

Miguel Cano Escario

Organizaciones supramoleculares de compuestos con estructura "tipo banana": preparación y caracterización

Departamento
Química Orgánica

Director/es

Ros Latienda, María Blanca
Gimeno Gormaz, Nélica

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



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

ORGANIZACIONES SUPRAMOLECULARES DE
COMPUESTOS CON ESTRUCTURA "TIPO
BANANA": PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Autor

Miguel Cano Escario

Director/es

Ros Latienda, María Blanca
Gimeno Gormaz, Nélica

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Orgánica

2013



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



icma
Instituto de Ciencia
de Materiales de Aragón



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

TESIS DOCTORAL

Organizaciones supramoleculares de compuestos con estructura “tipo banana”: preparación y caracterización

MIGUEL CANO ESCARIO

Dpto. de Química Orgánica
Facultad de Ciencias – ICMA
Universidad de Zaragoza – CSIC

Zaragoza, Junio de 2013



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



TESIS DOCTORAL

Organizaciones supramoleculares de compuestos con estructura “tipo banana”: preparación y caracterización

Memoria presentada en la Universidad de Zaragoza para
optar al grado de doctor

MIGUEL CANO ESCARIO

Dpto. de Química Orgánica
Facultad de Ciencias – ICMA
Universidad de Zaragoza – CSIC

Zaragoza, Junio de 2013

Prof. MARÍA BLANCA ROS LATIENDA, Catedrática del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza

y

Dra. NÉLIDA GIMENO GORMAZ, Investigadora del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza,

HACEN CONSTAR

Que la Memoria titulada: **“Organizaciones supramoleculares de compuestos con estructura “tipo banana”: preparación y caracterización”** ha sido realizada bajo nuestra dirección por **D. MIGUEL CANO ESCARIO** en el Departamento de Química Orgánica de esta Universidad y reúne las condiciones requeridas para su presentación como tesis doctoral.

Zaragoza, Junio de 2013

Fdo: Prof. M. Blanca Ros Latienda

Fdo: Dra. Nélida Gimeno Gormaz



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



TRIBUNAL DESIGNADO PARA LA DEFENSA

DOCTORANDO: **D. Miguel Cano Escario**

TÍTULO DE LA TESIS: **ORGANIZACIONES SUPRAMOLECULARES DE
COMPUESTOS CON ESTRUCTURA “TIPO BANANA”: PREPARACIÓN Y
CARACTERIZACIÓN**

PRESIDENTE:

SECRETARIO:

VOCAL 1:

VOCAL 2:

VOCAL 3:

SUPLENTE 1:

SUPLENTE 2:

El tribunal designado para calificar la Tesis Doctoral arriba indicada y reunido en la fecha indicada, una vez efectuado el acto de defensa por el doctorado, ha otorgado la calificación de:

En Zaragoza, a de de 2013

A mis padres, a David, a Alba y a Leticia

Lo sabe todo, absolutamente todo. Figúrense lo tonto que será.

Miguel de Unamuno (1864-1936). *Filósofo y escritor español*

ABREVIATURAS

^{13}C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
^1H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
AE	Análisis elemental
B4	Mesofase nanofibrilar helicoidal
bis-MPA	Ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico
BP	<i>Blue Phase</i> (Fase azul)
BUPA	Ácido 2,2-bis(undecanoiloximetilen)propiónico
C	Cristal
CCF	Cromatografía en capa fina
CEQMA	Centro de Química y Materiales de Aragón
Ch	Mesofase colestérica o nemática quiral (ver N*)
CLIP	Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros de la Universidad de Zaragoza
cmc	Concentración micelar crítica
Col	Mesofase columnar
Col_h	Mesofase columnar hexagonal
Col_r	Mesofase columnar rectangular
Col_{ob}	Mesofase columnar oblicua
Cryo-TEM	<i>(Cryogenic Transmission Electronic Microscopy)</i> Microscopia electrónica de transmisión a baja temperatura
Cub	Fase cúbica
d	Doblete
DC	Fase tipo <i>Dark Conglomerate</i>
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
DCU	N,N'-diciclohexilurea
DIAD	Azodicarboxilato de diisopropilo
DIT	Ditranol
DMAP	N,N-dimetilaminopiridina
DMF	Dimetilformamida
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DOSY	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
DPTS	<i>p</i> -toluensulfonato de N,N-dimetilaminopiridinio
DRX	Difracción de rayos X
DSC	<i>(Differential Scanning Calorimetry)</i> Calorimetría diferencial de barrido
EM	Espectrometría de masas
ETH	<i>Eidgenössische Technische Hochschule</i>
FFTEM	<i>Freeze-Fracture Transmission Electronic Microscopy</i>

FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
H_I	Fase hexagonal normal
H_{II}	Fase hexagonal reversa
HFI	Parte hidrofílica
HFO	Parte hidrofóbica
HTP	<i>Helical Twisting Power</i>
I	Líquido isotrópico
I_I	Fase cúbica discontinua normal
I_{II}	Fase cúbica discontinua reversa
ICMA	Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
INA	Instituto de Nanociencia de Aragón
L₃	Fase esponja
L_α	Fase lamelar
LB	Langmuir-Blodgett
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
LMA	Laboratorio de Microscopias Avanzadas
m	Multiplete
MALDI-MS	<i>Matrix Assited Laser Desrption/Ionization- Mass Spectroscopy</i>
MOP	Microscopia óptica de luz polarizada
N	Mesofase nemática
N*	Mesofase nemática quirral o colestérica (ver Ch)
N_{Cyb}	Mesofase nemática cibotáctica
N_D	Mesofase nemática discótica
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
PAMAM	Poliamidoamina
PD	Índice de polidispersidad
PEG	Polietilenglicol
PEI	Polietilenimina
PPI	Polipropilenimina
PS	Poliestireno
Rdto	Rendimiento
R_f	Desplazamiento relativo en CCF
s	Singlete
SAED	<i>(Selected Area Electron Diffraction)</i> Difracción de electrones
SAM	<i>(Self Assembled Monolayer)</i> Monocapas autoensambladas
SEM	<i>(Scanning Electronic Microscopy)</i> Microscopia electrónica de barrido
SmA	Mesofase esméctica A
Sm^Ã	Mesofase esméctica A modulada
SmA⁺	Mesofase esméctica A frustrada
SmB	Mesofase esméctica B

SmC	Mesofase esméctica C
SmC*	Mesofase esméctica C quirál
SmCP	Mesofase esméctica C polar
SmC_AP_A	Mesofase esméctica C polar anticlinal antiferroeléctrica
SmC_AP_F	Mesofase esméctica C polar anticlinal ferroeléctrica
SmC_SP_A	Mesofase esméctica C polar sinclinal antiferroeléctrica
SmC_SP_F	Mesofase esméctica C polar sinclinal ferroeléctrica
SmF	Mesofase esméctica F
SmI	Mesofase esméctica I
t	Triplete
T	Temperatura
T_{ac}	Temperatura de aclaramiento
T_f	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TDF	Tetrahidrofurano deuterado
TEG	Tetraetilenglicol
TEM	<i>(Transmission Electronic Microscopy)</i> Microscopia electrónica de transmission
TGA	Análisis termogravimétrico
TGB	Mesofase <i>Twisted Grain Boundary</i>
THF	Tetrahidrofurano
TPP	Trifenilfosfina
TTF	Tetraiafulvaleno
UAM	Universidad Autónoma de Madrid
UPV	Universidad del País Vasco
USmCP	Mesofase esméctica C polar ondulada
UV-Vis	Ultravioleta-visible
V_I	Fase cúbica bicontinua normal
V_{II}	Fase cúbica bicontinua reversa
δ	Desplazamiento químico

ÍNDICE

Prólogo	1
Capítulo 1: Introducción	7
1.1. Introducción a la Química Supramolecular	10
1.2. Cristales Líquidos.....	12
1.2.1. Cristales Líquidos Termótropos.....	12
1.2.1.1. <i>Cristales Líquidos Clásicos</i>	<i>13</i>
1.2.1.2. <i>Cristales Líquidos “tipo banana”</i>	<i>18</i>
1.2.1.2.1. <i>Mesofases de los cristales líquidos “tipo banana”.....</i>	<i>21</i>
1.2.1.2.2. <i>Aplicaciones de los cristales líquidos “tipo banana”</i>	<i>25</i>
1.2.2. Cristales Líquidos Liótropos.....	28
1.3. Agregados Supramoleculares.....	32
1.4. Geles.....	38
Capítulo 2: Dendrímeros iónicos	43
2.1. Antecedentes	46
2.1.1. Dendrímeros.....	46
2.1.2. Organizaciones Supramoleculares de Dendrímeros	48
2.1.2.1. <i>Fases cristal líquido</i>	<i>48</i>
2.1.2.2. <i>Agregación en disolventes</i>	<i>59</i>
2.2. Objetivos y planteamiento del trabajo	66
2.3. Preparación de los materiales.....	71
2.3.1. Síntesis de los ácidos carboxílicos	71
2.3.2. Preparación de los dendrímeros iónicos.....	79
2.3.3. Preparación de agregados supramoleculares en agua	80
2.4. Resultados y discusión.....	82
2.4.1. Caracterización espectroscópica de los dendrímeros iónicos	82

2.4.2. Propiedades cristal líquido	85
2.4.2.1. Estudio estructura química – propiedades cristal líquido.....	92
2.4.3. Agregados supramoleculares en agua	95
2.4.3.1. Agregados supramoleculares helicoidales.....	97
2.4.3.2. Agregados supramoleculares no helicoidales.....	104
2.4.3.3. Resumen de resultados y conclusiones parciales.....	105
2.4.3.4. Estudio estructura química – propiedades de agregación en agua	110
2.5. Conclusiones del capítulo	113
Capítulo 3: Anfífilos oxietilénicos	115
3.1. Antecedentes.....	118
3.1.1. Agregación en disolventes de sistemas “rod-coil” oxietilénicos.....	120
3.1.2. Organizaciones cristal líquido de sistemas “rod-coil” oxietilénicos.....	128
3.2. Objetivos y planteamiento del trabajo.....	134
3.3. Preparación de los materiales.....	137
3.3.1. Síntesis de los anfífilos “tipo banana”	137
3.3.2. Preparación de los agregados supramoleculares en disolución	145
3.3.3. Preparación de los materiales liótropos	145
3.4. Resultados y discusión.....	146
3.4.1. Agregados supramoleculares en disolución.....	146
3.4.1.1. Anfífilos “tipo banana” con grupo PEG y con espaciador alifático.....	149
3.4.1.2. Anfífilos “tipo banana” con grupo TEG y con espaciador alifático	150
3.4.1.3. Anfífilos “tipo banana” con grupo TEG y sin espaciador alifático	157
3.4.1.4. Resumen de resultados y conclusiones parciales.....	159
3.4.2. Organizaciones cristal líquido	160
3.4.2.1. Cristales líquidos termótropos	160
3.4.2.2. Cristales líquidos liótropos	166

3.5. Conclusiones del capítulo	174
Capítulo 4: Geles cristal líquido	177
4.1. Antecedentes	180
4.1.1. Geles cristal líquido	180
4.2. Objetivos y planteamiento del trabajo.....	192
4.3. Preparación de los materiales.....	196
4.3.1. Síntesis del gelificante “tipo banana”	196
4.3.2. Preparación de los geles físicos.....	198
4.3.2.1. Preparación de organogeles	198
4.3.2.2. Preparación de geles cristal líquido	198
4.3.3. Preparación de mezclas mesógenas	199
4.4. Resultados y discusión.....	200
4.4.1. Caracterización del gelificante “tipo banana” (RB).....	200
4.4.2. Organogeles.....	200
4.4.3. Geles cristal líquido	202
4.4.3.1. Geles físicos nemáticos	202
4.4.3.2. Geles físicos nemáticos con dopante quiral.....	211
4.4.3.3. Geles físicos nemáticos con dopante quiral y dopante “tipo banana” ..	216
4.5. Conclusiones del capítulo	221
Capítulo 5: Parte experimental	223
5.1. Métodos operativos generales.....	226
5.2. Síntesis de los ácidos carboxílicos	228
5.3. Síntesis de los dendrímeros iónicos.....	277
5.4. Síntesis de los anfífilos oxietilénicos	291
5.5. Síntesis del gelificante “tipo banana”	323

Capítulo 6: Conclusiones	327
Capítulo 7: Anexos	331
7.1. Técnicas de caracterización.....	334
7.2. Espectros de los compuestos finales	336
7.2.1. Espectros de ¹ H-RMN de los compuestos finales más representativos	337
7.2.2. Estudios de ¹ H-RMN (DOSY y NOESY) del dendrímero iónico PPI1-B5-4-8	344
7.2.3. Espectros de masas de los materiales utilizados para la formación de cristales líquidos liótropos.....	347

Tesis doctoral:

**Organizaciones supramoleculares de
compuestos con estructura “tipo banana”:
preparación y caracterización**

Dentro de cuatro años el mundo de la química, junto a otras áreas afines como la ciencia de materiales, la bioquímica, la medicina, la física o la nanociencia, conmemoran el 50º aniversario de la publicación del trabajo de Charles J. Pedersen en el *Journal of the American Chemical Society*, con sus resultados sobre la síntesis de éteres corona y su capacidad de enlace con cationes.^a Y simultáneamente celebrará el 30º aniversario de que su investigación, junto a la de Donald J. Cram y la de Jean-Marie Lehn fueran reconocidas con el Premio Nobel de Química.^b

¡Y es que la Química Supramolecular va a cumplir 50 años!

Para algunos esta edad puede que suene a “camino casi recorrido”, sin embargo para otros, especialmente para aquellos que disfrutamos con ella, es tan sólo un indicativo de madurez, que permite mirar su futuro con optimismo y motivación ante los magníficos retos que permitirá plantear.

La Química Supramolecular, que J-M Lehn definió como “la química más allá de la molécula”, constituye la base de más del 30% de las publicaciones anuales de revistas de química multidisciplinar, tales como *Angew. Chem.*, *Chem. Commun.*, *Chem. Eur. J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Soc. Rev.* o *Chem. Rev.* Así mismo, a lo largo de la geografía mundial, existen grupos y centros de investigación que en sus identificativos acuñan el término “Supramolecular Chemistry”. En contraste, es claro que la Química Supramolecular no disfruta del mismo reconocimiento, visibilidad y alcance en los planes de enseñanza de la química.

Sin embargo, una visión conjunta de los conceptos básicos e investigación en este tipo de química permite identificar, reconocer y comprobar la enorme variedad, trascendencia y potencial de la “química no covalente”. La Química Supramolecular es un claro exponente de cómo interacciones débiles pueden desencadenar efectos enormemente significativos.

La Química Supramolecular no es sólo el fundamento de la vida y su dominio permite y permitirá incidir en ella o al menos, en la mejora de su calidad, sino que actualmente, constituye el punto de encuentro triple de la química, física y biología, siendo un pilar del desarrollo de una amplia gama de materiales. En unos casos, materiales de uso cotidiano, en otros de desarrollo futuro, siendo por ejemplo una herramienta esencial en el avance de la nanociencia.

Las interacciones no covalentes son la razón de ser de sistemas como micelas, vesículas, geles, cristales líquidos, polímeros, sensores, motores moleculares, etc., y

^a C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.

^b http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1987/

están detrás de los procesos celulares, de la actividad proteica, de métodos catalíticos o de la ingeniería cristalina.

Esta Tesis Doctoral se enmarca en el ámbito de la Química Supramolecular. En particular, tiene como objetivo la preparación y caracterización de diferentes organizaciones supramoleculares.

El origen y motivación del trabajo aquí recogido se encuadra en la investigación desarrollada en el Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros de la Universidad de Zaragoza sobre la variedad de cristales líquidos de más reciente desarrollo, los cristales líquidos “tipo banana”.^c

Tres tesis doctorales previas han permitido diseñar, preparar y caracterizar, en definitiva conocer de forma amplia, las características de este tipo de materiales, sus mesofases características, la rica fenomenología que presentan, la relación estructura química - actividad que condiciona sus propiedades o su potencial como materiales funcionales.^d En todas ellas ha quedado patente que la pieza clave en la consecución de los objetivos planteados y de los resultados obtenidos ha sido la utilización de moléculas “tipo banana”, también denominadas como “bent-core molecules”. La geometría molecular curvada de estas promueve un empaquetamiento compacto que induce propiedades distintivas frente a los cristales líquidos clásicos.

Nuestra experiencia ha llevado a plantear la pregunta a la que ha tratado de responder esta Tesis Doctoral: ¿es posible inducir y aprovechar de forma distintiva el empaquetamiento de las estructura “tipo banana” en otros sistemas supramoleculares?

Con excepción de los cristales líquidos “tipo banana” antes mencionados y escasos ejemplos de películas Langmuir-Boldget y SAM (“*Self Assembled Monolayer*”),^e el potencial de este tipo de estructuras curvadas en la preparación de materiales supramoleculares no ha sido investigado.

^c a) Reddy, R. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 907. b) Takezoe, H.; Takanishi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, 597. c) Etxebarria, J.; Ros, M. B. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2919.

^d a) Tesis Doctoral: Gimeno, N.; *Cristales Líquidos “tipo banana”: Aspectos estructurales, fenomenología y posibilidades*, Universidad de Zaragoza, **2004**. b) Tesis Doctoral: Pintre, I. C.; *Materiales funcionales basados en cristales líquidos de tipo banana: diseño, síntesis y caracterización*, Universidad de Zaragoza, **2009**. c) Tesis Doctoral: Vergara, J.; *“Nuevos diseños moleculares en cristales líquidos tipo banana: dendrímeros y derivados de [60] fullereno”*, Universidad de Zaragoza, **2009**.

^e a) Zou, L.; Wang, J.; Beleva, B. J.; Kooijman, E.E.; Primak, S. V.; Risse, J.; Weissflog, W.; Jakli, A.; Mann, E. K. *Langmuir* **2004**, 20, 2772. b) Wang, J.; Zou, L.; Jakli, A.; Weissflog, W.; Mann, E. K. *Langmuir* **2006**, 22, 3198. c) Qi, H.; O’Neil, J.; Hegmann, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 374. d) Giner, I.; Gascón, I.; Vergara, J.; López, M. C.; Ros, M. B.; Royo, F. I. M. *Langmuir* **2009**, 25, 12332.

La propuesta de trabajo se ha centrado en tres tipos de organizaciones supramoleculares: agregados en disolventes, cristales líquidos liótropos y geles físicos, líneas de trabajo inexploradas al inicio de la investigación.^f

En un primer capítulo (Capítulo 2) se exponen los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de agregados supramoleculares en agua, seleccionando como compuestos “tipo banana” a dendrímeros iónicos derivados de PPI.

Con un nuevo diseño molecular que respondiera a exigencias anfífilas, en un segundo capítulo (Capítulo 3) se presenta la investigación desarrollada sobre compuestos “tipo banana” oxietilénicos. El objetivo ha sido doble, ya que se ha explorado su versatilidad tanto en la formación de agregados en disolventes, como de inducir la formación de mesofases liótroas en agua.

Por último, como un tercer objetivo y con una proyección de futuro, el Capítulo 4 de esta tesis se ha dedicado a la preparación de geles supramoleculares basados en un gelificante “tipo banana”. El objetivo del trabajo se ha centrado en inmovilizar no sólo disolventes, sino con mayor interés, gelificar, estabilizar y modular propiedades de diferentes tipos de mesofase, en los que la estructura “tipo banana” actúe de dopante.

El carácter de los objetivos perseguidos ha hecho imprescindible la colaboración con investigadores de contrastada experiencia.

Así la caracterización dieléctrica de determinados materiales ha sido realizada por el grupo de la Prof. Rosario de la Fuente, del Dpto. de Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco, responsable de la caracterización dieléctrica y electroóptica más especializada.

Por otra parte, para la preparación y estudio de cristales líquidos liótropos se ha contado con la experiencia e iniciado la colaboración con el Dr. Antoni Sánchez-Ferrer, del grupo del Prof. R. Mezzenga del Dept. of Health Sciences and Technology, Institute of Food, Nutrition & Health del ETH de Zürich (Suiza).

En la Universidad de Zaragoza se ha llevado a cabo el diseño, la síntesis y la caracterización estructural de los compuestos orgánicos y de los diferentes materiales supramoleculares recogidos en esta Memoria.

^f Durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral han sido publicados 2 artículos sobre agregados supramoleculares de moléculas “tipo banana” (Lin, S. C.; Lin, T.F.; Ho, R. M.; Chang, C. Y.; Hsu, C. S. *Adv. Funct. Matter.* **2008**, *18*, 3386 y Lin, S. C.; Chang, R. M.; Hsu, C. S. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9091) y 1 sobre organogeles con reticulante “tipo banana” (Zep, A.; Salamonczyk, M.; Vaupotic, N.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3119).

Para facilitar la exposición, comprensión y discusión de la investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral, la presente Memoria se ha dividido en diferentes secciones que se apuntan a continuación:

- *Introducción* a la Química Supramolecular y a determinados sistemas supramoleculares: cristales líquidos, agregados supramoleculares y geles.
- Exposición de los *Antecedentes, Objetivos y planteamiento del trabajo*, así como de los *Resultados y discusión*, de la investigación desarrollada sobre los diferentes materiales “tipos banana” estudiados: dendrímeros iónicos, anfífilos oxietilénicos y geles cristal líquido.
- Descripción de la *Parte experimental*.
- *Conclusiones* de nuestra investigación.
- *Anexos* con datos relacionados con la investigación desarrollada.



INTRODUCCIÓN



Introducción

1.1. Introducción a la Química Supramolecular

1.2. Cristales Líquidos

1.2.1. Cristales Líquidos Termótropos

1.2.1.1. Cristales Líquidos Clásicos

1.2.1.2. Cristales Líquidos “tipo banana”

1.2.1.2.1. Mesofases de los cristales líquidos “tipo banana”

1.2.1.2.2. Aplicaciones de los cristales líquidos “tipo banana”

1.2.2. Cristales Líquidos Liótropos

1.3. Agregados Supramoleculares

1.4. Geles

1.1. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

La **química supramolecular**, “la química más allá de la molécula”, fue el tema galardonado con el Premio Nobel de Química en 1987.¹ Trata del desarrollo de sistemas químicos de gran complejidad creados a partir de moléculas más o menos sencillas que interactúan entre sí mediante fuerzas intermoleculares no covalentes, como los enlaces de hidrógeno, la coordinación de metales, las interacciones hidrofóbicas, las fuerzas de Van der Waals, las interacciones π - π y los efectos electrostáticos.²

Los sistemas supramoleculares se basan en el reconocimiento molecular, el auto-ensamblaje, la auto-organización y la evolución frente a determinados factores. Así, si las moléculas poseen una funcionalización química apropiada, estas son capaces de reconocerse y auto-ensamblarse por medio de interacciones no covalentes, para en ocasiones, posteriormente auto-organizarse en un sistema supramolecular complejo con una morfología y estructura estable. Estos sistemas pueden ser capaces de adaptarse y evolucionar (reorganización) frente a factores como pueden ser la temperatura, el pH, campos eléctricos externos, otras moléculas o entornos químicos. Todo esto es posible gracias a la labilidad de las interacciones no covalentes, pero que al combinarse un gran número de ellas, permite un sistema estable que se encuentra siempre en equilibrio dinámico.^{1,2}

Durante los últimos 25 años, la ciencia y la tecnología están utilizando los principios de la química supramolecular, sobre todo en el campo de la nanociencia y la nanotecnología, con una aproximación “bottom-up” como alternativa a las técnicas “top-down” de micro/nanofabricación.³ Se trata de un campo multidisciplinar, que implica a disciplinas como la química, la física, la bioquímica, la biología, la nanociencia, la ingeniería o la medicina, entre otras. Además de en nanotecnología, la química supramolecular y el reconocimiento molecular, son temas de gran relevancia en nuevas tecnologías energéticas, en sensores moleculares, en transporte y liberación controlada de fármacos, en biología molecular y, en general, en el desarrollo e innovación de nuevos materiales moleculares.⁴ Se postula que la química

¹ a) Lehn, J. M. *Ang. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89. b) Cram, D. J. *Ang. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1009. c) Pedersen, C. J. *Ang. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1021.

² Lehn, J.M. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4763.

³ Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1401.

⁴ a) Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Aranda, P.; Ariga, K. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 323. b) Klaholz, B. P. *Trends Biochem. Sci.* **2011**, 36, 282. c) Dohno, C.; Nakatani, K. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5718. d) McLaughlin, C.

supramolecular permite abordar retos como la construcción de sistemas funcionales “vivos” a través de la auto-organización de moléculas y materiales específicamente diseñados para ensamblarse espontáneamente.⁴

A través de la interacción espontánea de moléculas, la química supramolecular genera estructuras supramoleculares funcionales de muy diferentes tipos, funciones y aplicaciones entre las que se pueden citar los ácidos nucleicos, las membranas, las micelas, los geles o los cristales líquidos.⁵

La introducción de esta memoria se centrará en tres tipos de organizaciones supramoleculares:

- Cristales líquidos
- Agregados supramoleculares formados en el seno de un disolvente
- Geles

A lo largo de estas primeras páginas se revisarán los principales conceptos relativos a estas organizaciones supramoleculares y su terminología propia, así como las características más destacables de las mismas. La exposición de los antecedentes concretos al trabajo desarrollado en el marco de estas organizaciones supramoleculares, formará parte del contenido de cada uno de los capítulos. En estos capítulos se detallarán los resultados más destacables relacionados con la agregación supramolecular al tener diferentes variedades de moléculas “tipo banana”: dendrímeros iónicos, anfífilos oxietilénicos y gelificantes físicos.

K.; Hamblin, G. D.; Sleiman, H. F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5647. e) Hamilton, P. L.; Arya, D. P. *Nat. Prod. Rep.* **2012**, 29, 134. f) Ariga, K.; Ito, H.; Hill, J. P.; Tsukube, H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5800.

⁵ a) Lehn, J. M. *Science* **1993**, 260, 1762. b) Lehn, J.M. *Supramolecular chemistry*, VCH: Weinheim, **1995**. c) Lehn, J. M. *Science* **2002**, 295, 2400. d) Lehn, J. M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 151.

1.2. CRISTALES LÍQUIDOS

A finales del siglo XIX, y fruto de las observaciones del botánico austríaco Friedrich Reinitzer y del físico Otto Lehmann se acuñó el término **Cristal Líquido** para identificar a un nuevo estado de agregación de la materia.⁶

La fase cristal líquido o mesofase se puede definir como un estado de agregación que combina propiedades tanto del líquido como del sólido, presentando así fluidez pero, a su vez, anisotropía de propiedades. La generación de este estado se fundamenta en un balance de fuerzas intermoleculares, principalmente de tipo Van der Waals y de tipo π - π , en un proceso de auto-organización supramolecular.

Los cristales líquidos pueden clasificarse en función de la variable que induce el estado cristal líquido o **mesomorfismo**, denotándose como **cristales líquidos termótropos**, si la fase cristal líquido o mesofase aparece por efecto de la temperatura, y **cristales líquidos liótropos**, si se debe al efecto de algún disolvente y de la temperatura.

Estas mesofases han despertado un gran interés desde su descubrimiento ya que presentan propiedades con una amplia variedad de aplicaciones.⁷

1.2.1. CRISTALES LÍQUIDOS TERMÓTROPOS

Cuando un sólido cristalino se calienta, el movimiento de las moléculas a lo largo de la red cristalina aumenta, y si llega a ser lo suficientemente intenso, se rompe el orden orientacional y posicional de la red para dar un líquido isótropo desordenado. En algunos compuestos, este proceso se lleva a cabo a través de una o más mesofases intermedias conforme va aumentando la temperatura (Figura 1.1).⁸ Estamos ante **cristales líquidos termótropos**.

A las mesofases que se forman tanto en el proceso de calentamiento como de enfriamiento se les denomina **mesofases enantiótropas**, mientras que las que solo se estabilizan al enfriar el compuesto, se denotan como **mesofases monótropas**.

⁶ a) Reinitzer, F. *Wiener Monatschr. Für Chem.* **1888**, 9, 421. b) Lehmann, O. *Z. Phys. Chem.* **1889**, 4, 462.

⁷ Lagerwall, J. P. F.; Scalia, G. *Curr. Appl. Phys.* **2012**, 12, 1387.

⁸ Collings, P.J.; Hird, M., *Introduction to Liquid Crystals*. Taylor and Francis Ltd, **1997**.

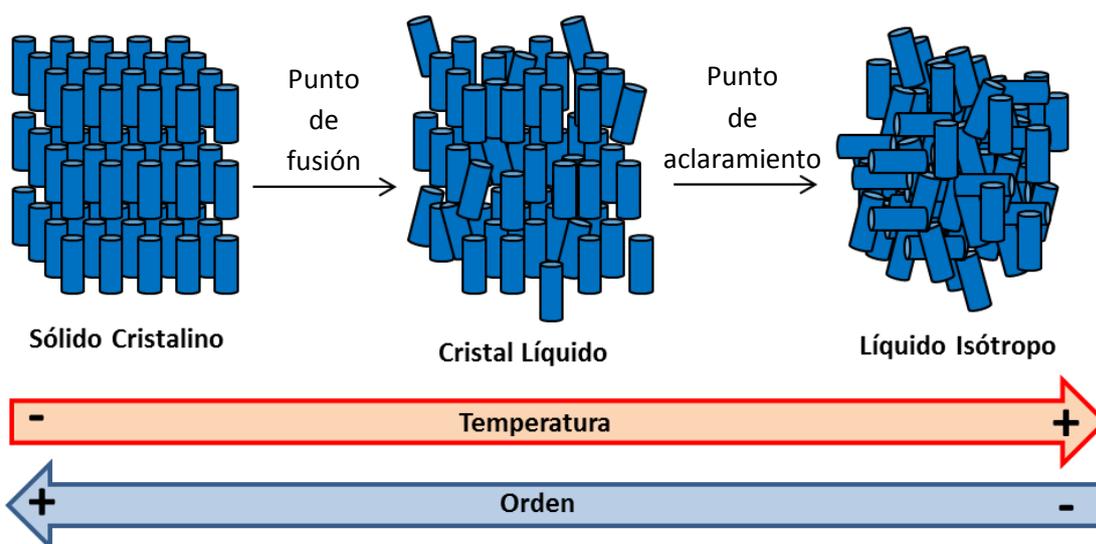


Figura 1.1: Representación esquemática de diferentes estados de agregación de la materia y las transiciones de fase de un cristal líquido termótrope en función de la temperatura.

1.2.1.1. Cristales líquidos clásicos

A lo largo de la historia de los cristales líquidos se han ido describiendo distintos tipos de organizaciones moleculares en el estado cristal líquido, lo que ha permitido definir diferentes mesofases. Por su prolongado y amplio desarrollo, se consideran como cristales líquidos clásicos a los **cristales líquidos calamíticos** y a los **cristales líquidos discóticos**.

En el primer caso, los **cristales líquidos calamíticos**,^{8,9} la mesofase es generada por moléculas con forma de varilla. Su estructura molecular consiste comúnmente en un núcleo rígido aromático con cadenas flexibles y/o un grupo polar en los extremos. Mientras que los **cristales líquidos discóticos**^{8,9,10} poseen generalmente una estructura molecular con forma de disco, que por apilamiento forman mesofases muy variadas y diferentes a las exhibidas por los cristales líquidos calamíticos.

Considerando los objetivos de esta Tesis Doctoral, centraremos la atención en los **cristales líquidos de tipo calamítico**, uno de los sistemas termótrope más estudiados.

Según el grado de orden supramolecular se distinguen distintos tipos de mesofases calamíticas, algunas de las cuales se esquematizan en la Figura 1.2: la mesofase **nemática (N)** o las diferentes mesofases **esméticas (Sm)** con una estructura lamelar

⁹ Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*. Willey/VCH: Weinheim, 1998.

¹⁰ Chandrasekhar. S; Sadashiva. B.K.; Suresh, K. A. *Pramana* 1977, 9, 471.

[esmética A (SmA), esmética C (SmC) o esmécticas menos comunes como SmB, SmI, SmF, etc].^{8,9}

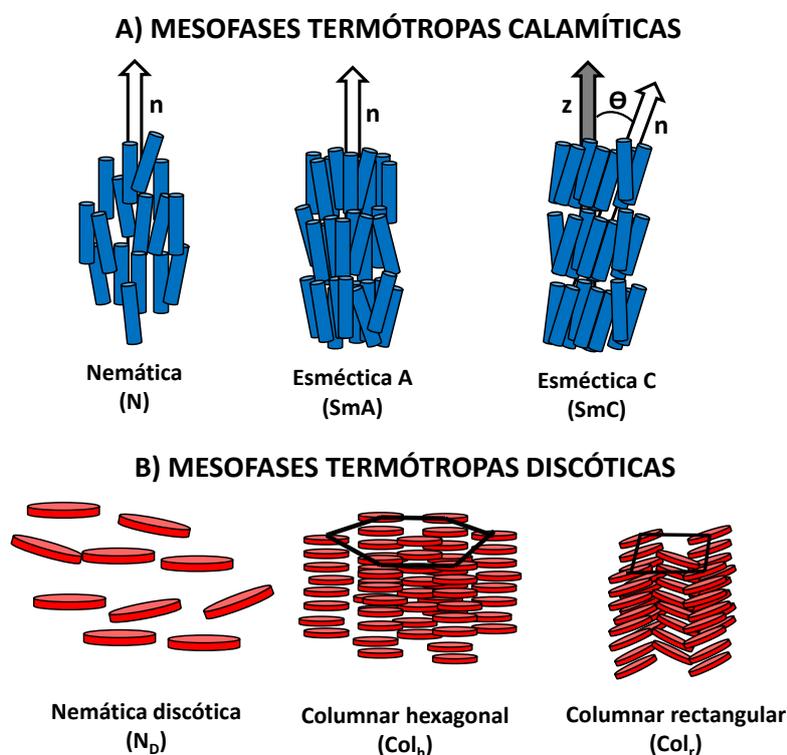


Figura 1.2: A) Representación esquemática de algunas mesofases termótropas calamíticas.
B) Representación esquemática de algunas mesofases termótropas discóticas.

Cuando las moléculas que generan las fases cristal líquido son quirales o se adiciona un dopante quiral, las mesofases calamíticas son también quirales. En el estado mesomorfo, la quiralidad de las moléculas se transfiere a la mesofase dando lugar a organizaciones supramoleculares helicoidales, con importantes implicaciones a nivel de propiedades y aplicaciones.

Por ejemplo, la estructura de la mesofase **nemática quiral (N*)**, también denominada **colestérica (Ch)**, es esencialmente una fase nemática con un cambio helicoidal en la orientación del director molecular (**n**) (Figura 1.3).^{8,9,11} De esta forma se define un paso de hélice o *pitch* (*p*) en la organización supramolecular que condiciona las propiedades ópticas y aplicaciones de este tipo de materiales. Así, esta quiralidad controlada y modulable por estímulos externos, es la base de su

¹¹ a) Eelkema; R.; Feringa, B.L. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 3729. b) Shitara, H.; Aoki, Y.; Nohira, H.; Hirose, T. *J. Synth. Org. Chem Jpn.* **2006**, 64, 1032.

característica reflexión selectiva de la luz visible y/o de sus aplicación en tecnología LCD (*Liquid Crystal Display*), sensores o microláseres.^{8, 12, 14c}

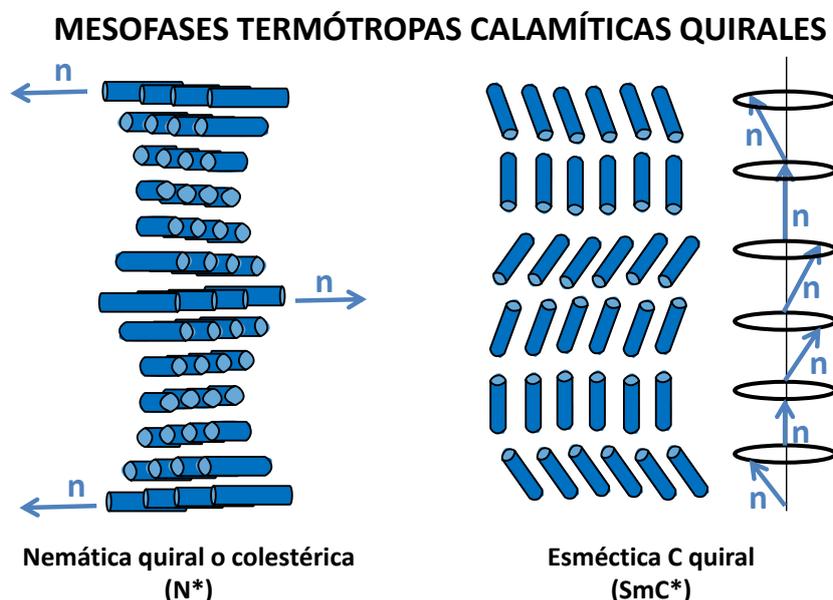


Figura 1.3: Representación esquemática de mesofases termótropas calamíticas quirales.

La mesofase **esméctica C quiral (SmC*)** (Figura 1.3) es el análogo quiral de la mesofase SmC, en la que la quiralidad molecular genera un gradual cambio en la dirección de la inclinación de las capas y éste, origina una organización supramolecular helicoidal. Debido a la simetría de la mesofase y la polarización macroscópica que genera, la mesofase SmC* presenta estados ferroeléctricos, ferrieléctricos y antiferroeléctricos que permiten su utilización en dispositivos de rápida respuesta.^{8, 13}

Otra de las mesofases quirales que ha despertado un renovado interés son las denominadas “**fases azules**” (BP).¹⁴ Estas mesofases son ópticamente isótropas y aparecen en un intervalo de temperaturas muy pequeño, entre la mesofase nemática quiral (N*) y el líquido isótropo. Su nombre se debe a que comúnmente suelen presentar un color azulado.

¹² Pieraccini, S.; Masiero, S.; Ferrarini, A.; Spada, G. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 258.

¹³ a) Meyer, R.B.; Liebert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. *J. Phys.* **1975**, 36, L69. b) Clark, N.A.; Lagerwall, S.T. *App. Phys. Lett.* **1980**, 36, 899. c) Fukuda, A.; Takahashi, Y.; Isozaki, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 997. d) Lemieux, R. P. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 845. e) Lagerwall, J. P. F.; Giesselmann, F. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 20. f) Hird, M. *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1467. g) Pandey, M. B.; Verma, R.; Dhar, R. *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 895.

¹⁴ a) Crooker, P.P., *Chirality in Liquid Crystals*. Springer, New York, **2001**. b) Kikuchi, H., Liquid crystalline blue phases. In *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*, Kato, T., Springer, New York **2008**. c) Sage, I. *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1551.

Como ya se ha descrito anteriormente, en la mesofase N^* (Figura 1.3) las moléculas se disponen con un eje helicoidal a lo largo de una única dirección, perpendicular al director nemático (\mathbf{n}). Sin embargo, no hay ninguna razón para que se favorezca un eje helicoidal en particular, lo que posibilita que se formen hélices en todas las direcciones perpendiculares al director nemático, de hecho, localmente es la configuración de menor energía. Como consecuencia de ello, se pueden formar hélices dobles (Figura 1.4) que se pueden empaquetar en redes cúbicas, siendo la base de las fases azules.¹⁴ No obstante, este tipo de organizaciones supramoleculares no ocupan el espacio de forma continua, lo que explica que sea más común la formación de un sólo eje helicoidal, es decir que se forme una mesofase nemática quiral (N^*).

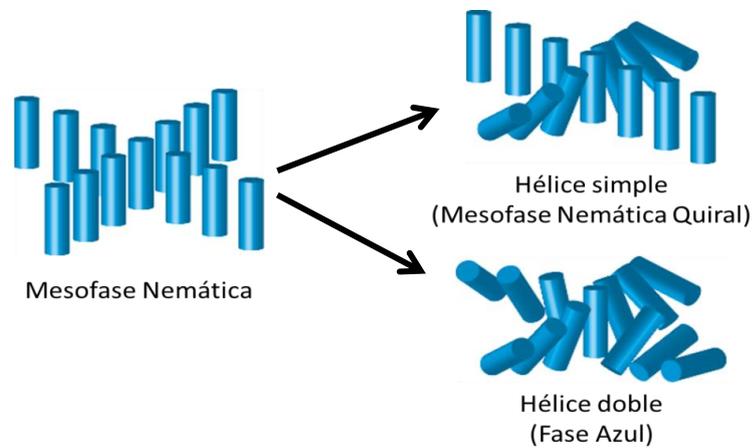


Figura 1.4: Transformación de una mesofase nemática en una hélice y en una hélice doble origen de dos mesofases quirales: N^* y BP.

Existen tres tipos de fases azules estables termodinámicamente y denominadas como BPI, BPII y BPIII. La fase BPIII es amorfa con un orden cúbico no periódico y con una simetría isotrópica, y las fases BPI y BPII poseen estructuras periódicas tridimensionales con simetría cúbica centrada en el cuerpo y cúbica simple respectivamente (Figura 1.5).¹⁴

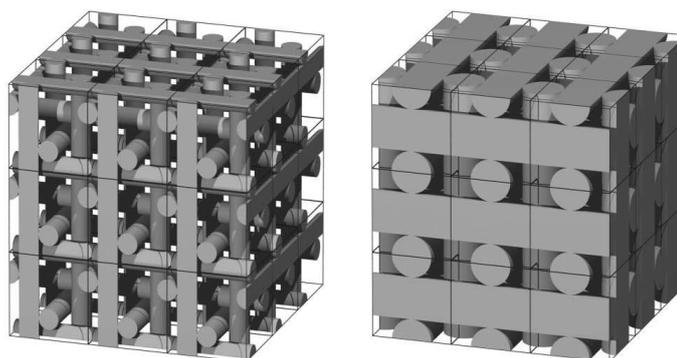


Figura 1.5 Estructuras basadas en los cilindros helicoidales dobles de las fases BP I (cúbica centrada en el cuerpo) y BP II (cúbica simple).^{14c}

Las fases azules constituían fundamentalmente una curiosidad académica, sin embargo en los últimos años se están considerando como una interesante alternativa a los materiales N* por sus aplicaciones en LCDs, láseres o materiales fotónicos.^{14, 15}

El estrecho intervalo de temperaturas en el que aparecen estas fases es una limitación para su aplicación práctica, por ello se han abordado diferentes estrategias para estabilizarlas tales como su confinamiento en redes poliméricas¹⁶, su mezcla con bimesógenos^{15a, 17} o el dopado de fases nemáticas quirales con mezclas racémicas de mesógenos quirales¹⁸ o con mesógenos “tipo banana”.^{18a, 19, 20}

¹⁵ a) Coles, H.; Morris, S. *Nature Photon.* **2010**, *4*, 676. b) Dierking, I. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1153 b) Hur, S. T.; Lee, B. R.; Gim, M. J.; Park, K. W.; Song, M. H.; Choi, S. W. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3002.

¹⁶ a) Kitzerow, H. S.; Schmid, H.; Ranft, A.; Heppke, G.; Hikmet, R. A. M.; Lub, J. *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 911. b) Kikuchi, H.; Yokota, M.; Hisakado, Y.; Yang, H.; Kajiyama, T. *Nature Mater.* **2002**, *1*, 64.

¹⁷ Yelamaggad, C. V.; Shashikala, I. S.; Liao, G.; Shankar Rao, D. S.; Prasad, S. K.; Li, Q.; Jakli, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6100.

¹⁸ a) Nakata, M.; Takanishi, Y.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Phys. Rev. E* **2003**, *68*, 417101. b) Araoka, F.; Aya, S.; Le, K. V.; Takezoe, H. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering* **2011**, 7956.

¹⁹ a) Ocak, H.; Bilgin-Eran, B.; Prehm, M.; Schymura, S.; Lagerwall, J. P. F.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2011**, *7*, 8266. c) Zheng, Z.; Shen, D.; Huang, P. *New J. Phys* **2011**, *13*.

²⁰ Dierking, I.; Blenkhorn, W.; Credland, E.; Drake, W.; Kociuruba, R.; Kayser, B.; Michael, T. *Soft Matter* **2012**, *8*, 4355.

1.2.1.2. Cristales líquidos “tipo banana”

En 1996, se describieron fases cristal líquido en materiales con una estructura molecular marcadamente angular.²¹ Desde entonces, la investigación en este tipo de materiales ha experimentado un gran auge, llegando a ser en la actualidad un nuevo tipo de cristales líquidos con identidad propia, los denominados **cristales líquidos “tipo banana”** o *“bent-core liquid crystals”*.

Las particularidades de este tipo de mesofases vienen determinadas por la forma curvada de las moléculas que las forman (Figura 1.6). Esta geometría molecular permite un empaquetamiento muy compacto de las moléculas en la mesofase, lo que provoca que la rotación en torno al eje largo de las moléculas este impedido, dando lugar a fases polares. Así, se genera una polarización macroscópica en la mesofase que, en algunas, junto a la inclinación de las moléculas en cada capa, originan una quiralidad supramolecular, aunque las moléculas sean aquirales.²²

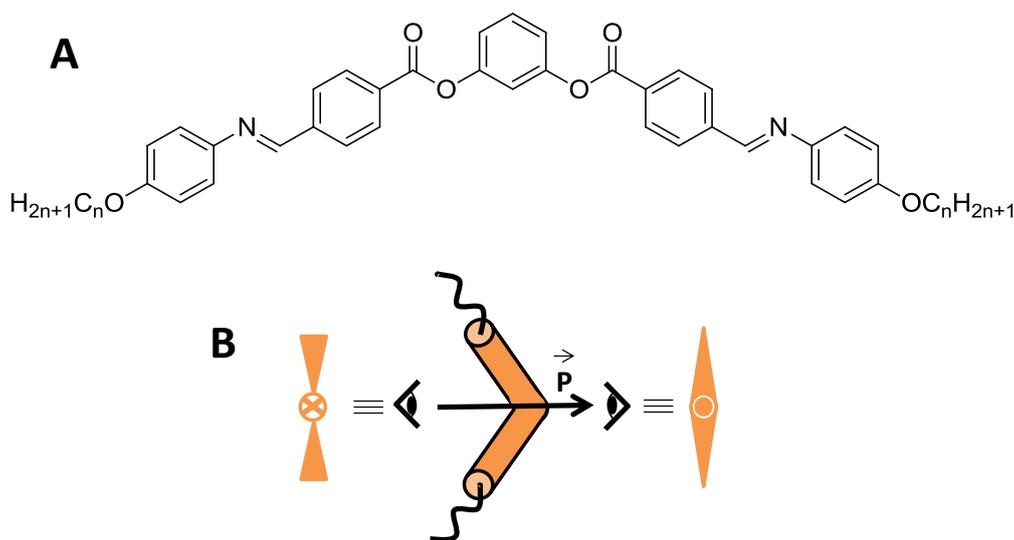


Figura 1.6: A) Primeras moléculas “tipo banana” estudiadas por Niori et al.²¹ B) Esquemización de una molécula “tipo banana” y su vector de polarización.

²¹ Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231.

²² a) Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 707. b) Walba, D. M. *Topics in Stereochemistry, Materials-Chirality* **2003**, 24, 457. c) Hird, M. *Liq. Cryst. Today* **2005**, 14, 9. d) Weissflog, W.; Shreenivasa Murthy, H. N.; Diele, S.; Pelzl, G.; Percec, V.; Li, M. H.; Matharu, A. S. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2006**, 364, 2657. e) Takezoe, H.; Takanishi, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, 45, 597. f) Reddy, R. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 907. g) Pelzl, G.; Weissflog, W. *Thermotropic Liquid Crystals. Recent Advances*, ed. A. Ramamoorthy, Springer, The Netherlands, **2007** pag 1-54. h) Jakli, A.; Bailey, C.; Harden, J. *Thermotropic Liquid Crystals. Recent Advances*, ed. A. Ramamoorthy, Springer, The Netherlands, **2007** pag. 59-79. i) Etxebarria, J.; Ros, M. B. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2919. j) Lee, S. K.; Li, X. D.; Kang, S. M.; Tokita, M.; Watanabe, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4517. k) Eremin, A.; Jakli, A. *Soft Matter* **2013**, 9, 615.

Actualmente, se conoce un número significativo de compuestos que forman mesofases de este tipo y la mayoría de ellos presentan una estructura que responde al modelo molecular general mostrado en la Figura 1.7.

El núcleo central o núcleo angular es la parte más característica de la estructura, ya que las interesantes propiedades de estas mesofases son consecuencia de la curvatura de la molécula. Los sistemas más comunes son estructuras rígidas aromáticas como los sistemas 1,3-fenileno,^{22a, 23} 3,4'-bifenilo^{22a-e, 24} y 2,7-naftaleno.^{22a-f, 25} Con estas estructuras se consigue un ángulo óptimo en torno a 120° que permite amplios intervalos de mesofase.

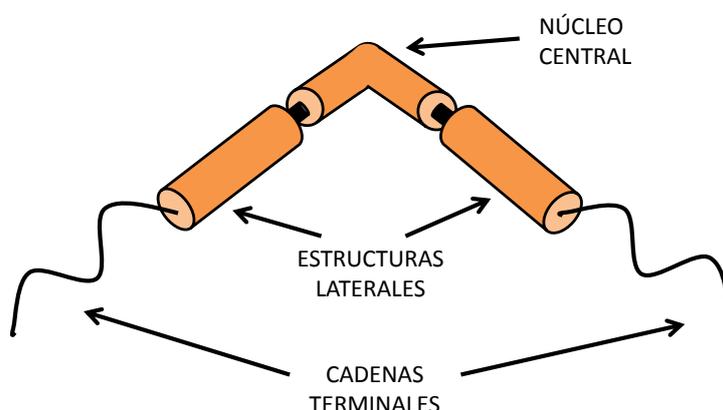


Figura 1.7: Representación esquemática de las partes de una estructura "tipo banana" típica capaz de generar mesofases "tipo banana".

Las estructuras laterales permiten modificar la longitud, polarizabilidad y flexibilidad de la molécula, ayudando a estabilizar las mesofases. Suelen constar de 5 o más anillos aromáticos unidos mediante diferentes grupos funcionales. Los más habituales son los enlaces ester (-COO-) e imina (-CH=N-), aunque en los últimos años se han sustituido o combinado con dobles o triples enlaces (-CH=CH-, -C≡C-, -N=N-).^{22i, 24d} Esta parte

²³ a) Sekine, T.; Takaniishi, Y.; Niori, T.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **1997**, 36, L1201. b) Schröder, M. W.; Diele, S.; Pelzl, G.; Weissflog, W. *Chem. Phys. Chem.* **2004**, 5, 99. c) Kurosu, H.; Kawasaki, M.; Hirose, M.; Yamada, M.; Kang, S.; Thisayukta, J.; Sone, M.; Takezoe, H.; Watanabe, J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4674.

²⁴ a) Shen, D.; Diele, S.; Wirt, I.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **1998**, 2573. b) Shen, D.; Pegenau, A.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1593. c) Achten, R.; Cuyppers, R.; Giesbers, M.; Koudijs, A.; Marcelis, A. T. M.; Sudhölter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 1167. d) Pintre, I. C.; Gimeno, N.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; Alonso, I.; Folcia, C. L.; Ortega, J.; Etxebarria, J. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2219.

²⁵ a) Thisayukta, J.; Nakayama, Y.; Kawachi, S.; Takezoe, H.; Watanabe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7441. b) Svoboda, J.; Novotná, V.; Kozmík, V.; Glogarová, M.; Weissflog, W.; Diele, S.; Pelzl, G. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2104. c) Gimeno, N.; Clemente, M. J.; Forcén, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B. *New J. Chem.* **2009**, 33, 2007.

estructural no sólo permite modular las temperaturas de transición de fase y el tipo de mesofase sino también incorporar diferente funcionalidad.²⁶

El tipo y longitud de cadenas terminales son de gran importancia para formar y estabilizar estas mesofases,^{22, 27} ya que, la microsegregación existente entre la parte rígida central y las cadenas terminales de la estructura afecta a la organización en el estado cristal líquido. Las cadenas terminales más utilizadas en cristales líquidos “tipo banana” han sido las cadenas alcoólicas. Los cambios en la longitud de estas cadenas permiten modular la organización supramolecular de la molécula.

En los últimos años, tanto para aumentar la microsegregación de las diferentes estructuras moleculares como para incorporar nuevas funcionalidades, se han sustituido las cadenas alcoólicas principalmente por siloxanos²⁸, carbosilanos²⁹ o cadenas fluoradas.³⁰ Por otra parte, la incorporación de diferentes grupos reactivos en los extremos de la cadena terminal, ha permitido introducir las estructuras “tipo banana” en distintas variedades de macromoléculas.³¹ Mediante la incorporación de grupos vinilo, metacrilato o acrilato³² se han conseguido diferentes clases de polímeros

²⁶ a) Pintre, I. C.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; Ortega, J.; Alonso, I.; Martínez-Perdiguero, J.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Goc, F.; Amabilino, D. B.; Puigmartí-Luis, J.; Gomar-Nadal, E. *Chem. Commun.* **2008**, *22*, 2523. b) Geese, K.; Prehm, M.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9658. c) Kozmik, V.; Polasek, P.; Seidler, A.; Kohout, M.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Glogarova, M.; Pocięcha, D. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7430. d) Pintre, I. C.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; Martínez-Perdiguero, J.; Alonso, I.; Ortega, J.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Alicante, R.; Villacampa, B. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2965.

²⁷ Gimeno, N.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; De La Fuente, M. R.; Alonso, I.; Folcia, C. L. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4620.

²⁸ a) Achten, R.; Koudijs, A.; Giesbers, M.; Amaranatha Reddy, R.; Verhulst, T.; Tschierske, C.; Marcelis, A.; Sudhölter, E. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 681. b) Bubnov, A.; Novotná, V.; Pocięcha, D.; Kařpar, M.; Hamplová, V.; Galli, G.; Glogarová, M. *Macromol. Chem. Physic.* **2011**, *212*, 191.

²⁹ a) Keith, C.; Amaranatha Reddy, R.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2004**, *10*, 1898. b) Hahn, H.; Keith, C.; Lang, H.; Reddy, R. A.; Tschierske, G. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2629. c) Zhang, Y.; Baumeister, U.; Tschierske, C.; O'Callaghan, M. J.; Walker, C. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2869.

³⁰ a) Nádasi, H.; Weissflog, W.; Eremin, A.; Pelzl, G.; Diele, S.; Das, B.; Grande, S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1316. b) Amaranatha Reddy, R.; Raghunathan, V. A.; Sadashiva, B. K. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 274.

³¹ a) Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Diele, S.; Kresse, H.; Lühmann, B.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14852. b) Damel, S.; Slugovc, C.; Stelzer, F.; Fodor-Csorba, K.; Galli G. *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, *24*, 636. c) Sentman, A. C.; Gin, D. L. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1815. d) Choi, J.; Ahn, J. C.; Chien, L. C.; Lee, C. K.; Zin, W. C.; Kim, D. C.; Shin, S. T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 71. e) Barberá, J.; Gimeno, N.; Moreal, L.; Piñol, R.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7190. f) Keith, C.; Reddy, R. A.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2005**, 871.

³² a) Kozmík, V.; Kovářová, A.; Kuchař, M.; Svoboda, J.; Novotná, V.; Glogarová, M.; Kroupa, J. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 41. b) Barberá, J.; Gimeno, N.; Pintre, I.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. *Chem. Commun.* **2006**, *11*, 1212. c) Chen, X.; Tennesi, K. K.; Li, C. Y.; Bai, Y.; Wan, X.; Fan, X.; Zhou, Q. F.; Rong, L.; Hsiao, B. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 840.

“tipo banana” mesógenos y, por ejemplo, utilizando grupos ácido carboxílico (-COOH) se han sintetizado dendrímeros cristal líquido.³³

1.2.1.2.1. Mesofases de los cristales líquidos “tipo banana”

Como ya se ha comentado, el particular empaquetamiento de las moléculas “tipo banana” da lugar a un nuevo tipo de mesofases.

En los primeros años de desarrollo de este campo se identificaron hasta ocho mesofases que se nombraron con la nomenclatura B₁, B₂ ... hasta B₈, donde B distinguía a la mesofase “tipo banana” o “*bent-core*” de otras.^{22e} Actualmente, se trabaja con una nomenclatura renovada ya que la notación “B_x” no aporta información sobre el ordenamiento en la mesofase.

Hasta la fecha se han descrito muy diferentes mesofases que pueden clasificarse, en muchos casos, en grupos de tipos de mesofases cuyas características más distintivas se resaltan a continuación:

a) Mesofases nemáticas:

Generalmente, son **mesofases nemáticas cibotácticas**,³⁴ es decir, mesofases nemáticas con dominios SmC (N_{Cybc}) o SmA (N_{Cyba}).

b) Mesofases esmécticas polares:

La mesofase **esméctica C polar (SmCP, antes B₂)** es la más común y más ampliamente estudiada.^{22f, 35} En esta mesofase, las moléculas se disponen inclinadas en capas, de forma semejante a la fase SmC calamítica, diferenciándose de ésta en que las capas presentan polaridad como consecuencia del empaquetamiento compacto (Figura 1.8 B). La combinación de polaridad e inclinación molecular en la capa hace posible la aparición de **quiralidad supramolecular** en dichas capas.^{22f, 22k, 23a, 35}

La orientación de las moléculas en las capas esmécticas y la inclinación de las moléculas en ellas, posibilita cuatro variedades de mesofase SmCP, dos de naturaleza ferroeléctrica (SmC_SP_F y SmC_AP_F) y otras dos antiferroeléctricas (SmC_SP_A y SmC_AP_A)

³³ a) Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pocięcha, D.; Reddy, R. A.; Mehl, G. H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1722. b) Vergara, J.; Gimeno, N.; Cano, M.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4931.

³⁴ a) Keith, C.; Lehmann, A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2010**, 6, 1704. b) Tschierske, C.; Photinos, D. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4263.

³⁵ Link, D. R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A.; Korblova, E.; Walba, D. M. *Science* **1997**, 278, 1924.

(Figura 1.8). Un cambio de inclinación o de la dirección de polarización implica un cambio en la quiralidad de la capa. Atendiendo a la quiralidad, la organización se denomina **homoquiral** ($SmC_S P_F$ y $SmC_A P_A$) o **racémica** ($SmC_A P_F$ y $SmC_S P_A$).³⁶

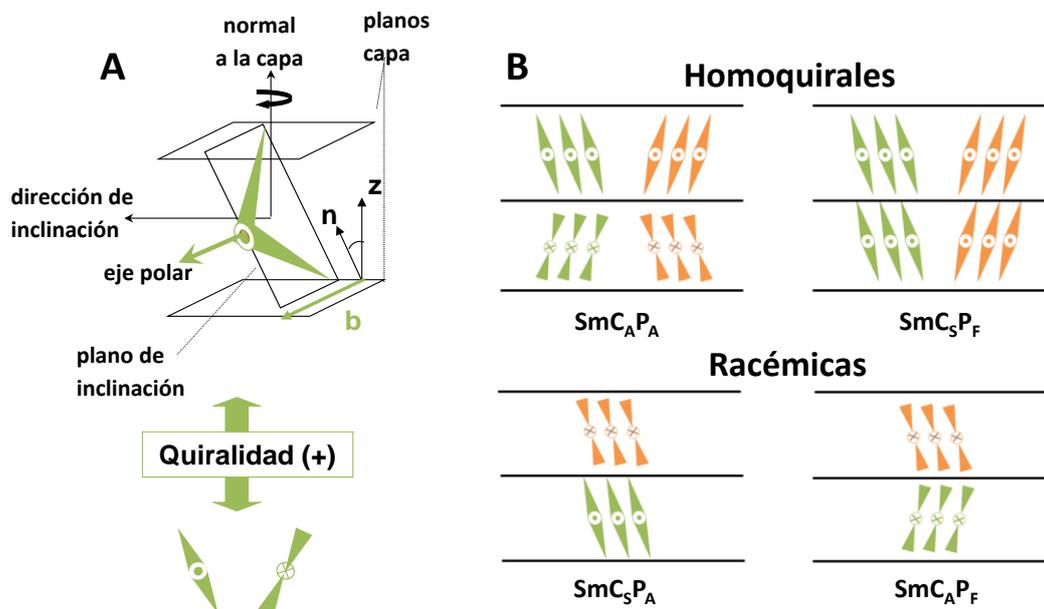


Figura 1.8: A) Origen de uno de los sentidos de la quiralidad en las capas en las fases esmécticas de moléculas “tipo banana”. B) Estructura de los cuatro tipos de mesofases SmCP. Arriba: Organizaciones homoquirales. Abajo: Organizaciones racémicas

La **mesofase esméctica A polar (SmAP)**^{22e, 22k, 37} es una fase lamelar semejante a la mesofase SmCP, pero a diferencia de la mesofase SmCP, las moléculas no se encuentran inclinadas en las capas.

c) Mesofases esmécticas moduladas y onduladas.

Por razones energéticas, a menudo las capas esmécticas se rompen en cintas (fases moduladas) o se deforman periódicamente (fases onduladas) para formar redes bidimensionales, dando lugar a mesofases columnares.

Una de las mesofases moduladas más comunes es la **mesofase columnar rectangular (Col_r**, también denominada B₁), con una red rectangular, en la que las

³⁶ Walba, D. M.; Korblova, E.; Shao, R.; Maclennan, J. E.; Link, D. R.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science* **2000**, 288, 2181.

³⁷ Eremin, A.; Diele, S.; Pelzl, G.; Nádasi, H.; Weissflog, W.; Salfetnikova, J.; Kresse, H. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 51707.

moléculas pueden estar inclinadas (Figura 1.9). Esta mesofase se define como una fase frustrada ya que aparece cuando la organización supramolecular del material colapsa parcialmente para minimizar la polarización macroscópica neta. Las moléculas están organizadas en columnas y el vector polarización molecular se dispone en una dirección perpendicular al eje de la columna. Se han descrito y propuesto alternativas a esta mesofase. Por ejemplo, la denominada como B_{1rev} y su versión inclinada, la mesofase columnar oblicua (Col_{ob}), también tienen una disposición columnar, pero en este caso el vector polarización es paralelo al eje de la columna (Figura 1.9).

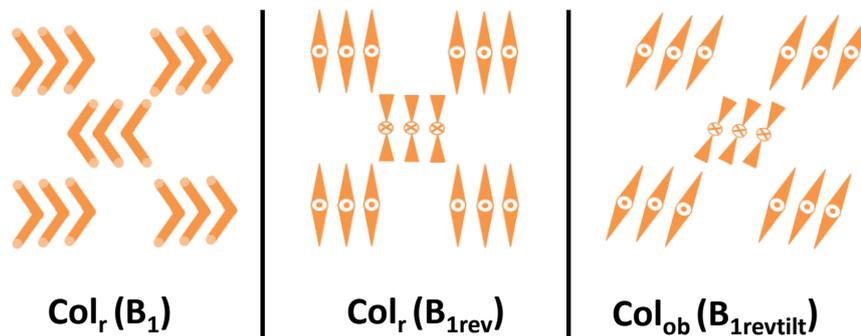


Figura 1.9: Diferentes modalidades de mesofases columnares "tipo banana" rectangulares.

En la **mesofase esméctica ondulada, USmCP** (antigua mesofase B_7 , Figura 1.10) se produce la apertura o "splay" de la polarización,^{22e} donde las moléculas se disponen haciendo el efecto de un acordeón o abanico, de manera que se reduce la polarización macroscópica neta.

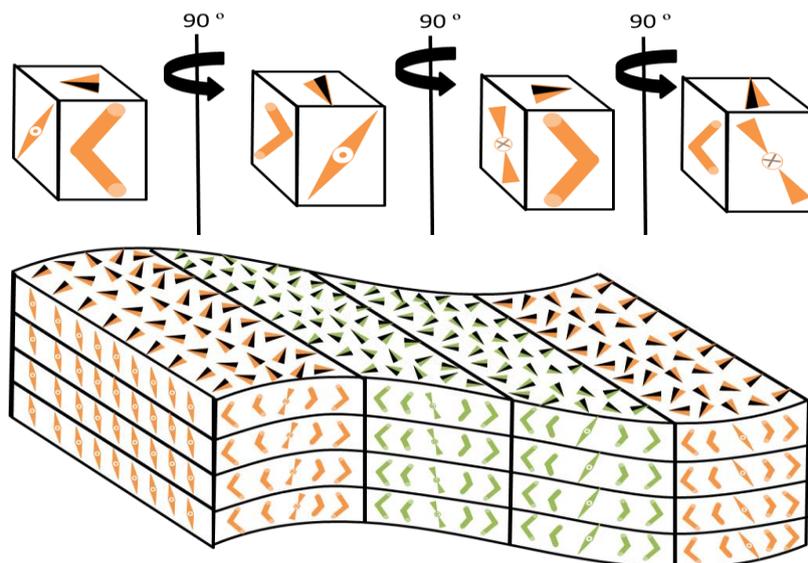


Figura 1.10: Esquema representativo de la mesofase USmCP: las moléculas se disponen haciendo un efecto abanico para reducir la polarización macroscópica neta.

d) Mesofases quirales.

Una característica particular de determinados compuestos “tipo banana” es la formación de conglomerados de dominios quirales con helicidad opuesta. En la mayoría de los casos estas fases tienen baja birrefringencia o son completamente isotrópicas, lo que ha originado que se conozcan como mesofases “**Dark Conglomerate**” (DC).

Existen diferentes tipos de fases DC, las más comunes son las basadas en organizaciones SmCP. Esta organización supramolecular aparece inmediatamente después de la fase isotrópica, exhibe quiralidad macroscópica espontánea y es ópticamente isotrópica.^{22e, 38} La particularidad de esta mesofase es que presenta una textura característica: con los polarizadores cruzados es oscura y al descruzar los polarizadores, tanto a derechas como a izquierdas, se revelan macrodominios quirales (Figura 1.11).^{22e, 22k, 39} La mesofase se ha descrito como una fase formada por moléculas aquirales que presentan una estructura de tipo esponja (Figura 1.11), producida por el desorden de las capas tipo SmCP y la formación de dominios quirales.³⁹

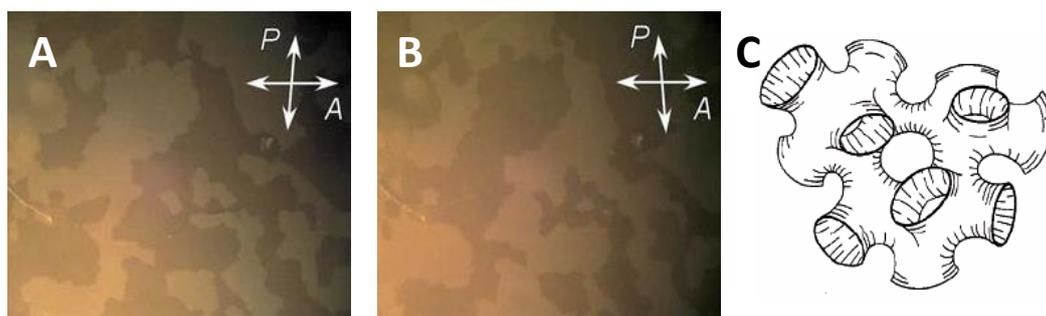


Figura 1.11: A y B) Texturas de la mesofase “Dark Conglomerate” entre polarizadores descruzados, mostrando dominios de quiralidad opuesta. Con los polarizadores cruzados se observa una textura uniformemente isotrópica. C) Modelo de la organización supramolecular “tipo esponja” propuesta para la mesofase DC.³⁹

La fase DC (SmCP) no es la única en la que se produce una segregación de la quiralidad espontáneamente. En la mesofase **B4** (Figura 1.12), las capas esmécticas sufren una torsión para romper la simetría del sistema lo que hace a la mesofase B4

³⁸ Hough, L. E.; Spannuth, M.; Nakata, M.; Coleman, D. A.; Jones, C. D.; Dantlgraber, G.; Tschierske, C.; Watanabe, J.; Korblova, E.; Walba, D. M.; MacLennan, J. E.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science* **2009**, 325, 452.

³⁹ Chen, D.; Shen, Y.; Zhu, C.; Hough, L. E.; Gimeno, N.; Glaser, M. A.; MacLennan, J. E.; Ros, M. B.; Clark, N. A. *Soft Matter* **2011**, 7, 1879.

localmente quiral.⁴⁰ Esta frustración del sistema, permite la formación de una estructura ordenada formada por nanofilamentos helicoidales (Figura 1.13) que han despertado gran interés.⁴⁰

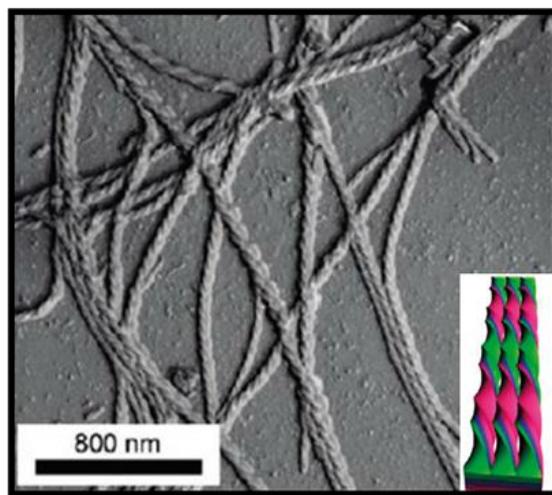


Figura 1.12: Imagen FFTEM (Freeze-Fracture Transmission Electronic Microscopy) de una mesofase B4 inmersa en una mesofase nemática.⁴⁰

1.2.1.2.2. Aplicaciones de los cristales líquidos “tipo banana”

Las peculiares mesofases “tipo banana” y sus versátiles propiedades permiten augurar para estos materiales aplicaciones diferentes a los cristales líquidos calamíticos o discóticos. No obstante, las altas temperaturas de transición que presentan en general estas mesofases y la dificultad en su alineamiento molecular⁴¹ son las desventajas más reseñables y retos a solucionar.

No obstante, a lo largo de estas décadas, desde su descubrimiento, se han ido proponiendo y describiendo diferentes aplicaciones para estos materiales, algunas de las cuales se destacan a continuación.

⁴⁰ a) Hough, L. E.; Jung, H. T.; Krüerke, D.; Heberling, M. S.; Nakata, M.; Jones, C. D.; Chen, D.; Lin, D. R.; Zasadzinski, J.; Heppke, G.; Rabe, J. P.; Stocker, W.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science* **2009**, 325, 456. b) Chen, D.; Maclennan, J. E.; Shao, R.; Yoon, D. K.; Wang, H.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12656. c) Chen, D.; Heberling, M. S.; Nakata, M.; Hough, L. E.; Maclennan, E.; Glaser, M. A.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Watanabe, J.; Clark, N. A. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, 13, 155. d) Kim, H.; Yi, Y.; Chen, D.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Clark, N. A.; Yoon, D. K. *Soft Matter*. **2013**, 9, 2793. e) Ueda, T.; Masuko, S.; Araoka, F.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201300658.

⁴¹ Etxebarria, J.; Ros, M. B. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2919.

Una de las aplicaciones sobre las que más se ha estudiado el comportamiento de las mesofases “tipo banana” es su utilización como materiales para dispositivos electroópticos u ópticos.^{22k}

Las mesofases SmCP, cuando son sometidas a campos eléctricos, pueden formar estados ferroeléctricos y antiferroeléctricos de forma reversible (Figura 1.13). Por otro lado, es conocido que organizaciones sinclínicas son opacas a la luz y los dominios anticlínicos son transparentes. Combinando estas dos propiedades se han diseñado dispositivos rápidos (por debajo de 100 μ s) que permitan que la luz sea dispersada o transmitida (Figura 1.13).⁴²

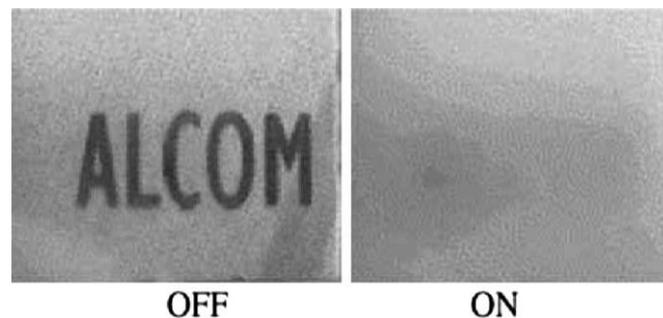


Figura 1.13: Imágenes de un dispositivo basado en una mesofase SmCP. Estado OFF: Sin aplicar un campo eléctrico (SmC_AP_A transparente). Estado ON: Aplicando un campo eléctrico (SmC_SP_F opaco).

También se ha demostrado que algunas moléculas “tipo banana” presentan estados SmCP_A racémico u homoquiral estables e intercambiables con determinados campos eléctricos.⁴³ Esto implica que puedan ser utilizados como dispositivos ópticos de almacenamiento o dispositivos electrónicos multi-estables, similares a los utilizados en los libros electrónicos, ya que sólo requieren energía durante la transformación entre el estado quiral y el racémico.

Otro grupo de aplicaciones son las basadas en las fases ferroeléctricas de las moléculas “tipo banana”. Este tipo de materiales ofrecen mayores coeficientes ópticos no lineales que las moléculas calamíticas^{23d, 44} y ventajas frente a los polímeros nemáticos para óptica no lineal^{22k}, lo que ha potenciado su interés en el desarrollo de nuevos láseres y filtros ópticos para fotónica y telecomunicaciones. Por otra parte,

⁴² a) Jákli, A.; Chien, L. C.; Krüerke, D.; Sawade, H.; Heppke, G. *Liq. Cryst.* **2002**, 29, 377. b) Etxebarria, J.; Folcia, C.; Ortega, J.; Ros, M. B. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **2003**, 67, 042702.

⁴³ Heppke, G.; Jákli, A.; Rauch, S.; Sawade, H. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.* **1999**, 60, 5575.

⁴⁴ a) Macdonald, R.; Warnick, P.; Heppke, G.; Kentischer, F. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 4408. b) Choi, S. W.; Yoshitaka, K.; Park, B.; Takezoe, H.; Niori, T.; Watanabe, J. *Jpn. J. Appl. Phys* **1998**, 37, 3408. c) Morales-Saavedra, O. G.; Jákli, A.; Heppke, G.; Eichler, H.J. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **2006**, 15, 287.

estos requisitos estructurales son también necesarios para presentar piezoelectricidad, por ello no es sorprendente que materiales ferroeléctricos SmCP_F presenten buena respuesta piezoeléctrica.⁴⁵

En la búsqueda de nuevas aplicaciones para estos materiales, recientemente se ha demostrado que los filamentos de materiales esmécticos “tipo banana” pueden guiar la luz acoplada a uno de sus extremos. Se les ha descrito como las primeras fibras ópticas con un índice de refracción anisótropo uniaxial, con el eje óptico a lo largo del eje de la fibra, y con aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones.⁴⁶

En otro contexto, es de destacar también que otros de los atractivos de este tipo de compuestos “tipo banana” es el efecto que el dopado con estos compuestos puede ejercer sobre otras mesofases.

Entre estos ejemplos, cabe reseñar por ejemplo la estabilización de mesofases calamíticas antiferroeléctricas con pequeñas cantidades de un dopante “tipo banana”⁴⁷, la mejora de propiedades flexoeléctricas de nemáticos calamíticos⁴⁸, la disminución del paso de hélice de mesofases colestéricas⁴⁹ o más recientemente, la capacidad de estabilizar fases azules (BP) de interés en fotónica.⁵⁰

Estos trabajos han mostrado como pequeñas concentraciones de compuestos “tipo banana” en ocasiones en el rango de 1-10 % en mol, permiten inducir estos efectos buscados con sistemas calamíticos.

⁴⁵ Jákli, A.; Pintre, I.C.; Serrano, J.L.; Ros, M.B.; de la Fuente, M.R. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3784.

⁴⁶ Fontana, J.; Bailey, C.; Weissflog, W.; Jánossy, I.; Jákli, A. *Phys. Rev. E.* **2009**, 80, 6.

⁴⁷ a) Gorecka, E.; Nakata, M.; Mieczkowski, J.; Takahashi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H.; Eichhorn, S. H.; Swager, T. M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2526. b) Kishikawa, K.; Muramatsu, N.; Kohmoto, S.; Yamaguchi, K.; Yamamoto, M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3443. c) Zhu, M. H.; Dodge, M. R.; Shioda, T.; Rosenblatt, C.; Parker, D. D.; Kim, J. M.; Neubert, M. E. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 1381.

⁴⁸ a) Wild, J. H.; Bartle, K.; Kirkman, N. T.; Kelly, S. M.; O’Neil, M.; Stirner, T.; Tuffin, R. P. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6354. b) Kundu, B.; Pratibha, R.; Madhusudana, N. V. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 247802. c) Aziz, N.; Kelly, S. M.; Duffy, W.; Goulding, M. *Liq. Cryst.* **2008**, 35, 1279. d) Kumar, P.; Marinov, Y. G.; Hinov, H. P.; Hiremath, U. S.; Yelamaggad, C. V.; Krishnamurthy, K. S.; Petrov, A. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 95, 081902. e) Kundu, B.; Roy, A.; Pratibha, R.; Madhusudana, N. V. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 081902.

⁴⁹ a) Thisayukta, J.; Niwano, H.; Takezoe, H.; Watanabe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3354. b) Gorecka, E.; Cepic, M.; Mieczkowski, J.; Nakata, M.; Takezoe, H.; Zeks, B. *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 061704.

⁵⁰ a) Coles, H. J.; Pivnenko, M. N. *Nature* **2005**, 436, 997. b) Castles, F.; Morris, S. M.; Terentjev, E. M.; Coles, H. J. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 157801. c) Castles, F.; Day, F. V.; Morris, S. M.; Ko, D. H.; Gardiner, D. J.; Qasim, M. M.; Nosheen, S.; Hands, P. J. W.; Choi, S. S.; Friend, R. H.; Coles, H. J. *Nature Mater.* **2012**, 11, 599.

1.2.2. CRISTALES LÍQUIDOS LIÓTROPOS

Como ya se ha comentado anteriormente, los cristales líquidos se dividen en dos grandes grupos: los cristales líquidos termótropos y los **cristales líquidos liótropos**. Los más estudiados han sido tradicionalmente los termótropos, ya que el estudio de su mesomorfismo es relativamente más sencillo que el mesomorfismo liótropo. La causa de ello, es que la formación de las distintas fases liótropas no sólo depende de la temperatura sino también de la concentración del compuesto en un disolvente (Figura 1.14).^{8, 9, 51}

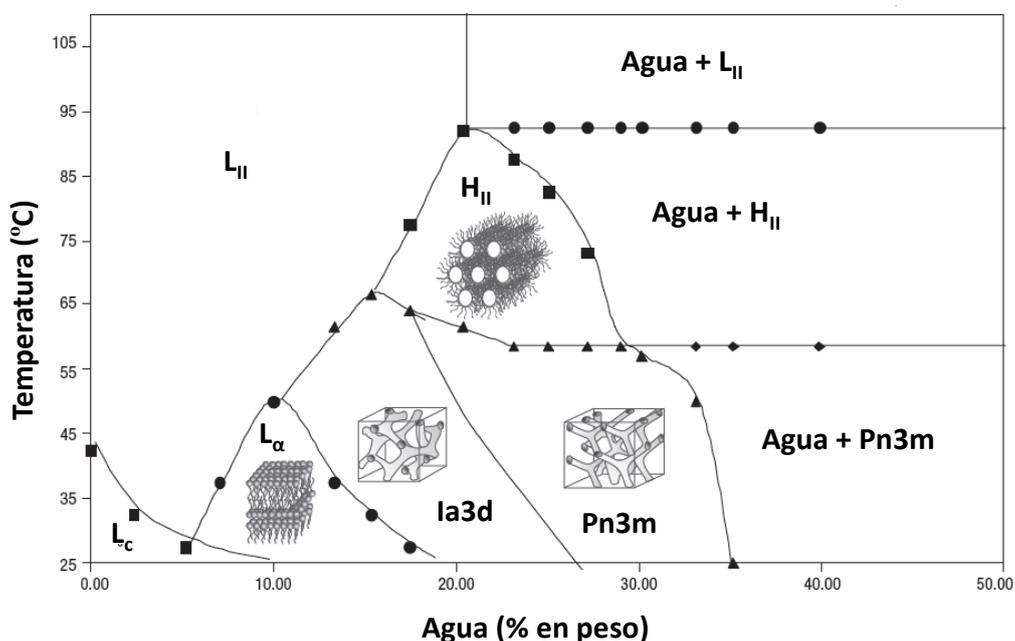


Figura 1.14: Diagrama representativo de fases de un cristal líquido liótropo.⁵¹

Hay una gran variedad de ejemplos de cristales líquidos liótropos tanto naturales como sintéticos. Entre los ejemplos naturales, citar que se pueden encontrar fases liótropas en biopolímeros como el virus de mosaico del tabaco, la tela de araña o el ácido desoxirribonucleico (DNA). En los materiales sintéticos, el mesomorfismo liótropo ha tenido una gran repercusión en la fabricación de poliamidas como precursores de fibras de altas prestaciones, cuyo ejemplo más representativo es el Kevlar.

Actualmente, el interés por los cristales líquidos liótropos es amplio, investigando su uso como microrreactores, en liberación controlada de fármacos, como “*templates*” para preparación de nanomateriales, como conductores iónicos, etc.⁵²

⁵¹ Mezzenga, R.; Schurtenberger, P.; Burbidge, A.; Michel, M. *Nature Mater.* **2005**, 4, 729.

Lo característico de los cristales líquidos liótropos es el hecho de estar formados por al menos dos componentes, una molécula anfifílica y un disolvente (normalmente agua). La fuerza que dirige el auto-ensamblado de las moléculas en la fase liótropa acuosa radica en los enlaces de hidrógeno que se forman entre la parte polar del anfífilo y el agua, en las interacciones de Van der Waals entre las partes hidrofóbicas y su segregación para evitar el contacto con el agua.^{52, 53}

Hay que señalar que las fases cristal líquido liótropas son diferentes de los agregados supramoleculares formados por moléculas anfifílicas, tales como las micelas, micelas cilíndricas o vesículas. Estos agregados *discretos* son estructuras que poseen un orden periódico, pero no son materiales en fase condensada, dos requisitos que debe cumplir una fase cristal líquido liótropa. Es por ello, que la *fase cristal líquido liótropa* se define como *una fase fluida de un material en fase condensada que posee un orden periódico, formado por moléculas anfifílicas y un disolvente como segundo componente*.⁵²

El grado de orden en una mesofase liótropa depende de la proporción de los diferentes componentes y de su estructura, y puede ser modificado por parámetros externos, de los cuales los más comunes son la temperatura y la presión.⁵⁴ Un sistema liótropo suele exhibir un rico polimorfismo que depende de la forma molecular del mesógeno y de sus preferencias de empaquetamiento. Las mesofases liótropas más comunes son las fases: lamelar (L_{α}), hexagonal normal y reversa (H_I y H_{II}), cúbica bicontinua normal y reversa (V_I y V_{II} , con redes Ia3d, Pn3m o Im3m) y cúbica discontinua normal y reversa (I_I e I_{II} , con redes Fd3m) (Figura 1.15).⁵² Las mesofases normales (modalidad I) son aquellas en las que la zona hidrofílica se encuentra formando una interfase convexa con el agua. En las mesofases reversas (modalidad II) la zona hidrofóbica se encuentra formando una interfase cóncava con el agua. La fase lamelar (L_{α}) es considerada el punto intermedio que no posee ningún tipo de curvatura (Figura 1.15).

En la **fase lamelar (L_{α})** las moléculas anfifílicas forman bicapas separadas por capas de disolvente. La estructura se extiende a lo largo de distancias grandes, que pueden llegar a medir del orden de μm o más. Normalmente aparece en proporciones por debajo del 50% de disolvente. Cuando en esta fase las cadenas hidrofóbicas se encuentran cristalizadas, se denota como L_c .⁵³ Existe una fase no muy común,

⁵² Garti, N.; Somasundaran, P.; Mezzenga R., *Self-assembled supramolecular architectures: Lyotropic Liquid Crystals*. Wiley-VCH, **2012**.

⁵³ Singh, S. *Liquid Crystals: Fundamentals*, World Scientific, 473, **2002**.

⁵⁴ a) Tiddy, G. J. T. *Phys. Rep.* **1980**, 57, 1. b) Seddon, J. M. *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, 1031, 1. c) Gin; D. L.; Pecinovsky, C. S.; Bara, J. E.; Kerr, R. L. *Struct. Bond* **2008**, 128, 181.

denominada **fase esponja (L_3)**, que aparece junto a la fase lamelar. La fase esponja forma una estructura desordenada cúbica bicontinua dividida en dos zonas incomunicadas, con una morfología muy similar a las fases cúbicas bicontinuas.⁵²

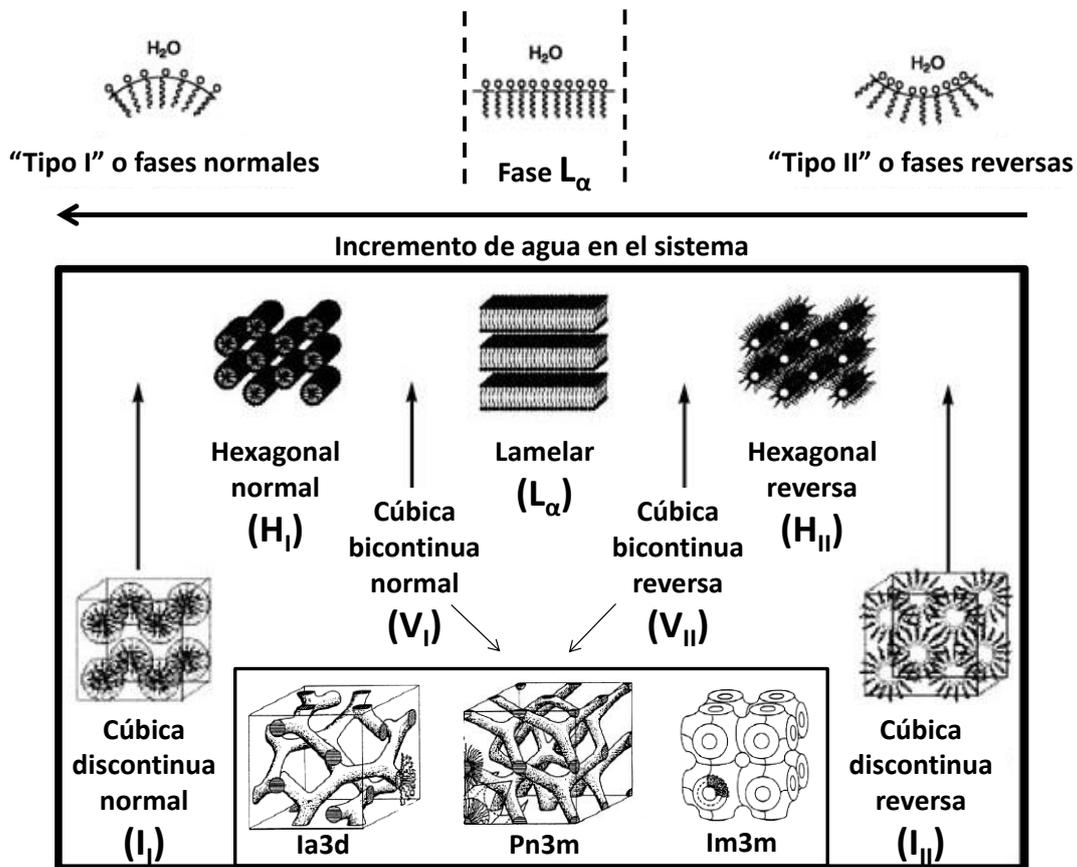


Figura 1.15: Esquema resumen de las fases más comunes de los cristales líquidos liótropos.⁵²

En la fase hexagonal se forma una agregación molecular con orden hexagonal. Se han diferenciado dos tipos de estructuras: la **fase hexagonal normal (H_I)** y la **fase hexagonal reversa o inversa (H_{II})**. En ambos casos se forman micelas cilíndricas de longitudes indefinidas empaquetadas con un orden hexagonal, y separadas por una región continua de disolvente. A pesar de que en estas fases el contenido en disolvente es superior al que origina una fase lamelar, las mesofases hexagonales son más viscosas.

Las **fases cúbicas bicontinuas** son las más complejas de todas las mesofases liótrovas y presentan una alta viscosidad. Los anfífilos se colocan formando una estructura cúbica tridimensional compleja y ópticamente isótropa. Las estructuras cúbicas pueden ser tanto normales (modalidad I) como inversas (modalidad II) y ambas pueden presentar tres grupos espaciales: tipo giroide (G, red $Ia3d$, denotada Q^{230}), tipo diamante (D, red primitiva $Pn3m$, denotada Q^{229}) y tipo primitiva (P, red centrada

en el cuerpo $Im3m$, denotada Q^{224}). En las fases cúbicas bicontinuas se forman canales formados bien por el anfífilo o bien por el disolvente.⁵²

En la red **$Ia3d$** (G) se forman canales helicoidales, tanto levógiros como dextrógiros. Estos canales se pueden extender a través de la matriz y los canales se encuentran conectados entre sí, por lo que la estructura adopta un ordenamiento helicoidal.⁵³ La red **$Pn3m$** (D) se caracteriza por una bicapa, la cual separa dos canales interpenetrados que forman una red tipo diamante. La red **$Im3m$** (P) contiene dos canales separados por una bicapa. La celdilla unidad posee tres canales perpendiculares conectados a las celdillas unidad contiguas, dando lugar a una organización cúbica.⁵²

Las **fases cúbicas discontinuas** (también denominadas como fases micelares o fases isótropas viscosas) se caracterizan por estar formadas por agregados moleculares similares a micelas (I_1) o micelas inversas (I_{II}) que se encuentran en un entorno con orden cúbico. Estas fases son ópticamente isótropas y extremadamente viscosas, mucho más que las fases hexagonales.⁵²

1.3. AGREGADOS SUPRAMOLECULARES

Muchos sistemas supramoleculares se crean en disolución, en interfases o en superficies de materiales.⁴ Cuando se forman en disolución, las estructuras supramoleculares formadas se pueden denominar **agregados supramoleculares** (nanopartículas o nano-objetos, si son de escala nanométrica). Entre los sistemas supramoleculares más estudiados en disolución se encuentran los formados por receptores huésped-anfitrión (host-guest)⁴, los agregados formados por estructuras anfifílicas,⁵⁵ tanto orgánicas, inorgánicas y biológicas, y los polímeros supramoleculares.⁵⁶

Los agregados supramoleculares en disolución se pueden hallar tanto en sistemas naturales como sintéticos. Los mejores ejemplos de sistemas supramoleculares se encuentran en la biología, ya que la membrana plasmática, el DNA, las proteínas, los virus y, en general, todos los orgánulos celulares son agregados supramoleculares.^{55b} El auto-ensamblaje en disolución acuosa, tanto de moléculas naturales como de moléculas sintéticas, es posible gracias a que este medio permite un gran número de interacciones cooperativas no covalentes como las hidrofóbicas, iónicas, de tipo π - π y los enlaces de hidrógeno.^{55b}

Los **sistemas sintéticos** más utilizados para crear agregados supramoleculares han sido las moléculas anfifílicas, tanto de bajo como de alto peso molecular, que presentan una parte hidrofílica y otra hidrofóbica.^{55,57} De esta manera, en presencia de un disolvente polar, la parte hidrofóbica se dispone de tal manera que se minimice lo máximo posible su contacto con el disolvente, lo que se conoce como *efecto hidrofóbico*.⁵⁸ La morfología de los agregados formados es muy diversa: vesículas, micelas esféricas, micelas cilíndricas, bicapas (o membranas) planas, nanoesferas, nanocápsulas, toroides, nanomembranas, membranas porosas, vesículas porosas, nanofibras helicoidales y películas Langmuir-Blodgett.⁵⁵

⁵⁵ a) Lim, Y.-b.; Moon, K.-S.; Lee, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2909. b) Lim, Y.-b.; Moon, K.-S.; Lee, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 925. c) Zhang, X.; Wang, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 94.

⁵⁶ de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W. *Nature* **2008**, 453, 171.

⁵⁷ a) Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday, Trans. 2* **1976**, 72, 1525. b) Ringsdorf, H.; Schlarb, B.; Venzmer, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 113. c) Chen, D. Y.; Jiang, M. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 494. d) Segota, S.; Tezak, D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 121, 51. e) Wan, L. J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 334. f) Cabral, H.; Nishiyama, N.; Kataoka, K. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 999. g) Wang, C.; Wang, Z.; Zhang, X. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 608.

⁵⁸ Tanford, C. *Science* **1978**, 200, 1012.

Con objeto de familiarizarse con la morfología y nomenclatura de este tipo de organizaciones, a continuación se describen los agregados supramoleculares más comunes.

Con el nombre de **micela** se identifican a los agregados esféricos (2-20 nm de diámetro) que se forman por la asociación dinámica y espontánea de moléculas anfifílicas. El sistema se agrega de tal forma que, por ejemplo en agua, la parte hidrofóbica se encuentra en el interior de la micella y la parte hidrofílica en el exterior (Figura 1.16 A). Cuando una micela tiene diámetros superiores a 100 nm se denomina **nanoesfera**.⁵⁹

La mínima concentración de anfífilo que permite la formación de la micela se denomina *concentración micelar crítica (cmc)*. Habitualmente, al aumentar la concentración del anfífilo, la micela puede transformarse en una **micela cilíndrica** (Figura 1.16 B) por fusión de varias micelas. Una micela cilíndrica posee el mismo diámetro que una micela esférica, pero presenta una longitud de 2 a 5 veces su diámetro. Las micelas cilíndricas pueden seguir creciendo hasta formar una estructura de tipo fibrilar que posee longitudes en la escala micrométrica y que frecuentemente forman redes muy entrecruzadas. Por otra parte, a concentraciones altas de anfífilo pueden incluso formarse fases cristal líquido liótropos.⁵⁹

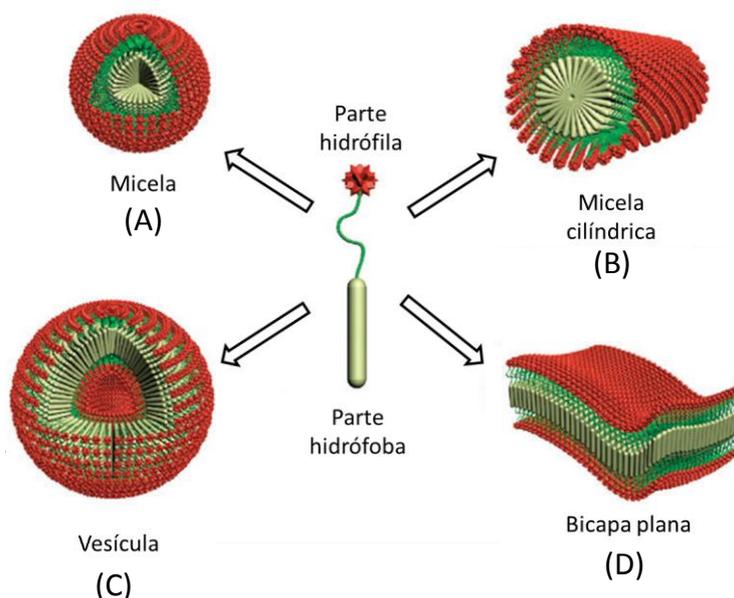


Figura 1.16: Representación de una molécula anfifílica (centro) y cuatro posibles agregados supramoleculares en agua.⁵⁹

⁵⁹ Lee, Y. S., Molecular Self-Assembly in Solution I: Micelles. In *Self-Assembly and Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2007; pp 47-73.

Las moléculas anfífilas también pueden formar **bicapas** (o lamelas)⁶⁰ (Figura 1.16 D) siendo un sistema muy común de los anfífilos naturales (por ejemplo, los fosfolípidos). Para que una bicapa se forme, se necesita una gran interacción entre las partes hidrofóbicas (por ejemplo, sistemas aromáticos) y a la vez, que la parte hidrofílica se encuentre bien solvatada (sobre todo si es iónica). Como sucede en las micelas, una bicapa es una estructura auto-ensamblada dinámica, pero que posee una velocidad de intercambio mucho más lenta (tiempos de vida en el orden de varios años) y requiere una *cmc* mucho menor.⁶⁰

Debido a un gran número de factores, las bicapas planas suelen curvarse. Cuando esa curvatura produce un agregado esférico y hueco en su interior, relleno de disolvente, se denominan **vesículas** (Figuras 1.16 C y 1.17). Suelen presentar diámetros entre 20 nm y 50 μm , aunque la bicapa siempre suele tener espesores en torno a 3-5 nm. Cuando una vesícula unilamellar grande posee en su interior vesículas unilamellares pequeñas, al agregado se le denomina vesosomas (Figura 1.17 D).⁶⁰

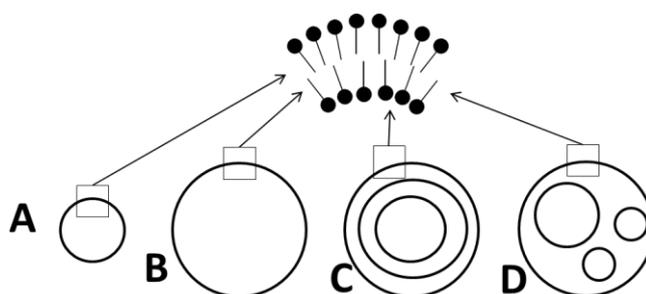


Figura 1.17: Representación de los distintos tipos de vesículas: vesícula unilamellar pequeña (A), vesícula unilamellar grande (B), vesícula multilamellar (C) y vesosoma (D).

Los agregados supramoleculares de tipo **fibra, cinta, hélice o tubo** (Figura 1.18) se forman, casi exclusivamente, a partir de moléculas con una parte rígida y otra flexible (sistemas “rod-coil”), polímeros bloque o moléculas anfífilas quirales.⁶¹ Estos agregados unidimensionales presentan una gran fuerza estructural, rigidez mecánica y estabilidad.⁶² Estas propiedades los hacen atractivos en múltiples aplicaciones como biomateriales, en óptica no lineal, catálisis, procesos de conductividad, etc.⁶³

⁶⁰ Lee, Y. S., Molecular Self-Assembly in Solution II: Bilayers, Liquid Crystals, and Emulsions. In *Self-Assembly and Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.: **2007**; pp 75-101.

⁶¹ Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1401.

⁶² Ziserman, L.; Lee, H. Y.; Raghavan, S. R.; Mor, A.; Danino, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2511.

⁶³ a) Zhang, S.G. *Nat. Biotechnol.* **2003**, 21, 1171 b) Gazit, E. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1263. c) Shimizu, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 2601. d) Toksoz, S.; Guler, M.O. *Nano Today* **2009**, 4,

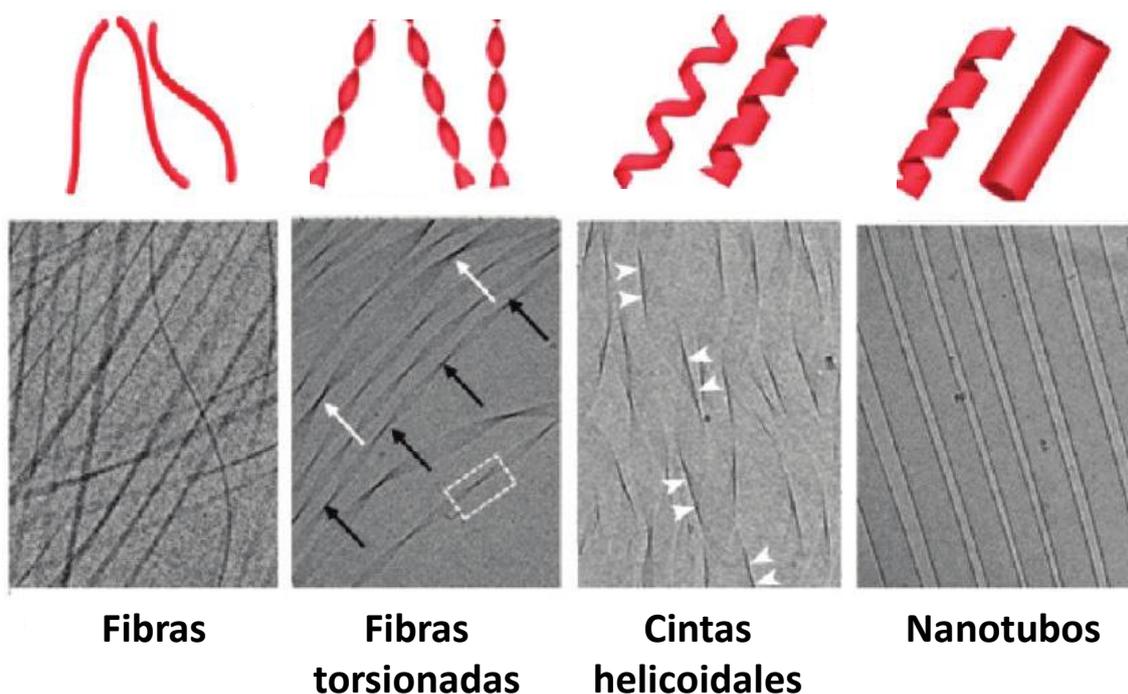


Figura 1.18: Microfotografías de Cryo-TEM de distintos tipos de agregados supramoleculares unidimensionales.⁶²

Aunque se han descrito un amplio número de compuestos capaces de agregarse con morfologías variadas en un disolvente, el origen de la formación de agregados unidimensionales no está claro todavía, ya que no se puede explicar aplicando los modelos conocidos de auto-ensamblaje de moléculas anfifílicas que conducen a la formación de micelas o vesículas. En particular, se han propuesto algunos modelos para justificar la formación de nanotubos, algunos de los cuales se muestran en la Figura 1.19.⁶¹

Por ejemplo, el auto-ensamblaje quiral (Figura 1.19 A) de un nanotubo se produce a través de una **cinta helicoidal**. Una bicapa plana (lamela) o esférica (vesícula) de anfífilos sufre una torsión (normalmente debido a moléculas quirales) dando lugar a una cinta helicoidal. Esta cinta se transforma en un nanotubo por una disminución del paso de hélice o por el ensanchamiento de la cinta, lo que en cualquiera de los dos casos da lugar a un tubo.⁶¹

458. e) Frkanec, L.; Zinic, M. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 522. f) Toksoz, S.; Acar, H.; Guler, M. O. *Soft Matter* **2010**, 6, 5839.

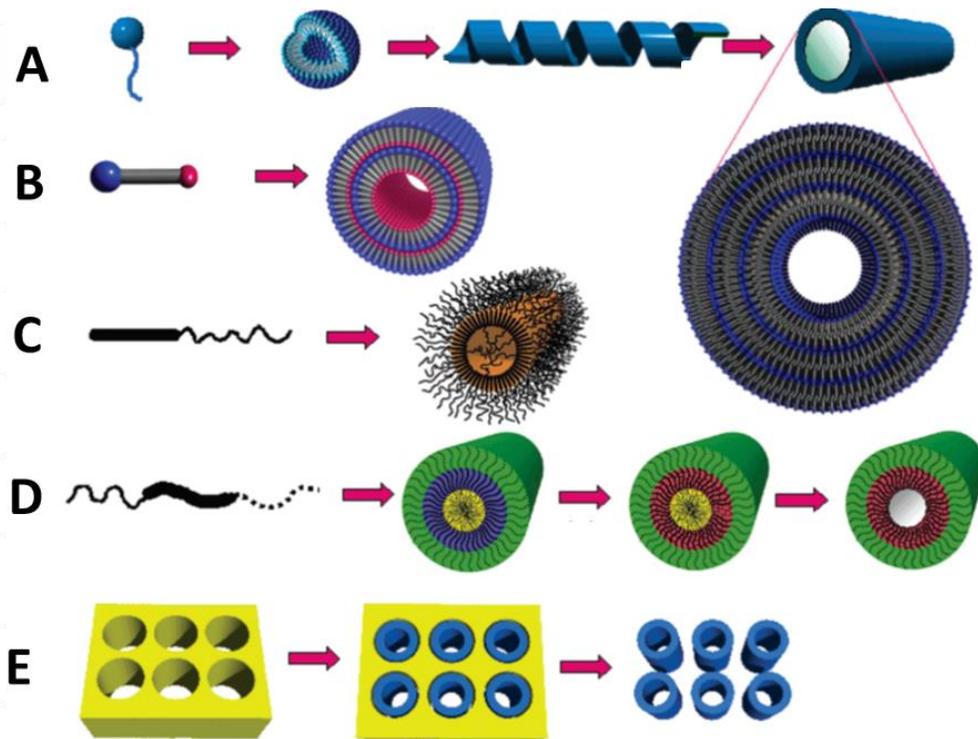


Figura 1.19: Modelos de formación de nanotubos propuestos: A) Auto-ensamblaje quiral, B) Auto-ensamblaje directo, C) Auto-ensamblaje de moléculas "rod-coil", D) Auto-ensamblaje de polímeros tri-bloque, E) Agregación en presencia de plantillas (poros).⁶¹

Por otra parte, un nanotubo se puede formar por auto-ensamblaje directo (Figura 1.19 B). Este proceso se suele presentar con anfífilos en forma de cuña o bolanfífilos no simétricos, y se favorece cuando las cadenas hidrofóbicas se encuentren en un estado fluido. El nanotubo formado se clasifica como una **micela cilíndrica**, aunque su interior sea hueco.⁶¹

Por otra parte, los anfífilos "rod-coil", con una parte rígida y otra flexible (Figura 1.19 C), y los polímeros bloque anfífilicos (Figura 1.19 D) son capaces de formar nanotubos por segregación de fases (bloques estructurales). En presencia de un disolvente (acuoso u orgánico), un bloque se orienta hacia el interior y el otro hacia el exterior, generando estructuras tubulares. La morfología del agregado depende de varios factores estructurales y experimentales: longitud de los bloques, relación de tamaños de los bloques, pesos y distribuciones moleculares, composición química, disolvente, temperatura, tiempo de incubación, concentración y orden de preparación.⁶¹

Finalmente, el método más complejo de formación de nanotubos supone la nanofabricación de plantillas (Figura 1.19 E). Se utiliza una plantilla microporosa, normalmente de alúmina o policarbonato, en la que el anfífilo se deposita y se

ensambla en los poros. Los nanotubos se obtienen por eliminación de la plantilla. Este método es aplicable a la formación de nanotubos a partir de diferentes tipos de compuestos (metales de coordinación, monómeros polimerizables o anfífilos). Sin embargo, los nanotubos resultantes deben tener alta resistencia química, estabilidad física y ser resistentes a medios agresivos, ya que la plantilla suele eliminarse por medios químicos o disolución.⁶¹

1.4. **GELES**

Los geles constituyen uno de los materiales supramoleculares de mayor interés académico y práctico de la actualidad como consecuencia de su facilidad de preparación, procesado y amplia funcionalidad.⁶⁴

Dorothy Jordan Lloyd en 1926 dijo “... *gels are easier to recognize than to define.*”⁶⁵ Sin embargo, la investigación desarrollada desde entonces sobre este tipo de materiales blandos ha permitido establecer una definición para ellos. Un **gel** se puede definir como un material viscoelástico de aspecto sólido, compuesto de una red elástica entrecruzada y un fluido, el cual es el componente mayoritario.

La apariencia sólida del gel se debe a que el fluido se encuentra atrapado en una matriz sólida tridimensional, que es el resultado del entrecruzamiento de fibras formadas por un gelificante (una molécula o macromolécula) mediante fuerzas químicas o físicas. Cuando un gel pierde su aspecto sólido y se vuelve fluido, se dice que se encuentra en el estado “sol” (Figura 1.20). Este estado se consigue por medio de factores externos, y el más común es la temperatura.⁶⁴

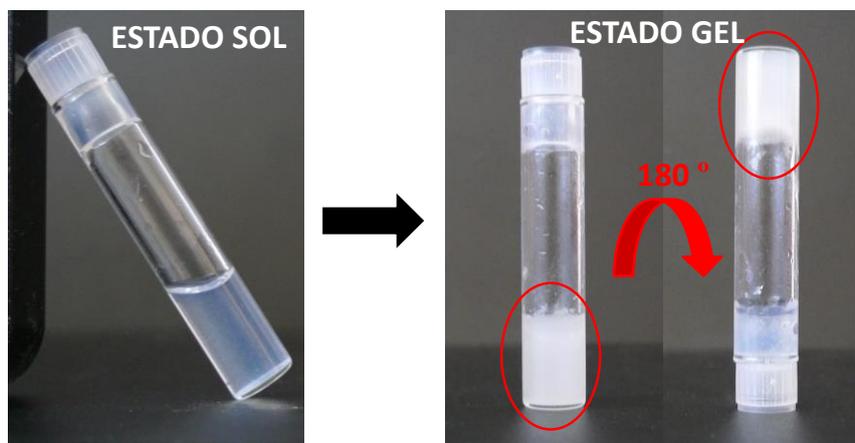


Figura 1.20: Fotografía de un material en los estados “sol” y “gel”.

Los geles pueden clasificarse atendiendo a distintos criterios, no obstante suelen catalogarse principalmente según el origen, el fluido presente o las interacciones que generan la red fibrilar tridimensional (Figura 1.21).

⁶⁴ a) Terech, P.; Weiss, R. G. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133. b) Hanabusa, K.; Tanaka, R.; Suzuki, M.; Kimura, M.; Shirai, H. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1095. c) Shinkai, S.; Murata, K. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 485. d) Abdallah, D. J.; Weiss, R. G. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1237. e) Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1201. f) Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 821. g) Dawn, A.; Shiraki, T.; Haraguchi, S.; Tamaru, S.; Shinkai, S. *Chem. Asian J.* **2011**, 6, 266.

⁶⁵ Alexander, J. *Colloid Chemistry 1926*, The Chemical Catalogue Co.: New York, Vol. 1, p 767.

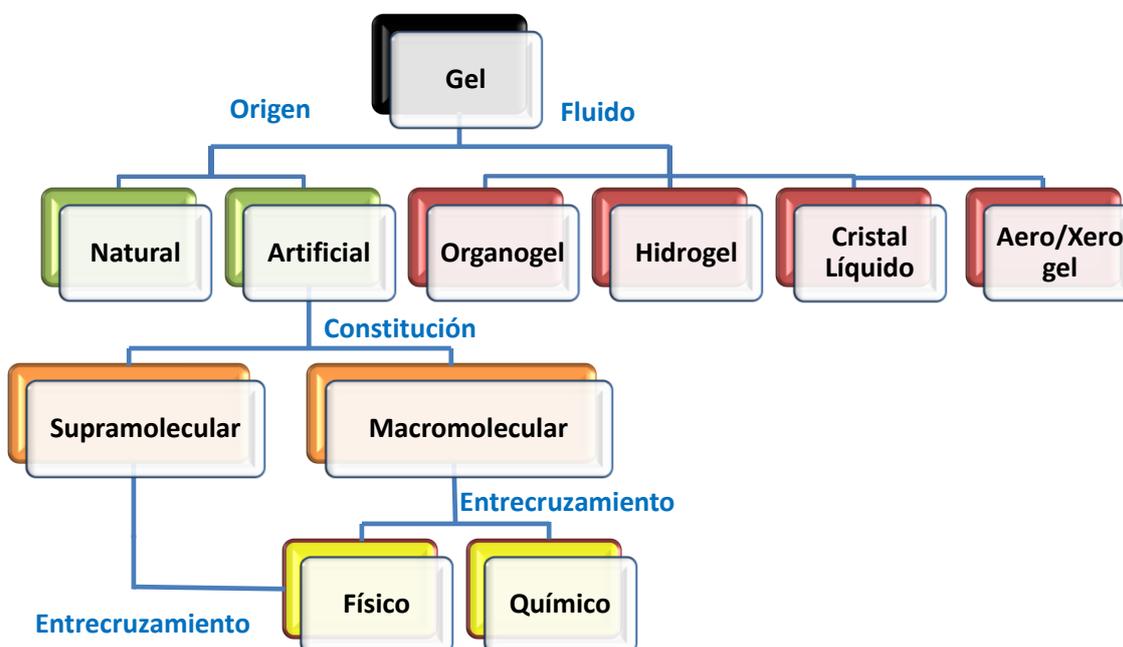


Figura 1.21: Clasificación de los geles atendiendo a diferentes criterios.

Los **geles naturales** son aquellos formados por biomoléculas. La mayoría de los gelificantes naturales son macromoléculas y la red se forma por entrecruzamientos no covalentes, denominado como “*entrecruzamiento físico*” (normalmente enlaces de hidrógeno). Algunos ejemplos de geles naturales son la gelatina, o los geles derivados de colágeno o almidón.⁶⁶

Los **geles artificiales o sintéticos** están formados por un gelificante de origen no natural, es decir, son los geles formados por un gelificante orgánico o inorgánico que no tiene origen biológico. Se pueden subdividir en función de que la constitución del gelificante sea supramolecular o macromolecular. Los geles constituidos por macromoléculas consisten en fibras poliméricas covalentes y en función del tipo de fuerzas que crean el entrecruzamiento de las fibras, pueden ser geles químicos o físicos. Se denomina **gel químico** cuando el entrecruzamiento de las fibras se crea mediante enlaces químicos covalentes. Esto supone que el gelificante ya no se puede redissolver y es térmicamente irreversible. Sin embargo, cuando el entrecruzamiento se forma mediante interacciones no covalentes, se denomina **gel físico**. Este tipo de geles pueden volver al estado fluido (sol) por diferentes estímulos externos y son generalmente térmicamente reversibles.⁶⁴

⁶⁶ Mukhopadhyay, S.; Maitra, U. *Curr. Sci.* **2004**, 87, 1666.

