

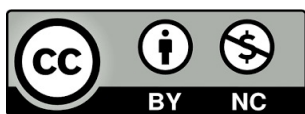
Alejandro Martínez Bueno

El enlace de hidrógeno como
estrategia para el desarrollo de
materiales orgánicos funcionales
nanoestructurados: Quiralidad y
semiconductividad

Director/es

Giménez Soro, Raquel
Sierra Travieso, María Teresa

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



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

EL ENLACE DE HIDRÓGENO COMO ESTRATEGIA
PARA EL DESARROLLO DE MATERIALES
ORGÁNICOS FUNCIONALES
NANOESTRUCTURADOS: QUIRALIDAD Y
SEMICONDUCTIVIDAD

Autor

Alejandro Martínez Bueno

Director/es

Giménez Soro, Raquel
Sierra Travieso, María Teresa

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Orgánica

2024

Tesis Doctoral

El enlace de hidrógeno como estrategia para el
desarrollo de materiales orgánicos funcionales
nanoestructurados:
Quiralidad y semiconductividad

Autor

Alejandro Martínez Bueno

Director/es

Dra. Teresa Sierra Travieso
Dra. Raquel Giménez Soro

Facultad de Ciencias/INMA
2023

Abreviaturas

a	Parámetro de red de la celdilla hexagonal
AcOEt	Acetato de etilo
AcOH	Ácido acético
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AFM	Microscopía de fuerza atómica
ARN	Ácido ribonucleico
BCC	Fase cúbica centrada en el cuerpo
BTA	Bencenotricarboxamida
BHJ	Celdas solares de heterounión masiva
BDT	Benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno
c	Parámetro o distancia de apilamiento
CdS	Sulfuro de cadmio (II)
Col _h	Mesofase columnar hexagonal
Col _L	Mesofase columnar lamelar
Col _{ob}	Mesofase columnar oblicua
Col _p	Mesofase columnar plástica
Col _r	Mesofase columnar rectangular
Col _{tet}	Mesofase columnar tetragonal
Cr	Fase cristalina
CuAAC	Cicloadición azida-alquino catalizada por cobre (I)
d	Doblete
d_{calc}	Distancia calculada
d_{obs}	Distancia observada
dba	Dibencilidenacetona
DOSY	Espectroscopía de difusión ordenada

DCM	Diclorometano
DIAD	Azodicarboxilato de diisopropilo
Dif	Halo difuso
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DSSC	Celdas solares sensibilizadas por colorantes
E^{red}	Potencial de reducción
E^{ox}	Potencial de oxidación
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida
ESI	Electrospray ionization
FCC	Fase cúbica centrada en las caras
FET	Transistor de efecto de campo
FOC	Par redox ferroceno/ferrocenio
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<i>g</i>	Fase vítrea
GMP	Monofosfato de guanosina
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HAT6	Hexakis(hexiloxi)trifenileno
<i>hkl</i>	Índices de Miller
HMBC	Resonancia magnética nuclear de correlación ^1H - ^{13}C a enlaces múltiples
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
^1H -RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
<i>I</i>	Líquido isótropo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
LUMO	Orbital molecular no ocupado más bajo
<i>m</i>	Multiplete

M	Mesofase no identificada
M_w	Masa molecular
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption and Ionization
MOP	Microscopía óptica con luz polarizada
MS	Espectrometría de masas
N_A	Número de Avogadro
N_{Col}	Mesofase nemática columnar
N_D	Mesofase nemática discótica
N_L	Mesofase nemática lateral
OFET	Transistor de efecto de campo orgánico
OLED	Diodo orgánico de emisión de luz
$PC_{61}BM$	Butirato [6,6]-fenil- C_{61} de metilo
$PC_{71}BM$	Butirato [6,6]-fenil- C_{71} de metilo
PCE	Eficiencia de conversión energética
Pd/C	Catalizador de paladio soportado sobre carbono
PR-TRMC	Conductividad de microondas resuelta en el tiempo de radiólisis por pulsos
q	Cuartete
Rdto.	Rendimiento
RMN	Resonancia magnética nuclear
RX	Rayos X
s	Singlete
SCLC	Corriente limitada de carga espacial
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SmA	Mesofase esméctica A
SmC	Mesofase esméctica C
SmAP	Mesofase esméctica A polar
SmCP	Mesofase esméctica C polar
<i>st</i>	Estiramiento

t	triplete
T	Temperatura
T _{5%}	Temperatura correspondiente a la pérdida del 5 % de masa obtenida por termogravimetría
t. a.	Temperatura ambiente
TBAPF ₆	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
TBTA	Tris[(1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil]amina
^t BuOH	Terbutanol
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TEMPO	(2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-il)oxilo
TGA	Termogravimetría
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Tiempo de vuelo
TPA	Trifenilamina
TTT	2,4,6-tris(1,2,3-triazol-4-il)-1,3,5-triazina
UV-Vis	Ultravioleta-visible
V	Volumen
Z	Número de moléculas por celda unidad
δ	Desplazamiento químico
ρ	Densidad

Índice

Introducción	1
1. Teoría y antecedentes	9
1.1. Cristales líquidos	11
1.2. Cristales líquidos columnares	14
1.2.1. Moléculas que forman mesofases columnares.....	14
1.2.2. Estructuras de las mesofases columnares.....	16
1.3. Cristales líquidos columnares como semiconductores orgánicos	22
1.3.1. Estructura molecular-propiedades semiconductoras	23
1.3.2. Cristales líquidos columnares supramoleculares con propiedades semiconductoras	26
1.3.3. Técnicas de caracterización de las propiedades semiconductoras	33
1.4. Comportamiento dual: cristales líquidos columnares y agregación en presencia de disolventes	35
1.5. La trifenilamina como unidad funcional	42
1.6. Referencias	51
2. Objetivos y planteamiento	67
2.1. Objetivo.....	69
2.2. Hipótesis de partida	69
2.3. Planteamiento del trabajo	70
2.4. Referencias	73
3. Trisamidas derivadas del núcleo de tris(triazolil)triazina	75
3.1. Introducción y antecedentes	77
3.2. Objetivos y plan de trabajo	80
3.3. Trisamidas con espaciadores flexibles derivadas de TTT	84

3.3.1. Síntesis y caracterización	84
3.3.2. Propiedades cristal líquido	87
3.3.2.1. Propiedades térmicas.....	87
3.3.2.2. Estudio estructural por DRX	91
3.3.2.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno.....	102
3.3.2.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en la mesofase	104
3.3.3. Propiedades gelificantes	105
3.3.3.1. Estudio morfológico de los xerogeles	108
3.3.3.2. Estudio estructural de los geles y los xerogeles por DRX.....	110
3.3.3.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno en los xerogeles	112
3.3.3.4. Estudio de trasmisión de la quiralidad en estado gel.....	113
3.3.4. Resultados más relevantes	115
3.4. Trisamidas con espaciadores flexibles derivadas de TTT y TPA	117
3.4.1. Síntesis y caracterización	117
3.4.2. Propiedades cristal líquido	120
3.4.2.1. Propiedades térmicas	120
3.4.2.2. Estudio estructural por DRX	123
3.4.2.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno	128
3.4.2.3.1. Estudios FTIR a temperatura variable	128
3.4.2.3.2. Estudios FTIR polarizado	130
3.4.2.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en la mesofase	132
3.4.2.5. Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos	135
3.4.3. Propiedades gelificantes.....	142
3.4.3.1. Estudio morfológico de los xerogeles por microscopía	143
3.4.3.2. Estudio estructural de los geles y los xerogeles por DRX ...	148

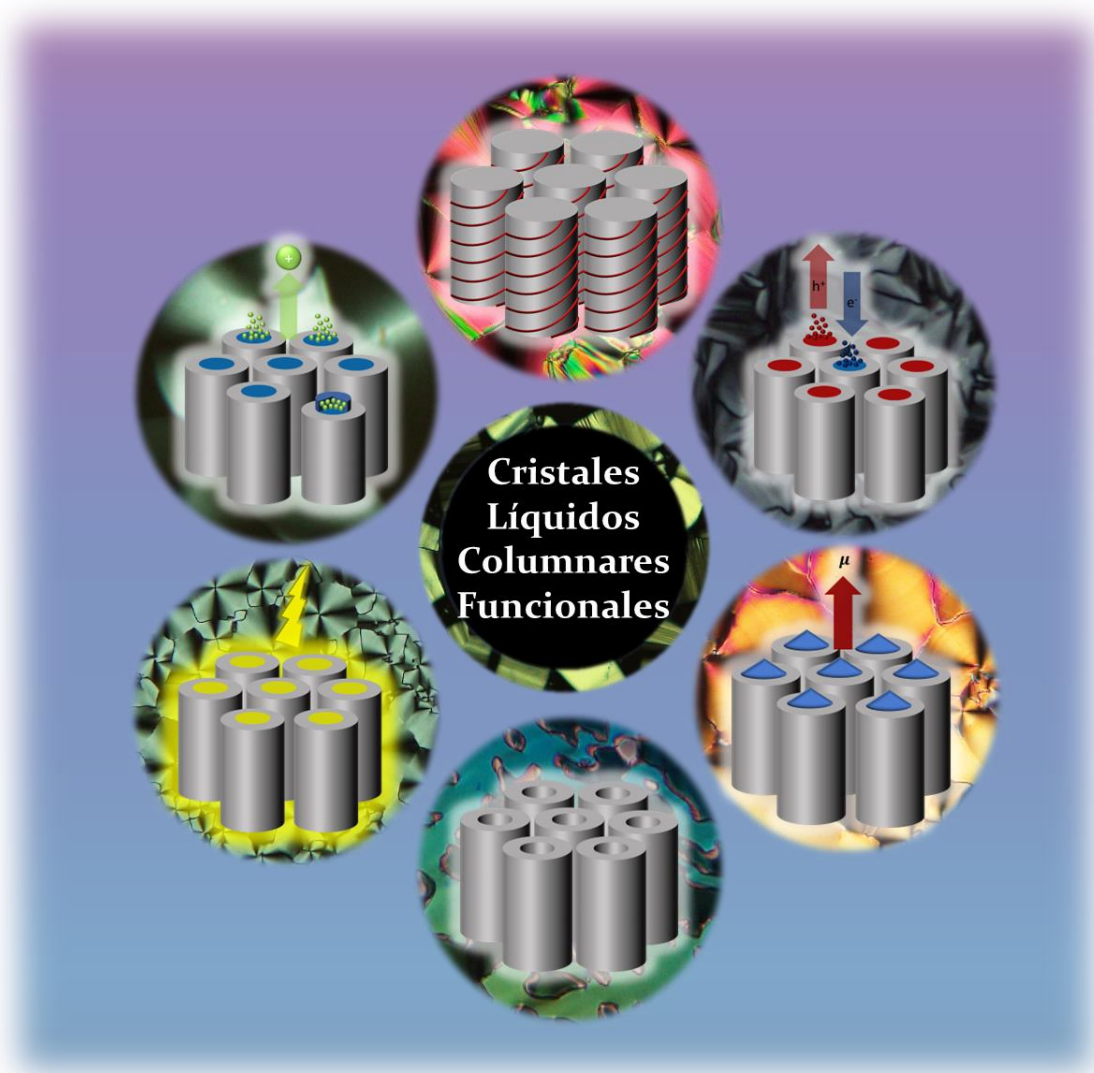
3.4.3.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno en los xerogeles	151
3.4.3.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en estado gel	152
3.4.4. Resultados más relevantes	155
3.5. Parte experimental	156
3.5.1. Procedimientos sintéticos y caracterización	156
3.5.1.1. Procedimiento para la obtención de 3,4,5-tridodeciloanilina	156
3.5.1.2. Procedimiento para la obtención de azidas aromáticas funcionalizadas con diferentes espaciadores y grupos ácido carboxílico	159
3.5.1.3. Procedimiento para la obtención de azidas aromáticas funcionalizadas con espaciadores amida flexibles y la unidad 3,4,5-tridodeciloanilina	165
3.5.1.4. Procedimiento para la obtención de derivados de TTT funcionalizados con espaciadores amida flexibles y unidades 3,4,5-tridodeciloanilina	169
3.5.1.5. Procedimiento para la obtención de la unidad de TPA funcionalizada con un grupo amino	172
3.5.1.6. Procedimiento para la obtención de azidas aromáticas funcionalizadas con espaciadores amida flexibles y la unidad de TPA	177
3.5.1.7. Procedimiento para la obtención de los derivados de TTT funcionalizados con espaciadores amida flexibles y la unidad de TPA	180
3.6. Referencias	183
4. Del ADN al estado cristal líquido: la adenina como unidad promotora de fases columnares	189
4.1. Introducción y antecedentes	191
4.2. Objetivos y plan de trabajo	196

4.3. Derivados de adenina y TPA.....	200
4.3.1. Síntesis y caracterización.....	200
4.3.2. Propiedades cristal líquido.....	202
4.3.2.1. Propiedades térmicas.....	202
4.3.2.2. Estudio estructural por DRX.....	209
4.3.2.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno.....	219
4.3.2.3.1. Asignación de las bandas de vibración.....	219
4.3.2.3.2. Estudios FTIR a temperatura variable.....	221
4.3.2.3.3. Estudios FTIR polarizado.....	224
4.3.2.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en la mesofase....	227
4.3.2.5. Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos.....	229
4.3.3. Estudios de agregación en disolución.....	236
4.3.3.1. UV-Vis.....	236
4.3.3.2. ¹ H-RMN.....	239
4.3.3.3. FTIR.....	249
4.3.3.4. Estudio de trasmisión de la quiralidad.....	252
4.3.3.5. Estudio de la morfología de los agregados.....	254
4.3.4. Resultados más relevantes.....	257
4.4. Complejos supramoleculares formados a partir de los derivados de adenina y ácido cianúrico.....	259
4.4.1. Síntesis de los derivados de ácido cianúrico y preparación de los complejos supramoleculares 1:1.....	259
4.4.2. Caracterización de los enlaces de hidrógeno en los complejos supramoleculares.....	261
4.4.3. Propiedades cristal líquido.....	268
4.4.3.1. Propiedades térmicas.....	268

4.4.3.2. Estudio estructural por DRX.....	276
4.4.3.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno	287
4.4.3.3.1. Asignación de las bandas de vibración.....	288
4.4.3.3.2. Estudios FTIR a temperatura variable	290
4.4.3.3.3. Estudios FTIR polarizado.....	292
4.4.3.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en la mesofase....	294
4.4.3.5. Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos	297
4.4.4. Resultados más relevantes	302
4.5. Parte experimental.....	303
4.5.1. Procedimientos sintéticos y caracterización	303
4.5.1.1. Procedimiento para la obtención de 4-[<i>N,N</i> -bis(4-alcoxifenil)-4-aminofenoles	303
4.5.1.2. Procedimiento para la obtención de unidades de TPA con diferentes espaciadores	307
4.5.1.3. Procedimiento para la obtención de derivados de adenina y TPA	313
4.5.1.4. Procedimiento para la obtención de derivados de ácido cianúrico	318
4.6. Referencias	320
5. Summary and conclusions	325
Anexos.....	329
Anexo 1. Preparación de muestras dicroísmo circular electrónico	331
Anexo 2. Técnica SCLC (Space Charge Limited Current)	332
Anexo 3. Análisis vibracional.....	337
Anexo 4. DOSY (Diffusion-ordered spectroscopy)	340

Anexo 5. Cálculo de la densidad de los materiales a partir de los parámetros de red	342
Anexo 6. Técnicas experimentales	346
Anexo 6. Espectros de RMN.....	351

INTRODUCCIÓN



El desarrollo de materiales orgánicos nanoestructurados con propiedades definidas es un tema de elevado interés debido a sus características dinámicas y versátiles provenientes de la naturaleza de sus unidades constituyentes, así como de los diversos tipos de interacciones generadas entre las mismas.¹ A pesar de que los materiales orgánicos no son tan resistentes y duraderos como los materiales inorgánicos, estos aportan ventajas como posibilidades de diseño, ligereza o facilidad de procesado en la fabricación de dispositivos avanzados de interés tecnológico con diversos tipos de aplicaciones, como por ejemplo para la liberación controlada de fármacos,² robótica blanda,³ electrónica⁴ o para el desarrollo de sensores.⁵ Entre los materiales orgánicos podemos encontrar diversos tipos de materiales blandos como polímeros, geles, coloides, biomateriales y cristales líquidos. Estos últimos destacan como materiales ordenados con respuesta a diversos tipos de estímulos.⁶ En general, el orden que aportan los cristales líquidos es una valiosa fuente de organizaciones supramoleculares que abarca desde la nanoescala, implicando distancias e interacciones intermoleculares, a la macroescala, abordando estructuras macroscópicamente orientadas que los convierte en materiales blandos autoorganizados muy atractivos en la ciencia de materiales.⁷⁻⁹

De forma particular, el apilamiento controlado de unidades funcionales en mesofases columnares se está investigando en profundidad como aproximación a materiales nanoestructurados que muestran una dirección preferente en la que se manifiestan o potencian ciertas propiedades.¹⁰

En su diseño, el control de las interacciones intermoleculares es clave para dirigir la formación de apilamientos moleculares ordenados. Además del diseño discótico molecular convencional y de las interacciones π - π y de van der Waals que dirigen la formación de las mesofases columnares, se ha visto que otro tipo de estructuras no convencionales de mesógenos e interacciones intermoleculares tales como el enlace de hidrógeno, favorecen y estabilizan los procesos de nanosegregación permitiendo acceder a organizaciones columnares con arquitecturas muy definidas. Además, la versatilidad de este tipo de estructuras para introducir y combinar diferentes características

permite explotar más posibilidades de los cristales líquidos columnares como materiales de interés tecnológico.¹¹

En las últimas décadas, el estudio de la relación estructura molecular-propiedades ha impulsado intensamente el desarrollo de nuevos cristales líquidos columnares funcionales dirigidos a propiedades como el control de la quiralidad supramolecular,¹² la fotoluminiscencia,¹³ el transporte de iones¹⁴ y carga,^{15,16} el orden polar y el comportamiento ferroeléctrico,¹⁷ y el desarrollo de membranas porosas.¹⁸ Además, cada vez es más frecuente encontrar ejemplos de materiales que muestran un comportamiento cristal líquido, y que además, son capaces de formar nanoestructuras en presencia de disolventes como autoensamblados en dispersión o geles físicos, proporcionando sistemas moleculares funcionales definidos que son capaces de autoensamblarse en diferentes entornos.¹⁹

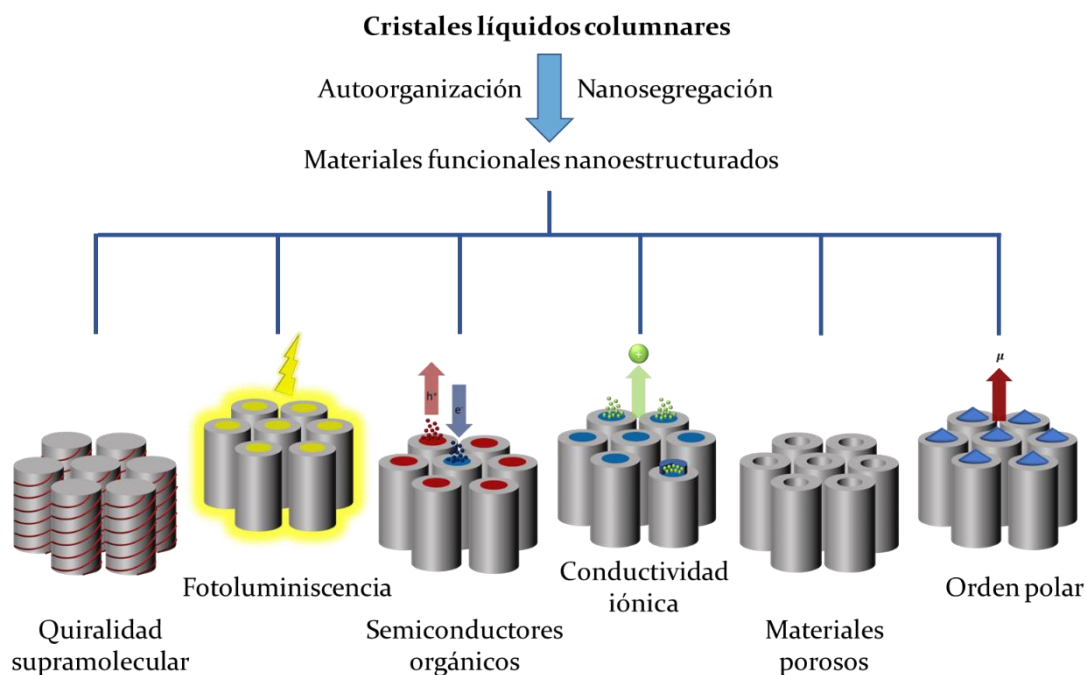


Figura 1. Representación esquemática de los diferentes tipos de materiales funcionales que pueden ser obtenidos a través de la incorporación de diferentes tipos de unidades funcionales en las mesofases columnares.

De acuerdo a la experiencia en el estudio de fases cristal líquido y en la preparación de agregados nanoestructurados en presencia de disolventes del grupo de Cristales Líquidos y Polímeros, en esta tesis doctoral se plantea

aplicar el conocimiento sobre las mesofases columnares hacia la preparación de materiales nanoestructurados con propiedades semiconductoras y de amplificación de la quiralidad molecular, que además sean capaces de autoensamblarse en presencia de disolventes. En este sentido, la utilización del enlace de hidrógeno para dirigir y organizar las moléculas va a ser un punto clave. Además, en esta tesis doctoral en concreto se estudia la **trifenilamina** (TPA) como unidad funcional con propiedades semiconductoras.

La memoria se ha estructurado en cinco capítulos y un apartado de anexos. En el **capítulo de teoría y antecedentes** se exponen las características generales de los cristales líquidos, las particularidades de los cristales líquidos columnares y su aplicación como semiconductores orgánicos. Además, se muestra la capacidad de los cristales líquidos columnares para autoensamblarse en disolución, y finalmente, por su relación con las estructuras de la memoria, la organización de la unidad funcional de **TPA**, con un fuerte carácter dador de electrones, en fases columnares y en presencia de disolventes.

En el **capítulo 2** se exponen los objetivos, hipótesis y el planteamiento del trabajo. Posteriormente, en el **capítulo 3** se estudian dos familias de trisamidas derivadas del núcleo de **tris(triazolil)triazina**, un núcleo descrito previamente en nuestro grupo de investigación y de interés por su tendencia a formar mesofases columnares. En la primera parte de este capítulo se estudia como punto de partida una familia de compuestos con unidades **3,4,5-trialcoxifenilo** periféricas para ver cómo afecta la introducción de espaciadores amida flexibles y de centros estereogénicos en las propiedades de autoensamblado, mientras que en la segunda parte se utiliza esta aproximación para estudiar una familia en la que se ha introducido la unidad funcional de **TPA**.

En el **capítulo 4** se utiliza el enlace de hidrógeno de forma distinta, con un enfoque supramolecular que permite organizar las unidades funcionales de **TPA** en fases columnares a través del uso de la **adenina** como nuevo sintón supramolecular. Este capítulo también se divide en dos partes, en la primera parte se estudian los complejos supramoleculares obtenidos mediante la

formación de enlaces de hidrógeno entre las unidades de **adenina**, y en la segunda parte se estudian heterocomplejos obtenidos mediante la formación de enlaces de hidrógeno con derivados de **ácido cianúrico**.

Las conclusiones del trabajo se presentan en inglés en el **capítulo 5**, ya que se opta al título de doctor con mención internacional. Finalmente, se incorporan anexos con información adicional sobre el trabajo realizado.

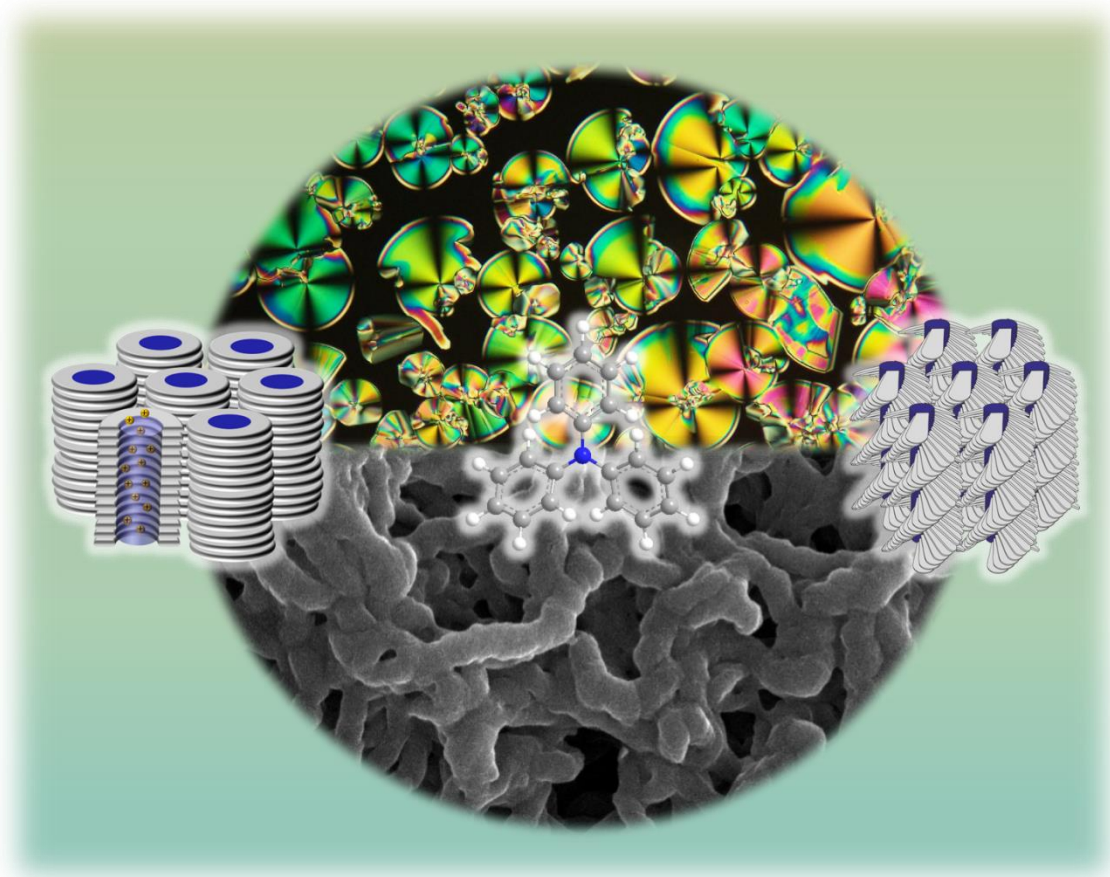
Referencias

1. Li, J.; Wong, W.-Y.; Tao, X.-m., Recent advances in soft functional materials: preparation, functions and applications. *Nanoscale* **2020**, *12*, 1281-1306.
2. Ijaz, F.; Tahir, H. M.; Ali, S.; Ali, A.; Khan, H. A.; Muzamil, A.; Manzoor, H. H.; Qayyum, K. A., Biomolecules based hydrogels and their potential biomedical applications: A comprehensive review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *253*, 127362.
3. Kim, Y.; Zhao, X., Magnetic Soft Materials and Robots. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 5317-5364.
4. Han, M. J.; Yoon, D. K., Advances in Soft Materials for Sustainable Electronics. *Engineering* **2021**, *7*, 564-580.
5. Cao, X.; Gao, A.; Hou, J.-t.; Yi, T., Fluorescent supramolecular self-assembly gels and their application as sensors: A review. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *434*, 213792.
6. Lugger, S. J. D.; Houben, S. J. A.; Foelen, Y.; Debije, M. G.; Schenning, A. P. H. J.; Mulder, D. J., Hydrogen-Bonded Supramolecular Liquid Crystal Polymers: Smart Materials with Stimuli-Responsive, Self-Healing, and Recyclable Properties. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 4946-4975.
7. Uchida, J.; Soberats, B.; Gupta, M.; Kato, T., Advanced Functional Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2109063.
8. Bisoyi, H. K.; Li, Q., Liquid Crystals: Versatile Self-Organized Smart Soft Materials. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 4887-4926.
9. Pani, I.; Sil, S.; Pal, S. K., Liquid Crystal Biosensors: A New Therapeutic Window to Point-of-Care Diagnostics. *Langmuir* **2023**, *39*, 909-917.
10. Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S., Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139-1241.
11. Giménez, R.; Martínez-Bueno, A.; Sierra, T., Noncovalent Design of Columnar LCs on the Way to Nanostructured Functional Materials. In *Supramolecular Nanotechnology*, Azzaroni, O.; Conda-Sheridan, M., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2023**; Vol. 1, pp 425-446.
12. Percec, V.; Xiao, Q., Helical Chirality of Supramolecular Columns and Spheres Self-Organizes Complex Liquid Crystals, Crystals, and Quasicrystals. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 530-556.
13. Wang, Y.; Shi, J.; Chen, J.; Zhu, W.; Baranoff, E., Recent progress in luminescent liquid crystal materials: design, properties and application for linearly polarised emission. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7993-8005.

14. Salikolimi, K.; Sudhakar, A. A.; Ishida, Y., Functional Ionic Liquid Crystals. *Langmuir* **2020**, *36*, 11702-11731.
15. Termine, R.; Golemme, A., Charge Mobility in Discotic Liquid Crystals. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 877.
16. Bala, I.; De, J.; Pal, S. K., Functional Discotic Liquid Crystals Through Molecular Self-Assembly: Toward Efficient Charge Transport Systems. In *Molecular Architectonics and Nanoarchitectonics*, Govindaraju, T.; Ariga, K., Eds. Springer Singapore: Singapore, **2022**; pp 89-130.
17. Nguyen, M. L.; Cho, B.-K., Ferroelectrically Switchable Axial Polarization in Columnar Liquid Crystalline Phases. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6964-6975.
18. Kloos, J.; Joosten, N.; Schenning, A.; Nijmeijer, K., Self-assembling liquid crystals as building blocks to design nanoporous membranes suitable for molecular separations. *J. Membr. Sci.* **2021**, *620*, 118849.
19. Castillo-Vallés, M.; Martínez-Bueno, A.; Giménez, R.; Sierra, T.; Ros, M. B., Beyond liquid crystals: new research trends for mesogenic molecules in liquids. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14454-14470.

CAPÍTULO 1

TEORÍA Y ANTECEDENTES



1.1. Cristales líquidos

La conexión entre la química supramolecular, la nanotecnología y la ciencia de materiales hacia el desarrollo de materiales avanzados funcionales con propiedades definidas es un tema de creciente interés en la actualidad. En este aspecto, los cristales líquidos constituyen uno de los principales tipos de sistemas supramoleculares en los que las interacciones intermoleculares conducen a una alta complejidad estructural, proporcionando materiales funcionales con un control muy preciso de su nanoestructura y de las propiedades finales a través la utilización de organizaciones mesomorfas. La ventaja de los cristales líquidos reside en las amplias posibilidades de diseño de sus unidades constituyentes, denominadas mesógenos, los cuales poseen la capacidad de autoorganizarse y, además, pueden dotarse con propiedades ópticas, electrónicas o magnéticas de interés tecnológico que pueden transferirse a la arquitectura supramolecular final.

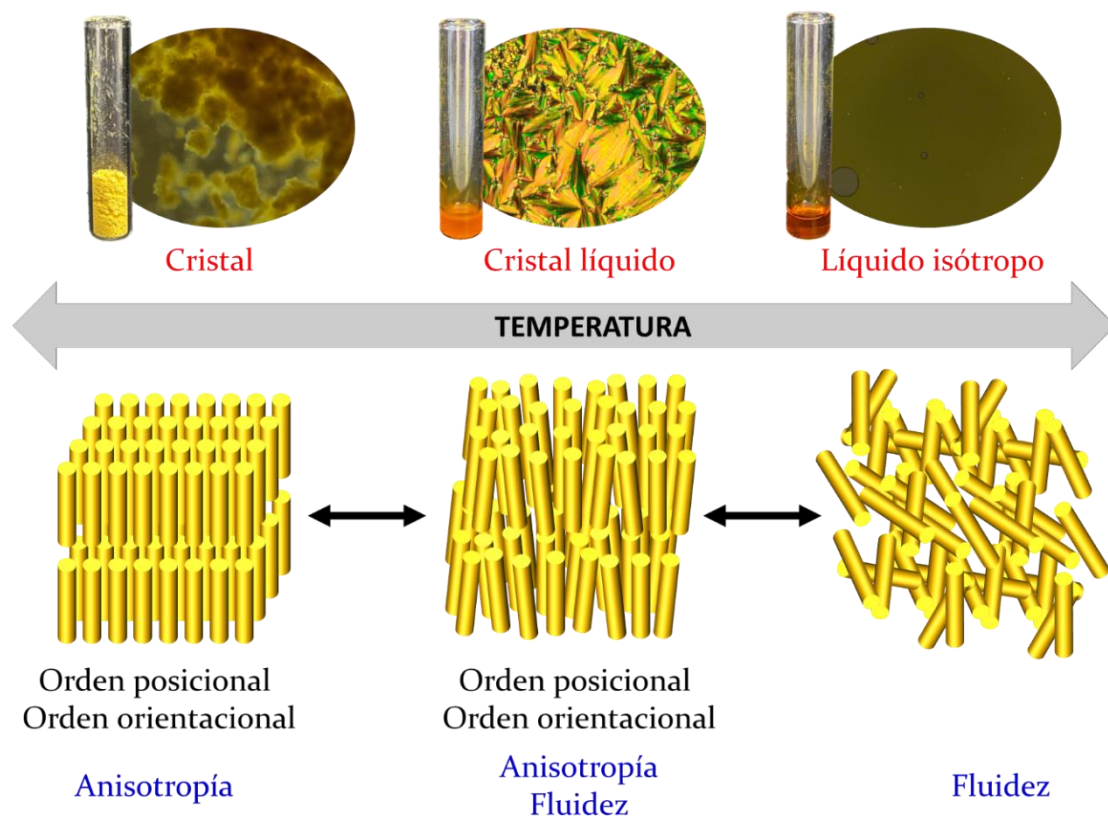


Figura 1.1. Representación esquemática de las transiciones entre los estados cristalino, cristal líquido y líquido isotrópico junto con su aspecto y su textura observada al MOP.

Una de las características más destacables e interesantes a nivel tecnológico del estado cristal líquido es que, en un mismo estado, se combinan las propiedades mecánicas del estado líquido isotrópico con el orden orientacional y la anisotropía característicos del estado cristalino (**Figura 1.1**).¹ Tradicionalmente, los cristales líquidos se clasifican en dos grandes grupos en función de su obtención, termótropos y liótropos. Los cristales líquidos termótropos son aquellos que se obtienen simplemente por efecto de la temperatura, mientras que los cristales líquidos liótropos se obtienen en presencia de disolventes.²

A su vez, los cristales líquidos termótropos pueden clasificarse en función de la forma de las moléculas que los componen en calamíticos (**Figura 1.2a**), si las moléculas poseen forma de varilla, *bent-core* si las moléculas poseen forma angular (**Figura 1.2b**) o discóticos si las moléculas poseen forma de disco (**Figura 1.2c**).³

Cada una de estas geometrías determina el tipo de empaquetamiento supramolecular y por tanto el tipo de mesofase que se forma. En el caso de las moléculas calamíticas, las mesofases más comunes que se suelen encontrar son las nemáticas⁴ y las esmécticas.⁵ En el caso de las moléculas *bent-core*, destacan las fases esmécticas A y C polar (SmAP y SmCP)⁶ o columnares generadas a partir de pequeños agregados moleculares que se apilan generando fases columnares.⁷ Por otro lado, las fases cristal líquido más comunes a las que dan lugar las moléculas discóticas son la nemática discótica,⁸ en la que las moléculas solo poseen un orden orientacional, o columnares,⁹ en las que las moléculas se apilan formando columnas. Existen diferentes tipos de fases columnares que se explican con más detalle en el siguiente apartado ya que esta tesis se centra en el estudio de cristales líquidos columnares.

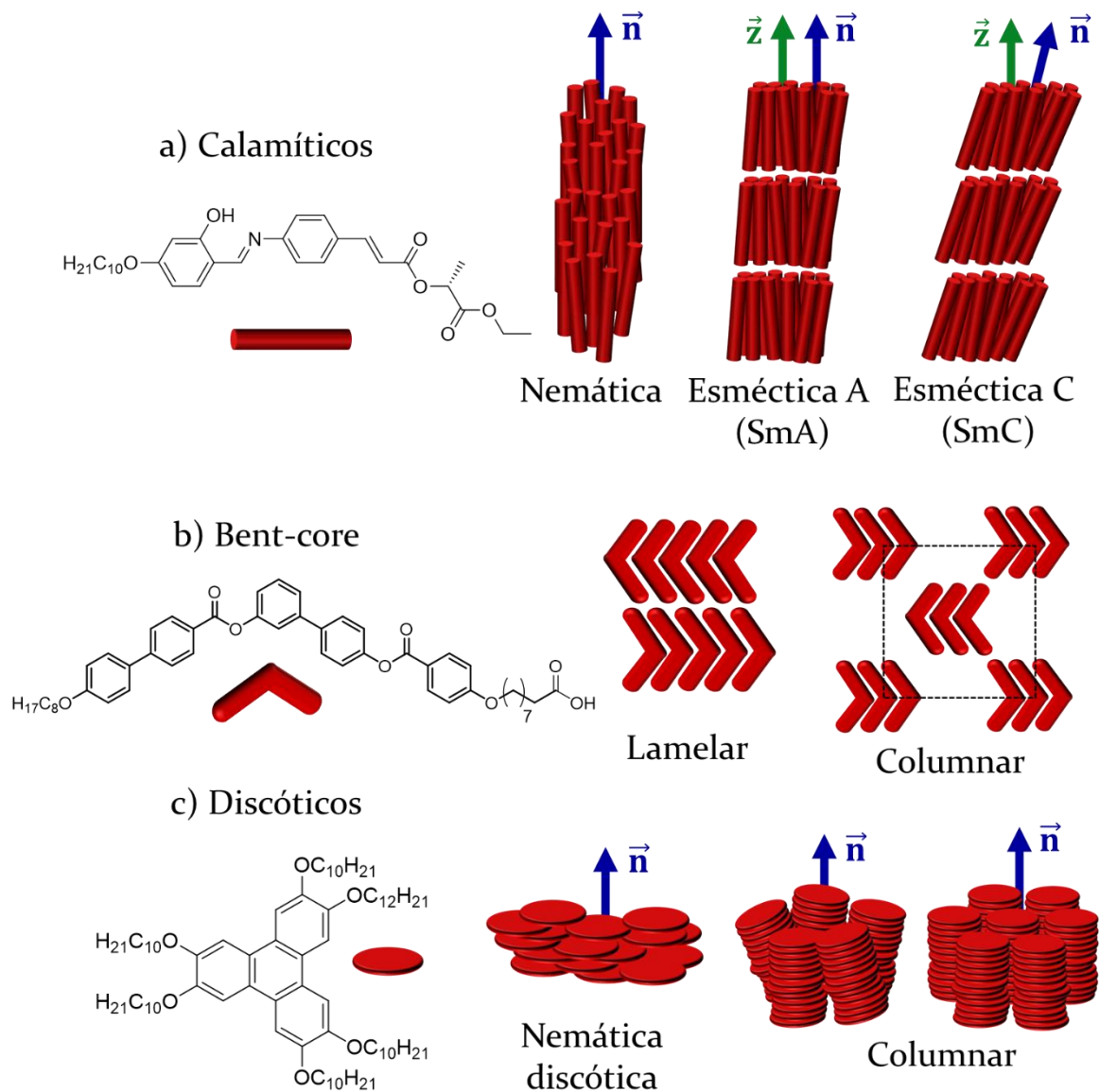


Figura 1.2. Representación esquemática de los tres grupos principales de cristales líquidos termótrópicos clasificados en función de la geometría molecular y el tipo de mesofases más frecuentes al que dan lugar.

1.2. Cristales líquidos columnares

Desde que en 1977 Chandrashekar publicara la síntesis de varios derivados de *n*-hexabenzocanoatos de alquilo¹⁰ como las primeras moléculas con forma de disco con propiedades termótropas capaces de autoensamblarse en lo que más tarde se definiría como una mesofase columnar, se han llevado a cabo numerosos estudios para desarrollar nuevas moléculas discóticas que den lugar a este tipo de mesofases.

1.2.1. Moléculas que forman mesofases columnares

Los cristales líquidos columnares se forman a partir del apilamiento unidireccional de moléculas generalmente con una geometría discótica planar. No obstante, existen diferentes tipos de geometrías moleculares que pueden dar lugar a pequeños agregados que a su vez se autoensamblan formando fases columnares, como se ha comentado para el caso de las moléculas de tipo *bent-core*. Otros ejemplos se dan para fásmidos o policatenares, que son moléculas con forma de varilla que presentan varias cadenas alcoxílicas terminales,^{11, 12} moléculas con forma de cuña,^{13, 14} moléculas con forma de estrella¹⁵ e incluso para macrociclos aromáticos con forma cilíndrica como los pilarenos¹⁶ o con forma de cuenco como los calixarenos¹⁷ o ciertos macrociclos peptídicos (**Figura 1.3**).^{18, 19}

Aparte de los mesógenos discóticos basados en la química covalente, existen estrategias adicionales para el diseño de cristales líquidos columnares. En este aspecto, la química supramolecular proporciona herramientas de gran versatilidad que pueden ser empleadas en el diseño de moléculas sencillas, que, a su vez, sean capaces de autoorganizarse en arquitecturas columnares.

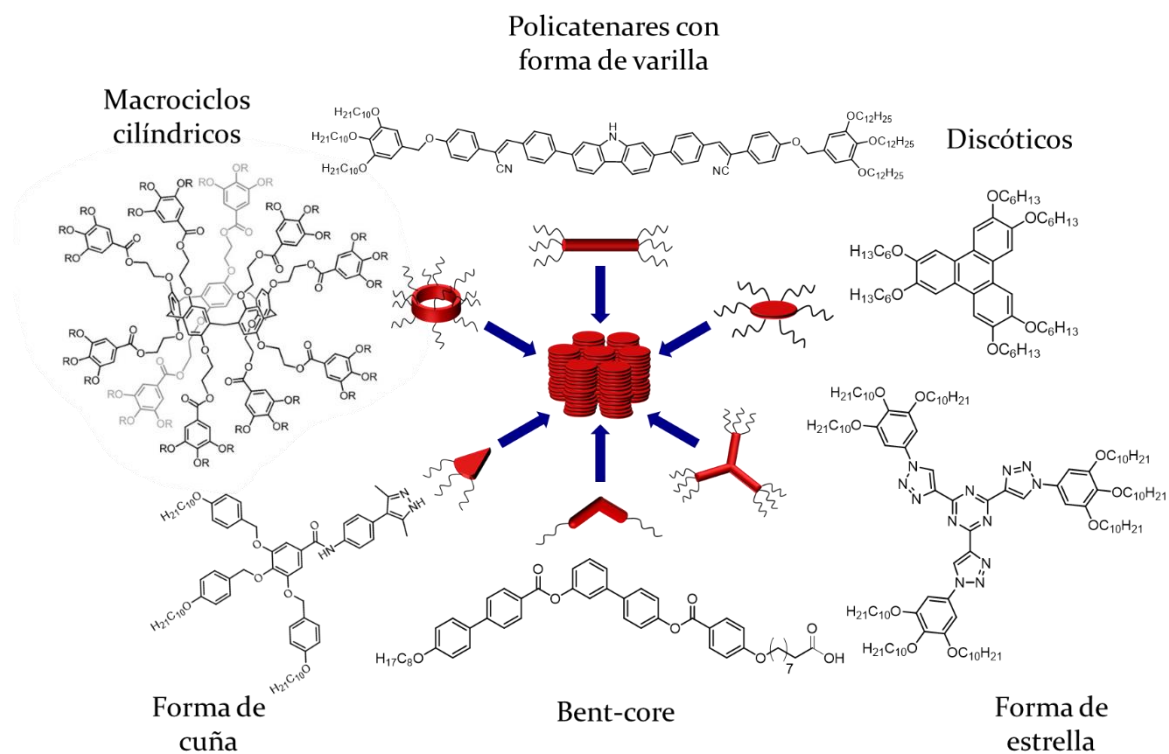


Figura 1.3. Representación esquemática de los diferentes tipos de geometrías moleculares que pueden dar lugar a mesofases con una organización columnar.

La estrategia más empleada en el diseño de mesógenos discóticos no covalentes se basa en la formación de enlaces de hidrógeno entre unidades complementarias que habitualmente por si solas no poseen propiedades mesomorfas, pero que al interactuar entre ellas inducen esta propiedad.²⁰ De hecho, se pueden construir varios tipos de estructuras supramoleculares a partir de unidades moleculares sencillas, aumentando de esta manera las posibilidades de implementar y combinar propiedades funcionales dentro de la arquitectura columnar. Entre estos tipos de estructuras destacan la formación de **dímeros**,²¹ **tetrámeros**,²²⁻²⁵ **hexámeros de tipo roseta**²⁶⁻²⁸ y **complejos con forma de estrella con una estequiometría 1:3**²⁹⁻³¹ (Figura 1.4). Una de las ventajas de estas estructuras supramoleculares es que, al estar formadas por entidades moleculares pequeñas y sencillas, tanto el proceso sintético como el de purificación se simplifican enormemente.

