(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-APz})]_3$ en disolución diluida en ciclohexano por espectroscopia de UV-vis a temperatura variable, la cual es un método adecuado para identificar el mecanismo de polimerización supramolecular y distinguir el proceso de crecimiento de acuerdo al modelo isodésmico o cooperativo cuando las concentraciones a las que comienza la agregación son muy pequeñas.

En la **figura 4.3.29** se muestran los espectros de absorción a temperatura variable de **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz**, entre 54 °C y 16 °C, en ciclohexano a diferentes concentraciones, 19 μM, 45 μM y 59 μM. A elevadas temperaturas (54 °C) **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** se disuelve molecularmente, mostrando un espectro de absorción con un máximo alrededor de 285 nm. Al enfriar la disolución, el máximo de absorción sufre un desplazamiento hipsocrómico a 280 nm y disminuye gradualmente. Además, a 325 nm se observa un punto isobéptico, sugiriendo el equilibrio entre dos especies diferentes.

La representación del grado de agregación (α) a 293 nm a diferentes temperaturas (**figura 4.3.29**) muestra una curva no sigmoidea, indicativo de un mecanismo de autoensamblaje cooperativo. La curva no sigmoidea se puede ajustar al modelo cooperativo propuesto por Meijer, Schenning y colaboradores⁶⁴ utilizando la siguiente ecuación cuando $T < T_e$:

$$\alpha = 1 - \exp\left[\frac{-\Delta H_e}{RT_e^2}(T - T_e)\right] \quad \text{Ecuación 4.3.1}$$

donde ΔH_e es la entalpía en la etapa de elongación, R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta y T_e es la temperatura de elongación.

De esta forma, para las concentraciones 45 μM y 59 μM, se obtiene un valor de entalpía entre -135.7 y $-141.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, con un buen ajuste (coeficiente de correlación en torno a 0.998). Para la concentración 19 μM no se ha obtenido un buen ajuste por lo que no se ha tenido en cuenta.

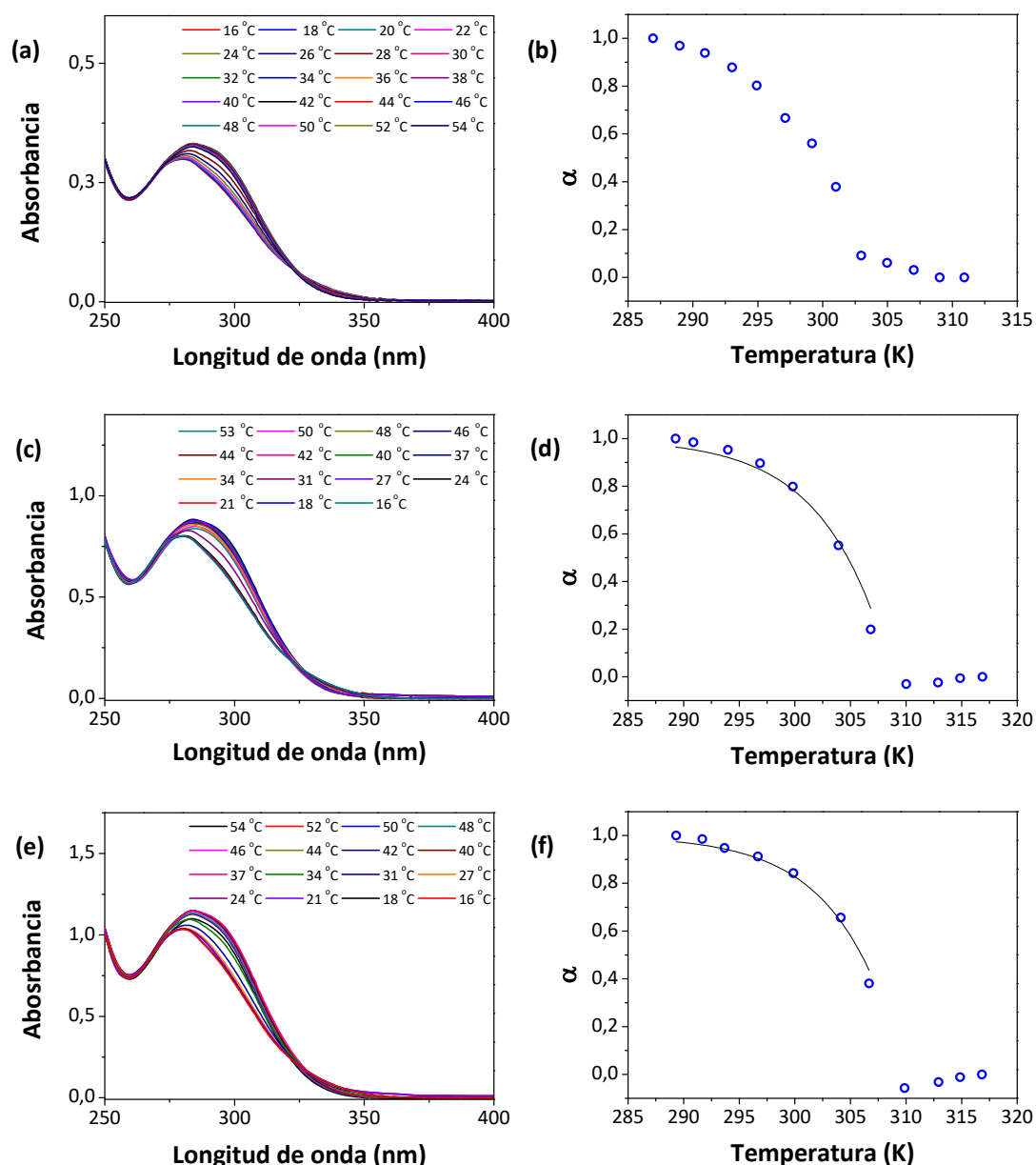


Figura 4.3.29. Espectros de absorción de **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** en ciclohexano a diferentes temperaturas: **(a)** 19 μM, **(c)** 45 μM y **(e)** 59 μM. Grado de agregación en función de la temperatura (α) calculado a partir de la absorción a 293 nm y el correspondiente ajuste cooperativo a diferentes concentraciones: **(b)** 19 μM, **(d)** 45 μM y **(f)** 59 μM.

Representando la variación de la absorbancia con la temperatura para **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** en ciclohexano en las tres concentraciones estudiadas, se determina la temperatura de elongación (T_e) a partir de los valores de absorbancia obtenidos a 282 nm, 293 nm y 300 nm a tres concentraciones diferentes (**figura 4.3.30**). Una vez obtenidos los datos, se representa la concentración en escala

logarítmica frente al inverso de la temperatura de elongación, lo que revela una dependencia lineal en un gráfico de van't Hoff (**figura 4.3.30d**).

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Ecuación 4.3.2}$$

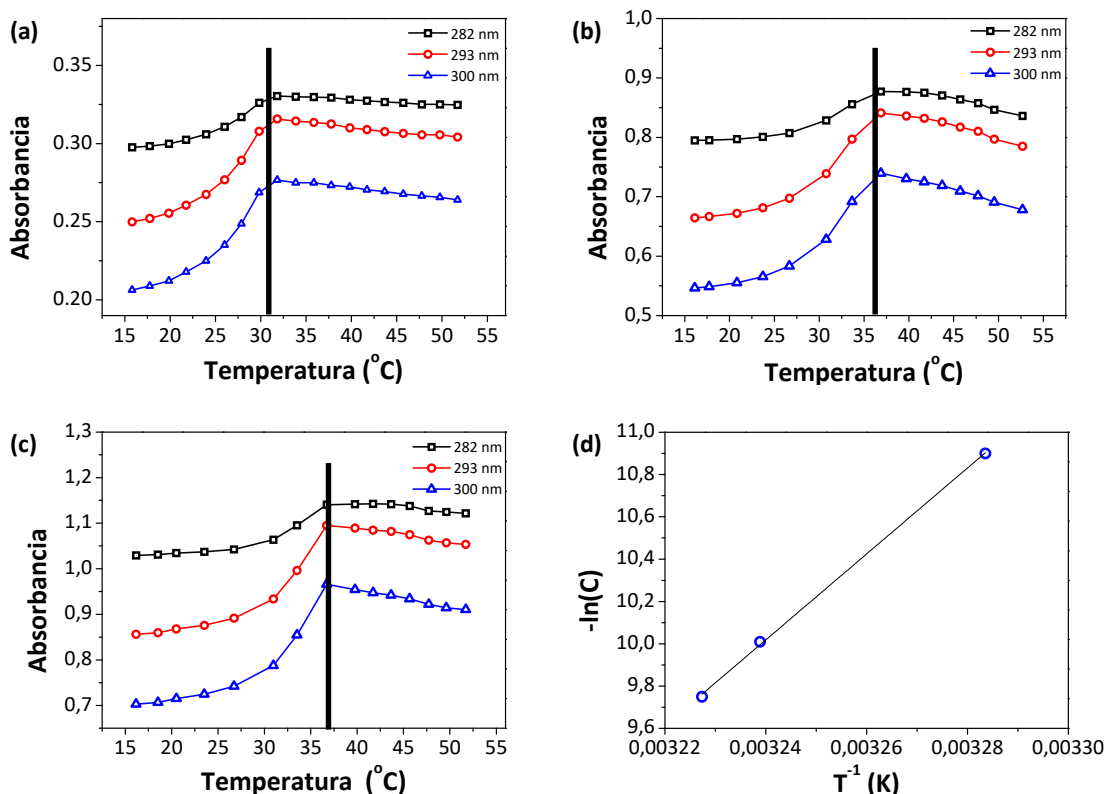


Figura 4.3.30. Representación de la absorción *versus* la temperatura a tres concentraciones: **(a)** 19 μM, **(b)** 45 μM y **(c)** 59 μM. **(d)** Representación del logaritmo de la concentración *versus* la inversa de la temperatura.

Así, se obtiene un buen ajuste lineal (coeficiente de correlación 0.999) que permite calcular el valor de entalpía de $-169.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y de entropía de $-463.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. El valor de entalpía obtenido es próximo al obtenido por el ajuste al modelo cooperativo. Esto nos permite estimar la constante de elongación (K_e) para el modelo cooperativo. El valor determinado para K_e a 310 K es de $1.7\cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$.

El mismo estudio se ha realizado con los metalodendrimeros derivados de formulación $[\text{M}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-APz})_3]$ (M: Au, Ag, y Cu).

En la **figura 4.3.31** se muestran los espectros de absorción a temperatura variable, entre 71 °C y 26 °C, en ciclohexano para los tres metalodendrimeros. En los

espectros de absorción a temperatura variable del compuesto $[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})]_3$ se tiene que a elevadas temperaturas (70 °C) este se encuentra disuelto molecularmente mostrando un espectro de absorción con un máximo 294 nm y un hombro a 285 nm. Al disminuir la temperatura, el máximo de absorción disminuye y se desplaza ligeramente a longitudes de onda menores como consecuencia de la agregación. Además, a 315 nm se observa un punto isobéptico sugiriendo el equilibrio entre dos especies diferentes.

Por otro lado, a elevadas temperaturas (70 °C) $[\text{M}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})]_3$ (M: Ag y Cu) se disuelven molecularmente, mostrando un espectro de absorción con un máximo alrededor de 297 nm y un hombro a 286 nm. Al disminuir la temperatura, el pico de absorción principal se desplaza a longitudes de onda menores, 282 nm, y disminuye gradualmente hasta que alcanza la temperatura de 50 °C, donde la absorción del pico aumenta gradualmente hasta que se mantiene constante. Este comportamiento es característico de la transición de la especie monomérica al estado agregado. A 332 nm se observa un claro punto isobéptico sugiriendo, al igual que en el metalodendrímico de oro, el equilibrio entre dos especies diferentes.

La representación del grado de agregación (α) a 400 nm a diferentes temperaturas (**figura 4.3.31**) es una curva sigmoidea (a diferencia del dendrón de pirazol), indicativo de un mecanismo de autoensamblaje isodésmico, lo cual nos permite determinar los parámetros termodinámicos.

Para ajustar los datos de absorción a temperatura variable, se obtiene el grado de agregación, α , y se ajustan los datos al modelo isodésmico.⁵⁶ Así, para una concentración constante, α se aproxima a la siguiente ecuación:

$$\alpha \cong \frac{1}{1 + \exp \left[-0.908 \Delta H \frac{T - T_m}{RT_m^2} \right]} \quad \text{Ecuación 4.3.3}$$

donde T_m es definida como la temperatura a la que $\alpha = 0.5$, ΔH es la entalpía molar relacionada con la formación de interacciones intermoleculares no covalentes y R es la constante de los gases ideales ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

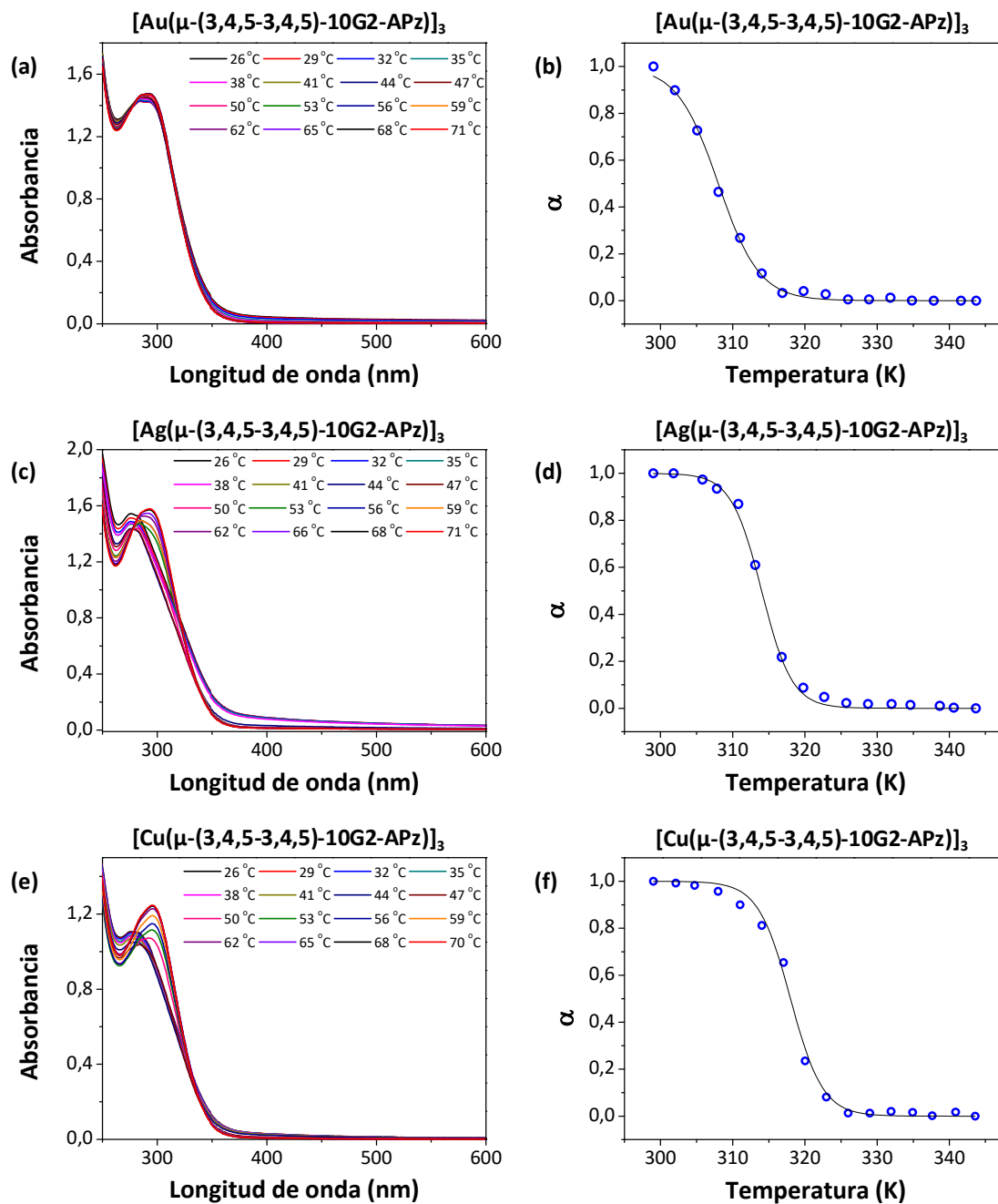


Figura 4.3.31. Espectros de absorción en ciclohexano a temperatura variable observados desde 26 °C hasta 71 °C de los compuestos: **(a)** 21 μM, **(c)** 22 μM, y **(e)** 17 μM. Grado de agregación en función de la temperatura (α) calculado a partir de la absorción a 400 nm y el correspondiente ajuste isodésmico.

De esta forma se obtienen los valores de entalpía para los tres metalodendrímeros con un buen ajuste (coeficiente de correlación en torno a 0.998) (**tabla 4.3.9**). Insertando el grado de agregación, α , en la **ecuación 4.3.4**, permite calcular la constante de equilibrio, K_e , lo cual permite calcular la entropía, ΔS (**tabla 4.3.9**).

$$\frac{1}{\sqrt{1-\alpha(T)}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{4K_e(T)C + 1} \quad \text{Ecuación 4.3.4}$$

Una vez obtenidas ΔH y K_e , mediante la ecuación de van't Hoff se relacionan la variación de la constante con la temperatura mediante la entalpía y la constante de los gases ideales. Esto permite obtener un valor de entropía para los tres metalodendrímeros (**tabla 4.3.9**). Los valores negativos de entalpía y entropía obtenidos indican que el proceso está entálpicamente dirigido. De esta manera se puede concluir que los compuestos $[\text{M}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$ (M: Au, Ag y Cu) forman agregados en disolución siguiendo un proceso de autoensamblado isodésmico, con constantes de asociación elevadas ($10^5\text{-}10^4 \text{ M}^{-1}$).

Al comparar los datos termodinámicos de los diferentes compuestos en disolución se pueden observar las variaciones existentes entre ellos. Es de resaltar el comportamiento del compuesto $[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$ que presenta una constante de asociación ($6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$) mucho menor que los de plata y cobre ($2.3 \cdot 10^5$ y $4.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, respectivamente). Este resultado puede explicar por qué los metalodendrímeros de oro no muestran propiedades gelificantes.

Además, al igual que los dendrones precursores, en disolución diluida las moléculas se encuentran libres y emiten en torno a 350 nm mientras que, en el estado agregado a mayores concentraciones, emiten en torno a 440 nm observándose un aumento de la intensidad de emisión en la etapa de elongación en los metalodendrímeros de plata y cobre que forman organogeles.

Tabla 4.3.9. Parámetros termodinámicos que describen el autoensamblaje de los metalodendrímeros $[\text{M}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$ (M: Au, Ag y Cu) en ciclohexano.

Compuesto	C (μM)	ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_m (K)	K_e^a (10^5M^{-1})	ΔS^a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$[\text{Au}(\mu\text{-APz})]_3$	21	-304.5	308	0.6	-909
$[\text{Ag}(\mu\text{-APz})]_3$	22	-429.6	314	2.3	-1278
$[\text{Cu}(\mu\text{-APz})]_3$	17	-414.3	318	4.1	-1225

^a Valores determinados para $\alpha = 0.95$.

Así, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este apartado, los espectros de emisión y los estudios de morfología en ciclohexano, se propone un modelo de autoensamblaje supramolecular en disolución para el dendrón de pirazol y para los metalodendrímeros.

A partir de la información obtenida en los estudios de agregación supramolecular en disolución, se confirma que el dendrón **(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** forma agregados en disolución a temperatura ambiente siguiendo un modelo de polimerización supramolecular de tipo cooperativo (**figura 4.3.32a**). Teniendo en cuenta que en los estudios de RMN e IR del **apartado 4.3.1.1.4** se ha observado que en el agregado las moléculas se interdigitan interaccionando por enlace de hidrógeno entre los anillos de pirazol y grupos amida, se propone que en la etapa de nucleación las moléculas interaccionan mediante enlace de hidrógeno para dar lugar al agregado. Además, en disolución diluida las moléculas se encuentran libres y emiten en torno a 350 nm mientras que, a mayores concentraciones en el estado agregado, emiten en torno a 440 nm observándose un aumento de la intensidad de emisión en la etapa de elongación.

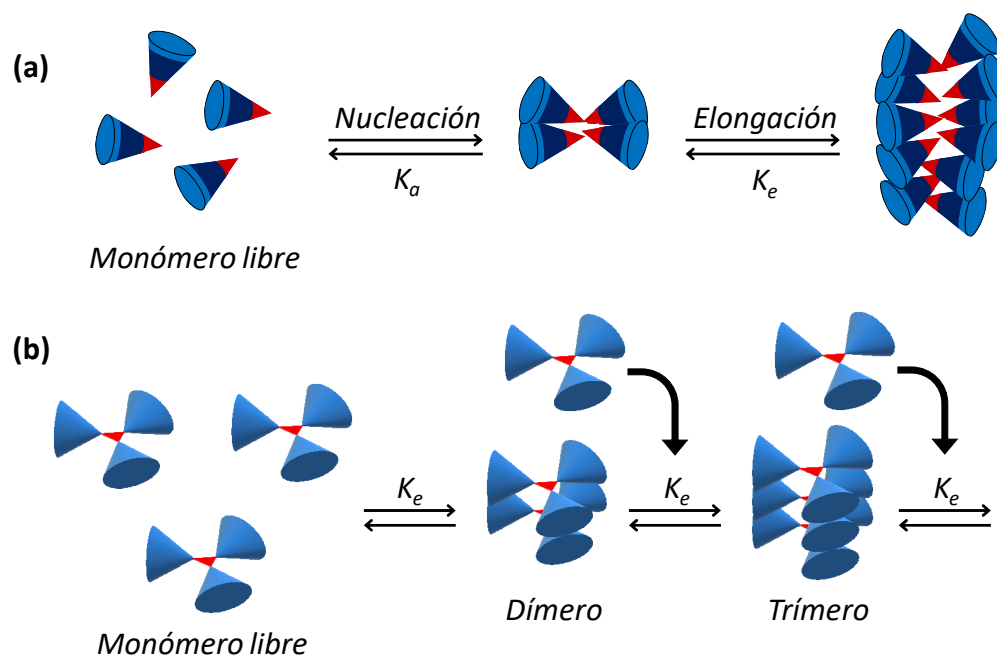


Figura 4.3.32. Representación esquemática del modelo de autoensamblaje supramolecular en disolución para los compuestos: **(a) (3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz** de acuerdo con el modelo cooperativo, y **(b) $[M(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})_3$** (M: Au, Ag y Cu) de acuerdo con el modelo isodésmico.

En cambio, los metalodendrimeros estudiados forman agregados en disolución siguiendo el modelo autoensamblaje supramolecular de tipo isodésmico, que consiste en la adición de monómeros al agregado (**figura 4.3.32b**).

4.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P., Synthesis and structural analysis of two constitutional isomeric libraries of AB(2)-based monodendrons and supramolecular dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (7), 1302-1315.
2. Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly of 4-aryl-1H-pyrazoles as a novel platform for luminescent supramolecular columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (18), 3119-3128.
3. Percec, V.; Bera, T. K.; Glodde, M.; Fu, Q.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A., Hierarchical Self-Assembly, Coassembly, and Self-Organization of Novel Liquid Crystalline Lattices and Superlattices from a Twin-Tapered Dendritic Benzamide and Its Four-Cylinder-Bundle Supramolecular Polymer. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (4), 921-935.
4. Zhang, S.; Sun, H.-J.; Hughes, A. D.; Moussodia, R.-O.; Bertin, A.; Chen, Y.; Pochan, D. J.; Heiney, P. A.; Klein, M. L.; Percec, V., Self-assembly of amphiphilic Janus dendrimers into uniform onion-like dendrimersomes with predictable size and number of bilayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111* (25), 9058-9063.
5. Montalbetti, C. A. G. N.; Falque, V., Amide bond formation and peptide coupling. *Tetrahedron* **2005**, *61* (46), 10827-10852.
6. Balagurusamy, V. S. K.; Ungar, G.; Percec, V.; Johansson, G., Rational Design of the First Spherical Supramolecular Dendrimers Self-Organized in a Novel Thermotropic Cubic Liquid-Crystalline Phase and the Determination of Their Shape by X-ray Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (7), 1539-1555.
7. Trofimenko, S., Coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. *Chem. Rev.* **1972**, *72* (5), 497-509.
8. Monica, G. L.; Ardizzoia, G. A., The Role of the Pyrazolate Ligand in Building Polynuclear Transition Metal Systems. In *Progress in Inorganic Chemistry*, Karlin, K. D., Ed. 1997; pp 151-238.
9. Kishimura, A.; Yamashita, T.; Aida, T., Phosphorescent organogels via "metallophilic" interactions for reversible RGB-color switching. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (1), 179-183.
10. Lintang, H. O.; Kinbara, K.; Tanaka, K.; Yamashita, T.; Aida, T., Self-Repair of a One-Dimensional Molecular Assembly in Mesoporous Silica by a Nanoscopic Template Effect. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (25), 4241-4245.
11. Enomoto, M.; Kishimura, A.; Aida, T., Coordination metallacycles of an achiral dendron self-assemble via metal-metal interaction to form luminescent superhelical fibers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (23), 5608-5609.

12. Kishimura, A.; Yamashita, T.; Yamaguchi, K.; Aida, T., Rewritable phosphorescent paper by the control of competing kinetic and thermodynamic self-assembling events. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (7), 546-549.
13. Beltrán, E.; Cavero, E.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Self-Assembly in Helical Columnar Mesophases and Luminescence of Chiral 1H-Pyrazoles. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (36), 9017-9023.
14. Blanco, H.; Iguarbe, V.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Supramolecular Columnar Liquid Crystals with Tapered-Shape Simple Pyrazoles Obtained by Efficient Henry/Michael Reactions. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (14), 4924-4930.
15. 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. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (11), 6275-6540.
16. Percec, V.; Ahn, C. H.; Cho, W. D.; Jamieson, A. M.; Kim, J.; Leman, T.; Schmidt, M.; Gerle, M.; Möller, M.; Prokhorova, S. A.; Sheiko, S. S.; Cheng, S. Z. D.; Zhang, A.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P., Visualizable Cylindrical Macromolecules with Controlled Stiffness from Backbones Containing Libraries of Self-Assembling Dendritic Side Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (34), 8619-8631.
17. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P., Synthesis and NaOTf mediated self-assembly of monodendritic crown ethers. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (9), 2011-2025.
18. Moyano, S., Materiales blandos basados en 4-arilpirazol: cristales líquidos y geles. *Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza* **2014**.
19. Tschierske, C., Micro-segregation, molecular shape and molecular topology – partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (11), 2647-2671.
20. Dukeson, D. R.; Ungar, G.; Balagurusamy, V. S. K.; Percec, V.; Johansson, G. A.; Glodde, M., Application of Isomorphous Replacement in the Structure Determination of a Cubic Liquid Crystal Phase and Location of Counterions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (51), 15974-15980.
21. Kato, T.; Matsuoka, T.; Nishii, M.; Kamikawa, Y.; Kanie, K.; Nishimura, T.; Yashima, E.; Ujiie, S., Supramolecular Chirality of Thermotropic Liquid-Crystalline Folic Acid Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (15), 1969-1972.
22. Vlad-Bubulak, T.; Buchs, J.; Kohlmeier, A.; Bruma, M.; Janietz, D., Mesophase Morphologies of Hydrogen-Bonded Complexes of Biphenyl-Substituted Diamino-1,3,5-triazines with Semiperfluorinated Benzoic Acids. *Chem. Mat.* **2007**, *19* (18), 4460-4466.
23. Percec, V.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Wilson, D. A.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A., Self-Assembly of Dendronized Triphenylenes into Helical Pyramidal Columns and Chiral Spheres. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (22), 7662-7677.

24. Percec, V.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Wilson, D. A.; Heiney, P. A., Self-Assembly of Dendritic Crowns into Chiral Supramolecular Spheres. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (3), 1294-1304.
25. Jiménez, J.; Laguna, A.; Molter, A. M.; Serrano, J. L.; Barberá, J.; Oriol, L., Supramolecular Liquid Crystals with a Six-Armed Cyclotriphosphazene Core: From Columnar to Cubic Phases. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (3), 1029-1039.
26. Ungar, G.; Liu, F.; Zeng, X., Cubic and Other 3D Thermotropic Liquid Crystal Phases and Quasicrystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Second ed.; Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H. F.; Raynes, P., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2014; Vol. 5, pp 363-436.
27. Peterca, M.; Imam, M. R.; Ahn, C.-H.; Balagurusamy, V. S. K.; Wilson, D. A.; Rosen, B. M.; Percec, V., Transfer, Amplification, and Inversion of Helical Chirality Mediated by Concerted Interactions of C3-Supramolecular Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (7), 2311-2328.
28. Matraszek, J.; Gorecka, E.; Mieczkowski, J.; Hejko, M.; Pocięcha, D., Hierarchical Structures Formed by Flexible Dendrimeric Molecules Based on Gallic Acid. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218* (23), 1700316.
29. 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.
30. Barberá, J.; Elduque, A.; Giménez, R.; Oro, L. A.; Serrano, J. L., Pyrazolate "Golden" Rings: Trinuclear Complexes That Form Columnar Mesophases at Room Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35* (23-24), 2832-2835.
31. Barberá, J.; Elduque, A.; Giménez, R.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L., (Pyrazolato)gold Complexes Showing Room-Temperature Columnar Mesophases. Synthesis, Properties, and Structural Characterization. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (12), 2960-2967.
32. Beltrán, E.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Chiral Cyclic Trinuclear Gold(I) Complexes with a Helical Columnar Phase. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014* (7), 1165-1173.
33. Torralba, M. C.; Ovejero, P.; Mayoral, M. J.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R., Silver and Gold Trinuclear Complexes Based on 3-Substituted or 3,5-Disubstituted Pyrazolato Ligands. X-Ray Crystal Structure of cyclo-Tris{ μ -[3,5-bis(4-phenoxyphenyl)-1H-pyrazolato-N1:N2]}trigold Dichloromethane ([Au(μ -m{pz^{pp}₂})]3·CH₂Cl₂). *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87* (1), 250-263.
34. Kim, S. J.; Kang, S. H.; Park, K.-M.; Kim, H.; Zin, W.-C.; Choi, M.-G.; Kim, K., Trinuclear Gold(I) Pyrazolate Complexes Exhibiting Hexagonal Columnar Mesophases with Only Three Side Chains. *Chem. Mat.* **1998**, *10* (7), 1889-1893.

35. Cored, J.; Crespo, O.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Decisive Influence of the Metal in Multifunctional Gold, Silver, and Copper Metallacycles: High Quantum Yield Phosphorescence, Color Switching, and Liquid Crystalline Behavior. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (20), 12632-12640.
36. Rawashdeh-Omary, M. A.; Rashdan, M. D.; Dharanipathi, S.; Elbjeirami, O.; Ramesh, P.; Dias, H. V. R., On/off luminescence vapochromic selective sensing of benzene and its methylated derivatives by a trinuclear silver(i) pyrazolate sensor. *Chem. Comm.* **2011**, *47* (4), 1160-1162.
37. Rawashdeh-Omary, M. A., Remarkable Alteration of Photophysical Properties of Cyclic Trinuclear Complexes of Monovalent Coinage Metals upon Interactions with Small Organic Molecules. *Comment. Inorg. Chem.* **2012**, *33* (3-4), 88-101.
38. Upadhyay, P. K.; Marpu, S. B.; Benton, E. N.; Williams, C. L.; Telang, A.; Omary, M. A., A Phosphorescent Trinuclear Gold(I) Pyrazolate Chemosensor for Silver Ion Detection and Remediation in Aqueous Media. *Anal. Chem.* **2018**, *90* (8), 4999-5006.
39. Elbjeirami, O.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A., Phosphorescence sensitization via heavy-atom effects in d10 complexes. *Res. Chem. Intermediat.* **2011**, *37* (7), 691.
40. Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Gonser, M. W. A.; Elbjeirami, O.; Grimes, T.; Cundari, T. R.; Diyabalanage, H. V. K.; Gamage, C. S. P.; Dias, H. V. R., Metal Effect on the Supramolecular Structure, Photophysics, and Acid-Base Character of Trinuclear Pyrazolato Coinage Metal Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (23), 8200-8210.
41. Ghazalli, N. F.; Yuliati, L.; Lintang, H. O., Molecular Self-Assembly of Group 11 Pyrazolate Complexes as Phosphorescent Chemosensors for Detection of Benzene. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *299*, 012029.
42. Wu, X.; Zhu, M.; Bruce, D. W.; Zhu, W.; Wang, Y., An overview of phosphorescent metallomesogens based on platinum and iridium. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (37), 9848-9860.
43. Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly and luminescence of pyrazole supergelators. *Soft Matter* **2012**, *8* (25), 6799-6806.
44. Hu, R.; Leung, N. L. C.; Tang, B. Z., AIE macromolecules: syntheses, structures and functionalities. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (13), 4494-4562.
45. Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., Aggregation-induced emission: phenomenon, mechanism and applications. *Chem. Comm.* **2009**, (29), 4332-4353.
46. 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.

47. Rajamalli, P.; Prasad, E., Luminescent micro and nanogel formation from AB3 type poly(aryl ether) dendron derivatives without conventional multi-interactive gelation motifs. *New J. Chem.* **2011**, *35* (7), 1541-1548.
48. Liu, Y.; Lei, W.; Chen, T.; Jin, L.; Sun, G.; Yin, B., Poly(aryl ether) Dendrons with Monopyrrolotetrathiafulvalene Unit-Based Organogels exhibiting Gel-Induced Enhanced Emission (GIEE). *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (43), 15235-15245.
49. Chen, H.; Feng, Y.; Deng, G.-J.; Liu, Z.-X.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H., Fluorescent Dendritic Organogels Based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole: Emission Enhancement and Multiple Stimuli-Responsive Properties. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (31), 11018-11028.
50. Malakar, P.; Prasad, E., Self-Assembly and Gelation of Poly(aryl ether) Dendrons Containing Hydrazide Units: Factors Controlling the Formation of Helical Structures. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (13), 5093-5100.
51. Feng, Y.; Liu, Z.-T.; Liu, J.; He, Y.-M.; Zheng, Q.-Y.; Fan, Q.-H., Peripherally Dimethyl Isophthalate-Functionalized Poly(benzyl ether) Dendrons: A New Kind of Unprecedented Highly Efficient Organogelators. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (23), 7950-7951.
52. 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.
53. Lozano, V.; Hernández, R.; Ardá, A.; Jiménez-Barbero, J.; Mijangos, C.; Pérez-Pérez, M.-J., An asparagine/tryptophan organogel showing a selective response towards fluoride anions. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (24), 8862-8870.
54. Viegas, A.; Manso, J.; Nobrega, F. L.; Cabrita, E. J., Saturation-Transfer Difference (STD) NMR: A Simple and Fast Method for Ligand Screening and Characterization of Protein Binding. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88* (7), 990-994.
55. Chen, Z.; Lohr, A.; Saha-Möller, C. R.; Würthner, F., Self-assembled π -stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (2), 564-584.
56. Smulders, M. M. J.; Nieuwenhuizen, M. M. L.; de Greef, T. F. A.; van der Schoot, P.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., How to Distinguish Isodesmic from Cooperative Supramolecular Polymerisation. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (1), 362-367.
57. Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F., Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled π - π Stacks of Perylene Bisimide Dyes. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (2), 436-449.
58. Giuseppone, N.; Schmitt, J.-L.; Allouche, L.; Lehn, J.-M., DOSY NMR Experiments as a Tool for the Analysis of Constitutional and Motional Dynamic Processes: Implementation for the Driven Evolution of Dynamic Combinatorial Libraries of Helical Strands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (12), 2235-2239.

59. Bellot, M.; Bouteiller, L., Thermodynamic Description of Bis-urea Self-Assembly: Competition between Two Supramolecular Polymers. *Langmuir* **2008**, *24* (24), 14176-14182.
60. Aparicio, F.; García, F.; Sánchez, L., Supramolecular Polymerization of C3-Symmetric Organogelators: Cooperativity, Solvent, and Gelation Relationship. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (9), 3239-3248.
61. Hasegawa, Y.; Miyauchi, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A., Supramolecular Polymers Formed from β -Cyclodextrins Dimer Linked by Poly(ethylene glycol) and Guest Dimers. *Macromolecules* **2005**, *38* (9), 3724-3730.
62. García, F.; Fernández, G.; Sánchez, L., Modulated Morphology in the Self-Organization of a Rectangular Amphiphile. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (27), 6740-6747.
63. Hirst, A. R.; Huang, B.; Castelletto, V.; Hamley, I. W.; Smith, D. K., Self-Organisation in the Assembly of Gels from Mixtures of Different Dendritic Peptide Building Blocks. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (8), 2180-2188.
64. Smulders, M. M. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The "Sergeants-and-Soldiers" Principle of Chiral and Achiral C3-Symmetrical Discotic Triamides. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (2), 606-611.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5. PARTE EXPERIMENTAL

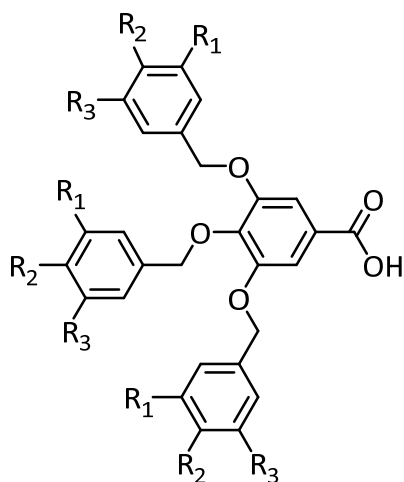
En este apartado se incluyen los procedimientos sintéticos llevados a cabo, así como la caracterización de todos los compuestos descritos en esta memoria. Las rutas sintéticas seguidas para la obtención de las moléculas estudiadas en esta tesis se muestran en el **apartado 4.1**.