Los geles derivados de gelificantes de bajo peso molecular se suelen denominar **geles supramoleculares**, ya que tanto las fibras como su entrecruzamiento se crea a partir de enlaces no covalentes como pueden ser enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , interacciones donador-aceptor, coordinación de metales, fuerzas hidrofóbicas, interacciones Van der Waals o en algunos casos, mediante interacciones iónicas. Al ser sistemas intrínsecamente supramoleculares, sólo dan lugar a **geles físicos**.⁶⁴

Por otro lado, si clasificamos un gel en función del fluido que retiene, encontramos al menos 4 tipos de geles: **organogeles** (el fluido es un líquido de naturaleza orgánica), **hidrogeles** (el fluido es el agua), **geles cristal líquido** (el fluido es una mesofase) y **aero/xerogel** (el gel no contiene ningún fluido líquido ya que se ha eliminado tras la formación del gel) [Figura 1.21].^{64, 65}

El interés por uno u otro tipo de geles depende en gran manera de sus aplicaciones. Así los organogeles fundamentan su interés en aplicaciones tan variadas como la electroóptica, materiales elastómeros, materiales fotosensibles o electrónica molecular.⁶⁷ Los hidrogeles constituyen un campo de gran actividad en el desarrollo de nuevos biomateriales,⁶⁸ en particular el campo de la ingeniería de tejidos.⁶⁹ Por otra parte, los geles cristal líquido han supuesto un tipo de materiales muy útiles en la estabilización de distintos tipos de mesofases (N, N*, BP, SmC_a, etc)⁷⁰ y de modulación

⁶⁷ a) Mizoshita, N.; Suzuki, Y.; Kishimoto, K.; Hanabusa, K.; Kato, T. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2197. b) Suzuki, Y.; Mizoshita, N.; Hanabusa, K.; Kato, T. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2870. c) Xie, P.; Zhang, R. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2529. d) Deindrfer, P.; Eremin, A.; Stannarius, R.; Davis, R.; Zentel, R. *Soft Matter* **2006**, 2, 693. e) Hirai, Y.; Mizoshita, N.; Moriyama, M.; Kato, T. *Langmuir* **2009**, 25, 8423. f) Kato, T.; Tanabe, K. *Chem. Lett.* **2009**, 38, 634. g) Babu, S. S.; Prasanthkumar, S.; Ajayaghosh, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1766. h) John, G.; Jadhav, S. R.; Menon, V. M.; John, V. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1760.

⁶⁸ a) Graham, N. B. *Med. D. Tech.* **1998**, 9, 22. b) Peppas, N. A.; Wood, K. M.; Blanchette, J. O. *Exp. Op. Biol. Ther.* **2004**, 4, 881. c) Elisseeff, J.; Puleo, C.; Yang, F.; Sharma, B. *Orthod. Craniofac. Res.* **2005**, 8, 150. d) Potter, W.; Kalil, R. E.; Kao, W. J. *Front. Biosci.* **2008**, 13, 806. e) Giri, T. K.; Thakur, D.; Alexander, A.; Ajazuddin; Badwaik, H.; Tripathi, D. K. *Curr. Drug D.* **2012**, 9, 539. f) Johnson, T. D.; Christman, K. L. *Exp. Op. Drug D.* **2013**, 10, 59. g) Seidlits, S. K.; Gower, R. M.; Shepard, J. A.; Shea, L. D. *Exp. Op. Drug D.* **2013**, 10, 499.

⁶⁹ a) Hirst, A. R.; Escuder, B.; Mirayet, J. R.; Smith, D. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8002. b) Tabata, Y. *J. R. Soc. Interf.* **2009**, 6, S311. c) Aurand, E. R.; Lampe, K. J.; Bjugstad, K. B. *Neurosci. Res.* **2012**, 72, 199. d) Lee, J. S.; Cho, S.-W. *Biotech. Bioproc. Eng.* **2012**, 17, 427. e) Zustiak, S. P.; Wei, Y.; Leach, J. B. *Tissue Eng. B-Rev.* **2013**, 19, 160.

⁷⁰ a) Artal, M. C.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; de la Fuente, M. R.; Perez-Jubindo, M. A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2056. b) Kikuchi, H.; Yokota, M.; Hisakado, Y.; Yang, H.; Kajiyama, T. *Nature Mater.* **2002**, 1, 64. c) Dierking, I.; Blenkhorn, W.; Credland, E.; Drake, W.; Kociuruba, R.; Kayser, B.; Michael, T. *Soft. Matter.* **2012**, 8, 4355.

y mejora de propiedades ópticas y electroópticas,⁷¹ lo que ha posibilitado su aplicación práctica.

⁷¹ a) Hilkmeth, R. A. M. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 679. b) Kelly, S. M. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2470. c) Guymon, C. A.; Hoggan, E. N.; Clark, N. A.; Rieker, T. P.; Walba, D. M.; Bowman, C. N. *Science* **1997**, 275, 57. d) Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998** e) Yabuuchi, K.; Rowan, A. E.; Nolte, J. M.; Kato, T. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 440. f) Kato, T. *Science*, **2002**, 295, 2414. g) Kato, T.; Mizoshita, N.; Moriyama, M.; Kitamura, T. *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256, 219. h) Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38. i) Kato, T.; Hirai, Y.; Nakaso, S.; Moriyama, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1857 j) Sonin, A. S.; Churochkina, N. A. *Polym. Sci. A* **2010**, 52, 463. k) Dierking, I. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 1153. l) Bai, Y.; Abbott, N. L. *Langmuir* **2011**, 27, 5719.

2

**DENDRÍMEROS
IÓNICOS**

2 Dendrímeros iónicos

2.1. Antecedentes

- 2.1.1. Dendrímeros
- 2.1.2. Organizaciones supramoleculares de dendrímeros
 - 2.1.2.1. Fases cristal líquido
 - 2.1.2.2. Agregación en disolventes

2.2. Objetivos y planteamiento del trabajo

2.3. Preparación de los materiales

- 2.3.1. Síntesis de los ácidos carboxílicos
- 2.3.2. Preparación de los dendrímeros iónicos
- 2.3.3. Preparación de agregados supramoleculares en agua

2.4. Resultados y discusión

- 2.4.1. Caracterización espectroscópica de los dendrímeros iónicos
- 2.4.2. Propiedades cristal líquido
 - 2.4.2.1. Estudio estructura química – propiedades cristal líquido
- 2.4.3. Agregados supramoleculares en agua
 - 2.4.3.1. Agregados supramoleculares helicoidales
 - 2.4.3.2. Agregados supramoleculares no helicoidales
 - 2.4.3.3. Resumen de resultados y conclusiones parciales
 - 2.4.3.4. Estudio estructura química - propiedades de agregación en agua

2.5. Conclusiones del capítulo

2.1. ANTECEDENTES

2.1.1. Dendrímeros

Los dendrímeros son macromoléculas hiperramificadas con un tamaño y un número de grupos terminales bien definidos. Se consideran las estructuras más regulares dentro de la familia de los polímeros y poseen propiedades tanto de las moléculas de bajo peso molecular como de las macromoléculas. Son compuestos monodispersos, con alta solubilidad, baja viscosidad en disolución y en fundido, bajas temperaturas de transición vítrea, elevada densidad de grupos terminales y son capaces de encapsular moléculas en su interior.⁷²

La estructura de un dendrímero se puede dividir en 3 partes diferenciadas (Figura 2.1):

- *Núcleo central*: Es la unidad multifuncional a partir de la cuál crece el dendrímero. Determina el tamaño, la forma y la multiplicidad del mismo.
- *Unidades de ramificación*: También denominadas como *dendrones*. Son las unidades que crecen desde el núcleo central. Forman las diferentes generaciones del dendrímero y son las que caracterizan el tamaño molecular, la flexibilidad/rigidez del sistema y su estabilidad. Además, permite crear huecos para encapsular otras moléculas.
- *Grupos terminales*: Son los grupos que se encuentran en la periferia del dendrímero y son los responsables de las propiedades, solubilidad y reactividad del dendrímero, sobre todo en las generaciones altas.

⁷² a) Fréchet, J.M.J; Tomalia, D.A; *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, John Wiley and Sons, Chichester, **2001**. b) Vögtle, F.; Richardt, G.; Werner, N. *Dendrimer Chemistry*, Willery-VCH, Weinheim, **2009**.

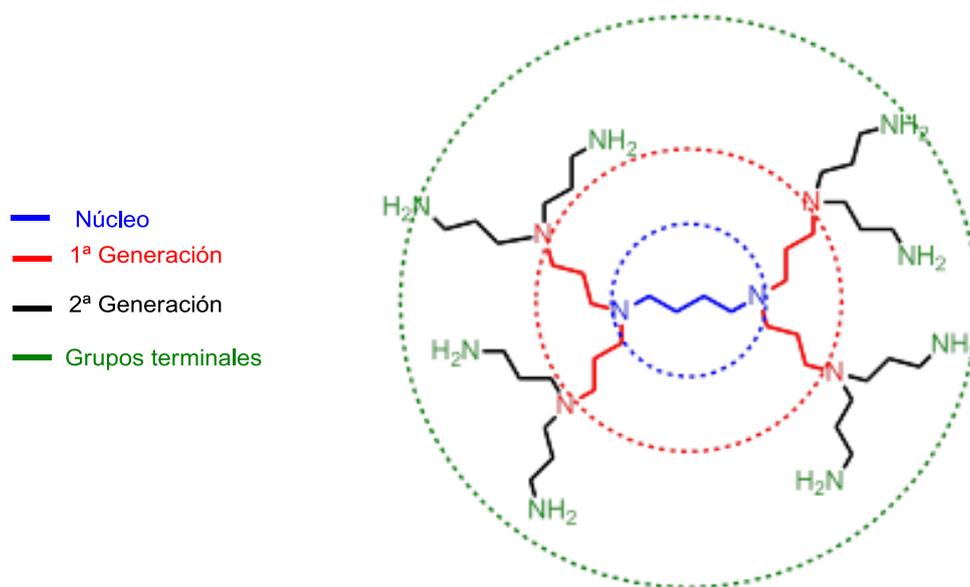


Figura 2.1: Partes de un dendrimero representativo: polipropilenimina (PPI) de segunda generación.

El gran interés que han despertado los dendrimeros se debe a que su arquitectura permite el diseño de macromoléculas funcionales de estructura controlada. La funcionalidad de un dendrimer se puede incorporar en el núcleo, las ramificaciones y/o los grupos terminales, aunque lo más habitual es que se introduzca en estos últimos.⁷² Los dendrimeros que presentan el mismo núcleo dendrítico y están funcionalizados en la superficie, se clasifican en *homodendrimeros* si están funcionalizados con un único tipo de estructuras, y *codendrimeros* si están funcionalizados con dos o más tipos de estructuras (Figura 2.2).



Figura 2.2: Esquemas representativos de un homodendrimer (izquierda) y un codendrimer (derecha) funcionalizados en la superficie.

El interés por estos compuestos ha crecido de modo espectacular debido a sus variadas aplicaciones.⁷³ En la actualidad este tipo de macromoléculas están siendo empleadas en biomedicina (transferencia de genes, liberación controlada de fármacos, agentes de contraste, etc.), en síntesis (catalizadores, soportes,...), en sensores y sistemas amplificadores de luz, en nanocomposites metálicos, en microelectrónica y electrónica molecular, etc.

2.1.2. Organizaciones supramoleculares de dendrímeros

Los dendrímeros son materiales muy apropiados para la formación de organizaciones supramoleculares. Mediante variaciones de la estructura dendrítica o funcionalización de los grupos terminales permiten el auto-ensamblaje y organización de las moléculas proporcionando una amplia variedad de materiales supramoleculares⁷⁴. Considerando los objetivos de esta Tesis Doctoral, centraremos nuestra atención sobre dos de ellos: la formación de fases cristal líquido y la capacidad de auto-organizarse en presencia de disolventes.

2.1.2.1. Fases cristal líquido

Los dendrímeros son unas estructuras versátiles para el diseño de nuevos materiales mesógenos. Desde que fue publicado el primer **dendrímero cristal líquido**⁷⁵ se han sintetizado una amplia variedad de dendrímeros cristal líquido (o dendromesógenos) con originales estructuras y variadas mesofases.⁷⁶

⁷³ a) Aulenta, F.; Hayes, W.; Rannard, S. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1741. b) Boas, U.; Heegaard, P. M. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 43. c) Trinchi, A.; Muster, T.H. *Supramol. Chem.* **2007**, 19, 431. d) El Kazzouli, S.; Mignani, S.; Bousmina, M.; Majoral, J.-P. *New J. Chem.* **2012**, 36, 227. e) Gardikis, K.; Micha-Screttas, M.; Demetzos, C.; Steele, B. R. *Curr. Med. Chem.* **2012**, 19, 4913. f) Jeong, Y.-H.; Yoon, H.-J.; Jang, W.-D. *Polym. J.* **2012**, 44, 512. g) Wang, Y.; Grayson, S. M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, 64, 852.

⁷⁴ a) Zeng, F.; Zimmerman, S. C. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1681. b) Ariga, K.; Ito, H.; Hill, J. P.; Tsukube, H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5800. c) Ramireddy, R. R.; Raghupathi, K. R.; Torres, D. A.; Thayumanavan, S. *New J. Chem.* **2012**, 36, 340.

⁷⁵ Percec, V.; Kawasumi, M. *Macromolecules* **1992**, 25, 3843.

⁷⁶ a) Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *CR. Chim.* **2003**, 6, 947. b) Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pocięcha, D.; Amaranatha Reddy, R.; Mehl, G. H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1722. c) Hahn, H.; Keith, C.; Lang, H.; Reddy, R. A.; Tschierske, G. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2629. d) Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1889. e) Donnio, B.; Buathong, S.; Bury, I.; Guillon, D. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1495. f) Caminade, A. M.; Laurent, R.; Delavaux-Nicot, B.; Majoral, J. P. *New J. Chem.* **2012**, 36, 217.

Atendiendo a sus características estructurales, los dendrimeros cristal líquido se pueden clasificar en los siguientes grupos: de cadena lateral, de cadena principal o supramoleculares (Figura 2.3).

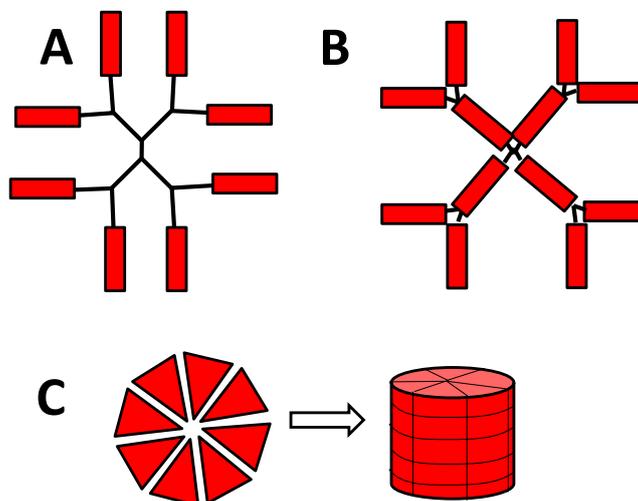


Figura 2.3: Esquemas representativos de las diferentes estructuras descritas de dendrimeros cristal líquido: A) de cadena lateral, B) de cadena principal, C) supramoleculares.

1) Dendrimeros cristal líquido de cadena lateral:

En este tipo de dendrimeros las unidades responsables de la formación del orden cristal líquido (mesógenas o promesógenas) se encuentran enlazadas a los grupos funcionales de la periferia del dendrímoro (Figura 2.3A). La inducción y estabilización de la mesofase es consecuencia de un equilibrio entre la tendencia del núcleo dendrítico a adoptar una conformación globular y de las fuertes interacciones que se originan entre las unidades mesógenas.^{76e}

Los dendrimeros más utilizados para ser funcionalizados como dendromesógenos de cadena lateral se basan principalmente en dendrimeros de tipo carbosilano⁷⁷, siloxano⁷⁸, poliéster⁷⁹ y los dendrimeros comerciales de tipo polipropilenimina (PPI)⁸⁰ y poliamidoamina (PAMAM).^{76a, 80b, 81}

⁷⁷ a) Ponomarenko, S. A.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Richardson, R. M.; Whitehouse, I. J.; Rebrov, E. A.; Muzafarov, A. M. *Macromolecules* **2000**, 33, 5549. b) Genson, K. L.; Holzmueller, J.; Leshchiner, I.; Agina, E.; Boiko, N.; Shibaev, V. P.; Tsukruk, V. V. *Macromolecules* **2005**, 38, 8028. c) Zhang, Y.; O'Callaghan, M. J.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *Angew Chem Int Ed* **2008**, 47, 6892. d) Zhang, Y.; Baumeister, U.; Tschierske, C.; O'Callaghan, M. J.; Walker, C. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2869.

⁷⁸ a) Ganicz, T.; Pakula, T.; Fortuniak, W.; Białecka-Florjańczyk, E. *Polymer* **2005**, 46, 11380. b) Saez, I. M.; Goodby, J. W. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 26.

Este tipo de macromoléculas han permitido inducir diferentes organizaciones cristal líquido clásicas, tanto calamíticas como discóticas.

Por ejemplo, la formación de las mesofases esmécticas se han explicado según un modelo en capas (Figura 2.4A) donde el dendrímero adopta una conformación cilíndrica, en el que las unidades mesógenas o promesógenas interactúan entre ellas y se segregan del sistema dendrítico, con las unidades dispuestas en una dirección u otra respecto al núcleo dendrítico. En el caso de las mesofases discóticas, en particular columnares (Figura 2.4B), el núcleo dendrítico fuerza al sistema a deformarse anisotrópicamente en una dirección para formar un disco, lo que permite a las unidades mesógenas disponerse radialmente al núcleo dendrítico e interactuar entre ellas.

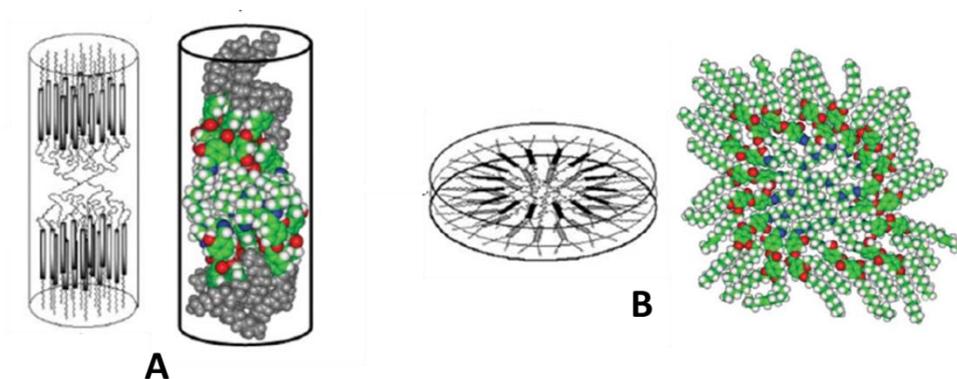


Figura 2.4: Modelos de la estructura que adopta un dendromesógeno de cadena lateral en: A) una fase esméctica y B) una fase columnar.^{76e}

⁷⁹ a) Busson, P.; Ortegren, J.; Ihre, H.; Gedde, U. W.; Hult, A.; Andersson, G. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1221. b) Busson, P.; Ortegren, J.; Ihre, H.; Gedde, U. W.; Hult, A.; Andersson, G.; Eriksson, A.; Lindgren, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1663.

⁸⁰ a) Martín-Rapún, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; Luckhurst, G. R.; Mainal, A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4969. b) Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pocięcha, D.; Reddy, R. A.; Mehl, G. H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1722. c) Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Serrano, J. L.; Sánchez-Ferrer, A. *Macromol. Rapid Comm.* **2005**, *26*, 1604. d) Rueff, J. M.; Barberá, J.; Marcos, M.; Omenat, A.; Martín-Rapún, R.; Donnio, B.; Guillon, D.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 249. e) Alcalá, R.; Giménez, R.; Oriol, L.; Pinol, M.; Serrano, J. L.; Villacampa, B.; Viñuales, A. I. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 235. f) Kulbickas, A.; Tamuliene, J.; Rasteniene, L.; Franckevicius, M.; Vaisnoras, R.; Marcos, M.; Serrano, J. L.; Jaskorzynska, B.; Wosinski, L. *Photonic Nanostruct.* **2007**, *5*, 178.

⁸¹ Marcos, M.; Alcalá, R.; Barberá, J.; Romero, P.; Sánchez, C.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5209.

2) Dendrímeros cristal líquido de cadena principal^{76e}:

Las unidades mesógenas se encuentran distribuidas por toda la estructura dendrítica, lo que ocasiona una pérdida de libertad conformacional (Figura 2.3B). Debido a su mayor complejidad sintética, su gran rigidez y su baja solubilidad, este tipo de dendrímeros cristal líquido han sido menos estudiados.

3) Dendrímeros cristal líquido supramoleculares^{76e}:

En este caso, las organizaciones cristal líquido se consiguen mediante el auto-ensamblaje de dendrones o dendrímeros con formas predefinidas que dan lugar a dendrímeros cilíndricos o esféricos, los cuáles se auto-organizan formando las diferentes fases cristal líquido (Figura 2.3C).

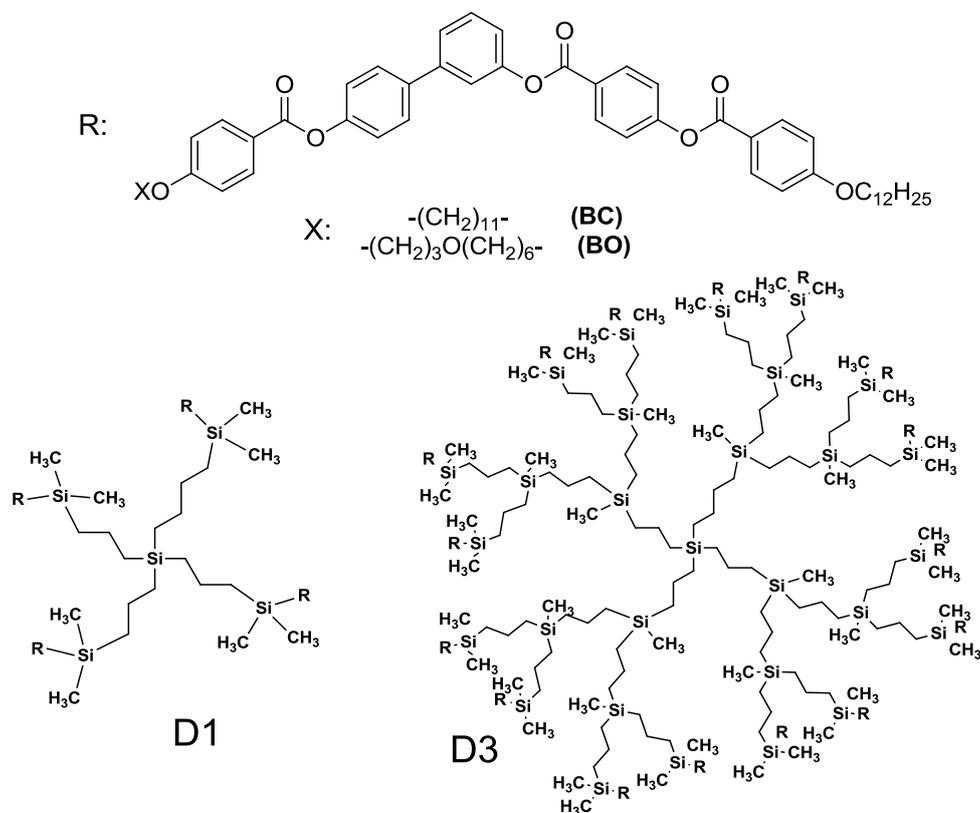
Como se ha indicado los dendrímeros cristal líquido han permitido estabilizar y controlar organizaciones supramoleculares mesógenas de tipo calamítico o discótico.^{72b} No obstante, este tipo de macromoléculas también han sido utilizadas para la inducción y modulación de organizaciones cristal líquido de “tipo banana” aunque a día de hoy existen un número muy reducido de ejemplos.

Así, el primer dendrímero cristal líquido de “tipo banana” fue descrito por Dantlgraber et al⁸² y consistía en un sistema dendrítico de carbosilano de primera generación (Figura 2.5, compuesto **1**). El dendrímero presentaba una mesofase SmCP_A. Sin embargo, era posible inducir un estado ferroeléctrico al aplicar un campo eléctrico externo suficientemente fuerte. La estructura dendrítica era capaz de estabilizar el estado ferroeléctrico, ya que se mantenía al dejar de aplicar el campo eléctrico externo.

Posteriormente, en el mismo grupo, Hahn et al⁸³ sintetizaron, con una nueva estrategia sintética, un dendrímero de carbosilano (BO) de primera generación similar y el análogo de tercera generación (Figura 2.5, compuestos **2** y **3**).

⁸² Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Diele, S.; Kresse, H.; Lühmann, B.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14852.

⁸³ Hahn, H.; Keith, C.; Lang, H.; Amaranatha Reddy, R.; Tschierske, C. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2629.



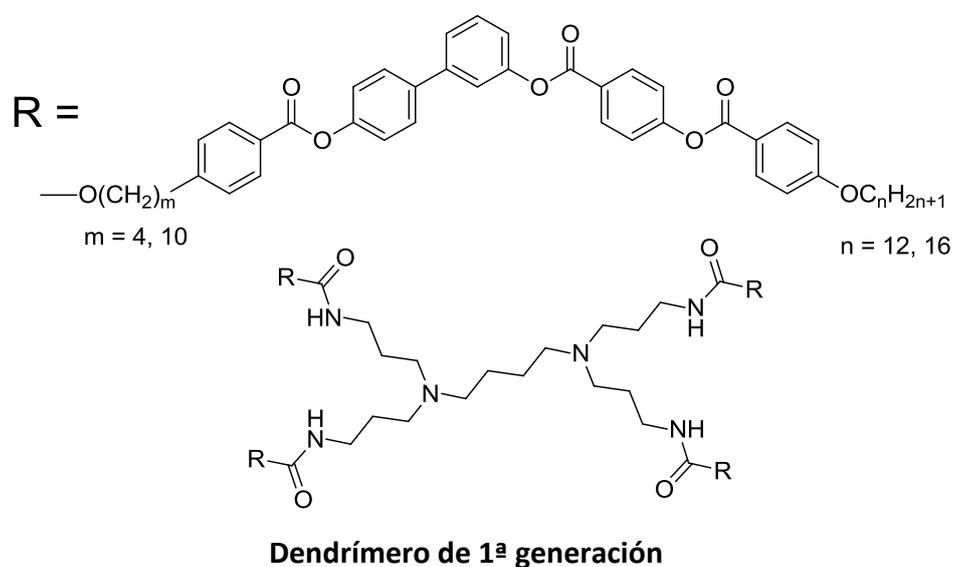
Compuesto 1: D1(BC): C 47 °C SmCP_A 139 °C | **Rendimiento:** 7%

Compuesto 2: D1(BO): C 73 °C SmCP_A* 111 °C | **Rendimiento:** 32%

Compuesto 3: D3(BO): C 79 °C SmCP_A* 113 °C | **Rendimiento:** 39%

Figura 2.5: Dendrímeros cristal líquido basados en estructuras “tipo banana” descritos por el grupo de Tschierske et al^{82, 83}

Como alternativa a estructuras dendríticas derivadas de carbosilanos, Kardas et al⁸⁴ consiguieron funcionalizar un número limitado de generaciones del dendrímero comercial PPI con mesógenos “tipo banana” (Figura 2.6). Los dendromesógenos estudiados mostraron que cadenas terminales largas ($n = 16$) son capaces de inducir una fase esméctica con una estructura lamelar en bicapas, y que la utilización de cadenas terminales de menor longitud ($n = 12$) favorecen organizaciones de tipo Col_r. Sin embargo, ninguna de estas fases presentaba respuesta bajo un campo eléctrico externo, a diferencia de lo observado con núcleos dendríticos sililados más flexibles como los mencionados anteriormente.



Generación	n	m	Temperaturas de transición (°C)
1ª	12	4	I 151 Col _r 104 C
1ª	16	10	I 144 Sm 113 C
2ª	12	4	I 162 Col _r 120 C
2ª	16	10	I 149 Sm 122 C

Figura 2.6: Propiedades mesógenas de los dendrimeros cristal líquido derivados de PAMAM estudiados por Kardas et al.⁸⁴

Recientemente⁸⁵, trabajos desarrollados en nuestro grupo, han mostrado la versatilidad que ofrecen los codendrimeros como estrategia para controlar la organización supramolecular mesógena de estructuras de “tipo banana”. Así, dependiendo de la proporción de unidades calamíticas/“tipo banana”, es posible inducir fases SmCP tanto anti- como ferroeléctricas (Figura 2.7).

⁸⁴ Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pocięcha, D.; Reddy, R. A.; Mehl, G. H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1722.

⁸⁵ Gimeno, N.; Vergara, J.; Cano, M.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; Ortega, J.; Folcia, C. L.; Rodríguez-Conde, S.; Sanz-Enguita, G.; Etxebarria, J. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 286.

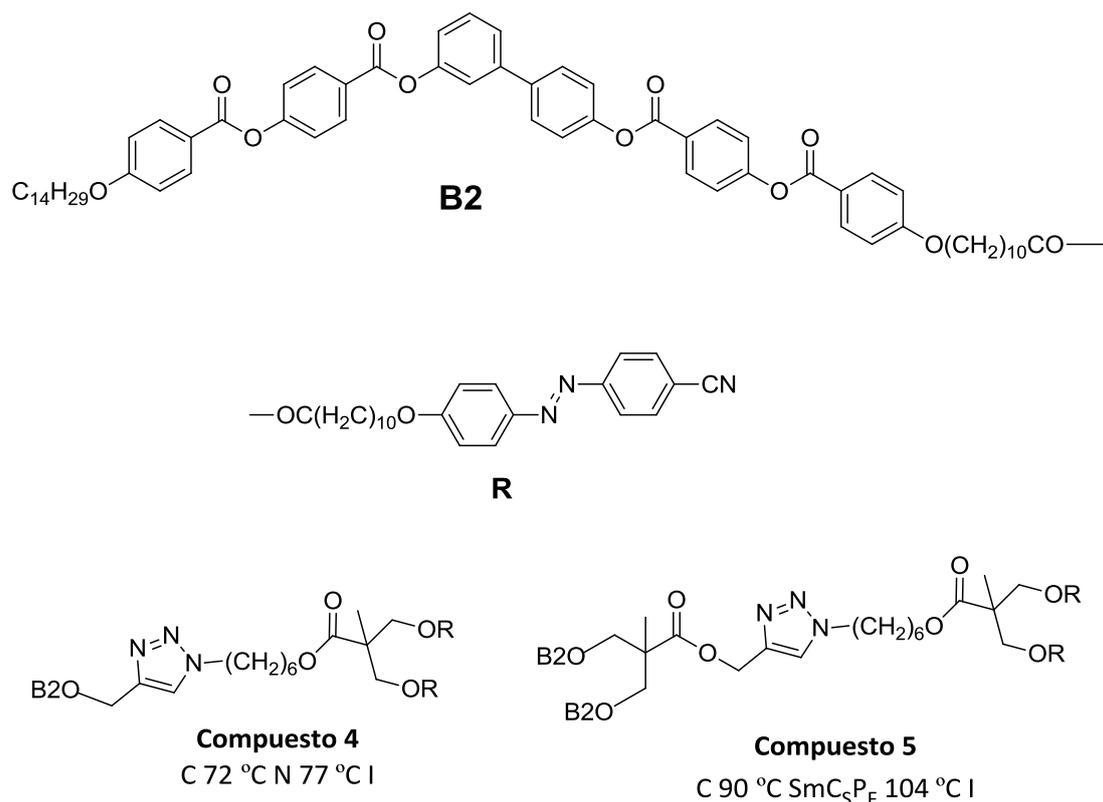


Figura 2.7: Ejemplos representativos de codendrímeros cristal líquido con unidades “tipo banana” descritos por Gimeno et al.⁸⁵

Como ya se ha comentado, una importante limitación en la disponibilidad de este tipo de dendrímeros es su dificultad sintética, en particular para generaciones altas, consecuencia de la química covalente implicada en la preparación de los dendromesógenos hasta aquí citados. Como alternativa, han surgido los **dendrímeros iónicos**, donde la unidad mesógena o promesógena se encuentra anclada al sistema dendrítico mediante interacciones electrostáticas.

Sintéticamente son mucho más fáciles de obtener considerándose, según sean los objetivos, como una alternativa real a análogos covalentes sintéticamente más complejos.^{80d, 86}

La mayoría de los dendrímeros cristal líquido iónicos preparados hasta la fecha, se basan en sistemas dendríticos derivados de PPI (polipropilenimina) y PAMAM (poliamidoamina) que poseen grupos terminales amino (—NH₂). A estos dendrímeros se

⁸⁶ a) Cook, A. G.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1708. b) Binnemans, K. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148. c) Martín-Rapún, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L.; De Givenchy, E. T.; Guittard, F. *Liq. Cryst.* **2007**, 34, 395. e) Hernández-Ainsa, S.; Marcos, M.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1990. f) Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *J. Polym. Sci A Polym. Chem.* **2011**, 49, 278.

pueden enlazar unidades mesógenas funcionalizadas con un grupo ácido carboxílico (-COOH), obteniéndose una sal iónica por transferencia del protón del grupo ácido al grupo amino (-COO⁻ +H₃N⁺).⁸⁷

Este tipo de macromoléculas fueron estudiadas por primera vez en 1995 por Lattermann et al⁸⁸, que describieron una serie de dendromesógenos columnares iónicos derivados de PPI. Posteriormente, Tsiourvas et al⁸⁹ demostraron que dendromesógenos iónicos de PPI combinados con ácidos carboxílicos calamíticos derivados de colesterol formaban mesofases SmC* y SmA.

Un año más tarde, Cook et al^{86a} sintetizaron una serie de dendrímeros de PPI (de primera a quinta generación) funcionalizados iónicamente con ácidos carboxílicos derivados de terfenileno (Figura 2.8).

Cuando el ácido carboxílico se enlaza directamente al terfenileno, todos los dendrímeros producían la estabilización de las mesofases SmA (en comparación con los monómeros mesógenos), independientemente de la generación de PPI utilizada (Figura 2.8, serie 6). Sin embargo, cuando la unidad terfenileno se distancia del núcleo dendrítico mediante un espaciador flexible (Figura 2.8, serie 7), los dendrímeros iónicos presentan una mesofase de tipo columnar.

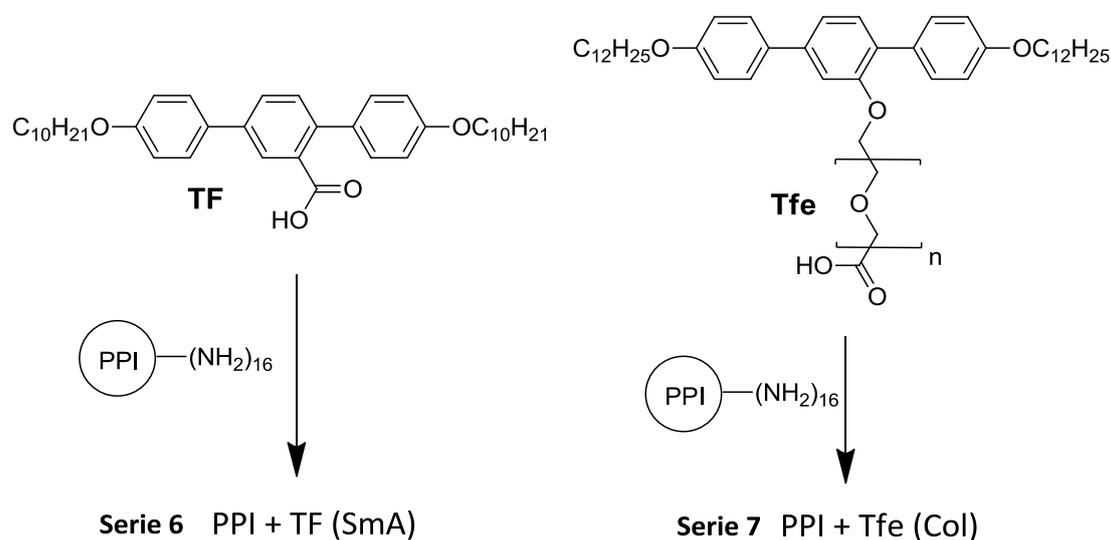


Figura 2.8: Dendrímeros iónicos derivados de PPI estudiados por Cook et al^{86a}

⁸⁷ Emrick, T.; Frechet, J. M. J. *Curr. Opin. Colloid In.* **1999**, 4, 15.

⁸⁸ Stebani, U.; Lattermann, G. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 578.

⁸⁹ Tsiourvas, D.; Felekis, T.; Sideratou, Z.; Paleos, C. M. *Liq. Cryst.* **2004**, 31, 739.

Nuestro grupo de investigación ha trabajado ampliamente con dendrímeros iónicos demostrando que la incorporación de ácidos carboxílicos más sencillos permite, no sólo inducir organizaciones mesógenas, sino que sus propiedades puedan ser moduladas a través de la estructura de los mismos.

Así, Martín-Rapún et al.⁹⁰ han descrito como las cinco primeras generaciones de PPI enlazados iónicamente a ácidos grasos de distintas longitudes (Figura 2.9) proporcionan dendromesógenos que forman fases SmA, excepto la 5ª generación del ácido mirístico que presentaba una mesofase Col_h. En este mismo trabajo y otro posterior de Hernández-Ainsa et al.⁹¹, también se han estudiado las primeras cinco generaciones del dendrímero PAMAM funcionalizadas iónicamente con diferentes ácidos grasos. En este caso, los dendromesógenos de PAMAM presentaban mesofases SmA, excepto la 4ª generación con ácido mirístico que presentaba la fase Col_r. Estudios similares con las cinco primeras generaciones tanto de PPI como PAMAM funcionalizados iónicamente con ácidos alquílicos semifluorados (Figura 2.9)^{86e}, con diferente capacidad de microsegregación, mostraron resultados muy similares.

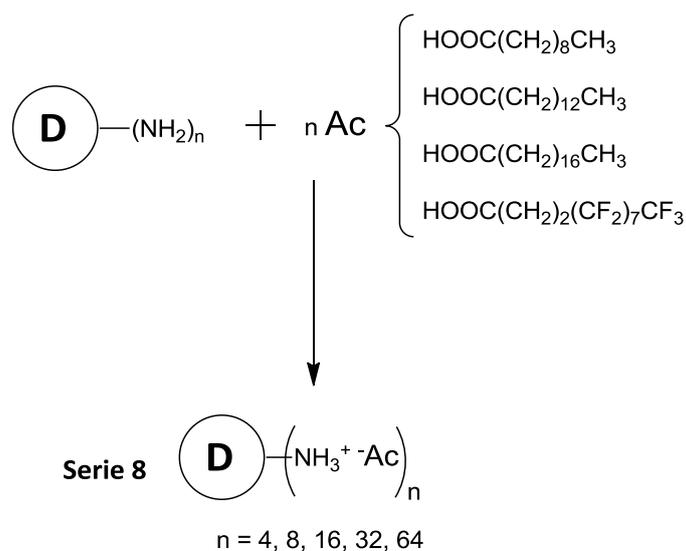


Figura 2.9: Dendrímeros iónicos mesógenos, derivados de PPI o PAMAM y de ácidos grasos perhidrogenados y semifluorados, descritos por Serrano et al.^{86e, 90-91}

Por otra parte, Marcos et al.⁹² han descrito dendromesógenos de PPI con ácidos benzoicos mono, di y tri-sustituidos. Estudiaron las cinco primeras generaciones de PPI y observaron que con ácidos benzoicos mono- y di-sustituidos se obtenían mesofases SmA. Sin embargo, con ácidos tri-sustituidos se formaban fases columnares

⁹⁰ Martín-Rapún, R.; Marcos, M.; Omenat, A.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7397.

⁹¹ Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *Soft Matter* **2011**, 7, 2560.

⁹² Marcos, M.; Martín-Rapún, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1206.

(rectangular con la primera generación y hexagonal con el resto). Hay que destacar, que con estos dendrimeros iónicos se obtenían mesofases a temperaturas cercanas a la ambiente, mientras que sus análogos covalentes, presentaban la mesofase a temperaturas superiores a 60 °C.⁹³

Posteriormente, Hernández-Ainsa et al^{86e, 86f, 94} han descrito codendrimeros iónicos de PPI que combinaban anillos aromáticos mono- y tri-sustituidos con ácidos perhidrogenados y semifluorados. La mayoría de los compuestos presentaban mesofases esmécticas (SmA), pero la incompatibilidad entre las cadenas fluoradas y las perhidrogenadas inducía la aparición de mesofases moduladas (Sm \tilde{A}) y frustradas (SmA⁺).

Con el objetivo de preparar materiales fotoactivos así como modular el tipo de organización mesógena, Marcos et al⁹⁵ han incorporado ácidos derivados de azobenceno en dendrimeros (PPI y PAMAM) y polímeros hiperramificados (PEI) obteniendo dendromesógenos iónicos nemáticos (Figura 2.10, compuesto **9**). Así mismo, Hernández-Ainsa et al⁹⁶ han estudiado codendrimeros iónicos de PPI derivados de azobenceno (Figura 2.10, compuesto **9**) y el ácido 2,2-bis(undecanoiloximetil)propiónico o BUPA (Figura 2.10, compuesto **10**) en diferentes proporciones, comprobando que el incremento de restos BUPA favorece la formación de fases SmA.

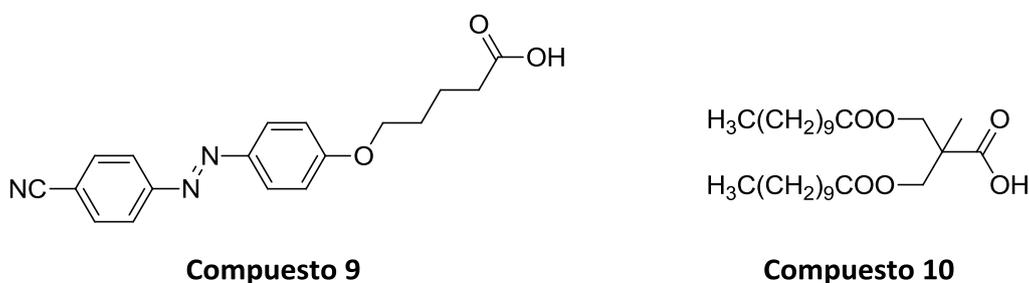


Figura 2.10: Ácidos carboxílicos basados en azobenceno (compuesto **9**) y BUPA (compuesto **10**) utilizados en la preparación de dendrimeros iónicos mesógenos derivados de PPI.⁹⁵⁻⁹⁶

⁹³ Cameron, J. H.; Facher, A.; Lattermann, G.; Diele, S. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 398.

⁹⁴ Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4762.

⁹⁵ Marcos, M.; Alcalá, R.; Barberá, J.; Romero, P.; Sánchez, C.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5209.

⁹⁶ a) Hernández-Ainsa, S.; Alcalá, R.; Barberá, J.; Marcos, M.; Sánchez, C.; Serrano, J.L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2660. b) Hernández-Ainsa, S.; Alcalá, R.; Barberá, J.; Marcos, M.; Sánchez, C.; Serrano, J. L. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 311.

Aunque la mayoría de los dendromesógenos iónicos estudiados que incorporan estructuras mesógenas o promesógenas han sido de tipo calamítico, nuestro grupo de investigación ha trabajado también con estructuras de geometrías angulares. Así, Hernández-Ainsa et al⁹⁷ utilizaron estructuras basadas en núcleos de 1,2,4- y 1,3,4-oxadiazol (Figura 2.11) incorporándolas en las cinco primeras generaciones de PPI y la 4ª generación de PAMAM. Los materiales preparados presentan fases esmécticas (SmA) y los de generaciones altas de PPI inducen fases columnares (Col_h). En ningún caso, se obtuvieron fases nemáticas biaxiales⁹⁷, objetivo principal del trabajo.

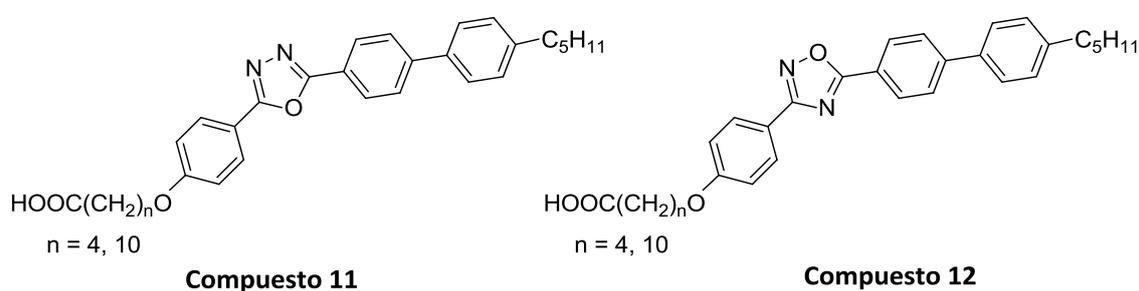


Figura 2.11: Ácidos carboxílicos basados en 1,2,4-oxadiazol (compuesto **11**) y 1,3,4-oxadiazol (compuesto **12**) utilizados en la preparación de dendrímeros iónicos derivados de PPI.⁹⁷

El todavía reducido desarrollo de las macromoléculas con estructuras “tipo banana” llevó a considerar a los dendrímeros iónicos como una vía válida en el objetivo de profundizar en la relación estructura-propiedades mesógenas de este nuevo tipo de moléculas. En una investigación pionera desarrollada en nuestro grupo,⁹⁸ se sintetizaron y estudiaron varias generaciones del dendrímero PPI y un polímero hiperramificado (PEI) funcionalizados iónicamente con ácidos “tipo banana” (Figura 2.12). Estos dendrímeros presentaban amplios intervalos de mesofase tipo lamelar (SmCP) independientemente de la generación estudiada. El modelo de organización supramolecular propuesto segrega las estructuras “tipo banana” a ambos lados de la estructura dendrítica organizando las estructuras “tipo banana” en capas con su empaquetamiento compacto característico.

⁹⁷ Hernández-Ainsa, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J.L. *Macromolecules* **2012**, 45, 1006.

⁹⁸ a) Tesis doctoral: Vergara, J.; “Nuevos diseños moleculares en cristales líquidos tipo banana: dendrímeros y derivados de [60] fullereno”, Universidad de Zaragoza **2009**. b) Vergara, J.; Gimeno, N.; Cano, M.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4931.

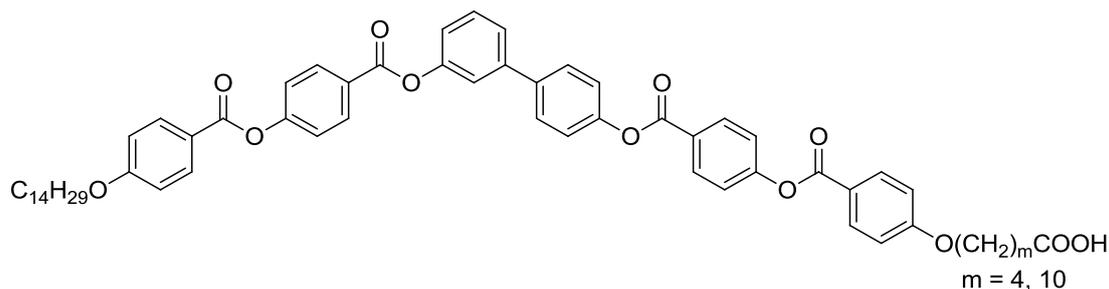


Figura 2.12: Ácidos “tipo banana” utilizados en la preparación de dendrímeros iónicos mesógenos derivados de PPI y PEI.⁹⁸

2.1.2.2. Agregación en disolventes

En los últimos años se han estudiado diversos sistemas supramoleculares basados en dendrímeros, que han demostrado su capacidad de agregarse, ofreciendo diferentes posibilidades como materiales funcionales.^{72, 99}

Cuando la estructura del dendrímero posee dos partes con distinta naturaleza química, como por ejemplo, un dendrímero anfifílico que posee una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, en presencia de un disolvente adecuado (normalmente agua) se pueden formar agregados de diferentes morfologías y dimensiones.^{74,99} Normalmente, los dendrímeros anfifílicos suelen formar agregados esféricos, debido a la geometría globular que adoptan los dendrímeros. Comparados con los compuestos anfifílicos de geometría lineal, suelen formar agregados micelares mucho más estables, siendo común para las generaciones altas la formación de micelas unimoleculares.⁹⁹

La mayoría de los agregados de dendrímeros recogidos en la bibliografía están formados por dendrímeros anfifílicos covalentes.¹⁰⁰ A continuación se exponen ejemplos representativos, centrándonos en aquellos que poseen una estructura dendrítica hidrofílica.

Van Hest et al¹⁰¹ publicaron uno de los primeros trabajos sobre agregados obtenidos con dendrímeros anfifílicos. Formalmente, no son dendrímeros sino

⁹⁹ a) Fréchet, J.M.J; Tomalia, D.A; *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, John Wiley and Sons, Chichester, **2001**. b) Wang, Y.; Grayson, S. M. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2012**, 64, 852.

¹⁰⁰ a) Aulenta, F.; Hayes, W.; Rannard, S. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 1741. b) Omotowa, B. A.; Shreeve, J. M. *Macromolecules* **2003**, 36, 8336. c) Wang, B. B.; Zhang, X.; Jia, X. R.; Li, Z. C.; Ji, Y.; Yang, L.; Wei, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15180. d) Gitsov, I.; Lin, C. *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 1025. e) Ujihara, M.; Imae, T. *Polym. Int.* **2010**, 59, 137. f) Ramireddy, R. R.; Raghupathi, K. R.; Torres, D. A.; Thayumanavan, S. *New J. Chem.* **2012**, 36, 340.

¹⁰¹ Van Hest, J. C. M.; Delnoye, D. A. P.; Baars, M.; Vangenderen, M. H. P.; Meijer, E. W. *Science* **1995**, 268, 1592.

macromoléculas bloque que combinan las cinco primeras generaciones de dendrones de poli(propilenoimina) con poliestireno (PS) (Figura 2.13). Estos anfífilos tenían la particularidad de ser similares en forma pero diferentes en tamaño a los surfactantes tradicionales, y a la vez, eran similares en tamaño y diferentes en forma a los copolímeros bloque tradicionales, pudiendo considerarse intermedios entre estos sistemas. Estos autores observaron que en fase acuosa, dependiendo de la generación de la estructura dendrítica, los agregados presentaban morfologías diferentes: la 5ª generación (32 NH₂ terminales) formaba micelas esféricas, la 4ª generación (16 NH₂ terminales) formaba micelas cilíndricas, la 3ª generación (8 NH₂ terminales) formaba vesículas y las generaciones más pequeñas (4 y 2 NH₂ terminales) formaban micelas invertidas (Figura 2.13).

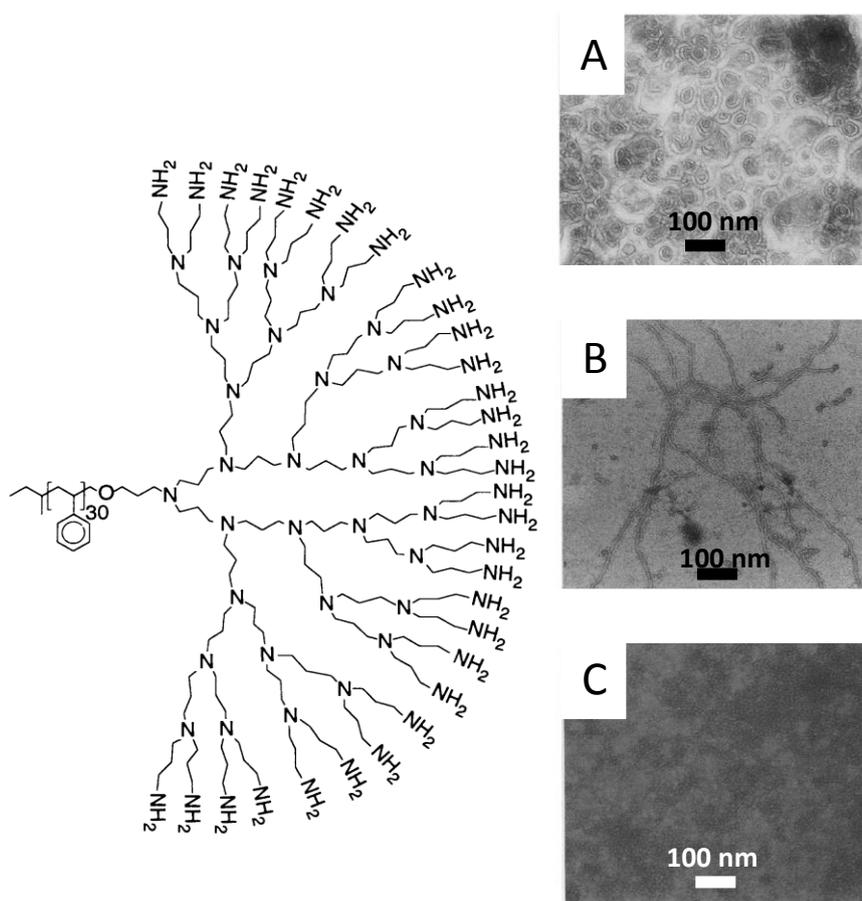


Figura 2.13: Ejemplo de una de las macromoléculas dendríticas anfifílicas estudiadas por Van Hest et al¹⁰¹ y microfotografías de TEM de los diferentes agregados en agua de los análogos de: A) 3ª generación (vesículas), B) 4ª generación (micelas cilíndricas) y C) 5ª generación (micelas esféricas).

Posteriormente, en el mismo grupo, Schenning et al.¹⁰² diseñaron tres series de dendrímeros anfifílicos utilizando las cinco primeras generaciones de PPI. En estas series, estos dendrímeros se funcionalizaron covalentemente con ácido palmítico (serie **13**, Figura 2.14), un derivado de azobenceno (serie **14**, Figura 2.14) o un derivado de adamantano (serie **15**, Figura 2.14), analizando su capacidad para auto-organizarse en medio acuoso.

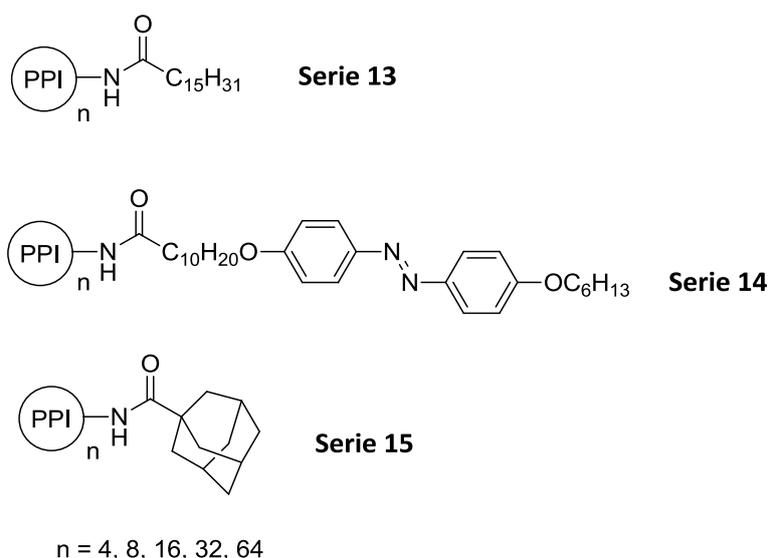


Figura 2.14: Series de dendrímeros anfifílicos utilizados en la preparación de agregados en agua estudiados por Schenning et al.¹⁰²

Los autores observaron que las series **13** y **14** se dispersaban en agua (pH = 1) creando soluciones opalescentes que precipitaban en torno a las 24 horas, excepto las generaciones más altas que se mantenían estables durante semanas. Mediante microscopía electrónica, comprobaron que se formaban vesículas con agua en su interior, con diámetros de 20-140 nm, al extender el dendrímtero su conformación con la protonación de los grupos amino interiores. Por el contrario, la serie **15** no se pudo dispersar en agua y no se observó la formación de ningún tipo de agregado.

Los dendrímeros anfifílicos se han utilizado para mimetizar liposomas y poder encapsular y transportar sustancias, tanto polares como apolares, en medios acuosos u orgánicos. En esta línea, Radowski et al.¹⁰³ han descrito un polímero hiperramificado de PEI funcionalizado con una parte polar y otra apolar (Figura 2.15A). Los autores observaron que tanto en agua como en cloroformo se formaban vesículas unimoleculares (Figura 2.15B) y que cuando encapsulaban sustancias, estas vesículas

¹⁰² Schenning, A. P. H. J.; Elissen-Román, C.; Weener, J.-W.; Baars, M. W. P. L.; van der Gaast, S. J.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8199.

¹⁰³ Radowski, M. R.; Shukla, A.; von Berlepsch, H.; Bottcher, C.; Pickaert, G.; Rehage, H.; Haag, R. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1265.

se auto-ensamblaban para formar un agregado supramolecular (Figura 2.15C). Así mismo, observaron que al aumentar la parte apolar de la estructura externa se favorecía la encapsulación tanto de moléculas polares como apolares, y que las cadenas de polietilenglicol ayudaban a la estabilización de los agregados en disolución.

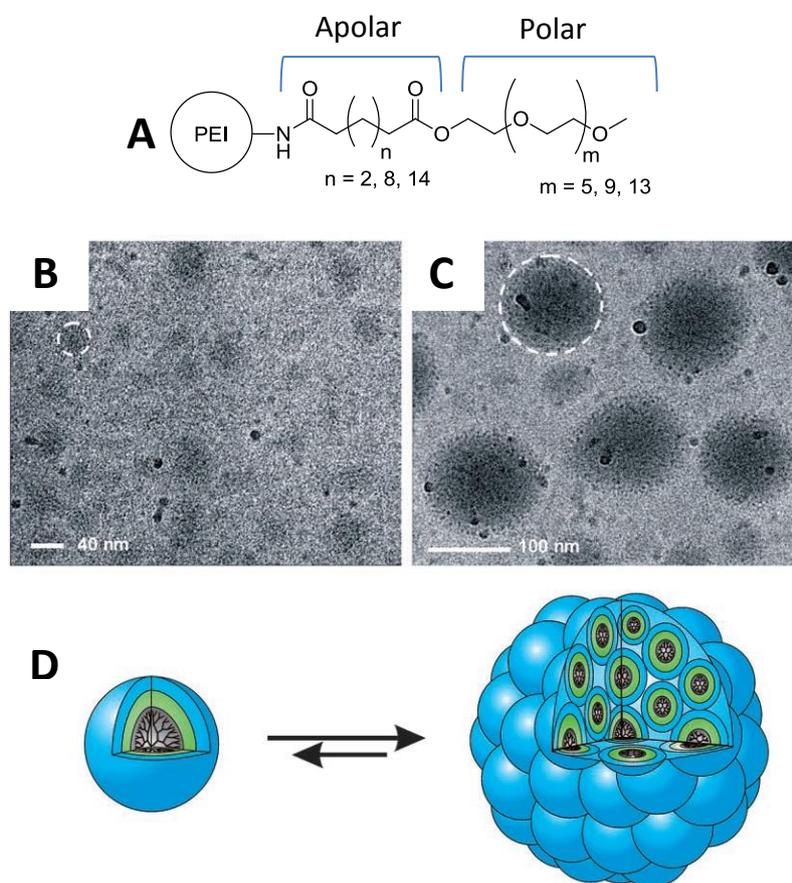


Figura 2.15: A) Estructura del dendrímero anfifílico sintetizado por Radowski et al.¹⁰³ B) Microfotografía de Cryo-TEM de las vesículas unimoleculares. C) Microfotografía de Cryo-TEM de los agregados supramoleculares de los dendrímeros. D) Modelos propuestos para los agregados.

Aunque de forma más reducida, los dendrímeros iónicos también se han utilizado para generar agregaciones supramoleculares, no sólo por su accesibilidad sintética, sino también debido a que las interacciones iónicas pueden ayudar a estabilizar estos agregados. A pesar de ello es un campo muy poco explorado, citando aquí los ejemplos más destacables.

Newkome et al.¹⁰⁴ publicaron las primeras micelas unimoleculares o “micelanoatos” basadas en un dendrímero iónico anfifílico formado por sales cuaternarias de cationes

¹⁰⁴ Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Baker, G. R.; Saunders, M. J.; Grossman, S. H. *Ang. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1178.

amonio y grupos terminales carboxilato (Figura 2.16). Los autores observaron que los grupos amonio ($R = H$) favorecían la agregación del dendrímero, y que, sin embargo, con grupos tetraalquilamonio ($R = CH_3$) no se producía la agregación. Además, demostraron que los “micelanoatos” eran capaces de encapsular moléculas orgánicas.

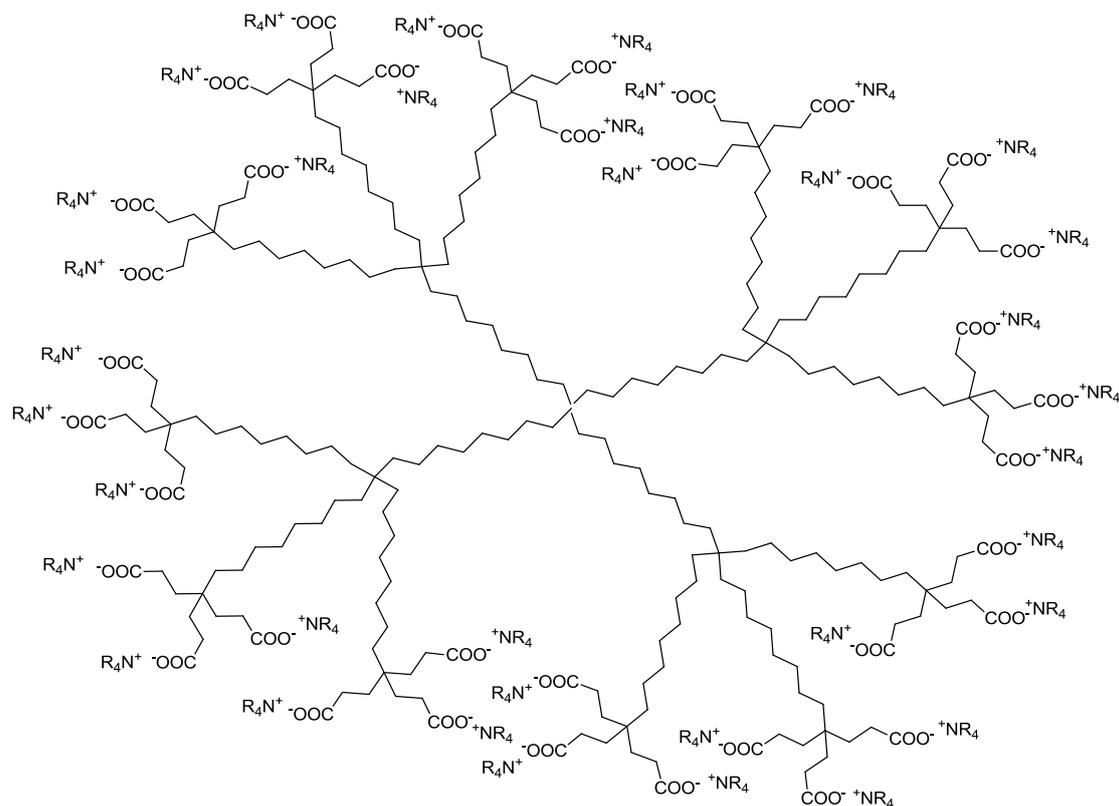


Figura 2.16: Dendrimero anfifílico capaz de agregarse en agua estudiado por Newkome et al.¹⁰⁴

Recientemente, Gröhn et al.¹⁰⁵ han publicado una serie de trabajos basados en dendrímeros anfifílicos iónicos. En uno de estos estudios^{105a} prepararon varios dendrímeros iónicos mezclando PAMAM de 5^a generación y distintas proporciones molares (con respecto a los grupos amino terminales del PAMAM) del ácido 1,4-naftalendicarboxílico (1,4-NDC) o del ácido 2,3-naftalendicarboxílico (2,3-NDC) (Figura 2.17).

¹⁰⁵ a) Gröhn, F.; Klein, K.; Brand, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6866. b) Gröhn, F. *Macromol. Chem. Physic* **2008**, *209*, 2295. c) Willerich, I.; Gröhn, F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9112. d) Willerich, I.; Ritter, H.; Gröhn, F. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3339. e) Gröhn, F.; Klein, K.; Koynov, K. *Macromol. Rapid Comm.* **2010**, *31*, 75.

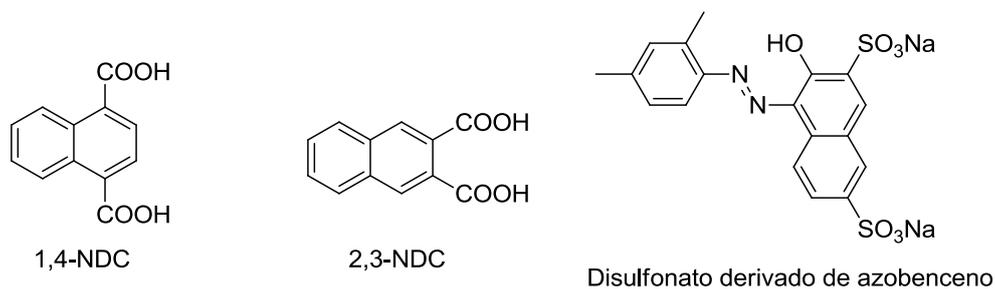


Figura 2.17: Ácido 1,4-naftalendicarboxílico (1,4-NDC),^{105a} ácido 2,3-naftalendicarboxílico (2,3-NDC),^{105a} disulfonato utilizados por Gröhn et al^{105c} en dendrímeros iónicos de PAMAM.

Estos autores observaron la formación de agregados esféricos para el dendrímero con 2,3-NDC (diámetro de 105 nm) y cilíndricos para 1,4-NDC (diámetro de 35 nm y longitud de 180 nm). En este último caso, se argumentó que además de las interacciones iónicas, la geometría del agregado se obtiene por interacciones π - π de los anillos aromáticos, que obligan al dendrímero a adoptar una forma en disco, y por sucesivos apilamientos de estos discos se forman las estructuras cilíndricas.^{105a}

En un trabajo relacionado con el anterior, estos autores^{105c} consiguieron formar agregados que respondían a estímulos externos, en este caso el pH. Diseñaron un dendrímero iónico basado en la 4ª generación de PAMAM y un disulfonato derivado de azobenceno (Figura 2.17). Cuando añadían a una disolución acuosa ácida (pH = 3) de PAMAM una proporción molar 2:1 de disulfonato con respecto a los amino terminales, se formaban agregados cilíndricos. Los autores observaron que los agregados eran sensibles al pH: cuando se aumentaba el pH a 10, los grupos amino terciarios internos no estaban protonados, por lo que el agregado cilíndrico se rompía por ser más estable la simetría esférica del dendrímero.

Estrechamente relacionado con el anterior trabajo, Gröhn et al^{105e} utilizaron un trisulfonato (Figura 2.18A) con PAMAM de 8ª generación. En este caso, se formaban vesículas en medio acuoso en lugar de agregados cilíndricos. Los autores justifican este cambio de morfología por la rigidez conformacional que aporta un dendrímero de alta generación.

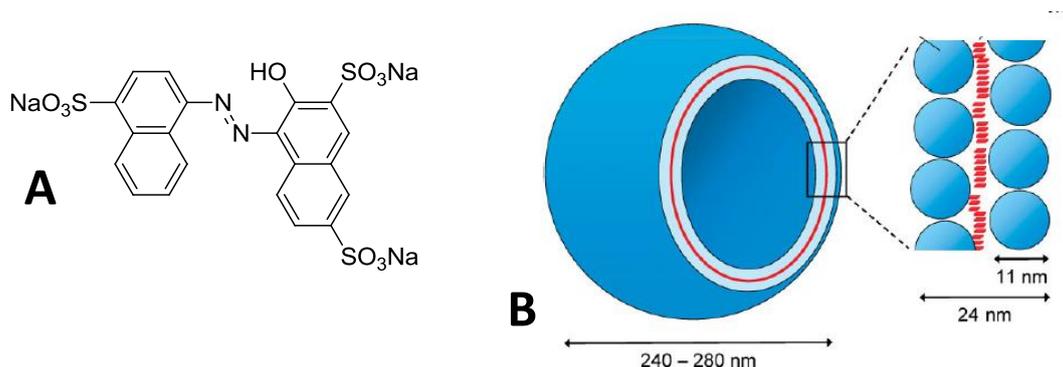


Figura 2.18: A) Contracción trivalente utilizado por Gröhn et al enlazado a PAMAM y B) modelo propuesto de vesícula formada en su agregación en agua.^{105e}

En nuestro grupo de investigación también se han utilizado los dendrimeros iónicos para la preparación de nano-objetos, explorando su capacidad de encapsulación. Los dendrimeros iónicos preparados por Hernández-Ainsa et al⁹¹ basados en las cinco primeras generaciones de PAMAM y ácidos grasos de diferentes longitudes (de 6-18 átomos de carbono) (Figura 2.9) son capaces de agregarse en agua. Forman en la mayoría de los casos nanoesferas (Figura 2.19) con un tamaño que oscilaba entre los 150 y 300 nm, capaces de encapsular Rodamina B (molécula hidrofílica) y β -Caroteno (molécula hidrofóbica). Mediante TEM se pudo observar la existencia de una organización lamelar, para la que los autores proponían un modelo en el que las nanoesferas se generan por el ovillamiento de fibras (Figura 2.19).

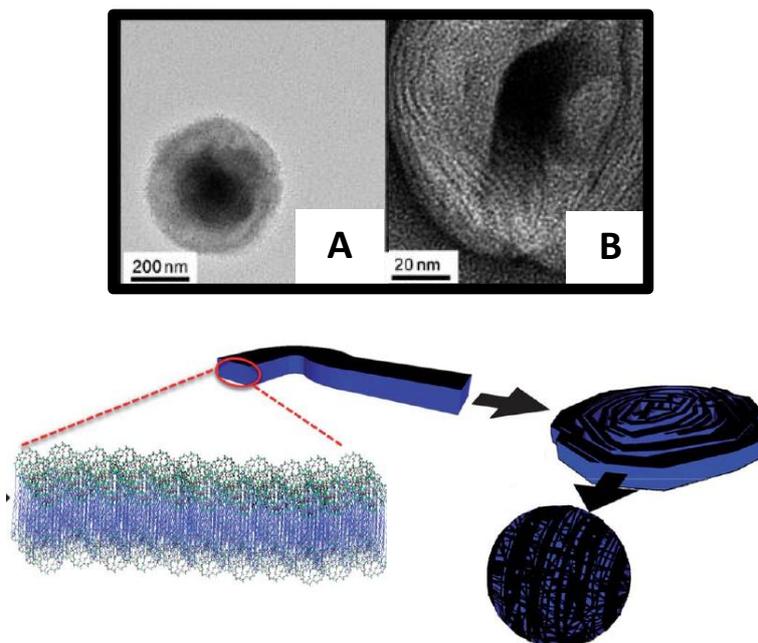


Figura 2.19: Imágenes de TEM de los agregados en agua formados por dendrimeros iónicos descritos por Henández-Ainsa et al⁹¹ y el modelo de organización supramolecular propuesto.

2.2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El objetivo principal del trabajo recogido en este capítulo ha sido: **la preparación, caracterización y estudio estructura-propiedades de organizaciones supramoleculares de dendrímeros iónicos basados en estructuras “tipo banana”.**

Para la consecución de dicho objetivo, se ha concretado la investigación en dos tipos de organizaciones supramoleculares: **fases cristal líquido y agregados en agua.**

El interés en la formación de fases cristal líquido, en concreto de mesofases “tipo banana” termótropas, se planteó como continuación de un trabajo previo del grupo de investigación^{98a} y se justifica en el objetivo último de establecer nuevas conclusiones en la relación estructura-propiedades cristal líquido de este tipo de macromoléculas, un estudio pionero en el campo de los dendromesógenos de “tipo banana”.

Considerando los resultados previos aludidos, para el desarrollo de esta investigación inicialmente se ha planteado la síntesis y caracterización de los dendrímeros iónicos derivados de PPI cuya estructura química y nomenclatura se esquematizan en la Figura 2.20.

Las características básicas y distintivas de estos nuevos dendrímeros iónicos son:

- Presencia de 5 anillos aromáticos en el núcleo aromático “tipo banana” frente a sistemas con 6 anillos, de síntesis más sencilla.
- Presencia de una cadena flexible externa de 8 átomos de carbono (n:8) frente a una cadena de 14 átomos de carbono (n:14).
- Presencia de un conector al núcleo dendrítico de 4 átomos de carbono (m:4) frente a un espaciador de 10 átomos de carbono (m:10)

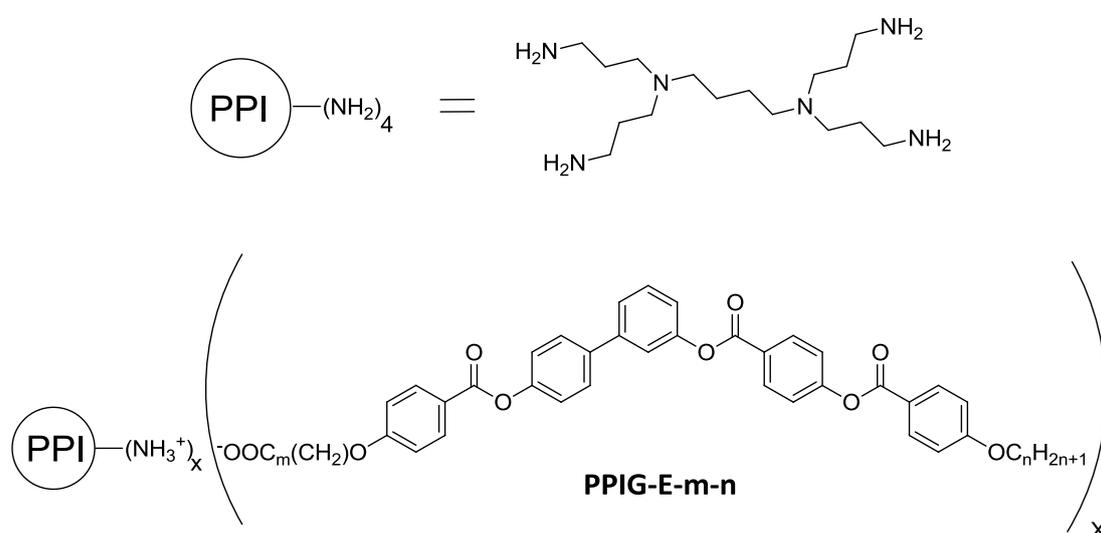
Estas variaciones estructurales permiten pensar “a priori” en favorecer la inducción de mesofases diferentes a la SmCP más común, así como, variedad en los posibles agregados en agua.

Estos cambios estructurales proporcionarán información sobre la influencia de diferentes parámetros moleculares en la organización supramolecular de dendrímeros iónicos “tipo banana”, concretamente el efecto de:

- número de anillos aromáticos en el núcleo central “tipo banana”
- longitud de la cadena flexible externa, y
- longitud del espaciador flexible interno

A lo largo de este capítulo los diferentes dendrimeros utilizados en nuestro estudio se identificarán conforme a una nomenclatura **PPIG-E-m-n** que permite reconocer de forma singular a cada producto.

PPIG informa del núcleo dendrítico (PPI) y su generación (1^a , 2^a o 5^a), **E** identifica a la estructura aromática presente, de “tipo banana” (B), de tipo calamítico (C) o de tipo dendrón “tipo banana” (DB), con 5, 6 o 3 anillos aromáticos, **m** hace referencia al número de unidades metileno ($-\text{CH}_2-$) del espaciador flexible que conecta el núcleo aromático y el núcleo dendrítico, y **n** indica el número de átomos de carbono de la cadena flexible externa.



x	E	m	n	Compuesto
4	B5	10	14	PPI1-B5-10-14
4	B5	4	14	PPI1-B5-4-14
4	B5	10	8	PPI1-B5-10-8
4	B5	4	8	PPI1-B5-4-8
8	B5	4	8	PPI2-B5-4-8
64	B5	4	8	PPI5-B5-4-8

Figura 2.20: Estructura general de los diferentes dendrimeros iónicos “tipo banana” planteados inicialmente en nuestro estudio y su nomenclatura, así como de la estructura del PPI de 1^a generación.

El compacto y singular empaquetamiento que caracteriza a las estructuras “tipo banana”, responsable de la inducción de sus mesofases características, ha sido el punto de partida de nuestro interés en explorar su potencialidad en otras organizaciones supramoleculares, en concreto en la **formación de agregados en disolventes**. De forma simultánea al desarrollo de este trabajo, se han publicado los dos únicos artículos en esta línea,¹⁰⁶ que se limitan a tres moléculas “tipo banana” clásicas, sin haberse abordado hasta el momento ningún estudio sistemático.

El carácter anfifílico de los dendrímeros iónicos y la singularidad de su naturaleza ramificada, hacen de los dendrímeros iónicos “tipo banana” materiales originales y muy atractivos, y justifican su elección para la consecución del objetivo de conocer la relación estructura-propiedades de agregación en agua de este tipo de macromoléculas, un trabajo pionero en el campo de los dendromesógenos de “tipo banana”.

Para la consecución de este segundo objetivo, se ha seleccionado el grupo de dendrímeros iónicos “tipo banana” disponibles que se indican en la tabla. Su selección responde al interés en analizar la influencia sobre la capacidad de agregación en agua y sobre la morfología de los agregados, de los siguientes parámetros moleculares:

DENDRÍMERO IÓNICO	
PPI1-B6-10-14	- generación del dendrímero
PPI1-B5-10-14	- número de anillos aromáticos en el núcleo central “tipo banana”
PPI1-B5-4-14	- longitud de la estructura flexible externa
PPI1-B5-10-8	- longitud del espaciador flexible interno
PPI1-B5-4-8	
PPI2-B5-4-8	

El desarrollo de nuestra investigación ha ido proporcionando una serie de resultados que llevaron a plantear la preparación de nuevos dendrímeros iónicos, cuya estructura se esquematiza en las Figuras 2.21 y 2.22, y de sus agregados en agua. Su diseño responde al fin de ampliar el estudio estructura-propiedades de agregación en agua de este tipo de macromoléculas, en relación a los siguientes aspectos:

- influencia de la estructura del dendrímero iónico en la formación y morfología de agregados, atendiendo tanto a la presencia de núcleos de geometría lineal (**PPI1-C5-4-8**) frente a una geometría “tipo banana”, como a la incorporación de una estructura con menor número de anillos aromáticos (**PPI1-B3-4-8**).

¹⁰⁶ a) Lin, S.-C.; Lin, T.-F.; Ho, R.-M.; Chang, C.-Y.; Hsu, C.-S. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3386. b) Lin, S. C.; Ho, R. M.; Chang, C. Y.; Hsu, C. S. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9091.

- influencia de la presencia de unidades mesógenas quirales (**PPI1-B5-4-8***⁶ y **PPI1-B5-4-7***¹).
- influencia de la proximidad espacial de las unidades “tipo banana” en dendrimeros más funcionalizados (**PPI1-D1B5-4-8** y **PPI2-B5-4-8**).

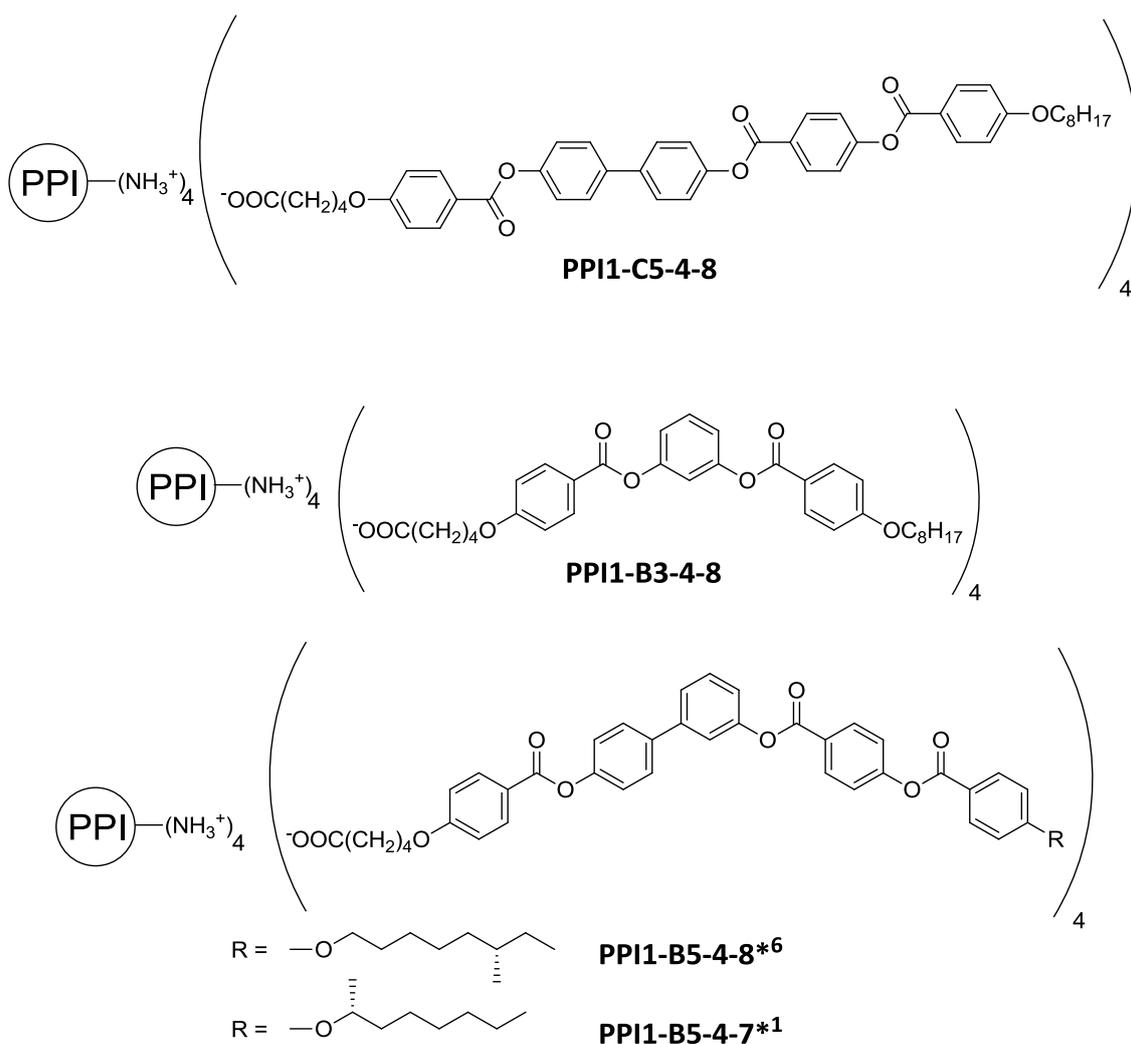


Figura 2.21: Estructura general de nuevos dendrimeros iónicos estudiados que incorporan: un núcleo lineal (**PPI1-C5-4-8**), un núcleo “tipo banana” de 3 anillos aromáticos (**PPI1-B3-4-8**) y cadenas terminales quirales (**PPI1-B5-4-8***⁶ y **PPI1-B5-4-7***¹).

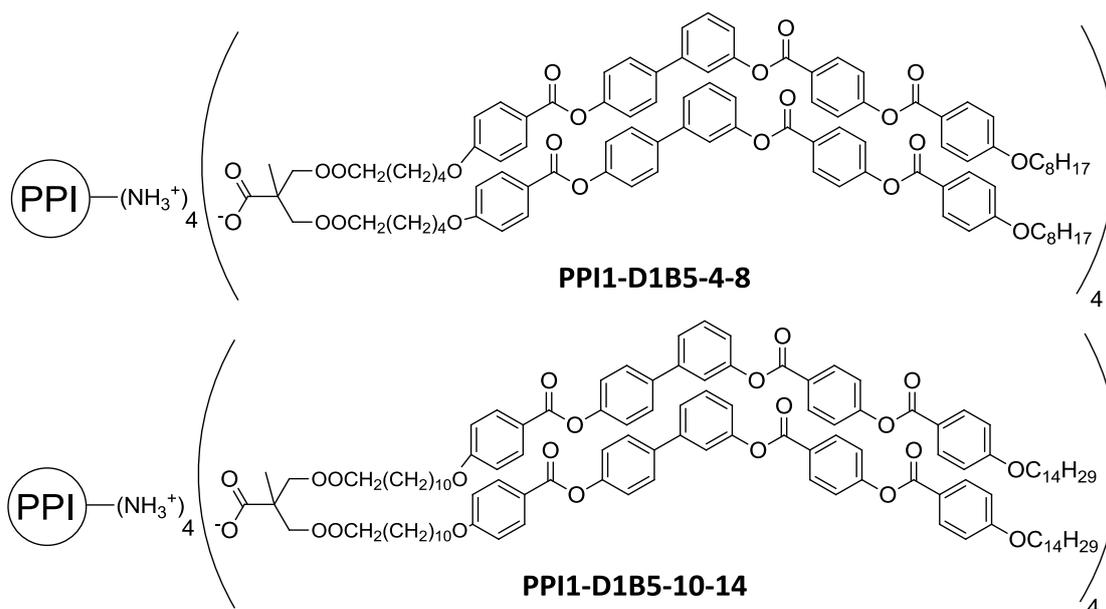


Figura 2.22: Estructura general de nuevos dendrímeros iónicos estudiados que incorporan un dendrón de 1ª generación “tipo banana” (**PPI1-D1B5-4-8** y **PPI1-D1B5-10-14**).

Para la consecución de los objetivos expuestos, el plan de trabajo desarrollado ha respondido a las siguientes etapas:

1. Síntesis y caracterización de los ácidos carboxílicos precursores de los dendrímeros iónicos.
2. Síntesis de los dendrímeros iónicos y caracterización estructural de los mismos.
3. Caracterización de las propiedades cristal líquido de las macromoléculas iónicas sintetizadas.
4. Preparación y caracterización de los agregados supramoleculares de los dendrímeros iónicos, formados en agua.
5. Análisis de la relación estructura química-propiedades cristal líquido y estructura química-propiedades de agregación en agua de dendrímeros iónicos “tipo banana”.

2.3. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

La preparación de los diferentes materiales supramoleculares ha supuesto por una parte, la síntesis de los dendrímeros iónicos y de sus precursores, y por otra, la preparación de sus agregados en agua. En este apartado se recoge la información más destacable de estos procesos.

En los dos primeros subapartados se indican aspectos generales relacionados con la síntesis de los diferentes ácidos carboxílicos y dendrímeros.

En un tercer subapartado se han incluido los detalles relativos a la preparación y a la caracterización de los agregados supramoleculares formados por los dendrímeros iónicos en agua.

2.3.1. Síntesis de los ácidos carboxílicos.

La síntesis de los diferentes ácidos carboxílicos se ha llevado a cabo según una aproximación sintética que responde al análisis retrosintético expuesto en la Figura 2.23, y siguiendo rutas sintéticas similares a las descritas en la bibliografía y/o desarrolladas con anterioridad por nuestro grupo de investigación.

Con una visión general y en base a la experiencia acumulada en nuestro grupo de investigación, la síntesis de los diferentes ácidos ha conllevado algunas de las siguientes etapas:

- Síntesis de los ácidos benzoicos que formarán la estructura lateral de los ácidos carboxílicos de “tipo banana”.
- Síntesis de la estructura que contiene el núcleo central angular basado en el bifenilo 3,4'-disustituido
- Acoplamiento de los fragmentos estructurales que permiten obtener el ácido carboxílico utilizado en la síntesis del dendrímero iónico.

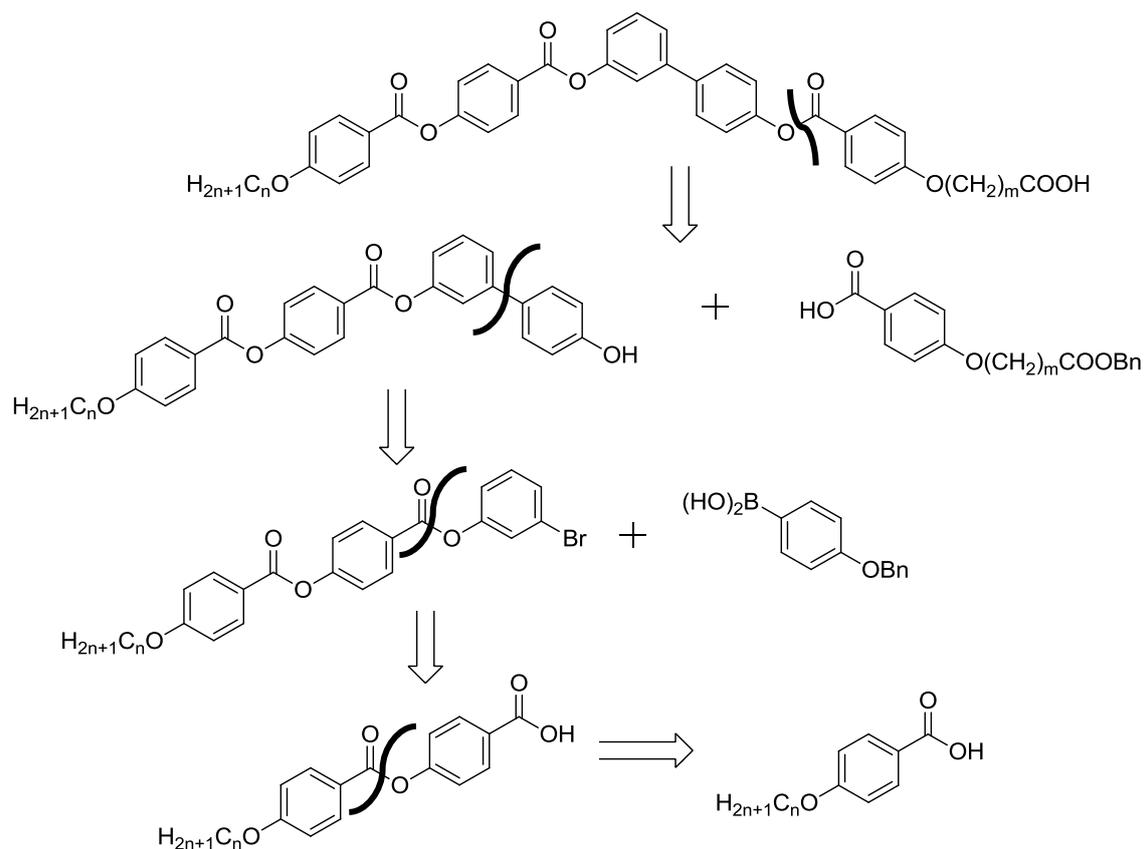


Figura 2.23: Análisis retrosintético de los ácidos “tipo banana”.

En los **Esquemas 1-6** se recogen las rutas sintéticas seguidas para la obtención de los diferentes ácidos utilizados en la preparación de los dendrímeros iónicos. Los detalles experimentales, así como la caracterización estructural y otras propiedades características de los mismos se detallan en el *Capítulo 5* de esta Tesis Doctoral.

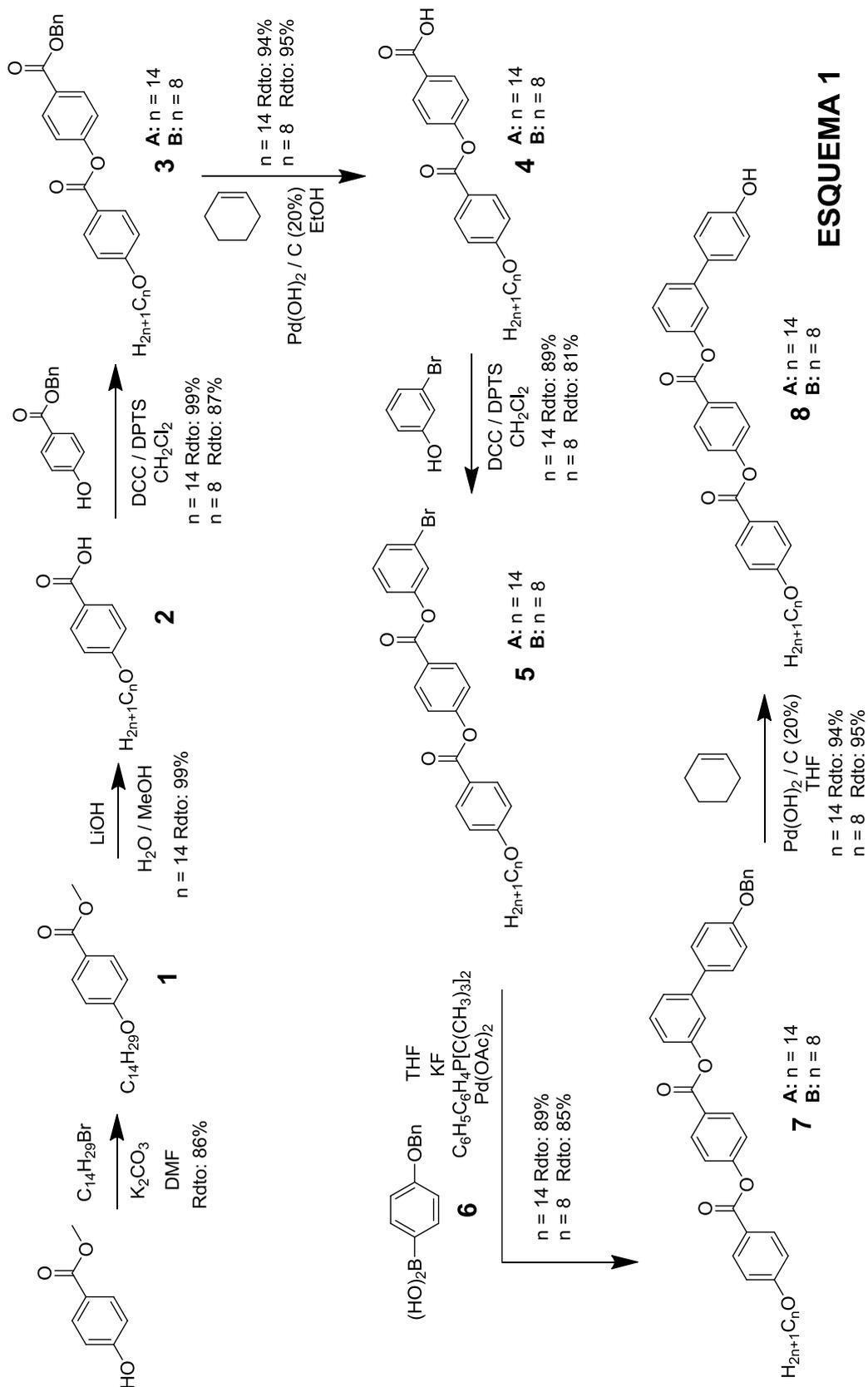
Basándonos en la experiencia previa en el grupo^{98, 107} para la creación del enlace tipo ester se ha usado la esterificación de Steglich,¹⁰⁸ utilizando diciclohexilcarbodiimida (DCC) para activar el grupo ácido y p-toluensulfonato de N,N-dimetilaminopiridinio (DPTS) como base alternativa a la dimetilaminopiridina (DMAP), ya que ha permitido obtener mejores rendimientos.¹⁰⁹

Para la generación de las estructuras de 3,4'-bifenilo-sustituidas se ha utilizado un acoplamiento de Suzuki.⁹⁸

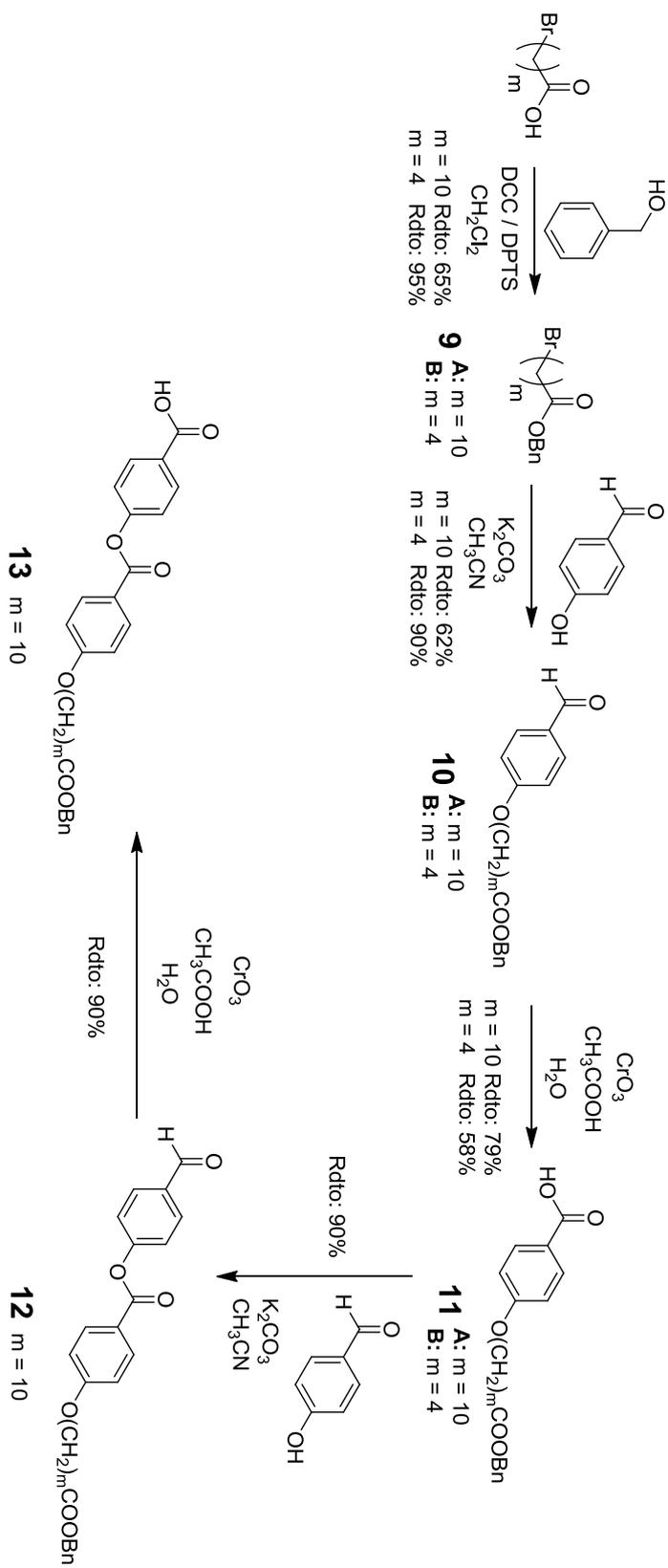
¹⁰⁷ Tesis doctoral: Gimeno, N.; *Cristales Líquidos “tipo banana”: Aspectos estructurales, fenomenología y posibilidades*, Universidad de Zaragoza, **2004**.

¹⁰⁸ Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522.

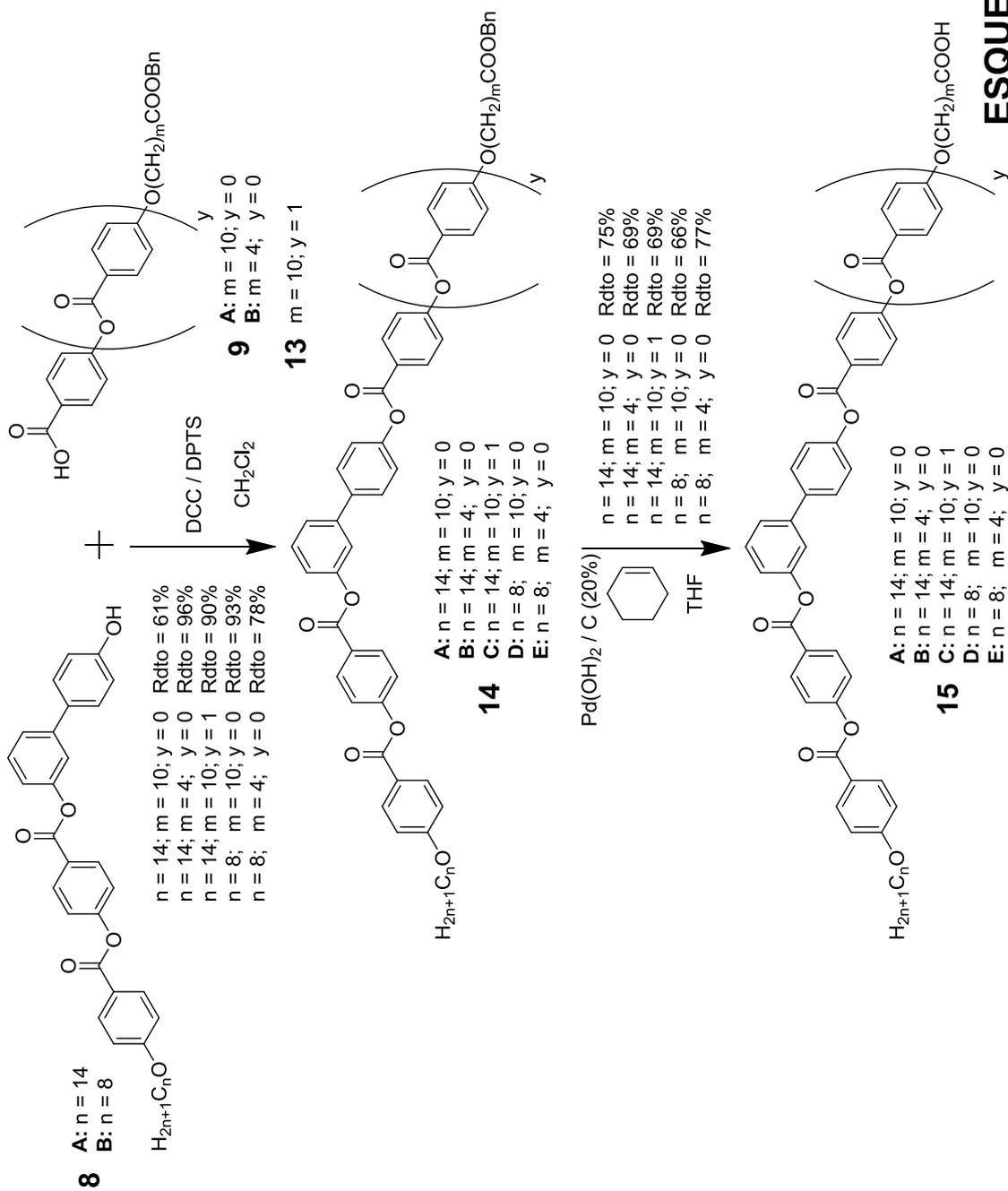
¹⁰⁹ Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, *23*, 65.

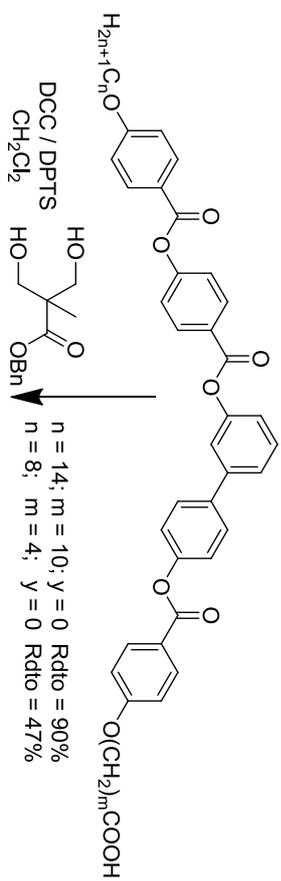


ESQUEMA 1

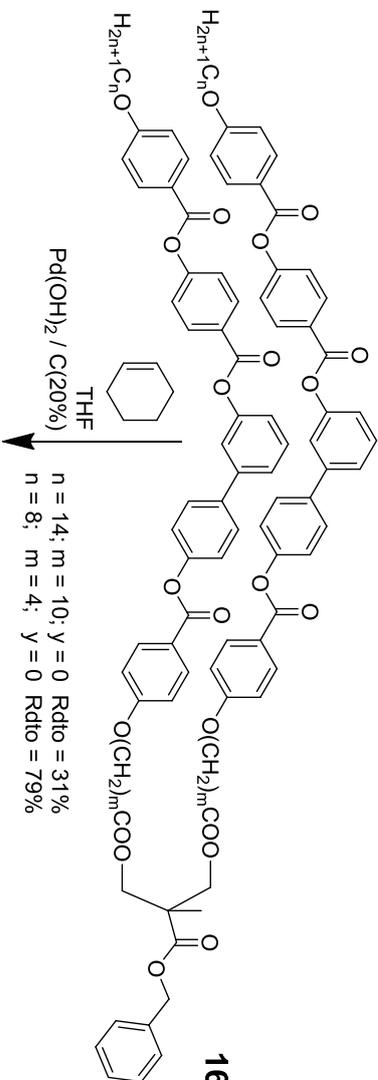


ESQUEMA 2

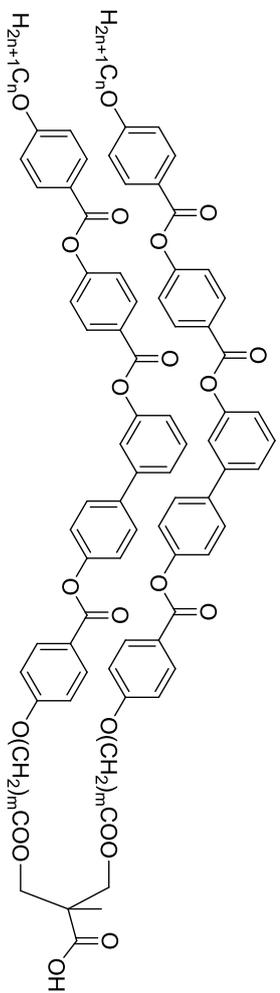




15 A: $n = 14; m = 10; y = 0$
E: $n = 8; m = 4; y = 0$

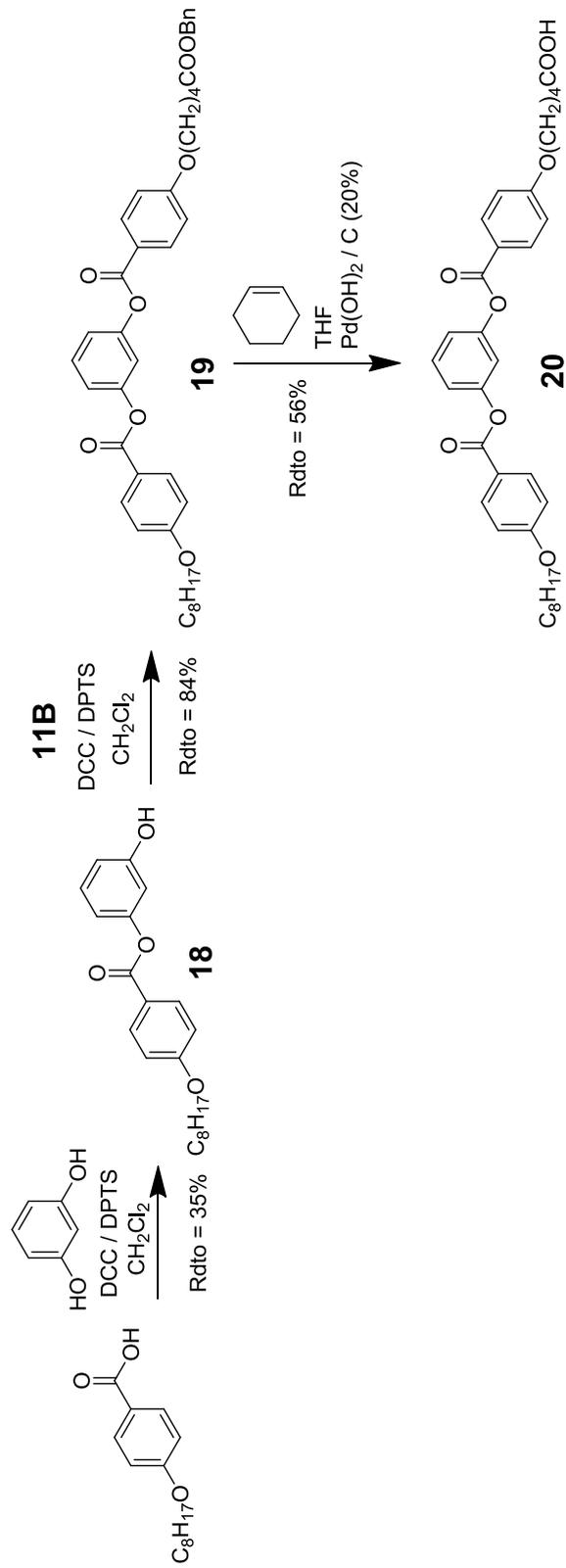


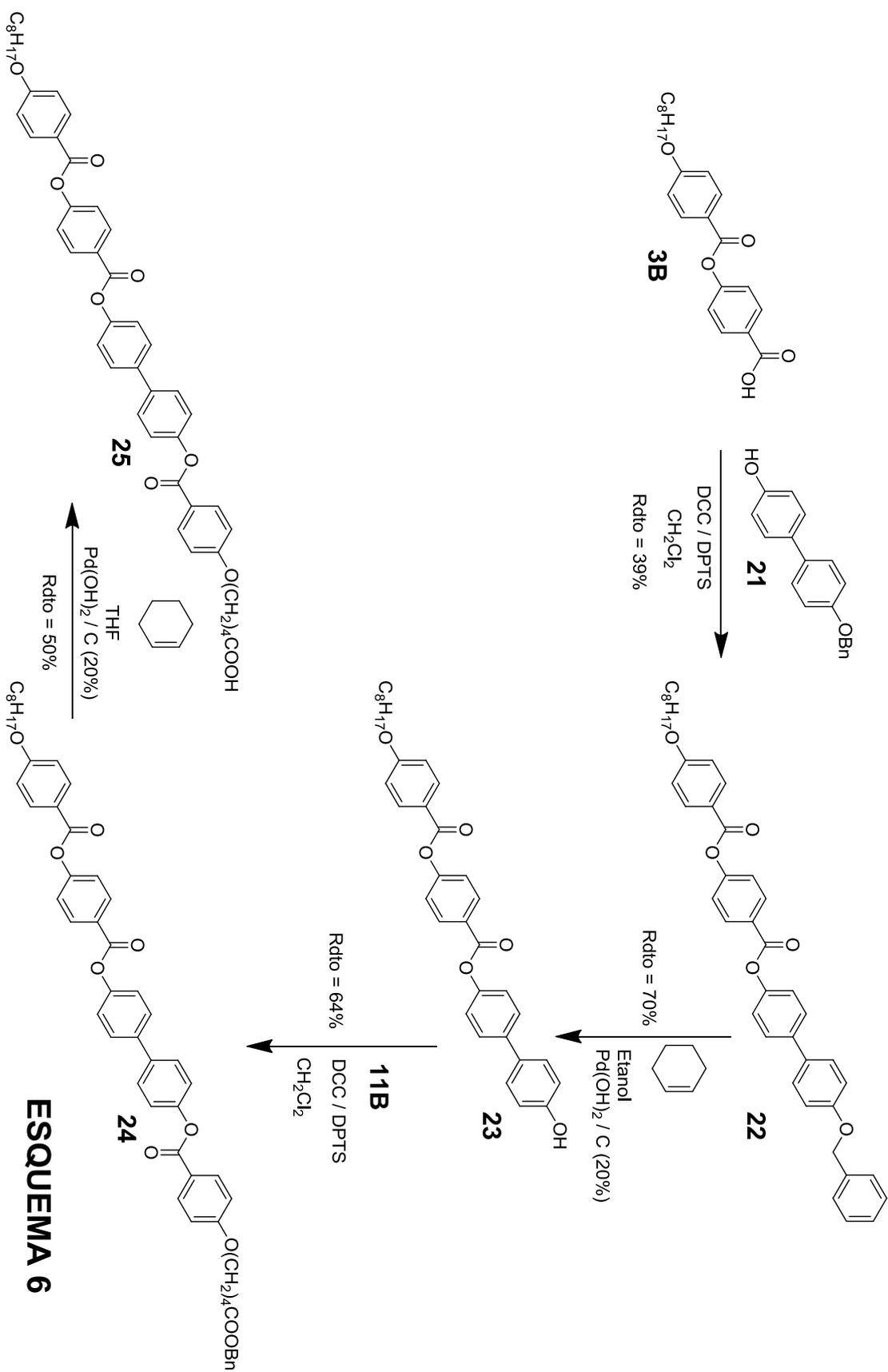
16 A: $n = 14; m = 10; y = 0$
B: $n = 8; m = 4; y = 0$



17 A: $n = 14; m = 10; y = 0$
B: $n = 8; m = 4; y = 0$

ESQUEMA 4

**ESQUEMA 5**



ESQUEMA 6

2.3.2. Preparación de los dendrimeros iónicos

Los dendrimeros iónicos se han sintetizado mediante una reacción sencilla y cuantitativa de transferencia de protón entre cantidades estequiométricas de los ácidos carboxílicos y el dendrímico de PPI (**Figura 2.24**), siguiendo el método experimental descrito por Chechik et al.¹¹⁰

Los dendrimeros de PPI de primera y segunda generación son comerciales (Sigma-Aldrich) y se utilizaron sin ser sometidos a ningún tratamiento previo.