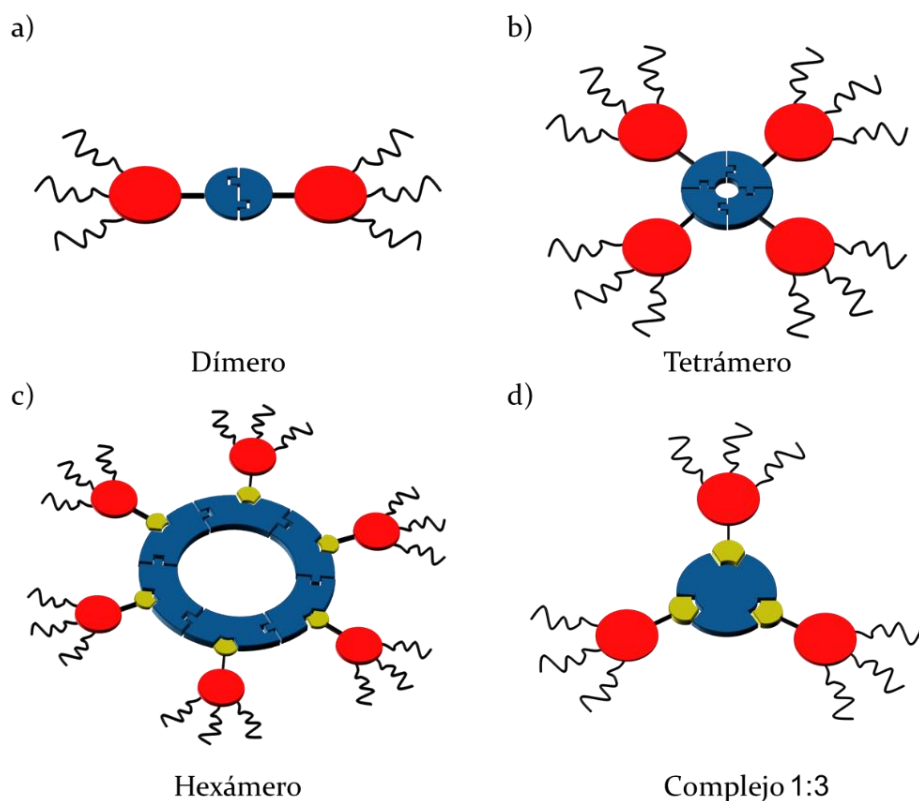


Figura 1.4. Representación esquemática de estructuras supramoleculares empleadas en la formación de fases columnares (a) dímero, (b) tetrámero, (c) hexámero y (d) complejo 1:3. Adaptada de la ref. 19.

1.2.2. Estructuras de las mesofases columnares

En las mesofases columnares las columnas se disponen en una red bidimensional. Atendiendo al tipo de simetría de esta red, las mesofases columnares pueden clasificarse en **columnar hexagonal** (Col_h), **columnar rectangular** (Col_r), **columnar oblicua** (Col_{ob}), **columnar tetragonal** (Col_{tet}), **columnar plástica** (Col_p) o **columnar lamelar** (Col_L).³²⁻³⁵ Además, existe una mesofase nemática en la que las unidades discóticas se agregan formando superestructuras discóticas que conservan una estructura bidimensional local en una organización nemática, denominada **nemática lateral** (N_L),³⁶ y una fase columnar en la que las columnas no se organizan formando una red bidimensional, sino que únicamente poseen orden orientacional, que se denomina **nemática columnar** (N_{col}).³⁷ Todos estos tipos de mesofases columnares se representan en la **Figura 1.5**.

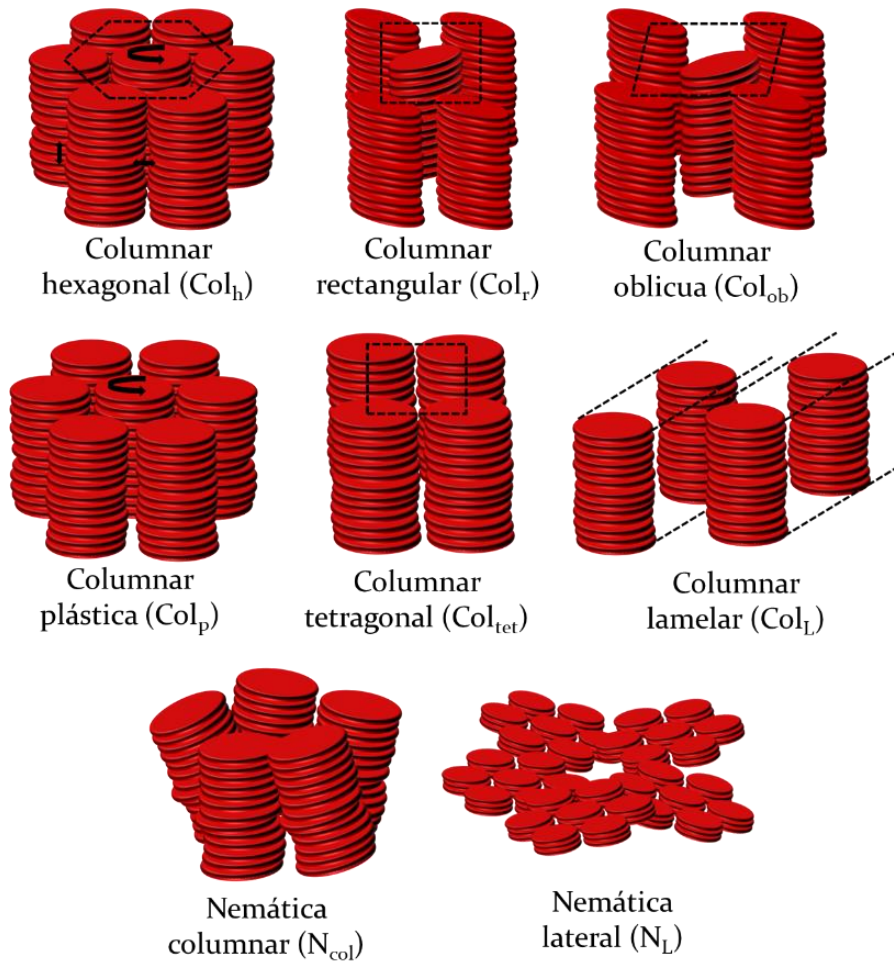


Figura 1.5. Representación esquemática de los diferentes tipos de mesofases columnares.

La determinación estructural de las diferentes redes bidimensionales se lleva a cabo mediante experimentos de difracción de rayos X (DRX), ya que cada tipo red posee diferentes planos de simetría que dan lugar a un patrón de difracción característico.^{38, 39} Además, las diferentes mesofases también pueden dar lugar a texturas típicas que aportan información valiosa sobre la mesofase.⁴⁰

En la **mesofase columnar hexagonal**, las columnas se encuentran formando una red bidimensional hexagonal (**Figura 1.5**) que pertenece al grupo de simetría espacial $P6/mmm$. Para este grupo de simetría, el patrón de reflexiones que se observa por DRX guarda una relación $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7} : 1/\sqrt{9} : 1/\sqrt{12} : 1/\sqrt{13}...$, los cuales se corresponden, respectivamente, con los índices de Miller (100), (110), (200), (210), (300), (220), (310)... de los planos de una red hexagonal. A partir de la ley de Bragg y las distancias obtenidas entre las diferentes reflexiones, es posible calcular la distancia entre dos columnas o parámetro a de la red

hexagonal (**Figura 1.6a**). En cuanto a la zona de alto ángulo, siempre se observa un halo difuso característico de las fases cristal líquido que es debido al carácter fluido de las cadenas alquílicas. Además, si la mesofase posee un orden intracolumnar de largo alcance y las unidades discóticas se apilan a una distancia regular a lo largo de las columnas, se observa una reflexión adicional que es más fina y definida cuanto más ordenada es la mesofase y que se corresponde con la distancia de apilamiento o parámetro c .

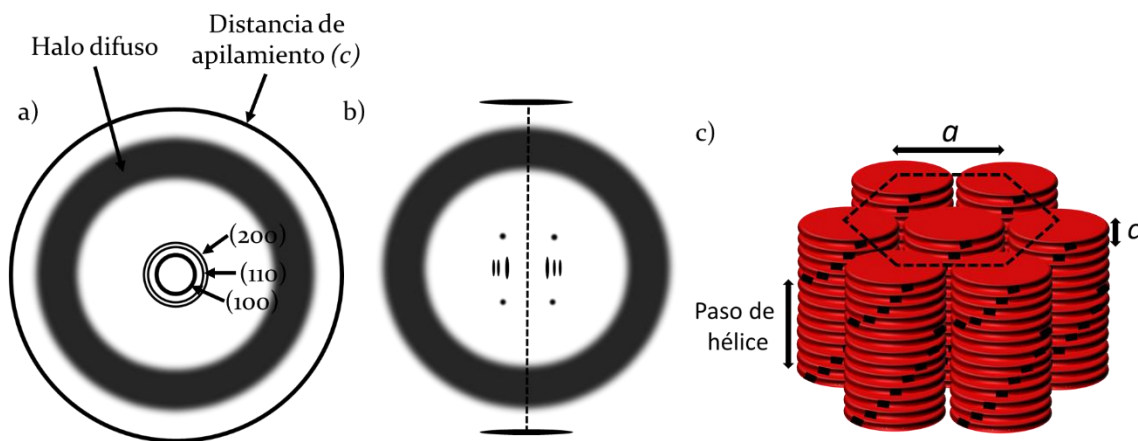


Figura 1.6. Representación esquemática de un difractograma bidimensional de rayos X de una mesofase columnar hexagonal helicoidal con orden intracolumnar (a) antes y (b) después de alinearla mecánicamente (la línea discontinua indica la dirección de alineamiento). (c) Representación esquemática de una mesofase columnar hexagonal en la que se indican los parámetros a y c y el paso de hélice.

Para obtener más información sobre la organización molecular de la mesofase, se pueden hacer estudios en muestras alineadas mecánicamente de manera que las columnas se orienten preferencialmente en la dirección de alineamiento. En los difractogramas de muestras orientadas (**Figura 1.6b**), las reflexiones observadas a bajo ángulo debidas a la red bidimensional se ven reforzadas en el plano ecuatorial (perpendicular a la dirección de alineamiento y por tanto a la dirección de las columnas), mientras que las reflexiones de alto ángulo relacionadas con el apilamiento de las unidades discóticas se ven reforzadas en el meridiano (dirección paralela al eje columnar). Además, si existe un orden helicoidal dentro de las columnas, las reflexiones relacionadas con el paso de hélice se ven reforzadas también en la dirección de alineamiento, pero en este

caso aparecen desdobladas en cuatro puntos difusos equidistantes al plano ecuatorial.

Una vez calculados los parámetros de red con los datos obtenidos por DRX, se puede estimar el número de moléculas por celdilla unidad (Z) haciendo uso de la ecuación que relaciona la densidad con el volumen molecular $\rho = (M_w \cdot Z)/(N_A \cdot V)$, en la que ρ es la densidad del material, M_w es la masa molecular, N_A el número de Avogadro y V el volumen de la celdilla unidad estimable a partir de los parámetros de red obtenidos por DRX mediante la fórmula general $V = a^2 \cdot \sqrt{3}/2 \cdot c \cdot 10^{-24}$. Además, la densidad de los materiales se puede estimar por el método de flotabilidad,⁴¹ que consiste en suspender el material en una cantidad conocida de un disolvente con una densidad menor, de manera que el material no flote, y posteriormente, se añade poco a poco una cantidad conocida de otro disolvente más denso hasta que el material empiece a flotar.

Las mesofases Col_h muestran texturas birrefringentes características cuando se observan por MOP. Normalmente suelen mostrar texturas cónico-focales, pseudo cónico-focales, de tipo dendrítico o con defectos lineales (**Figura 1.7**).

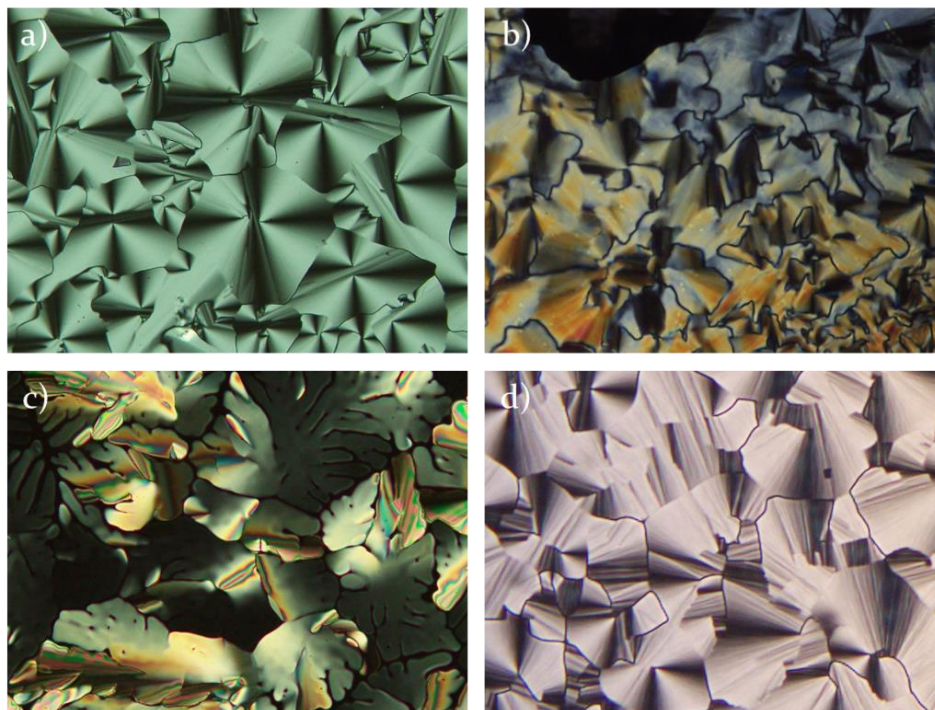


Figura 1.7. Fotografías de las texturas típicas de las mesofases columnares hexagonales observadas al MOP: (a) cónico-focal, (b) pseudo cónico-focal, (c) dendrítica y (d) con defectos lineales.

En las **mesofases columnares rectangulares** (Col_r) las columnas se organizan en redes bidimensionales rectangulares en las que las moléculas se encuentran inclinadas respecto al eje longitudinal de las columnas (**Figura 1.5**). Existen diferentes tipos de mesofases Col_r que pueden clasificarse en función del grupo espacial al que pertenece la red en $p2gg$, $p2mg$, $c2mm$ y $p2mm$ (**Figura 1.8**).^{34, 42} La asignación inequívoca de la simetría de la red rectangular puede ser muy compleja debido a que este tipo de asignación se basa en la presencia o ausencia de reflexiones que cumplan las reglas de extinción características de cada tipo de red.³⁹ Por ello, es necesario observar un gran número de reflexiones en los patrones de difracción, algo que no ocurre con mucha frecuencia.

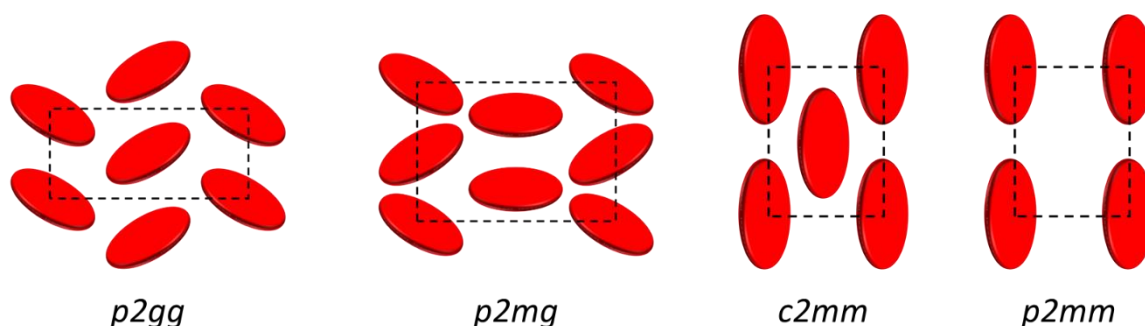


Figura 1.8. Representación esquemática de las distintas redes bidimensionales encontradas en las mesofases rectangulares. Nótese que la sección columnar se representa como una elipse debido a que las moléculas se encuentran inclinadas respecto del eje longitudinal.

En las **mesofases columnares oblicuas** las moléculas también se encuentran inclinadas con respecto al eje longitudinal de las columnas (**Figura 1.5**). Sin embargo, en este caso la simetría de la red pertenece al grupo espacial $P1$, el cual no posee reglas de extinción, por lo que su asignación es la más compleja de todos los tipos de mesofases columnares. Una de las características más notables en los patrones de difracción de este tipo de mesofases es la presencia de tres reflexiones consecutivas bastante cercanas en la región de bajo ángulo.³⁹ Las mesofases Col_{ob} son poco frecuentes debido a que se requieren fuertes interacciones núcleo-núcleo entre las moléculas para desarrollar esta fase.³³

En las **mesofases columnares tetragonales** las moléculas se encuentran formando redes bidimensionales cuadradas (**Figura 1.5**), siendo poco habituales también en la literatura debido a que suelen observarse en moléculas que poseen

una forma cuadrada muy específica. La red tetragonal pertenece al grupo de simetría $p4mm$ y es fácilmente reconocible debido a que en los diagramas de DRX la relación entre las reflexiones (100) y (110) es $1/\sqrt{2}$.³⁹

La **mesofase columnar plástica** es un tipo de mesofase intermedia entre una mesofase columnar ordenada y el estado cristalino, que se caracteriza por poseer una organización bidimensional hexagonal o rectangular en la que los centros de masas de los mesógenos poseen un orden tridimensional como en el estado cristalino.⁴³ No obstante, a diferencia de lo que ocurre en el estado cristalino, en la fase Col_p las unidades discóticas pueden rotar en torno al eje longitudinal de las columnas, aunque con una libertad de movimiento restringida (**Figura 1.5**). En los difractogramas de RX, en la zona de bajo ángulo pueden observarse las mismas reflexiones que en una mesofase Col_h o Col_r , aunque también pueden observarse reflexiones con índices mixtos. En la zona de alto ángulo, se observa el halo difuso característico del estado cristal líquido debido a la movilidad de las cadenas alquílicas, mientras que la reflexión debida al apilamiento de las moléculas se desdobra habitualmente en dos. Este último aspecto es bastante característico de este tipo de mesofases,⁴³⁻⁴⁶ aunque existen algunos casos en los que no llega a observarse este desdoblamiento y se asigna como Col_p debido a que la mesofase mantiene la textura y un patrón de reflexiones típicos de una mesofase columnar pero no posee fluidez.⁴⁷⁻⁴⁹

En la **mesofase columnar lamelar** las unidades mesógenas se apilan formando columnas, las cuales a su vez se organizan en capas o lamelas (**Figura 1.5**). En los difractogramas de RX pueden observarse en la zona de bajo ángulo reflexiones en relación $1 : 1/2 : 1/3 : 1/4...$ debido a la organización en capas de las columnas, mientras que en la zona de alto ángulo se observa el halo difuso característico del estado cristal líquido y la distancia de apilamiento entre las unidades discóticas.³⁴

1.3. Cristales líquidos columnares como semiconductores orgánicos

El orden unidimensional que aportan los cristales líquidos columnares puede emplearse para manifestar o potenciar las propiedades intrínsecas que poseen las unidades funcionales a lo largo de las columnas. En este aspecto, el uso de moléculas que además de propiedades mesógenas cuenten con propiedades de transporte de carga, está siendo ampliamente estudiado en la actualidad para el desarrollo de materiales semiconductores unidimensionales.^{33, 35, 42, 50-55}

El empaquetamiento compacto y el apilamiento π - π entre los núcleos aromáticos favorece un buen solapamiento de los orbitales π haciendo que, cuando se generan cargas (huecos o electrones) en las moléculas, sea posible el transporte de las mismas a largo de las columnas. Además, dadas las características estructurales de las mesofases columnares, los núcleos se encuentran rodeados de cadenas alquílicas que actúan como aislantes y evitan que las cargas migren entre columnas contiguas (**Figura 1.9**).

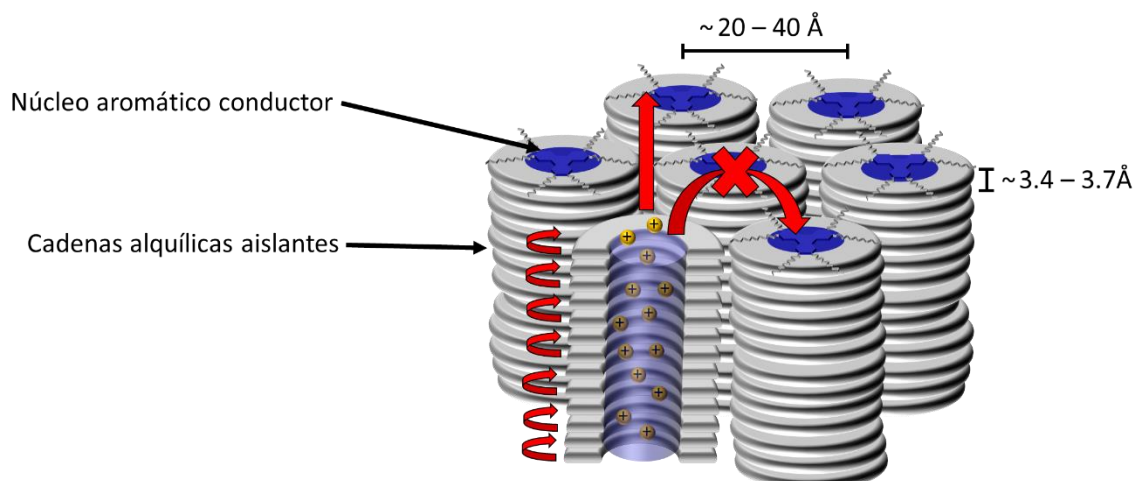


Figura 1.9. Representación esquemática del transporte de cargas unidimensional en una mesofase columnar hexagonal.

Al contrario de lo que ocurre en un semiconductor inorgánico con una estructura cristalina tridimensional, en los semiconductores orgánicos el solapamiento de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMO) y los orbitales

moleculares desocupados de más baja energía (LUMO) es más débil y no forman una banda de conducción y una banda de valencia en todo el material. Es por ello que el transporte de cargas en los semiconductores orgánicos se explica mediante el formalismo de salto asistido por fonones, donde las cargas saltan de una molécula a otra con la velocidad descrita por la teoría semiclásica de Marcus. Según esta teoría, los principales factores que gobiernan la velocidad de transferencia de carga son la energía de reorganización, relacionada con la diferencia de energía entre las especies cargadas y las especies neutras, y la integral de transferencia, relacionada con el solapamiento de los orbitales de moléculas adyacentes. De este modo, cuanto mejor sea el acoplamiento electrónico de las moléculas y menor sea la diferencia energética entre las especies moleculares neutras y cargadas, mayor será la velocidad de transferencia de una molécula a otra.

1.3.1. Estructura molecular-propiedades semiconductoras

Para conseguir cristales líquidos semiconductores eficientes que den lugar a valores de movilidad de carga altos, sintéticamente se han explorado diversas variaciones moleculares que han permitido establecer una relación entre la estructura y las propiedades de los materiales sintetizados. Estas variaciones principalmente se basan en: (1) la estructura química, la simetría y el tamaño del núcleo aromático, (2) la naturaleza de los grupos conectores entre el núcleo aromático y las cadenas alquílicas y (3) la modificación de las mesofases y las temperaturas de transición mediante la variación de los sustituyentes periféricos.

La mayoría de los cristales líquidos discóticos con propiedades de transporte de carga que se han descrito en la actualidad derivan de núcleos aromáticos ricos en densidad electrónica y, por tanto, fáciles de oxidar. Este tipo de materiales se utilizan como transportadores de huecos y son conocidos como semiconductores de tipo *p*. Los ejemplos más representativos de este tipo de semiconductores orgánicos son los derivados hidrocarbonados aromáticos policíclicos como el trifenileno, el pireno, el hexabenzocoroneno, el truxeno, la porfirina y la ftalocianina, para los que se han obtenido valores de movilidad de huecos del

orden de $1 - 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ que son comparables a la movilidad del silicio amorfo ($\approx 0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) tal y como se recoge en numerosas revisiones.^{50, 53-56}

De estos núcleos, el más ampliamente estudiado ha sido el trifenileno debido a que su estructura discótica planar induce la formación de mesofases columnares muy ordenadas y estables. Uno de los primeros ejemplos, publicado por el grupo de Ringsdorf y Harrerel, consiste en un hexahexiltiotrifenileno (**Figura 1.10a**).⁵⁷ Este compuesto se autoensambla en una mesofase columnar helicoidal muy ordenada a temperatura ambiente, para la que se obtienen valores de movilidad de carga del orden de $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, y en una mesofase Col_h a alta temperatura para la que se obtienen valores de movilidad de carga del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Este hecho resalta la dependencia de las propiedades de transporte de carga con respecto del orden intracolumnar, ya que al calentar el material se obtiene una mesofase Col_h menos ordenada que la mesofase columnar helicoidal de temperatura ambiente, dando lugar a valores de movilidad de carga más bajos.

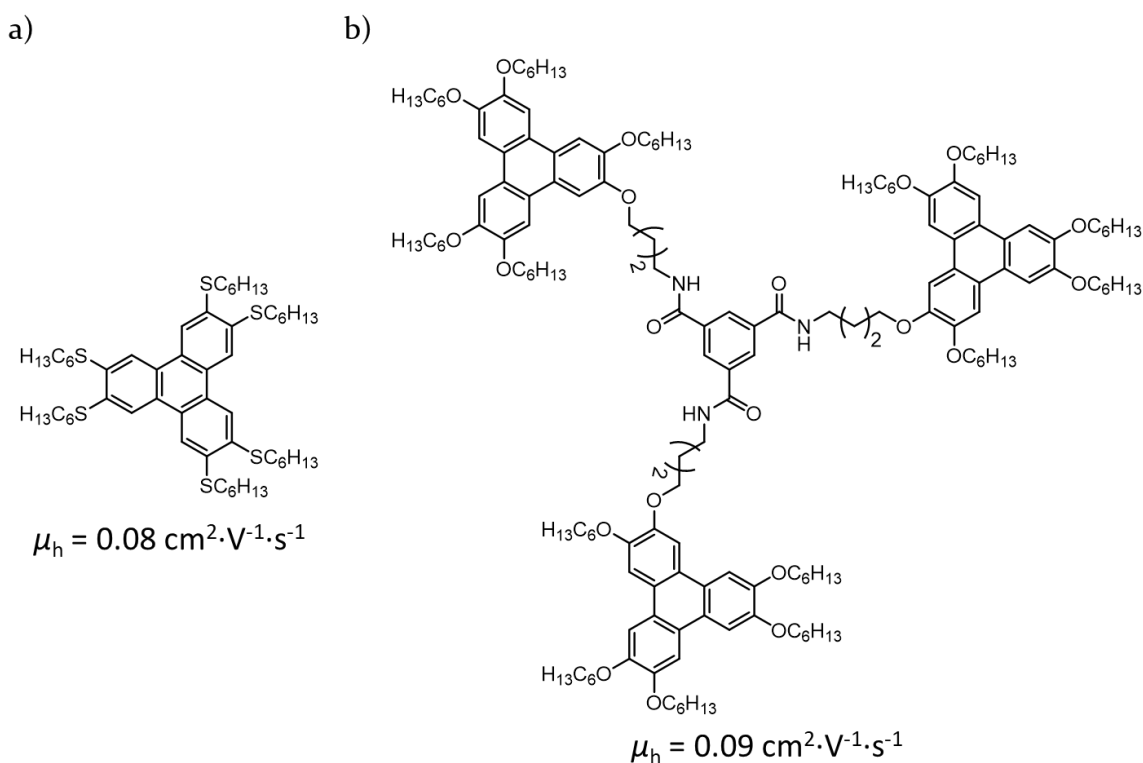


Figura 1.10. Estructura molecular y valores de movilidad de huecos medidos en las mesofases de (a) hexahexiltiotrifenileno y (b) del derivado de BTA y trifenileno.

Posteriormente, se han hecho numerosas modificaciones sobre el núcleo de trifenileno para estudiar las variaciones en las propiedades de transporte de carga, como por ejemplo la introducción de cadenas alcoólicas fluoradas,⁵⁸ la fusión con otros núcleos como fenazina⁵⁹ o tiofeno,^{60, 61} la coordinación con metales de transición,^{62, 63} la unión de dos núcleos de trifenileno a través de cadenas alcoólicas flexibles⁶⁴ o la introducción a otros núcleos como el de bencenotricarboxamida (BTA) (**Figura 1.10b**).^{65, 66} En este último caso, la presencia de los grupos amida estabiliza los agregados columnares mediante la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares triples y promueve una organización helicoidal de las unidades discóticas a lo largo de las columnas (**Figura 1.11**).⁶⁷ Esto da lugar a fases columnares muy ordenadas con valores de movilidad de carga del orden de $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

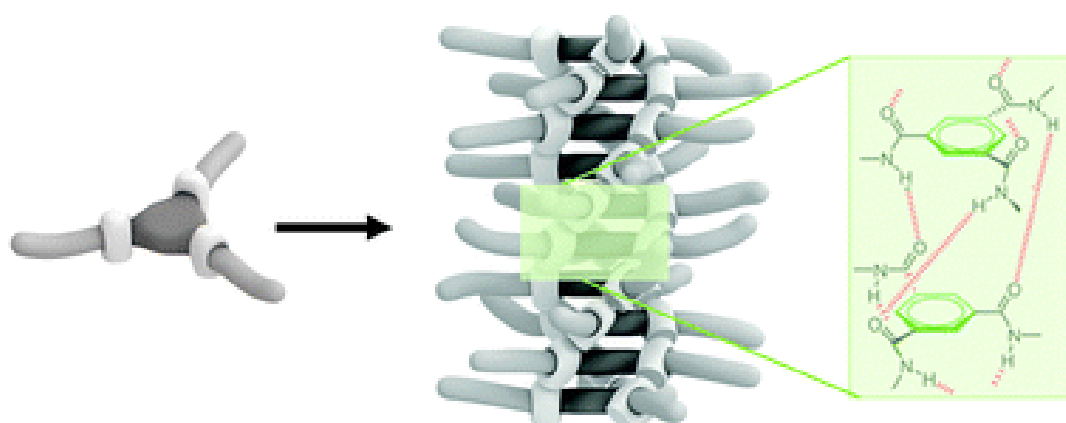


Figura 1.11. Representación esquemática de los enlaces de hidrógeno triples establecidos en una BTA. Adaptado ref. 64.

Aunque con menos ejemplos, también se han llevado a cabo estudios de moléculas con un carácter aceptor de electrones que dan lugar a cristales líquidos columnares que actúan como semiconductores de tipo *n*. Estas moléculas suelen ser derivados heterocíclicos ricos en nitrógeno como hexaazatrifenilenos,^{68, 69} heterocoronenos,^{70, 71} coronenodiimidias,⁷² o perilenodiimidias,⁷³⁻⁷⁵ que dan lugar a mesofases columnares para las que se han obtenido valores de movilidad de electrones de hasta $1.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (**Figura 1.12**).

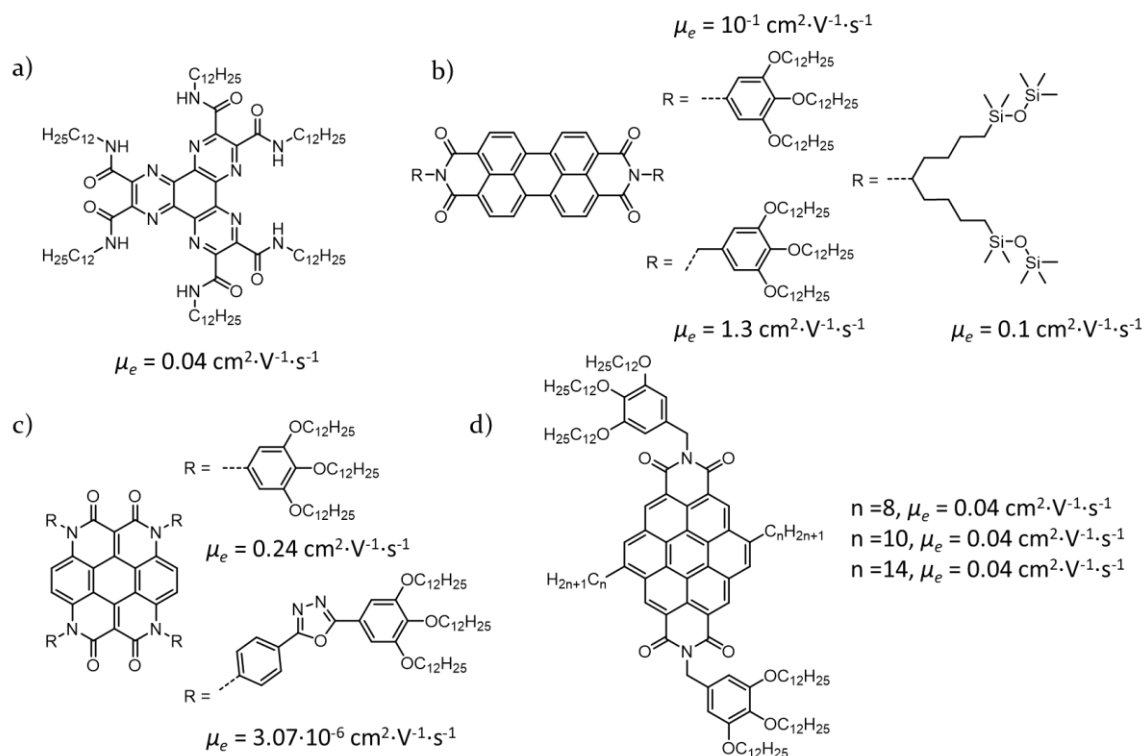


Figura 1.12. Estructura molecular y valores de movilidad de electrones medidos en las mesofases de (a) hexaazatrifenileno, (b) perilenodiimida, (c) heterocoroneno y (d) coronenodiimida.

Existen casos en los que las moléculas muestran carácter ambipolar. Esto puede ocurrir si la misma unidad funcional es capaz de aceptar y ceder electrones tal como se ha reportado para el caso del trifenileno,⁷⁶⁻⁸⁰ o bien, introduciendo dos unidades funcionales con distinto carácter dentro de la misma molécula, de manera que ambas unidades tienden a segregarse dentro de la misma columna generando regiones con distintas características electrónicas.^{70, 81-84}

1.3.2. Cristales líquidos columnares supramoleculares con propiedades semiconductoras

En analogía a los mesógenos discóticos covalentes tradicionales, también se han desarrollado cristales líquidos columnares supramoleculares con propiedades de movilidad de carga haciendo uso de interacciones supramoleculares como el enlace de hidrógeno o el enlace iónico.²⁰ Además, estas interacciones

supramoleculares facilitan y estabilizan los procesos de nanosegregación de las partes inmiscibles de los mesógenos, lo que permite acceder a arquitecturas columnares bien definidas con un buen solapamiento de los orbitales π y, por tanto, favoreciendo el transporte de cargas.

En este aspecto, se ha demostrado que la formación de **estructuras con simetría C_3 o con forma de estrella**, en la que el núcleo aromático central está rodeado por tres unidades promesógenas (**Figura 1.4d**), es una buena estrategia para la obtención de cristales líquidos columnares supramoleculares con propiedades de movilidad de carga. El primer ejemplo fue publicado por nuestro grupo de investigación y consiste en un núcleo con carácter aceptor de electrones de tris(triazolil)triazina^{29, 85} con **forma de estrella** funcionalizado mediante enlaces de hidrógeno con ácidos benzoicos que contienen las unidades de trifenileno (**Figura 1.13a**).³⁰ En este caso, las unidades dadoras yceptoras se segregan en columnas independientes y forman fases columnares con alto grado de orden intracolumnar. Las medidas de movilidad de carga confirmaron que estos materiales exhiben propiedades de transporte de carga ambipolar con valores de movilidad altos tanto para electrones ($10^{-3} - 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) como para huecos ($10^{-4} - 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Posteriormente Bala y colaboradores, prepararon derivados similares utilizando en este caso los mismos ácidos derivados de trifenileno como dadores y como núcleo aceptor de electrones un derivado de heptazina (**Figura 1.13b**).⁸⁶ Para estos materiales también se logró la segregación de las unidades de heptazina y trifenileno, obteniéndose valores altos de movilidad de huecos ($1.60 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y de movilidad de electrones ($10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), no consiguiendo mejorar el valor de movilidad de electrones con el nuevo núcleo.

También se ha descrito un caso basado en interacciones iónicas en el que la unidad de trifenileno funcionalizada con tres anillos de éter de corona actúa como núcleo central y forma complejos iónicos con tres moléculas de trialcoxibencenosulfonato de potasio (**Figura 1.13c**).⁸⁷ Este enfoque supramolecular permitió la formación de estructuras columnares con buenas propiedades de transporte de iones ($1.99 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) y de huecos ($0.01 - 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

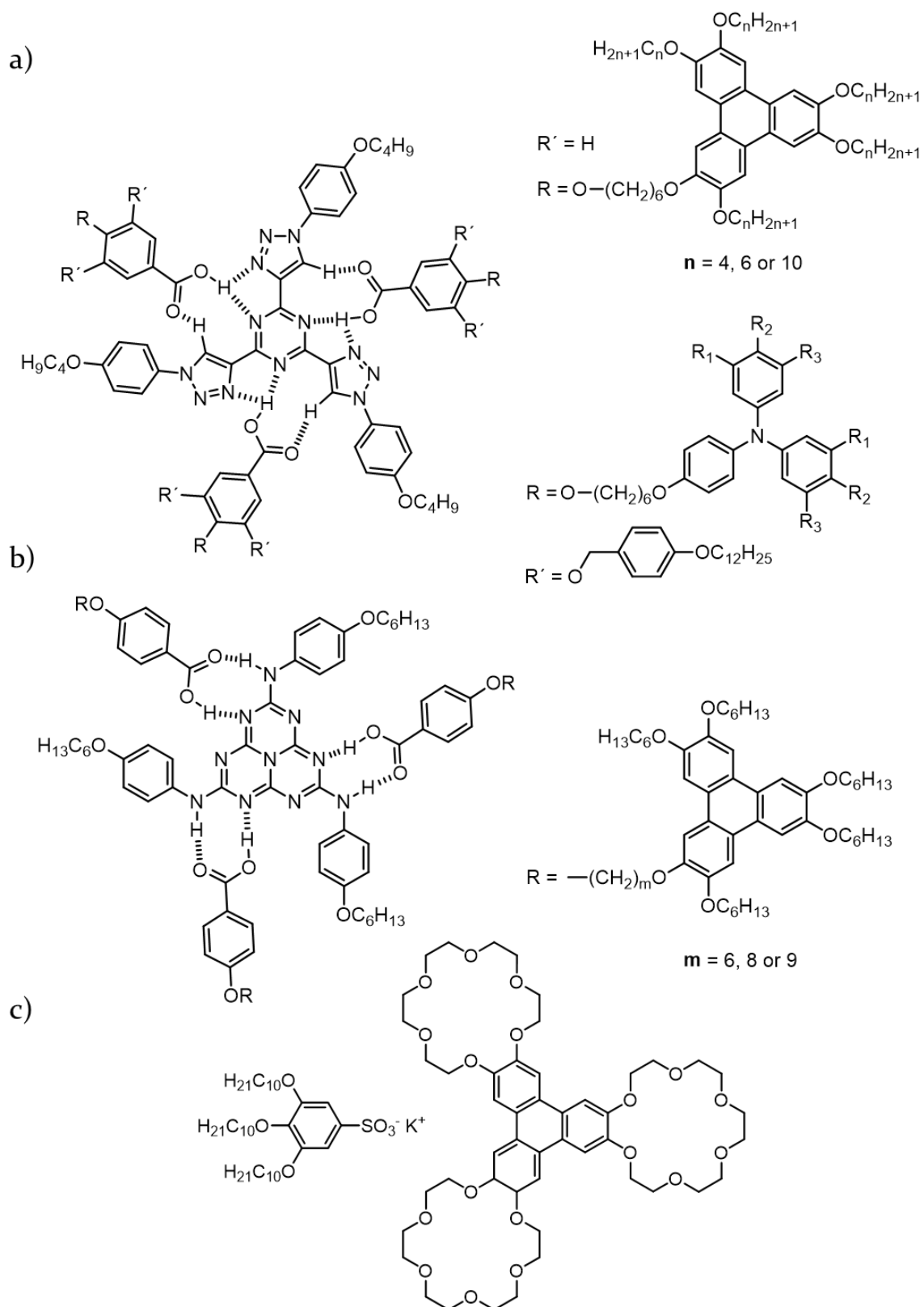


Figura 1.B. Estructura de los derivados supramoleculares de (a) tris(triazolil)triazina y trifenileno o trifenilamina, (b) heptazina y trifenileno (c) y trifenileno y trialcoxibencenosulfonato de potasio.

Una unidad con un fuerte carácter dador de electrones que se ha utilizado mucho menos en el diseño de cristales líquidos discóticos, es la trifenilamina. Recientemente nuestro grupo de investigación reportó el único cristal líquido columnar supramolecular semiconductor basado en trifenilamina.³¹ Este compuesto está formado por el núcleo de tris(triazolil)triazina unido mediante enlaces de hidrógeno a tres derivados dendríticos de ácido benzoico que contienen dicha unidad (**Figura 1.13a**). La fase columnar obtenida da lugar a elevados valores de movilidad de huecos de hasta $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, atribuidos a las unidades de trifenilamina presentes en la sección externa de las columnas.

Otro de los enfoques utilizados en el diseño de cristales líquidos columnares supramoleculares semiconductores se basa en **macrociclos supramoleculares** en forma de roseta (**Figura 1.4c**).²⁷ La formación de **rosetas supramoleculares** se puede llevar a cabo a través de dos estrategias diferentes. La primera de ellas implica la formación de enlaces de hidrógeno entre dos unidades complementarias, mientras que en la segunda únicamente es necesario una unidad autocomplementaria que forme enlaces de hidrógeno consigo misma. Empleando la primera estrategia, nuestro grupo de investigación describió una roseta de melamina funcionalizada en la periferia mediante enlaces de hidrógeno con seis ácidos benzoicos que contienen la unidad de trifenileno (**Figura 1.14a**).²⁸ Este material dio lugar a un cristal líquido semiconductor muy ordenado con valores de movilidad de huecos ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) típicos de derivados de trifenileno con un alto grado de orden.

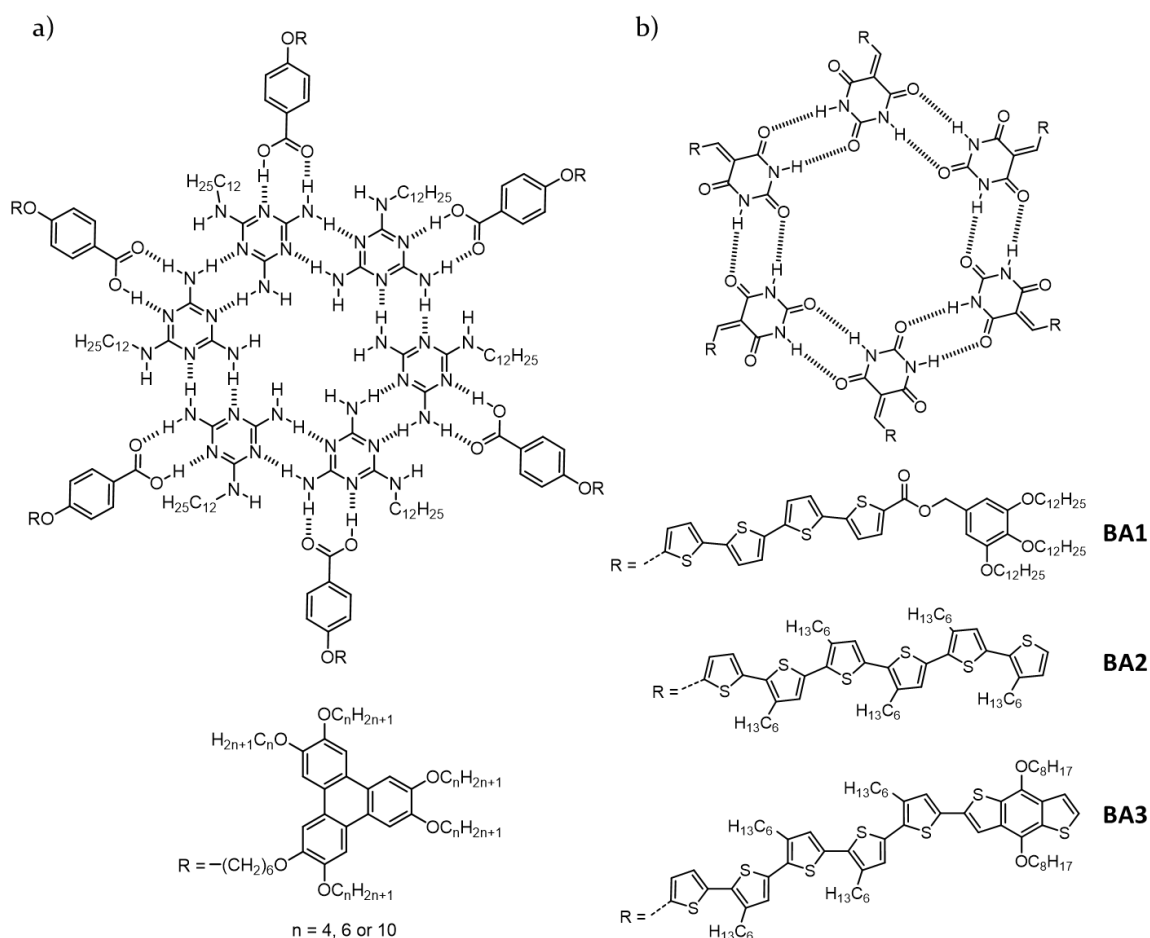


Figura 1.14. Estructura molecular de las rosetas supramoleculares formadas a partir de (a) melamina y ácidos carboxílicos funcionalizados con trifenileno y (b) ácido barbitúrico funcionalizado con cuatertiofeno.