El orden de presentación de los datos es el siguiente:

- 5.1. Síntesis y caracterización de los ácidos y alcoholes dendríticos precursores.
- 5.2. Síntesis y caracterización de los 4-aryl-3,5-dimetilpirazoles.
- 5.3. Síntesis y caracterización de los dendrones derivados de pirazol de la serie amida.
- 5.4. Síntesis y caracterización de los dendrones derivados de pirazol de la serie éter.
- 5.5. Síntesis y caracterización de los metalodendrimeros de la serie amida.
- 5.6. Síntesis y caracterización de los metalodendrimeros de la serie éter.
- 5.7. Técnicas e instrumentos.

5.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁCIDOS Y ALCOHOLES DENDRÍTICOS PRECURSORES

5.1.1. Síntesis de los ácidos dendríticos precursores



(4-3,4,5)-nG2-COOH; $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = OC_nH_{2n+1}$
 (3,4-3,4,5)-nG2-COOH; $R'_1 = CH_2CH_3$; $R_1 = R_2 = OC_nH_{2n+1}$
 (3,4,5-3,4,5)-nG2-COOH; $R_1 = R_2 = R_3 = OC_nH_{2n+1}$
 $n = 10 \text{ o } 12$

La ruta sintética para la preparación de estos ácidos se describe en el **esquema 4.1.1**. La síntesis se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía. ¹

Ácido 3,4,5-tris(4-n-deciloxybenciloxy)benzoico, (4-3,4,5)-10G2-COOH:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (t, 6H, $J = 6.7$ Hz, $CH_3(CH_2)_7$), 1.28-1.50 (m, 42H, $CH_3(CH_2)_7$), 1.73-1.83 (m, 6H, CH_2CH_2OAr), 3.90-3.98 (m, 6H, CH_2CH_2OAr), 5.03 (s, 2H, $ArCH_2OAr$), 5.06 (s, 4H, $ArCH_2OAr$), 6.75-6.77 (m, 2H, AA'XX'), 6.89-6.91 (m, 4H, AA'XX'), 7.24-7.25 (m, 2H, AA'XX'), 7.32-7.35 (m, 4H, AA'XX'), 7.42 (s, 2H, Ar-H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.3, 22.8-32.1, 68.2, 68.3, 71.3, 74.9, 109.9, 114.3, 114.7, 124.0, 128.6, 129.4, 129.5, 129.8, 130.4, 152.8, 159.2, 171.2.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1687 (C=O), 1591, 1515 ($C_{Ar}-C_{Ar}$), 1247, 1172 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 931.8 [M+Na]⁺.

Ácido 3,4,5-tris(4-n-dodeciloxybenciloxy)benzoico, (4-3,4,5)-12G2-COOH:

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, $J = 6.7$ Hz, $CH_3(CH_2)_9$), 1.27-1.51 (m, 54H, $CH_3(CH_2)_9$), 1.72-1.84 (m, 6H, CH_2CH_2OAr), 3.90-3.99 (m, 6H, CH_2CH_2OAr), 5.03 (s, 2H, $ArCH_2OAr$), 5.06 (s, 4H, $ArCH_2OAr$), 6.74-6.77 (m, 2H, AA'XX'), 6.88-6.91 (m,

4H, AA'XX'), 7.23-7.24 (m, 2H, AA'XX'), 7.32-7.35 (m, 4H, AA'XX'), 7.42 (s, 2H, Ar-H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.3, 22.8-30.3, 68.1, 68.2, 71.3, 74.9, 109.9, 114.3, 114.7, 124.0, 128.6, 129.4, 129.5, 130.4, 143.4, 159.2, 171.1.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1670 (C=O), 1586, 1518 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1249, 1197 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 1015.5 [M+Na]⁺.

Ácido 3,4,5-tris(3,4-di-n-decilo-xibenciloxi)benzoico, (3,4-3,4,5)-10G2-COOH:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.85-0.89 (m, 18H, CH₃(CH₂)₇), 1.26-1.50 (m, 84H, CH₃(CH₂)₇), 1.67-1.85 (m, 12H, CH₂CH₂OAr), 3.76 (t, 2H, J = 6.5 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.92-4.00 (m, 10H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.06 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.71-6.74 (m, 1H, Ar-H), 6.83-6.86 (m, 3H, Ar-H), 6.92-6.96 (m, 3H, Ar-H), 6.99-7.00 (m, 2H, Ar-H), 7.44 (s, 2H, Ar-H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.3, 22.8-32.1, 69.1, 69.4, 69.5, 71.6, 75.1, 110.1, 113.6, 113.4, 114.3, 120.5, 121.2, 124.1, 129.3, 130.2, 143.5, 149.2, 149.4, 152.8, 171.0.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1691 (C=O), 1592, 1518 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1268, 1170 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 1400.2 [M+Na]⁺.

Ácido 3,4,5-tris(3,4-di-n-dodecilo-xibenciloxi)benzoico, (3,4-3,4,5)-12G2-COOH:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.86-0.89 (m, 18H, CH₃(CH₂)₉), 1.25-1.50 (m, 108H, CH₃(CH₂)₉), 1.67-1.85 (m, 12H, CH₂CH₂OAr), 3.75 (t, 2H, J = 6.5 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.92-4.01 (m, 10H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.05 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.71-6.73 (m, 1H, Ar-H), 6.83-6.86 (m, 3H, Ar-H), 6.92-6.95 (m, 3H, Ar-H), 6.99-7.00 (m, 2H, Ar-H), 7.43 (s, 2H, Ar-H).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.5, 23.3-32.5, 69.5, 69.8, 69.9, 71.8, 75.4, 110.1, 113.7, 114.1, 114.2, 114.6, 121.0, 121.5, 124.5, 129.7, 130.6, 143.6, 149.6, 149.7, 149.8, 153.3, 170.9.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1681 (C=O), 1592, 1519 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1268, 1174 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 1569.0 [M+Na]⁺.

Ácido 3,4,5-tris(3,4,5-tri-n-deciloibenciloxi)benzoico, (3,4,5-3,4,5)-10G2-COOH:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (t, 27H, *J* = 6.4 Hz, CH₃(CH₂)₇), 1.26-1.48 (m, 126H, CH₃(CH₂)₇), 1.66-1.74 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 3.75 (t, 4H, *J* = 6.4 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.89-3.93 (m, 14H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 6H, ArCH₂OAr), 6.60 (s, 2H, Ar-*H*), 6.64 (s, 4H, Ar-*H*), 7.45 (s, 2H, Ar-*H*).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.3, 22.9-32.2, 69.1, 71.9, 73.5, 75.4, 105.9, 106.4, 110.3, 124.4, 131.7, 132.5, 138.0, 143.5, 152.9, 153.3, 153.5, 171.5.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1684 (C=O), 1594, 1509 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1241, 1119 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 1870.3 [M+Na]⁺.

Ácido 3,4,5-tris(3,4,5-tri-n-dodeciloibenciloxi)benzoico, (3,4,5-3,4,5)-12G2-COOH:

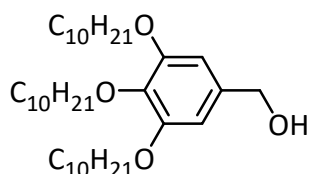
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.85-0.90 (m, 27H, CH₃(CH₂)₉), 1.20-1.51 (m, 162H, CH₃(CH₂)₉), 1.66-1.78 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 3.75 (t, 4H, *J* = 6.3 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.87-3.95 (m, 14H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 6H, ArCH₂OAr), 6.60 (s, 2H, Ar-*H*), 6.64 (s, 4H, Ar-*H*), 7.45 (s, 2H, Ar-*H*).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.1, 22.7, 26.1-30.4, 31.9, 68.8, 69.0, 71.7, 73.3, 73.4, 75.2, 105.7, 106.1, 110.1, 124.0, 131.5, 132.3, 137.7, 137.8, 143.2, 152.6, 153.0, 153.2, 170.1.

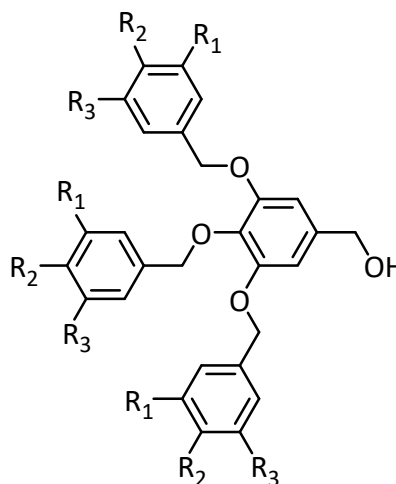
IR (KBr, v, cm⁻¹): 1684 (C=O), 1594, 1509 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1241, 1119 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 2121.5 [M+Na]⁺.

5.1.2. Síntesis de los alcoholes dendríticos precursores



(3,4,5)-10G1-CH₂OH



- (4-3,4,5)-10G2-CH₂OH; R₁ = R₃ = H, R₂ = OC₁₀H₂₁**
(3,4-3,4,5)-10G2-CH₂OH; R₁ = CH₂CH₃; R₂ = R₃ = OC₁₀H₂₁
(3,4,5-3,4,5)-10G2-CH₂OH; R₁ = R₂ = R₃ = OC₁₀H₂₁

La ruta sintética para la preparación de estos alcoholes se describe en el **esquema 4.1.1**. La síntesis se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.¹

Alcohol 3,4,5-tri-n-deciloxybencílico, (3,4,5)-10G1-CH₂OH:

¹**H-RMN** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, *J* = 6.3 Hz, CH₃(CH₂)₇), 1.26-1.47 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.74-1.82 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 3.91-3.98 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 4.60 (d, 2H, *J* = 5.7 Hz, ArCH₂OH), 6.56 (s, 2H, Ar-H).

¹³**C-RMN** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.3, 22.9, 26.3-32.1, 65.9, 69.3, 73.7, 105.5, 136.2, 137.8, 153.5.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3294 (O-H), 1504, 1467 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1230, 1116 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 599.4 [M+Na]⁺.

Alcohol 3,4,5-tris(4-n-deciloxybenciloxy)bencílico, (4-3,4,5)-10G2-CH₂OH:

¹**H-RMN** (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, *J* = 6.5 Hz, CH₃(CH₂)₇), 1.29-1.48 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.73-1.82 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 3.91-3.99 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 4.56 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, ArCH₂OH), 4.88 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.01 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.67 (s, 2H, Ar-H), 6.74-6.76 (m, 2H, AA'XX'), 6.89-6.91 (m, 4H, AA'XX'), 7.23-7.26 (m, 2H, AA'XX'), 7.33-7.35 (m, 4H, AA'XX').

Parte experimental

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.5, 23.3, 26.6-32.5, 65.7, 68.6, 68.7, 71.4, 75.2, 106.4, 114.5, 114.9, 129.5, 129.8, 130.5, 130.7, 137.4, 137.8, 153.5, 159.5, 159.7.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3350 (O-H), 1515, 1467 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1250, 1127 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 917.6 [M+Na]⁺.

Alcohol 3,4,5-tris(3,4-di-n-deciloxybenciloxi)bencilico, (3,4-3,4,5)-10G2-CH₂OH:

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.87-0.89 (m, 18H, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.49 (m, 84H, CH₃(CH₂)₇), 1.69-1.83 (m, 12H, CH₂CH₂OAr), 3.72 (t, 2H, J = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.88-3.98 (m, 10H, CH₂CH₂OAr), 4.56-4.58 (m, 2H, CH₂OH), 4.90 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.01 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.69 (s, 2H, Ar-H), 6.72-6.74 (m, 1H, Ar-H), 6.83-6.87 (m, 3H, Ar-H), 6.92-6.95 (m, 3H, Ar-H), 6.98-7.00 (m, 2H, Ar-H).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.5, 23.3-32.5, 65.7, 69.4, 69.7, 69.8, 69.9, 71.7, 75.4, 106.7, 113.8, 114.0, 114.1, 114.6, 120.8, 121.4, 130.3, 131.2, 137.5, 137.9, 149.4, 149.5, 149.6, 149.8, 153.5.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3350 (O-H), 1519, 1468 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1234, 1111 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 1386.1 [M+Na]⁺.

Alcohol 3,4,5-tris(3,4,5-tri-n-deciloxybenciloxi)bencilico, (3,4,5-3,4,5)-10G2-CH₂OH:

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.87-0.90 (m, 27H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.48 (m, 126H, CH₃(CH₂)₇), 1.67-1.79 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 3.75 (t, 4H, J = 6.5 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.85-3.91 (m, 14H, CH₂CH₂OAr), 4.58 (d, 2H, ArCH₂OH), 4.95 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.01 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.61 (s, 2H, Ar-H), 6.64 (s, 4H, Ar-H), 6.71 (s, 2H, Ar-H).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.5, 23.3-32.5, 65.6, 69.3, 69.5, 72.0, 73.8, 73.9, 75.6, 106.1, 106.4, 107.0, 132.8, 133.6, 137.7, 138.0, 138.1, 138.2, 153.5, 153.6, 153.8.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3380 (O-H), 1504, 1467 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1233, 1116 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol): 1856.6 [M+Na]⁺.

5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS 4-ARIL-3,5-DIMETIL PIRAZOLES

La ruta sintética para la preparación de estos grupos focales se describe en el **esquema 4.1.2**. La síntesis se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.²

3-(4-nitrofenil)-2,4-pentanodiona, DiNO₂:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.90 (s, 6H, CH₃), 7.38-7.40 (m, 2H, AA'XX'), 8.26-8.28 (m, 2H, AA'XX'), 16.75 (s, 1H, OH).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 24.1, 113.6, 124.0, 132.2, 144.0, 147.3, 190.3.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3400, 3210 (O-H, N-H), 1595 (C=N), 1522, 1234 (C_{Ar}-C_{Ar}).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 227.3 [M+Li]⁺.

P.f: 122 °C

4-(4-aminofenil)-3,5-dimetil-1H-pirazol, AHPz:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.30 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 5.74 (s, 2H, NH₂), 6.73-6.76 (m, 2H, AA'XX'), 7.05-7.07 (m, 2H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 11.5, 115.2, 118.4, 123.8, 130.1, 144.7.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3400, 3288 (N-H), 1537, 1463 (C_{Ar}-C_{Ar}).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 188.1 [M+H]⁺.

P.f: 110 °C

3-(4-hidroxifenil)-2,4-pentanodiona, DiOH:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.89 (s, 6H, CH₃), 6.84-6.86 (m, 2H, AA'XX'), 7.02-7.04 (m, 2H, AA'XX'), 16.62 (s, 1H, OH).

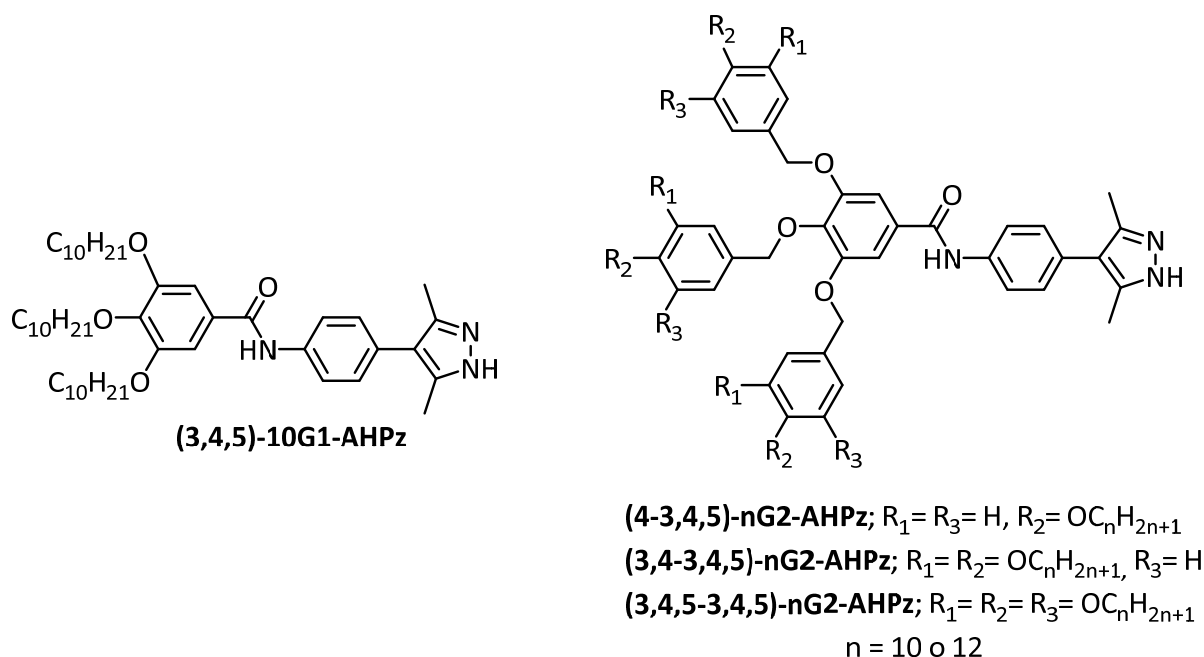
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 24.3, 114.8, 115.9, 128.0, 129.1, 130.7, 132.4, 155.4, 191.7.

IR (NaCl, v, cm⁻¹): 3281 (O-H), 1518, 1462 (C_{Ar}-C_{Ar}).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 215.3 [M+Na]⁺.

P.f: 77 °C

5.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS DENDRONES DERIVADOS DE PIRAZOL DE LA SERIE AMIDA



N-[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-4-il)fenil]-3,4,5-tri-*n*-deciloxibenciloxibenzamida, (3,4,5)-10G1-AHPz:²

El compuesto fue proporcionado por el grupo de investigación.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, $J = 6.5$ Hz, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.52 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.71-1.87 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 2.30 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 4.01-4.06 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 7.06 (s, 2H, Ar-H), 7.27-7.29 (m, 2H, AA'XX'), 7.65-7.68 (m, 2H, AA'XX'), 7.72 (s, 1H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 11.6, 14.1, 22.7-31.9, 69.5, 73.6, 105.8, 117.8, 120.3, 129.7, 129.9, 136.3, 141.6, 153.2, 165.7.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3256 (N-H asociado), 3179 (N-H Pz), 1645 (C=O), 1526 (N-H), 1238 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 760.7 [M+H]⁺.

Análisis elemental calculado para C₄₈H₇₇N₃O₄: 75.46% C, 10.11% H, 5.33% N. Experimental: 75.85% C, 10.21% H, 5.53% N.

La síntesis de los dendrones de segunda generación derivados pirazol de la serie amida se realizó mediante una reacción de condensación entre AHPz y los ácidos

dendríticos (**esquema 4.1.3**). Así, sobre una disolución del ácido dendrítico correspondiente (0.6 mmol), el grupo focal **AHPz** (0.6 mmol) y DPTS (0.3 mmol) en diclorometano seco (50 mL) sumergida en un baño de hielo bajo atmósfera inerte de argón, se adicionó una disolución de DCC (0.8 mmol) en diclorometano seco (10 mL). Tras media hora de reacción se retiró el baño de hielo y se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte de argón durante 48-72 horas. Transcurrido ese tiempo, se filtró el crudo de reacción, se evaporó el disolvente y el sólido resultante se purificó mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando el eluyente adecuado en cada caso y posterior recristalización. Los detalles de purificación de cada compuesto se incluyen en la caracterización del compuesto en concreto.

***N*-[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-4-il)fenil]-3,4,5-tris(4-*n*-deciloxibenciloxi)benzamida, (4-3,4,5)-10G2-AHPz:**

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente diclorometano/hexano (8/2), aumentándose la polaridad hasta diclorometano/acetato de etilo (9/1) y posterior recristalización en etanol, obteniéndose un sólido blanco (0.23 g, 35 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, *J* = 6.8 Hz, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.48 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.73-1.82 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 2.28 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.93 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.97 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 4.99 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.08 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.75-6.78 (m, 2H, AA'XX'), 6.91-6.93 (m, 4H, AA'XX'), 7.16 (s, 2H, Ar-H), 7.24-7.26 (m, 2H, AA'XX'), 7.28-7.30 (m, 2H, AA'XX'), 7.35-7.37 (m, 4H, AA'XX'), 7.65-7.68 (m, 2H, AA'XX'), 7.85 (s, 1H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 11.7, 14.2, 23.0-32.2, 68.3, 68.4, 71.5, 75.0, 107.0, 114.3, 114.7, 117.9, 120.5, 128.8, 129.7, 129.8, 130.0, 130.4, 130.5, 130.6, 136.6, 141.6, 142.4, 153.2, 159.4, 159.5, 165.4.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3279 (N-H asociado), 3187 (N-H Pz), 1655 (C=O), 1614, 1586 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1533 (N-H), 1248, 1174 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 1100.6 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₆₉H₂₉₅N₃O₇: 76.84% C, 8.88% H, 3.90% N. Experimental: 76.91% C, 8.54% H, 3.93% N.

***N*-[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-4-il)fenil]-3,4,5-tris(4-*n*-dodeciloxibenciloxi)benzamida, (4-3,4,5)-12G2-AHPz:**

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente diclorometano/hexano (9/1), aumentándose la polaridad hasta diclorometano/acetato de etilo (9/1) y posterior recristalización en etanol, obteniéndose un sólido blanco (0.18 g, 32 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, *J* = 6.5 Hz, CH₃(CH₂)₉), 1.28-1.49 (m, 54H, CH₃(CH₂)₉), 1.75-1.82 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 2.28 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.93 (t, 2H, *J* = 6.7 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.97 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 4.98 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.05 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.75-6.77 (m, 2H, AA'XX'), 6.89-6.93 (m, 4H, AA'XX'), 7.17 (s, 2H, Ar-*H*), 7.23-7.26 (m, 2H, AA'XX'), 7.28-7.30 (m, 2H, AA'XX'), 7.33-7.35 (m, 4H, AA'XX'), 7.66-7.68 (m, 2H, AA'XX'), 7.93 (s, 1H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 12.0, 14.5, 23.3-32.5, 68.6, 68.7, 71.8, 75.2, 107.3, 114.6, 115.0, 118.2, 120.8, 129.1, 130.0, 130.1, 130.3, 130.6, 130.8, 136.9, 141.8, 142.4, 153.5, 159.7, 159.8, 165.8.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3269 (N-H asociado), 3187 (N-H Pz), 1648 (C=O), 1614, 1586 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1531 (N-H), 1247, 1172 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 1163.1 [M+H]⁺.

Análisis elemental calculado para C₇₅H₁₀₇N₃O₇: 77.48% C, 9.28% H, 3.61% N. Experimental: 77.12% C, 9.34% H, 3.71% N.

***N*-[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-4-il)fenil]-3,4,5-tris(3,4-di-*n*-deciloxibenciloxi)benzamida, (3,4-3,4,5)-10G2-AHPz:**

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente diclorometano, aumentándose la polaridad hasta diclorometano/acetato de etilo (9/1) y posterior recristalización en etanol, obteniéndose un sólido blanco (0.24 g, 38 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 18H, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.49 (m, 84H, CH₃(CH₂)₇), 1.68-1.83 (m, 12H, CH₂CH₂OAr), 2.28 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.74 (t, 2H, *J* = 6.5 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.90-3.99 (m, 10H, CH₂CH₂OAr), 5.01 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.07 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.73-6.75 (m, 1H, Ar-*H*), 6.83-6.89 (m, 3H, Ar-*H*), 6.94-6.97 (m, 3H, Ar-*H*), 7.01-7.02 (m, 2H, Ar-*H*), 7.19 (s, 2H, Ar-*H*), 7.28-7.31 (m, 2H, AA'XX'), 7.65-7.67 (m, 2H, AA'XX'), 7.81 (s, 1H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 11.5, 14.0, 22.8-32.1, 69.0, 69.2, 69.3, 69.4, 71.7, 75.0, 107.0, 113.3, 113.6, 113.7, 114.2, 117.7, 120.3, 120.5, 121.1, 129.3, 129.8, 130.2, 130.3, 130.4, 136.4, 141.5, 141.9, 149.1, 149.2, 149.3, 149.4, 153.1, 165.1.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3238 (N-H asociado), 3184 (N-H Pz), 1649 (C=O), 1609, 1590 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1533 (N-H), 1236, 1171 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 1571.1 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₉₉H₁₅₅N₃O₁₀: 76.85% C, 10.10% H, 2.72% N, 10.34% O. Experimental: 76.68% C, 10.36% H, 2.96% N.

***N*-[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-4-il)fenil]-3,4,5-tris(3,4-di-*n*-dodeciloxibenciloxi)benzamida, (3,4-3,4,5)-10G2-AHPz:**

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente diclorometano, aumentándose la polaridad hasta diclorometano/acetato de etilo (9/1) y posterior recristalización en etanol, obteniéndose un sólido blanco (0.43 g, 36 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 18H, CH₃(CH₂)₉), 1.26-1.47 (m, 108H, CH₃(CH₂)₉), 1.66-1.83 (m, 12H, CH₂CH₂OAr), 2.28 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.73 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.87-3.99 (m, 10H, CH₂CH₂OAr), 5.01 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.08 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.73-6.75 (m, 1H, Ar-*H*), 6.83-6.88 (m, 3H, Ar-*H*), 6.94-6.96 (m, 3H, Ar-*H*), 7.01-7.02 (m, 2H, Ar-*H*), 7.19 (s, 2H, Ar-*H*), 7.28-7.31 (m, 2H, AA'XX'), 7.65-7.67 (m, 2H, AA'XX'), 7.79 (s, 1H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 11.5, 14.3, 23.1-32.3, 69.3, 69.6, 69.7, 72.0, 75.3, 107.4, 113.6, 113.9, 114.0, 114.5, 118.1, 120.6, 120.8, 121.4, 129.6, 130.1, 130.5, 130.6, 130.7, 136.7, 141.8, 149.4, 149.5, 149.6, 149.7, 153.4, 165.4.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3237 (N-H asociado), 3184 (N-H Pz), 1643 (C=O), 1610, 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1533 (N-H), 1235, 1172 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 1738.5 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₁₁₁H₁₇₉N₃O₁₀: 77.71% C, 10.52% H, 2.45% N. Experimental: 77.83% C, 10.55% H, 2.30% N.

***N*-[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-4-il)fenil]-3,4,5-tris(3,4,5-tri-*n*-deciloxibenciloxi)benzamida, (3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz:**

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente diclorometano, aumentándose la polaridad hasta diclorometano/acetato de etilo (9/1) y posterior recristalización en etanol, obteniéndose un sólido blanco (0.21 g, 34 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.87-0.88 (m, 27H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.48 (m, 126H, CH₃(CH₂)₇), 1.68-1.78 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.28 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.76 (t, 4H, *J* = 6.5 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.85-3.92 (m, 14H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.09 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.62 (s, 2H, Ar-*H*), 6.66 (s, 4H, Ar-*H*), 7.21 (s, 2H, Ar-*H*), 7.28-7.31 (m, 2H, AA'XX'), 7.64-7.66 (m, 2H, AA'XX'), 7.76 (s, 1H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 11.8, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.5, 72.4, 73.8, 73.9, 75.7, 106.2, 106.5, 107.7, 118.2, 120.7, 130.3, 130.7, 131.1, 132.3, 133.1, 136.8, 138.2, 138.3, 142.0, 142.2, 153.5, 153.6, 153.9, 165.5.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3478 (N-H libre), 3234 (N-H asociado), 3182 (N-H Pz), 1660, 1643 (C=O), 1611, 1590 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1530 (N-H), 1233, 1118 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 2040.3 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₁₂₉H₂₁₅N₃O₁₃: 76.85% C, 10.75% H, 2.08% N, 10.32% O. Experimental: 76.64% C, 11.07% H, 2.42% N.

***N*-[4-(3,5-dimetil-1*H*-pirazol-4-il)fenil]-3,4,5-tris(3,4,5-tri-*n*-dodeciloxibenciloxi)benzamida, (3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz:**

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente diclorometano/hexano (8/2), aumentándose la polaridad hasta diclorometano/acetato de etilo (9/1) y posterior recristalización en etanol, obteniéndose un sólido blanco (0.19 g, 40 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 27H, CH₃(CH₂)₉), 1.27-1.49 (m, 162H, CH₃(CH₂)₉), 1.68-1.78 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.28 (s, 6H, CH₃Pz), 3.76 (t, 4H, *J* = 6.4 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.86-3.92 (m, 14H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.08 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.62 (s, 2H, Ar-*H*), 6.66 (s, 4H, Ar-*H*), 7.22 (s, 2H, Ar-*H*), 7.29-7.31 (m, 2H, AA'XX'), 7.65-7.67 (m, 2H, AA'XX'), 7.77 (s, 1H, ArCONH₂).

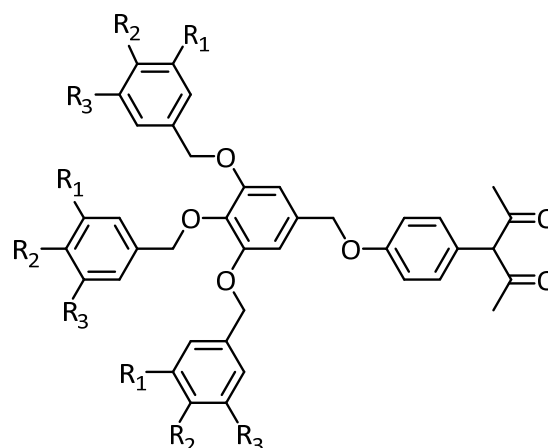
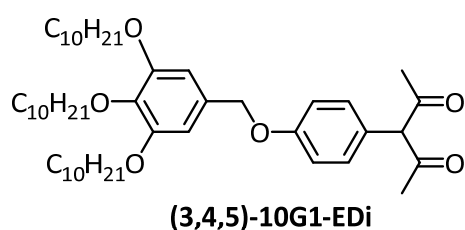
¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 12.0, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.6, 72.5, 73.8, 73.9, 75.7, 106.2, 106.5, 107.8, 118.2, 120.7, 130.3, 130.7, 131.1, 132.3, 133.1, 136.8, 138.2, 138.3, 142.1, 153.5, 153.6, 153.9, 165.5.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3232 (N-H asociado), 3180 (N-H Pz), 1643 (C=O), 1613, 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1537 (N-H), 1236, 1119 (C-O).

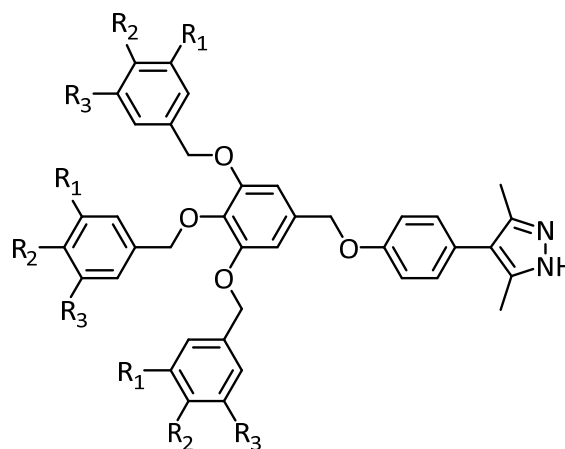
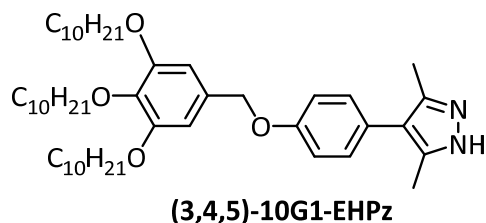
EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 2291.5 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₁₄₇H₂₅₁N₃O₁₃: 77.83% C, 11.15% H, 1.85% N. Experimental: 78.00% C, 11.59% H, 1.84% N.

5.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS DENDRONES DERIVADOS DE PIRAZOL DE LA SERIE ÉTER



(4-3,4,5)-10G2-EDi; R₁=R₃=H, R₂=OC₁₀H₂₁
 (3,4-3,4,5)-10G2-EDi; R₁=R₂=OC₁₀H₂₁, R₃=H
 (3,4,5-3,4,5)-10G2-EDi; R₁=R₂=R₃=OC₁₀H₂₁



(4-3,4,5)-10G2-EHPz; R₁=R₃=H, R₂=OC₁₀H₂₁
 (3,4-3,4,5)-10G2-EHPz; R₁=R₂=OC₁₀H₂₁, R₃=H
 (3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz; R₁=R₂=R₃=OC₁₀H₂₁

La síntesis de los dendrones derivados de pirazol de la serie éter se realizó siguiendo la ruta sintética descrita en el **esquema 4.1.5**. En primer lugar, una disolución del alcohol dendrítico correspondiente (2.6 mmol), **DiOH** (2.6 mmol) y trifenilfosfina (2.9 mmol) en CH₂Cl₂ seco (40 mL) bajo atmósfera inerte de argón se calentó a 40 °C. A continuación, se adicionó gota a gota DIAD (2.9 mmol) y la reacción se dejó bajo atmósfera inerte de argón durante 24-48 horas. Transcurrido ese tiempo, se evaporó el disolvente y el líquido obtenido se purificó mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando el eluyente adecuado en cada caso. Los detalles de purificación de cada compuesto se incluyen en la caracterización del compuesto en concreto.

Posteriormente, sobre una disolución de la pentadiona correspondiente (1.1 mmol) en EtOH (20 mL), se adicionó gota a gota a temperatura ambiente monohidrato de hidracina (1.4 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 90 °C durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se evaporó el disolvente y sólido obtenido se purificó mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando el eluyente adecuado en cada caso o recristalización. Los detalles de purificación de cada compuesto se incluyen en la caracterización del compuesto en concreto.

3-[4-(3,4,5-tri-*n*-deciloxibenciloxi)fenil]-2,4-pentanodiona, (3,4,5)-10G1-EDi:

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente hexano/diclorometano (4/6), obteniéndose un líquido viscoso amarillo (0.80 g, 41 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 9H, CH₃(CH₂)₇), 1.29-1.48 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.68-1.83 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 1.88 (s, 6H, CH₃), 3.91-3.99 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 4.97 (s, 2H, ArCH₂OAr), 6.64 (s, 2H, Ar-H), 6.98-7.00 (m, 2H, AA'XX'), 7.09-7.11 (m, 2H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.5, 23.3-32.6, 69.6, 71.0, 73.9, 106.5, 115.1, 115.6, 130.0, 132.5, 132.8, 138.3, 153.9, 158.8, 191.8.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 1712 (C=O), 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1235, 1116 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 773.4 [M+Na]⁺.

3-{4-[3,4,5-tris(4-n-deciloibenciloxi)benciloxi]fenil}-2,4-pentanodiona, (4-3,4,5)-10G2-EDi:

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente hexano/diclorometano (4/6), obteniéndose un sólido blanco (1.06 g, 45 %).

¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.87-0.91 (m, 9H, CH₃(CH₂)₇), 1.29-1.46 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.72-1.82 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 1.88 (s, 6H, CH₃), 3.88-4.00 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 4.91 (s, 2H, ArCH₂OAr), 4.98 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.02 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.74-6.78 (m, 4H, Ar-H), 6.89-6.91 (m, 4H, AA'XX'), 6.97-6.99 (m, 2H, AA'XX'), 7.09-7.12 (m, 2H, AA'XX'), 7.24-7.27 (m, 2H, AA'XX'), 7.33-7.36 (m, 4H, AA'XX').

¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.5, 23.3-32.5, 68.6, 68.7, 70.8, 71.5, 75.2, 107.5, 114.5, 115.0, 115.6, 129.5, 129.9, 130.5, 130.7, 130.9, 132.8, 133.0, 138.4, 153.6, 158.7, 159.6, 159.7, 191.7.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1731 (C=O), 1612, 1594 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1246, 1174 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z: 1091.7 [M+Na]⁺.

3-{4-[3,4,5-tris(3,4-di-n-deciloibenciloxi)benciloxi]fenil}-2,4-pentanodiona, (3,4-3,4,5)-10G2-EDi:

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente hexano/diclorometano (4/6), obteniéndose un sólido blanco (1.07 g, 49 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.87-0.90 (m, 18H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.48 (m, 84H, CH₃(CH₂)₇), 1.67-1.82 (m, 12H, CH₂CH₂OAr), 1.88 (s, 6H, CH₃), 3.74 (t, 2H, J = 6.1 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.90-4.00 (m, 10H, CH₂CH₂OAr), 4.94 (s, 2H, ArCH₂OAr), 4.98 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.03 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.74-6.76 (m, 1H, Ar-H), 6.79 (s, 2H, Ar-H), 6.85-6.88 (m, 3H, Ar-H), 6.92-6.97 (m, 3H, Ar-H), 6.98-7.01 (m, 4H, Ar-H), 7.10-7.13 (m, 2H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.5, 23.3-32.6, 69.5, 69.8, 69.9, 70.0, 71.8, 75.4, 107.8, 113.9, 114.0, 114.2, 114.3, 114.7, 115.1, 115.6, 120.9, 121.5, 131.1, 130.2, 131.2, 132.8, 133.1, 138.5, 149.5, 149.7, 149.9, 153.7, 158.8, 191.8.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1721 (C=O), 1610, 1593 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1238, 1173 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol): 1561.1 [M+Na]⁺.