Los dendrimeros iónicos se han preparado disolviendo previamente en THF y por separado las cantidades estequiométricas del correspondiente dendrímico de PPI y el ácido carboxílico. Una vez mezclados, la mezcla de reacción se sonica durante 15 minutos y posteriormente se evapora el disolvente. Por último, el dendrímico se seca en un desecador a vacío durante 24 horas.

Diferentes estudios^{90, 91, 98} han constatado que la transferencia de protón se realiza a los grupos amino primarios de PPI, ya que son más básicos que los grupos amino terciarios más internos del dendrímico.

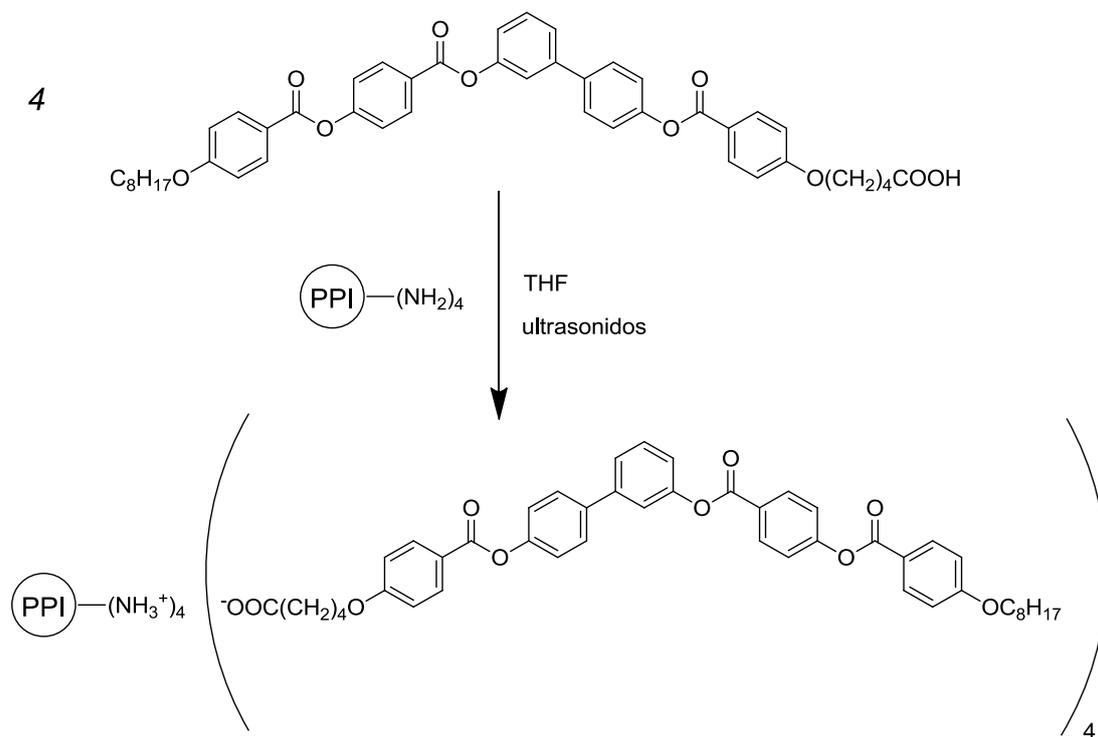
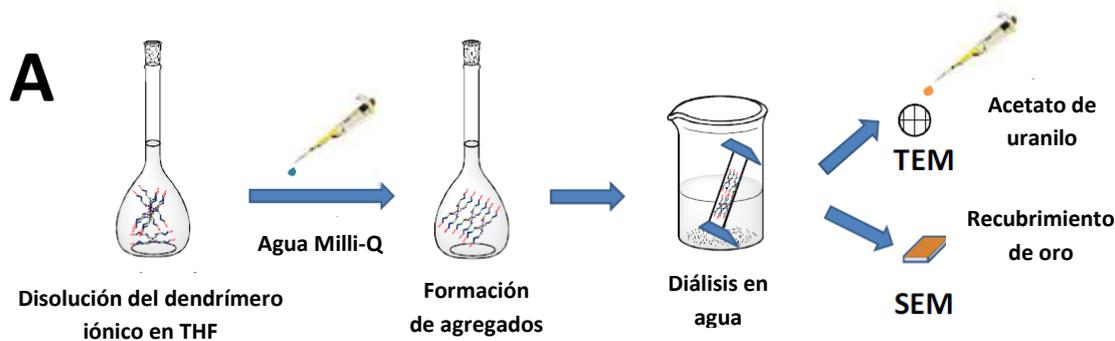


Figura 2.24: Síntesis representativa de los dendrimeros iónicos.

¹¹⁰ Chechik, V.; Zao, M. Q.; Crooks, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4910.

2.3.3. Preparación de los agregados supramoleculares en agua

Los agregados de los dendrímeros iónicos en agua se han preparado siguiendo un método similar al descrito por Eisenberg et al¹¹¹ y que se esquematiza en la Figura 2.25 y se detalla a continuación.



PPI1-B5-4-8

B

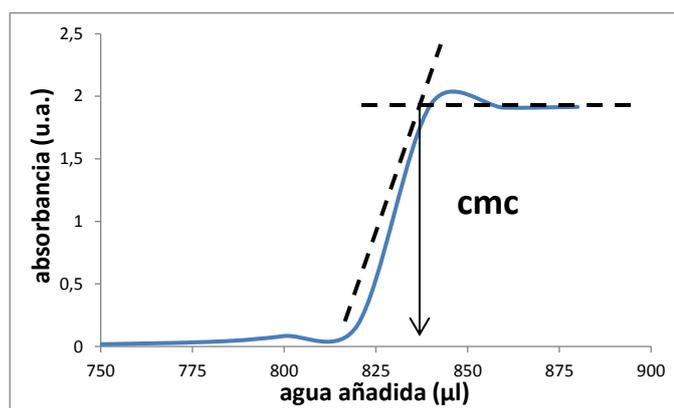


Figura 2.25: a) Esquema representativo de la preparación de agregados supramoleculares en agua y la preparación de las muestras para microscopía electrónica. b) Determinación de la concentración micelar crítica (cmc) del dendrímero **PPI1-B5-4-8** medida mediante espectroscopia UV-vis.

El dendrímero iónico se disuelve en THF seco en una concentración de 0.5 % en peso. Seguidamente se realiza un estudio de turbidimetría midiendo la densidad óptica de la disolución en un espectrofotómetro ultravioleta-visible (UV-vis), a una longitud de onda constante de 650 nm (región del espectro donde no se produce absorción por el compuesto). Para ello, en una cubeta de UV, a 1.6 ml de la disolución del dendrímero iónico en THF, se añade lentamente agua Milli-Q (en fracciones de 20-30 μl) hasta superar la *concentración micelar crítica* (cmc) que se detecta por un cambio

¹¹¹ Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Macromol. Symp.* **1997**, 113, 221.

brusco de la pendiente de la función de la densidad óptica en relación al volumen de agua añadido (Figura 2.25 B).

A continuación, se procede a dializar la mezcla en agua Milli-Q durante 2-3 días, utilizando membranas de celulosa regenerada (Spectra/Por), con un límite de peso molecular de 1000 g/mol, para así eliminar todo el THF presente.

Para analizar la morfología de los agregados formados por los dendrímeros mediante microscopia electrónica se deposita una alícuota de la disolución acuosa dializada en el sustrato adecuado. Para microscopia electrónica de transmisión (TEM) se prepararon muestras con tinción de acetato de uranilo $[(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{UO}_2)]$ como agente de contraste, que no se precisa para estudios de microscopia electrónica de transmisión a bajas temperaturas (Cryo-TEM), y para estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM) las muestras se recubren con oro.

2.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se describen los resultados obtenidos para los distintos materiales preparados y caracterizados en este capítulo de la tesis doctoral, así como la discusión de los mismos.

2.4.1. Caracterización espectroscópica de los dendrímeros iónicos

Uno de los aspectos más importantes a considerar en la caracterización estructural de este tipo de dendrímeros es la comprobación de la formación de los enlaces iónicos ($-\text{COO}^- \text{ } ^+\text{H}_3\text{N}-$) entre los grupos amino ($-\text{NH}_2$) y el ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) de los precursores, mediante la transferencia de protón.

Para ello, la utilización de técnicas espectroscópicas se ha revelado de gran utilidad. En nuestro caso, las técnicas utilizadas han sido la *espectroscopia infrarroja (FTIR)* y la *espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$)*.

A modo de ejemplo representativo del tipo de estudios realizados con los dendrímeros iónicos, en la Figura 2.26 se muestran los espectros de infrarrojo (FTIR) de un dendrímero iónico (**PPI1-B5-4-8**) y sus precursores, el PPI de primera generación y el correspondiente ácido carboxílico.

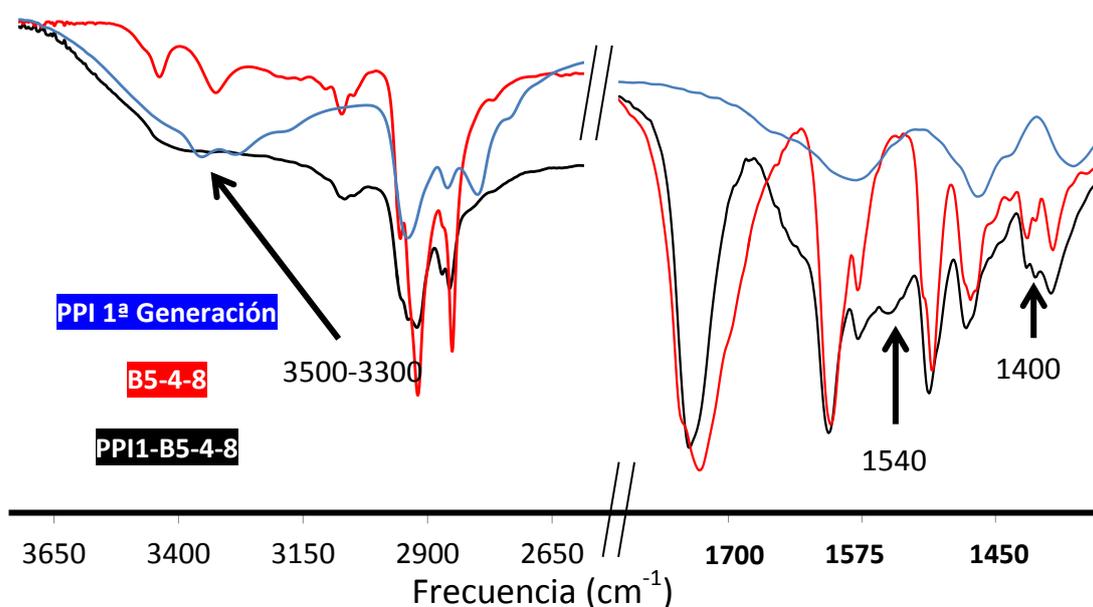


Figura 2.26: Espectros de FTIR (en pastilla de KBr) del dendrímero iónico **PPI1-B5-4-8** (negro), y del PPI de primera generación (azul) y del ácido carboxílico (rojo) utilizados en su síntesis.

En el espectro del dendrímero iónico se puede observar la aparición de una banda ancha entre 3500 y 3300 cm^{-1} que corresponde con los grupos $-\text{NH}_3^+$ (Figura 2.26), así como la aparición de dos bandas centradas en 1540 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} (Figura 2.26) que corresponden a las vibraciones de “stretching” simétricas y asimétricas del grupo $-\text{COO}^-$, que confirman la transferencia de protón entre el grupo ácido y el grupo amino.

Por otra parte, la espectroscopia de resonancia magnética permite también observar de manera sencilla la formación de los enlaces iónicos y confirmar la transferencia de protón del grupo ácido a los grupos amino primarios del dendrímero de PPI (Figura 2.27). En ^1H -RMN, como consecuencia de la formación del enlace iónico, se puede observar un desplazamiento a campos mayores de la señal correspondiente a los protones del grupo metileno unido al ácido carboxílico ($-\text{CH}_2\text{COOH}$, $\delta = 2.48\text{ ppm}$) al transformarse en grupo carboxilato ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\delta = 2.37\text{ ppm}$), y el desplazamiento a campos menores de la señal de los protones del grupo metileno junto al grupo amino ($-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\delta = 2.68\text{ ppm}$) al transformarse en grupo amonio ($-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, $\delta = 3.03\text{ ppm}$). Todas estas variaciones, observadas en los dendrímeros iónicos preparados, están en concordancia con lo descrito en otros trabajos realizados con dendrímeros iónicos.^{86e, 89, 90, 91, 92, 94, 95} Por otra parte, estudios de ^{13}C -RMN en sólido han permitido comprobar que es posible detectar la presencia de ácido libre en “bulk”, lo que no se ha apreciado para nuestros materiales.

Asimismo, ^1H -RMN ha sido de especial interés para nosotros ya que, junto a las señales de los protones, bien resueltas en los espectros, se han observado otras señales anchas no resueltas (Figura 2.28, indicadas con círculos rojos) que en mayor o menor intensidad, se han detectado en los diferentes dendrímeros “tipo banana” estudiados.

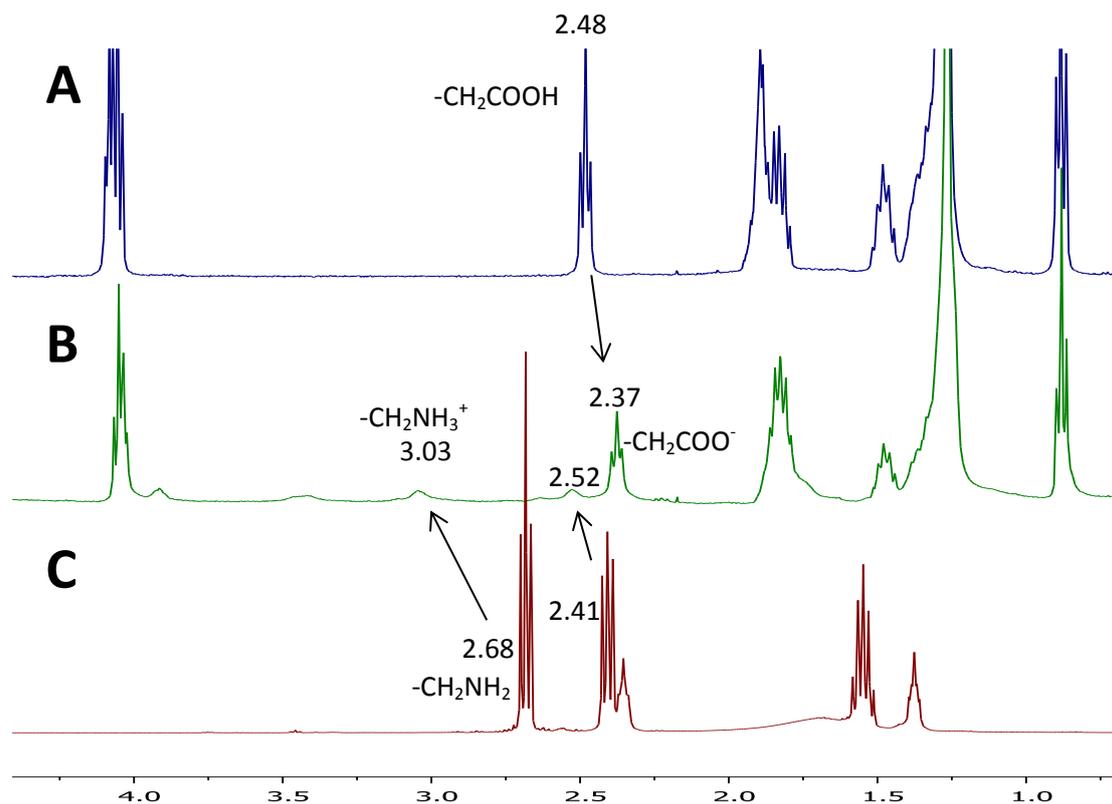


Figura 2.27: Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 Hz, t.a.) a campo alto del dendrímero iónico PPI1-B5-4-8 (B), del ácido carboxílico (A) y del PPI de 1ª generación (C).

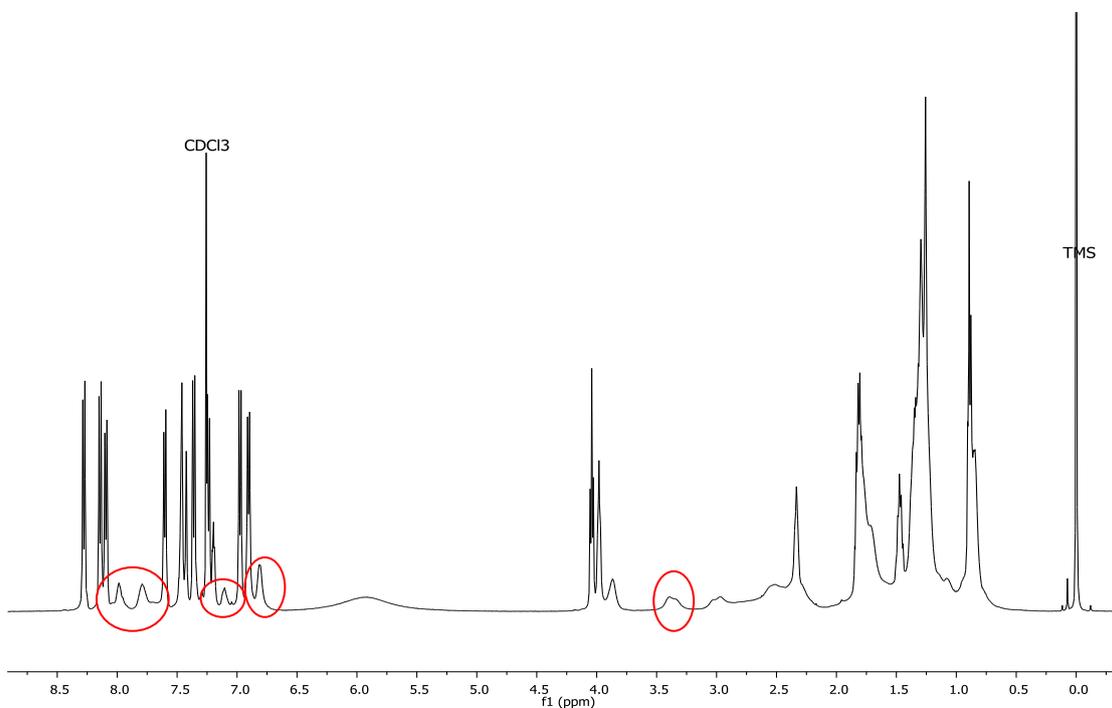


Figura 2.28: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 500 Hz, t.a.) de PPI1-B5-4-8. En rojo se indican las señales anchas no resueltas.

Con el fin de conocer el origen de estas señales se han realizado diferentes estudios con la técnica de ^1H -RMN (NOESY y DOSY) con los resultados que se resumen a continuación:

- Las señales anchas son exclusivas de dendrímeros iónicos “tipo banana”, ya que no están presentes ni en espectros de dendrímeros similares con núcleos lineales (calamíticos), ni con moléculas iónicas sencillas “tipo banana” análogas.
- Experimentos NOESY indican que las señales anchas de la zona aromática se originan por acoplamiento entre los hidrógenos del espaciador flexible y los del núcleo dendrítico (*Anexos 7.7.2*)
- Experimentos DOSY revelan dos diferentes coeficientes de difusión que han llevado a proponer cierto grado de agregación de estas moléculas en disolución (*Anexos 7.7.2*).

Todos estos resultados han permitido considerar que la incorporación de estructuras “tipo banana” a un dendrímero favorece la agregación de estas moléculas en un disolvente.

2.4.2. Propiedades cristal líquido

Todos los compuestos citados en este capítulo han sido estudiados térmicamente con el fin de evaluar su estabilidad térmica y su capacidad de formar fases cristal líquido. Estos estudios revelaron que el mesomorfismo se manifiesta en un limitado número de productos intermedios y en la mayoría de los dendrímeros iónicos sintetizados.

La estabilidad térmica de los dendrímeros iónicos se evaluó mediante termogravimetría (TGA). Todos los materiales presentan temperaturas de descomposición con pérdida de masa superiores a la temperatura de aclaramiento (Tabla 2.1), por lo que se podrían considerar estables en el estado cristal líquido. Sin embargo, la observación de los compuestos por microscopía óptica de luz polarizada (MOP) mostró que, una vez que el material pasa a líquido isotrópico, este material muestra cambios tanto en las texturas como en las temperaturas de transición de fase, asociándolo a una descomposición sin pérdida de masa a temperaturas elevadas. Se ha demostrado que este comportamiento se debe a la transformación térmica de los enlaces iónicos en enlaces covalentes de tipo amida.^{90, 91}

El mesomorfismo de todos los dendrímeros iónicos se ha caracterizado utilizando *microscopía óptica de luz polarizada (MOP)*, ya mencionada y técnicas como *calorimetría de barrido diferencial (DSC)* y *difracción de Rayos X (DRX)*.

En relación a los productos intermedios, se puede decir que a pesar de la estructura promesógena de algunos de ellos, tan sólo un número muy reducido de los intermedios “tipo banana” sintetizados son mesógenos (ver *Capítulo 5*), con propiedades acordes a lo esperado para estructuras con 5 anillos aromáticos y conforme a tendencias ya descritas en la literatura para ácidos o ésteres análogos.⁹⁸ Por dicho motivo, en este apartado sólo se recogen y discuten las propiedades cristal líquido de los dendrímeros iónicos, cuyas propiedades se recogen en las Tablas 2.1 (estudios MOP y DSC) y 2.2 (estudios de DRX).

Como se ha indicado en el apartado 2.2. *Objetivos y Planteamiento del trabajo* de este capítulo, la investigación desarrollada sobre la formación de agregados en agua, ha propiciado la síntesis de nuevos dendrímeros iónicos cuyas propiedades térmicas también han sido estudiadas como parte de su caracterización básica. Dado que alguno de ellos tienen aspectos estructurales de interés desde el punto de vista estructura-propiedades cristal líquido que ahora nos ocupa, para facilitar la comparación y discusión de resultados, las propiedades mesógenas de estos materiales también se han incluido en las Tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1: Temperaturas y entalpías de transición de fase medidas mediante DSC y temperaturas de descomposición medidas mediante TGA, correspondientes a los dendrímeros iónicos mesógenos.

COMPUESTO	Transiciones de fase °C ^a (KJ/mol) ^b	T desc. (°C)
PPI1-B5-10-14	C 104 (102.4) SmCP 156 (7.9) I	245
PPI1-B5-4-14	C 90 (89.5) SmCP 142 (7.9) I	248
PPI1-B5-10-8	C 82 (36.3) C' 102 (38.3) SmCP 136 (6.6) I	228
PPI1-B5-4-8	C 86 (96.4) Col _r 146 (2.7) I	235
PPI2-B5-4-8	C 76 (48.2) Col _r 138 (35.2) I	235
PPI5-B5-4-8	C 75 (1256.5) Col _r 139 (299.9) I	236
PPI1-D1B5-4-8	C 86 (65.7) C' 101 (22.4) Col _r 159 (21.8) I	224
PPI1-D1B5-10-14	C 56 (44.5) C' 106 (99.1) SmCP 141 (10.6) I	230
PPI1-B5-4-8* ⁶	C 127 (13.2) M 168 (9.7) I	237
PPI1-B5-4-7* ¹	C 42 Col _r 104 (1.7) I	213
PPI1-C5-4-8	C 112 (6.9) SmC 137 (2.2) I	224

a) C: fase cristalina; M: mesofase sin identificar; SmCP: mesofase esméctica C polar; SmC: mesofase esméctica C; Col_r: mesofase columnar rectangular I: fase líquido isotrópico b) Temperaturas en el máximo del pico y entalpías de transición de fase (entre paréntesis) obtenidas de DSC en el primer calentamiento a 10°/min.

Todos los dendrímeros iónicos “tipo banana” estudiados presentan propiedades cristal líquido, incluso aunque los ácidos precursores no muestren mesomorfismo. Además, todos los dendrímeros proporcionan amplios intervalos de mesofase (de más de 30 °C).

Los dendrímeros se estudiaron inicialmente mediante MOP para comprobar el comportamiento mesomorfo e intentar asignar el tipo de mesofase. Sin embargo, la poca definición de defectos en las texturas observadas (Figura 2.29) no permitieron determinar el tipo de organización cristal líquido presente.

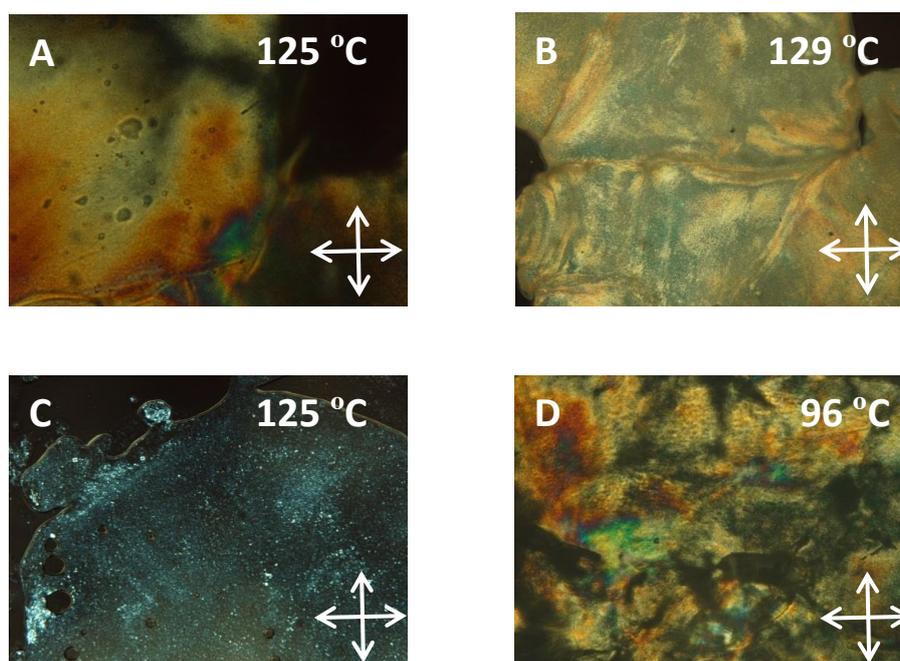


Figura 2.29: Texturas de las mesofases observadas por MOP en el calentamiento de los dendrímeros: A) PPI1-B5-4-14, B) PPI1-B5-4-8, C) PPI1-D1B5-10-14 y D) PPI1-D1B5-4-8.

El estudio de estos dendrímeros iónicos mediante DSC ha permitido comprobar que si estos materiales son sometidos a sucesivos barridos de calentamiento, sin alcanzar la temperatura de transición a líquido isotrópico (calentando hasta unos 20 °C por encima del punto de fusión), el punto de fusión y la entalpía asociada a esta transición se mantienen constantes, lo que indica que el material es estable térmicamente en estas condiciones (Figura 2.30). Sin embargo, si estos materiales se calientan hasta alcanzar el líquido isotrópico, el material se deteriora cambiando tanto las temperaturas de las transiciones como las entalpías (Figura 2.30). Por ello, los datos que se recogen en la Tabla 2.1 corresponden al primer barrido de calentamiento, ya que no se ha producido descomposición del material.

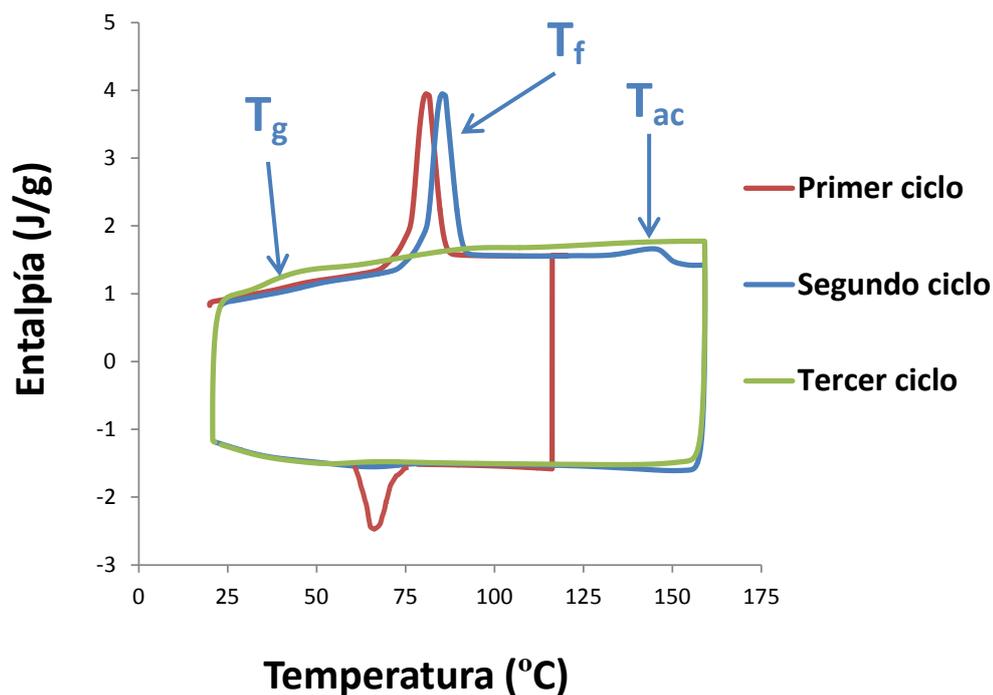


Figura 2.30: Termogramas de DSC de **PPI1-B5-4-8** correspondientes a sucesivos barridos de calentamiento y enfriamiento obtenidas a $10^\circ/\text{min}$ [T_f : temperatura de fusión, T_{ac} : temperatura de aclaramiento, T_g : temperatura de transición vítrea]. En el primer ciclo (rojo) no se ha superado la temperatura de aclaramiento.

Por otra parte, los termogramas de DSC presentan en muchos casos picos anchos (Figura 2.30), lo que es habitual en materiales de alto peso molecular. Por ello, las temperaturas de transición asignadas mediante DSC corresponden al máximo del pico y no al “on-set”. Asimismo, todos los materiales presentaban una transición vítrea (T_g) en torno a 40°C mostrando el carácter semicristalino de estos materiales.

El tipo de fase cristal líquido formada por los dendrímeros iónicos fue asignado mediante DRX, proporcionando los resultados recogidos en la Tabla 2.2. Debido a los problemas de descomposición térmica de estos materiales, antes mencionados, los estudios de DRX se han realizado siguiendo un protocolo en el que la muestra del material introducido en un tubo capilar, se calienta hasta unos 5°C por debajo del punto de aclaramiento del material. Alcanzada esta temperatura, la muestra se enfría rápidamente hasta temperatura ambiente, provocando la vitrificación de la mesofase. Los estudios de DRX se realizaron con la mesofase vitrificada a temperatura ambiente.

Tabla 2.2: Datos de DRX de los dendrímeros iónicos en la mesofase vitrificada a temperatura ambiente.

COMPUESTO	MESOFASE	d (Å)	ÍNDICES DE MILLER (hkl)	PARÁMETROS (Å)	L ₀ ÁCIDO(Å)
PPI1-B5-10-14	SmCP	87.0	001	c = 87.3	56
		43.8	002		
PPI1-B5-4-14	SmCP	82.1	001	c = 82.2	50
		41.1	002		
		27.4	003		
		20.6	004		
PPI1-B5-10-8	SmCP	46.2	002	c = 92.6	56
		30.8	003		
		15.5	006		
PPI1-B5-4-8	Col _r	58.0	001	a = 51.2 b = 59.8	46
		29.9	002		
		26.0	012		
		19.8	022		
PPI2-B5-4-8	Col _r	58.4	001	a = 58.4 b = 57.0	46
		29.2	002		
		25.8	012		
		20.2	022		
		15.9	032		
PPI5-B5-4-8	Col _r	79.2	001	a = 79.0 b = 72.0	46
		34.7	012		
		24.5	013		
		19.8	004		
PPI1-D1B5-4-8	Col _r	56.9	001	a = 44.2 b = 56.9	49
		28.5	002		
		20.6	021		
		14.3	004		
PPI1-D1B5-10-14	SmCP	56.9	002	c = 115.4	60
		28.5	004		
		23.1	005		
		16.9	007		
PPI1-B5-4-8* ⁶	M ^(a)	-	-	-	46
PPI1-B5-4-7* ¹	Col _r	61.6	001	a = 41.2 b = 61.6	46
		34.2	011		
		30.8	002		
		24.7	012		
PPI1-C5-4-8	SmC	46.9	002	c = 93.8	48
		31.8	003		
		23.5	004		

a) La cristalización de la muestra no permitió obtener datos de la mesofase.

Todos los dendrímeros iónicos mesomorfos estudiados presentaron un halo difuso en la zona de ángulos altos en torno a 4.3-4.8 Å que corresponde a la fusión de las cadenas alquílicas en la mesofase. Este halo difuso es característico de una fase cristal líquido (Figuras 2.31 y 2.32).

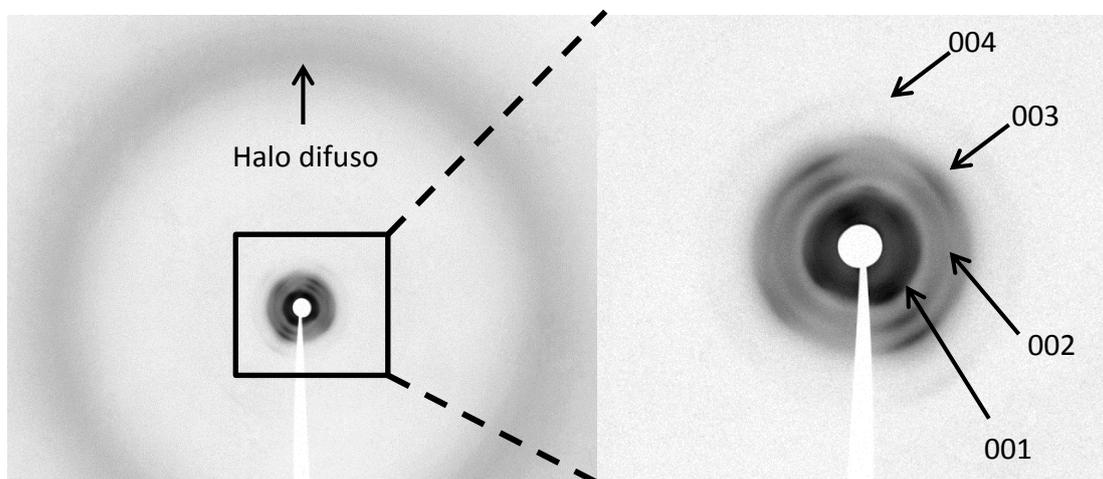


Figura 2.31: Diffractograma de **PPI1-B5-4-14** a temperatura ambiente (mesofase SmCP vitrificada).

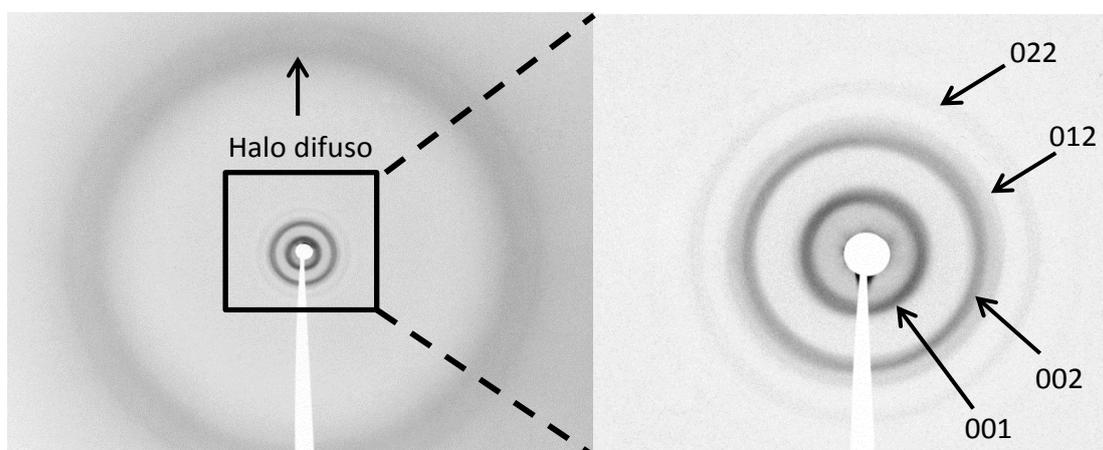


Figura 2.32: Diffractograma de **PPI1-B5-4-8** a temperatura ambiente (mesofase Col, vitrificada).

Para los compuestos **PPI1-B5-4-14**, **PPI1-B5-10-14**, **PPI1-B5-10-8** y **PPI1-D1B5-10-14**, en la zona de ángulos bajos se observaron hasta cinco reflexiones situadas a distancias periódicas, lo que es indicativo de un orden lamelar. De estas distancias, se pudieron calcular el espaciado de capa para los diferentes dendrímeros, comprobando que son mayores al aumentar el tamaño, tanto de las cadenas alifáticas como de la estructura rígida aromática (parámetro c , Tabla 2.2). Estos valores (entre 82.2 Å y 115.4 Å) son menores que las longitudes moleculares teóricas calculadas utilizando Chemsketch (entre 90 Å y 120 Å). Diferencias de este tipo son atribuidas a una posible

inclinación de las moléculas en las capas, lo que es característico de la mesofase SmC. Si bien no se pudieron realizar estudios bajo campo eléctrico con estos materiales, el elevado número de reflexiones obtenidas y la relación entre ellas, permiten identificar la fase de estos compuestos como una mesofase SmCP, por analogía con resultados previos.⁹⁸

Por el contrario, los compuestos **PPI1-B5-4-8**, **PPI2-B5-4-8**, **PPI5-B5-4-8** y **PPI1-D1B5-4-8** presentan en la zona de ángulos bajos una serie de reflexiones que no guardan una relación periódica entre sí. Estas reflexiones, se pudieron indexar como correspondientes a una celdilla rectangular y calcular sus parámetros a y b , por lo que la mesofase de estos dendrímeros se identificó como de tipo columnar rectangular (Col_r), que es menos frecuente en dendrímeros “tipo banana”.

Los parámetros de celdilla a y b medidos en estos dendrímeros son mucho más pequeños que los espaciadores de capa (c) medidos para los dendrímeros análogos que forman una fase SmCP. Este comportamiento se puede explicar considerando que en la fase columnar la inclinación de las moléculas sea mayor que en la SmCP, a un fenómeno de interdigitación de las moléculas o a ambos fenómenos simultáneamente.

En la Figura 2.33 se muestran los modelos de organización molecular propuestos para estas moléculas en ambos tipos de mesofase.

En el modelo propuesto para la fase esméctica, el par iónico y la parte dendrítica de la molécula se encuentran en el centro y las estructuras “tipo banana” se colocan por encima y por debajo del núcleo dendrítico, segregándose y definiendo las capas con un empaquetamiento compacto. En el caso de las fases columnares, se puede considerar una fase esméctica frustrada, que sufre una modulación bidimensional por interdigitación de las estructuras “tipo banana” dando lugar a un entorno columnar rectangular. Esta interdigitación es más eficaz cuando la cadena flexible exterior de la estructura “tipo banana” es corta (8 átomos de carbono).

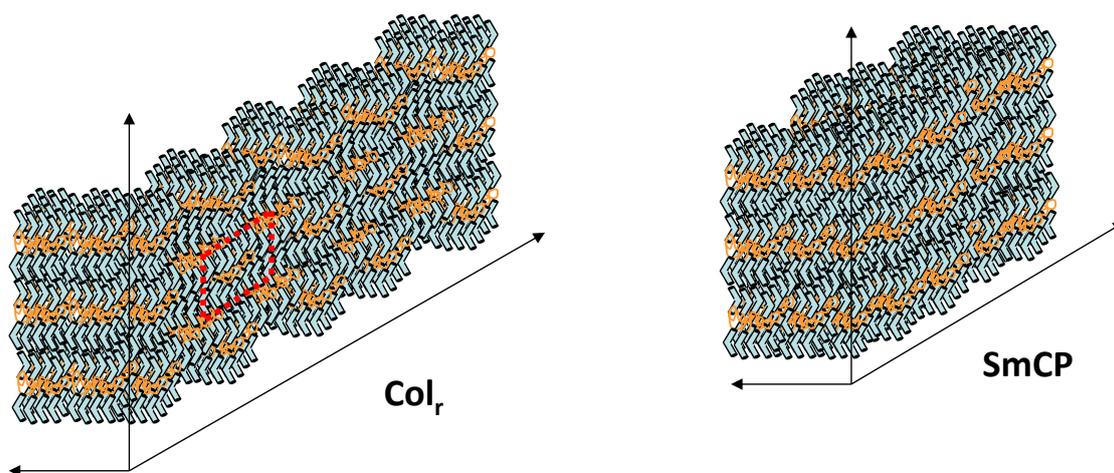


Figura 2.33: Representación esquemática de los modelos de las mesofases $SmCP$ y Col_r . La parte dendrítica se localiza en el centro (color naranja) de la conformación elongada de la macromolécula dendrítica, y las estructuras “tipo banana” (color azul) se ordenan por encima y por debajo del núcleo dendrítico. El rectángulo rojo representa la celdilla unidad bidimensional para la mesofase Col_r .

2.4.2.1. Estudio estructura química - propiedades cristal líquido.

Con el fin de profundizar en el estudio estructura-propiedades mesógenas de dendrímeros “tipo banana”, objetivo de nuestra investigación, se recoge en este apartado un estudio comparativo de las propiedades mesomorfas de distintos dendrímeros, tanto sintetizados y caracterizados en esta tesis, como otros relacionados previamente estudiados en nuestro grupo.

Para facilitar el estudio comparativo se ha optado por utilizar representaciones gráficas de las temperaturas de transición de los diferentes materiales, que permiten comparar el tipo de fase, temperaturas de transición e intervalos de mesofase (Figuras 2.34 y 2.35).

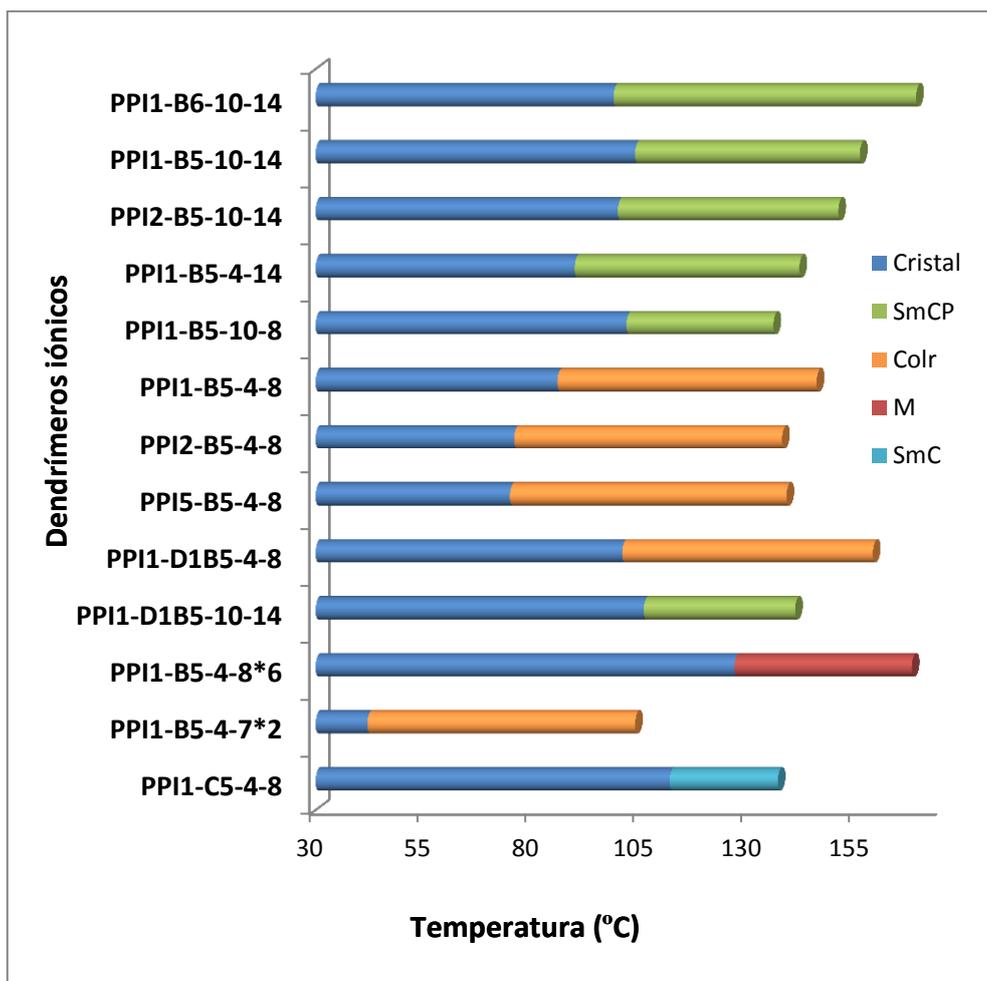


Figura 2.34: Diagrama de barras de las propiedades cristal líquido de los dendrimeros iónicos incluidos en el estudio estructura-actividad.

Del estudio comparativo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las estructuras “tipo banana” con 5 anillos aromáticos son adecuadas para la estabilización de mesofases en dendrimeros iónicos. En comparación con sistemas análogos de 6 anillos, los intervalos de mesofases y la estabilización de las mismas son del orden de 30 °C menores (**PPI1-B6-10-14** vs **PPI1-B5-10-14**).
- La combinación de una cadena terminal y un espaciador flexible de pocos átomos de carbono ($n: 8$ y $m: 4$) es determinante en la inducción de una mesofase Col_r frente a una fase lamelar ($SmCP$) (**PPI1-B5-4-8**, **PPI2-B5-4-8**, **PPI5-B5-4-8** y **PPI1-D1B5-4-8**).
- Corroborando nuestros resultados previos⁹⁸, la generación del dendrimer apenas afecta al intervalo y estabilidad de la mesofase formada (**PPI1-B5-4-8** vs **PPI2-B5-4-8** vs **PPI5-B5-4-8** y **PPI1-B5-10-14** vs **PPI2-B5-10-14**).

Por otra parte, el estudio comparativo entre dendrímeros que incluyen igual número de unidades “tipo banana” pero forman parte de dendrones (**PPI2-B5-4-8** vs **PPI2-D1B5-4-8** y **PPI2-B5-10-14** vs **PPI2-D1B5-10-14**) (Figura 2.35), muestra que la diferente flexibilidad originada por uno u otro núcleo dendrítico y la proximidad de las unidades “tipo banana” (Figura 2.35), no determina el tipo de mesofase formada, Col_r o SmCP. De nuevo las cadenas terminales y espaciador son las que inducen uno u otro tipo de organización supramolecular.

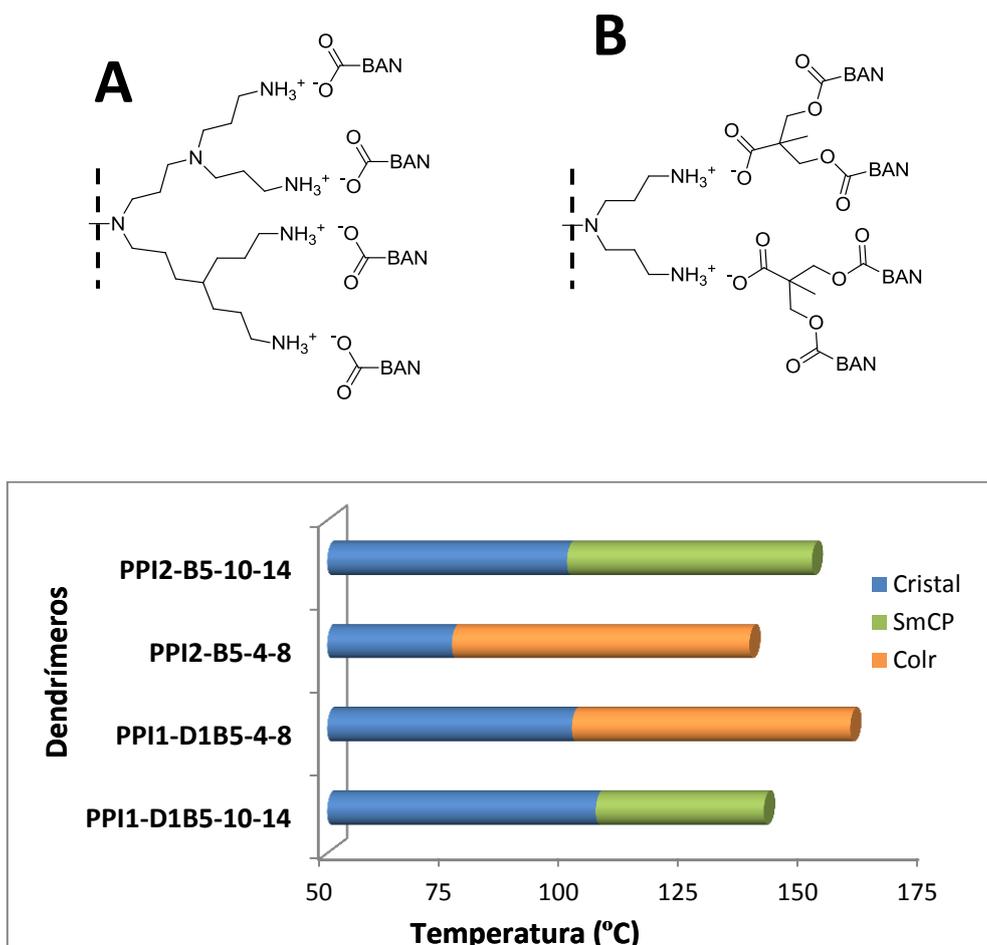


Figura 2.35: Representación esquemática de los dendrímeros (sólo se muestra la mitad del dendrímero) que incorporan igual número de unidades “tipo banana”: A) Dendrímeros iónicos “tipo banana” de segunda generación y B) Dendrímeros iónicos de primera generación con dendrones “tipo banana”; y gráfico resumen de las propiedades mesomorfas de los dendrímeros iónicos que incorporan igual número de unidades “tipo banana”.

2.4.3. Agregados supramoleculares en agua

Como se indicó en el apartado 2.2. *Objetivos y planteamiento del trabajo*, uno de los objetivos de esta tesis ha sido explorar el potencial de las estructuras “tipo banana” en la generación de agregados supramoleculares en disolventes, campo este último de gran actividad e interés actual.

Con este fin, se ha estudiado la agregación en agua de los dendrímeros iónicos “tipo banana” sintetizados en esta tesis, así como de otros disponibles en el grupo de investigación, con el fin de establecer el primer estudio sistemático sobre las propiedades de agregación de este tipo de materiales.

Inicialmente, y con el objetivo de conocer la capacidad de los dendrímeros iónicos “tipo banana” de formar o no agregados en agua y la influencia de su estructura química en la morfología de los mismos, se prepararon y caracterizaron los agregados en agua de los siguientes dendrímeros, con la finalidad que se indica en cada caso:

Tabla 2.3: *Dendrímeros iónicos utilizados en el estudio estructura química – agregación en agua desarrollado. En cursiva se indican los dendrímeros que se consideran en varios objetivos.*

ESTUDIO A REALIZAR	DENDRÍMERO IÓNICO
Influencia de la generación del dendrímero	PPI1-B5-4-8 PPI2-B5-4-8
Influencia de la estructura del núcleo “tipo banana”	PPI1-B5-10-14 PPI1-B6-10-14
Influencia de la longitud de la cadena terminal	PPI1-B5-4-14 <i>PPI1-B5-4-8</i>
Influencia del espaciador flexible	PPI1-B5-10-8 <i>PPI1-B5-4-8</i> PPI1-B5-10-14 PPI1-B5-4-14

El procedimiento experimental utilizado para la preparación de los agregados ha sido descrito en el apartado 2.3. Para algunos materiales se detectó la formación de agregados, sin embargo, con otros (**PPI2-B5-4-8** y **PPI1-B6-10-14**) se observó la precipitación del material, comprobando mediante microscopía electrónica que no formaban agregados de morfología definida, por lo que no se incluirán en la discusión.

Por otra parte, destacar que las disoluciones acuosas con los agregados en suspensión son estables con el tiempo (varios meses), aunque los agregados tienden a asociarse y precipitar en parte. No obstante, por agitación mecánica o mediante

ultrasonidos es posible recuperar la disolución turbia sin precipitados y los agregados supramoleculares no presentan cambios en su morfología.

Estudios realizados a concentraciones de dendrímero diferentes (1 %, 0.5 % y 0.2 % en peso) permitieron comprobar que la concentración de partida no influía en la morfología de los agregados formados.

En la Figura 2.36 se muestran microfotografías obtenidas por TEM de los agregados formados en agua por diferentes dendrímeros iónicos estudiados.

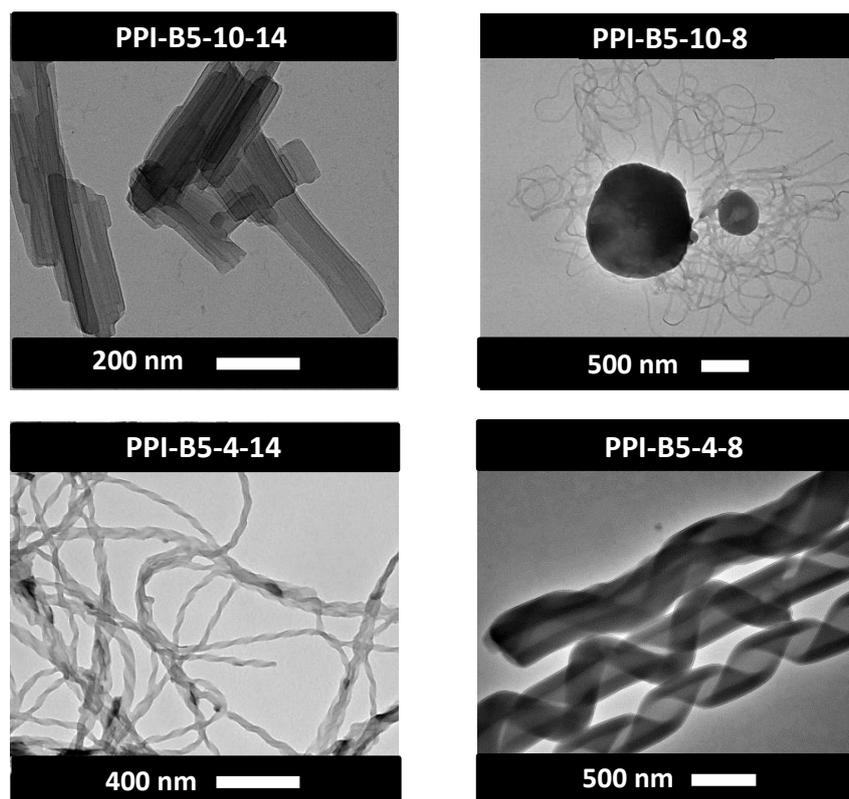


Figura 2.36: Microfotografías obtenidas por TEM de los agregados en agua de diferentes dendrímeros iónicos.

Todos los dendrímeros iónicos que han generado agregados supramoleculares presentaban organizaciones de tipo micela cilíndrica. No obstante, la morfología y dimensiones de los agregados varían dependiendo de la estructura química del dendrímero.

A continuación, se analizan con más detalle los agregados de morfología definida obtenidos, prestando especial atención a su relación con la estructura de los dendrímeros que lo forman. Para la exposición de los resultados, estos se han agrupado en dos bloques, distinguiendo su morfología no helicoidal y helicoidal. Por su singularidad, estos últimos se comentarán en primer lugar.

2.4.3.1. Agregados supramoleculares helicoidales

Como ya se ha mostrado en la Figura 2.36, los dendrímeros **PPI1-B5-4-14** y **PPI1-B5-4-8** se auto-ensamblan en agua dando lugar a agregados supramoleculares helicoidales. Esta atractiva y particular morfología quiral ha sido ampliamente descrita en agregados peptídicos,¹¹² por el contrario son muy escasos los ejemplos con moléculas aquirales.^{106, 113}

Aunque en ambos dendrímeros (**PPI1-B5-4-14** y **PPI1-B5-4-8**) existe una inducción de quiralidad supramolecular a partir de moléculas aquirales, las diferencias entre los agregados helicoidales son significativas:

- En el caso de **PPI1-B5-4-8** se forman nanocintas helicoidales (Figura 2.36) a diferencia de las nanofibras torsionadas, formadas por **PPI1-B5-4-14** (Figura 2.36). Estas nanocintas helicoidales son de gran longitud (varios μm), igual que las nanofibras de **PPI1-B5-4-14**, pero de una anchura en torno a los 300-350 nm, mucho mayor que en las nanofibras formadas por **PPI1-B5-4-14** (30 nm).
- Las nanocintas helicoidales formadas por **PPI1-B5-4-8** poseen un giro periódico y cierta elasticidad, lo que permite la generación de nanotubos huecos de diámetros variables, que coexisten con las nanocintas (Figura 2.38).
- Las nanocintas helicoidales de **PPI1-B5-4-8** no son capaces de gelificar disolventes.

La naturaleza aquiral del dendrímero **PPI1-B5-4-8** justifica la formación de nanocintas helicoidales tanto levógiras como dextrógiras.

La observación en detalle de algunas microfotografías de los agregados de **PPI1-B5-4-8** obtenidas por TEM, permitió disponer de información adicional sobre la estructura interna de las nanocintas helicoidales (Figura 2.37).

¹¹² a) Hamley, I. W. *Soft Matter* **2011**, 7, 4122. b) Valéry, C.; Artzner, F.; Paternostre, M. *Soft Matter* **2011**, 7, 9583. c) Xu, L.-P.; Liu, Y.; Zhang, X. *Nanoscale* **2011**, 3, 4901. d) Pati, D.; Kalva, N.; Das, S.; Kumaraswamy, G.; Sen Gupta, S.; Ambade, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7796. e) Castelletto, V.; Cheng, G.; Fuzeland, S.; Atkins, D.; Hamley, I. W. *Soft Matter* **2012**, 8, 5434. f) Tsutsumi, H.; Mihara, H. *Mol. BioSyst.* **2013**, 9, 609.

¹¹³ a) Bassani, D. M.; Lehn, J. M. *B. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 897 b) Bassani, D. M.; Lehn, J. M.; Baum, G.; Fenske, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1845. c) Ohkita, M.; Lehn, J. M.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3471. d) Han, Y.; Zhao, L.; Ying, J. Y. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2454. e) Dumitru, F.; Legrand, Y. M.; Van der Lee, A.; Barboiu, M. *Chem. Commun.* **2009**, 2667. f) Qu, S. N.; Zhao, L. J.; Yu, Z. X.; Xiu, Z. Y.; Zhao, C. X.; Zhang, P.; Long, B. H.; Li, M. *Langmuir* **2009**, 25, 1713. g) Xu, Y. Y.; Rao, Y.; Zheng, D. S.; Guo, Y.; Liu, M. H.; Wang, H. F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 4088. h) Zhang, W.; Fujiki, M.; Zhu, X. L. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10627. i) Cantekin, S.; de Greef, T. F. A.; Palmans, A. R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6125.

Las imágenes de las zonas de pliegue de la cinta muestran un estriado paralelo de 4.4 nm de anchura. Estas dimensiones coinciden con las estimadas a partir de las reflexiones obtenidas por difracción de electrones (SAED), realizada sobre esa zona (Figura 2.37), que indican la existencia de una organización lamelar en la cinta. Por otra parte, las reflexiones observadas por SAED revelan que la estructura interna de las nanocintas helicoidales no es cristalina (halos difusos en lugar de puntos discretos), sugiriendo que el tipo de estructura interna es diferente a las descritas en los únicos agregados helicoidales de moléculas “tipo banana” descritos en la literatura.¹⁰⁶

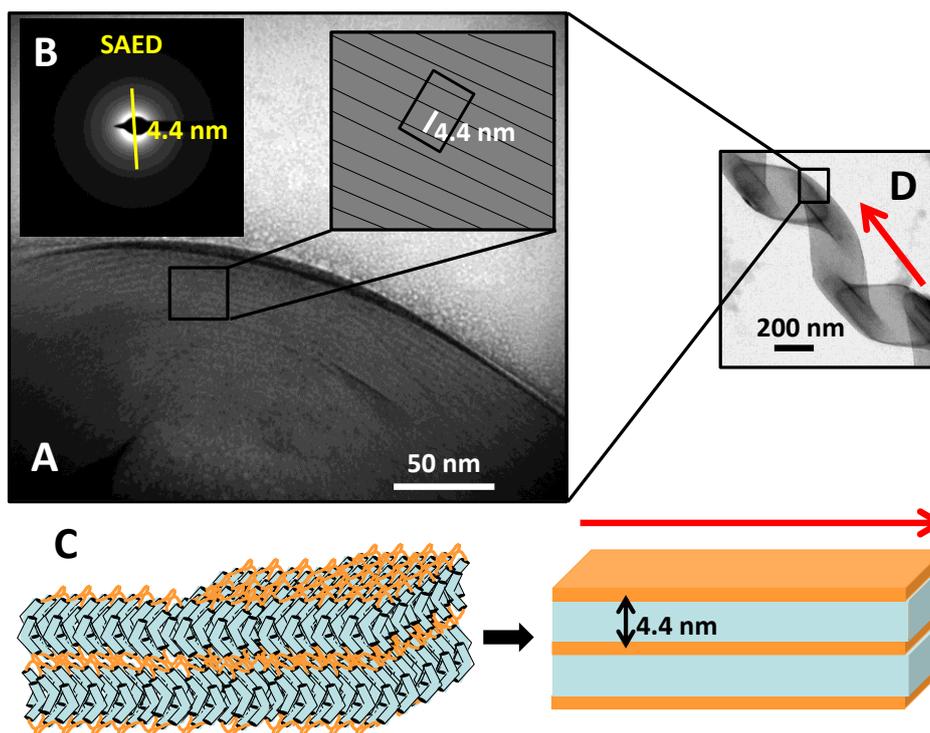


Figura 2.37: A) Ampliación de una microfotografía de TEM donde se observa el estriado de 4.4 nm en una nanocinta helicoidal; B) difractograma de SAED y C) modelo propuesto para la estructura interna de las nanocintas helicoidales formadas el por dendrímero PPI1-B5-4-8 en agua (D). La flecha roja indica el vector de dirección de la nanocinta helicoidal.

Partiendo de los datos obtenidos por microscopía electrónica y las dimensiones moleculares del dendrímero (longitud de la estructura “tipo banana”: 46 Å), se ha propuesto el modelo de organización supramolecular que se muestra en la Figura 2.37. En nuestra propuesta se ha considerado la flexibilidad del núcleo dendrítico, la segregación de las diferentes estructuras moleculares, en particular de los núcleos “tipo banana”, y el carácter anfílico de la molécula.

La parte iónica de la molécula se orientará hacia un lado y la parte hidrófoba (formada por las estructuras “tipo banana”) hacia el otro, de tal forma que el par iónico y el núcleo de PPI de los dendrímeros estarán en contacto con el agua.

Favorecida por el empaquetamiento compacto característico de las estructuras “tipo banana”, se forma una organización lamelar en la que las moléculas de dendrímero se interdigitan significativamente, probablemente forzadas por la acción del agua. Este genera organizaciones monocapa de espesor en torno a 44 Å, que mediante sucesivos apilamientos dan lugar a nanofibras torsionadas.

Este modelo que se propone se asemeja a otras propuestas en la literatura para otro tipo de moléculas, y coincide con lo descrito para explicar la formación de fases fibrilares helicoidales, como sucede en la mesofase “tipo banana” B4.¹¹⁴ Estas nanofibras formarán por agregación las nanocintas helicoidales y los nanotubos (Figuras 2.38, 2.39 y 2.40).

Esta capacidad de interdigitación de las estructuras “tipo banana” en presencia de agua coincidiría con lo observado para la formación de la mesofase columnar de **PPI1-B5-4-8**, pudiendo ser el origen de la formación tanto de los agregados como de la mesofase. Esta hipótesis se ve apoyada por la naturaleza no cristalina de la estructura interna de las nanocintas observadas por SAED.

Como se ha indicado, este tipo de evolución, desde fibras helicoidales a estructuras tubulares, ha sido descrita en diferentes sistemas, sin embargo los modelos propuestos están muy poco contrastados experimentalmente y sigue siendo un tema en estudio.¹¹⁵

¹¹⁴ a) Hough, L. E.; Jung, H. T.; Krüerke, D.; Heberling, M. S.; Nakata, M.; Jones, C. D.; Chen, D.; Lin, D. R.; Zasadzinski, J.; Heppke, G.; Rabe, J. P.; Stocker, W.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science* **2009**, 325, 456. b) Chen, D.; Maclennan, J. E.; Shao, R.; Yoon, D. K.; Wang, H.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12656. c) Chen, D.; Heberling, M. S.; Nakata, M.; Hough, L. E.; Maclennan, E.; Glaser, M. A.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Watanabe, J.; Clark, N. A. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, 13, 155. d) Kim, H.; Yi, Y.; Chen, D.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Clark, N. A.; Yoon, D. K. *Soft Matter*. **2013**, 9, 2793.

¹¹⁵ Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H. *Chem. Rev.* 2005, 105, 1401.

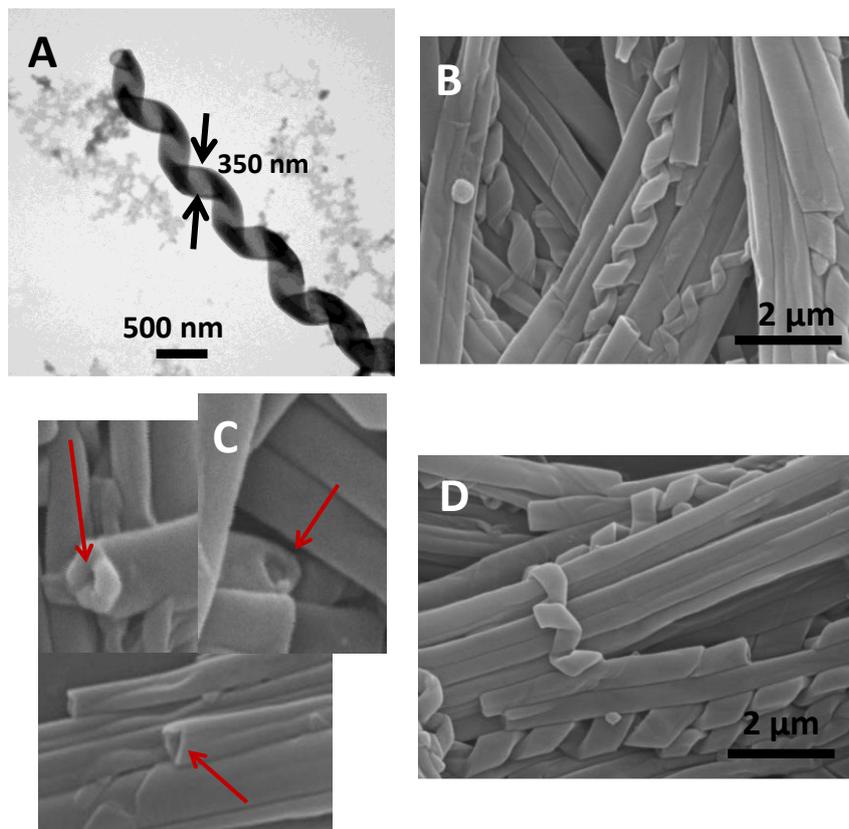


Figura 2.38: Microfotografías de los agregados en agua formados por **PPI1-B5-4-8** obtenidas por TEM (A) y SEM (B, C y D). En las imágenes B, C y D, se muestran la coexistencia de nanocintas helicoidales y de nanotubos huecos (C) formados por evolución de estas.

Con el fin de apoyar nuestra propuesta de creación de nanotubos en nuestro material, se estudió la formación de los agregados mediante ^1H -RMN y SEM. Con este propósito, se prepararon los agregados utilizando disolventes deuterados. El dendrímero **PPI1-B5-4-8** se disolvió en tetrahidrofurano deuterado (TDF) y para la inducción de la agregación se fue añadiendo poco a poco agua deuterada (D_2O). El estudio por RMN y por SEM se realizó de una alícuota de las soluciones generadas tras la adición de diferentes volúmenes de D_2O , sin realizar el proceso de diálisis (Figura 2.39).

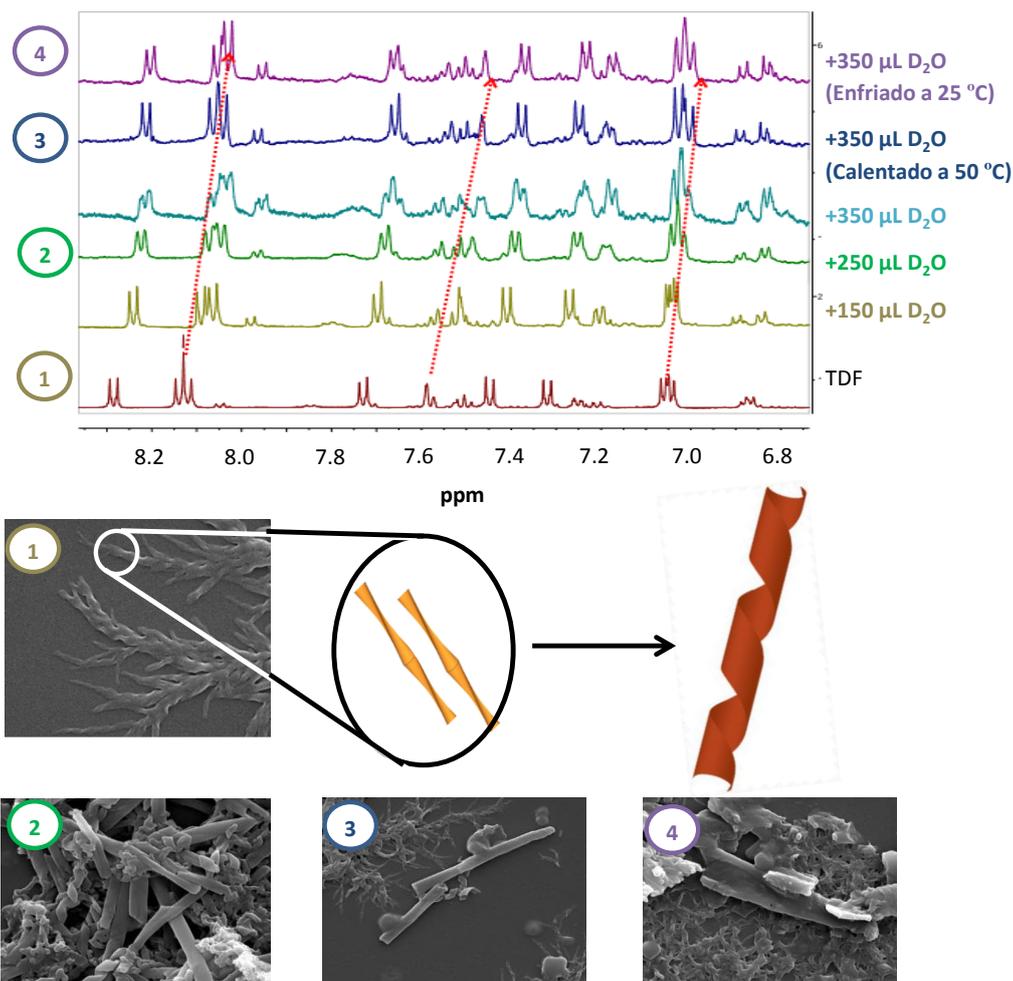


Figura 2.39: Espectros de ^1H -RMN del dendrímero **PPI1-B5-4-8** antes y después de añadir diferentes volúmenes de D_2O . Abajo, imágenes de SEM de los agregados formados en esas disoluciones, que muestran la formación de nanocintas y los nanotubos.

Estos estudios han permitido por un lado, comprobar que el proceso de agregación puede ser seguido por ^1H -RMN. Se observa que los protones de los anillos aromáticos se desplazaban hacia campos más altos conforme aumentaba la proporción de agua, siendo el desplazamiento significativo en los protones del anillo aromático más cercano al par iónico (Figura 2.39, flechas rojas).

Por otra parte, las imágenes de SEM de las mismas muestras estudiadas por RMN, revelaron que sólo con el gradual incremento de la proporción de agua es posible la formación de las estructuras tubulares. Se observó que los nanotubos formados por **PPI1-B5-4-8** procedían de la agregación de nanofibras torsionadas (Figura 2.39-1). Inicialmente se forman las nanofibras torsionadas y con las sucesivas adiciones de agua, van aumentando en número y asociándose, convirtiéndose en nanocintas helicoidales (Figura 2.39-2). Estas cintas se enrollan formando nanotubos, que

coexisten con las nanocintas helicoidales (Figuras 2.39 y 2.40). Por otra parte se ha comprobado que calentando a 50 °C, los nanotubos se rompen dando lugar a nanofibras, que al enfriar se vuelven a ensamblar formando los nanotubos, siendo estos de mayor tamaño y definición (Figura 2.39-4). Por tanto, un tratamiento térmico como el descrito puede mejorar la formación de los agregados del dendrímero **PP11-B5-4-8**.

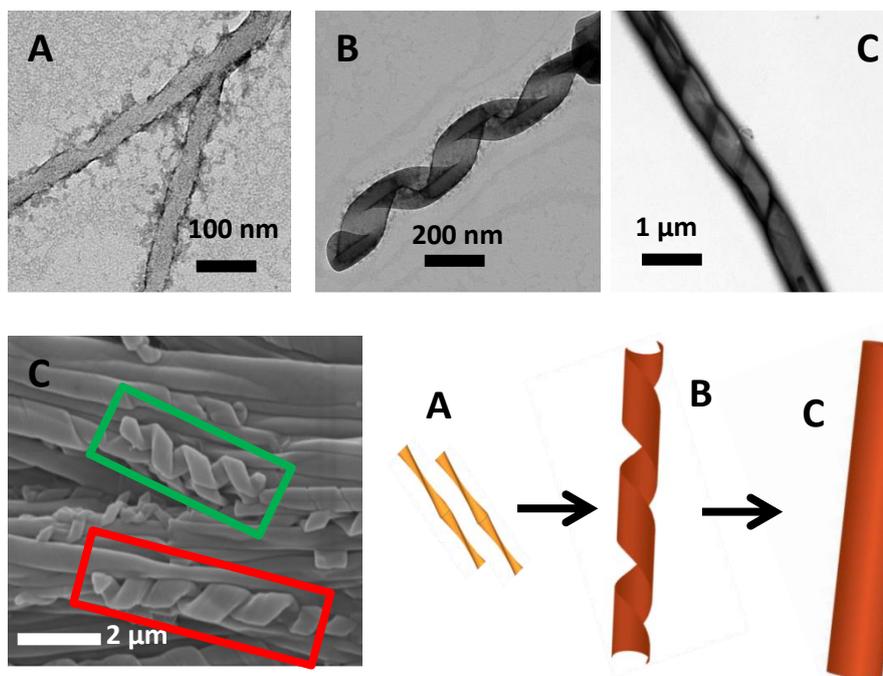


Figura 2.40: Formación en agua de nanofibras torsionadas (A; TEM), nanocintas helicoidales (B; TEM) y nanotubos (C; TEM y SEM) del dendrímero iónico **PP11-B5-4-8** y modelo esquemático de la formación de nanofibras torsionadas que evolucionan a nanocintas helicoidales y nanotubos huecos. Recuadrado en verde: nanocinta helicoidal dextrógira. Recuadrado en rojo: nanocinta helicoidal levógira.

En lo que respecta al dendrímero **PP11-B5-4-14**, como se ha mencionado anteriormente, se auto-ensambla en agua formando nanofibras torsionadas de gran longitud (varios μm) y un diámetro en torno a los 30 nm (medidas obtenidas de las microfotografías de TEM, Figura 2.41). La naturaleza aquiral del material justifica de nuevo que encontremos nanofibras torsionadas tanto levógiras como dextrógiras con un paso de hélice en torno a 110 nm (Figura 2.41).

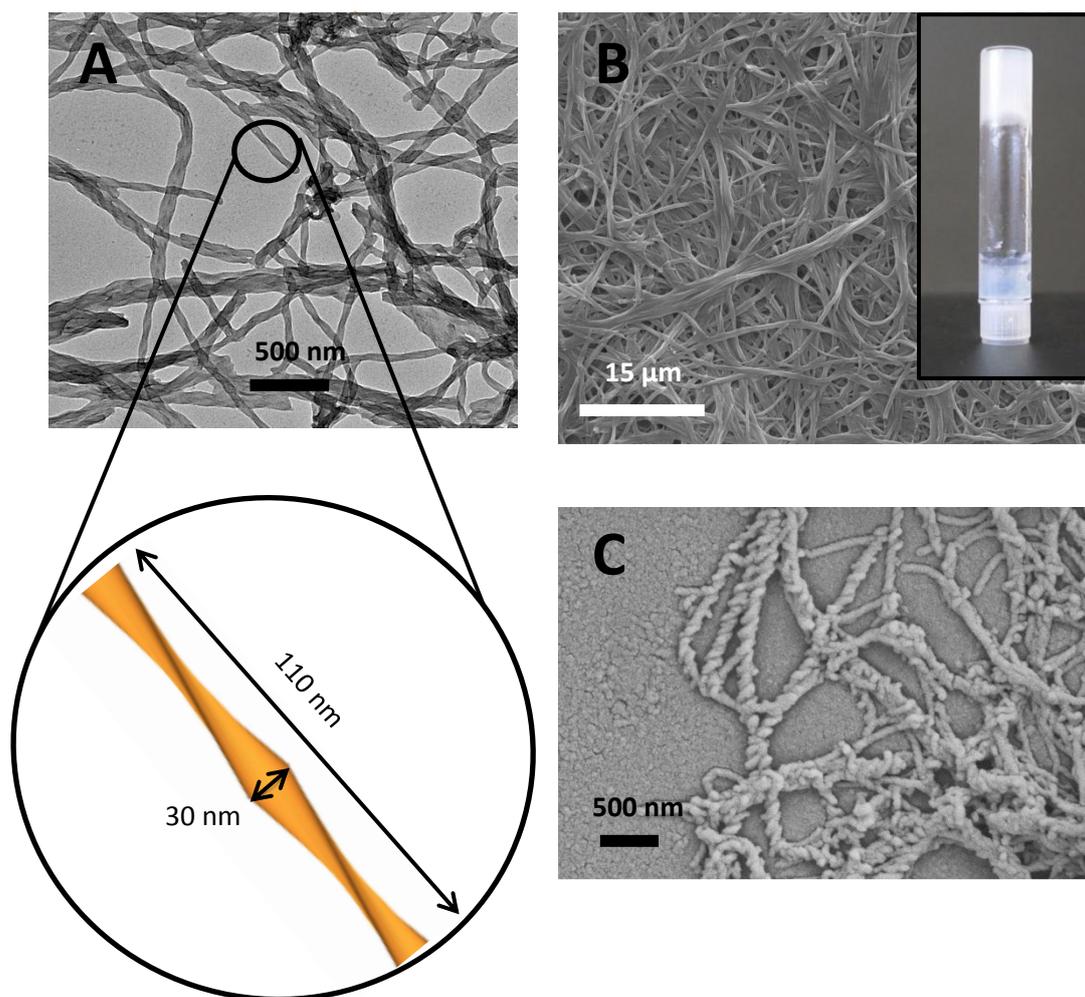


Figura 2.41: Microfotografías de los agregados en agua formados por **PPI1-B4-4-14** obtenidas por TEM (A), SEM (B) y FESEM (C) y esquema de la nanofibra torsionada formada e imagen del organogel formado en THF (detalle en B).

Las imágenes de TEM y de SEM (Figura 2.41) permiten apreciar que las nanofibras tienden a entrecruzarse entre sí asemejándose a lo descrito para estructuras gelificantes. Aplicando la metodología experimental de preparación de geles, se pudo comprobar mediante el método de *inversión del vial* la formación de un organogel con THF (detalle Figura 2.41 B). En esta línea, y de forma simultánea a la obtención de nuestros resultados, se ha descrito recientemente el primer organogel utilizando como gelificante un compuesto “tipo banana”.¹¹⁶

Aunque no se ha podido disponer de datos experimentales que lo apoyen, se ha propuesto un modelo de organización supramolecular análogo al que se propuso para las nanofibras torsionadas formadas por **PPI1-B5-4-8** (Figura 2.37 C). La parte iónica y

¹¹⁶ Zep, A.; Salamonczyk, M.; Vaupotic, N.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3119.

el núcleo de PPI de la molécula se orientarán hacia un lado y la parte hidrofóbica (correspondiente a las estructuras “tipo banana”) hacia el otro, de tal forma, que el par iónico y el núcleo de PPI de los dendrímeros estarán en contacto con el agua. Favorecido por el empaquetamiento compacto característico de las estructuras “tipo banana”, las moléculas de dendrímero pueden formar organizaciones de tipo lamelar, que mediante sucesivos apilamientos dan lugar a las nanofibras torsionadas que se muestran y esquematizan en la Figura 2.41.

2.4.3.2. Agregados supramoleculares no helicoidales

A diferencia de lo descrito hasta ahora, el dendrímero **PPI1-B5-10-14** se agrega formando fibras cortas, como se puede comprobar en las imágenes de TEM y SEM (Figura 2.36). Las fibras formadas son de longitudes homogéneas y se pueden catalogar como “nanofibras cortas” por su longitud, en torno a los 500 nm y anchura aproximada de 100 nm.

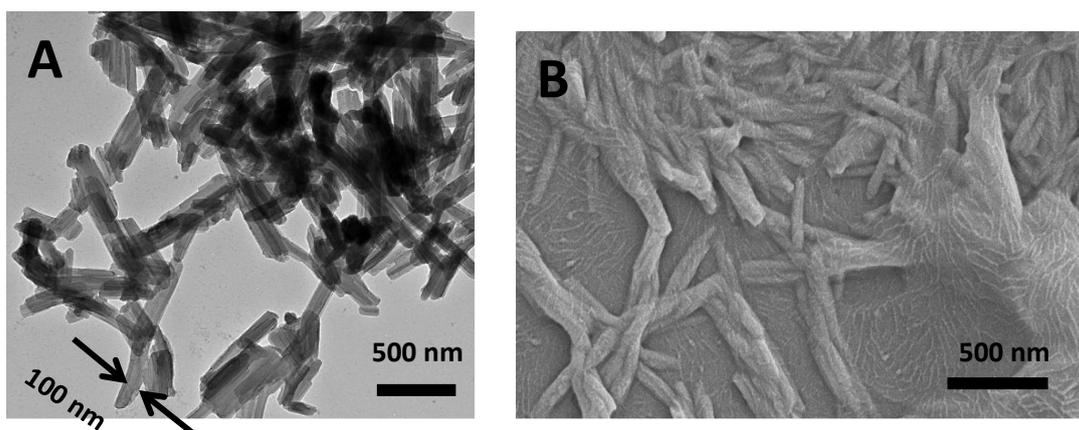


Figura 2.42: Microfotografías de los agregados en agua formados por **PPI1-B5-10-14** (A) TEM (B) y SEM.

En contraste con lo observado para **PPI1-B5-10-14**, el dendrímero iónico **PPI1-B5-10-8** se auto-ensambla en agua formando nanofibras no helicoidales de gran longitud (varios μm , Figura 2.43) y una anchura en torno a 30 nm. Estas nanocintas se van ovillando hasta formar esferas de diámetros variados de entre 20-60 μm (Figura 2.43).

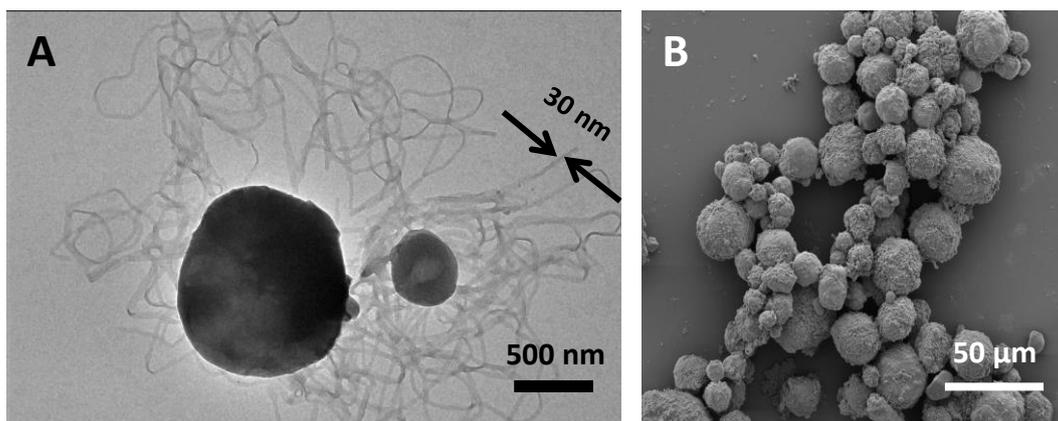


Figura 2.43: Microfotografías de TEM (A) y SEM (B) de los agregados en agua formados por **PPI1-B5-10-8**.

2.4.3.3. Resumen de resultados y conclusiones parciales

Los resultados hasta aquí expuestos nos han permitido extraer las siguientes conclusiones en lo relativo a la relación estructura química - agregados supramoleculares:

- Los dendrímeros iónicos derivados de PPI funcionalizados con estructuras “tipo banana” son capaces de formar agregados en agua.
- La morfología y dimensiones de estos agregados dependen de la estructura molecular del dendrímero:
 - Los dendrímeros de primera generación con núcleos “tipo banana” de 5 anillos aromáticos son los más adecuados para obtener agregados en agua, ya que estabilizan organizaciones de morfología definida.
 - Este tipo de dendrímeros iónicos han inducido únicamente agregados de tipo fibrilar.
 - La longitud de la cadena terminal flexible del dendrímero permite modular las dimensiones de los agregados fibrilares (n: 14, nanofibras cortas, n: 8 nanocintas largas).
 - La longitud del espaciador flexible que conecta el núcleo “tipo banana” al núcleo dendrítico es determinante en la inducción de quiralidad supramolecular en los agregados fibrilares (m: 10, fibras no helicoidales, m: 4, fibras helicoidales).
 - La combinación adecuada de ambas estructuras flexibles, permite modular la morfología de los agregados, de tal forma que estructuras flexibles cortas (n: 8, m: 4) permiten obtener nanotubos.

Ante estos resultados, y en particular la posibilidad de inducir agregados helicoidales y nanotubos, nos planteamos profundizar más en la relación estructura química - agregación de este tipo de dendrímeros, y de sus posibilidades en el campo de los agregados de morfología controlada.

Por ello, planteamos ampliar nuestra investigación en el intento de contestar a las siguientes preguntas:

- ¿La quiralidad supramolecular inducida en algunos de estos agregados es exclusiva de la estructura “tipo banana”, o de un determinado núcleo angular? En este caso, estaríamos ante otro ejemplo de la capacidad de estas moléculas curvadas aquirales de generar quiralidad supramolecular, como sucede en el caso de determinadas mesofases “tipo banana”.
- ¿Es posible controlar la quiralidad supramolecular de estos agregados helicoidales?
- ¿Existen otros diseños moleculares alternativos que permitan formar agregados supramoleculares con generaciones superiores de dendrímeros iónicos?

Para ello, se sintetizaron los 6 nuevos dendrímeros que se detallan en la Tabla 2.4 y cuya estructura se indicó en el apartado 2.2, así como la preparación de sus agregados, con los resultados que se recogen a continuación.

Tabla 2.4: *Dendrímeros iónicos utilizados en el estudio estructura química – agregación en agua desarrollado. En cursiva se indican los dendrímeros que se consideran en varios objetivos.*

ESTUDIO A REALIZAR	DENDRÍMERO IÓNICO
Influencia de la geometría del núcleo central aromático y número de anillos aromáticos	PPI1-C5-4-8 PPI1-B3-4-8 <i>PPI1-B5-4-8</i>
Incorporación de quiralidad en la cadena terminal	PPI1-B5-4-8*⁶ PPI1-B5-4-7*¹ <i>PPI1-B5-4-8</i>
Influencia de la estructura y flexibilidad del núcleo dendrítico	PPI1-D1B5-4-8 PPI1-D1B5-10-14 <i>PPI2-B5-4-8</i>

Con el objetivo de confirmar que las estructuras helicoidales obtenidas con algunos de los dendrímeros son consecuencia de la presencia de núcleos “tipo banana” se ha estudiado el análogo de **PPI1-B5-4-8** con núcleo central lineal, el dendrímero iónico **PPI1-C5-4-8**.

PPI1-C5-4-8 ha dado lugar en agua a nanofibras no helicoidales con longitudes superiores al μm y en torno a 30-35 nm de anchura (Figura 2.44 A). Por lo tanto este resultado, apoya la idea de que la estructura “tipo banana” es la que dirige y posibilita la formación de agregados supramoleculares helicoidales.

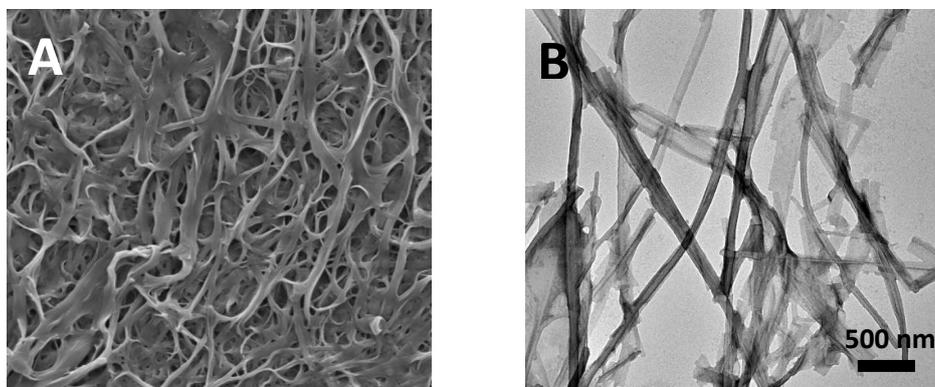
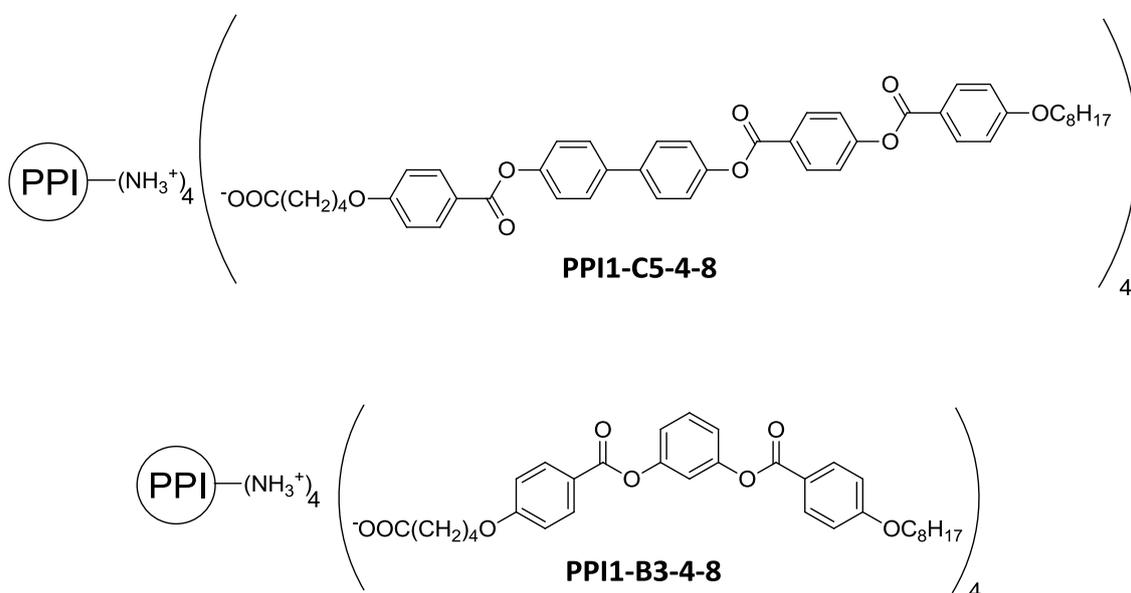


Figura 2.44: Microfotografías de los agregados en agua formados por A) **PPI1-C5-4-8** (SEM) y B) **PPI1-B3-4-8** (TEM) en las que se observa una morfología fibrilar no helicoidal.

Por otra parte, **PPI1-B3-4-8**, dendrímero funcionalizado con núcleo “tipo banana” de 3 anillos aromáticos, también forma nanofibras no helicoidales en agua (Figura 2.44 B) de longitudes en el rango de los μm y una anchura de 20-25 nm. Estos resultados confirman así mismo la importancia de la estructura curvada utilizada en la inducción de agregados helicoidales.

En lo que respecta al objetivo de controlar la quiralidad de las estructuras helicoidales inducidas, se optó por la incorporación de un centro estereogénico en la

estructura de los dendrímeros, en concreto en la cadena terminal. Se ha trabajado con dos cadenas quirales, una derivada del 6-metil-octanol (**PPI1-B5-4-8*⁶**) y otra derivada del 2-metilheptanol (**PPI1-B5-4-7*¹**), seleccionadas considerando la influencia que tiene en el empaquetamiento molecular la proximidad o lejanía del centro quiral al núcleo angular.

El dendrímero **PPI1-B5-4-7*¹** precipitaba y no formaba ningún agregado de morfología definida. Sin embargo, como se puede ver en la Figura 2.45, el dendrímero **PPI1-B5-4-8*⁶** forma agregados de tipo fibrilar, proporcionando nanofibras de longitudes superiores al μm y con una anchura en torno a los 30 nm, que tienden a ovillarse. Sin embargo, no se han detectado agregados helicoidales.

Estos resultados contrastan con los recientemente publicados^{106b} en los que la incorporación de quiralidad, mediante una cadena de tipo (S)-2-metiloxilo en una molécula “tipo banana” clásica, ha permitido inducir agregados con un único sentido de helicidad, utilizando isopropanol como disolvente.

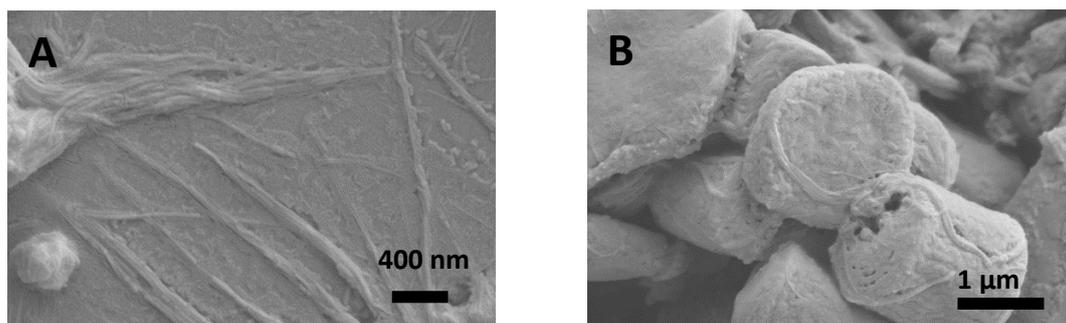


Figura 2.45: Microfotografías de SEM de los agregados en agua formados por **PPI1-B5-4-8*⁶** en las que se observa su morfología fibrilar.

Finalmente y con el objetivo de acceder a dendrímeros más funcionalizados y estudiar su capacidad de formar agregados en agua, se ha trabajado con los dendrímeros **PPI1-D1B5-10-14** y **PPI1-D1B5-4-8**, equiparables a dendrímeros de segunda generación.

En el caso de **PPI1-D1B5-10-14** no se ha observado la formación de agregados con morfología definida, por el contrario, el dendrímero **PPI1-D1B5-4-8** se auto-organiza formando nanofibras no helicoidales, con longitudes entre 100 y 150 nm y una anchura en torno a los 30 nm (Figura 2.46).

Este resultado discrepa con lo observado para **PPI2-B5-4-8** (dendrímero de segunda generación, que precipita y no forma agregados de morfología definida) o por **PPI1-B5-4-8**. En el caso del dendrímero con dendrón “tipo banana” (**PPI1-D1B5-4-8**), las

estructuras curvadas están más próximas que en **PPI2-B5-4-8** (ver Figura 2.35 A y B), lo que puede favorecer las interacciones intramoleculares que posibilitan la formación de agregados fibrilares. No obstante, este dendrímero **PPI1-D1B5-4-8** forma fibras cortas, sin conseguir estabilizar las nanocintas helicoidales que genera su análogo **PPI1-B5-4-8**.

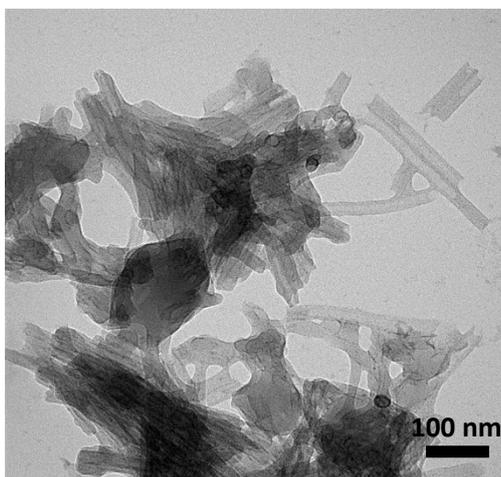


Figura 2.46: Microfotografías de TEM de los agregados en agua formados por **PPI1-D1B5-4-8**.

2.4.3.4. Estudio estructura química - propiedades de agregación en agua

A modo de resumen de los resultados obtenidos, en la Tabla 2.5 se recogen las características principales de los agregados formados por el conjunto de dendrímeros iónicos estudiados.

Tabla 2.5: Tabla resumen de los agregados supramoleculares formados en agua para los diferentes dendrímeros iónicos estudiados. (L: longitud, a: anchura, p: paso de hélice, d: diámetro)

DENDRÍMERO IÓNICO	MORFOLOGÍA del AGREGADO	DIMENSIONES (nm)*
PPI2-B5-4-8	No definida	-
PPI1-B5-4-8	Nanocintas helicoidales	L: varios μm a: 300-350 nm
	Nanotubos	L: varios μm a: variable
PPI1-B5-10-8	Nanocintas largas	a: 30 nm
	Esferas rellenas	d: 20-100 μm
PPI1-B5-4-14	Nanofibras torsionadas que gelifican en THF	L: varios μm a: 30 nm p: 110 nm
PPI1-B5-10-14	Nanofibras cortas	L: 500 nm a: 100 nm
PPI1-B6-10-14	No definida	-
PPI1-C5-4-8	Nanofibras largas	L: varios μm a: 30-35 nm
PPI1-B3-4-8	Nanofibras largas	L: varios μm a: 20-25 nm
PPI1-B5-4-8*⁶	Nanofibras largas	L: varios μm a: 30 nm
PPI1-B5-4-8*²	No definida	-
PPI1-D1B5-4-8	Nanofibras cortas	L: 100-150 nm a: 30 nm
PPI1-D1B5-10-14	No definida	-

*Valores aproximados, calculados a partir del promedio de las medidas realizadas en un mínimo de 20 agregados observados en diferentes microfotografías de TEM.

Los resultados expuestos permiten establecer las siguientes conclusiones en cuanto al estudio estructura química – formación de agregados supramoleculares en agua, para los dendrímeros iónicos estudiados:

- Los dendrímeros iónicos derivados de PPI funcionalizados con estructuras “tipo banana” son capaces de formar agregados en agua, disolvente de amplias posibilidades por su facilidad de manipulación, compatibilidad, precio, toxicidad, etc

- La morfología y dimensiones de los agregados formados por este tipo de dendrímeros iónicos dependen de la estructura molecular:

- Este tipo de dendrímeros iónicos inducen agregados de tipo fibrilar únicamente.

- Los dendrímeros de primera generación y con núcleos “tipo banana” de 5 anillos aromáticos son los más adecuados para inducir una mayor variedad de agregados en agua: fibras cortas y largas no helicoidales, fibras helicoidales, túbulos y nanotubos.

- La longitud de la cadena terminal flexible del dendrímero permite modular las dimensiones de los agregados fibrilares (n: 14, nanofibras cortas, n: 8, nanofibras largas).

- La longitud del espaciador flexible que conecta el núcleo “tipo banana” al núcleo dendrítico es determinante en la inducción de quiralidad supramolecular en los agregados fibrilares (m: 10, fibras no helicoidales, m: 4, fibras helicoidales). Sin embargo, la incorporación de centros estereogénicos no ha permitido inducir una helicidad única.

- La combinación adecuada de ambas estructuras flexibles permite modular la morfología de los agregados, de tal forma que cadenas cortas a ambos lados del núcleo angular (n: 8, m:4) permiten obtener nanotubos.

- Variando el núcleo dendrítico (PPI + dendrones “tipo banana”) es posible obtener dendrímeros iónicos con 8 unidades “tipo banana” por molécula - equivalente a un derivado de PPI de segunda generación – que son capaces de auto-organizarse en agua formando nanofibras cortas.

- La incorporación de estructuras “tipo banana” en dendrímeros iónicos “tipo banana” permite manifestar en sus agregaciones en agua, efectos de empaquetamiento molecular inducidos por su geometría curvada, que no se producen en derivados análogos de geometría lineal.

Dado el sutil balance de fuerzas que pueden inducir la torsión que lleva a generar estructuras supramoleculares helicoidales, sólo podemos especular sobre la razón de nuestros resultados.

La formación de organizaciones cristal líquido quirales a partir de moléculas aquirales es una de las características más distintivas de los cristales líquidos “tipo banana”.^{114, 117} La justificación más ampliamente aceptada, considera que el origen está en las conformaciones de este tipo de moléculas curvadas, que en determinadas mesofases lamelares conduce la inducción de quiralidad en la capa.

Dependiendo de que esta quiralidad se trasmita a nivel supramolecular, la mesofase puede ser o no quiral. Esta transferencia se ha observado en la fase B4, formando nanofilamentos de ambas helicidades.¹¹⁴ Algo similar podemos considerar que sucede en el proceso de agregación en agua de nuestros materiales.

La adecuada selección de la estructura de la molécula “tipo banana” dendrítica, núcleo aromático, espaciador (parece crucial) y cadena terminal, permite la transferencia de la quiralidad molecular (de origen conformacional) a una organización en capas y de esta, a la estructura supramolecular generada en agua. La ausencia de esta quiralidad supramolecular podría ser consecuencia bien de la falta de quiralidad a nivel de empaquetamiento molecular o bien a que su transmisión no esté favorecida.

¹¹⁷ a) Link, D. R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A.; Korblova, E.; Walba, D. M. *Science* **1997**, 278, 1924. b) Walba, D. M.; Korblova, E.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Link, D. R.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science* **2000**, 288, 2181. c) Reddy, R. A.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 907.

2.5. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

Del trabajo desarrollado y expuesto en este capítulo se proponen las siguientes conclusiones:

- Los dendrímeros iónicos “tipo banana” tienen una clara tendencia a inducir mesofases SmCP, sin embargo núcleos aromáticos de 5 anillos y cadenas flexibles cortas permiten la formación de fases cristal líquido de tipo Col_r.
- Los dendrímeros iónicos “tipo banana” permiten obtener agregados supramoleculares en agua de tipo fibrilar. La morfología de estos agregados puede modularse a través del diseño molecular, proporcionando fibras de diferente longitud, fibras y cintas helicoidales e incluso nanotubos.
- La adecuada selección de la estructura del dendrímero iónico posibilita que la transferencia de quiralidad molecular a organizaciones supramoleculares, que distingue a las mesofases “tipo banana”, también se produzca con los agregados en disolventes.

3

**ANFÍFILOS
OXIETILÉNICOS**

3 Anfífilos oxietilénicos

3.1. Antecedentes

- 3.1.1. Agregación en disolventes de sistemas “rod-coil” oxietilénicos.
- 3.1.2. Organizaciones cristal líquido de sistemas “rod-coil” oxietilénicos.

3.2. Objetivos y planteamiento del trabajo

3.3. Preparación de los materiales:

- 3.3.1. Síntesis de los anfífilos “tipo banana”
- 3.3.2. Preparación de los agregados supramoleculares en disolución
- 3.3.3. Preparación de los materiales liótropos

3.4. Resultados y discusión

- 3.4.1. Agregados supramoleculares en disolución
 - 3.4.1.1. Anfífilos “tipo banana” con grupo PEG y con espaciador alifático
 - 3.4.1.2. Anfífilos “tipo banana” con grupo TEG y con espaciador alifático
 - 3.4.1.3. Anfífilos “tipo banana” con grupo TEG y sin espaciador alifático
 - 3.4.1.4. Resumen de resultados y conclusiones parciales
- 3.4.2. Organizaciones cristal líquido
 - 3.4.2.1. Cristales líquidos termótropos
 - 3.4.2.2. Cristales líquidos liótropos

3.5. Conclusiones del capítulo

3.1. ANTECEDENTES

En el trabajo desarrollado en el capítulo anterior hemos comprobado que dendrímeros iónicos basados en estructuras “tipo banana” son capaces de auto-organizarse en agua, dando lugar a estructuras fibrilares no helicoidales y helicoidales de diferentes dimensiones, en función de la estructura química de las moléculas “tipo banana”. Por otra parte, también hemos observado que en estas organizaciones supramoleculares se manifiestan propiedades del empaquetamiento que caracteriza a estas geometrías moleculares curvadas. No obstante, esta capacidad de agregación se fundamenta en la naturaleza anfifílica de estos dendrímeros iónicos. Dada la novedad, el interés del tema y los resultados obtenidos, se planteó ampliar nuestra investigación a otras estructuras “tipo banana” anfifílicas, en particular de naturaleza covalente.

Se consideran moléculas (o macromoléculas) **anfifílicas** a aquellas que poseen dos estructuras de diferente naturaleza química: una parte hidrofílica (con afinidad por el agua) y otra hidrofóbica (con afinidad por los disolventes apolares). Como consecuencia de ello, estas moléculas son capaces de auto-ensamblarse en agua formando diversos agregados, como micelas, vesículas, cristales líquidos liótropos, etc, donde la parte hidrofóbica tiende a minimizar el contacto con el agua y la parte hidrofílica se orienta hacia ella.¹¹⁸

Son muchos los ejemplos de este tipo de compuestos, siendo los más representativos los llamados surfactantes,¹¹⁹ los copolímeros bloque¹²⁰ y los sistemas denominados “rod-coil”¹²¹ (Figura 3.1).

¹¹⁸ a) Menger, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1086. b) Vögtle, F. *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, England **1993**. c) Nakanishi, T. *Supramolecular Soft Matter*, John Wiley & Sons, England **2011**.

¹¹⁹ a) Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. *Langmuir* **1991**, 7, 2934. b) Chevalier, Y. *Curr. Opin. Colloid In.* **2002**, 3, 11. c) Wang, L. J. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 334. d) Dong, R.; Hao, J. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4978. e) Fong, C.; Le, T.; Drummond, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1297.

¹²⁰ Wang, C.; Wang, Z.; Zhang, X. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 608.

¹²¹ a) Semenov, A.M.; Vasilenko, S.V. *Sov. Phys. JETP* **1986**, 63, 1. b) Halperin, A. *Macromolecules* **1990**, 23, 2724. c) Semenov, A.N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 209, 191. d) Williams, D.R.M.; Fredrickson, G.H. *Macromolecules* **1992**, 25, 3561. e) Lee, M.; Cho, B. K.; Zin, W. C. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869. f) Lee, M.; Yoo, Y. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2161. g) Chen, B.; Baumeister, U.; Pelzl, G.; Das, M. K.; Zeng, X. B.; Ungar, G.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16578. h) Lim, Y.-b.; Moon, K.-S.; Lee, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 2909. i) Ryu, J.-H.; Hong, D.-J.; Lee, M. *Chem. Commun.* **2008**, 1043. j) Palmer, L. C.; Stupp, S. I. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1674. k) Ryu, J. H.; Hong, D. J.; Lee, M. *Chem. Commun.* **2008**, 1043. l) Kim, Y. H.; Yoon, D. K.; Jung, H.-T. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 9091. m) Kim, H.-J.; Kim, T.; Lee, M. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 72.

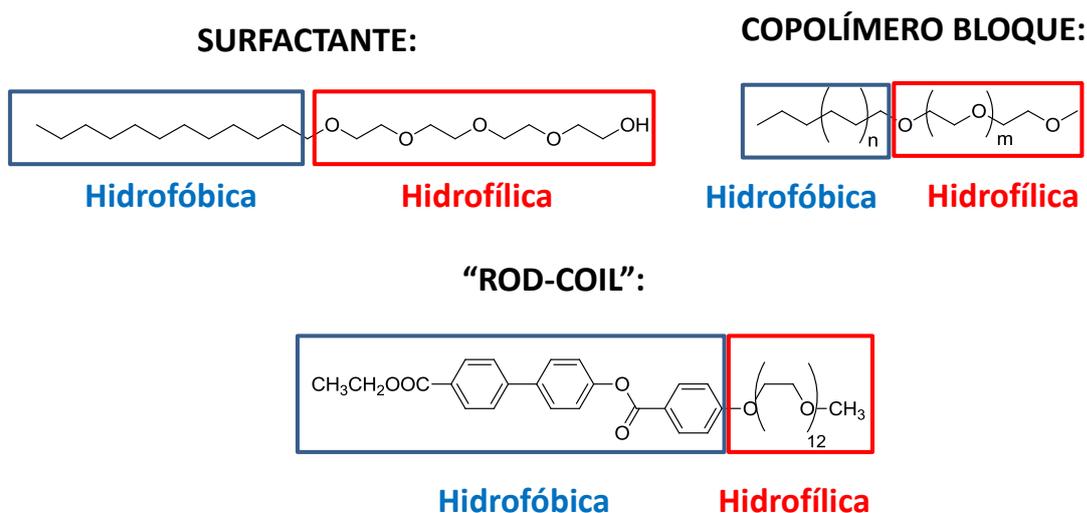


Figura 3.1: Ejemplos representativos de los tres tipos básicos de moléculas anfifílicas: surfactantes, copolímeros bloque y sistemas “rod-coil”; indicando su parte hidrofílica y su parte hidrofóbica.

La agregación de las moléculas anfifílicas en agua se produce por efecto hidrofóbico: las moléculas de agua forman enlaces de hidrógeno entre sí y tienden a expulsar a las estructuras hidrofóbicas que no son capaces de participar en los enlaces de hidrógeno. Esto favorece que entre los anfífilos se generen fuerzas de atracción intermoleculares dando lugar a su agregación.¹²² Estas fuerzas intermoleculares son las que determinan la estructura y morfología de los agregados supramoleculares generados en agua. No obstante aunque la mayoría de estos sistemas se utilizan en medio acuoso, las moléculas anfifílicas también pueden dar lugar a agregación en otros disolventes.¹²³

Teniendo en cuenta los objetivos de esta Tesis Doctoral, centrada en moléculas con estructuras rígidas de “tipo banana”, nuestra atención se ha centrado en un determinado tipo de moléculas: los anfífilos covalentes de tipo “rod-coil”.

A diferencia de los anfífilos más clásicos, los anfífilos con estructura “rod-coil” presentan una diferenciada rigidez en los distintos bloques que conforman su estructura, lo que permite diferentes posibilidades de control en la formación de estructuras supramoleculares. Los sistemas “rod-coil” anfifílicos están formados por dos bloques diferenciados. Por una parte, un bloque rígido aromático, normalmente

¹²² Tanford, C. *Science* **1978**, 200, 1012.

¹²³ a) Ray, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6511. b) Ray, A. *Nature* **1971**, 231, 313. c) Warnheim, T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, 2, 472. d) Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Fong, C.; Drummond, C. J. *J. Phys. Chem. B.* **2007**, 111, 4082. e) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1709. f) Greaves, T. L.; Drummond, C. J. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206. g) Greaves, T. L.; Weerawardena, A.; Drummond, C. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 9180.

de naturaleza hidrofóbica y geometría lineal (“rod”), que en ocasiones incluye un bloque flexible formado por cadenas hidrofóbicas (habitualmente alquílicas). Y por otra, el bloque flexible de cadenas hidrofílicas (“coil”) comúnmente oxietilénicas.