Yagai y colaboradores utilizaron ácido barbitúrico como componente autocomplementario para promover la formación de diferentes tipos de **rosetas supramoleculares** funcionalizadas con unidades de oligotiofeno. En el primer ejemplo descrito sintetizaron un derivado de oligotiofeno funcionalizado en un extremo con ácido barbitúrico y en el otro con un grupo periférico tridodeciloxifenilo (**BA1**) (**Figura 1.14b**).⁸⁸ Este material da lugar a arquitecturas columnares por autoasociación. Además, al interaccionar con un receptor de bismelamina da lugar a arquitecturas lamelares. En ambos tipos de mesofases se encontraron valores altos de movilidad de huecos, $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en la fase columnar y $0.57 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ en la fase lamelar. Este material se intentó emplear posteriormente en celdas solares de heterounión masiva (BHJ) procesadas en disolución. Sin embargo, la presencia de las cadenas alcoxílicas periféricas

dificulta la separación eficiente de cargas el aceptor de electrones, que es derivado soluble de fullereno (PC₆₁BM o PC₇₁BM), y el derivado de oligotiofeno como dador, dificultando, por tanto, la migración de cargas en las celdas. Debido a esto, la estructura se rediseñó y se introdujeron las cadenas alquílicas en la cadena principal del oligotiofeno, garantizando así que no estuvieran en la periferia de las rosetas (**BA2**) (**Figura 1.14b**).⁸⁹ Esta modificación afectó la eficiencia de empaquetamiento de las rosetas, conduciendo a una menor capacidad de autoensamblarse en arquitecturas columnares. A pesar de ello, la mezcla de estos sistemas con los derivados solubles de fullereno (PC₆₁BM o PC₇₁BM) favoreció la separación de fases y con ello la formación de canales semiconductores. Los valores de eficiencia de conversión energética (PCE) obtenidos se encontraban entre el 1% y el 3%, siendo comparables a los obtenidos en celdas solares de tipo BHJ fabricadas con moléculas discóticas pequeñas. En un esfuerzo por mejorar aún más la funcionalidad de este diseño, la cadena semiconductor de oligotiofeno se funcionalizó con una unidad de benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno (BDT) en el extremo terminal (**BA3**) (**Figura 1.14b**).⁹⁰ Esta modificación mejoró el PCE hasta un 3% debido a que la unidad de BDT proporciona una mayor movilidad de carga.

También se han descrito otros macrociclos como por ejemplo **tetrámeros** (**Figura 1.4b**) formados por la autoasociación mediante enlaces de hidrógeno de derivados de guanina funcionalizados con oligotiofenos en la posición C8 (**Figura 1.15a**).²⁵ Estos compuestos se autoensamblan formando mesofases Col_h o cúbicas dependiendo del número de unidades de tiofeno y del número de cadenas alcoxílicas periféricas. Además, estos compuestos forman complejos iónicos con cationes potasio (K⁺) en proporción 1:4 y 1:8 que estabilizan las tétradas e inducen la formación de fases columnares en los compuestos que no mostraban propiedades mesomorfas o en los que formaban fases cúbicas en ausencia del catión. Curiosamente las mesofases cúbicas exhiben propiedades de transporte de carga ambipolar con valores de huecos y electrones del orden de 10⁻⁴-10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹, mientras que las mesofases Col_h sólo poseen propiedades de transporte de electrones con valores en el mismo orden.

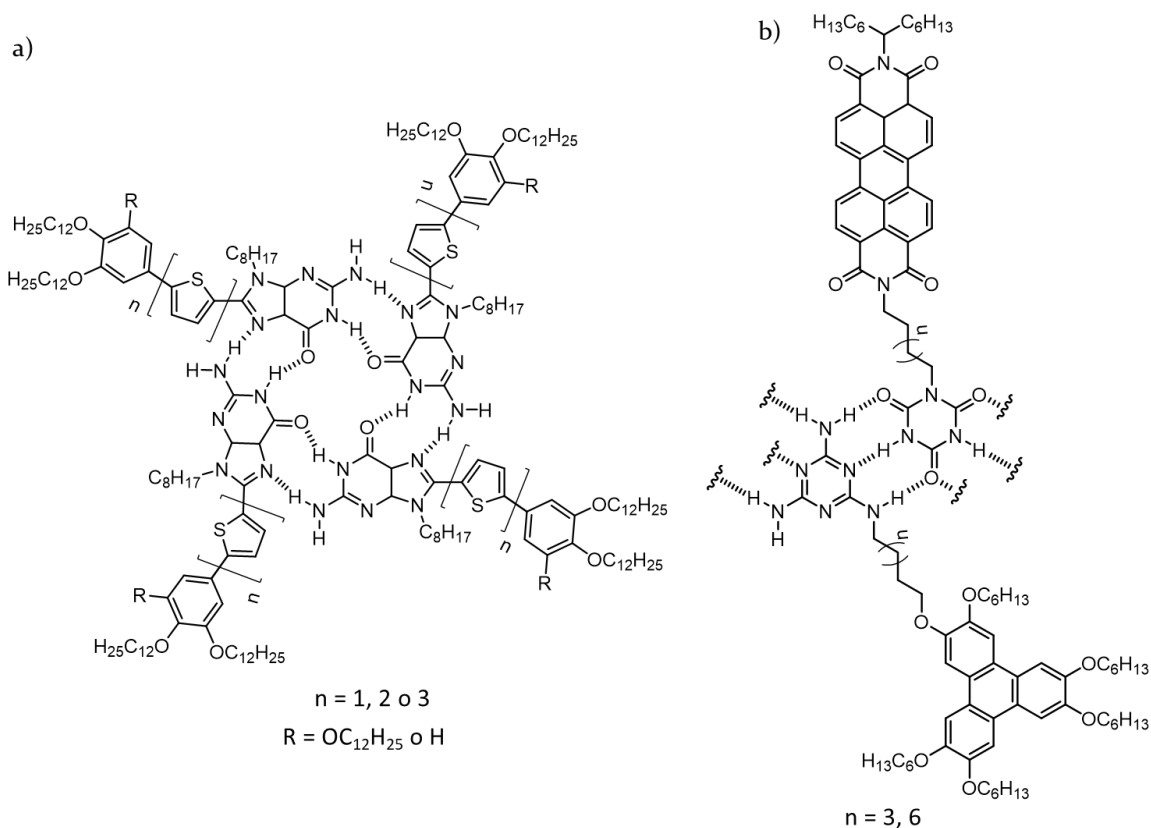


Figura 1.15. (a) Estructura molecular del t etramero formado a partir de los derivados de guanina y oligotiofeno y (b) estructura molecular del copolímero alternante formado a partir de un derivado de melamina funcionalizada con trifenileno y un derivado de ácido cianúrico funcionalizado con perilenodiimida.

Además de las arquitecturas en forma de roseta, los complejos supramoleculares entre derivados de melamina y ácido cianúrico también pueden dar lugar a **copolímeros supramoleculares lineales** que alternan las unidades funcionales. Recientemente se ha descrito una familia de materiales formados a partir de un derivado de ácido cianúrico funcionalizado con una unidad aceptora de perilenodiimida y un derivado de melamina funcionalizado con una unidad dadora de trifenileno. Estos derivados al formar enlaces de hidrógeno dan lugar a polímeros supramoleculares lineal alternantes que se autoensamblan en mesofases columnares lamelares en las que las unidades dadoras yceptoras se encuentran segregadas (**Figura 1.15b**).⁹¹ Además, exhiben un transporte de carga ambipolar con valores de movilidad altos tanto para los electrones ($3.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) como para huecos ($0.68 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

1.3.3. Técnicas de caracterización de las propiedades semiconductoras

Para realizar la caracterización de la movilidad de carga en materiales semiconductores orgánicos existen diferentes técnicas como **TOF** (*Time of Flight*), **SCLC** (*Space Charge Limited Current*), **FET** (*Field Effect Transistor*) y **PR-TRMC** (*Pulse Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity*),^{92, 93} siendo las dos primeras las más empleadas en la caracterización de la movilidad de carga en cristales líquidos columnares.

Las medidas realizadas por la técnica **TOF** se llevan a cabo en celdas de tipo sándwich en las que las cargas se generan mediante pulsos de láser corto, por lo que uno de los electrodos de la celda ha de ser transparente o semitransparente (**Figura 1.16a**). Al incidir el láser en la superficie de la muestra, se generan pares de cargas (huecos y electrones) junto al electrodo superior que se disocian y migran hacia los diferentes electrodos en función de su carga al aplicar un campo eléctrico entre los mismos, dando lugar a una corriente eléctrica. Las principales ventajas de esta técnica son la posibilidad de medir la movilidad de electrones y de huecos en una misma celda y que no es necesario un contacto óhmico entre el material y los electrodos para inyectar cargas, es decir, que el HOMO o el LUMO del material no presente una diferencia mayor a 0.3 eV respecto a la función de trabajo del electrodo. No obstante, entre sus limitaciones están que los valores obtenidos dependen del alineamiento de las columnas entre los electrodos de medida debido a que las cargas tienen que migrar a través de las mismas, y que no todos los materiales absorben adecuadamente la luz del láser incidente, provocando que no se generen de manera eficiente los pares de cargas.

Mediante **SCLC** las medidas también se llevan a cabo en celdas de tipo sándwich de un espesor de unos 200 nm a 2 μm en las que debe existir un electrodo de inyección de cargas y un electrodo de bloqueo de cargas (**Figura 1.16b**). Esta técnica se basa en el principio de que cuando se inyectan cargas desde un electrodo a un semiconductor bajo la acción de un campo eléctrico, las cargas deben migrar hacia el electrodo opuesto.

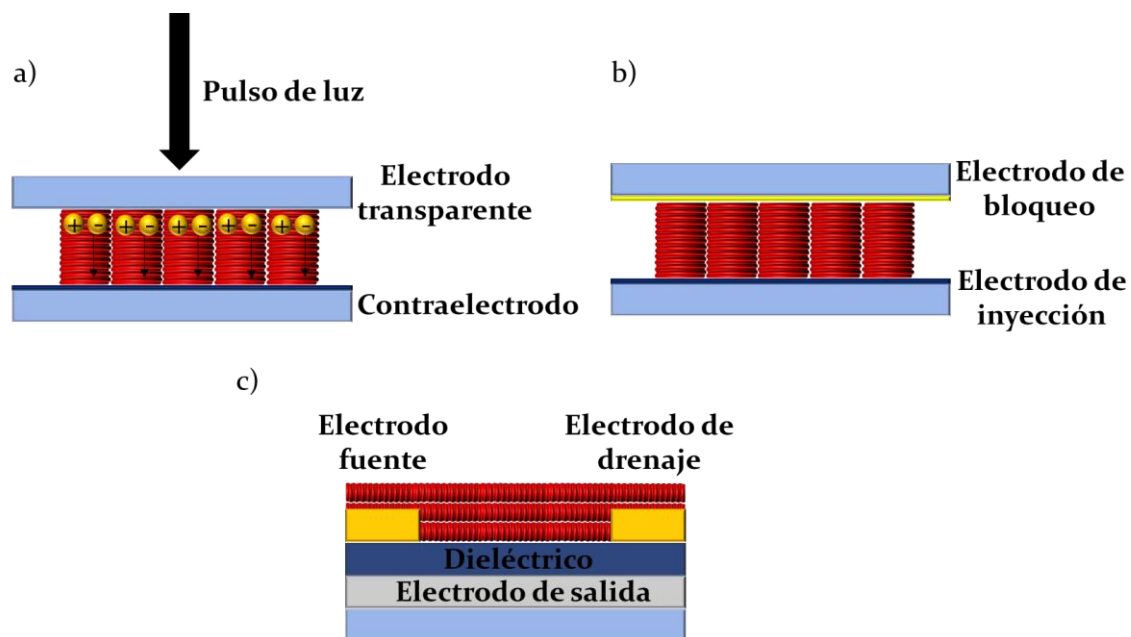


Figura 1.16. Representación esquemática de las celdas de medidas empleadas en las técnicas (a) TOF, (b) SCLC y (c) FET en las que la zona roja son las moléculas en la fase columnar.

No obstante, si el electrodo de inyección es eficiente y se inyectan más cargas de las que el campo eléctrico es capaz de drenar, se produce una acumulación de cargas en la región del semiconductor más cercana al electrodo que limita la inyección de cargas y la corriente, alcanzándose el régimen **SCLC**, donde es posible calcular el valor de la movilidad de carga del semiconductor. Esta técnica permite distinguir entre movilidad de huecos y electrones si las cargas se inyectan desde el electrodo al HOMO o al LUMO del material, respectivamente, de manera que debe existir contacto óhmico entre los electrodos de inyección y los valores de HOMO y LUMO del material. Al igual que ocurría con las medidas realizadas por **TOF**, los valores de las medidas dependen críticamente del grado de orden macroscópico y de la orientación de las columnas respecto a los electrodos.

Las medidas realizadas por **FET** se llevan a cabo introduciendo el semiconductor entre dos electrodos denominados drenaje y fuente. Además, se utiliza un tercer electrodo de control denominado puerta que se encuentra separado del material semiconductor mediante una capa fina de un material dieléctrico (**Figura 1.16c**). De esta manera, al aplicar un voltaje en la puerta del **FET** se genera una acumulación de cargas en la interfase dieléctrico/semiconductor, las cuales

migran al aplicar un campo eléctrico entre los electrodos de fuente y de drenaje. En este caso el orden orientacional también es muy importante ya que los valores de movilidad obtenidos dependen de alineamiento de las columnas en la interfase dieléctrico/semiconductor.

Finalmente, en la técnica **PR-TRMC** las pares de cargas se generan haciendo incidir pulsos cortos de electrones de alta energía sobre el semiconductor, y a partir de la conductividad de microondas a través del material se obtienen los valores de movilidad de cargas. En ausencia de cargas libres, las microondas se propagan a través del semiconductor sin atenuación, sin embargo, cuando hay cargas presentes, estas viajan bajo el efecto y la frecuencia del campo de las microondas generando una disipación de energía. La atenuación del haz de microondas al atravesar la muestra es directamente proporcional tanto a la densidad de cargas como a la movilidad de estas, por lo que conociendo la densidad de cargas generada es posible evaluar la movilidad. La ventaja de esta técnica es que la movilidad no se ve afectada por el orden orientacional ya que la distancia de difusión de las cargas durante el tiempo de medida es muy corta, aunque no permite distinguir entre la movilidad de huecos y electrones a diferencia de las otras técnicas.

1.4. Comportamiento dual: cristales líquidos columnares y agregación en presencia de disolventes

Los nanomateriales formados por el autoensamblado de moléculas orgánicas en presencia de disolventes también ofrecen amplias posibilidades de diseño que permiten controlar minuciosamente su estructura y sus propiedades, haciéndolos interesantes en aplicaciones tecnológicas⁹⁴ o biomédicas.⁹⁵ Generalmente estos materiales se preparan por una aproximación *bottom-up* que implica el autoensamblado de las moléculas en el disolvente a través de diferentes tipos interacciones intermoleculares como el enlace de hidrógeno, las interacciones π , y las interacciones electrostáticas e hidrófilas-hidrófobas. Estos

autoensamblados pueden exhibir diversas morfologías en la nanoescala, como nanopartículas esféricas, nanofibras y nanotubos, entre otros.

Este tipo de nanomateriales están estrechamente relacionados con las fases cristal líquido, ya que las mismas interacciones intermoleculares que dirigen la formación de las fases cristal líquido pueden extenderse al medio líquido y dirigir la formación de los nanoagregados. De hecho, cada vez es más común encontrar informes en la literatura de moléculas que muestran comportamiento cristal líquido, y que, además, son capaces de formar nanoestructuras en presencia de disolventes con una organización molecular similar a la de la mesofase (**Figura 1.17**).⁹⁶ Este comportamiento dual dota a estos materiales de una mejor procesabilidad y una gran versatilidad, proporcionando sistemas moleculares funcionales definidos que son capaces de autoensamblarse en diferentes entornos.

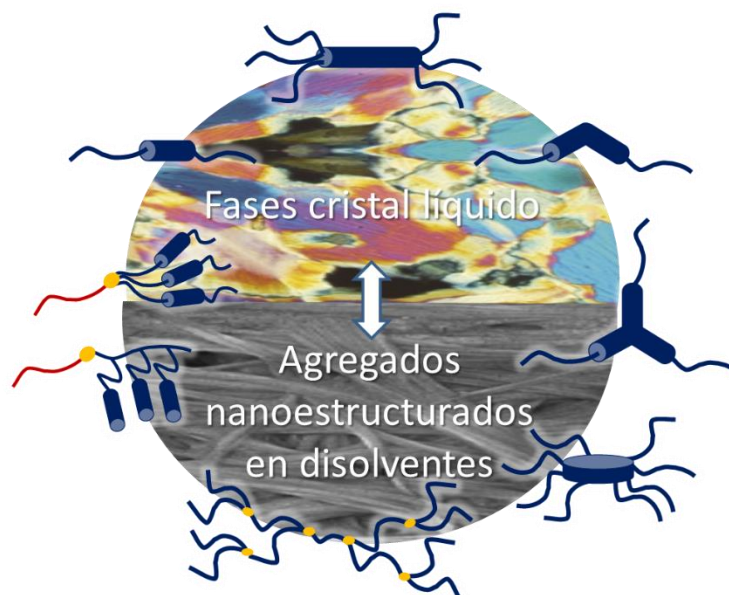


Figura 1.17. Representación esquemática de las distintas geometrías de mesógenos con un comportamiento dual. Adaptado ref. 96.

Entre los diferentes tipos de geometrías moleculares que dan lugar a fases columnares, los mesógenos con forma de estrella y los discóticos son quizá las estructuras en las que más se ha estudiado esta dualidad.

Uno de los **núcleos con forma de estrella** más simple y ampliamente estudiado tanto en estado sólido como en disolución, es el núcleo de BTA. El interés en los derivados BTA se debe a que, como se ha comentado previamente en el **apartado 1.3.1.**, forma agregados helicoidales unidimensionales (1D) dirigidos por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares triples entre grupos amida (**Figura 1.11**).⁶⁷

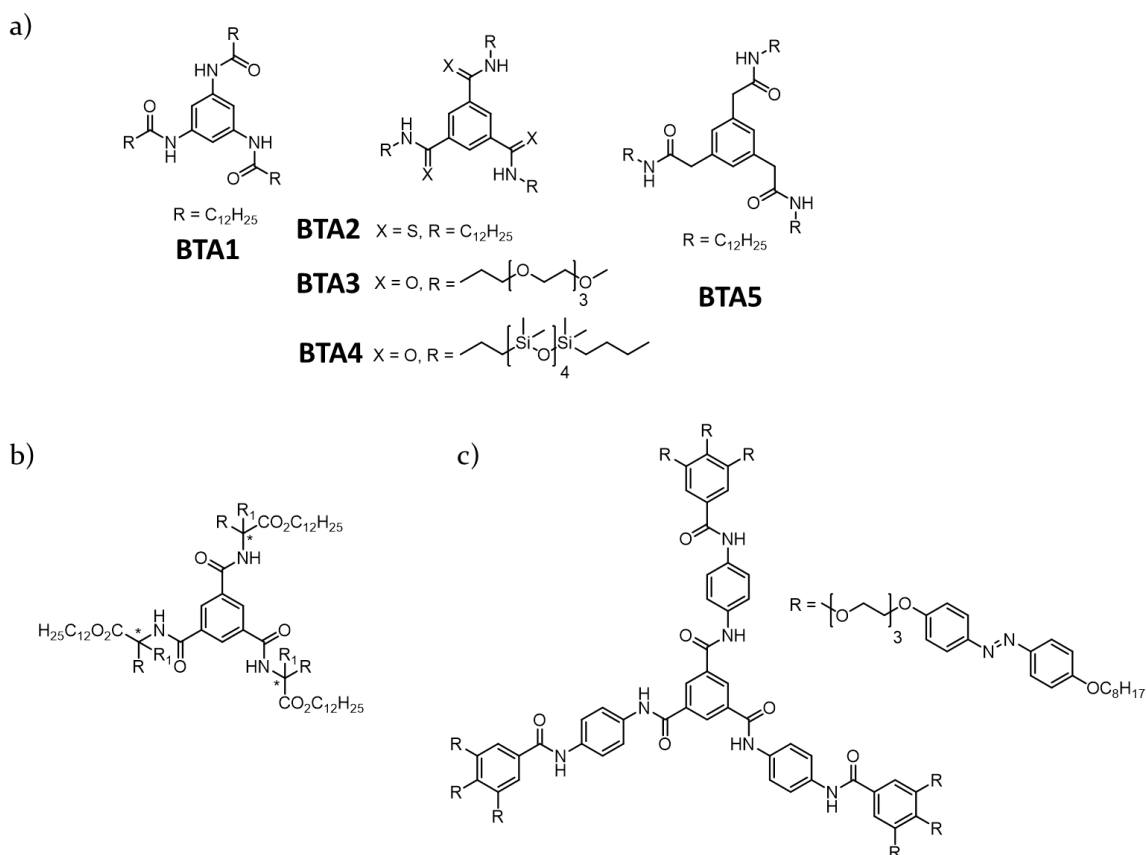


Figura 1.18. Estructura química de los derivados de los derivados de BTA citados en el texto.

En los últimos años, Meijer, Palmans y colaboradores han introducido varias modificaciones en la estructura de los derivados de BTA (**Figura 1.18a**) para determinar cómo afectan a la formación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares responsables de las propiedades de estos materiales en estado sólido y en disolución. En dichos estudios intercambiaron la conectividad del enlace amida (**BTA1**),⁹⁷ reemplazaron el grupo amida por una tioamida (**BTA2**),⁹⁸ cambiaron las cadenas alquílicas periféricas por oligo(etilenglicol) (**BTA3**)⁹⁹ o polidimetilsiloxano (**BTA4**)¹⁰⁰ en diferentes proporciones o separaron la amida

del benceno central introduciendo un grupo metileno (**BTA5**).¹⁰¹ La mayoría de estos compuestos dan lugar a mesofases columnares hexagonales y forman agregados helicoidales en presencia de disolventes orgánicos.

De manera análoga, Desmarchelier y colaboradores sintetizaron una familia de ésteres dodecíclicos derivados de BTA y aminoácidos (**Figura 1.18b**).¹⁰² En estos derivados, la estructura de los aminoácidos dicta el autoensamblado de las moléculas en ausencia de disolvente y en disoluciones de metilciclohexano.

El proceso de autoensamblado de los derivados de BTA también ha sido controlado mediante la introducción de unidades funcionales que responden a estímulos externos. Entre los estímulos empleados, la luz ha despertado gran interés debido a que puede aplicarse de forma localizada sin modificar el entorno químico y produciendo cambios reversibles en los materiales. Choi y colaboradores diseñaron un derivado de BTA con unidades periféricas de azobenceno sensibles a la luz¹⁰³ (**Figura 1.18c**) con propiedades cristal líquido y gelificantes. Esta molécula muestra dos tipos diferentes fases columnares, una fase Col_h a alta temperatura y una mesofase columnar lamelar (Col_L) altamente ordenada a menor temperatura. Además, los patrones de DRX del xerogel confirmaron la formación de superestructuras lamelares con un empaquetamiento columnar hexagonal. Debido a la presencia de grupos azobenceno, los organogeles experimentaban transiciones sol-gel cuando se irradiaban con luz ultravioleta.

De manera alternativa, Aida y colaboradores diseñaron una serie de moléculas en forma de estrella usando como núcleo central un macrociclo peptídico quiral no plano unido a las cadenas alquílicas periféricas a través espaciadores amida flexibles (**Figura 1.19a**).¹⁸ Estas moléculas dan lugar a mesofases Col_h nanoporosas que se alinean homeotrópicamente al aplicar un campo eléctrico. Además, los estudios de cromatografía de permeación en gel (GPC) y dicroísmo circular confirmaron la capacidad de estos macrociclos para autoensamblarse en ciclohexano.¹⁰⁴

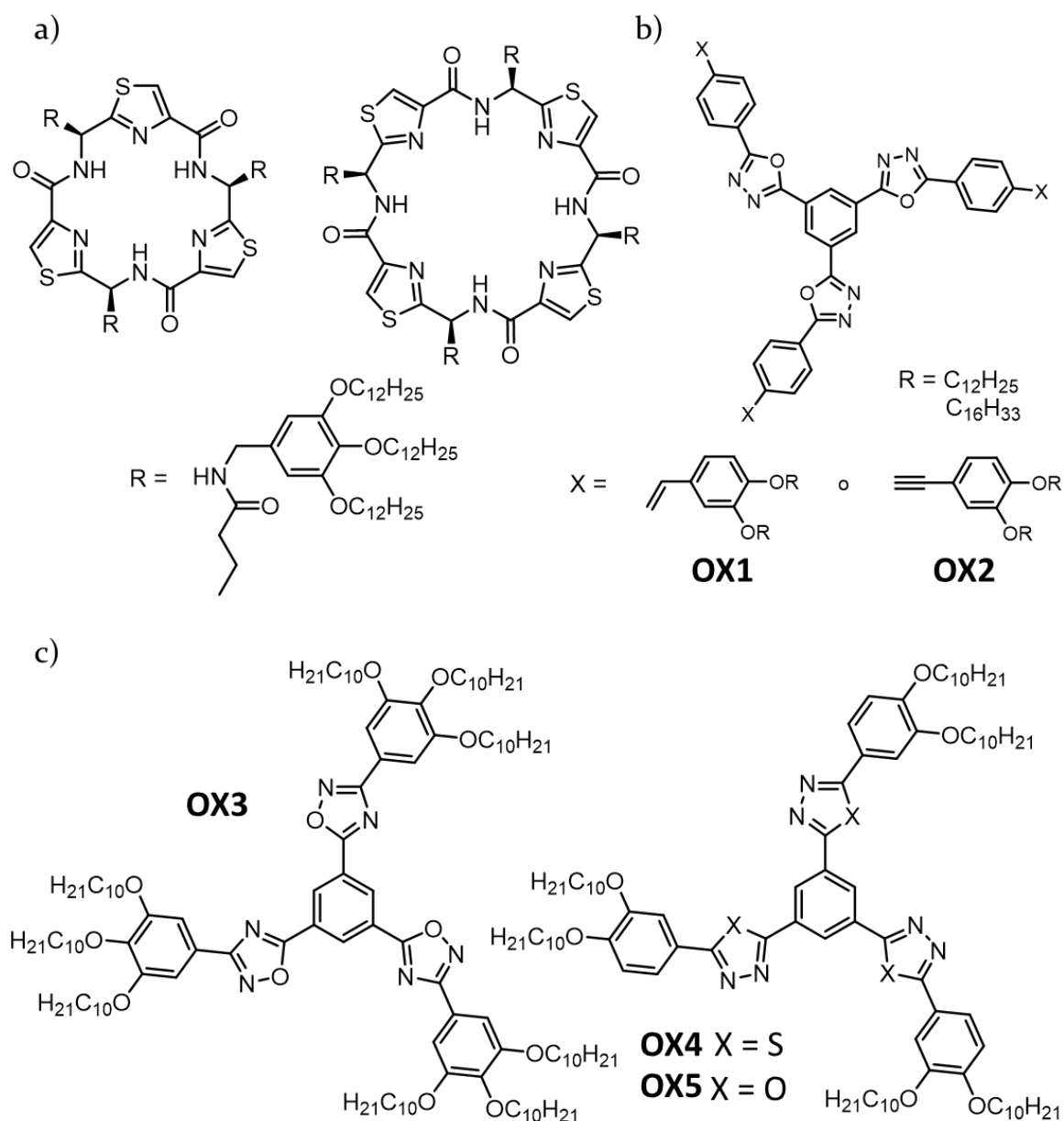


Figura 1.19. Estructura química de (a) heterocícllos peptídicos y de (b, c) los derivados de oxadiazol y tiadiazol citados en el texto.

Además de los grupos amida, otros conectores ampliamente empleados en el diseño de mesógenos con forma de estrella son los anillos heterocíclicos de cinco miembros, los cuales dan lugar a agregados unidimensionales con propiedades electrónicas y luminiscentes en las que las interacciones π - π son predominantes. En este sentido, los oxadiazoles, tiadiazoles y triazoles han sido los grupos más explorados. Das y colaboradores diseñaron y sintetizaron mesógenos con forma de estrella que contienen 1,3,4-oxadiazoles con grupos fenilvinileno (**OX1**)¹⁰⁵ y feniletinileno (**OX2**)¹⁰⁶ con diferentes longitudes en las cadenas periféricas

(Figura 1.19b). Todos estos compuestos muestran comportamiento mesomorfo (mesofases columnares) y forman geles en disolventes orgánicos no polares. Los compuestos de fenilvinileno muestran diferentes tipos de autoensamblado en función de la concentración, que va desde la formación de esferas hasta fibras. Achalkumar y colaboradores estudiaron la variación de las propiedades mesomorfas y de agregación al utilizar como conectores aromáticos anillos de 1,2,4-oxadiazol (OX3)¹⁰⁷ y 1,3,4-tiadiazol (OX4)¹⁰⁸ con respecto a 1,3,4-oxadiazol (OX5) (Figura 1.19c). El número, la longitud y la posición de las cadenas alquílicas periféricas determinan las propiedades mesomorfas de estos compuestos, mientras que el proceso de gelificación muestra una fuerte dependencia del número de cadenas alcoólicas en la periferia.

Entre la amplia variedad de **mesógenos con forma de disco** descritos en la literatura, el trifenileno es el núcleo discótico más estudiado. El carácter dador de electrones de este núcleo aromático policíclico plano se ha empleado ampliamente en el desarrollo de cristales líquidos columnares semiconductores.⁵⁵ Curiosamente, este núcleo promesógeno también muestra una alta tendencia a autoensamblarse en disolventes orgánicos. Este comportamiento dual se describió por primera vez para un trifenileno hexasustituido asimétrico con un grupo alcohol terminal en una de las cadenas alcoólicas que le permite establecer enlaces de hidrógeno (Figura 1.20a).¹⁰⁹ Este derivado se autoensambla formando mesofases Col_h en estado sólido y forma geles fibrilares en etanol cuya estructura interna depende de la velocidad de enfriamiento durante la formación del gel. Como consecuencia, se han explorado otros derivados de hexakisalquiltrifenileno, como el hexakishexiloxitriphenileno (HAT6) comercial, que forma geles en una disolución redox de I⁻/I³⁻ en acetonitrilo para preparar un electrolito sólido en celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC).¹¹⁰ En estos dispositivos, la estructura fibrilar del gel impide la evaporación del acetonitrilo y protege el dispositivo de la naturaleza corrosiva del electrolito líquido, aumentando así su vida útil. El orden orientacional proporcionado por el núcleo de trifenileno también se ha utilizado para orientar nanopartículas de oro¹¹¹ o CdS¹¹² en los agregados que forma en etanol. Además, en estos sistemas se observó que el dopado con nanoestructuras

metálicas aumenta la conductividad de 3 a 4 veces en comparación con CdS puro sin alterar el mesomorfismo columnar.

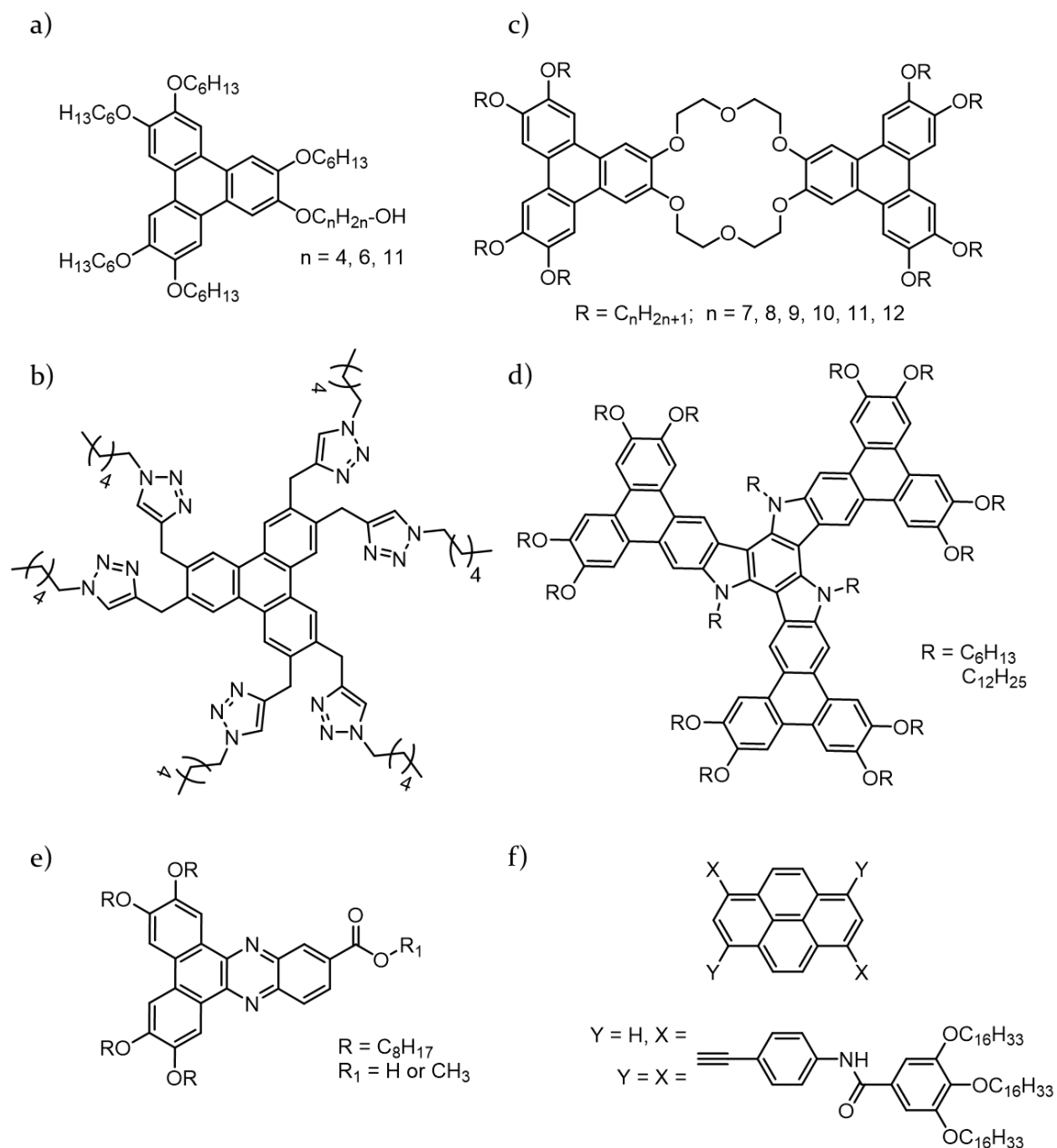


Figura 1.20. Estructura química de (a, b, c, e) los derivados de trifenileno, (e) de fenazina, y (f) de pireno citados en el texto.

La modificación de la periferia que rodea al trifenileno puede mejorar su capacidad de agregación y abrir la puerta a nuevas aplicaciones. Por ejemplo, la introducción de anillos aromáticos de 1,2,3-triazol en el núcleo de trifenileno (**Figura 1.20b**) da lugar a un derivado que forma una fase Col_h y que gelifica en

ciclohexano. Este gel se ha empleado para detectar cationes de cadmio (Cd^{2+}) y compuestos nitroaromáticos.¹¹³ Por otro lado, se han sintetizado dímeros de trifenileno unidos a través de un éter corona (**Figura 1.20c**) que también se autoensamblan en estado sólido formando fases columnares y en disolventes orgánicos formando geles al doparlos con cationes potasio (K^+).¹¹⁴ También se han descrito núcleos discóticos conjugados de trifenileno fusionado con triazatruxenos (**Figura 1.20d**) que se autoensamblan formando mesofases columnares con propiedades semiconductoras.¹¹⁵ Además, las fuertes interacciones π entre unidades discóticas también sirvieron para dirigir la formación de geles luminiscentes en disolventes orgánicos de diferente naturaleza con una estructura en forma de capas.

Además de trifenileno, también se han descrito otros núcleos discóticos con un comportamiento dual. Por ejemplo derivados de dibenzo[*a,c*]fenazina (**Figura 1.20e**)¹¹⁶ y sus dímeros¹¹⁷ forman geles y mesofases columnares fluorescentes. De manera similar, los mesógenos discóticos basados en pireno han sido ampliamente utilizados en fotónica y optoelectrónica debido a sus propiedades luminiscentes.¹¹⁸ Para este núcleo se han descrito derivados que dan lugar a mesofases columnares y geles fluorescentes (**Figura 1.20f**) en los que la longitud de onda de emisión del núcleo de pireno depende del estado de agregación del material, es decir, cristal, cristal líquido o gel. Los geles fibrilares obtenidos en dimetilformamida se utilizaron en la preparación de dispositivos OLED debido a su conductividad eléctrica y sus propiedades de emisión.

1.5. La trifenilamina como unidad funcional

Debido a sus propiedades electroactivas y fotoactivas, la introducción de la unidad de trifenilamina (TPA) en mesofases columnares supone un reto interesante hacia la obtención de cristales líquidos semiconductores con propiedades mejoradas. Esta unidad funcional posee un fuerte carácter dador de electrones, por lo que está siendo ampliamente empleada en el desarrollo de

semiconductores orgánicos como transportador de huecos¹¹⁹ en diferentes tipos de dispositivos optoelectrónicos como OLEDs,¹²⁰ OFETs¹²¹ y celdas solares.¹²²⁻¹²⁵

En cuanto a su estructura, la **TPA** adopta una conformación en forma de hélice, en la que los anillos de fenilo se encuentran rotados 41° con respecto al plano definido por los tres enlaces C-N (**Figura 1.21**).^{126, 127} Esta es la razón por la que los materiales basados en **TPA** suelen ser amorfos con buena tendencia a formar películas uniformes, fácilmente procesables y con propiedades homogéneas, lo que favorece su inclusión en dispositivos optoelectrónicos termodinámicamente estables. Los valores de movilidad de huecos medidos en películas amorfas de derivados de **TPA** se encuentran normalmente en el orden de 10^{-5} – 10^{-2} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

1. 122, 123, 128-136

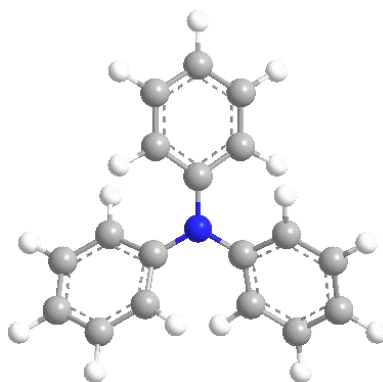


Figura 1.21. Estructura molecular de la unidad de **TPA**.

En las dos últimas décadas se han abordado estudios en los que se emplea la **TPA** como unidad estructural para obtener arquitecturas supramoleculares ordenadas, entre las que destacan los polímeros supramoleculares que conducen a una mayor conductividad.¹³⁷ Sin embargo, se han descrito pocos ejemplos en los que la **TPA** forma parte de un mesógeno capaz de autoensamblarse dando lugar a mesofases columnares debido a que su estructura no plana no favorece la formación de fases cristal líquido.

En la mayoría de estos ejemplos, la unidad de **TPA** se encuentra como núcleo central en moléculas con forma de estrella funcionalizadas con diferentes grupos periféricos. En el primer ejemplo reportado en 2007, Lai y colaboradores describen diferentes derivados de trifenilamina sustituidos manera asimétrica

con uno (**TPA1**) o dos (**TPA2**) grupos arilaminometilo y grupos hidroximetilo libres en uno o dos brazos de la **TPA**, y de manera simétrica con tres sustituyentes arilaminometilo que poseen tres o seis cadenas alcoxílicas (**TPA3**) (**Figura 1.22**).¹³⁸ En estos derivados, el tipo de mesofase obtenido muestra una clara dependencia del número de cadenas alcoxílicas periféricas, obteniéndose organizaciones de tipo columnar lamelar en los derivados con una, dos o tres cadenas y columnar hexagonal en los derivados con cuatro o seis cadenas.

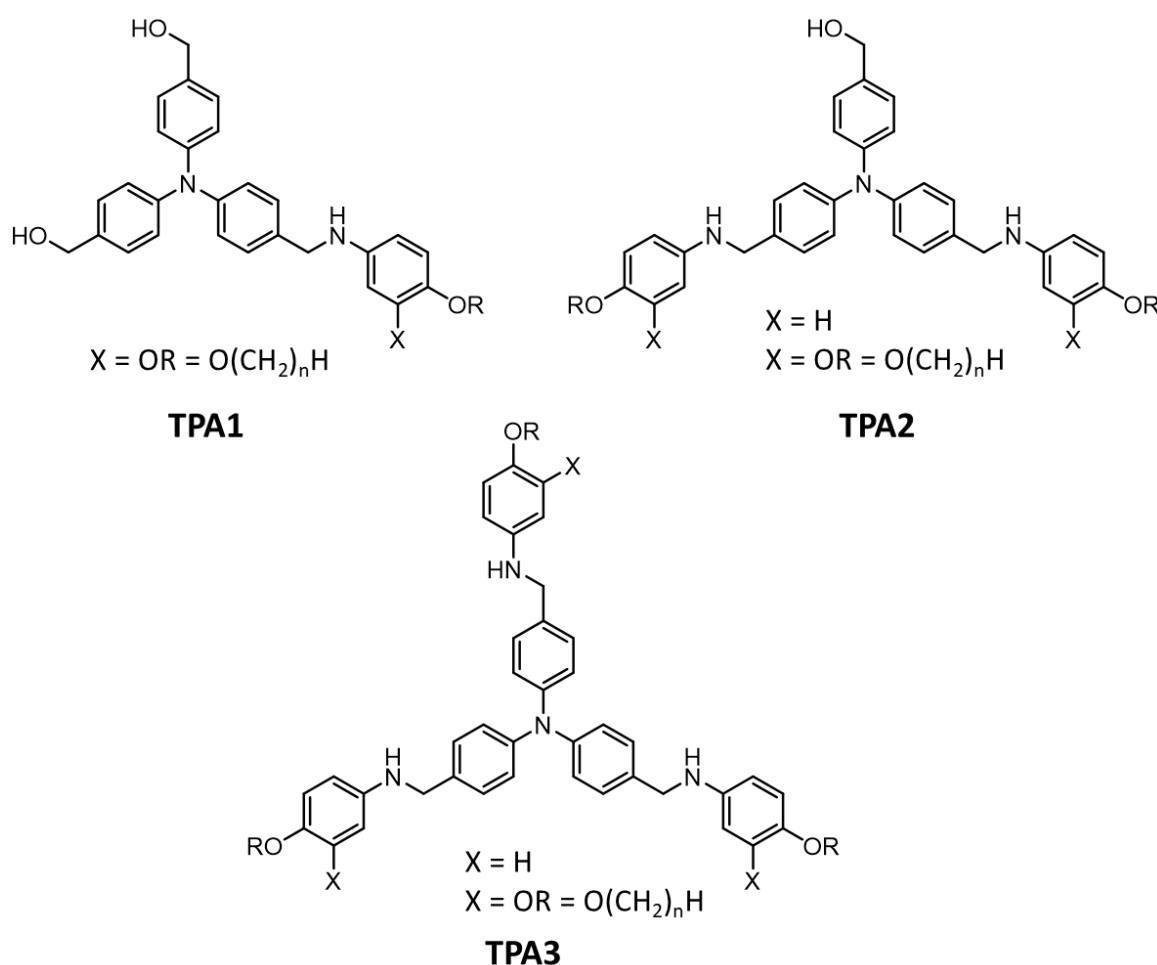


Figura 1.22. Estructuras moleculares de los mesógenos derivados de **TPA** reportados por Lai y colaboradores.

Posteriormente, Majumdar y colaboradores describieron dos tipos de derivados de **TPA** unidos mediante enlaces imina¹³⁹ (**TPA4**) y feniletinilo¹⁴⁰ (**TPA5**) a anillos aromáticos periféricos con un total de nueve cadenas alcoxílicas (**Figura 1.23**). En el caso de los derivados con conectores imina, las moléculas se autoensamblan formando mesofases columnares con una organización hexagonal, mientras que

los conectores feniletinilo promueven la aparición de un mesomorfismo columnar rectangular. Además, para los derivados con conectores imina se obtuvieron películas orientadas homeotrópicamente al depositar el material por *spin coating* sobre un sustrato recubierto con nanotubos de carbono debido a que la interacción de los grupos aromáticos de los mesógenos con los nanotubos promueve un alineamiento de las columnas perpendicular al sustrato.¹⁴¹ Este alineamiento hace que estos materiales sean ideales como transportadores de carga, ya que en este tipo de dispositivos un alineamiento de las columnas perpendicular a los electrodos de medida favorece la migración de cargas entre los electrodos.