3-{4-[3,4,5-tris(3,4,5-tri-*n*-deciloxibenciloxi)benciloxi]fenil}-2,4-pentanodiona, (3,4,5-3,4,5)-10G2-EDi:

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente hexano/diclorometano (3/7), obteniéndose un sólido blanco (1.10 g, 50%).

¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 27H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.48 (m, 126H, CH₃(CH₂)₇), 1.67-1.78 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 1.88 (s, 6H, CH₃), 3.76 (t, 4H, *J* = 6.3 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.85-3.92 (m, 14H, CH₂CH₂OAr), 4.97 (s, 4H, ArCH₂OAr), 5.03 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.63 (s, 2H, Ar-*H*), 6.64 (s, 4H, Ar-*H*), 6.80 (s, 2H, Ar-*H*), 6.97-7.00 (m, 2H, AA'XX'), 7.10-7.13 (m, 2H, AA'XX').

¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.4, 23.3-32.5, 69.4, 69.5, 70.7, 72.1, 73.8, 73.9, 75.7, 106.1, 106.5, 108.0, 115.1, 115.5, 130.2, 132.6, 132.8, 133.3, 133.5, 138.1, 138.2, 138.6, 153.6, 153.8, 158.7, 191.7.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 1711 (C=O), 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1234, 1115 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 2030.2 [M+Na]⁺.

4-[4-(3,4,5-tri-*n*-deciloxibenciloxi)fenil]-3,5-dimetil-1*H*-pirazol, (3,4,5)-10G1-EHPz:

La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna en gel de sílice utilizando como eluyente diclorometano, obteniéndose líquido viscoso amarillo (0.64 g, 78 %).

¹H-RMN (300 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 9H, CH₃(CH₂)₇), 1.29-1.48 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.67-1.84 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 2.25 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.90-4.00 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 4.98 (s, 2H, ArCH₂OAr), 6.65 (s, 2H, Ar-*H*), 7.00-7.03 (m, 2H, AA'XX'), 7.19-7.22 (m, 2H, AA'XX').

¹³C-RMN (75 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 11.9, 14.4, 23.3-32.5, 69.6, 71.0, 73.9, 106.5, 115.3, 118.3, 127.0, 130.9, 132.7, 138.3, 141.8, 153.8, 157.9.

IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3201 (N-H Pz), 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1537 (N-H), 1234, 1176 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 747.5 [M+H]⁺.

Análisis elemental calculado para C₄₈H₇₈N₂O₄: 77.16% C, 10.52% H, 3.75% N. Experimental: 77.53% C, 10.65% H, 3.30% N.

4-{4-[3,4,5-tris(4-n-deciloibenciloxi)benciloxi]fenil}-3,5-dimetil-1H-pirazol, (4- 3,4,5)-10G2-EHPz:

La purificación se llevó a cabo por recristalización en acetonitrilo, obteniéndose un sólido blanco (0.57 g, 77 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.88 (t, 9H, *J* = 6.5 Hz, CH₃(CH₂)₇), 1.29-1.48 (m, 42H, CH₃(CH₂)₇), 1.73-1.81 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 2.25 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.91-3.98 (m, 6H, CH₂CH₂OAr), 4.91 (s, 2H, ArCH₂OAr), 4.99 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.02 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.75-6.77 (m, 4H, Ar-*H*), 6.89-6.91 (m, 4H, AA'XX'), 7.00-7.02 (m, 2H, AA'XX'), 7.20-7.22 (m, 2H, AA'XX'), 7.24-7.26 (m, 2H, AA'XX'), 7.33-7.35 (m, 4H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 11.9, 14.5, 23.3-32.5, 68.6, 68.7, 70.8, 71.5, 75.2, 107.4, 114.5, 115.0, 115.4, 118.3, 127.1, 129.5, 129.9, 130.5, 130.7, 130.9, 133.2, 138.4, 142.3, 153.6, 157.9, 159.6, 159.7.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3190 (N-H Pz), 1615, 1587 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1534 (N-H), 1247, 1173 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) *m/z*: 1065.8 [M+H]⁺.

Análisis elemental calculado para C₆₉H₉₆N₂O₇: 77.78% C, 9.08% H, 2.63% N. Experimental: 77.52% C, 9.36% H, 2.49% N.

4-{4-[3,4,5-tris(3,4-di-n-deciloibenciloxi)benciloxi]fenil}-3,5-dimetil-1H-pirazol, (3,4-3,4,5)-10G2-EHPz:

La purificación se llevó a cabo por recristalización en acetona, obteniéndose un sólido blanco (0.68 g, 63 %).

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 36H, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.48 (m, 84H, CH₃(CH₂)₇), 1.66-1.82 (m, 12H, CH₂CH₂OAr), 2.25 (s, 6H, (CH₃)₂Pz), 3.73 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.89-3.98 (m, 10H, CH₂CH₂OAr), 4.93 (s, 2H, ArCH₂OAr), 4.99 (s, 2H, ArCH₂OAr), 5.02 (s, 4H, ArCH₂OAr), 6.73-6.75 (m, 1H, Ar-*H*), 6.79 (s, 2H, Ar-*H*), 6.84-6.87 (m, 3H, Ar-*H*), 6.92-6.95 (m, 3H, Ar-*H*), 6.99-7.02 (m, 4H, Ar-*H*), 7.20-7.22 (m, 2H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 11.9, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.7, 69.8, 70.8, 71.8, 75.4, 107.6, 113.8, 114.1, 114.2, 114.6, 115.3, 118.3, 120.9, 121.4, 127.1, 130.2, 130.9, 131.2, 133.3, 138.4, 149.5, 149.6, 149.7, 149.9, 153.6, 157.9.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3174 (N-H Pz), 1608, 1593 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1530 (N-H), 1242, 1177 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol): 1535.0 [M+H]⁺.

Parte experimental

Análisis elemental calculado para $C_{99}H_{156}N_2O_{10}$: 77.50% C, 10.25% H, 1.83% N.
Experimental: 77.17% C, 10.58% H, 1.89% N.

4-{4-[3,4,5-tris(3,4,5-tri-*n*-deciloxibenciloxi)benciloxi]fenil}-3,5-dimetil-1*H*-pirazol, (3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz:

La purificación se llevó a cabo por recristalización en acetona, obteniéndose un sólido blanco (0.85 g, 71 %).

1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.86-0.89 (m, 27H, $CH_3(CH_2)_7$), 1.27-1.48 (m, 126H, $CH_3(CH_2)_7$), 1.67-1.75 (m, 18H, CH_2CH_2OAr), 2.25 (s, 6H, $(CH_3)_2Pz$), 3.75 (t, 4H, $J = 6.4$ Hz, CH_2CH_2OAr), 3.85-3.92 (m, 14H, CH_2CH_2OAr), 4.97 (s, 2H, $ArCH_2OAr$), 4.98 (s, 2H, $ArCH_2OAr$), 5.03 (s, 4H, $ArCH_2OAr$), 6.63 (s, 2H, $Ar-H$), 6.64 (s, 4H, $Ar-H$), 6.81 (s, 2H, $Ar-H$), 7.00-7.02 (m, 2H, $AA'XX'$), 7.20-7.22 (m, 2H, $AA'XX'$).

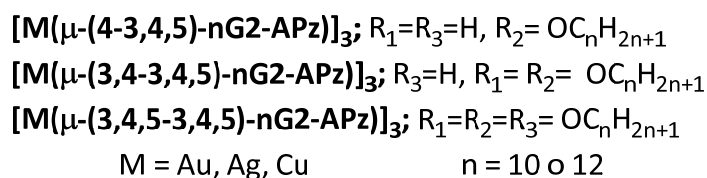
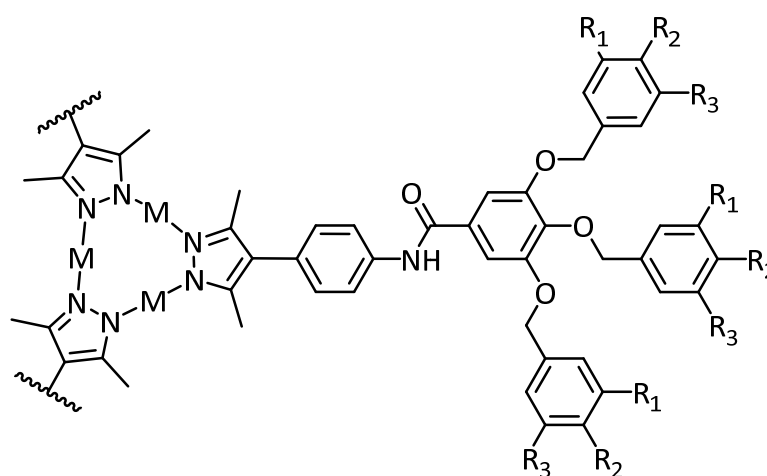
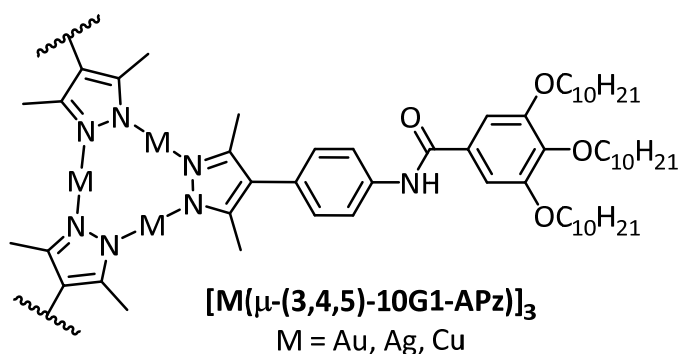
^{13}C -RMN (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 11.9, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.5, 70.7, 72.2, 73.8, 73.9, 75.7, 106.1, 106.5, 107.9, 115.3, 118.9, 127.2, 130.9, 132.7, 133.5, 133.6, 138.1, 138.2, 138.6, 142.5, 153.6, 153.7, 153.8, 157.9.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3178 (N-H Pz), 1593 ($C_{Ar}-C_{Ar}$), 1540 (N-H), 1240, 1150 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol) m/z : 2025.5 [$M+Na$]⁺.

Análisis elemental calculado para $C_{129}H_{216}N_2O_{13}$: 77.35% C, 10.87% H, 1.40% N.
Experimental: 76.97% C, 11.28% H, 1.28% N.

5.5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS METALODENDRÍMEROS DE LA SERIE AMIDA



5.5.1. Metalodendrimeros de oro(I)

La síntesis de los metalodendrimeros de oro de la serie amida se realizó siguiendo la ruta sintética descrita en el **esquema 4.1.6**. Así, sobre una suspensión del ligando dendrítico correspondiente (0.09 mmol) en THF (6 mL) se adicionó una de disolución de KOH en metanol (0.11 mmol, 0.25 M) y se agita durante 15 min bajo atmósfera de argón. Por otro lado, se preparó una disolución de [AuCl(SMe₂)] (0.09 mmol) en THF (5 mL) bajo atmósfera de argón. A continuación, se adicionó, gota a gota, la disolución del pirazolato potásico sobre la disolución de [AuCl(SMe₂)]. La mezcla de reacción se agitó, durante 14 horas, a temperatura ambiente protegiéndola de la luz.

Parte experimental

En los metalodendrimeros con sustitución **(3,4,5)** y **(4-3,4,5)**, la suspensión se concentró por evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 1-2 mL, se adicionó metanol que provocó la precipitación de un sólido blanco que se separó por filtración y se secó a vacío.

En los metalodendrimeros con sustitución **(3,4-3,4,5)** y **(3,4,4-3,4,5)**, la disolución se concentró por evaporación del disolvente hasta sequedad y el residuo obtenido se redissuelve en diclorometano y se filtró sobre celite®. A continuación, se concentró por evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 1-2 mL. La adición de metanol provocó la precipitación de un sólido blanco que se separó por filtración y se secó a vacío.

Obtención de $[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})_3]$

Rto.: 97 mg, 60 %.

¹H-RMN (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C) δ (ppm): 0.94-0.96 (m, 27H, CH₃(CH₂)₇), 1.37-1.59 (m, 162H, CH₃(CH₂)₇), 1.80-1.91 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.41 (s, 18H, (CH₃)₂Pz), 4.10-4.12 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 7.12 (s, 6H, Ar-H), 7.33-7.35 (m, 6H, AA'XX'), 7.67 (s, 3H, ArCONH₂), 7.69-7.70 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C) δ (ppm): 13.7, 22.3-31.6, 69.8, 106.6, 120.4, 129.7, 130.5, 135.9, 145.9, 153.2.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3285 (N-H asociado), 1645 (C=O), 1582 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1523 (N-H), 1236, 1115 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 2868.6 [M+H]⁺.

Análisis elemental calculado para C₁₄₄H₂₂₈Au₃N₉O₁₂: 59.92% C, 7.83% H, 4.21% N. Experimental: 60.30% C, 8.01% H, 4.39% N.

Obtención de $[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$

Rto.: 76 mg, 66 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 105 °C) δ (ppm): 0.95-0.99 (m, 27H, CH₃(CH₂)₇), 1.39-1.58 (m, 126H, CH₃(CH₂)₇), 1.81-1.89 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.43 (s, 18H, CH₃Pz), 4.02-4.08 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 5.12 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.15 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.86-6.88 (m, 6H, AA'XX'), 6.96-6.99 (m, 12H, AA'XX'), 7.24 (s, 6H, Ar-H), 7.33-7.36

(m, 12H, Ar-H), 7.38-7.40 (m, 12H, AA'XX'), 7.60 (s, 3H, ArCONH₂), 7.67-7.69 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 105 °C) δ (ppm): 12.8, 13.9, 22.5-31.7, 68.1, 68.2, 71.5, 74.8, 107.5, 114.3, 114.6, 117.8, 120.6, 128.4, 129.1, 129.4, 129.7, 130.0, 130.1, 130.6, 135.8, 142.1, 145.6, 152.9, 158.9, 159.0, 165.3.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3285 (N-H asociado), 1641 (C=O), 1613, 1585 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1513 (N-H), 1248, 1174 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 3843.5 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₀₇H₂₈₂Au₃N₉O₂₁: 65.03% C, 7.43% H, 3.30% N. Experimental: 64.78% C, 7.06% H, 3.42% N.

Obtención de [Au(μ-(4-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.: 85 mg, 70 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 95 °C) δ (ppm): 0.93-0.97 (m, 27H, CH₃(CH₂)₉), 1.35-1.54 (m, 162H, CH₃(CH₂)₉), 1.80-1.88 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.41 (s, 18H, CH₃Pz), 3.99-4.05 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 5.09 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.13 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.84-6.86 (m, 6H, AA'XX'), 6.95-6.98 (m, 12H, AA'XX'), 7.23 (s, 6H, Ar-H), 7.32-7.39 (m, 24H, Ar-H), 7.65-7.66 (m, 6H, AA'XX'), 7.68 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 95 °C) δ (ppm): 12.8, 13.9, 22.5-31.7, 68.1, 68.2, 71.5, 74.8, 107.6, 114.3, 114.7, 117.8, 120.6, 128.5, 129.1, 129.4, 129.7, 130.0, 130.7, 135.8, 142.2, 145.6, 152.9, 159.0, 159.1, 165.3.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3291 (N-H asociado), 1648 (C=O), 1615, 1585 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1515 (N-H), 1249, 1173 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 4073.3 [M⁺], 4113.0 [M+K]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₂₅H₃₁₈Au₃N₉O₂₁: 66.30% C, 7.86% H, 3.09% N. Experimental: 66.51% C, 8.15% H, 2.92% N.

Obtención de [Au(μ-(3,4-3,4,5)-10G2-APz)]₃

Rto.: 55 mg, 45 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 95 °C) δ (ppm): 0.82-0.85 (m, 54H, CH₃(CH₂)₇), 1.23-1.40 (m, 252H, CH₃(CH₂)₇), 1.65-1.76 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.32 (s, 18H, CH₃Pz), 3.78 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.87-3.95 (m, 30H, CH₂CH₂OAr), 5.00 (s, 6H, ArCH₂O), 5.02 (s, 12H, ArCH₂O), 6.71-6.73 (m, 3H, Ar-H), 6.82-6.87 (m, 9H, Ar-H),

Parte experimental

6.89-6.94 (m, 15H, Ar-H), 7.11 (s, 6H, Ar-H), 7.23-7.25 (m, 6H, AA'XX'), 7.51 (s, 3H, ArCONH₂), 7.57-7.59 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 95 °C) δ (ppm): 12.6, 13.7, 22.4-31.6, 69.7, 69.9, 72.0, 74.9, 108.2, 115.0, 115.1, 115.3, 115.7, 118.2, 120.4, 120.6, 121.3, 129.7, 129.8, 130.0, 130.6, 136.1, 142.5, 146.1, 149.5, 149.6, 149.7, 149.8, 153.0, 164.9.

IR (KBr, cm⁻¹): 3241 (N-H asociado), 1644 (C=O), 1585 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1519 (N-H), 1249, 1173 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB): 5225.4 [M+K]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₉₇H₄₆₂Au₃N₉O₃₀: 68.21% C, 8.90% H, 2.41% N.
Experimental: 68.69% C, 9.34% H, 2.73% N.

Obtención de [Au(μ-(3,4-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.= 46 mg, 39 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C) δ (ppm): 0.85-0.88 (m, 54H, CH₃(CH₂)₉), 1.27-1.48 (m, 324H, CH₃(CH₂)₉), 1.69-1.80 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.35 (s, 18H, CH₃Pz), 3.84 (t, 6H, J = 6.7 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.93-3.99 (m, 30H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 6H, ArCH₂O), 5.06 (s, 12H, ArCH₂O), 6.75-6.77 (m, 3H, Ar-H), 6.85-6.98 (m, 27H, Ar-H), 7.15 (s, 6H, Ar-H), 7.26-7.28 (m, 6H, AA'XX'), 7.51 (s, 3H, ArCONH₂), 7.60-7.62 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 100 °C) δ (ppm): 13.0, 14.1, 226.7-31.9, 69.8, 70.0, 72.0, 75.2, 108.0, 114.8, 114.9, 115.1, 115.6, 118.3, 120.6, 120.8, 121.5, 129.7, 130.1, 130.2, 130.6, 130.7, 136.2, 142.4, 146.2, 149.5, 149.6, 149.7, 149.9, 153.1, 165.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3243 (N-H asociado), 1645 (C=O), 1468 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1239, 1115 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB): 5774.0 [M+K]⁺.

Análisis elemental calculado para C₃₃₃H₅₃₄Au₃N₉O₃₀: 69.74% C, 9.39% H, 2.20% N.
Experimental: 69.97% C, 9.84% H, 2.42% N.

Obtención de [Au(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃

Rto.= 53 mg, 48 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.85-0.90 (m, 81H, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.47 (m, 378H, CH₃(CH₂)₇), 1.67-1.74 (m, 54H, CH₂CH₂OAr), 2.37 (s, 18H, CH₃Pz), 3.74 (t, 12H, J = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.83-3.91 (m, 42H, CH₂CH₂OAr), 5.01 (s, 18H, ArCH₂OAr),

6.60 (s, 6H, Ar-H), 6.62 (s, 12H, Ar-H), 7.21-7.23 (m, 12H, Ar-H), 7.60-7.62 (m, 6H, AA'XX'), 7.95 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 80 °C) δ (ppm): 12.4, 13.9, 22.6-31.9, 69.5, 69.7, 72.5, 73.3, 73.6, 75.4, 106.9, 107.5, 108.5, 120.5, 129.9, 131.6, 132.4, 138.9, 139.0, 142.5, 146.1, 153.0, 153.1, 153.2, 153.5, 165.0.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3288 (N-H asociado), 1644 (C=O), 1582 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1523 (N-H), 1236, 1116 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 6659.3 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₃₈₇H₆₄₂Au₃N₉O₃₉: 70.04% C, 9.75% H, 1.90% N. Experimental: 70.25% C, 9.69% H, 2.18% N.

Obtención de [Au(μ-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.= 62 mg, 63 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 90 °C) δ (ppm): 0.92-0.95 (m, 81H, CH₃(CH₂)₇), 1.35-1.55 (m, 378H, CH₃(CH₂)₇), 1.76-1.82 (m, 54H, CH₂CH₂OAr), 2.42 (s, 18H, CH₃Pz), 3.88 (t, 12H, J = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.96-4.02 (m, 42H, CH₂CH₂OAr), 5.12 (s, 18H, ArCH₂OAr), 6.69 (s, 18H, Ar-H), 7.22 (s, 6H, Ar-H), 7.33-7.35 (m, 12H, Ar-H), 7.58 (s, 3H, ArCONH₂), 7.67-7.69 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 90 °C) δ (ppm): 12.6, 13.8, 22.4-31.7, 69.3, 69.4, 72.3, 73.3, 73.4, 75.2, 106.6, 107.2, 108.2, 120.3, 129.9, 131.4, 132.1, 135.9, 138.6, 138.8, 142.3, 146.1, 152.8, 153.0, 153.2, 153.3, 165.5.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3244 (N-H asociado), 1644 (C=O), 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1234, 1117 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 7435.0 [M+K]⁺.

Análisis elemental calculado para C₄₄₁H₇₅₀Au₃N₉O₃₉: 71.64% C, 10.22% H, 1.70% N. Experimental: % C, % H, % N.

5.5.2. Obtención de los metalodendrimeros de plata(I)

La síntesis de los metalodendrimeros de plata de la serie amida se realizó siguiendo la ruta sintética descrita en el **esquema 4.1.6**. Así, se disolvió el ligando dendrítico correspondiente (0.11 mmol) y AgPF₆ (0.11 mmol) en THF seco (10 mL) y se agitó durante 15 min bajo atmósfera de argón. A continuación, se adicionó NEt₃ (0.13 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 15 horas protegiéndola de la luz.

Parte experimental

En los metalodendrimeros con sustitución **(3,4,5)** y **(4-3,4,5)**, la suspensión se concentró por evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 1-2 mL, se adicionó metanol que provocó la precipitación de un sólido blanco que se separó por filtración y se secó a vacío.

En los metalodendrimeros con sustitución **(3,4-3,4,5)** y **(3,4,4-3,4,5)**, la disolución se concentró por evaporación del disolvente hasta sequedad y el residuo obtenido se redissuelve en diclorometano y se filtró sobre celite®. A continuación, se concentró por evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 1-2 mL. La adición de metanol provocó la precipitación de un sólido blanco que se separó por filtración y se secó a vacío.

Obtención de $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})]_3$

Rto.: 97 mg, 60 %.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 40 °C) δ (ppm): 0.87-0.91 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.31-1.54 (m, 162H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.73-1.86 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.23 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_2\text{Pz}$), 4.00-4.05 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 7.05 (s, 6H, Ar-H), 7.30-7.33 (m, 6H, AA'XX'), 7.67-7.69 (m, 6H, AA'XX'), 7.85 (s, 3H, ArCONH_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 40 °C) δ (ppm): 13.5, 13.9, 22.5-31.7, 69.5, 73.2, 106.1, 120.4, 120.5, 129.5, 135.4, 141.8, 153.2, 165.5.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3282 (N-H asociado), 1645 (C=O), 1583 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1522 (N-H), 1236, 1116 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 2708.2 $[\text{M}+\text{Ag}]^+$.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{144}\text{H}_{228}\text{Ag}_3\text{N}_9\text{O}_{12}$: 66.35% C, 8.81% H, 4.63% N. Experimental: 66.49% C, 8.84% H, 4.85% N.

Obtención de $[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})]_3$

Rto.: 113 mg, 87 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 60 °C) δ (ppm): 0.90-0.94 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.32-1.52 (m, 126H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.80-1.84 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.37 (s, 18H, CH_3Pz), 3.95-4.02 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 5.04 (s, 6H, ArCH_2OAr), 5.10 (s, 12H, ArCH_2OAr), 6.81-6.84 (m, 6H, AA'XX'), 6.94-6.96 (m, 12H, AA'XX'), 7.19 (s, 6H, Ar-H), 7.30-7.33

(m, 6H, AA'XX'), 7.34-7.38 (m, 18H, Ar-H), 7.64-7.67 (m, 6H, AA'XX'), 7.71 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 60 °C) δ (ppm): 13.7, 14.2, 22.7-31.9, 68.3, 68.4, 71.7, 75.0, 107.6, 114.5, 114.9, 117.3, 120.7, 128.6, 129.4, 129.6, 129.8, 130.3, 130.6, 131.2, 135.6, 142.2, 147.1, 153.1, 159.2, 159.3, 165.5.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3271 (N-H asociado), 1643 (C=O), 1614, 1585 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1515 (N-H), 1246, 1173 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 3663.3 [M+Ag]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₀₇H₂₈₂Ag₃N₉O₂₁: 69.91% C, 7.99% H, 3.54% N. Experimental: 70.16% C, 8.21% H, 3.49% N.

Obtención de [Ag(μ-(4-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.= 102 mg, 89 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 95 °C) δ (ppm): 0.94-0.97 (m, 27H, CH₃(CH₂)₉), 1.35-1.54 (m, 162H, CH₃(CH₂)₉), 1.80-1.88 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.37 (s, 18H, CH₃Pz), 3.99-4.06 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 5.10 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.14 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.85-6.87 (m, 6H, AA'XX'), 6.96-6.98 (m, 12H, AA'XX'), 7.22 (s, 6H, Ar-H), 7.33-7.40 (m, 24H, Ar-H), 7.61 (s, 3H, ArCONH₂), 7.66-7.68 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 95 °C) δ (ppm): 13.5, 14.0, 22.5-31.7, 68.1, 68.2, 71.5, 74.8, 107.4, 114.3, 114.6, 117.0, 120.5, 128.4, 129.1, 129.4, 129.6, 130.0, 130.7, 135.4, 142.0, 145.0, 152.9, 159.0, 159.1, 165.3.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3237 (N-H asociado), 1643 (C=O), 1467 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1247, 1110 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 3920.3 [M+Ag]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₂₅H₃₁₈Ag₃N₉O₂₁: 70.96% C, 8.42% H, 3.31% N. Experimental: 70.68% C, 8.75% H, 3.52% N.

Obtención de [Ag(μ-(3,4-3,4,5)-10G2-APz)]₃

Rto.= 100 mg, 76 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 65 °C) δ (ppm): 0.92-0.94 (m, 54H, CH₃(CH₂)₇), 1.31-1.53 (m, 252H, CH₃(CH₂)₇), 1.72-1.86 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.33 (s, 18H, CH₃Pz), 3.84 (t, 6H, J = 6.3 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.97-4.04 (m, 30H, CH₂CH₂OAr), 5.08 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.11 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.80-6.82 (m, 3H, Ar-H), 6.91-6.95 (m, 9H, Ar-

Parte experimental

^1H -RMN (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 65 °C) δ (ppm): 6.96-7.02 (m, 9H, Ar-H), 7.02-7.03 (m, 6H, Ar-H), 7.19 (s, 6H, Ar-H), 7.30-7.32 (m, 6H, AA'XX'), 7.62 (s, 3H, ArCONH₂), 7.65-7.67 (m, 6H, AA'XX').

^{13}C -RMN (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 65 °C) δ (ppm): 11.8, 13.9, 22.5-31.7, 69.5, 69.7, 71.8, 75.0, 107.7, 114.6, 114.7, 114.8, 115.3, 117.4, 120.4, 120.5, 121.3, 129.3, 129.4, 129.7, 130.0, 130.3, 136.1, 142.1, 142.7, 149.3, 149.4, 149.5, 149.6, 152.9, 165.1.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3232 (N-H asociado), 1642 (C=O), 1609, 1592 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1519 (N-H), 1234, 1169 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 4981.1 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{297}\text{H}_{462}\text{Ag}_3\text{N}_9\text{O}_{30}$: 71.88% C, 9.38% H, 2.54% N.
Experimental: 72.06% C, 9.71% H, 2.51% N.

Obtención de [Ag(μ -(3,4-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.= 95 mg, 87 %.

^1H -RMN (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 65 °C) δ (ppm): 0.91-0.94 (m, 54H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$), 1.32-1.52 (m, 324H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$), 1.73-1.85 (m, 36H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.42 (s, 18H, CH_3Pz), 3.87 (t, 6H, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.96-4.05 (m, 30H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 5.09 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.12 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.80-6.83 (m, 3H, Ar-H), 6.91-6.96 (m, 9H, Ar-H), 6.99-7.01 (m, 9H, Ar-H), 7.03-7.04 (m, 6H, Ar-H), 7.21 (s, 6H, Ar-H), 7.36-7.38 (m, 6H, AA'XX'), 7.63 (s, 3H, ArCONH₂), 7.66-7.68 (m, 6H, AA'XX').

^{13}C -RMN (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 65 °C) δ (ppm): 11.9, 13.9, 22.5-31.7, 69.5, 69.8, 71.8, 73.3, 74.9, 107.7, 114.6, 114.7, 114.8, 115.3, 118.0, 120.4, 120.5, 121.3, 129.4, 129.6, 129.7, 130.1, 130.4, 136.0, 142.1, 149.3, 149.4, 149.5, 149.6, 152.9, 165.1.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3238 (N-H asociado), 1643 (C=O), 1608, 1592 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1520 (N-H), 1236, 1171 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 5495.4 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{333}\text{H}_{534}\text{Ag}_3\text{N}_9\text{O}_{30}$: 73.15% C, 9.84% H, 2.31% N.
Experimental: 73.41% C, 10.09% H, 2.68% N.

Obtención de [Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃

Rto.= 100 mg, 79 %.

^1H -RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 81H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.27-1.47 (m, 378H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.66-1.76 (m, 54H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.36 (s, 18H, CH_3Pz), 3.74 (t, 12H, $J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.84-3.91 (m, 42H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 5.01 (s, 6H, ArCH₂OAr),

5.03 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.60 (s, 6H, Ar-H), 6.63 (s, 12H, Ar-H), 7.23 (s, 6H, Ar-H), 7.27-7.30 (m, 6H, AA'XX'), 7.61-7.64 (m, 6H, AA'XX'), 7.88 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.3, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.5, 72.4, 73.8, 73.9, 75.7, 106.2, 106.4, 107.8, 118.4, 121.0, 130.1, 131.1, 132.1, 132.3, 133.1, 136.2, 138.2, 138.3, 142.0, 147.7, 153.5, 153.6, 153.9, 165.7.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3234 (N-H asociado), 1644 (C=O), 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1518 (N-H), 1235, 1118 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 6392.1 [M+Na]⁺, 6476.2 [M+Ag]⁺.

Análisis elemental calculado para C₃₈₇H₆₄₂Ag₃N₉O₃₉: 72.98% C, 10.16% H, 1.96% N.
Experimental: 72.61% C, 10.23% H, 2.12% N.

Obtención de [Ag(μ-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.= 89 mg, 93 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.87-0.90 (m, 81H, CH₃(CH₂)₉), 1.26-1.47 (m, 486H, CH₃(CH₂)₉), 1.70-1.75 (m, 54H, CH₂CH₂OAr), 2.36 (s, 18H, CH₃Pz), 3.73 (t, 12H, J = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.84-3.91 (m, 42H, CH₂CH₂OAr), 5.00 (s, 18H, ArCH₂OAr), 6.60 (s, 6H, Ar-H), 6.62 (s, 12H, Ar-H), 7.24-7.27 (m, 12H, Ar-H), 7.61-7.63 (m, 6H, AA'XX'), 7.94 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.3, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.6, 72.3, 73.8, 73.9, 75.7, 106.2, 106.4, 107.8, 116.6, 121.1, 130.0, 130.1, 131.1, 132.3, 133.1, 136.2, 138.2, 138.3, 142.0, 149.3, 153.5, 153.6, 153.9, 166.1.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3237 (N-H asociado), 1644 (C=O), 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1520 (N-H), 1237, 1118 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 7146.2 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₄₄₁H₇₅₀Ag₃N₉O₃₉: 74.33% C, 10.61% H, 1.77% N.
Experimental: 74.61% C, 10.69% H, 1.70% N.

5.5.3. Metalodendrimeros de cobre(I)

La síntesis de los metalodendrimeros de cobre de la serie amida se realizó siguiendo la ruta sintética descrita en el **esquema 4.1.6**. Así, se disolvió el ligando dendrítico correspondiente (0.09 mmol) y [Cu(MeCN)₄]BF₄ (0.09 mmol) en THF seco (10 mL) y se agitó durante 15 min bajo atmósfera de argón. A continuación,

Parte experimental

se adicionó NEt_3 (0.11 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas protegiéndola de la luz.

En los metalodendrimeros con sustitución **(3,4,5)** y **(4-3,4,5)**, la suspensión se concentró por evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 1-2 mL, se adicionó metanol que provocó la precipitación de un sólido blanco que se separó por filtración y se secó a vacío.

En los metalodendrimeros con sustitución **(3,4-3,4,5)** y **(3,4,4-3,4,5)**, la disolución se concentró por evaporación del disolvente hasta sequedad y el residuo obtenido se redisuelve en diclorometano y se filtró sobre celite®. A continuación, se concentró por evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 1-2 mL. La adición de metanol provocó la precipitación de un sólido blanco que se separó por filtración y se secó a vacío.

Obtención de $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})]_3$

Rto.= 94 mg, 86 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ (ppm): 0.88-0.91 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.29-1.50 (m, 162H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.72-1.85 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.40 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_2\text{Pz}$), 4.01-4.05 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 7.05 (s, 6H, Ar-H), 7.31-7.33 (m, 6H, AA'XX'), 7.65-7.67 (m, 6H, AA'XX'), 7.80 (s, 3H, ArCONH_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ (ppm): 13.2, 14.0, 22.5-31.7, 69.6, 73.6, 106.1, 117.2, 120.5, 120.6, 129.3, 141.1, 153.1, 165.7.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3281 (N-H asociado), 1641 (C=O), 1585 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1522 (N-H), 1238, 1111 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 2489.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{144}\text{H}_{228}\text{Cu}_3\text{N}_9\text{O}_{12}$: 70.08% C, 9.31% H, 5.11% N. Experimental: 70.37% C, 9.22% H, 5.35% N.

Obtención de $[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})]_3$

Rto.= 77 mg, 75 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.29-1.48 (m, 126H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.73-1.80 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.42 (s, 18H, CH_3Pz), 3.90-3.98 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 4.97 (s, 6H, ArCH_2OAr), 5.05 (s, 12H, ArCH_2OAr), 6.74-6.77

(m, 6H, AA'XX'), 6.89-6.92 (m, 12H, AA'XX'), 7.17 (s, 6H, Ar-H), 7.23-7.25 (m, 6H, AA'XX'), 7.28-7.31 (m, 6H, AA'XX'), 7.33-7.35 (m, 12H, AA'XX'), 7.63-7.65 (m, 6H, AA'XX'), 7.84 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 13.9, 14.5, 23.3-32.5, 68.5, 68.6, 71.6, 75.3, 107.2, 114.5, 114.9, 117.5, 121.4, 129.1, 129.9, 130.0, 130.1, 130.7, 131.0, 131.4, 136.4, 141.9, 147.0, 153.5, 159.6, 159.7, 166.2.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3285 (N-H asociado), 1643 (C=O), 1613, 1585 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1514 (N-H), 1246, 1173 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 3446.5 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₀₇H₂₈₂Cu₃N₉O₂₁: 72.63% C, 8.30% H, 3.68% N. Experimental: 72.78% C, 8.52% H, 3.47% N.

Obtención de [Cu(μ-(4-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.= 76 mg, 69 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.89 (m, 27H, CH₃(CH₂)₉), 1.28-1.48 (m, 162H, CH₃(CH₂)₉), 1.74-1.79 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.37 (s, 18H, (CH₃)₂Pz), 3.90-3.93 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 4.90 (s, 6H, ArCH₂OAr), 4.93 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.70-6.72 (m, 6H, AA'XX'), 6.84-6.86 (m, 12H, AA'XX'), 7.19-7.28 (m, 30H, Ar-H), 7.59-7.61 (m, 6H, AA'XX'), 8.19 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.1, 14.5, 23.3-32.5, 68.6, 68.7, 71.6, 75.3, 107.3, 114.5, 114.9, 117.5, 121.5, 129.1, 129.9, 130.0, 130.2, 130.7, 130.8, 131.5, 136.4, 141.9, 147.3, 153.5, 159.6, 159.8, 166.2.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3278 (N-H asociado), 1643 (C=O), 1614, 1586 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1530 (N-H), 1247, 1106 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 3698.2 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₂₅H₃₁₈Cu₃N₉O₂₁: 73.52% C, 8.72% H, 3.43% N. Experimental: 73.68% C, 8.85% H, 3.55% N.