La arquitectura molecular de los sistemas “rod-coil” produce una microsegregación de fases de los bloques rígidos respecto de los bloques flexibles, formando estructuras ordenadas debido a la repulsión entre los bloques. Además, la anisotropía molecular de la estructura rígida es capaz de inducir organizaciones orientadas. Todo esto permite que las moléculas “rod-coil” se autoensamblen en una gran variedad de organizaciones supramoleculares en fase sólida, formando agregados en disolución, fases cristal líquido (termótropas y liótropas), películas Langmuir-Blodgett, etc, que pueden variar en función del volumen del bloque hidrofílico (normalmente más flexible) y el bloque hidrofóbico (de mayor rigidez).¹²¹

Existe una amplia bibliografía sobre anfífilos “rod-coil” covalentes que muestra la variedad de estructuras químicas sobre las que se ha trabajado.¹²¹ En lo que a estructura hidrofílica flexible se refiere, las cadenas oxietilénicas, tanto de bajo como de alto peso molecular han demostrado ser viables para la formación de una amplia diversidad de organizaciones supramoleculares y aplicaciones. Por ejemplo, permiten la obtención de morfologías supramoleculares variadas, particularmente en agua y pueden ser utilizadas en aplicaciones médicas por su baja biotoxicidad, etc.¹²⁰ Por ello, nuestro trabajo se ha centrado en este tipo de derivados.

A continuación se presenta una revisión bibliográfica centrada en sistemas “rod-coil” covalentes con unidades oxietilénicas, que permitirán establecer el marco en el que se ha desarrollado nuestra investigación.

3.1.1. Agregación en disolución de sistemas “rod-coil” oxietilénicos

La naturaleza anfifílica que presentan algunas moléculas “rod-coil” ha permitido la generación de agregados supramoleculares en disolventes. De todos los tipos de morfologías supramoleculares que se generan por auto-ensamblaje de estos sistemas “rod-coil”, los agregados unidimensionales como fibras, tubos o cintas helicoidales de diferentes dimensiones son los más comunes.^{120, 121, 124, 125} A continuación, se recogen

¹²⁴ a) Wang, H. B.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6855. b) de Cuendias, A.; Ibarboure, E.; Lecommandous, S.; Cloutet, E.; Cramail, H. *J. Polym. Chem.* **2008**, 46, 4602.

¹²⁵ Lin, J.; Lin, S.; Zhang, L.; Nose, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, 130.

algunos ejemplos representativos de trabajos realizados sobre la formación de agregados con este tipo de estructuras.

Ryu et al.¹²⁶ realizaron un interesante estudio con una molécula anfifílica que consistía en un bloque rígido de hexa(*para*-fenileno) y bloques dendríticos hidrofílicos de cadenas oxietilénicas (Figura 3.2). En presencia de agua, los bloques rígidos se disponen unos sobre otros mediante interacciones π - π , con una pequeña rotación debido a la repulsión que se genera en los bloques hidrofílicos hidratados. Esto da lugar a fibras helicoidales formadas por un núcleo aromático hidrofóbico rodeado por los bloques hidrofílicos (Figura 3.2). Estas fibras helicoidales se transforman en cápsulas huecas cuando se adiciona una molécula como 4-bromonitrobenzoceno, que interacciona con los bloques aromáticos (Figura 3.2). La incorporación de esta molécula es capaz de provocar un aumento de la distancia entre los bloques aromáticos, dando lugar a una reorganización que transforma las fibras helicoidales en vesículas huecas. Esta conversión era reversible, ya que al eliminar las moléculas de 4-bromonitrobenzoceno (por extracción con hexano), las cápsulas volvían a convertirse en fibras helicoidales.

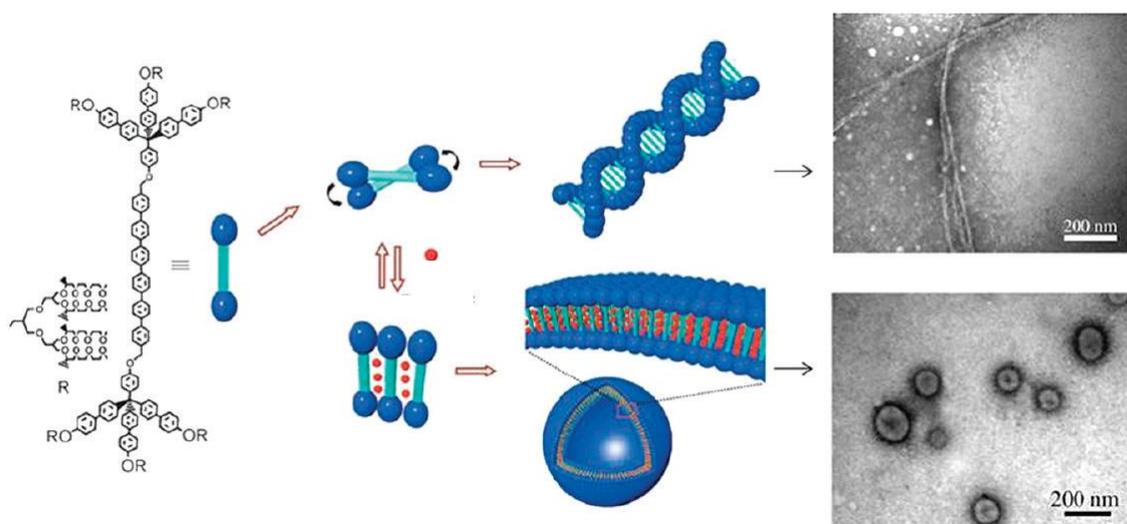


Figura 3.2: Molécula "rod-coil" anfifílica sintetizada por Ryu et al,¹²⁶ representación de la propuesta de transformación reversible de fibras helicoidales en cápsulas esféricas y microfotografías obtenidas por TEM de los agregados auto-ensamblados en agua.

¹²⁶ Ryu, J. H.; Kim, H. J.; Huang, Z.; Lee, E.; Lee, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5304.

Otros de los trabajos más atractivos en sistemas “rod-coil” oxietilénicos son los desarrollados por Kim et al.¹²⁷ Su investigación se ha centrado en la estructura anfifílica que se muestra en la Figura 3.3, que presenta un bloque hidrofóbico aromático y un bloque hidrofílico de polietilenglicol (PEG), agregándose de diferente manera en función del disolvente. Esta molécula se auto-ensambla en agua en forma de fibras con un núcleo amorfo hidrofóbico rodeado de los bloques de PEG, mientras que en hexano, se forman fibras con un núcleo de PEG de gran cristalinidad (Figura 3.3).

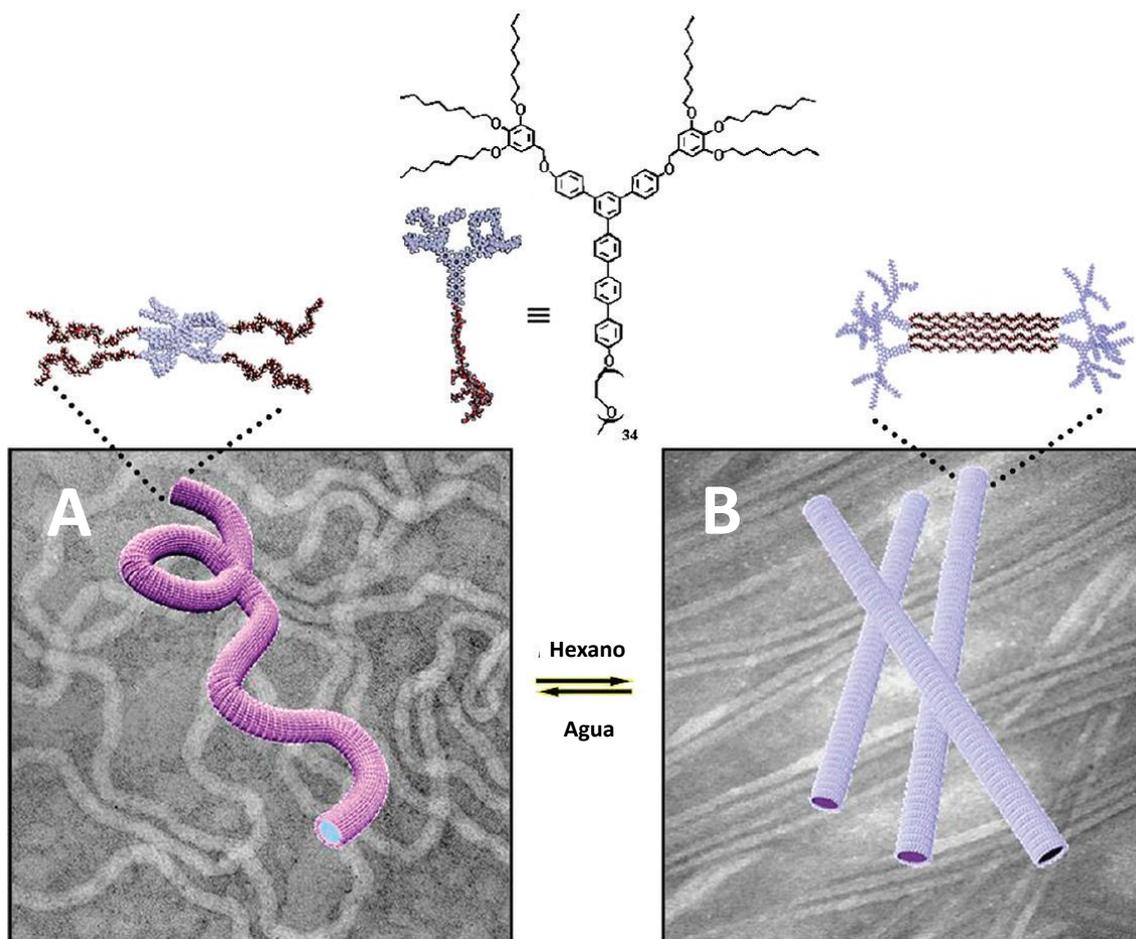


Figura 3.3: Estructura anfifílica descrita por Kim et al.¹²⁷ y microfotografías de TEM de los agregados formados por esta molécula en agua (A) y en hexano (B).

Estos mismos autores, cambiando la estructura hidrofílica por PEG de mayor longitud¹²⁸ (Figura 3.4), obtuvieron una molécula que forma fibras capaces de gelificar en agua. Además, al añadir rojo de Nilo en la disolución, por interacción con el bloque aromático, esta molécula provoca una modificación de la morfología, de fibras a cintas, destruyéndose el gel en un proceso reversible (Figura 3.4).

¹²⁷ Kim, J. K.; Lee, E.; Lee, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7195.

¹²⁸ Lee, E.; Kim, J. K.; Lee, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6375.

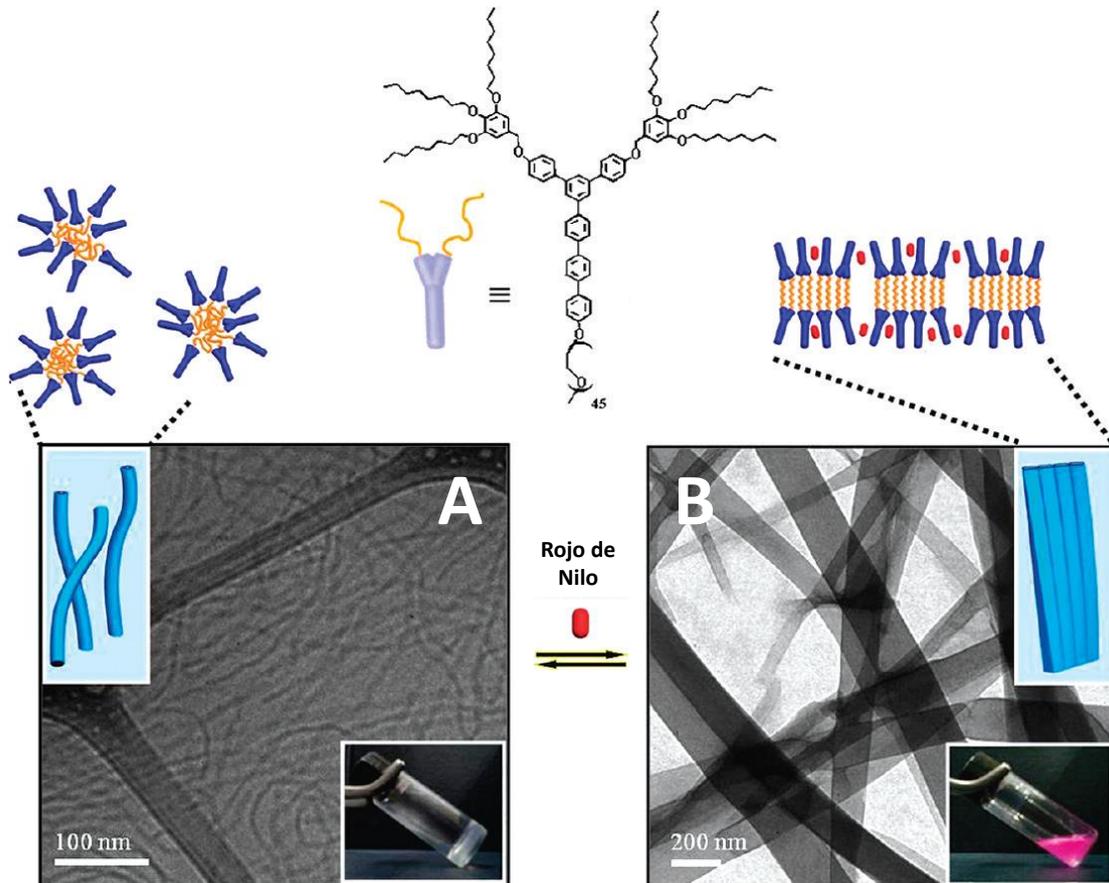


Figura 3.4: Estructura anfifílica descrita por Lee et al¹²⁸ y microfotografías de TEM de los agregados formados por esta molécula en agua: gel (A) y cintas (B).

Este tipo de moléculas no sólo son capaces de auto-organizarse en agua, sino que la posibilidad de segregarse en bloques y auto-organizarse también se manifiesta en estado sólido, como publicaron estos mismos autores (Figura 3.5).¹²⁹ Las moléculas que incorporan PEG de pequeña longitud se empaquetan en ordenamientos radiales lo que genera estructuras supramoleculares esféricas (Figura 3.5 A y B). Al incrementar la longitud de la cadena de PEG, el ordenamiento radial de los bloques rígidos se mantiene, pero los bloques flexibles de PEG se extienden a lo largo de dominios cilíndricos dando lugar a estructuras bidimensionales de tipo columnar hexagonal (Figura 3.5 C). Con cadenas de PEG de gran longitud, los bloques rígidos forman estructuras lamelares perforadas (Figura 3.5 D) o con longitudes muy grandes, no permiten una organización radial y se forman monocapas interdigitadas (Figura 3.5 E).

¹²⁹ Kim, J. K.; Hong, M. K.; Ahn, J. H.; Lee, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 328.

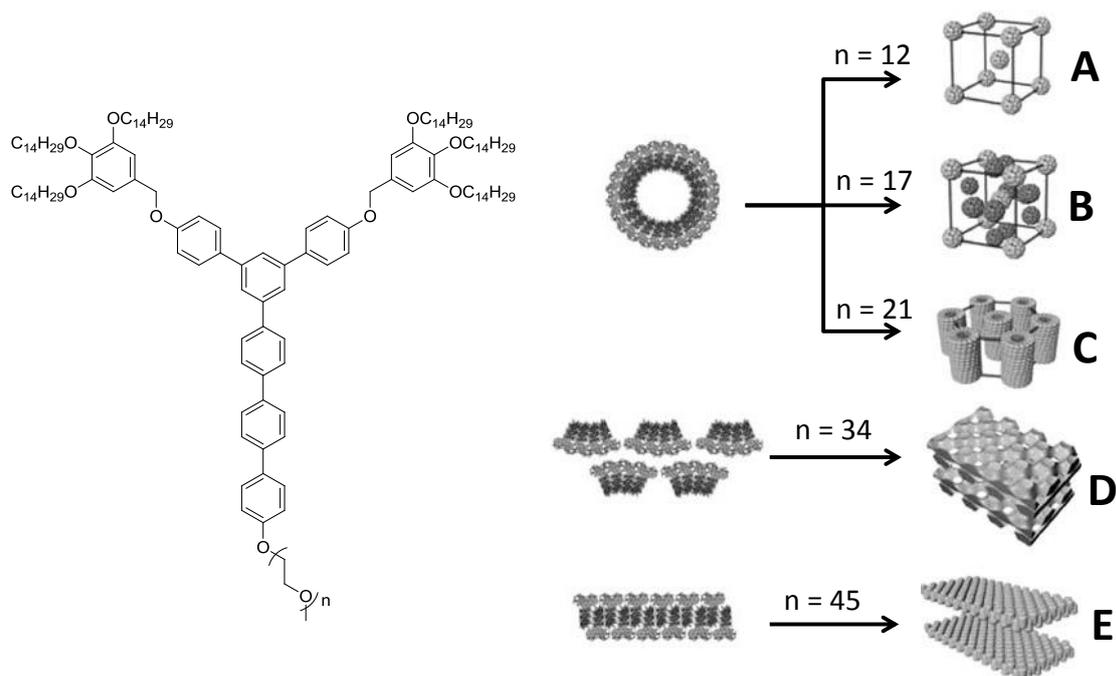


Figura 3.5: Moléculas “rod-coil” anfífilas con forma de cuña estudiadas por Kim et al.¹²⁹ y esquemas representativos de las morfologías de las fases en fase sólida formadas en función de la longitud de la cadena flexible de PEG.

Además de los sistemas anfífilos “rod-coil” comentados anteriormente, Kim et al.¹³⁰ han descrito recientemente una serie de moléculas de “tipo banana” funcionalizadas con un bloque flexible basado en dendrones quirales hidrofílicos (Figura 3.6). Estas moléculas forman agregados tubulares en agua (Figura 3.6 A y B). Su estructura molecular condiciona el auto-ensamblaje de seis moléculas, generando un macrociclo, que por interacciones π - π con otros dan lugar al agregado tubular hueco (Figura 3.6 C). Asimismo, estos anfífilos “tipo banana” presentan mesomorfismo, tanto termótropeo (mesofases columnar hexagonal y columnar oblicua) como liótropeo en agua (variando de mesofase nemática al 2% en peso a mesofase columnar hexagonal al 60% en peso).

Con la idea de organizar unidades semiconductoras Kamps et al.¹³¹ han descrito recientemente una serie de moléculas “rod-coil” basadas en politiofenos y PEG que, dispersados en agua o metanol, se auto-ensamblaban en estructuras fibrilares unidimensionales (Figura 3.7). Los autores observaron que la longitud de las nanofibras aumentaba al disminuir la longitud del bloque flexible de PEG.

¹³⁰ Kim, H.-J.; Liu, F.; Ryu, J.-H.; Kang, S.-K.; Zeng, X.; Ungar, G.; Lee, J.-K.; Zin, W.-C.; Lee, M. J. *Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13871.

¹³¹ Kamps, A. C.; Fryd, M.; Park, S. J. *ACS Nano* **2012**, 6, 2844.

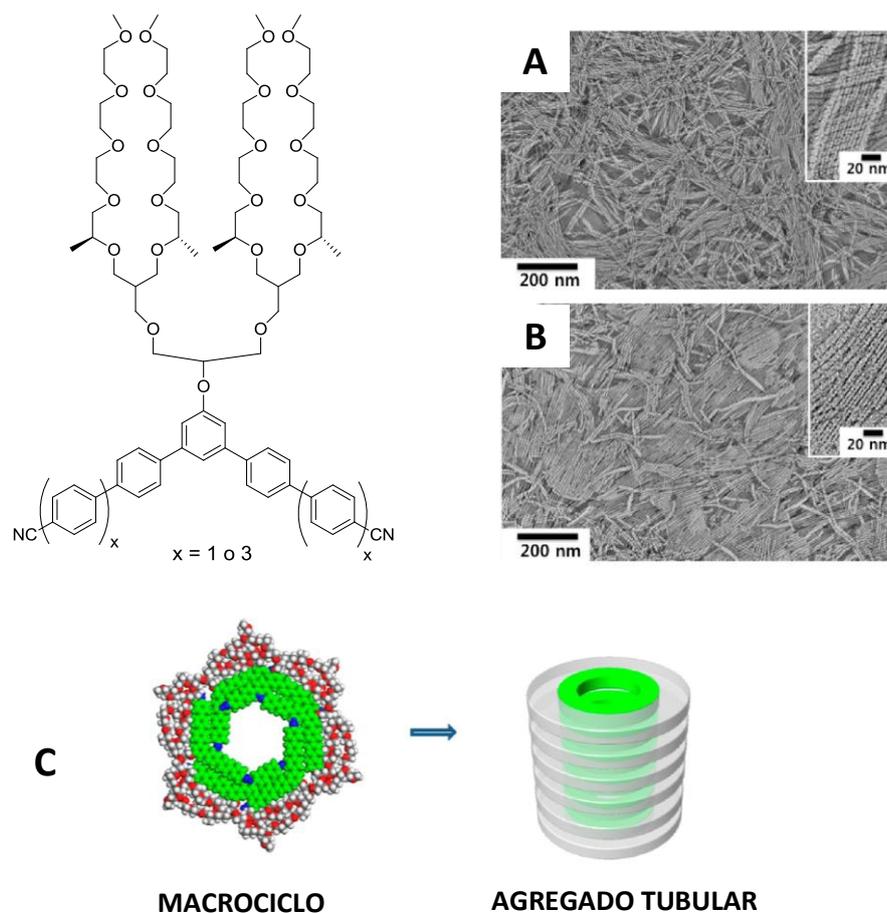


Figura 3.6: Ejemplo de moléculas anfífilas “rod-coil” de “tipo banana” sintetizadas por Kim et al.¹³⁰ e imágenes de TEM de los agregados tubulares formados en agua: A) $x=1$ y B) $x=3$. C) Modelo propuesto para los macrociclos agregados en agua.

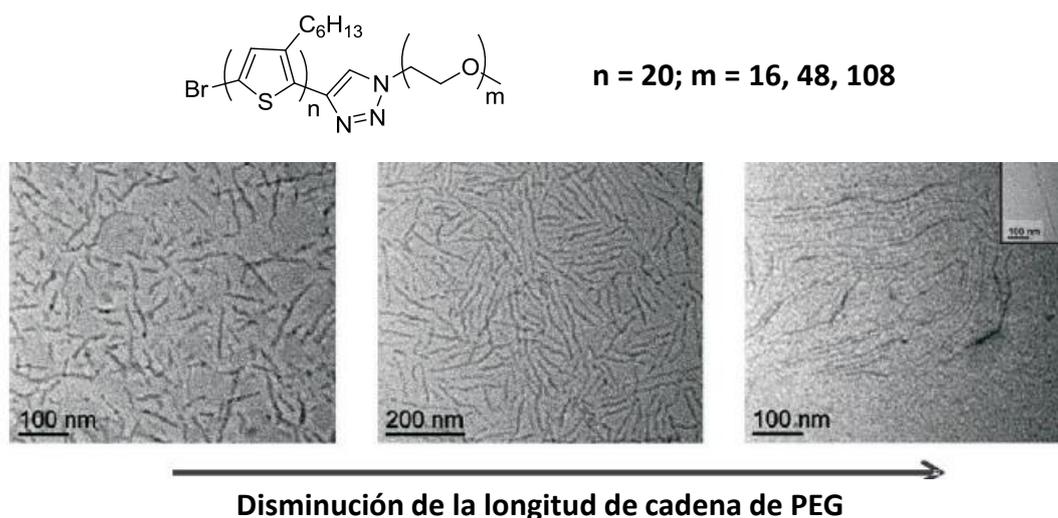


Figura 3.7: Moléculas anfífilas “rod-coil” sintetizadas por Kamps et al.¹³¹ y microfotografías obtenidas por TEM de los agregados fibrilares obtenidos en agua con diferentes longitudes de la cadena de PEG.

Nuestro grupo de investigación también ha trabajado con sistemas “rod-coil” anfifílicos. Del Barrio et al.¹³² sintetizaron moléculas “rod-coil” basadas en bloques hidrofóbicos dendríticos con unidades azobenceno y bloques hidrofílicos de diferentes longitudes de PEG (Figura 3.8). Las moléculas presentan mesomorfismo termótrope de tipo esméctico y además son capaces de auto-organizarse en agua y dioxano, generando agregados supramoleculares diferentes en función de la generación del dendrón y la longitud de la cadena de PEG: nanofibras, lamelas, micelas tubulares o polimersomas (Figura 3.8).

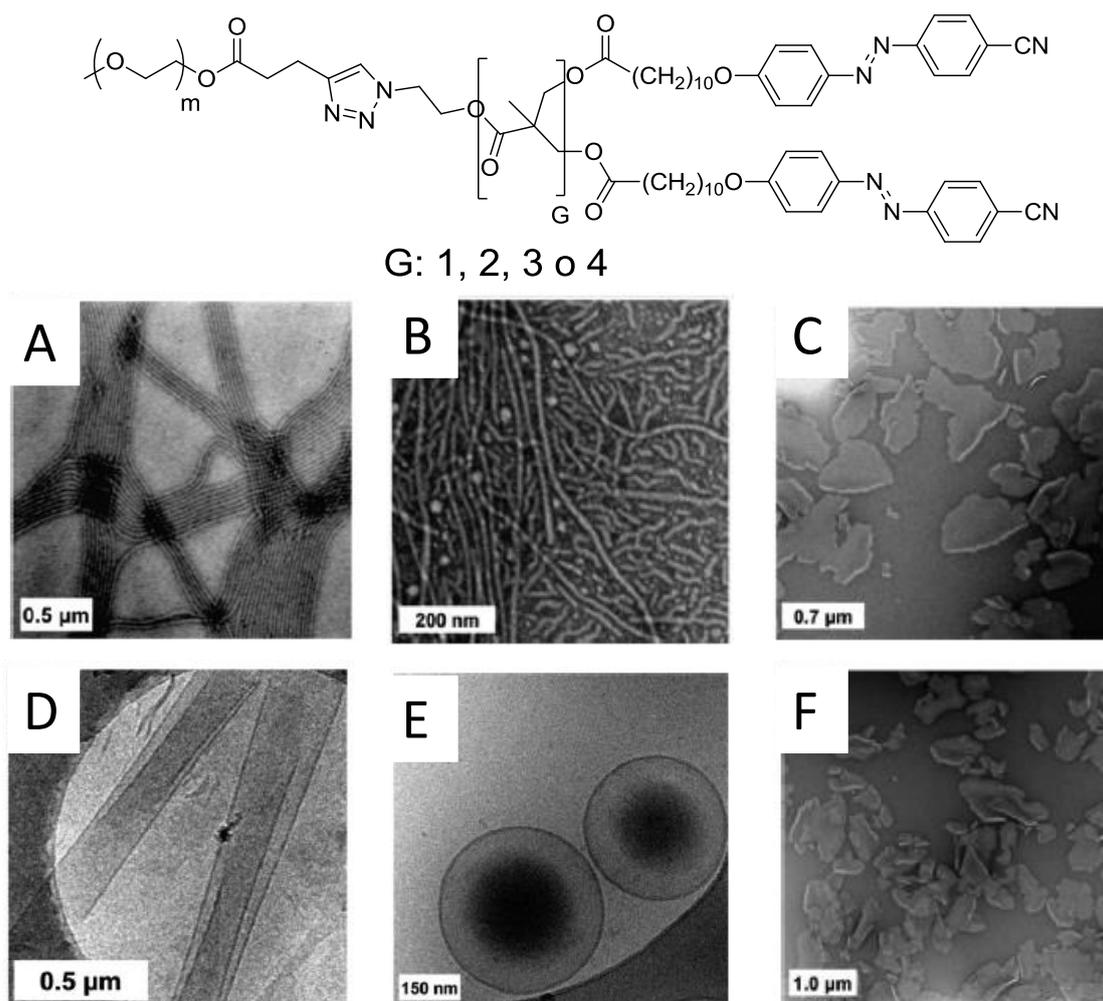


Figura 3.8: Moléculas “rod-coil” anfifílicas sintetizadas por del Barrio et al.¹³²

Microfotografías de diferentes materiales obtenidas por TEM y Cryo-TEM: A) Nanofibras (PEG45-AZO2 en agua), B) Nanofibras (PEG45-AZO2 en dioxano), C) Lamelas (PEG45-AZO4 en agua), D) Micelas tubulares (PEG45-AZO8 en agua), E) Polimersomas (PEG45-AZO16 en agua) y F) Lamelas (PEG114-AZO16 en agua).

¹³² del Barrio, J.; Oriol, L.; Sánchez, C.; Serrano, J. L.; Di Cicco, A.; Keller, P.; Li, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3762.

Posteriormente, en un trabajo relacionado, Blasco et al.¹³³ diseñaron y sintetizaron otras moléculas anfífilicas análogas fijando la parte hidrofílica (PEG2000), que por ejemplo, dependiendo de la estructura molecular (n : 5) forman vesículas en agua (Figura 3.9). Estas vesículas, tras irradiación a 365 nm durante 1 hora, sufrían una disrupción en la agregación de los azobencenos de la bicapa (Figura 3.9 C) exponiendo el interior de la vesícula al agua. Los autores han encapsulado Rojo de Nilo y Rodamina B en el interior de las vesículas (Figura 3.9 D) que tras irradiar las vesículas, son liberadas en el agua (Figura 3.9 E).

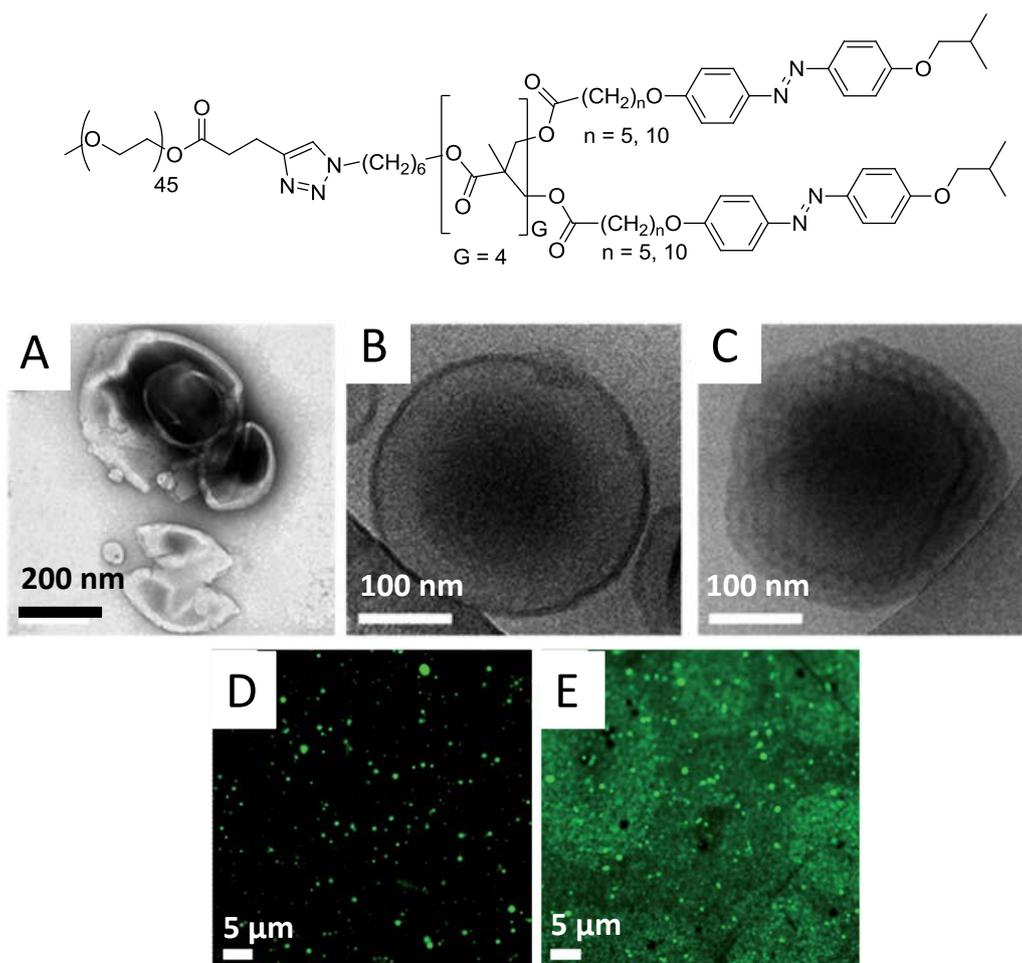


Figura 3.9: Moléculas anfífilicas "rod-coil" sintetizadas por Blasco et al.¹³³ Microfotografías obtenidas por TEM (A), Cryo-TEM (B y C) y microscopia de fluorescencia (D y E): A) Vesículas (sin irradiar), B) Vesículas (sin irradiar), C) Vesículas (tras irradiar durante 1 hora), D) Vesículas cargadas con Rodamina B (sin irradiar), E) Vesículas cargadas con Rodamina B tras irradiar durante 1 hora.

¹³³ Blasco, E.; del Barrio, J.; Sánchez-Somolinos, C.; Pinol, M.; Oriol, L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2246.

3.1.2. Organizaciones cristal líquido de sistemas “rod-coil” oxietilénicos

Como se ha ido citando en algunos de los ejemplos anteriores, el carácter anfifílico es compatible con la formación de fases cristal líquido, tanto termótropas como liótropas.

En el caso de los materiales mesógenos termótropos, es conocido que la incorporación de cadenas terminales de tipo oxietilénico permite disminuir las temperaturas de transición, pero en ocasiones produce la desestabilización o desaparición del orden mesomorfo.¹³⁴

Sin embargo, la incorporación de este tipo de estructuras ha permitido en algunos casos la inducción de nuevas mesofases como resultado de la microsegregación de fases entre el bloque hidrofílico de etilenglicol y el bloque hidrofóbico de geometría lineal.¹²⁰ Uno de los trabajos más interesantes y amplios en esta línea es el desarrollado por el grupo de M. Lee.¹³⁵⁻¹³⁸

Lee et al¹³⁵ han descrito moléculas anfifílicas “rod-coil” basadas en estructuras de tres o cuatro anillos aromáticos, como bloque hidrofóbico, y un oligómero de etilenglicol como bloque hidrofílico (Figura 3.10). Cuando el bloque hidrofóbico es pequeño (Figura 3.10 A) no se produce una buena segregación de bloques, lo que produce una distorsión en el ordenamiento anisótropo de los bloques hidrofóbicos, impidiendo la formación de una fase cristal líquido. Sin embargo, al aumentar la longitud de este bloque (Figura 3.10 B) se generan fases SmA, e incrementando el volumen ocupado por el bloque hidrofílico introduciendo ramificaciones (Figura 3.10 C), el ordenamiento de tipo lamelar cambia a un orden de tipo columnar.

¹³⁴ Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647.

¹³⁵ a) Lee, M.; Oh, N.K.; Choi, M.G. *Polym. Bull.* **1996**, 37, 511. b) Lee, M.; Oh, N.K.; *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1079. c) Lee, M., Oh, N.K.; Zin, W.C. *Chem. Commun.* **1996**, 15, 1787.

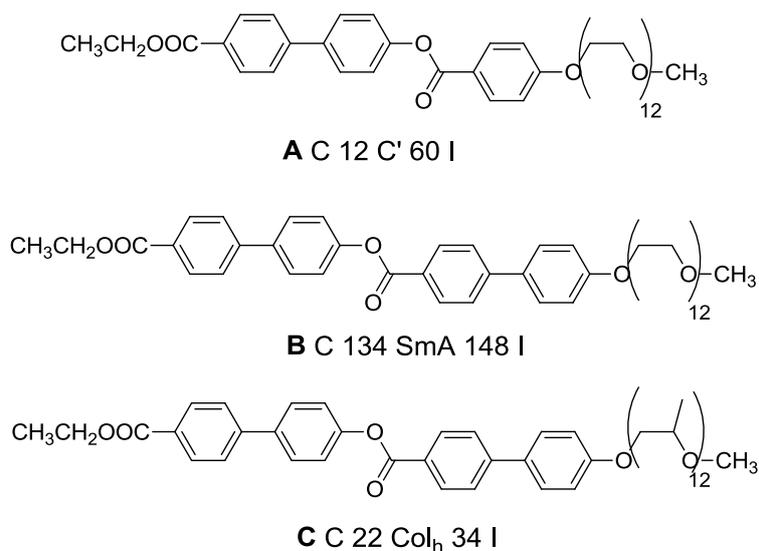


Figura 3.10: Diferentes moléculas anfífilas “rod-coil” y sus propiedades mesógenas estudiadas por Lee et al: A^{135a}, B^{135b} y C^{135c}.

Cuando estos mismos autores estudiaron el efecto de modificar la longitud de la parte hidrofílica en este tipo de sistemas¹³⁶ (Figura 3.11) comprobaron que con bloques hidrofílicos pequeños se formaban mesofases lamelares, con bloques hidrofílicos de tamaño intermedio se inducen organizaciones cúbicas, y con bloques hidrofílicos mucho más largos, la organización mesógena es de tipo columnar.

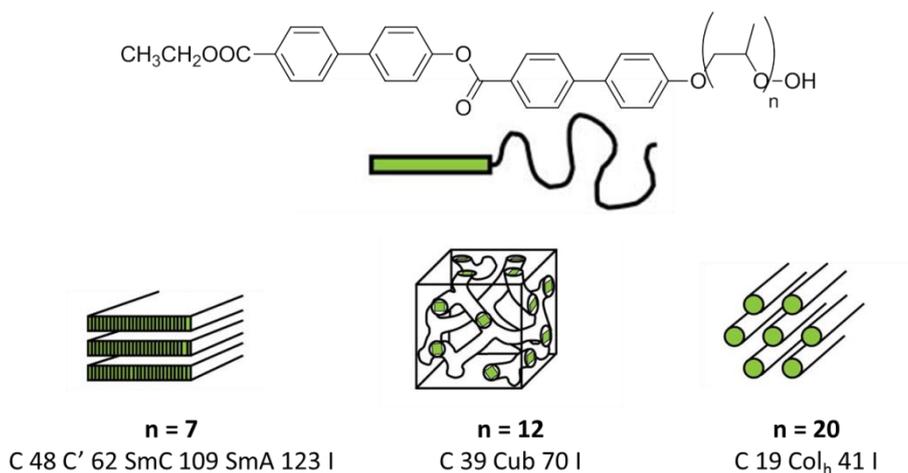


Figura 3.11: Estructura de las moléculas anfífilas “rod-coil” sintetizadas por Lee et al¹³⁶ y los modelos propuestos de las mesofases formadas.

¹³⁶ a) Lee, M.; Cho, B.K.; Kim, H.; Zin, W.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 638. b) Lee, M.; Cho, B.K.; Kim, H.; Yoon, J.Y.; Zin, W.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9168.

Por otra parte, la presencia en estas moléculas de una cadena terminal hidrocarbonada larga como parte del bloque hidrofóbico (Figura 3.12), produce la segregación entre las cadenas terminales de distinta naturaleza, dando lugar a mesofases columnares hexagonales que evolucionan con la temperatura a estructuras micelares esféricas.¹³⁷

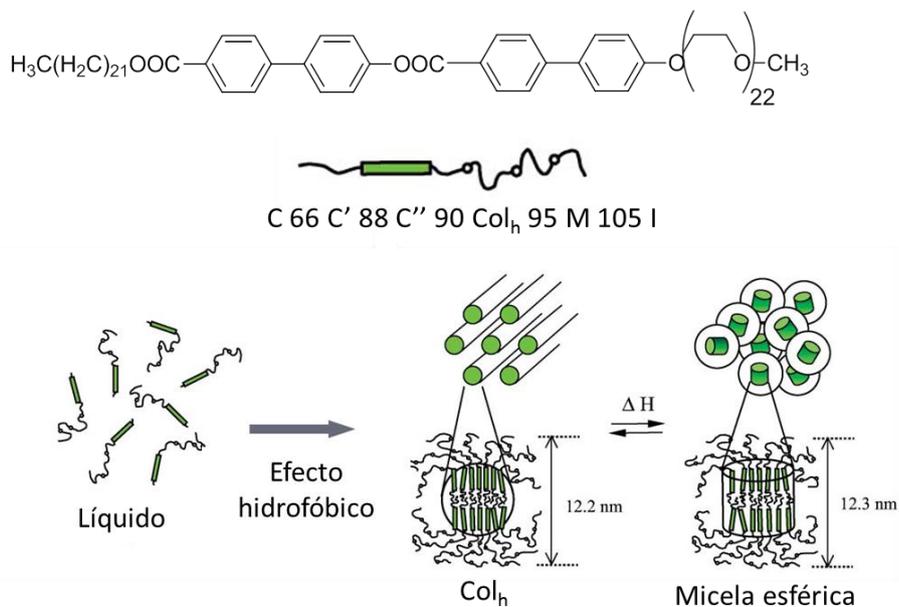


Figura 3.12: Estructura de la molécula anfifílica “rod-coil” sintetizada por Lee et al¹³⁷ y los modelos propuestos de las mesofases formadas.

En el caso de que la molécula “rod-coil” posea dos bloques hidrofílicos simétricos unidos a los extremos del bloque hidrofóbico, se forman preferentemente mesofases cúbicas bicontinuas en lugar de fases esmécticas.¹³⁸ Al igual que sucedía en los otros casos, al aumentar el tamaño de los bloques hidrofílicos, las mesofases evolucionaban a fases columnares hexagonales (Figura 3.13).

¹³⁷ Lee, M.; Lee, D. W.; Cho, B. K.; Yoon, J. Y.; Zin, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13258.

¹³⁸ Lee, M.; Cho, B. K.; Jang, Y. S.; Zin, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7449.

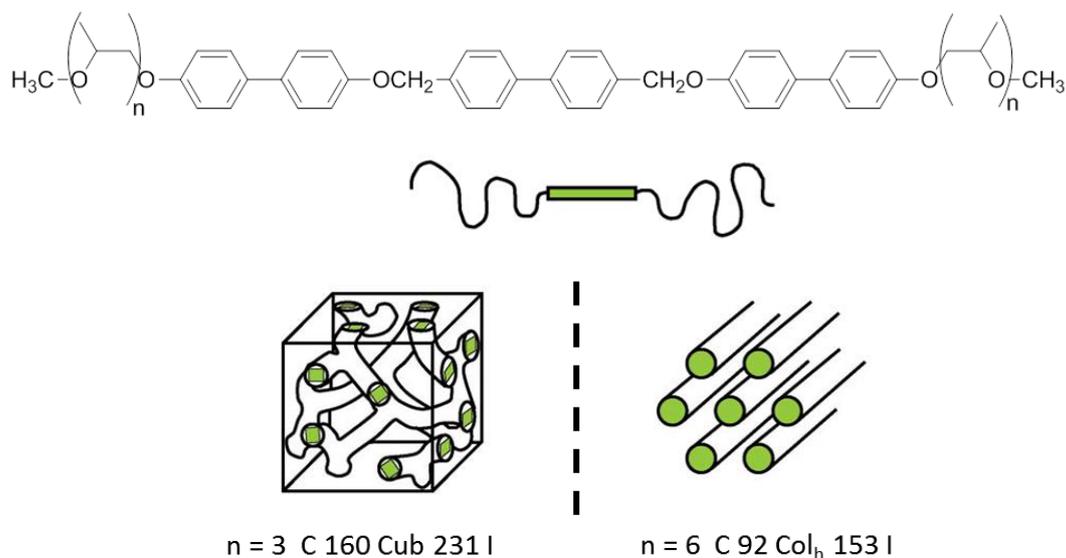


Figura 3.13: Estructura de las moléculas anfifílicas “rod-coil” con dos bloques flexibles sintetizadas por Lee et al¹³⁸ y los modelos propuestos de las mesofases formadas.

Con estructuras tipo estilbeno, Hulvat et al¹³⁹ prepararon una serie de moléculas anfifílicas “rod-coil” que presentan mesomorfismo termótrope y liótrope (Figura 3.14). Las moléculas se disponen en organizaciones bicapa induciendo mesofases termótropas de tipo esméctico (SmB con longitudes de PEG cortas; SmA y SmC con longitudes mayores). En cuanto al comportamiento liótrope, las moléculas presentaban fases lamelares a concentraciones al 30 % en peso del anfífilo en agua.

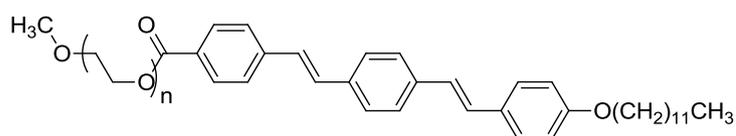


Figura 3.14: Estructura de las moléculas anfifílicas “rod-coil” sintetizadas por Hulvat et al¹³⁹.

Trabajando con bloques de mayor longitud y rigidez, Park et al¹⁴⁰ establecieron comparaciones entre sistemas “rod-coil” con estructuras oxietilénicas lineales y ramificadas (Figura 3.15). En sistemas con un bloque rígido compuesto de seis anillos aromáticos observaron que cuando el bloque hidrofílico era lineal se forman fases donde el bloque hidrofóbico tiene orden lamelar de tipo panel de abeja (fase lamelar hexagonal perforada, Figura 3.15 A), y cuando el bloque hidrofílico era ramificado, se induce una simetría tetragonal centrada en el cuerpo (Figura 3.15 B).

¹³⁹ Hulvat, J. F.; Sofos, M.; Tajima, K.; Stupp, S. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 366.

¹⁴⁰ Park, M. H.; Ryu, J. H.; Lee, E.; Han, K. H.; Chung, Y. W.; Cho, B. K.; Lee, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1684.

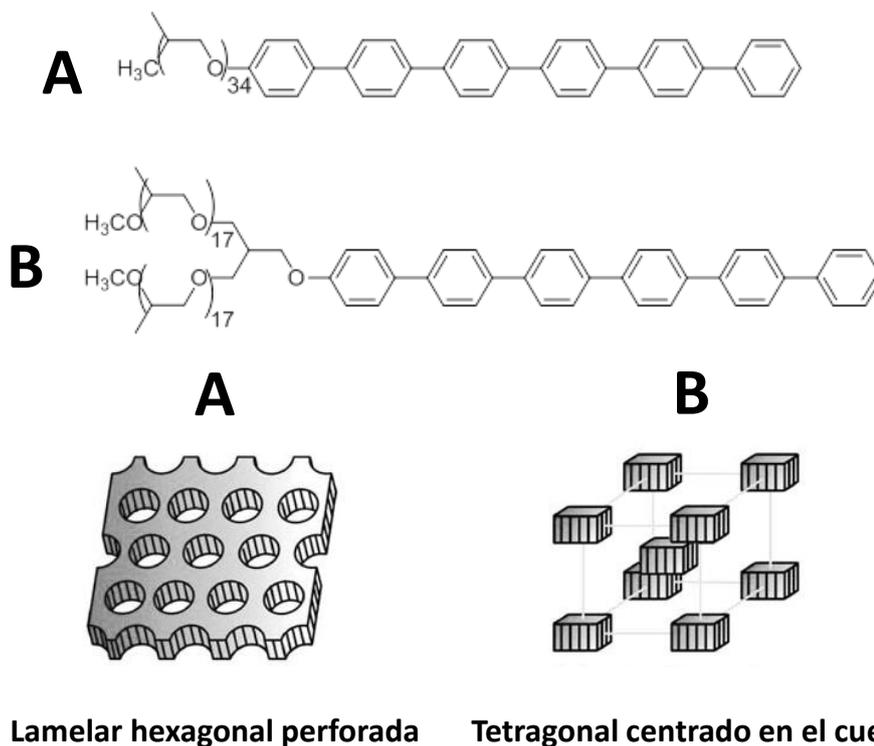


Figura 3.15: Estructura de las moléculas anfifílicas “rod-coil” sintetizadas por Park et al¹⁴⁰ con un bloque hidrofílico lineal (A) y un bloque hidrofílico birramificado (B), y los modelos propuestos de las mesofases formadas.

También con bloques hidrofóbicos largos y rígidos, Lin et al¹⁴¹ han trabajado con moléculas asimétricas con un bloque hidrofóbico formado por unidades bifenilo, tiofeno o fluoreno y una cadena hidrocarbonada, unidos a bloques hidrofílicos de PEG de diferente tamaño (Figura 3.16).

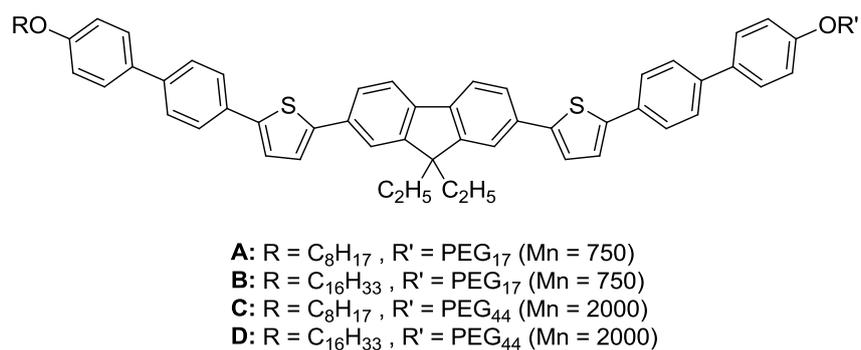


Figura 3.16: Estructura de las moléculas anfifílicas “rod-coil” sintetizadas por Lin et al.¹⁴¹

Las moléculas con bloques de PEG pequeños forman fases esmécticas, sin embargo, las que contienen bloques de PEG más largos inducen fases columnares, tanto

¹⁴¹ Lin, H.-C.; Lee, K.-W.; Tsai, C.-M.; Wei, K.-H. *Macromolecules* **2006**, 39, 3808.

hexagonales como rectangulares. Los autores proponen que la inmiscibilidad entre las cadenas flexibles hidrofílicas y los bloques rígidos hidrofóbicos permiten una interacción lateral fuerte entre los bloques hidrofóbicos, favoreciendo fases esmécticas. Al aumentar la naturaleza hidrofílica de la molécula, se fomenta la microseparación de bloques, lo que genera ordenes columnares.

En lo que respecta a compuestos “tipo banana” oxietilénicos los ejemplos son muy reducidos, se limitan a derivados de tetraetilenglicol (TEG) y han sido realizados en nuestro grupo de investigación.¹⁴² La introducción de las cadenas oxietilénicas permite reducir temperaturas de transición manteniendo el mesomorfismo “tipo banana” (Figura 3.17). Sin embargo, no existe ningún estudio sobre el comportamiento líotropo de este tipo de anfífilos.

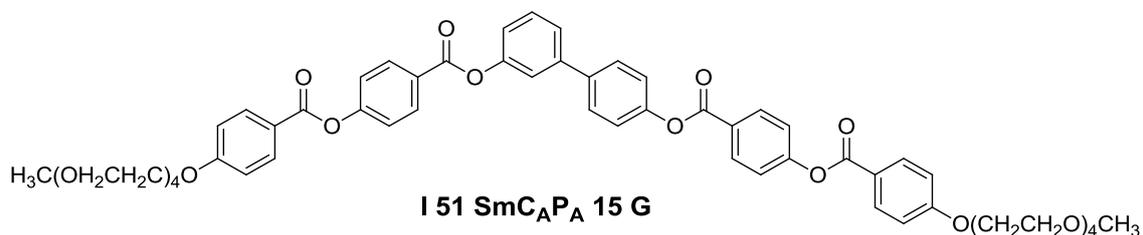


Figura 3.17: Estructura de una molécula anfifílica “tipo banana” sintetizada por Gimeno et al.¹⁴²

¹⁴² a) Gimeno, N.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; de la Fuente, M. R.; Alonso, I.; Folcia, C. L. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4620. b) Gimeno, N.; Martín-Rapún, R.; Rodríguez-Conde, S.; Serrano, J. L.; Folcia, C. L.; Pericás, M. A.; Ros, M. B. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 16791.

3.2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El objetivo principal del trabajo recogido en este capítulo ha sido: **la preparación, caracterización y estudio de organizaciones supramoleculares de anfífilos oxietilénicos que incorporen estructuras “tipo banana”.**

La investigación se ha centrado en dos tipos de organizaciones supramoleculares: **la formación de agregados supramoleculares en agua y la formación de fases cristal líquido, tanto termótropas como liótropas.**

La investigación desarrollada sobre sistemas anfífilos “rod-coil” oxietilénicos ha demostrado su atractiva versatilidad desde el punto de vista de las organizaciones supramoleculares. En todas ellas, la segregación de ambos bloques, hidrofílico e hidrofóbico, se revela fundamental, por lo que las interacciones entre los núcleos rígidos es determinante. En esta línea, las estructuras “tipo banana” ofrecen un probado y característico empaquetamiento compacto, sin embargo su potencialidad no ha sido explorada en sistemas oxietilénicos, lo que justifica nuestro proyecto de trabajo.

En este caso, las moléculas no podrán ser consideradas estrictamente como sistemas “rod-coil” sin embargo, estos sistemas son los estructuralmente más relacionados. Sus propiedades derivarán de la combinación de un bloque flexible hidrofílico (oxietilénico) y de otro bloque de mayor rigidez de naturaleza hidrofóbica.

Para la consecución de nuestros objetivos se han considerado, por un lado, los resultados previos obtenidos con los dendrímeros iónicos “tipo banana” estudiados en el capítulo anterior, y por otro, los resultados de la bibliografía.

Para este trabajo, se han diseñado y planteado tres series de moléculas anfífilas covalentes, caracterizadas por una parte hidrofóbica basada en una estructura “tipo banana” y una parte hidrofílica derivada del etilenglicol. La estructura química y nomenclatura utilizada para su identificación se recogen en la Figura 3.18.

Las características básicas y distintivas de estos anfífilos tipo “rod-coil” son:

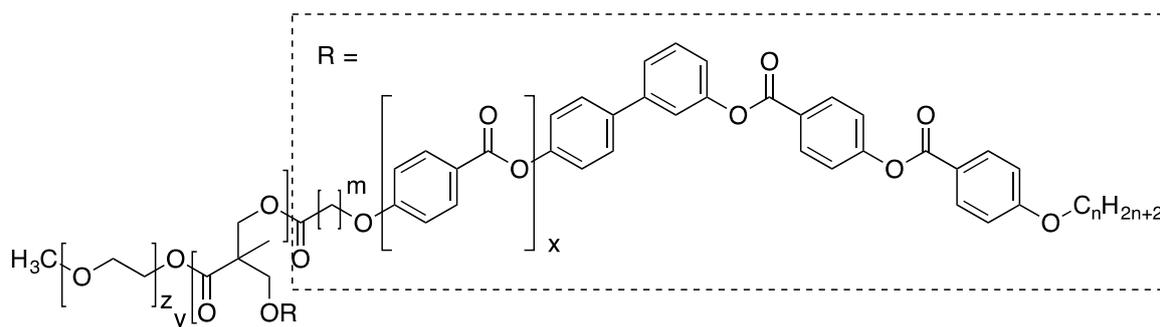
- Bloque hidrofílico (HFI) formado por:
 - una estructura lineal de tetraetilenglicol (z: 4, TEG) o de polietilenglicol de peso molecular promedio de 2000 u.m.a. (z: 45, PEG), y
 - una estructura dendrítica (y: 1, 2), o sin ella, con una conexión directa de ambos bloques (y: 0, m: 0).

- Bloque hidrofóbico (HFO) formado por:
 - un espaciador flexible hidrocarbonado de 4 (m: 4) o de 10 (m: 10) átomos de carbono, o sin él, con una conexión directa de ambos bloques (y: 0, m: 0),
 - una estructura “tipo banana” de 5 (x: 1) ó 6 (x: 2) anillos aromáticos, y
 - una cadena terminal hidrocarbonada de 8 (n: 8) ó 14 (n: 14) átomos de carbono.

A lo largo de este capítulo, los compuestos anfífilos estudiados se han identificado conforme a la nomenclatura **z-E-m-n**, donde **z** indica la estructura oxietilénica presente (**PEG** o **TEG**), **E** identifica a la estructura aromática, según esté formada por un núcleo “tipo banana” de 5 o de 6 anillos aromáticos (**B5** o **B6**), o por un dendrón “tipo banana” de 1ª o 2ª generación (**D1B5** o **D2B5**), **m** hace referencia al número de grupos metileno (-CH₂-) del espaciador flexible que conecta la estructura aromática al bloque hidrofílico y **n** indica el número de átomos de carbono de la cadena terminal externa.

El plan de trabajo establecido considera las siguientes etapas:

1. Síntesis y caracterización de los anfífilos covalentes basados en estructuras “tipo banana” y en bloques de etilenglicol.
2. Preparación y caracterización de los agregados supramoleculares de los anfífilos en agua.
3. Caracterización de las propiedades cristal líquido, tanto termótropas como liótropas, de las moléculas anfífilas propuestas.
4. Análisis de la relación estructura química-propiedades de agregación y estructura química-propiedades cristal líquido de los nuevos anfífilos “tipo banana”.



z	y	m	x	n	Compuesto
45 (PEG)	0	4	1	8	PEG-B5-4-8
45 (PEG)	0	4	1	14	PEG-B5-4-14
45 (PEG)	0	10	1	14	PEG-B5-10-14
45 (PEG)	1	10	1	14	PEG-D1B5-10-14
45 (PEG)	0	10	1	14	PEG-B6-10-14
4 (TEG)	0	4	1	14	TEG-B5-4-14
4 (TEG)	0	10	1	14	TEG-B5-10-14
4 (TEG)	1	10	1	14	TEG-D1B5-10-14
4 (TEG)	0	4	1	8	TEG-B5-4-8
4 (TEG)	1	4	1	8	TEG-D1B5-4-8
4 (TEG)	2	4	1	8	TEG-D2B5-4-8

z	y	m	x	n	Compuesto
R ₁ = TEG	0	0	1	R ₂ = C ₁₄ H ₂₉ O-	TEG-B5-0-14
R ₁ = TEG	0	0	2	R ₂ = C ₁₄ H ₂₉ O-	TEG-B6-0-14
R ₁ = C ₁₄ H ₂₉ O-	0	0	1	R ₂ = TEG	iso-TEG-B5-0-14
R ₁ = C ₁₄ H ₂₉ O-	0	0	2	R ₂ = TEG	iso-TEG-B6-0-14

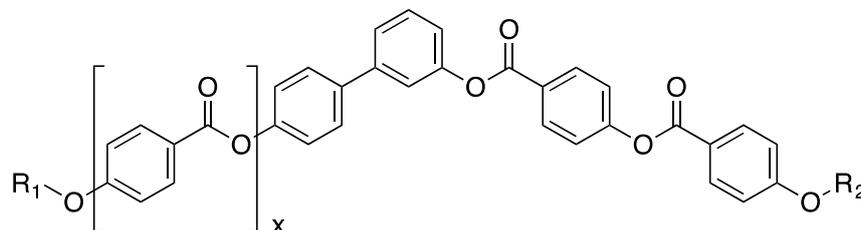


Figura 3.18: Estructura general de los anfífilos “tipo banana” estudiados y su nomenclatura. Serie de anfífilos “tipo banana” basados en PEG (sombreado en azul). Serie de anfífilos “tipo banana” basados en TEG (sombreado en verde). Serie de anfífilos “tipo banana” sin espaciadores alifáticos (sombreado en rojo). Para facilitar la visión estructural de esta última serie se repite su estructura de forma simplificada en la parte inferior.

3.3. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

La preparación de los diferentes materiales de este capítulo ha implicado tanto la síntesis de los anfífilos y sus precursores, como la preparación de los diferentes materiales supramoleculares. En este apartado se recoge la información más destacable de estos procesos.

En un primer subapartado, se describirá la síntesis de los diferentes tipos de anfífilos “tipo banana”, detallando en los siguientes los procedimientos de preparación de los diferentes tipos de sistemas supramoleculares: agregados en disolventes y materiales liótropos.

3.3.1. Síntesis de los anfífilos “tipo banana”

Las rutas sintéticas planteadas para la síntesis de los diferentes anfífilos “tipo banana” se muestran en los **Esquemas 7 a 12**.

Como se puede comprobar, muchos de los intermedios sintéticos son los mismos que los incluidos en rutas sintéticas ya comentadas. La síntesis de estos productos ha sido discutida en el *Capítulo 2* de esta misma Tesis Doctoral. Por ello, en este apartado únicamente se reseñarán aspectos relativos a la síntesis de los compuestos derivados de etilenglicol.

Por otra parte, los detalles experimentales así como la caracterización estructural y otras propiedades de los mismos se detallan en el *Capítulo 5* de esta Tesis Doctoral.

La síntesis de los diferentes derivados oxietilénicos se ha llevado a cabo siguiendo procedimientos sintéticos similares a los descritos en la bibliografía y/o desarrollados en nuestro grupo de investigación.

Para la síntesis del compuesto anfifílico basado en dendrones de segunda generación (**Esquema 12**) se planteó una ruta sintética alternativa a la seguida en la preparación de los derivados de dendrones de primera generación (**Esquema 11**). En este caso, la cadena de TEG se incorporó inicialmente en el ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico (bis-MPA), protegido como acetal, mediante una esterificación de Steglich. Posteriormente, se procedió a la desprotección de los grupos hidroxilos con la resina ácida DOWEX, que permite desproteger estos grupos de forma sencilla, rápida, sin subproductos y con muy buenos rendimientos. Otra nueva reacción de esterificación con bis-MPA protegido y la posterior desprotección, permite obtener el dendrón de segunda generación funcionalizado con TEG (compuesto **37**). La

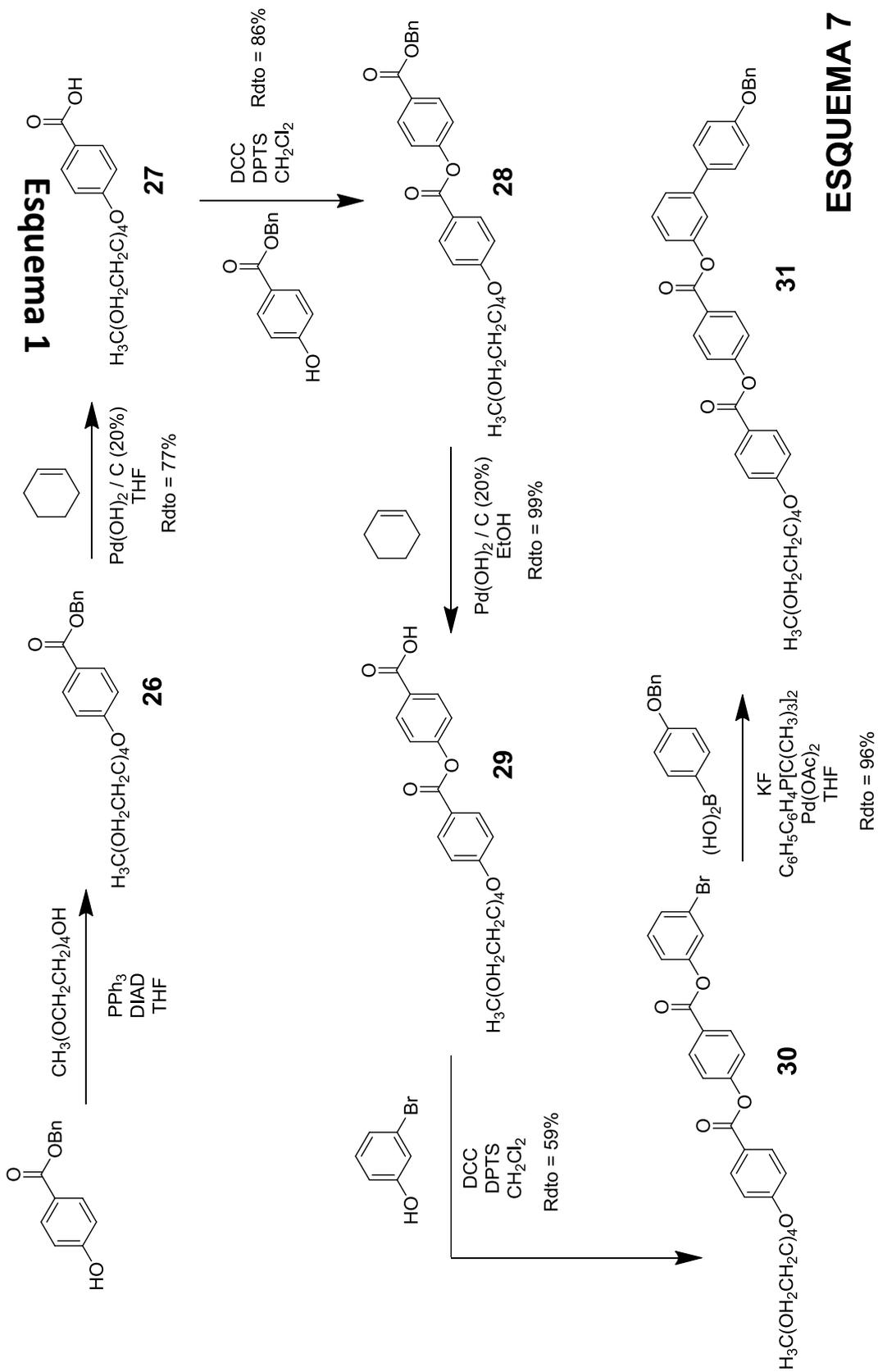
posterior esterificación de este polialcohol dendrítico con el ácido carboxílico “tipo banana” permite obtener el anfífilo **TEG-D2B5-4-8**.

Debe destacarse que debido a la naturaleza de las estructuras oxietilénicas, el trabajo con este tipo de compuestos ha supuesto en muchos casos problemas adicionales. Principalmente en los procesos de purificación, que han disminuido de forma sensible los rendimientos finales de las etapas sintéticas. Los principales problemas encontrados fueron la eliminación de los subproductos (por ejemplo, N,N-diciclohexilurea (DCU) y óxido de trifenilfosfina) que interactúan fuertemente con las cadenas oxietilénicas. Además, la incorporación de las cadenas oxietilénicas provoca un aumento de la solubilidad de los productos en agua (especialmente en el caso de trabajar con PEG) y una disminución de los puntos de fusión, lo que dificulta la manipulación de los productos.

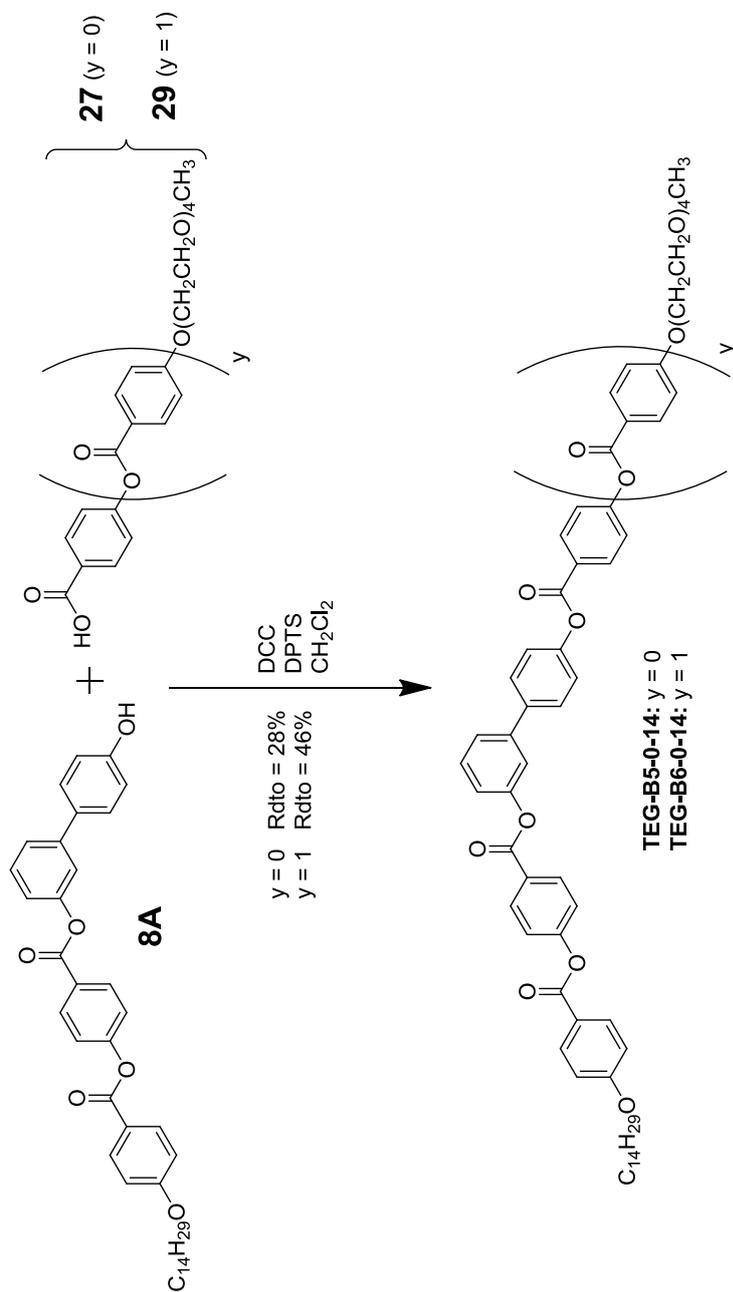
Estos problemas han estado especialmente presentes en algunos casos. Por ejemplo, en la incorporación de la cadena de TEG mediante la reacción de Mitsunobu, no se pudo aislar puro el producto deseado (compuesto **26**) al no poder eliminar totalmente el óxido de trifenilfosfina. En este caso, el intermedio oxietilénico se utilizó en la siguiente reacción sin purificar. Sin embargo, una vez realizada la desprotección del grupo bencilo, el producto buscado se pudo aislar puro (compuesto **27**) sin ningún tipo de inconveniente.

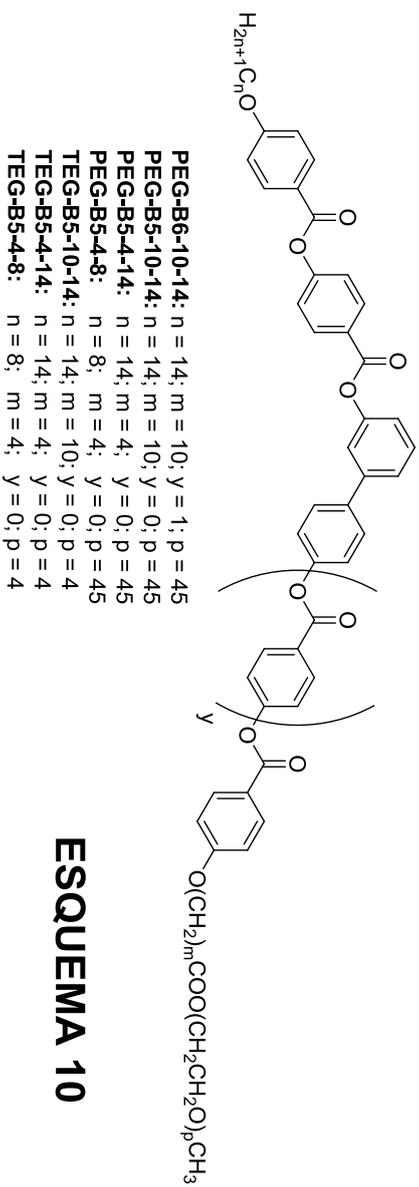
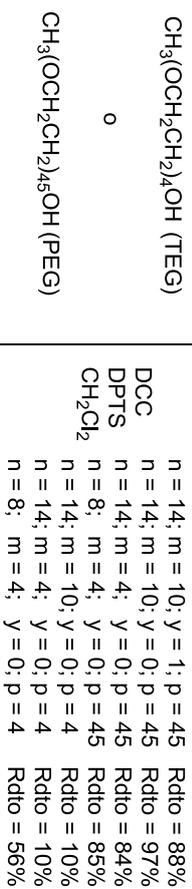
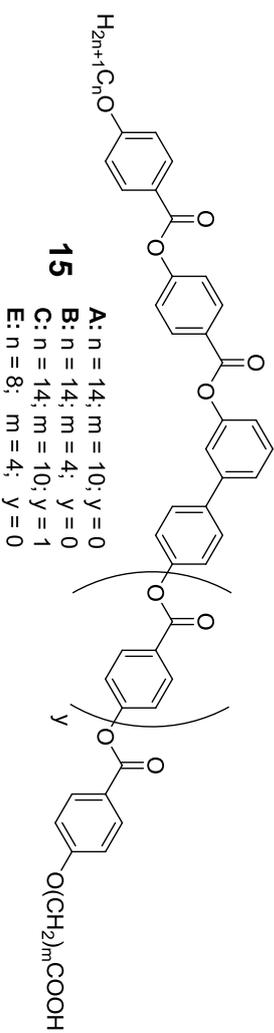
Asimismo, hay que señalar que los bajos rendimientos obtenidos en el caso de los compuestos **iso-TEG-B5-14-0**, **iso-TEG-B6-14-0**, **TEG-B5-14-0**, **TEG-B6-14-0**, **TEG-B5-4-8**, **TEG-B5-4-14** y **TEG-B5-10-14** se deben a que en su purificación cromatográfica hubo que utilizar un Cromatotrón[®], ya que la cadena de TEG interactúa con la DCU formada y no se pudo eliminar completamente ni mediante filtración, ni recristalización o precipitación.

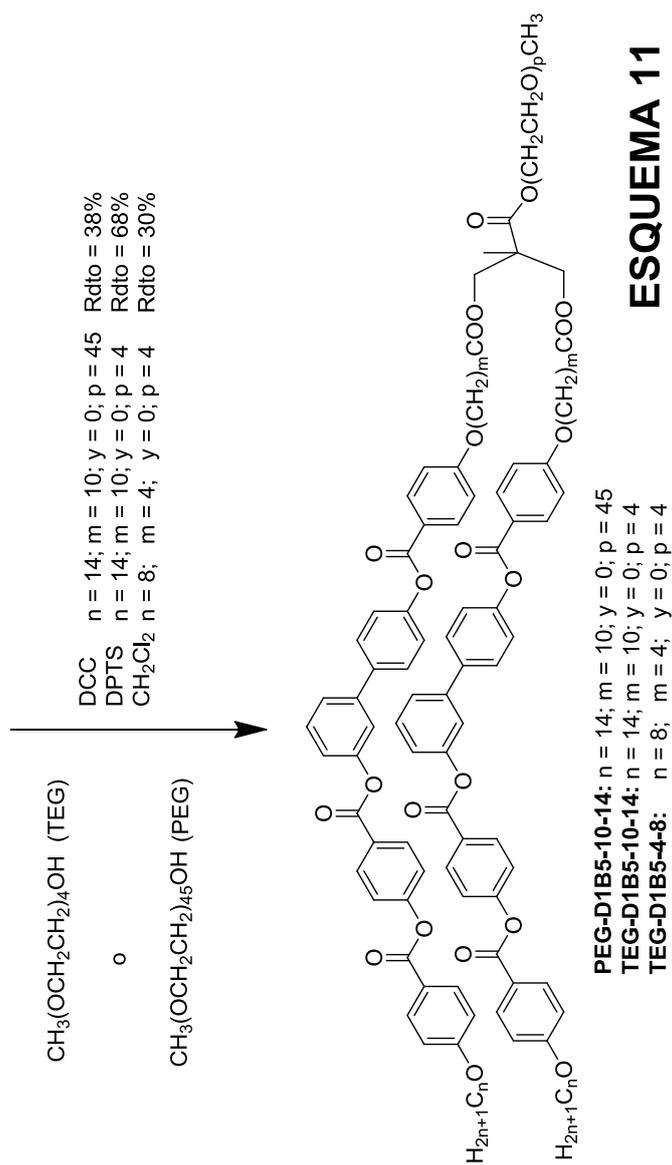
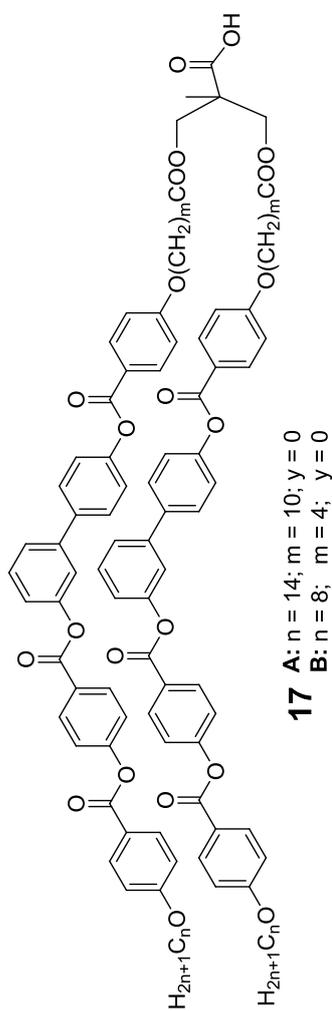
Por el contrario, los compuestos basados en PEG se obtuvieron en general con buenos rendimientos. En estos casos la DCU se pudo eliminar fácilmente realizando una recristalización en etanol. Esto es debido a que los compuestos con un bloque hidrofílico de PEG son solubles en etanol caliente, con lo que conseguimos disolver por completo los compuestos y la DCU. Al enfriar, únicamente precipitaba el compuesto de interés y la DCU quedaba disuelta en el etanol frío.





**ESQUEMA 9**





ESQUEMA 11

3.3.2. Preparación de los agregados supramoleculares en disolución

Los agregados de los compuestos anfifílicos covalentes en disolución se han preparado siguiendo el mismo método descrito en el *Capítulo 2* de esta Tesis Doctoral y aplicando criterios análogos.

3.3.3. Preparación de los materiales liótropos

Para la preparación de los cristales líquidos liótropos se pesa con precisión en un vial la cantidad de anfífilo y de agua necesarios para alcanzar una determinada proporción. A continuación, se cierra el vial y se sella con parafilm para asegurar que no hay pérdidas de agua por evaporación. Posteriormente se calienta a 70 °C en una estufa durante 3 días y, para estabilizar el material, se enfría y mantiene a temperatura ambiente.

Los cristales líquidos liótropos se pueden manejar de forma similar a un cristal líquido termótropo pero teniendo la precaución de que no se evapore el disolvente.

3.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este último apartado se describen los resultados obtenidos para los distintos materiales preparados y caracterizados en este capítulo de la Tesis Doctoral, así como, la discusión de los mismos.

El primer subapartado se centrará en la discusión de los resultados relativos a la formación de agregados supramoleculares de los materiales anfífilos que se han presentado en este capítulo. En un segundo subapartado, se comentarán las propiedades cristal líquido de los compuestos anfífilos sintetizados.

3.4.1. Agregados supramoleculares en disolución

Se han preparado agregados en agua de todos los anfífilos “tipo banana” sintetizados. En la Figura 3.19 se muestran microfotografías obtenidas por TEM de los agregados con morfología definida, formados por estos compuestos.

Por otra parte, en la Tabla 3.1. se resumen los resultados de estos estudios de agregación y se incluyen otros datos que facilitarán la discusión de los mismos. Por ejemplo, se ha incluido el porcentaje en peso de parte hidrofílica (HFI) e hidrofóbica (HFO), considerado como HFO las estructuras “tipo banana” incluidas las cadenas hidrocarbonadas y el resto como HFI.

Con el objetivo de analizar y discutir la influencia que ejerce la estructura química de los materiales estudiados sobre la morfología de los agregados supramoleculares formados en agua, los diferentes materiales se han dividido en tres grupos (ver Tabla 3.1), prestando atención a su estructura química: grupo hidrofílico tipo PEG (sombreado en azul) o tipo TEG (sombreado en verde) y presencia o no (sombreado en rojo) de un espaciador flexible hidrocarbonado.

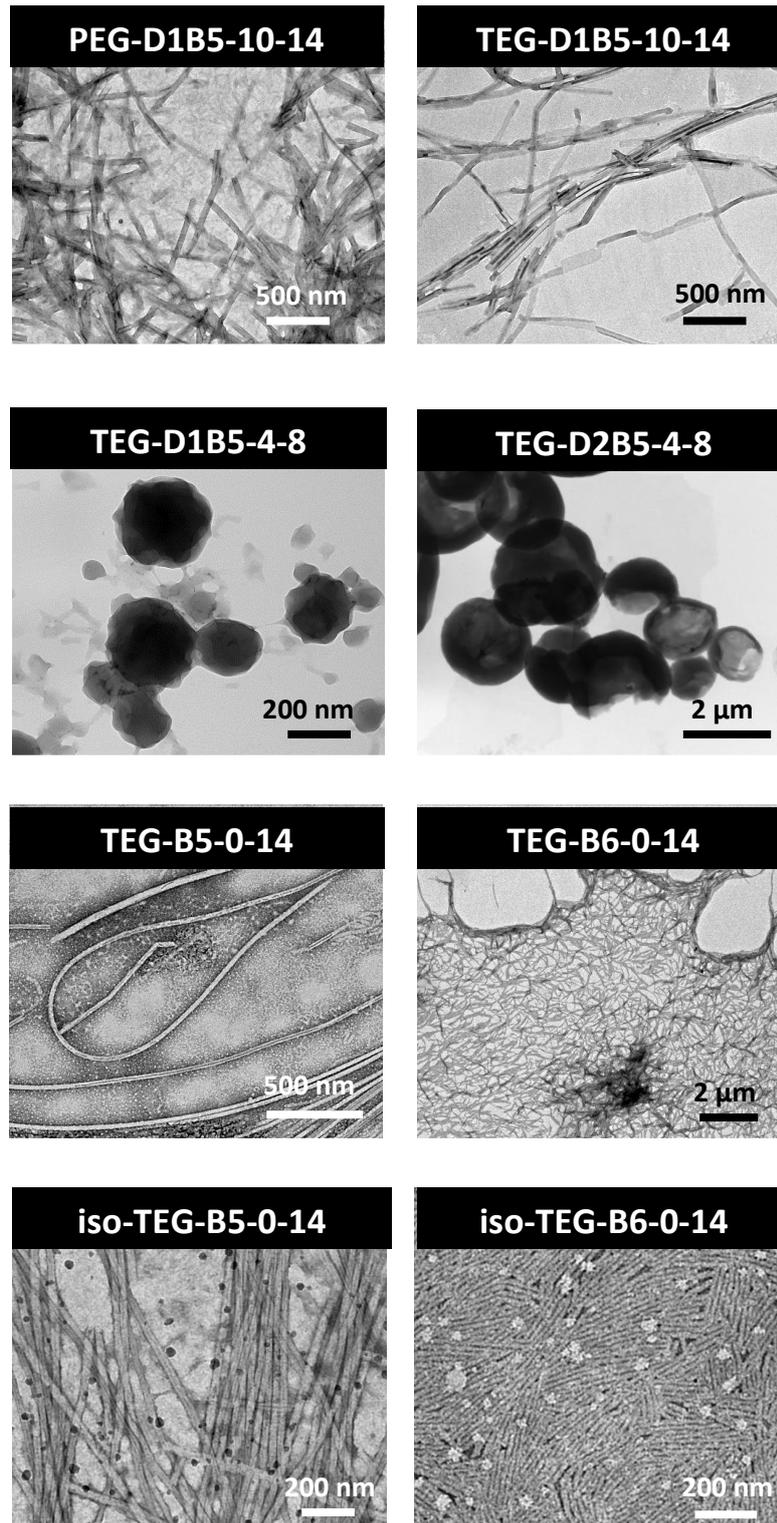


Figura 3.19: Microfotografías obtenidas por TEM de los agregados formados en agua por diferentes anfífilos covalentes “tipo banana” estudiados.

Tabla 3.1: Tabla resumen de los agregados en agua formados por los diferentes anfífilos covalentes.

COMPUESTO ^a	% HFI/HFO ^b	MORFOLOGÍA DEL AGREGADO EN AGUA	DIMENSIONES ^{c*}
PEG-B5-4-8	72 / 28	No definida	-
PEG-B5-4-14	70 / 30	No definida	-
PEG-B5-10-14	68 / 32	No definida	-
PEG-D1B5-10-14	53 / 47	Nanofibras cortas	L: 700-900 nm a: 70 nm
PEG-B6-10-14	66 / 34	No definida	-
TEG-B5-4-14	20 / 80	No definida	-
TEG-B5-10-14	18 / 82	No definida	-
TEG-D1B5-10-14	10 / 90	Nanofibras largas	L: varios μm a: 70 nm
TEG-B5-4-8	21 / 79	No definida	-
TEG-D1B5-4-8	11 / 89	Nanoesferas	d = 250-300 nm
TEG-D2B5-4-8	6 / 94	Esferas	d = varios μm
TEG-B5-0-14	22 / 78	Nanofibras largas que gelifican en agua	L: varios μm a: 20-30 nm
TEG-B6-0-14	20 / 80	Nanofibras cortas	L: 300-400 nm a: 10 nm
iso-TEG-B5-0-14	22 / 78	Nanofibras largas	L: varios μm a: 20-30 nm
iso-TEG-B6-0-14	20 / 80	Nanofibras cortas	L: 300-400 μm a: 10 nm

a) Los diferentes materiales se han dividido en tres grupos, prestando atención a su estructura química: grupo hidrofílico tipo PEG con espaciador alifático (sombreado en azul), tipo TEG con espaciador alifático (sombreado en verde) o tipo TEG sin espaciador alifático (sombreado en rojo).

b) Porcentaje en peso de parte hidrofílica (HFI) y de parte hidrofóbica (HFO). Como HFO se ha considerado toda la estructura "tipo banana" (cadena terminal, núcleo aromático y espaciador) y el resto se ha considerado HFI.

c) L (longitud), a (anchura) y d (diámetro).

*Valores aproximados calculados a partir del promedio de las medidas realizadas en un mínimo de 20 agregados observados en diferentes microfotografías de TEM.

Como comentario inicial, y antes de describir con más detalle los agregados supramoleculares formados en agua por estos anfífilos, estos resultados permiten comprobar de forma clara que:

- Con independencia de la longitud del bloque hidrofílico, si éste se separa del núcleo aromático “tipo banana”, sólo las moléculas dendríticas inducen la formación de agregados en agua, con morfología fibrilar o esférica.
- La conexión directa de un bloque de TEG y de la estructura “tipo banana” permite la formación de agregados fibrilares, utilizando estructuras “tipo banana” no dendríticas.

A continuación se analizan todos los agregados supramoleculares formados en agua por los compuestos anfífilos sintetizados, prestando especial atención a su relación con la estructura molecular. Para la exposición de los resultados, estos se han agrupado en los tres bloques mencionados:

- Anfífilos “tipo banana” con grupo **PEG** y **con** espaciador alifático (Tabla 3.1, sombreado azul).
- Anfífilos “tipo banana” con grupo **TEG** y **con** espaciador alifático (Tabla 3.1, sombreado verde).
- Anfífilos “tipo banana” con grupo **TEG** y **sin** espaciador alifático (Tabla 3.1, sombreado rojo).

3.4.1.1. Anfífilos “tipo banana” con grupo PEG y con espaciador alifático

Todos los anfífilos de esta serie tienen en común que poseen una cadena hidrofílica de alto peso molecular basada en PEG2000 (polidisperso) y poseen principalmente un carácter hidrofílico, ya que la mayoría de los materiales presentan un bloque hidrofóbico superior al 50 % en peso (% de HFI). En todos ellos, la estructura “tipo banana” está unida a este bloque mediante espaciadores alifáticos (de 4 o de 10 átomos de carbono).

En este conjunto de compuestos, únicamente se han formado agregados supramoleculares en agua en el caso de que las estructuras “tipo banana” se encuentren formando parte de un dendrón (**PEG-D1B5-10-14**), sin que el número de anillos aromáticos del bloque hidrofóbico, la longitud de sus cadenas terminales, ni la longitud del espaciador entre los bloques tengan una influencia mayor.

Mediante TEM se ha comprobado que las moléculas de **PEG-D1B5-10-14** se autoensamblan en agua formando nanofibras cortas de longitudes homogéneas (entre 700

y 900 nm) y una anchura en torno a los 70 nm (Figura 3.19). La adherencia del material al cuarzo ha impedido disponer de microfotografías de SEM de calidad. Esta morfología es similar a la descrita por del Barrio et al¹³² para moléculas calamíticas semejantes. En su caso, observaron nanofibras mucho más largas (varios μm) con una anchura de 30 nm.

Este es el único compuesto de la serie capaz de formar agregados en agua. Este hecho puede ser el resultado de la conjunción de dos características estructurales. Por un lado, incorporar las estructuras “tipo banana” en unidad dendrítica, lo que como ya hemos comprobado en el capítulo anterior favorece las interacciones moleculares en el bloque hidrofóbico que conducen a la agregación; por otra parte, es el anfífilo con menor contenido hidrofílico de la serie.

3.4.1.2. Anfífilos “tipo banana” con grupo TEG y con espaciador alifático

Desde el punto de vista estructural, los anfífilos de esta serie se caracterizan por poseer una parte hidrofílica oxietilénica mucho más corta, de TEG, de nuevo conectada a la estructura “tipo banana” mediante espaciadores alifáticos (de 4 o de 10 átomos de carbono).

A diferencia de la serie anterior, la parte hidrofílica constituye porcentajes inferiores al 20 % en peso (Tabla 3.1).

Sin embargo, al igual que lo observado para derivados de PEG, únicamente los anfífilos que incorporan las estructuras “tipo banana” en dendrones son capaces de formar agregados en agua.

Mediante TEM y SEM se ha comprobado que estos anfífilos derivados de TEG se agregan en agua formando dos tipos de objetos: agregados fibrilares (**TEG-D1B5-10-14**) y agregados esféricos (**TEG-D1B5-4-8** y **TEG-D2B5-4-8**).

El compuesto **TEG-D1B5-10-14** se auto-ensambla en agua formando nanofibras muy largas (varios μm) de una anchura en torno a los 70 nm (medidas obtenidas de las microfotografías de TEM, Figura 3.20). Este compuesto es análogo al derivado de PEG (**PEG-D1B5-10-14**) y, aunque ambas moléculas dan lugar a fibras de anchura similar, la menor longitud del bloque oxietilénico de TEG conduce a la formación de fibras largas.

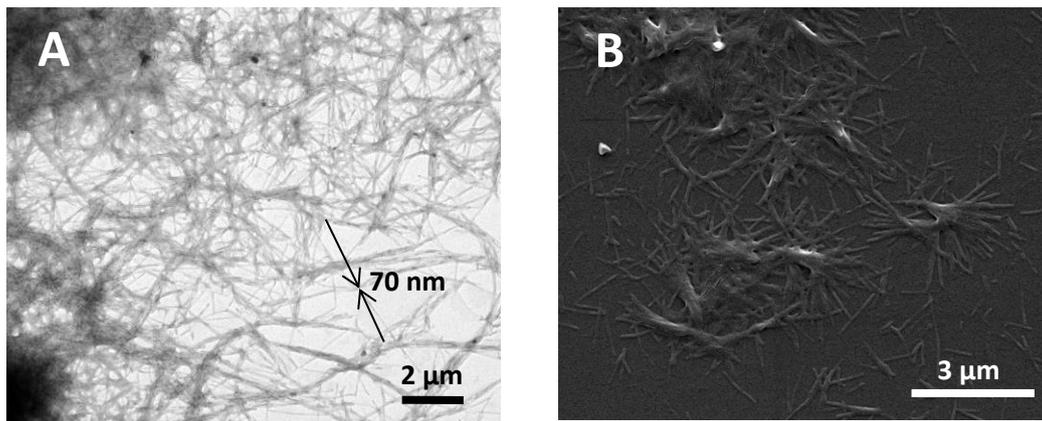


Figura 3.20: Microfotografías obtenidas por TEM (A) y SEM (B) de los agregados supramoleculares en agua del anfífilo **TEG-D1B5-10-14**.

Cuando la molécula “tipo banana” posee en su parte hidrofóbica una cadena terminal y un espaciador alifático más cortos (n : 8 y m : 4, compuestos **TEG-D1B5-4-8** y **TEG-D2B5-4-8**), la morfología de los agregados en agua cambia (Figuras 3.21 y 3.22). El estudio de éstos por TEM y SEM muestra que con ambos compuestos se forman esferas.

El estudio de SEM del compuesto **TEG-D1B5-4-8**, con dos estructuras “tipo banana” por molécula, ofrece imágenes de nanoesferas deformadas, con un diámetro aproximado de 250-300 nm (Figura 3.21). Cuando estos agregados se estudiaron en presencia de agua mediante Cryo-TEM, se ha podido comprobar que las nanoesferas son completamente esféricas y de un tamaño homogéneo entre sí. Estos agregados se muestran oscuros en su interior, por lo que se propone que son nanoesferas rellenas. Mediante SEM se observó el mismo tipo de agregados esféricos.

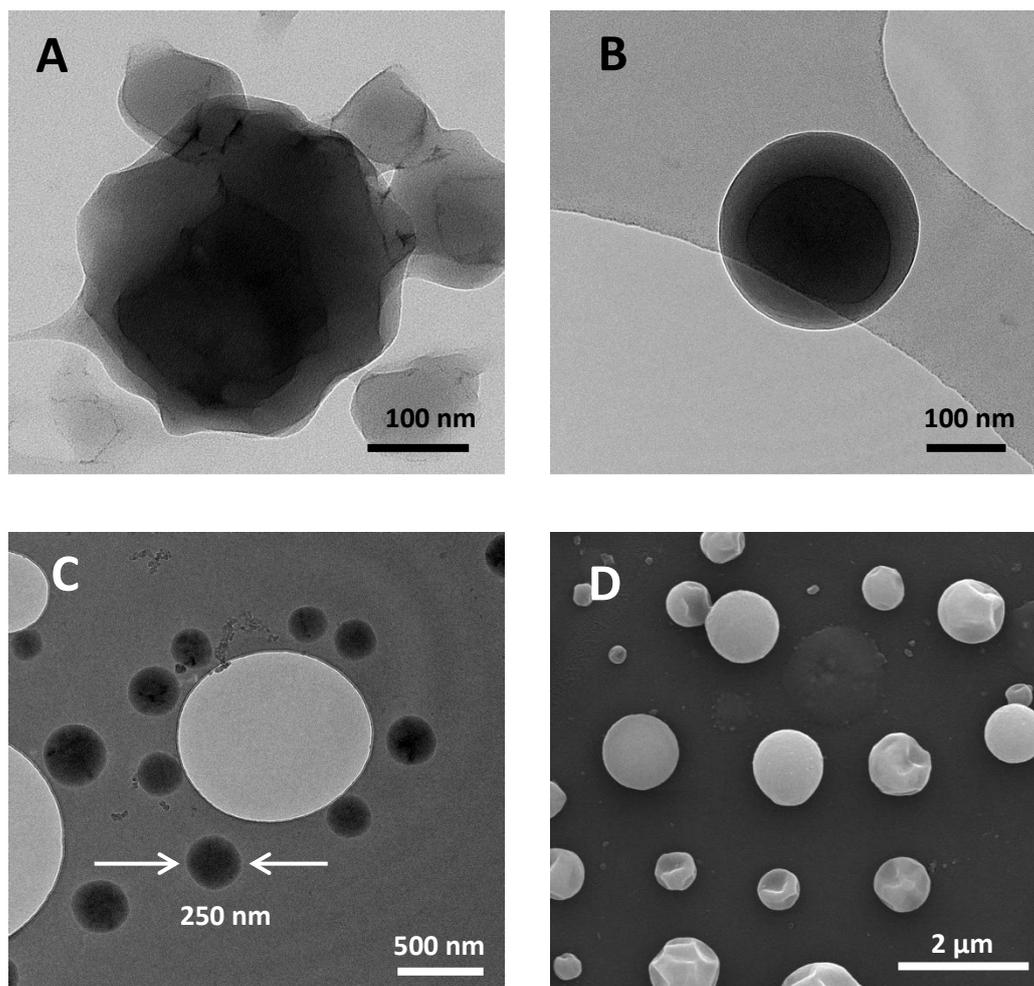


Figura 3.21: Microfotografías obtenidas por TEM (A), Cryo-TEM (B y C) y SEM (D) de los agregados supramoleculares en agua del anfífilo **TEG-D1B5-4-8**.

El anfífilo dendrítico de 2ª generación (**TEG-D2B5-4-8**) también forma esferas, aunque de un tamaño mayor (diámetros superiores al μm , Figura 3.22). Sin embargo, mediante TEM y SEM se observa que estas esferas son muy irregulares e incluso algunas están rotas (Figura 3.22).

Las microfotografías de SEM de **TEG-D2B5-4-8** han permitido comprobar para este compuesto la formación de tres tipos diferentes de agregados. Sobre el fondo de la imagen se observan fibras (Figura 3.22 B) de gran longitud (varios μm) y una anchura en torno a 20 nm. Estas fibras se enrollan dando lugar a anillos (Figura 3.22 C) que se agregan formando las esferas (Figura 3.22 D). Sin embargo, nada de esto se ha observado en el caso del compuesto **TEG-D1B5-4-8**, con el dendrón de 1ª generación.

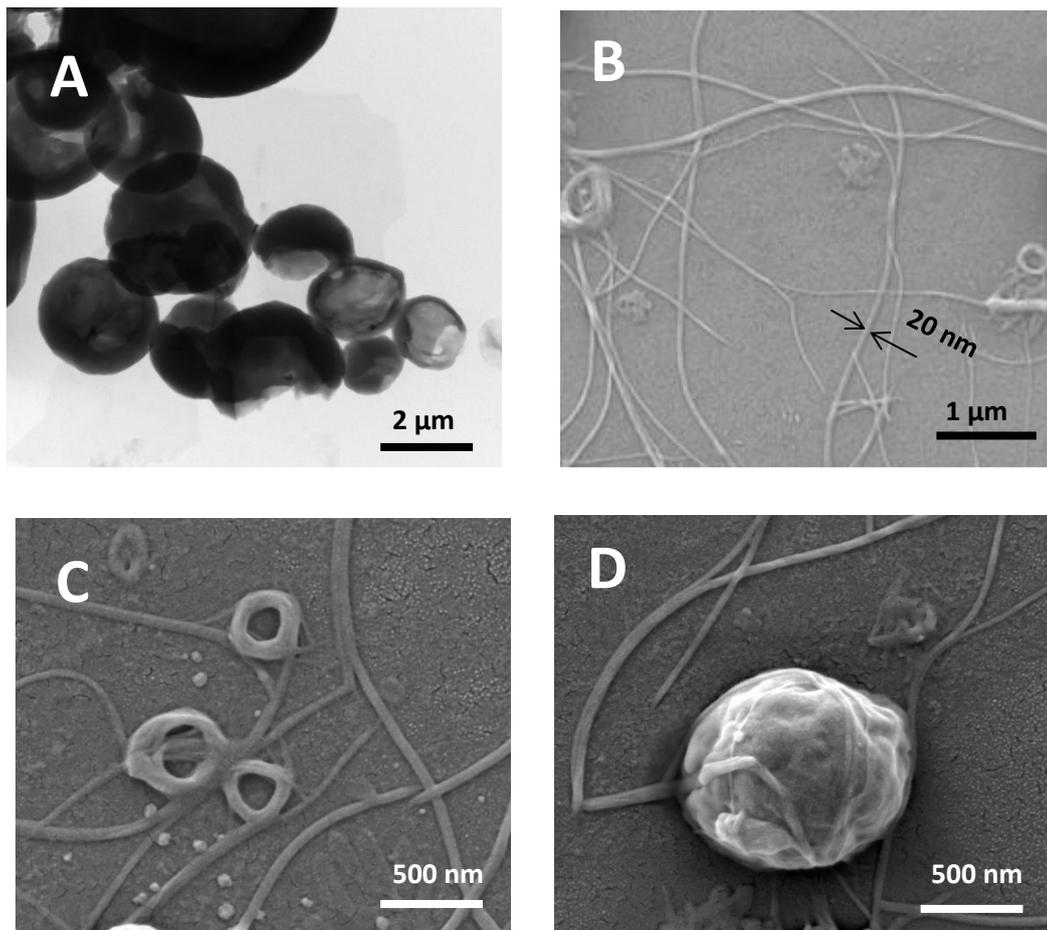


Figura 3.22: Microfotografías obtenidas por TEM (A) y SEM (B: fibras, C: anillos y D: nanoesferas) de los agregados supramoleculares en agua del anfífilo **TEG-D2B5-4-8**.

Teniendo en cuenta la morfología fibrilar inicial y que la anchura de las fibras estimadas en SEM (20 nm) está en el rango de las dimensiones moleculares (alrededor de 15 nm), se ha propuesto un modelo tipo bicapa para las fibras, asumiendo un compacto empaquetamiento del dendrón hidrofóbico en capas y la cadena hidrofílica de TEG este en contacto con el agua (Figura 3.23). En una evolución análoga a la descrita para otros sistemas,¹²¹ estas fibras tienden a agregarse para minimizar el contacto con el agua, hasta finalmente, dar lugar a objetos esféricos. Probablemente este modelo también se puede aplicar a las nanoesferas formadas por el anfífilo basado en el dendrón de 1ª generación (**TEG-D1B5-4-8**) anteriormente comentado, aunque no se han detectado ni fibras ni anillos y las nanoesferas eran mucho más pequeñas.

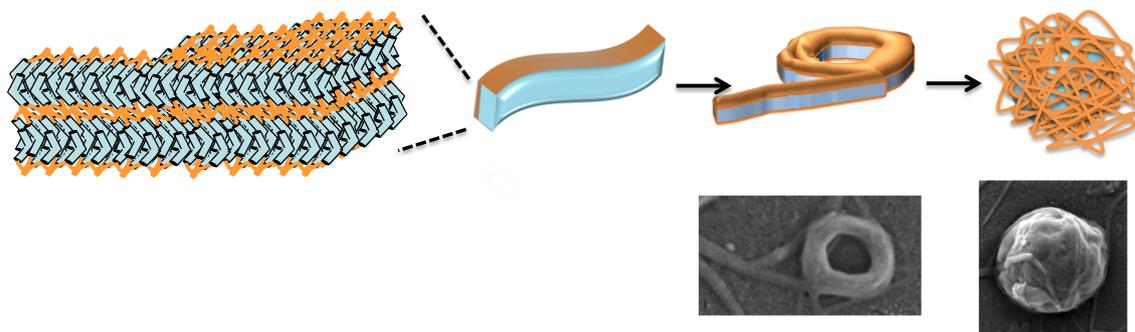


Figura 3.23: Modelo de agregación del anfifilo **TEG-D2B5-4-8** en fibras, formadas por bicapas de moléculas, que se enrollan para dar lugar a los anillos, que finalmente dan lugar a las nanoesferas para minimizar el contacto entre el dendrón hidrofóbico y el agua.

Si bien los compuestos **TEG-D1B5-4-8** y **TEG-D1B5-10-14** presentan una proporción HFI/HFO muy similar, 11/89 y 10/90 respectivamente, muestran una capacidad de agregarse en agua muy diferente, aunque con origen fibrilar en ambos, sólo el primero tiende a ovillarse. Teniendo en cuenta que las diferencias estructurales radican en la longitud de las cadenas flexibles hidrocarbonadas del bloque hidrofóbico “tipo banana”, es razonable pensar que la agregación supramolecular dependerá del diferente empaquetamiento de estas estructuras y de la capacidad de torsión de la fibra por efecto hidrofóbico. Teniendo en cuenta nuestros resultados, la combinación $n: 8$ y $m: 4$ es de nuevo la combinación que más diferencias provoca en la agregación. Aunque el resultado es claramente distinto, ya que en los derivados covalentes se produce un ovillamiento, mientras que en los iónicos conduce a la formación de estructuras tubulares helicoidales.

El comportamiento distintivo de los derivados con estructuras flexibles hidrocarbonadas cortas ($n: 8$, y $m: 4$) y el marcado carácter hidrofóbico de estos dos anfífilos (**TEG-D1B5-4-8** y **TEG-D2B5-4-8**), nos llevaron a ampliar el estudio de agregación de estos compuestos en un disolvente apolar, en concreto el dodecano.

Se ha podido comprobar que ambos dendrones anfífilicos, **TEG-D1B5-4-8** y **TEG-D2B5-4-8**, forman agregados supramoleculares en dodecano. Sin embargo, la morfología de los mismos es completamente diferente a la observada como resultado de la agregación en agua, ya que en ningún momento se vio la formación de agregados esféricos.

En el caso del dendrón de 1ª generación (**TEG-D1B5-4-8**) se observaron nanotubos en TEM y SEM (Figura 3.24). Estos nanotubos tienen varios μm de longitud y un diámetro entre 300-400 nm (medidas obtenidas por TEM). Observando detenidamente las imágenes, se pudo comprobar que las moléculas se organizan en cintas que giran sobre sí mismas para dar nanotubos helicoidales (Figura 3.24).

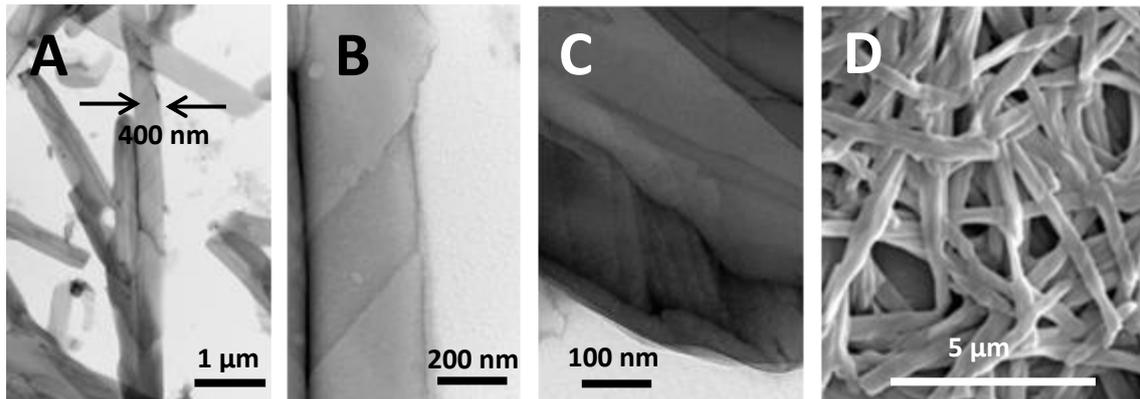


Figura 3.24: Microfotografías de TEM (A, B y C) y de SEM (D) de la agregación del anfífilo **TEG-D1B5-4-8** en dodecano.

La formación de las cintas, los túbulos y los nanotubos se observa también, aunque más claramente en las imágenes obtenidas de los agregados formados por el dendrón anfifílico análogo de 2ª generación (**TEG-D2B5-4-8**) (Figura 3.25). En este caso se forman nanotubos más pequeños (entre 50-150 nm de diámetro) y más irregulares, tanto en forma como en tamaño, comparado con los anteriores (**TEG-D1B5-4-8**). En este material se observaron tanto nanofibras torsionadas como nanocintas helicoidales (Figura 3.25).

Los agregados helicoidales obtenidos en dodecano son similares a los formados por el dendrímico iónico **PPI1-B5-4-8** en agua (Capítulo 2). Tanto en los anfífilos oxietilénicos como en el dendrímico iónico, la estructura “tipo banana” es similar, está formada por 5 anillos aromáticos, con cadena terminal de 8 átomos de carbono y un espaciador alifático de 4 átomos de carbono. Por otra parte, todos tienen estructura dendrítica, además **TEG-D2B5-4-8** y **PPI1-B5-4-8**, incorporan el mismo número de unidades “tipo banana”.

A pesar de que para los dendrones oxietilénicos no se dispone de información por SAED, que permita proponer un modelo de empaquetamiento molecular y de agregación, no consideramos arriesgado proponer un proceso de agregación similar pero inverso al descrito para el dendrímico iónico (Figura 3.25).

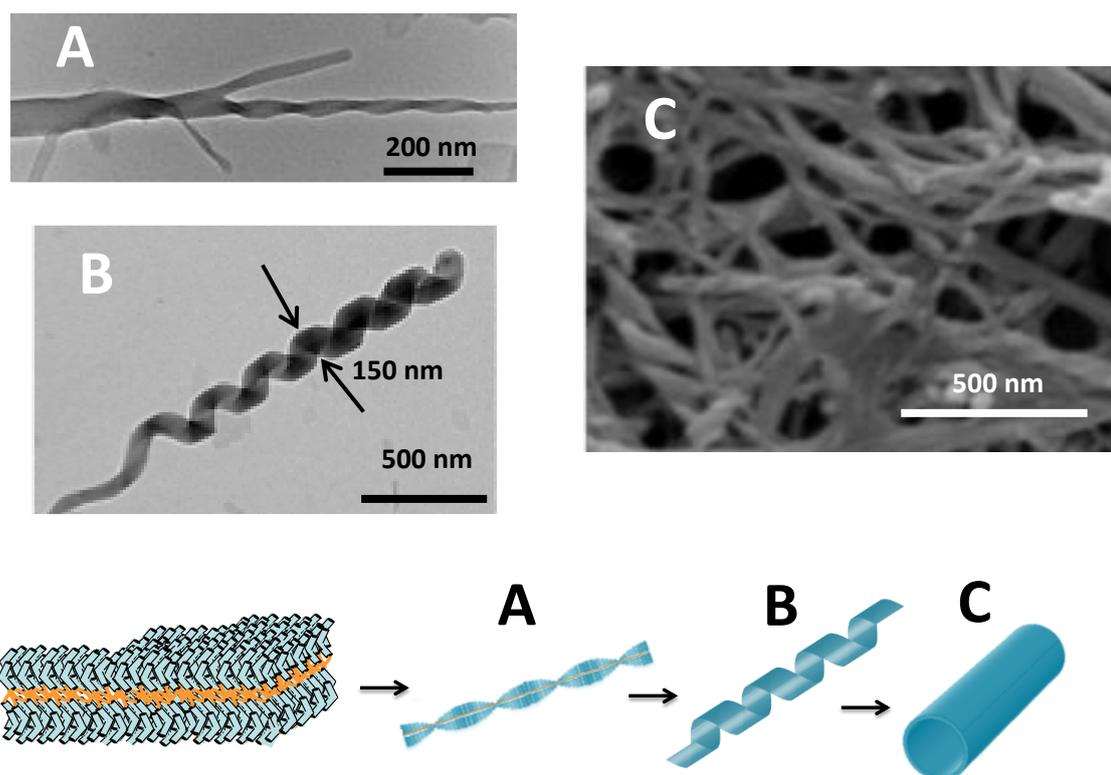


Figura 3.25: Microfotografías de agregación del anfifilo **TEG-D2B5-4-8** en dodecano de TEM (A y B) y de SEM (C) y modelo propuesto.

Por ejemplo, en el caso del dendrón oxietilénico **TEG-D2B5-4-8** en dodecano, las cuatro estructuras “tipo banana” se disponen en una dirección interaccionando con el dodecano, mientras que la cadena hidrofílica de TEG se segrega hacia el otro lado. Las estructuras “tipo banana” se empaquetan de forma compacta en una estructura en capas, que por razones conformacionales induce una organización quiral en la capa. A semejanza de lo descrito para determinadas mesofases¹⁴³ y lo propuesto para el dendrímero **PPI1-B5-4-8**, las características estructurales de estas moléculas (espaciador corto) permiten que la quiralidad a nivel de capa sea transferida a nivel estructural microscópico. De esta forma, y con un proceso como el esquematizado en la Figura 3.25, las fibras torsionadas se agregan, formando cintas helicoidales (túbulos) que generan los nanotubos.

¹⁴³ a) Hough, L. E.; Jung, H. T.; Krüerke, D.; Heberling, M. S.; Nakata, M.; Jones, C. D.; Chen, D.; Lin, D. R.; Zasadzinski, J.; Heppke, G.; Rabe, J. P.; Stocker, W.; Körblova, E.; Walba, D. M.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Science* **2009**, 325, 456. b) Chen, D.; Maclennan, J. E.; Shao, R.; Yoon, D. K.; Wang, H.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12656. c) Chen, D.; Heberling, M. S.; Nakata, M.; Hough, L. E.; Maclennan, E.; Glaser, M. A.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Watanabe, J.; Clark, N. A. *Chem. Phys. Chem.* **2012**, 13, 155. d) Kim, H.; Yi, Y.; Chen, D.; Korblova, E.; Walba, D. M.; Clark, N. A.; Yoon, D. K. *Soft Matter*. **2013**, 9, 2793.

3.4.1.3. Anfífilos “tipo banana” con grupo TEG y sin espaciador alifático

Los cuatro anfífilos que componen esta serie (Tabla 3.1, sombreado en rojo) se caracterizan porque el bloque hidrofílico está enlazado directamente al núcleo aromático de la estructura “tipo banana”. Presentan una reducida proporción de parte hidrofílica (en torno al 20 % de HFI, Tabla 3.1), semejante a los anfífilos descritos en la serie anterior.

En este caso, todos los compuestos forman agregados supramoleculares en agua, y al contrario que en todos los casos anteriores, las estructuras “tipo banana” no se encuentran formando parte de un dendrón. Los agregados preparados se estudiaron por TEM y como se puede ver en la Figura 3.26, todos ellos forman agregados fibrilares, siendo nanofibras largas cuando la estructura aromática es de 5 anillos aromáticos, o nanofibras cortas cuando la estructura aromática incorpora 6 anillos aromáticos.