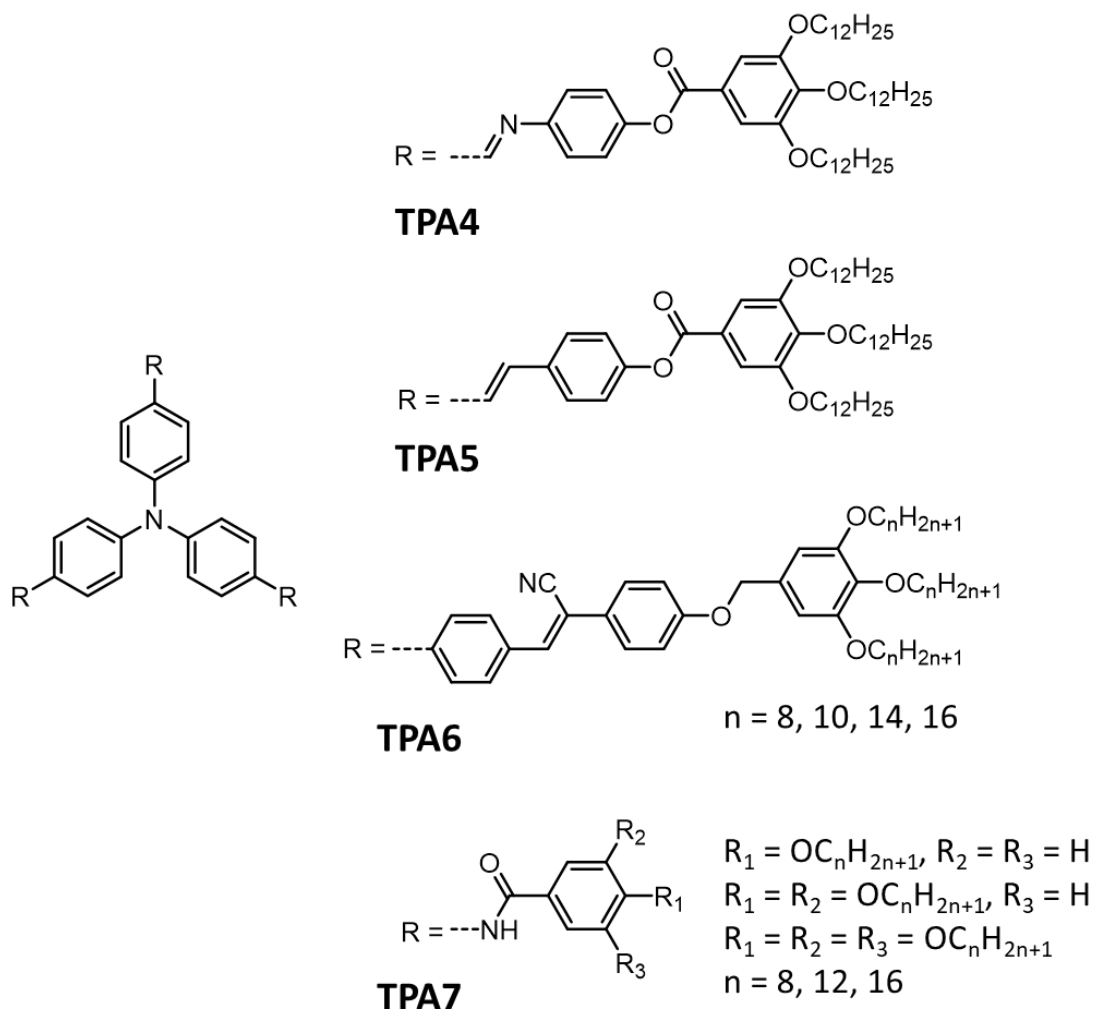


Figura 1.23. Estructuras moleculares de los mesógenos derivados de TPA simétricos citados en el texto.

De manera similar, se han descrito recientemente una serie de mesógenos en los que se introduce un conector cianoestilbeno entre la unidad de **TPA** y las cadenas alcoxílicas (**TPA6**) (**Figura 1.23**) para estudiar el incremento de emisión inducida por agregación (AIEE).¹⁴² En este caso se introdujeron diferentes longitudes de cadenas alcoxílicas en la periferia, aunque todos los compuestos dieron lugar a mesofases columnares tetragonales en las que se observaba un aumento de la emisión con respecto al estado de líquido isotrópico. Este mismo fenómeno lo observaron en mezclas de tetrahidrofurano (THF)/agua, en las que al aumentar la fracción de agua aumentaba la agregación con respecto a la disolución inicial en THF y con ello la fluorescencia.

Mori y colaboradores reportaron una serie de derivados simétricos de **TPA** en los que los anillos aromáticos periféricos se unían directamente al núcleo de **TPA** a través de enlaces amida (**TPA7**) (**Figura 1.23**).¹⁴³ En estos compuestos estudiaron la influencia de la longitud y del número de las cadenas alcoxílicas en la periferia en las propiedades cristal líquido y gelificantes, concluyendo que los derivados con un mayor número de cadenas periféricas dan lugar a mesofases Col_h estables a temperatura ambiente y poseen mejores propiedades gelificantes en disolventes orgánicos.

Por otro lado, Guiseppone y colaboradores estudiaron una serie de derivados de **TPA** sustituidos asimétricamente con un único grupo amida y unidades dendríticas en la periferia (**Figura 1.24**).¹⁴⁴ Además, en algunos casos sustituyeron las cadenas alcoxílicas por cadenas oxietilénicas de tetraetilenglicol, de manera que dependiendo del número y la naturaleza de las cadenas periféricas estas moléculas dieron lugar a mesofases lamelares o columnares, en las que el enlace amida favorece la segregación entre el núcleo de **TPA** y las unidades dendríticas periféricas.

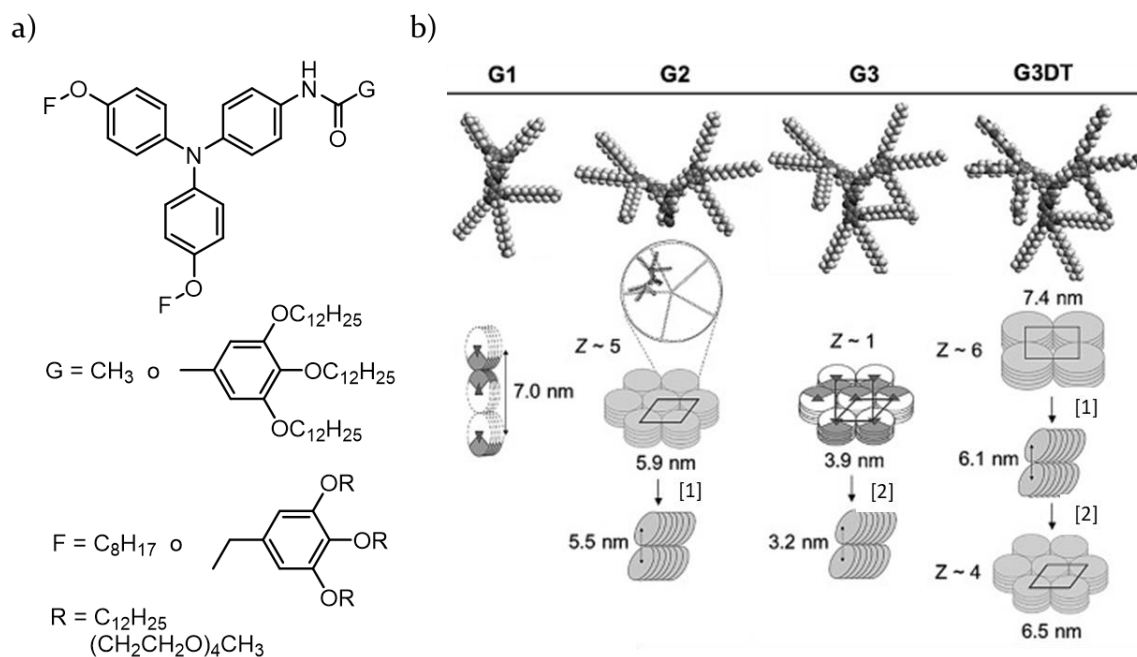


Figura 1.24. (a) Estructuras moleculares de los compuestos derivados de TPA reportados por Giuseppone y colaboradores. (b) Representación esquemática de estos derivados y modelos de organización en las mesofases ([1] tras tratamiento térmico y [2] calentando). Adaptado ref. 144

Nuestro grupo de investigación ha descrito recientemente tres derivados de TPA asimétricos funcionalizados con un ácido benzoico en uno de los extremos que favorece la formación de enlaces de hidrógeno (**Figura 1.25a**).¹⁴⁵ Estos compuestos poseen un número variable de cadenas dodeciloxi, obteniéndose una organización columnar hexagonal cuando la unidad de TPA posee solo dos cadenas alcoxílicas y una organización columnar rectangular cuando posee seis cadenas alcoxílicas. En línea con trabajos previos del grupo de investigación que exploraban la formación de complejos discóticos entre el núcleo de triazoliltriazina y ácidos benzoicos,^{29, 30} se han descrito una serie de complejos supramoleculares entre dicho núcleo y tres ácidos benzoicos dendríticos que contienen la unidad de TPA (**Figura 1.25b**).³¹ La estructura dendrítica de los ácidos promueve la estabilización de la fase cristal líquido, dando lugar a organizaciones Col_h en las que las unidades de TPA se organizan en la periferia de las columnas y dan lugar a valores de movilidad de carga altos.

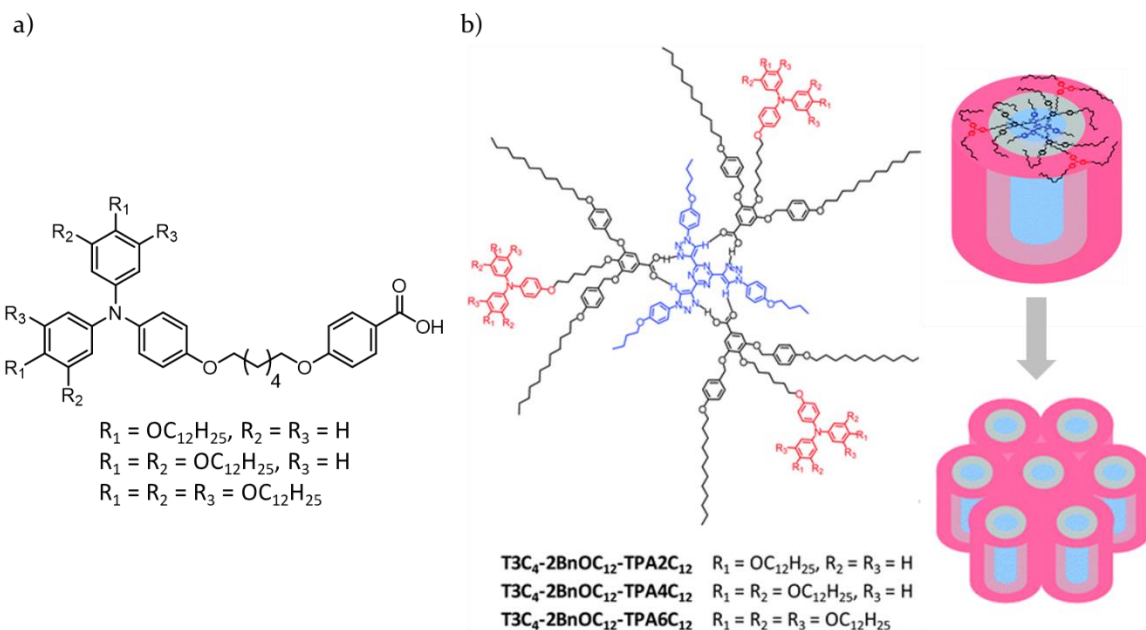


Figura 1.25. Estructuras moleculares de (a) los ácidos benzoicos derivados de TPA y (b) de los complejos supramoleculares formados entre el núcleo de tris(triazolil)triazina y los ácidos benzoicos dendríticos derivados de TPA, así como una representación esquemática de su organización en mesofases columnares (Adaptado ref. 31).

Otro de los campos en los que se está explorando la TPA como unidad estructural para obtener arquitecturas supramoleculares ordenadas, es en el de la quiralidad supramolecular a través de la formación de polímeros supramoleculares en presencia de disolventes orgánicos.¹³⁷ La mayoría de los compuestos estudiados en este aspecto son trisamidas simétricas derivadas de TPA, en las que las cadenas alquílicas periféricas se unen directamente al núcleo de TPA a través de enlaces amida. La presencia de los enlaces amida promueve la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares triples que dirigen la formación de polímeros supramoleculares helicoidales.¹⁴⁶

Miyajima y Aida observaron que al introducir cadenas laterales quirales en el núcleo de TPA a través de enlaces amida era posible controlar la helicidad de los polímeros supramoleculares formados en ciclohexano y, además, amplificar la quiralidad de estos compuestos al mezclarlos con derivados aquirales utilizando únicamente un 0.2% en mol del compuesto enantiopuro mediante experimentos de sargentos y soldados (**Figura 1.26a**).¹⁴⁷ Posteriormente, Jung y colaboradores observaron que el sentido de las hélices formadas en organogeles por un derivado enantiopuro también podía ser controlado en función de la polaridad

del disolvente empleado al interactuar este con los enlaces amida presentes en la molécula.¹⁴⁸

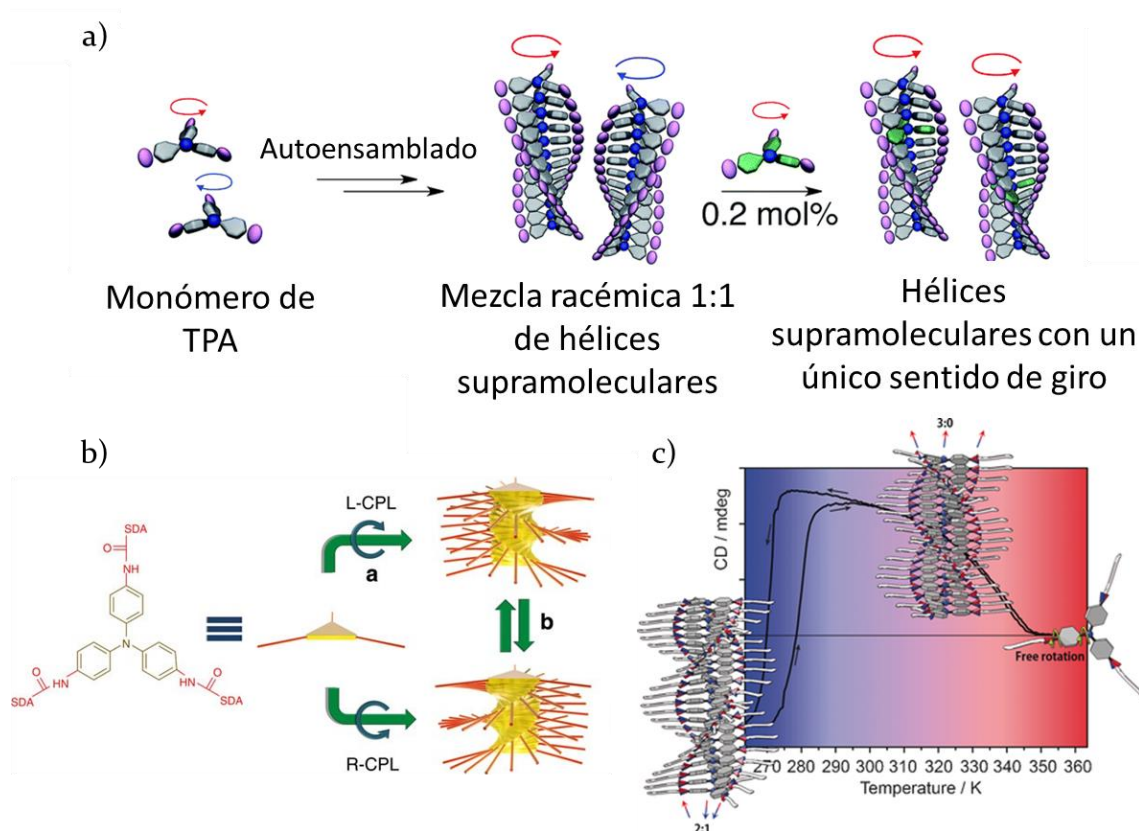


Figura 1.26. (a) Representación esquemática de la formación de polímeros supramoleculares helicoidales racémicos a partir de una trisamida derivada de **TPA** y de la amplificación de la quiralidad al añadir un 0.2 % mol de compuesto análogo enantiopuro (Adaptado ref. 147). (b) Estructura molecular de la trisamida y representación esquemática de la formación de polímeros helicoidales quirales al irradiar con luz circularmente polarizada (CPL) (Adaptado ref. 150). (c) Representación esquemática de la inversión de la helicidad en un polímero supramolecular obtenido a partir de una trisamida derivada de **TPA** que cambia su conformación (Adaptado ref. 152).

Por otro lado, aprovechando la polimerización mediada por la fotooxidación que sufren las amidas derivadas de **TPA** en presencia de disolventes clorados,¹⁴⁹ Kim y colaboradores demostraron que era posible controlar la quiralidad supramolecular de las hélices de una trisamida derivada de **TPA** al irradiar usando luz circularmente polarizada en presencia de dicloroetano (**Figura 1.26b**).^{150, 151}

Paralelamente, el grupo de Meijer observó que la helicidad de los polímeros supramoleculares formados a partir de una trisamida derivada de TPA se podía invertir en función de la temperatura (**Figura 1.26c**).¹⁵² Esta inversión se atribuyó a un cambio en la conformación molecular del núcleo de TPA relacionado con el proceso cooperativo de nucleación/crecimiento del polímero supramolecular, que da lugar a una helicidad determinada a alta temperatura y posteriormente se invierte al enfriar por debajo de temperatura ambiente.

Giuseppone y colaboradores observaron que la velocidad de enfriamiento utilizada durante el proceso de gelificación de algunas trisamidas derivadas de TPA puede modificar la quiralidad jerárquica expresada a nivel supramolecular.¹⁵³ En estos estudios observaron que al enfriar rápido una disolución del compuesto en tolueno se formaban fibras helicoidales sencillas con un sentido de giro, constituyendo un primer nivel en la jerarquía de transmisión de la quiralidad (**Figura 1.27a**). Sin embargo, al enfriar despacio la disolución, observaron que se formaban agrupaciones fibrilares más complejas, denominadas superhélices, en las que se observaba una inversión de la quiralidad. Este mismo efecto ha sido observado en derivados fluorescentes de maleimida y TPA aquirales que dan lugar a agregados quirales en presencia de disolventes quirales como el limoneno.¹⁵⁴ Además, se observa una modificación de la fluorescencia conforme se forman las superhélices (**Figura 1.27b**).

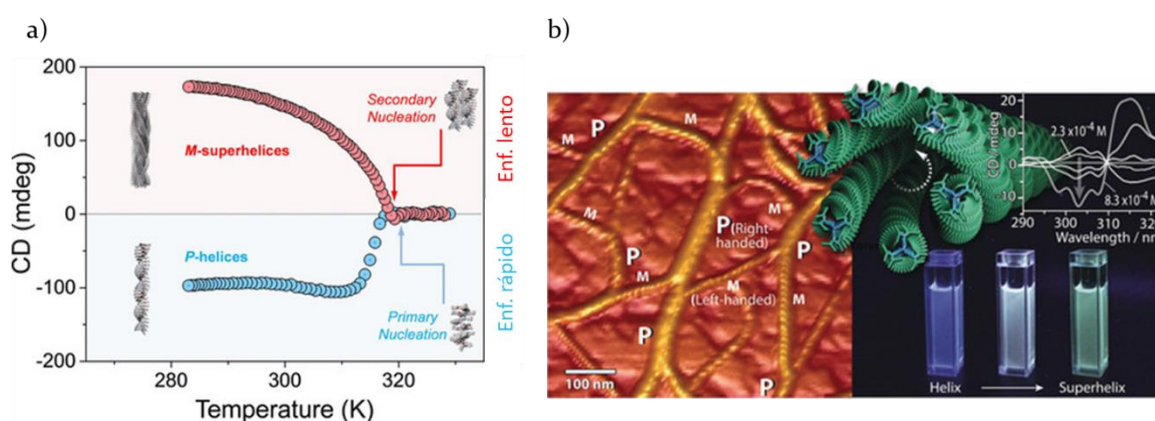


Figura 1.27. (a) Representación esquemática de la formación de hélices sencillas al enfriar rápidamente y de la formación de superhélices con un sentido de giro diferente al enfriar despacio (Adaptado ref. 153). (b) Representación esquemática de la formación de superhélices en el derivado de maleimida y TPA ((Adaptado ref. 154)).

1.6. Referencias

1. Goodby, J. W., Introduction and Historical Developments. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 1, pp 1-23.
2. Dierking, I.; Martins Figueiredo Neto, A., Novel Trends in Lyotropic Liquid Crystals. *Crystals* **2020**, *10*, 604.
3. Davis, E. J.; Goodby, J. W., Classification of Liquid Crystals According to Symmetry. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 1, pp 1-32.
4. Mandle, R. J.; Bevis, E.; Goodby, J. W., Phase Structures of Nematic Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 3, pp 1-27.
5. Goodby, J. W., Structures and Properties of Smectic Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 4, pp 1-26.
6. Gorecka, E.; Vaupotič, N.; Pocięcha, D., Smectic Phases of Bent-Core Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 4, pp 1-33.
7. Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Vaupotič, N., Columnar Liquid Crystalline Phases Made of Bent-Core Mesogens. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 4, pp 1-26.
8. Bisoyi, H. K.; Kumar, S., Discotic nematic liquid crystals: science and technology. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 264-285.
9. Heiney, P. A., Structure and Physical Properties of Columnar Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 4, pp 1-47.
10. Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A., Liquid crystals of disc-like molecules. *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.

11. Zuo, R.; Wang, S.; Pang, Y.; Xiao, Y.; Jiang, Z., Synthesis and characterization of AIE-active and photo-active α -cyanostilbene-containing carbazole-based hexacatenars. *Dyes Pigm.* **2021**, *188*, 109153.
12. Du, X.; Ma, T.; Ge, T.; Chang, Q.; Liu, X.; Cheng, X., Molecular design directs self-assembly of DPP polycatenars into 2D and 3D complex nanostructures. *J. Mol. Liq.* **2022**, *351*, 118605.
13. Iguarbe, V.; Concellón, A.; Termine, R.; Golemme, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L., Making Coaxial Wires Out of Janus Dendrimers for Efficient Charge Transport. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1138-1143.
14. Iguarbe, V.; Romero, P.; Barberá, J.; Elduque, A.; Giménez, R., Dual liquid Crystalline/Gel behavior with AIE effect promoted by Self-assembly of pyrazole dendrons. *J. Mol. Liq.* **2022**, *365*, 120109.
15. Lehmann, M., Star-Shaped Mesogens – Hekates: The Most Basic Star Structure with Three Branches. In *Liquid Crystals: Materials Design and Self-assembly*, Tschierske, C., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2012**; pp 193-223.
16. Nierengarten, I.; Guerra, S.; Ben Aziza, H.; Holler, M.; Abidi, R.; Barberá, J.; Deschenaux, R.; Nierengarten, J.-F., Piling Up Pillar[5]arenes To Self-Assemble Nanotubes. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 6185-6189.
17. Cometti, G.; Dalcanale, E.; Du Vosel, A.; Levelut, A.-M., New bowl-shaped columnar liquid crystals. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 163-165.
18. Sato, K.; Itoh, Y.; Aida, T., Columnarly Assembled Liquid-Crystalline Peptidic Macrocycles Unidirectionally Orientable over a Large Area by an Electric Field. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13767-13769.
19. Amorín, M.; Pérez, A.; Barberá, J.; Ozores, H. L.; Serrano, J. L.; Granja, J. R.; Sierra, T., Liquid crystal organization of self-assembling cyclic peptides. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 688-690.
20. Giménez, R.; Martínez-Bueno, A.; Sierra, T., Noncovalent Design of Columnar LCs on the Way to Nanostructured Functional Materials. In *Supramolecular Nanotechnology*, Azzaroni, O.; Conda-Sheridan, M., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2023**; Vol. 1, pp 425-446.
21. Hirschberg, J. H. K. K.; Brunsveld, L.; Ramzi, A.; Vekemans, J. A. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W., Helical self-assembled polymers from cooperative stacking of hydrogen-bonded pairs. *Nature* **2000**, *407*, 167-170.

22. Saraswathi, S. K.; Joseph, J., Thymine-Induced Dynamic Switching of Self-Assembled Nanofibers in Diaminotriazine-Functionalized Tetraphenylethylene Derivatives: Implications for One-Dimensional Molecular Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 3018-3027.
23. Kamikawa, Y.; Nishii, M.; Kato, T., Self-Assembly of Folic Acid Derivatives: Induction of Supramolecular Chirality by Hierarchical Chiral Structures. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5942-5951.
24. Kato, T.; Matsuoka, T.; Nishii, M.; Kamikawa, Y.; Kanie, K.; Nishimura, T.; Yashima, E.; Ujiie, S., Supramolecular Chirality of Thermotropic Liquid-Crystalline Folic Acid Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1969-1972.
25. Gan, K. P.; Yoshio, M.; Sugihara, Y.; Kato, T., Guanine-oligothiophene conjugates: liquid-crystalline properties, photoconductivities and ion-responsive emission of their nanoscale assemblies. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 576-585.
26. Vera, F.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; Sierra, T., Orthogonal Action of Noncovalent Interactions for Photoresponsive Chiral Columnar Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4910-4914.
27. Adhikari, B.; Lin, X.; Yamauchi, M.; Ouchi, H.; Aratsu, K.; Yagai, S., Hydrogen-bonded rosettes comprising π -conjugated systems as building blocks for functional one-dimensional assemblies. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9663-9683.
28. Feringán, B.; Folcia, C. L.; Termine, R.; Golemme, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Navarro, A.; Serrano, J. L.; Giménez, R.; Sierra, T., Inspecting the Electronic Architecture and Semiconducting Properties of a Rosette-Like Supramolecular Columnar Liquid Crystal. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17459-17463.
29. Feringán, B.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R.; Sierra, T., Supramolecular Columnar Liquid Crystals Formed by Hydrogen Bonding between a Clicked Star-Shaped s-Triazine and Benzoic Acids. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8859-8866.
30. Feringán, B.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Ortega, J.; Termine, R.; Golemme, A.; Giménez, R.; Sierra, T., H-Bonded Donor-Acceptor Units Segregated in Coaxial Columnar Assemblies: Toward High Mobility Ambipolar Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12511-12518.

31. Feringán, B.; Termine, R.; Golemme, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Navarro, A.; Giménez, R.; Sierra, T., Triphenylamine- and triazine-containing hydrogen bonded complexes: liquid crystalline supramolecular semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 1972-1982.
32. Kumar, S., Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 83-109.
33. Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M., Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832-4887.
34. Kumar, S., *Chemistry of Discotic Liquid Crystals*. CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, **2011**.
35. Kumar, M.; Varshney, S.; Kumar, S., Emerging nanoscience with discotic liquid crystals. *Polym J* **2021**, *53*, 283-297.
36. Kouwer, P. H. J.; Jager, W. F.; Mijs, W. J.; Picken, S. J., The Nematic Lateral Phase: A Novel Phase in Discotic Supramolecular Assemblies. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7582-7584.
37. Timme, A.; Kress, R.; Albuquerque, R. Q.; Schmidt, H.-W., Phase Behavior and Mesophase Structures of 1,3,5-Benzene- and 1,3,5-Cyclohexanetricarboxamides: Towards an Understanding of the Losing Order at the Transition into the Isotropic Phase. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8329-8339.
38. Agra-Kooijman, D. M.; Kumar, S., X-Ray Scattering Investigations of Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 1, pp 1-38.
39. Godbert, N.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Carini, M.; Chiaravalloti, F.; Ferrise, A., LCDiXRay: a user-friendly program for powder diffraction indexing of columnar liquid crystals. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 668-679.
40. Cowling, S. J., Optical Microscopy Studies of Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 1, pp 1-38.
41. Lehmann, M.; Dechant, M.; Holzapfel, M.; Schmiedel, A.; Lambert, C., Fullerene-Filled Liquid-Crystal Stars: A Supramolecular Click Mechanism for the

Generation of Tailored Donor–Acceptor Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3610–3615.

42. Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S., Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139–1241.

43. Glüsen, B.; Kettner, A.; Wendorff, J. H., A Plastic Columnar Discotic Phase. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1997**, *303*, 115–120.

44. Wang, Y.; Zhang, C.; Wu, H.; Pu, J., Synthesis and mesomorphism of triphenylene-based dimers with a highly ordered columnar plastic phase. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1667–1674.

45. Hao, X.; Zhang, C.; Wang, J.; Zhang, W.; Hong, F.; Zhang, S.; Zhang, A.; Yang, H.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Wu, H.; Pu, J., Competition and promotion of different mesophases in a series of novel unsymmetrical discotic dimers via subtle modification of spacers and peripheral side chains. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 589–600.

46. Zhang, Z.; Yang, H.; Bi, J.; Zhang, A.; Fang, Y.; Feng, Y.; An, L.; Liang, L.; Zhang, C.; Pu, J., The leading role of the steric hindrance effect and dipole–dipole interaction in superlattice nanostructures formed via the assembly of discotic liquid crystals. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 20087–20094.

47. Pisula, W.; Tomović, Ž.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Kussmann, J.; Ochsenfeld, C.; Metzroth, T.; Gauss, J., Helical Packing of Discotic Hexaphenyl Hexa-peri-hexabenzocoronenes: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7481–7487.

48. Wicklein, A.; Muth, M.-A.; Thelakkat, M., Room temperature liquid crystalline perylene diester benzimidazoles with extended absorption. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8646–8652.

49. Bhattacharjee, S.; Lugger, J. A. M.; Sijbesma, R. P., Pore size dependent cation adsorption in a nanoporous polymer film derived from a plastic columnar phase. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9521–9524.

50. Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H., Discotic liquid crystals: a new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902–1929.

51. Kaafarani, B. R., Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378–396.

52. Mathews, M.; Li, Q., Self-Organized Discotic Liquid Crystals as Novel Organic Semiconductors. In *Self-Organized Organic Semiconductors*, Li, Q., Ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2011**; pp 83-129.
53. Mathews, M.; Achalkumar, A. S.; Li, Q., Self-assembled 1D Semiconductors: Liquid Crystalline Columnar Phase. In *Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications*, Li, Q., Ed. Springer International Publishing: Cham, **2015**; pp 241-287.
54. Kato, T.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Soberats, B.; Ohno, H.; Funahashi, M., Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17001.
55. Bala, I.; De, J.; Pal, S. K., Functional Discotic Liquid Crystals Through Molecular Self-Assembly: Toward Efficient Charge Transport Systems. In *Molecular Architectonics and Nanoarchitectonics*, Govindaraju, T.; Ariga, K., Eds. Springer Singapore: Singapore, **2022**; pp 89-130.
56. Termine, R.; Golemme, A., Charge Mobility in Discotic Liquid Crystals. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22*, 877.
57. Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Häussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbachi, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D., Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal. *Nature* **1994**, *371*, 141-143.
58. Miyake, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Shimizu, Y., Carrier mobility of a columnar mesophase formed by a perfluoroalkylated triphenylene. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 875-879.
59. Shah, A.; Duponchel, B.; Gowda, A.; Kumar, S.; Becuwe, M.; Davoisne, C.; Legrand, C.; Douali, R.; Singh, D. P., Charge transport in phenazine-fused triphenylene discotic mesogens doped with CdS nanowires. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 14872-14878.
60. Liu, C.-X.; Wang, H.; Du, J.-Q.; Zhao, K.-Q.; Hu, P.; Wang, B.-Q.; Monobe, H.; Heinrich, B.; Donnio, B., Molecular design of benzothienobenzothiophene-cored columnar mesogens: facile synthesis, mesomorphism, and charge carrier mobility. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4471-4478.
61. Ma, T.; Zhong, Y.-J.; Wang, H.-F.; Zhao, K.-Q.; Wang, B.-Q.; Hu, P.; Monobe, H.; Donnio, B., Butterfly-like Shape Liquid Crystals Based Fused-

Thiophene as Unidimensional Ambipolar Organic Semiconductors with High Mobility. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 1106-1117.

62. Chico, R.; de Domingo, E.; Domínguez, C.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Termine, R.; Golemme, A.; Coco, S.; Espinet, P., High One-Dimensional Charge Mobility in Semiconducting Columnar Mesophases of Isocyano-Triphenylene Metal Complexes. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 7587-7595.

63. de Domingo, E.; Folcia, C. L.; Ortega, J.; Etxebarria, J.; Termine, R.; Golemme, A.; Coco, S.; Espinet, P., Striking Increase in Hole Mobility upon Metal Coordination to Triphenylene Schiff Base Semiconducting Multicolumnar Mesophases. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10482-10491.

64. Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Häußling, L.; Paulus, W.; Siemensmeyer, K.; Etzbach, K.-H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D., Photoconductivity in the columnar phases of a glassy discotic twin. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 276-280.

65. Paraschiv, I.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R., H-Bond-Stabilized Triphenylene-Based Columnar Discotic Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 968-974.

66. Paraschiv, I.; de Lange, K.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Sudhölter, E. J. R.; Zuilhof, H.; Marcelis, A. T. M., Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides with pendant triphenylene groups. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5475-5481.

67. Cantekin, S.; de Greef, T. F. A.; Palmans, A. R. A., Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6125-6137.

68. Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J.; Barberá, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H., Tailoring Discotic Mesophases: Columnar Order Enforced with Hydrogen Bonds. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1614-1618.

69. Segura, J. L.; Juárez, R.; Ramos, M.; Seoane, C., Hexaazatriphenylene (HAT) derivatives: from synthesis to molecular design, self-organization and device applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6850-6885.

70. De, J.; Bala, I.; Gupta, S. P.; Pandey, U. K.; Pal, S. K., High Hole Mobility and Efficient Ambipolar Charge Transport in Heterocoronene-Based Ordered Columnar Discotics. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18799-18805.

71. De, R.; De, J.; Gupta, S. P.; Bala, I.; Ankita; Tarun; Pandey, U. K.; Pal, S. K., Oxadiazole-integrated heterocoronene discotics as ambipolar organic semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 980-985.
72. An, Z.; Yu, J.; Domercq, B.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R., Room-temperature discotic liquid-crystalline coronene diimides exhibiting high charge-carrier mobility in air. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6688-6698.
73. Dehm, V.; Chen, Z.; Baumeister, U.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Würthner, F., Helical Growth of Semiconducting Columnar Dye Assemblies Based on Chiral Perylene Bisimides. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1085-1088.
74. Funahashi, M.; Sonoda, A., High electron mobility in a columnar phase of liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide bearing oligosiloxane chains. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 25190-25197.
75. An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S. R., High Electron Mobility in Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Perylene Diimides. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580-2583.
76. Iino, H.; Hanna, J., Ambipolar charge carrier transport in liquid crystals. *Opto-electron. Rev.* **2005**, *13*, 295.
77. Iino, H.; Takayashiki, Y.; Hanna, J.-i.; Bushby, R. J.; Haarer, D., High electron mobility of $0.1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ in the highly ordered columnar phase of hexahexylthiotriphenylene. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.
78. Iino, H.; Hanna, J.-i.; Haarer, D., Electronic and ionic carrier transport in discotic liquid crystalline photoconductor. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 193203.
79. Iino, H.; Hanna, J.-i.; Jäger, C.; Haarer, D., Fast Electron Transport in Discotic Columnar Phase of Triphenylene Derivative, Hexabutyloxytriphenylene. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2005**, *436*, 217/[1171]-224/[1178].
80. Monobe, H.; Shimizu, Y.; Okamoto, S.; Enomoto, H., Ambipolar Charge Carrier Transport Properties in the Homologous Series of 2,3,6,7,10,11-hexaalkoxytriphenylene. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2007**, *476*, 31/[277]-41/[287].
81. Yasuda, T.; Shimizu, T.; Liu, F.; Ungar, G.; Kato, T., Electro-Functional Octupolar π -Conjugated Columnar Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13437-13444.

82. Hayashi, H.; Nihashi, W.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Seki, S.; Shimizu, Y.; Imahori, H., Segregated Donor–Acceptor Columns in Liquid Crystals That Exhibit Highly Efficient Ambipolar Charge Transport. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10736-10739.
83. Dössel, L. F.; Kamm, V.; Howard, I. A.; Laquai, F.; Pisula, W.; Feng, X.; Li, C.; Takase, M.; Kudernac, T.; De Feyter, S.; Müllen, K., Synthesis and Controlled Self-Assembly of Covalently Linked Hexa-peri-hexabenzocoronene/Perylene Diimide Dyads as Models To Study Fundamental Energy and Electron Transfer Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5876-5886.
84. Zhao, K.-Q.; An, L.-L.; Zhang, X.-B.; Yu, W.-H.; Hu, P.; Wang, B.-Q.; Xu, J.; Zeng, Q.-D.; Monobe, H.; Shimizu, Y.; Heinrich, B.; Donnio, B., Highly Segregated Lamello-Columnar Mesophase Organizations and Fast Charge Carrier Mobility in New Discotic Donor–Acceptor Triads. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10379-10390.
85. Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R., Tris(triazolyl)triazine via Click-Chemistry: A C₃ Electron-Deficient Core with Liquid Crystalline and Luminescent Properties. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1404-1407.
86. Bala, I.; De, J.; Gupta, S. P.; Pandey, U. K.; Pal, S. K., Enabling efficient ambipolar charge carrier mobility in a H-bonded heptazine–triphenylene system forming segregated donor–acceptor columnar assemblies. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 8552-8561.
87. Chen, J.; Sun, Y.; Zhao, W.; Liu, J.; Fang, J.; Xu, T.; Chen, D., Ion and hole dual-channel transport columnar mesomorphic organic electronic materials with high anisotropic conductivities based on supramolecular discotic ionic liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 3871-3881.
88. Yagai, S.; Kinoshita, T.; Kikkawa, Y.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Honsho, Y.; Seki, S., Interconvertible Oligothiophene Nanorods and Nanotapes with High Charge-Carrier Mobilities. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9320-9324.
89. Yagai, S.; Suzuki, M.; Lin, X.; Gushiken, M.; Noguchi, T.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Saeki, A.; Seki, S.; Kikkawa, Y.; Tani, Y.; Nakayama, K.-i., Supramolecular Engineering of Oligothiophene Nanorods without Insulators: Hierarchical Association of Rosettes and Photovoltaic Properties. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16128-16137.

90. Ouchi, H.; Lin, X.; Kizaki, T.; Prabhu, D. D.; Silly, F.; Kajitani, T.; Fukushima, T.; Nakayama, K.-i.; Yagai, S., Hydrogen-bonded oligothiophene rosettes with a benzodithiophene terminal unit: self-assembly and application to bulk heterojunction solar cells. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7874-7877.
91. Mu, B.; Hao, X.; Ma, T.; Zhang, Z.; Wang, L.; Tian, W., Lamellarly Segregated Columnar Liquid Crystalline Alternating Copolymers with High Ambipolar Charge Mobilities. *Macromolecules* **2023**, *56*, 4845-4854.
92. Kokil, A.; Yang, K.; Kumar, J., Techniques for characterization of charge carrier mobility in organic semiconductors. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1130-1144.
93. Electronic and Optical Processes of Organic Semiconductors. In *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, **2015**; pp 193-305.
94. Kundu, S.; Patra, A., Nanoscale Strategies for Light Harvesting. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 712-757.
95. Xing, P.; Zhao, Y., Multifunctional Nanoparticles Self-Assembled from Small Organic Building Blocks for Biomedicine. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7304-7339.
96. Castillo-Vallés, M.; Martínez-Bueno, A.; Giménez, R.; Sierra, T.; Ros, M. B., Beyond liquid crystals: new research trends for mesogenic molecules in liquids. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14454-14470.
97. Stals, P. J. M.; Everts, J. C.; de Bruijn, R.; Filot, I. A. W.; Smulders, M. M. J.; Martín-Rapún, R.; Pidko, E. A.; de Greef, T. F. A.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., Dynamic Supramolecular Polymers Based on Benzene-1,3,5-tricarboxamides: The Influence of Amide Connectivity on Aggregate Stability and Amplification of Chirality. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 810-821.
98. Mes, T.; Cantekin, S.; Balkenende, D. W. R.; Frissen, M. M. M.; Gillissen, M. A. J.; De Waal, B. F. M.; Voets, I. K.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A., Thioamides: Versatile Bonds To Induce Directional and Cooperative Hydrogen Bonding in Supramolecular Polymers. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8642-8649.
99. Stals, P. J. M.; Haveman, J. F.; Martín-Rapún, R.; Fitié, C. F. C.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., The influence of oligo(ethylene glycol) side chains on the self-assembly of benzene-1,3,5-tricarboxamides in the solid state and in solution. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 124-130.
100. García-Iglesias, M.; de Waal, B. F. M.; de Feijter, I.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., Nanopatterned Superlattices in Self-Assembled C₂-Symmetric

Oligodimethylsiloxane-Based Benzene-1,3,5-Tricarboxamides. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 377-385.

101. Berrocal, J. A.; Di Meo, F.; García-Iglesias, M.; Gosens, R. P. J.; Meijer, E. W.; Linares, M.; Palmans, A. R. A., Consequences of conformational flexibility in hydrogen-bond-driven self-assembly processes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10870-10873.

102. Desmarchelier, A.; Alvarenga, B. G.; Caumes, X.; Dubreucq, L.; Troufflard, C.; Tessier, M.; Vanthuyne, N.; Idé, J.; Maistriaux, T.; Beljonne, D.; Brocorens, P.; Lazzaroni, R.; Raynal, M.; Bouteiller, L., Tuning the nature and stability of self-assemblies formed by ester benzene 1,3,5-tricarboxamides: the crucial role played by the substituents. *Soft Matter* **2016**, *12*, 7824-7838.

103. Choi, Y.-J.; Kim, D.-Y.; Park, M.; Yoon, W.-J.; Lee, Y.; Hwang, J.-K.; Chiang, Y.-W.; Kuo, S.-W.; Hsu, C.-H.; Jeong, K.-U., Self-Assembled Hierarchical Superstructures from the Benzene-1,3,5-Tricarboxamide Supramolecules for the Fabrication of Remote-Controllable Actuating and Rewritable Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9490-9498.

104. Sato, K.; Itoh, Y.; Aida, T., Homochiral supramolecular polymerization of bowl-shaped chiral macrocycles in solution. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 136-140.

105. Varghese, S.; Kumar, N. S. S.; Krishna, A.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K.; Das, S., Formation of Highly Luminescent Supramolecular Architectures Possessing Columnar Order from Octupolar Oxadiazole Derivatives: Hierarchical Self-Assembly from Nanospheres to Fibrous Gels. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2064-2073.

106. Prabhu, D. D.; Kumar, N. S. S.; Sivadas, A. P.; Varghese, S.; Das, S., Trigonal 1,3,4-Oxadiazole-Based Blue Emitting Liquid Crystals and Gels. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13071-13080.

107. Pathak, S. K.; Pradhan, B.; Gupta, R. K.; Gupta, M.; Pal, S. K.; Achalkumar, A. S., Aromatic π - π driven supergelation, aggregation induced emission and columnar self-assembly of star-shaped 1,2,4-oxadiazole derivatives. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6546-6561.

108. Nath, S.; Pathak, S. K.; De, J.; Pal, S. K.; Achalkumar, A. S., Star-shaped π -gelators based on oxadiazole and thiadiazoles: a structure-property correlation. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2017**, *2*, 478-489.

109. Kotlewski, A.; Norder, B.; Jager, W. F.; Picken, S. J.; Mendes, E., Can morphological transitions in fibrils drive stiffness of gels formed by discotic liquid crystal organogelators? *Soft Matter* **2009**, *5*, 4905-4913.
110. Khan, A. A.; Kamarudin, M. A.; Qasim, M. M.; Wilkinson, T. D., Formation of physical-gel redox electrolytes through self-assembly of discotic liquid crystals: Applications in dye sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **2017**, *244*, 162-171.
111. Avinash, B. S.; Lakshminarayanan, V.; Kumar, S.; Vij, J. K., Gold nanorods embedded discotic nanoribbons. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 978-980.
112. Shivanandareddy, A. B.; Kumar, M.; Gowda, A.; Kumar, S., Trapping of inorganic nanowires in supramolecular organic nanoribbons. *J. Mol. Liq.* **2017**, *244*, 1-6.
113. Bhalla, V.; Singh, H.; Kumar, M.; Prasad, S. K., Triazole-Modified Triphenylene Derivative: Self-Assembly and Sensing Applications. *Langmuir* **2011**, *27*, 15275-15281.
114. Kaller, M.; Deck, C.; Meister, A.; Hause, G.; Baro, A.; Laschat, S., Counterion Effects on the Columnar Mesophases of Triphenylene-Substituted [18]Crown-6 Ethers: Is Flatter Better? *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6326-6337.
115. Zhao, B.; Liu, B.; Png, R. Q.; Zhang, K.; Lim, K. A.; Luo, J.; Shao, J.; Ho, P. K. H.; Chi, C.; Wu, J., New Discotic Mesogens Based on Triphenylene-Fused Triazatruxenes: Synthesis, Physical Properties, and Self-Assembly. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 435-449.
116. Szydłowska, J.; Krzyczkowska, P.; Salamończyk, M.; Górecka, E.; Pocięcha, D.; Maranowski, B.; Krówczyński, A., Gelling and fluorescent mesogens of quinoxaline analogs. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6883-6889.
117. Tzeng, M.-C.; Liao, S.-C.; Chang, T.-H.; Yang, S.-C.; Weng, M.-W.; Yang, H.-C.; Chiang, M. Y.; Kai, Z.; Wu, J.; Ong, C. W., Enforced liquid crystalline properties of dibenzo[a,c]phenazine dimer and self assembly. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1704-1712.
118. Diring, S.; Camerel, F.; Donnio, B.; Dintzer, T.; Toffanin, S.; Capelli, R.; Muccini, M.; Ziessel, R., Luminescent Ethynyl-Pyrene Liquid Crystals and Gels for Optoelectronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18177-18185.

119. Blanchard, P.; Malacrida, C.; Cabanetos, C.; Roncali, J.; Ludwigs, S., Triphenylamine and some of its derivatives as versatile building blocks for organic electronic applications. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 589-606.
120. Shirota, Y., Photo- and electroactive amorphous molecular materials—molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75-93.
121. Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U., Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
122. Wang, J.; Liu, K.; Ma, L.; Zhan, X., Triarylamine: Versatile Platform for Organic, Dye-Sensitized, and Perovskite Solar Cells. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14675-14725.
123. Agarwala, P.; Kabra, D., A review on triphenylamine (TPA) based organic hole transport materials (HTMs) for dye sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs): evolution and molecular engineering. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1348-1373.
124. Rodríguez-Seco, C.; Cabau, L.; Vidal-Ferran, A.; Palomares, E., Advances in the Synthesis of Small Molecules as Hole Transport Materials for Lead Halide Perovskite Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 869-880.
125. Farokhi, A.; Shahroosvand, H.; Monache, G. D.; Pilkington, M.; Nazeeruddin, M. K., The evolution of triphenylamine hole transport materials for efficient perovskite solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 5974-6064.
126. Sobolev, A.; Belsky, V.; Romm, I.; Chernikova, N. Y.; Guryanova, E., Structural investigation of the triaryl derivatives of the Group V elements. IX. Structure of triphenylamine, C₁₈H₁₅N. *Acta Cryst. C.* **1985**, *41*, 967-971.
127. Malagoli, M.; Brédas, J., Density functional theory study of the geometric structure and energetics of triphenylamine-based hole-transporting molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 13-17.
128. Shirota, Y.; Kageyama, H., Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953-1010.
129. Bach, U.; De Cloedt, K.; Spreitzer, H.; Grätzel, M., Characterization of Hole Transport in a New Class of Spiro-Linked Oligotriphenylamine Compounds. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1060-1063.