Obtención de [Cu(μ-(3,4-3,4,5)-10G2-APz)]₃

Rto.= 81 mg, 72 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.89 (m, 54H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.46 (m, 252H, CH₃(CH₂)₇), 1.71-1.79 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.41 (s, 18H, CH₃Pz), 3.72 (t, 6H, J = 6.3 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.88-3.97 (m, 30H, CH₂CH₂OAr), 4.98 (s, 6H, ArCH₂OAr),

Parte experimental

5.01 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.71-6.73 (m, 3H, Ar-H), 6.82-6.86 (m, 9H, Ar-H), 6.90-6.93 (m, 9H, Ar-H), 6.98-6.99 (m, 6H, Ar-H), 7.21 (s, 6H, Ar-H), 7.26-7.28 (m, 6H, AA'XX'), 7.62-7.65 (m, 6H, AA'XX'), 7.95 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 13.9, 14.5, 23.3-32.5, 69.5, 69.8, 69.9, 72.0, 75.5, 107.5, 113.8, 114.1, 114.2, 114.6, 117.6, 121.0, 121.1, 121.5, 129.8, 130.2, 130.8, 130.9, 131.4, 136.5, 142.0, 147.5, 149.6, 149.7, 149.8, 149.9, 153.5, 165.8.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3230 (N-H asociado), 1640 (C=O), 1608, 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1540 (N-H), 1234, 1172 (C-O).

EM (MALDI⁺, ditranol): 4860.6 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₉₇H₄₆₂Cu₃N₉O₃₀: 73.86% C, 9.64% H, 2.61% N. Experimental: 74.03% C, 9.56% H, 2.77% N.

Obtención de [Cu(μ-(3,4-3,4,5)-12G2-APz)]₃

Rto.= 77 mg, 73 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 54H, CH₃(CH₂)₉), 1.27-1.46 (m, 324H, CH₃(CH₂)₉), 1.65-1.80 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.42 (s, 18H, CH₃Pz), 3.72 (t, 6H, J = 6.7 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.87-3.97 (m, 30H, CH₂CH₂OAr), 4.98 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.01 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.70-6.72 (m, 3H, Ar-H), 6.81-6.87 (m, 9H, Ar-H), 6.90-6.92 (m, 9H, Ar-H), 6.98-6.99 (m, 6H, Ar-H), 7.21 (s, 6H, Ar-H), 7.26-7.28 (m, 6H, AA'XX'), 7.63-7.65 (m, 6H, AA'XX'), 7.96 (s, 3H, ArCONH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.0, 14.5, 23.3-32.5, 69.5, 69.8, 69.9, 72.0, 75.5, 107.5, 113.7, 114.1, 114.2, 114.6, 117.6, 121.0, 121.1, 121.5, 129.8, 130.2, 130.8, 130.9, 131.6, 136.5, 141.9, 147.5, 149.6, 149.7, 149.8, 149.9, 153.5, 166.0.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 3248 (N-H asociado), 1644 (C=O), 1606, 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1539 (N-H), 1236, 1172 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 5396.4 [M+Cu]⁺.

Análisis elemental calculado para C₃₃₁H₅₃₀Cu₃N₉O₃₀: 74.92% C, 10.07% H, 2.38% N. Experimental: 75.26% C, 9.98% H, 2.49% N.

Obtención de [Cu(μ-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz)]₃

Rto.= 57 mg, 55 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 81H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.48 (m, 378H, CH₃(CH₂)₇), 1.69-1.78 (m, 54H, CH₂CH₂OAr), 2.45 (s, 18H, CH₃Pz), 3.77 (t, 12H,

$J = 6.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.87-3.93 (m, 42H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 5.05 (s, 6H, ArCH_2OAr), 5.08 (s, 12H, ArCH_2OAr), 6.63 (s, 6H, Ar-H), 6.66 (s, 12H, Ar-H), 7.22 (s, 6H, Ar-H), 7.31-7.33 (m, 6H, $\text{AA}'\text{XX}'$), 7.65-7.68 (m, 6H, $\text{AA}'\text{XX}'$), 7.76 (s, 3H, ArCONH_2).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 13.9, 14.5, 23.3-32.6, 69.5, 69.6, 72.5, 73.8, 73.9, 75.8, 106.3, 106.6, 107.9, 117.8, 120.8, 130.3, 131.1, 131.4, 132.3, 133.1, 136.6, 138.3, 138.5, 142.1, 147.7, 153.5, 153.7, 154.0, 165.5.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3237 (N-H asociado), 1644 (C=O), 1609, 1590 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1520 (N-H), 1236, 1119 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 6251.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{387}\text{H}_{642}\text{Cu}_3\text{N}_9\text{O}_{39}$: 74.54% C, 10.38% H, 2.02% N.
Experimental: 74.71% C, 10.51% H, 2.34% N.

Obtención de $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz})_3]$

Rto.= 75 mg, 80 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.87-0.90 (m, 81H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$), 1.28-1.48 (m, 486H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$), 1.69-1.77 (m, 54H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.45 (s, 18H, CH_3Pz), 3.77 (t, 12H, $J = 6.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.87-3.93 (m, 42H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 5.05 (s, 6H, ArCH_2OAr), 5.09 (s, 12H, ArCH_2OAr), 6.62 (s, 6H, Ar-H), 6.66 (s, 12H, Ar-H), 7.22 (s, 6H, Ar-H), 7.32-7.34 (m, 6H, $\text{AA}'\text{XX}'$), 7.65-7.67 (m, 6H, $\text{AA}'\text{XX}'$), 7.74 (s, 3H, ArCONH_2).

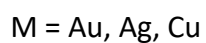
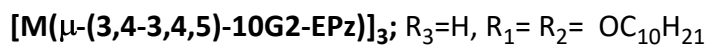
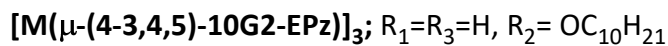
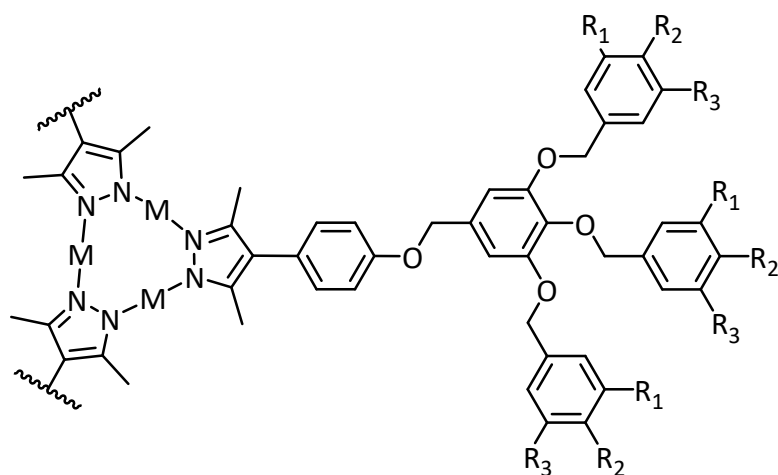
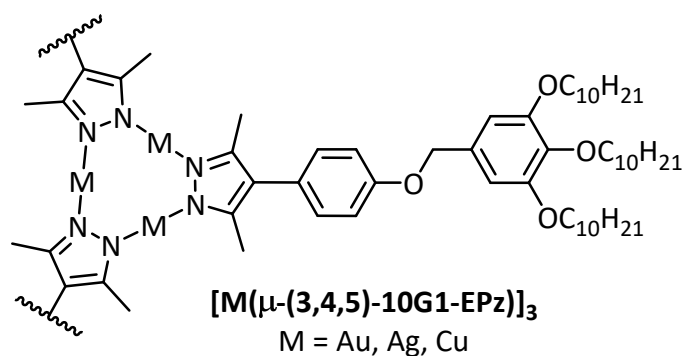
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 13.9, 14.5, 23.3-32.6, 69.5, 69.6, 72.5, 73.8, 73.9, 75.8, 106.3, 106.6, 107.9, 117.8, 120.8, 130.3, 131.1, 131.4, 132.3, 133.1, 136.6, 138.3, 138.5, 142.2, 147.7, 153.5, 153.7, 154.0, 165.6.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 3239 (N-H asociado), 1643 (C=O), 1591 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1521 (N-H), 1236, 1118 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 7020.3 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{441}\text{H}_{750}\text{Cu}_3\text{N}_9\text{O}_{39}$: 75.74% C, 10.81% H, 1.80% N.
Experimental: 75.52% C, 10.96% H, 1.70% N.

5.6. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS METALODENDRÍMEROS DE LA SERIE ÉTER



La síntesis de los metalodendrimeros de la serie éter se realizó siguiendo el procedimiento sintético general descrito para los metalodendrimeros de la serie amida.

5.6.1. Metalodendrimeros de oro(I)

Obtención de $[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-EPz})_3]$

Rto.= 62 mg, 51 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C) δ (ppm): 0.90-0.93 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.31-1.54 (m, 126H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.73-1.85 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.30 (s, 18H, CH_3), 3.96-4.02 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 5.00 (s, 6H, ArCH_2O), 6.66 (s, 6H, Ar-H), 7.05-7.07 (m, 6H, Ar-H), 7.22-7.24 (m, 6H, AA'XX').

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 50 °C) δ (ppm): 12.8, 14.0, 22.6-31.8, 69.1, 79.4, 106.3, 114.8, 118.0, 126.9, 130.3, 131.7, 138.0, 145.6, 153.1, 157.1.

IR (KBr, v, cm^{-1}): 1613, 1592 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1235, 1119 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 2856.2 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{144}\text{H}_{231}\text{Au}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$: 61.13% C, 8.23% H, 2.97% N.
Experimental: 61.32% C, 8.45% H, 3.02% N.

Obtención de $[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$

Rto.= 74 mg, 65 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.85-0.89 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.28-1.45 (m, 126H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.72-1.82 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.31 (s, 18H, CH_3), 3.89-3.96 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 4.89 (s, 6H, ArCH_2O), 4.99 (s, 6H, ArCH_2O), 5.02 (s, 12H, ArCH_2O), 6.74-6.76 (m, 6H, AA'XX'), 6.78 (s, 6H, Ar-H), 6.87-6.89 (m, 12H, AA'XX'), 6.98-7.01 (m, 6H, AA'XX'), 7.21-7.25 (m, 12H, Ar-H), 7.32-7.34 (m, 12H, AA'XX').

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C) δ (ppm): 12.8, 13.9, 22.5-31.8, 68.5, 68.6, 70.6, 71.8, 75.0, 108.5, 114.7, 115.0, 115.5, 118.6, 127.3, 129.1, 129.4, 130.0, 130.4, 130.6, 132.7, 139.3, 146.1, 153.3, 157.6, 159.1, 159.3.

IR (KBr, v, cm^{-1}): 1613, 1586 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1246, 1108 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 3828.4 [M+K]⁺.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{207}\text{H}_{285}\text{Au}_3\text{N}_6\text{O}_{21}$: 65.70% C, 7.59% H, 2.22% N.
Experimental: 65.59% C, 7.92% H, 2.14% N.

Obtención de [Au(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)]₃

Rto.= 51 mg, 42 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 70 °C) δ (ppm): 0.92-0.96 (m, 54H, CH₃(CH₂)₇), 1.35-1.55 (m, 252H, CH₃(CH₂)₇), 1.73-1.87 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.39 (s, 18H, CH₃Pz), 3.89 (t, 6H, *J* = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.98-4.05 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 5.04 (s, 12H, ArCH₂OAr), 5.08 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.81-6.83 (m, 3H, Ar-H), 6.84 (s, 6H, Ar-H), 6.90-6.93 (m, 9H, Ar-H), 6.96-7.00 (m, 9H, Ar-H), 7.05-7.09 (m, 12H, Ar-H), 7.27-7.29 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 70 °C) δ (ppm): 11.5, 14.0, 22.6-31.9, 69.8, 70.0, 70.1, 70.5, 71.8, 75.1, 108.3, 115.1, 115.2, 115.3, 115.4, 115.8, 120.7, 121.4, 126.6, 130.3, 130.4, 131.3, 132.7, 139.0, 149.5, 149.6, 19.7, 149.9, 153.2.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1609, 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1239, 1110 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 5227.5 [M+H]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₉₇H₄₆₅Au₃N₆O₃₀: 68.72% C, 9.03% H, 1.62% N.
Experimental: 69.08% C, 9.35% H, 1.72% N.

Obtención de [Au(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)]₃

Rto.= 47 mg, 43 %.

¹H-RMN (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 70 °C) δ (ppm): 0.92-0.96 (m, 81H, CH₃(CH₂)₇), 1.34-1.52 (m, 378H, CH₃(CH₂)₇), 1.75-1.81 (m, 54H, CH₂CH₂OAr), 2.40 (s, 18H, CH₃Pz), 3.87 (t, 18H, *J* = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.94-4.02 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 5.02 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.06 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.07 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.68 (s, 12H, Ar-H), 6.70 (s, 6H, Ar-H), 6.84 (s, 6H, Ar-H), 7.06-7.08 (m, 6H, AA'XX'), 7.27-7.30 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 70 °C) δ (ppm): 11.4, 13.8, 22.4-31.7, 69.2, 69.4, 70.3, 71.9, 73.9, 74.1, 75.5, 106.5, 107.1, 108.2, 115.1, 118.1, 130.3, 131.9, 132.6, 135.2, 138.4, 138.5, 141.0, 147.9, 152.5, 152.9, 153.2, 153.6, 157.3.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1235, 1116 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 6634.5 [M+K]⁺.

Análisis elemental calculado para C₃₈₇H₆₄₅Au₃N₆O₃₉: 70.46% C, 9.85% H, 1.27% N.
Experimental: 70.81% C, 10.05% H, 1.21% N.

5.6.2. Metalodendrimeros de plata(I)

Obtención de [Ag(μ -(3,4,5)-10G1-EPz)]₃

Rto.= 70 mg, 63 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.89 (m, 27H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.49 (m, 126H, CH₃(CH₂)₇), 1.68-1.82 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.16 (s, 18H, CH₃), 3.92 (t, 6H, *J* = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.98 (t, 12H, *J* = 6.4 Hz, CH₂CH₂OAr), 4.97 (s, 6H, ArCH₂O), 6.65 (s, 6H, Ar-*H*), 7.00-7.02 (m, 6H, Ar-*H*), 7.21-7.23 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.0, 14.4, 23.3-32.5, 69.6, 71.0, 73.9, 106.5, 115.2, 116.6, 128.4, 130.6, 132.8, 138.3, 147.4, 153.8, 157.5.

IR (KBr, ν , cm⁻¹): 1613, 1591 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1234, 1117 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB): 2680.2 [M+Ag]⁺.

Análisis elemental calculado para C₁₄₄H₂₃₁Ag₃N₆O₁₂: 67.51% C, 9.09% H, 3.28% N.
Experimental: 67.63% C, 9.22% H, 3.35% N.

Obtención de [Ag(μ -(4-3,4,5)-10G2-EPz)]₃

Rto.= 86 mg, 82 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.91 (m, 27H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.48 (m, 126H, CH₃(CH₂)₇), 1.72-1.80 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 2.19 (s, 18H, CH₃), 3.90-3.96 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 4.89 (s, 6H, ArCH₂O), 4.97 (s, 6H, ArCH₂O), 5.01 (s, 12H, ArCH₂O), 6.74-6.76 (m, 6H, AA'XX'), 6.78 (s, 6H, Ar-*H*), 6.87-6.89 (m, 12H, AA'XX'), 6.98-7.01 (m, 6H, AA'XX'), 7.21-7.25 (m, 12H, Ar-*H*), 7.32-7.34 (m, 12H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.1, 14.5, 23.3-32.5, 68.5, 68.6, 70.8, 71.4, 75.2, 107.4, 114.5, 114.9, 115.2, 116.4, 128.6, 129.4, 129.9, 130.5, 130.6, 130.7, 133.2, 138.4, 147.5, 153.6, 157.4, 159.5, 159.7.

IR (KBr, ν , cm⁻¹): 1614, 1589 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1245, 1107 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) *m/z*: 3540.7 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₀₇H₂₈₅Ag₃N₆O₂₁: 70.69% C, 8.17% H, 2.39% N.
Experimental: 70.77% C, 8.26% H, 2.35% N.

Obtención de [Ag(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)]₃

Rto.= 76 mg, 87 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.85-0.89 (m, 54H, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.49 (m, 252H, CH₃(CH₂)₇), 1.65-1.81 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.25 (s, 18H, CH₃Pz), 3.72 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.87-3.97 (m, 18H, CH₂CH₂OAr), 4.91 (s, 6H, ArCH₂OAr), 4.98 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.02 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.72-6.74 (m, 3H, Ar-H), 6.80 (s, 6H, Ar-H), 6.83-6.85 (m, 9H, Ar-H), 6.91-6.92 (m, 3H, Ar-H), 6.93-6.95 (m, 6H, Ar-H), 7.00-7.02 (m, 12H, Ar-H), 7.23-7.25 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.1, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.7, 69.8, 70.8, 71.8, 75.4, 107.6, 113.8, 114.1, 114.6, 115.2, 116.4, 120.9, 121.4, 128.5, 130.2, 130.7, 131.2, 133.3, 138.4, 147.7, 149.4, 149.6, 149.6, 149.9, 153.6, 157.5.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1611, 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1236, 1111 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 4947.0 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₉₇H₄₆₅Ag₃N₆O₃₀: 72.45% C, 9.52% H, 1.71% N.
Experimental: 72.58% C, 9.84% H, 1.79% N.

Obtención de [Ag(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)]₃

Rto.= 96 mg, 76 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.85-0.90 (m, 81H, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.47 (m, 378H, CH₃(CH₂)₇), 1.64-1.76 (m, 54H, CH₂CH₂OAr), 2.33 (s, 18H, CH₃Pz), 3.76 (t, 18H, J = 6.5 Hz, CH₂CH₂OAr), 3.85-3.91 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 4.96 (s, 6H, ArCH₂OAr), 4.99 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.03 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.62 (s, 6H, Ar-H), 6.64 (s, 12H, Ar-H), 6.82 (s, 6H, Ar-H), 7.00-7.02 (m, 6H, AA'XX'), 7.23-7.26 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 14.1, 14.5, 23.3-32.5, 69.3, 69.5, 70.8, 72.1, 73.8, 73.9, 75.7, 106.1, 106.4, 107.9, 115.3, 117.0, 128.9, 130.8, 132.7, 133.5, 134.1, 138.0, 138.2, 138.6, 147.9, 153.5, 153.6, 153.8, 157.5.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1237, 1117 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 6442.4 [M+Ag]⁺.

Análisis elemental calculado para C₃₈₇H₆₄₅Ag₃N₆O₃₉: 73.43% C, 10.27% H, 1.33% N.
Experimental: 73.61% C, 10.49% H, 1.42% N.

5.6.3. Metalodendrimeros de cobre(I)

Obtención de $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-EPz})_3]$

Rto.= 67 mg, 64 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.28-1.49 (m, 126H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.68-1.83 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.35 (s, 18H, CH_3), 3.92 (t, 6H, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 3.98 (t, 12H, $J = 6.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 4.98 (s, 6H, ArCH_2O), 6.65 (s, 6H, Ar-H), 7.02 -7.04 (m, 6H, Ar-H), 7.21-7.23 (m, 6H, $\text{AA}'\text{XX}'$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 13.9, 14.5, 23.3-32.5, 69.6, 71.0, 73.9, 106.5, 115.3, 117.3, 127.8, 130.9, 132.7, 138.3, 153.8, 157.9.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1638, 1592 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1236, 1115 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 2493.6 $[\text{M}+\text{Cu}]^+$.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{144}\text{H}_{231}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$: 71.20% C, 9.59% H, 3.46% N.
Experimental: 71.34% C, 9.70% H, 3.58% N.

Obtención de $[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$

Rto.= 73 mg, 72 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 27H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.28-1.47 (m, 126H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$), 1.73-1.81 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 2.35 (s, 18H, CH_3Pz), 3.91-3.97 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$), 4.90 (s, 6H, ArCH_2O), 4.99 (s, 6H, ArCH_2O), 5.02 (s, 12H, ArCH_2O), 6.75-6.77 (m, 6H, $\text{AA}'\text{XX}'$), 6.78 (s, 6H, Ar-H), 6.88-6.90 (m, 12H, $\text{AA}'\text{XX}'$), 7.00-7.02 (m, 6H, $\text{AA}'\text{XX}'$), 7.21-7.26 (m, 12H, Ar-H), 7.33-7.35 (m, 12H, $\text{AA}'\text{XX}'$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 13.8, 14.5, 23.3-32.5, 68.6, 68.7, 70.8, 71.4, 75.2, 107.4, 114.5, 114.9, 115.3, 117.7, 127.8, 129.5, 129.9, 130.5, 130.7, 130.9, 133.2, 138.3, 147.5, 153.6, 157.64, 159.5, 159.7.

IR (KBr, ν , cm^{-1}): 1614, 1587 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1246, 1106 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z : 3406.8 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{207}\text{H}_{285}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_{21}$: 73.47% C, 8.49% H, 2.48% N.
Experimental: 73.61% C, 8.68% H, 2.55% N.

Obtención de [Cu(μ -(3,4-3,4,5)-10G2-EPz)]₃

Rto.= 80 mg, 72 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.85-0.89 (m, 54H, CH₃(CH₂)₇), 1.27-1.46 (m, 252H, CH₃(CH₂)₇), 1.66-1.82 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 2.39 (s, 18H, CH₃Pz), 3.73 (t, 6H, $J = 6.6$ Hz, CH₂CH₂OAr), 3.88-3.97 (m, 30H, CH₂CH₂OAr), 4.92 (s, 6H, ArCH₂OAr), 4.99 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.03 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.73-6.75 (m, 3H, Ar-H), 6.80 (s, 6H, Ar-H), 6.84-6.86 (m, 9H, Ar-H), 6.91-6.92 (m, 3H, Ar-H), 6.93-6.96 (m, 6H, Ar-H), 7.00-7.02 (m, 12H, Ar-H), 7.22-7.24 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 13.8, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.7, 69.8, 70.7, 71.7, 75.4, 107.6, 113.7, 114.0, 114.5, 115.3, 117.8, 120.9, 121.4, 127.7, 130.2, 130.9, 131.2, 133.3, 138.4, 147.5, 149.4, 149.5, 149.6, 149.8, 153.6, 157.6.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1608, 1593 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1236, 1112 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 4850.7 [M+Cu]⁺.

Análisis elemental calculado para C₂₉₇H₄₆₅Cu₃N₆O₃₀: 74.46% C, 9.78% H, 1.75% N.
Experimental: 74.69% C, 9.92% H, 1.87% N.

Obtención de [Cu(μ -(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz)]₃

Rto.= 88 mg, 71 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 0.86-0.90 (m, 81H, CH₃(CH₂)₇), 1.28-1.47 (m, 378H, CH₃(CH₂)₇), 1.67-1.77 (m, 54H, CH₂CH₂OAr), 2.41 (s, 18H, CH₃), 3.76 (t, 18H, $J = 6.5$ Hz, CH₂CH₂OAr), 3.85-3.92 (m, 36H, CH₂CH₂OAr), 4.97 (s, 6H, ArCH₂OAr), 4.99 (s, 6H, ArCH₂OAr), 5.04 (s, 12H, ArCH₂OAr), 6.63 (s, 6H, Ar-H), 6.65 (s, 12H, Ar-H), 6.82 (s, 6H, Ar-H), 7.00-7.02 (m, 6H, AA'XX'), 7.23-7.25 (m, 6H, AA'XX').

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 13.8, 14.5, 23.3-32.5, 69.4, 69.5, 70.9, 72.1, 73.8, 73.9, 75.7, 106.1, 106.5, 108.0, 115.3, 117.7, 127.8, 130.9, 132.7, 133.5, 134.0, 138.1, 138.2, 138.6, 147.8, 153.5, 153.6, 153.8, 157.6.

IR (KBr, v, cm⁻¹): 1592 (C_{Ar}-C_{Ar}), 1237, 1117 (C-O).

EM (MALDI⁺, DCTB) m/z: 6218.8 [M+Na]⁺.

Análisis elemental calculado para C₃₈₇H₆₄₅Cu₃N₆O₃₉: 75.01% C, 10.49% H, 1.36% N.
Experimental: 75.26% C, 10.81% H, 1.55% N.

5.7. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS

Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros de IR de todos los compuestos descritos en esta memoria se han realizado con el equipo Nicolet Avatar 380. Se han realizado en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} usando pastillas de KBr o en suspensión de nujol o directamente en ventanas de NaCl. En el caso de los geles y las disoluciones se utilizaron ventanas de NaCl.

Resonancia magnética nuclear (RMN)

Los experimentos de resonancia magnética nuclear se han realizado en espectrómetros Bruker AVANCE operando a 400 y 300 MHz para ^1H , y a 100 y 75 MHz para ^{13}C . Los espectros se han registrado con diferentes disolventes deuterados como se indica en el apartado de caracterización.

Espectrometría de masas (EM)

Los experimentos de espectrometría de masas se han realizado en un espectrómetro Bruker Microflex. Se han realizado experimentos de MALDI+ (MALDI-TOF) y ESI+ (MicroTOF), según el peso molecular de la molécula.

Análisis elemental (AE)

Las medidas se han realizado en un microanalizador Perkin Elmer CHN2400.

Microscopía óptica de luz polarizada (MOP)

Las texturas de las mesofases de los compuestos se han estudiado con un microscopio óptico con polarizadores cruzados Olympus BX51 con platina calefactora Linkam THMS 600. Las microfotografías se han tomado con una cámara digital Olympus DP-12 conectada al microscopio y controlada por software DP-Soft.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se han realizado utilizando un TA Instruments Q-5000 a una velocidad de barrido de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El experimento utiliza la muestra en polvo o viscosa (2-5 mg) y se lleva a cabo en un gradiente de temperatura ambiente hasta 600 $^{\circ}\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$ hasta 750 $^{\circ}\text{C}$ se reemplaza por aire.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los experimentos de calorimetría diferencial de barrido se han realizado en el DSC TA Instruments Q20 o Q2000 operando a una velocidad de barrido de 10°C/min tanto en los ciclos de calentamiento como enfriamiento. La muestra (2-5 mg) se introduce en cápsulas de aluminio, que se sellan. Los equipos se calibraron con indio (p.f. 156 °C y $\Delta H_f = 28.71$ J/g) y las temperaturas de transición se han tomado en el onset del pico, excepto en los casos en los que los picos son anchos, para los que se ha dado la temperatura del máximo.

Difracción de Rayos X (DRX)

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 0.7 mm que se han calentado, cuando ha sido necesario, en un horno de temperatura controlada. El eje del capilar es perpendicular al haz de rayos X y la imagen es registrada en una película fotográfica perpendicular a la dirección de irradiación y paralela al eje del capilar. Los espaciados se han obtenido aplicando la ley de Bragg a las reflexiones observadas.

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro ATI-Unicam AV4-200, con cubetas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. Los disolventes utilizados son en todos los casos de calidad HPLC.

Espectroscopia UV-Vis a temperatura variable

Las medidas se han realizado en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Bio equipado con un accesorio multicelda con un preciso control de la temperatura. Los disolventes utilizados son en todos los casos de calidad HPLC.

Espectroscopia de Fluorescencia

Las medidas se han realizados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer LS50B, con cubetas de 10 mm de paso óptico para las muestras en disolución y con adaptador para sólidos sobre placas de cuarzo para las medidas en película. Las muestras para las medidas en película se han preparado por "casting" de una disolución de 1 mg/mL. Los disolventes utilizados son en todos los casos de calidad HPLC.

Rendimientos cuánticos

Las medidas de rendimiento cuántico en película se han realizado mediante un método absoluto con esfera integradora bajo aire en un Hamamatsu Quantaurus-QY C11347-11. Las muestras para las medidas en película se han preparado por “*casting*” de una disolución de 1 mg/mL. Para una reproducibilidad de los resultados se prepararon tres películas diferentes que se midieron cada una frente a dos muestras de referencia.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las medidas se han realizado en un equipo SEM Inspect F50. Las muestras se han preparado por deposición en un vidrio del gel a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a temperatura ambiente y a vacío, para obtener el xerogel. Posteriormente, los xerogeles se recubrieron con una capa muy fina de Au/Pd como superficie conductora, con un espesor de 14 nm.

Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las medidas se han realizados en el equipo JEOL-2000 FXIII, trabajando a 200 kV. Para la preparación de las muestras de los compuestos que forman organogeles en ciclohexano, una gota de la disolución correspondiente se deposita sobre una rejilla de malla de cobre con recubrimiento de carbono perforado. Tras evaporarse el disolvente, las muestras se tiñeron con una disolución acuosa de acetato de uranilo (1% m/m) y se dejaron secar a temperatura ambiente.

5.8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Percec, V.; Cho, W. D.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P., Synthesis and structural analysis of two constitutional isomeric libraries of AB(2)-based monodendrons and supramolecular dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (7), 1302-1315.
2. Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly of 4-aryl-1H-pyrazoles as a novel platform for luminescent supramolecular columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (18), 3119-3128.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se describe la obtención y propiedades de materiales blandos, de tipo cristal líquido y gel con propiedades luminiscentes, a partir de nuevas moléculas dendríticas. Algunas de ellas son capaces de formar ambos tipos de materiales, es decir, muestran un comportamiento dual. Además, se analizan y proponen modelos para la autoorganización de las moléculas en las estructuras mesoscópicas o agregados que dan lugar al material, por lo que se considera que el objetivo principal del trabajo se ha logrado en gran medida.

Del estudio en la **fase condensada** se pueden extraer ciertas tendencias y comportamientos generales:

- Los pirazoles funcionalizados con unidades dendríticas de tipo poli(bencil éter) se autoorganizan en fases cristal líquido columnares. A pesar de tener una geometría no discótica, sino de tipo cono o cuña, tienen tendencia a agregarse en organizaciones supramoleculares en las que las moléculas interactúan a través de sus puntos focales y extienden las unidades dendríticas de forma radial. Así, cada columna tiene diferentes zonas segregadas, una zona central que contiene los anillos de pirazol y grupos amida o éter interactuando por enlace de hidrógeno, y otra más externa formada por las unidades dendríticas con sus cadenas periféricas extendidas de forma radial. Este comportamiento, con las variaciones específicas descritas en el **apartado 4.2.1**, es similar e independiente de la serie, de la generación y el número de cadenas en la periferia. El aumento de la generación, G1 a G2, mejora las propiedades cristal líquido a igual número de cadenas terminales. En función de la serie, amida o éter, se observan diferencias provenientes de su diferente capacidad para formar enlaces de hidrógeno.
- Los metalodendrimeros de oro(I), plata(I) y cobre(I) dan lugar a fases columnares, o cúbicas micelares en un amplio intervalo de temperaturas y estables a temperatura ambiente. Las fases cúbicas micelares aparecen en la segunda generación al aumentar el número de cadenas alifáticas, siendo las primeras fases cúbicas descritas con la estructura del complejo CTC.

- La luminiscencia de los dendrones y metalodendrimeros es diferente en función de la serie. Los metalodendrimeros de la serie amida dan lugar a una luminiscencia azulada con valores de rendimiento cuántico similares a los dendrones. En cambio, los metalodendrimeros de la serie éter muestran un comportamiento diferente en función del metal, los de oro presentan una débil luminiscencia roja y los de cobre una luminiscencia roja-anaranjada, típica de la emisión fosforescente descrita para CTCs de cobre(I) en estado cristalino. No se aprecian diferencias notables entre la luminiscencia en la fase columnar o cúbica. Los valores de rendimiento cuántico son superiores al 30% siendo uno de los valores más altos descritos para cristales líquidos fosforescentes.

Por otro lado, de los **estudios en disolventes** se pueden extraer ciertas tendencias y comportamientos generales:

- La presencia de un grupo amida y el anillo de pirazol en los dendrones proporciona una gama de supergelificantes en disolventes apolares como el ciclohexano, siendo las principales fuerzas que gobiernan el autoensamblaje de estas moléculas las interacciones por enlace de hidrógeno entre el anillo de pirazol y el grupo amida. Las fibras del gel están formadas por la misma organización columnar hexagonal que las fases cristal líquido. Además, con la formación del gel se potencian las propiedades luminiscentes, ya que se produce un aumento de la emisión de dos órdenes de magnitud
- Se han obtenido metalogeles con CTCs de plata(I) y cobre(I) en ciclohexano o dodecano. Aunque son más débiles que los obtenidos para los pirazoles dendríticos, también dan lugar a un aumento de la luminiscencia de dos órdenes de magnitud.
- Realizando un estudio del mecanismo de polimerización supramolecular de un dendrón y de los metalodendrimeros derivados ha sido posible conocer diferencias en el comportamiento. El pirazol dendrítico estudiado se agrega siguiendo un modelo de polimerización supramolecular de tipo cooperativo, lo que suele dar lugar a agregados fibrilares con tendencia a gelificar. En cambio, los metalodendrimeros derivados, al tener involucradas interacciones supramoleculares diferentes debidas al CTC y carecer de la capacidad de formar enlace de hidrógeno a través del pirazol, se

autoensamblan mediante un mecanismo en pasos (isodésmico). Dentro de los metalodendrimeros, los complejos de cobre y plata tienen constantes de asociación en ciclohexano más altas, lo que puede explicar su mayor tendencia a formar geles.

7. ANEXOS

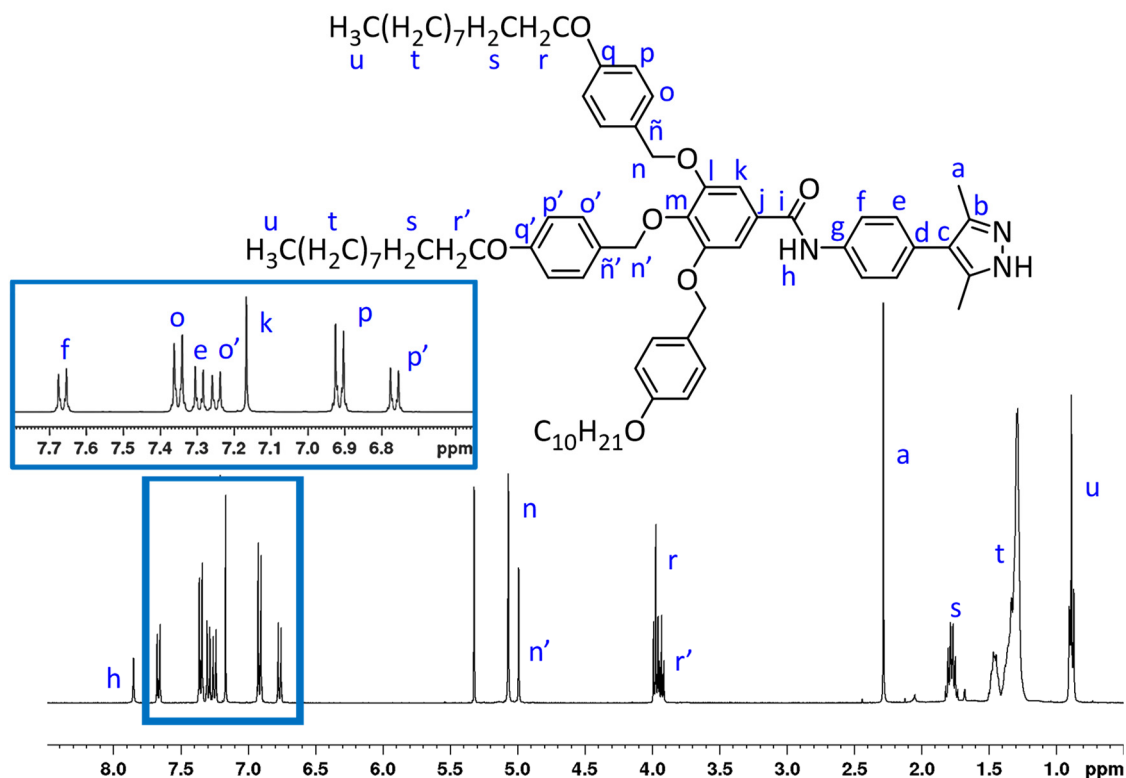
7.1. ESPECTROS DE ^1H -RMN

Figura 7.1.1. Espectro de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 del dendrón (4-3,4,5)-10G2-AHPz a temperatura ambiente.