Las nanofibras largas formadas por **TEG-B5-0-14** e **iso-TEG-B5-0-14** son muy similares entre sí, de varios μm de longitud y una anchura en torno a los 20-30 nm (Figura 3.26 A y C). Las imágenes de SEM **TEG-B5-0-14** permiten apreciar que las nanofibras tienden a entrecruzarse entre sí asemejándose a lo descrito para estructuras gelificantes. Aplicando la metodología experimental de preparación de geles, se pudo comprobar mediante el método de *inversión del vial* la formación de un organogel con agua (detalle en la Figura 3.26 B).

Sin embargo, los anfífilos con 6 anillos aromáticos (**TEG-B6-0-14** e **iso-TEG-B6-0-14**) han dado lugar a nanofibras cortas de una longitud entre 300-400 nm y una anchura menor (en torno a los 10 nm, Figura 3.26, E y F). Todas estas fibras formadas se encontraban muy agregadas entre sí.

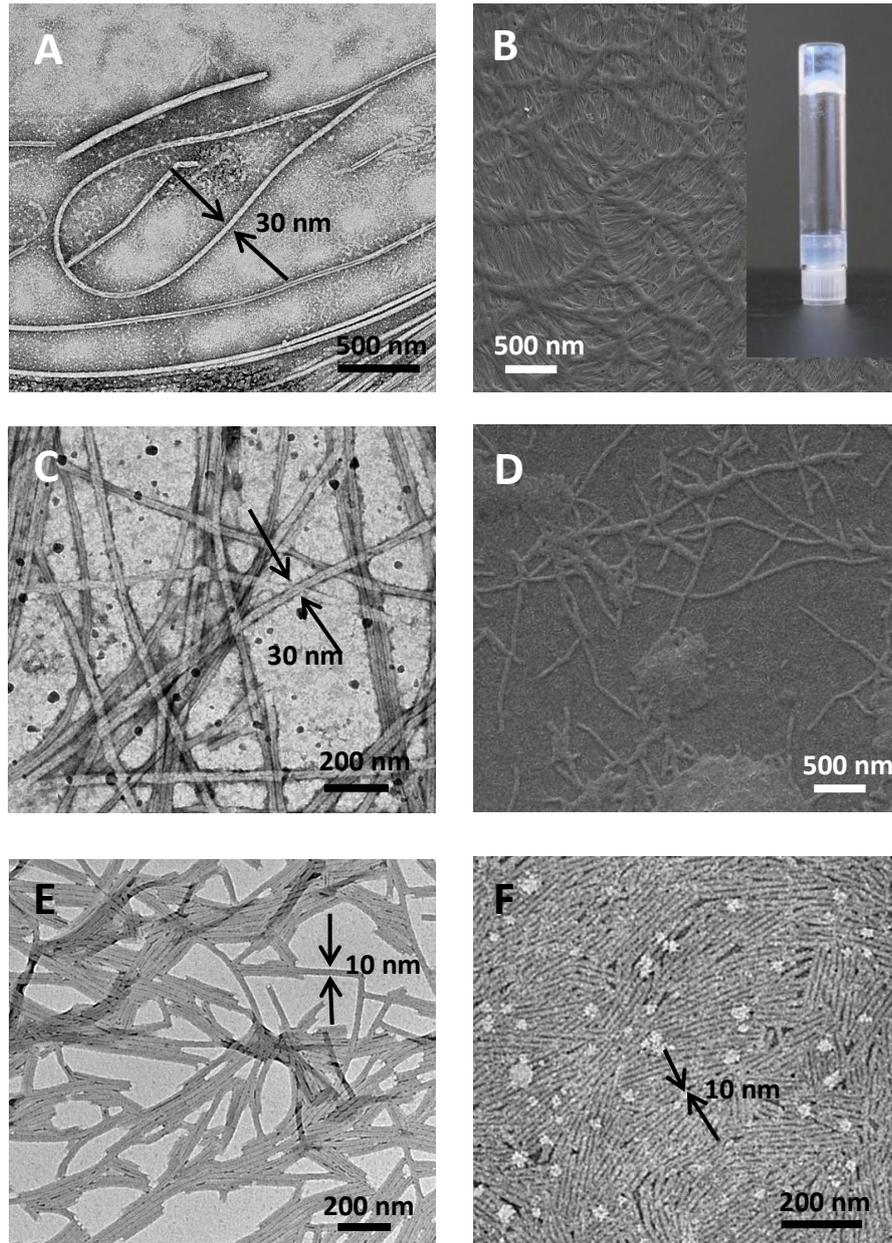


Figura 3.26: Microfotografías obtenidas de A) **TEG-B5-0-14** (TEM), B) **TEG-B5-0-14** (SEM), C) **iso-TEG-B5-0-14** (TEM), D) **iso-TEG-B5-0-14** (SEM), E) **TEG-B6-0-14** (TEM) y F) **iso-TEG-B6-0-14** (TEM). Detalle en B: imagen del hidrogel formado por **TEG-B5-0-14**

3.4.1.4. Resumen de resultados y conclusiones parciales

Los resultados comentados en los apartados anteriores y resumidos en la Tabla 3.1 permiten establecer las siguientes conclusiones en cuanto a la relación estructura química – agregación supramolecular de anfífilos “tipo banana” oxietilénicos:

- Los anfífilos covalentes “tipo banana” con un bloque hidrofílico de etilenglicol (PEG o TEG) son capaces de formar agregados en agua y en dodecano.
- La morfología y dimensiones de los agregados formados dependen de la estructura molecular:
 - Cuando la conexión entre el bloque hidrofílico y el núcleo aromático de la estructura “tipo banana” se realiza a través de un espaciador, solo moléculas dendríticas forman agregados en agua, con independencia de la longitud del bloque hidrofílico.
 - La morfología de estos agregados en agua es de tipo fibrilar (longitudes micrométricas, con TEG o nanométricas, con PEG) o de tipo esférico (generada por fibras ovilladas) dependiendo de la longitud del espaciador y de la cadena terminal (estructuras flexibles cortas, dan lugar a esferas).
 - Anfífilos dendríticos derivados de TEG (**TEG-D1B5-4-8** y **TEG-D2B5-4-8**) se agregan también en dodecano, induciendo la formación de nanoestructuras helicoidales (fibras, túbulos y nanotubos).
 - La conexión directa de un bloque de TEG a una estructura “tipo banana” no dendrítica permite la formación en agua de agregados fibrilares, cuya longitud depende del número de anillos aromáticos de la estructura “tipo banana” (micrométricas, B5 o nanométricas, B6), que en algunos casos pueden gelificar el disolvente.

3.4.2. Organizaciones cristal líquido

3.4.2.1. Cristales líquidos termótropos

Todos los compuestos recogidos en este capítulo han sido estudiados térmicamente con el fin de estudiar su estabilidad térmica y su capacidad de formar fases cristal líquido por acción de la temperatura. En la siguiente tabla se muestra el resumen de sus propiedades cristal líquido termótropos.

Tabla 3.2: Temperaturas y entalpías de transición de fase medidas mediante DSC y temperaturas de descomposición medidas mediante TGA, correspondientes a los anfillos oxietilénicos.

COMPUESTO	Transiciones de fase °C ^a (KJ/mol) ^b	T ^a de descomposición (°C)
PEG-B5-4-8	C 46 (44.6) I I 41 (0.9) M 32 (41.2) C	382
PEG-B5-4-14	C 48 (39.4) I I 37 (2.6) M 29 (33.0) C	382
PEG-B5-10-14	C 49 (30.6) I I 43 (5.4) M 32 (28.1) C	386
PEG-D1B5-10-14	C 48 (9.2) M 88 (3.9) I	376
PEG-B6-10-14	C 47 (28.4) SmCP 93 (3.4) I	387
TEG-B5-4-14	C 76 (24.5) I	391
TEG-B5-10-14	C 75 (29.0) I	394
TEG-D1B5-10-14	C 88 (19.8) I I 84 (2.9) M 80 (3.4) C	401
TEG-B5-4-8	C 63 (32.3) I	395
TEG-D1B5-4-8	C 78 M 81 (34.9) I	400
TEG-D2B5-4-8	C 62 SmCP 96 (48.7) I	401
TEG-B5-0-14	C 76 (54.1) I	414
TEG-B6-0-14	C 110 (52.5) I I 107 (15.5) Col _r 92 (39.0) C	407
iso-TEG-B5-0-14	C 75 (57.3) I	415
iso-TEG-B6-0-14	C 104 (68.3) I	410

a) C: fase cristalina; M: mesofase no identificada; I: líquido isotrópico; SmCP: fase esméctica C polar; Col_r: fase columnar rectangular.

b) Temperaturas en el on-set del pico y entalpías de transición de fase (entre paréntesis) obtenidas en el segundo calentamiento a 10°/min.

La estabilidad térmica de los materiales preparados se evaluó mediante TGA. Todos ellos presentan temperaturas de descomposición con pérdida de masa superiores a la

temperatura de aclaramiento, por lo que se pueden considerar estables en el estado cristal líquido (Tabla 3.2).

El mesomorfismo de nuestros compuestos se ha caracterizado utilizando técnicas ya mencionadas: *microscopía óptica de luz polarizada (MOP)*, *calorimetría de barrido diferencial (DSC)* y *difracción de Rayos X (DRX)*.

Todos los anfífilos con grupo PEG y con espaciador alifático (sombreado azul, Tabla 3.2) presentan comportamiento cristal líquido termótropo. Los compuestos con 5 anillos aromáticos (**PEG-B5-4-8**, **PEG-B5-4-14**, **PEG-B5-10-14**) forman fases cristal líquido monótropas. Sin embargo, cuando la estructura “tipo banana” se incorpora como parte de un dendrón (**PEG-D1B5-10-14**) o cuando está formada por 6 anillos aromáticos (**PEG-B6-10-14**) se inducen mesofases enantiótropas.

Por otra parte, la mayoría de los anfífilos con grupo TEG (sombreado en verde y rojo, Tabla 3.2) no presentan comportamiento cristal líquido. Únicamente, los compuestos dendríticos **TEG-D1B5-10-14** (monótropo), **TEG-D2B5-4-8** (enantiótropo) y **TEG-D2B5-4-8** (enantiótropo) y el compuesto **TEG-B6-0-14** (monótropo) inducen mesomorfismo. Cabe destacar que las mesofases termótropas formadas por algunos de estos compuestos son estables en intervalos de temperatura de más de 30 °C.

Los estudios de MOP revelaron el comportamiento mesógeno, sin embargo, la poca definición de defectos de las texturas no ha permitido identificar el tipo de organización cristal líquido (Figura 3.27).

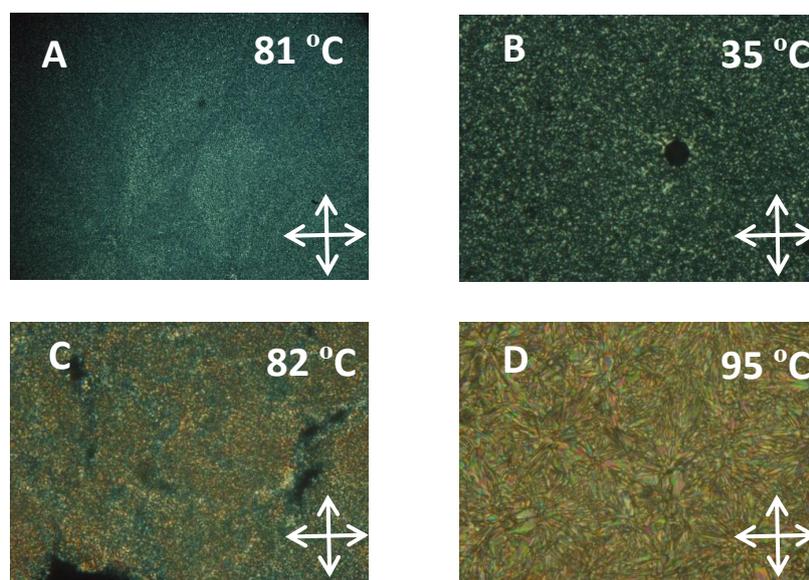


Figura 3.27: Texturas de las mesofases observadas en el enfriamiento (segundo ciclo) por MOP de A) **PEG-B6-10-14**, B) **PEG-B5-4-14** C) **TEG-D1B5-10-14** y D) **TEG-B6-0-14**.

Por el contrario, los estudios de calorimetría realizados por DSC proporcionaron termogramas con picos bien definidos (Figura 3.28) que permitieron calcular con precisión las temperaturas de transición de fase y sus respectivas entalpías (Tabla 3.2).

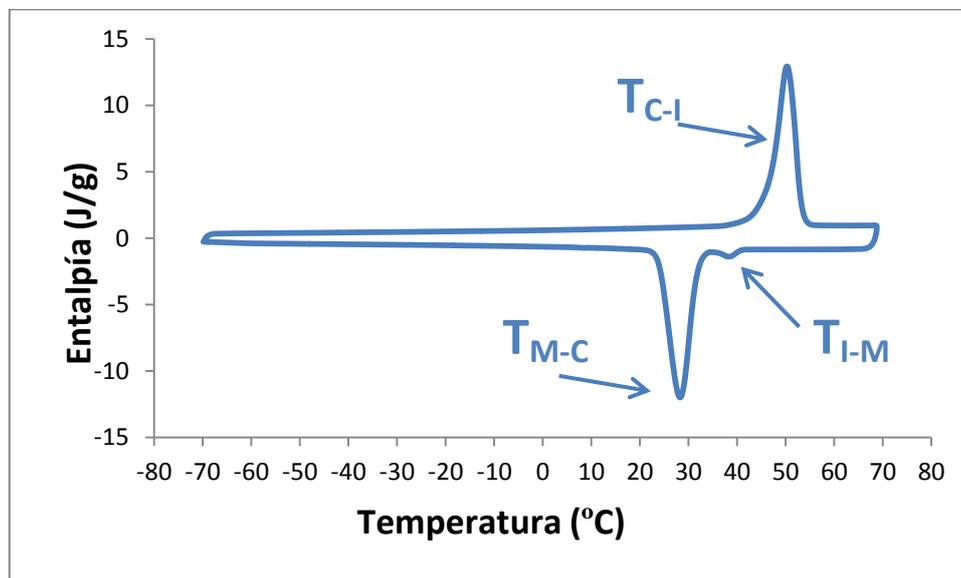


Figura 3.28: Curva de DSC de **PEG-B5-4-14** obtenidas a 10°/min (segundo ciclo).
C: cristal; M: mesofase; I: líquido isotrópico.

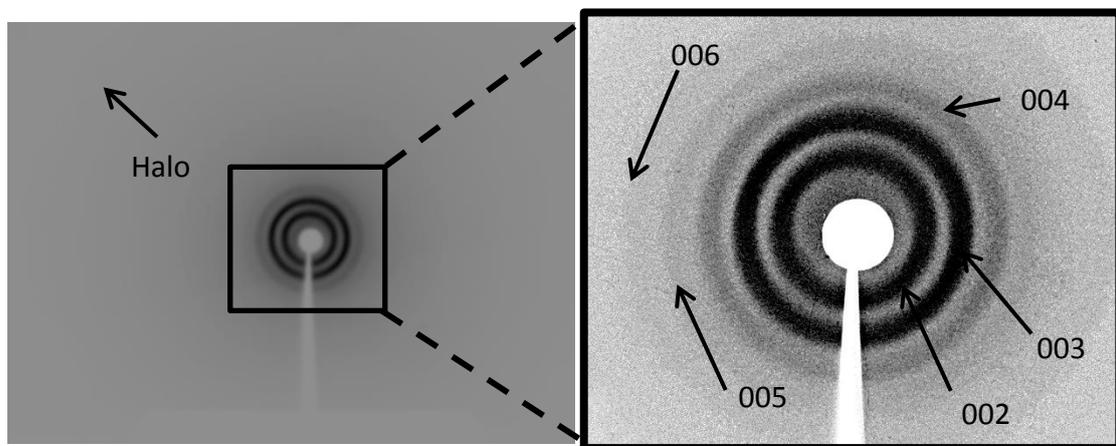
El tipo de fase cristal líquido formada por los materiales fue asignado mediante DRX a temperatura variable, que proporcionó los resultados recogidos en la Tabla 3.3. Debido a que las fases monótropas eran estables en un intervalo muy pequeño de temperaturas no se pudieron obtener difractogramas sin señales de cristalización. Por ello, muchas de las fases no han sido identificadas.

Todos los compuestos que proporcionaron difractogramas de la mesofase presentaron un halo difuso en la zona de ángulos altos, en torno a 4.4-4.6 Å que corresponde a la fusión de las cadenas alquílicas en la mesofase. Este halo difuso es característico de una fase cristal líquido (Figuras 3.29 y 3.30).

Para los compuestos **PEG-B6-10-14** y **TEG-D2B5-4-8**, en la zona de ángulos bajos se observaron reflexiones situadas a distancias periódicas, indicativo de un orden lamelar. Con estas distancias, se calculó el espaciado de capa para los diferentes anfífilos. Si bien no se pudieron realizar estudios bajo campo eléctrico de los materiales, el elevado número de reflexiones obtenidas y la relación entre ellas y el tamaño molecular, han permitido asignar la fase de estos compuestos como una mesofase SmCP. Teniendo en cuenta el tamaño molecular estimado de **TEG-D2B5-4-8** mediante ChemsKetch (64 Å), se puede proponer un empaquetamiento en el que la capa esméctica es de tipo bicapa.

Tabla 3.3: Datos de DRX de los compuestos anfífilicos estudiados en la mesofase:

COMPUESTO	MESOFASE	d (Å)	ÍNDICES DE MILLER (hkl)	PARÁMETROS (Å)
PEG-B6-10-14	SmCP	53.9	002	c = 107.8
		35.6	003	
		27.0	004	
		21.6	005	
		17.9	006	
TEG-D2B5-4-8	SmCP	61.6	002	c = 124.5
		31.6	004	
		24.8	005	
		20.6	006	
TEG-B6-0-14	Col _r	54.8	001	a = 61.3 b = 56.4
		28.2	002	
		26.7	012	
		20.6	022	

**Figura 3.29:** Difractograma de PEG-B6-10-14 a 70 °C (mesofase SmCP).

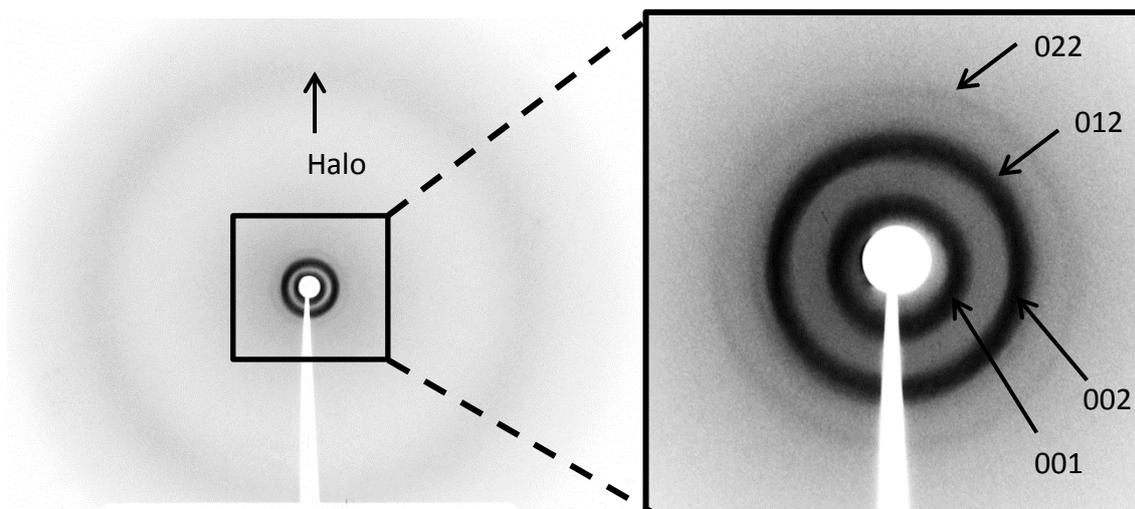


Figura 3.30: Diffractograma de **TEG-B6-0-14** a 105 °C (mesofase Col_r).

Por el contrario, el compuesto **TEG-B6-0-14** presenta en la zona de ángulos bajos una serie de reflexiones que no guardan una relación periódica entre sí. Estas reflexiones, se pudieron indexar como correspondientes a una celdilla rectangular y calcular sus parámetros a y b , por lo que la mesofase de estos anfífilos se identificó como columnar rectangular (Col_r). Teniendo en cuenta el tamaño molecular estimado de **TEG-B6-0-14** mediante Chemskech (61 Å), se puede proponer un empaquetamiento en el que la capa esméctica es de tipo monocapa.

La menor viscosidad de este material permitió estudiarlo bajo la acción de un campo eléctrico. Estudios realizados por el grupo de *Caracterización dieléctrica* de la Prof. Rosario de la Fuente de la UPV, permitieron corroborar por MOP la presencia de una mesofase Col_r, a través de las texturas. Por otra parte, se observó que al aplicar un campo eléctrico (28 V_{pp}/μm, onda triangular) la textura del material cambia, indicando que esta mesofase columnar experimenta una transición a otra mesofase lamelar tipo SmCP. Este fenómeno, aunque no desconocido, se ha descrito en pocos compuestos.¹⁴⁴ En la fase SmCP inducida se midieron valores de polarización espontánea en torno a 260 nCcm⁻² (Figura 3.31).¹⁴⁵

¹⁴⁴ a) Shen, D.; Pegenau, A.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1593. b) Dantlgraber, G.; Shen, D.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1149. c) Ortega, J.; de la Fuente, M. R.; Etxebarria, J.; Folcia, C. L.; Diez, S.; Galastegui, J. A.; Gimeno, N.; Ros, M. B.; Perez-Jubindo, M. A. *Phys. Rev. E* **2004**, 69, 11703. d) Murthy, H. N. S.; Sadashiva, B. K. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2813.

¹⁴⁵ Tesis doctoral: Sebastian, N.; *Physical properties of liquid crystal dimers: calamitics and bent-shaped*, Universidad del País Vasco (Euskal Herriko Unibersitatea), **2012**.

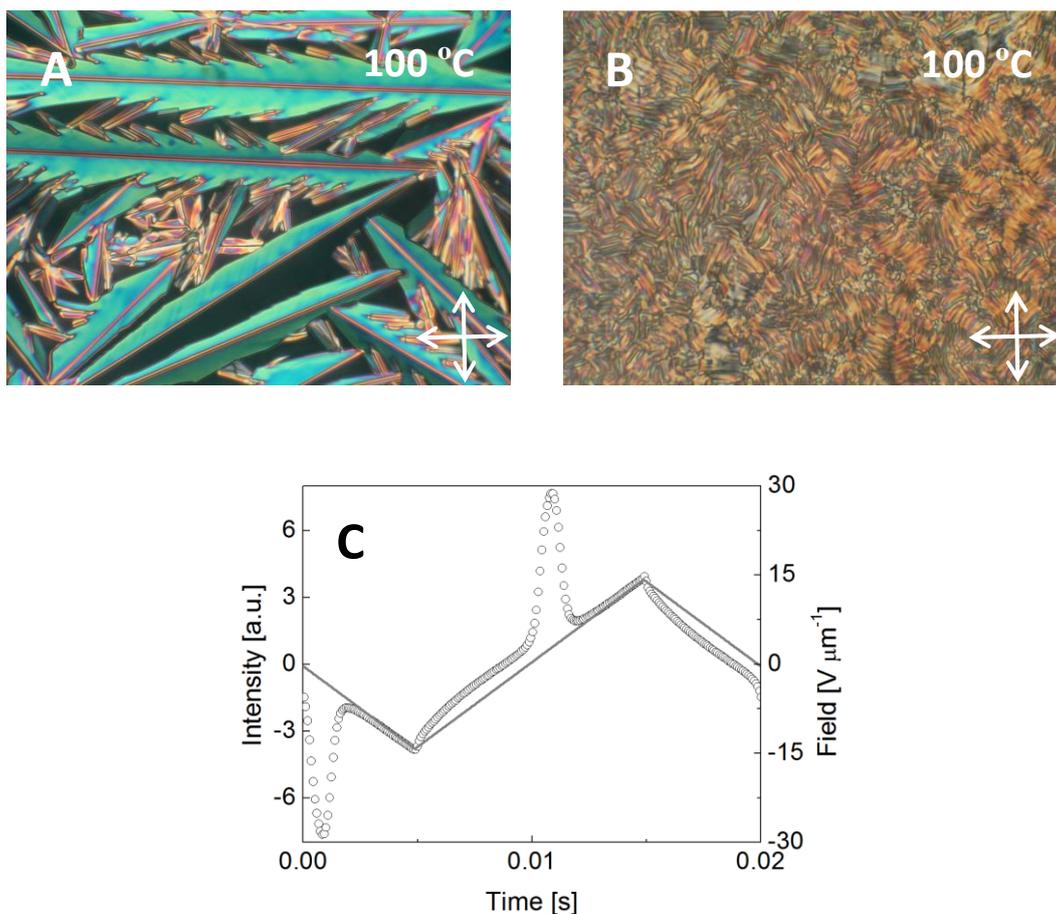


Figura 3.31: a) Textura del compuesto **TEG-B6-0-14** en celda Linkam en la mesofase Col_r en ausencia de campo eléctrico. b) Textura del compuesto **TEG-B6-0-14** en celda Linkam en la mesofase $SmCP$ inducida por el campo eléctrico ($28 V_{pp}/\mu m$). c) Polarización en la fase $SmCP$ del compuesto **TEG-B6-0-14** a $100\text{ }^\circ C$ bajo un campo eléctrico con onda triangular de 50 Hz y $28 V_{pp}/\mu m$.¹⁴⁵

Desde el punto de vista de la relación estructura química–propiedades mesógenas, cabe destacar el singular comportamiento de **TEG-B6-0-14**, ya que es el único compuesto de la serie que presenta fase cristal líquido. Se puede concluir que esta cadena terminal (TEG) no favorece el mesomorfismo, al menos en derivados asimétricos ya que el análogo con dos cadenas tipo TEG sí que forma mesofase (Figura 3.17); y que la posición de la cadena de TEG es fundamental, ya que su isómero **iso-TEG-B6-0-14** no presenta mesomorfismo.

Por otra parte, los compuestos derivados de PEG favorecen la formación de mesofases, frente a los basados en TEG, que solo forman fases cristal líquido si la estructura “tipo banana” se incorpora en un dendrón.

Finalmente, se ha confirmado de nuevo que la formación de fases cristal líquido se ve favorecida con estructuras “tipo banana” de 6 anillos aromáticos o en estructuras dendríticas, conforme a lo observado en el *Capítulo 2* de esta Tesis Doctoral y otras investigaciones de nuestro grupo.¹⁴⁶

3.4.2.2. Cristales líquidos liótropos

En los *Antecedentes* de este capítulo se describieron varios casos de anfífilos basados en etilenglicol que eran capaces de formar fases cristal líquido liótropas. Por ello, durante el desarrollo de este trabajo se consideró de gran interés la posibilidad de investigar las propiedades liótropas en agua de los anfífilos “tipo banana” preparados. Hay que señalar, que suponía realizar un trabajo pionero ya que no se ha descrito ningún cristal líquido liótropo basado en moléculas “tipo banana”, y que este tipo de estructuras podían ofrecer nuevas organizaciones liótropas de interés en el marco académico y de las aplicaciones de los cristales líquidos liótropos.¹⁴⁷

La preparación, manipulación y caracterización de este tipo de mesógenos requiere de una experiencia de la que en nuestro grupo de investigación no teníamos, por lo que esta investigación se ha desarrollado en colaboración con el Dr. A. Sánchez-Ferrer del grupo “*Food & Soft Materials Science Group*” del Prof. Dr. R. Mezzenga, del Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) de Zurich (Suiza).

Este estudio, que consideramos preliminar, se ha realizado con una selección de los anfífilos que se han presentado en este capítulo, en concreto con tres de ellos y en una única concentración en agua, específicamente en una concentración del anfífilo al 30 % en peso.

Por un lado, este estudio se ha desarrollado sobre los compuestos **PEG-B5-4-8** y **PEG-B5-4-14**. Estos dos anfífilos se caracterizan por presentar una estructura “tipo banana” con el menor número de anillos aromáticos y el bloque hidrofílico tipo PEG, estructura hidrofílica con buenos antecedentes en la formación de mesofases liótropas. Por otra parte, se ha trabajado con **iso-TEG-B6-0-14**, una molécula muy diferente, con una cadena tipo TEG, 6 anillos aromáticos y una conexión directa entre el bloque hidrofílico y el bloque hidrofóbico.

¹⁴⁶ Tesis doctoral: Vergara, J. “*Nuevos diseños moleculares en cristales líquidos tipo banana: dendrímeros y derivados de [60] fullereno*” Universidad de Zaragoza, **2009**.

¹⁴⁷ N. Garti; P. Somasundaran; R. Mezzenga, *Self-assembled supramolecular architectures: Lyotropic Liquid Crystals*. Wiley-VCH, **2012**.

Las mezclas se prepararon siguiendo el procedimiento experimental establecido para la preparación de muestras liótropas y que se ha descrito en el apartado 3.3.3. de este capítulo. Con el fin de concretar la polidispersidad de los derivados de PEG, se llevó a cabo un estudio de la misma mediante espectrometría de masas, estimando para estos compuestos una polidispersidad de 1.008 para **PEG-B5-4-8** y de 1.0012 para **PEG-B5-4-14**. En los *Anexos 7.2.3.* se muestran los espectros de masas de estos materiales.

El primer estudio que se realizó con estas muestras fue la observación de los materiales por MOP. Este análisis permitió comprobar que las tres mezclas acuosas preparadas forman una mesofase a temperatura ambiente.

Las texturas que presentan estos materiales son muy poco birrefringentes y/o con defectos poco definidos (Figura 3.32), características comunes en mesofases liótropas, que no permitió asignar el tipo de mesofase formada.

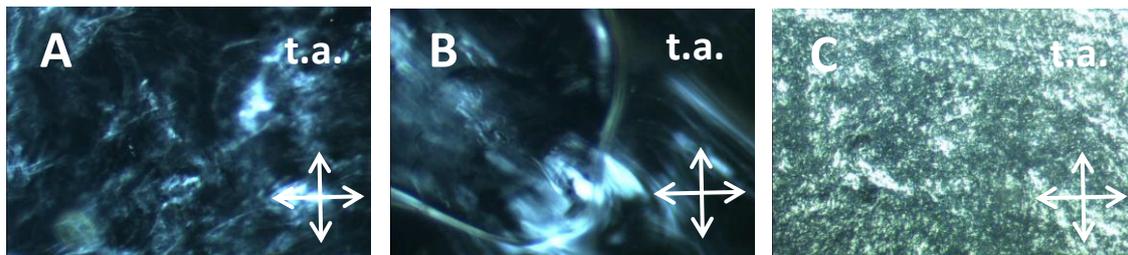


Figura 3.32: Texturas observadas por MOP de los cristales líquido liótropos en agua (30 % en peso de anfífilo): A) **PEG-B5-4-8** (Col_{ob}). B) **PEG-B5-4-14** (Col_{ob}). C) **iso-TEG-B6-0-14** (L_{α}).

El mesomorfismo de estos materiales se ha caracterizado de forma más precisa mediante *calorimetría de barrido diferencial (DSC)* y *difracción de Rayos X (SAXS y WAXS)*, al igual que se hace con materiales mesógenos termótropos, aunque con precauciones en su manipulación debido a la presencia de agua y su posible evaporación.

El estudio de calorimetría por DSC se llevó a cabo realizando barridos desde $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}/\text{min}$, para evitar la pérdida de agua, observándose que no se producía ninguna transición en ese rango de temperaturas, de forma que en ese intervalo existe una única fase cristal líquido liótropa.

La identificación del tipo de mesofase se ha realizado mediante DRX a temperatura ambiente, obteniéndose los difractogramas que se recogen en las Figuras 3.33, 3.34 y 3.35. En la Tabla 3.4 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 3.4: Propiedades cristal líquido de los materiales liótropos en agua estudiados.

Material	% Anfífilo (en peso)	Mesofase*	Parámetros DRX
PEG-B5-4-8/agua	30 %	Col _{ob}	a = 13.8 nm b = 12.5 nm $\gamma = 110^\circ$
PEG-B5-4-14/agua	30 %	Col _{ob}	a = 16.9 nm b = 15.0 nm $\gamma = 110^\circ$
iso-TEG-B6-0-14/agua	30 %	L _{α}	a = 7.7 nm

*Mesofase a temperatura ambiente. Col_{ob}: Fase columnar oblicua. L _{α} : fase lamelar.

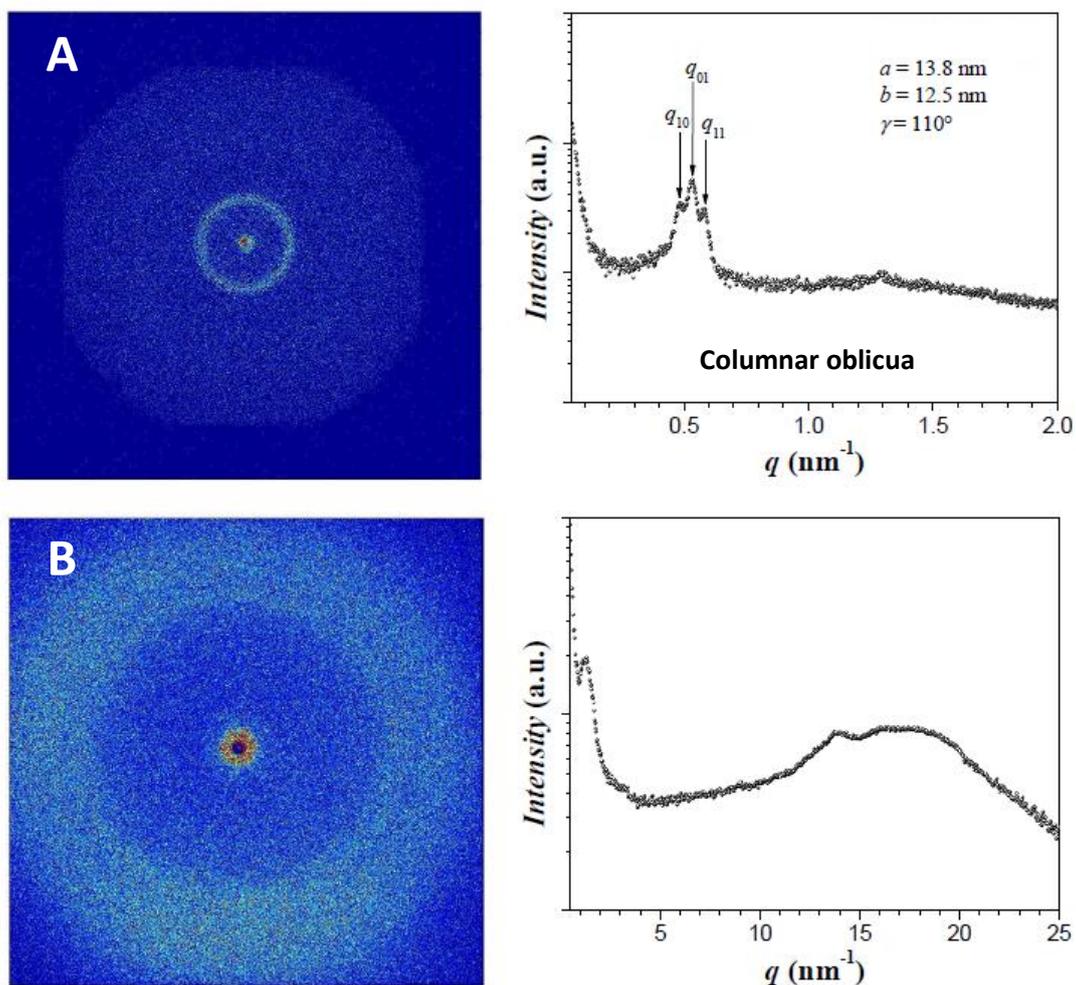


Figura 3.33: Difractogramas bidimensionales de SAXS (A) y WAXS (B) del material PEG-B5-4-8/agua (30% en peso) en mesofase a temperatura ambiente.

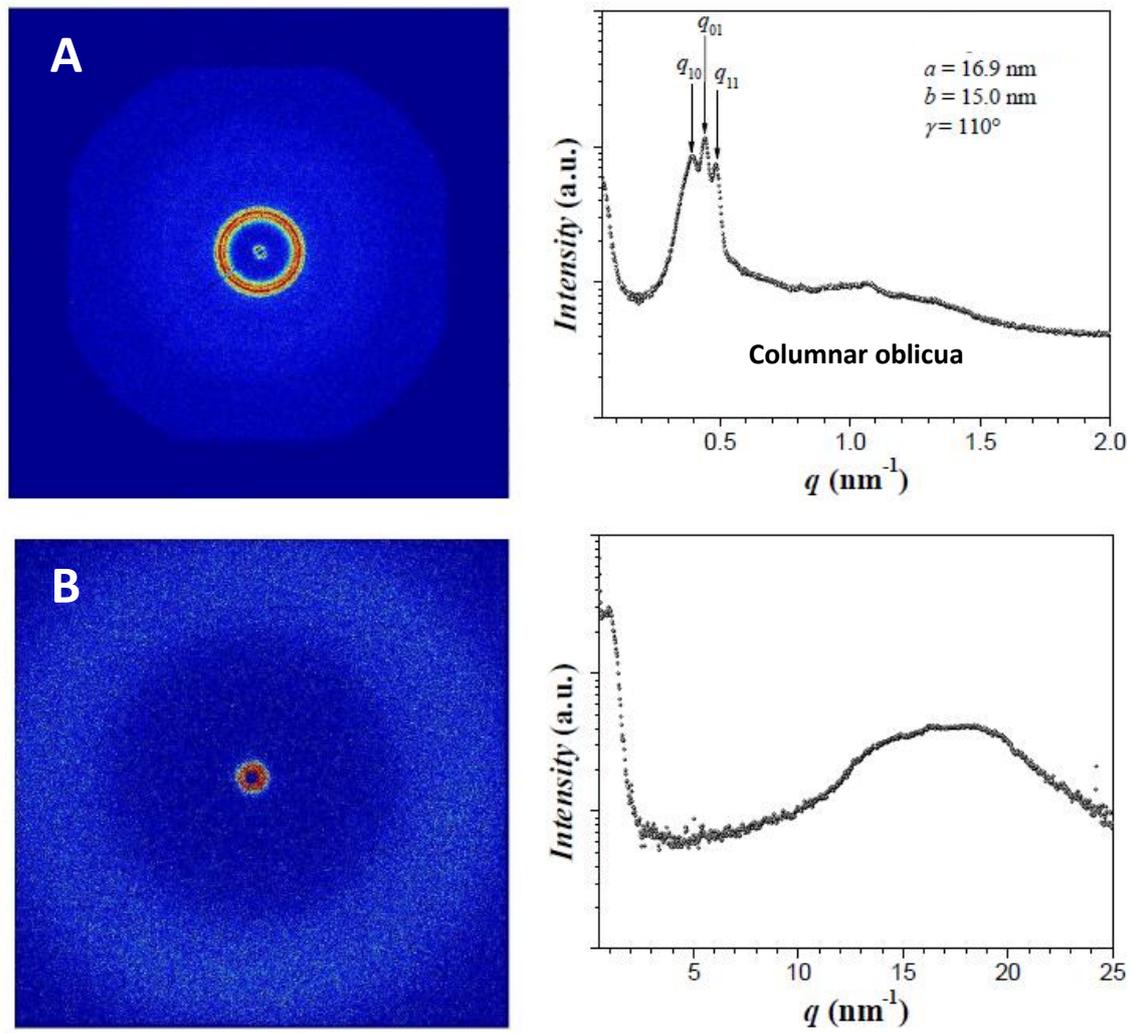


Figura 3.34: Difractogramas bidimensionales de SAXS (A) y WAXS (B) del material *PEG-B5-4-14/agua* (30% en peso) en mesofase a temperatura ambiente.

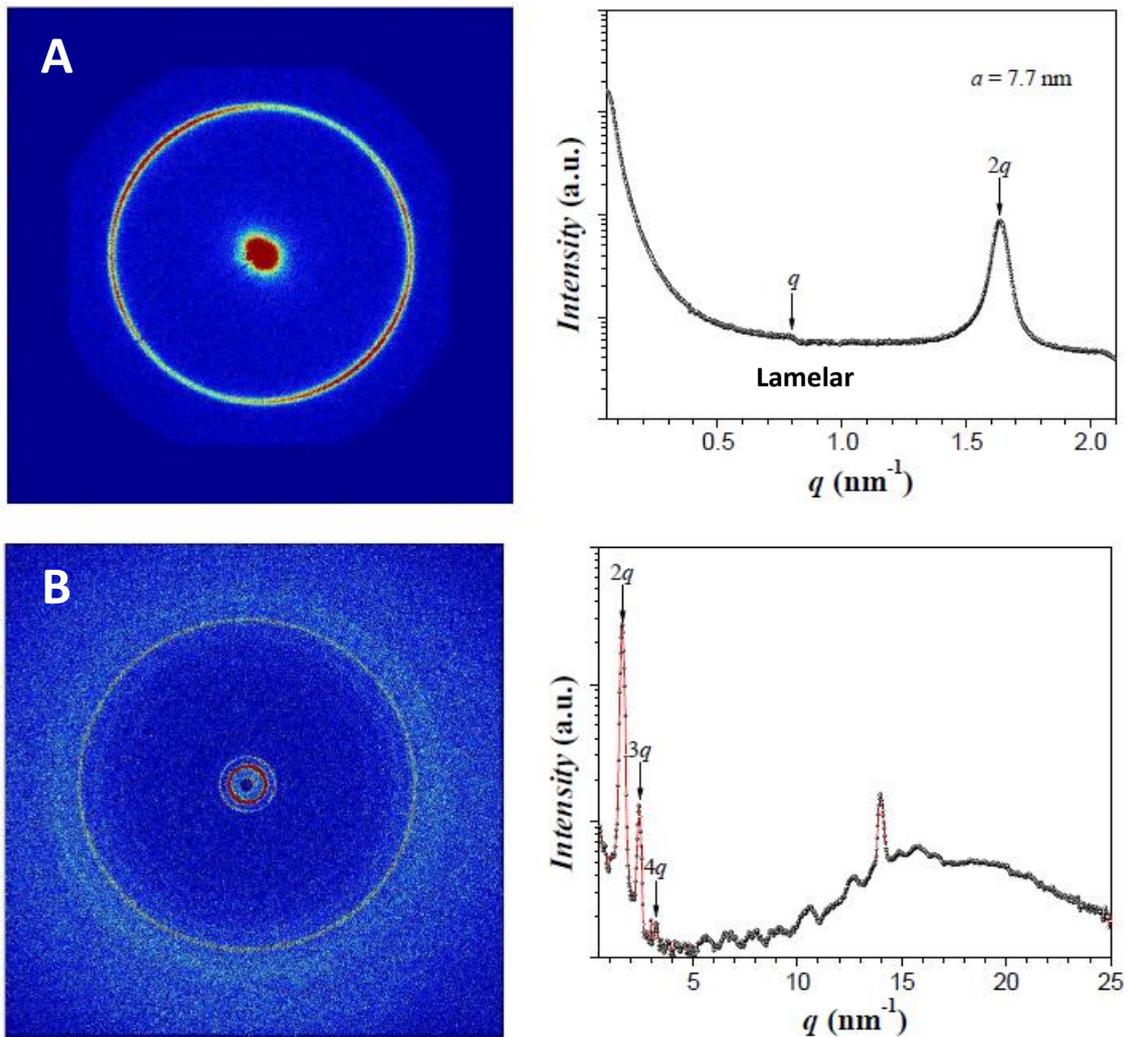


Figura 3.35: Difractogramas bidimensionales de SAXS (A) y WAXS (B) del material **iso-TEG-B6-0-14/agua** (30% en peso) en mesofase a temperatura ambiente.

En todas las muestras se ha observado un halo difuso a ángulos altos, característica de una fase cristal líquido. En los difractogramas de **PEG-B5-4-8/agua** y **PEG-B5-4-14/agua** además se observan a ángulos bajos tres reflexiones atribuibles a una fase columnar oblicua.

Para el compuesto **iso-TEG-B6-0-14/agua** se detectan hasta cuatro reflexiones periódicas, indicando que se trata de una fase con orden lamelar.

Los resultados expuestos permiten concluir que anfífilos “tipo banana” oxietilénicos son capaces de organizarse en agua formando mesofases liótropas de distinto tipo, en función de su diseño molecular, mejorando incluso sus características mesomorfas termótropas.

Uno de los atractivos de los compuestos oxietilénicos es su interacción supramolecular con cationes metálicos, particularmente de tipo alcalino, que posibilita diferentes aplicaciones.¹⁴⁸ El catión Li^+ , por ejemplo, se coordina con los oxígenos de las cadenas de etilenglicol, pudiendo incluso inducir modificaciones en la morfología de sus agregados o de las fases cristal líquido.¹⁴⁹

Por este motivo, nuestro estudio preliminar sobre anfífilos liótropos se amplió con la preparación de un material que combinara un cristal líquido liótropro y una sal de Li (triflato de litio). Para ello, se seleccionó uno de los compuestos liótropos de los estudiados anteriormente, concretamente **PEG-B5-4-14/agua**. Con este compuesto se preparó una formulación en agua con un 30 % en peso del anfífilo y una cantidad de triflato de litio en una proporción de 4 unidades de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) por átomo de Li (**PEG-B5-4-14/agua + Li**).

Este nuevo material es mucho menos viscoso que el liótropro sin litio **PEG-B5-4-14/agua** (Figura 3.36) y se caracterizó de forma similar a los otros materiales.

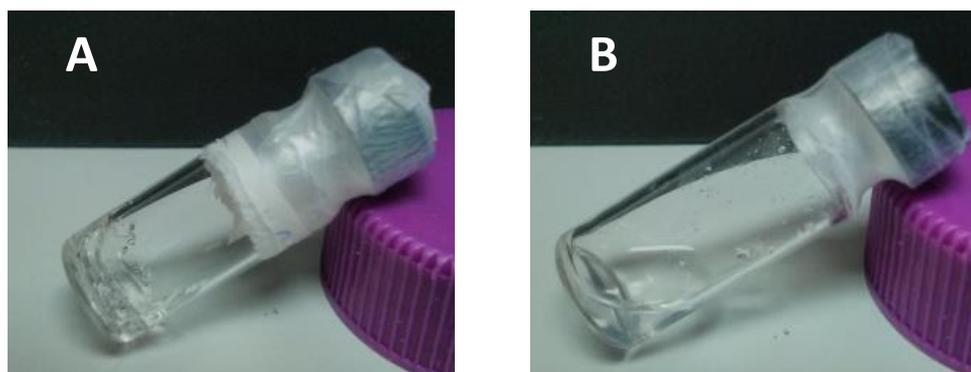


Figura 3.36: Fotografía de los cristales líquidos liótropos basados en **PEG-B5-4-14**: (A) **PEG-B5-4-14/agua**, sin litio y (B) **PEG-B5-4-14/agua + Li**, con catión litio.

¹⁴⁸ a) Grosshans, P.; Jouaiti, A.; Bulach, V.; Planeix, J. M.; Hosseini, M. W.; Kyritsakas, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 453. b) Oishi, M.; Hayama, T.; Akiyama, Y.; Takae, S.; Harada, A.; Yarnasaki, Y.; Nagatsugi, F.; Sasaki, S.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Biomacromol.* **2005**, 6, 2449. c) Bromberg, L.; Alakhov, V. Y.; Hatton, T. A. *Curr. Op. Colloid Interf. Sci.* **2006**, 11, 217. d) Yang, C.; Wang, X.; Li, H.; Goh, S. H.; Li, J. *Biomacromol.* **2007**, 8, 3365. e) Liu, Y.; Shi, J.; Chen, Y.; Ke, C.-F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7293. f) Leal, C.; Bilalov, A.; Lindman, B. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 9909. g) Kim, J.-A.; Jeong, Y.-H.; Jang, W.-D. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13955. h) Koh, J. K.; Koh, J. H.; Ahn, S. H.; Kim, J. H.; Kang, Y. S. *Electrochim. Act.* **2010**, 55, 2567.

¹⁴⁹ a) Ohtake, T.; Ogasawara, M.; Ito-Akita, K.; Nishina, N.; Ujiie, S.; Ohno, H.; Kato, T. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 782. b) Lee, M.; Yoo, Y. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2161. c) Meador, M. A. B.; Cubon, V. A.; Scheiman, D. A.; Bennett, W. R. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3018. d) Sary, N.; Rubatat, L.; Brochon, C.; Hadziioannou, G.; Ruokolainen, J.; Mezzenga, R. *Macromolecules* **2007**, 40, 6990. e) Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Hamasaki, A.; Kagimoto, J.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2163. f) Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Hamasaki, A.; Taguchi, S.; Liu, F.; Zeng, X.-b.; Ungar, G.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2634.

Por MOP se comprobó que la nueva formulación a temperatura ambiente es un material homogéneo, con una textura muy oscura, que para poder ser observada se tuvo que utilizar la máxima intensidad de luz polarizada (Figura 3.37).



Figura 3.37: Textura observada por MOP del material **PEG-B5-4-14/agua+Li**, correspondiente a un cristal líquido liótropo en agua.

Para confirmar el tipo de fase, el material se estudió por DRX a temperatura ambiente. El difractograma presentó una única reflexión a ángulos bajos (Figura 3.38), desapareciendo las reflexiones observadas en el liótropo sin catión (**PEG-B5-4-14/agua**). Este resultado y la textura oscura son características de fases cúbicas, que son ópticamente isótropas, por lo que se ha asignado a este nuevo material liótropo una mesofase cúbica isótropa, sin poder concretar su tipo, aunque debido a la baja viscosidad del material podría tratarse de una fase esponja (L_3).

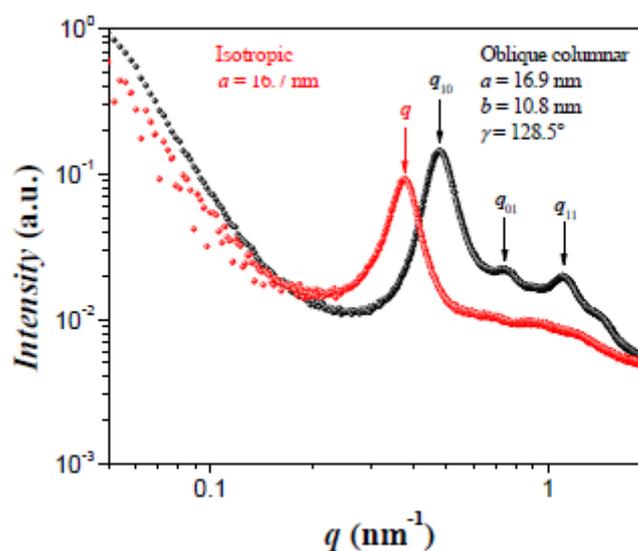


Figura 3.38: Difractogramas bidimensionales de SAXS de los materiales liótropos **PEG-B5-4-14/agua** (en negro) y **PEG-B5-4-14/agua+Li** (en rojo) en mesofase.

En este caso, la interacción del catión Li^+ con los grupos oxietilénicos en el material liótrofo **PEG-B5-4-14/agua** modifica la organización del anfífilo, provocando un cambio de mesofase, de liótrofo columnar oblicua (sin Li) a fase cúbica (con Li).

Los resultados obtenidos, por su novedad e interés, han iniciado una nueva línea de trabajo ya que abren un inexplorado horizonte en la investigación de los cristales líquidos “tipo banana”, comprensión de cómo este tipo de estructuras angulares son capaces de crear nuevos tipos de mesofases y sus características, y el análisis de sus potenciales aplicaciones.

Ello supone la completa confección del diagrama de fases concentración/temperatura de estos nuevos materiales, la caracterización estructural de las fases por técnicas propias de materiales liótrofos así como de sus propiedades funcionales, objetivos que se han planteado en un trabajo futuro.

3.5. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

Los resultados expuestos y discutidos en este capítulo permiten establecer las siguientes conclusiones:

- Los anfífilos “tipo banana” con un bloque hidrofílico de etilenglicol (PEG o TEG) son capaces de formar agregados supramoleculares en agua y en dodecano, así como mesofases liótropas en agua a temperatura ambiente o mesofases termótropas de “tipo banana”.
- La morfología y dimensiones de los agregados supramoleculares que forman este tipo de compuestos dependen de la estructura molecular:
 - Cuando la conexión entre el bloque hidrofílico y el núcleo aromático de la estructura “tipo banana” se realiza a través de un espaciador, solo las moléculas dendríticas forman agregados en agua, con independencia de la longitud del bloque hidrofílico.
 - La morfología de estos agregados en agua es de tipo fibrilar (longitudes micrométricas, con TEG o longitudes nanométricas, con PEG) o de tipo esférico (generada por fibras ovilladas) dependiendo de la longitud del espaciador y de la cadena terminal (estructuras flexibles cortas, forman esferas).
 - Los anfífilos dendríticos derivados de TEG (**TEG-D1B5-4-8** y **TEG-D2B5-4-8**) se agregan también en dodecano, induciendo la formación de nanoestructuras helicoidales (fibras, túbulos y nanotubos).
 - La conexión directa de un bloque de TEG a una estructura “tipo banana” no dendrítica permite la formación en agua de agregados fibrilares, cuya longitud depende del número de anillos aromáticos de la estructura “tipo banana” (longitudes micrométricas, B5 o longitudes nanométricas, B6), y que en algunos es capaz de gelificar el disolvente.
- Los anfífilos “tipo banana” oxietilénicos con PEG o con TEG al 30% en peso en agua forman mesofases liótropas a temperatura ambiente, con organizaciones supramoleculares diferentes dependiendo del diseño molecular: mesofase L_{α} con derivados de tipo TEG o mesofase Col_{ob} con derivados de tipo PEG. La adición de cationes Li^{+} permite mantener el mesomorfismo liótropo aunque induciendo cambios en la organización, por ejemplo a mesofase cúbica.

- Los anfífilos “tipo banana” oxietilénicos, con PEG o con TEG, forman mesofases termótropas poco estables. No obstante la presencia de una cadena oxietilénica es compatible con la formación de mesofases termótropas “tipo banana”.

4

**GELES CRISTAL
LÍQUIDO**

4 Geles cristal líquido

4.1. Antecedentes

4.1.1. Geles cristal líquido

4.2. Objetivos y planteamiento del trabajo

4.3. Preparación de los materiales

4.3.1. Síntesis del gelificante “tipo banana”

4.3.2. Preparación de los geles físicos

4.3.2.1. Preparación de organogeles

4.3.2.2. Preparación de geles cristal líquido

4.3.3. Preparación de mezclas mesógenas

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Caracterización del gelificante “tipo banana” (RB)

4.4.2. Organogeles

4.4.3. Geles cristal líquido

4.4.3.1. Geles físicos nemáticos

4.4.3.2. Geles físicos nemáticos con dopante quiral

4.4.3.3. Geles físicos nemáticos con dopante quiral y dopante “tipo banana”

4.5. Conclusiones del capítulo

4.1. ANTECEDENTES

4.1.1. Geles cristal líquido

Los **geles cristal líquido** son geles en los que el gelificante forma una red fibrilar tridimensional capaz de confinar y retener un material en fase cristal líquido, en lugar de un líquido.^{150, 151} Al igual que sucede para los otros geles, el gelificante es capaz de auto-ensamblarse mediante interacciones químicas o físicas, dando así lugar a los **geles químicos cristal líquido** o **geles físicos cristal líquido** (Figura 4.1).

Los **geles químicos cristal líquido**¹⁵² que poseen una red fibrilar tridimensional covalente que atrapa a un cristal líquido, se preparan por polimerización de monómeros que se encuentran dispersos en un cristal líquido (Figura 4.1 C).

Estos materiales han sido y siguen siendo muy estudiados y aplicados, por sus contrastadas y amplias posibilidades en la estabilización de diferentes tipos de mesofases y la modulación de propiedades físicas de materiales mesógenos. La bibliografía ofrece numerosos estudios, principalmente centrados en materiales nemáticos y colestéricos, y en menor número centrados en materiales ferro- y antiferroeléctricos basados en las mesofases SmC*.¹⁵³ No obstante, el interés por este tipo de materiales se ha renovado recientemente con resultados muy prometedores con mesofases menos estudiadas tales como las fases azules (*blue phase*, BP)¹⁵⁴ o mesofases de “tipo banana”.¹⁵⁵

¹⁵⁰ a) Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**. b) Yabuuchi, K.; Rowan, A. E.; Nolte, J. M.; Kato, T. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 440. c) Kato, T. *Science*, **2002**, 295, 2414.

¹⁵¹ a) Kato, T.; Mizoshita, N.; Moriyama, M.; Kitamura, T. *Top Curr. Chem.* **2005**, 256, 219. b) Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 38. c) Kato, T.; Hirai, Y.; Nakaso, S.; Moriyama, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1857.

¹⁵² a) Hilkmet, R. A. M. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 679. b) Kelly, S. M. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 2470. c) Guymon, C. A.; Hoggan, E. N.; Clark, N. A.; Rieker, T. P.; Walba, D. M.; Bowman, C. N. *Science* **1997**, 275, 57. c) Sonin, A. S.; Churochkina, N. A. *Polym. Sci. A* **2010**, 52, 463. d) Dierking, I. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 1153. e) Bai, Y.; Abbott, N. L. *Langmuir* **2011**, 27, 5719.

¹⁵³ a) Meyer, R.B.; Liebert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. *J. Phys.* **1975**, 36, L69. b) Clark, N.A.; Lagerwall, S.T. *App. Phys. Lett.* **1980**, 36, 899. c) Fukuda, A.; Takanishi, Y.; Isozaki, T.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 997. d) Lemieux, R. P. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 845. e) Lagerwall, J. P. F.; Giesselmann, F. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 20. f) Hird, M. *Liq. Cryst.* **2011**, 38, 1467. g) Pandey, M. B.; Verma, R.; Dhar, R. *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 895.

¹⁵⁴ a) Kikuchi, H.; Yokota, M.; Hisakado, Y.; Kajiyama, T. *Nature Mater.* **2002**, 1, 64. b) Dierking, I.; Blenkhorn, W.; Credland, E.; Drake, W.; Kociuruba, R.; Kayser, B.; Michael, T. *Soft. Matter.* **2012**, 8, 4355.

¹⁵⁵ a) Tesis doctoral: Artal, C.; *Nuevos materiales ópticos basados en cristales líquidos esmécticos C quirales: síntesis, caracterización y evaluación de sus propiedades*, Universidad de Zaragoza, **1999**. b)

Los **geles físicos cristal líquido**¹⁵¹ están formados por una red fibrilar tridimensional creada mediante fuerzas no covalentes que atrapa a un cristal líquido. Se obtienen a partir de un gelificante autoensamblado en fibras y un material capaz de formar fases cristal líquido (Figura 4.1 D).

Los geles físicos cristal líquido han sido mucho menos estudiados debido a la complejidad y reversibilidad del sistema.

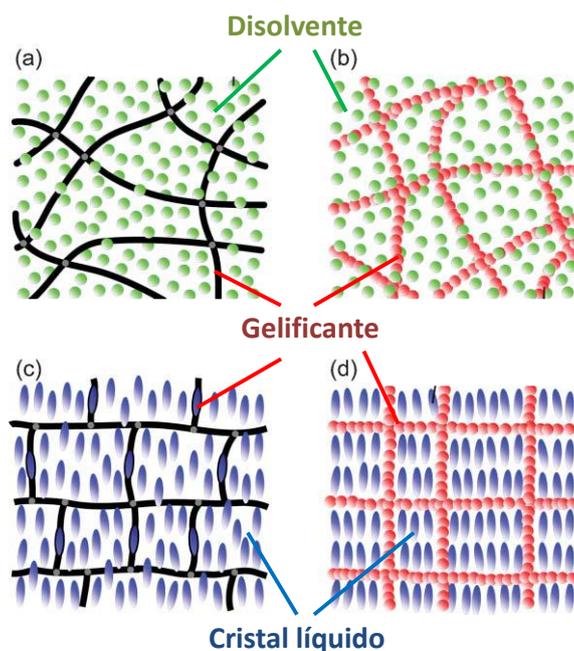


Figura 4.1: Esquema representativo de diferentes tipos de geles: a) gel químico, b) gel físico, c) gel químico cristal líquido y d) gel físico cristal líquido.¹⁵¹

Los geles físicos cristal líquido descritos hasta la fecha se forman a través de procesos térmicos, en los cuales hay dos transiciones independientes claramente diferentes: la transición sol-gel del gelificante, definida por la temperatura $T_{\text{sol-gel}}$ y la transición líquido isotrópico-anisótropo del cristal líquido, definida por la temperatura $T_{\text{iso-cl}}$ (Figura 4.2). Por ello, los **geles físicos cristal líquido** se pueden clasificar de la siguiente manera:¹⁵¹

Tesis doctoral: Pintre, I. C.; *Materiales funcionales basados en cristales líquidos de tipo banana: diseño, síntesis y caracterización*, Universidad de Zaragoza, Marzo **2009**. c) Artal, C.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; Pereda, N.; Etxebarria, J.; Folcia, C. L.; Ortega, J. *Macromolecules* **2001**, 34, 4244. d) Artal, M. C.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; de la Fuente, M. R.; Perez-Jubindo, M. A. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2056. e) Atorf, B.; Hoischen, A.; Ros, M. B.; Gimeno, N.; Tschierske, C.; Dantlgraber, G.; Kitzrow, H. *App. Phys. Lett.* **2012**, 100.

- **Geles de Tipo I ($T_{\text{sol-gel}} > T_{\text{iso-CL}}$):** Las fibras del gelificante se ensamblan a temperaturas superiores a la transición del líquido isotrópico a cristal líquido, con lo que las fibras se forman aleatoriamente en un medio isotrópico (Figura 4.4A)
- **Geles de Tipo II ($T_{\text{sol-gel}} < T_{\text{iso-CL}}$):** La fase cristal líquido se forma a temperaturas superiores que el gel, lo que induce a que el gelificante se asocie formando fibras orientadas. En este caso el cristal líquido actúa como plantilla (Figura 4.4B).

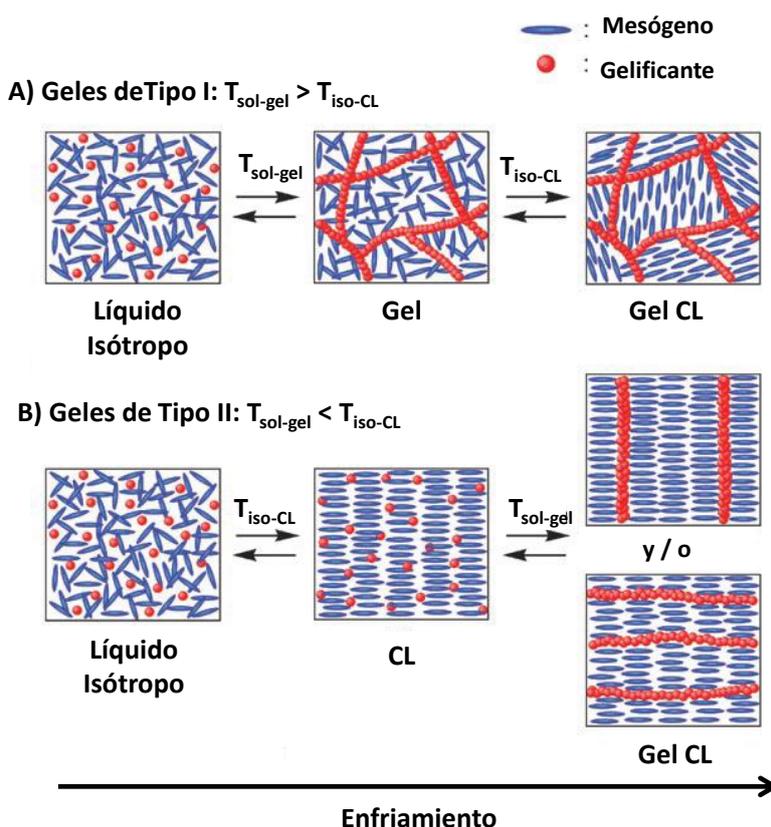


Figura 4.2: Representación esquemática de los cambios estructurales en los geles físicos cristal líquido con la temperatura: A) geles de Tipo I y B) geles de Tipo II.^{151c}

Los geles físicos cristal líquido de Tipo I son los más comunes, no obstante los geles de Tipo II han demostrado ofrecer mayor atractivo debido a que por sus características estructurales han proporcionado mejores propiedades.¹⁵¹

Las características de los geles físicos cristal líquido descritos en la bibliografía dependen tanto del gelificante utilizado como del material mesógeno confinado. A continuación, se recoge una selección de los gelificantes y cristales líquidos más utilizados para la preparación de geles cristal líquido, tanto de Tipo I como de Tipo II, y se comentarán con más detalle los ejemplos más representativos.

Atendiendo al material mesógeno, los estudios desarrollados hasta la fecha se han limitado a un número muy reducido de mesofases. La mayor parte de los geles físicos descritos gelifican una mesofase nemática a temperatura ambiente, como es el caso de la mesofase N de los materiales conocidos como: **5CB**, **5PCH**, **MBA** (Figura 4.3) o **BL006** (mezcla comercializada por Merck® de composición no conocida).¹⁵¹ No obstante, también se han descrito gelificaciones físicas de mesofases esmécticas con el cristal líquido **8OCB** (Figura 4.3) o la mezcla comercial **SCE8** (Hoechst®)¹⁵⁶ y mesomorfismo columnar con el compuesto **6C6TP** (Figura 4.3).¹⁵⁷

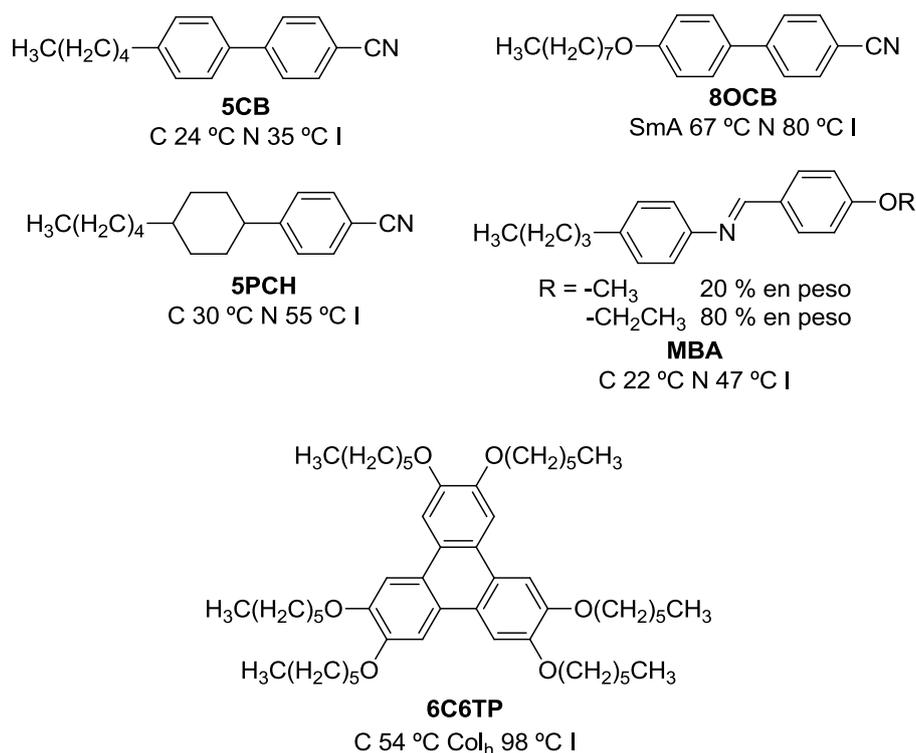


Figura 4.3: Estructura química de los cristales líquidos más utilizados en geles físicos mesógenos y sus propiedades mesógenas.¹⁵¹

Estos cristales líquidos se pueden gelificar utilizando pequeñas cantidades de gelificante, habitualmente con concentraciones desde 0.5 % a 10 % molar de este componente.

Con el fin de gelificar estas mesofases se han utilizado distintos gelificantes. En la Figura 4.4 se muestran los gelificantes más utilizados en la bibliografía.¹⁵¹

¹⁵⁶ a) Mizoshita, N.; Kutsuna, T.; Hanabusa, K.; Kato, T. *Chem. Commun.* **1999**, 781. b) Kitamura, T.; Nakaso, N.; Mizoshita, Y.; Tochigi, Y.; Shimomura, T.; Moriyama, M.; Ito, K.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14769. c) Yabuuchi, K.; Tochigi, Y.; Mizoshita, N.; Hanabusa, K.; Kato, T. *Tetrahedron* **2007**, 63, 7358.

¹⁵⁷ Mizoshita, N.; Monobe, H.; Inoue, M.; Ukon, M.; Watanabe, T.; Shimizu, Y.; Hanabusa, K.; Kato, T. *Chem. Commun.* **2002**, 428.

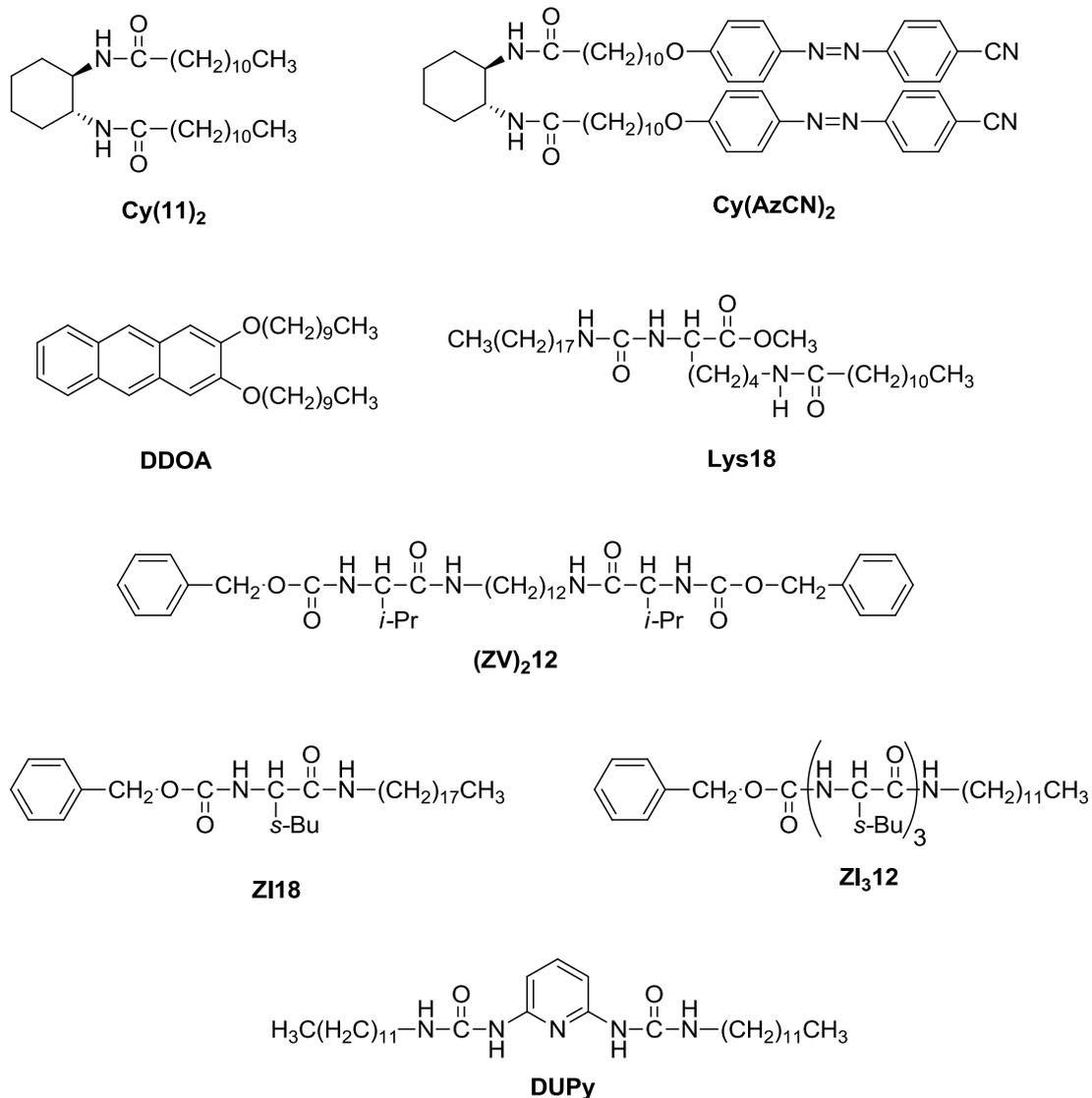


Figura 4.4: Estructura química de los gelificantes más comunes utilizados en geles físicos mesógenos.¹⁵¹

En la mayoría de ellos, el auto-ensamblaje se establece esencialmente mediante enlaces de hidrógeno, siendo escasos los procesos de generación de la red fibrilar únicamente a través de interacciones π - π , por ejemplo, con **DDOA**, siendo una alternativa para sistemas donde un gelificante por enlaces de hidrógeno no es capaz de crear un gel estable.¹⁵¹

Los gelificantes quirales basados en la amida de *trans*-1,2-bis(amino)ciclohexano (**Cy(11)₂** y **Cy(AzCN)₂**, Figura 4.4) que se auto-ensamblan mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares, han sido muy utilizados, en particular incorporando unidades funcionales, como por ejemplo **Cy(AzCN)₂** que ha permitido obtener geles fotosensibles.¹⁵¹

Otro de los gelificantes capaces de ensamblarse mediante enlaces de hidrógeno es el compuesto **Lys18** (Figura 4.4), derivado de urea que permite generar geles físicos muy estables ya que presenta varios grupos dadores y aceptores de H.¹⁵¹

Aunque incluir un elevado número de grupos capaces de interactuar mediante enlaces de hidrógeno permite generar geles físicos estables, la presencia en la molécula de estructuras capaces de apilarse y de establecer interacciones π - π se ha demostrado que es también muy útil para estabilizar la fase gel con determinados disolventes o cristales líquidos. **(Zv)₂12**, **Z118** y **ZI₃12** (Figura 4.4) son los ejemplos más representativos de este tipo de gelificantes.¹⁵¹

Los trabajos descritos han mostrado que la obtención de un gel físico cristal líquido de Tipo I o de Tipo II depende tanto del cristal líquido utilizado como del gelificante elegido. Un mismo gelificante con distintos cristales líquidos puede formar geles de Tipo I o de Tipo II y, de la misma manera, un mismo cristal líquido puede gelificar formando geles de Tipo I o de Tipo II con diferentes gelificantes. Así pues, la formación de un gel cristal líquido de un tipo determinado depende de una adecuada elección tanto de gelificante como de cristal líquido.

A continuación, se recogen algunos de los ejemplos más representativos de los estudios realizados con geles físicos cristal líquido publicados en la bibliografía, trabajos básicamente realizados por el grupo de T. Kato. Considerando los objetivos de nuestro trabajo, la revisión se centra en geles físicos nemáticos, que por otra parte son los más sistemática y ampliamente estudiados.

Como ya se ha comentado anteriormente, la mayor parte de los geles físicos cristal líquido descritos son de Tipo I. Por ejemplo, en la Figura 4.5 se muestra el estudio realizado con el gelificante **Lys18** y el cristal líquido nemático **5CB**.¹⁵⁸ El compuesto **Lys18** es un buen gelificante capaz de formar un gel físico nemático de Tipo I con **5CB** desde una concentración de 0.15 % en mol. Al ser un gel de Tipo I, las fibras de **Lys18** se auto-ensamblan en el líquido isotrópico, gelificándolo. Posteriormente, al reducir la temperatura, 5CB forma una mesofase confinada, formando dominios mesógenos orientados en diferentes direcciones. En todos los casos la mesofase gelificada es estable a temperatura ambiente.

¹⁵⁸ Mizoshita, N.; Hanabusa, K.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2003**, 13, 313.

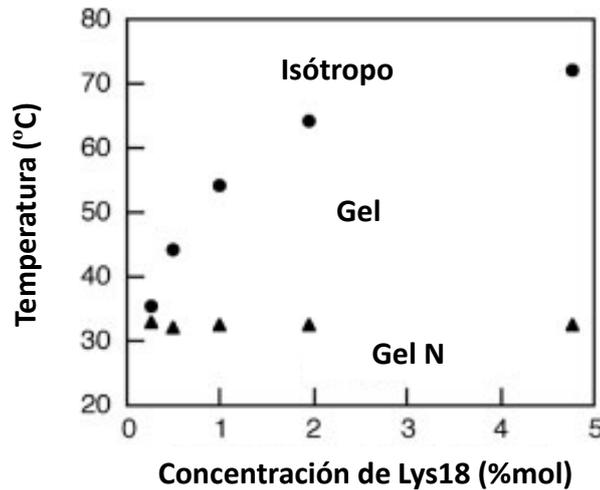
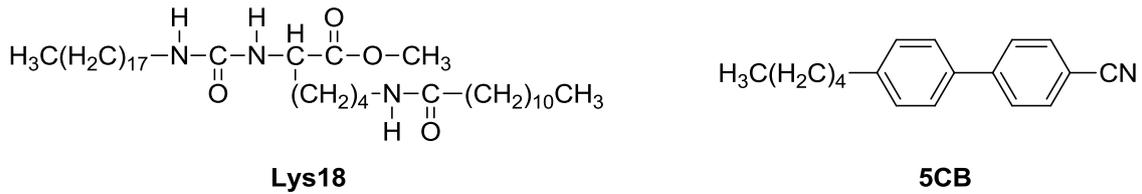


Figura 4.5: Diagrama de fases concentración-temperatura de los geles físicos formados por el gelificante **Lys18** y el cristal líquido nemático **5CB** ($T_{24^\circ\text{C}}$ N 35°C I), estudiados por Mizoshita et al.¹⁵⁸

Un comportamiento diferente se observa cuando el mismo gelificante **Lys18** se mezcla con otro cristal líquido nemático, el compuesto **5PCH** (Figura 4.6). Como se puede observar, cuando a este cristal líquido nemático se le adiciona una proporción de este gelificante inferior a 1 % en mol, se forma un gel nemático de Tipo II ($T_{\text{sol-gel}} < T_{\text{iso-cl}}$). Es decir, que en presencia de pequeñas cantidades de gelificante, la agregación del gelificante solo se produce una vez formada la mesofase, y no cuando **5PCH** está en fase líquida, al contrario que en el caso anterior. De esta forma, las fibras de gelificante crecen de forma anisótropa (fig. 4.6), en una dirección paralela al director de la mesofase, es decir en dirección paralela al eje molecular largo de **5PCH**.

Por el contrario, con proporciones superiores de **Lys18**, **5PCH** forma un gel nemático de Tipo I, estabilizando la mesofase gelificada a temperatura ambiente, así como a temperaturas por debajo de 50°C , lo que no sucedía en el caso de los geles basados en **5CB**.

que al someterlos a un campo eléctrico, por reorientación del cristal líquido, generan un material que transmite la luz, ya que las moléculas mesógenas en los microdominios nemáticos se orientan en la misma dirección (Figura 4.7). Este comportamiento transmisión/no transmisión es reversible, ya que al eliminar el campo eléctrico externo, se recupera el estado inicial.¹⁵⁹

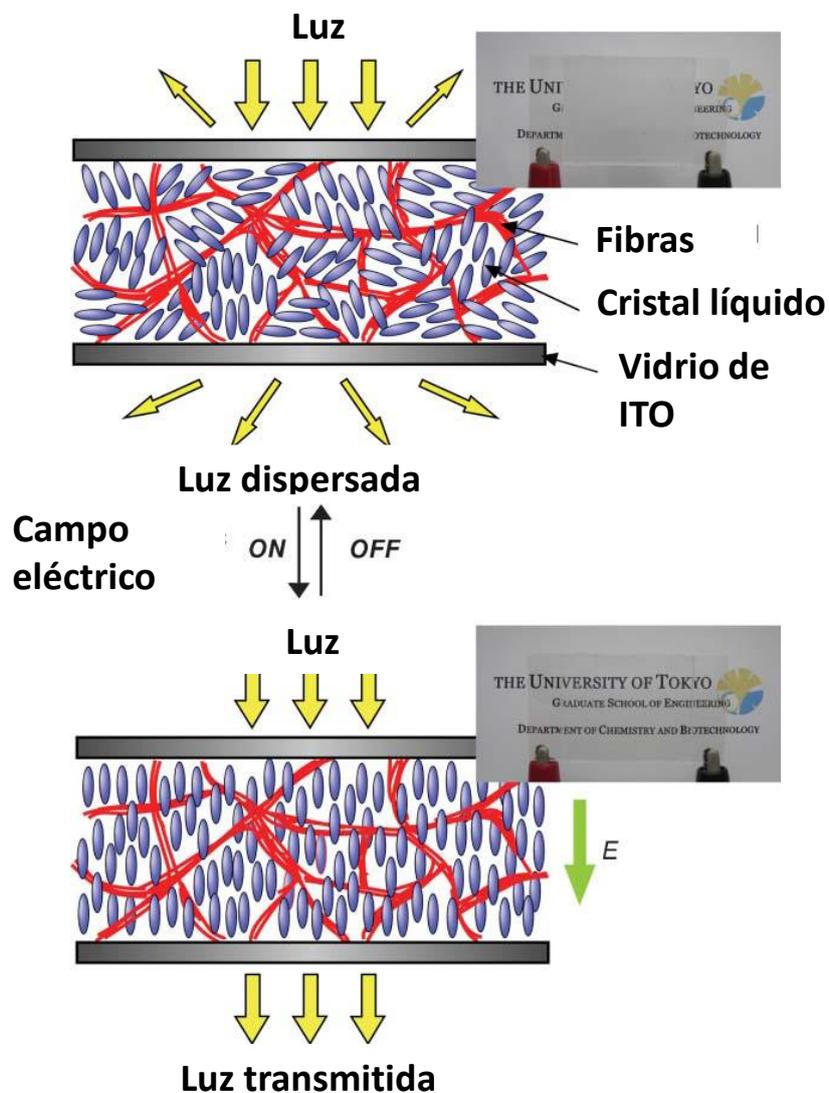


Figura 4.7: Dispositivo electro-óptico dispersante de luz basado en el gel físico cristal líquido **5CB + ZI₃12** preparado por Mizoshita et al¹⁵⁹

Otros de los gelificantes más utilizados en la gelificación de mesofases han sido las diamidas de *trans*-1,2-bis(amino)ciclohexano. Estos compuestos son muy eficientes para gelificar una gran variedad de disolventes y cristales líquidos a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares y además son capaces de formar fibras helicoidales

debido a su estructura quiral.¹⁶⁰ En particular, el gelificante **Cy(11)₂** (Figura 4.4) ha sido ampliamente estudiado demostrando que es capaz de gelificar una gran cantidad de disolventes y cristales líquidos.

Kato et al.¹⁶¹ prepararon una serie de geles físicos nemáticos utilizando este gelificante y el cristal líquido nemático **5CB**. Al igual que lo observado con los geles del gelificante **Lys18**, se obtuvieron geles físicos nemáticos de Tipo I a temperatura ambiente, pero en este caso, en un amplio rango de concentraciones, desde 0.5 % molar hasta 10 % molar (Figura 4.8).

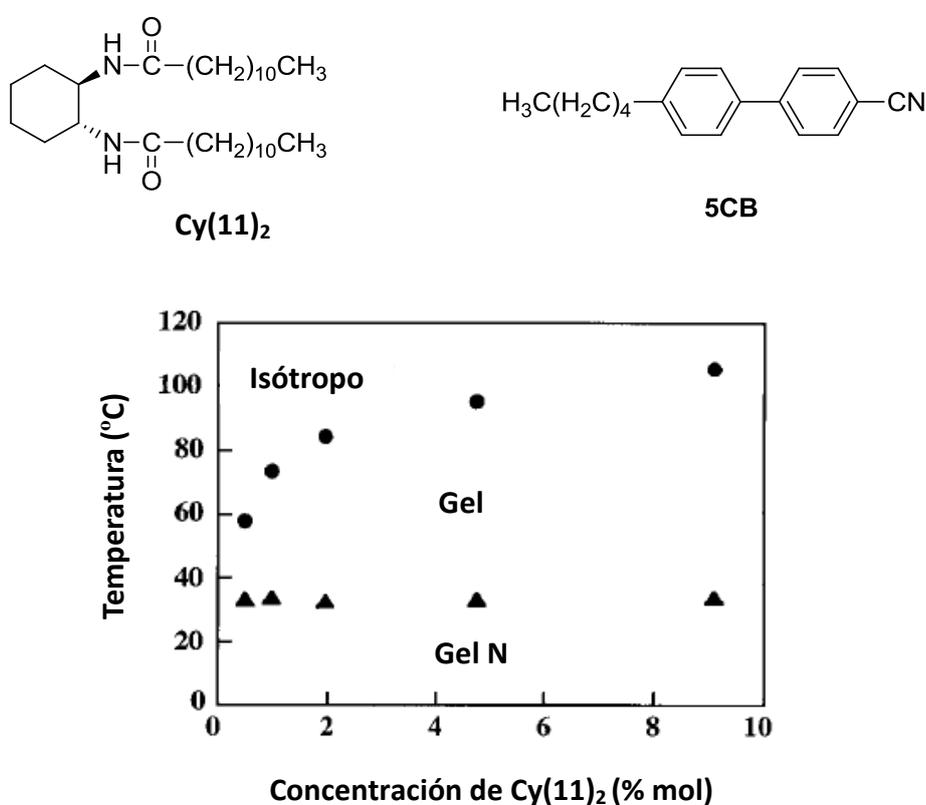


Figura 4.8: Diagrama de fases concentración-temperatura de los geles físicos formados por el gelificante **Cy(11)₂** y el cristal líquido nemático **5CB** (C 24°C N 35°C I), estudiados por Kato et al.¹⁶¹

Por otra parte, la estructura de las diamidas de *trans*-1,2-bis(amino)ciclohexano han sido especialmente atractivas de cara a la incorporación de estructuras funcionales, que permitan disponer de gelificantes funcionales que aporten otras propiedades

¹⁶⁰ Hanabusa, K.; Yamada, M.; Kimura, M.; Shirai, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1949.

¹⁶¹ Kato, T.; Kutsuna, T.; Hanabusa, K.; Ukon, M. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 606.

interesantes al gel formado. Por ejemplo, Kato et al¹⁶² prepararon el gelificante con grupos azobenceno **Cy(AzCN)₂**, permitiéndoles la formulación de un gel físico cristal líquido fotosensible.

La mezcla de este azo-gelificante (3% molar) con un cristal líquido nemático (**5CB**) proporcionó un gel físico nemático de Tipo I, con fibras orientadas al azar (Figura 4.9 B). Cuando el gel se irradió con luz ultravioleta (UV), la fotoisomerización *trans-cis* de los grupos azobencenos provoca que los enlaces de hidrógeno que estabilizan la red se disocien, rompiendo las fibras, y que el gelificante se disuelva en el cristal líquido nemático. Como el gelificante es quiral, éste actúa como un dopante quiral y se produce una transformación de la fase nemática a fase colestérica (Figura 4.9 C). En esta situación, cuando el material es irradiado con luz visible para producir la fotoisomerización *cis-trans*, el cambio conformacional provocado revierte el gelificante original con lo que este se agrega de nuevo en fibras, pero en este caso, alineadas, al actuar el cristal líquido colestérico como plantilla (Figura 4.9 D). De esta manera, se ha desarrollado un material que presenta comportamiento tanto de gel nemático como de gel colestérico a temperatura ambiente, interconvertible combinando la acción de la temperatura y la luz. (Figura 4.9).

Por lo tanto, a través del adecuado diseño del gelificante y conveniente selección del cristal líquido es posible obtener geles físicos cristal líquido y de transferir a estos materiales blandos características de sus componentes.

Como se ha ido indicando a lo largo de este apartado, la investigación sobre geles físicos mesógenos es muy reducida y son muchos los aspectos inexplorados en este campo. Por ejemplo, y a diferencia de lo que sucede en el caso de los geles químicos cristal líquido, no hay apenas precedentes del diseño de gelificantes con unidades funcionales y del efecto que estos pudieran tener en la gelificación de mesofases y en las propiedades de los geles físicos cristal líquido obtenidos.

¹⁶² Moriyama, M.; Mizoshita, N.; Yokota, T.; Kishimoto, K.; Kato, T. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1335.

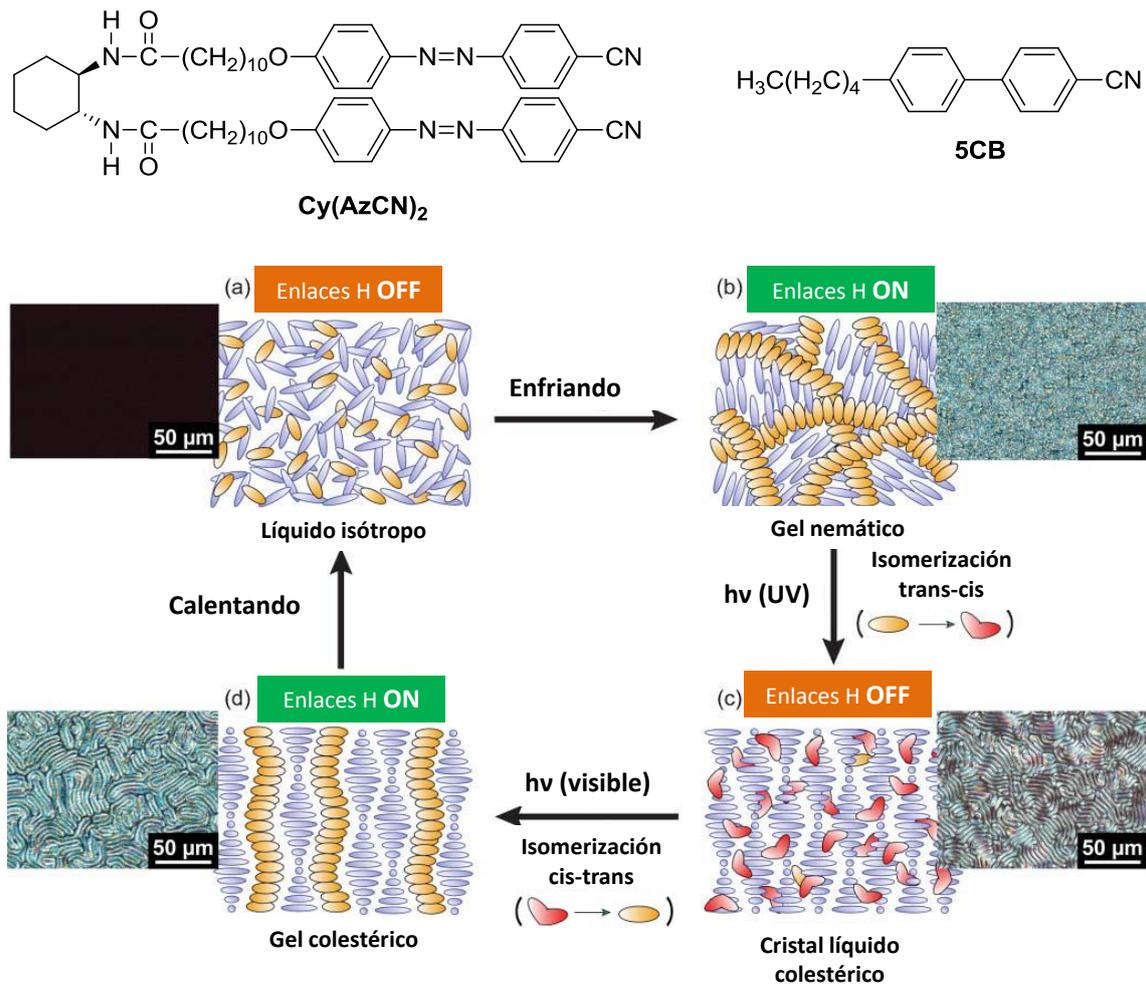


Figura 4.9: Estructura química del gelificante **Cy(AzoCN)₂** y del cristal líquido nemático **5CB** que forman un gel físico nemático fotoactivo y los cambios estructurales producidos por la luz en el gel físico nemático fotoactivo de Tipo I preparado por Kato et al.¹⁶²

4.2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El objetivo principal del trabajo recogido en este capítulo ha sido **la preparación, caracterización y estudio de nuevos geles físicos cristal líquido basados en un gelificante “tipo banana”**.

Como se ha ido indicando en diferentes apartados de esta memoria, tanto la gelificación de mesofases¹⁵²⁻¹⁶² como el dopado de mesofases calamíticas con moléculas “tipo banana”¹⁶³ se han revelado como *vías* muy útiles para la inducción, modulación y mejora de determinadas propiedades físicas de cristales líquidos.

Nuestra nueva propuesta de trabajo se ha fundamentado en la posibilidad de combinar en un mismo material estos dos aspectos, el dopado de mesofases con estructuras “tipo banana” y el confinamiento del cristal líquido en la red tridimensional de un gel físico, utilizando para ello un gelificante que incorpore unidades estructurales “tipo banana”.

De forma adicional, este gelificante permitiría también explorar las posibilidades de gelificación de disolventes utilizando estructuras “tipo banana” diferentes a nuestros compuestos comentados en los capítulos anteriores, o a los escasamente descritos¹⁶⁴ en la bibliografía.

Para la consecución de estos objetivos, la investigación se ha centrado en:

- El diseño y síntesis de un gelificante físico “tipo banana”.
- Preparación de geles físicos cristal líquido.
- Preparación de organogeles físicos.

¹⁶³ a) Maiti, P. K.; Lansac, Y.; Glaser, M. A.; Clark, N. A. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88. b) Kishikawa, K.; Muramatsu, N.; Kohmoto, S.; Yamaguchi, K.; Yamamoto, M. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3443. c) Nakata, M.; Takanishi, Y.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Phys. Rev. E* **2003**, 68. d) Earl, D. J.; Osipov, M. A.; Takezoe, H.; Takanishi, Y.; Wilson, M. R. *Phys. Rev. E* **2005**, 71. e) Goc, F.; Selbmann, C.; Rauch, S.; Heppke, G.; Dabrowski, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2005**, 439, 2013. f) Archer, P.; Dierking, I. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 257. g) Archer, P.; Dierking, I. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1467. h) Lee, M.; Hur, S.T.; Higuchi, H.; Song, K.; Choi S. W.; Kikuchi, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5813. i) Taushanoff, S.; Le, K. V.; Williams, J.; Twieg, R. J.; Sadashiva, B. K.; Takezoe, H.; Jakli, A. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5893. j) Zheng, Z.; Shen, D.; Huang, P. *New. J. Phys.* **2010**, 12, 113018. k) Hur, S.T.; Gim, M. J.; Yoo, H. J.; Choi, S. W.; Takezoe, H. *Soft Matter* **2011**, 7, 8800. l) Lin, H.-C.; Wang, L.-Y.; Jiang, M.-D.; Tsai, S.-Y.; Chen, S.-F. F.; Lyu, R.; Mo, C.-N. *J. Chin. Inst. Eng.* **2011**, 34, 311. m) Gim, M. J.; Hur, S. T.; Park, K. W.; Lee, M.; Choi, S. W.; Takezoe, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9968. n) Lee, J.-H.; Yoon, T.-H.; Choi, E. J.; Lee, E.-W. *Soft Matter* **2012**, 8, 12133.

¹⁶⁴ Zep, A.; Salamonczyk, M.; Vaupotic, N.; Pocięcha, D.; Gorecka, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3119.

En el diseño del gelificante se han considerado diferentes aspectos, teniendo en cuenta resultados de la bibliografía, así como nuestra experiencia previa. Se ha optado por —un gelificante basado en una diamida de *trans*-1,2-bis(amino)ciclohexano, funcionalizada con estructuras “tipo banana”, el compuesto “tipo banana” denominado como **RB** (Reticulante “tipo Banana”) (Figura 4.10).

Esta molécula aúna características como:

- Posibilidad de gelificación mediante enlaces de hidrógeno en un medio cristal líquido o en un disolvente.
- Naturaleza quiral, que puede inducir o potenciar efectos quirales supramoleculares *per se* o promovidos por las estructuras “tipo banana”.
- Incorporación de estructuras “tipo banana” en forma de dímero con probada tendencia a inducir organizaciones “tipo banana”. Como se ha podido comprobar en los capítulos anteriores, los sistemas dímeros con estructuras “tipo banana” potencian la manifestación de determinados efectos supramoleculares de estas estructuras.

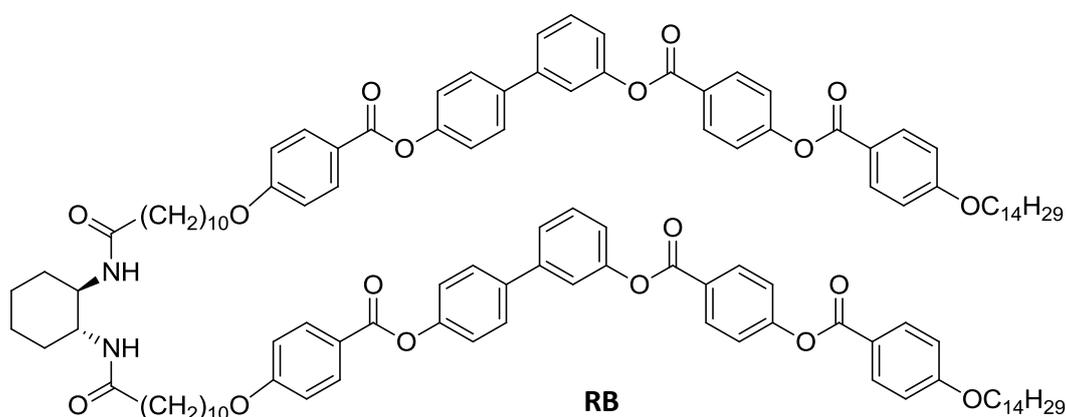


Figura 4.10: Estructura química del gelificante “tipo banana” **RB** diseñado para la preparación de geles físicos.

Como se ha indicado previamente, la formación y características de un gel físico cristal líquido depende de una adecuada elección tanto del gelificante como del cristal líquido. En nuestro caso, dada la novedad de la investigación a realizar, las posibilidades eran muy amplias, tanto en el tipo de mesofase a gelificar, como las propiedades a inducir o modular con la presencia de estructuras “tipo banana”. Por ello, para iniciar esta línea de trabajo optamos por trabajar con geles físicos basados en la fase nemática, que posibilitaban la inducción de fases colestéricas y fases azules (BP), estas últimas de gran interés actual pero de difícil estabilización. De hecho, en la

búsqueda de estrategias de obtención de fases azules en intervalos de temperatura amplios se han utilizado tanto la formulación de geles químicos¹⁶⁵ como el dopado con moléculas “tipo banana”.¹⁶⁶

Para abordar la preparación de los geles físicos cristal líquido se han elegido cristales líquidos nemáticos a temperatura ambiente disponibles comercialmente. Se han seleccionado dos cristales líquidos que se utilizan habitualmente en la bibliografía: 4-ciano-4'-pentilbifenilo (**5CB**) (Figura 4.11) y la mezcla **BL006**.

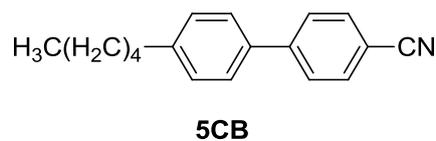


Figura 4.11: Estructura molecular del cristal líquido nemático **5CB**.

El compuesto **5CB** que es comercialmente accesible (Sigma-Aldrich) presenta mesomorfismo nemático (I 35 °C N 24 °C C) a temperatura ambiente.

El material **BL006** es una mezcla de composición no conocida preparada y proporcionada por Merck® que ha sido ampliamente utilizada en dispositivos y en estudios de distinto tipo.¹⁶⁷ Presenta mesomorfismo nemático (I 116 °C N) a temperaturas superiores a las de **5CB**, lo que puede favorecer la formación de geles de Tipo II frente a los de Tipo I, más comunes con **5CB**.

Seleccionados los materiales a combinar, nuestro interés se ha centrado en el estudio de los siguientes parámetros:

- Influencia del material nemático en las propiedades del gel mesógeno.
- Influencia del gelificante y su concentración en las propiedades del gel mesógeno.

¹⁶⁵ a) Coles, H. J.; Pivnenko, M. N. *Nature* **2005**, 436, 997. b) Yoshizawa, A.; Sato, M.; Rokunohe, J. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3285. c) Yelamaggad, C. V.; Shashikala, I. S.; Liao, G.; Shankar Rao, D. S.; Prasad, S. K.; Li, Q.; Jakli, A. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6100. d) Castles, F.; Morris, S. M.; Terentjev, E.M.; Coles, H. J. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 157801.

¹⁶⁶ a) Nakata, M.; Takamishi, Y.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Phys. Rev. E* **2003**, 68. b) Taushanoff, S.; Van Le, K.; Williams, J.; Twieg, R. J.; Sadashiva, B. K.; Takezoe, H.; Jákli, A. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5893. c) Lee, M.; Hur, S. T.; Higuchi, H.; Song, K.; Choi, S. W.; Kikuchi, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5813. d) Hur, S.-T.; Gim, M.-J.; Yoo, H.-J.; Choi, S.-W.; Takezoe, H. *Soft Matter* **2011**, 7, 8800. e) Le, K. V.; Aya, S.; Sasaki, Y.; Choi, H.; Araoka, F.; Ema, K.; Mieczkowski, J.; Jakli, A.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2855. f) Dierking, I.; Blenkhorn, W.; Credland, E.; Drake, W.; Kociuruba, R.; Kayser, B.; Michael, T. *Soft Matter* **2012**, 8, 4355.

¹⁶⁷ a) Zhao, Y.; Chenard, Y.; Paiement, N. *Macromolecules* **2000**, 33, 1049. b) Guan, L.; Zhao, Y. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 1339. c) Tong, X.; Zhao, Y. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4047.

- Influencia de la proporción de unidades “tipo banana” en las propiedades del gel mesógeno.

Para ello, durante el desarrollo de nuestra investigación, se ha trabajado también con el gelificante alifático **RA** (Reticulante Alifático) (Figura 4.12) descrito por Kato et al,¹⁶¹ con el objeto de contrastar el efecto de la presencia de unidades “tipo banana” y de variar su concentración.

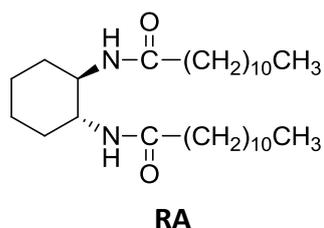


Figura 4.12: Estructura química del gelificante **RA** utilizado para la preparación de geles físicos.

Para la consecución de todos los objetivos expuestos, el plan de trabajo desarrollado ha respondido a las siguientes etapas:

1. Síntesis y caracterización del gelificante “tipo banana”.
2. Preparación y caracterización de organogeles físicos.
3. Preparación y caracterización de geles físicos cristal líquido: nemáticos, colestéricos y con fase azul (*BP*).
4. Estudio estructura – propiedades en los geles físicos mesógenos preparados.

4.3. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

La preparación de los diferentes geles físicos recogidos en este capítulo, ha implicado la síntesis y la preparación de diferentes compuestos y materiales. En este apartado se recoge la información más destacable de estos procesos:

- Síntesis del gelificante “tipo banana”.
- Preparación de los geles físicos: organogeles y geles cristal líquido.
- Preparación de mezclas mesógenas.

4.3.1. Síntesis del gelificante “tipo banana”

La síntesis del gelificante “tipo banana” se ha llevado a cabo siguiendo rutas sintéticas similares a las descritas en la bibliografía y/o desarrolladas con anterioridad por nuestro grupo de investigación.

Para la síntesis del gelificante **RB** se ha utilizado el ácido carboxílico **15A**, cuya síntesis ya fue descrita en el *Capítulo 2*. Por ello, en este apartado se omitirán los aspectos sintéticos de este ácido carboxílico.

En el **Esquema 13** se recoge la ruta sintética seguida para la obtención del gelificante **RB**. Los detalles experimentales, así como la caracterización estructural y otras propiedades de los distintos compuestos se pueden consultar en el *Capítulo 5* de esta Tesis Doctoral.

Para la síntesis de la diamida se activó el ácido carboxílico con 2,3,4,5,6-pentafluorofenol mediante una esterificación de Steglich¹⁶⁸ y utilizando DPTS como base.¹⁶⁹ Posteriormente, se llevó a cabo una reacción de amidación¹⁷⁰ en diclorometano a temperatura ambiente con el compuesto (1*R*, 2*R*)-(-)-1,2-diaminociclohexano, obteniendo el gelificante **RB** con buenos rendimientos.

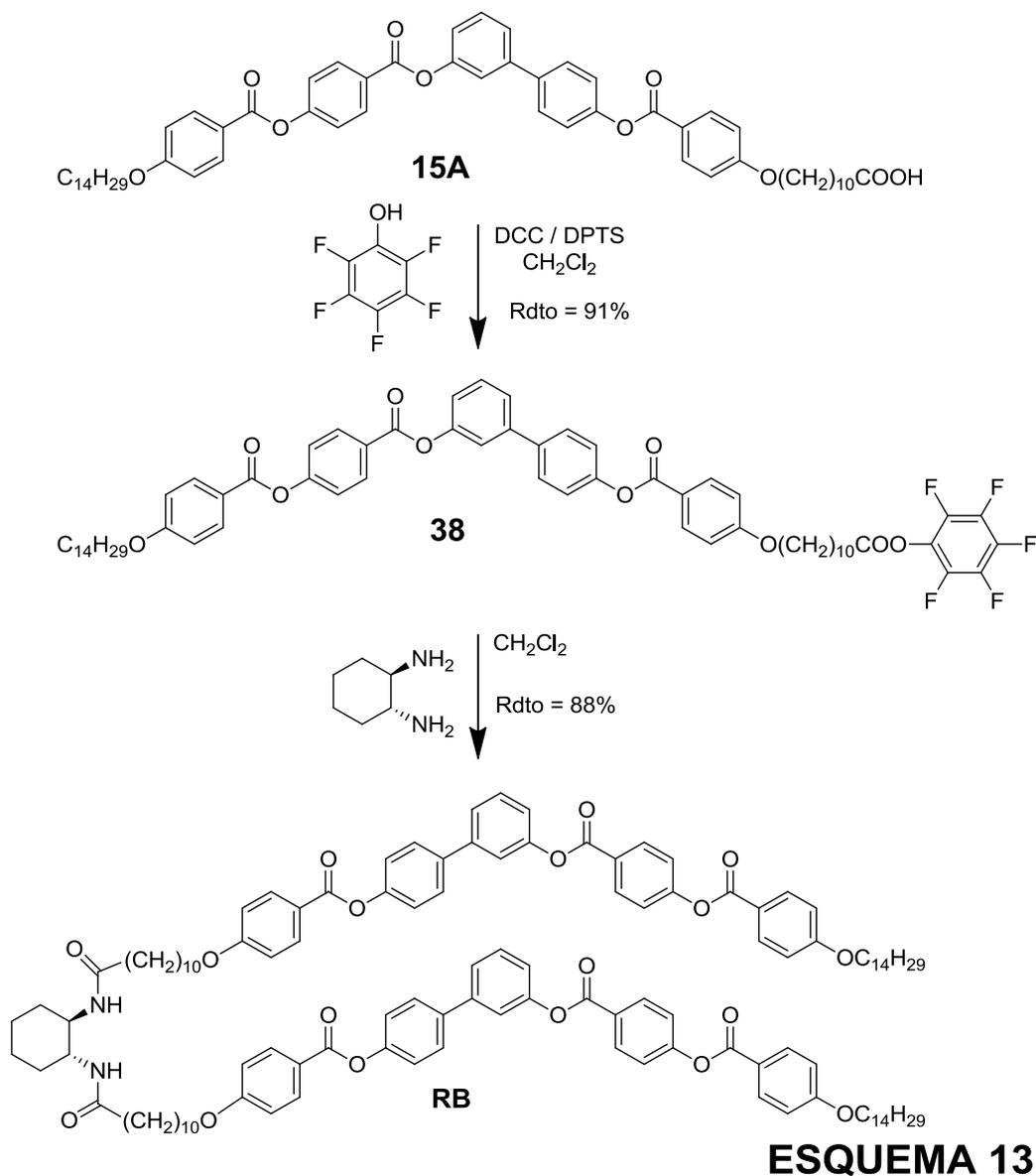
Hay que señalar, que para la purificación de este producto impuro se mezcló con tetrahidrofurano (THF) hasta que se formó un gel de color pardo. A continuación se realizaron sucesivos lavados en placa filtrante con una mezcla de THF:metanol (1:1)

¹⁶⁸ Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17, 522.

¹⁶⁹ Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, 23, 65.

¹⁷⁰ Stevens, T. E.; Graham, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 183.

hasta que el color pardo desaparecía y se obtenía un gel incoloro. La eliminación del THF por evaporación permitió obtener el gelificante puro.



Esquema 13: Ruta sintética utilizada para la preparación del gelificante "tipo banana" RB.

4.3.2. Preparación de los geles físicos

4.3.2.1. Preparación de organogeles

Con el fin de evaluar la posibilidad de obtener organogeles con **RB**, se han preparado una serie de geles en diferentes disolventes (dodecano, acetato de etilo, etanol, cloroformo, tetrahidrofurano y tolueno) en concentraciones del 0.5 y al 4 % en peso del gelificante **RB**.

Para ello, en un vial previamente tarado, se pesó la cantidad adecuada de **RB** y se añadió la cantidad necesaria de disolvente para alcanzar la concentración determinada. La cantidad de disolvente añadida se controló por pesada en una balanza de precisión.

Posteriormente, con el vial tapado, la mezcla se calienta hasta una temperatura cercana a la temperatura de ebullición, pero sin alcanzarla. Para evitar sobrepresiones se puede abrir el vial durante un instante.

Comprobando si el gelificante se ha disuelto o no a esa temperatura, la muestra se enfrió a temperatura ambiente, verificando por el método de "*inversión del vial*" si ha tenido lugar la gelificación. Finalmente, las mezclas se enfriaron a -20 °C para posteriormente dejar alcanzar la temperatura ambiente. Tras reposar en torno a 2 horas a temperatura ambiente, se comprobó de nuevo la gelificación o no del material utilizando el mismo método. En caso afirmativo, se consideró que el ensayo de gelificación era positivo aunque anteriormente a temperatura ambiente no formaran un gel.

Adicionalmente, se comprobó si el gel formado era débil o fuerte mediante presión del gel con una espátula. Si al presionar con la espátula el gel mostraba resistencia, se clasificó como un gel fuerte. Por el contrario, si al introducir la espátula en el gel, éste no ejercía ninguna resistencia y se rompía, se clasificó como un gel débil.

4.3.2.2. Preparación de geles cristal líquido

Los geles cristal líquido se prepararon a partir de los gelificantes **RB**, **RA** o mezclas de ambos a concentraciones entre el 1 y el 5 % molar en un cristal líquido. Para ello, en un vial previamente tarado, se pesó la cantidad adecuada de gelificante y se añadió el peso correspondiente del cristal líquido hasta alcanzar la concentración deseada. En el caso de utilizar un cristal líquido de composición no conocida (por ejemplo, **BL006**) se calculó el porcentaje en peso de gelificante equivalente al porcentaje en moles de interés (por ejemplo el utilizado en las mezclas con un cristal líquido de composición conocida), asegurando al máximo que la proporción de reticulante fuera la misma.

Posteriormente, el vial con la muestra se calentó hasta alcanzar el estado líquido isotrópico y total disolución del gelificante. Seguidamente el material se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se comprobó la formación de un gel mediante el método de *inversión de vial*.

4.3.3. Preparación de mezclas mesógenas

A lo largo del desarrollo de nuestra investigación se han preparado diferentes mezclas multicomponente mesógenas. Para ello se ha seguido el siguiente procedimiento experimental.

En un vial previamente tarado, se pesó la cantidad de sustancias dopantes y de cristal líquido calculadas para tener una determinada proporción de dopante en la mezcla. La mezcla se calentó hasta alcanzar el estado líquido isotrópico y la disolución completa de los componentes.

Estas mezclas mesógenas se utilizaron para preparar geles cristal líquido por el método descrito en el apartado 4.3.2.2., siendo el cristal líquido la mezcla mesógena preparada.

4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se exponen los resultados obtenidos del estudio de los diferentes materiales propuestos en este capítulo de la Tesis Doctoral, así como la discusión de los mismos.

4.4.1. Caracterización del gelificante “tipo banana” (RB)

Junto a la caracterización estructural básica del gelificante **RB** se estudiaron sus propiedades térmicas y cristal líquido mediante *microscopía óptica de luz polarizada (MOP)*, *calorimetría de barrido diferencial (DSC)* y *difracción de Rayos X (DRX)*. Estas técnicas demostraron que este compuesto tiene una alta temperatura de fusión (179 °C) y estabilidad térmica, sin embargo no presenta propiedades de cristal líquido.