130. Hitoshi, O.; Masatake, T.; Hiroshi, K.; Yasuhiko, S., Amorphous Molecular Materials with High Carrier Mobilities: Thiophene- and Selenophene-Containing Tris(oligoarylenyl)amines. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1266-1267.
131. Fong, H. H.; Papadimitratos, A.; Malliaras, G. G., Nondispersive hole transport in a polyfluorene copolymer with a mobility of $0.01\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*.
132. Cravino, A.; Roquet, S.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Frère, P.; Roncali, J., Triphenylamine–Oligothiophene Conjugated Systems as Organic Semiconductors for Opto-Electronics. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2584-2590.
133. Song, Y.; Di, C. a.; Yang, X.; Li, S.; Xu, W.; Liu, Y.; Yang, L.; Shuai, Z.; Zhang, D.; Zhu, D., A Cyclic Triphenylamine Dimer for Organic Field-Effect Transistors with High Performance [J. Am. Chem. Soc. 2006, *128*, 15940–15941]. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1470-1470.
134. Malinauskas, T.; Daskeviciene, M.; Bubniene, G.; Petrikyte, I.; Raisys, S.; Kazlauskas, K.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V.; Maldzius, R.; Jursenas, S.; Getautis, V., Phenylethenyl-Substituted Triphenylamines: Efficient, Easily Obtainable, and Inexpensive Hole-Transporting Materials. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15044-15056.
135. Li, R.; Li, H.; Song, Y.; Tang, Q.; Liu, Y.; Xu, W.; Hu, W.; Zhu, D., Micrometer-and Nanometer-Sized, Single-Crystalline Ribbons of a Cyclic Triphenylamine Dimer and Their Application in Organic Transistors. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1605-1608.
136. Zhang, W.; Smith, J.; Hamilton, R.; Heeney, M.; Kirkpatrick, J.; Song, K.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T.; McCulloch, I., Systematic Improvement in Charge Carrier Mobility of Air Stable Triarylamine Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10814-10815.
137. Moulin, E.; Armao, J. J. I. V.; Giuseppone, N., Triarylamine-Based Supramolecular Polymers: Structures, Dynamics, and Functions. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 975-983.
138. Wang, Y.-J.; Sheu, H.-S.; Lai, C. K., New star-shaped triarylamines: synthesis, mesomorphic behavior, and photophysical properties. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1695-1705.
139. Majumdar, K. C.; Pal, N.; Debnath, P.; Rao, N. V. S., A columnar mesophase from a disc-shaped molecule derived from triphenylamine: synthesis,

mesomorphic behaviour and optical properties. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6330-6333.

140. Majumdar, K. C.; Chattopadhyay, B.; Shyam, P. K.; Pal, N., A new disc-shaped mesogenic compound with olefinic linkage derived from triphenylamine: synthesis, mesogenic behavior and fluorescence properties. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6901-6905.

141. Choudhury, T. D.; Rao, N. V. S.; Tenent, R.; Blackburn, J.; Gregg, B.; Smalyukh, I. I., Homeotropic Alignment and Director Structures in Thin Films of Triphenylamine-Based Discotic Liquid Crystals Controlled by Supporting Nanostructured Substrates and Surface Confinement. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 609-617.

142. Liu, X.; Li, N.; Pang, Y.; Li, S.; Xiao, Y., Synthesis, self-assembly and photophysical properties of AIEE-active triphenylamine-based discotic liquid crystals. *J. Iran. Chem. Soc.* **2022**, *19*, 4411-4421.

143. Kubo, K.; Moriyama, Y.; Ujiie, S.; Mori, A., Synthesis and Properties of New Liquid Crystalline Organogelators with a Tris[4-(benzoylamino)phenyl]amine Core. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 984-986.

144. Domoto, Y.; Busseron, E.; Maaloum, M.; Moulin, E.; Giuseppone, N., Control over Nanostructures and Associated Mesomorphic Properties of Doped Self-Assembled Triarylamine Liquid Crystals. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1938-1948.

145. Feringán, B.; Martínez-Bueno, A.; Sierra, T.; Giménez, R., Triphenylamine-Containing Benzoic Acids: Synthesis, Liquid Crystalline and Redox Properties. *Molecules* **2023**, *28*, 2887.

146. Armao, J. J. I. V.; Maaloum, M.; Ellis, T.; Fuks, G.; Rawiso, M.; Moulin, E.; Giuseppone, N., Healable Supramolecular Polymers as Organic Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11382-11388.

147. Kim, T.; Mori, T.; Aida, T.; Miyajima, D., Dynamic propeller conformation for the unprecedentedly high degree of chiral amplification of supramolecular helices. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6689-6694.

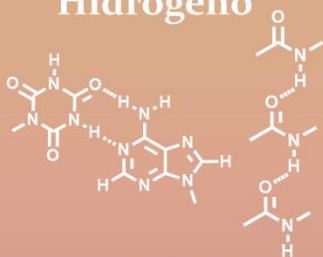
148. Kim, K. Y.; Kim, C.; Choi, Y.; Jung, S. H.; Kim, J. H.; Jung, J. H., Helicity Control of Triphenylamine-Based Supramolecular Polymers: Correlation between Solvent Properties and Helicity in Supramolecular Gels. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11763-11770.

149. Moulin, E.; Niess, F.; Maaloum, M.; Buhler, E.; Nyrkova, I.; Giuseppone, N., The Hierarchical Self-Assembly of Charge Nanocarriers: A Highly Cooperative Process Promoted by Visible Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6974-6978.
150. Kim, J.; Lee, J.; Kim, W. Y.; Kim, H.; Lee, S.; Lee, H. C.; Lee, Y. S.; Seo, M.; Kim, S. Y., Induction and control of supramolecular chirality by light in self-assembled helical nanostructures. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6959.
151. Kang, J. S.; Kang, S.; Suh, J.-M.; Park, S. M.; Yoon, D. K.; Lim, M. H.; Kim, W. Y.; Seo, M., Circularly Polarized Light Can Override and Amplify Asymmetry in Supramolecular Helices. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2657-2666.
152. Adelizzi, B.; Filot, I. A. W.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., Unravelling the Pathway Complexity in Conformationally Flexible N-Centered Triarylamine Trisamides. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6103-6110.
153. Osypenko, A.; Moulin, E.; Gavat, O.; Fuks, G.; Maaloum, M.; Koenis, M. A. J.; Buma, W. J.; Giuseppone, N., Temperature Control of Sequential Nucleation–Growth Mechanisms in Hierarchical Supramolecular Polymers. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13008-13016.
154. Li, F.; Li, X.; Wang, Y.; Zhang, X., Trismaleimide Dendrimers: Helix-to-Superhelix Supramolecular Transition Accompanied by White-Light Emission. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17994-18002.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

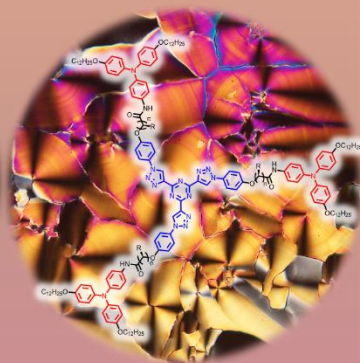
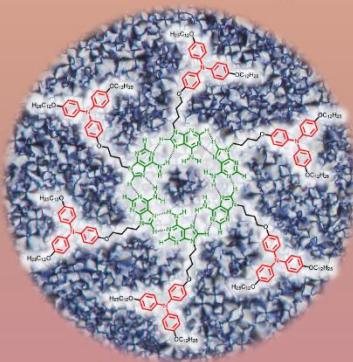
Enlace de
Hidrógeno



Semiconductores
Orgánicos



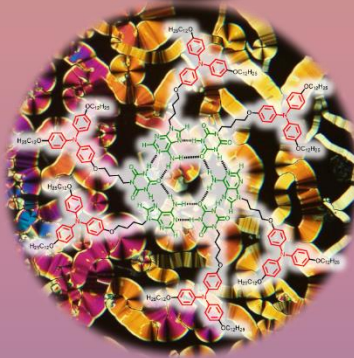
Cristales
Líquidos
Columnares



Agregados en
presencia de
disolventes



Quiralidad
Supramolecular



2.1. Objetivo

El objetivo general de esta tesis es obtener **nuevos cristales líquidos columnares** capaces de formar enlaces de hidrógeno, que nos permitan organizar unidades funcionales como la **tris(triazolil)triazina** y la TPA para estudiar el efecto de la organización supramolecular y la quiralidad en las propiedades semiconductoras y en la formación de agregados y geles en disolventes orgánicos.

2.2. Hipótesis de partida

La hipótesis de trabajo se basa en considerar que la transferencia de las propiedades intrínsecas de las moléculas a la mesofase está muy influenciada por la organización molecular dentro de la estructura supramolecular final, por lo que se requiere un diseño molecular adecuado que permita un control preciso de las interacciones intermoleculares. En este aspecto, el **enlace de hidrógeno** constituye una herramienta muy versátil para regular las interacciones entre moléculas y, como consecuencia, dirigir su organización.¹

Por un lado, el **enlace de hidrógeno** puede introducirse a través de grupos funcionales como el enlace amida, que refuercen otro tipo de interacciones a lo largo de las columnas (interacciones π - π y fuerzas de Van der Waals), promoviendo la estabilización de nanoestructuras columnares tanto en el estado cristal líquido como en agregados formados mediante el autoensamblado en presencia de disolventes.²

Por otro lado, el **enlace de hidrógeno** puede dictar el autoensamblado de moléculas sencillas a través del reconocimiento molecular entre unidades funcionales complementarias, como por ejemplo nucleobases, dando lugar a estructuras más complejas capaces de organizarse, así mismo, en arquitecturas columnares.³

2.3. Planteamiento del trabajo

De acuerdo con la hipótesis de partida, el diseño de los materiales de esta tesis está orientado hacia la obtención de **nuevos cristales líquidos columnares** y plantea dos retos principales: i) incorporar la unidad funcional de **TPA** en organizaciones columnares funcionales, y ii) utilizar el **enlace de hidrógeno** como herramienta para favorecer y estabilizar el apilamiento en fases columnares obtenidas a partir de derivados covalentes con grupos amida (**Capítulo 3**), así como para formar supramoléculas a partir de moléculas sencillas que sean capaces de organizarse en fases columnares (**Capítulo 4**). De esta forma, a través de procesos controlados de autoensamblado se pueden llegar a obtener materiales que presenten propiedades de transporte de carga, quiralidad supramolecular si se introducen centros estereogénicos en las moléculas, y materiales con un comportamiento dual capaces de autoensamblarse tanto en estado cristal líquido como en presencia de disolventes.

En el **Capítulo 3**, titulado **Trisamidas derivadas del núcleo de tris(triazolil)triazina**, se propone una aproximación covalente a partir del núcleo de **TTT**, el cual se une mediante espaciadores flexibles que incluyen un enlace amida a grupos periféricos promesógenos (**Figura 2.1**) que aportan capacidad de autoensamblaje en estado cristal líquido y en presencia de disolventes (**apartado 3.3**). En este apartado se analiza en detalle la formación de fases columnares y agregados en disolución, y sirve como punto de partida exploratorio para establecer la estrategia que permite incorporar unidades derivadas de **TPA** en la periferia del núcleo de **TTT** y conseguir propiedades semiconductoras (**apartado 3.4**).

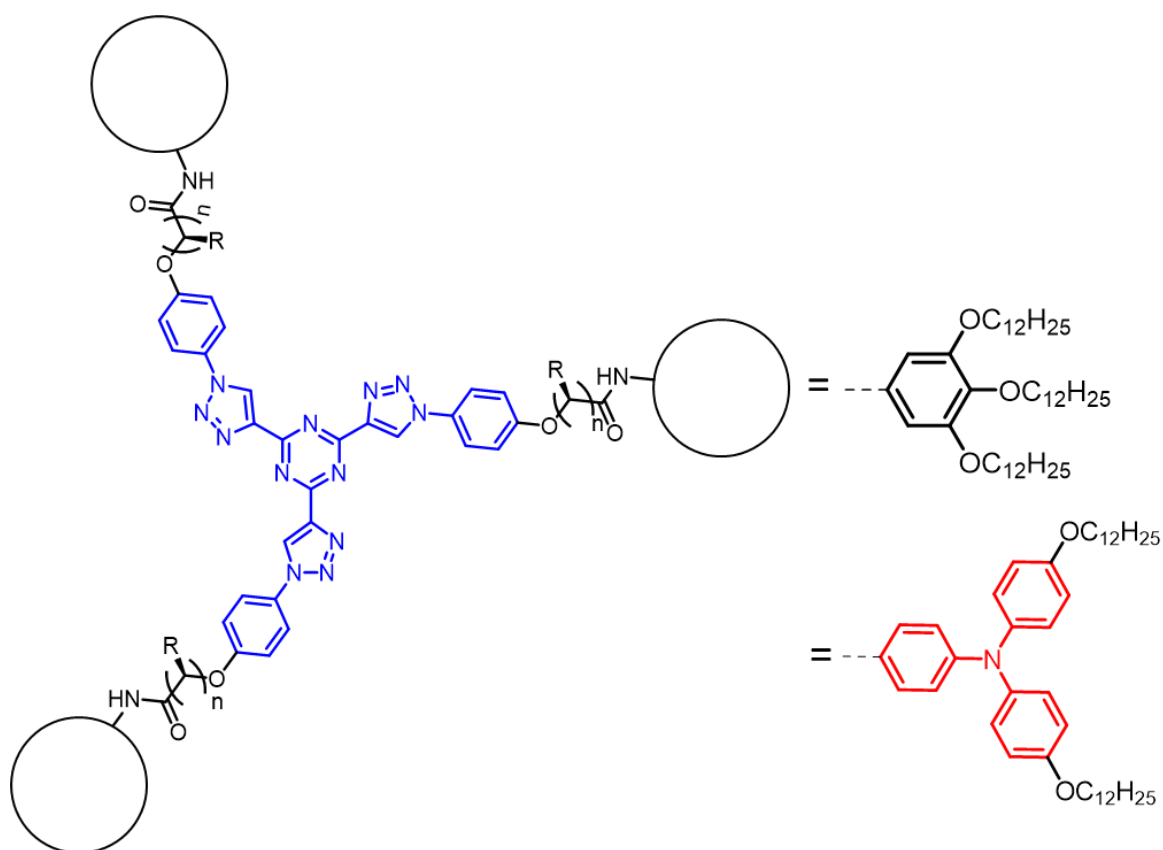


Figura 2.1. Estructuras moleculares de las trisamidas derivadas del núcleo de TTT con las unidades de 3,4,5-trialcoxifenilo y de TPA planteadas en el **Capítulo 3**.

En el **Capítulo 4**, titulado **Del ADN al estado cristal líquido: la adenina como unidad promotora de mesofases columnares**, se recoge la investigación realizada sobre la aproximación supramolecular a materiales nanoestructurados con organización columnar (**Figura 2.2**). Esta aproximación utiliza unidades moleculares sencillas portadoras de la unidad de TPA que se autoensamblan mediante enlaces de hidrógeno. La estrategia está basada en la capacidad de la **adenina** para formar complejos supramoleculares consigo misma (**apartado 4.3**), así como con derivados de **ácido cianúrico** (**apartado 4.4**).

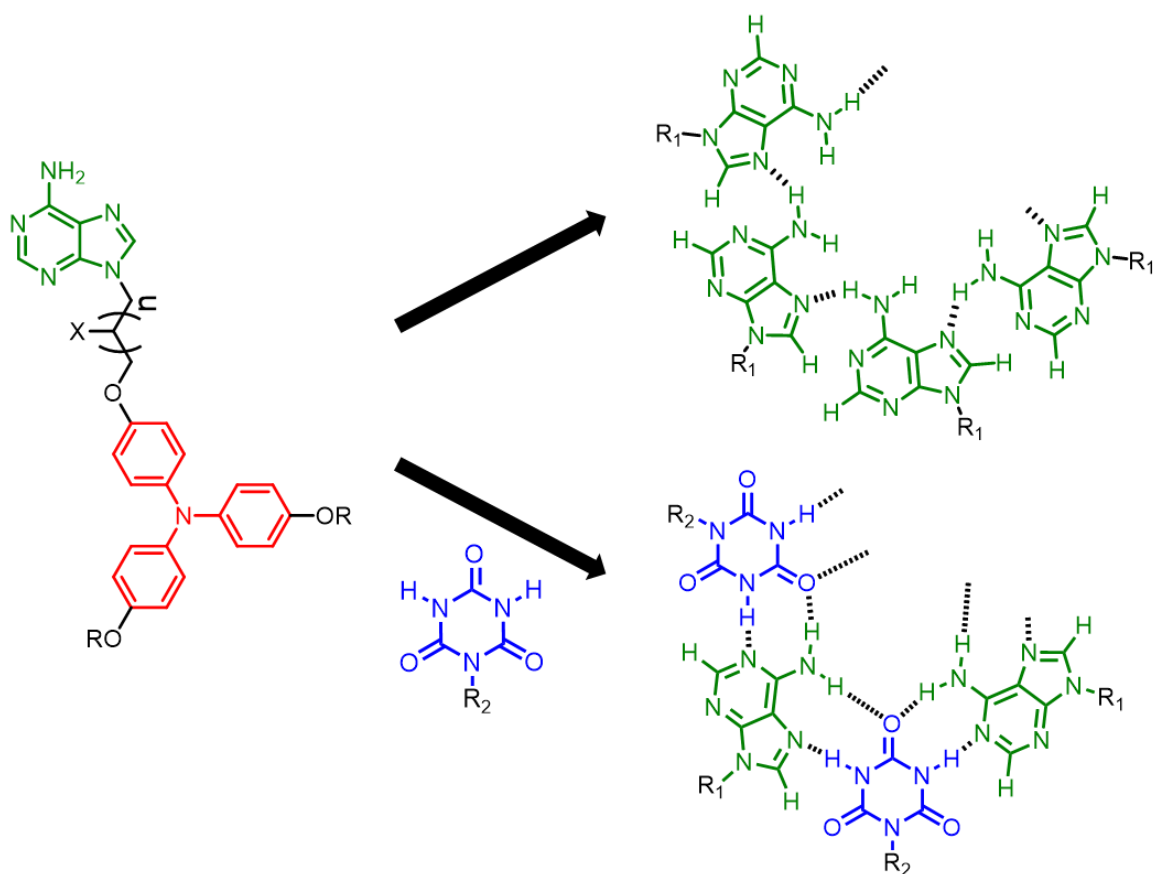


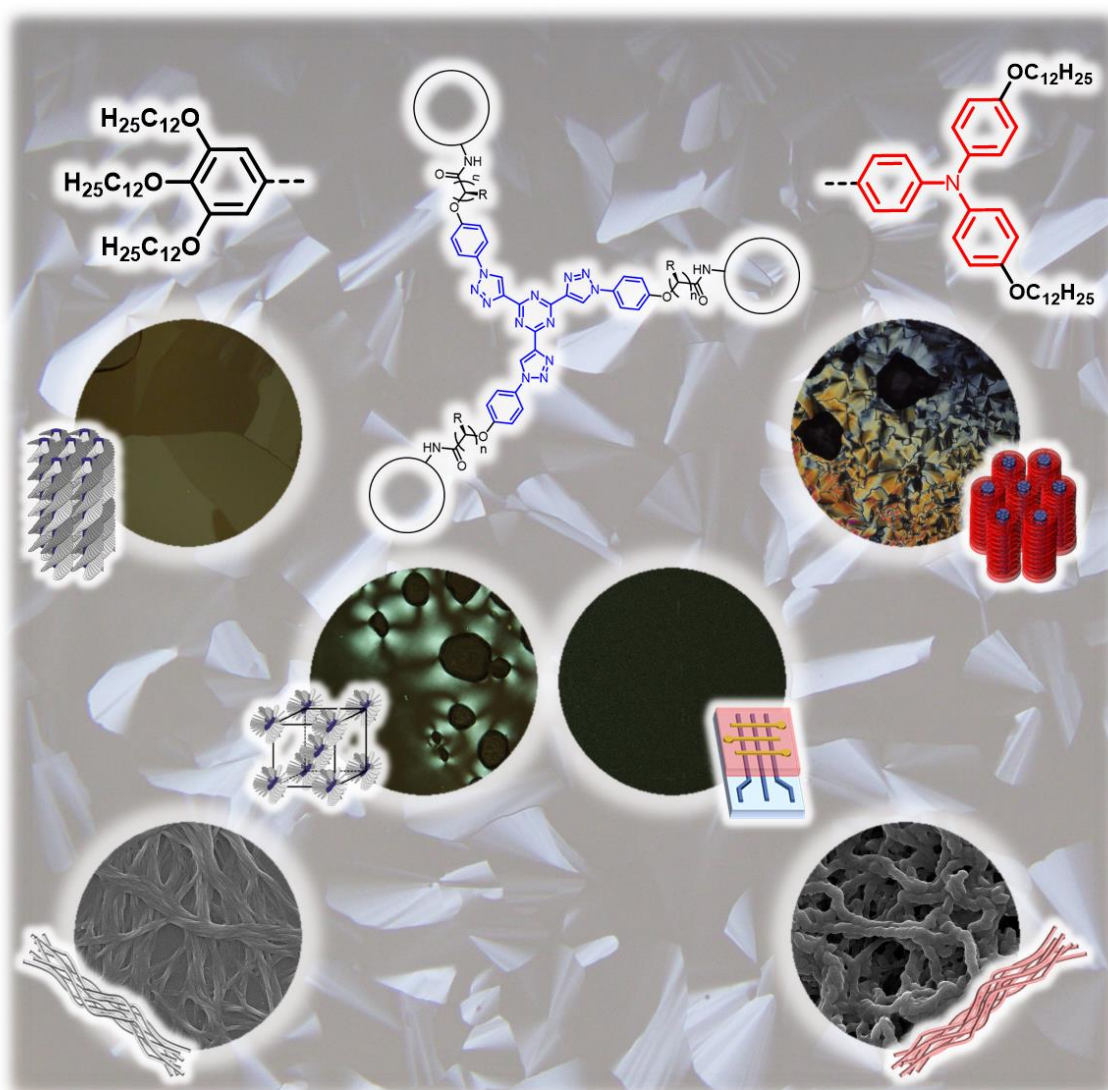
Figura 2.2. Estructura molecular general de los derivados de **adenina** y de **TPA** planteadas en el **Capítulo 4**, así como de los complejos supramoleculares formados entre las unidades de **adenina** y con derivados de **ácido cianúrico**.

2.4. Referencias

1. Liu, B.; Yang, T.; Mu, X.; Mai, Z.; Li, H.; Wang, Y.; Zhou, G., Smart Supramolecular Self-Assembled Nanosystem: Stimulus-Responsive Hydrogen-Bonded Liquid Crystals. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 448.
2. Castillo-Vallés, M.; Martínez-Bueno, A.; Giménez, R.; Sierra, T.; Ros, M. B., Beyond liquid crystals: new research trends for mesogenic molecules in liquids. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14454-14470.
3. Giménez, R.; Martínez-Bueno, A.; Sierra, T., Noncovalent Design of Columnar LCs on the Way to Nanostructured Functional Materials. In *Supramolecular Nanotechnology*, Azzaroni, O.; Conda-Sheridan, M., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2023**; Vol. 1, pp 425-446.

CAPÍTULO 3

TRISAMIDAS DERIVADAS DEL NÚCLEO DE TRIS(TRIAZOLIL)TRIAZINA



3.1. Introducción y antecedentes

Como se ha comentado previamente en el **Capítulo 1**, los cristales líquidos columnares generalmente están formados por moléculas aromáticas con forma discoide.¹⁻³ Además de la forma discótica clásica, de entre las estructuras menos convencionales que dan lugar a fases columnares, los mesógenos con forma de estrella con simetría C_3 destacan por su versatilidad. Este tipo de mesógenos suelen estar formados por un anillo aromático (normalmente benceno o triazina) unido en simetría C_3 a tres unidades promesógenas mediante diferentes tipos de espaciadores (**Figura 3.1**).^{4, 5} El diseño molecular es modular y permite un control preciso de la arquitectura interna de la mesofase ya que la naturaleza del núcleo,⁶ de las unidades promesógenas e incluso la del espaciador entre ambas partes⁷ pueden modificar las interacciones intermoleculares que dictan el autoensamblado de las moléculas. Además, la naturaleza más rígida o flexible de los espaciadores, así como el número de cadenas alquílicas presentes en la periferia, promueven que este tipo de estructuras adquieran diferentes conformaciones no simétricas que les permitan un llenado efectivo del espacio, e incluso organizarse en otras fases cristal líquido diferentes como esmécticas^{8, 9} y cúbicas.^{10, 11}

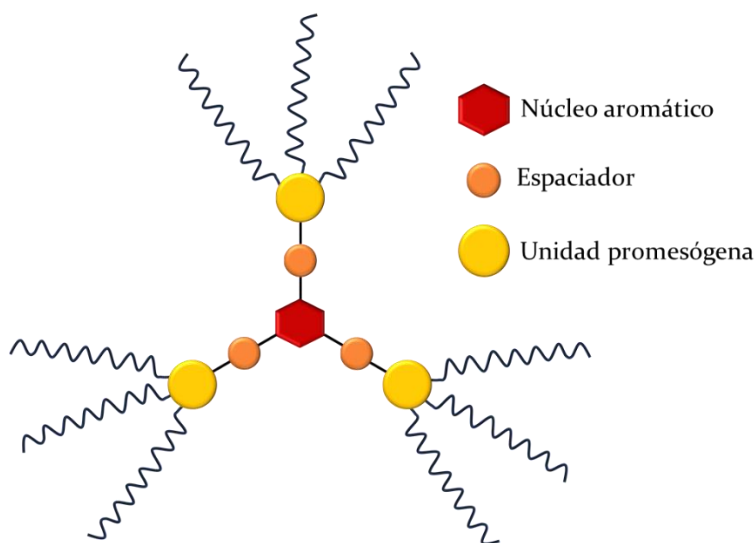


Figura 3.1. Representación esquemática de un mesógeno con forma de estrella.

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado una nueva estructura con forma de estrella derivada de triazina, en concreto **2,4,6-tris(1,2,3-triazol-4-il)-1,3,5-triazina (TTT)**. Esta estructura ha demostrado una alta tendencia a formar mesofases columnares funcionales en las que se ha observado que es capaz de adquirir una conformación C_3 simétrica en forma de disco o una conformación asimétrica en forma de semidisco, en función de la estructura del espaciador y del número de cadenas alquílicas que tengan las unidades promesógenas en la periferia.¹²⁻¹⁴ Estudios posteriores de DRX y cálculos computacionales han demostrado que ambas conformaciones son posibles, y tienen energías similares, ya que la conformación C_3 simétrica del compuesto T3-C₄ es solo 2.8 kcal/mol más estable que la conformación asimétrica.¹⁵ Además, este núcleo también ha demostrado ser un candidato prometedor en la obtención de agregados nanoestructurados en presencia de disolventes.¹⁶

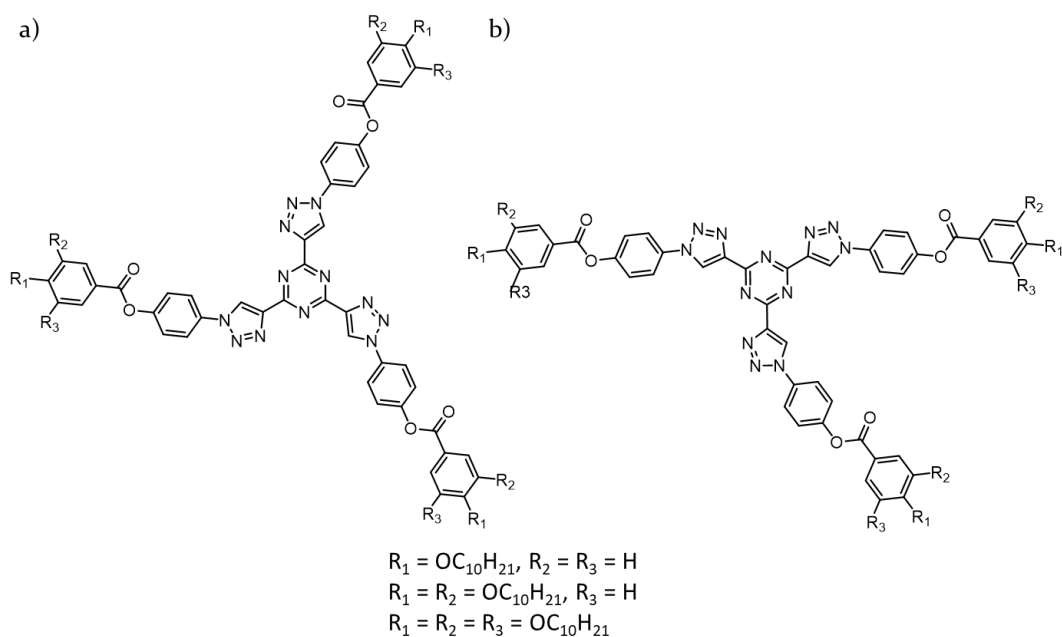


Figura 3.2. Derivados del núcleo de TTT (a) en una conformación C_3 simétrica y (b) en una conformación asimétrica.

La presencia de interacciones supramoleculares tales como los enlaces de hidrógeno que refuerzan las interacciones π - π y las fuerzas de Van der Waals que promueven la formación de fases columnares, pueden ejercer un papel muy importante en el autoensamblaje, ya que favorecen y estabilizan estas

arquitecturas.^{17, 18} Uno de los grupos funcionales más utilizados en la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, tanto en la naturaleza como en la química sintética, es el grupo amida. El carácter dador del NH y el carácter aceptor del C=O presentes en este grupo funcional promueven la formación enlaces de hidrógeno complementarios y unidireccionales moderadamente fuertes. Este aspecto es especialmente interesante en moléculas con simetría C_3 , ya que esta estructura ofrece la posibilidad de incluir tres grupos amida dentro de la misma molécula que den lugar a enlaces de hidrógeno triples entre mesógenos a lo largo de la columna, estabilizándolas y favoreciendo la formación de estructuras helicoidales. Además, el grupo amida posee un momento dipolar moderadamente grande que puede transmitirse a lo largo del eje columnar dotando a las mesofases columnares con un dipolo macroscópico, el cual puede proporcionar su respuesta a campos eléctricos e incluso la aparición de propiedades ferroeléctricas.¹⁹

Uno de los ejemplos más representativos de moléculas con simetría C_3 que presentan tres enlaces amida en su estructura son los derivados de BTA.²⁰ En estos compuestos, los enlaces amida establecen enlaces de hidrógeno intermoleculares triples que dictan la formación de agregados unidimensionales helicoidales y promueven la transferencia de la quiralidad molecular dentro de los mismos.²¹ Otros núcleos con forma de estrella como el oligo(feniletinileno),²² 1,3,5-trifenilbenceno²³ o trifenilamina²⁴ también han sido modificados con grupos funcionales amida para obtener tricarboxamidas que den lugar a organizaciones helicoidales unidimensionales tanto en el estado cristal líquido como en presencia de disolventes.

La mayoría de las tricarboxamidas descritas contienen el grupo amida directamente unido al núcleo aromático, mientras que el uso de espaciadores alifáticos flexibles entre el núcleo y las unidades promesógenas apenas ha sido explorado.²⁵ No obstante, los espaciadores amida alifáticos en los brazos permiten la segregación de las diferentes unidades funcionales en la mesofase. Como se comenta, existen pocos ejemplos que utilizan espaciadores amida flexibles. Sin embargo, estos tienen un alto potencial, ya que, en un contexto diferente, Aida y colaboradores introdujeron espaciadores amida flexibles y

observaron que la presencia y longitud influía en la formación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares en moléculas de 4,5-ditiazolnitrilo y esto modificaba tanto las propiedades cristal líquido como las propiedades ferroeléctricas de los materiales (**Figura 3.3**).²⁶

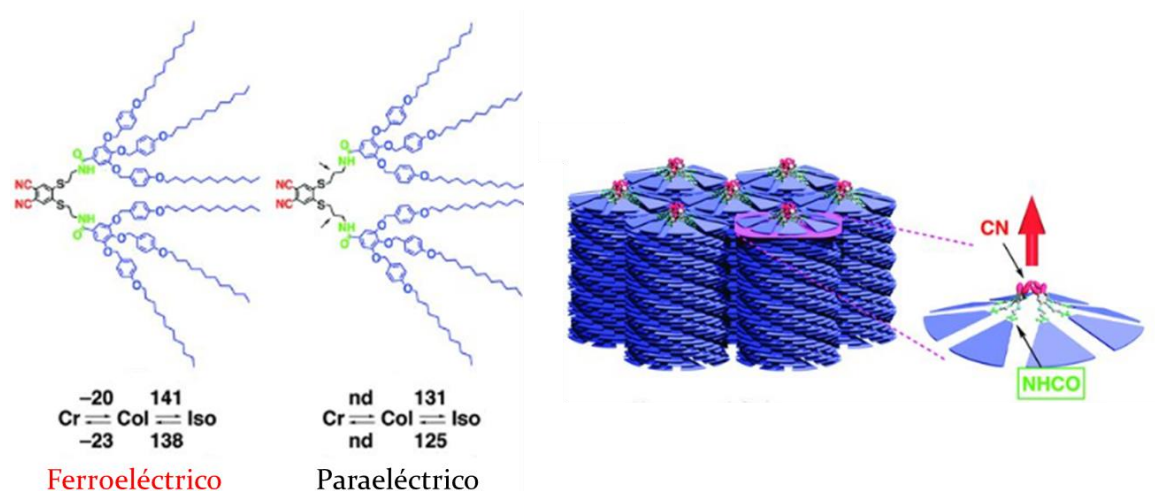


Figura 3.3. Representación esquemática de los derivados de 4,5-ditiazolnitrilo reportados por Aida y colaboradores. Adaptado ref. 26.

3.2. Objetivos y plan de trabajo

El objetivo general de este capítulo es estudiar la influencia que tiene la introducción de espaciadores amida flexibles de diferente longitud entre el núcleo de **TTT** y dos unidades promesógenas periféricas distintas, por un lado, 3,4,5-trialcoxifenilo y por otro la unidad funcional **TPA**. De acuerdo con lo expuesto en el apartado de introducción y antecedentes, se espera que el grupo funcional amida ayude a estabilizar las fases cristal líquido y promueva la formación de autoensamblados en presencia de disolventes orgánicos a través de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, mejorando con ello propiedades como el transporte de carga en los derivados de **TPA** o la transferencia de quiralidad molecular tanto en estado cristal líquido como en presencia de disolventes orgánicos. Para ello, se han diseñado dos nuevas familias de trisamidas simétricas derivadas del núcleo de **TTT**.

En el **apartado 3.3.** de este capítulo se describen tres derivados de TTT que presentan tres unidades 3,4,5-trialcoxifenilo periféricas unidas a través de tres tipos de espaciadores amida flexibles. La nomenclatura empleada para designar estos derivados utiliza una T para referirse al núcleo de TTT, un número y una C que indica el número de átomos de carbono del espaciador y un asterisco que indica, en caso de que exista, un centro estereogénico. De los tres compuestos descritos, el primero posee un espaciador de dos átomos de carbono (**T-2C**), el segundo un espaciador derivado del ácido (*S*)-2-hidroxi-propanoico con un centro estereogénico (**T-2C***) y el tercero un espaciador de tres átomos de carbono (**T-3C**) (**Figura 3.4**). Estos derivados han servido como modelo para estudiar cómo afecta al autoensamblado del núcleo de TTT la presencia de los diferentes espaciadores amida flexibles.

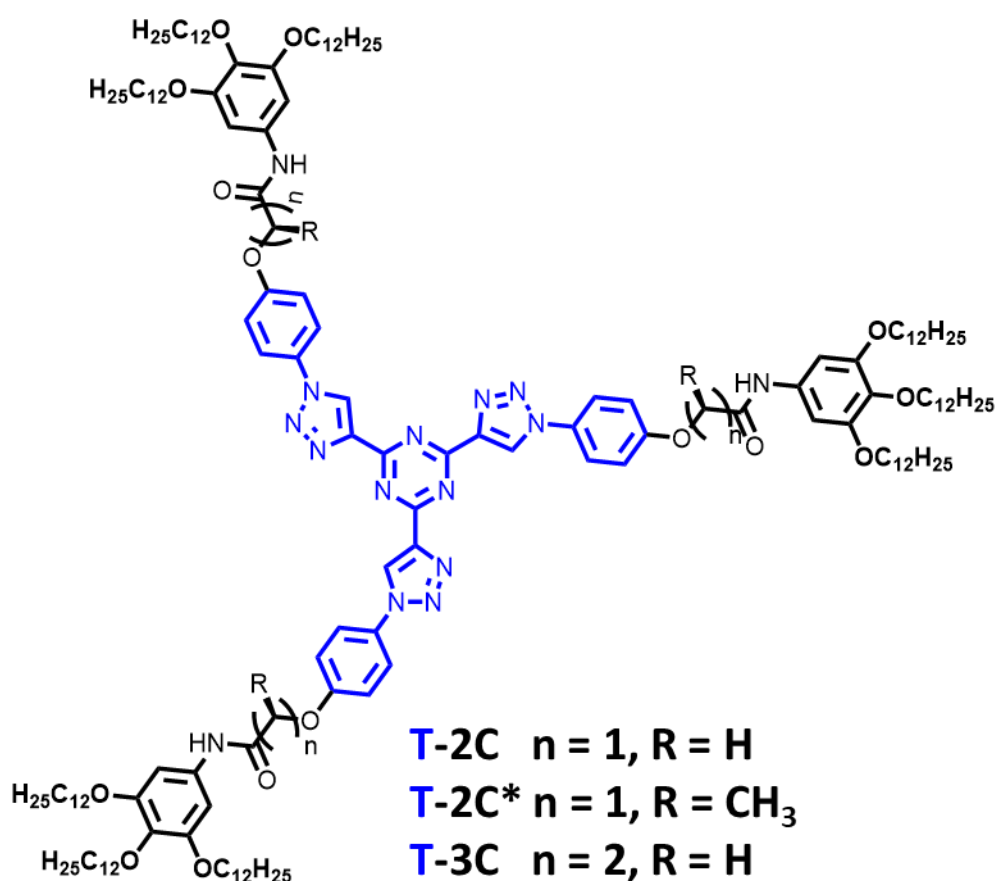


Figura 3.4. Estructura química de la familia de trisamidas estudiadas en el **apartado 3.3.**

En el **apartado 3.4.** de este capítulo se describen tres derivados con el mismo diseño, pero que presentan tres unidades funcionales de TPA en la periferia

del núcleo de TTT con el objetivo de dotar al material con propiedades semiconductoras (**Figura 3.5**). La nomenclatura utilizada para designar estos derivados es la misma que la utilizada para los derivados del **apartado 3.3.**, pero en este caso se ha añadido la abreviatura TPA después de la del espaciador para referirse a la unidad de trifenilamina (**T-2CTPA**, **T-2C*TPA**, **T-3CTPA**).

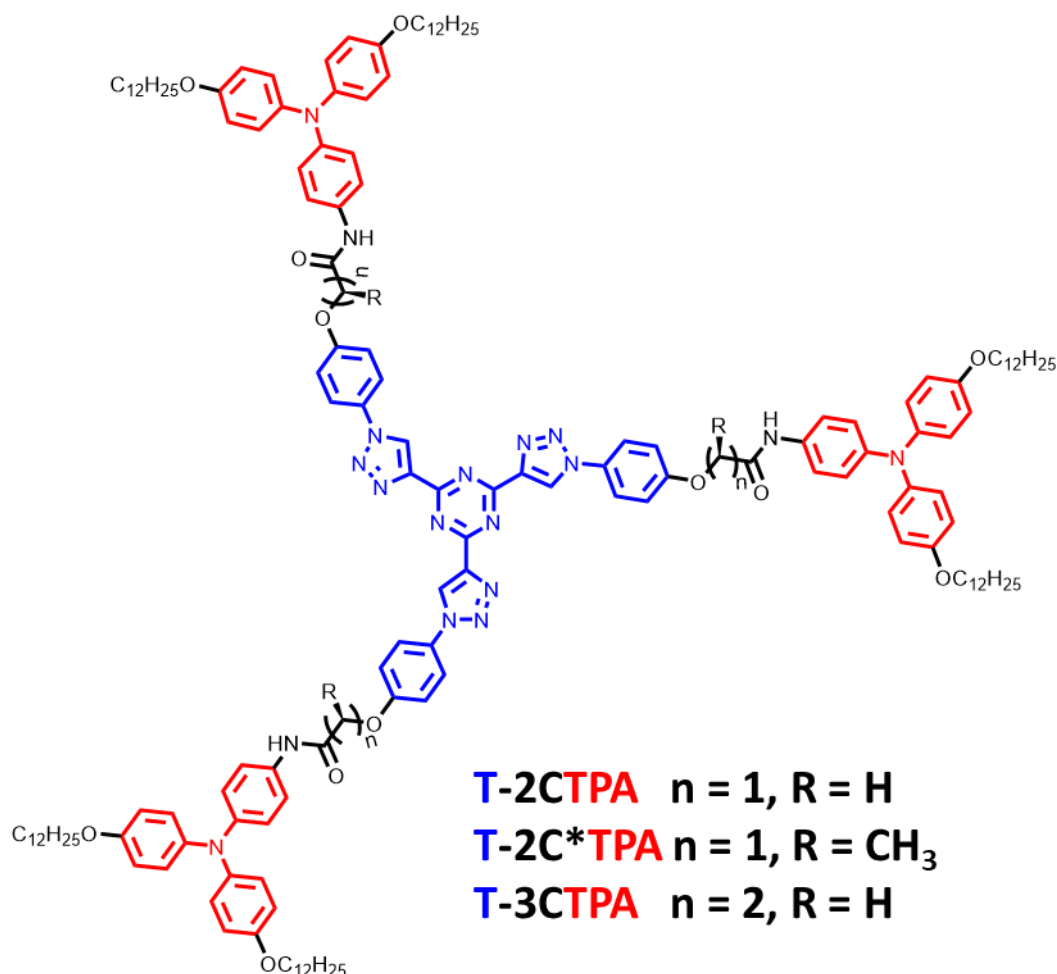


Figura 3.5. Estructura química de la familia de trisamidas estudiadas en el **apartado 3.4**.

Para la consecución de estos objetivos se plantearon las siguientes tareas:

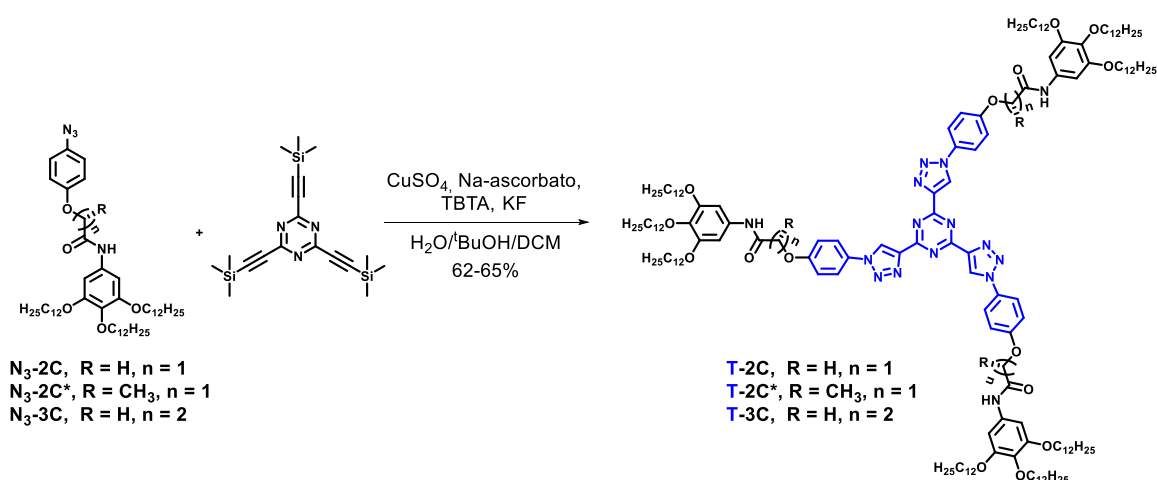
- Síntesis y caracterización de las trisamidas derivadas de TTT
- Estudio de las propiedades térmicas y comportamiento cristal líquido de los compuestos puros por microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X (DRX).

- Estudio de la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos amida en la mesofase mediante espectroscopia infrarroja (FTIR).
- Estudio de la transmisión de la quiralidad molecular a la mesofase con los derivados quirales por dicroísmo circular electrónico.
- Estudio de las propiedades gelificantes de los materiales y de la morfología de los agregados formados por microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Estudio de la organización de las moléculas en los geles por DRX.
- Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos a través del estudio de las propiedades electroquímicas de los materiales mediante voltamperometría cíclica y de sus propiedades de movilidad de carga mediante la técnica SCLC.

3.3. Trisamidas con espaciadores flexibles derivadas de TTT

3.3.1. Síntesis y caracterización

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo a través del acoplamiento de las azidas aromáticas al núcleo de 2,4,6-tris(trimetilsililetinil)-1,3,5-triazina mediante una reacción *one-pot*, consistente en una triple desprotección de los grupos trimetilsililo y una triple cicloadición de azidas a alquinos catalizada por Cu^{I} (CuAAC) (Esquema 3.1).