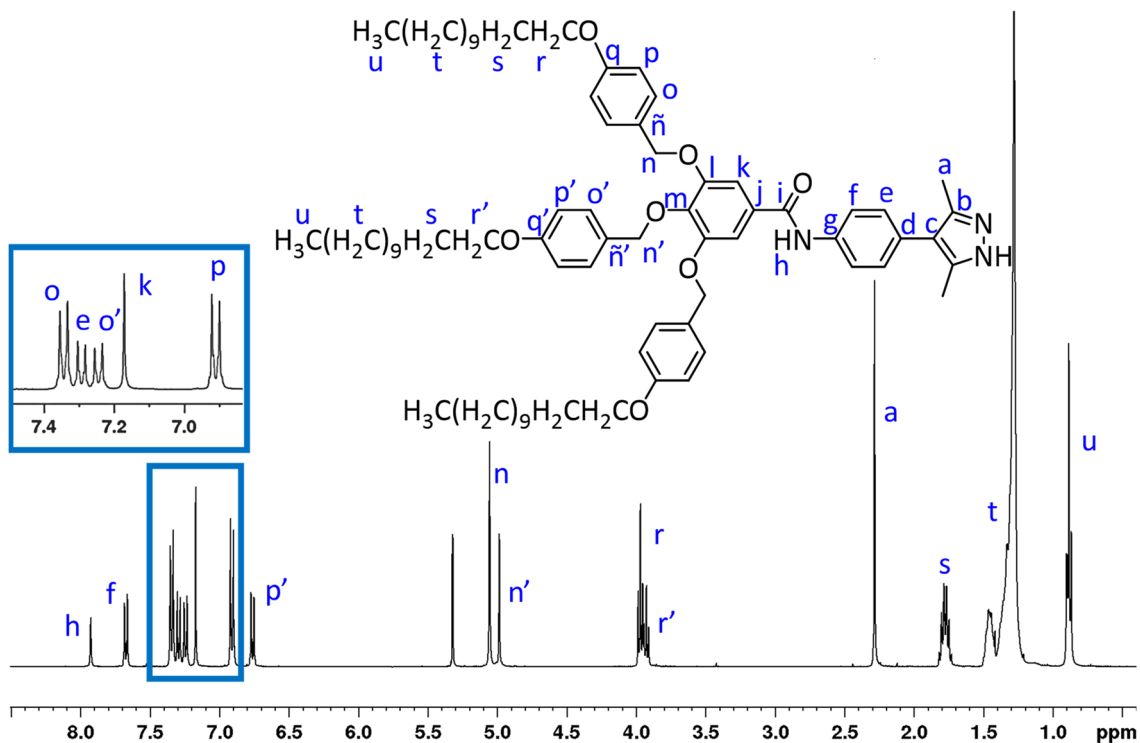


Figura 7.1.2. Espectro de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 del dendrón (4-3,4,5)-12G2-AHPz a temperatura ambiente.

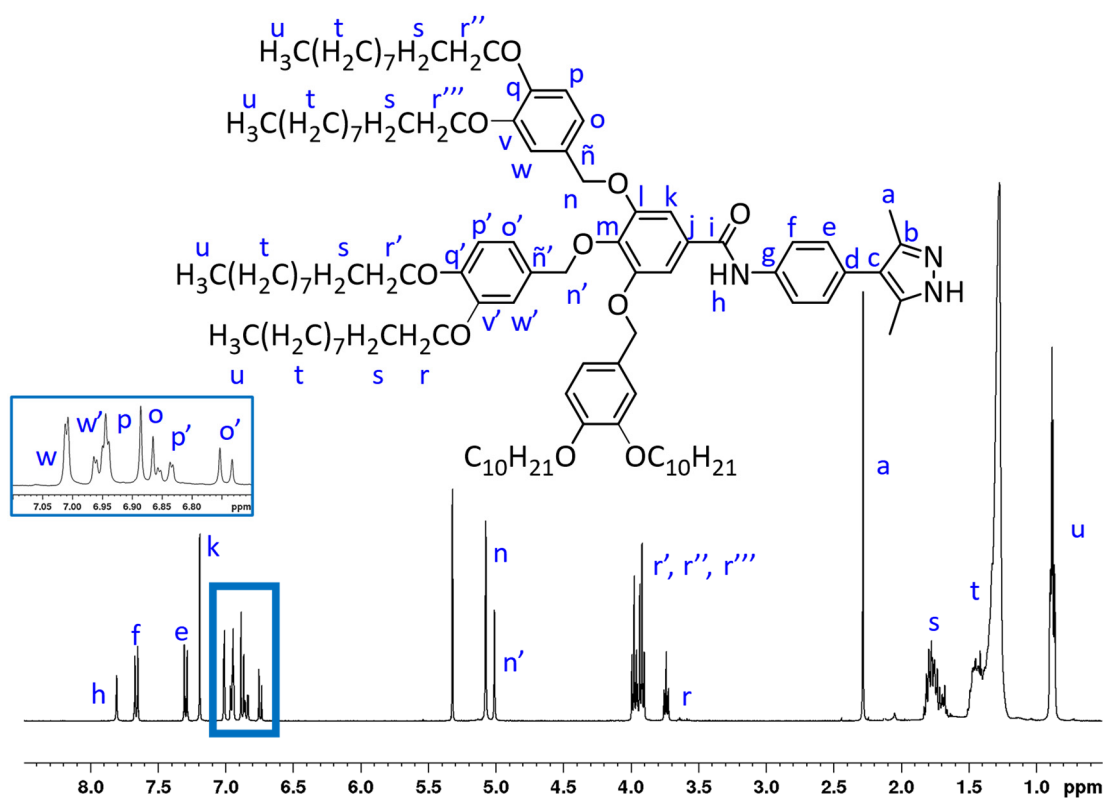


Figura 7.1.3. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del dendrón (3,4-3,4,5)-10G2-AHPz a temperatura ambiente.

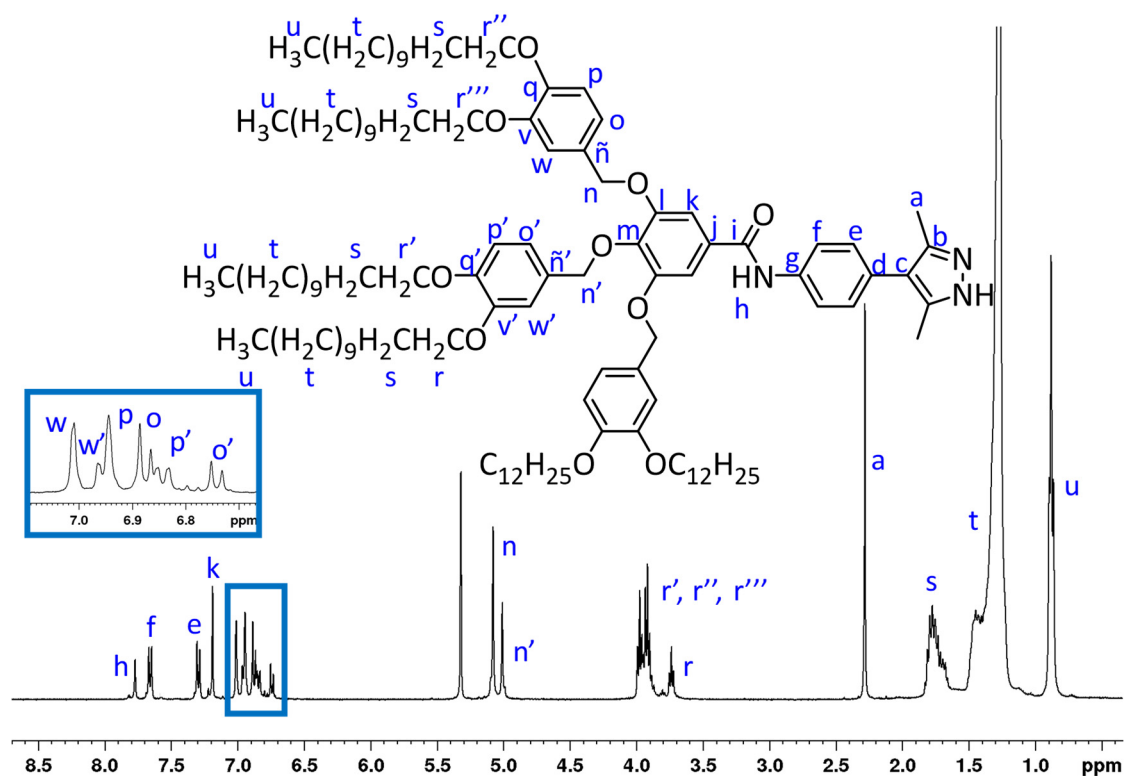


Figura 7.1.4. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del dendrón (3,4-3,4,5)-12G2-AHPz a temperatura ambiente.

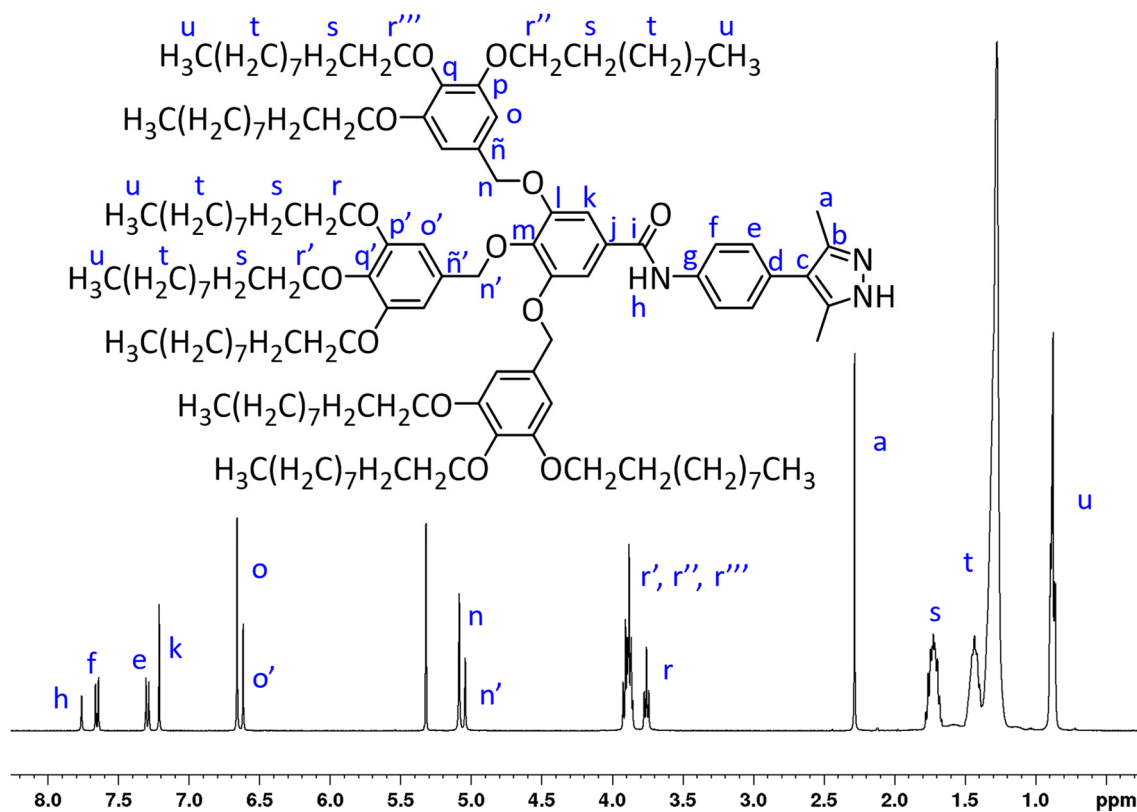


Figura 7.1.5. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del dendrón (3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz a temperatura ambiente.

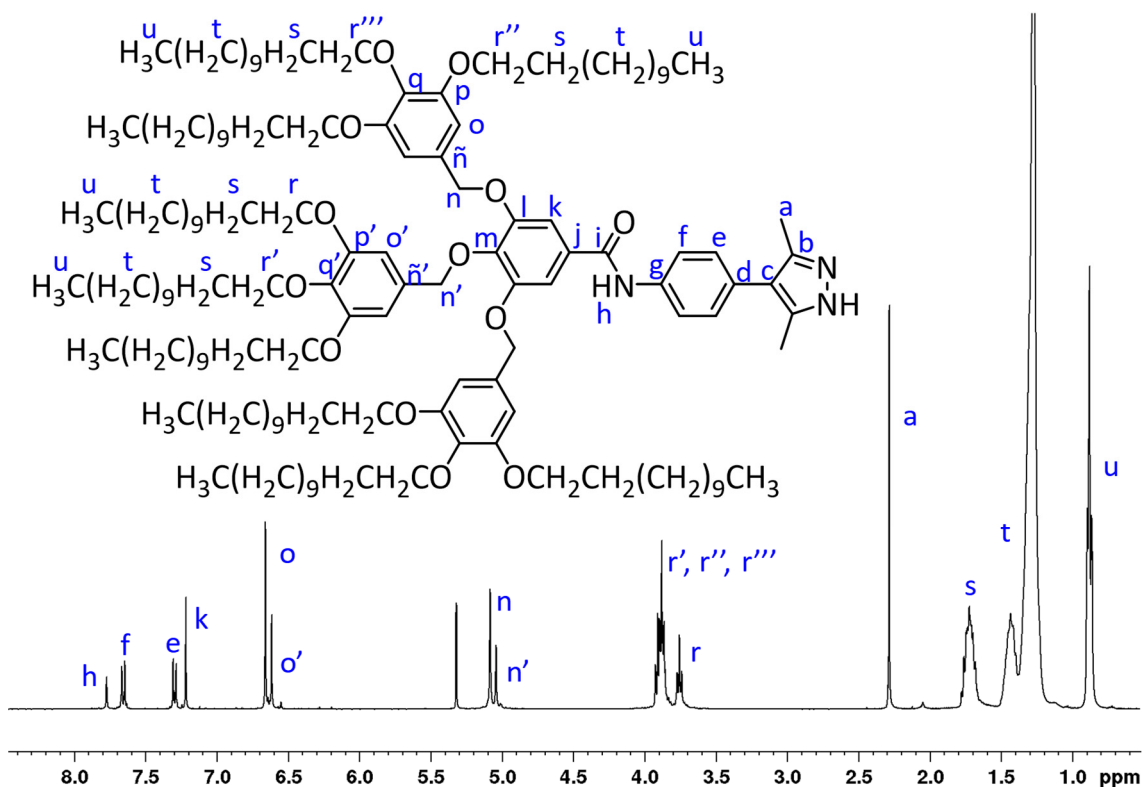


Figura 7.1.6. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del dendrón (3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz a temperatura ambiente.

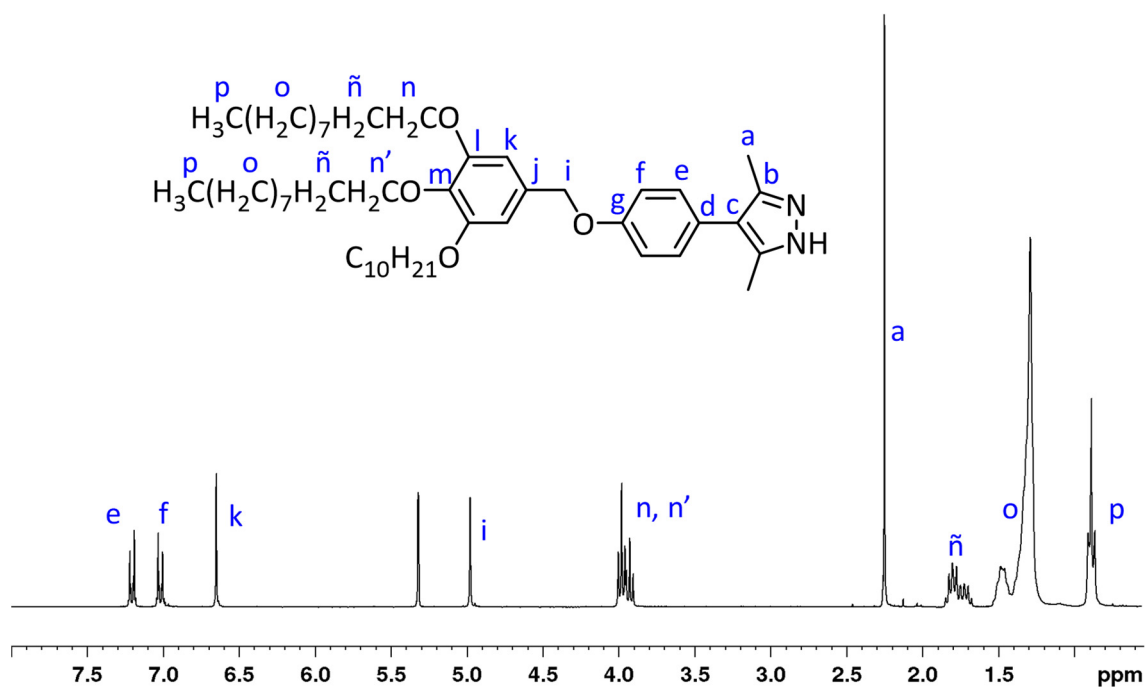


Figura 7.1.7. Espectro de ¹H-RMN en CD₂Cl₂ del dendrón (3,4,5)-10G1-EHPz a temperatura ambiente.

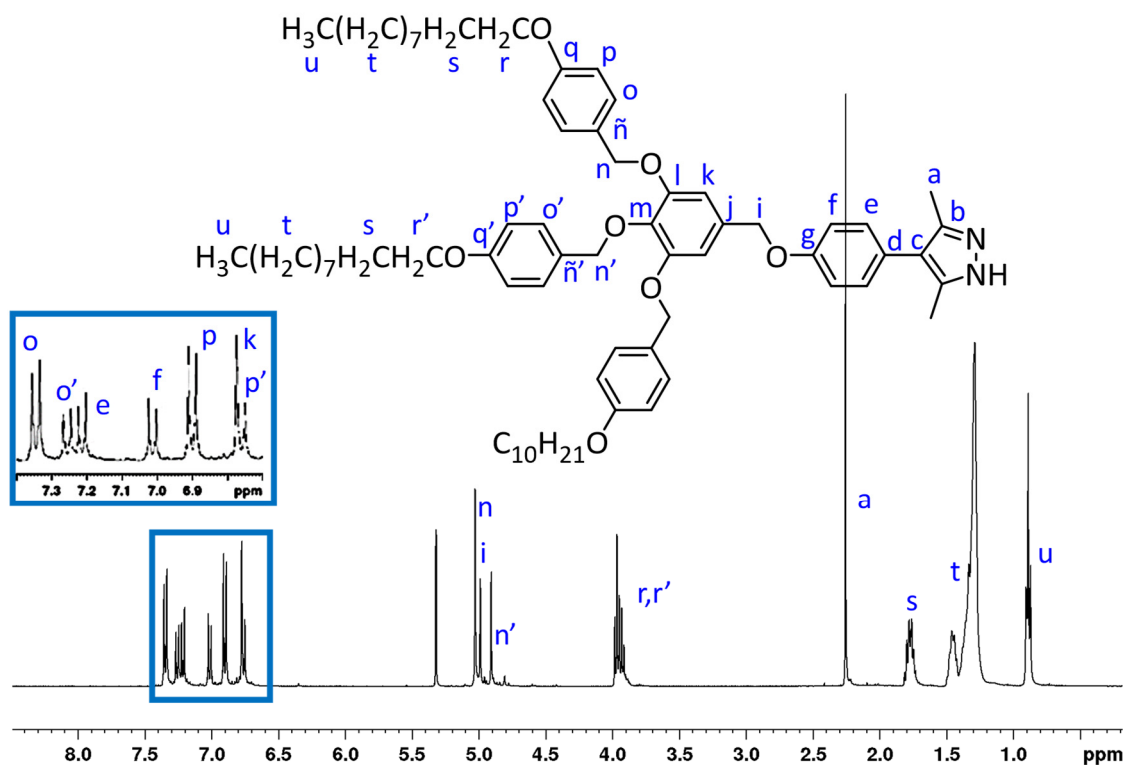


Figura 7.1.8. Espectro de ¹H-RMN en CD₂Cl₂ del dendrón (4-3,4,5)-10G2-EHPz a temperatura ambiente.

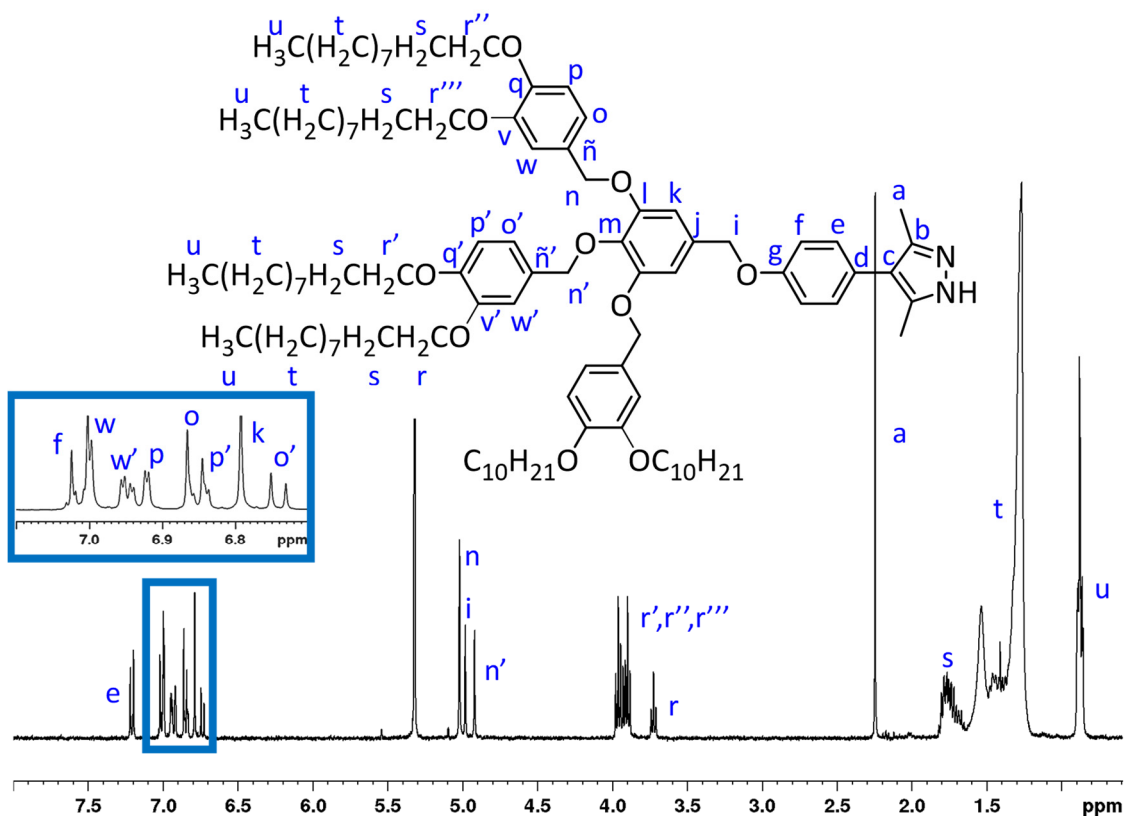


Figura 7.1.9. Espectro de ¹H-RMN en CD₂Cl₂ del dendrón (3,4-3,4,5)-10G2-EHPz a temperatura ambiente.

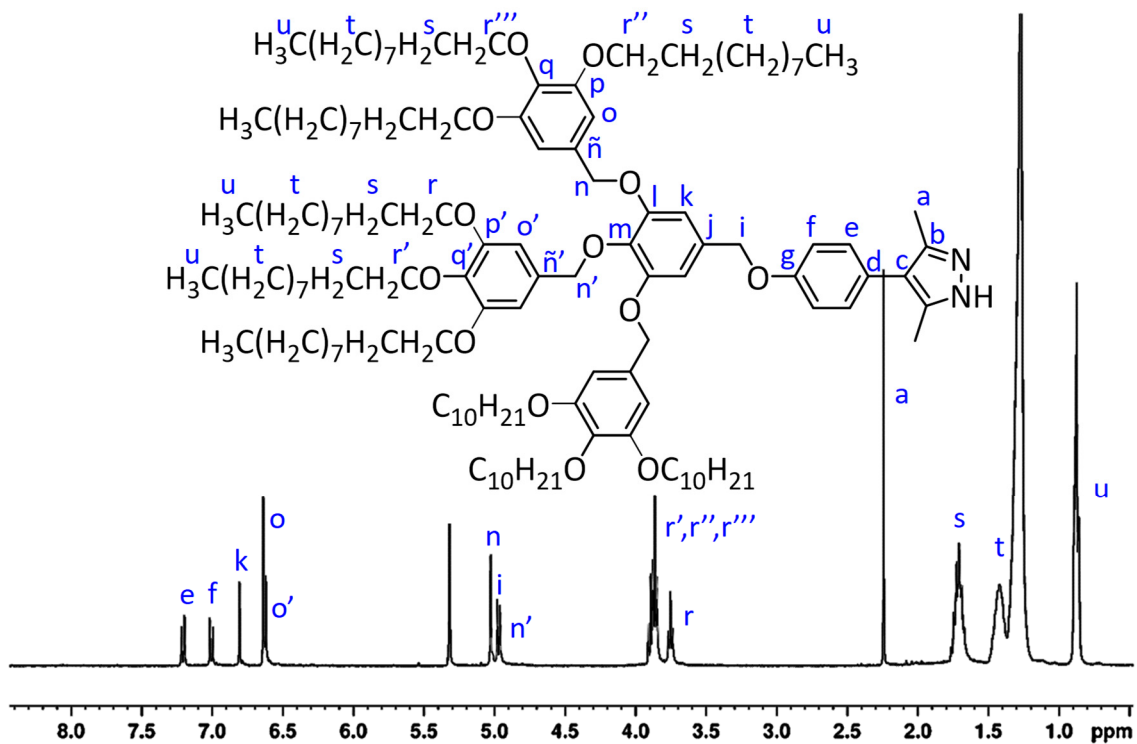


Figura 7.1.10. Espectro de ¹H-RMN en CD₂Cl₂ del dendrón (3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz a temperatura ambiente.

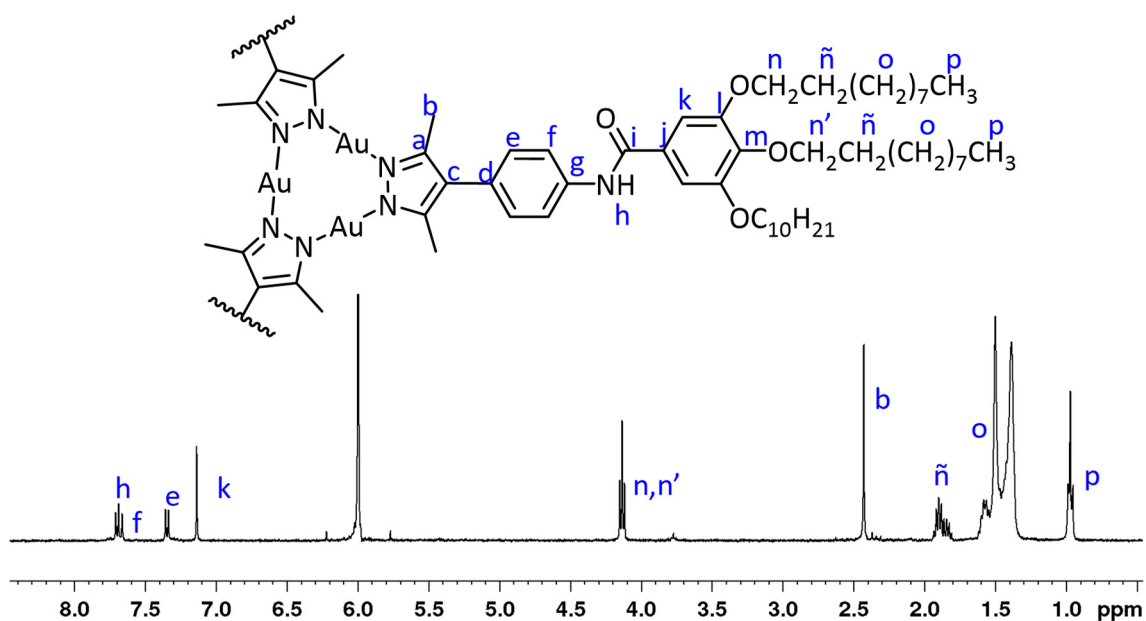


Figura 7.1.11. Espectro de ^1H -RMN en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})]_3$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

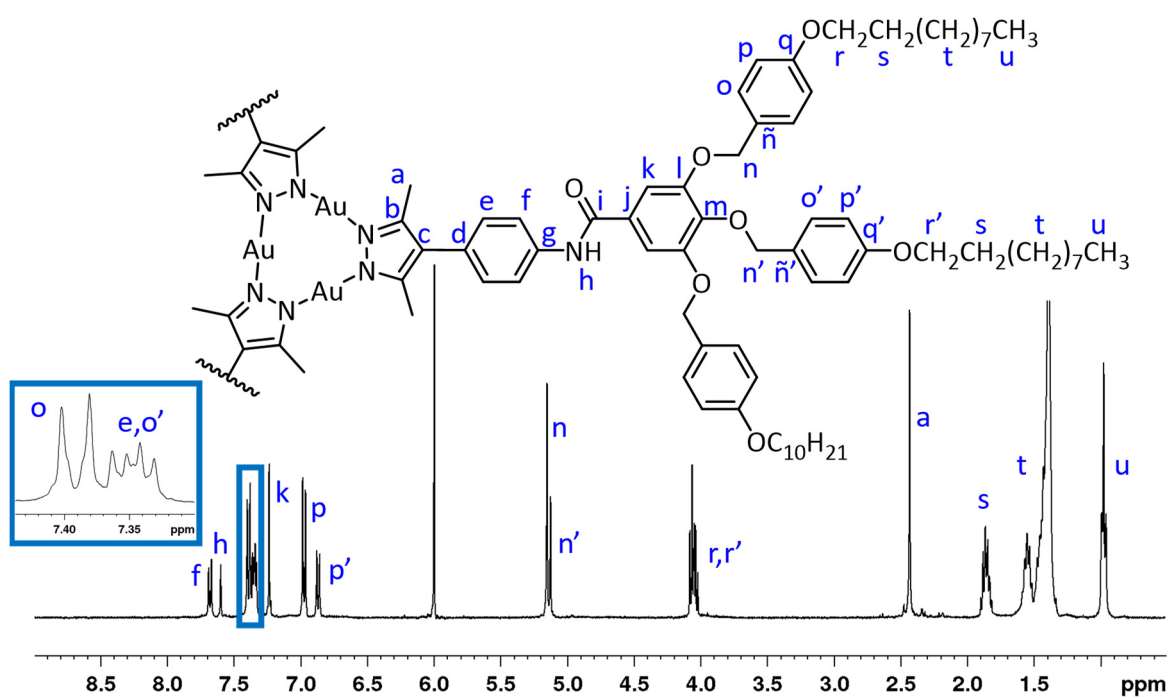


Figura 7.1.12. Espectro de ^1H -RMN en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})]_3$ a $105\text{ }^\circ\text{C}$.

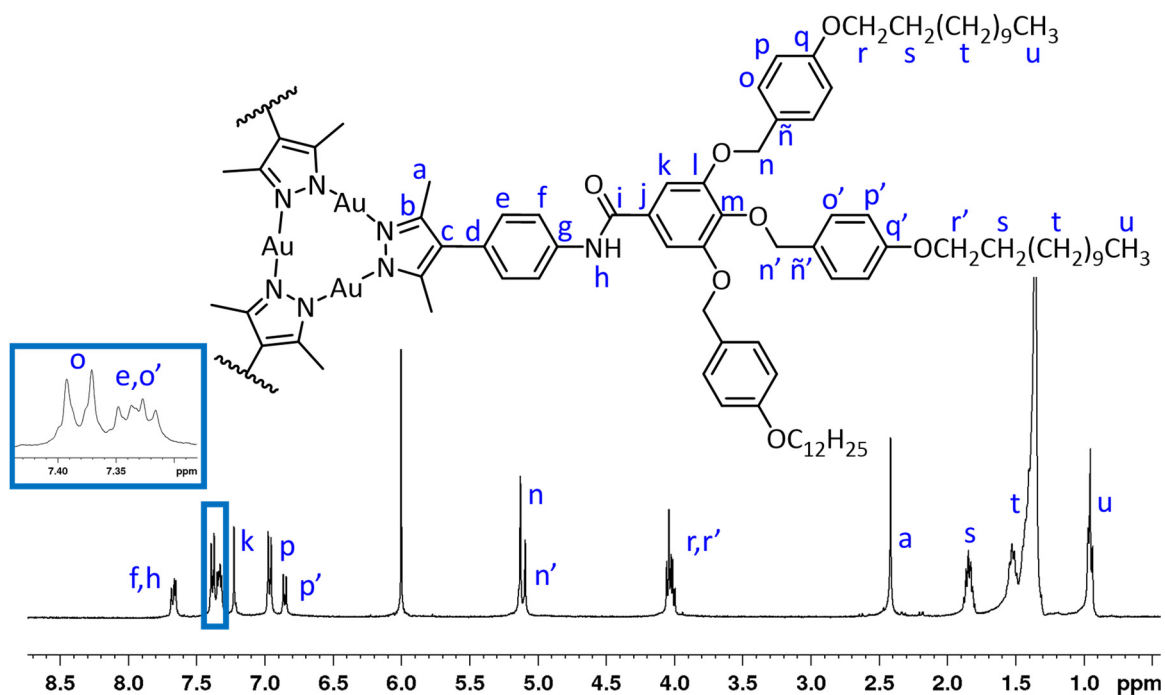


Figura 7.1.13. Espectro de ^1H -RMN en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-12G2-APz)}]_3$ a 95°C .

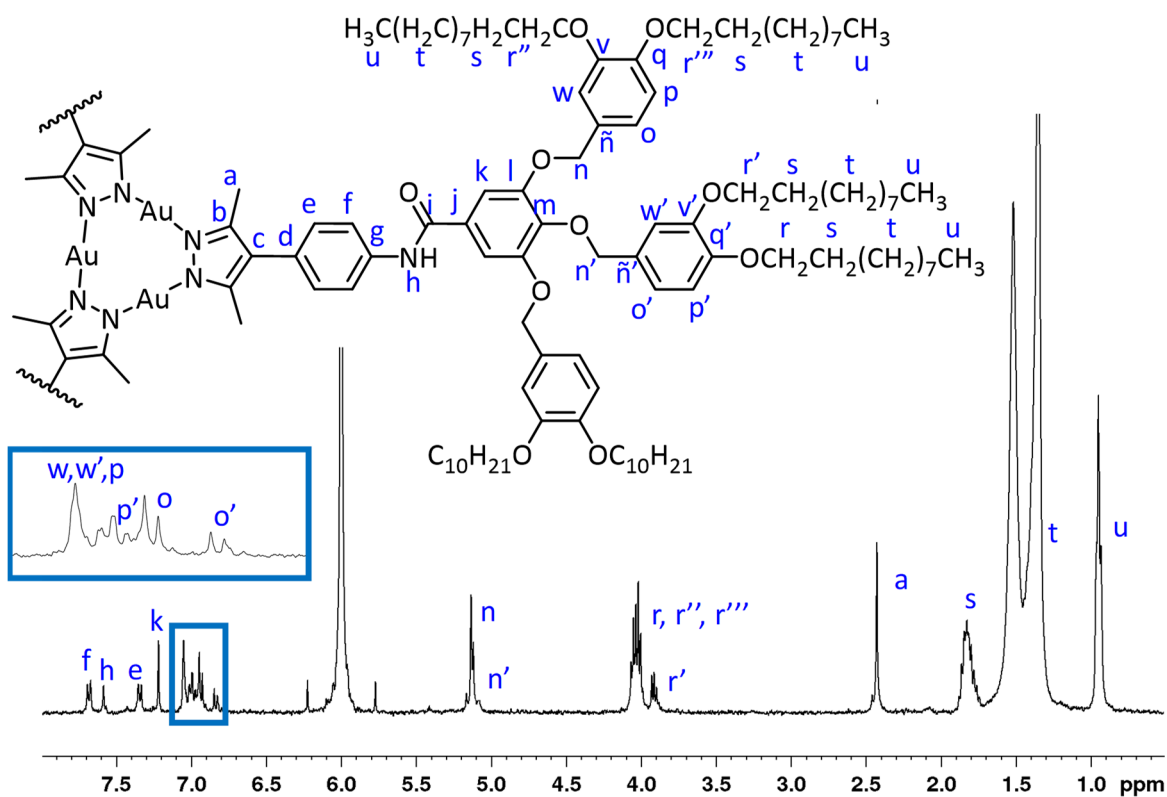


Figura 7.1.14. Espectro de ^1H -RMN en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-APz)}]_3$ a 95°C .

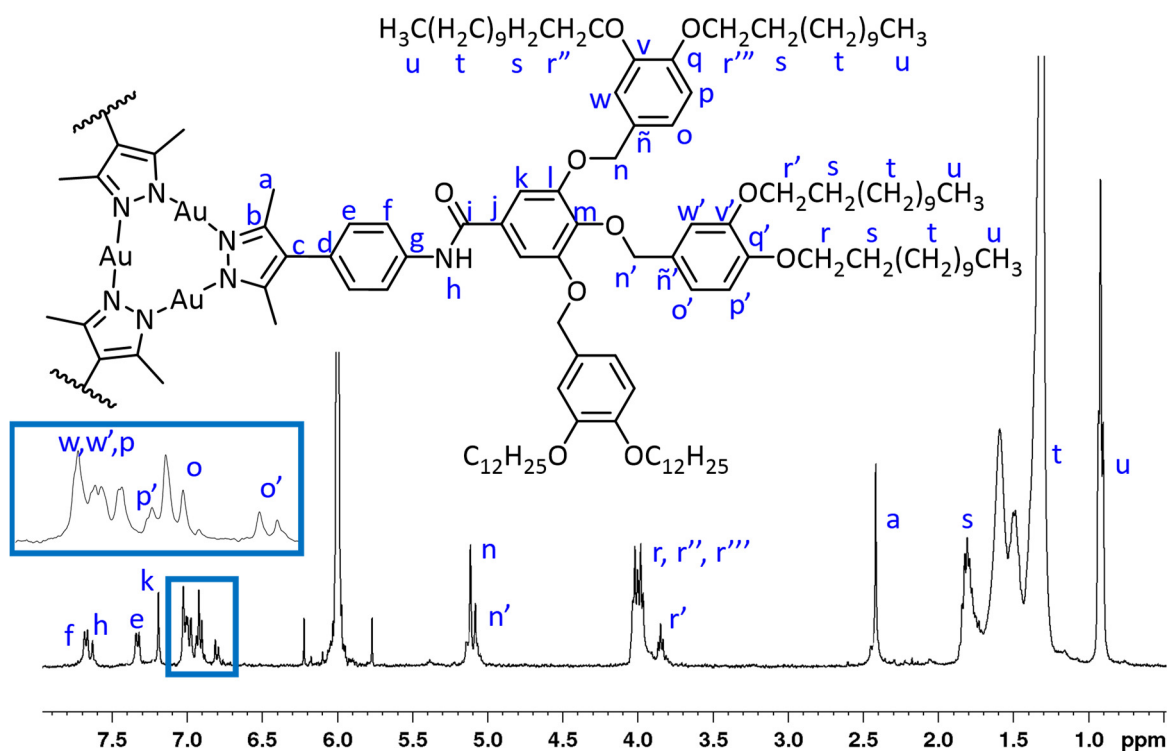


Figura 7.1.15. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G2-APz})]_3$ a 100°C .