4.4.2. Organogeles

A lo largo de nuestra investigación con diferentes moléculas “tipo banana” (dendrímeros iónicos y derivados de etilenglicol) se ha podido comprobar que algunas de estas moléculas son capaces de agregarse en fibras gelificando disolventes, característica recientemente descrita también por otros investigadores.¹⁶⁴

En esta línea, y ante un nuevo gelificante “tipo banana” se ha llevado a cabo un estudio de su capacidad de gelificación en varios disolventes y a diferentes concentraciones. Para ello se ha seguido el procedimiento experimental ya descrito (apartado 4.3.2.1. de este capítulo).

Se seleccionó una serie de disolventes de distinta polaridad y naturaleza, con el fin de comprobar si nuestro gelificante es capaz de gelificar disolventes apolares (dodecano), disolventes polares comunes (acetato de etilo, cloroformo y tetrahidrofurano), disolventes capaces de formar enlaces de hidrógeno (etanol) o disolventes que permitan interacciones π - π con el gelificante (tolueno).

Este estudio se llevó a cabo inicialmente con una concentración del 4 % en peso de **RB**. Sin embargo, en base a los resultados que se obtuvieron, el estudio se amplió a menores concentraciones del gelificante, hasta el 0.5 % en peso (% w/w).

Los resultados conseguidos se recogen en la Tabla 4.1 y un ejemplo del proceso de gelificación de **RB** en uno de estos disolventes se muestra en la Figura 4.13.

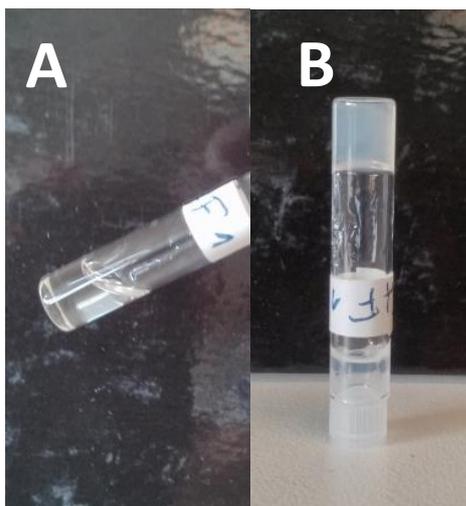


Figura 4.13. Fotografías de la aplicación del método de “inversión del vial” al gel formado por **RB** en THF al 4 % en peso: A) estado sol y B) estado gel

Atendiendo a lo observado visualmente, estos resultados se han clasificado de la siguiente manera:

- **Insoluble** : el gelificante no se disuelve en el disolvente.
- **Disolución**: el gelificante se disuelve en el disolvente pero no tiene lugar la gelificación.
- **Gel**: el gelificante se disuelve en el disolvente y se produce la gelificación. El gel formado se puede describir como débil (poca consistencia, se destruye al presionarlo) o fuerte (mayor consistencia).

Tabla 4.1: Tabla resumen del estudio de formación de organogeles del gelificante **RB**, a diferentes concentraciones y disolventes, formados a temperatura ambiente.

Disolvente	4 % w/w RB	3 % w/w RB	1 % w/w RB	0.5 % w/w RB
Dodecano	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Acetato de etilo	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Etanol	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Cloroformo	Disolución	Disolución	Disolución	Disolución
Tetrahidrofurano	Gel fuerte	Gel débil	Gel débil	Disolución
Tolueno	Gel fuerte	Gel fuerte	Gel débil	Disolución

Se puede concluir que el gelificante “tipo banana” **RB** es capaz de formar organogeles físicos en THF y tolueno, especialmente en este último.

4.4.3. Geles cristal líquido

Siguiendo el procedimiento experimental descrito (apartado 4.3.2.3. de este capítulo) se han preparado una serie de geles físicos con el fin de gelificar diferentes mesofases. En este estudio se han considerado mezclas con porcentajes de gelificante en % en moles.

Todos los geles preparados fueron estudiados por MOP con el fin de identificar el tipo de mesofase, las temperaturas de transición y visualizar de forma sencilla la presencia de la red fibrilar. Además estos materiales fueron estudiados por DSC para confirmar y determinar las transiciones de fase, y por difracción de RX, con objeto de corroborar la organización mesógena. En algunos casos, también han sido estudiados por SEM, proporcionando información sobre la morfología del material.

4.4.3.1. Geles físicos nemáticos

Con el fin de comprobar la idoneidad del gelificante “tipo banana” **RB** para gelificar mesofases de forma física, inicialmente se estudiaron las propiedades de las mezclas del gelificante **RB** con dos materiales nemáticos, **5CB** y **BL006**.

Por otra parte, con el fin de contrastar el efecto de este particular gelificante, se estudiaron también mezclas análogas con el gelificante alifático **RA**, con el propósito de disponer de información sobre el efecto de la red tridimensional en ausencia de estructuras “tipo banana”.

Dada la similitud estructural que existe entre **RB** y **RA**, planteamos el estudio de la gelificación con mezclas de ambos, como procedimiento de diluir la concentración de unidades “tipo banana”, sin modificar la proporción de la red tridimensional.

Todas las mezclas estudiadas proporcionaron geles físicos mesógenos, cuyas propiedades se recogen en la Tabla 4.2.

Todos los geles estudiados son nuevos, con excepción de los geles basados en el reticulante **RA** y el compuesto **5CB** (geles **gC-RA%molar**). Estos geles ya habían sido descritos por Kato et al.¹⁶¹, comprobando que las propiedades determinadas en nuestros materiales coinciden con las descritas. Además, se han preparado una serie de mezclas que contenían tanto el gelificante **RB** como el **RA** utilizando el cristal líquido **5CB**.

Tabla 4.2 Propiedades de los materiales nemáticos **5CB** y **BL006** y de sus geles físicos cristal líquido preparados con los gelificantes **RB** y **RA**.

MATERIAL ^a	CRISTAL LÍQUIDO	GELIFICANTE (% mol)	T ^a DE TRANSICIÓN (°C) ^b	TIPO DE GEL
5CB (C)	5CB	-	I 35 N 24 C	-
gC-RB1	5CB	RB (1%)	I 72 Gel 33 Gel N	Tipo I
gC-RB2	5CB	RB (2%)	I 79 Gel 33 Gel N	Tipo I
gC-RB3	5CB	RB (3%)	I 88 Gel 33 Gel N	Tipo I
gC-RB4	5CB	RB (4%)	I 98 Gel 34 Gel N	Tipo I
gC-RB5	5CB	RB (5%)	I 93 Gel 34 Gel N -28 C	Tipo I
gC-RA1	5CB	RA (1%)	I 65 Gel 32 Gel N	Tipo I
gC-RA2	5CB	RA (2%)	I 80 Gel 32 Gel N	Tipo I
gC-RA3	5CB	RA (3%)	I 84 Gel 31 Gel N	Tipo I
gC-RA4	5CB	RA (4%)	I 91 Gel 32 Gel N	Tipo I
gC-RA5	5CB	RA (5%)	I 96 Gel 32 Gel N	Tipo I
gC-RB1RA4	5CB	RB (1%) RA (4%)	I 81 Gel 29 Gel N ^c	Tipo I
gC-RB2RA3	5CB	RB (2%) RA (3%)	I 76 Gel 29 Gel N ^c	Tipo I
gC-RB3RA2	5CB	RB (3%) RA (2%)	I 76 Gel 28 Gel N ^c	Tipo I
gC-RB4RA1	5CB	RB (4%) RA (1%)	I 91 Gel 27 Gel N ^c	Tipo I
BL006 (B)	BL006	-	I 116 N	-
gB-RB2	BL006	RB (2%) ^d	I 106 N* 87 Gel N* 7 C	Tipo II
gB-RB5	BL006	RB (5%) ^e	I 104 N* 94 Gel N* 20 C	Tipo II
gB-RA2	BL006	RA (2%) ^f	I 110 N* 96 Gel N*	Tipo II

a) Nomenclatura utilizada: g (mezcla que gelifica), C y B (nemático base), RB y RA (gelificante), n (porcentaje del gelificante).

b) Temperaturas obtenidas por DSC en el máximo de pico. I: líquido isotrópico. N: fase nemática. C: cristal. Gel: fase gel. Gel N: fase gel nemático. N*: fase colestérica. Gel N*: fase gel colestérico.

c) Materiales que muestran segregación de los gelificantes y de las redes formadas.

d) RB al 2% en mol: equivalente al 16% en peso.

e) RB al 5% en mol: equivalente al 39% en peso.

f) RA al 2% en mol: equivalente al 4% en peso.

El estudio por MOP de los geles basados en **5CB** permitieron comprobar que todos ellos presentan una secuencia de transiciones de fase líquido isotrópico-Gel-Gel cristal líquido, determinadas por una relación $T_{Sol-Gel} > T_{I-CL}$, es decir, que son geles de Tipo I. Todos estos geles son ópticamente isotrópicos en el estado gel y presentan anisotropía óptica al pasar a formar los geles cristal líquido (gel N) (Figura 4.14). En el estado gel, a pesar de que no presentan birrefringencia, las fibras del gelificante son visibles mediante MOP (Figura 4.14B). Por otra parte, los geles cristal líquido fueron estudiados por SEM (Figura 4.14D), observando una morfología de tipo “cerebro”.

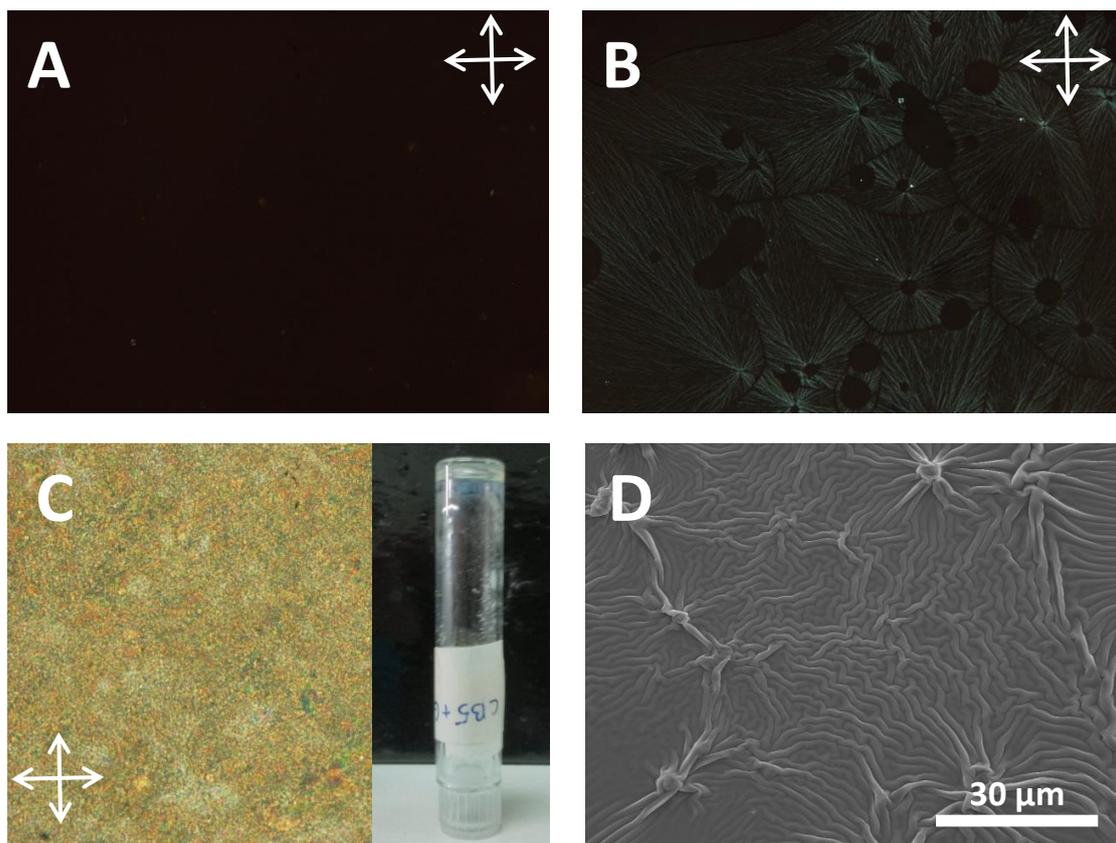


Figura 4.14: A) Fotografía de MOP del gel **gC-RB2** en celda Linkam, en fase líquido isotrópico (100 °C). B) Fotografía de MOP del gel **gC-RB2**, en celda Linkam, en fase gel (62 °C). C) Fotografía de MOP de gel **gC-RB2**, en celda Linkam, en fase gel cristal líquido (30 °C) y fotografía del vial con el gel mesógeno a temperatura ambiente. D) Microfotografía de SEM del gel cristal líquido de **gC-RB2**.

En el caso de los geles que combinan ambos reticulantes (**RB** y **RA**) se observó por MOP que se producía una segregación entre ambos y de sus correspondientes redes, dando lugar a geles con peor consistencia y propiedades físicas, por lo que no se consideraron adecuados para su estudio.

Las diferentes transiciones de fase de estos materiales también fueron detectadas por DSC, determinando con mayor precisión las temperaturas de transición. A modo de ejemplo, en la Figura 4.15 se muestra el termograma de enfriamiento del gel **gC-RB2**. Se observan claramente y con picos agudos la transición sol-gel y la transición líquido isotrópico-cristal líquido. Estos termogramas son repetitivos en los sucesivos ciclos de calentamiento-enfriamiento.

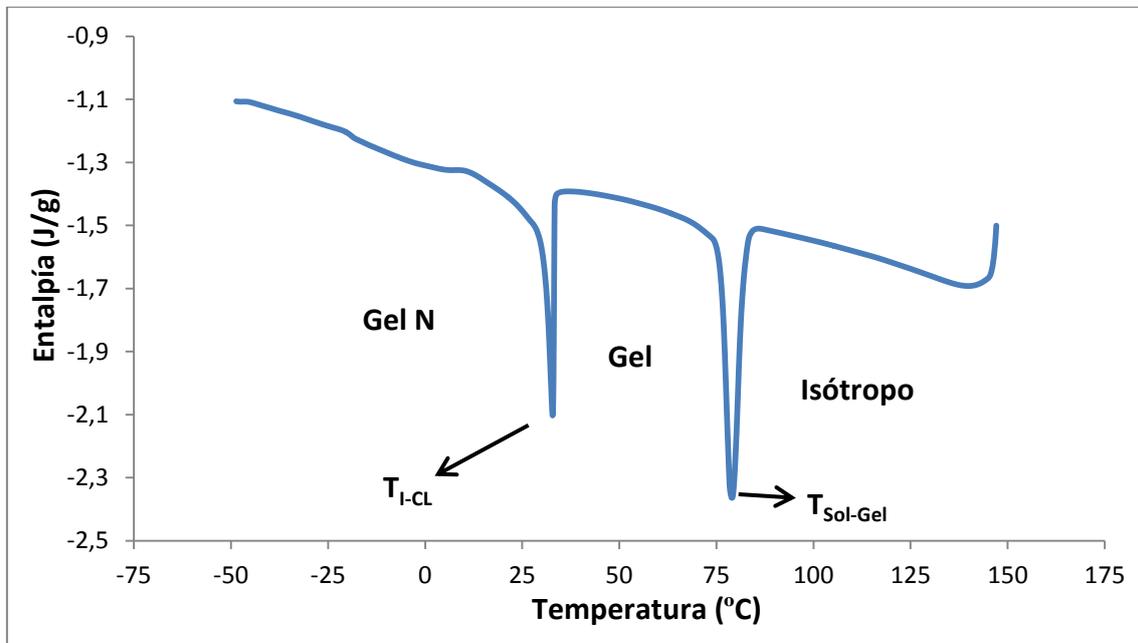


Figura 4.15: Curva de DSC del proceso de enfriamiento del gel **gC-RB2** (10 °C/min) en el que se muestran los picos correspondientes a los cambios de fase y sus correspondientes temperaturas: transición isotrópico-cristal líquido (T_{I-CL}) y transición sol-gel ($T_{Sol-Gel}$).

Las texturas observadas por MOP no permitían determinar con seguridad el tipo de mesofase del gel cristal líquido, ya que la fase cristal líquido aparece una vez se ha formado el gel. Por ello estas mesofases a temperatura ambiente se estudiaron por difracción de rayos X. En todos los casos estudiados, los difractogramas obtenidos presentaron únicamente un halo difuso a altos ángulos entre 4.2 y 4.4 Å y otro halo difuso a bajos ángulos, compatible con una fase nemática (Figura 4.16).

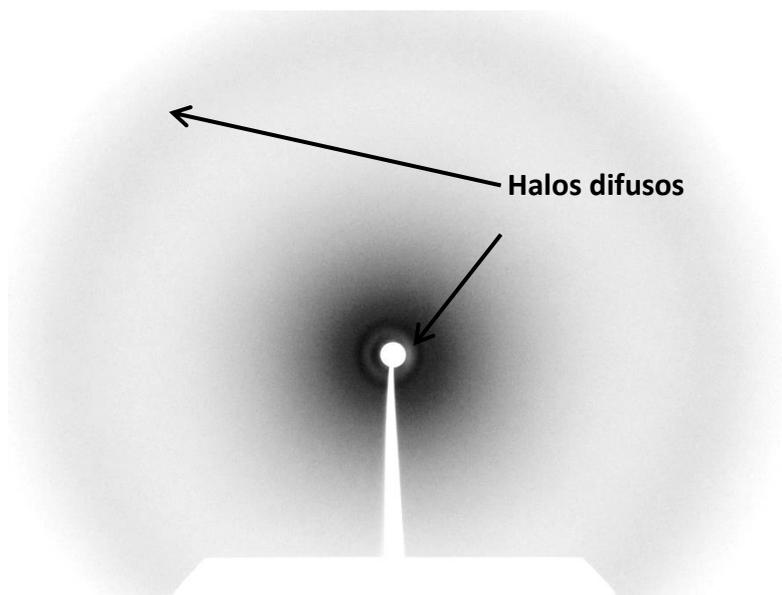


Figura 4.16: Diffractograma del gel **gC-RB2** en la fase gel nemática a temperatura ambiente.

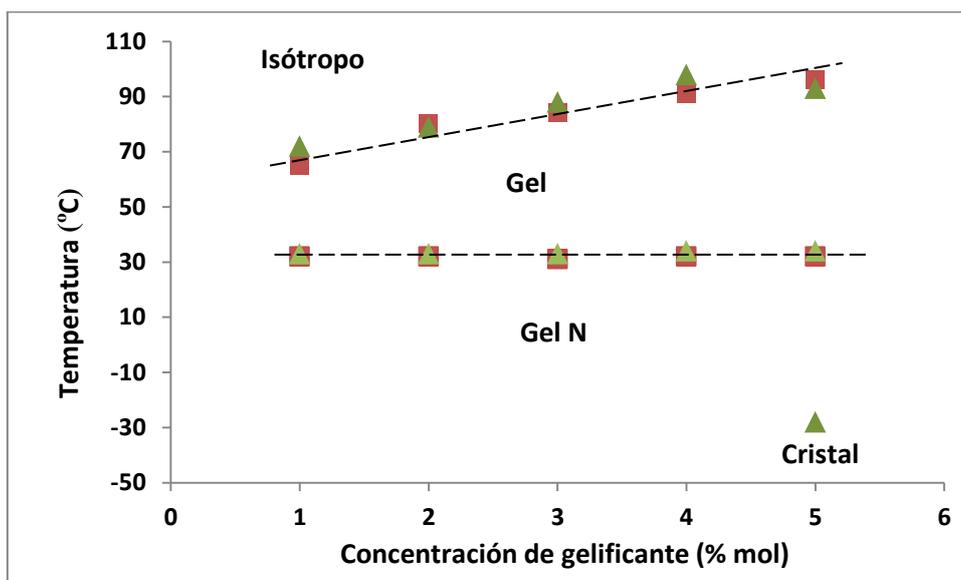


Figura 4.17: Diagrama de fases de los geles cristal líquido preparados con **5CB** y los gelificantes **RB** (triángulo verde) y **RA** (cuadrado rojo).

Como se puede observar en la Tabla 4.2 y la Figura 4.17, apenas hay diferencias en algunas características del comportamiento cristal líquido de los geles formados por el gelificante “tipo banana” **RB** y los formados con el gelificante alifático **RA**. Todos los geles cristal líquido son nemáticos de Tipo I y son estables a temperaturas inferiores a 34-31 °C. Únicamente el gel **gC-RB5** cristaliza a -28 °C, a diferencia de lo que sucede con el gel **gC-RA5** y el resto de los geles nemáticos. Por otra parte, también se puede observar que los intervalos de temperatura de estabilización del estado gel son más

amplios conforme aumenta la proporción de gelificante, que es la tendencia habitual al formarse una red fibrilar más estable, sin embargo esto no afecta a la transición líquido cristal líquido.

Asimismo, se puede comprobar que la gelificación del cristal líquido con estos gelificantes no modifica el tipo de mesofase y apenas varían las temperaturas de transición del material mesógeno gelificado. Hay que señalar, que atendiendo a la estructura molecular de ambos gelificantes, la presencia de quiralidad en su estructura podría posibilitar la inducción de una fase colestérica, sin embargo, los geles cristal líquido formados presentan una fase nemática. Este comportamiento se debe a que todos los geles cristal líquido obtenidos son de Tipo I, por lo que a la temperatura que aparece el cristal líquido, el gelificante quiral está formando parte de la red fibrilar del gel y ni el gelificante ni la red tridimensional ejercen efecto alguno sobre la organización supramolecular de las moléculas de **5CB** en la mesofase, desde el punto de vista de quiralidad supramolecular.

Los resultados obtenidos con los geles basados en **5CB** condicionaron los estudios a realizar en el caso de los geles basados en el otro material nemático seleccionado, la mezcla **BL006**. En el estudio de los geles con **5CB** no se observaron diferencias significativas en el comportamiento de los geles en función de la concentración del gelificante, por ello, en este caso los geles a estudio se limitaron a aquellos con concentraciones al 2 y al 5 % en mol del gelificante, tanto para **RB** como **RA**. Por otra parte, al no conocer la composición de la mezcla nemática **BL006**, hubo que trabajar con equivalencias en % en peso del gelificante, que se establecieron conforme a las cantidades utilizadas en los geles basados en **5CB**. De esta manera, aseguramos en lo posible la presencia de una cantidad similar de gelificante para una masa determinada de cristal líquido.

Se prepararon diferentes mezclas de **BL006**: con **RB** al 16 % en peso (equivalente a un 2 % en mol, **gB-RB2**), con **RB** al 39 % en peso (equivalente a un 5 % en mol, **gB-RB5**) y con **RA** al 4 % en peso (equivalente a un 2 % en mol, **gB-RA2**).

La caracterización de estos materiales mediante MOP, mostró que las mezclas formaban geles cristal líquido con una secuencia de transiciones de fase líquido isotrópico – cristal líquido - Gel cristal líquido, determinadas por una relación $T_{\text{Sol-Gel}} < T_{i-c_L}$, es decir, que son geles de Tipo II, y no presentan un estado de gel isotrópico.

En el estudio por MOP (Figura 4.18), se observó que en estos materiales la fase cristal líquido aparece desde el líquido isotrópico formando gotitas (Figura 4.18B), que van coalesciendo hasta formar la mesofase, por otra parte, muy fluida. Este comportamiento es típico de fases nemáticas. Además, el progresivo enfriamiento de la muestra, venía acompañado de un cambio de color en la textura, variando desde el

azul hasta el rojo. Estas características son indicativas de la presencia de una fase nemática quiral (colestérica), consecuencia de la presencia y efecto del gelificante quiral, que actúa como dopante quiral. Sin embargo la textura que aparece en el estado gel cristal líquido no ha permitido la asignación clara de una mesofase. (Figura 4.18 C)

Además, al igual que en el estudio anterior, los geles cristal líquido se estudiaron por SEM (Figura 4.18 D) observando las fibras del gelificante con morfologías de tipo “cerebro”.

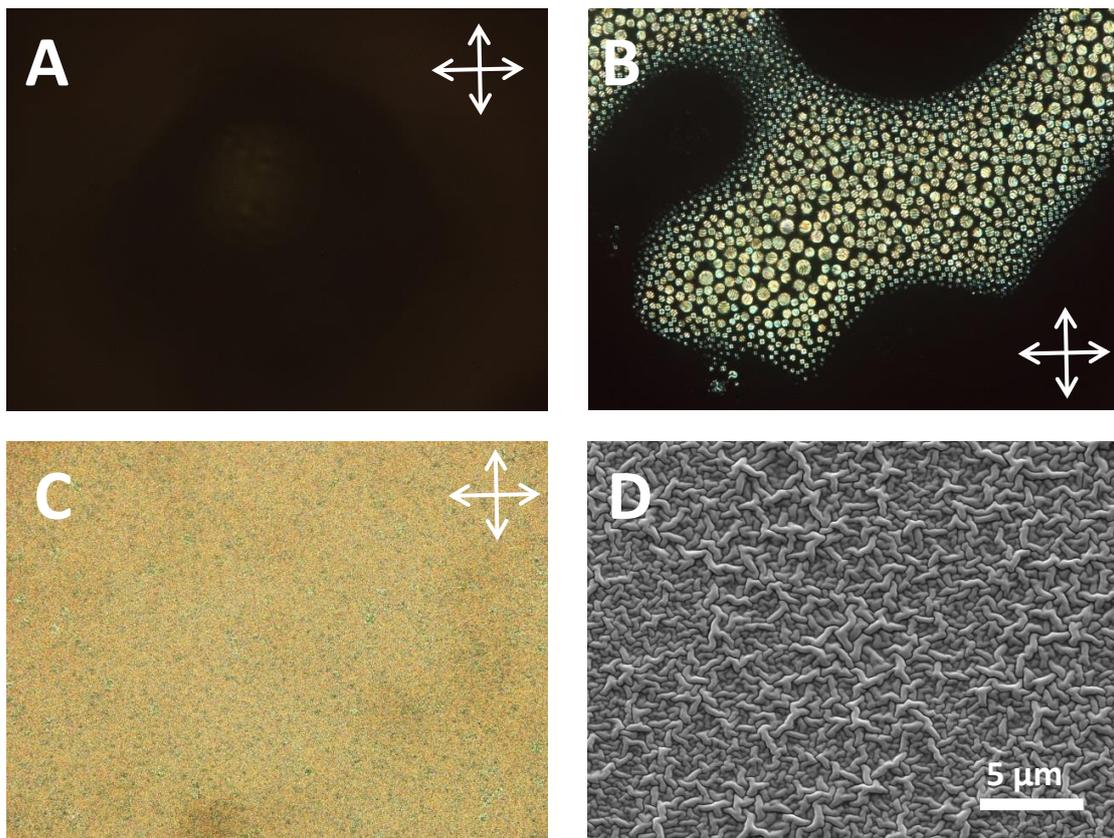


Figura 4.18: A) Imagen de MOP (en celda Linkam) de **gB-RB2** en fase isotrópica (122 °C). B) Imagen de MOP (en celda Linkam) de **gB-RB2** en fase colestérica (105 °C). C) Imagen de MOP (en celda Linkam) de **gB-RB2** en fase gel colestérico (55 °C). D) Microfotografía de SEM del gel colestérico de **gB-RB2**.

Si bien las texturas y cambios termocrómicos observados sugieren la presencia de organizaciones del tipo nemática quiral y su gelificación, estos materiales se han estudiado por difracción de rayos X a temperatura ambiente para confirmar el tipo de mesofase gelificada. En todos los casos estudiados, los difractogramas obtenidos presentaron únicamente un halo difuso a altos ángulos entre 4.2 y 4.4 Å y otro halo

difuso a bajos ángulos (Figura 4.19), apoyando el carácter nemático de la fase cristal líquido.

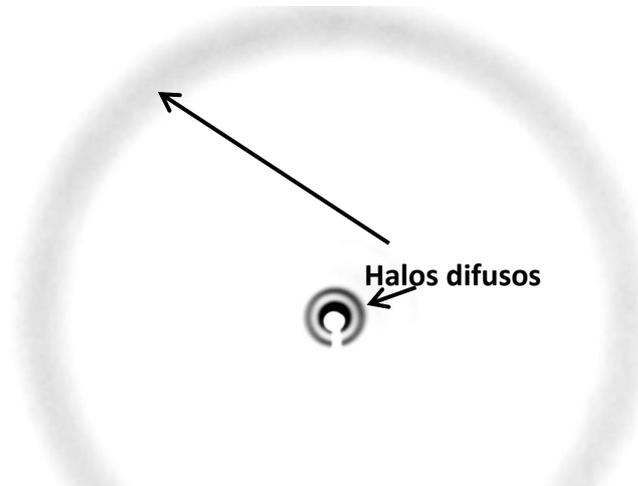


Figura 4.19: Diffractograma del gel **BL-Ban2** en la fase gel nemática quiral, a temperatura ambiente.

El estudio de calorimetría realizado por DSC (Figura 4.20), también ha permitido detectar las transiciones sol-gel e isotropo-cristal líquido de estos materiales, aunque con menor nitidez por mostrar picos más anchos, probablemente debido a que el cristal líquido **BL006** es una mezcla de compuestos.

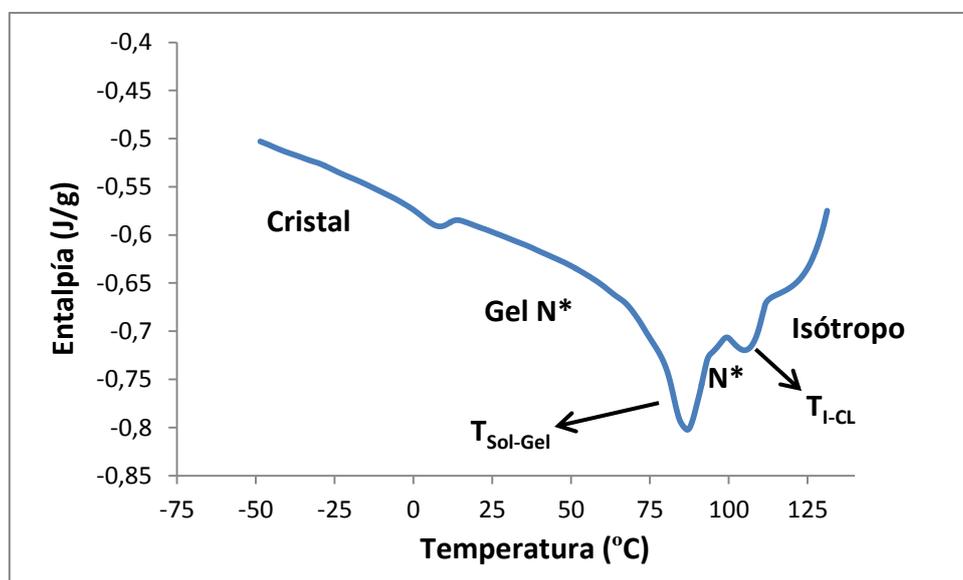


Figura 4.20: Curva de DSC del proceso de enfriamiento de **gB-RB2** (10 °C/min) en el que se muestran los picos correspondientes a los cambios de fase y sus correspondientes temperaturas: transición isotropo-cristal líquido (T_{I-CL}) y transición sol-gel ($T_{Sol-Gel}$).

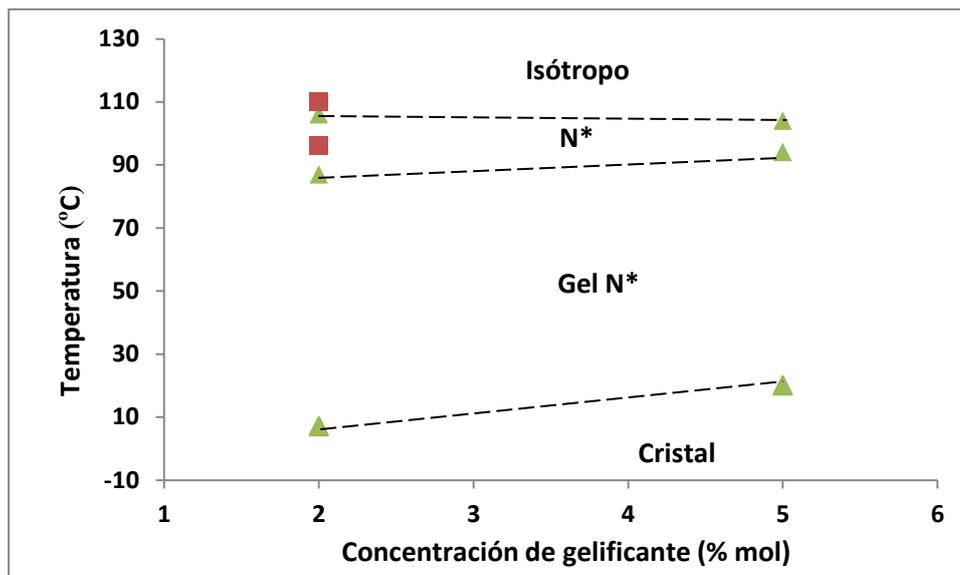


Figura 4.21: Diagrama de fases de los geles cristal líquido preparados con **BL006** y los gelificantes **RB** (triángulo verde) y **RA** (cuadrado rojo).

Como se puede observar en la Tabla 4.2 y la Figura 4.21, los tres geles citados presentan intervalos amplios de gel colestérico (más de 80 °C), desde 96-87 °C hasta temperatura ambiente o inferiores. Solo los geles basados en el gelificante “tipo banana” cristalizan. Por otra parte, el gelificante **RB** induce una mayor desestabilización de la mesofase respecto al cristal líquido gelificado, **BL006**, de forma más significativa con mayores concentraciones.

A modo de resumen podemos concluir que:

- Un gelificante “tipo banana” como **RB** gelifica físicamente entre 100-70 °C, y permite gelificar fases cristal líquido de tipo nemático y colestérico a temperatura ambiente.
- Dependiendo del material mesógeno gelificado, **RB** permite obtener geles de Tipo I (utilizando nemáticos con $T_{I-CL} < 40$ °C) o geles de Tipo II (utilizando nemáticos con $T_{I-CL} > 100$ °C).
- En los geles de Tipo I, la red fibrilar con unidades “tipo banana” formada a partir de **RB** y la red fibrilar creada a partir de **RA**, sin unidades “tipo banana”, provocan efectos similares en las propiedades del gel mesógeno. La mezcla de ambos gelificantes produce una segregación de ambos en el gel.
- En los geles de Tipo II, la presencia de un gelificante quiral como **RB** o **RA**, induce mesofases y geles mesógenos con organización colestérica. Sin embargo, la presencia de unidades “tipo banana” en las proporciones estudiadas no ha permitido inducir

efectos análogos a los descritos al dopar mesofases N o N* con moléculas “tipo banana”.

- Los geles de Tipo II generados por el gelificante “tipo banana” proporcionan geles cristal líquido más estables y en intervalos de temperatura más amplios que en el caso de los geles de Tipo I.

4.4.3.2. Geles físicos nemáticos con dopante quiral

Como ya se ha comentado anteriormente, en la actualidad se está prestando una gran atención a las *fases azules* (BP) por sus potenciales aplicaciones en el campo de los dispositivos electroópticos y fotónicos. Sin embargo, son escasos los materiales que presentan este tipo de fases y en intervalos muy estrechos de temperatura. En los últimos años, se ha desarrollado una gran actividad en la búsqueda de procedimientos que permitan estabilizar estas mesofases,¹⁷¹⁻¹⁷² en particular a partir de materiales colestéricos en ocasiones gelificados químicamente. Por ello, la estabilización por gelificación física de una fase colestérica en nuestros materiales es un resultado optimista para pensar en la posible generación y estabilización de fases azules utilizando el gelificante “tipo banana” (RB).

Teniendo en cuenta la bibliografía,^{171, 172} para la obtención de mesofases BP es importante trabajar con materiales colestéricos con paso de hélice pequeño. Este tipo de N* pueden aparecer cuando a un cristal líquido colestérico o nemático se le añaden pequeñas cantidades de un compuesto quiral (*dopante quiral*) con alto “*Helical Twisting Power*” (HTP). En el trabajo realizado por Hur et al^{171g}, observaron que al añadir a un cristal líquido nemático un 6 % en peso de un dopante quiral de estas características y un mínimo de 25 % en peso de una molécula “tipo banana”, era posible obtener fases azules en un intervalo de temperatura entre 50 °C y 80 °C (Figura 4.22).

¹⁷¹ a) Nakata, M.; Takahashi, Y.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Phys. Rev. E* **2003**, 68, 417101. b) Lee, M.; Hur, S.-T.; Higuchi, H.; Song, K.; Choi, S.-W.; Kikuchi, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5813. c) Taushanoff, S.; Van Le, K.; Williams, J.; Twieg, R. J.; Sadashiva, B. K.; Takezoe, H.; Jáklí, A. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 5893. d) Zheng, Z.; Shen, D.; Huang, P. *New J. Phys.* **2010**, 12, 113018. e) Ocak, H.; Bilgin-Eran, B.; Prehm, M.; Schymura, S.; Lagerwall, J. P. F.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2011**, 7, 8266. f) Zheng, Z.; Shen, D.; Huang, P. *New J. Phys.* **2011**, 13, 063037. g) Hur, S.-T.; Gim, M.-J.; Yoo, H.-J.; Choi, S.-W.; Takezoe, H. *Soft Matter* **2011**, 7, 8800. h) Gim, M. J.; Hur, S. T.; Park, K. W.; Lee, M.; Choi, S. W.; Takezoe, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9968.

¹⁷² a) Kikuchi, H.; Yokota, M.; Hisakado, Y.; Yang, H.; Kajiyama, T. *Nature Mater.* **2002**, 1, 64. b) Coles, H. J.; Pivnenko, M. N. *Nature* **2005**, 436, 997. c) Dierking, I. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 1153. d) Yan, J.; Wu, S.-T. *Opt. Mater. Express* **2011**, 1, 1527. e) Dierking, I.; Blenkhorn, W.; Credland, E.; Drake, W.; Kociuruba, R.; Kayser, B.; Michael, T. *Soft Matter* **2012**, 8, 4355.

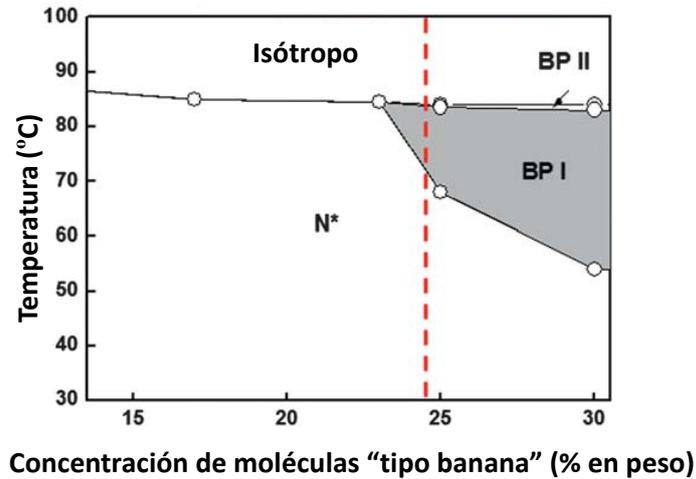
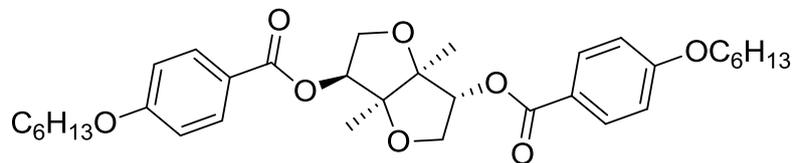


Figura 4.22: Diagrama de fases del cristal líquido nemático BYLC53XX con 6 % de dopante quiral y concentraciones diferentes de un componente "tipo banana". En la zona gris se muestra la inducción de fases azules.^{171g}

Teniendo en cuenta estos resultados y los expuestos en el apartado anterior, se han preparado dos mezclas utilizando como cristal líquido tanto **5CB** como **BL006**, dopados con un 6 % en peso con un dopante quiral de alto HTP, el compuesto **D*** (Figura 4.23) ampliamente utilizado en la bibliografía.¹⁷¹



D*

Figura 4.23: Estructura química del dopante quiral de alto HTP utilizado.

Las mezclas preparadas se estudiaron por MOP y DSC, y las temperaturas de transición obtenidas se recogen en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades de los materiales colestéricos basados en **5CB** y **BL006** y el dopante quiral **D*** al 6% en peso, y de sus geles físicos cristal líquido preparados con los gelificantes **RB** y **RA**.

MATERIAL ^a	CRISTAL LÍQUIDO	GELIFICANTE (% mol)	T ^a DE TRANSICIÓN (°C) ^b	TIPO DE GEL
mC-D*	5CB+D*	-	I 30 N*	-
gC-D*-RB2	5CB+D*	RB (2%) ^c	I 89 Gel 30 Gel N*	Tipo I
gC-D*-RB5	5CB+D*	RB (5%) ^d	I 97 Gel 28 Gel N*	Tipo I
mB-D*	BL006	-	I 104 N*	-
gB-D*-RB2	BL006+D*	RB (2%) ^c	I 97 N* 76 Gel N*	Tipo II
gB-D*-RB5	BL006+D*	RB (5%) ^d	I 102 N* 101 Gel N* 16 C	Tipo II
gB-D*-RA2	BL006+D*	RA (2%) ^e	I 105 N* 90 Gel N*	Tipo II

a) Ver Tabla anterior. D*: Dopante quiral al 6% en peso.

b) Temperaturas obtenidas por DSC en el máximo de pico. I: líquido isotrópico. N*: fase colestérica. Gel: fase gel. Gel N*: fase gel colestérico. C: cristal.

c) RB al 2% en mol equivale al 16% en peso.

d) RB al 5% en mol equivale al 39% en peso.

e) RA al 2% en mol equivale al 4% en peso.

Las mezclas **mC-D*** y **mB-D*** presentaron texturas tipo “oily-streaks” típicas de una mesofase colestérica (Figura 4.24). Además, la mezcla **mB-D*** presentaba una reflexión selectiva de luz roja a temperatura ambiente (se comentará con más detalle más adelante, Figura 4.28 A), mientras que la mezcla **mC-D*** no presentaba ningún tipo de reflexión selectiva de luz. En el estudio mediante difracción de rayos X, se observaron difractogramas similares a los obtenidos para otras mesofases colestéricas, con un halo difuso a altos y otro a bajos ángulos.

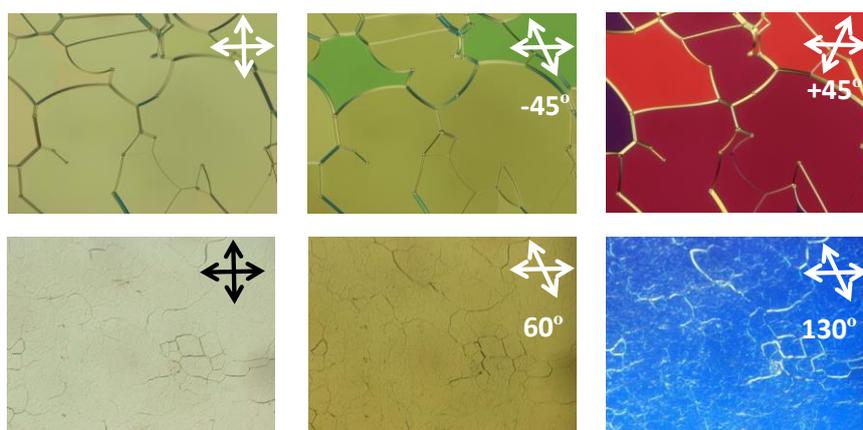


Figura 4.24: Texturas de las fases colestéricas observadas por MOP a temperatura ambiente. Arriba: mezcla **mB-D***. Abajo: mezcla **mC-D***

Con estos materiales colestéricos, se prepararon diferentes mezclas al 2% y al 5% molar (o el equivalente en peso) del gelificante **RB**, con un doble objetivo: como vía para gelificar la fase N* y como vía de “dopar” la mesofase con estructuras “tipo banana”. Con el fin de contrastar el efecto “puro” de la red, también se preparó una mezcla análoga con el gelificante **RA**.

Las mezclas se estudiaron mediante MOP y DSC. Las propiedades de todos estos materiales se recogen en la Tabla 4.3. Se comprobó que todas las muestras preparadas gelificaban y como hemos descrito anteriormente, los materiales basadas en **5CB** daban lugar a geles cristal líquido de Tipo I, y los basados en **BL006** proporcionan geles cristal líquido de Tipo II.

Las temperaturas de transición de los geles cristal líquido basados en **5CB** no difieren significativamente de las obtenidas para los materiales sin dopante quiral, siendo ligeramente superior la temperatura de gelificación cuando se utiliza **RB** (Tablas 4.1 y 4.3). Las texturas observadas en la fase gel colestérico no permitieron asignar con claridad el tipo de mesofase (Figura 4.25). Los estudios de DRX de estas mesofases gelificadas proporcionaron difractogramas similares a los anteriormente adjudicados a materiales colestéricos. Considerando la naturaleza colestérica del cristal líquido **mC-D***, a ambos geles se ha atribuido una organización colestérica. En la Figura 4.25 C se muestra una imagen de SEM de uno de estos materiales con una microestructura similar a la observada para otros materiales con este gelificante.

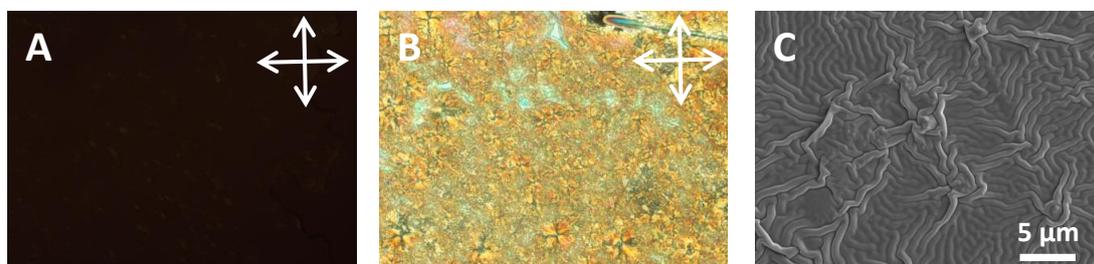


Figura 4.25: Texturas observadas por MOP de **gC-D*-RB2**: A) Gel (en celda Linkam) a 81 °C, B) Gel colestérico (en celda Linkam) a 28 °C y C) Microfotografía de SEM en la fase gel colestérico.

Los geles cristal líquido basados en **BL006** fueron todos geles de Tipo II. Se observaron dos tipos de comportamiento. Los dos geles al 2% (**gB-D*-RB2** y **gB-D*-RA2**) se comportan de manera generalizada como un gel de Tipo II, al enfriar primero se produce la transición isotropo-cristal líquido y posteriormente se produce la gelificación. Sin embargo, en el gel **gB-D*-RB5**, (Tabla 4.3) la aparición de la mesofase y la gelificación tienen lugar en un intervalo muy pequeño de temperatura (menos de 1 °C) por lo que los dos procesos son casi simultáneos.

La caracterización óptica de los materiales **gB-D*-RB2**, **gB-D*-RB5** y **gB-D*-RA2** por MOP (Figura 4.26) mostró la aparición de la fase cristal líquido en forma de gotitas, característica de una fase nemática o colestérica. Una vez que se produce la gelificación de la mesofase, las texturas obtenidas no son claras y no permiten asignar con precisión un tipo de mesofase. Los estudios de difracción de rayos X de las muestras en el estado gel cristal líquido, dieron lugar a difractogramas con un halo difuso en altos y bajos ángulos, pudiendo ser asignadas a fases colestéricas. Además, estas muestras se observaron por SEM y se obtuvieron morfologías de “tipo cerebro” igual que en los casos anteriores.

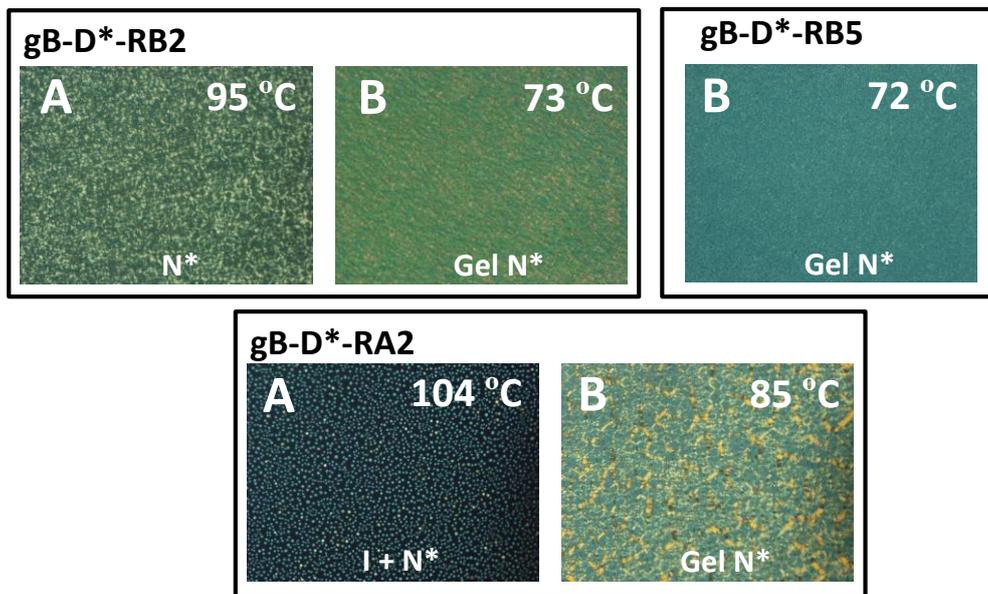


Figura 4.26: Texturas observadas por MOP (en celda Linkam) de las mezclas con **BL006** con el dopante quiral **D***, tanto en la fase cristal líquido (A) y fases gel cristal líquido (B). En el caso de **gB-D*-RB5**, no se consiguió obtener la fase cristal líquido debido a su pequeño intervalo de temperaturas.

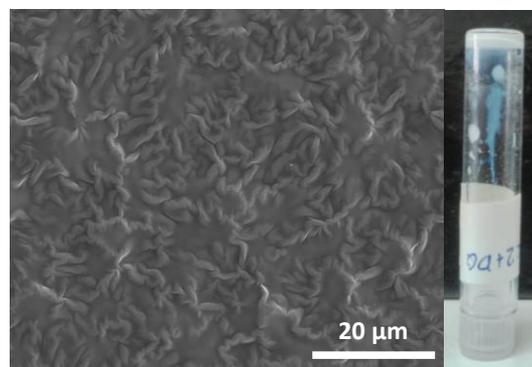


Figura 4.27: Microfotografía de SEM del gel colestérico **gB-D*-RB2** y fotografía del vial invertido con el material en fase gel cristal líquido.

Todos los materiales colestéricos hasta aquí descritos se han estudiado en celdas Linkam con alineamiento planar. La observación directa de las mezclas en celda, mostró que los materiales que contenían la mezcla cristal líquido **mB-D*** y el gelificante **RB** presentaban reflexión selectiva de luz a temperatura ambiente. En particular, el gel **gB-D*-RB2** muestra reflexión selectiva de luz verde-amarilla (Figura 4.28 B) y el gel **gB-D*-RB5** reflexión selectiva de luz azul. Sin embargo, el cristal líquido colestérico **mB-D***, en ausencia de reticulante, presenta reflexión selectiva de luz roja (Figura 4.28 A). Estos resultados indican que la fase colestérica presenta diferente paso de hélice en función de la presencia y de la concentración de **RB**.

Sin embargo, todas las muestras basadas en el gelificante **RA** (Figura 4.28 D) y las basadas en el cristal líquido **mC-D*** (tanto con **RB** y **RA**) no presentaban reflexión selectiva de luz visible.

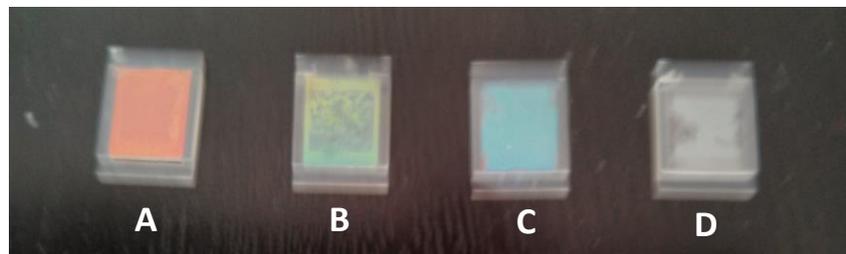


Figura 4.28: Celdas Linkam preparadas con diferentes materiales, a temperatura ambiente e iluminadas con luz visible (luz diurna): A) **mB-D*** (rojo), B) **gB-D*-RB2** (verde-amarillo), C) **gB-D*-RB5** (azul) y D) **gB-D*-RA2** (sin reflexión selectiva de luz visible).

Los resultados hasta aquí obtenidos, si bien nos han permitido constatar que el reticulante “tipo banana” **RB** permite gelificar mesofases colestéricas, en ningún caso hemos podido comprobar que este tipo de gelificantes, con o sin unidades “tipo banana”, permitan inducir fases azules con los materiales colestéricos de alto HTP utilizados.

4.4.3.3. Geles físicos nemáticos con dopante quiral y dopante “tipo banana”

Los resultados negativos en la inducción de fases azules con nuestra propuesta de trabajo podrían ser debidos a diferentes razones, entre las que destacamos:

- Que los materiales colestéricos utilizados no son adecuados para nuestros propósitos.
- Que las temperaturas de gelificación de **RA** y de **RB** tampoco sean adecuadas. Hay propuestas que apuntan a que la inducción o la estabilización de una fase BP se

originan por la existencia de “defectos” que impiden o retrasan la organización de las estructuras helicoidales que dan lugar a la mesofase N^* ,^{171h} estos defectos pueden ser generados por la red tridimensional de un gel.

- Que debido a la estructura del gelificante **RB**, no se produzca la “dispersión” necesaria de las estructuras “tipo banana” en el seno de la mesofase N^* , que posibilite las inestabilidades que permiten la formación de las fases BP.

Por ello se realizaron nuevos estudios cuyo planteamiento y resultados se exponen a continuación.

a) En el primero de ellos, y con el fin de comprobar la idoneidad del material colestérico utilizado, optamos por dopar uno de los materiales colestéricos base (**mB-D***) con un compuesto “tipo banana”, de forma que la mesofase BP fuera inducida por la presencia de una molécula “tipo banana”.

Con este fin, considerando los resultados bibliográficos antes mencionados,¹⁷¹ se formuló una nueva mezcla basada en **BL006**, que identificamos como **mB-D*-BN30**. Esta mezcla está formada por el material **B-D*** colestérico de alto HTP ya utilizado, y un 30% en peso de un cristal líquido “tipo banana” (**BN**) preparado en nuestro grupo de investigación. Esta molécula tiene una estructura muy similar a la de la unidad “tipo banana” del gelificante **RB** (Figura 4.29).

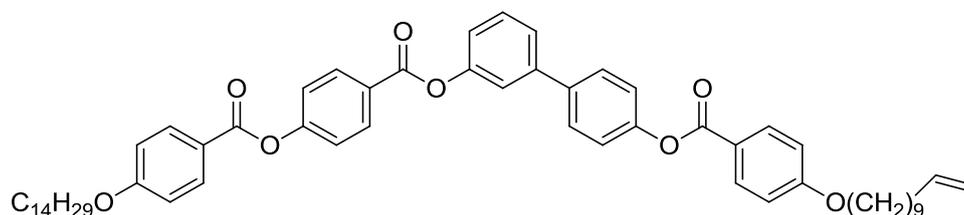


Figura 4.29: Estructuras química de la molécula “tipo banana” **BN** utilizada como dopante.

Esta nueva mezcla (**mB-D*-BN30**) presenta un intervalo significativo de fases BP (Tabla 4.4), detectadas e identificadas por MOP, ya que no se observan por DSC. Las texturas de las fases BP permitieron asignar el tipo de fase (BP III y BP I) a pesar de que presentaban una birrefringencia muy tenue (Figura 4.30). Por debajo de 75 °C presenta una fase colestérica con textura “*oily streaks*”. Las diferentes mesofases se estudiaron mediante difracción de rayos X. En el caso de las fases BP se obtuvieron difractogramas sin reflexiones, de acuerdo con la naturaleza isotrópica de estas fases. En la fase colestérica se observaron dos halos difusos, uno a altos ángulos y otro a bajos ángulos.

Estos resultados probaron por tanto la posibilidad de inducir fases BP en uno de los colestéricos utilizados.

Tabla 4.4. Propiedades de los materiales colestéricos basados en **BL006**, el dopante quiral **D*** al 6% en peso y el dopante “tipo banana” **BN**, y de sus geles físicos cristal líquido preparados con los gelificantes **RB** y **RA**.

MATERIAL ^a	CRISTAL LÍQUIDO	GELIFICANTE (% mol)	T ^a DE TRANSICIÓN (°C) ^b	TIPO DE GEL
mB-D*-BN30	BL006	-	I 90 BP III 87 BP I 75 N* 49 C	-
gB-D*-BN15-RB2	BL006+D*+BN	RB (2%) ^c	I 79 N* 78 Gel N* 25 C	Tipo II
gB-D*-BN30-RA2	BL006+D*+BN	RA (2%) ^d	I 86 N* 85 Gel N* 28 C	Tipo II
gB-D*-BN30-RB2	BL006+D*+BN	RB (2%) ^c	I 97 Gel BP 84 Gel N* 30 C	Tipo II

a) Ver tabla anterior. BN: Dopante “tipo banana”.

b) Temperaturas obtenidas por DSC en el máximo de pico. I: líquido isotrópico. BP III: Fase azul de tipo III. BP I: fase azul de tipo I. N*: fase colestérica. Gel N*: fase gel colestérico. C: cristal. Gel BP: fase gel BP.

c) RB al 2% en mol equivale al 16% en peso.

d) RA al 2% en mol equivale al 4% en peso.

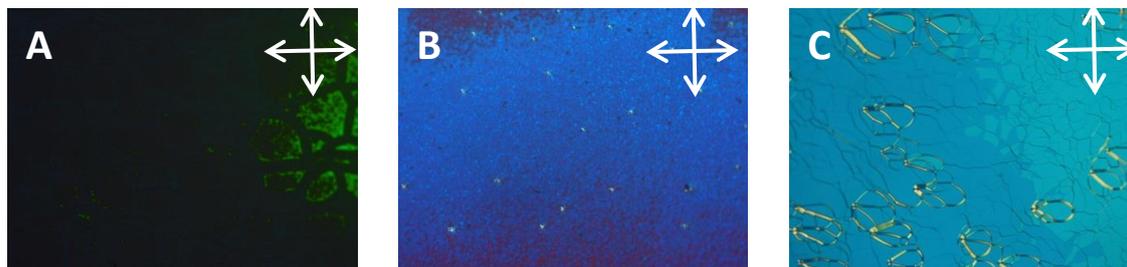


Figura 4.30: Texturas observadas por MOP (en celda Linkam) de **mB-D*-BN30** correspondientes a las fases: A) BP III (89 °C), B) BP I (81 °C), C) Colestérica (73 °C).

b) En segundo lugar, y con el fin de comprobar la importancia de “dispersar” en la mesofase las estructuras “tipo banana”, se planteó una formulación con una proporción total de unidades “tipo banana” en torno al 30% en peso, con 15% de **BN** más un 16% procedente de **RB2**, a la que hemos identificado como **gB-D*-BN15-RB2**. Las propiedades de este material se recogen en la Tabla 4.4.

Como ha sucedido siempre que se ha utilizado **BL006** como cristal líquido básico, el material gelifica formando un gel cristal líquido de Tipo II. De nuevo, también se ha observado que al enfriar, había un intervalo de apenas un grado entre las temperaturas de transición sol-gel e isotrópico-cristal líquido.

El estudio de MOP (Figura 4.31) permitió identificar de forma clara el tipo de textura del cristal líquido gelificado, observando una textura “*oily streaks*” característica de la fase colestérica. Esta fase se confirmó por DRX, proporcionando difractogramas con un halo difuso en altos y bajos ángulos, compatibles con fases colestéricas. Sin embargo, en ningún momento se detectó la presencia de ningún tipo de fase BP.

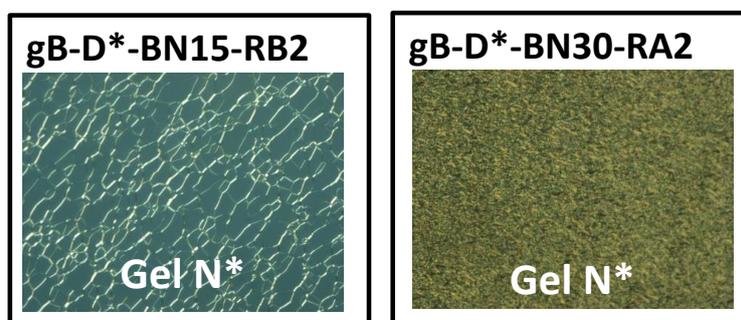


Figura 4.31: Texturas observadas por MOP (en celda Linkam) de las mezclas **gB-D*-BN15-RB2** (65 °C) y **gB-D*-BN30-RA2** (79 °C) en la fase gel colestérico.

c) Ante estos resultados y con el fin de comprobar la capacidad real de que RB y RA puedan formar una fase BP y de estabilizar la misma, se han formulado y estudiado dos nuevas mezclas, **gB-D*-BN30-RA2** y **gB-D*-BN30-RB2**, en las que al material con mesofase BP (**mB-D*-BN30**) se ha adicionado un 2% molar de **RA** o de **RB**.

En el primer caso, el material **gB-D*-BN30-RA2** permite estimar el efecto de la red física esencialmente, y en el gel **gB-D*-BN30-RB2** queríamos estudiar la influencia de la red y de la presencia de estructuras “tipo banana” adicionales.

La formulación **gB-D*-BN30-RB2** presenta, en peso, una proporción total de unidades “tipo banana” en torno al 46% (30% procedente de **mB-D*-BN30** y 16% procedente de **RB2**). Las propiedades de estos dos nuevos materiales se recogen en la Tabla 4.4.

De nuevo, en ambos casos se ha formado un gel cristal líquido de Tipo II y también se ha observado que al enfriar, había un intervalo de apenas un grado entre las temperaturas de transición sol-gel e isotropo-cristal líquido.

El gel mesógeno presente en **gB-D*-BN30-RA2** es de tipo colestérico. Las texturas observadas por MOP (Figura 4.31) no permiten identificar con seguridad un tipo de fase, aunque por DRX se observan halos difusos a altos y bajos ángulos. Por analogía con los materiales anteriores, esta fase se ha asignado como colestérica, sin observarse ningún indicio de presencia de organizaciones tipo BP.

Por el contrario, el material **gB-D*-BN30-RB2** presenta dos estados gel cristal líquido: en el intervalo 97-84 °C es gel BP y, a temperaturas inferiores, forma un gel

colestérico hasta que el material cristaliza a 30 °C. Las texturas obtenidas por MOP (Figura 4.32) en el estado gel BP apenas mostraban birrefringencia (era necesario utilizar la máxima potencia de iluminación del microscopio para observarla) y por DRX no se obtuvo ninguna reflexión, indicando que es una fase isotrópica. El estado gel colestérico presentó texturas mucho más birrefringentes y su difractograma de rayos X es típico de una fase colestérica. Por comparación con el resto, se asignó como una fase colestérica.

Por lo tanto, hemos podido comprobar que cualquier red fibrilar no permite gelificar una fase BP, pero que sí que es posible gelificar físicamente este tipo de mesofase. De esta forma podremos estudiar las diferencias entre la organización BP del material sin gelificar y la confinada por una red fibrilar tridimensional creada físicamente.

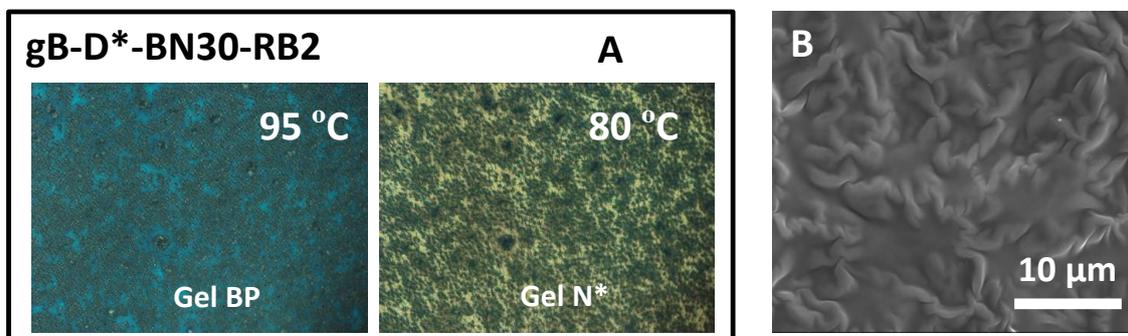


Figura 4.32: A) Texturas observadas por MOP (celda Linkam) de **gB-D*-BN30-RB2** y B) Microfotografía de SEM del gel colestérico **gB-D*-BN30-RB2**.

A modo de resumen y considerando estos últimos resultados podemos decir que:

- Por primera vez se ha podido gelificar de forma física una fase BP, aunque no se ha logrado una organización tipo BP en un intervalo de temperaturas mayor que el del material mesógeno gelificado. Por otra parte, hemos obtenido un material con dos mesofases gelificadas.

Así mismo hemos observado:

- Que la “cadena principal” de la red fibrilar generada por gelificantes derivados de *trans*-1,2-bis(amino)ciclohexano, permite la gelificación de organizaciones BP, pero no es la más adecuada, y

- Que un gelificante “tipo banana” es compatible con la gelificación de fases BP, aunque el balance “dopante libre” / “dopante en gelificante” es determinante en la formación de un gel BP. Probablemente, se precisa una “dispersión” más eficaz de las estructuras “tipo banana” del gelificante en la mesofase.

4.5. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

De los resultados obtenidos en este capítulo se extraen las siguientes conclusiones:

- Gelificantes “tipo banana” como **RB**, diamida del *trans*-1,2-bis(amino)ciclohexano, permiten formar geles físicos, tanto organogeles como geles cristal líquido.
- Con una adecuada selección del material mesógeno a gelificar y de las proporciones del gelificante “tipo banana” como **RB** permiten obtener geles cristal líquido tanto de Tipo I como de Tipo II, así como gelificar mesofases de tipo N, N* y BP.
- Un gelificante “tipo banana” físico es compatible con la gelificación física de mesofases BP, aunque la adecuada “dispersión” de las estructuras “tipo banana” del gelificante en la mesofase se ven como un aspecto importante a considerar.

5

**PARTE
EXPERIMENTAL**

5 *Parte experimental*

En este capítulo se incluyen todos los métodos operativos y los datos de caracterización estructural de los compuestos que han permitido la obtención de los diferentes compuestos de esta Tesis Doctoral.

Para facilitar la lectura de este capítulo, se han incorporado de nuevo los esquemas sintéticos seguidos para la preparación de los diferentes compuestos “tipo banana” de esta Tesis Doctoral. Junto a ellos se describen los correspondientes procedimientos experimentales y se incluye la caracterización química de los compuestos sintetizados.

El contenido de este capítulo se ha estructurado de la siguiente forma:

- 5.1. Métodos operativos generales**
- 5.2. Síntesis de los ácidos carboxílicos**
- 5.3. Síntesis de los dendrímeros iónicos**
- 5.4. Síntesis de los anfífilos oxietilénicos**
- 5.5. Síntesis del gelificante “tipo banana”**

Como queda reflejado en los diferentes esquemas sintéticos incluidos en los capítulos anteriores, una parte de los compuestos intermedios y finales se han preparado utilizando reacciones y modos operativos similares. Por este motivo, se ha optado por reunir en un mismo apartado el conjunto de estos procedimientos experimentales, diferenciándolos por el tipo de reacción. Estos procedimientos se han identificado con un número a los que se hará alusión en posteriores apartados donde se concreta la síntesis de cada compuesto.

El resto de los métodos operativos seguidos se incluyen de forma individual en el momento en el que se describe la síntesis de los diferentes compuestos preparados en el transcurso de este trabajo.

5.1. Métodos operativos generales.

MÉTODO 1: Alquilación de fenoles (reacción de Williamson).

Una mezcla del fenol (1 mol) y K_2CO_3 (2.5 moles) se disuelven en un disolvente polar aprótico seco (DMF, acetonitrilo o acetona). A continuación, con agitación se añade lentamente el halogenuro de alquilo (1 mol). La disolución se mantiene con agitación y a reflujo. El progreso de la reacción se realiza mediante cromatografía de capa fina (CCF). Posteriormente, el crudo de reacción se enfría a temperatura ambiente, se añade agua y se extrae tres veces con una mezcla hexano : acetato de etilo (1:1). La fase orgánica se lava con agua, se seca con $MgSO_4$, y se evapora hasta sequedad. La purificación se lleva a cabo por recristalización o cromatografía en columna.

MÉTODO 2: Hidrólisis básica de ésteres metílicos.

El éster metílico (1 mol) se disuelve y agita en una mezcla de metanol : agua (7:3). La disolución se enfría a $0^\circ C$ y se añade lentamente el $LiOH$ (5 moles). La mezcla se calienta a reflujo y el progreso de la reacción se realiza mediante cromatografía de capa fina (CCF). A continuación se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente, se añade una mezcla agua-hielo y se acidifica con HCl (37%) hasta $pH=2$. La mezcla se filtra, el sólido se lava con agua y se seca. Por último, el compuesto se purifica por recristalización o cromatografía en columna.

MÉTODO 3: Esterificación (reacción de Steglich).

Se disuelve el ácido carboxílico (1 mol), el fenol (1 mol) y DPTS (1 mol) en CH_2Cl_2 seco y en atmósfera de Ar. La mezcla se enfría con un baño de hielo y se añade lentamente DCC (1.5 moles). La mezcla de reacción se agita a $0^\circ C$ durante 1 hora, se retira el baño de hielo y se mantiene con agitación durante 24 horas. El precipitado

(DCU) se filtra y la disolución resultante se evapora a sequedad. El compuesto obtenido se purifica por recristalización o cromatografía en columna.

MÉTODO 4: Hidrogenolisis de ésteres y éteres bencílicos con Pd(OH)₂/C (20% en peso).

El compuesto bencilado se disuelve en una mezcla ciclohexeno y etanol o THF (1:1) y se añade Pd(OH)₂/C (20%) (aproximadamente un 10% en peso del compuesto bencilado). La mezcla de reacción se agita a reflujo y el progreso de la reacción se realiza mediante CCF. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente. El crudo de reacción se filtra sobre Celite® y el filtrado se lleva a sequedad. Finalmente, el compuesto se purifica por recristalización o cromatografía en columna.

MÉTODO 5: Acoplamiento de anillos aromáticos (reacción de Suzuki).

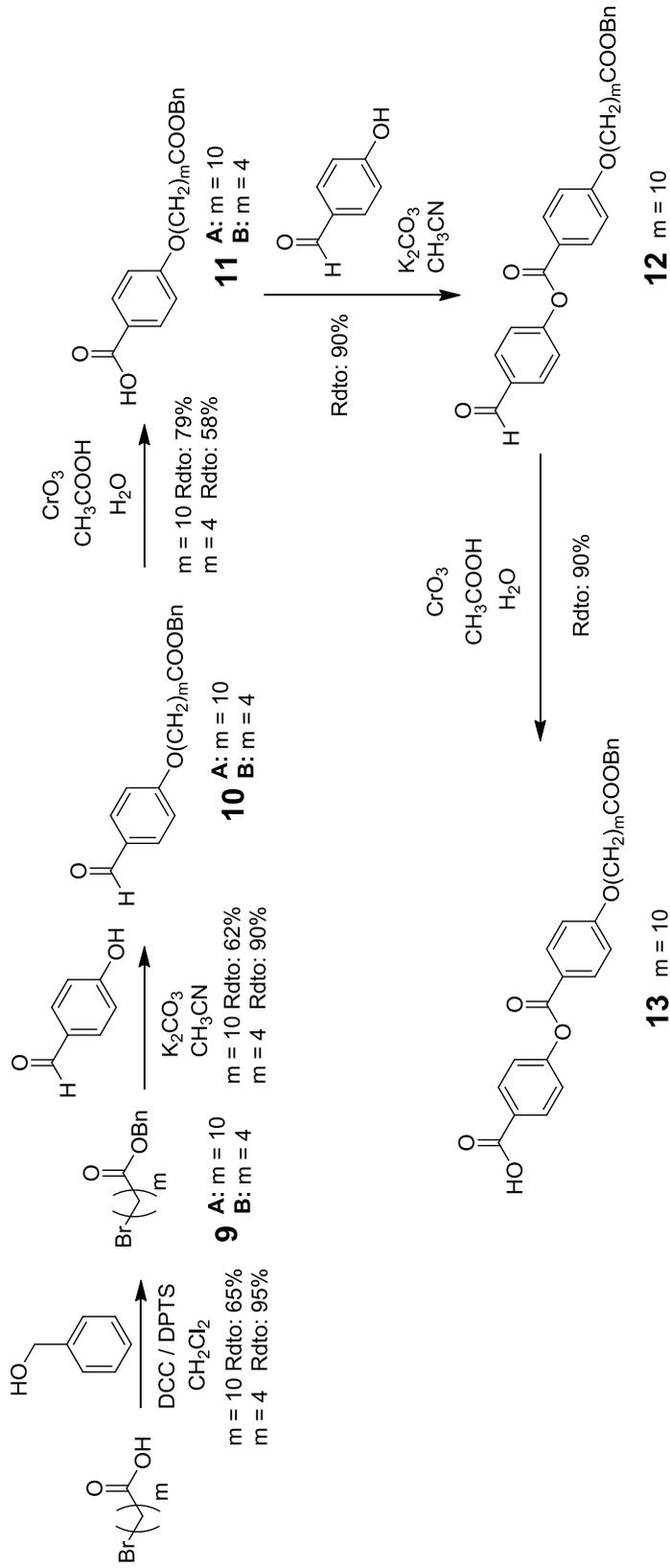
En un Schlenk seco se añaden el bromuro aromático (1 mol), el ácido borónico aromático (1.5 moles), KF (100-150 moles), (2-bifenil)-di-terc-butilfosfina (C₆H₅C₆H₄P[(C(CH₃)₃)₂] (0.1 moles) y acetato de paladio (II) (0.05 moles). Se realizan 3 ciclos de vacío-Ar y el contenido del Schlenk se disuelve en THF seco. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, el crudo de reacción se filtra sobre Celite®, el sólido se lava con THF y el filtrado se lleva a sequedad. El sólido obtenido se redissuelve en CH₂Cl₂ y se lava con NaOH (1M), se seca con CaCl₂ y se evapora el disolvente. Por último, el compuesto se purifica por cromatografía en columna o recristalización.

MÉTODO 6: Oxidación de aldehídos con CrO₃ (reactivo de Jones).

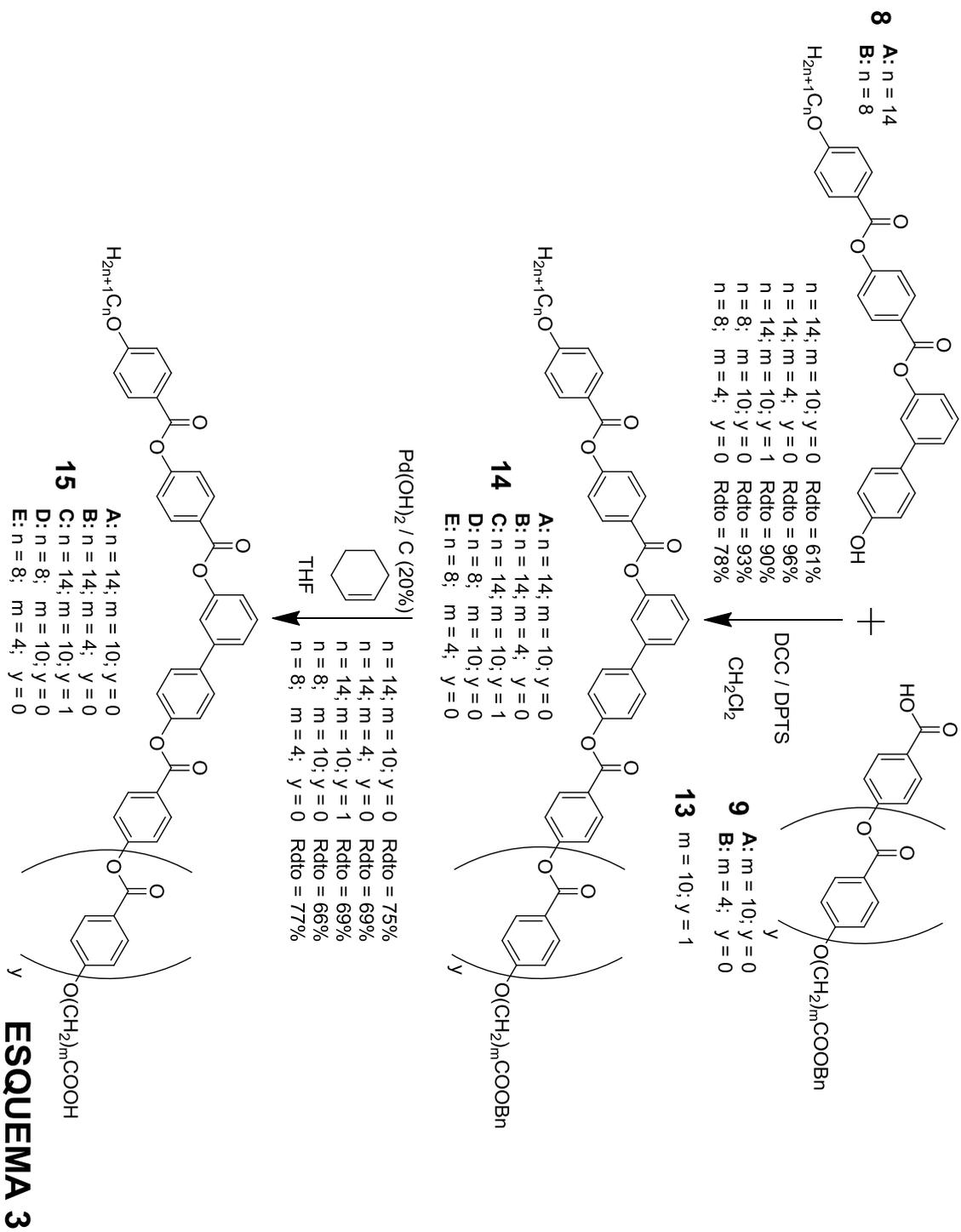
El aldehído (1 mol) se disuelve en una disolución acuosa de ácido acético (al 90%) y se mezcla con una disolución acuosa de CrO₃ (2 moles) en ácido acético (al 60%). La disolución resultante se agita a reflujo durante 6 horas. A continuación, se añade agua y se mantiene entre 0-4 °C durante toda una noche. El crudo de reacción se filtra y el sólido se lava con agua. Por último, el compuesto se purifica por recristalización o cromatografía en columna.

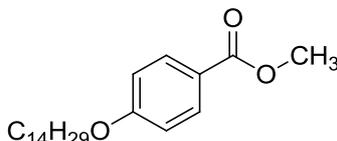
MÉTODO 7: Síntesis de dendrímeros iónicos.

El dendrímero de PPI de 1^a, 2^a o 5^a generación, previamente disuelto en THF seco, se adiciona a una disolución del ácido carboxílico en THF seco, en proporción estequiométrica 1:1 (un grupo ácido por grupo amina primaria). La mezcla se mantiene bajo ultrasonidos durante 15 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se evapora el disolvente y los dendrímeros iónicos sintetizados se secan a vacío a temperatura ambiente durante 12 horas.



ESQUEMA 2



COMPUESTO 1: 4-n-tetradeciloxibenzoato de metilo

Fórmula empírica: C₂₂H₃₆O₃

Peso molecular: 348.52 g/mol

Rf: 0.8 (Hexano : Acetato de etilo 4:1)

Método 1:

4-hidroxibenzoato de metilo: 6.6 g (43 mmoles).

K₂CO₃: 8.9 g (64 mmoles).

1-bromotetradecano: 12.8 mL (43 mmoles).

DMF: 80 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 12.9 g (86%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 66¹⁷³

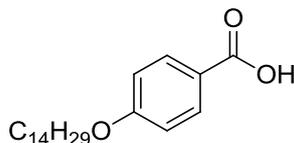
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.20-1.49 (m, 22H), 1.79 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 3.99 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 6.89 (ddd, J = 9.7 Hz, J = 4.8 Hz, J = 2.8 Hz, 2H), 7.97 (ddd, J = 9.7 Hz, J = 4.8 Hz, J = 2.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 51.8, 68.2, 114.0, 122.3, 131.5, 162.9, 166.9.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2956, 2918, 2849, 1725, 1610, 1436, 1283, 1257.

¹⁷³ Shen, D.; Pegenau, A.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1593.

COMPUESTO 2: ácido 4-n-tetradeciloxibenzoico



Fórmula empírica: C₂₁H₃₄O₃

Peso molecular: 334.49 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂)

Método 2:

Compuesto 1: 12.0 g (34 mmoles).

LiOH: 3.8 g (158 mmoles).

Metanol : Agua (7:3): 280 mL

Purificación: Recristalización en ácido acético glacial.

Rendimiento: 11.34 g (99%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

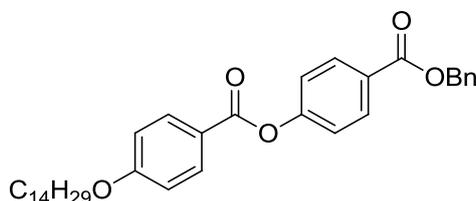
Punto de fusión (°C): Cr 99 SmC 142 l¹⁷³

¹H RMN (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.84 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 1.22-1.45 (m, 22H), 1.71 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 4.00 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 6.96 (ddd, J = 9.7 Hz, J = 8.9 Hz, J = 2.8 Hz, 2H), 7.85 (ddd, J = 9.7 Hz, J = 8.9 Hz, J = 2.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 32.0, 68.2, 114.1, 122.3, 131.6, 163.0, 166.9.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3100, 2954, 2917, 2849, 1671, 1607, 1556, 1471, 1436, 1256.

COMPUESTO 3A: 4-(4-n-tetradeciloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo



Fórmula empírica: C₃₅H₄₄O₅

Peso molecular: 544.72 g/mol

Rf: 0.6 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Compuesto **2**: 5.0 g (15 mmoles).

4-hidroxibenzoato de bencilo: 3.4 g (15 mmoles).

DCC: 4.6 g (22.4 mmoles).

DPTS: 4.4 g (15 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 5.44 g (99%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

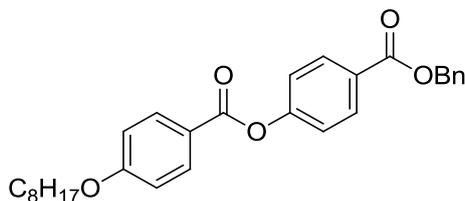
Punto de fusión (°C): 86¹⁷³

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.24-1.51 (m, 22H), 1.82 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.38 (s, 2H), 6.97 (ddd, J = 9.8 Hz, J = 8.8 Hz, J = 2.6 Hz, 2H), 7.29 (ddd, J = 9.3 Hz, J = 8.7 Hz, J = 2.4 Hz, 2H), 7.33-7.47 (m, 5H), 8.13 (ddd, J = 11.4 Hz, J = 8.7 Hz, J = 2.6 Hz, 2H), 8.15 (ddd, J = 11.4 Hz, J = 8.8 Hz, J = 2.4 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 66.8, 68.4, 114.4, 121.0, 121.8, 127.5, 128.2, 128.3, 128.6, 131.3, 132.4, 135.9, 154.9, 163.7, 164.4, 165.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2956, 2916, 2848, 1730, 1716, 1603, 1510, 1470, 1292, 1254, 1215.

COMPUESTO 3B: 4-(4-n-octiloxibenzoiloxi)benzoato de bencilo



Fórmula empírica: C₂₉H₃₂O₅

Peso molecular: 460.56 g/mol

Rf: 0.5 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Ácido 4-octiloxibenzoico: 3.8 g (15 mmoles).

4-hidroxibenzoato de bencilo: 3.9 g (15 mmoles).

DCC: 4.7 g (22.4 mmoles).

DPTS: 4.4 g (15 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 6.14 g (87%). Sólido blanco.

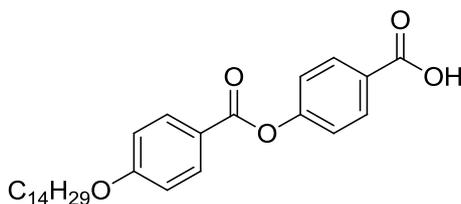
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 92¹⁷³

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.30-1.51 (m, 10H), 1.82 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.37 (s, 2H), 6.97 (ddd, J = 9.7 Hz, J = 9.0 Hz, J = 2.8 Hz, 2H), 7.28 (ddd, J = 9.3 Hz, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, 2H), 7.32-7.47 (m, 5H), 8.13 (ddd, J = 11.8 Hz, J = 9.0 Hz, J = 2.8 Hz, 2H), 8.15 (ddd, J = 11.4 Hz, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 66.8, 68.4, 114.4, 121.8, 127.5, 128.2, 128.3, 128.6, 131.3, 132.4, 135.9, 154.9, 163.7, 164.4, 165.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2922, 2850, 1732, 1719, 1604, 1512, 1255, 1160.

COMPUESTO 4A: ácido 4-(4-n-tetradeciloxibenzoiloxi)benzoico

Fórmula empírica: C₂₈H₃₈O₅

Peso molecular: 454.60 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **3A**: 5.2 g (10 mmoles).

Ciclohexeno: 100 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.4 g

Etanol: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol : ácido acético (2:1).

Rendimiento: 4.08 g (94%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

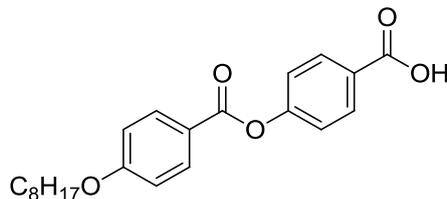
Punto de fusión (°C): C 118 SmC 210 N 214 |¹⁷³

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23-1.51 (m, 22H), 1.82 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 6.98 (ddd, J = 9.7 Hz, J = 9.0 Hz, J = 2.8 Hz, 2H), 7.32 (ddd, J = 9.3 Hz, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, 2H), 8.14 (ddd, J = 9.7 Hz, J = 9.0 Hz, J = 2.8 Hz, 2H), 8.18 (ddd, J = 9.3 Hz, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 30.9, 31.9, 68.4, 114.4, 121.9, 131.8, 132.4, 135.9, 154.9, 163.7, 164.4, 165.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3200-2800, 2919, 2859, 1739, 1691, 1605, 1512, 1257.

COMPUESTO 4B: ácido 4-(4-n-octiloxibenzoiloxi)benzoico



Fórmula empírica: C₂₂H₂₆O₅

Peso molecular: 370.44 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **3B**: 5.8 g (13 mmoles).

Ciclohexeno: 100 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.5 g

Etanol: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol : ácido acético (2:1).

Rendimiento: 4.42 g (95%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

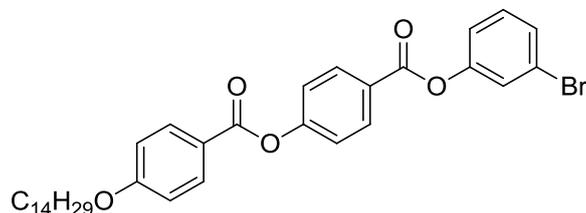
Punto de fusión (°C): Cr 129 SmC 220 I¹⁷³

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23-1.56 (m, 10H), 1.83 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.20 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 68.4, 114.4, 120.9, 122.0, 126.6, 131.9, 132.4, 155.5, 163.8, 164.3, 171.1.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3200-2500, 2921, 2853, 1734, 1685, 1602, 1511, 1253, 1206.

COMPUESTO 5A: 3-(4-n-tetradeciloxibenzoiloxi)benzoiloxi-1-bromobenceno



Fórmula empírica: $C_{34}H_{41}BrO_5$

Peso molecular: 609.59 g/mol

Rf: 0.8 (CH_2Cl_2)

Método 3:

Compuesto **4A**: 2.8 g (6 mmoles).

3-bromofenol: 1.1 g (6 mmoles).

DCC: 1.9 g (9 mmoles).

DPTS: 1.8 g (6 mmoles).

CH_2Cl_2 : 150 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 3.34 g (89%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión ($^{\circ}C$): 90¹⁷⁴

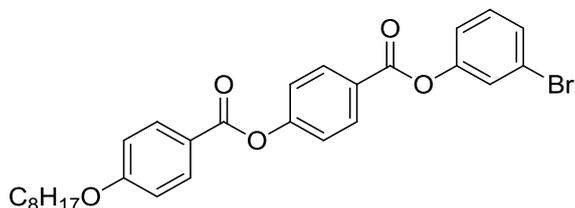
1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H) 1.83-1.27 (m, 20H), 1.48 (m, 2H), 1.83 (m, 2H), 4.0 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.19 (m, 1H), 7.31 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.43 (m, 2H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2, 22.8, 26.1, 29.2, 29.4, 29.6, 29.7, 29.7, 29.8, 32.0, 68.5, 114.5, 120.7, 120.9, 122.3, 122.5, 125.3, 126.5, 129.2, 130.6, 131.2, 131.9, 132.5, 151.4, 155.6, 163.9, 164.1.

FTIR (KBr, ν : cm^{-1}): 2927, 2849, 1736, 1604, 1558, 1278.

¹⁷⁴ Vergara, J.; Gimeno, N.; Cano, M.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4931.

COMPUESTO 5B: 3-(4-n-octiloxibenzoiloxi)benzoiloxi-1-bromobenceno



Fórmula empírica: C₂₈H₂₉BrO₅

Peso molecular: 525.4309 g/mol

Rf: 0.8 (CH₂Cl₂)

Método 5:

Compuesto **4B**: 4.2 g (13 mmoles).

3-bromofenol: 2.3 g (13 mmoles).

DCC: 3.2 g (18 mmoles).

DPTS: 3.9 g (13 mmoles).

CH₂Cl₂: 200 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 4.95 g (81%). Sólido blanco.

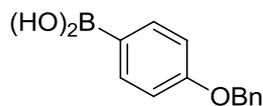
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 85¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23-1.50 (m, 10 H), 1.83 (dt, J = 14.5 Hz, J = 7.0 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.29-7.43 (m, 5H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 68.4, 114.4, 120.6, 122.8, 122.2, 122.4, 125.2, 126.3, 129.1, 130.5, 131.8, 132.4, 151.3, 155.5, 163.8, 164.0, 164.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2916, 2856, 1737, 1608, 1588, 1274.

COMPUESTO 6: ácido 4-benciloxifenilborónico

Fórmula empírica: C₁₃H₁₃BO₃

Peso molecular: 228.05 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂)

Método: En un Schlenk se disuelve 4-benciloxi-1-bromobenceno (5.0 g, 18 mmoles) en THF destilado (75 mL). La disolución se enfría a -75 °C en un baño de N₂ / isopropanol y se hacen 3 ciclos de vacío-Ar. A continuación, mientras se mantiene la temperatura por debajo de -65 °C, se añade lentamente butillitio (2.5M en hexanos, 8.2 mL). Durante la adición se forma un precipitado blanco. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 1 hora por debajo de -65 °C y después se añade lentamente trimetilborano [B(CH₃)₃] (7 mL, 30 mmoles). La disolución se vuelve clara y se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, se añade HCl hasta alcanzar pH = 6-7, y la mezcla se extrae con dietiléter. La fase orgánica se lava con agua, se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se lleva a sequedad.

Purificación: Recristalización en hexano.

Rendimiento: 3.34 g (80%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 203¹⁷⁵

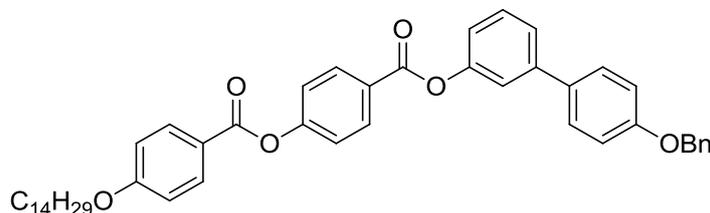
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.10 (s, 2H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.26-7.39 (m, 5H), 8.07 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 69.9, 114.4, 127.6, 128.1, 128.7, 136.7, 137.5, 162.4.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3480-3232, 1707, 1609, 1510, 1247, 1180, 1046, 756.

¹⁷⁵ Shen, D; Pegenau, A.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1593.

COMPUESTO 7A: 4-benciloxi-3-[4-(4-n-tetradeciloxibenzoiloxi)-benzoiloxi]bifenilo



Fórmula empírica: C₄₇H₅₂O₆

Peso molecular: 712.91 g/mol

Rf: 0.8 (CH₂Cl₂)

Método 5:

Compuesto **5A**: 3.3 g (5 mmoles).

Compuesto **6**: 1.8 g (8 mmoles).

KF: 5.2 g (90 mmoles).

C₆H₅C₆H₄P[(C(CH₃)₃)₂]: 0.2 g (0.6 mmoles).

Pd(OAc)₂: 82 mg (0.4 mmoles).

THF: 40 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 3.44 g (89%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

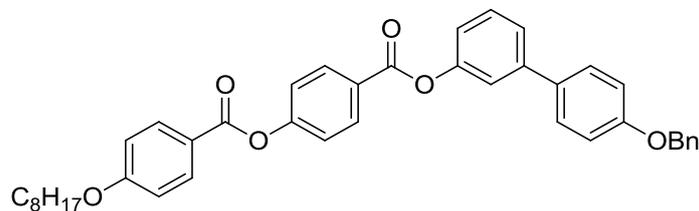
Punto de fusión (°C): 128¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H) 1.83-1.27 (m, 24H), 4.0 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 7.00 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.19 (m, 1H), 7.43 (m, 10H), 7.55 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.9, 29.0, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 31.8, 68.3, 70.0, 119.7, 119.9, 120.9, 121.6, 121.9, 124.1, 125.8, 126.8, 127.3, 127.9, 128.1, 128.5, 129.3, 129.4, 129.6, 131.7, 132.3, 132.8, 142.4, 150.8, 151.2, 155.2, 163.7, 164.2, 164.4.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2945, 2867, 1728, 1602, 1506, 1281.

COMPUESTO 7B: 4-benciloxi-3-[4-(4-n-octiloxibenzoiloxi)benzoiloxi]bifenilo



Fórmula empírica: C₄₁H₄₀O₆

Peso molecular: 628.75 g/mol

Rf: 0.8 (CH₂Cl₂)

Método 5:

Compuesto **5B**: 4.8 g (9 mmoles).

Compuesto **6**: 3.0 g (13 mmoles).

KF: 8.8 g (151 mmoles).

C₆H₅C₆H₄P[(C(CH₃)₃)₂]: 0.2 g (0.7 mmoles).

Pd(OAc)₂: 0.08 g (0.4 mmoles).

THF: 60 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 4.91 g (85%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

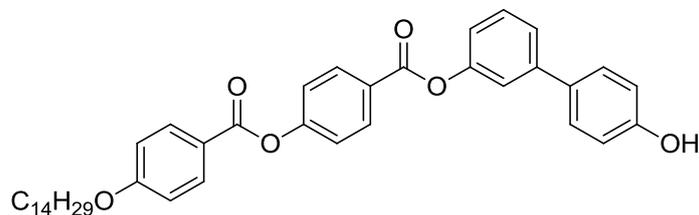
Punto de fusión (°C): 128¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, 3H, J = 6.9 Hz), 1.25-1.52 (m, 10H), 1.84 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.15-7.21 (m, 1H), 7.30-7.51 (m, 10H), 7.55 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 68.4, 70.1, 114.4, 115.2, 119.8, 119.9, 122.1, 124.2, 127.5, 128.0, 128.2, 128.6, 129.7, 131.8, 132.4, 142.5, 151.3, 155.3, 164.1, 164.3.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2925, 2857, 1732, 1604, 1510, 1254.

COMPUESTO 8A: 4-hidroxi-3-[4-(4-n-tetradeciloxibenzoil-oxi)benzoiloxi]bifenilo



Fórmula empírica: C₄₀H₄₆O₆

Peso molecular: 622.79 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **7A**: 3.4 g (5 mmoles).

Ciclohexeno: 60 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.4 g

Etanol: 60 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 8:2).

Rendimiento: 2.83 g (94%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 135¹⁷⁶

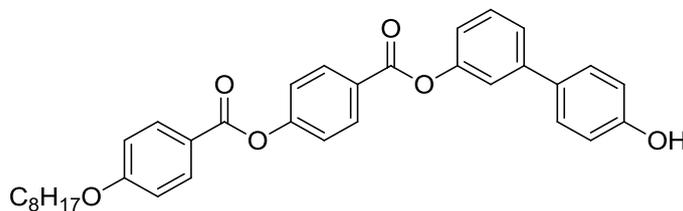
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H) 1.20-1.42 (m, 20H), 1.42-1.53 (m, 2H), 1.80-1.87 (m, 2H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.94 (s, 1H), 6.89 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.2 Hz, 2H), 6.99 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 7.14-7.17 (m, 1H), 7.30-7.38 (m, 3H), 7.46-7.49 (m, 4H), 8.16 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 8.30 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.0 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 25.9, 29.0, 29.3, 29.5, 29.6, 31.8, 68.3, 114.4, 115.6, 119.7, 119.8, 120.9, 122.0, 124.2, 126.8, 128.3, 129.6, 131.8, 132.3, 132.7, 142.5, 155.3, 155.5, 163.8, 164.3, 164.6.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3427, 2989, 2804, 1721, 1603, 1543, 1254.

¹⁷⁶ Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pocięcha, D.; Reddy, R. A.; Mehl, G. H.; Tschierske, C. J. *Mater. Chem.* **2005**, 15, 1722.

COMPUESTO 8B: 4-hidroxi-3-[4-(4-n-octiloxibenzoiloxi)benzoiloxi]bifenilo



Fórmula empírica: C₃₄H₃₄O₆

Peso molecular: 538.63 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **7B**: 4.8 g (8 mmoles).

Ciclohexeno: 80 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.4 g

Etanol: 80 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 8:2).

Rendimiento: 3.89 g (95%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

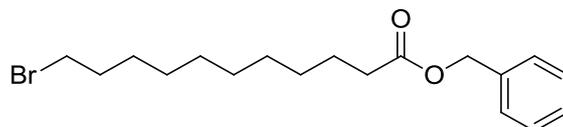
Punto de fusión (°C): 141¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.25-1.51 (m, 10H), 1.84 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 6.87 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.2 Hz, 2H), 7.00 (dd, J = 9.0 Hz, J = 2.1 Hz, 2H), 7.16 (ddd, J = 6.8 Hz, J = 2.1 Hz, J = 2.1 Hz, 2H), 7.36-7.41 (m, 3H), 7.43-7.51 (m, 4H), 8.17 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 68.4, 114.4, 115.7, 119.8, 119.9, 120.9, 122.1, 124.2, 126.9, 128.4, 129.7, 131.8, 132.4, 132.7, 142.5, 151.2, 155.4, 155.5, 163.8, 164.4, 164.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3409, 2920, 2853, 1735, 1723, 1604, 1510, 1256, 1158.

COMPUESTO 9A: 11-bromoundecanoato de bencilo



Fórmula empírica: C₁₈H₂₇BrO₂

Peso molecular: 355.31 g/mol

Rf: 0.6 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Ácido 11-bromoundecanoico: 10.9 g (41 mmoles).

Alcohol bencílico: 4.4 g (41 mmoles).

DCC: 11.5 g (65 mmoles).

DPTS: 12.3 g (41 mmoles).

CH₂Cl₂: 300 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 9.52 g (65%). Aceite incoloro.¹⁷⁶

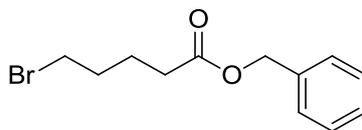
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.10-1.50 (m, 12H), 1.65 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 2.36 (t, J = 7 Hz, 2H), 3.40 (t, J = 7 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 7.36 (m, 5H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 28.14, 28.71, 29.08, 29.17, 29.30, 29.33, 32.81, 34.04, 34.31, 66.06, 128.16, 128.53, 136.12, 173.67.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2935, 2868, 1733, 1632, 1578, 1257.

COMPUESTO 9B: 5-bromopentanoato de bencilo



Fórmula empírica: C₁₂H₁₅BrO₂

Peso molecular: 271.15 g/mol

Rf: 0.6 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Ácido 5-bromovalérico: 12 g (66 mmoles).

Alcohol bencílico: 7.2 g (66 mmoles).

DCC: 20.5 g (99 mmoles).

DPTS: 19.5 g (66 mmoles).

CH₂Cl₂: 300 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 17.08 g (95%). Aceite amarillo.¹⁷⁶

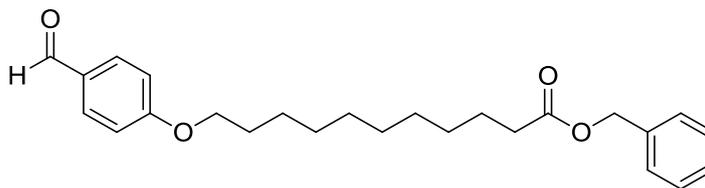
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.68-1.82 (m, 4H), 2.30 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 3.30 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.02 (s, 2H), 7.24-7.27 (m, 5H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 23.4, 31.9, 33.0, 33.2, 66.2, 128.2, 128.2, 128.5, 135.8, 172.9.

FTIR (puro, ν: cm⁻¹): 2932, 2849, 1735, 1625, 1574, 1244.

COMPUESTO 10A: 11-(4-formilfenoxi)undecanoato de bencilo



Fórmula empírica: C₂₅H₃₂O₄

Peso molecular: 396.52 g/mol

Rf: 0.7 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 10:1)

Método 1:

Compuesto **9A**: 8.0 g (22 mmoles).

4-hidroxibenzaldehido: 2.5 g (20 mmoles).

K₂CO₃: 8.5 g (62 mmoles).

CH₃CN: 200 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 5.00 g (62%). Sólido blanco.

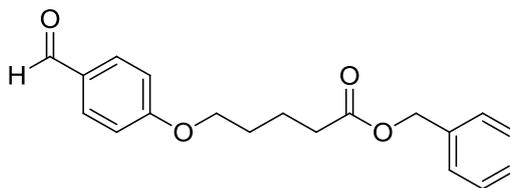
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 36¹⁷⁶

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (m, 10H), 1.45 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.35 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 4.03 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 5.11 (s, 2H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (m, 5H), 7.82 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 9.87 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.7, 25.9, 28.9, 29.0, 29.1, 29.2, 29.5, 34.8, 65.7, 68.8, 114.6, 121.7, 122.4, 128.6, 131.4, 135.2, 154.6, 165.18, 173.6, 190.8.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2923, 2851, 2725, 1728, 1589, 1521, 1220.

COMPUESTO 10B: 5-(4-formilfenoxi)pentanoato de bencilo

Fórmula empírica: C₁₉H₂₀O₄

Peso molecular: 312.36 g/mol

Rf: 0.7 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 10:1)

Método 1:

Compuesto **9B**: 14.0 g (52 mmoles).

4-hidroxibenzaldehido: 7.0 g (57 mmoles).

K₂CO₃: 19.5 g (141 mmoles).

CH₃CN: 300 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 14.51 g (90%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

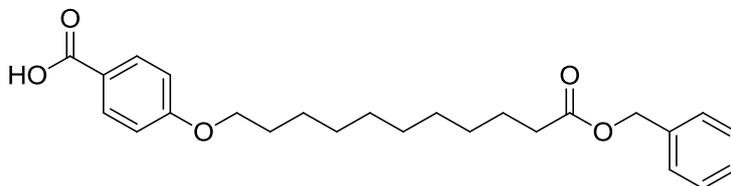
Punto de fusión (°C): 35¹⁷⁶

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.74-1.77 (m, 4H), 2.35 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.94 (t, J = 5.7 Hz, 2H), 5.02 (s, 2H), 6.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.22-7.26 (m, 5H), 7.71 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 9.77 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 28.4, 33.8, 66.2, 67.7, 114.7, 128.2, 128.2, 128.5, 129.8, 131.9, 135.9, 163.9, 173.1, 190.8.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2945, 1733, 1689, 1600, 1577, 1161.

COMPUESTO 11A: ácido 4-(10-benciloxicarbonildeciloxi) benzoico



Fórmula empírica: C₂₅H₃₂O₅

Peso molecular: 412.52 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂)

Método 6:

Compuesto **10A**: 5.0 g (13 mmoles).

96 mL de disolución acuosa de ácido acético (90%).

CrO₃: 2.5 g (25 mmoles).

50 mL de disolución acuosa de ácido acético (60%).

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 4.10 g (79%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

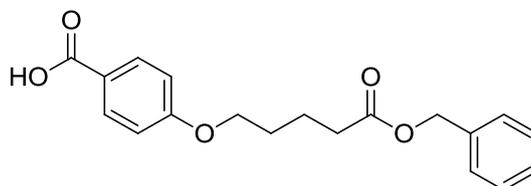
Punto de fusión (°C): 88¹⁷⁶

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (m, 10H), 1.46 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 2.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.02 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 6.93 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (m, 5H), 8.05 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.4, 25.4, 28.3, 28.4, 28.5, 28.6, 28.7, 28.8, 33.4, 65.2, 67.7, 114.1, 114.8, 122.7, 127.8, 128.9, 128.3, 131.2, 136.2, 152.2, 166.9, 172.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3419-2679, 2917, 2849, 1740, 1687, 1583, 1256.

COMPUESTO 11B: ácido 4-(4-benciloxicarbonilbutiloxi) benzoico



Fórmula empírica: C₁₉H₂₀O₅

Peso molecular: 328.36 g/mol

Rf: 0.7 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 7:3)

Método 6:

Compuesto **10B**: 13.0 g (42 mmoles).

200 mL de disolución acuosa de ácido acético (90%).

CrO₃: 8.4 g (84 mmoles).

100 mL de disolución acuosa de ácido acético (60%).

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ y CH₂Cl₂ : AcOEt 7:3).

Rendimiento: 7.93 g (58%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

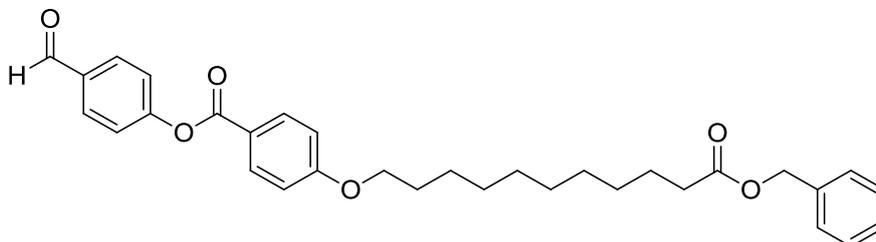
Punto de fusión (°C): 98¹⁷⁶

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.86 (m, 4H), 2.46 (m, 2H), 4.03 (m, 2H), 5.12 (s, 2H), 6.91 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.36 (m, 5H), 8.04 (d, J = 8.9 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 21.5, 28.5, 33.8, 66.3, 67.6, 114.1, 121.4, 128.2, 128.3, 128.6, 132.3, 163.4, 173.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3413-2538, 2959, 2880, 1736, 1669, 1601, 1574, 1260.

COMPUESTO 12: 11-(4-(4-formilfenil)benzoiloxi)oxoundecanoato de bencilo



Fórmula empírica: C₃₂H₃₆O₆

Peso molecular: 516.62 g/mol

Rf: 0.8 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 10:1)

Método 3:

Compuesto **11A**: 4.8 g (12 mmoles).

4-hidroxibenzaldehido: 1.5 g (12 mmoles).

DCC: 3.7 g (18 mmoles).

DPTS: 3.5 g (12 mmoles).

CH₂Cl₂: 200 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 5.60 g (90%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

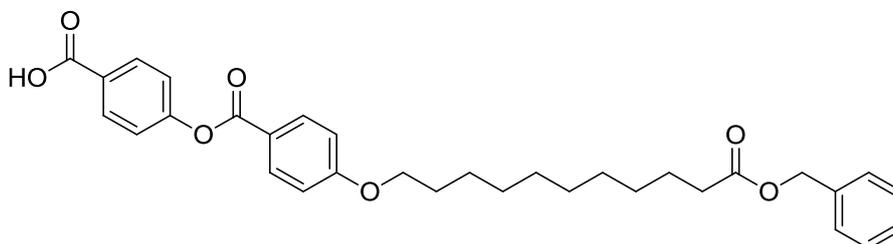
Punto de fusión (°C): 73¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (m, 10H), 1.47 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 2.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.02 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (m, 5H), 7.04 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.13 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 10.02 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.8, 25.8, 28.9, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 34.2, 65.9, 68.2, 114.3, 120.7, 122.4, 128.0, 131.1, 132.3, 133.7, 136.0, 155.8, 163.7, 164.1, 173.1, 190.8.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2916, 2850, 2724, 1728, 1689, 1597, 1511, 1212.

COMPUESTO 13: ácido 4-(4-(10-benciloxicarbonildeciloxi)benzoiloxi)benzoico



Fórmula empírica: C₃₂H₃₆O₇

Peso molecular: 532.62 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂)

Método 6:

Compuesto **12**: 5.4 g (13 mmoles).

100 mL de disolución acuosa de ácido acético (90%).

CrO₃: 2.0 g (21 mmoles).

50 mL de disolución acuosa de ácido acético (60%).

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 3.60 g (65%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

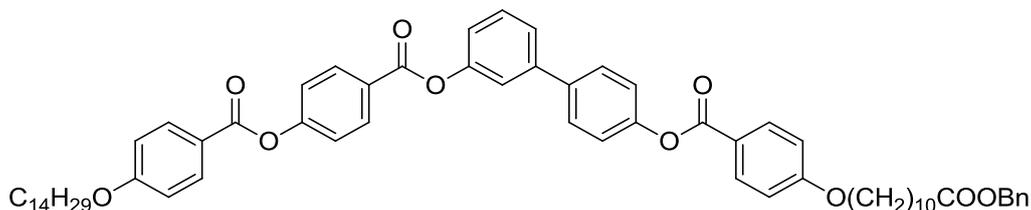
Punto de fusión (°C): C 95 SmA 135 N 160 I.¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (m, 10H), 1.47 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.82 (m, 2H), 2.38 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (m, 7H), 8.14 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.19 (d, J = 8.0 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 24.4, 25.8, 28.9, 29.0, 29.1, 29.2, 29.4, 34.5, 65.9, 68.3, 114.3, 120.9, 122.4, 128.1, 131.1, 132.5, 133.7, 136.0, 155.8, 163.8, 164.1, 173.1.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3428-2663, 2923, 2847, 1730, 1657, 1555, 1252.

COMPUESTO 14A:



Fórmula empírica: C₆₅H₇₆O₁₀

Peso molecular: 1017.29 g/mol

Rf: 0.7 (Hexano : Acetato de etilo 2:1)

Método 3:

Compuesto **8A**: 5.3 g (8.5 mmoles).

Compuesto **9A**: 3.5 g (8.5 mmoles).

DCC: 2.6 g (13 mmoles).

DPTS: 2.5 g (8.5 mmoles).

CH₂Cl₂: 250 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 5.20 g (61%). Sólido blanco.

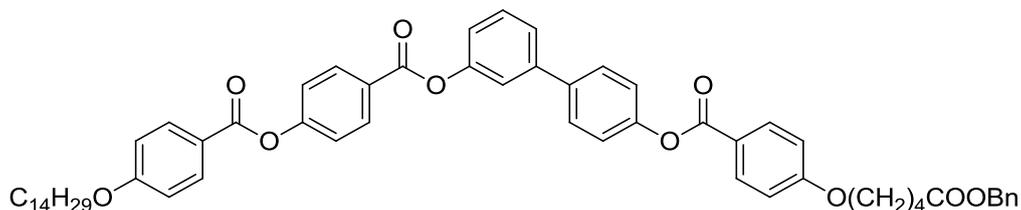
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 75¹⁷⁶

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 1.48-1.27 (m, 36H), 1.80 (m, 4H), 2.34 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 5.10 (s, 2H), 6.98 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.21 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.34-7.38 (m, 7H), 7.43-7.46 (m, 1H), 7.50 (d, J = 4.5 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.0 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 8.4 Hz, J = 2.0 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 12.3, 22.5, 24.6, 25.8, 26.3, 26.4, 29.1, 29.3, 29.5, 29.8, 31.8, 34.5, 66.2, 68.6, 114.4, 114.5, 114.6, 120.2, 120.7, 120.8, 121.0, 121.8, 122.1, 122.2, 123.9, 124.6, 126.5, 128.2, 128.4, 128.5, 129.0, 129.7, 131.9, 131.9, 132.3, 132.5, 136.2, 138.1, 142.3, 150.7, 151.4, 155.8, 163.9, 164.6, 173.5.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2947, 2868, 1726, 1608, 1543, 1250.