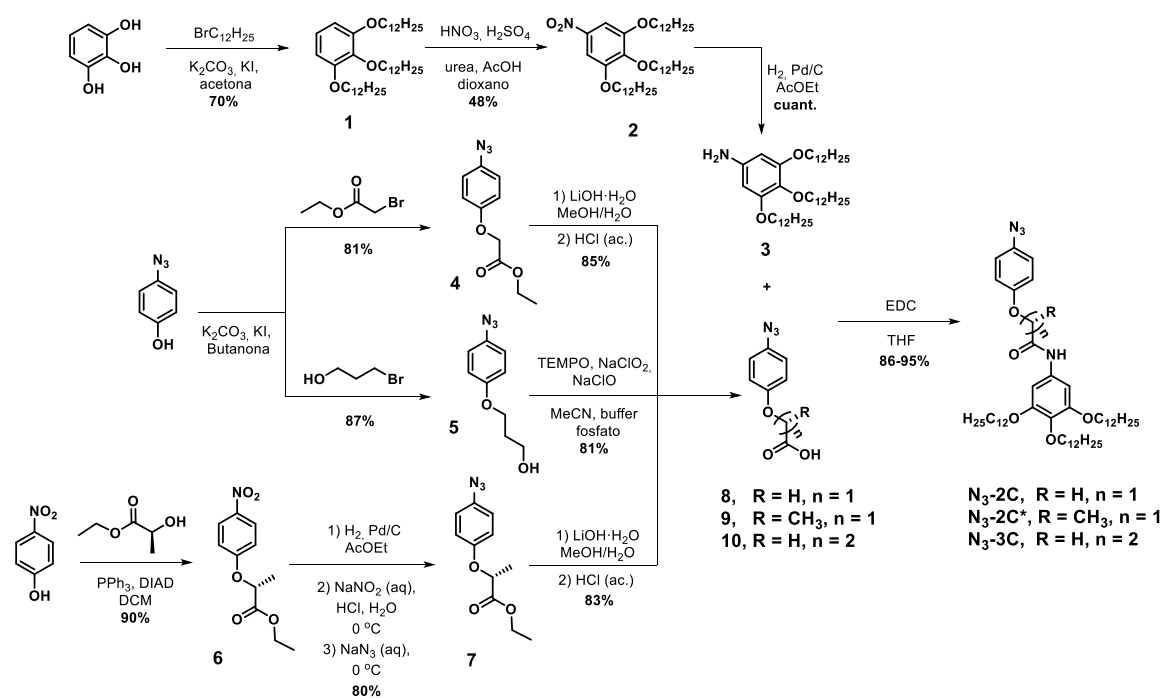
Esquema 3.1: Síntesis de los compuestos T-2C, T-2C* y T-3C.

Esta reacción *click* había sido descrita previamente en nuestro grupo de investigación utilizando como disolvente una mezcla THF/ H_2O , CuSO_4 /ascorbato de sodio como fuente de Cu^{I} y TBAF para la desprotección de los grupos trimetilsililo.¹³ Sin embargo, con estas condiciones los rendimientos obtenidos se encontraban en torno al 40-50% debido a que durante el proceso de reducción del Cu^{II} a Cu^{I} ocurrían reacciones laterales en el núcleo de triazina que reducían bastante la eficiencia del proceso. Para evitar estas reacciones laterales, se optimizó la reacción adaptando nuestro procedimiento *one-pot* a las condiciones de la reacción CuAAC descritas para 2,4,6-trietinil-[1,3,5]-triazina.²⁷ Estas condiciones utilizan una mezcla bifásica de diclorometano, *tert*-butanol y agua en proporciones 8/2/1, y tris(benciltriazolilmetil)amina (TBTA) como agente quelante para favorecer

la presencia de cobre (I) en la fase orgánica. Para reducir el número de pasos y posibles reacciones laterales como la dimerización entre los grupos alquino, la desprotección del núcleo de 2,4,6-tris(trimetilsililetinil)-1,3,5-triazina se realizó *in situ*. Para ello se añadió gota a gota una disolución acuosa de fluoruro de potasio a la mezcla de reacción, de manera que la desprotección fuese lenta y estuviese favorecida la reacción CuAAC con los grupos azida.

Utilizando estas condiciones de reacción se evita la formación de subproductos, observando una conversión completa por ^1H -RMN. Sin embargo, el proceso de purificación de estos compuestos es complejo debido a la polaridad de los grupos amida presentes en la molécula requiere la utilización de disolventes muy polares en la purificación por cromatografía de columna, de manera que se arrastran otras impurezas y se producen pérdidas. Aun así, se consiguió mejorar el rendimiento aislado al 65 %.

Las azidas precursoras $\text{N}_3\text{-2C}$, $\text{N}_3\text{-2C}^*$ y $\text{N}_3\text{-3C}$ se sintetizaron mediante una reacción de amidación entre las azidas funcionalizadas con ácidos carboxílicos **8**, **9** y **10** con 3,4,5-tridodeciloanilina (**3**) en presencia de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) (Esquema 3.2).



Esquema 3.2: Síntesis de las azidas $\text{N}_3\text{-2C}$, $\text{N}_3\text{-2C}^*$ y $\text{N}_3\text{-3C}$.

La síntesis de la 3,4,5-tridodeciloanilina (**3**)(Esquema 3.2) se llevó a cabo siguiendo un procedimiento descrito previamente en la bibliografía.²⁸ Inicialmente, mediante una reacción de Williamson se introdujeron las cadenas alquílicas en el pirogalol (**1**). Posteriormente, mediante una nitración se introdujo el grupo nitro en la posición 5 del anillo aromático (**2**), el cual se redujo mediante hidrogenación catalítica para dar lugar a la anilina (**3**).

Las azidas funcionalizadas con ácidos carboxílicos (**8**, **9** y **10**) se sintetizaron tomando como punto de partida *p*-azidofenol para la introducción de los espaciadores aquirales y *p*-nitrofenol para la introducción del espaciador quiral (Esquema 3.2). La azida con el espaciador de dos carbonos (**4**) se obtuvo alquilando *p*-azidofenol con bromoacetato de etilo mediante una eterificación de Williamson. Posteriormente, el grupo éster se hidrolizó en medio básico y se acidificó para dar lugar al grupo ácido carboxílico (**8**). Para obtener la azida con el espaciador de tres carbonos (**10**), una ruta similar a la azida anterior requiere la introducción de 3-bromopropanoato de etilo, pero no fue posible utilizando las mismas condiciones debido a la competencia con la reacción de α,β -eliminación. Por ello, se alquiló *p*-azidofenol con 3-bromo-1-propanol mediante una reacción de Williamson (**5**), que tras la oxidación del grupo alcohol terminal con TEMPO y NaClO₂ dio lugar al ácido carboxílico (**10**).²⁹ La introducción del espaciador quiral se llevó a cabo mediante una reacción de Mitsunobu, la cual es incompatible con *p*-azidofenol ya que el grupo azida reacciona con la trifenilfosfina reduciéndose a amino.³⁰ Por ello, el (*S*)-lactato de etilo se introdujo inicialmente al *p*-nitrofenol (**6**), reduciendo en una etapa posterior el grupo nitro a amino, el cual tras una diazotización en presencia de azida de sodio, dio lugar a la azida aromática deseada (**7**). Como en el caso del compuesto con el espaciador aquiral, el grupo éster se transformó en ácido carboxílico (**9**) mediante una reacción de saponificación.

3.3.2. Propiedades cristal líquido

3.3.2.1. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas y el comportamiento cristal líquido de los compuestos T-2C, T-2C* y T-3C se estudiaron por MOP, termogravimetría, DSC y DRX (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Propiedades térmicas de los compuestos T-2C, T-2C* y T-3C.

Compuesto	Propiedades térmicas ^[a] (T °C, [ΔH kJ/mol])	T _{5%} ^[b]
T-2C	Col _h 80 ^[c] BCC 204 ^[d] [II] M 231 [2.2] ^[e] I	350
T-2C*	Col _h 90 ^[c] BCC 158 [0.9] I	338
T-3C	Col _h 131 [6.7] BCC 216 [3.8] ^[e] I	342

Col_h = Columnar hexagonal; BCC = fase cúbica centrada en las cuerpo, M = mesofase no identificada

^[a] Temperaturas de onset y entalpías obtenidas del segundo ciclo de calentamiento de DSC a una velocidad de barrido de 10 °C/min.

^[b] Temperatura correspondiente a la pérdida del 5 % de masa obtenida por TGA.

^[c] Temperaturas obtenidas por DRX y POM.

^[d] Temperatura tomada en el máximo del pico.

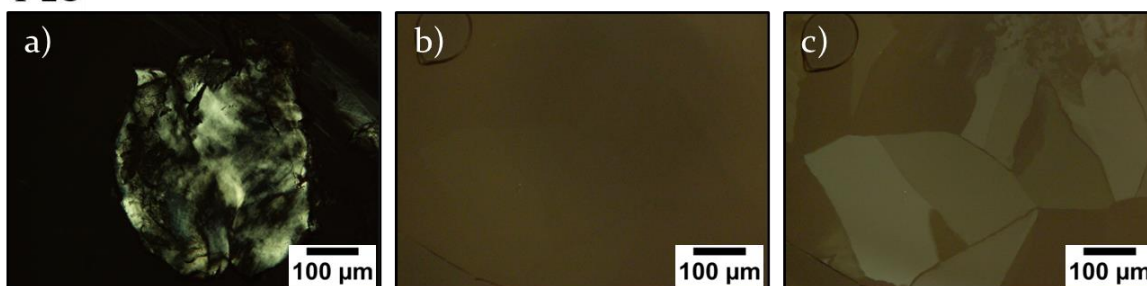
^[e] Datos obtenidos durante el primer ciclo de calentamiento de DSC.

Como puede verse en la **Tabla 3.1**, todos los compuestos presentan comportamiento cristal líquido en un intervalo amplio de temperatura, con mesofases estables a temperatura ambiente.

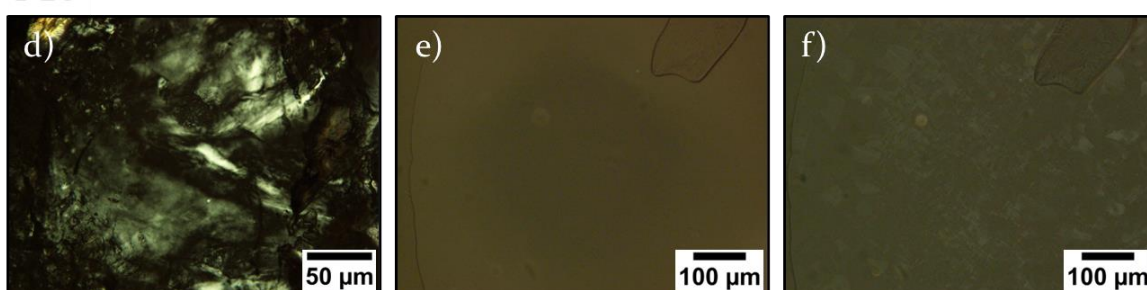
En el MOP, los compuestos T-2C y T-2C* obtenidos tras la síntesis muestran birrefringencia a temperatura ambiente (**Figura 3.6a, d**), la cual desaparece progresivamente al calentar por encima de 80-90 °C. Al llegar a esta temperatura los materiales son ópticamente isótropos, algo que está de acuerdo con la formación de una fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (ver estudios DRX). En esta fase, al aplicar estrés mecánico a las muestras, se observa la aparición de birrefringencia, la cual desaparece rápidamente al dejar de presionar la muestra. Tras enfriar desde el estado de líquido isótropo no se observa birrefringencia (**Figura 3.6b, e**) a no ser que se aplique estrés mecánico. No obstante, al enfriar las muestras por debajo de 70 °C, se puede

observar la formación de una textura de tipo mosaico algo birrefringente (**Figura 3.6c, f**) que indica la transición a la fase Col_h, la cual permanece estable a temperatura ambiente.

T-2C



T-2C*



T-3C

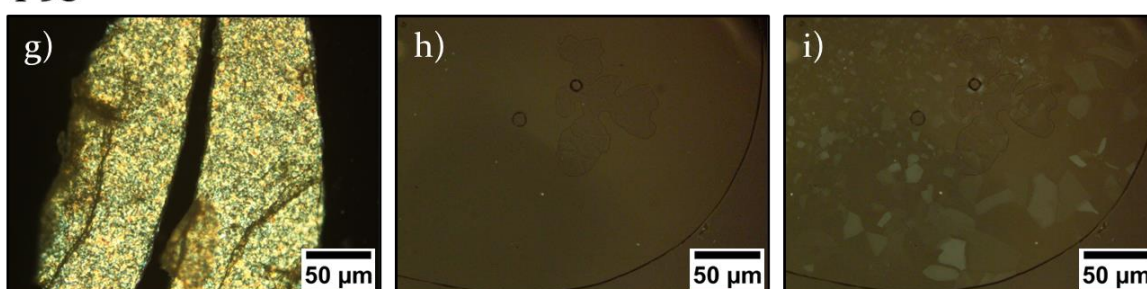


Figura 3.6. Fotografías de las texturas observadas por MOP (a, d, g) de muestras de los compuestos obtenidos tras la síntesis a temperatura ambiente, (b, e, h) a 150 °C tras enfriar desde el estado líquido isótropo y (c, f, i) a temperatura ambiente tras enfriar desde líquido isótropo.

El compuesto **T-3C** se obtiene de la síntesis como un sólido cristalino (**Figura 3.6g**) que durante el primer calentamiento empieza a ser un líquido viscoso ópticamente isótropo a partir de 155 °C. Al calentar por encima de esa temperatura, solo se observa birrefringencia al aplicar estrés mecánico en la muestra, siendo consistente con la formación de una fase BCC al igual que se observa para los análogos de espaciador corto **T-2C** y **T-2C***. Al enfriar desde el estado líquido isótropo, en este caso tampoco se observa birrefringencia sin

aplicar estrés mecánico hasta los 120 °C (**Figura 3.6i**), coincidiendo con la transición a la fase Col_h, la cual se mantiene estable a temperatura ambiente sin observarse transiciones que impliquen fases cristalinas en los sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento. En el proceso de calentamiento, la desaparición de la birrefringencia tras la formación de la fase BCC isótropa se observa a 131 °C.

A pesar de que todos los compuestos presentan una pérdida de masa del 5% por encima de los 335 °C (temperatura de unos 100 °C por encima del paso a líquido isótropo), cuando los compuestos **T-2C** y **T-3C** se calientan cerca de la transición a líquido isótropo, se observa la aparición de puntos naranjas en algunas zonas de la muestra, indicando una descomposición parcial del material en la que no se generan volátiles. Además, los termogramas de DSC correspondientes al primer y segundo ciclo de calentamiento no son idénticos, ya que se observa una pequeña reducción en la entalpía y en las temperaturas de las transiciones (**Figura 3.7**). Esta descomposición parcial de los materiales se tuvo en cuenta para la caracterización térmica del material y para el tratamiento térmico utilizado en los experimentos de DRX.

Por DSC, el compuesto **T-2C** muestra tres transiciones anchas antes de la transición a líquido isótropo durante el primer calentamiento, cuyos máximos aparecen a 70 °C, 160 °C y 204 °C (**Figura 3.7a**). Las dos primeras transiciones no se observan de nuevo durante el primer ciclo de enfriamiento, por lo que estas transiciones se atribuyen a que el material se obtiene de la síntesis con un carácter parcialmente cristalino. De acuerdo con esto y con lo observado por POM y DRX, la transición de la fase Col_h a la fase BCC no se observa en el DSC. La mesofase correspondiente a la transición observada a 204 °C (M) no pudo ser identificada ya que a esas temperaturas el material no es estable durante el tiempo necesario para realizar los experimentos de DRX.

La presencia de un espaciador ramificado que dificulta las interacciones intermoleculares en el compuesto **T-2C***, hace que este muestre un punto de aclaramiento mucho menor que **T-2C**, y por tanto no llegue a mostrar signos de descomposición al pasar al estado líquido isótropo. En este caso, durante el primer calentamiento se observan dos transiciones anchas en torno a 70 °C y 115 °C que podrían estar relacionadas con una cristalinidad parcial del

material (**Figura 3.7b**), ya que durante el segundo calentamiento únicamente se observa la transición a líquido isótropo a 158 °C. De nuevo, en este caso tampoco se detecta por DSC la transición de la fase Col_h a la fase BCC.

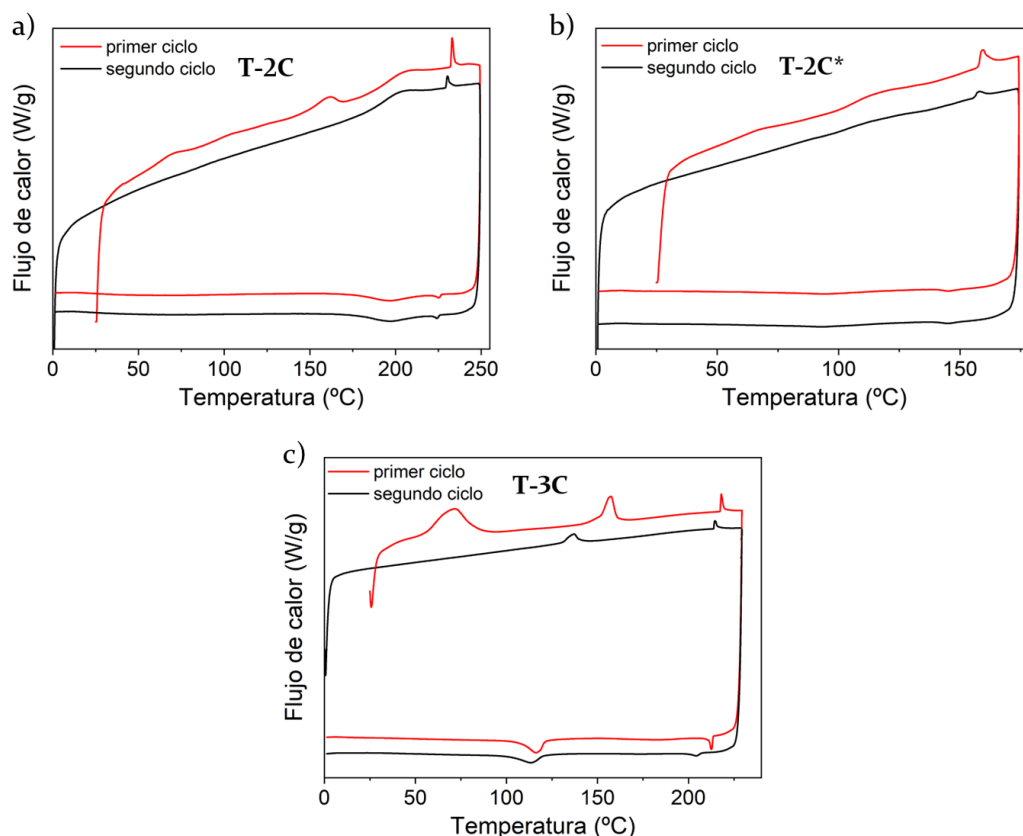


Figura 3.7. Termogramas de DSC de los compuestos (a) T-2C, (b) T-2C* y (c) T-3C durante primer y segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento registrados a 10°C/min.

El compuesto T-3C posee mayor carácter cristalino en comparación con sus análogos, como puede deducirse de la entalpía de la transición observada a 70 °C y una transición adicional a 150 °C durante el primer calentamiento (**Figura 3.7c**). En el primer enfriamiento a 120 °C aparece una transición que se observa de nuevo durante el segundo calentamiento a 131 °C. A diferencia de lo observado para sus análogos, esta transición corresponde con el cambio de la fase Col_h a la fase BCC.

3.3.2.2. Estudio estructural por DRX

Las características estructurales de las diferentes mesofases se estudiaron por DRX a temperatura variable y se muestran en la **Tabla 3.2**. Los experimentos se llevaron a cabo en muestras prensadas a 200 °C en los capilares y posteriormente enfriadas lentamente a temperatura ambiente en el caso de los compuestos **T-2C** y **T-3C** para evitar su descomposición, o calentadas hasta el estado líquido isótropo y enfriadas lentamente a temperatura ambiente en el caso del compuesto **T-2C***.

Tabla 3.2. Datos de DRX de los compuestos **T-2C**, **T-2C*** y **T-3C** a diferentes temperaturas

Compuesto	T (°C)	Mesofase	Parámetros de red	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	Índices de Miller (hkl)			
T-2C	t.a.	Col _h	$a = 42.9 \text{ \AA}$ $c = 3.4 \text{ \AA}$	37.2	37.2	100			
				21.5	21.5	110			
				4.5(dif)					
				3.4		001			
				170	BCC	$a_c = 53.6 \text{ \AA}$	37.9	37.9	110
			26.7	26.8	200				
			21.9	21.9	211				
			19.0	19.0	220				
			4.5(dif)						
T-2C*	t.a.	Col _h	$a = 42.2 \text{ \AA}$	36.5	36.5	100			
				21.0	21.1	110			
				4.5(dif)					
				150	BCC	$a_c = 49.9 \text{ \AA}$	35.2	35.3	110
							24.7	24.9	200
			20.6	20.4	211				
			4.5(dif)						

T-3C	t.a.	Col_h	$a = 45.5 \text{ \AA}$	39.4	39.4	100
				22.9	22.7	110
				4.5(dif)		
	180	BCC	$a_c = 58 \text{ \AA}$	41.1	41.0	110
				29.0	29.0	200
				23.5	23.7	211
				20.6	20.5	220
				15.5	15.5	321
				4.5(dif)		

Col_h = Columnar hexagonal; BCC = fase cúbica centrada en el cuerpo, dif = halo difuso

A temperatura ambiente, los difractogramas de los tres compuestos muestran dos reflexiones a bajo ángulo que corresponden a distancias que guardan una relación $d, d/\sqrt{3}$ (Figura 3.8) y que están de acuerdo con las reflexiones (100) y (110) de una mesofase Col_h.

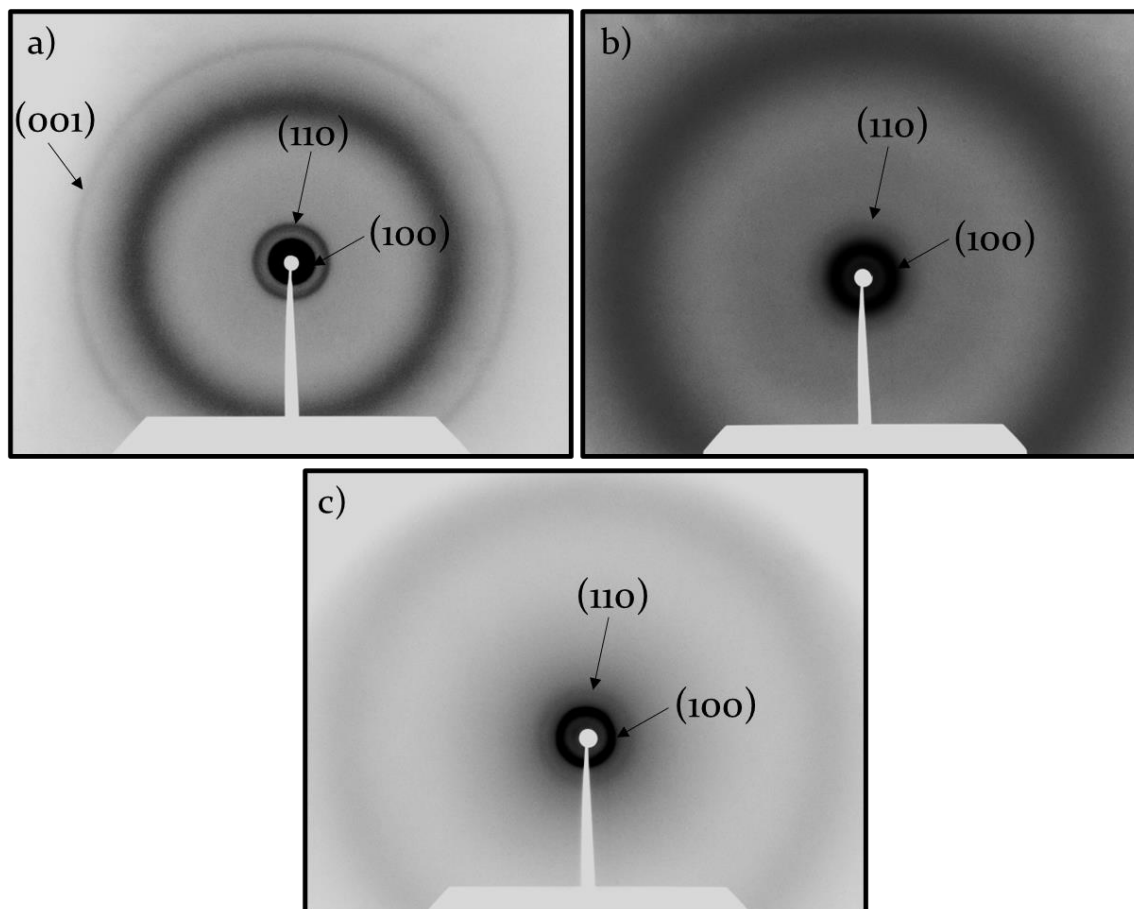


Figura 3.8. Difractogramas de RX de los compuestos (a) T-2C, (b) T-2C* y (c) T-3C a temperatura ambiente.

En la zona de alto ángulo, todos ellos muestran el halo difuso característico del estado cristal líquido a 4.5 Å. Además, el compuesto **T-2C** muestra una reflexión adicional (001) en la zona de alto ángulo a 3.4 Å (**Figura 3.8a**), que indica una distancia periódica de apilamiento a lo largo de las columnas (parámetro c , **Tabla 3.2**).

El número de moléculas por celdilla unidad (Z) de la fase Col_h se estimó haciendo uso de la ecuación $\rho = (M_w \cdot Z)/(N_A \cdot V)$, en la que ρ es la densidad del material, M_w es la masa molecular, N_A el número de Avogadro y V el volumen de la celdilla unidad estimado a partir de los parámetros de red obtenidos por DRX mediante la fórmula $V = a^2 \cdot \sqrt{3}/2 \cdot c$.

La densidad de los materiales se calculó por el método de flotabilidad,³¹ que consiste en suspender el material en una cantidad conocida de un disolvente con una densidad menor, de manera que el material no flote, y posteriormente, se añade poco a poco una cantidad conocida de otro disolvente más denso hasta que el material empiece a flotar. De esta forma, la densidad se calcula posteriormente dividiendo la masa de la mezcla de disolventes entre el volumen total de los mismos. En este caso, los materiales se suspendieron en metanol ($\rho = 0.792 \text{ g/cm}^3$) y posteriormente se añadió poco a poco agua destilada ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$), obteniendo una densidad de $\rho = 0.91 \text{ g/cm}^3$ para los tres compuestos. En cuanto a la distancia de apilamiento, se empleó el valor obtenido para el compuesto **T-2C** ($c = 3.4 \text{ Å}$) en los tres casos, por lo que el número de moléculas por celdilla unidad calculado fue $Z = 1$ para los tres compuestos, algo esperable considerando el número de cadenas alquílicas periféricas.

Como se ha comentado previamente, el núcleo de **TTT** puede adoptar diferentes conformaciones que le permiten ocupar de manera efectiva el espacio que queda entre los brazos, el cual varía en función del número de cadenas alquílicas periféricas.^{13,14} Cuando el número de cadenas alquílicas es seis o menor, el núcleo adopta una conformación de semidisco en la que dos moléculas forman la unidad discótica, pero cuando el número de cadenas alquílicas es mayor, este adopta una conformación en forma de estrella con simetría C_3 en la que una única molécula forma la unidad discótica.

Posteriormente, los tres compuestos se estudiaron por DXR a alta temperatura. Al calentar T-2C por encima de 80 °C, en el difractograma se observa la aparición de dos reflexiones adicionales en la zona de bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{2}$ y $d/\sqrt{4}$ (Figura 3.9a). En cuanto al compuesto T-2C*, al calentarlo por encima de 90 °C, solo se observa la aparición de una reflexión adicional en relación d , $d/\sqrt{2}$ (Figura 3.9b), ya que la intensidad de las reflexiones de los difractogramas de este compuesto es menor en comparación a la que muestran sus análogos. Al calentar por encima de 136 °C el compuesto T-3C, los difractogramas muestran tres reflexiones adicionales en la zona de bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{2}$, $d/\sqrt{4}$, $d/\sqrt{7}$ (Figura 3.9c).

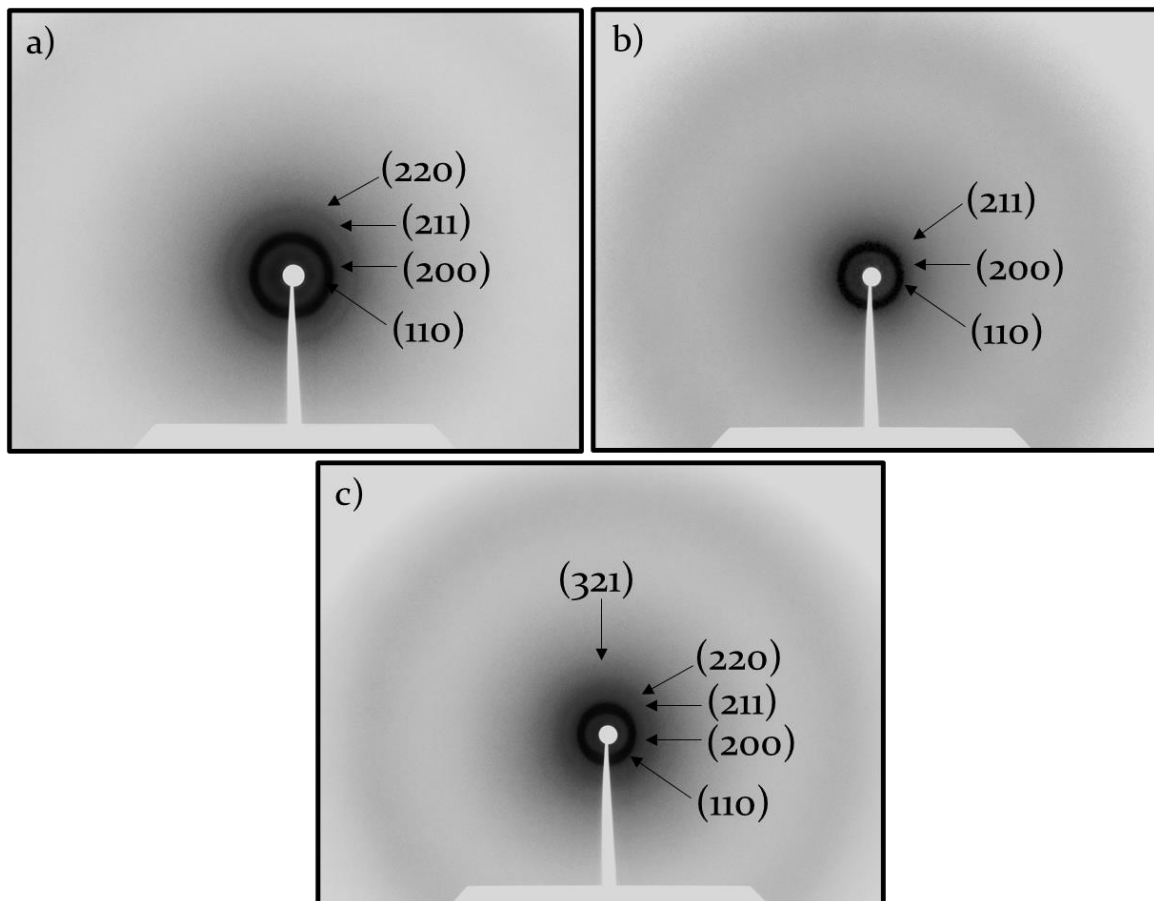


Figura 3.9. Difractogramas de RX de los compuestos (a) T-2C a 90 °C, (b) T-2C* a 100 °C y (c) T-3C a 140 °C.

El conjunto de reflexiones observadas no es indexable con una fase columnar, pero si lo es con una mesofase cúbica de tipo micelar centrada en el cuerpo (BCC) con una simetría $Im\bar{3}m$ cuyos valores $1/d^2$ se encuentran en relación 1:2:3:4:5:6:7.³² Este hecho explica por qué los tres compuestos pierden la

birrefringencia al ser calentados, aunque al aplicar estrés mecánico aparezca birrefringencia de manera momentánea debido a una desestabilización parcial de la mesofase. El mismo comportamiento ha sido descrito previamente en oligobenzoatos con forma de estrella asimétricos (**Figura 3.10a**),¹⁰ los cuales son capaces de formar confórmers con forma de trípode al plegar los brazos, obteniendo de esta manera una forma cónica que les permite organizarse en el empaquetamiento micelar (**Figura 3.10b**) adoptado en la fase cúbica.

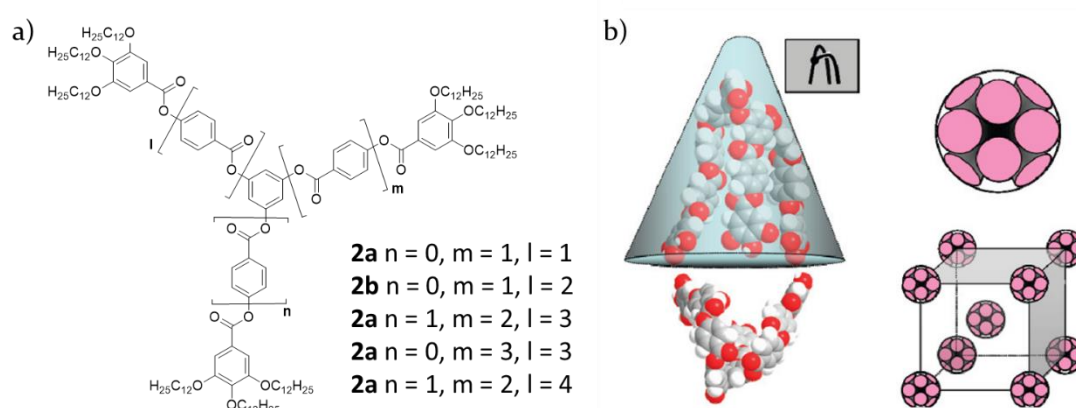


Figura 3.10. (a) Estructura molecular de los oligobenzoatos con forma de estrella y (b) representación esquemática de su autoorganización en una mesofase cúbica centrada en las caras (adaptado ref. 10).

Debido a que el núcleo de **TTT** posee una conformación prácticamente plana,¹⁵ en nuestro caso este plegamiento para dar una forma cónica no es posible y debe ocurrir en los espaciadores amida flexibles. Por ello, se propone que los grupos aromáticos periféricos derivados de anilina son capaces de situarse a diferentes alturas con respecto al plano definido por el núcleo de **TTT** (**Figura 3.11a, b**) adquiriendo formas plegadas. De acuerdo a esto, el mecanismo más probable que explica la formación de las micelas esféricas que conforman la mesofase cúbica sería por la transformación de las columnas en fragmentos de varias moléculas que forman esferas en las que las cadenas alquílicas se encuentran rodeando los núcleos aromáticos por el plegamiento de los brazos (**Figura 3.11c**).³³

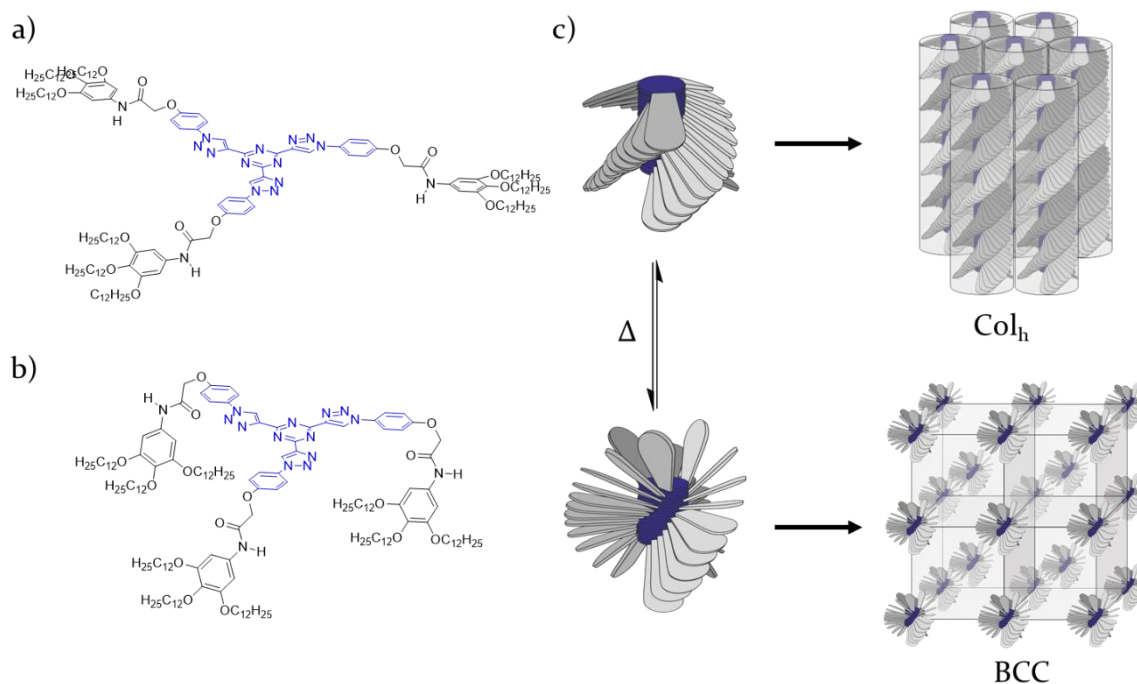


Figura 3.11. (a) Conformación semiplanar y (b) con los brazos plegados del compuesto T-2C. (c) Representación esquemática de la formación de la mesofase columnar y cúbica.

El número de moléculas por celdilla unidad de la mesofase BCC se estimó haciendo uso de la fórmula $Z = a^3/V$, donde a es la distancia entre micelas, calculada a partir de los parámetros obtenidos por DRX mediante la fórmula $a = d_{hkl} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$, y V es el volumen de la celdilla unidad calculado para mesofase Col_h . De nuevo, considerando la misma densidad que en la fase columnar $\rho \approx 0.91 \text{ g/cm}^3$, el número de moléculas por celdilla unidad obtenido para el compuesto T-2C es $Z = 32$, y sabiendo que en una fase BCC el número de micelas por celdilla unidad es dos, el número de moléculas en cada micela sería 16. Para el compuesto T-2C* se obtiene una $Z = 26$, que es menor debido a que el volumen molecular es mayor con respecto a su análogo debido a la presencia de los grupos metilo en los espaciadores. En cuanto al compuesto T-3C, se obtiene un valor mayor, $Z = 40$, debido a que el espaciador es más largo y flexible, lo que permite que quepan un mayor número de moléculas en cada micela.

Para obtener información acerca de las características estructurales de los materiales se llevaron a cabo estudios de DRX en muestras alineadas. Para ello, los materiales se alinearon mediante estrés mecánico a lo largo del eje del capilar en la fase Col_h a temperatura ambiente, se calentaron hasta la fase

BCC y se enfriaron de nuevo a temperatura ambiente. Desafortunadamente, para el análogo quiral T-2C* no se consiguió obtener una muestra alineada, por lo que los estudios se llevaron a cabo en los compuestos T-2C y T-3C. Tras realizar las medidas a diferentes temperaturas, en los difractogramas de ambas fases puede observarse un patrón de difracción de seis puntos pseudo hexagonal (Figura 3.12) que permanece constante en ambas fases durante varios ciclos de calentamiento y enfriamiento. Este patrón de difracción confirma que las muestras están parcialmente alineadas.

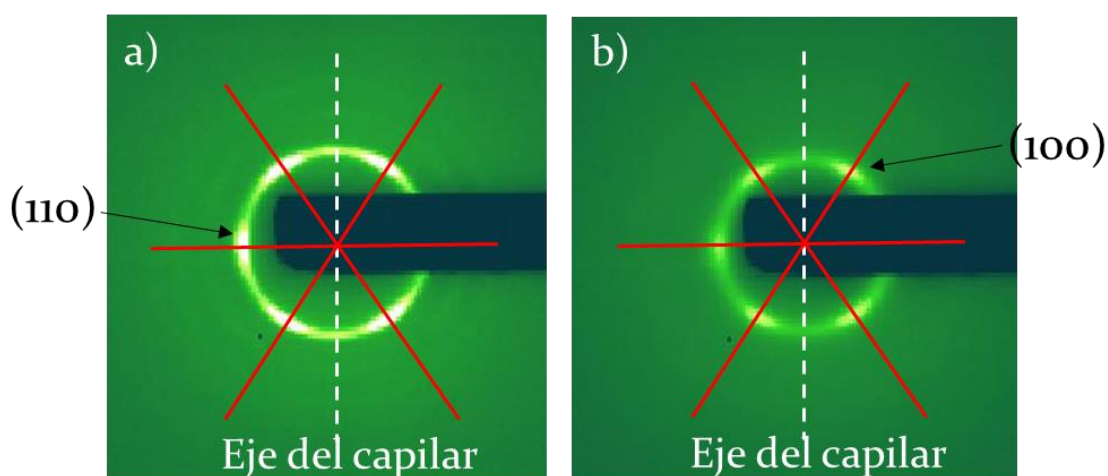


Figura 3.12. Patrón de difracción pseudo hexagonal observado (a) en la fase BCC y (b) en la fase Col_h para el compuesto T-2C.

Para entender la razón por la que se observa el mismo patrón hexagonal tanto en la fase columnar como en la fase cúbica, se llevaron a cabo una serie cálculos matemáticos y simulaciones realizados por los Prof. César Folcia, Jesús Etxebarria y el Dr. Josu Ortega de la Universidad del País Vasco.

En general, en un experimento de DRX a bajo ángulo, una reflexión (hkl) es observable cuando su vector recíproco es perpendicular al haz incidente de rayos X. Comenzando con la fase cúbica, debemos saber que la red recíproca de una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con un parámetro de celda a , es una red cúbica centrada en las caras (FCC) cuyo parámetro de red es $2/a$ (Figura 3.13).

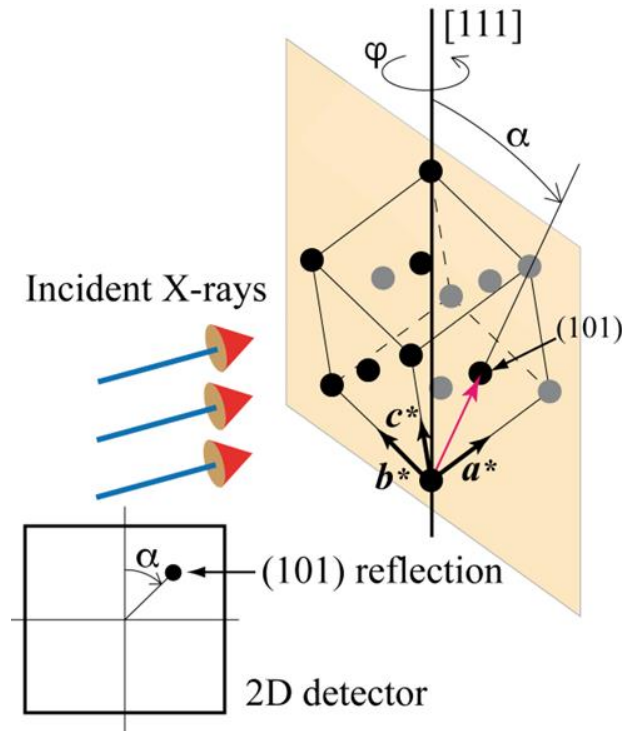


Figura 3.13. Representación esquemática del experimento de difracción de la fase BCC alineada. El conjunto de dominios que comparten la dirección [111] es equivalente a una celdilla unidad que gira continuamente en esa dirección. Las reflexiones se observan en el detector cada vez que un punto de la red recíproca de FCC (círculos negros y grises) cruza el plano (naranja) perpendicular al haz de rayos X incidente.

En nuestro caso, la hipótesis que se plantea es que, a temperatura ambiente, el estrés mecánico unidireccional produce dominios hexagonales orientados aleatoriamente con un eje hexagonal común [001] a lo largo del eje del capilar y, al calentarse a la fase BCC, la dirección [111] de la fase cúbica se dispone paralela al eje del capilar (**Figura 3.14**).

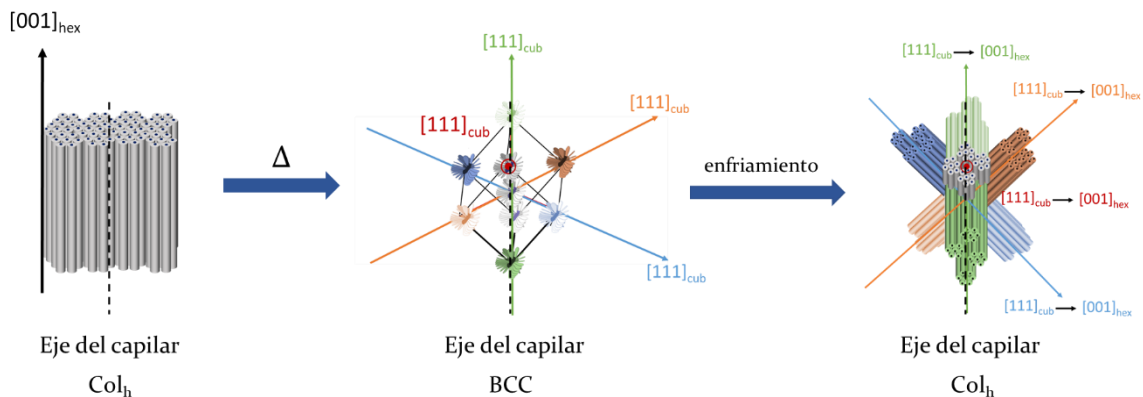


Figura 3.14. Representación esquemática de la transición entre los dominios columnares orientados a temperatura ambiente a lo largo del eje del capilar al calentar hasta la fase BCC y volver a enfriar de nuevo a la fase Col_h.

De esta manera, tras el alineamiento y el posterior calentamiento, la muestra está constituida por dominios cúbicos que comparten la dirección [111] (eje del capilar), y que están relacionados entre sí mediante rotaciones arbitrarias φ alrededor de ese eje.