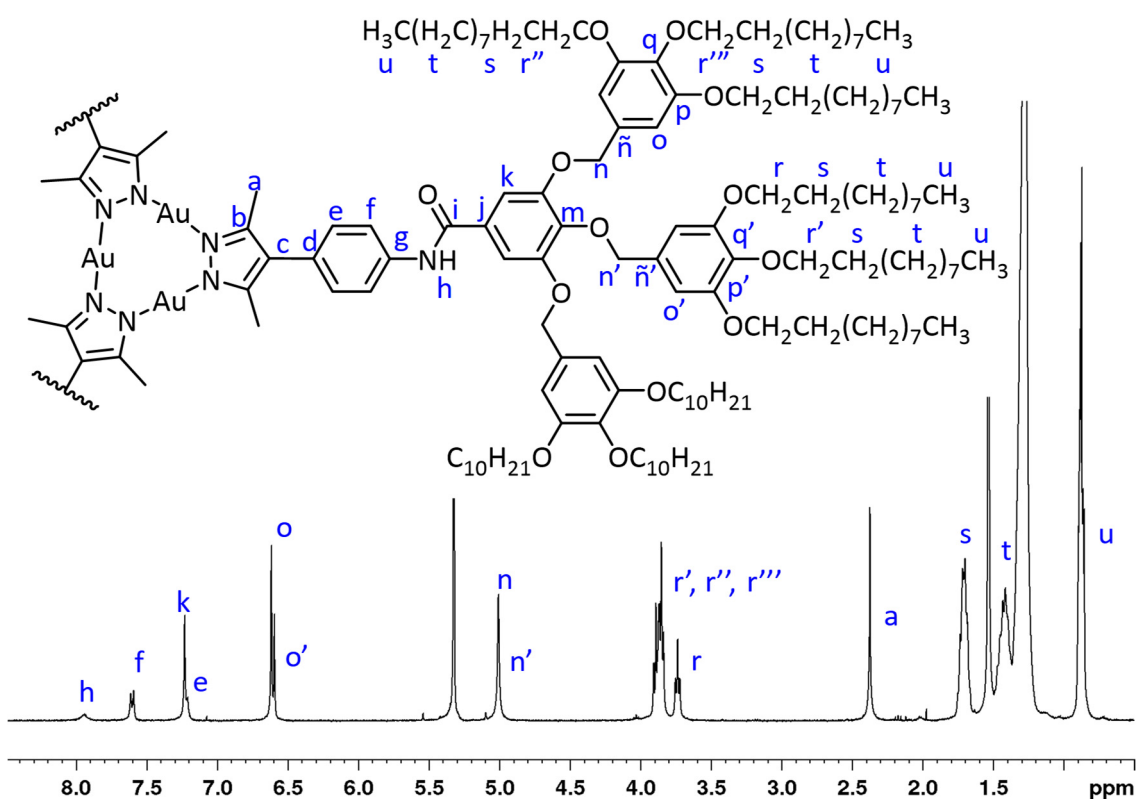


Figura 7.1.16. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-APz})]_3$ a temperatura ambiente.

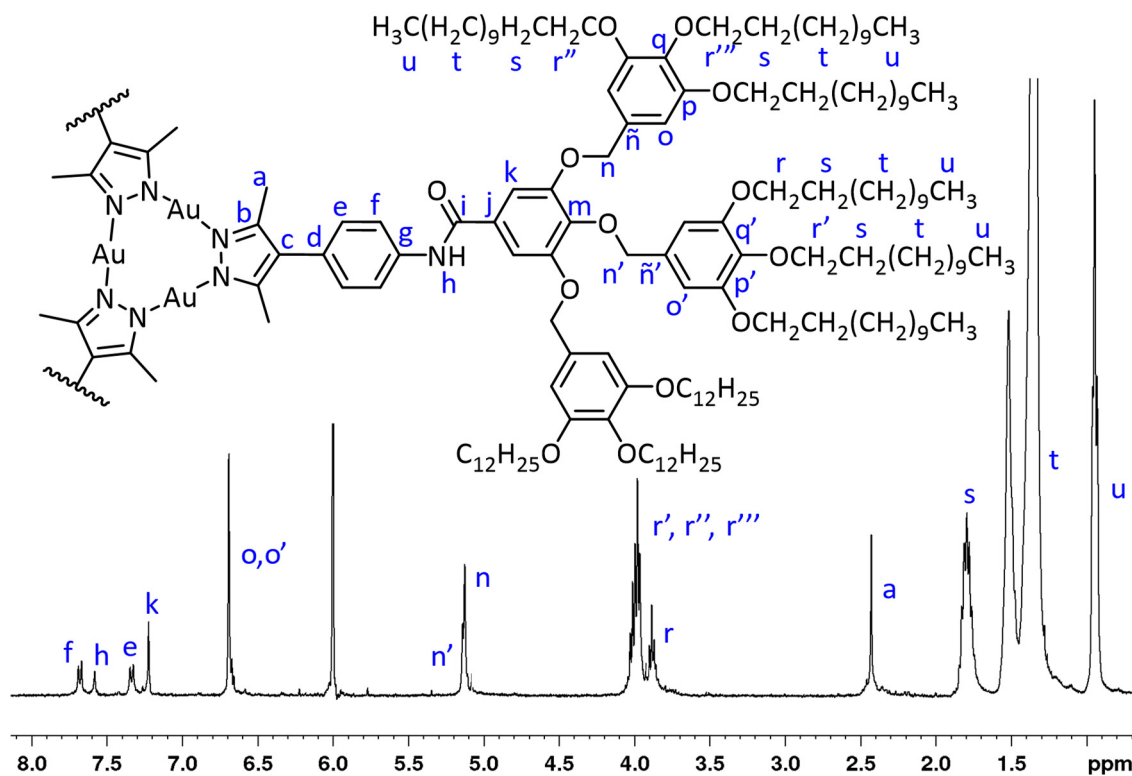


Figura 7.1.17. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímico $[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz})_3]$ a 90°C .

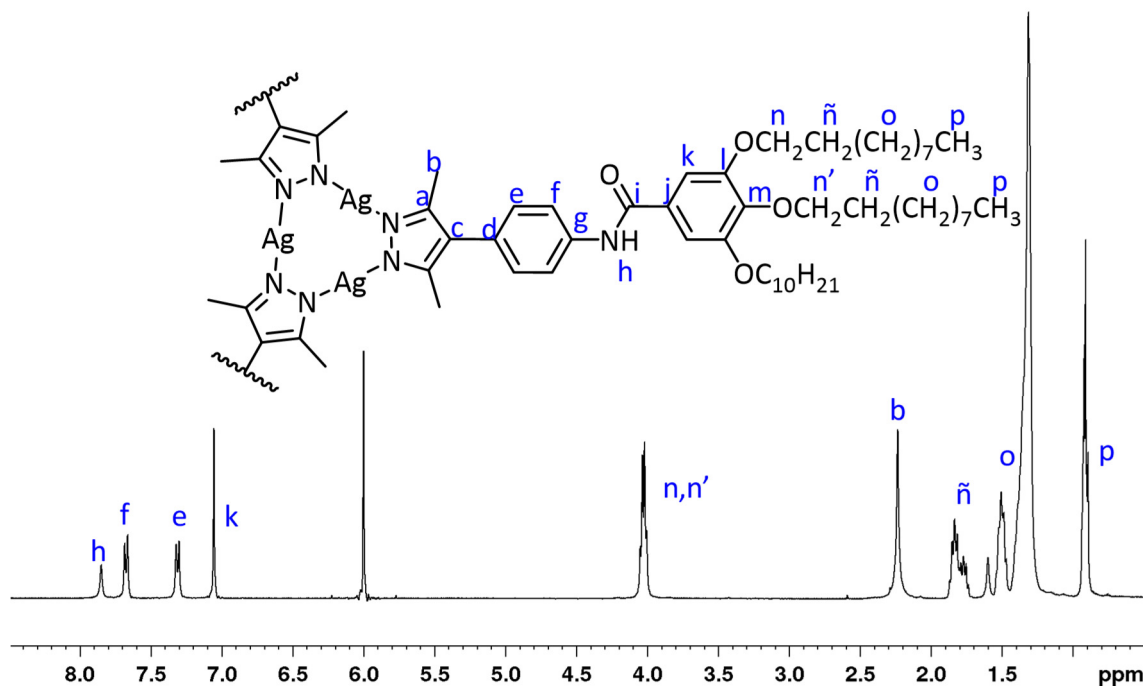


Figura 7.1.18. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímico $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})_3]$ a 40°C .

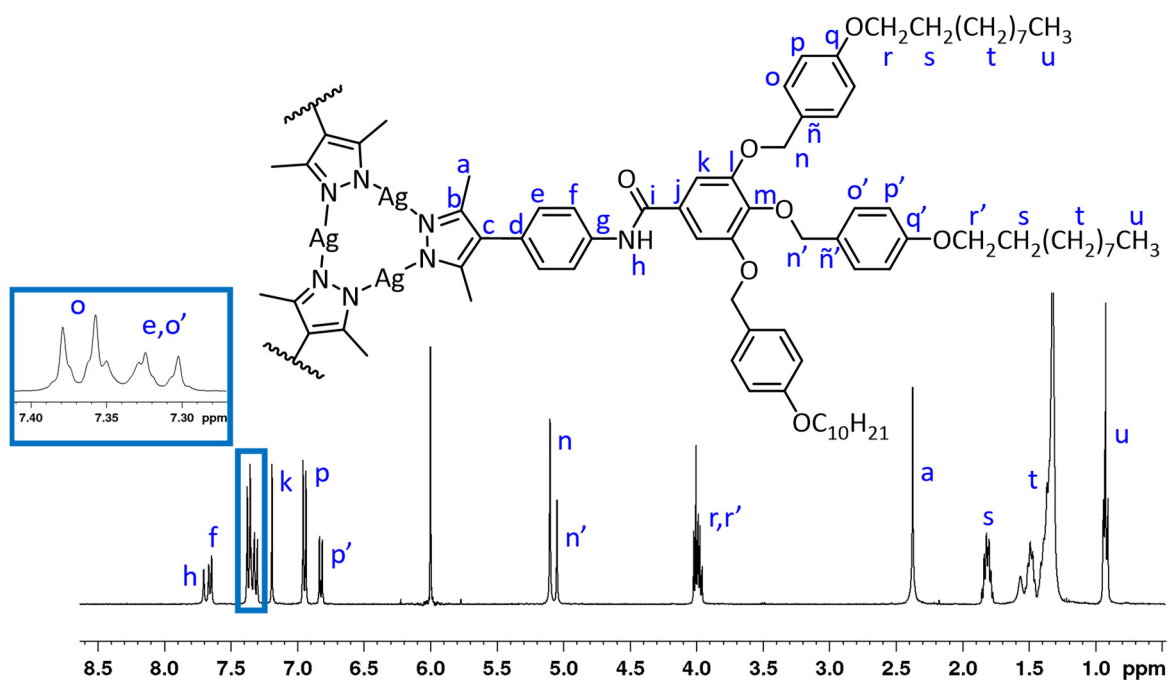


Figura 7.1.19. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})]_3$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

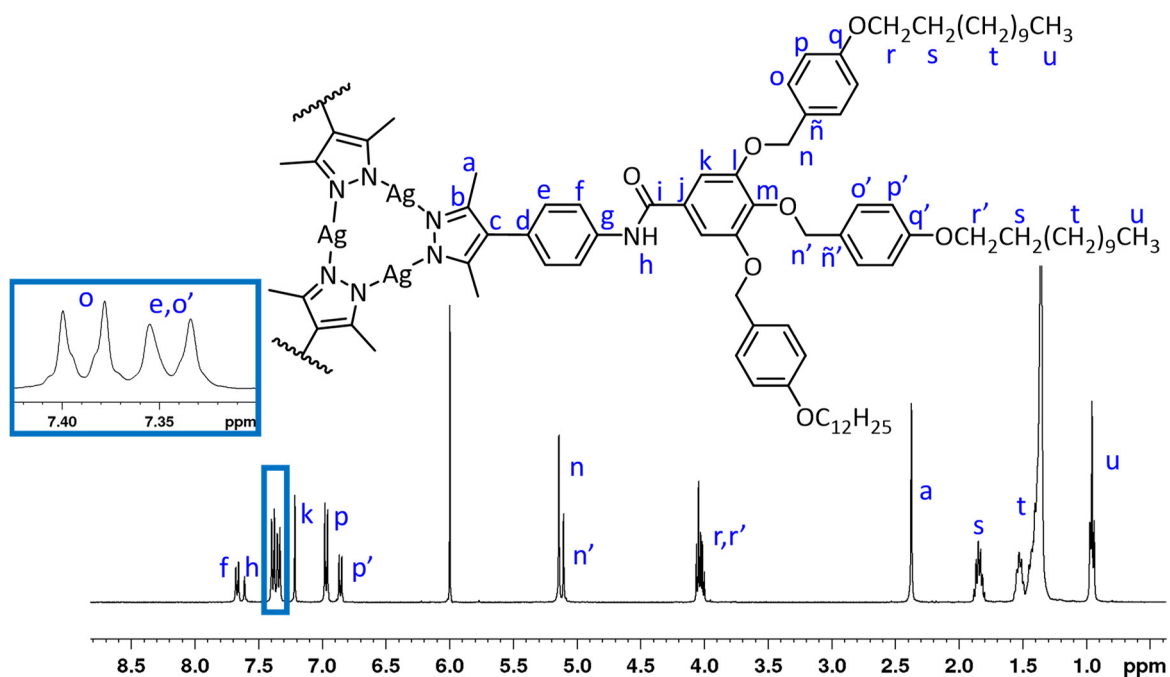


Figura 7.1.20. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-12G2-APz})]_3$ a $95\text{ }^\circ\text{C}$.

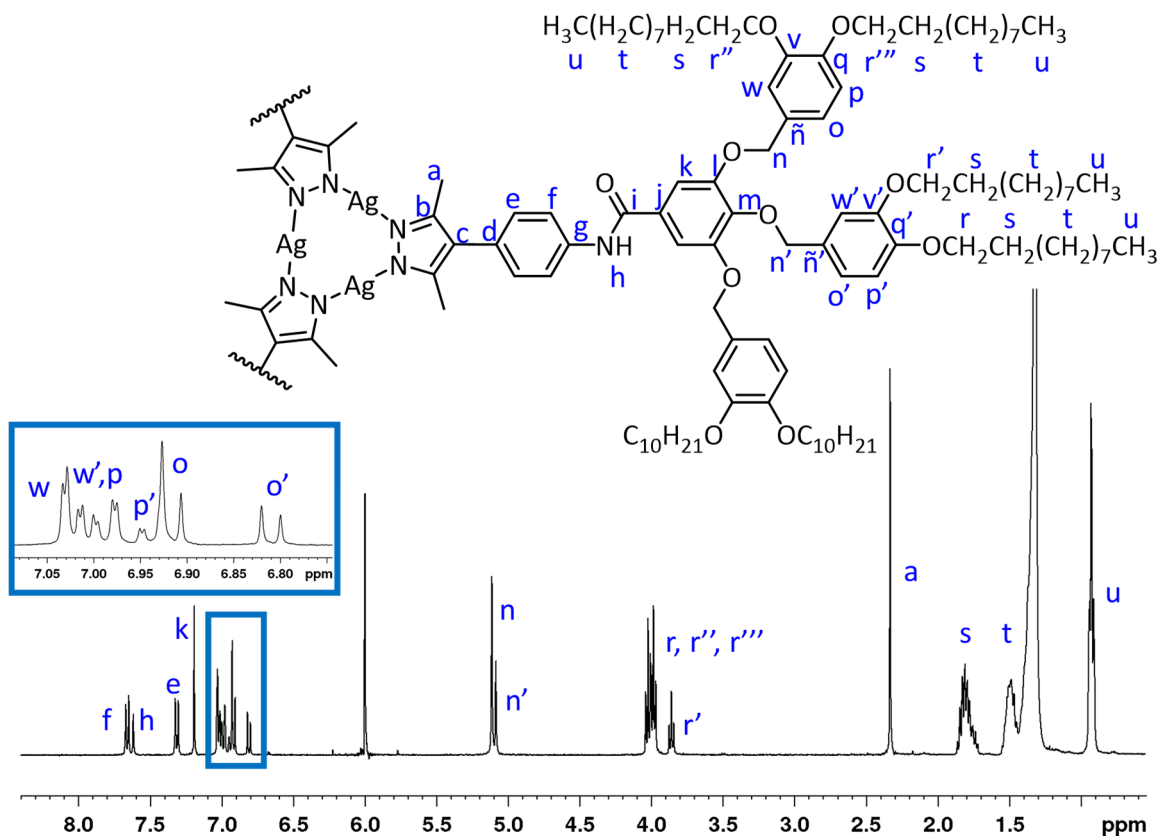


Figura 7.1.21. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-APz})]_3$ a 65°C .

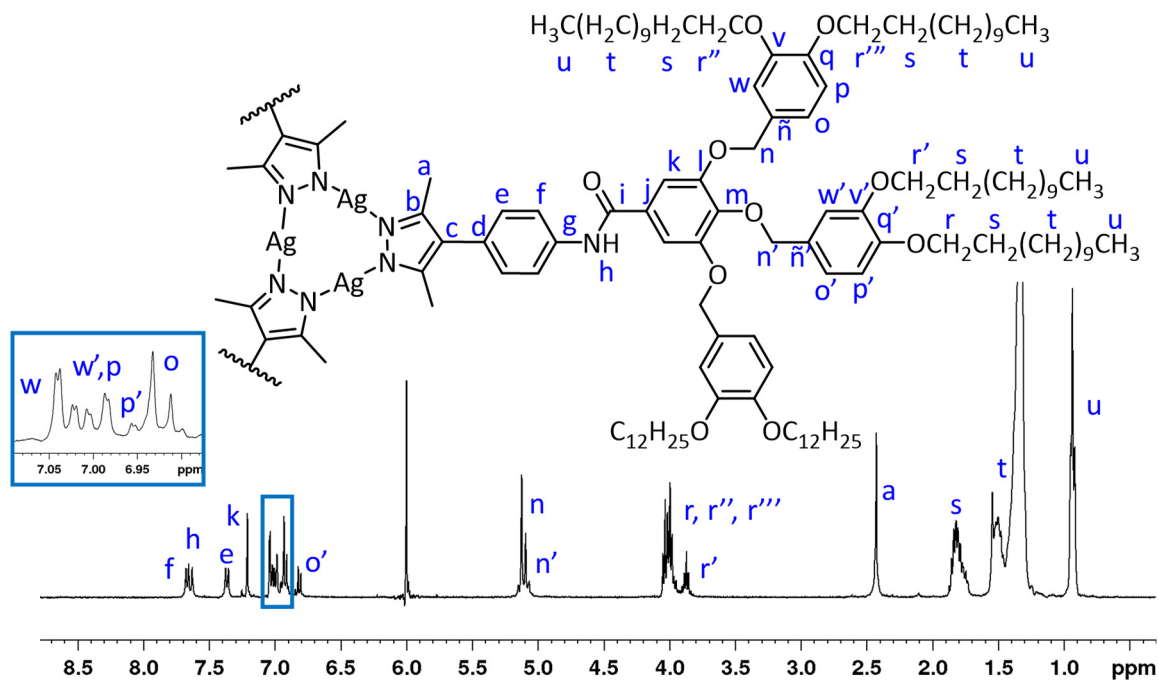


Figura 7.1.22. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$ a 65°C .

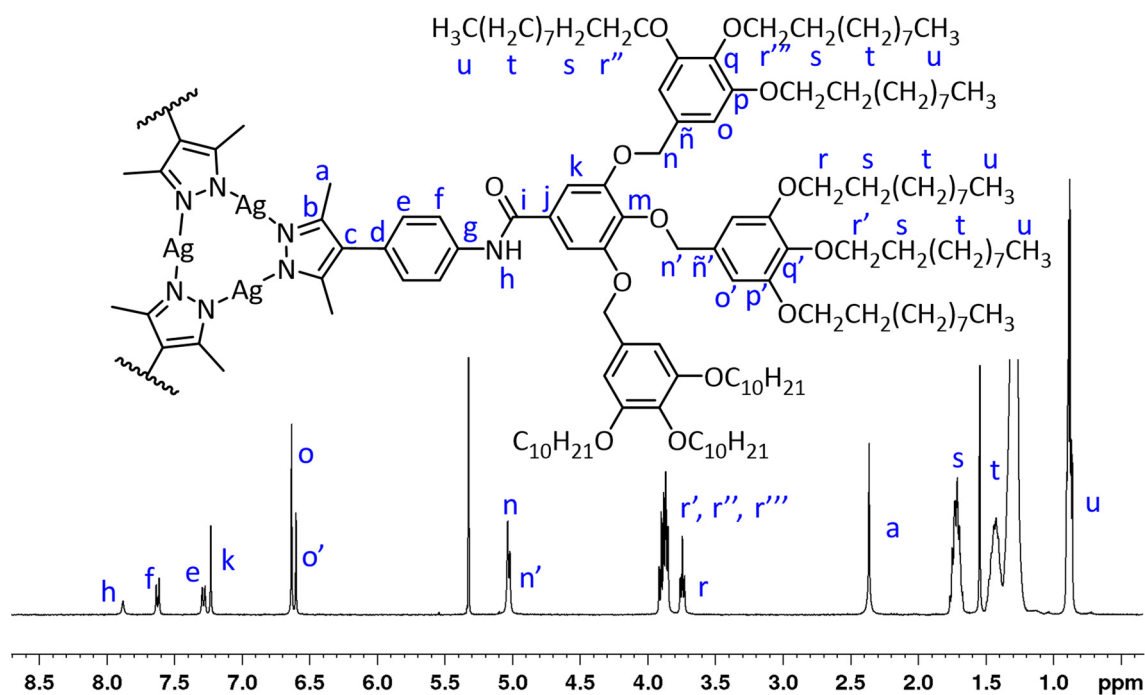


Figura 7.1.23. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})]_3$ a temperatura ambiente.

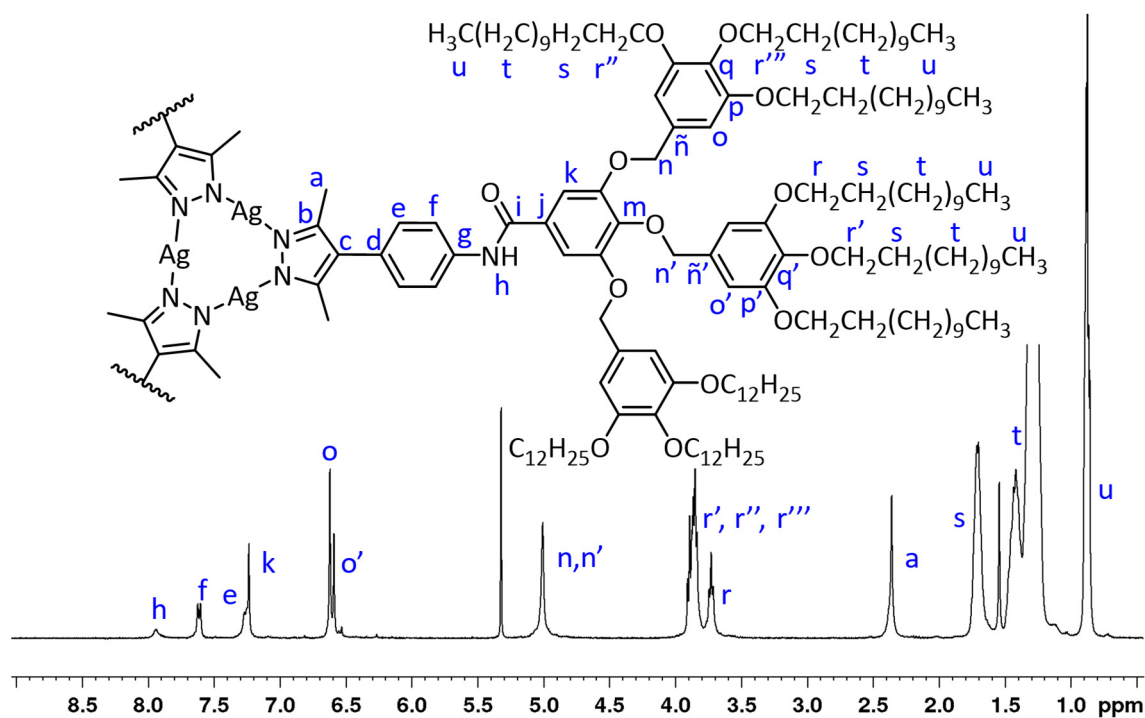


Figura 7.1.24. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz})]_3$ a temperatura ambiente.

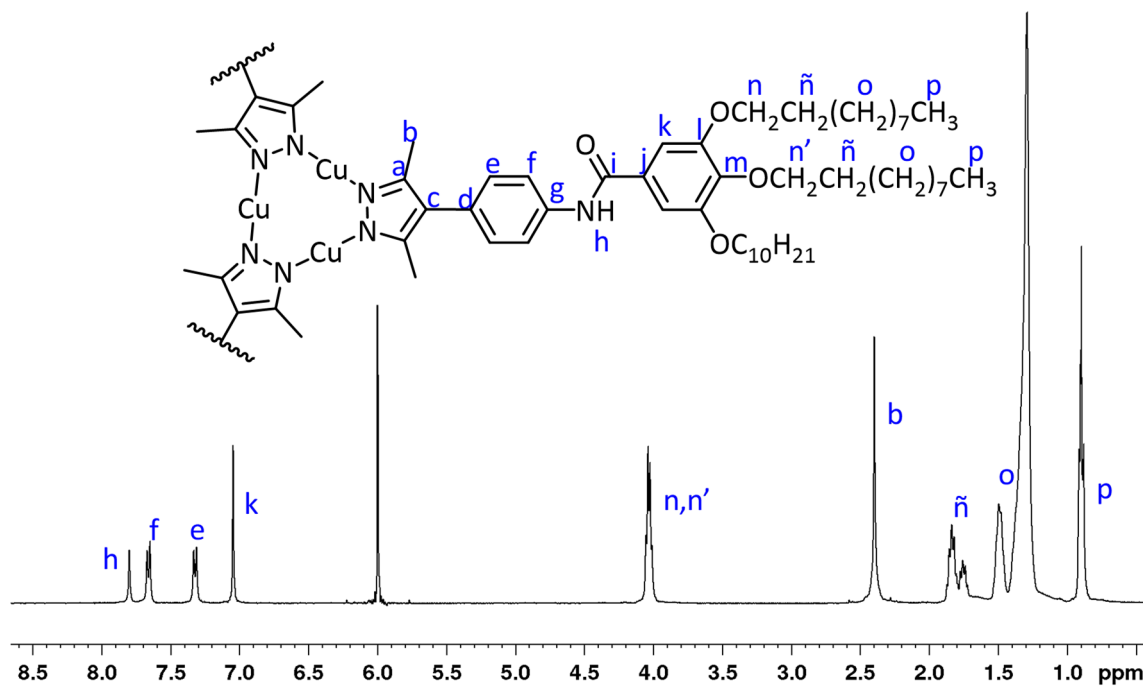


Figura 7.1.25. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímico $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})_3]$ a temperatura ambiente.

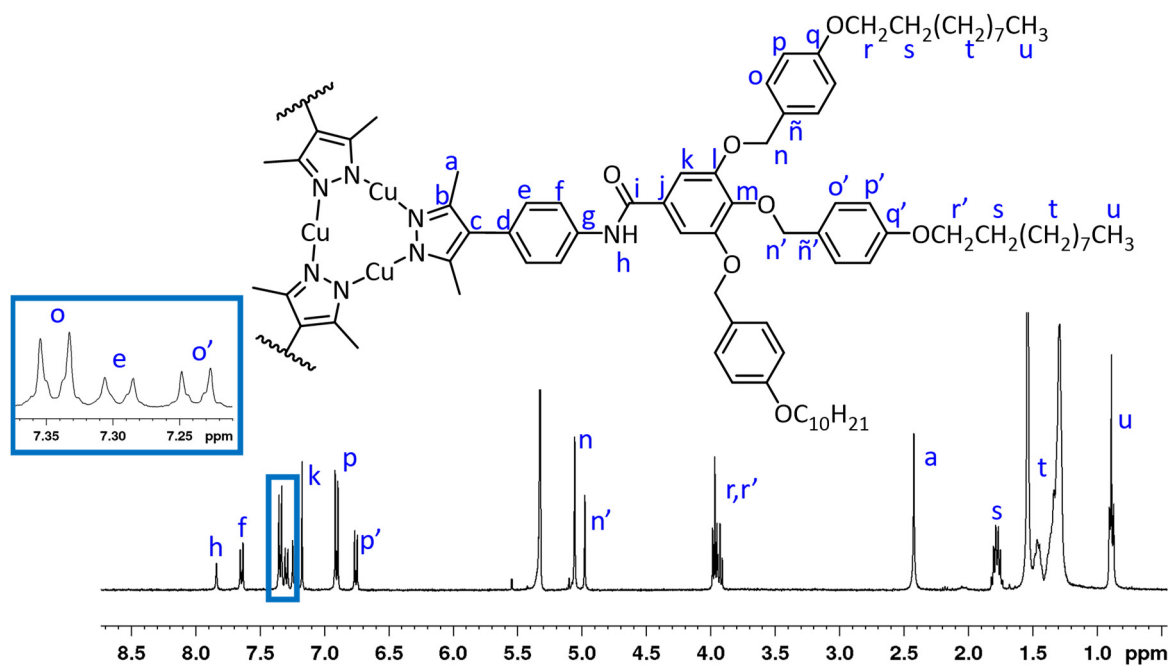


Figura 7.1.26. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímico $[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ a temperatura ambiente.

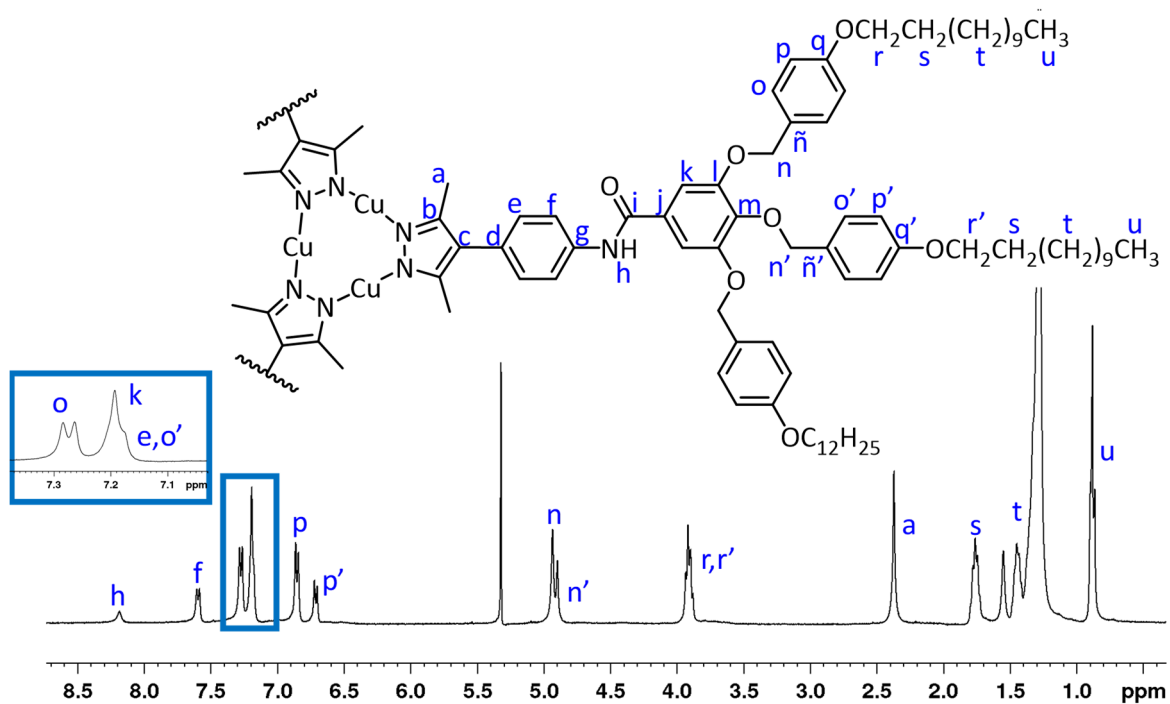


Figura 7.1.27. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímico $[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-12G2-APz})_3]$ a temperatura ambiente.

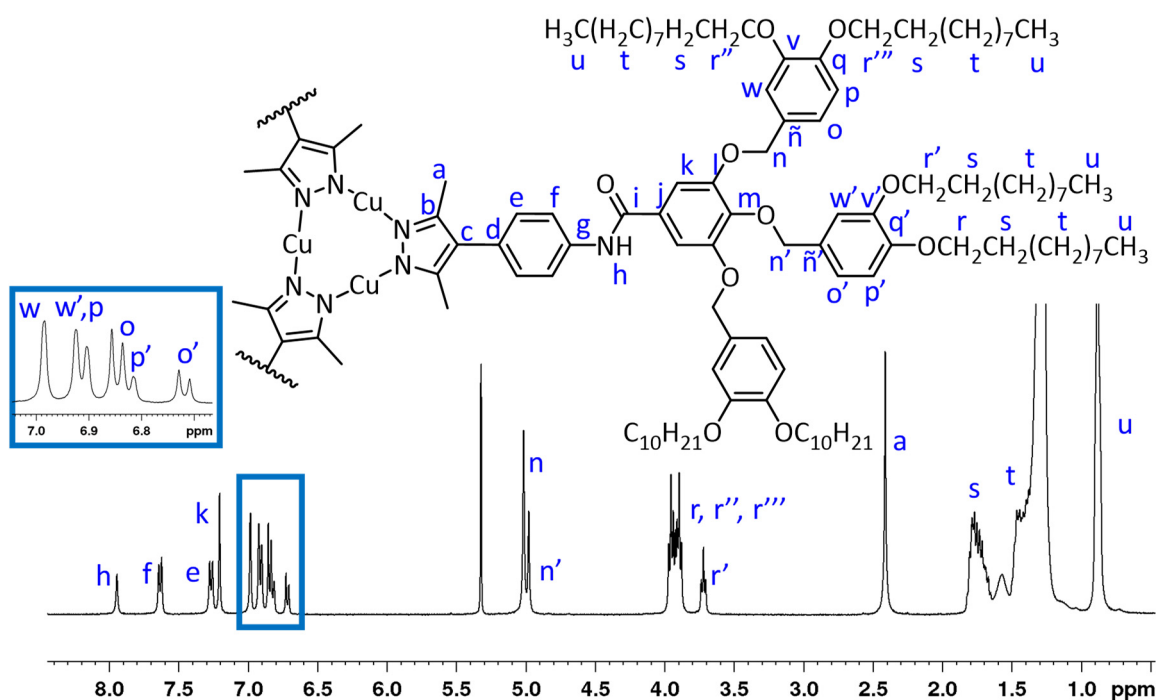


Figura 7.1.28. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímico $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ a temperatura ambiente.