COMPUESTO 14B:

Fórmula empírica: C₅₉H₆₄O₁₀

Peso molecular: 933.13 g/mol

Rf: 0.7 (Hexano : Acetato de etilo 2:1)

Método 3:

Compuesto **8A**: 1.9 g (3.1 mmoles).

Compuesto **9B**: 1.0 g (3.1 mmoles).

DCC: 1.0 g (4.7 mmoles).

DPTS: 0.9 g (3.1 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 2.73 g (96%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

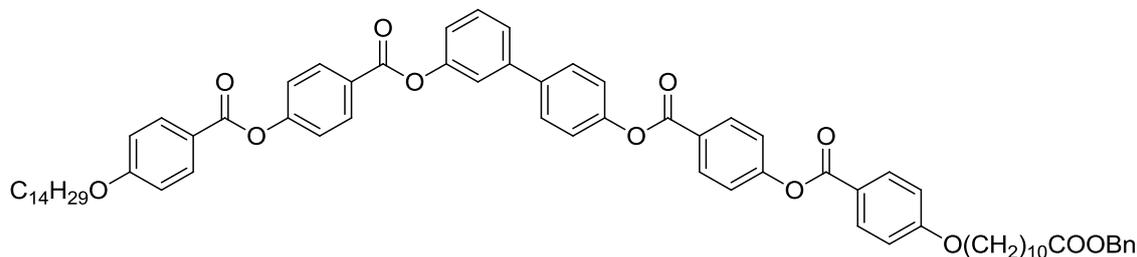
Punto de fusión (°C): 112¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, J = 7.0 Hz 3H), 1.22-1.51 (m, 26H), 1.79-1.85 (m, 2H), 2.48 (m, 2H), 4.06 (m, 4H), 5.13 (s, 2H), 6.96 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.21-7.24 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.33-7.41 (m, 7H), 7.45 (m, 1H), 7.51 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.2, 21.6, 22.7, 26.0, 28.4, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 33.8, 66.3, 67.7, 68.4, 114.3, 114.4, 122.1, 122.2, 128.3, 128.6, 131.8, 132.3, 132.4, 150.7, 151.8, 163.3, 163.8, 164.5, 175.6.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2920, 2851, 1732, 1603, 1510, 1256.

COMPUESTO 14C:



Fórmula empírica: C₇₂H₈₀O₁₂

Peso molecular: 1137.40 g/mol

Rf: 0.7 (Hexano : Acetato de etilo 2:1)

Método 3:

Compuesto **8A**: 0.7 g (1.1 mmoles).

Compuesto **13**: 0.7 g (1.4 mmoles).

DCC: 0.4 g (2.1 mmoles).

DPTS: 0.4 g (1.4 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 1.12 g (90%). Sólido blanco.

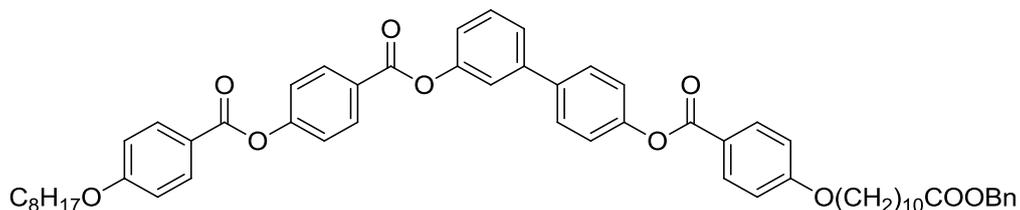
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): Cr 88 SmCP 106 I¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J=6.4Hz, 3H), 1.27 – 1.48 (m, 32H), 1.48 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.83 (m, 4H), 2.36 (t, J=7.6Hz, 2H), 4.06 (t, J=6.6Hz, 4H), 5.12 (s, 2H), 6.99 (d, J=8.8Hz, 4H), 7.24 (m, 1H), 7.31 (d, J=8.4Hz, 2H), 7.35 (m, 5H), 7.38 (d, J=9.2Hz, 2H), 7.39 (d, J=8.8Hz, 2H), 7.46 (m, 1H), 7.52 (d, J=4.8Hz, 2H), 7.67 (d, J=8.8Hz, 2H), 8.16 (d, J=8.8Hz, 4H), 8.30 (d, J=8.8Hz, 2H), 8.31 (d, J=8.4Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.2, 22.7, 24.9, 25.9, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 34.3, 66.1, 68.4, 68.4, 114.3, 11.4, 114.5, 120.4, 120.6, 120.9, 121.9, 122.1, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 126.8, 128.1, 128.25, 128.2, 128.3, 128.5, 129.9, 131.8, 132.3, 132.4, 136.1, 138.0, 142.1, 150.6, 151.3, 155.4, 163.8, 164.35, 164.4, 164.5, 173.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2915, 2849, 1731, 1600, 1583, 1260.

COMPUESTO 14D:

Fórmula empírica: C₅₉H₆₄O₁₀

Peso molecular: 933.13 g/mol

Rf: 0.7 (Hexano : Acetato de etilo 2:1)

Método 3:

Compuesto **8B**: 1.4 g (2.6 mmoles).

Compuesto **9A**: 1.1 g (2.7 mmoles).

DCC: 0.8 g (4.0 mmoles).

DPTS: 0.8 g (2.7 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 2.25 g (93%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

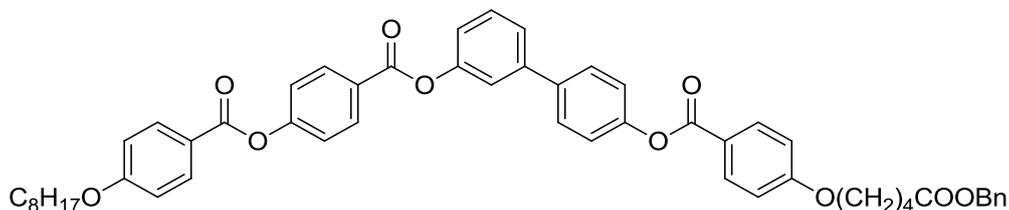
Punto de fusión (°C): 64¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23-1.50 (m, 24H), 1.59-1.67 (m, 2H), 1.76-1.85 (m, 2H), 2.33 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.04 (m, 4H), 5.10 (s, 2H), 6.97 (m, 4H), 7.18-7.41 (m, 11H), 7.43-7.53 (m, 4H), 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.29 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 24.9, 25.9, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 31.8, 34.3, 66.0, 68.3, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 120.9, 121.4, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.1, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.5, 163.8, 164.3, 164.5, 164.9.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2920, 2853, 1736, 1605, 1511, 1256.

COMPUESTO 14E:



Fórmula empírica: C₅₃H₅₂O₁₀

Peso molecular: 848.97 g/mol

Rf: 0.7 (Hexano : Acetato de etilo 2:1)

Método 3:

Compuesto **8B**: 2.0 g (3.7 mmoles).

Compuesto **9B**: 1.3 g (3.9 mmoles).

DCC: 1.2 g (5.6 mmoles).

DPTS: 1.2 g (3.9 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 2.45 g (78%). Sólido blanco.

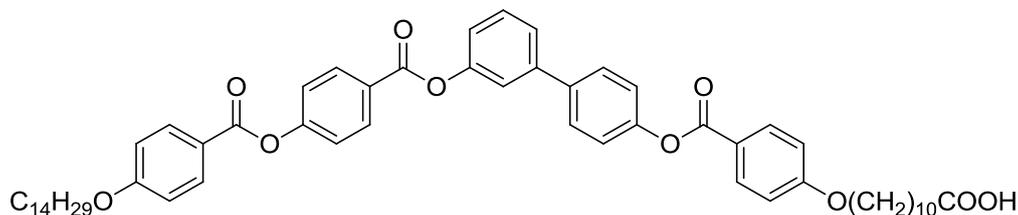
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 100¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.25-1.40 (m, 8H), 1.42-1.53 (m, 2H), 1.55-1.58 (m, 2H), 1.79-1.90 (m, 4H), 2.43-2.52 (m, 2H), 4.03-4.10 (m, 4H), 5.13 (s, 2H), 6.96 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.20-7.25 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.35-7.42 (m, 7H), 7.44-7.46 (m, 1H), 7.51 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 8.9 Hz, J = 1.9 Hz, 4H), 8.31 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.6, 22.7, 26.0, 28.5, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 33.8, 66.3, 67.6, 68.4, 100.0, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 120.9, 121.6, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.2, 128.6, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.8, 142.1, 149.6, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.3, 164.5.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2924, 2855, 1728, 1604, 1579, 1253.

COMPUESTO 15A:

Fórmula empírica: $C_{58}H_{70}O_{10}$

Peso molecular: 927.17 g/mol

Rf: 0.1 (CH_2Cl_2)

Método 4:

Compuesto **14A**: 5.0 g (4.9 mmoles).

Ciclohexeno: 50 mL

$Pd(OH)_2 / C$ (20%): 0.5 g

THF: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH_2Cl_2 : etanol 10:0.5) y recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 3.40 g (75%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 126 I (I 117 SmCP 86 Cr)¹⁷⁴

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.28-1.37 (m, 30H), 1.40 (m, 4H), 1.62 (m, 2H), 1.81 (m, 4H), 2.34 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 6.95 (d, J = 9.0 Hz 2H), 6.97 (d, J = 9.0 Hz 2H), 7.21 (m, 1H), 7.27 (d, J = 9.0 Hz 2H), 7.37 (d, J = 8.7 Hz 2H), 7.43 (m, 1H), 7.49 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

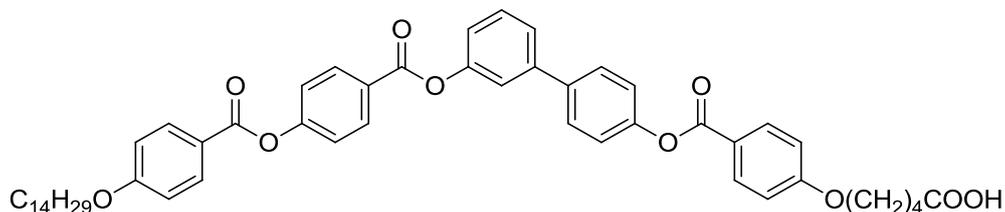
^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1, 22.7, 24.7, 26.0, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 33.9, 33.8, 68.3, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 121.0, 120.5, 122.1, 122.2, 124.7, 126.9, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.6, 164.3, 164.4, 164.9, 178.6.

FTIR (KBr, ν : cm^{-1}): 3429, 2985, 2869, 1729, 1608, 1504, 1220.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 949.5 $[M + Na]^+$.

Análisis elemental: Teórico: C 75.13, H 7.61; Experimental C 75.10, H 7.62.

COMPUESTO 15B:



Fórmula empírica: $C_{52}H_{58}O_{10}$

Peso molecular: 843.01 g/mol

Rf: 0.1 (CH_2Cl_2)

Método 4:

Compuesto **14B**: 2.6 g (2.8 mmoles).

Ciclohexeno: 50 mL

$Pd(OH)_2 / C$ (20%): 0.3 g

THF: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH_2Cl_2 : etanol 10:0.5) y recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 1.62 g (69%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión ($^{\circ}C$): C 143 | (I 128 SmCP 112 C)¹⁷⁴

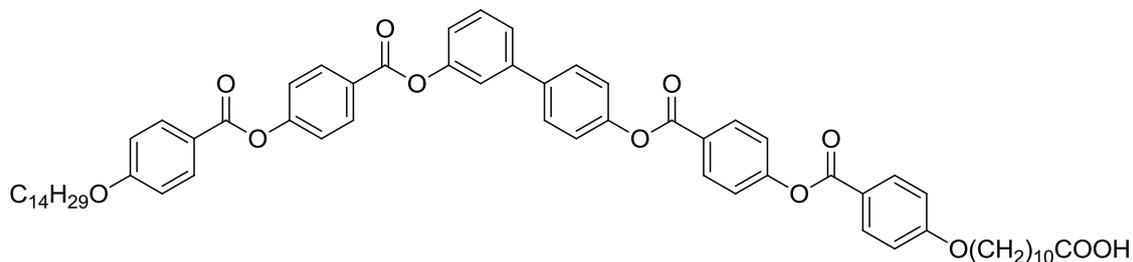
1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.20-1.41 (m, 20H), 1.42-1.51 (m, 2H), 1.78-1.98 (m, 6H), 2.48 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.02-4.10 (m, 4H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.20-7.25 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.42-7.46 (m, 1H), 7.51 (d, J = 5.1 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 8.31 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1, 21.4, 22.7, 26.0, 28.4, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 33.4, 67.7, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 121.0, 121.8, 122.1, 122.1, 124.7, 126.9, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.8, 142.2, 150.9, 151.4, 155.5, 163.3, 163.9, 164.3, 164.5, 164.9, 178.2.

FTIR (KBr, ν : cm^{-1}): 3039, 2920, 2851, 1727, 1604, 1509, 1256.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 865.6 $[M + Na]^+$.

Análisis elemental: Teórico: C 74.08, H 6.94; Experimental: C 74.18, H 7.18.

COMPUESTO 15C:

Fórmula empírica: C₆₅H₇₄O₁₂

Peso molecular: 1047.28 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **14C**: 3.0 g (2.6 mmoles).

Ciclohexeno: 50 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.3 g

THF: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : etanol 10:0.5) y recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 1.87 g (69%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 120 I (I 114 SmCP 105 C)¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H) 1.32 – 1.27 (m, 30H), 1.48 (m, 4H), 1.64 (m, 2H), 1.83 (m, 4H), 2.36 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 7.10 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.23 (m, 1H), 7.31 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.46 (m, 1H), 7.51 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.31 (d, J = 8.4 Hz, 2H).

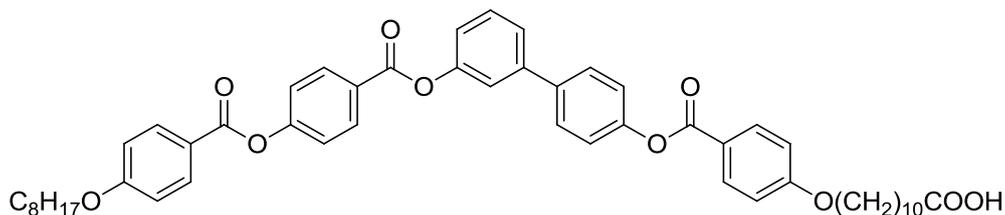
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 24.7, 26.0, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 33.8, 68.4, 68.4, 114.4, 120.5, 121.0, 122.1, 122.1, 124.7, 126.8, 126.9, 128.3, 129.9, 131.9, 132.4, 138.0, 142.1, 150.7, 151.3, 155.5, 63.8, 164.4, 164.5, 178.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3039, 2920, 2843, 1731, 1600, 1512, 1249.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 1069.7 [M+Na]⁺

Análisis elemental: Teórico: C 74.54, H 7.12; Experimental C 74.37, H 7.20.

COMPUESTO 15D:



Fórmula empírica: C₅₂H₅₈O₁₀

Peso molecular: 843.01 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **14D**: 2.0 g (2.1 mmoles).

Ciclohexeno: 50 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.2 g

THF: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : etanol 10:0.5) y recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 1.19 g (66%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 118¹⁷⁴

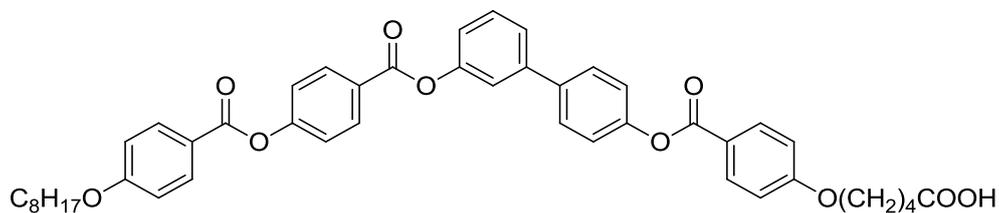
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.25-1.42 (m, 18H), 1.43-1.53 (m, 4H), 1.64 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.78-1.87 (m, 4H), 2.36 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 4.02-4.08 (m, 4H), 6.98 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.20-7.24 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.44-7.46 (m, 1H), 7.51 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.31 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 24.7, 25.9, 26.0, 29.0, 29.1, 29.2, 29.2, 29.2, 29.3, 29.4, 31.8, 33.8, 68.3, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 151.3, 155.4, 163.8, 164.3, 164.5, 164.9, 178.1.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3039, 2919, 2851, 1733, 1605, 1510, 1254.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 865.6 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 74.02, H 6.88; Experimental: C 74.01, H 6.88.

COMPUESTO 15E:

Fórmula empírica: C₄₆H₄₆O₁₀

Peso molecular: 758.85 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **14E**: 2.3 g (2.7 mmoles).

Ciclohexeno: 50 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.2 g

THF: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : etanol 10:0.5) y recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 1.58 g (77%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 148

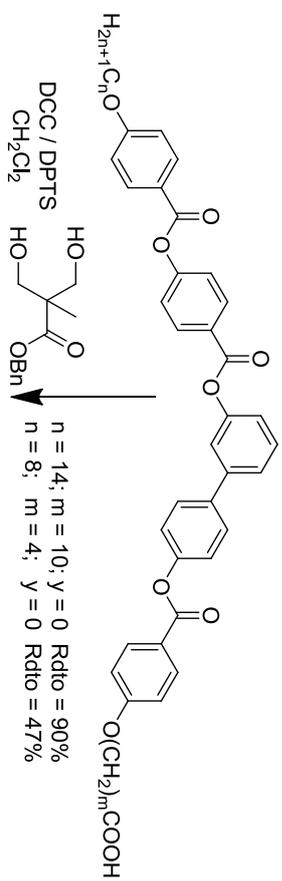
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.25-1.44 (m, 8H), 1.50 (m, 2H), 1.80-1.97 (m, 6H), 2.47 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 4.05-4.13 (m, 4H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.22-7.27 (m, 2H), 7.31 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.17 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.30 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 21.5, 22.6, 26.0, 28.6, 29.2, 29.3, 31.8, 33.2, 67.9, 68.6, 114.5, 114.6, 120.4, 121.4, 122.1, 122.1, 122.1, 122.2, 124.6, 127.1, 128.2, 129.8, 131.8, 132.4, 132.4, 137.9, 142.3, 151.1, 151.6, 155.7, 163.5, 164.0, 164.3, 164.4, 164.8, 178.2.

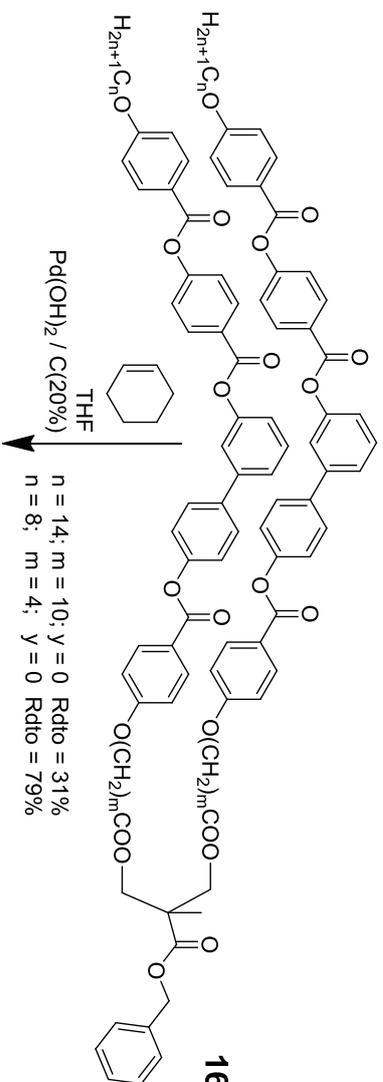
FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3039, 2916, 2850, 1726, 1697, 1604, 1513, 1256.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 781.5 [M + Na]⁺.

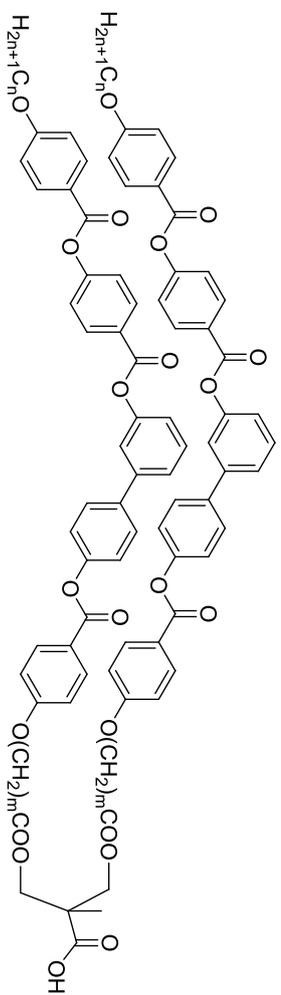
Análisis elemental: Teórico: C 72.74, H 6.06; Experimental: C 72.61, H 6.15.



15 A: $n = 14; m = 10; y = 0$
E: $n = 8; m = 4; y = 0$

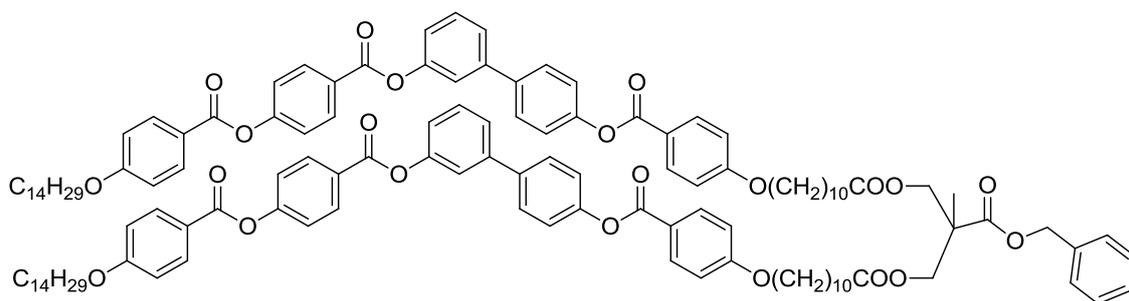


16 A: $n = 14; m = 10; y = 0$
B: $n = 8; m = 4; y = 0$



17 A: $n = 14; m = 10; y = 0$
B: $n = 8; m = 4; y = 0$

ESQUEMA 4

COMPUESTO 16A:

Fórmula empírica: C₁₂₈H₁₅₂O₂₂

Peso molecular: 2042.56 g/mol

Rf: 0.8 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 95:5)

Método 3:

Compuesto **15A**: 1.2 g (1.3 mmoles).

2,2-di(hidroximetil)propanoato de bencilo: 0.13 g (0.6 mmoles).

DCC: 0.40 g (1.9 mmoles).

DPTS: 0.38 g (1.3 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 95:5).

Rendimiento: 1.10 g (90%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

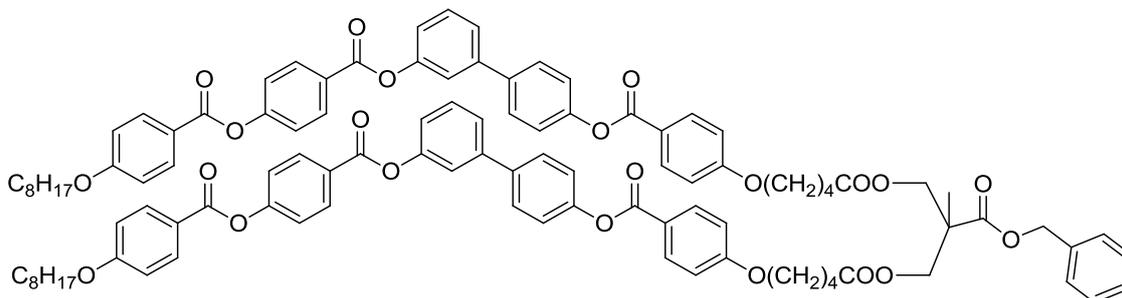
Punto de fusión (°C): 89

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.20-1.52 (m, 71H), 1.75-1.89 (m, 12H), 2.24 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 4.02-4.07 (m, 8H), 4.24 (dd, J = 13.7 Hz, J = 13.7 Hz, 4H), 5.16 (s, 2H), 6.96-7.00 (m, 8H), 7.19-7.24 (m, 2H), 7.27-7.42 (m, 13H), 7.45 (s, 2H), 7.50 (d, J = 5.2 Hz, 4H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.16 (dd, J = 8.9 Hz, J = 1.1 Hz, 8H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 17.8, 21.4, 22.6, 26.0, 28.4, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 33.6, 65.4, 66.8, 67.6, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 120.9, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.1, 128.2, 128.4, 128.6, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 135.5, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.5, 172.7.

FTIR (KBr, ν:cm⁻¹): 2924, 2857, 1730, 1728, 1604, 1579, 1254.

COMPUESTO 16B:



Fórmula empírica: C₁₀₄H₁₀₄O₂₂

Peso molecular: 1075.93 g/mol

Rf: 0.8 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 95:5)

Método 3:

Compuesto **15E**: 1.0 g (1.3 mmoles).

2,2-di(hidroximetil)propanoato de bencilo: 0.13 g (0.6 mmoles).

DCC: 0.40 g (1.9 mmoles).

DPTS: 0.38 g (1.3 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 95:5).

Rendimiento: 0.48 g (47%). Sólido blanco.

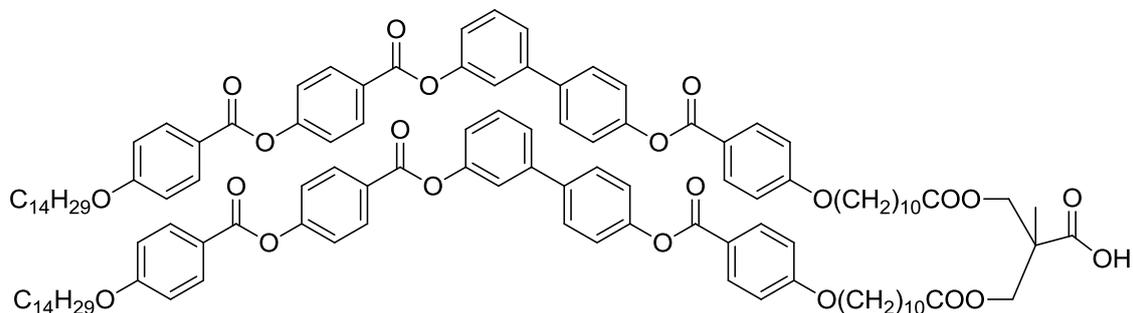
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 101

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.26-1.52 (m, 23H), 1.77-1.87 (m, 12H), 2.35 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 4.02-4.07 (m, 8H), 4.27 (dd, J = 11.1 Hz, J = 11.1 Hz, 4H), 5.18 (s, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.00 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.21-7.24 (m, 2H), 7.28 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.31-7.36 (m, 5H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.45 (s, 2H), 7.50 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 7.65 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 8.16 (dd, J = 8.9 Hz, J = 1.0 Hz, 8H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 17.9, 21.4, 22.6, 26.0, 28.4, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 33.6, 46.4, 65.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.9, 121.7, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.1, 128.2, 128.4, 128.6, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 135.5, 137.8, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.5, 172.5, 172.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2924, 2859, 1731, 1728, 1604, 1579, 1254.

COMPUESTO 17A:

Fórmula empírica: C₁₂₁H₁₄₆O₂₂

Peso molecular: 1952.44 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 95:5)

Método 4:

Compuesto **16A**: 1.0 g (0.5 mmoles).

Ciclohexeno: 50 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.6 g

THF: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 95:5) y recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 0.29 g (31%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 121

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 1.23-1.52 (m, 71H), 1.73-1.92 (m, 12H), 2.24 (t, J = 7.4 Hz, 4H), 4.05 (dt, J = 7.0 Hz, J = 2.5 Hz, 8H), 4.24 (dd, J = 11.1 Hz, J = 11.1 Hz, 4H), 6.98 (dd, J = 9.0 Hz, J = 8.8 Hz, 8H), 7.19-7.26 (m, 2H), 7.26-7.32 (m, 4H), 7.37 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.45 (s, 2H), 7.50 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 7.64 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 8H), 8.30 (d, J = 8.7 Hz, 4H).

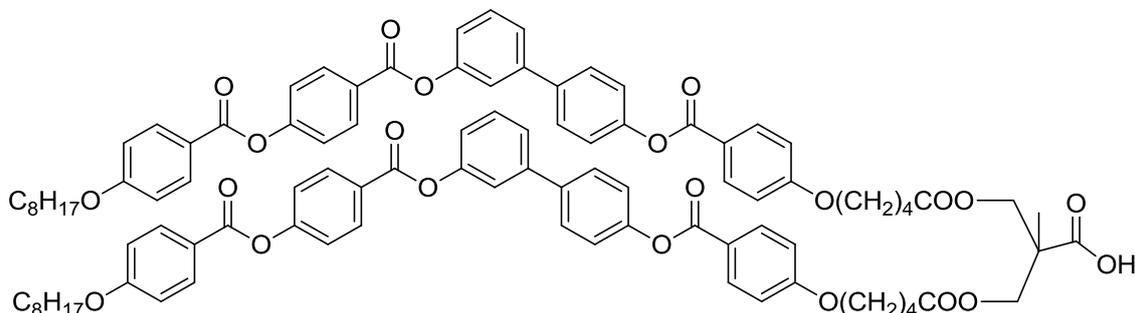
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 17.8, 21.2, 21.5, 22.7, 26.0, 28.5, 29.1, 29.2, 29.3, 30.3, 31.8, 33.6, 34.2, 65.1, 67.6, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.6, 121.0, 121.7, 122.1, 122.2, 124.7, 125.5, 126.9, 128.2, 129.9, 131.8, 132.4, 135.8, 137.8, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.5, 172.8.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3300-3000, 2916, 2850, 1726, 1697, 1604, 1513, 1256.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 1997.2 [M + 2Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 74.43, H 7.54; Experimental: C 74.33, H 7.26.

COMPUESTO 17B:



Fórmula empírica: C₉₇H₉₈O₂₂

Peso molecular: 1615.80 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : Acetato de etilo 95:5)

Método 4:

Compuesto **16B**: 0.4 g (0.2 mmoles).

Ciclohexeno: 25 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.05 g

THF: 25 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 95:5).

Rendimiento: 0.30 g (79%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 141

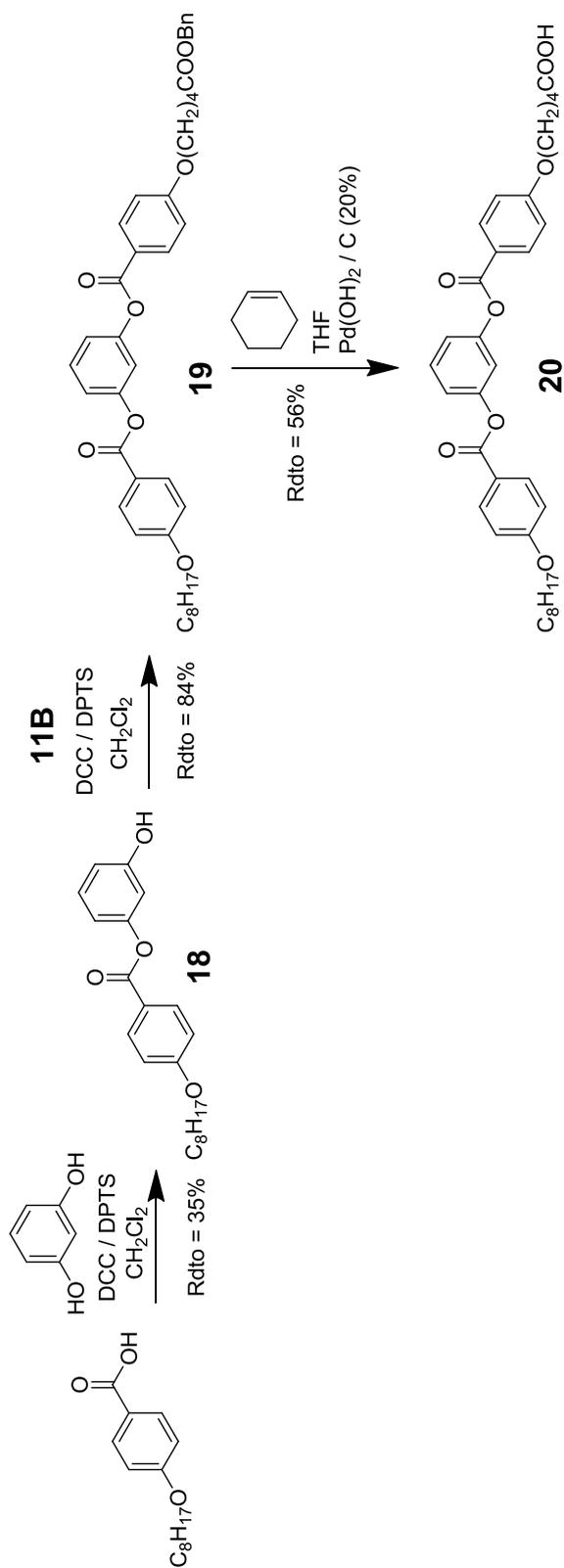
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 6H), 1.23-1.56 (m, 23H), 1.75-1.90 (m, 12H), 2.42-2.45 (m, 4H), 4.05 (dt, J = 6.9 Hz, J = 2.7 Hz, 8H), 4.28 (dd, J = 11.3 Hz, J = 11.2 Hz, 4H), 6.98 (dd, J = 8.8 Hz, J = 8.4 Hz, 8H), 7.20-7.25 (m, 2H), 7.28 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.45 (s, 2H), 7.49 (d, J = 4.7 Hz, 4H), 7.64 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 8H), 8.30 (d, J = 8.6 Hz, 4H).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 17.8, 21.2, 21.5, 22.6, 26.0, 28.4, 29.1, 29.2, 29.3, 30.3, 31.8, 33.6, 34.2, 46.1, 65.1, 67.6, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.9, 121.7, 122.1, 125.5, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.3, 164.5, 164.8, 172.7.

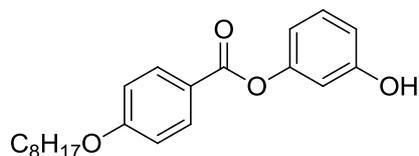
FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3300-3000, 2916, 2850, 1728, 1699, 1605, 1513, 1256.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 1628.6 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 72.10, H 6.11; Experimental: C 72.13, H 5.98.

**ESQUEMA 5**

COMPUESTO 18: 3-(4-n-octiloxibenzoiloxi)fenol



Fórmula empírica: C₂₁H₂₆O₄

Peso molecular: 342.43 g/mol

Rf: 0.7 (CH₂Cl₂ : Etanol 10:1)

Método 3:

Ácido 4-octiloxibenzoico: 7.5 g (30.0 mmoles).

Resorcinol: 5.0 g (45.4 mmoles).

DCC: 9.3 g (45 mmoles).

DPTS: 8.3 g (30 mmoles).

CH₂Cl₂: 250 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : etanol 10:1).

Rendimiento: 3.58 g (35%). Sólido blanco.

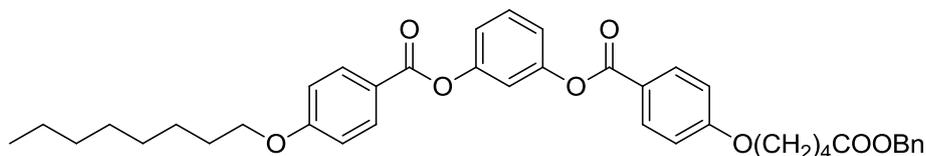
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 136

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.26-1.50 (m, 10H), 1.82 (q, J = 6.8 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 6.70 (dd, J = 2.4 Hz, J = 1.0 Hz, 1H), 6.72 (dd, J = 2.0 Hz, J = 1.0 Hz, 1H), 6.74 (dd, J = 2.0 Hz, J = 1.0 Hz, 1H), 6.96 (ddd, J = 9.0 Hz, J = 2.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 7.23 (m, 1H), 8.13 (ddd, J = 9.0 Hz, J = 2.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 24.8, 6.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 33.8, 68.3, 109.5, 113.2, 113.7, 114.3, 121.3, 130.0, 132.3, 151.8, 156.8, 163.6, 165.4.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3409, 2920, 2853, 1735, 1624, 1604, 1510, 1256, 1158.

COMPUESTO 19:

Fórmula empírica: C₄₀H₄₄O₈

Peso molecular: 652.77 g/mol

Rf: 0.5 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Compuesto **18**: 0.8 g (2.4 mmoles).

Compuesto **11B**: 0.8 g (2.4 mmoles).

DCC: 0.8 g (3.7 mmoles).

DPTS: 0.7 g (2.4 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 1.34 g (84%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

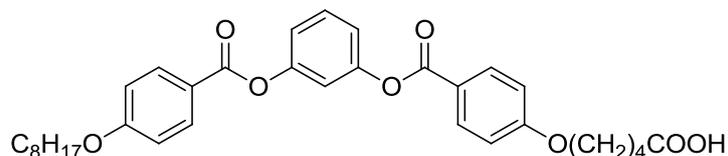
Punto de fusión (°C): 69

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.28-1.50 (m, 10H), 1.78-1.89 (m, 6H), 2.47 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 4.02-4.06 (m, 4H), 5.13 (s, 2H), 6.94 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 2.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 6.96 (ddd, J = 8.1 Hz, J = 2.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 7.12-7.16 (m, 3H), 7.33-7.38 (m, 5H), 7.43-7.48 (m, 1H), 8.11-8.15 (m, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.5, 22.6, 24.8, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 30.9, 31.8, 33.8, 66.3, 68.3, 109.5, 113.2, 113.7, 114.3, 114.3, 114.3, 114.3, 119.1, 121.3, 128.3, 128.6, 130.0, 132.3, 132.3, 151.8, 156.9, 163.6, 165.6.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2920, 2851, 1727, 1604, 1509, 1256.

COMPUESTO 20:



Fórmula empírica: C₃₃H₃₈O₈

Peso molecular: 562.65 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 95:5)

Método 4:

Compuesto **19**: 0.8 g (1.5 mmoles).

Ciclohexeno: 30 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.1 g

THF: 30 mL

Purificación: Recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 0.48 g (56%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 104

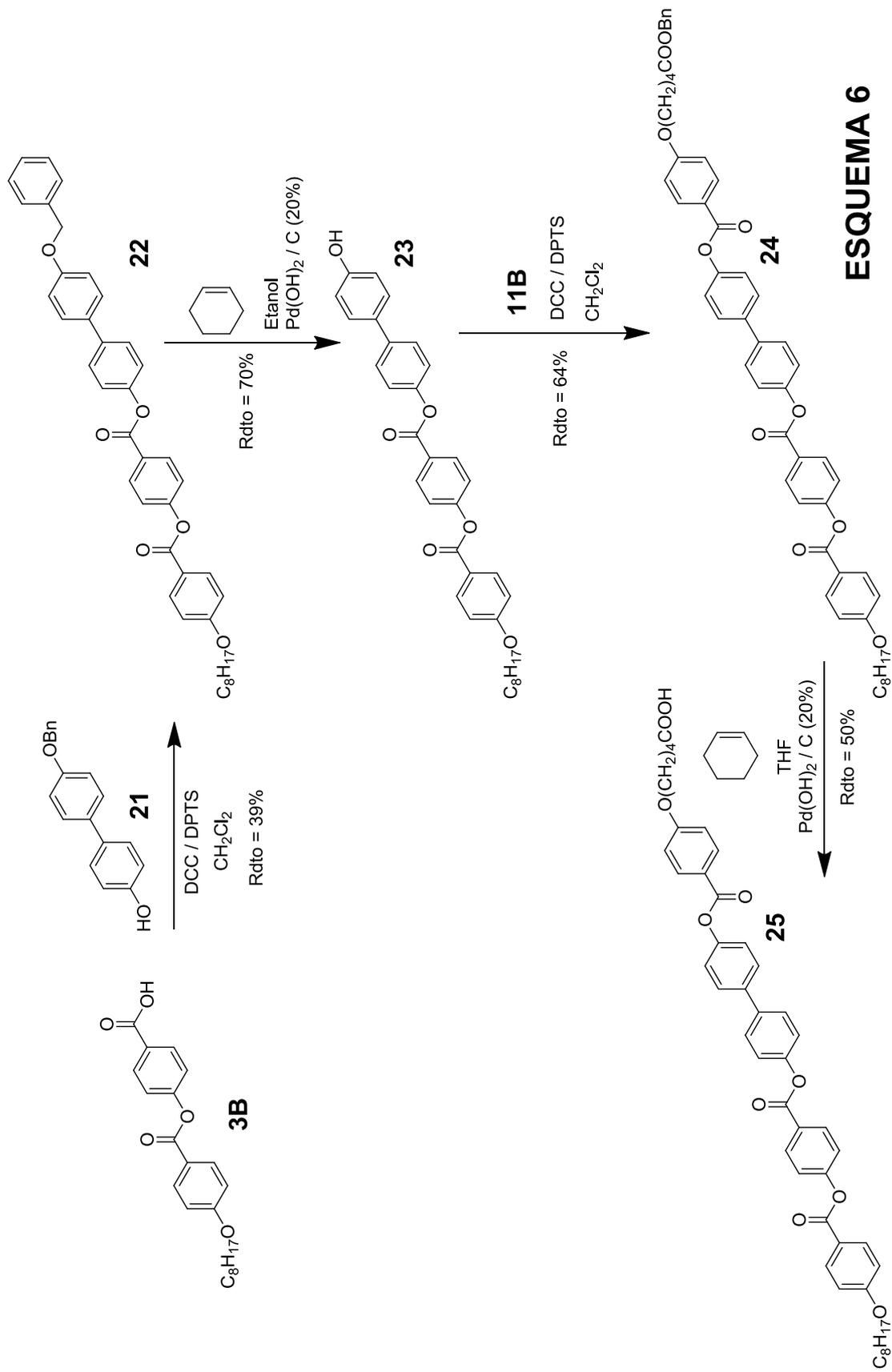
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.25-1.52 (m, 10H), 1.80-1.92 (m, 6H), 2.43-2.51 (m, 2H), 4.00-4.11 (m, 4H), 6.96 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.12 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 7.14-7.16 (m, 2H), 7.43-7.48 (m, 1H), 8.12 (dd, J = 8.6 Hz, J = 1.6 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.4, 22.7, 26.0, 28.4, 29.1, 29.2, 31.8, 113.6, 114.3, 114.3, 116.0, 119.2, 121.5, 122.6, 132.3, 151.6, 167.9, 178.4.

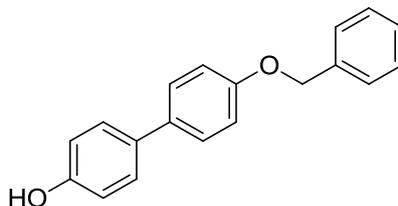
FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3300-3000, 2917, 2850, 1729, 1699, 1604, 1512, 1256.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 585.5 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 70.44, H 6.81; Experimental: C 70.54, H 6.80.



COMPUESTO 21: 4-benciloxi-4'-hidroxibifenilo



Fórmula empírica: C₁₉H₁₆O₂

Peso molecular: 276.33 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂)

Método 1:

4,4'-dihidroxibifenilo: 5.0 g (27.0 mmoles).

Bromuro de bencilo: 2.9 mL (23.0 mmoles).

K₂CO₃: 10.1 g (73 mmoles).

CH₃CN: 200 mL

Purificación: Recristalización en etanol : ácido acético 95:5

Rendimiento: 5.74 g (85%). Sólido blanco.

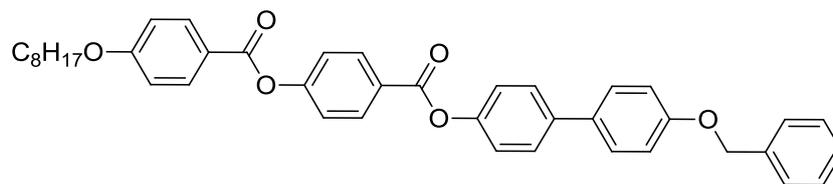
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 218

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.10 (s, 2H), 6.78 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.30-7.52 (m, 9H), 9.46 (s, 1H).

¹³C RMN (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 69.2, 115.1, 115.2, 115.6, 127.0, 127.2, 127.7, 127.8, 128.5, 133.0, 156.6, 157.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3100, 1610, 1283, 1257.

COMPUESTO 22:

Fórmula empírica: C₄₁H₄₀O₆

Peso molecular: 628.75 g/mol

R_f: 0.5 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Compuesto **21**: 1.6 g (5.7 mmoles).

Compuesto **3B**: 2.1 g (5.7 mmoles).

DCC: 1.8 g (8.5 mmoles).

DPTS: 1.7 g (5.7 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 1.40 g (39%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

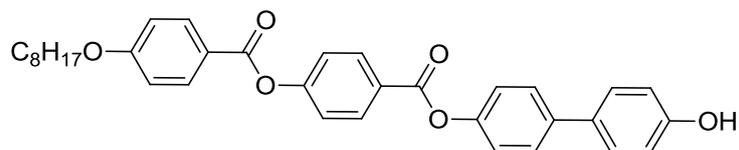
Punto de fusión (°C): 186

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.22-1.39 (m, 8H), 1.39-1.52 (m, 2H), 1.83 (q, J = 7 Hz, 2H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.33-7.43 (m, 5H), 7.47 (dd, J = 8.4 Hz, J = 1.6 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 60.6, 68.2, 70.1, 114.0, 114.4, 115.1, 115.2, 121.9, 122.1, 127.5, 127.7, 127.8, 128.0, 128.2, 128.6, 128.6, 131.5, 132.4, 137.0, 157.9, 170.5.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2920, 2851, 1727, 1604, 1509, 1256.

COMPUESTO 23:



Fórmula empírica: C₃₄H₃₄O₆

Peso molecular: 538.63 g/mol

Rf: 0.2 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **22**: 1.4 g (2.2 mmoles).

Ciclohexeno: 80 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.2 g

Etanol: 80 mL

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 0.84 g (70%). Sólido blanco.

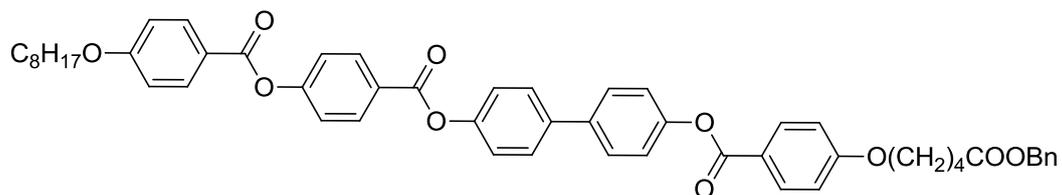
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 201

¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.23-1.35 (m, 8H), 1.36-1.46 (m, 2H), 1.76 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.10 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.53 (dd, J = 8.8 Hz, J = 4.5 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.1, 25.4, 28.6, 28.7, 30.4, 114.8, 115.6, 115.8, 122.2, 122.7, 127.0, 127.2, 127.8, 128.4, 131.2, 131.5, 132.2, 156.2, 170.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3300-3000, 2920, 2851, 1727, 1604, 1509, 1256.

COMPUESTO 24:

Fórmula empírica: C₅₃H₅₂O₁₀

Peso molecular: 848.97 g/mol

Rf: 0.4 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Compuesto **23**: 0.8 g (1.5 mmoles).

Compuesto **11B**: 0.5 g (1.5 mmoles).

DCC: 0.5 g (2.2 mmoles).

DPTS: 0.4 g (1.5 mmoles).

CH₂Cl₂: 150 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 0.81 g (64%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

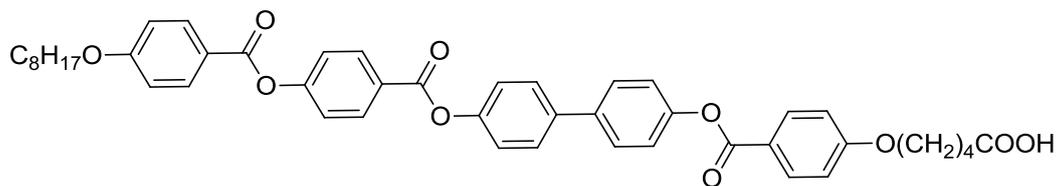
Punto de fusión (°C): 161

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.22-1.52 (m, 10H), 1.80-1.92 (m, 4H), 2.46-2.50 (m, 4H), 4.06 (t, J = 7.0 Hz, 4H), 5.14 (s, 2H), 6.98 (dd, J = 9.0 Hz, J = 4.2 Hz, 4H), 7.27-7.33 (m, 4H), 7.33-7.42 (m, 7H), 7.47 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.61-7.67 (m, 2H), 8.16 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 8.30 (dd, J = 8.8 Hz, J = 4.2 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.6, 22.7, 26.0, 28.5, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 33.8, 66.3, 67.6, 68.4, 100.0, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 120.9, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.2, 128.6, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 142.1, 149.6, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.3.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2924, 2856, 1728, 1604, 1579, 1250.

COMPUESTO 25:



Fórmula empírica: C₄₆H₄₆O₁₀

Peso molecular: 758.85 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂)

Método 4:

Compuesto **24**: 0.7 g (0.8 mmoles).

Ciclohexeno: 60 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.1 g

THF: 60 mL

Purificación: Recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 0.30 g (50%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 189

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.21-1.60 (m, 12H), 1.78-1.90 (m, 4H), 2.35 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.05-4.15 (m, 4H), 6.83 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.28-7.38 (m, 4H), 7.44-7.48 (m, 4H), 7.68-7.76 (m, 2H), 8.12-8.18 (m, 4H), 8.25-8.32 (m, 2H), 10.85 (s, 1H).

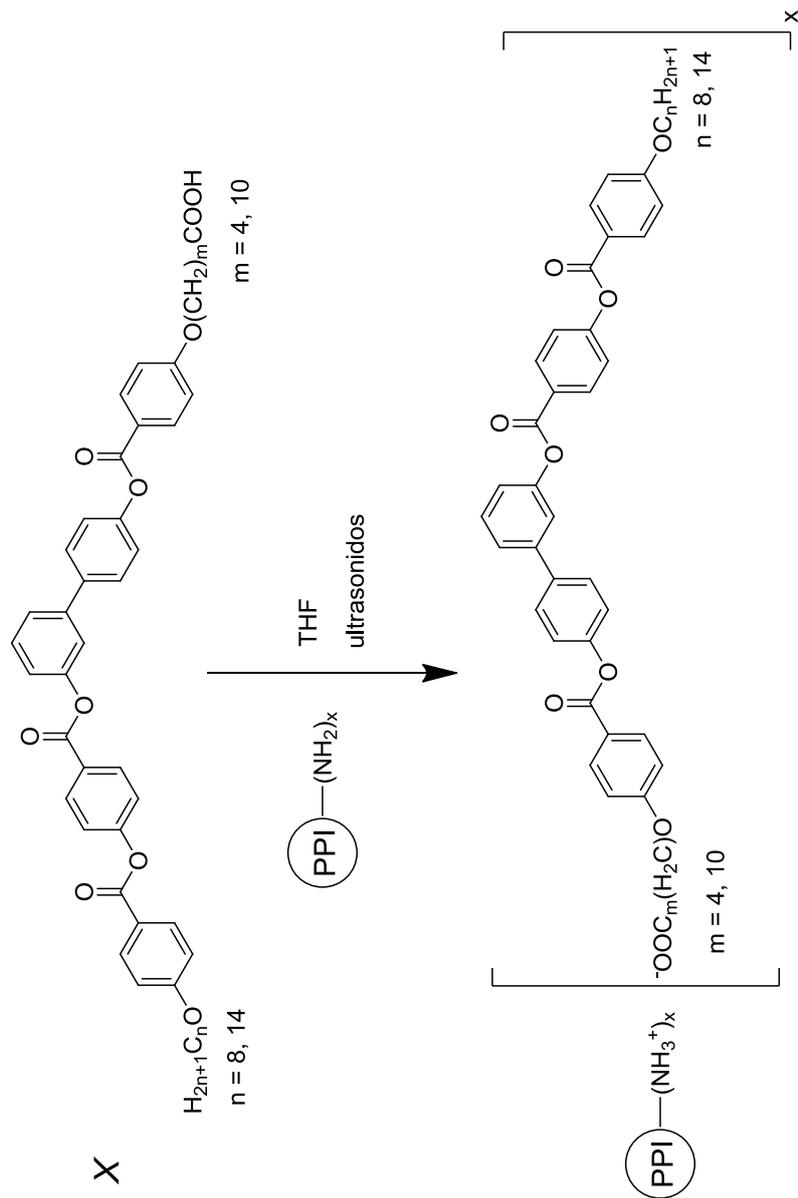
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 68.4, 114.4, 119.0, 120.9, 122.2, 122.5, 126.5, 131.8, 132.4, 132.5, 149.9, 155.5, 163.8, 164.2, 164.3, 178.2.

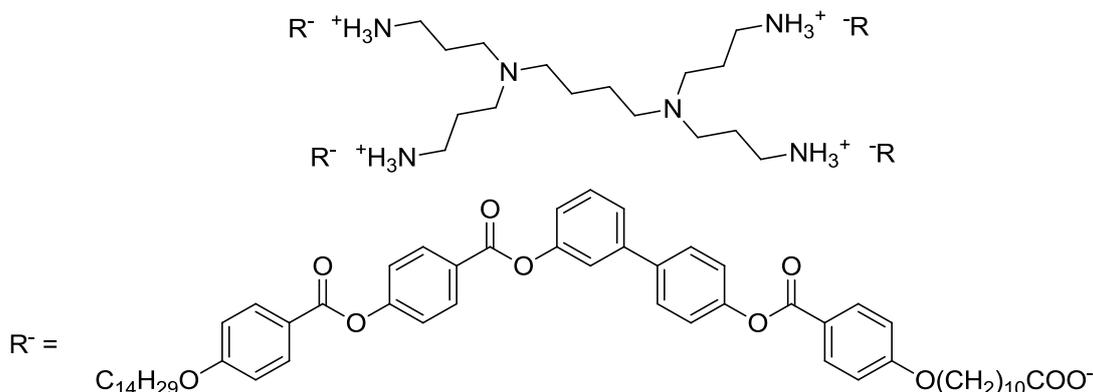
FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3040, 2920, 2851, 1729, 1604, 1512, 1250.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 781.9 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 72.81, H 6.11; Experimental: C 72.83, H 6.23.

5.3. Síntesis de los dendrímeros iónicos.



DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-B5-10-14:

Fórmula empírica: C₂₄₈H₃₂₀N₆O₄₀

Peso molecular: 4025.21 g/mol

Método 7:

Compuesto **15A**: 150.0 mg (1.6 x 10⁻¹ mmoles).

PPI 1^a Generación: 12.8 mg (4.0 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

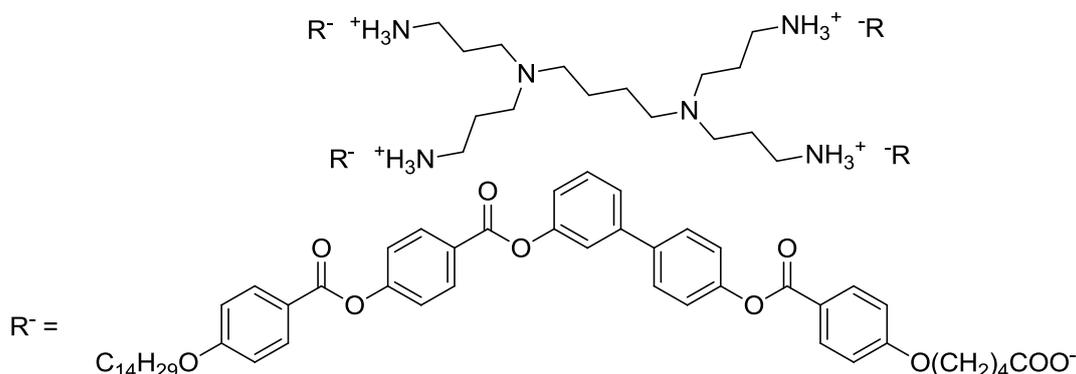
Punto de fusión (°C): C 104 SmCP 156 l.¹⁷⁴

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.21-1.55 (m, 136H), 1.75-1.91 (m, 36H), 2.37 (t, J = 7.3 Hz, 8H), 2.40-2.70 (m, 8H), 2.95-3.15 (m, 8H), 3.30-3.55 (m, 4H), 4.05 (m, 16H), 5.00-5.60 (m, 12H), 6.94 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 7.19-7.22 (m, 4H), 7.26 (d, J = 8.6 Hz, 8H), 7.37 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, 8H), 7.42-7.44 (m, 4H), 7.49 (d, J = 5.2 Hz, 8H), 7.63 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.0 Hz, 8H), 8.14 (d, J = 8.9 Hz, 8H), 8.15 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 8.29 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.0 Hz, 8H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.1, 22.7, 26.0, 28.7, 29.1, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 31.9, 67.9, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.6, 121.0, 121.6, 122.1, 122.2, 124.7, 126.9, 128.2, 129.9, 131.9, 132.3, 132.4, 137.8, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.4, 163.8, 164.4, 164.5, 164.9, 178.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3000, 2920, 2850, 1733, 1606, 1578, 1510, 1474, 1256, 1163.

Análisis elemental: Teórico: C 74.00, H 8.01, N 2.09; Experimental: C 73.75, H 8.33, N 1.92.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-B5-4-14:

Fórmula empírica: C₂₂₄H₂₇₂N₆O₄₀

Peso molecular: 3688.57 g/mol

Método 7:

Compuesto **15B**: 150.0 mg (1.8 x 10⁻¹ mmoles).

PPI 1^a Generación: 14.1 mg (4.4 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

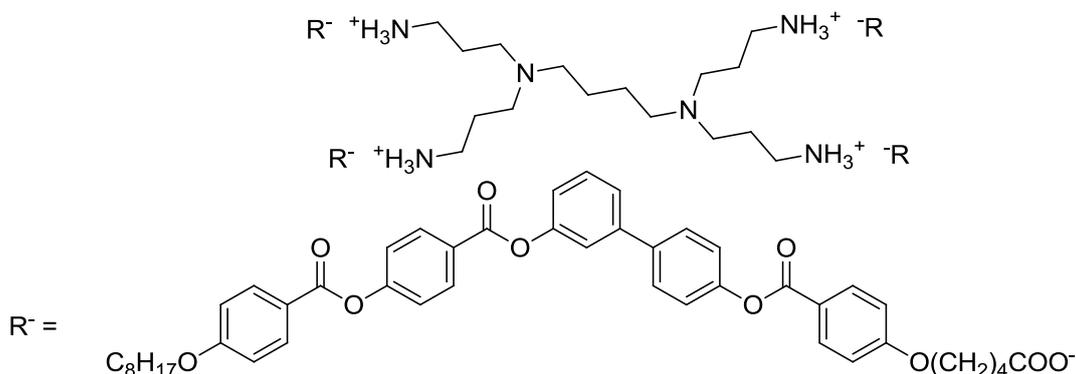
Punto de fusión (°C): C 90 SmCP 142 I

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 12H), 1.20-1.51 (m, 96H), 1.74-1.91 (m, 28H), 2.37 (t, J = 7.3 Hz, 8H), 2.40-2.70 (m, 8H), 2.95-3.15 (m, 8H), 3.30-3.55 (m, 4H), 4.05 (m, 16H), 5.00-5.60 (m, 12H), 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 8H), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 7.19-7.23 (m, 4H), 7.27 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 7.37 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.9 Hz, 8H), 7.42-7.45 (m, 4H), 7.49 (d, J = 4.9 Hz, 8H), 7.63 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 8.13 (d, J = 8.0 Hz, 8H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 8.29 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.9 Hz, 8H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.1, 22.7, 26.0, 28.7, 29.1, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 31.9, 35.1, 67.8, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 120.9, 121.6, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.2, 129.9, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.4, 163.8, 164.3, 164.5, 178.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3000, 2918, 2850, 1733, 1606, 1578, 1510, 1474, 1256, 1207, 1163.

Análisis elemental: Teórico: C 72.94, H 7.43, N 2.28; Experimental: C 72.82, H 7.32, N 2.04.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-B5-4-8:

Fórmula empírica: C₂₀₀H₂₂₄N₆O₄₀

Peso molecular: 3351.93 g/mol

Método 7:

Compuesto **15E**: 150.0 mg (2.0 x 10⁻¹ mmoles).

PPI 1^a Generación: 15.6 mg (4.9 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 86 Col_r, 146 l

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 12H), 1.21-1.55 (m, 48H), 1.70-1.98 (m, 28H), 2.41 (t, J = 6.8 Hz, 8H), 2.43-2.70 (m, 8H), 3.05-3.15 (m, 8H), 3.35-3.55 (m, 4H), 4.05 (m, 16H), 6.96 (d, J = 9.0 Hz, 8H), 6.9 (dd, J = 9.0 Hz, J = 2.0 Hz, 8H), 7.20-7.23 (m, 4H), 7.27 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.0 Hz, 8H), 7.38 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, 8H), 7.43-7.45 (m, 4H), 7.49 (d, J = 5.2 Hz, 8H), 7.64 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.0 Hz, 8H), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 8H), 8.16 (dd, J = 9.0 Hz, J = 2.0 Hz, 8H), 8.30 (dd, J = 8.8 Hz, J = 2.0 Hz, 8H).

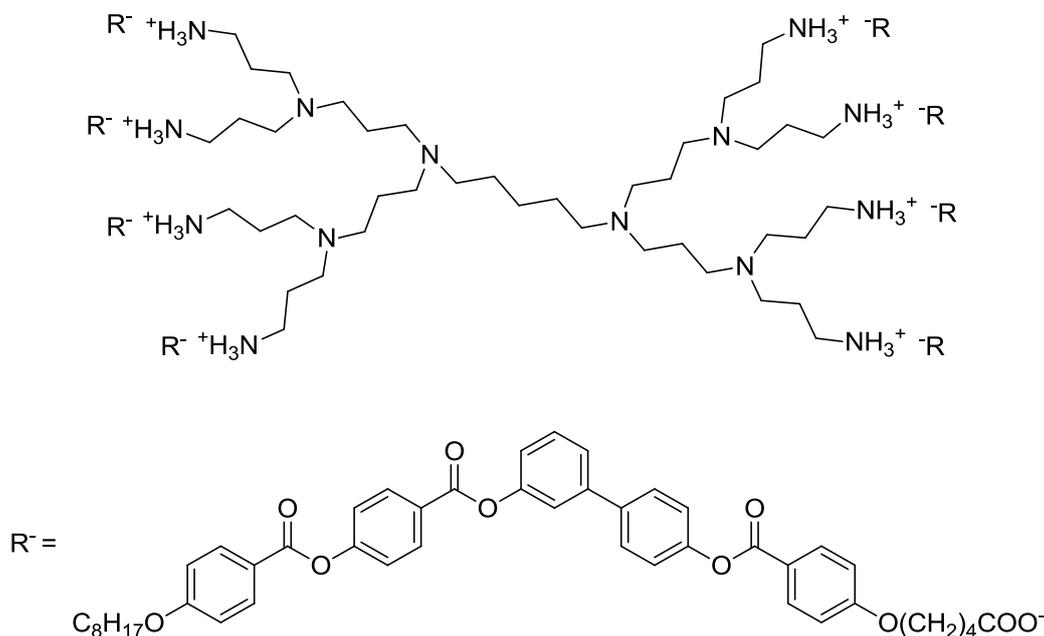
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.5, 22.6, 26.0, 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 36.3, 68.0, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 121.0, 121.0, 121.6, 121.6, 122.1, 122.1, 126.8, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.4, 163.4, 163.8, 163.8, 164.8, 179.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3000, 2921, 2856, 1737, 1606, 1579, 1512, 1478, 1257, 1209, 1163, 1065.

Análisis elemental: Teórico: C 71.66, H 6.74, N 2.51; Experimental: C 71.20, H 6.75, N 2.44.

En el apartado de Anexos se han incorporado espectros de ¹H-RMN de este compuesto como ejemplo representativo de los dendrímeros iónicos preparados.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI2-B5-4-8:



Fórmula empírica: C₄₀₈H₄₂₀N₁₄O₈₀

Peso molecular: 6799.75 g/mol

Método 7:

Compuesto **15E**: 150.0 mg (2.0 x 10⁻¹ mmoles).

PPI 2^a Generación: 17.6 mg (2.5 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 76 Col_r 138 I¹⁷⁴

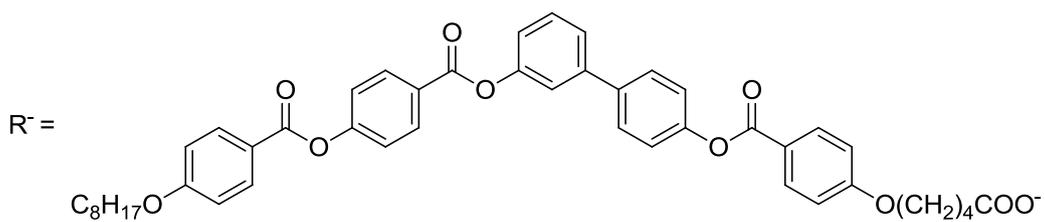
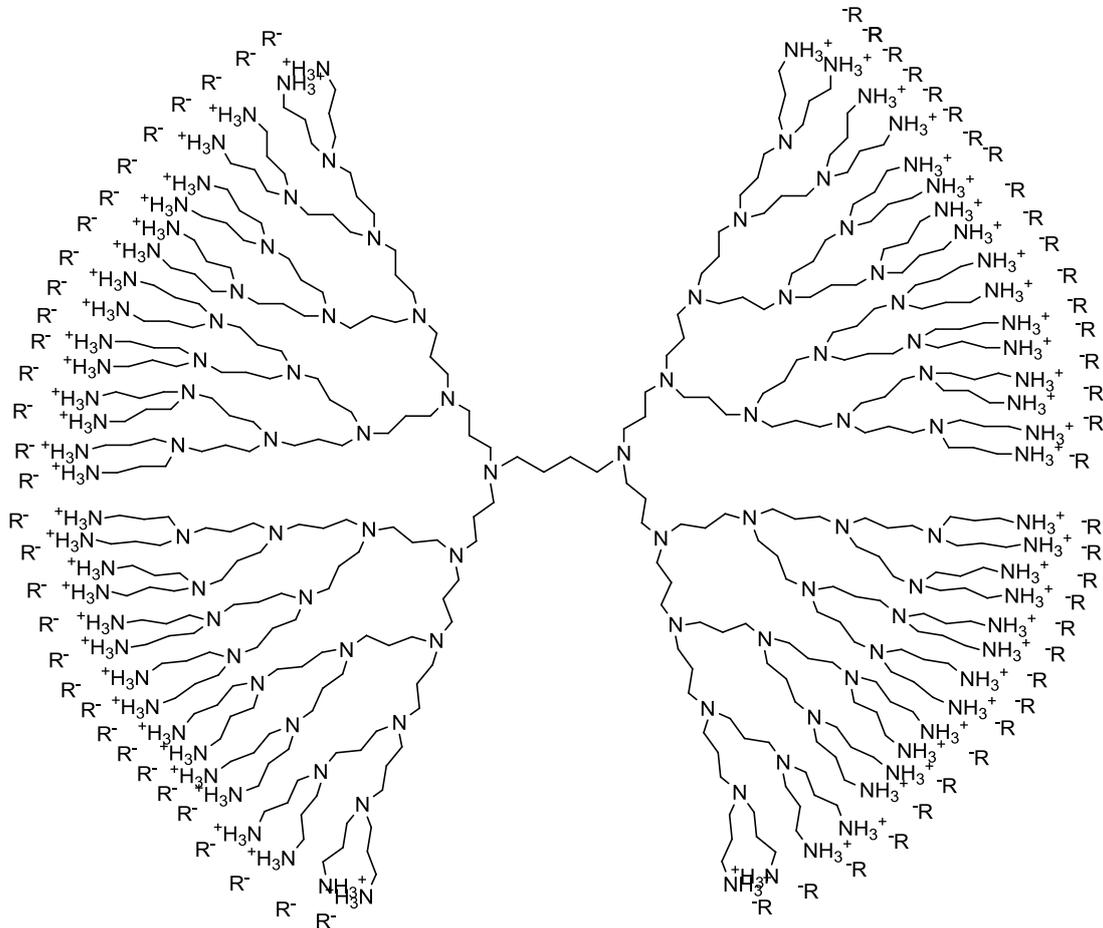
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ = 0.90-1.10 (pico ancho), 1.20-1.60 (pico ancho), 1.62-1.75 (pico ancho), 1.80-2.02 (pico ancho), 3.62-3.82 (pico ancho), 6.83-7.05 (pico ancho), 7.15-7.40 (pico ancho), 7.42-7.60 (pico ancho), 8.22-8.40 (pico ancho).

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ = 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 29.2, 31.8, 68.4, 114.2, 114.4, 120.3, 120.9, 121.5, 122.1, 122.1, 124.6, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.0, 150.7, 151.3, 155.4, 163.4, 163.8, 164.3, 164.5, 164.8.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3300-2800, 2923, 2854, 1737, 1606, 1513, 1257, 1165.

Análisis elemental: Teórico: C 72.08, H 6.23, N 2.88; Experimental: C 71.90, H 7.45, N 2.41.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI5-B5-4-8:



Fórmula empírica: C₃₃₂₀H₃₈₂₄N₁₂₆O₆₄₀

Peso molecular: 55743.29 g/mol

Método 7:

Compuesto **15E**: 150.0 mg (2.0×10^{-1} mmoles).

PPI 5ª Generación: 22.1 mg (3.1×10^{-3} mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

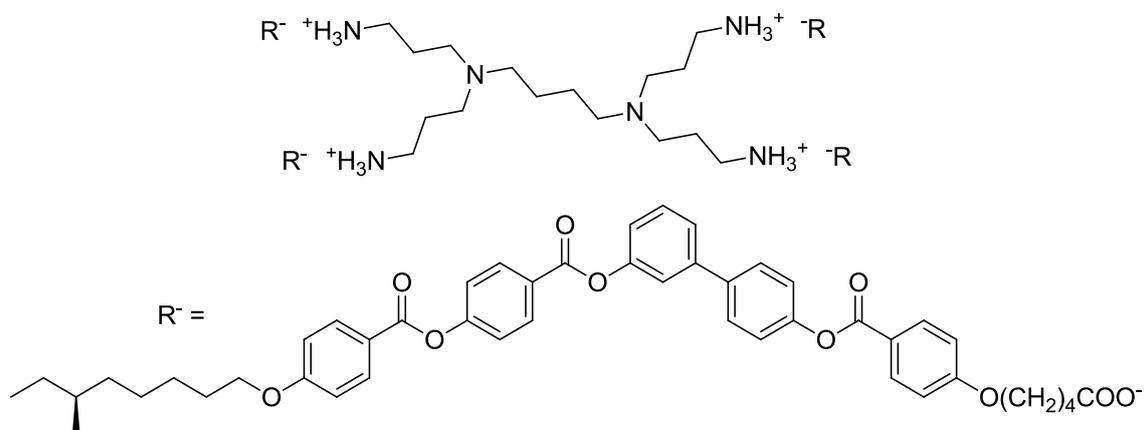
Punto de fusión (°C): C 75 Col, 139 l¹⁷⁴

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ = 0.88 (t, J = 6.7 Hz), 1.23-1.40 (pico ancho), 1.42-1.46 (m), 1.52-1.88 (pico ancho), 2.20-2.32 (pico ancho), 2.85-3 (pico ancho), 3.80-3.95 (pico ancho), 4.01 (t, J = 6.5 Hz), 5.25-5.75 (pico ancho), 6.82 (d, J = 8.4 Hz), 6.94 (d, J = 8.8 Hz), 7.15 (d, J = 7.8 Hz), 7.31 (d, J = 8.6 Hz), 7.37 (s), 7.52 (d, J = 8.2 Hz), 8.05 (d, J = 7.0 Hz), 8.11 (d, J = 8.8 Hz), 8.22 (d, J = 8.6 Hz).

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃, 50 °C): δ = 14.1, 22.6, 22.6, 26.0, 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 68.0, 68.4, 114.2, 114.4, 120.2, 120.5, 120.9, 121.5, 122.1, 124.6, 126.8, 128.1, 129.8, 131.8, 132.2, 132.4, 137.6, 141.9, 150.7, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.3, 164.4, 164.7, 179.7.

FTIR (KBr, ν : cm⁻¹): 3300-2700, 2854, 1735, 1605, 1257.

Análisis elemental: Teórico: C 75.55, H 6.92, N 3.17; Experimental: C 75.42, H 6.74, N 3.24.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-B5-4-8*⁶:

Fórmula empírica: C₂₀₄H₂₃₂N₆O₄₀

Peso molecular: 3408.04 g/mol

Método 7:

*Ácido carboxílico quirál "tipo banana": 100.0 mg (1.3 x 10⁻¹ mmoles).

PPI 1^a Generación: 10.2 mg (3.2 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

*Compuesto previamente preparado en el grupo.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 127 M 168 I

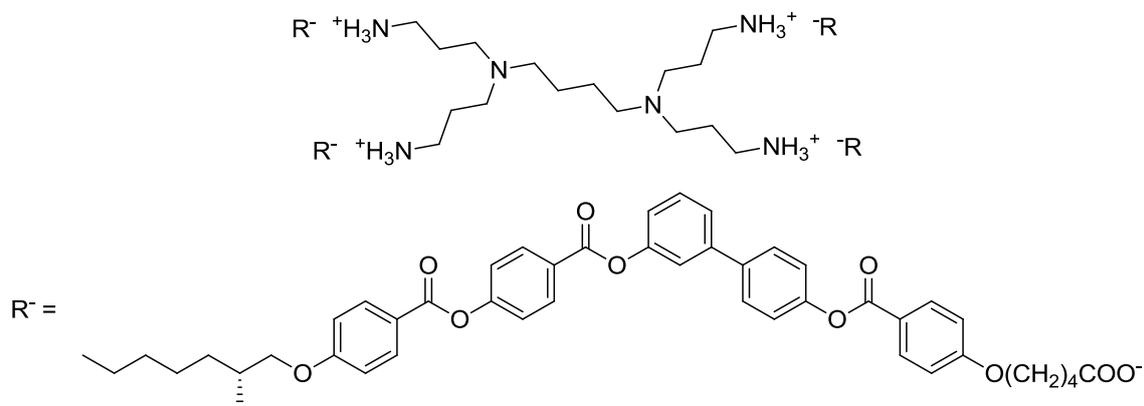
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (m, 24H), 1.05-1.20 (m, 8H), 1.22-1.55(m, 40H), 1.66-1.86 (m, 24H), 2.25-2.60 (m, 16H), 2.85-3.10 (m, 8H), 3.42-3.47 (m, 4H), 3.88-3.98 (m, 8H), 4.04 (t, J = 6.7 Hz, 8H), 6.82-6.90 (m, 10H), 6.96 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 7.10-7.23 (m, 10H), 7.33 (d, J = 8.2 Hz, 8H), 7.34-7.45 (m, 12H), 7.48-7.60 (m, 8H), 8.00-8.10 (m, 8H), 8.13 (d, J = 8.6 Hz, 8H), 8.25 (d, J = 8.3 Hz, 8H).

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 11.4, 19.2, 22.7, 26.3, 26.8, 29.1, 29.2, 29.5, 34.3, 36.5, 68.1, 68.2, 68.4, 114.1, 114.2, 114.4, 120.3, 120.5, 120.9, 121.5, 122.1, 122.1, 124.6, 126.8, 128.1, 128.8, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.6, 142.0, 150.7, 151.3, 155.3, 163.4, 163.8, 164.3, 164.4, 164.7, 179.5.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3000, 2930, 2871, 1732, 1606, 1578, 1511, 1476, 1256, 1208, 1161, 1065.

Análisis elemental: Teórico: C 71.89, H 6.86, N 2.47; Experimental: C 71.54, H 6.67, N 2.33.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-B5-4-7*2:



Fórmula empírica: C₂₀₀H₂₂₄N₆O₄₀

Peso molecular: 3351.93 g/mol

Método 7:

*Ácido carboxílico quiral “tipo banana”: 100.0 mg (1.3 x 10⁻¹ mmoles).

PPI 1ª Generación: 10.4 mg (3.3 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

*Compuesto previamente preparado en el grupo.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 42 Col_r 104 I

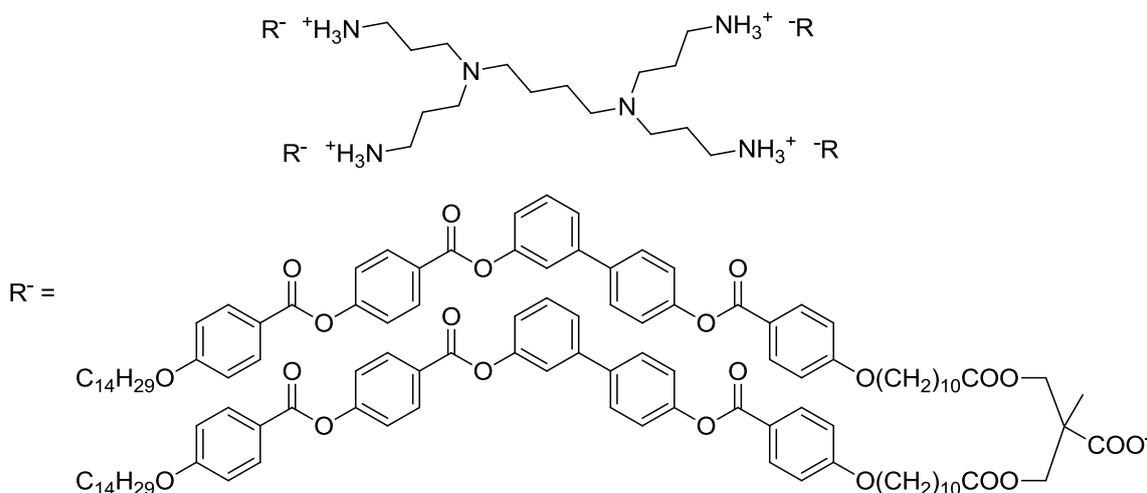
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 12H), 1.30-1.36 (m, 52H), 1.52-1.89 (m, 40H), 2.48-2.70 (m, 16H), 2.95-3.15 (m, 8H), 3.30-3.55 (m, 4H), 4.09 (t, J=6.0, 8H), 4.50 (q, J=6.1Hz, 4H), 7.00 (m, 16H), 7.21-7.24 (m, 4H), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 8H), 7.37 (d, J = 8.6 Hz, 8H), 7.42 (s, 4H), 7.49 (d, J=4.8Hz, 8H), 7.63 (d, J = 8.5 Hz, 8H), 8.12 (d, J = 8.9 Hz, 8H), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 8H), 8.33 (d, J=8.5 Hz, 8H)

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 19.6, 22.0, 22.2, 22.6, 24.7, 25.3, 25.4, 26.4, 28.6, 28.8, 29.2, 31.0, 31.8, 32.8, 35.3, 35.5, 36.3, 67.9, 74.0, 74.2, 114.3, 115.2, 115.3, 115.7, 120.4, 120.6, 120.7, 121.6, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.9, 129.9, 137.8, 142.1, 150.8, 151.3, 151.5, 155.5, 162.1, 163.1, 163.4, 164.4, 164.5, 164.9, 178.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3100-3400, 2931, 2856, 1734, 1605, 1576, 1518, 1477, 1256, 1208, 1161, 106.3

Análisis elemental: Teórico: C 71.66, H 6.74, N 2.51; Experimental: C 71.13, H 6.88, N 2.94.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-D1B5-10-14:



Fórmula empírica: C₅₀₀H₆₂₄N₆O₈₈

Peso molecular: 8126.29 g/mol

Método 7:

Compuesto **17A**: 80.0 mg (4.1 x 10⁻² mmoles).

PPI 1^a Generación: 3.2 mg (1.0 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

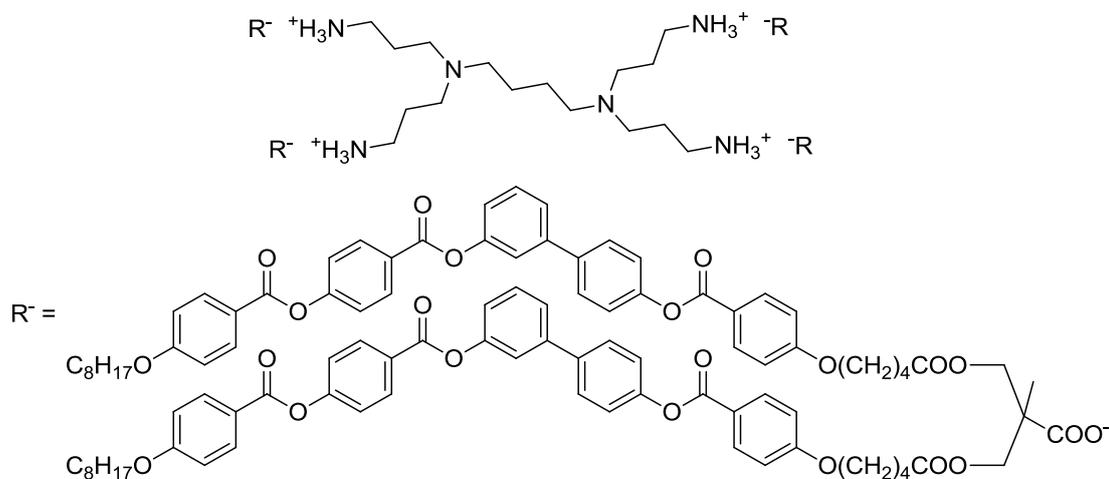
Punto de fusión (°C): C 56 C' 106 SmCP 141 I

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 24H), 1.21 (m, 12H), 1.25-1.43 (m, 272H), 1.42-1.55 (m, 16H), 1.75-1.93 (m, 56H), 2.36-2.47 (m, 16H), 2.96-3.15 (m, 8H), 4.00-4.10 (m, 32H), 4.28 (m, 16H), 6.97 (dd, J = 9.1 Hz, J = 9.1 Hz, 32H), 7.19-7.23 (m, 8H), 7.24-7.28 (m, 16H), 7.37 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.9 Hz, 16H), 7.43-4.45 (m, 8H), 7.48 (d, J = 5.0 Hz, 16H), 7.62 (d, J = 8.6 Hz, 16H), 8.16 (dd, J = 8.9 Hz, J = 5.3 Hz, 32H), 8.29 (dd, J = 8.7 Hz, J = 1.8 Hz, 16H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.5, 21.6, 22.5, 22.6, 26.0, 26.2, 28.5, 29.1, 29.2, 29.3, 30.3, 31.8, 31.9, 33.8, 67.7, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 121.0, 121.7, 122.1, 122.1, 126.8, 128.8, 129.8, 131.7, 132.3, 132.3, 137.6, 142.0, 150.7, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.5, 164.8, 172.6.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3000, 2932, 2871, 1730, 1606, 1578, 1511, 1476, 1256, 1208, 1065.

Análisis elemental: Teórico: C 73.90, H 7.74, N 1.03; Experimental: C 73.82, H 7.32, N 1.34.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-D1B5-4-8:**Fórmula empírica:** C₄₀₄H₄₃₂N₆O₈₈**Peso molecular:** 6779.74 g/mol**Método 7:**Compuesto **17B**: 100.0 mg (6.2 x 10⁻² mmoles).PPI 1^a Generación: 4.9 mg (1.5 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

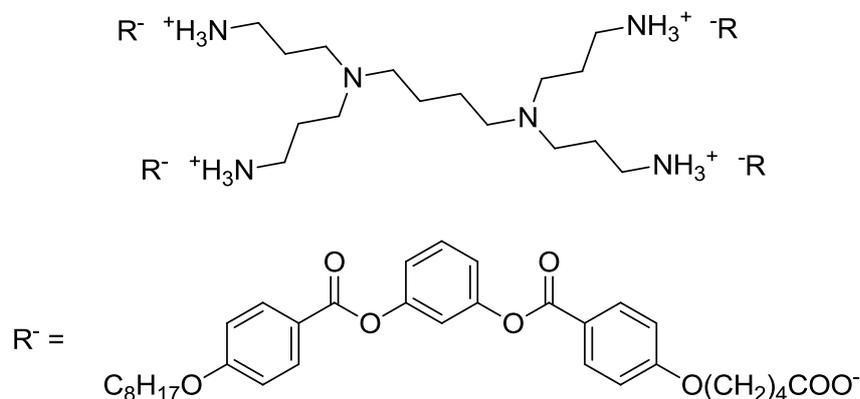
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:**Punto de fusión (°C):** C 86 C' 101 Col_r 159 I

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 6.9 Hz, 24H), 1.20-1.25 (m, 12H), 1.26-1.47 (m, 80H), 1.43-1.57 (m, 16H), 1.75-1.94 (m, 56H), 2.37-2.48 (m, 16H), 2.90-3.16 (m, 8H), 3.95-4.10 (m, 32H), 4.15-4.43 (m, 16H), 6.98 (dd, J = 9.1 Hz, J = 9.1 Hz, 32H), 7.20-7.23 (m, 8H), 7.24-7.28 (m, 16H), 7.38 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.9 Hz, 16H), 7.43-4.46 (m, 8H), 7.49 (d, J = 5.1 Hz, 16H), 7.63 (d, J = 8.6 Hz, 16H), 8.17 (dd, J = 8.9 Hz, J = 5.3 Hz, 32H), 8.31 (dd, J = 8.7 Hz, J = 1.8 Hz, 16H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.0, 22.6, 26.0, 28.5, 29.1, 29.2, 29.3, 30.3, 31.8, 33.8, 67.7, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.5, 121.0, 121.7, 122.1, 122.1, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.3, 164.5, 164.8, 173.1.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3300-3000, 2930, 2871, 1735, 1605, 1579, 1510, 1476, 1256, 1209, 1065.

Análisis elemental: Teórico: C 71.57, H 6.42, N 1.24; Experimental: C 71.27, H 6.46, N 1.01.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-B3-4-8:

Fórmula empírica: C₁₄₈H₁₉₂N₆O₃₂

Peso molecular: 2567.13 g/mol

Método 7:

Compuesto **20**: 150.0 mg (2.7 x 10⁻¹ mmoles).

PPI 1^a Generación: 21.1 mg (6.6 x 10⁻² mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 112

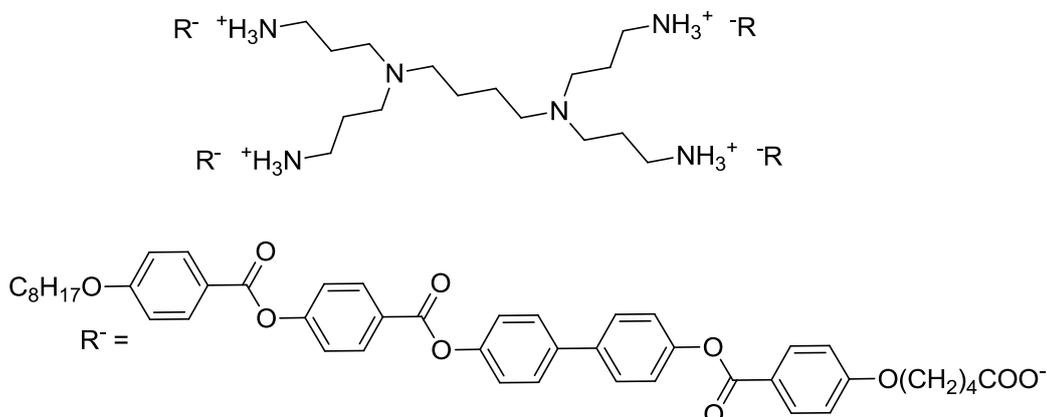
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 12H), 1.20-1.40 (m, 32H), 1.41-1.50 (m, 8H), 1.65-1.90 (m, 32H), 2.15-2.55 (m, 12H), 2.85-3.10 (m, 8H), 3.32-3.42 (m, 4H), 3.72-3.78 (m, 4H), 3.85-3.95 (m, 4H), 3.80-4.04 (m, 16H), 5.6-6.1 (m, 12H), 6.92 (dd, J = 8.9 Hz, J = 8.9 Hz, 16H), 7.08-7.14 (m, 12H), 7.42 (dd, J = 8.2 Hz, J = 8.2 Hz, 4H), 8.09 (dd, J = 14.4 Hz, J = 8.9 Hz, 16H).

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.5, 22.6, 26.0, 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 36.4, 68.3, 67.9, 114.3, 114.3, 115.9, 119.1, 121.2, 121.3, 129.7, 132.3, 151.5, 151.6, 163.4, 163.6, 164.5, 164.6, 179.5.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3400-3000, 2929, 2876, 1730, 1610, 1578, 1512, 1478, 1257, 1200.

Análisis elemental: Teórico: C 69.24, H 7.54, N 3.27; Experimental: C 69.03, H 7.35, N 3.58.

En el apartado de Anexos se han incorporado espectros de ¹H-RMN de este compuesto como ejemplo representativo de los dendrímeros iónicos preparados.

DENDRÍMERO IÓNICO PPI1-C5-4-8:

Fórmula empírica: $\text{C}_{200}\text{H}_{224}\text{N}_6\text{O}_{40}$

Peso molecular: 3351.93 g/mol

Método 7:

Compuesto **25**: 150.0 mg (2.0×10^{-1} mmoles).

PPI 1ª Generación: 15.6 mg (4.9×10^{-2} mmoles).

THF: 20 mL

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 112 SmC 137 l

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 1.24-1.53(m, 48H), 1.77-1.90 (m, 28H), 2.41-2.70 (m, 16H), 3.10-3.25 (m, 8H), 3.71-3.75 (m, 4H), 4.06 (t, $J = 6.5$ Hz, 16H), 6.92 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 8H), 6.99 (dd, $J = 9.0$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 8H), 7.24-7.34 (m, 20H), 7.38 (dd, $J = 8.9$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 8H), 7.48 (dd, $J = 8.7$ Hz, $J = 2.2$ Hz, 8H), 7.58 (dd, $J = 8.8$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 8H), 7.61-7.68 (m, 4H), 8.15 (dd, $J = 9.0$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 8H), 8.30 (dd, $J = 8.9$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 8H).

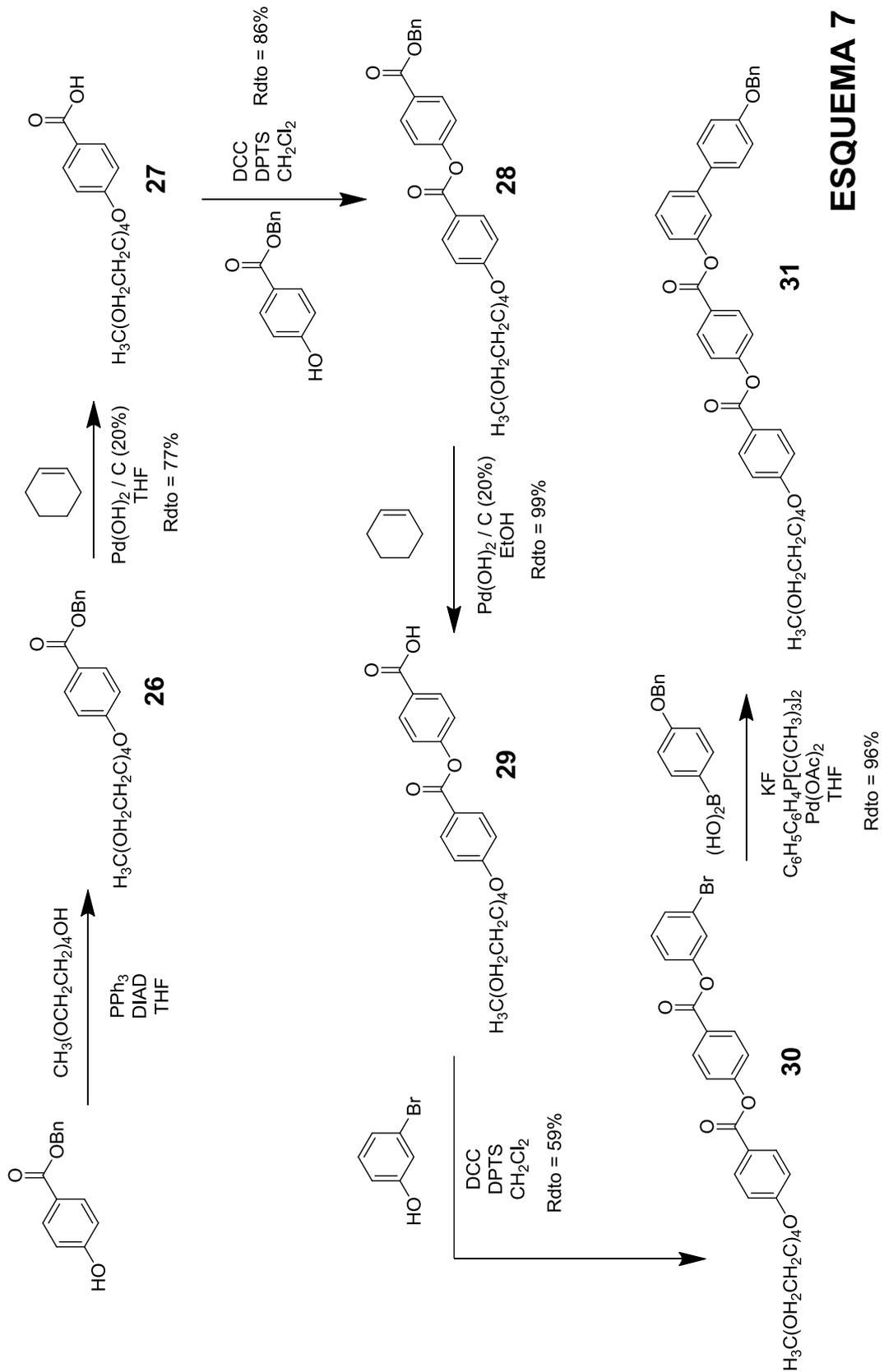
^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2, 22.7, 22.8, 26.1, 29.0, 29.2, 29.4, 29.5, 31.9, 36.5, 68.2, 68.5, 114.4, 114.6, 120.5, 121.1, 121.1, 121.7, 121.8, 122.3, 122.3, 127.0, 127.1, 12.4, 130.0, 132.0, 132.6, 137.9, 138.0, 142.2, 150.9, 151.5, 155.6, 163.6, 163.8, 163.9, 164.0, 165.0, 179.3$.

FTIR (KBr, ν : cm^{-1}): 3300-3000, 2857, 1736, 1606, 1578, 1511, 1478, 1256, 1210.

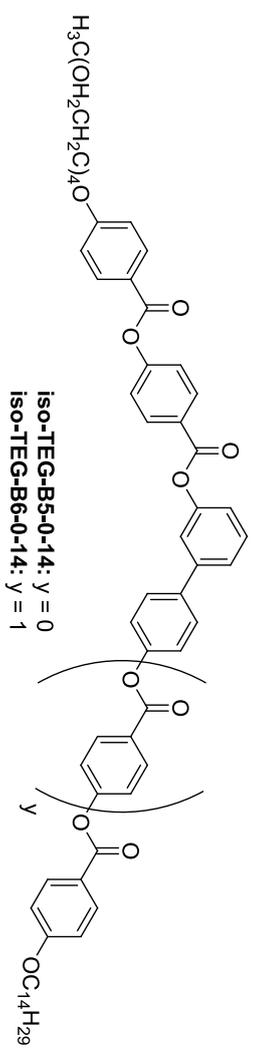
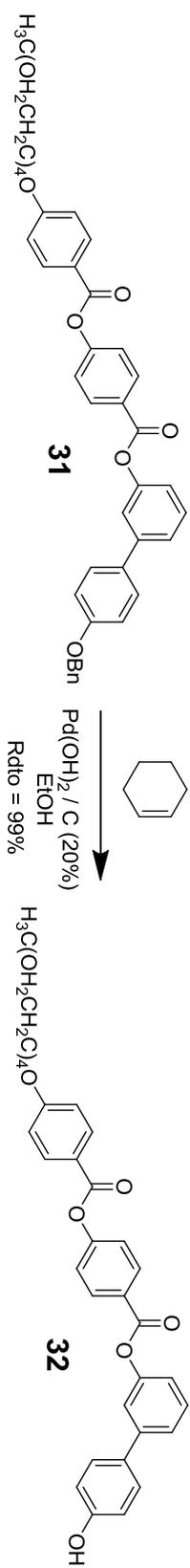
Análisis elemental: Teórico: C 71.66, H 6.74, N 2.51; Experimental: C 71.32, H 6.35, N 2.54.

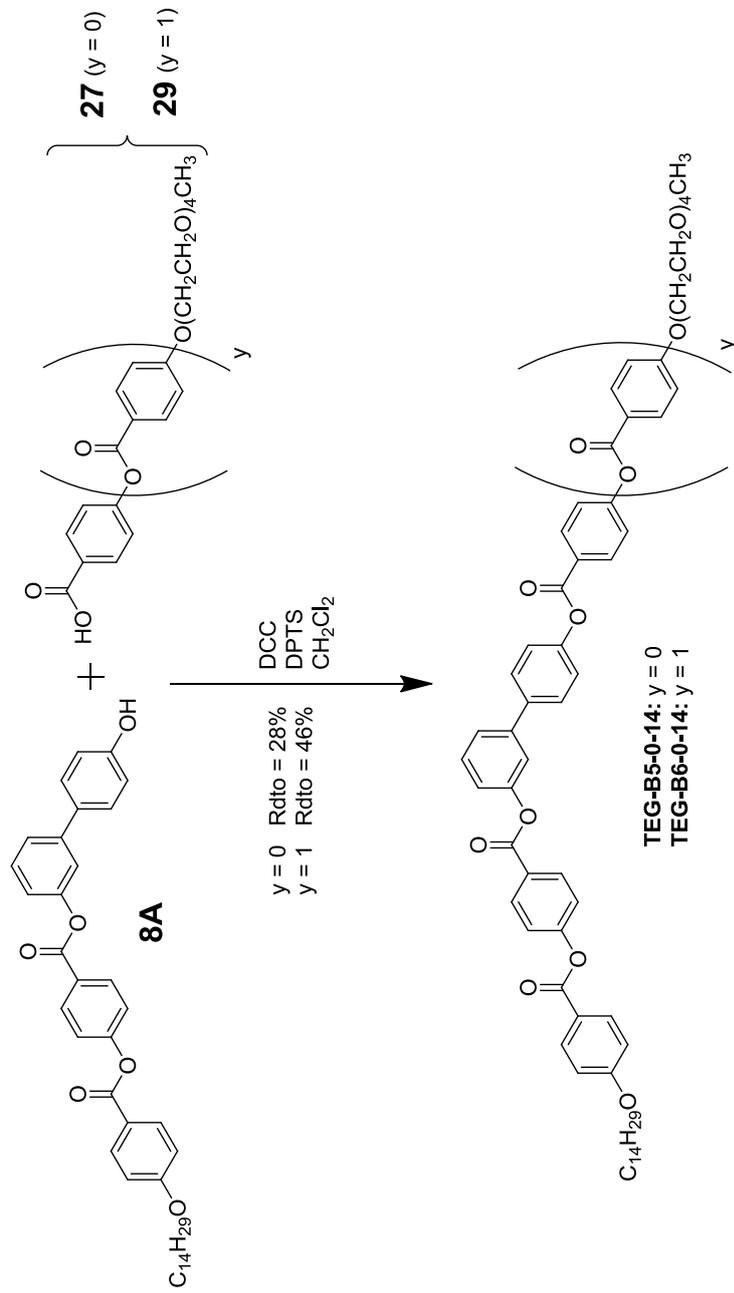
En el apartado de Anexos se han incorporado espectros de ^1H -RMN de este compuesto como ejemplo representativo de los dendrímeros iónicos preparados.

5.4. Síntesis de los anfífilos oxietilénicos.



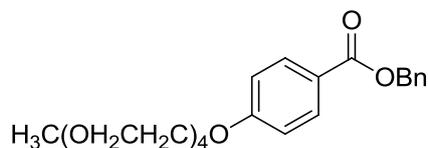
ESQUEMA 7





ESQUEMA 9

COMPUESTO 26: 4-((2-metoxi)tetraetoxi)benzoato de bencilo



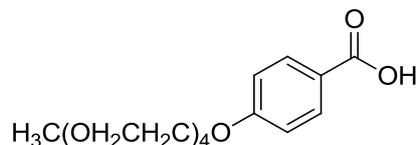
Fórmula empírica: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_7$

Peso molecular: 418.48 g/mol

Rf: 0.4 (Hexano : Acetato de etilo 7:3)

Método: Una mezcla de 4-hidroxibenzoato de bencilo (5.5 g, 24.0 mmoles), tetraetilenglicolmonometileter (TEG) (5.0 g, 24.0 mmoles) y trifenilfosfina (6.9 g, 26.3 mmoles) se disuelve en 55 mL de THF seco y se enfría a 0 °C. A continuación, se añade lentamente azodicarboxilato de diisopropilo (DIAD) (5.2 mL, 26.3 mmoles). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente, se evapora el disolvente, se añade una mezcla de hexano : acetato de etilo : agua (7:3:0.1) y el crudo de reacción se agita durante 20 minutos. El sólido sólido blanco (óxido de trifenilfosfina) que precipita se elimina por filtración sobre Celite® y el filtrado se lleva evaporación total del disolvente.

Purificación: Se utilizó en la siguiente reacción sin purificar.

COMPUESTO 27: Ácido 4-((2-metoxi)tetraetoxi)benzoico

Fórmula empírica: $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_7$

Peso molecular: 328.36 g/mol

Rf: 0.1 (Hexano : acetato de etilo 1:1)

Método 4:

Compuesto **26**: Crudo de la reacción anterior.

Ciclohexeno: 100 mL

$\text{Pd}(\text{OH})_2 / \text{C}$ (20%): 0.5 g

THF: 100 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente hexano : acetato de etilo 1:3).

Rendimiento: 6.05 g (77%, rendimiento global). Sólido céreo blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

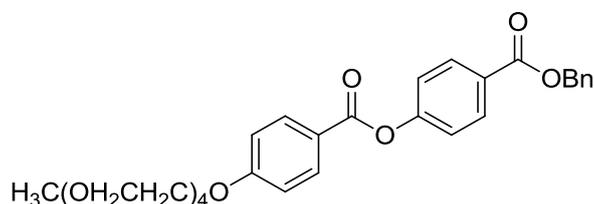
Punto de fusión (°C): 72

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.37 (s, 3H), 3.53-3.56 (m, 2H), 3.63-3.76 (m, 10H), 3.87-3.90 (m, 2H), 4.18-4.21 (m, 2H), 6.95 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 4.0 Hz, J = 4.0 Hz, 2H), 8.04 (ddd, J = 8.0 Hz, J = 4.0 Hz, J = 4.0 Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): δ = 58.9, 67.7, 70.6, 70.7, 70.9, 71.9, 114.3, 122.9, 132.3, 163.3, 171.3.

FTIR (KBr, ν : cm^{-1}): 3369, 2930, 2849, 1680, 1600, 1180.

COMPUESTO 28: 4-(4-((2-metoxi)tetraetoxi)benzoiloxi)benzoato de bencilo



Fórmula empírica: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_9$

Peso molecular: 538.59 g/mol

Rf: 0.4 (Hexano : acetato de etilo 1:1)

Método 3:

Compuesto **27**: 7.5 g (17.9 mmoles).

4-hidroxibenzoato de bencilo: 4.1 g (17.9 mmoles).

DCC: 5.6 g (26.9 mmoles).

DPTS: 5.3 g (17.9 mmoles).

CH_2Cl_2 : 100 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH_2Cl_2 : acetato de etilo 15:1).

Rendimiento: 9.64 g (86%). Sólido céreo blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

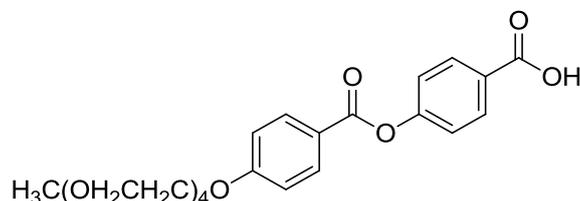
Punto de fusión (°C): 62

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.37 (s, 3H), 3.53-3.55 (m, 2H), 3.63-3.75 (m, 10H), 3.88-3.91 (m, 2H), 4.20-4.23 (m, 2H), 5.37 (s, 2H), 7.00 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 2.8 Hz, J = 1.6 Hz, 2H), 7.28 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 2.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 7.33-7.45 (m, 5H), 8.14 (m, 4H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): δ = 59.0, 66.7, 67.6, 69.4, 70.4, 70.6, 70.8, 71.9, 114.4, 121.8, 128.1, 128.2, 128.6, 131.2, 132.3, 154.8, 163.3, 164.2, 165.7.

FTIR (KBr, ν : cm^{-1}): 2931, 2846, 1779, 1600, 1250, 1180.

COMPUESTO 29: Ácido 4-(4-((2-metoxi)tetraetoxi)benzoiloxi)benzoico



Fórmula empírica: $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_9$

Peso molecular: 448.46 g/mol

Rf: 0.2 (CH_2Cl_2 : acetato de etilo 1:1)

Método 4:

Compuesto **28**: 9.6 g (15.3 mmoles).

Ciclohexeno: 100 mL

$\text{Pd}(\text{OH})_2 / \text{C}$ (20%): 0.7 g

Etanol: 100 mL

Purificación: Recristalización en acetato de etilo.

Rendimiento: 8.25 g (99%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

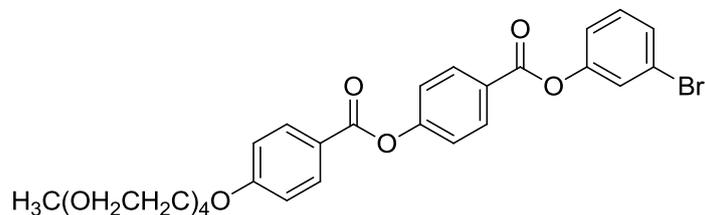
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$): 123

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.37 (s, 3H), 3.54-3.56 (m, 2H), 3.63-3.71 (m, 8H), 3.73-3.76 (m, 2H), 3.89-3.91 (m, 2H), 4.21-4.23 (m, 2H), 7.00 (ddd, J = 8.9 Hz, J = 2.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H), 7.30 (ddd, J = 8.9 Hz, J = 2.8 Hz, J = 2 Hz, 2H), 8.12 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, J = 2 Hz, 2H), 8.16 (ddd, J = 8.8 Hz, J = 2.5 Hz, J = 2 Hz, 2H).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): δ = 59.0, 64.6, 67.7, 69.5, 70.5, 70.6, 70.6, 70.6, 70.9, 71.9, 114.2, 114.5, 121.4, 121.8, 127.3, 131.7, 132.2, 132.3, 155.1, 163.3, 164.3, 169.8.

FTIR (KBr, ν : cm^{-1}): 3456, 2930, 2855, 1780, 1675, 1601, 1280, 1181.

COMPUESTO 30: 3-(4-((2-etoxi)tetraetoxi)benzoiloxi)benzoiloxi-1-bromobenceno



Fórmula empírica: C₂₉H₃₁BrO₉

Peso molecular: 603.46 g/mol

Rf: 0.5 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:1)

Método 3:

Compuesto **29**: 8.0 g (14.8 mmoles).

3-bromofenol: 2.6 g (14.8 mmoles).

DCC: 4.6 g (22.3 mmoles).

DPTS: 4.4 g (14.8 mmoles).

CH₂Cl₂: 150 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:1).

Rendimiento: 6.03 g (59%). Sólido céreo blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

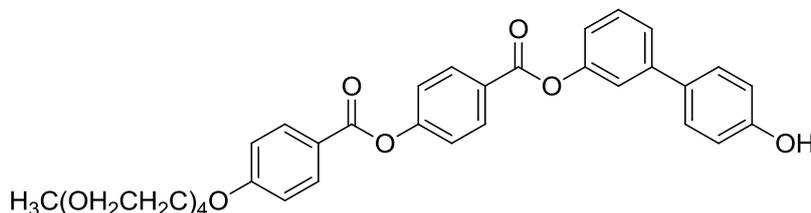
Punto de fusión (°C): 102

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.37 (s, 3H), 3.53-3.56 (m, 2H), 3.63-3.70 (m, 8H), 3.73-3.76 (m, 2H), 3.88-3.92 (m, 2H), 4.20-4.24 (m, 2H), 7.00 (ddd, J = 11.8 Hz, J = 3.0 Hz, J = 2.6 Hz, 2H), 7.16-7.20 (m, 1H), 7.26-7.30 (m, 1H), 7.37 (ddd, J = 11.8 Hz, J = 3.0 Hz, J = 2.6 Hz, 2H), 7.40-7.43 (m, 2H) 8.15 (ddd, J = 11.8 Hz, J = 3.0 Hz, J = 2.6 Hz, 2H), 8.25 (ddd, J = 11.8 Hz, J = 3.0 Hz, J = 2.6 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 57.0, 64.6, 67.4, 69.5, 70.5, , 70.6, 70.9, 71.9, 114.2, 114.7, 121.4, 121.7, 121.8, 127.3, 131.7, 130.0, 132.2, 132.3, 155.1, 163.3, 169.8.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2927, 2849, 1736, 1604, 1278.

COMPUESTO 32: 4-hidroxi-3-[4-((2-etoxi)tetraetoxi)benzoiloxi]benzoiloxi]bifenilo



Fórmula empírica: C₃₅H₃₆O₁₀

Peso molecular: 616.65 g/mol

Rf: 0.4 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:2)

Método 4:

Compuesto **31**: 4.5 g (6.4 mmoles).

Ciclohexeno: 100 mL

Pd(OH)₂ / C (20%): 0.4 g

Etanol: 100 mL

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : etanol 10:1).

Rendimiento: 3.89 g (99%). Sólido blanco.

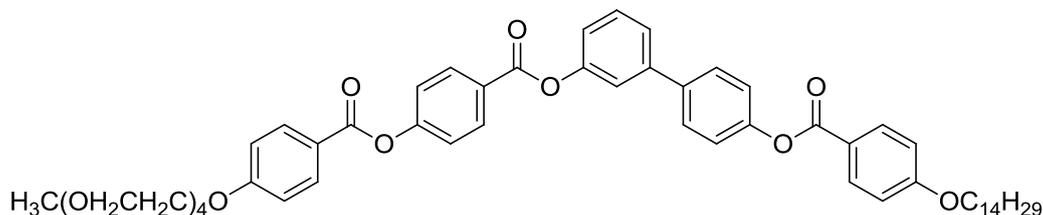
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 138

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.37 (s, 3H), 3.54-3.56 (m, 2H), 3.63-3.70 (m, 8H), 3.72-3.74 (m, 2H), 3.87-3.90 (m, 2H), 4.18-4.21 (m, 2H), 6.90 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 2.7 Hz, J = 2.1 Hz, 2H), 6.99 (ddd, J = 8.9 Hz, J = 2.7 Hz, J = 2.1 Hz, 2H), 7.11-7.14 (m, 1H), 7.35 (ddd, J = 8.7 Hz, J = 2.1 Hz, J = 2.1 Hz, 2H), 7.41-7.44 (m, 5H), 8.13 (ddd, J = 8.9 Hz, J = 2.7 Hz, J = 2.1 Hz, 2H), 8.27 (ddd, J = 8.9 Hz, J = 2.6 Hz, J = 2.1 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 58.4, 59.0, 70.4, 70.6, 70.6, 70.8, 71.8, 106.5, 114.4, 114.6, 115.9, 115.9, 119.6, 119.8, 122.1, 124.1, 126.9, 128.2, 129.7, 131.8, 132.3, 132.4, 142.7, 151.3, 151.4, 155.4, 156.5, 156.6, 163.4, 164.4, 164.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3427, 2989, 2804, 1721, 1603, 1600, 1543, 1254.

COMPUESTO iso-TEG-B5-0-14:

Fórmula empírica: C₅₆H₆₈O₁₂

Peso molecular: 933.13 g/mol

Rf: 0.5 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:1)

Método 3:

Compuesto **32**: 1.7 g (2.8 mmoles).

Compuesto **2A**: 0.9 g (2.8 mmoles).

DCC: 0.9 g (4.1 mmoles).