Considerando que el haz de RX incide de manera perpendicular a este eje [111], siempre tendremos un ángulo φ para el cual cualquier punto de la red recíproca dará lugar a difracción. De manera que, en un detector bidimensional, una reflexión (hkl) es observada en una dirección que forma un ángulo α con el meridiano igual al ángulo entre el vector recíproco (hkl) y el eje [111] (**Figura 3.13**).

Analíticamente, este ángulo α puede calcularse a través del producto escalar entre el vector recíproco y el vector unitario que contiene al eje [111] mediante la siguiente expresión:

$$\cos \alpha = \frac{h + k + l}{\sqrt{3} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Los ángulos obtenidos para los primeros vectores recíprocos se muestran en la **Tabla 3.3**. Cada grupo (hkl) contiene todos los vectores recíprocos obtenidos por permutaciones y cambios de signo de los índices de Miller que mantienen constante el módulo (hkl) del vector $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

Tabla 3.3. Ángulos entre las direcciones de difracción y la dirección del eje del capilar o dirección de alineamiento para los diferentes grupos de reflexiones (hkl).

Ángulos α con el meridiano	Reflexión (hkl)	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$
$\pm 35.3^\circ, \pm 144.7^\circ, \pm 90^\circ$	(110)	$\sqrt{2}$
$\pm 54.7^\circ, \pm 125.3^\circ$	(200)	$\sqrt{4}$
$\pm 19.5^\circ, \pm 160.5^\circ, \pm 61.9^\circ,$ $\pm 118.1^\circ, \pm 90^\circ$	(211)	$\sqrt{6}$
$\pm 35.3^\circ, \pm 144.7^\circ, \pm 90^\circ$	(220)	$\sqrt{8}$

A partir de estos datos, se ha hecho una simulación del patrón de difracción resultante (**Figura 3.15**) considerando que la distancia desde el centro del diagrama hasta la reflexión (hkl) es proporcional al módulo del vector

recíproco $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. Como puede verse en la **Figura 3.15a**, el diagrama no tiene una simetría C_6 ya que el ángulo formado entre los puntos no es de 60° incluso si nos restringimos a las reflexiones de tipo (110) más internas (y generalmente más intensas). En comparación a lo que se ha descrito previamente para otros compuestos con el mismo comportamiento,³⁴ el patrón de seis puntos que se observa en la reflexión (110) está cerca de ser regular pero no lo es, ya que los dos lados del hexágono perpendiculares al eje del capilar son ligeramente más grandes y forman un ángulo de 70.6° , mientras que los lados del hexágono paralelos al eje del capilar son más pequeños y forman un ángulo de 54.7° (**Figura 3.15c**).

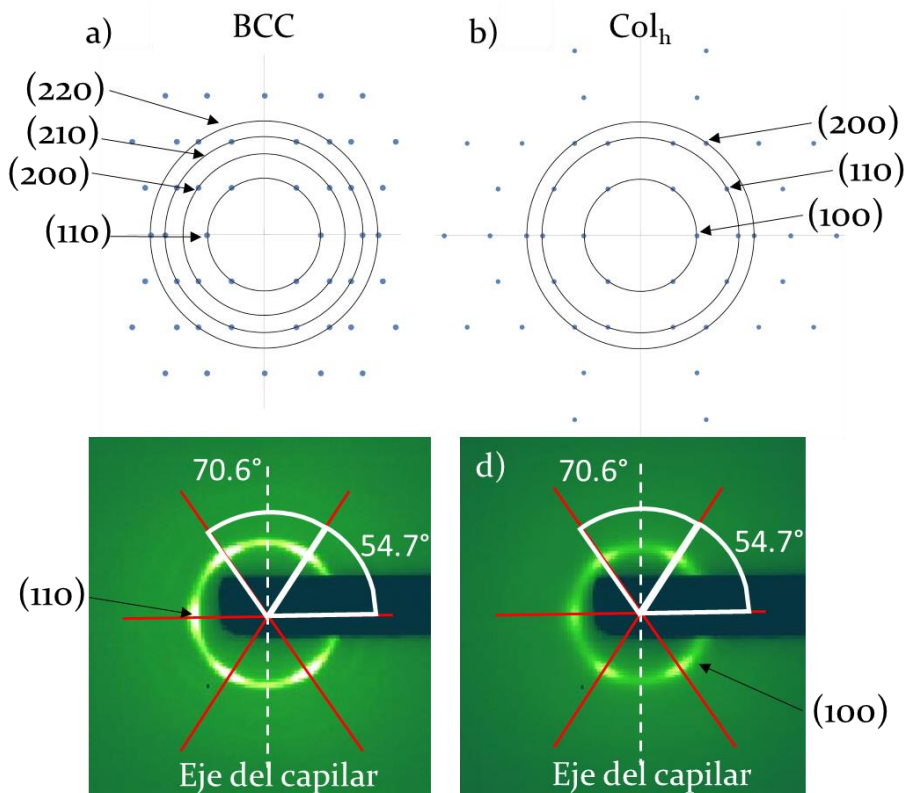


Figura 3.15. Patrones de DRX 2D calculados en una muestra alineada verticalmente (a) en la fase BCC y (b) en la fase Col_h, así como los difractogramas experimentales obtenidos (c) en la fase BCC y (d) Col_h para el compuesto T-2C.

En el caso de la fase Col_h, la estructura de los dominios en el material alineado es más compleja que en el caso anterior, y por tanto la simulación del patrón de difracción también lo es. De forma similar a la fase cúbica, existen dominios relacionados por rotaciones alrededor del eje de alineamiento (dirección

Este proceso se ha definido como un **efecto de memoria orientacional supramolecular** en el que la información estructural se conserva al pasar de una mesofase a otra. Además, puede repetirse de manera indefinida calentando y enfriando el material y puede ser eliminado calentando el material hasta el estado líquido isotrópico.

El mismo fenómeno ha sido estudiado en moléculas dendríticas que forman esferas supramoleculares al adoptar una forma de cono.³⁶ Sin embargo, para estos compuestos no se llegó a observar el efecto de memoria orientacional supramolecular, por lo que los autores concluyen que uno de los requisitos para que este efecto ocurra es que las esferas estén formadas por trozos de columnas. Cabe destacar, que el efecto de memoria orientacional y la correcta explicación de los difractogramas RX no ha sido descrito en moléculas con forma de estrella hasta la realización de este trabajo.

3.3.2.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno

La formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos amida en las diferentes mesofases fue estudiada por FTIR a temperatura variable (**Figura 3.17**). Debido a que los espectros a temperatura ambiente y a 40 °C son idénticos, en las gráficas se representan los espectros registrados desde 40 °C hasta 160 °C.

A temperatura ambiente, los compuestos **T-2C** y **T-2C*** muestran una banda NH *st* ancha centrada a 3320 cm⁻¹, que está de acuerdo con NH asociados por enlace de hidrógeno con los grupos C=O (**Figura 3.17a, b**). Además, alrededor de 3400 cm⁻¹ se observa una banda adicional relacionada con la presencia de grupos NH libres.³⁷ A medida que se calientan estos materiales, se produce un debilitamiento de los enlaces de hidrógeno y se observa como la intensidad de la banda a 3300 cm⁻¹ disminuye y se desplaza a mayores números de onda, mientras que la intensidad de la banda a 3400 cm⁻¹ debida a los NH libres aumenta. Por otro lado, la banda C=O *st* aparece también como una banda ancha entre 1650 y 1730 cm⁻¹, que está de acuerdo con diferentes grados de asociación de los grupos C=O con los grupos NH. Al aumentar la temperatura,

esta banda también se desplaza a mayores números de onda confirmando una menor interacción por enlaces de hidrógeno entre grupos amida.

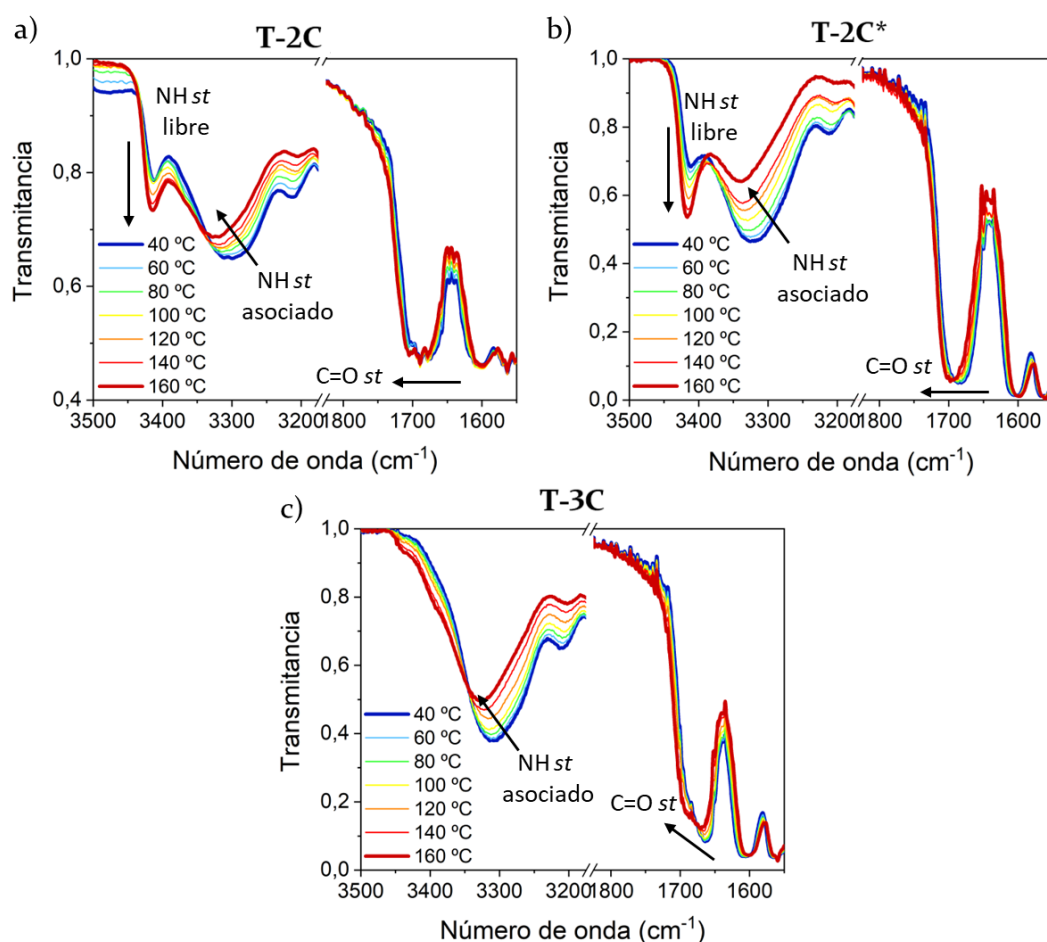


Figura 3.17. Espectros de FTIR de los compuestos (a) T-2C, (b) T-2C* y (c) T-3C registrados a temperatura variable durante el calentamiento.

El compuesto T-3C a temperatura ambiente (**Figura 3.17c**) muestra una única banda NH *st* centrada alrededor de 3300 cm⁻¹ y una banda C=O *st* centrada en torno a 1660 cm⁻¹ con un hombro a 1690 cm⁻¹, indicando una mayor asociación intermolecular por enlaces de hidrógeno con respecto a sus análogos de espaciador más corto. La tendencia observada al calentar este material es la misma que la observada para sus análogos, conforme aumenta la temperatura se produce un debilitamiento de los enlaces de hidrógeno y las bandas NH *st* y C=O *st* se desplazan a mayores números de onda.

A la vista de estos resultados, podemos concluir que no existe un cambio brusco en las interacciones por enlace de hidrógeno durante la transición de

la fase columnar a la fase cúbica. Por lo tanto, el cambio estructural entre ambas fases debe ser progresivo, lo que refuerza la hipótesis de que el mecanismo por el cual se produce el cambio de fase es debido a una ruptura de las columnas en columnas más pequeñas que dan lugar a las micelas.

3.3.2.4. Estudio de transmisión quiralidad en la mesofase

Con el objetivo de comprobar si el compuesto **T-2C*** es capaz de transferir la quiralidad molecular tanto a la fase columnar como a la fase cúbica, se hicieron estudios de dicroísmo circular electrónico en ambas fases. Con este fin, se preparó una película delgada del compuesto sobre un soporte de cuarzo (ver **Anexo 1**) que se calentó 5 °C por encima de la transición a líquido isotrópico y se dejó enfriar lentamente hasta llegar a temperatura ambiente. Para comprobar que los espectros obtenidos eran debidos a dicroísmo circular y no a dicroísmo lineal, estos se registraron a diferentes ángulos de giro disponiendo la muestra perpendicularmente al haz incidente (**Figura 3.18**). Todas las señales mostraron el mismo signo e intensidad, lo que confirmó que la contribución de dicroísmo lineal es despreciable. El espectro de la **Figura 3.19a** corresponde al promedio de los espectros registrados a diferentes giros lo que permite compensar artefactos debidos a dicroísmo lineal. Además, se hicieron experimentos a diferentes temperaturas para estudiar la transmisión de la quiralidad tanto en la fase columnar como en la fase cúbica.

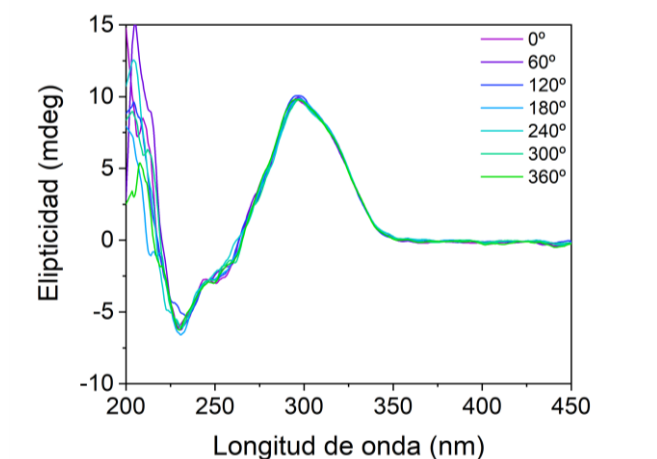


Figura 3.18. Espectros de dicroísmo circular del compuesto **T-2C*** registrados a diferentes ángulos de giro.

A temperatura ambiente, el espectro de dicroísmo circular muestra una banda positiva con un máximo a 295 nm y otra negativa con un mínimo a 235 nm, en la región de absorción UV/Vis del compuesto (**Figura 3.19**). Esto es consistente con la formación de una mesofase columnar en la que la quiralidad es transmitida de la molécula a los agregados columnares. Al calentar por encima de 90 °C, temperatura a la cual se produce la transición a la fase BCC, la intensidad de las bandas se mantiene constante, mientras que al llegar a temperaturas cercanas al líquido isótropo se observa una disminución de la intensidad.

De nuevo, el hecho de no observar grandes cambios en el dicroísmo circular de la fase columnar y la fase cúbica pone de manifiesto que la organización de las moléculas en ambas fases es similar, apoyando la hipótesis anteriormente planteada de que las micelas de la fase cúbica están formadas por fragmentos de columnas.

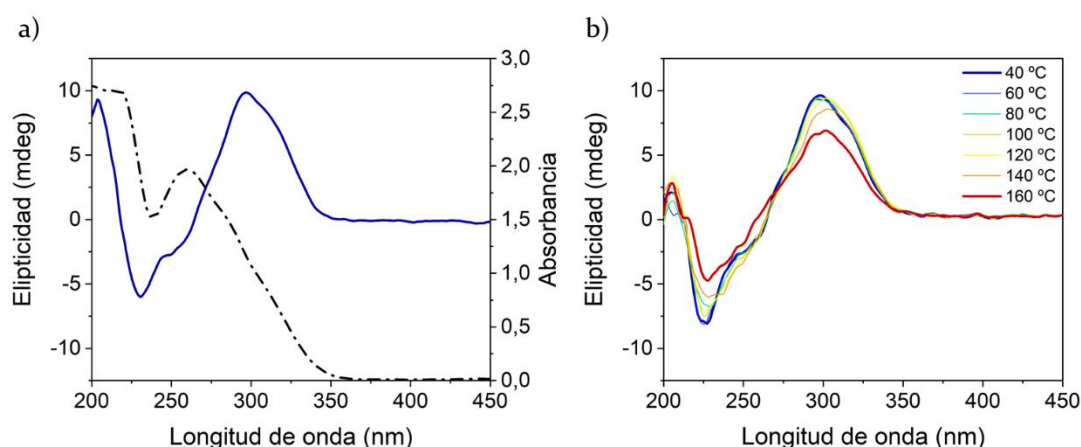


Figura 3.19. (a) Espectro de dicroísmo circular (línea continua) y UV/Vis (línea discontinua) del compuesto T-2C* a temperatura ambiente y (b) espectros de dicroísmo circular del compuesto T-2C* registrados a diferentes temperaturas durante el enfriamiento.

3.3.3. Propiedades gelificantes

La capacidad de los compuestos con grupos amida para formar polímeros supramoleculares estabilizados mediante la formación de enlaces de hidrógeno en diferentes medios nos llevó a estudiar el comportamiento de las nuevas trisamidas en presencia disolventes orgánicos. Las propiedades

gelificantes de estos compuestos se estudiaron en disolventes orgánicos de diferente naturaleza y polaridad. Para ello, se prepararon mezclas al 1% en peso de los compuestos en los disolventes que se muestran en la **Tabla 3.4** y se calentaron aproximadamente 5 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente. Una vez disueltos los compuestos, se dejaron enfriar las mezclas a temperatura ambiente comprobando posteriormente la formación de los geles mediante la técnica de inversión del vial. Esta técnica consiste en invertir el vial una vez que la mezcla se ha estabilizado a temperatura ambiente. Si la mezcla fluye el material se encuentra disuelto, mientras que, si se mantiene inmóvil, el material forma un gel estable. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3.4. Estudio de gelificación de los compuestos en diferentes disolventes a una concentración del 1% en peso.

Disolvente	T-2C	T-2C*	T-3C
Heptano	S	S	S
1-octanol	G	G	G
Dodecano	S	S	S
Ciclohexano	S	S	S
1,4-Dioxano	P	P	P
Tolueno	S	S	S
Cloroformo	S	S	S
THF	S	S	S

G = Gel; S = Soluble; P = Precipitado

Como puede verse en la **Tabla 3.4**, ninguno de los compuestos forma organogeles en disolventes hidrocarbonados aromáticos o alifáticos, ni en otros disolventes con diferente polaridad como cloroformo, dioxano o THF. El hecho de que el material no se autoensamble en presencia de disolventes concuerda con lo que se ha descrito para trisamidas C_3 simétricas derivadas de oligo(fenilenvinileno), para las cuales la formación de organogeles en tolueno o dodecano se ve desfavorecida en función del comportamiento cristal líquido y viceversa.³⁸

Cabe resaltar que los tres compuestos son capaces de gelificar 1-octanol en concentraciones entre el 0.5 y el 5% en peso, formando geles traslúcidos

(Figura 3.20) con buena estabilidad. Al gelificar en concentraciones inferiores al 1% en peso, estos materiales pueden considerarse como supergelificantes.³⁹ Este comportamiento parece incompatible con la presencia de grupos amida en las moléculas que puedan interactuar con el 1-octanol mediante enlace de hidrógeno perturbando la formación de enlaces de hidrógeno entre mesógenos, y por tanto, la formación de las fibras supramoleculares que forman el gel. De hecho, se ha descrito que el 1-hexanol dificulta la polimerización supramolecular en dodecano de monómeros de metaloporfirina con ocho grupos amida al impedir la formación de los enlaces hidrógeno intermoleculares entre los grupos amida.⁴⁰ Curiosamente, en nuestro caso no se produce esta competencia debido probablemente a que el núcleo de TTT contiene aceptores de enlaces de hidrógeno que pueden interactuar con el 1-octanol. En efecto, se ha descrito un antecedente similar para dímeros de ureidotriazina que admiten el citronelol como un dopante quiral, sin afectar a la formación de los enlaces de hidrógeno cuádruples entre los grupos ureido.⁴¹ De acuerdo a esto, en nuestro caso se propone que el 1-octanol interactúa de forma ortogonal con el núcleo de TTT, sin alterar los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre grupos amida. Esto provoca que el número de cadenas alquílicas alrededor del núcleo aumente, favoreciendo así las interacciones de van der Waals que promueven el autoensamblaje y la gelificación. Esta interpretación se ve respaldada por el hecho de que el uso exclusivo de disolventes hidrocarbonados (heptano, dodecano) sin posibilidad de interactuar mediante enlaces de hidrógeno con el núcleo no induce la gelificación, sino que favorece la disolución de las moléculas.

En cuanto a las propiedades de los geles formados, se observó que el compuesto T-3C gelifica instantáneamente, mientras que los análogos con espaciadores más cortos, T-2C y T-2C*, gelifican más despacio probablemente debido a una formación incompleta de los enlaces de hidrógeno. Además, se estimó que la transición gel-sol estaba alrededor de 68 °C en los compuestos T-3C y T-2C, mientras que para el compuesto T-2C* estaba de alrededor de 50 °C. Este efecto se debe a que espaciador ramificado dificulta las interacciones intermoleculares, lo que produce un empaquetamiento menos

favorable y, por lo tanto, agregados menos estables al igual que ocurre en la mesofase.³⁹

3.3.3.1. Estudio morfológico de los xerogeles

La estructura de los xerogeles se estudió por SEM y TEM (**Figura 3.20**). Para el compuesto **T-2C**, por SEM se observan agrupaciones fibrilares cuyo diámetro oscila desde 100 a 250 nm (**Figura 3.20a**), mientras que por TEM se observan agrupaciones formadas por fibras más pequeñas de un diámetro de unos 45 nm (**Figura 3.20B**). En el caso del compuesto **T-2C***, puede verse algo similar. Por SEM se observan agrupaciones fibrilares de entre 100-200 nm (**Figura 3.20c**), mientras que por TEM se distinguen fibras de unos 50 nm de diámetro (**Figura 3.20d**). Además, en este caso, tanto por SEM como por TEM, puede observarse que las fibras poseen una estructura helicoidal de sentido levógiro, poniendo de manifiesto que la quiralidad molecular podría ser transmitida a los agregados fibrilares del gel. Para el compuesto **T-3C**, por SEM se observan agrupaciones fibrilares mayores en comparación a sus análogos, de unos 500 nm (**Figura 3.20e**), mientras que por TEM también se distinguen fibras más pequeñas cuyo diámetro se encuentra en torno a 25 nm (**Figura 3.20f**).

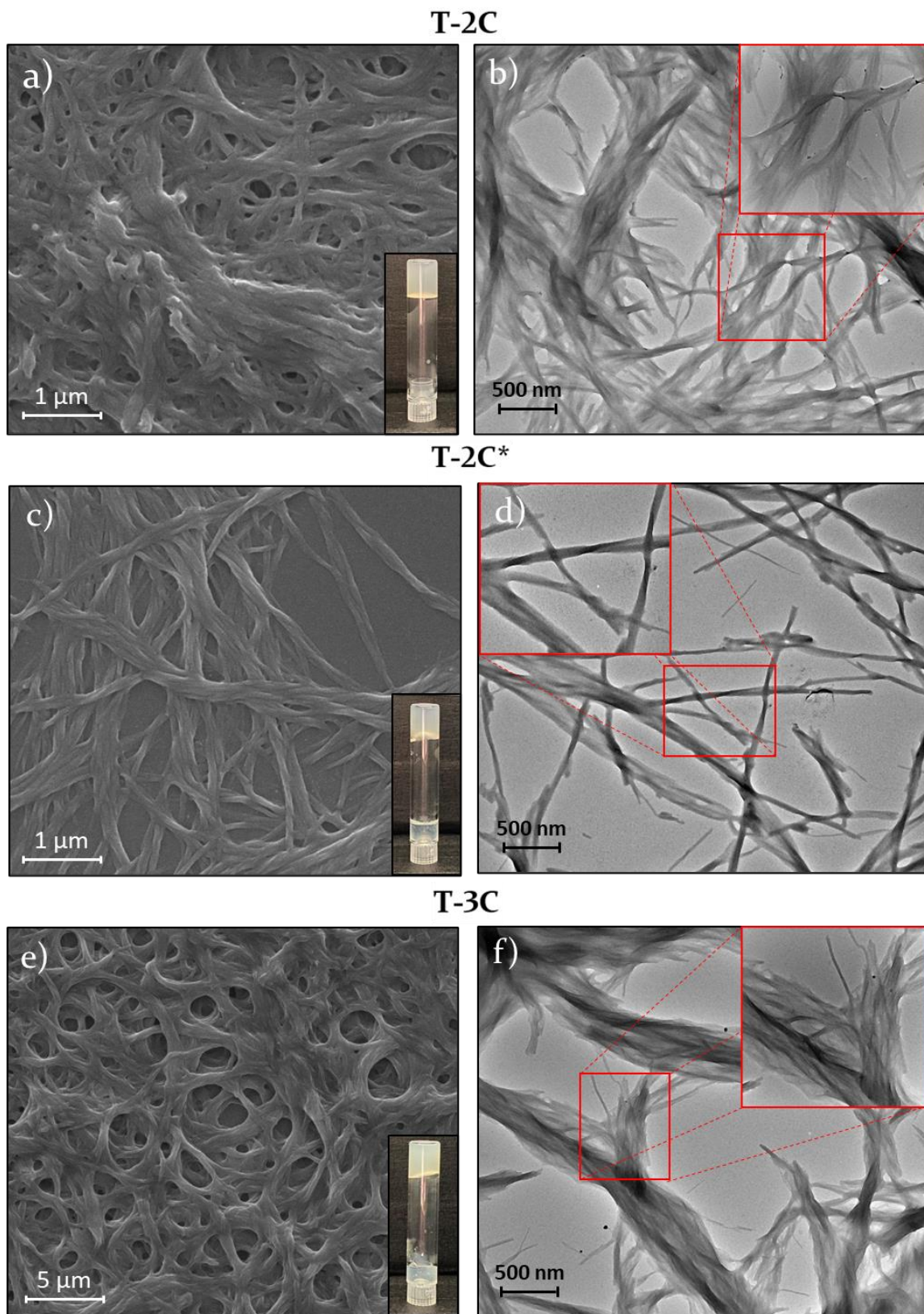


Figura 3.20. Imágenes de SEM (izquierda) y de TEM (derecha) de los xerogeles de los diferentes compuestos formados en 1-octanol: (a, b) T-2C, (c, d) T-2C* y (e, f) T-3C.

3.3.3.2. Estudio estructural de los geles y los xerogeles por DRX

Con el fin de obtener más información acerca de la organización molecular en las estructuras fibrilares, se llevaron a cabo estudios de DRX de los geles a una concentración del 5% en peso y también de sus respectivos xerogeles (**Figura 3.21**). En los difractogramas de los compuestos **T-2C** (**Figura 3.21a**) y **T-3C** (**Figura 3.21e**) se pueden observar tres reflexiones a bajo ángulo, una difusa a 14.6 \AA (5.5 deg), que es debida a la distancia longitudinal de las moléculas del disolvente, y las otras dos que corresponden con las reflexiones (100) y (110) de una red hexagonal. En cuanto al compuesto **T-2C***, pueden observarse las reflexiones (100) y (210) de una red hexagonal, ya que posiblemente la reflexión debida a la distancia longitudinal del disolvente enmascare la reflexión (110) (**Figura 3.21c**). Además, en la región de alto ángulo todos ellos muestran el halo difuso característico de las cadenas alifáticas en estado de desorden conformacional a 4.5 \AA . Debido a que las moléculas poseen un empaquetamiento Col_h en las fibras, la reflexión 100 se utilizó para calcular el parámetro a de la red hexagonal de cada compuesto, siendo 47.7 \AA para el compuesto **T-2C**, 38.3 \AA para el compuesto **T-2C*** y 50.6 \AA para el compuesto **T-3C**. Los valores obtenidos para los compuestos **T-2C** y **T-3C** están de acuerdo con los obtenidos en la mesofase columnar (42.9 \AA y 45.5 \AA respectivamente), siendo algo mayores en este caso probablemente por la presencia del disolvente. Sin embargo, para el compuesto quiral **T-2C*** se aprecia una disminución significativa del parámetro de red con respecto a la mesofase columnar (42.2 \AA). Este hecho puede deberse a una interdigitación entre agregados columnares con una posible estructura helicoidal, en la que produce un acercamiento entre las columnas como se ha observado para otras trisamidas previamente.²³

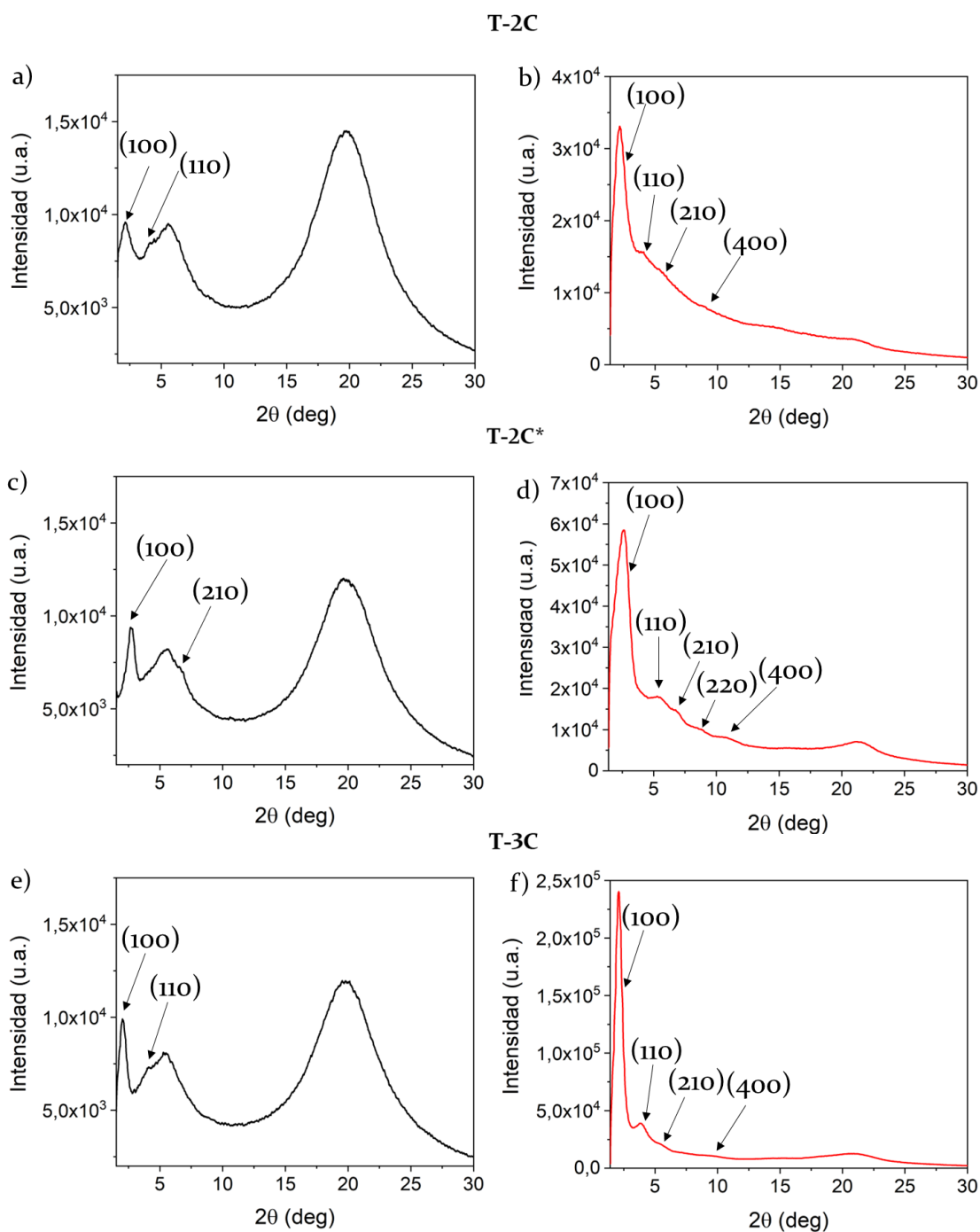


Figura 3.21. Difractogramas de RX a t.a. de los geles al 5% en peso (izquierda) y de los xerogeles (derecha) de los diferentes compuestos formados en 1-octanol: (a, b) T-2C, (c, d) T-2C* y (e, f) T-3C.

En cuanto a los difractogramas de los xerogeles, podemos ver que en todos los casos las fibras muestran un mayor número de reflexiones que en estado gel. Para el compuesto T-2C* se observan las reflexiones (100), (110), (210), (220) y (400) indexables con una red hexagonal (**Figura 3.21d**), mientras que para sus análogos se observan las mismas reflexiones a excepción de la (220)

(Figura 3.21b, f). Haciendo uso de nuevo de reflexión 100 para calcular el parámetro a de las redes hexagonales, se obtiene un valor de 40.7 Å para el compuesto T-2C, 33.8 Å para el compuesto T-2C* y 42.4 Å para el compuesto T-3C. En este caso, podemos ver que todos ellos poseen un parámetro a menor al obtenido en los geles ya que se han eliminado las moléculas de disolvente de los agregados. Estos valores son similares a los obtenidos en las mesofases columnares de los compuestos T-2C y T-3C, pero de nuevo vemos que para el análogo quiral T-2C* se obtiene un valor bastante más pequeño al que encontramos en la mesofase por la interdigitación entre columnas.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que tanto en el gel como en el xerogel las moléculas se encuentran empaquetadas de una manera similar, con la diferencia de que la distancia entre columnas es mayor en el estado gel debido a la presencia del disolvente.

3.3.3.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno en los xerogeles

El estudio de los enlaces de hidrógeno intermoleculares implicados en el empaquetamiento molecular de los xerogeles se realizó mediante FTIR y los espectros resultantes se compararon con los de la mesofase. Como puede verse en la Figura 3.22, los tres compuestos muestran bandas NH *st* y C=O *st* consistentes con la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

Los compuestos T-2C y T-2C* muestran una banda NH *st* a 3260 cm⁻¹ y una banda C=O *st* centrada alrededor de 1675 cm⁻¹. Además, para el compuesto T-2C puede observarse una pequeña banda a 3410 cm⁻¹ debida a grupos NH libres. En comparación con los espectros FTIR de la mesofase (Figura 3.17), estos resultados indican una formación más eficiente de enlaces de hidrógeno entre grupos amida a lo largo de los agregados columnares en el estado gel. En comparación con sus análogos, el compuesto T-3C muestra una banda NH *st* más ancha centrada alrededor de 3270 cm⁻¹ y una banda C=O *st* centrada alrededor de 1660 cm⁻¹, similar a lo que se observa en la mesofase.

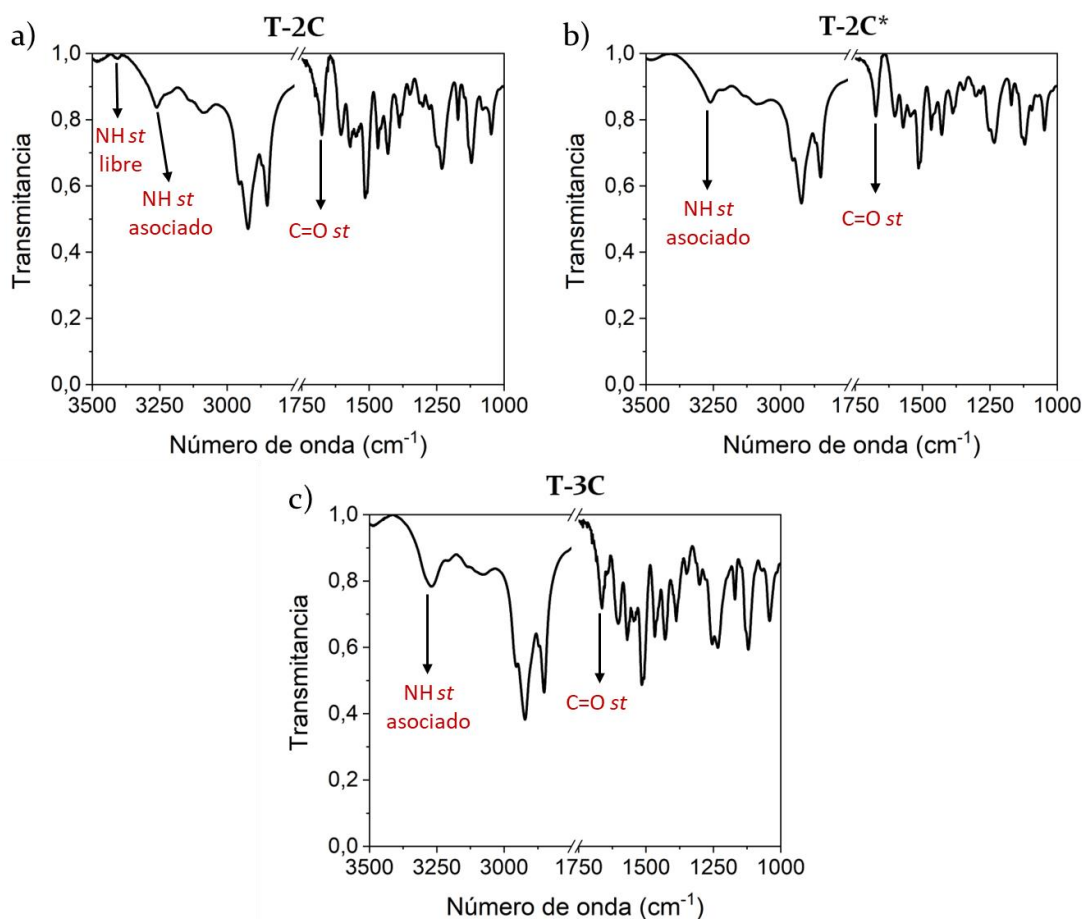


Figura 3.22. Espectros de FTIR de los xerogels de los compuestos (a) T-2C, (b) T-2C* y (c) T-3C registrados a temperatura ambiente.

3.3.3.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en estado gel

Las propiedades quirópticas del gel formado por el compuesto T-2C* en 1-octanol fueron estudiadas tanto a temperatura ambiente como por encima de la transición sol-gel. Los estudios se llevaron a cabo en muestras del 1% y del 0.5% en peso (ver **Anexo I**).

Como puede observarse en la **Figura 3.23**, los espectros obtenidos a temperatura ambiente guardan cierta similitud con el espectro obtenido para la mesofase a temperatura ambiente (**Figura 3.19**). No obstante, en este caso se observan dos bandas intensas de signo opuesto que cruzan el cero a 259 nm. Estas bandas coinciden con el máximo de absorción originado por las contribuciones de las transiciones π - π^* de los dos cromóforos presentes en la molécula, el núcleo de TTT y las unidades de trialquioxianilina.

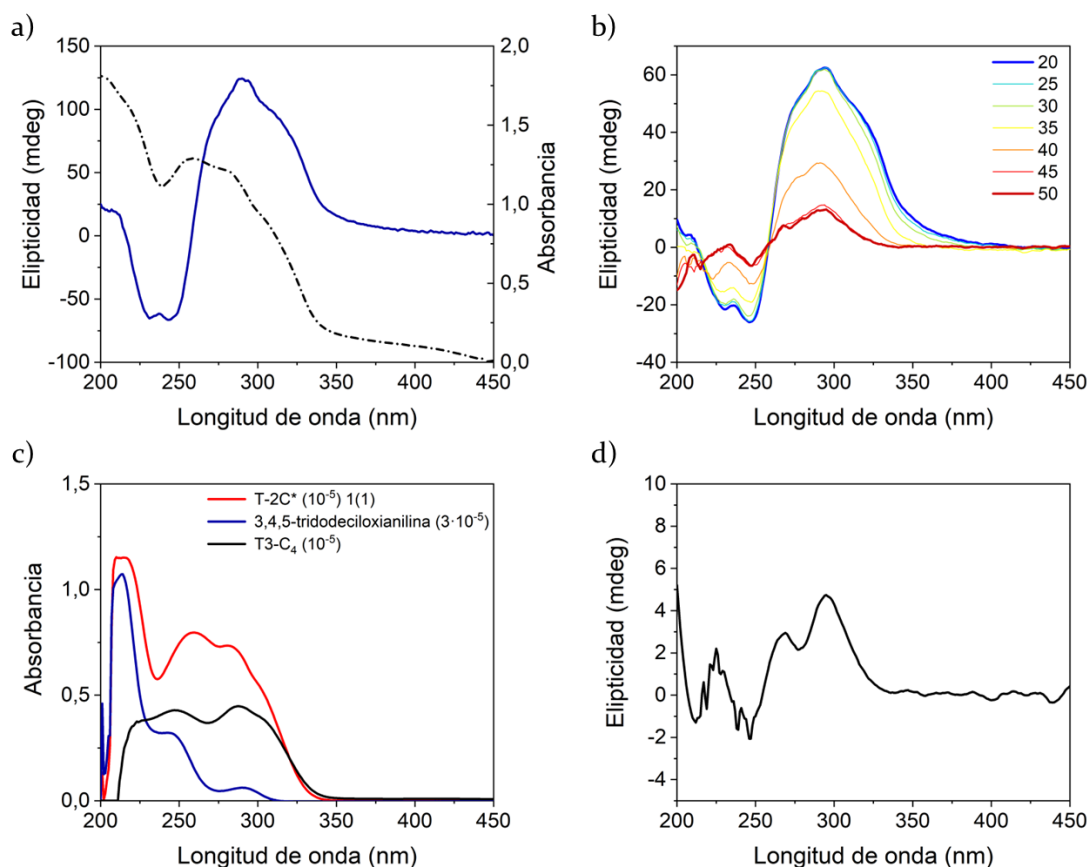


Figura 3.23. (a) Espectro de dicroísmo circular (línea continua) y UV-Vis (línea discontinua) del gel del compuesto **T-2C*** en 1-octanol al 1% en peso registrado a temperatura ambiente. (b) Espectros de dicroísmo circular del gel del compuesto **T-2C*** en 1-octanol al 0.5% en peso registrados a diferentes temperaturas durante el calentamiento. (c) Espectros UV-Vis de los compuestos **T-2C*** (rojo), **3,4,5-tridodeciloxianilina** (azul) y **T3-C₄** (negro) en disolución diluida de THF a una concentración de 10^{-5} M. (d) Espectro de dicroísmo circular de una disolución diluida del compuesto **T-2C*** en diclorometano a una concentración de 10^{-5} M registrado a temperatura ambiente.

Para poder visualizar mejor las contribuciones de cada cromóforo, se han comparado los espectros UV-Vis de la 3,4,5-tridodeciloxianilina y 2,4,6-tris(1-(4-butoxifenil)-1,2,3-triazol-4-il)-1,3,5-triazina (**T3-C₄**),⁴² un derivado de **TTT** sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación, con el del compuesto **T-2C*** (**Figura 3.23c**). Como podemos observar, en torno a 259 nm, tanto la 3,4,5-tridodeciloxianilina como el compuesto **T3-C₄** poseen máximos de absorción, confirmando que esa misma banda en el compuesto **T-2C*** se origina por las contribuciones de ambos cromóforos. Por lo tanto, la aparición de estas bandas podría ser explicada como un acoplamiento excitón entre ambos cromóforos originado por una disposición helicoidal de los mismos dentro de las columnas. Este modelo está de acuerdo con la

organización columnar ordenada que se observa por DRX en el estado gel, que es debida a una mejor interacción mediante los enlaces de hidrógeno entre los grupos amida y que por tanto permite una mejor transmisión de la quiralidad a lo largo de las columnas.

Por otro lado, los estudios a temperatura variable permiten estudiar la estabilidad de los agregados quirales formados. Como puede verse en la **Figura 3.23b**, la intensidad de las bandas decrece drásticamente a 50 °C tras la transición de gel a sol, lo cual es consistente con la disolución molecular de los agregados ya que el espectro es muy parecido al registrado en una disolución diluida del compuesto en diclorometano a una concentración de 10^{-5} M.

3.3.4. Resultados más relevantes

Los resultados obtenidos en este apartado se resumen en estos puntos relevantes:

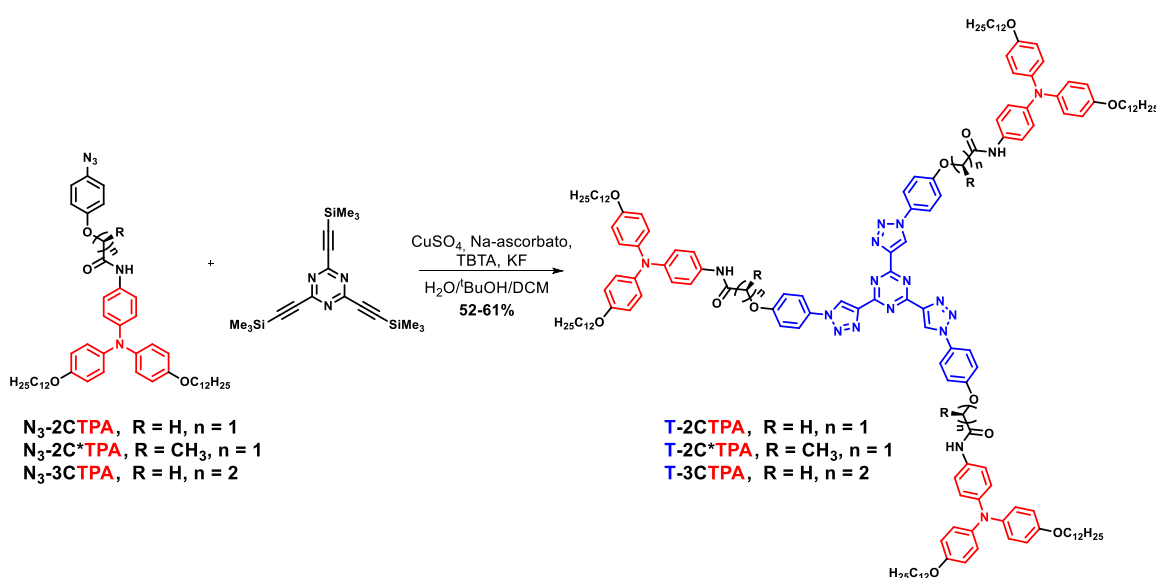
- Se han sintetizado tres tricarboxamidas con forma de estrella derivadas de TTT mediante una reacción *one-pot* de tipo *click* mejorando el procedimiento establecido previamente para este tipo de derivados.
- Estos compuestos son capaces de formar materiales nanoestructurados tanto en la fase cristal líquido como en presencia de disolventes.
- En la fase cristal líquido, la presencia de espaciadores amida flexibles entre el núcleo central y las unidades de 3,4,5-trialcoxifenilo ha permitido a estos materiales formar mesofases columnares a temperatura ambiente, y mesofases cúbicas a altas temperaturas por la fragmentación de las columnas. Además, este mecanismo de formación favorece la aparición de un efecto supramolecular de memoria orientacional.
- La longitud y la linealidad de los espaciadores amida tiene una gran influencia en la formación de los enlaces de hidrógeno intracolumnares y, por tanto, en las propiedades finales de los materiales tanto en la fase cristal líquido como en presencia de disolventes.