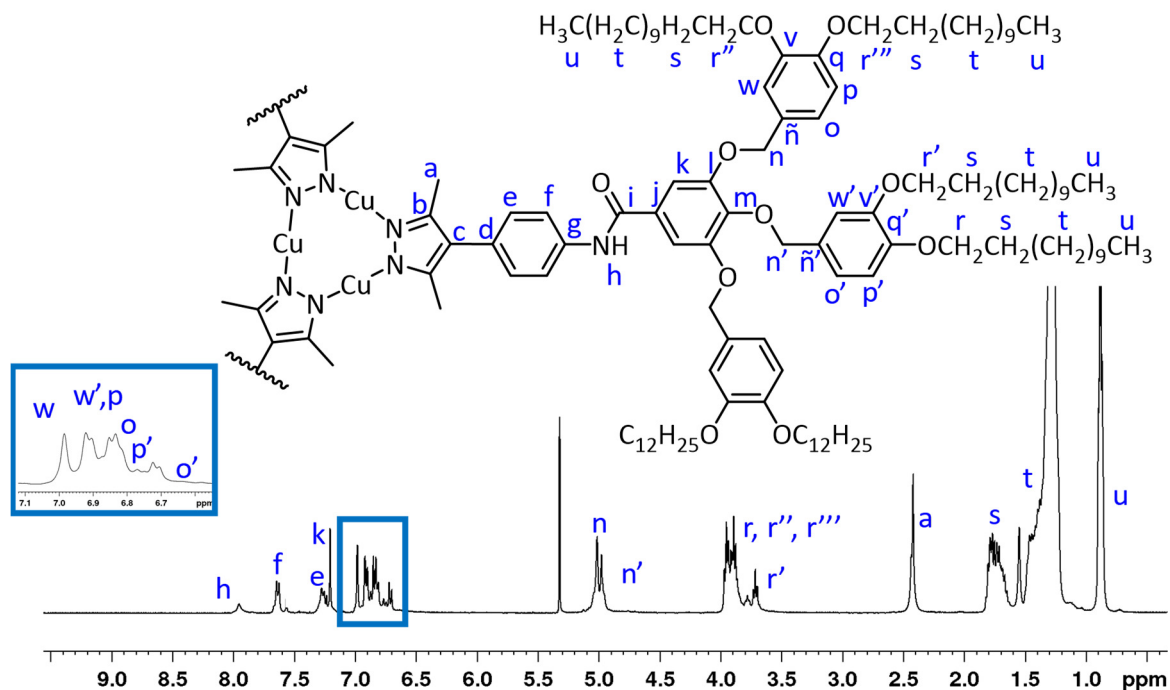


Figura 7.1.29. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-12G2-APz})_3]$ a temperatura ambiente.

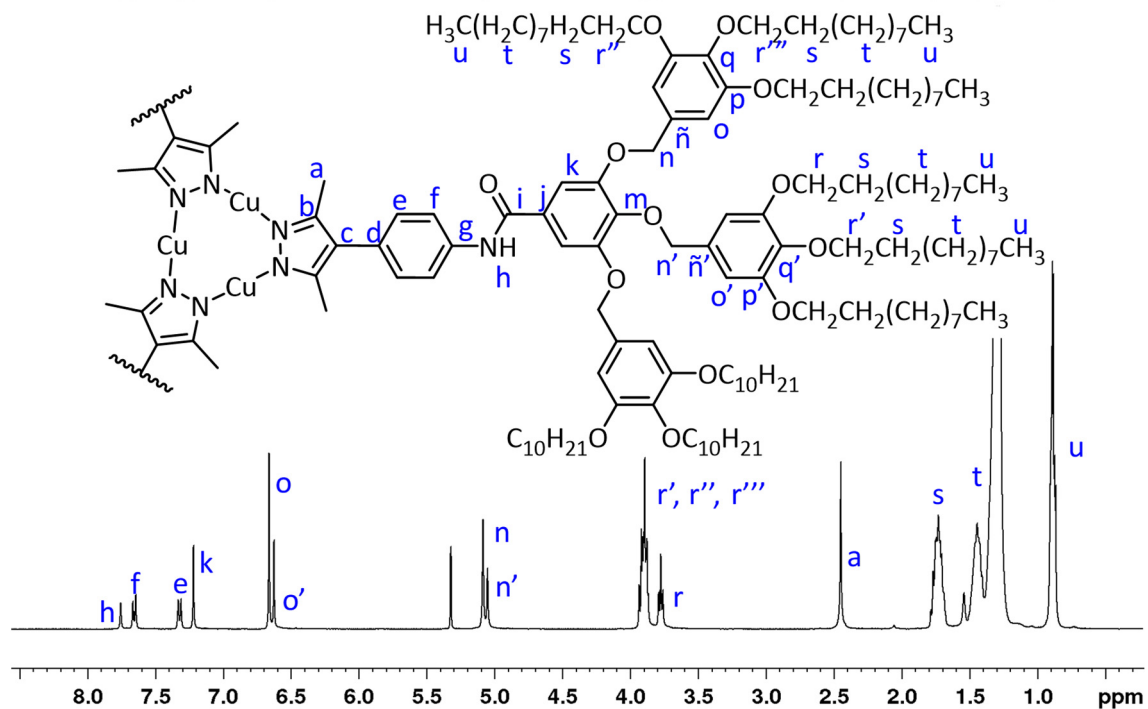


Figura 7.1.30. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$ a temperatura ambiente.

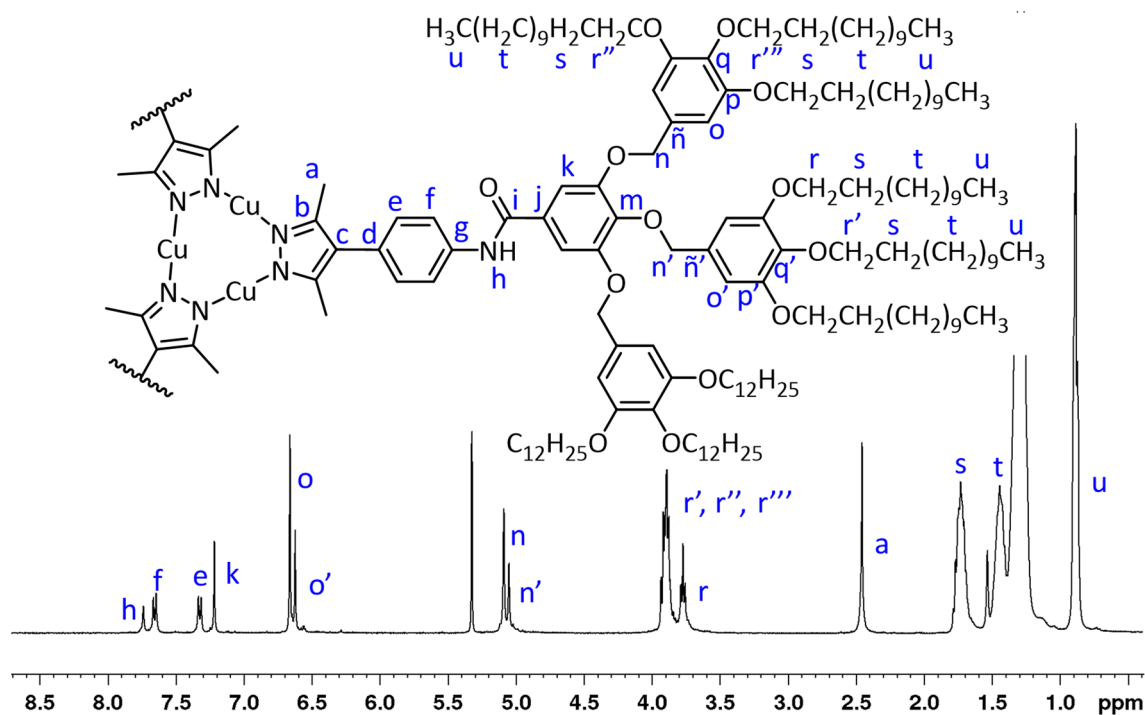


Figura 7.1.31. Espectro de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5\text{-}12\text{G}2\text{-APz}))_3]$ a temperatura ambiente.

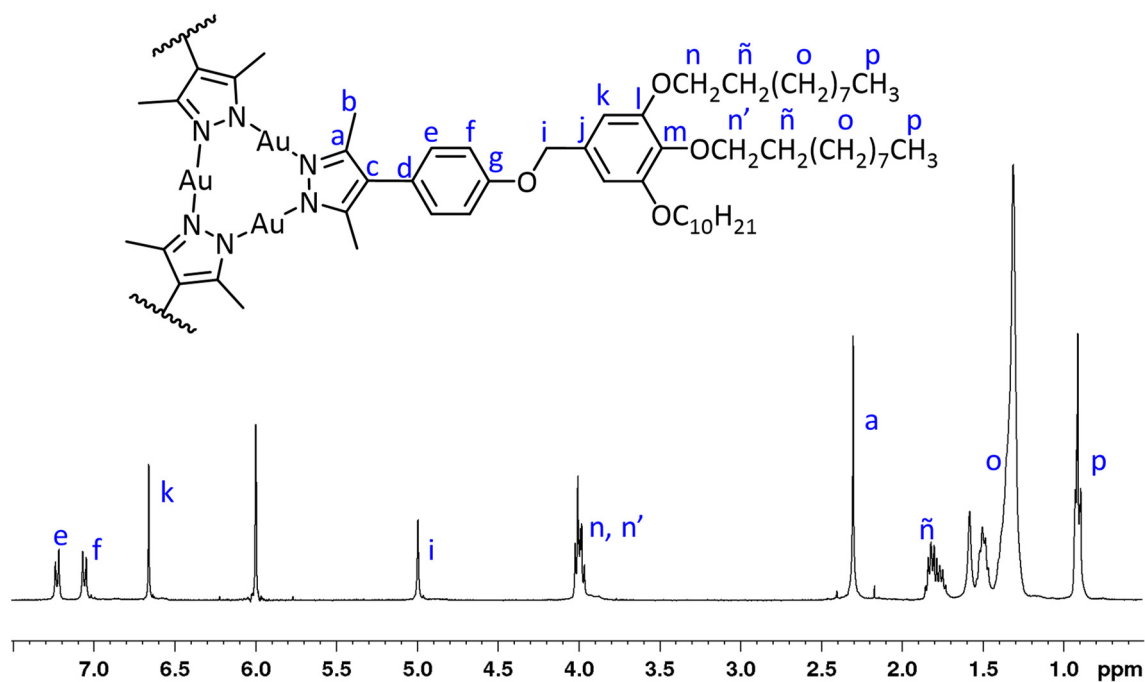


Figura 7.1.32. Espectro de ^1H -RMN en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}10\text{G}1\text{-APz}))_3]$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

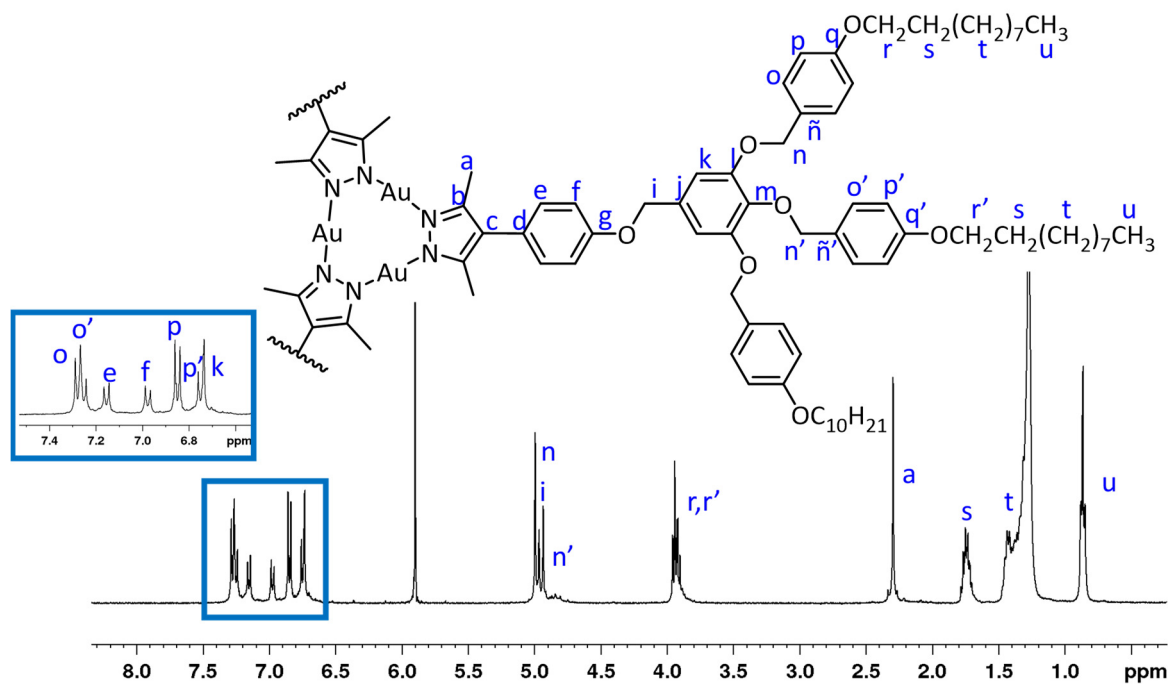


Figura 7.1.33. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

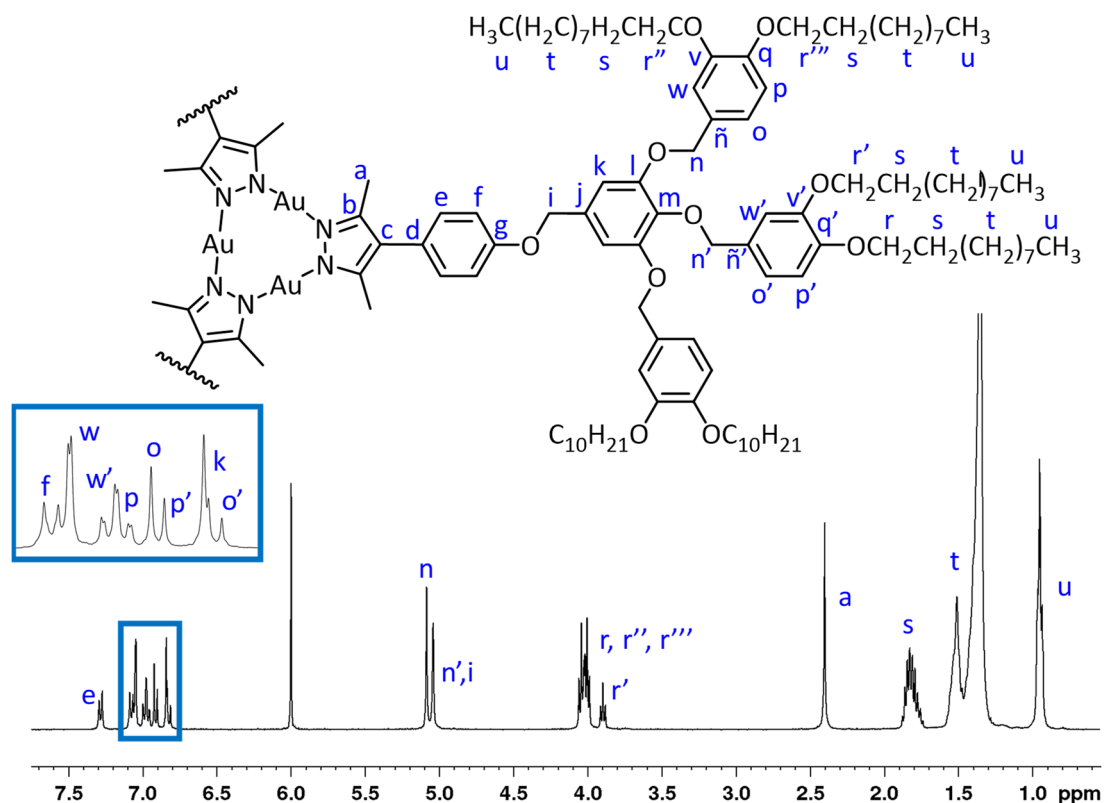


Figura 7.1.34. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímtero $[\text{Au}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

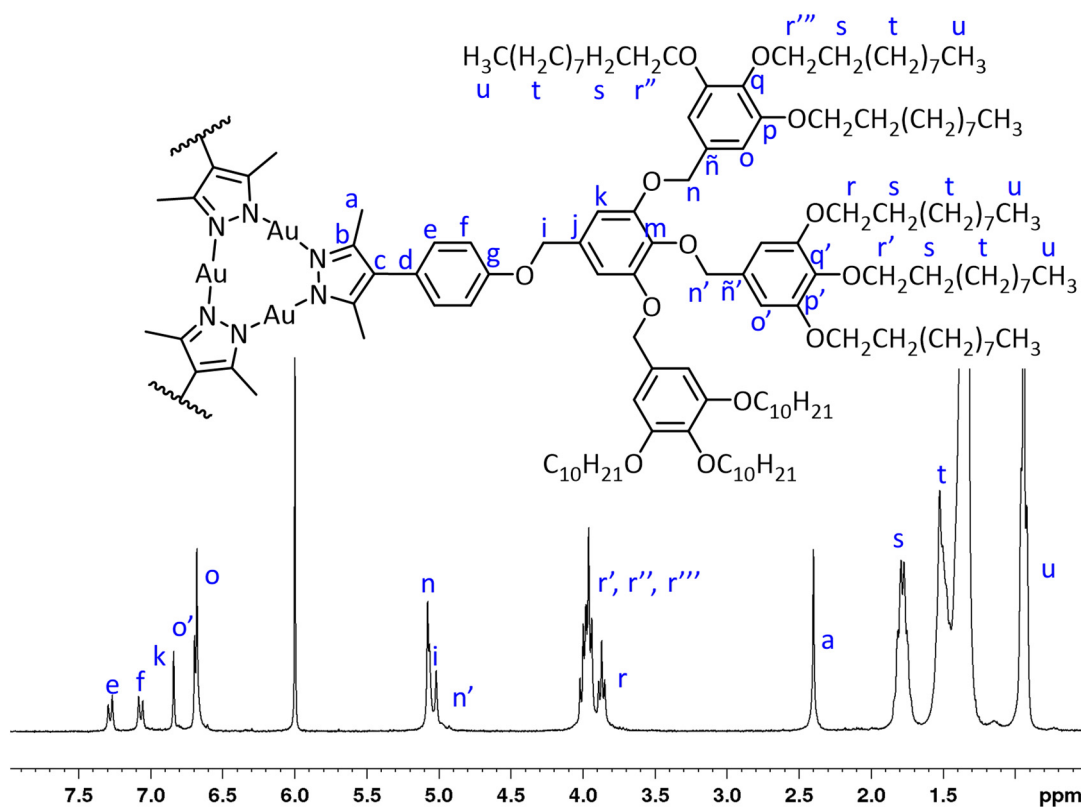


Figura 7.1.35. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ del metalodendrímico $[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5\text{-}10\text{G}2\text{-EPz}))_3]$ a 80°C .

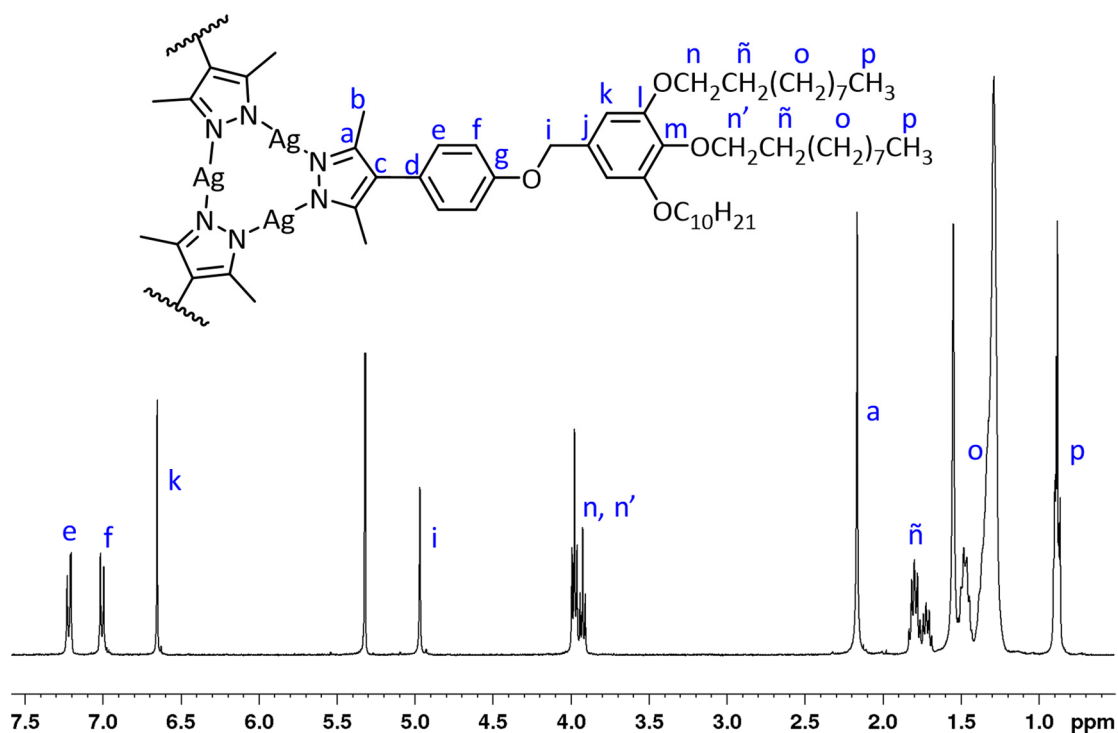


Figura 7.1.36. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímico $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}10\text{G}1\text{-EPz}))_3]$ a temperatura ambiente.

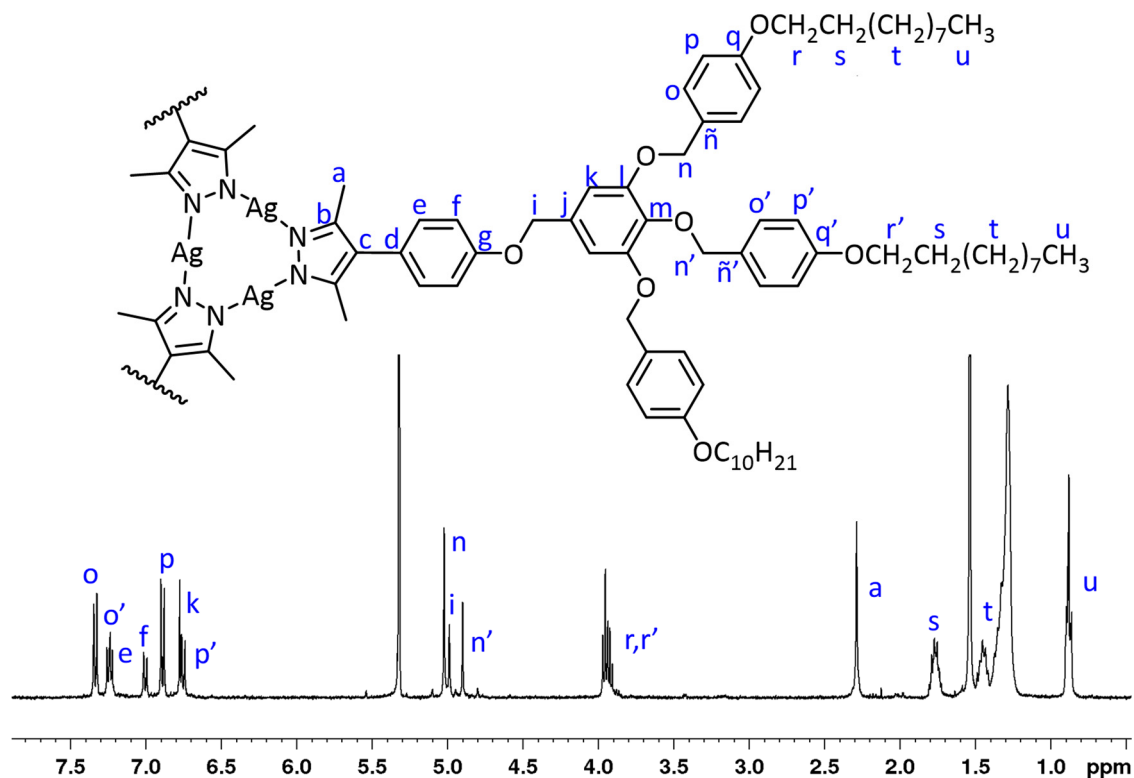


Figura 7.1.37. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})]_3$ a temperatura ambiente.

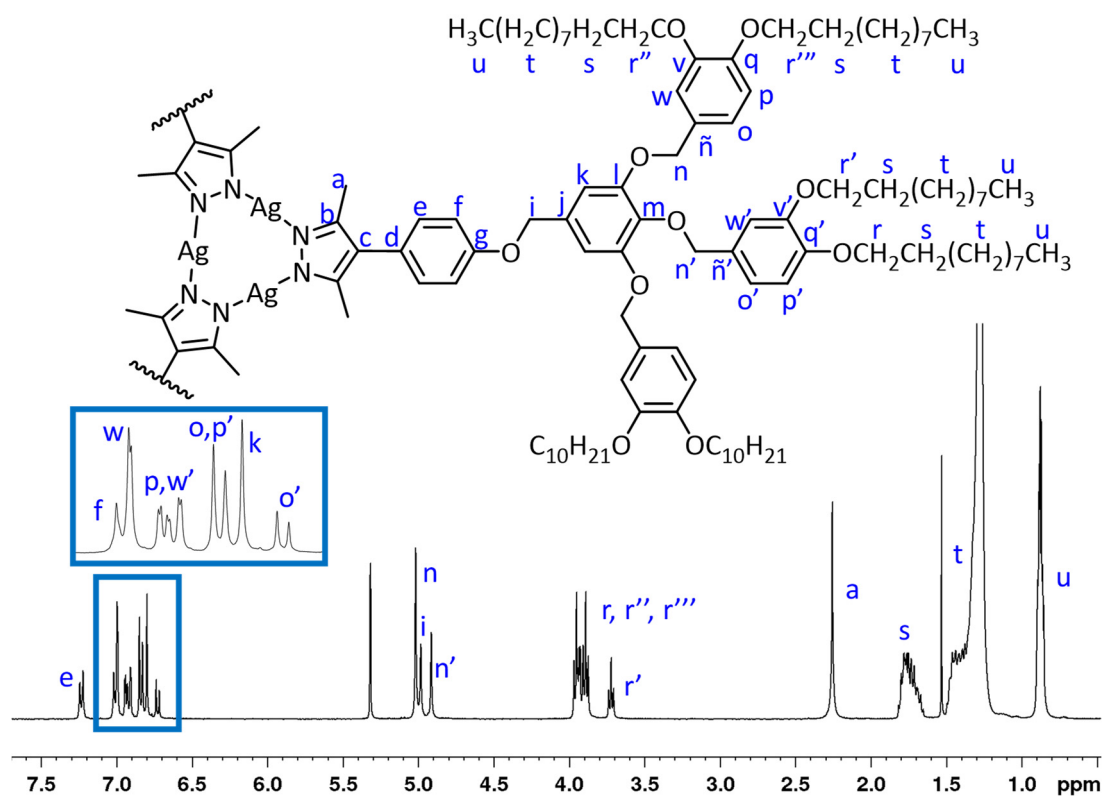


Figura 7.1.38. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-EPz})]_3$ a temperatura ambiente.

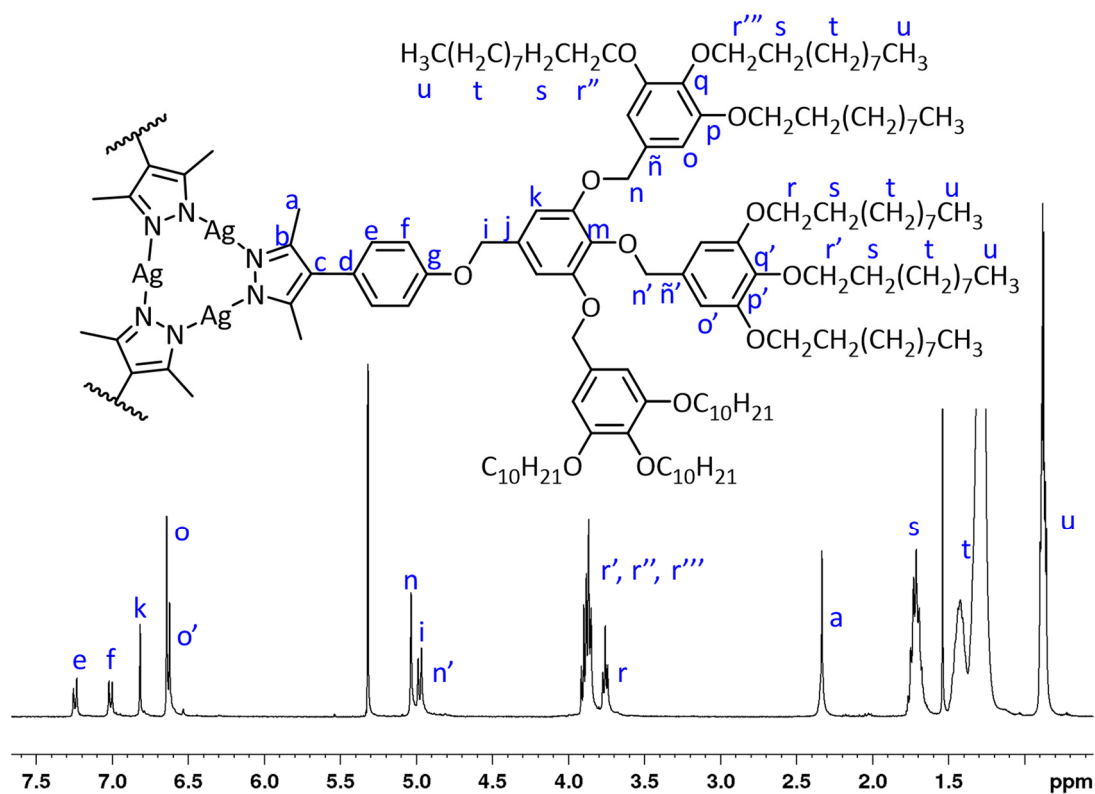


Figura 7.1.39. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímico $[\text{Ag}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G}2\text{-EPz})]_3$ a temperatura ambiente.

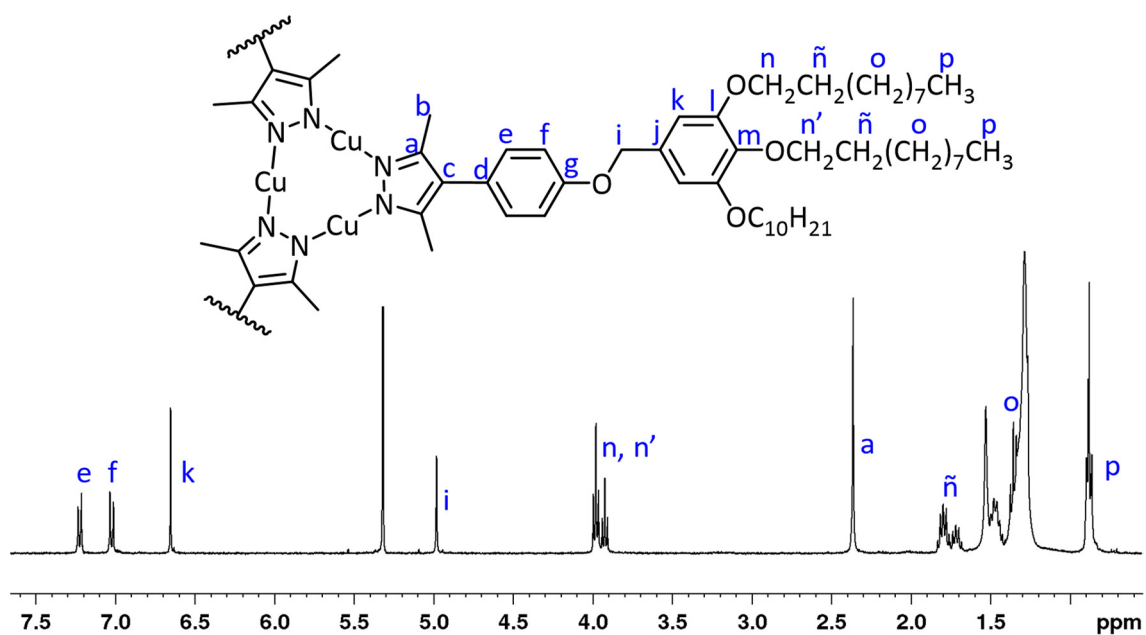


Figura 7.1.40. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímico $[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5)\text{-}10\text{G}1\text{-EPz})]_3$ a temperatura ambiente.

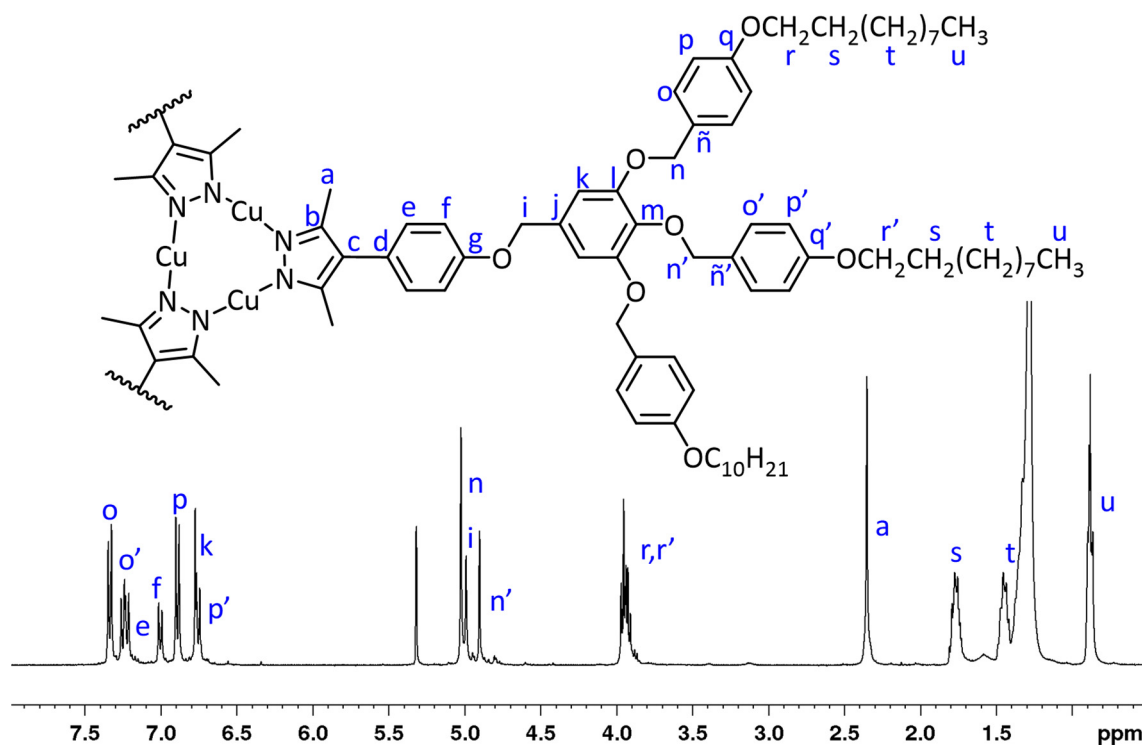


Figura 7.1.41. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})]_3$ a temperatura ambiente.

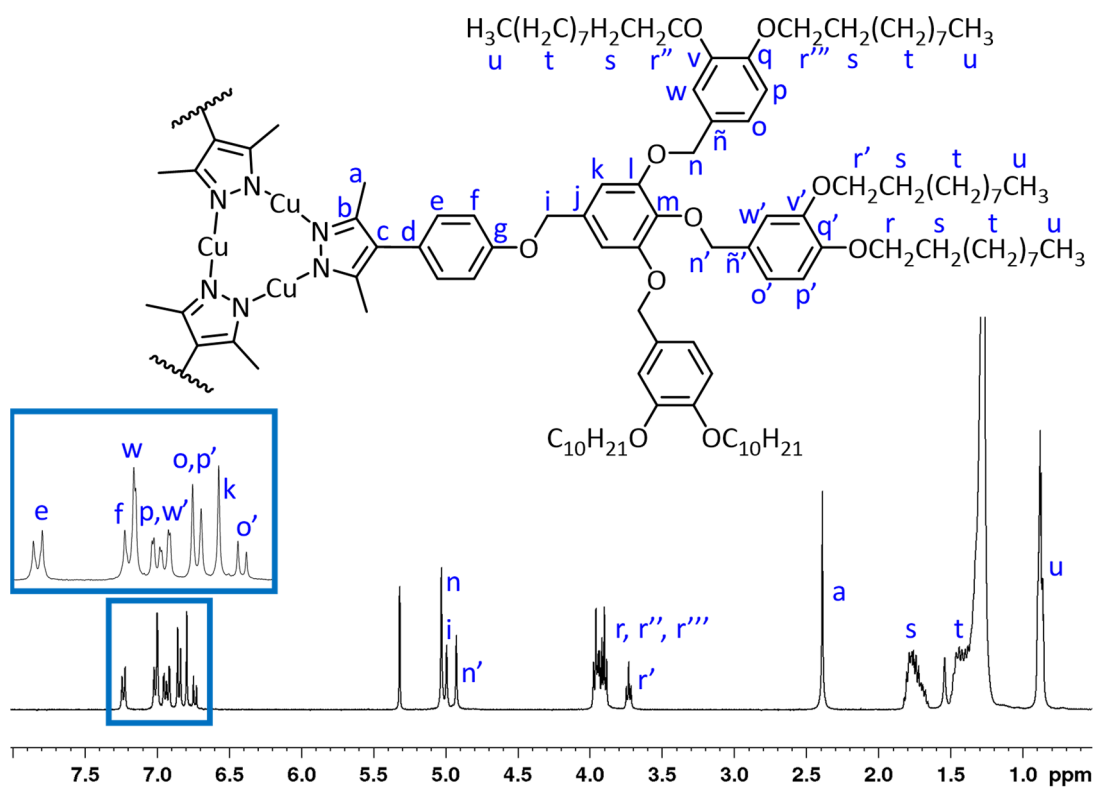


Figura 7.1.42. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-EPz})]_3$ a temperatura ambiente.