DPTS: 0.8 g (2.8 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:2) y cromatotrón (eluyente CH₂Cl₂)

Rendimiento: 0.27 g (11%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 75

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 3H) 1.27-1.51 (m, 22H), 1.83 (q, J = 6.7 Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.54-3.56 (m, 2H), 3.64-3.71 (m, 8H), 3.74-3.77 (m, 2H), 3.91 (dd, J = 5.0 Hz, J = 5.0 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.23 (dd, J = 5.0 Hz, J = 5.0 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.21-7.23 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.45-7.46 (m, 1H), 7.51 (d, J = 5 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.9 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

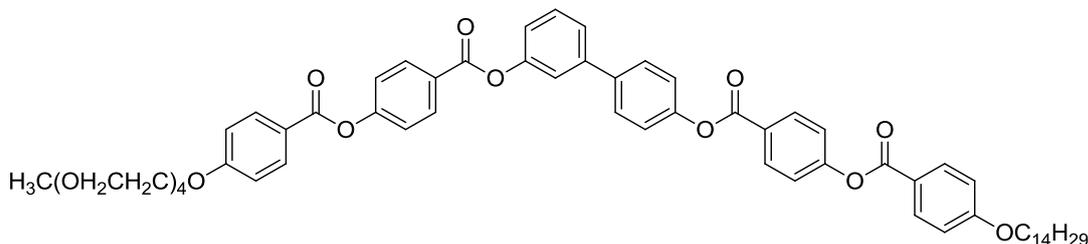
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.1, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9, 59.1, 67.8, 68.4, 69.5, 70.6, 70.7, 70.9, 72.0, 114.3, 114.6, 120.4, 121.4, 122.1, 122.2, 124.7, 126.9, 128.3, 129.9, 131.9, 132.3, 132.4, 137.8, 141.3, 142.2, 144.7, 150.9, 151.3, 155.4, 163.4.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2981, 2930, 2804, 1721, 1603, 1543, 1254.

Espectroscopía de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 955.6 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 72.08, H 7.35; Experimental: C 71.79, H 7.55.

COMPUESTO iso-TEG-B6-0-14:



Fórmula empírica: C₆₃H₇₂O₁₄

Peso molecular: 1053.24 g/mol

Rf: 0.5 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:1)

Método 3:

Compuesto **32**: 1.7 g (2.8 mmoles).

Compuesto **4A**: 1.3 g (2.8 mmoles).

DCC: 0.9 g (4.1 mmoles).

DPTS: 0.8 g (2.8 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:2) y cromatotrón (eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 0.68 g (24%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 104

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H) 1.26-1.52 (m, 22H), 1.83 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.54-3.56 (m, 2H), 3.64-3.71 (m, 8H), 3.74-3.77 (m, 2H), 3.90 (dd, J = 4.8 Hz, J = 4.8 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.1 Hz, 2H), 4.23 (dd, J = 4.8 Hz, J = 4.8 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.22-7.25 (m, 1H), 7.31 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.38 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.3 Hz, 4H), 7.45-7.47 (m, 1H), 7.52 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 9.0 Hz, J = 2.6 Hz, 4H), 8.30 (dd, J = 8.8 Hz, J = 4.2 Hz, 4H).

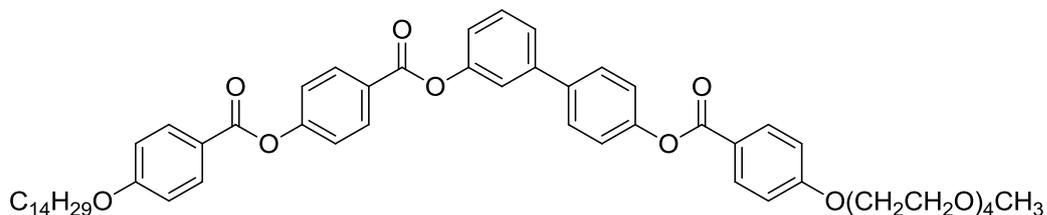
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.3, 26.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.6, 31.9, 33.6, 59.0, 65.0, 67.7, 68.4, 69.5, 70.5, 70.6, 70.6, 70.9, 71.9, 111.9, 114.4, 114.5, 120.4, 120.9, 121.4, 122.1, 122.1, 124.7, 126.8, 128.3, 129.9, 131.8, 132.4, 138.0, 142.1, 150.6, 151.3, 155.4, 163.4, 163.8, 164.5.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2980, 2930, 2805, 1721, 1603, 1543, 1254, 1180.

Espectroscopia de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): *m/z* = 1075.6 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 71.84, H 6.89; Experimental: C 71.95, H 6.70

En el apartado de Anexos se han incorporado espectros de ¹H-RMN de este compuesto como ejemplo representativo de los dendrímeros iónicos preparados.

COMPUESTO TEG-B5-0-14:

Fórmula empírica: C₅₆H₆₈O₁₂

Peso molecular: 933.13 g/mol

Rf: 0.5 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:1)

Método 3:

Compuesto **27**: 0.2 g (0.6 mmoles).

Compuesto **8A**: 0.4 g (0.6 mmoles).

DCC: 0.2 g (0.9 mmoles).

DPTS: 0.2 g (0.6 mmoles).

CH₂Cl₂: 60 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:2) y cromatotrón (eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 0.15 g (28%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 76

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H) 1.27-1.48 (m, 22H), 1.83 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.54-3.56 (m, 2H), 3.64-3.71 (m, 8H), 3.74-3.76 (m, 2H), 3.89-3.92 (m, 2H), 4.05 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 4.22-4.24 (m, 2H), 7.00 (dd, J = 8.8 Hz, J = 8.8 Hz, 4H), 7.21-7.24 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.51 (d, J = 5 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.7 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

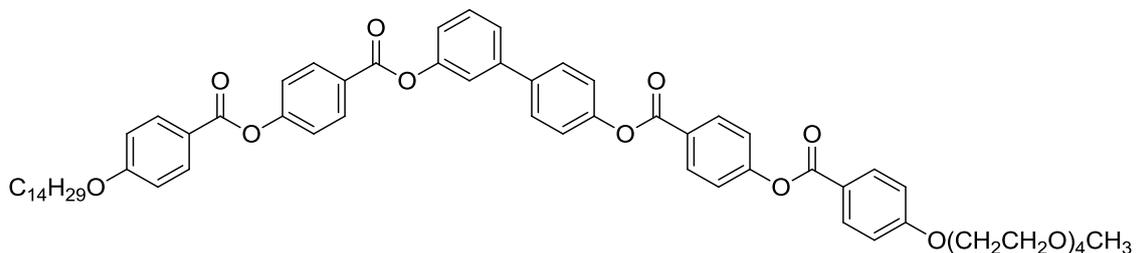
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 24.8, 25.5, 25.9, 29.0, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 31.8, 33.8, 58.9, 67.6, 68.3, 69.4, 70.4, 70.5, 70.8, 71.8, 114.4, 120.3, 120.8, 121.3, 122.0, 122.0, 122.0, 124.6, 126.7, 128.2, 129.8, 131.7, 132.3, 137.9, 141.9, 150.5, 155.3, 163.3, 164.1, 164.2, 164.4.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2982, , 2805, 1729, 1600, 1252, 1178.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): *m/z* = 955.5 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 72.08, H 7.35; Experimental: C 71.89, H 7.27.

COMPUESTO TEG-B6-0-14:



Fórmula empírica: C₆₃H₇₂O₁₄

Peso molecular: 1053.24 g/mol

Rf: 0.5 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:1)

Método 3:

Compuesto **29**: 0.4 g (0.8 mmoles).

Compuesto **8A**: 0.5 g (0.8 mmoles).

DCC: 0.3 g (1.2 mmoles).

DPTS: 0.3 g (0.8 mmoles).

CH₂Cl₂: 60 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 1:2) y cromatotrón (eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 0.40 g (46%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): l 107 Col, 92 C

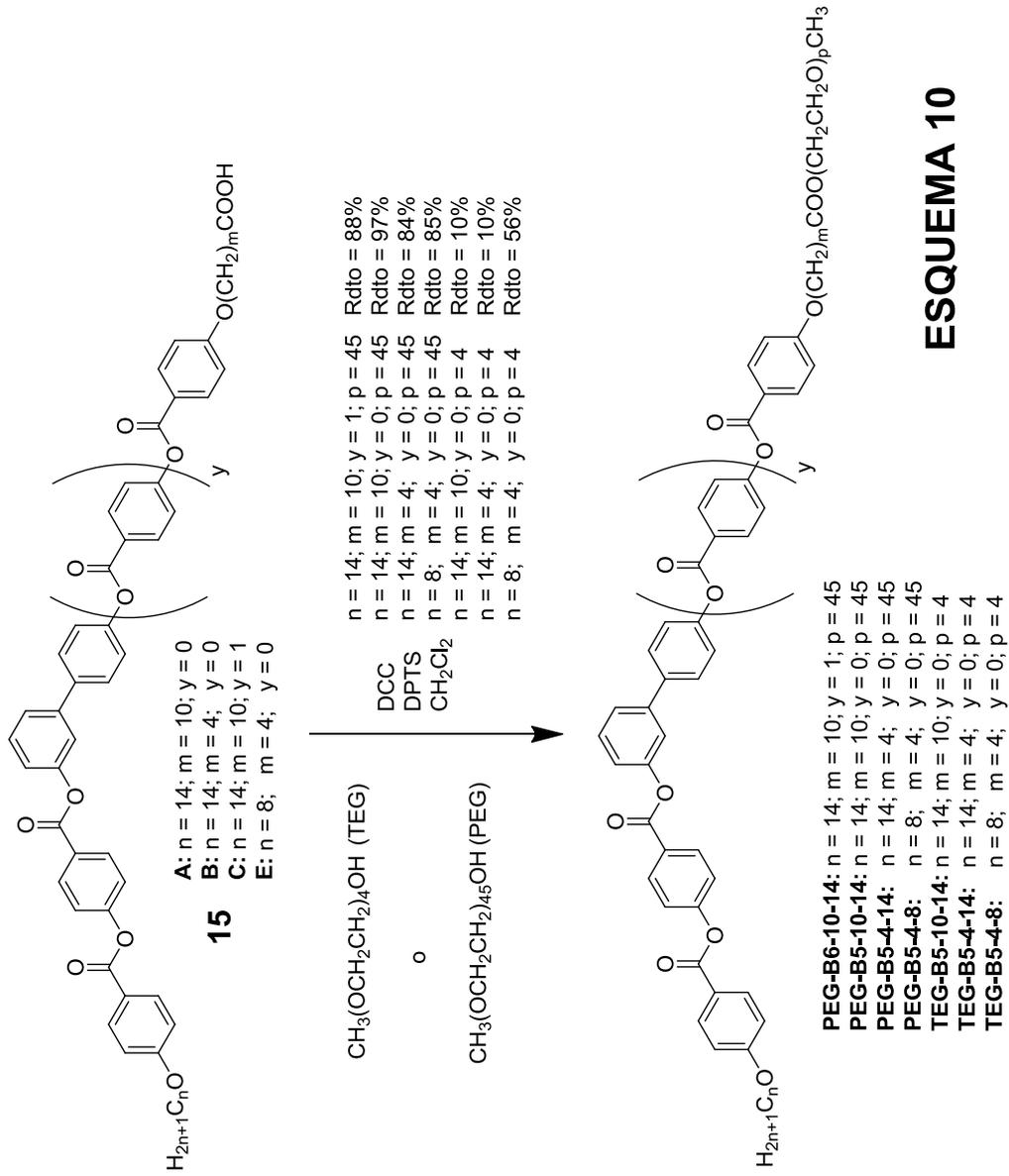
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H) 1.26-1.50 (m, 22H), 1.79-1.86 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.54-3.56 (m, 2H), 3.64-3.71 (m, 8H), 3.74-3.76 (m, 2H), 3.90 (dd, J = 4.8 Hz, J = 4.6 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.23 (dd, J = 4.8 Hz, J = 4.6 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.22-7.25 (m, 1H), 7.31 (ddd, J = 8.6 Hz, J = 2.5 Hz, J = 2.5 Hz, 2H), 7.38 (dd, J = 8.6 Hz, J = 1.3 Hz, 4H), 7.45-7.47 (m, 1H), 7.51 (d, J = 5 Hz, 2H), 7.67 (ddd, J = 8.6 Hz, J = 1.8 Hz, J = 1.8 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 8.30 (dd, J = 8.8 Hz, J = 3.2 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 24.9, 25.6, 25.9, 29.0, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 31.2, 33.9, 59.0, 67.7, 68.3, 69.4, 70.5, 70.6, 70.9, 71.9, 114.4, 114.5, 120.4, 120.6, 120.9, 121.3, 122.0, 122.1, 122.1, 124.6, 126.8, 128.3, 129.8, 131.8, 131.9, 132.4, 138.0, 142.0, 150.6, 151.3, 155.3, 155.4, 163.4, 163.8, 164.2, 164.3, 164.4, 164.4.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2982, 2931, 2805, 1729, 1600, 1543, 1258.

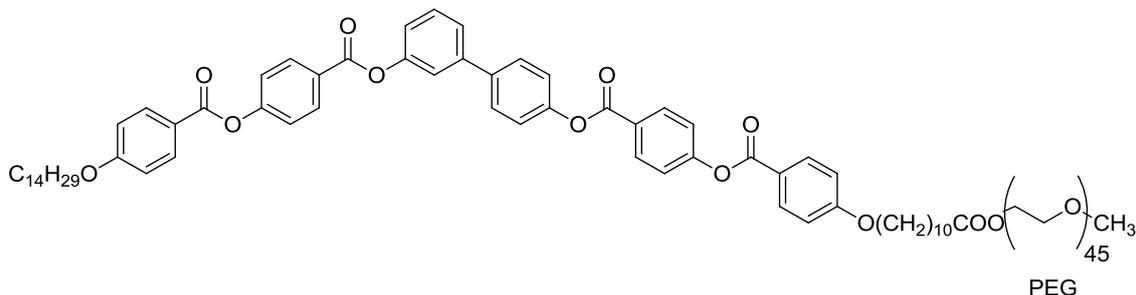
Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 1075.5 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 71.84, H 6.89; Experimental: C 71.50, H 6.87.



ESQUEMA 10

COMPUESTO PEG-B6-10-14:



Fórmula empírica: C₁₅₆H₂₅₆O₅₇ (polidisperso)

Peso molecular: 3047 g/mol (polidisperso)

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **15C**: 150 mg (0.14 mmoles).

Polietilenglicolmonometiléter (PEG): 286 mg (0.14 mmoles).

DCC: 43 mg (0.21 mmoles).

DPTS: 47 mg (0.16 mmoles).

CH₂Cl₂: 30 mL.

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 0.38 g (88%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 47 SmCP 93 I

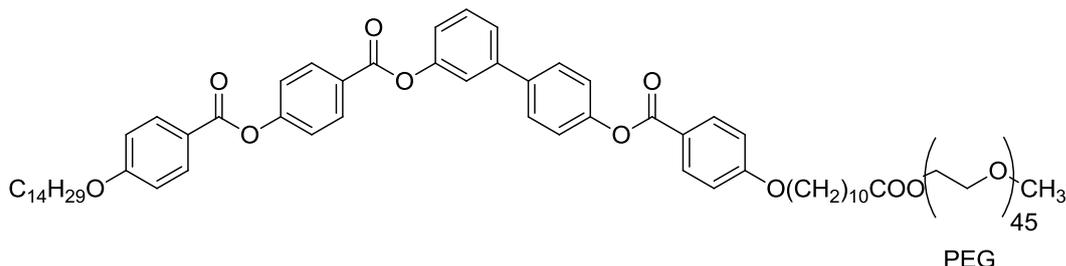
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 1.18-1.40 (m, 32H), 1.41-1.51 (m, 2H), 1.56-1.67 (m, 2H), 1.76-1.86 (m, 4H), 2.29-2.35 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.45-3.85 (m, 176H), 4.05 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 4.09-4.25 (m, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.20-7.25 (m, 1H), 7.31 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.38 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.0 Hz, 4H), 7.44-7.46 (m, 1H), 7.52 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.67 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 8.30 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.0 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.6, 25.9, 29.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 31.9, 59.0, 68.3, 69.3, 70.5, 71.9, 72.4, 114.3, 120.9, 122.1, 122.1, 126.8, 126.9, 128.3, 129.8, 131.8, 132.4, 155.4, 163.8, 164.3.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2876, 1731, 1604, 1466, 1343, 1271, 1105.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 3067.3

Análisis elemental: Teórico: C 61.49, H 8.47; Experimental: C 61.80, H 8.82.

COMPUESTO PEG-B5-10-14:

Fórmula empírica: C₁₄₉H₂₅₂O₅₅ (polidisperso)

Peso molecular: 2927 g/mol (polidisperso)

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **15A**: 200 mg (0.22 mmoles).

Polietilenglicolmonometileter (PEG): 432 mg (0.22 mmoles).

DCC: 66 mg (0.32 mmoles).

DPTS: 71 mg (0.24 mmoles).

CH₂Cl₂: 30 mL.

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 0.62 g (97%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 49 I (I 43 M 32 C)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 1.20-1.43 (m, 32H), 1.44-1.51 (m, 2H), 1.58-1.67 (m, 2H), 1.76-1.87 (m, 4H), 2.33 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.45-3.84 (m, 174H), 4.02-4.08 (m, 4H), 4.21-4.24 (m, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.20-7.25 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.45-7.47 (m, 1H), 7.52 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 8.31 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

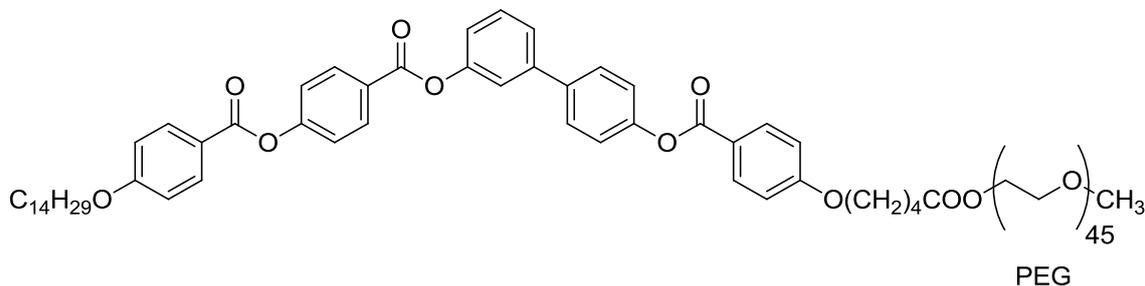
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.4, 22.6, 25.9, 28.3, 28.9, 28.9, 29.3, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 31.8, 33.6, 59.0, 63.5, 67.6, 68.2, 69.1, 70.5, 71.8, 114.2, 114.3, 120.3, 120.8, 121.5, 122.1, 122.1, 124.6, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.3, 137.7, 142.0, 150.7, 151.2, 155.3, 163.7, 164.2, 173.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2877, 1731, 1605, 1481, 1467, 1342, 1277, 1101.

MS: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 2946.5

Análisis elemental: Teórico: C 61.14, H 8.68; Experimental: C 61.64, H 8.92.

COMPUESTO PEG-B5-4-14:



Fórmula empírica: C₁₄₃H₂₄₀O₅₅ (polidisperso)

Peso molecular: 2843 g/mol (polidisperso)

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **15B**: 300 mg (0.36 mmoles).

Poli(etilenglicol)monometiléter (PEG): 712 mg (0.36 mmoles).

DCC: 110 mg (0.53 mmoles).

DPTS: 105 mg (0.36 mmoles).

CH₂Cl₂: 40 mL.

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 0.85 g (84%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 48 I (I 37 M 29 C)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, J = 6.9 Hz, 3H), 1.19-1.40 (m, 20H), 1.42-1.50 (m, 2H), 1.74-1.90 (m, 6H), 2.40-2.49 (m, 2H), 3.36 (s, 3H), 3.49-3.80 (m, 158H), 3.84-3.88 (m, 1H), 4.00-4.12 (m, 4H), 4.21-4.25 (m, 1H), 6.96 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.97 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.17-7.23 (m, 1H), 7.27 (d, J = 8.1, 2H), 7.37 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.43-7.45 (m, 1H), 7.49 (d, J = 4.4 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.13 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.29 (d, J = 8.5 Hz, 2H).

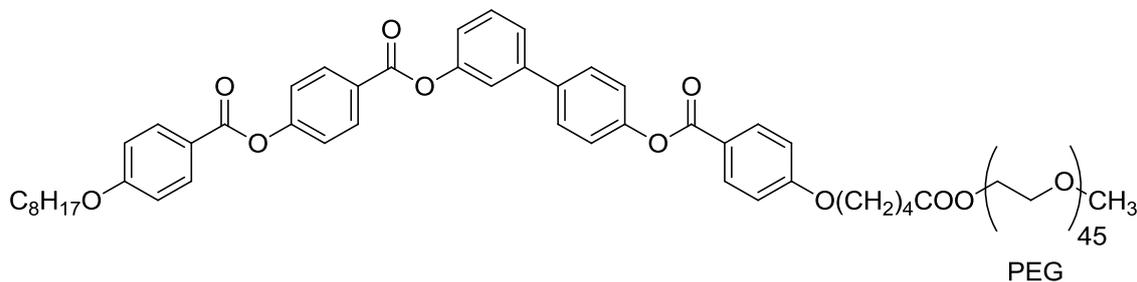
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.4, 22.6, 25.9, 28.3, 28.9, 29.3, 29.5, 29.6, 31.8, 33.6, 59.0, 63.5, 67.6, 68.2, 69.1, 70.5, 71.8, 114.2, 114.3, 120.3, 120.8, 121.5, 122.1, 122.1, 124.6, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.3, 137.7, 142.0, 150.7, 151.2, 155.3, 163.3, 163.7, 164.2, 173.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2874, 1731, 1605, 1482, 1466, 1454, 1348, 1342, 1277, 1101.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): *m/z* = 2862.2

Análisis elemental: Teórico: C 60.41, H 8.51; Experimental: C 60.48, H 8.95.

En el apartado de Anexos se han incorporado espectros de ¹H-RMN de este compuesto como ejemplo representativo de los dendrímeros iónicos preparados.

COMPUESTO PEG-B5-4-8:

Fórmula empírica: C₁₃₇H₂₂₈O₅₅ (polidisperso)

Peso molecular: 2759 g/mol (polidisperso)

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **15E**: 150 mg (0.20 mmoles).

Poli(etilenglicol)monometiléter (PEG): 396 mg (0.20 mmoles).

DCC: 62 mg (0.30 mmoles).

DPTS: 65 mg (0.22 mmoles).

CH₂Cl₂: 30 mL.

Purificación: Recristalización en etanol.

Rendimiento: 0.47 g (85%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 46 I (I 41 M 32 C)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.22-1.40 (m, 8H), 1.42-1.53 (m, 2H), 1.76-1.92 (m, 6H), 2.40-2.49 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.52-3.72 (m, 168H), 3.84-3.87 (m, 1H), 4.00-4.12 (m, 4H), 4.21-4.26 (m, 1H), 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.19-7.23 (m, 1H), 7.28 (d, J = 9.0, 2H), 7.37 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.43-7.46 (m, 1H), 7.50 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

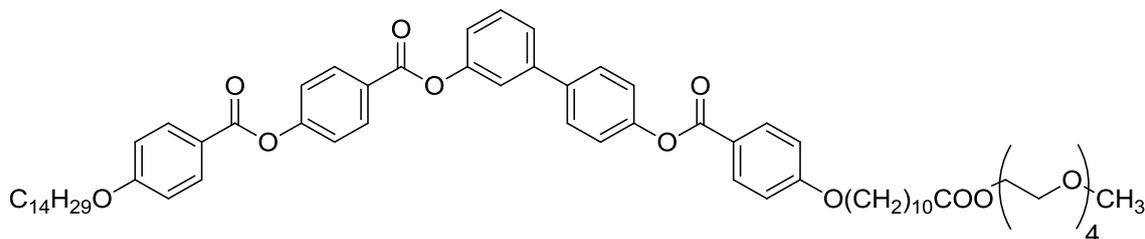
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.4, 22.6, 25.9, 28.4, 29.0, 29.2, 29.3, 31.7, 33.6, 59.0, 63.6, 67.7, 68.4, 69.1, 70.5, 71.8, 114.2, 114.4, 122.1, 122.2, 128.3, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.2, 163.3, 163.7, 164.3.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2873, 1731, 1604, 1480, 1466, 1342, 1278, 1101.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 2777.9

Análisis elemental: Teórico: C 59.64, H 8.33; Experimental: C 59.49, H 8.77.

COMPUESTO TEG-B5-10-14:



Fórmula empírica: C₆₇H₈₈O₁₄

Peso molecular: 1117.41 g/mol

Rf: 0.3 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **15A**: 400 mg (0.43 mmoles).

Tetraetilenglicolmonometiléter (TEG): 90 mg (0.43 mmoles).

DCC: 134 mg (0.65 mmoles).

DPTS: 127 mg (0.43 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL.

Purificación: Recristalización en etanol y cromatografía (eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 47 mg (10%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 75

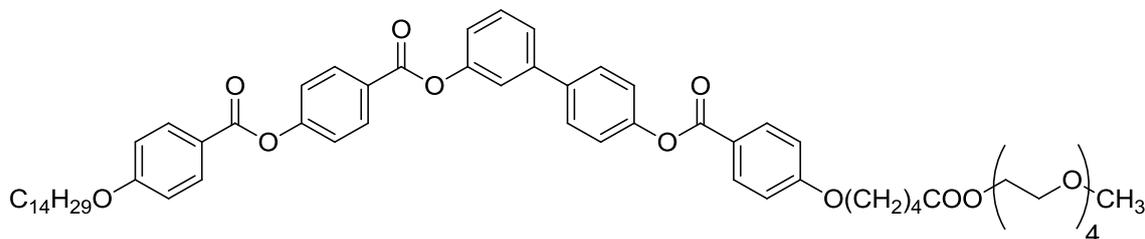
¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 1.21-1.40 (m, 32H), 1.41-1.51 (m, 2H), 1.60-1.67 (m, 2H), 1.76-1.86 (m, 4H), 2.33 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.53-3.57 (m, 2H), 3.63-3.68 (m, 10H), 3.69-3.71 (m, 2H), 4.02-4.07 (m, 4H), 4.21-4.24 (m, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.20-7.25 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.44-7.46 (m, 1H), 7.51 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.0 Hz, 4H), 8.30 (dd, J = 8.9 Hz, J = 2.0 Hz, 2H).

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 24.9, 26.0, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 34.2, 58.7, 63.4, 68.3, 68.4, 69.2, 70.6, 70.6, 71.9, 100.1, 114.3, 114.4, 120.4, 120.6, 122.1, 122.2, 124.7, 126.9, 128.3, 129.9, 131.8, 132.3, 132.4, 142.2, 150.8, 151.3, 155.4, 163.6, 163.8, 164.3, 164.5, 165.0.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2871, 1731, 1604, 1466, 1342, 1275, 1101.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 1139.7 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 72.02, H 7.94; Experimental: C 71.93, H 7.93.

COMPUESTO TEG-B5-4-14:

Fórmula empírica: C₆₁H₇₆O₁₄

Peso molecular: 1033.25 g/mol

R_f: 0.3 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **15B**: 500 mg (0.59 mmoles).

Tetraetilglicolmonometiléter (TEG): 124 mg (0.59 mmoles).

DCC: 184 mg (0.89 mmoles).

DPTS: 175 mg (0.59 mmoles).

CH₂Cl₂: 100 mL.

Purificación: Recristalización en etanol y cromatografía (eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 0.06 g (10%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 76

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.20-1.41 (m, 20H), 1.42-1.51 (m, 2H), 1.60-1.67 (m, 2H), 1.75-1.83 (m, 4H), 2.32 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.37 (s, 3H), 3.53-3.57 (m, 2H), 3.63-3.68 (m, 10H), 3.69-3.72 (m, 2H), 4.02-4.08 (m, 4H), 4.20-4.23 (m, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.20-7.24 (m, 1H), 7.30 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.44-7.46 (m, 1H), 7.50 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 7.64 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 8.9 Hz, 2H).

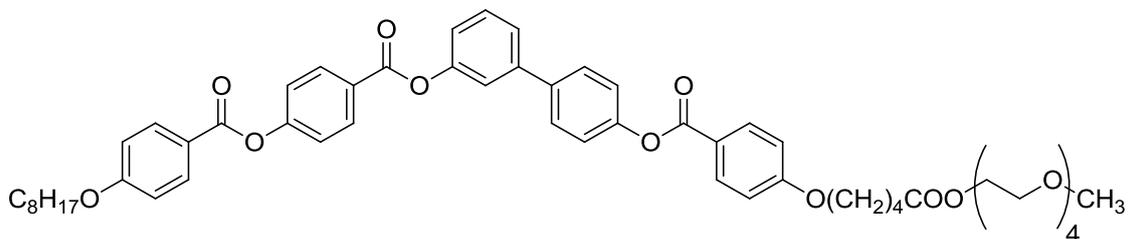
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.4, 22.6, 25.9, 28.4, 29.0, 29.2, 29.3, 31.7, 33.6, 59.0, 67.7, 68.4, 69.1, 70.5, 71.8, 114.2, 114.4, 122.2, 122.2, 128.3, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.2, 163.3, 163.7, 164.2.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2870, 1731, 1604, 1466, 1342, 1275, 1101.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 1055.6 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 70.91, H 7.41; Experimental: C 70.75, H 7.46.

COMPUESTO TEG-B5-4-8:



Fórmula empírica: C₅₅H₆₄O₁₄

Peso molecular: 949.09 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : acetato de etilo 9:1)

Método 3:

Compuesto **15E**: 0.5 g (0.66 mmoles).

Tetraetilglicolmonometiléter (TEG): 14 mg (0.66 mmoles).

DCC: 0.2 g (0.99 mmoles).

DPTS: 0.2 g (0.66 mmoles).

CH₂Cl₂: 30 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 7:3)

Rendimiento: 0.35 g (56%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 63

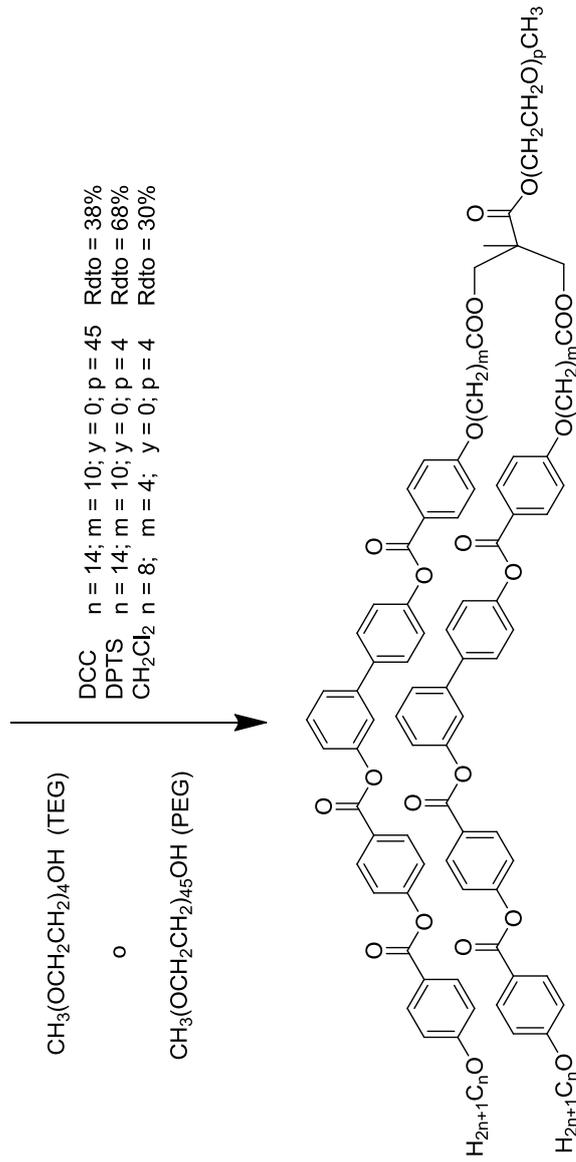
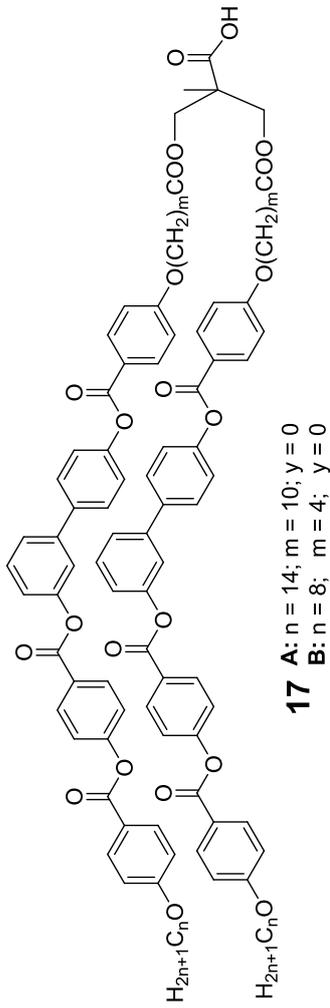
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.24-1.41 (m, 10H), 1.79-1.91 (m, 6H), 2.45 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 3.40 (s, 3H), 3.56-3.75 (m, 14H), 4.06 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.27 (m, 2H), 6.96 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.21-7.25 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.32 (d, J=8.7Hz, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.51 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 8.32 (d, J = 9.0 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 21.5, 22.6, 26.0, 28.5, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 33.8, 59.0, 63.5, 67.7, 68.4, 69.2, 70.5, 70.6, 70.7, 72.0, 114.3, 114.4, 120.4, 120.6, 120.9, 121.6, 122.1, 122.2, 124.6, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.8, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.4, 163.8, 164.3, 164.5, 164.9, 173.3.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2924, 2855, 1728, 1604, 1511, 1255, 1159.

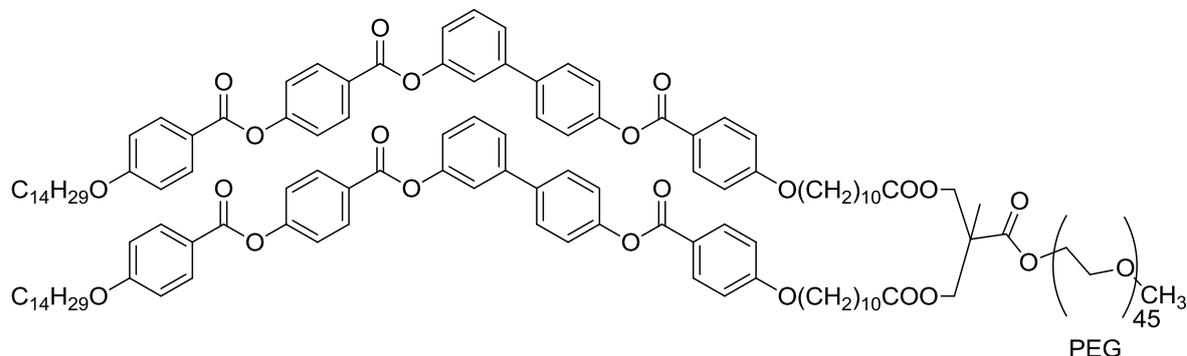
Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 975.1 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 69.60, H 6.80; Experimental: C 69.80, H 6.43.



PEG-D1B5-10-14: n = 14; m = 10; y = 0; p = 45
TEG-D1B5-10-14: n = 14; m = 10; y = 0; p = 4
TEG-D1B5-4-8: n = 8; m = 4; y = 0; p = 4

ESQUEMA 11

COMPUESTO PEG-D1B5-10-14:

Fórmula empírica: C₂₁₂H₃₂₈O₆₇ (polidisperso)

Peso molecular: 3949 g/mol (polidisperso)

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **17A**: 100 mg (0.05 mmoles).

Poli(etilenglicol)monometiléter (PEG): 102 mg (0.5 mmoles).

DCC: 16 mg (0.08 mmoles).

DPTS: 15 mg (0.05 mmoles).

CH₂Cl₂: 20 mL.

Purificación: Recristalización en etanol .

Rendimiento: 0.09 g (38%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 48 M 88 I

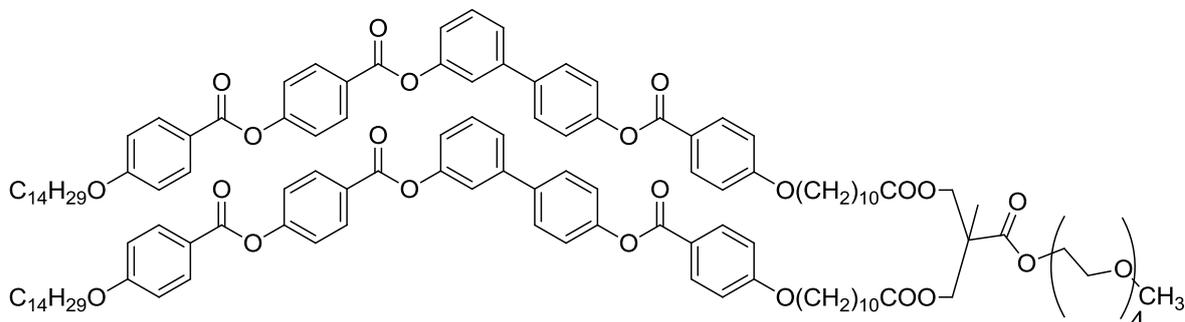
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.27-1.40 (m, 69H), 1.41-1.49 (m, 4H), 1.56-1.71 (m, 4H), 1.80-1.85 (m, 10H), 2.42-2.44 (m, 4H), 3.38 (s, 3H), 3.45-3.84 (m, 176H), 3.63-3.65 (m, 4H), 3.69-3.70 (m, 2H), 4.00 (t, J = 6.7 Hz, 8H), 4.20-4.32 (m, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.20-7.25 (m, 2H), 7.29 (d, 8.7 Hz, 4H), 7.37 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.44-7.47 (m, 2H), 7.50 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 7.63 (dd, J = 8.7 Hz, J = 1.5 Hz, 4H), 8.15 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 8.31 (d, J = 8.7 Hz, 4H),

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 21.4, 22.6, 25.9, 28.4, 29.0, 29.1, 29.2, 31.7, 33.6, 59.0, 63.6, 67.7, 68.4, 69.1, 70.5, 71.8, 114.2, 114.4, 122.1, 122.2, 128.3, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.2, 163.3, 163.7, 164.3.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2930, 1732, 1604, 1578, 1510, 1256, 1208, 1106.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 3972.1.

Análisis elemental: Teórico: C 64.48, H 8.37; Experimental: C 64.12, H 8.56.

COMPUESTO TEG-D1B5-10-14:

Fórmula empírica: C₁₃₀H₁₆₄O₂₆

Peso molecular: 2142.68 g/mol

Rf: 0.3 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **17A**: 150 mg (0.08 mmoles).

Tetraetilenglicolmonometileter (TEG): 16 mg (0.8 mmoles).

DCC: 24 mg (0.12 mmoles).

DPTS: 23 mg (0.08 mmoles).

CH₂Cl₂: 20 mL.

Purificación: Recristalización en etanol .

Rendimiento: 0.11 g (68%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 88 I (I 84 M 80 C)

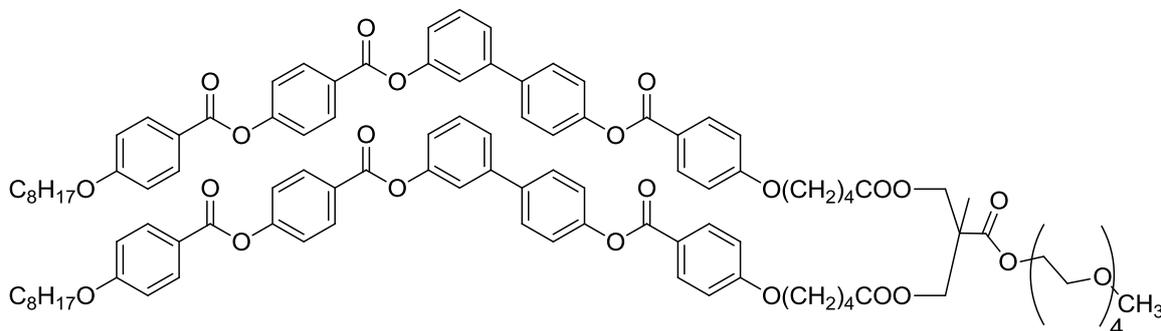
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.26-1.40 (m, 69H), 1.42-1.49 (m, 4H), 1.56-1.71 (m, 4H), 1.80-1.86 (m, 10H), 2.42-2.44 (m, 4H), 3.38 (s, 3H), 3.52-3.55 (m, 2H), 3.63-3.65 (m, 10H), 3.68-3.70 (m, 2H), 4.05 (dd, J = 6.7 Hz, J = 6.7 Hz, 8H), 4.20-4.32 (m, 2H), 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.20-7.23 (m, 2H), 7.28 (d, 8.6 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.50 (d, J = 4.9 Hz, 4H), 7.63 (dd, J = 8.7 Hz, J = 1.5 Hz, 4H), 8.15 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 8.31 (d, J = 8.8 Hz, 4H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 21.4, 22.6, 25.9, 29.0, 29.2, 29.3, 31.7, 33.6, 59.0, 67.7, 68.4, 69.1, 70.5, 71.8, 114.2, 114.4, 122.2, 122.2, 128.3, 131.8, 132.3, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.8, 164.3, 164.9, 173.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2930, 1732, 1604, 1578, 1510, 1256, 1201, 1106.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): *m/z* = 2165.1[M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 72.87, H 7.71; Experimental: C 72.67, H 7.76.

COMPUESTO TEG-D1B5-4-8:

Fórmula empírica: C₁₀₆H₁₁₆O₂₆

Peso molecular: 1804.78 g/mol

Rf: 0.3 (CH₂Cl₂ : etanol 10:1)

Método 3:

Compuesto **17B**: 150 mg (0.09 mmoles).

Tetraetilenglicolmonometiléter (TEG): 20 mg (0.9 mmoles).

DCC: 29 mg (0.14 mmoles).

DPTS: 27 mg (0.09 mmoles).

CH₂Cl₂: 20 mL.

Purificación: Recristalización en etanol y cromatografía (eluyente CH₂Cl₂).

Rendimiento: 0.05 g (30%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 78 M 81 I

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.28-1.39 (m, 21H), 1.43-1.52 (m, 4H), 1.58-1.70 (m, 4H), 1.79-1.85 (m, 10H), 2.41-2.44 (m, 4H), 3.37 (s, 3H), 3.52-3.55 (m, 2H), 3.63-3.65 (m, 10H), 3.68-3.70 (m, 2H), 4.05 (dd, J = 6.7 Hz, J = 6.7 Hz, 8H), 4.20-4.32 (m, 2 H), 6.97 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 7.20-7.23 (m, 2H), 7.28 (d, 8.6 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.50 (d, J = 4.9 Hz, 4H), 7.64 (dd, J = 8.7 Hz, J = 1.5 Hz, 4H), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 8H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 4H).

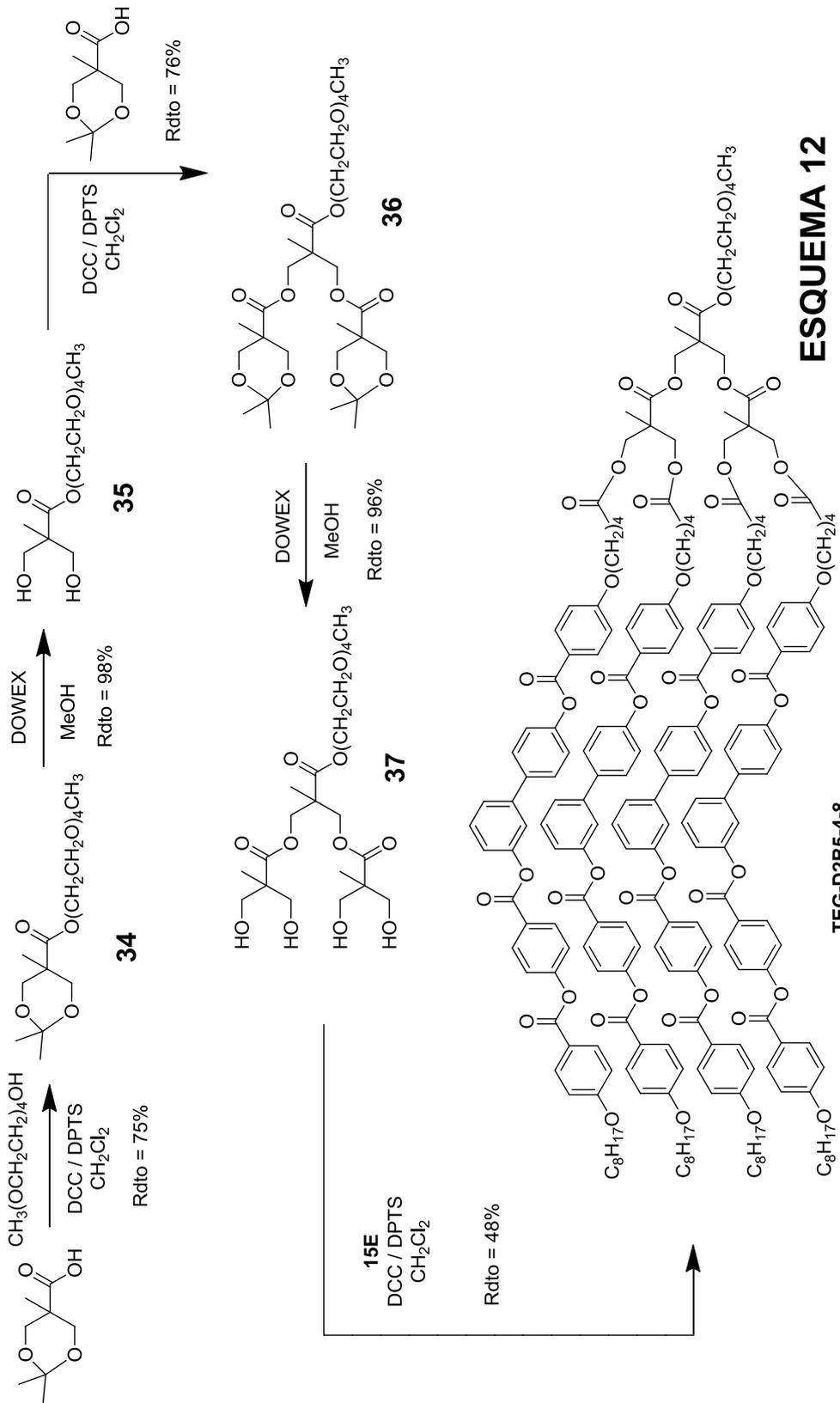
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 21.4, 22.6, 25.9, 28.4, 29.0, 29.1, 29.2, 31.7, 33.6, 59.1, 64.1, 65.2, 67.6, 68.4, 68.8, 70.5, 70.5, 71.9, 114.3, 114.3, 120.5, 120.9, 122.1, 124.7, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.7, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.8, 164.3, 164.9, 172.7.

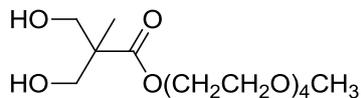
FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2930, 2871, 1732, 1606, 1578, 1510, 1256, 1208, 1161.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): *m/z* = 1829.1 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 70.49, H 6.47; Experimental: C 70.80, H 6.71

En el apartado de Anexos se han incorporado espectros de ¹H-RMN de este compuesto como ejemplo representativo de los dendrímeros iónicos preparados.



COMPUESTO 35:

Fórmula empírica: C₁₄H₂₈O₈

Peso molecular: 324.37 g/mol

Método: A una disolución del compuesto **34** (0.50 g, 1.37 mmoles) en 30 mL de metanol se añade 0.18 g de la resina DOWEX-50-X2. La mezcla se mantiene en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la resina se filtra y la disolución resultante se lleva a sequedad. Posteriormente, el sólido obtenido se seca a vacío.

Purificación: El producto se obtiene puro.

Rendimiento: 0.40 g (98%). Aceite incoloro.

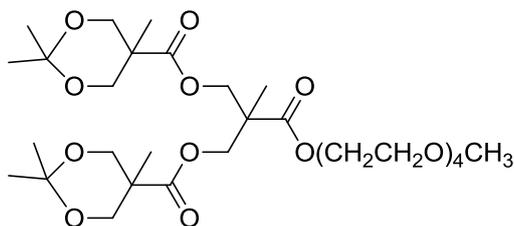
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.11 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.53-3.55 (m, 2H), 3.62-3.64 (m, 10H), 3.71-3.74 (m, 4H), 3.83 (d, J = 11.3 Hz, 2H), 4.32-4.35 (m, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 17.1, 49.7, 59.0, 63.4, 67.8, 68.8, 70.4, 70.5, 70.6, 71.9, 175.7

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3436, 2880, 1728, 1460, 1297, 1108, 1044.

COMPUESTO 36:



Fórmula empírica: C₃₀H₅₂O₁₄

Peso molecular: 636.73 g/mol

Método 3:

Ácido 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxílico: 1.12 g (6.5 mmoles).

Compuesto **35**: 1.00 g (3.1 mmoles).

DCC: 1.59 g (7.7 mmoles).

DPTS: 1.83 g (6.2 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : metanol 98:2).

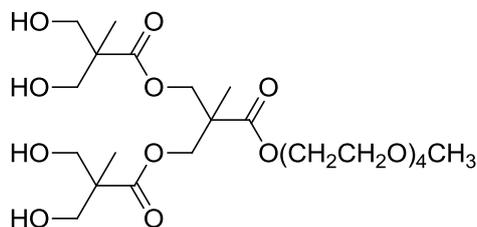
Rendimiento: 1.50 g (76%). Aceite incoloro.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 (s, 6H), 1.28 (s, 3H), 1.34 (s, 6H), 1.40 (s, 6H), 3.36 (s, 3H), 3.53-3.69 (m, 19H), 4.13 (d, J = 11.9 Hz, 4H), 4.24-4.27 (m, 2H), 4.31 (s, 3H)

¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ = 17.1, 18.0, 22.2, 25.4, 29.7, 42.4, 46.3, 59.0, 64.4, 64.9, 67.2, 67.3, 68.9, 70.4, 70.5, 70.6, 71.9, 76.6, 77.1, 77.4, 173.1, 175.1.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2880, 1732, 1469, 1220, 1122, 1040.

COMPUESTO 37:

Fórmula empírica: C₂₄H₄₄O₁₄

Peso molecular: 556.60 g/mol

Método: A una disolución del compuesto **36** (0.50 g, 0.78 mmoles) en 40 mL de metanol se añade 0.18 g de la resina DOWEX-50-X2. La mezcla se mantiene en agitación durante 10 horas a temperatura ambiente. Cuando la reacción se completa, la resina se filtra y la disolución resultante se lleva a sequedad. Posteriormente, el sólido obtenido se seca a vacío.

Purificación: El producto se obtiene puro.

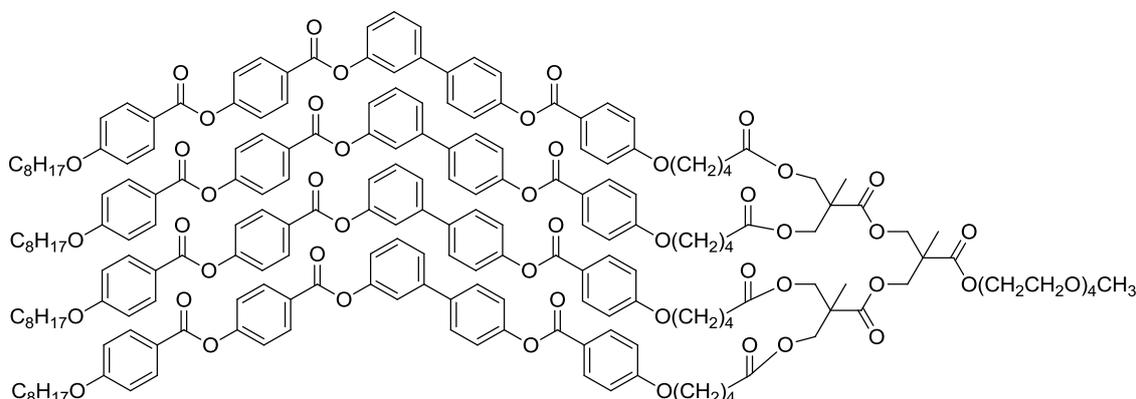
Rendimiento: 0.42 g (96%). Aceite incoloro.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 (s, 6H), 1.32 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 3.54-3.56 (m, 2H), 3.63-3.65 (m, 10H), 3.70-3.74 (m, 6H), 3.81-3.85 (m, 4H), 4.29-4.31 (m, 2H), 4.33 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 4.41 (d, J = 11.1 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 17.1, 18.0, 29.7, 46.4, 49.8, 59.0, 64.4, 64.9, 67.2, 67.3, 68.9, 70.4, 70.5, 70.6, 71.9, 76.6, 77.1, 77.4, 173.1, 175.1.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3436, 2880, 1728, 1460, 1297, 1108, 1044.

COMPUESTO TEG-D2B5-4-8:

Fórmula empírica: C₂₀₈H₂₂₀O₅₀

Peso molecular: 3519.94 g/mol

Método 3:

Compuesto **15E**: 0.8 g (0.8 mmoles).

Compuesto **37**: 0.1 g (0.2 mmoles).

DCC: 0.2 g (0.9 mmoles).

DPTS: 0.2 g (0.7 mmoles).

CH₂Cl₂: 50 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂ : acetato de etilo 95:5).

Rendimiento: 0.31 g (48%). Sólido blanco.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): C 62 SmCP 96 I

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, J=6.5Hz, 12H), 1.26-1.43 (m, 57H), 1.80-1.85 (m, 16H), 2.43 (t, J=6.7 Hz, 8H), 3.36 (s, 3H), 3.52-3.55 (m, 2H), 3.63-3.65 (m, 10H), 3.70-3.74 (m, 2H), 4.05 (d, J=6.4Hz, 16H), 4.23-4.30 (m, 14H), 6.96 (d, J=8.7Hz, 8H), 6.99 (d, J = 8.9Hz, 8H), 7.19-7.23 (m, 4H), 7.27 (d, J=8.7 Hz, 8H), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 7.44 (t, J = 1.3 Hz, 4H), 7.49 (d, J = 4.9 Hz, 8H), 7.63 (d, J = 8.6 Hz, 8H), 8.15 (dd, J = 9.0, 2.3 Hz, 16H), 8.30 (d, J = 8.7 Hz, 8H).

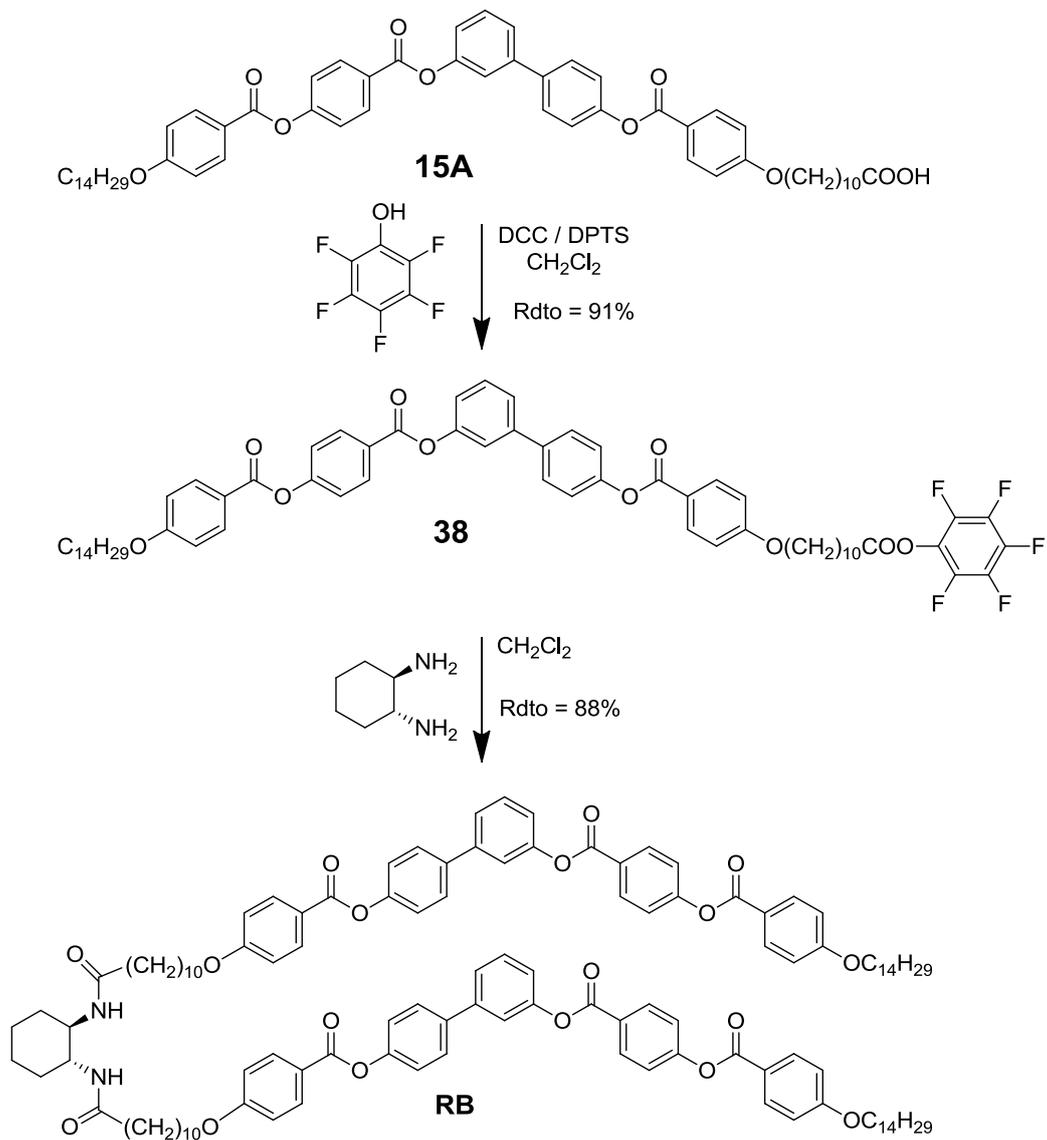
¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 17.9, 21.5, 22.7, 24.9, 25.6, 26.0, 28.5, 29.1, 29.2, 29.3, 29.6, 29.7, 31.8, 33.6, 33.9, 46.3, 67.7, 68.4, 70.5, 70.6, 71.9, 114.1, 114.3, 114.4, 120.4, 121.0, 121.7, 122.1, 122.2, 124.7, 126.8, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.3, 132.4, 137.7, 139.3, 142.1, 150.8, 151.3, 155.4, 163.3, 163.8, 164.3, 164.5, 164.8, 172.1, 172.7.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2924, 2854, 1736, 1604, 1462, 1255

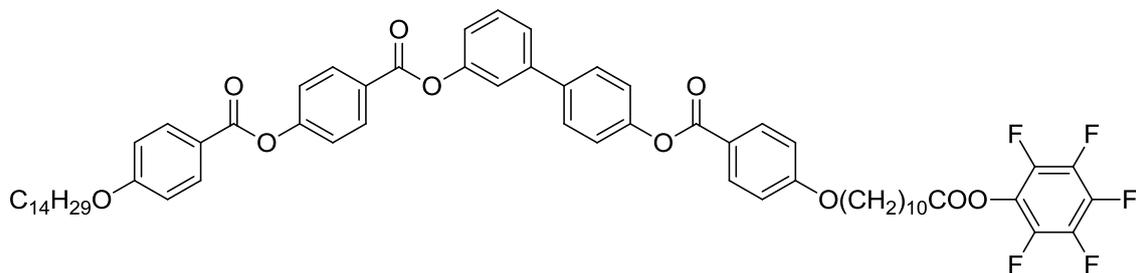
Espectroscopía de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 3542.5 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 70.97, H 6.30; Experimental: C 70.56, H 6.75.

5.5. Síntesis del gelificante “tipo banana”.



COMPUESTO 38:



Fórmula empírica: C₆₄H₆₉F₅O₁₀

Peso molecular: 1093.22 g/mol

Rf: 0.6 (CH₂Cl₂)

Método 3:

Compuesto **15A**: 3.3 g (3.6 mmoles).

2, 3, 4, 5, 6-pentafluorofenol: 0.7 g (3.6 mmoles).

DCC: 1.1 g (5.3 mmoles).

DPTS: 1.0 g (3.6 mmoles).

CH₂Cl₂: 150 mL.

Purificación: Columna cromatográfica (silica gel, eluyente CH₂Cl₂) y recristalización en etanol.

Rendimiento: 4.53 g (91%). Sólido blanco.

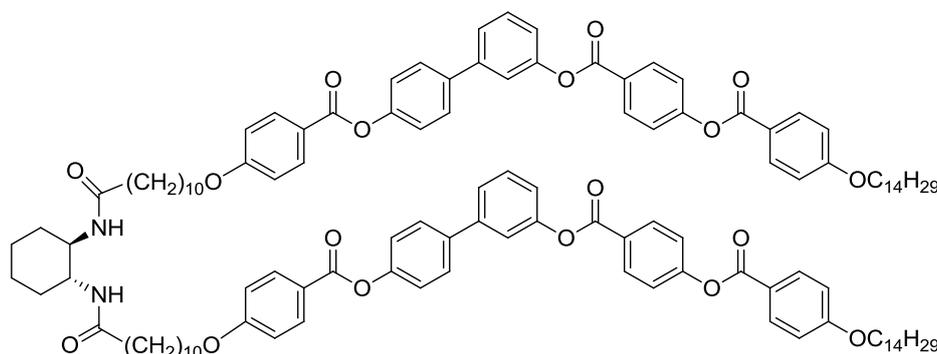
CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 89 (l 80 Col_r 55 C)

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H), 1.28-1.45 (m, 30H), 1.46-1.52 (m, 4H), 1.59-1.62 (m, 2H), 1.75-1.87 (m, 4H), 2.29 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 2.66 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 6.98 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.20-7.24 (m, 1H), 7.29 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.44-7.46 (m, 1H), 7.51 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 8.31 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 24.7, 26.0, 29.1, 29.1, 29.3, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9, 33.3, 34.4, 68.3, 68.4, 114.3, 114.4, 120.4, 120.9, 122.1, 122.2, 124.7, 126.9, 128.2, 129.8, 131.8, 132.3, 132.4, 137.8, 142.2, 150.8, 151.3, 155.4, 163.6, 164.5.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 2924, 2859, 1731, 1729, 1604, 1579, 1254.

COMPUESTO RB:

Fórmula empírica: C₁₂₂H₁₅₀N₂O₁₈

Peso molecular: 1932.50 g/mol

Rf: 0.1 (CH₂Cl₂ : metanol 10:1)

Método: En un matraz bajo atmósfera de Ar se disuelven el compuesto **38** (4.53 g, 4.1 mmoles) y (1R, 2R)-(-)-1, 2-diaminociclohexano (0.23 g, 2.0 mmoles) en 150 mL de CH₂Cl₂ seco. La mezcla se mantiene en agitación durante una semana y posteriormente, se evapora el disolvente hasta sequedad. Con el sólido obtenido se forma un gel en THF (color pardo) y se lava en una placa filtrante con una mezcla (THF : Metanol 1:1) hasta que se vuelve incoloro. Por último, se filtra el gel en placa filtrante.

Rendimiento: 3.33g (88%). Sólido pardo.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA:

Punto de fusión (°C): 179

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 6H), 1.19-1.38 (m, 64H), 1.44-1.50 (m, 8H), 1.56-1.62 (m, 4H), 1.73-1.75 (m, 2H), 1.78-1.85 (m, 8H), 2.01-2.04 (m, 2H), 2.10-2.14 (m, 4H), 3.63-3.67 (m, 2H), 4.04 (dd, J = 7.0 Hz, J = 6.8 Hz, 8H), 5.87 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.21-7.23 (m, 2H), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.44 (s, 2H), 7.50 (d, J = 5.0 Hz, 4H), 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.16 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.8 Hz, 8H), 8.30 (d, J = 8.8 Hz, 4H).

¹³C RMN (125 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 22.7, 24.7, 25.8, 26.0, 29.1, 29.4, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 37.0, 53.7, 68.3, 68.4, 100.0, 114.3, 114.4, 120.4, 121.5, 122.1, 124.7, 126.9, 128.2, 129.9, 131.8, 132.3, 132.4, 137.8, 142.2, 150.9, 151.3, 155.4, 163.6, 163.8, 164.3, 164.5, 173.8.

FTIR (KBr, ν: cm⁻¹): 3350, 3148, 1737, 1663, 1605, 1520, 1256.

Espectrometría de masas: MALDI-MS (ditranol/TFANa): m/z = 1955.4 [M + Na]⁺.

Análisis elemental: Teórico: C 75.82, H 7.82, N 1.45; Expt: C 75.69, H 7.92, N 1.51

En el apartado de Anexos se han incorporado espectros de ¹H-RMN de este compuesto como ejemplo representativo de los dendrímeros iónicos preparados.

6

CONCLUSIONES

6 Conclusiones

La investigación desarrollada en esta Tesis Doctoral ha permitido extraer las siguientes conclusiones generales:

1. Las estructuras “tipo banana” son adecuadas para la formación de diferentes tipos de organizaciones supramoleculares. Este tipo de estructuras moleculares son versátiles ya que junto a las mesofases termótropas ya conocidas, también permiten la formación de agregados supramoleculares en disolución, de mesofases liótropas o de geles físicos (organogeles y geles cristal líquido).

2. El diseño molecular de los compuestos “tipo banana” es crucial para determinar las características de la organización supramolecular, así:

- Dendrímeros iónicos “tipo banana” derivados de PPI de 1ª generación:
 - inducen amplios intervalos de mesofases termótropas SmCP y Col_r, y
 - forman agregados en agua con morfologías fibrilares y tubulares.
- Dendrones “tipo banana” derivados de bis-MPA de 1ª y 2ª generación, con PEG2000 o TEG:
 - no favorecen la inducción de mesofases termótropas, sin embargo,
 - forman agregados en agua con morfologías fibrilares y esféricas, y en dodecano con morfología fibrilar y tubular,
 - forman mesofases liótropas incluso en presencia de iones Li.
- Moléculas de “tipo banana” sencillas con una cadena de TEG:
 - no favorecen la inducción de mesofases termótropas, sin embargo,
 - forman agregados en agua con morfologías fibrilares y
 - pueden formar mesofases liótropas de tipo lamelar.
- Moléculas como las anteriores o un gelificante clásico incluyendo unidades “tipo banana” permiten la gelificación de determinados disolventes orgánicos y de distintas mesofases cristal líquido (N, N* y BP).

3. Finalmente, se ha comprobado que la inducción y estabilización de quiralidad supramolecular mediante la utilización de estructuras “tipo banana” aquirales no es exclusivo de mesofases termótropas, sino que esta característica molecular también se manifiesta en otras organizaciones supramoleculares, generando nanofibras torsionadas y nanocintas helicoidales al transferirse la quiralidad de capa de origen conformacional a nivel supramolecular.

7

ANEXOS

7

Anexos

- 7.1. Técnicas de caracterización**
- 7.2. Espectros de los compuestos finales**
 - 7.2.1. Espectros de ^1H -RMN de los compuestos finales más representativos
 - 7.2.2. Estudios de ^1H -RMN (DOSY y NOESY) del dendrímero iónico **PPI1-B5-4-8**.
- 7.3. Espectros de masas de los materiales utilizados para la formación de cristales líquidos liótropos**

7.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describen las técnicas y aparatos utilizados para la caracterización de los compuestos preparados en esta Tesis Doctoral.

- Los **espectros de RMN de ^1H y ^{13}C** se han registrado en espectrómetros Bruker ARX-300 (operando a 300 MHz para ^1H y 75 MHz para ^{13}C), Bruker AV-400 (operando a 400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C) o Bruker AV-500 (operando a 500 MHz para ^1H y 125 MHz para ^{13}C). Equipos del Servicio de Resonancia Magnética del CEQMA.
- Los **espectros de IR** se han obtenido en un espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet Avatar 360 utilizando pastillas de KBr con una concentración de producto del 1% en peso. En el caso de productos líquidos, se depositó una película fina del producto entre pastillas de NaCl. Equipo del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza.
- La **espectrometría de masas** se ha realizado utilizando un espectrómetro MALDI+/TOF Bruker Microflex con un láser de nitrógeno de 337 nm utilizando diferentes matrices dependiendo del tipo de compuesto. Equipos del Servicio de Espectrometría de Masas del CEQMA.
- El **análisis elemental** se ha realizado utilizando un microanalizador Perkin Elmer CHN2400, equipo del Servicio de Análisis Elemental del CEQMA; y un microanalizador Perkin Elmer 240C del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).
- Las texturas de las mesofases se han estudiado por **microscopía óptica de luz polarizada (MOP)** utilizando un microscopio Olympus BH-2 con polarizadores acoplados. Para el control de temperatura se ha utilizado una platina calefactora Linkam TMS91 conectado a un controlador de temperatura y un sistema de enfriamiento CS196. Las fotografías se han realizado con una cámara Olympus DP-12 y registradas con el software DP-soft de Olympus. Equipos del Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros (CLIP) de la Universidad de Zaragoza.
- El **análisis termogravimétrico (TGA)** se ha realizado en una termobalanza TGA Q5000IR de TA Instruments trabajando a una velocidad de 10 °/min bajo atmósfera de nitrógeno. A partir de 600 °C, la atmósfera de nitrógeno se reemplazó por aire. Equipos del Servicio de Calorimetría del CEQMA.

- La **calorimetría de barrido diferencial (DSC)** se ha realizado en los equipos DSC Q20 y DSC Q2000 de TA Instruments. Ambos equipos se calibran con indio (punto de fusión = 156 °C y $\Delta H_f = 28.71 \text{ J g}^{-1}$). Para la realización de la medida se utilizan muestras en polvo en cápsulas de aluminio selladas, a una velocidad de 10 °/min y bajo atmósfera de nitrógeno. Equipos del Servicio de Análisis Térmico del CEQMA.

- Las medidas de **difracción de rayos X (DRX)** se han realizado en una cámara Pinhole (Anton-Paar) que utiliza un haz puntual de radiación K_α de un tubo de cobre filtrada por una lámina de níquel ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). La muestra se introduce en un capilar de vidrio Lindemann de 0.9 mm de diámetro. En caso de ser necesario el calentamiento de la muestra se utiliza un accesorio de alta temperatura. Para las medidas a temperatura ambiente se utiliza una bomba de vacío. El eje del capilar queda perpendicular al haz de rayos X y la imagen de la difracción se recoge en una película fotográfica plana (Kodak Biomax MS FILM) que se dispone también perpendicular al haz. Equipo del Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros (CLIP) de la Universidad de Zaragoza. Algunas medidas se realizaron en la Universidad del País Vasco (UPV) en un goniómetro de bajo ángulo equipado con un dispositivo de temperatura variable y un detector PSD (*position-sensitive detector*) con un rango lineal de 4°, empleando una radiación monocromática correspondiente a la línea K_α de la línea de cobre y capilares Lindemann de 0.5 y 0.6 mm de diámetro.

- Los experimentos de **difracción de rayos X a altos y bajos ángulos (WAXS y SAXS)** se realizaron en el grupo "*Food & Soft Materials Science Group*" del Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) de Zurich (Suiza) por el Dr. A. Sánchez-Ferrer. Se utilizó un equipo Rigaku MicroMax-002+ con un haz microenfocado (4 kW, 45 kV, 0.88 mA) para obtener directamente la información de las reflexiones SAXS y WAXS. La radiación K_α del tubo de cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) fue colimada por tres colimadores Pinhole (0.4, 0.3 y 0.8 mm). El haz incidente se encuentra en la normal a la superficie de la muestra. La intensidad de la radiación difractada fue detectada por un sistema de imagen Fuji Film BAS-MS 2025 (15.2 x 15.2 cm², resolución de 50 μm) y en un detector de rayos X bidimensional Triton-200 (20 cm de diámetro, resolución de 200 μm).

- Las medidas de **espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)** se han realizado en el espectrofotómetro UV4-200 de ATI-UNICAM. Se utilizaron cubetas de cuarzo HELLMA de 10 mm de ancho y como referencia otra cubeta con el mismo disolvente. Equipo del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza.

- Las medidas de **microscopia electrónica de transmisión (TEM)** se han realizado en el equipo TECNAI G² 20 (FEI COMPANY) del Laboratorio de Microscopia Avanzada (LMA) del “Instituto de Nanociencia de Aragón” (INA). Se ha utilizado un voltaje de trabajo de 200 KV. Para la preparación de muestras, se adiciona una gota de la disolución sobre una rejilla de cobre. Posteriormente se añade una gota de una disolución acuosa de acetato de uranilo al 1% como agente de contraste.

- Las medidas de **microscopia electrónica de transmisión a bajas temperaturas (Cryo-TEM)** se realizaron en el mismo aparato de TEM mencionado anteriormente, utilizando un Cryo-holder para introducir la muestra en la columna del microscopio. Las muestras se utilizan sin adicionar agente de contraste. Para la preparación de la muestra, se utiliza un Vitrobot (FEI COMPANY) y utilizando como líquido criogénico etano líquido. Las muestras se almacenaron y transportaron en nitrógeno líquido hasta ser utilizadas en el microscopio.

- Las medidas de **microscopia electrónica de barrido (SEM)** se han realizado en el equipo QUANTA FEG 250 del Laboratorio de Microscopia Avanzada (LMA) del “Instituto de Nanociencia de Aragón” (INA). Las muestras se depositaron sobre vidrio y se recubrieron con oro.

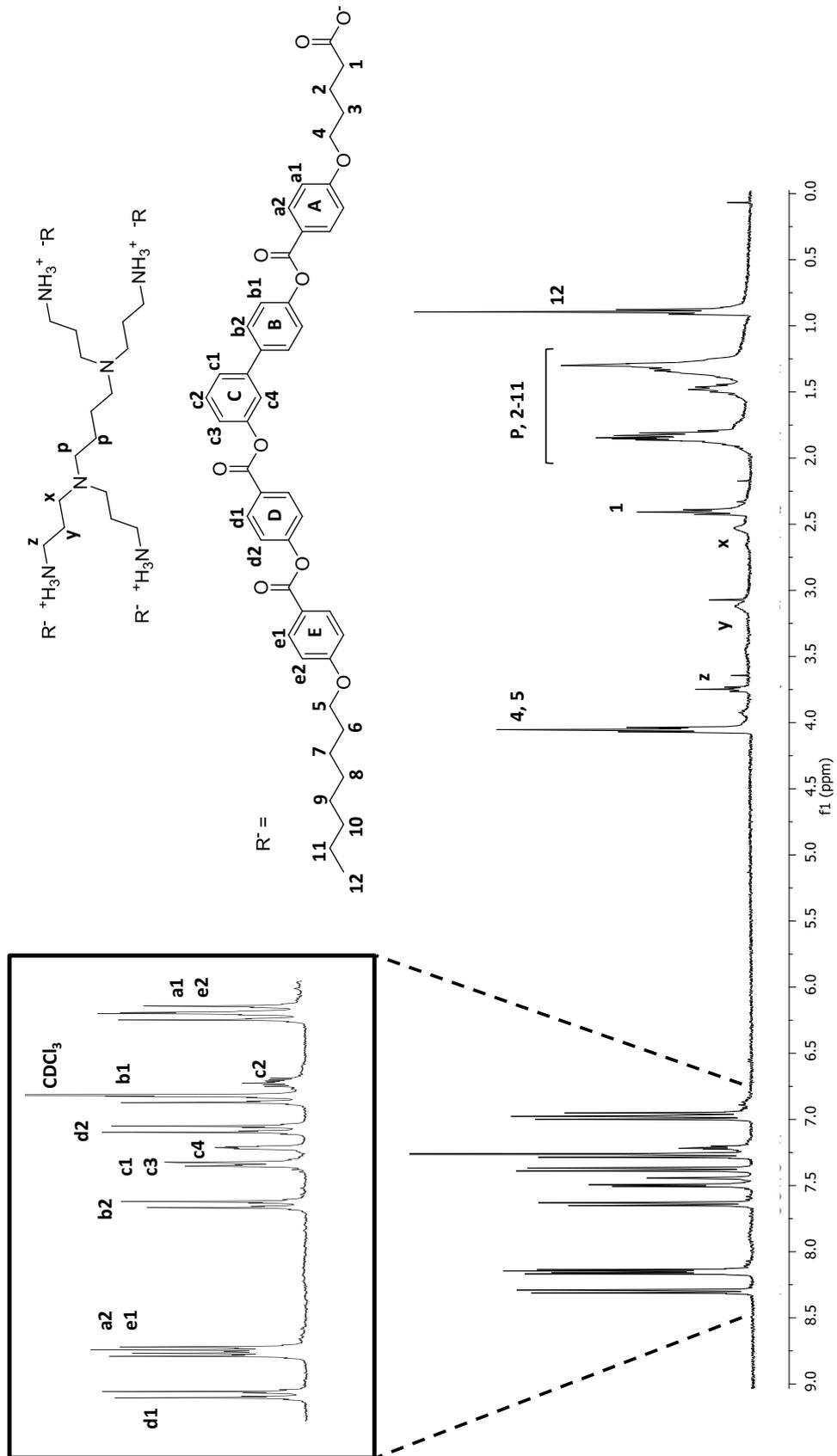
7.2. Espectros de los compuestos finales

En este apartado se han incluido los espectros de ¹H RMN de algunos de los compuestos finales más representativos.

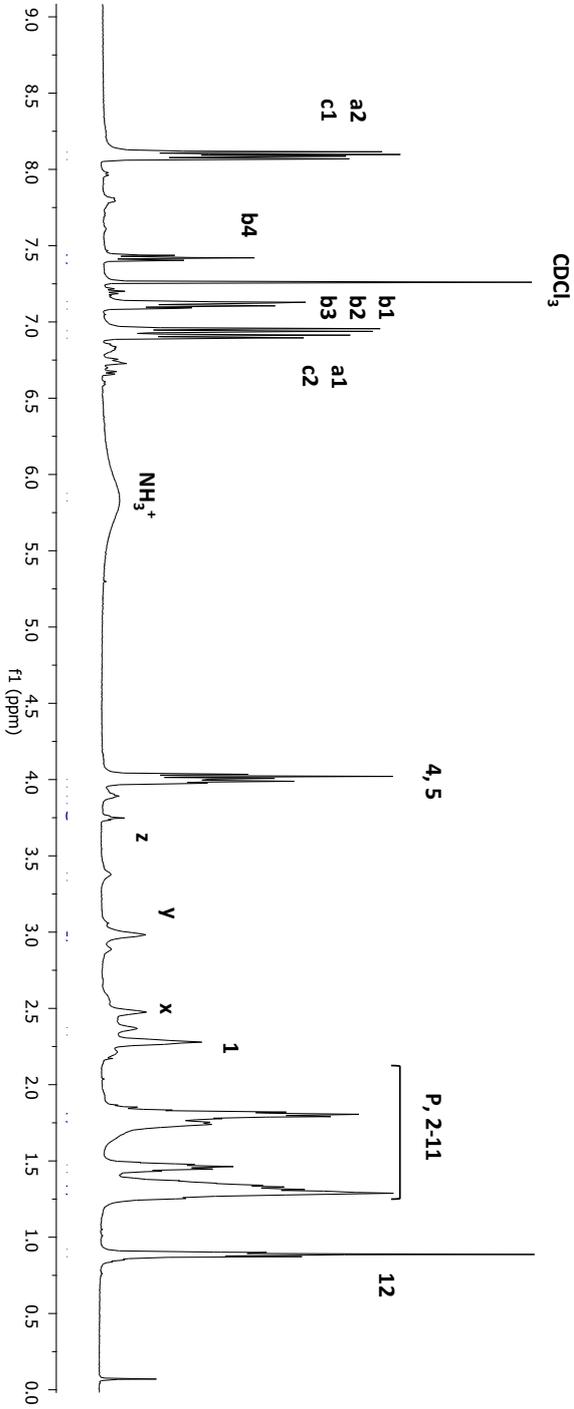
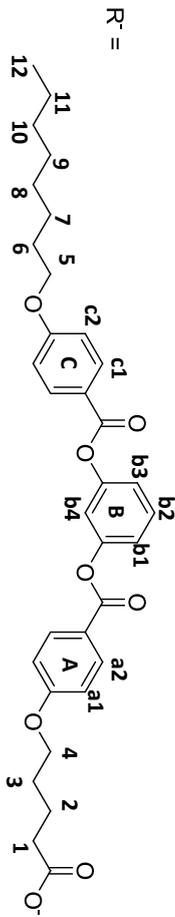
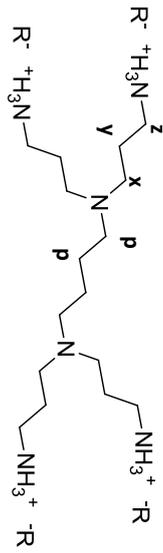
Al final de este apartado se muestran los espectros bidimensionales de DOSY y NOESY del estudio realizado con el dendrímero iónico **PPI1-B5-4-8**.

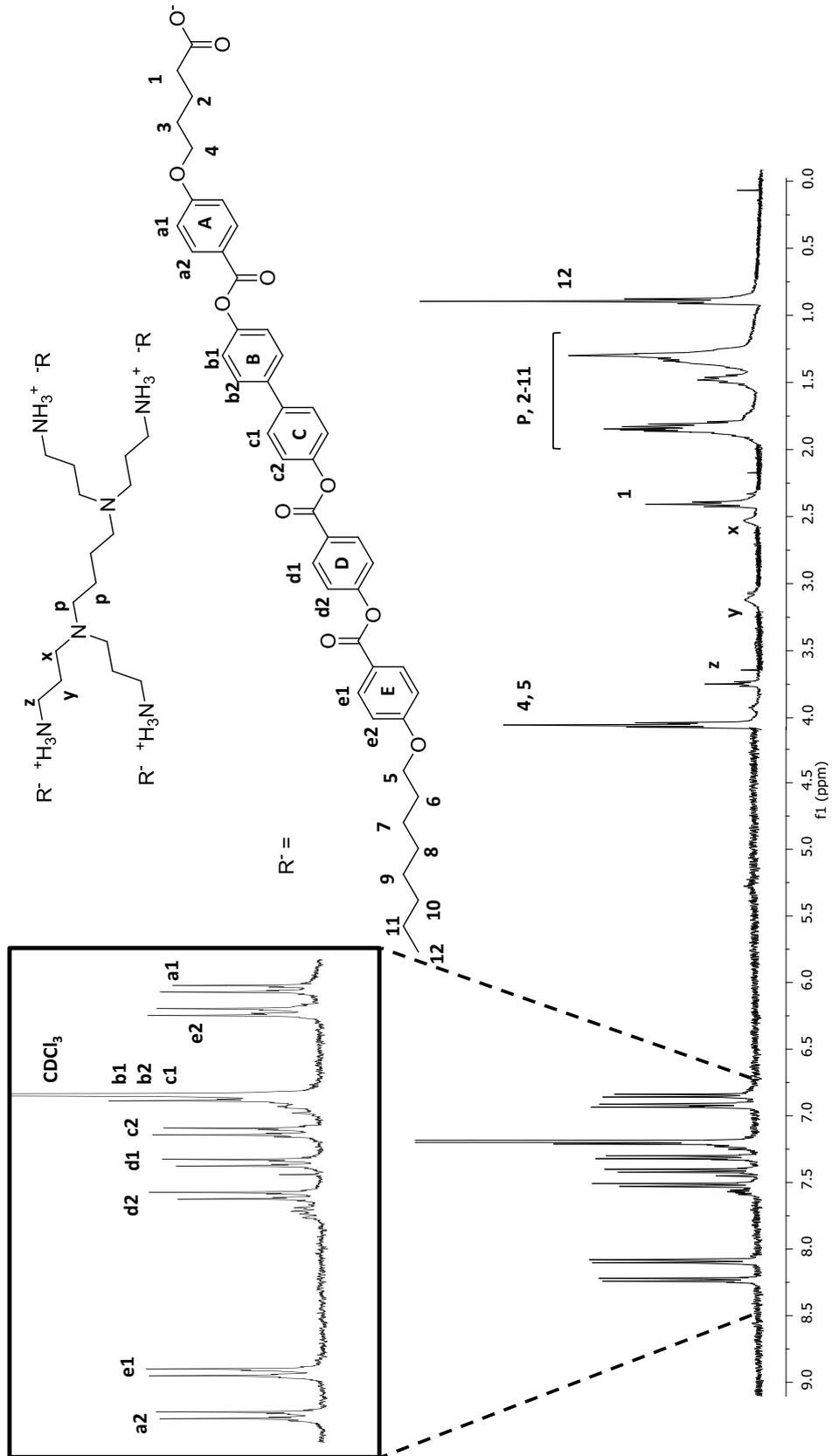
7.2.1. Espectros de ¹H-RMN de los compuestos finales más representativos:

Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) del compuesto PPI1-B5-4-8

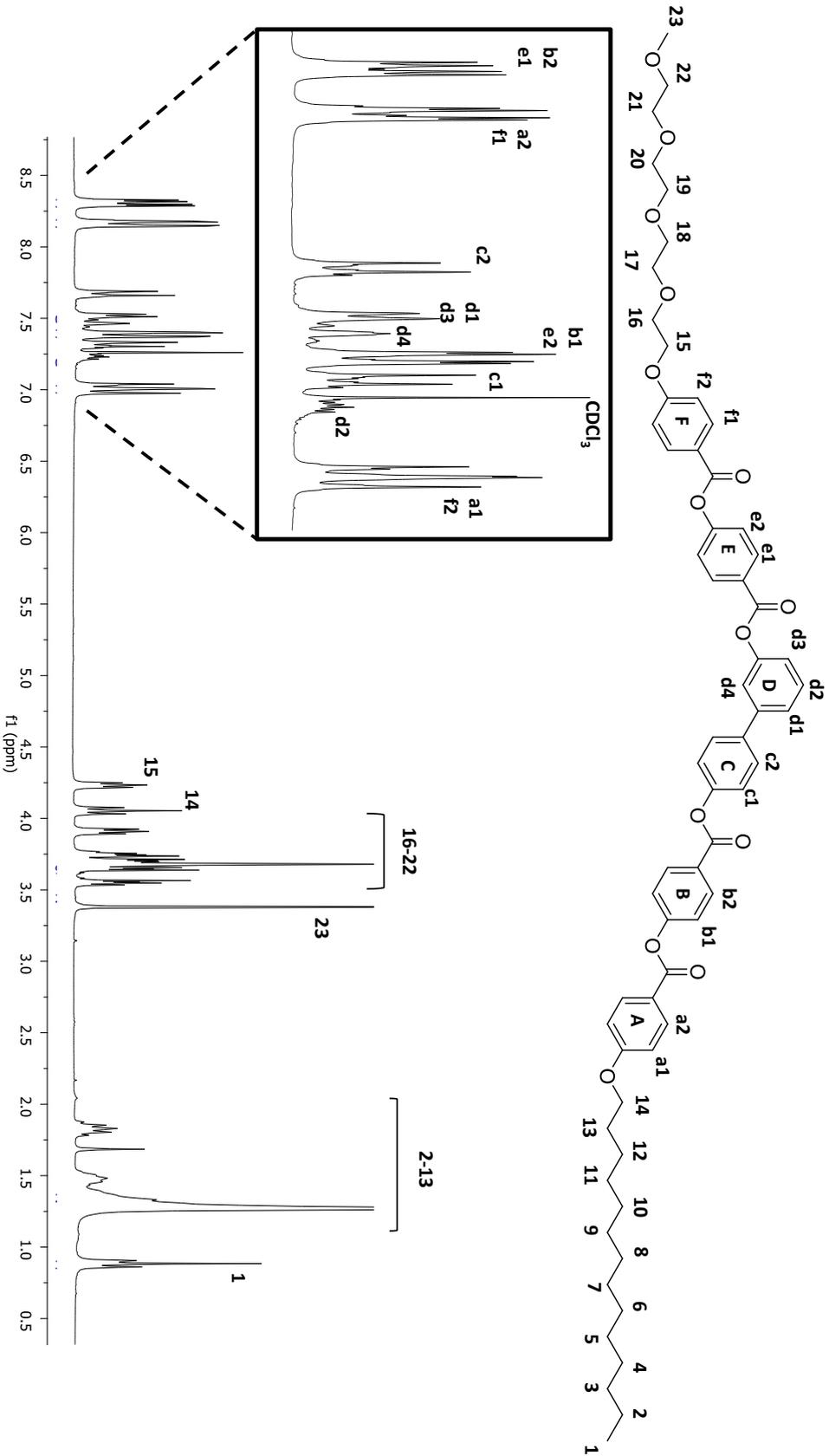


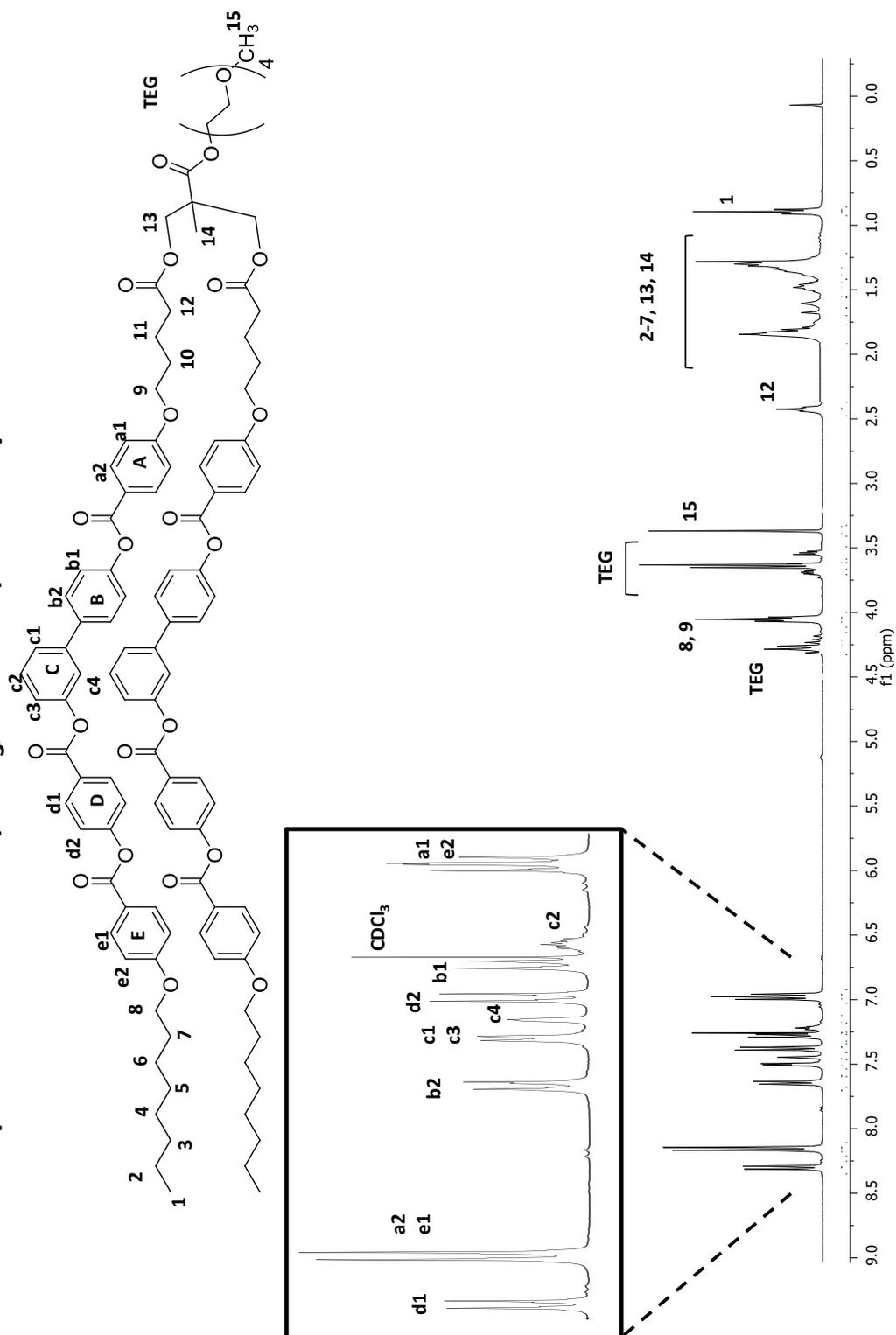
Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto P11-B3-4-8



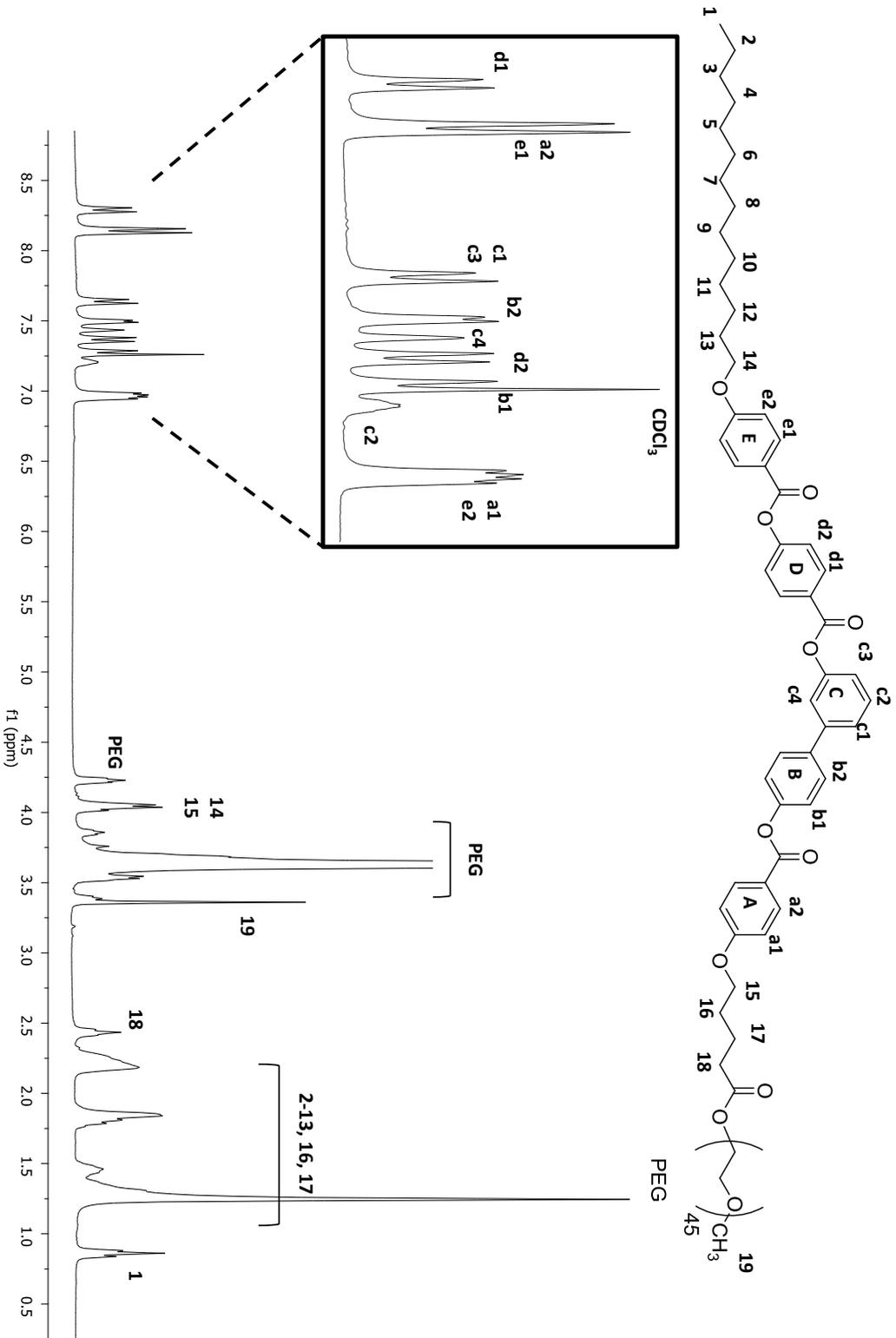
Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) del compuesto PPI1-C5-4-8

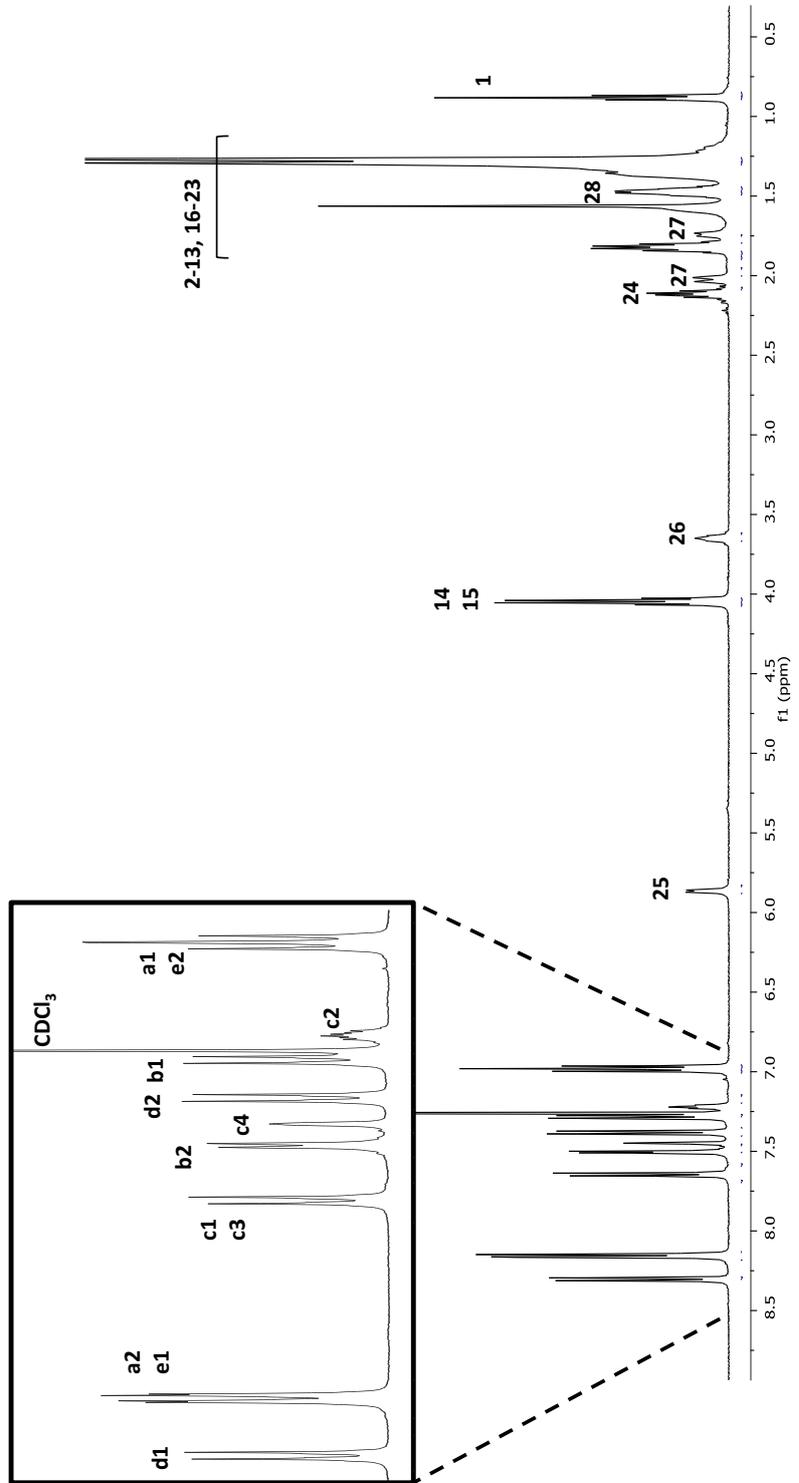
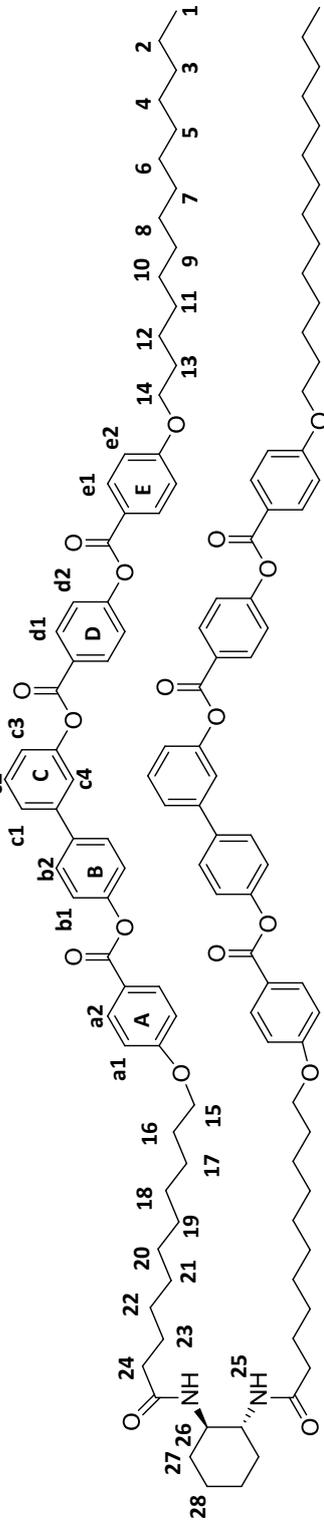
Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto iso-TEG-B6-0-14



Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 MHz) del compuesto TEG-D1B5-4-8

Espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) del compuesto PEG-B5-4-14



Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) del compuesto RB

7.2.2. Estudios de ^1H -RMN (DOSY y NOESY) del dendrímero iónico PPI1-B5-4-8.

Como ya se ha comentado en el Capítulo 2 de esta Tesis en los espectros ^1H -RMN de los dendrímeros iónicos con unidades “tipo banana”, además de los picos bien resueltos (Figura 7.1), se pueden observar unas señales anchas no resueltas (indicadas con círculos rojos) que no han sido observadas en otros dendrímeros iónicos:

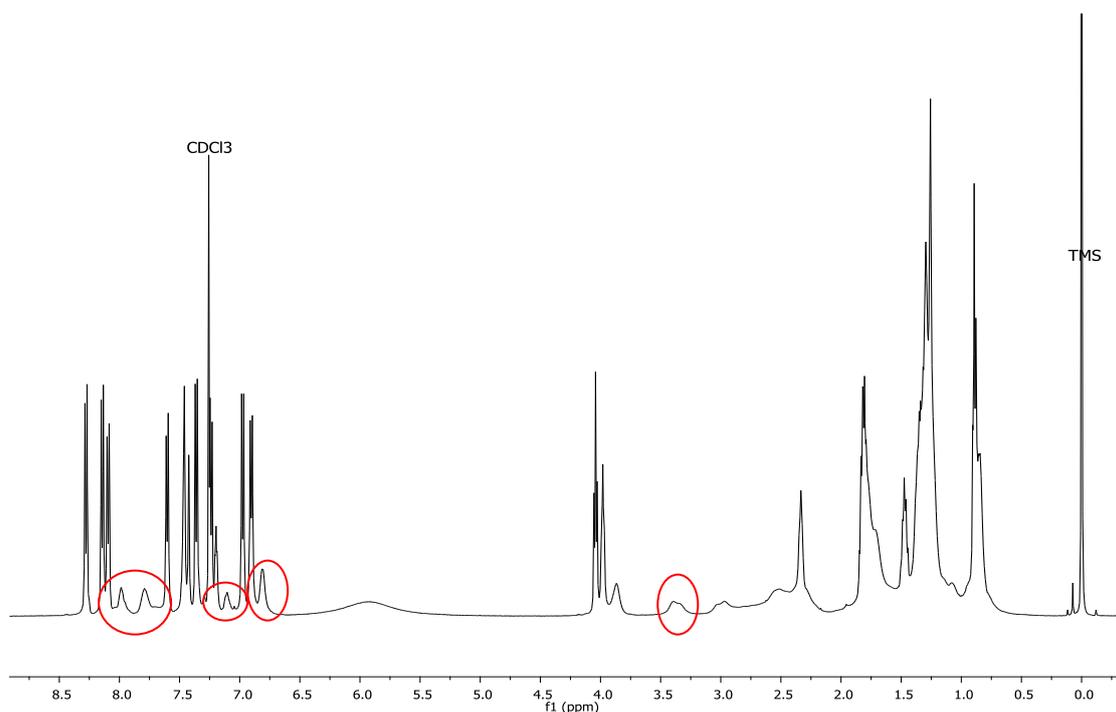


Figura 7.1: Espectro de ^1H -RMN (CDCl_3 , 500 Hz, t.a.) de **PPI1-B5-4-8**. En rojo se indican las señales anchas no resueltas.

La presencia de estas señales nos llevó a realizar un estudio de RMN más completo con el fin de determinar el origen de las mismas, centrando el estudio en el dendrímero **PPI1-B5-4-8**:

- 1) Experimentos NOESY: Esta técnica nos permite determinar el entorno de un protón. Así, mediante un espectro bidimensional podemos identificar que protones se encuentran próximos en el espacio. En nuestro caso las señales anchas no resueltas de la zona aromática correlacionaban tanto con la cadena espaciadora de la estructura “tipo banana” terminada en grupo carboxilato, como con las cadenas ramificadas del dendrímero (Figura 7.2). Estos resultados indican que los protones aromáticos que son asignados a las señales anchas se encuentran cercanos espacialmente al espaciador de la estructura “tipo banana” y a las cadenas del dendrímero (Figura 7.2).

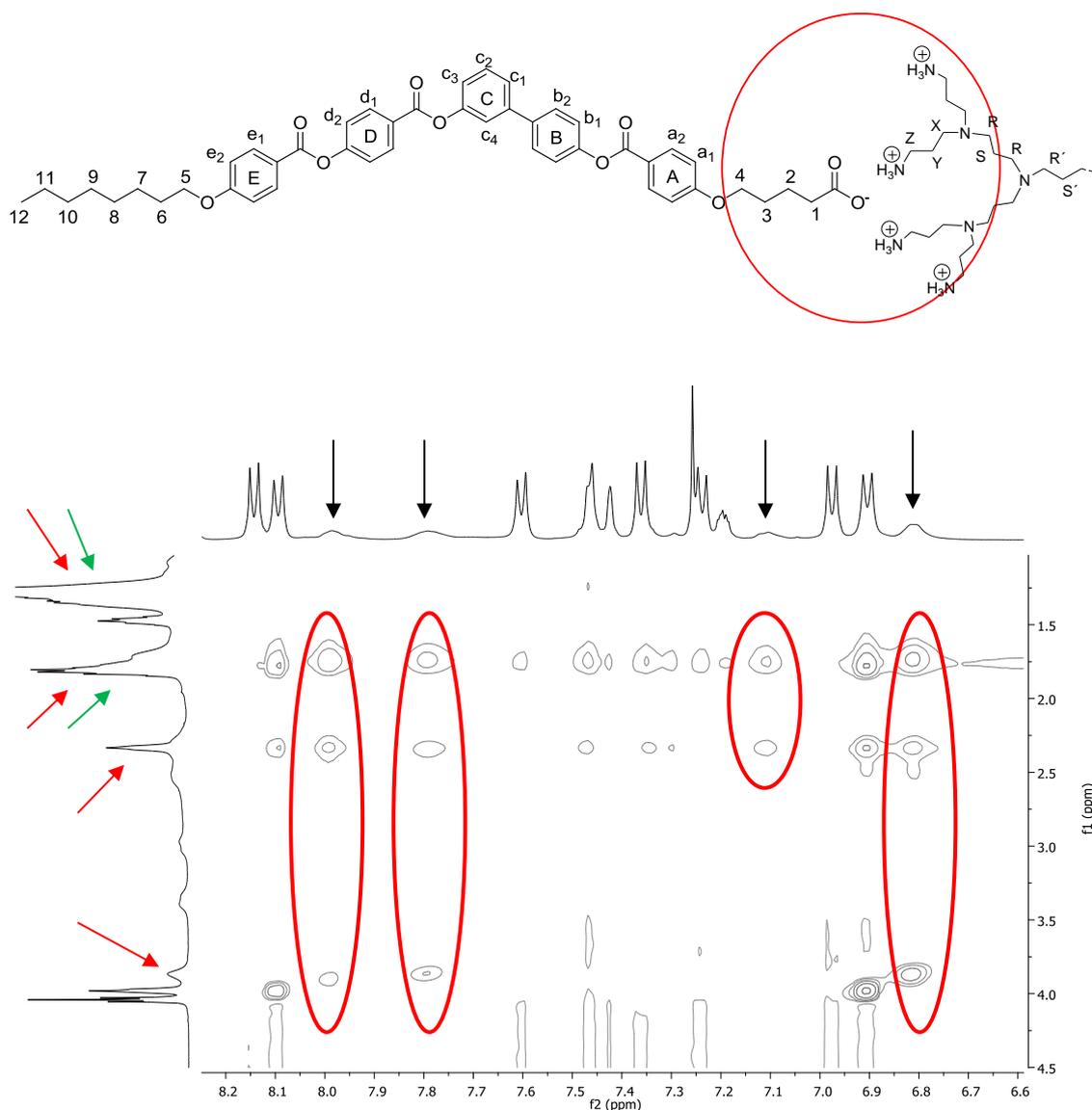


Figura 7.2: Espectro NOESY (CDCl_3 , 500 Hz, t.a.) de **PPI1-B5-4-8**. Con flechas negras se marcan las señales anchas no resueltas, con flechas rojas las señales de protones de la estructura dendrítica y con flechas verdes las señales de las cadenas carbonadas de la estructura “tipo banana”.

- 2) Experimentos DOSY: Esta técnica permite determinar coeficientes de difusión, los cuales están relacionados con el peso molecular de una molécula. De esta manera podemos saber qué protones pertenecen a una misma especie y el número de diferentes especies que se encuentran en disolución. En nuestro caso el experimento DOSY revela que hay dos coeficientes de difusión distintos, uno de ellos relacionado con los picos bien resueltos y el otro con las señales anchas (Figura 7.4). Además, se ha podido deducir que la especie con el menor coeficiente de difusión (aproximadamente un 20% más bajo), y por lo tanto, con

un mayor tamaño o volumen, es la responsable de las señales más anchas. También se puede deducir que ninguna de las dos especies corresponde al ácido o al dendrímero libre, ya que ambas especies contienen tanto la estructura “tipo banana” como la estructura dendrítica.

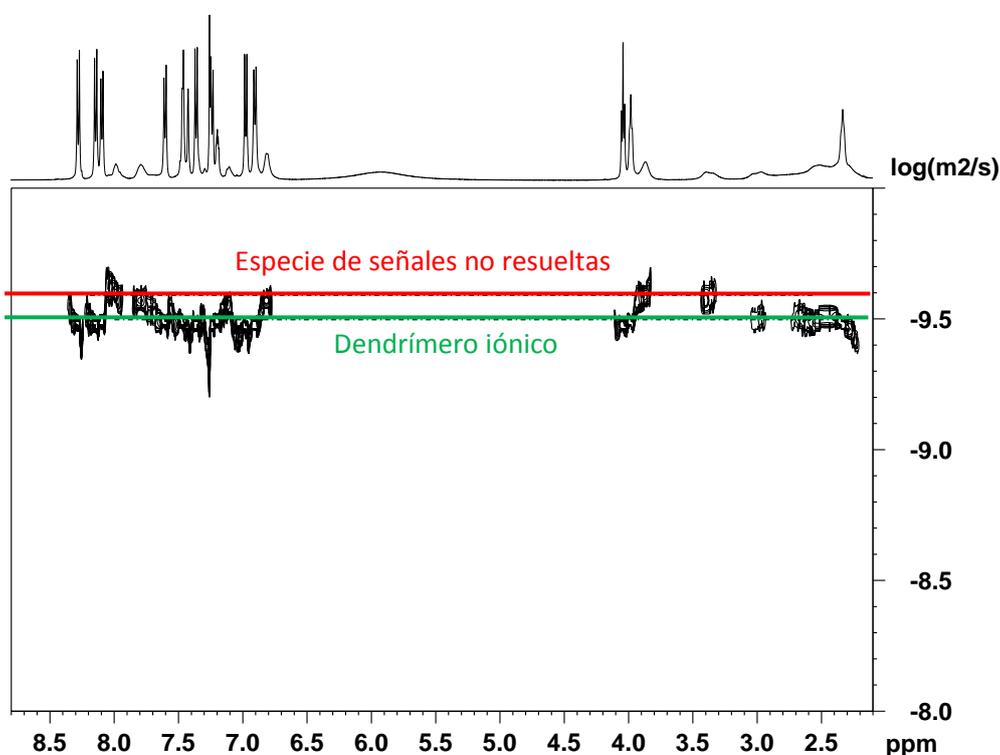


Figura 7.4: Espectro DOSY (CDCl₃, 500 Hz, t.a.) de PPI1-B5-4-8.

Basándonos en estos resultados proponemos que las macromoléculas en estudio muestran en disolución algún tipo de agregaciones con equilibrios lentos en la escala de tiempo de RMN. Estos efectos no se observan en dendrímeros iónicos calamíticos y son atribuidos al efecto de las estructuras “tipo banana”, que parece inducir un empaquetamiento de las estructuras “tipo banana” también en disolución, lo que provoca que se formen agregados moleculares, de baja movilidad.

Otros aspectos del estudio aquí citado se pueden consultar en la publicación:

Vergara, J.; Gimeno, N.; Cano, M.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4931.

7.2.3. Espectros de masas de los materiales utilizados para la formación de cristales líquido liótropos.