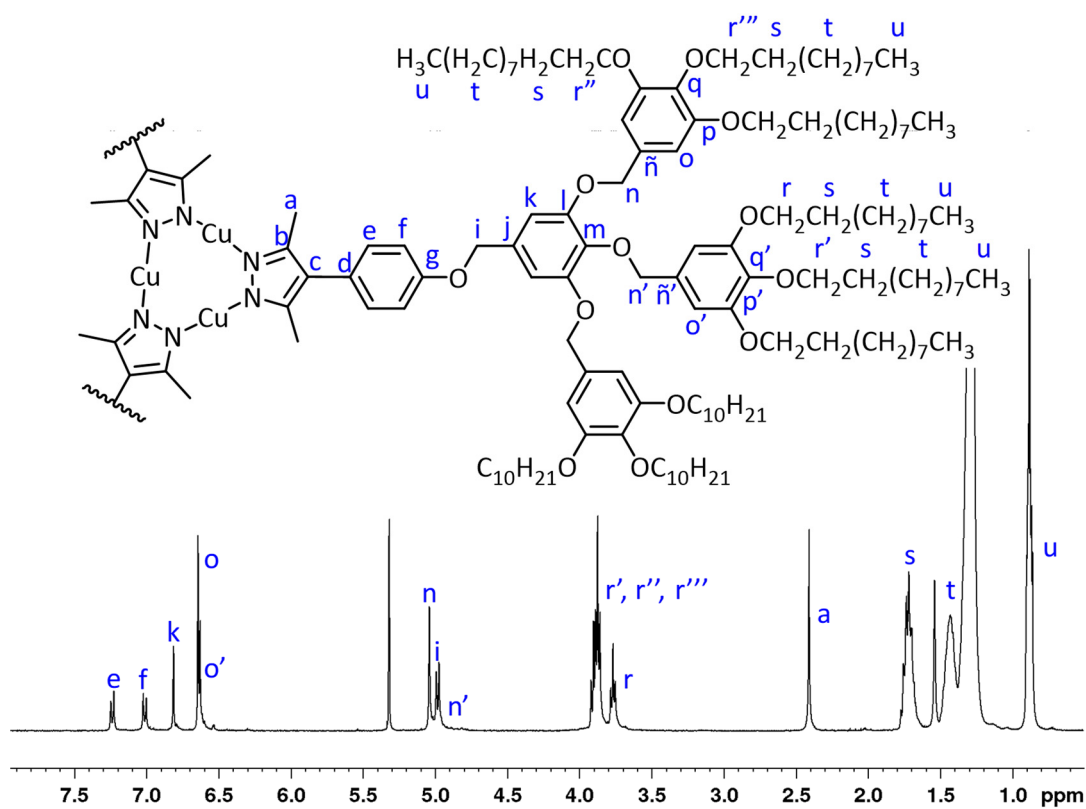


Figura 7.1.43. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ en CD_2Cl_2 del metalodendrímtero $[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5\text{-}10\text{G2-EPz}))_3]$ a temperatura ambiente.

7.2. DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LOS DENDRONES

Tabla 7.2.1. Datos de difracción de rayos X para las mesofases de la serie amida.

Compuesto	T ^a (°C)	Fase	Parámetros de red (Å) ^b	<i>d</i> _{obs} ^c (Å)	<i>d</i> _{calc} ^c (Å)	<i>h k l</i> ^d	
(3,4,5)-10G1-AHPz¹	t.a.	Col _r	<i>a</i> = 74.8 <i>b</i> = 39.6	37.4	-	20	
				19.8		02	
	80	Col _h	<i>a</i> = 42.2	4.6 ^f	36.5	36.5	1 0 0
				21.5	21.1	1 1 0	
(4-3,4,5)-10G2-AHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 50.6	18.0	18.3	2 0 0	
				4.6 ^f	43.8	43.8	1 0 0
					25.3	25.3	1 1 0
					21.9	21.8	2 0 0
(4-3,4,5)-12G2-AHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 52.6	4.6 ^f	45.3	45.6	1 0 0
				26.4	26.3	1 1 0	
					22.9	22.8	2 0 0
					4.6 ^f	43.0	43.1
(3,4-3,4,5)-10G2-AHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 49.8	24.8	24.9	1 1 0	
				21.7	21.6	2 0 0	
	150	Col _h	<i>a</i> = 48.9	4.6 ^f	42.8	42.4	1 0 0
				24.4	24.5	1 1 0	
(3,4-3,4,5)-12G2-AHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 51.7	21.0	21.2	2 0 0	
				4.6 ^f	44.4	44.8	1 0 0
	146	Col _h	<i>a</i> = 50.9		25.8	25.8	1 1 0
					22.5	22.5	2 0 0
(3,4,5-3,4,5)-10G2-AHPz	125	Col _h	<i>a</i> = 52.3	4.6 ^f	44.4	44.1	1 0 0
				44.4	44.1	1 0 0	
					25.3	25.5	1 1 0
					21.9	22.0	2 0 0
(3,4,5-3,4,5)-12G2-AHPz	125	Col _h	<i>a</i> = 54.2	4.6 ^f	45.2	45.3	1 0 0
				45.2	45.3	1 0 0	
					26.7	26.2	1 1 0
					16.8	17.1	2 1 0

^a Los experimentos se realizaron a t.a. y altas temperaturas en muestras enfriadas desde el estado líquido isotrópico de acuerdo al comportamiento observado por DSC, ^b *a*, *b* = parámetro de red de la fase columnar. ^c *d*_{obs}, *d*_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller. ^f Halo difuso.

¹ Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Gimenez, R., Self-assembly of 4-aryl-1H-pyrazoles as a novel platform for luminescent supramolecular columnar liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (18), 3119-3128.

Tabla 7.2.2. Datos de difracción de rayos X para las mesofases de la serie éter.

Compuesto	T ^a (°C)	Fase	Parámetros de red (Å) ^b	<i>d</i> _{obs} ^c (Å)	<i>d</i> _{calc} ^c (Å)	<i>hkl</i> ^d
(3,4,5)-10G1-EHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 42.7	37.0	37.0	1 0 0
				21.5	21.4	1 1 0
				18.4	18.5	2 0 0
				4.4 ^f		
(4-3,4,5)-10G2-EHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 54.0	47.0	46.7	1 0 0
				27.0	27.0	1 1 0
				23.6	23.4	2 0 0
				17.3	17.7	2 1 0
				4.6 ^f		
(3,4-3,4,5)-10G2-EHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 52.4	45.7	45.4	1 0 0
				25.8	26.2	1 1 0
				23.0	22.7	2 0 0
				17.1	17.1	2 1 0
				4.6 ^f		
(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz	110	Col _h	<i>a</i> = 51.0	44.4	44.1	1 0 0
				25.4	25.5	1 1 0
				21.9	22.1	2 0 0
				4.6 ^f		
(3,4,5-3,4,5)-10G2-EHPz	t.a.	Col _h	<i>a</i> = 48.4	41.7	41.6	1 0 0
				24.0	24.1	1 1 0
				4.6 ^f		
				42.0	41.9	1 0 0
				90	Col _h	<i>a</i> = 48.4
			4.5 ^f			

^a Los experimentos se realizaron a t.a. y altas temperaturas en muestras enfriadas desde el estado líquido isotrópico de acuerdo al comportamiento observado por DSC, ^b *a* = parámetro de red de la fase columnar hexagonal. ^c *d*_{obs}, *d*_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller. ^f Halo difuso.

7.3. CARACTERIZACIÓN POR DRX

7.3.1. Mesofase columnar hexagonal

En las mesofases columnares hexagonales (Col_h), las columnas están organizadas en una red bidimensional hexagonal con un grupo espacial $P6/mmm$. Según esta simetría, la mesofase Col_h puede presentar varias reflexiones a bajo ángulo en relación recíproca $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}:\sqrt{12}:\sqrt{13}$ etc., que corresponden a los espaciados d_{100} , d_{110} , d_{200} , d_{210} , d_{300} , d_{220} , y d_{310} , que se relacionan con el parámetro a .

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

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

Despejando el parámetro a queda:

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

Esta última fórmula sirve para calcular a a partir de los espaciados observados (d_{obs}) y, a su vez, para calcular los espaciados calculados (d_{calc}) a partir de a :

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

Los espaciados calculados (d_{calc}) tienen que aproximarse lo máximo posible a los observados (d_{obs}) en el difractograma.

Además, si los discos se apilan a una distancia periódica a lo largo del eje de la columna se observa una reflexión adicional, que puede ser fina o difusa, que se atribuye a la distancia de apilamiento (h).

Para estimar el número de moléculas necesarias para rellenar la sección transversal de la columna a partir de los datos obtenidos mediante los experimentos de DRX se pueden llevar a cabo cálculos de densidad. La relación entre la densidad y los parámetros de red viene dada por la siguiente ecuación:

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

donde ρ es la densidad del material, M es la masa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Z es el número de moléculas por disco necesarias para rellenar la sección transversal de la columna con un espesor igual a h , N_A es el número de Avogadro ($6.023\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h es la distancia media de apilamiento estimada (Å) y S es el área de la sección transversal de la columna, que para una red hexagonal:

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2$$

donde a es la constante de la malla hexagonal (Å).

A partir de estas dos ecuaciones se puede calcular Z :

$$Z = \frac{N_A \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot h}{M \cdot 10^{24}} \quad \text{Ecuación 4.2.1}$$

7.3.2. Mesofase cúbica

Las mesofases cúbicas con simetría $Pm3n$ son una organización en 3D de objetos esferoidales cerrados, la cual contiene ocho micelas por celda unidad. Los difractogramas de este tipo de mesofases presentan un alto número de reflexiones debido a que son fases con elevado grado de organización.

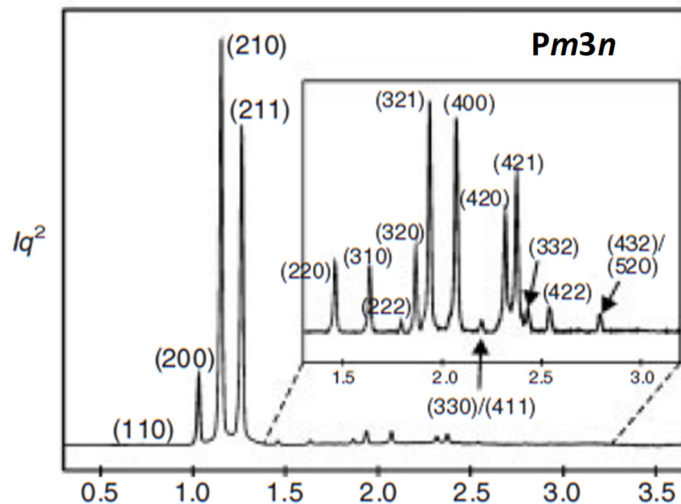


Figura 7.3.1. Ejemplo de difractograma de una mesofase cúbica con simetría $Pm3n$.

A partir de los espaciados observados (d_{obs}) la siguiente fórmula permite calcular el parámetro a y, a su vez, calcular los espaciados calculados (d_{calc}) a partir de a :

$$a = \frac{\sqrt{5}d_{210} + \sqrt{10}d_{310} + \sqrt{16}d_{400}}{3}$$

Los espaciados calculados (d_{calc}) tienen que aproximarse lo máximo posible a los observados (d_{obs}) en el difractograma.

Al igual que para las mesofases columnares hexagonales, se puede estimar el número de moléculas necesarias para rellenar una micela ($Z' = Z/8$) a partir de los datos obtenidos mediante los experimentos de DRX con los que se pueden llevar a cabo cálculos de densidad. La relación entre la densidad y los parámetros de red de una mesofase cúbica viene dada por la siguiente ecuación:

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

donde ρ es la densidad del material, M es la masa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), Z es el número de moléculas por celda unidad, N_A es el número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), y a es la constante de la celda cúbica (Å).

7.4. TERMOGRAMAS DE DSC

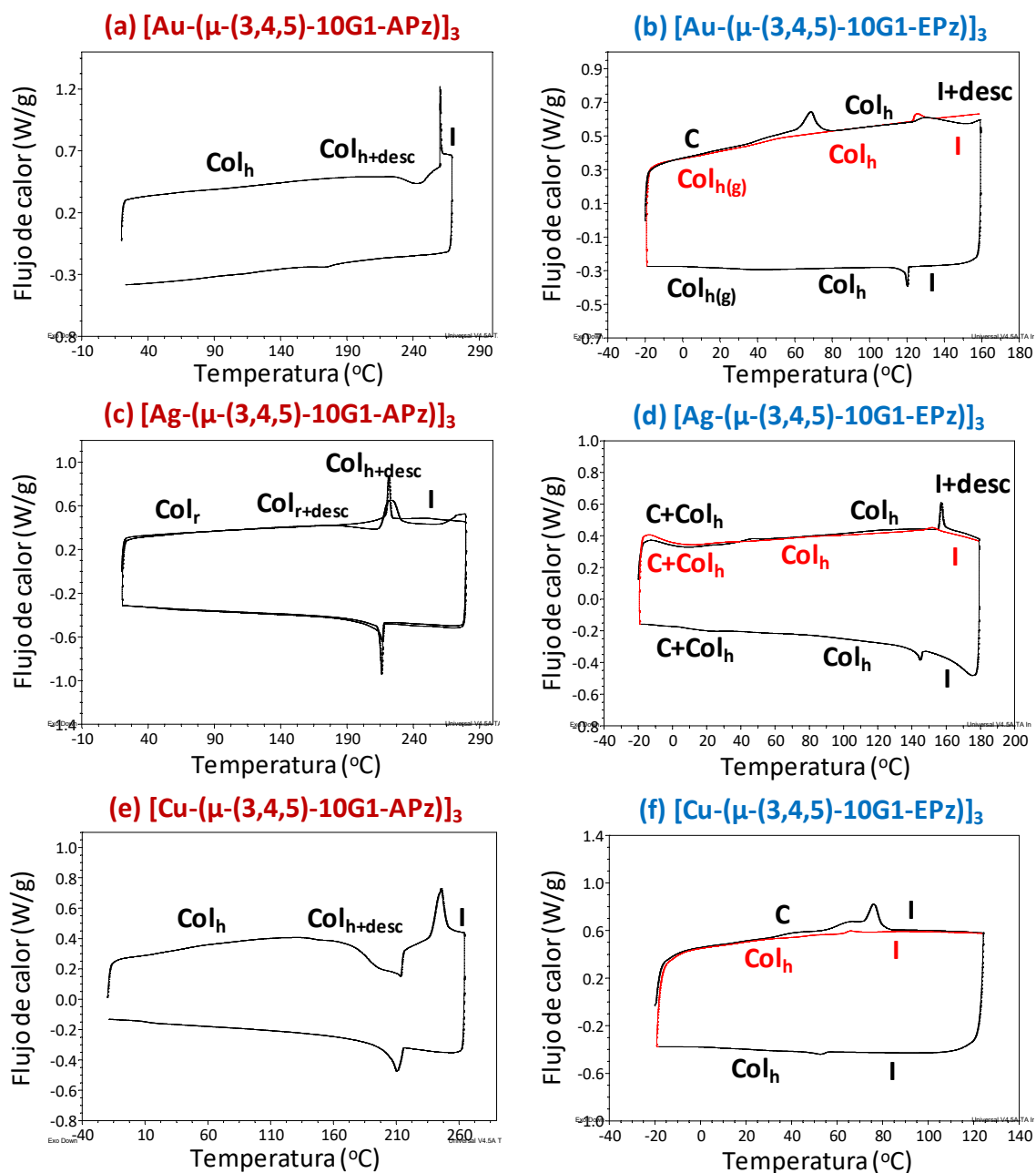


Figura 7.4.1. Termogramas de DSC: primer calentamiento y enfriamiento (*negro*) y segundo calentamiento (*rojo*) a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

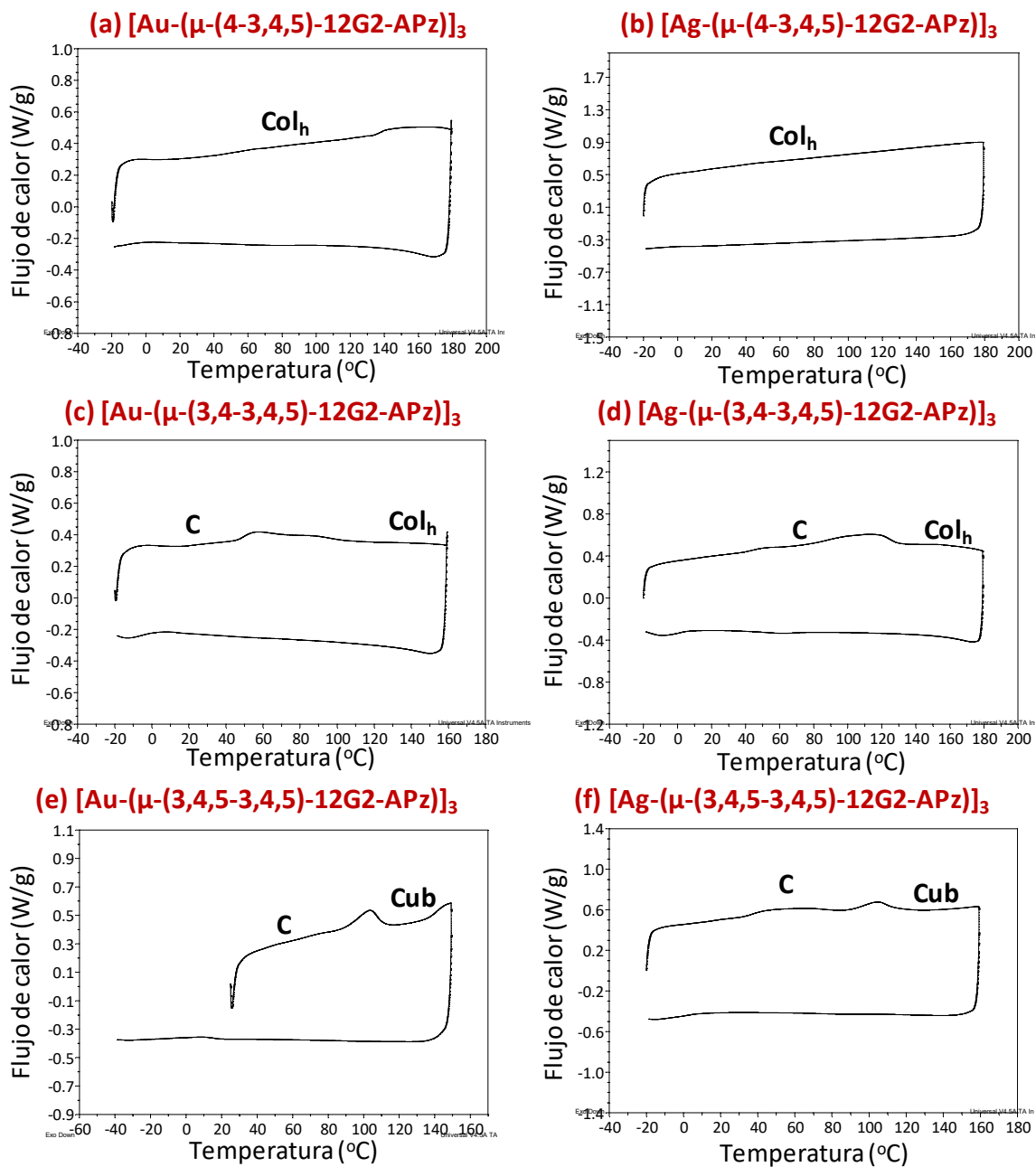


Figura 7.4.2. Termogramas de DSC: primer calentamiento y enfriamiento a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

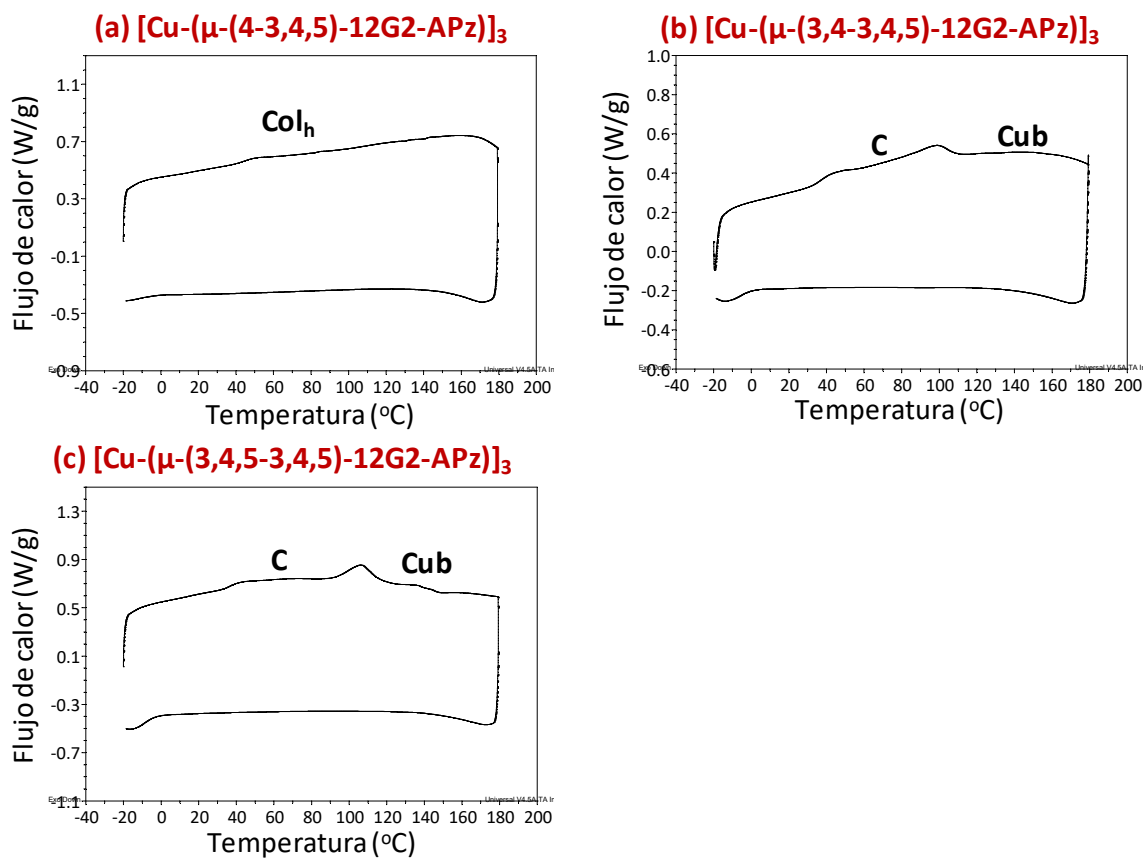


Figura 7.4.3. Termogramas de DSC: primer calentamiento y enfriamiento a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

7.5. DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LOS METALODENDRÍMEROS

Tabla 7.5.1. Datos de difracción de rayos X para las mesofases de $[\text{Au}(\mu\text{-(APz)}_3)_3]$.

Compuesto	T ^a (°C)	Fase	Parámetros de red (Å) ^b	d_{obs}^c (Å)	d_{calc}^c (Å)	$h k l^d$
$[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})_3]^1$	t.a.	Col _h	$a = 43.0$	37.3	37.2	1 0 0
				21.3	21.5	1 1 0
				18.2	18.6	2 0 0
				13.9	14.1	2 1 0
				12.9	12.4	3 0 0
				10.2	10.3	3 1 0
				4.5 ^e		
$[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 49.5$	42.9	42.9	1 0 0
				24.7	24.8	1 1 0
				21.5	21.5	2 0 0
				16.0	16.2	2 1 0
				12.1	11.9	3 1 0
				4.6 ^e		
				3.5		0 0 1
$[\text{Au}(\mu\text{-(4-3,4,5)-12G2-APz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 52.2$	45.2	45.2	1 0 0
				26.1	26.1	1 1 0
				22.5	22.6	2 0 0
				17.0	17.1	2 1 0
				12.6	12.5	3 1 0
				4.5 ^e		
				3.4		0 0 1
$[\text{Au}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 52.3$	45.8	45.3	1 0 0
				17.0	17.1	2 1 0
				12.5	12.6	3 1 0
				4.5 ^e		
$[\text{Au}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-12G2-APz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 55.7$	48.1	48.2	1 0 0
				18.0	18.2	2 1 0
				13.6	13.4	3 1 0
				4.5 ^e		
$[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 91.4$	40.8	40.9	2 1 0
				28.4	28.9	3 1 0
				23.0	22.9	4 0 0
				16.0	15.7	5 3 0
				4.5 ^e		
$[\text{Au}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 93.6$	41.4	41.9	2 1 0
				29.7	29.6	3 1 0
				23.6	23.4	4 0 0
				4.5 ^e		

^a Los experimentos se realizaron a t.a. ^b a = parámetro de red de la mesofase. ^c d_{obs} , d_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller. ^e Halo difuso. ¹ Moyano, S., Materiales blandos basados en 4-arilpirazol: cristales líquidos y geles. *Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza* 2014.

Tabla 7.5.2. Datos de difracción de rayos X para las mesofases de $[\text{Au}(\mu\text{-}(\text{EPz}))_3]$.

Compuesto	T ^a (°C)	Fase	Parámetros de red (Å) ^b	d_{obs}^c (Å)	d_{calc}^c (Å)	hkl^d
$[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5)\text{-}10\text{G1-EPz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 44.1$	38.2	38.2	1 0 0
				22.0	22.1	1 1 0
				18.9	19.1	2 0 0
				14.6	14.4	2 1 0
				4.6 ^e		
				3.5		0 0 1
$[\text{Au}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-EPz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 51.9$	45.2	45.0	1 0 0
				26.1	26.0	1 1 0
				22.4	22.5	2 0 0
				17.0	17.0	2 1 0
				12.4	12.5	3 1 0
				4.5 ^e		
3.5		0 0 1				
$[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-EPz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 99.2$	44.8	44.4	2 1 0
				31.1	31.4	3 1 0
				17.3	17.0	5 3 0
				13.8	14.0	5 5 0
				4.5 ^e		
$[\text{Au}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}10\text{G2-EPz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 93.6$	41.6	41.9	2 1 0
				23.9	23.4	4 0 0
				16.3	16.6	4 4 0
				4.5 ^e		

^a Los experimentos se realizaron a t.a. ^b a = parámetro de red de la mesofase. ^c d_{obs} , d_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller. ^e Halo difuso.

Tabla 7.5.3. Datos de difracción de rayos X para las mesofases de $[\text{Ag}(\mu\text{-(APz)}_3)_3]$.

Compuestos	T ^a (°C)	Fase	Parámetros de red (Å) ^b	d_{obs}^c (Å)	d_{calc}^c (Å)	$h k l^f$
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-APz})_3]^1$	t.a.	Col _h	$a = 42.1$	36.5	36.5	1 0 0
				21.0	21.0	1 1 0
				18.3	18.2	2 0 0
				13.7	13.8	2 1 0
				4.4 ^e		
$[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 50.5$	43.9	43.7	1 0 0
				25.3	25.3	1 1 0
				16.2	16.5	2 1 0
				12.8	12.6	2 2 0
				4.5 ^e		
			3.4		0 0 1	
$[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-12G2-APz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 54.1$	47.0	46.9	1 0 0
				27.4	27.1	1 1 0
				17.1	17.7	2 1 0
				13.8	13.5	2 2 0
				10.8	10.8	3 2 0
			4.5 ^e			
			3.4		0 0 1	
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-APz})_3]$	122	Col _h	$a = 53.2$	46.3	46.1	1 0 0
				22.4	23.0	2 0 0
				17.4	17.4	2 1 0
				15.4	15.4	3 0 0
				13.1	12.8	3 1 0
			10.5	10.6	3 2 0	
			4.6 ^e			
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-12G2-APz})_3]$	128	Col _h	$a = 56.6$	48.7	49.0	1 0 0
				24.7	24.5	2 0 0
				18.5	18.5	2 1 0
				16.5	16.3	3 0 0
				13.5	13.6	3 1 0
			4.6 ^e			
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-APz})_3]$	129	Cub	$a = 92.9$	46.6	46.5	2 0 0
				21.9	21.9	3 3 0
				17.9	18.2	4 3 1
				15.7	15.7	4 4 2
				13.4	13.3	6 3 2
			11.9	11.9	6 5 0	
			10.6	10.5	7 5 2	
			4.6 ^e			
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-12G2-APz})_3]$	121	Cub	$a = 99.5$	44.8	44.5	2 1 0
				24.7	24.9	4 0 0
			4.6 ^e			

^a Los experimentos se realizaron a t.a. ^b a = parámetro de red de la mesofase. ^c d_{obs} , d_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller. ^e Halo difuso.

¹ Moyano, S., Materiales blandos basados en 4-arilpirazol: cristales líquidos y geles. *Tesis doctoral*, Universidad de Zaragoza 2014.

Tabla 7.5.4. Datos de difracción de rayos X para las mesofases de $[\text{Ag}(\mu\text{-(EPz)}_3)_3]$ y $[\text{Cu}(\mu\text{-(EPz)}_3)_3]$.

Compuesto	T ^a (°C)	Fase	Parámetros de red (Å) ^b	d_{obs}^c (Å)	d_{calc}^c (Å)	$h k l^d$
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-EPz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 44.2$	38.5	38.3	1 0 0
				22.2	22.1	1 1 0
				19.0	19.2	2 0 0
				14.4	14.5	2 1 0
				4.5 ^e		
$[\text{Ag}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 53.4$	46.5	46.2	1 0 0
				26.5	26.7	1 1 0
				23.0	23.1	2 0 0
				17.5	17.5	2 1 0
				15.5	15.4	3 0 0
				4.5 ^e		
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 99.0$	3.4		0 0 1
				44.4	44.3	2 1 0
				30.8	31.3	3 1 0
				24.9	24.8	4 0 0
				17.1	17.0	5 3 0
$[\text{Ag}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 91.3$	4.5 ^e		
				40.3	40.8	2 1 0
				29.0	28.9	3 1 0
				23.2	22.8	4 0 0
				15.5	15.7	5 3 0
$[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5)-10G1-EPz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 44.1$	4.6 ^e		
				38.2	38.2	1 0 0
$[\text{Cu}(\mu\text{-(4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$	t.a.	Col _h	$a = 53.2$	4.5 ^e		
				46.2	46.1	1 0 0
				22.6	23.0	2 0 0
				17.7	17.4	2 1 0
				4.5 ^e		
$[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 99.9$	3.5		0 0 1
				44.2	44.7	2 1 0
				31.8	31.6	3 1 0
				25.2	25.0	4 0 0
				17.1	17.1	5 3 0
$[\text{Cu}(\mu\text{-(3,4,5-3,4,5)-10G2-EPz})_3]$	t.a.	Cub	$a = 92.0$	4.5 ^e		
				40.8	41.2	2 1 0
				29.0	29.1	3 1 0
				23.4	23.0	4 0 0
				15.7	15.8	4 3 3
				4.5 ^e		

^a Los experimentos se realizaron a t.a. ^b a = parámetro de red de la mesofase. ^c d_{obs} , d_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller. ^e Halo difuso.

Tabla 7.5.5. Datos de difracción de rayos X para las mesofases de $[\text{Cu}(\mu\text{-APz})]_3$.

Compuesto	T ^a (°C)	Fase	Parámetros de red (Å) ^b	d_{obs}^c (Å)	d_{calc}^c (Å)	hkl^d
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5)\text{-10G1-APz})]_3$	t.a.	Col _h	$a = 41.9$	36.3	36.1	1 0 0
				21.0	20.9	1 1 0
				18.0	18.1	2 0 0
				13.7	13.7	2 1 0
				12.0	12.0	3 0 0
				10.4	10.4	3 1 0
				4.5 ^e		
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(4-3,4,5)\text{-10G2-APz})]_3$	t.a.	Col _h	$a = 50.2$	43.1	43.5	1 0 0
				22.3	21.8	2 0 0
				16.5	16.4	2 1 0
				14.7	14.5	3 0 0
				12.1	12.6	2 2 0
				4.5 ^e		
				3.5		0 0 1
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(4-3,4,5)\text{-12G2-APz})]_3$	t.a.	Col _h	$a = 53.2$	45.4	45.3	1 0 0
				22.9	22.7	2 0 0
				16.9	17.1	2 1 0
				12.4	12.6	3 1 0
				4.5 ^e		
				3.5		0 0 1
				$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4-3,4,5)\text{-10G2-APz})]_3$	t.a.	Cub
22.7	23.2	4 0 0				
16.2	15.9	5 3 0				
4.5 ^e						
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4-3,4,5)\text{-12G2-APz})]_3$	t.a.	Cub	$a = 102.9$	45.9	46.0	2 1 0
				25.8	25.7	4 0 0
				4.5 ^e		
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5-3,4,5)\text{-10G2-APz})]_3$	t.a.	Cub	$a = 92.2$	41.4	41.2	2 1 0
				22.7	23.1	4 0 0
				16.0	15.8	5 3 0
				4.5 ^e		
$[\text{Cu}(\mu\text{-}(3,4,5-3,4,5)\text{-12G2-APz})]_3$	t.a.	Cub	$a = 99.5$	44.8	44.5	2 1 0
				24.7	24.9	4 0 0
				4.5 ^e		

^a Los experimentos se realizaron a t.a. ^b a = parámetro de red de la mesofase. ^c d_{obs} , d_{calc} = espaciados observados y calculados. ^d Índices de Miller. ^e Halo difuso.

7.6. DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X

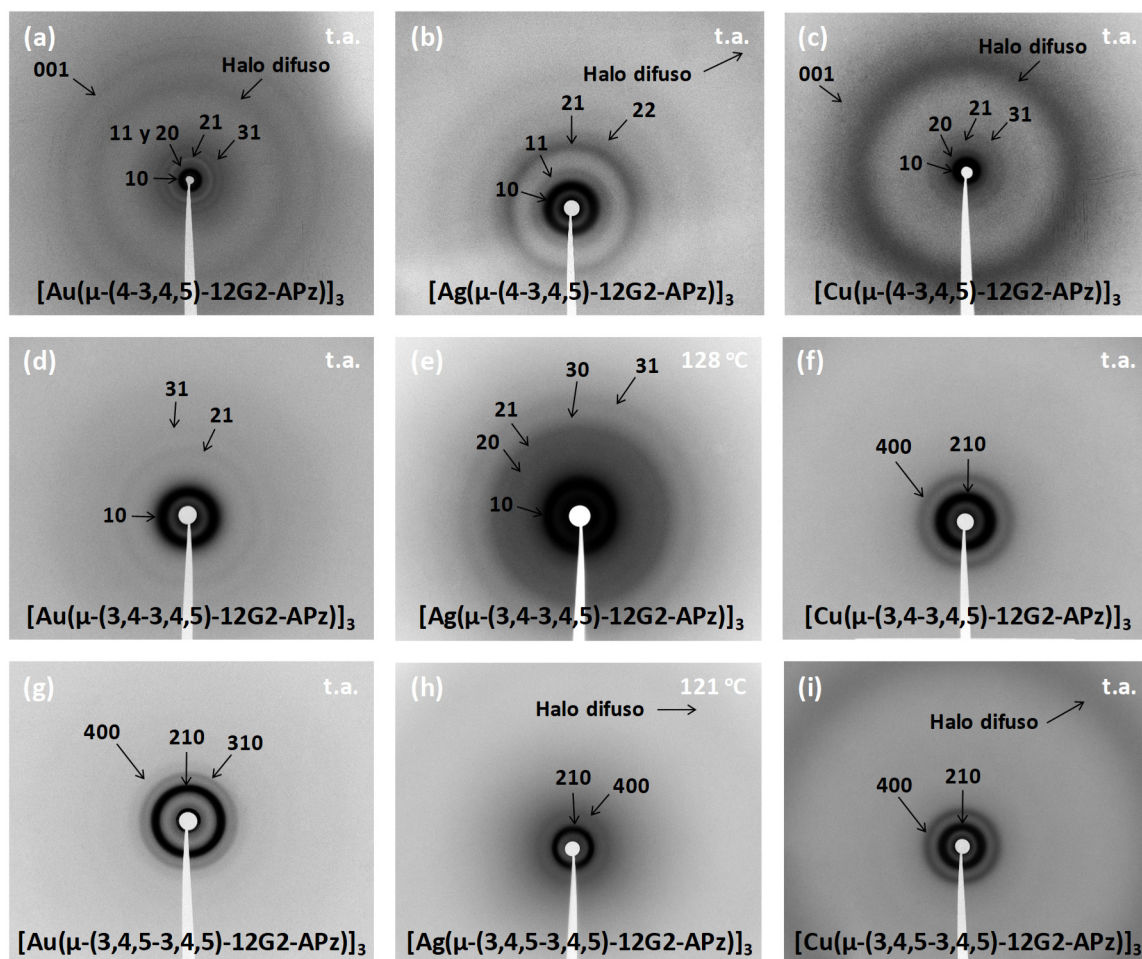


Figura 7.6.1. Difractogramas de rayos X de los metalodendrimeros $[\text{M}(\mu\text{-}(4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$, $[\text{M}(\mu\text{-}(3,4\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$ y $[\text{M}(\mu\text{-}(3,4,5\text{-}3,4,5)\text{-}12\text{G}2\text{-APz})]_3$.