- Estos materiales forman agregados fibrilares con una organización columnar capaces de gelificar 1-octanol sin que este perjudique la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares.
- La presencia de un centro estereogénico en el espaciador promueve la transmisión de la quiralidad molecular a los agregados de las fases columnar y cúbica y, además, en una mayor medida a los agregados del gel formado en 1-octanol.
- Las propiedades obtenidas a partir de la introducción de grupos amida con espaciadores flexibles al núcleo de **TTT** establecen un buen punto de partida para la introducción de unidades funcionales en la periferia.

3.4. Trisamidas con espaciadores flexibles derivadas de TTT y TPA

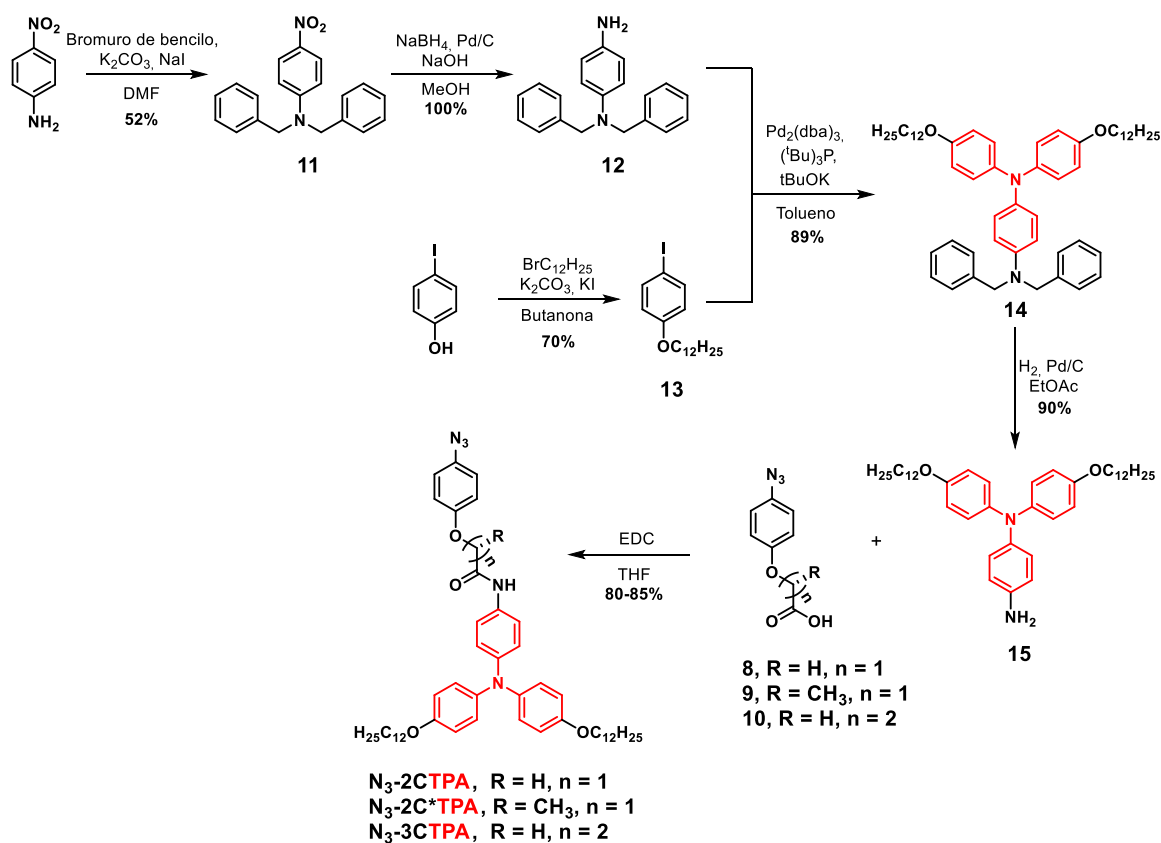
3.4.1. Síntesis y caracterización

La síntesis de las trisamidas con unidades de TPA en la periferia se llevó a cabo mediante la reacción *one-pot* de triple desprotección-cicloaddición CuAAC descrita en el apartado 3.3.1 entre las azidas aromáticas derivadas de TPA (N_3 -2CTPA, N_3 -2C*TPA y N_3 -3CTPA) y el núcleo de 2,4,6-tris(trimetilsililetinil)-1,3,5-triazina (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Síntesis de los compuestos T-2CTPA, T-2C*TPA y T-3CTPA.

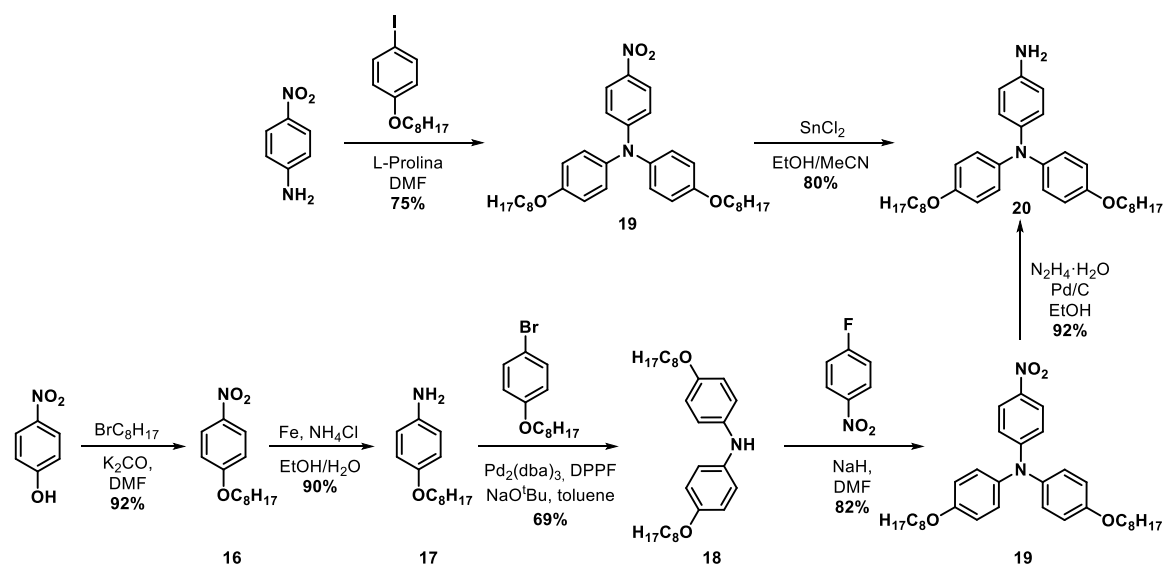
Las azidas precursoras N_3 -2CTPA, N_3 -2C*TPA y N_3 -3CTPA se sintetizaron mediante una reacción de amidación entre las azidas funcionalizadas con ácidos carboxílicos (8, 9 y 10) descritas en el apartado 3.3.1 y la unidad de TPA con el grupo amino libre (15) en presencia de EDC (Esquema 3.4).



Esquema 3.4. Síntesis de las azidas N₃-2CTPA, N₃-2C*TPA y N₃-3CTPA.

El compuesto **15** no se ha descrito en la bibliografía, pero la síntesis del compuesto análogo **20** ha sido descrita mediante dos procedimientos diferentes (**Esquema 3.5**). El primero de ellos, se basa en una reacción de Ullman modificada entre *p*-nitroanilina y 1-alkiloxi-4-yodobenceno,⁴³ en la que se obtiene la unidad de TPA con un grupo nitro en un extremo (**19**). La desventaja de este procedimiento es que el acoplamiento con *p*-nitroanilina es muy lento y requiere una semana de reacción. En nuestro caso, esta reacción se llevó a cabo bajo las mismas condiciones descritas y no se llegó a obtener un rendimiento mayor al 30%, por lo que este procedimiento se descartó a pesar de que en la literatura se describe con un rendimiento del 75%. El segundo procedimiento consta de dos etapas.⁴⁴ La primera se basa en un acoplamiento de Buchwald-Hartwing entre 1-alkiloxi-4-bromobenceno y 4-alkiloxianilina (**17**) para obtener el compuesto **18**. En una segunda etapa, la difenilamina **18** reacciona con *p*-fluronitrobenceno mediante una sustitución nucleófila aromática dando lugar a la unidad de trifenilamina con el grupo nitro en un extremo (**19**). Aunque esta ruta sintética produce altos

rendimientos en la mayoría de sus etapas, es necesario un mayor número de etapas sintéticas en comparación con el primer procedimiento, de manera que se buscó una alternativa a ambos procedimientos sintéticos que transcurriese en un menor tiempo y con un menor número de etapas.



Esquema 3.5. Rutas sintéticas descritas previamente para la obtención de la unidad de TPA con un grupo amino libre.

Para reducir tiempos de reacción, se optó por utilizar un acoplamiento de Buchwald-Hartwig entre el compuesto **12** y 1-dodeciloxi-4-iodobenceno (**13**), que transcurre en tan solo 12 horas. Para ello, se protegió el grupo amino de la *p*-nitroanilina con dos grupos bencilo (**11**) y posteriormente se redujo el grupo nitro de manera selectiva utilizando borohidruro de sodio y Pd/C como catalizador dando lugar al compuesto **12**, ya que esta reacción transcurre de manera cuantitativa en media hora (**Esquema 3.4**).⁴⁵ Una vez formada la unidad de TPA protegida con dos grupos bencilo (**14**) el extremo amino se desprotegió mediante hidrogenólisis, dando lugar al derivado amino **15**. Esta reacción genera menos subproductos, es más rápida y el tratamiento posterior es mucho más simple que el de una reducción con SnCl₂·2H₂O, en la que se forman emulsiones difíciles de tratar durante la extracción de las sales de estaño formadas en la reacción.

3.4.2. Propiedades cristal líquido

3.4.2.1. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas y el comportamiento cristal líquido de los compuestos T-2CTPA, T-2C*TPA y T-3CTPA se estudiaron por MOP, termogravimetría, DSC y DRX (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Propiedades térmicas de los compuestos T-2CTPA, T-2C*TPA y T-3CTPA.

Compuesto	Propiedades térmicas (T °C, [ΔH kJ/mol])	T _{5%}
T-2CTPA ^[a]	Col _{h(g)} 117 Col _h 273 [3.0] I	335
T-2C*TPA ^[b]	Col _h 152 [1.3] I	338
T-3CTPA ^[a]	Col _h 165 [16.3] Col _{tet} 244 [4.4] I	319

^[a] Temperaturas de onset y entalpías obtenidas del segundo ciclo de calentamiento de DSC a una velocidad de barrido de 20 °C/min.

^[b] Temperaturas de onset y entalpías obtenidas del segundo ciclo de calentamiento de DSC a una velocidad de barrido de 2 °C/min.

Como se refleja en la **Tabla 3.5**, todos los compuestos muestran comportamiento cristal líquido. Al enfriar desde el estado líquido isotrópico se observan en el MOP texturas cónico-focales típicas de fases columnares (**Figura 3.24**). Mientras que para los compuestos T-2CTPA y T-3CTPA la formación de la mesofase es instantánea independientemente de la velocidad de enfriamiento, cuando el análogo quiral T-2C*TPA se enfría a velocidades mayores de 2 °C/min no se observa ninguna textura, indicando que se congela el estado líquido isotrópico y que en este caso la formación de la mesofase es un proceso lento que requiere tiempo. Además, para el compuesto T-3CTPA, durante el calentamiento y el enfriamiento se observa una transición en torno a los 170 °C y 160 °C, respectivamente, en la que se puede ver un cambio brusco en los colores de los dominios (**Figura 3.24c, d**).

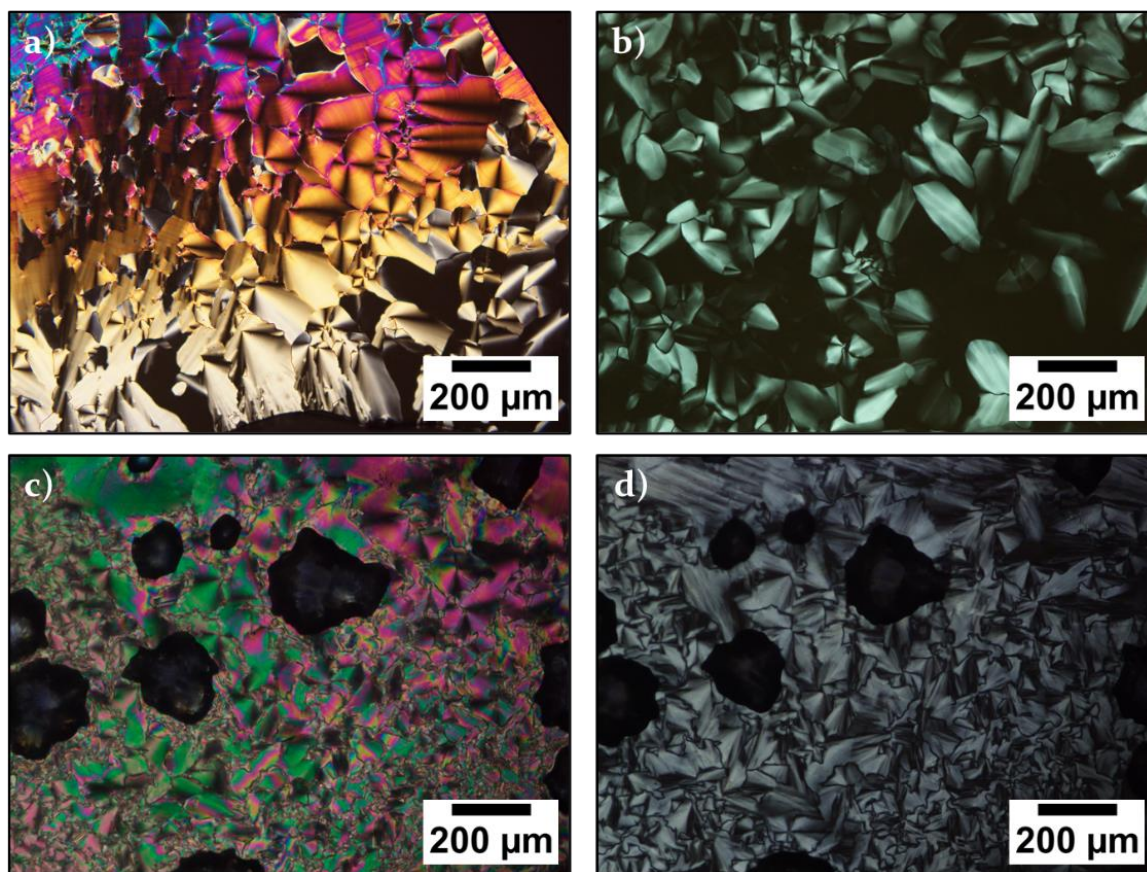


Figura 3.24. Fotografías de las texturas observadas en MOP de los compuestos (a) T-2CTPA, (b) T-2C*TPA y (c) T-3CTPA a temperatura ambiente y (d) T-3CTPA a 180 °C tras enfriar desde líquido isotrópico.

De acuerdo a lo observado en MOP y en los termogramas de DSC, los tres compuestos presentan propiedades cristal líquido en intervalo amplio de temperatura, con mesofases columnares estables a temperatura ambiente (**Figura 3.25**). Al igual que ocurre con la familia de trisamidas descritas en el **apartado 3.3**, los compuestos T-2CTPA y T-3CTPA empiezan a mostrar signos de descomposición al llegar al estado líquido isotrópico, aunque por termogravimetría a esas temperaturas no se observan pérdidas de masa. Por ello, para estudiar las transiciones de baja temperatura no se alcanzó el estado líquido isotrópico en el primer calentamiento y posteriormente se realizó un segundo ciclo que llegó hasta el estado líquido isotrópico. Además, estos barridos se realizaron a una velocidad de 20 °C/min para que el material estuviese el mínimo tiempo posible en el estado líquido isotrópico y evitar al máximo la descomposición del mismo.

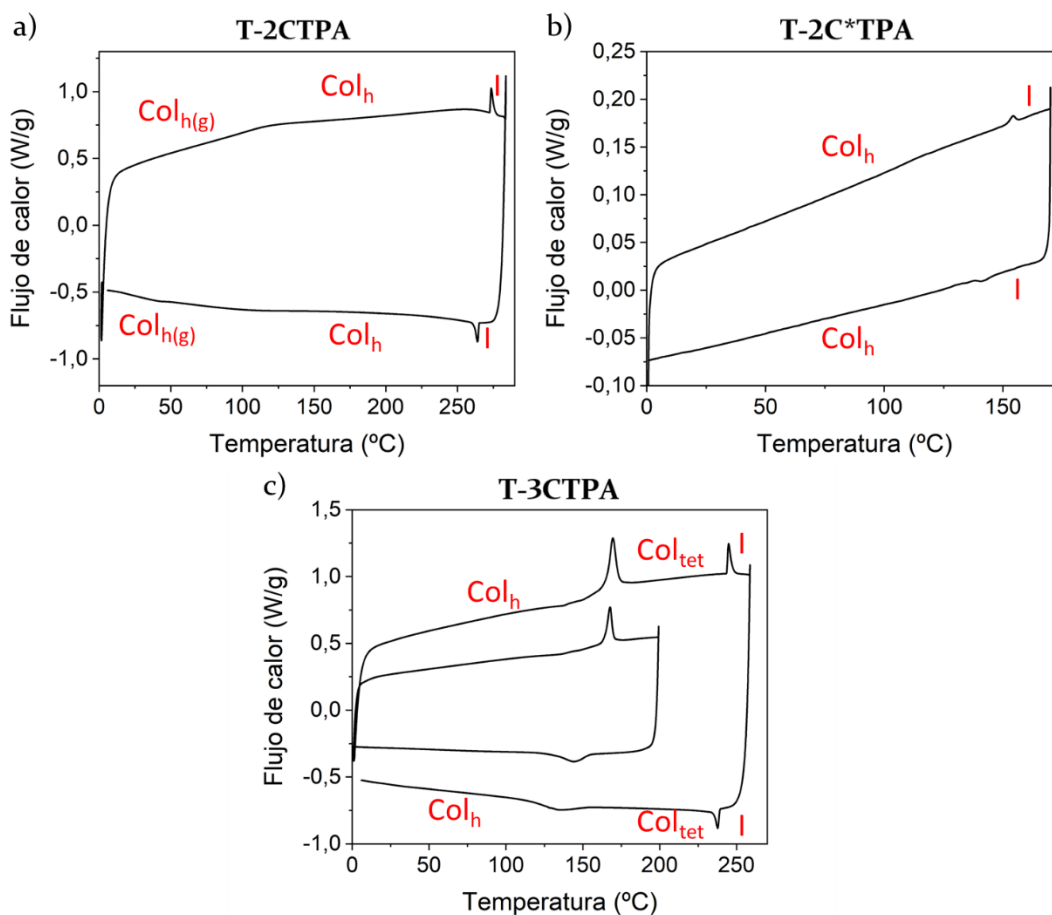


Figura 3.25. Termogramas de DSC de los compuestos (a) T-2CTPA (segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento registrados a 20 °C/min), (b) T-2C*TPA (segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento registrados a 2 °C/min) y (c) T-3CTPA (primer y segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento registrados a 10 °C/min y 20 °C/min, respectivamente).

Para el compuesto T-2CTPA, durante el calentamiento se observa una transición vítrea en torno a 115 °C y el paso a líquido isotrópico a 273 °C (**Figura 3.25a**), mientras que durante el enfriamiento se observa la transición de líquido isotrópico a la mesofase a 265 °C y la transición vítrea a 105 °C.

En el termograma del compuesto quiral T-2C*TPA se observa una única transición, el paso de la mesofase a líquido isotrópico a 152 °C durante el calentamiento y el paso de líquido isotrópico a mesofase a 141 °C durante el enfriamiento (**Figura 3.25b**). En este caso, como por MOP se observó que la formación de la mesofase era un proceso lento, los ciclos se realizaron a una velocidad de 2 °C/min, ya que, como era esperable, a velocidades más altas no se llega a observar bien la transición correspondiente a la formación de la mesofase.

A diferencia de sus análogos, en los termogramas del compuesto **T-3CTPA** se pueden observar dos transiciones, la primera a 165 °C que corresponde con el cambio de color observado por MOP y la segunda a 244 °C, que se corresponde con el paso a líquido isotrópico (**Figura 3.25c**). Durante el enfriamiento se observa de nuevo la formación de la mesofase a 239 °C y la primera transición observada durante el calentamiento a 156 °C, confirmando que esta transición no es debida a que el material presenta una cristalinidad parcial sino a una transición entre dos tipos de mesofases columnares, tal y como se explica en los estudios de DRX.

3.4.2.2. Estudio estructural por DRX

Las características estructurales de las diferentes mesofases se estudiaron por DRX a temperatura variable y se muestran en la **Tabla 3.6**. De nuevo, los experimentos se llevaron a cabo en muestras prensadas a 200 °C en los capilares en el caso de los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA** para evitar procesos de descomposición, o calentadas hasta el estado líquido isotrópico y enfriadas lentamente en el caso del compuesto **T-2C*TPA**.

A temperatura ambiente, los difractogramas de los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA** muestran cuatro reflexiones (**Figura 3.26a, d**) en la región de bajo ángulo que guardan una relación d , $d/\sqrt{3}$, $d/\sqrt{4}$ y $d/\sqrt{7}$. Estas reflexiones son indexables, respectivamente, con las reflexiones (100), (110), (200) y (210) de una red hexagonal con un parámetro de red de 49.5 Å para el compuesto **T-2CTPA** y de 47.5 Å para el compuesto **T-3CTPA**. Para ambos compuestos en la zona de alto ángulo también se observa el halo difuso característico del estado cristal líquido, y, además, para el compuesto **T-2CTPA** se observa una reflexión adicional a 3.4 Å (**Figura 3.26b**), que indica una distancia periódica de apilamiento a lo largo de las columnas.

Tabla 3.6. Datos de DRX de los compuestos T-2CTPA, T-2C*TPA y T-3CTPA.

Compuesto	T (°C)	Mesofase	Parámetros de red	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Índices de Miller (hkl)
T-2CTPA	t.a.	Col _h	$a = 49.5 \text{ \AA}$ $c = 3.4 \text{ \AA}$	42.9	42.9	(100)
				24.7	24.8	(110)
				21.5	21.5	(200)
				16.2	16.2	(210)
				4.5 (dif)		
				3.4		(001)
T-2C*TPA	t.a.	Col _h	$a = 40.6 \text{ \AA}$	35.2	35.2	(100)
				4.5 (dif)		
T-3CTPA	t.a.	Col _h	$a = 47.5 \text{ \AA}$	41.1	41.1	(100)
				23.9	23.7	(110)
				20.6	20.6	(200)
				15.5	15.5	(210)
				4.5 (dif)		
				44.8	44.8	(100)
170°C	Col _{tet}	$a = 44.8 \text{ \AA}$	31.8	31.7	(110)	
			15	14.9	(300)	
			4.5 (dif)			

Col_h = Columnar hexagonal; Col_{tet} = Columnar tetragonal; dif = halo difuso

En los difractogramas del compuesto quiral T-2C*TPA, a bajo ángulo únicamente se observa la reflexión elemental (100) (Figura 3.26c). Por ello, no es posible asignar de manera inequívoca el tipo de mesofase del que se trata basándonos únicamente en los datos de DRX. Este fenómeno se debe a un mínimo en el factor de forma que impide la observación de otras reflexiones en la zona de bajo ángulo. No obstante, previamente se han descrito otros mesógenos derivados de TTT con forma de estrella y comportamiento cristal líquido similar cuyas mesofases fueron asignadas como columnares hexagonales.^{12, 42} Teniendo en cuenta esto, las mesofases obtenidas para sus análogos y la textura observada mediante MOP, en este caso se propone un la formación de una mesofase Col_h con un parámetro de red de 40.6 Å.

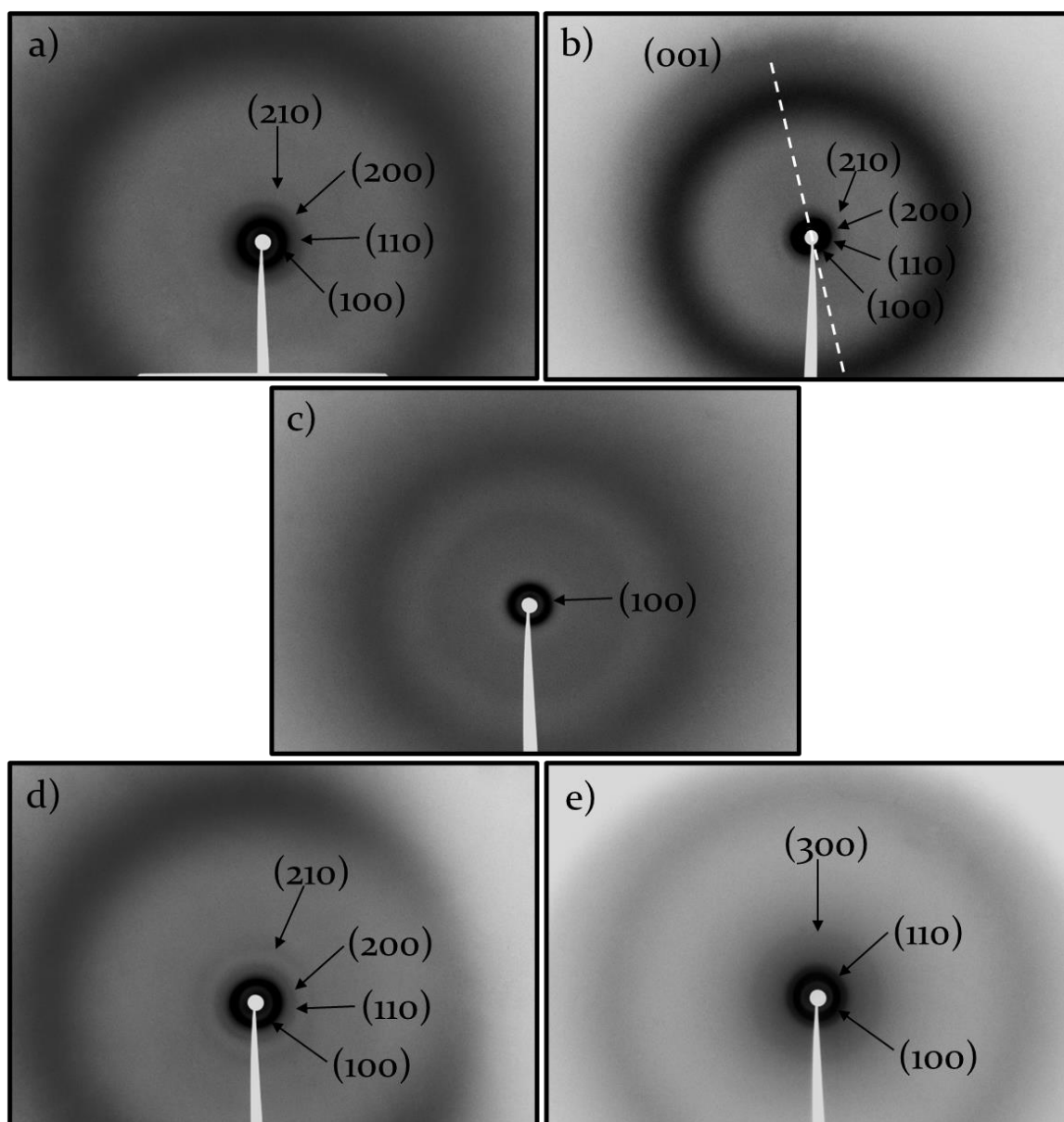


Figura 3.26. Difractogramas de RX de los compuestos (a) T-2CTPA a t.a., (b) T-2CTPA a t.a. parcialmente alineado (la línea discontinua indica la dirección de alineamiento), (c) T-2C*TPA a t.a., (d) T-3CTPA a t.a. y (e) T-3CTPA a 170 °C.

Al hacer estudios a alta temperatura, los compuestos T-2CTPA y T-2C*TPA no muestran cambios en los patrones de difracción. Sin embargo, para el compuesto con el espaciador más largo, T-3CTPA, se observa un cambio en el patrón de reflexiones al calentar por encima de 165 °C, coincidiendo con la transición observada por MOP y DSC. En este caso se pueden observar tres reflexiones en la zona de bajo ángulo (**Figura 3.26e**) que guardan una relación d , $d/\sqrt{2}$, $d/\sqrt{9}$ y que indexan, respectivamente, con las reflexiones (100), (110),

y (300) de una red tetragonal.⁴⁶ En la zona de alto ángulo, a 4.5 Å, se sigue observando el halo difuso característico del estado cristal líquido. Normalmente, este tipo de mesofase suele observarse en moléculas que poseen una forma cuadrada muy específica con una simetría C_4 , como es el caso de las ftalocianinas^{47, 48} (**Figura 3.27a**) o derivados de pireno⁴⁹ o bien moléculas que pueden adquirir forma de X como moléculas con forma de estrella que al formar dímeros discóticos adquieren dicha forma (**Figura 3.27c**).⁵⁰

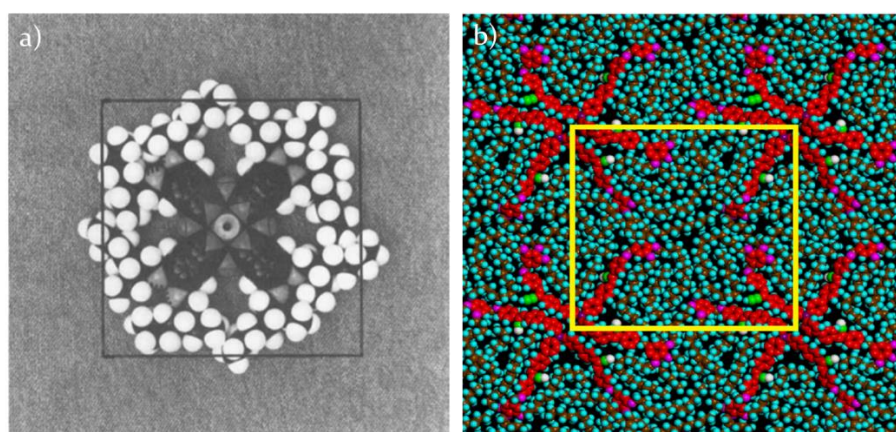


Figura 3.27. Representaciones moleculares de moléculas con forma cuadrada que se organizan en fases tetragonales, (a) ftalocianina (adaptado ref. 47) y (b) dímeros de un derivado de trifenilamina que adquiere una forma de semidisco (adaptado ref. 50).

El número de moléculas por celdilla unidad (Z) se estimó haciendo uso de la ecuación $\rho = (M_w \cdot Z) / (N_A \cdot V)$. En este caso, la densidad también se determinó experimentalmente mediante el método de flotabilidad utilizando como disolventes 1-bromohexano ($\rho = 1.167 \text{ g/cm}^3$) y hexano ($\rho = 0.67 \text{ g/cm}^3$). Se obtuvieron valores de densidad $\rho = 1.1 \text{ g/cm}^3$ para los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA** y $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ para el compuesto **T-2C*TPA**. Considerando los parámetros de red obtenidos mediante los experimentos de DRX, los valores de densidad y asumiendo una distancia de apilamiento $c = 3.4 \text{ Å}$ en los tres casos, se obtiene que el número de moléculas por celdilla unidad es $Z = 2$ para los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA** y $Z = 1$ para el compuesto **T-2C*TPA**.

El resultado $Z = 2$ obtenido para los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA** contrasta con el obtenido para la familia de trisamidas descritas en el **apartado 3.3**. En esa familia se obtuvieron mesofases Col_h con una molécula

por celdilla unidad, lo que resulta coherente dado que se trata de un núcleo rodeado de nueve cadenas alquílicas típico en mesofases columnares.

El resultado de $Z = 2$ obtenido en los derivados de TPA de este apartado está de acuerdo con lo encontrado para otros derivados de TTT con seis cadenas alquílicas en la periferia, los cuales dan lugar a fases Col_h con dos moléculas por celdilla unidad.¹²⁻¹⁴ Esto es posible dada la pequeña diferencia energética que existe entre el conformero con simetría C_3 y conformaciones no simétricas del núcleo de TTT¹⁵ como la representada en la **Figura 3.28**, de manera que el núcleo puede adoptar el tipo de geometría que le permita obtener un llenado más efectivo del espacio. Los derivados T-2CTPA y T-3CTPA poseen únicamente seis cadenas alquílicas periféricas como sustituyentes en las unidades de TPA, las cuales a su vez poseen una geometría no planar. Esto da lugar a una disposición bastante inusual que podría no favorecer de manera inherente un llenado eficiente del espacio cuando las moléculas se apilan. De acuerdo a esto, es razonable proponer una organización en la que dos moléculas adoptan una conformación no simétrica de tipo semidisco y forman un disco rodeado de doce cadenas alquílicas tal y como se representa en la **Figura 3.28**.

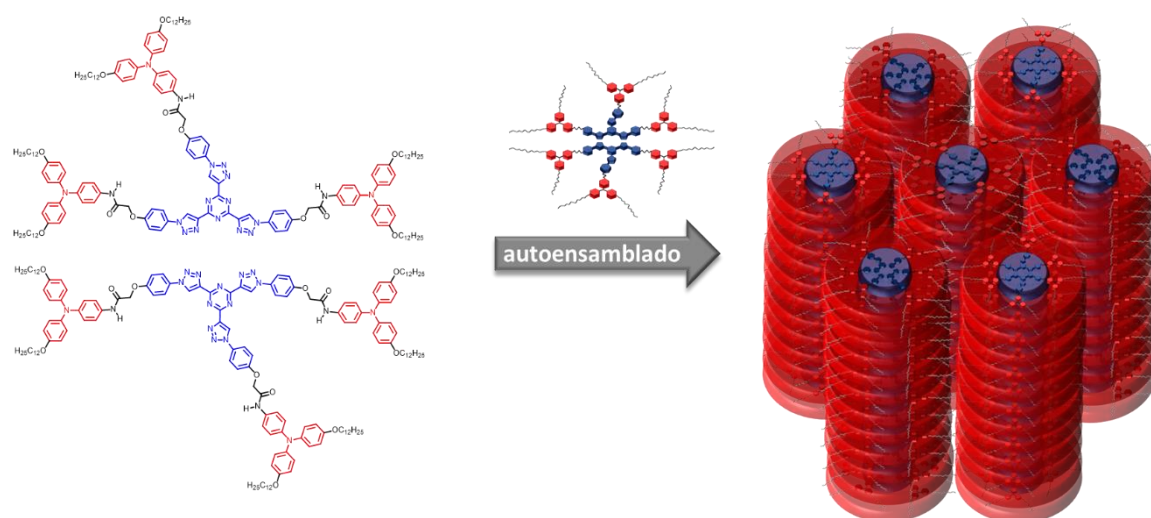


Figura 3.28. Representación esquemática de la formación de las unidades discóticas entre dos moléculas del compuesto T-2CTPA y de la formación de la mesofase Col_h .

Según este razonamiento, llama la atención que el derivado quiral T-2C*TPA posea un parámetro de red mucho menor, lo que pone de manifiesto que en

este material las unidades discóticas están formadas por una sola molécula ($Z = 1$). Esto puede deberse a que el espaciador ramificado conduce a una mayor demanda estérica que favorece la conformación con simetría C_3 , haciendo que el compuesto **T-2C*TPA** sea menos propenso a formar dímeros y permitiendo el apilamiento de moléculas individuales probablemente en una disposición helicoidal, como se puede deducir de los estudios de dicroísmo circular (ver **apartado 3.4.2.4**).

3.4.2.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno

La formación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos amida se estudió por FTIR a temperatura variable. Además, se hicieron estudios de FTIR polarizado para estudiar la dirección de estos enlaces.

3.4.2.3.1. Estudios FTIR a temperatura variable

Al igual que ocurría para la familia de trisamidas del **apartado 3.3**, en los espectros realizados a temperatura ambiente de los derivados con espaciador corto **T-2CTPA** (**Figura 3.29a**) y **T-2C*TPA** (**Figura 3.29b**) se observan dos bandas NH *st*, una ancha centrada en 3310 cm^{-1} y otra estrecha a 3410 cm^{-1} , relacionadas con la presencia de grupos NH asociados por enlace de hidrógeno y libres, respectivamente. En cuanto a la banda C=O *st*, ambos compuestos muestran una banda ancha entre 1655 cm^{-1} y 1715 cm^{-1} , indicando también la presencia de grupos C=O asociados y no asociados por enlace de hidrógeno. La presencia de ambos tipos de bandas, asociadas y no asociadas, indican una implicación parcial de los grupos amida en los enlaces de hidrógeno intermoleculares. A diferencia de lo observado para estos compuestos, el análogo de espaciador largo **T-3CTPA** (**Figura 3.29c**) muestra una única banda NH *st* centrada en 3295 cm^{-1} y una banda C=O *st* más aguda centrada en torno a 1660 cm^{-1} correspondiente a grupos NH y C=O interaccionando por enlaces de hidrógeno. Esta diferencia podría explicarse

por la mayor flexibilidad del espaciador 3C que facilita las interacciones entre los grupos amida.

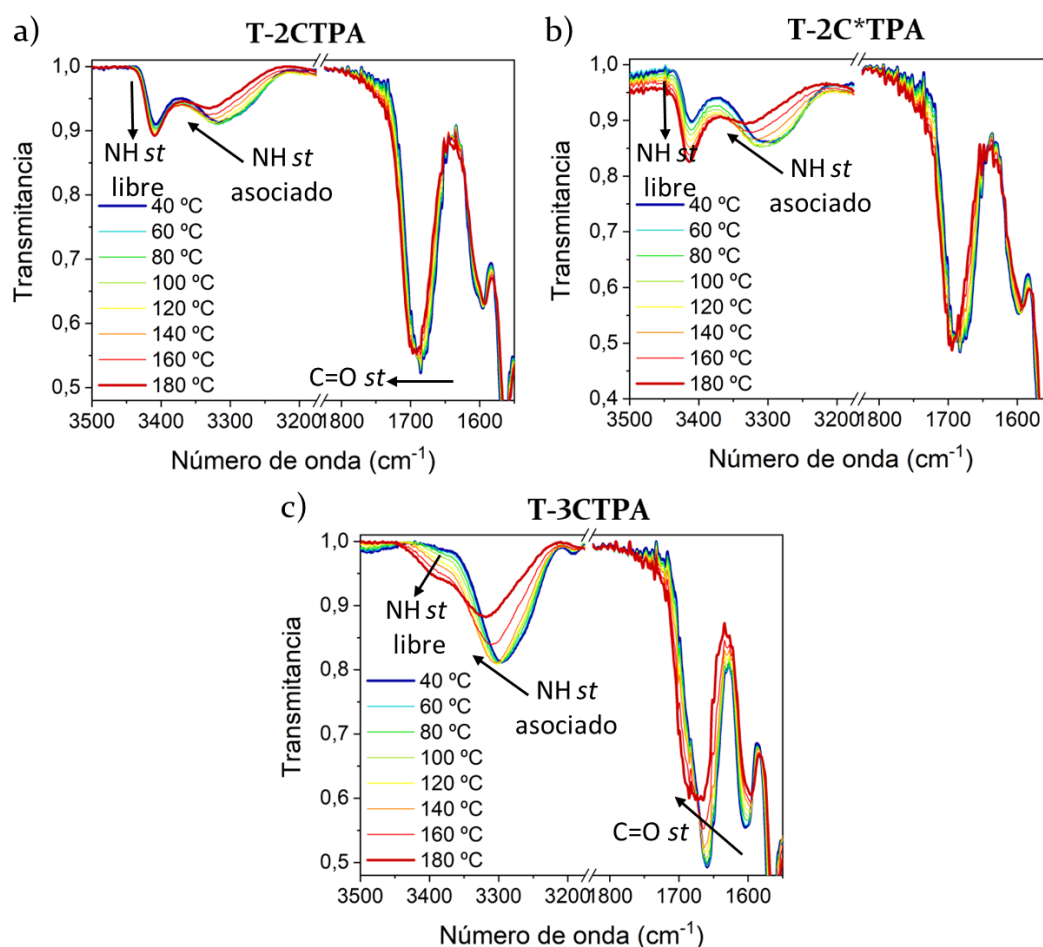


Figura 3.29. Espectros de FTIR de los compuestos (a) T-2CTPA, (b) T-2C*TPA y (c) T-3CTPA registrados a temperatura variable durante el calentamiento.

Al calentar los compuestos T-2CTPA (Figura 3.29) y T-2C*TPA (Figura 3.29), se puede observar una disminución gradual de la intensidad de la banda NH *st* asociada y un desplazamiento a mayores números de onda, así como un aumento de la banda NH *st* libre. En la banda C=O *st* también se observa un desplazamiento hacia mayores números de onda, algo esperable debido a que al aumentar la temperatura se produce un debilitamiento de los enlaces de hidrógeno.

El compuesto T-3CTPA (Figura 3.29c) muestra un comportamiento similar al de sus análogos, al aumentar la temperatura las bandas NH *st* y C=O *st* se desplazan hacia mayores números de onda debido a un menor grado de

asociación. No obstante, al subir por encima de 160 °C, coincidiendo con la transición de la fase Col_h a la fase Col_{tet} se observa un desplazamiento y un cambio brusco en la forma y en la intensidad de las bandas NH *st* y C=O *st*, que se vuelven menos intensas y más anchas. Además, también puede observarse la aparición de la banda NH *st* libre a 3410 cm⁻¹, indicando que la transición de fase se produce junto con la escisión parcial de los enlaces de hidrógeno intermoleculares.

3.4.2.3.2. Estudios FTIR polarizado

Para estudiar la dirección en la que se forman los enlaces de hidrógeno intercolumnares entre los grupos amida con relación a la dirección del eje de la columna, se llevaron a cabo experimentos de FTIR polarizado en muestras alineadas mecánicamente entre dos pastillas de KBr a 200 °C. Para ello, se coloca un polarizador entre la muestra y la fuente de IR, haciendo coincidir el 0° del polarizador con la dirección de alineamiento de la muestra y, por tanto, con la dirección de las columnas (**Figura 3.30**).

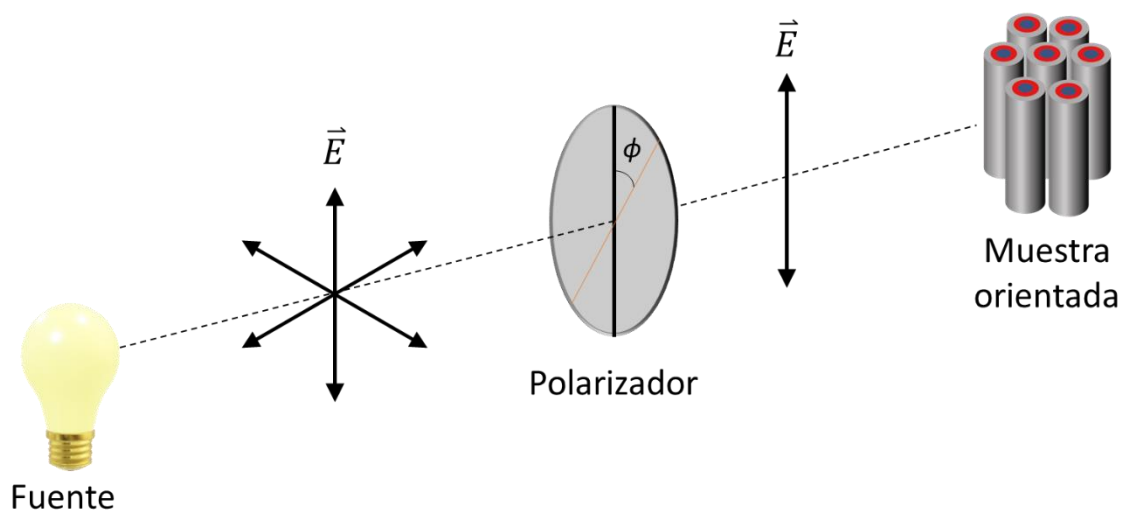


Figura 3.30. Representación esquemática del montaje de FTIR polarizado.

Para ver si las muestras estaban correctamente alineadas, se comprobó por MOP que la birrefringencia era mínima cuando la dirección de alineamiento de la muestra era 0° o 90° con respecto a los polarizadores cruzados y que era

máxima a 45° (**Figura 3.31**). Esto se debe a que, cuando la dirección del eje óptico de la fase Col_h coincide con la dirección del polarizador o del analizador (0° y 90°), la luz atraviesa la muestra sin desviar la luz del plano de polarización, mientras que cuando la dirección de las columnas no coincide con la de los polarizadores la luz se desvía del plano de polarización y se observa birrefrancia, que es máxima cuando el ángulo es 45° .

Para el compuesto **T-2C*TPA** no se consiguió obtener una muestra bien alineada, por lo que únicamente se registraron los espectros FTIR polarizado de los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA**.

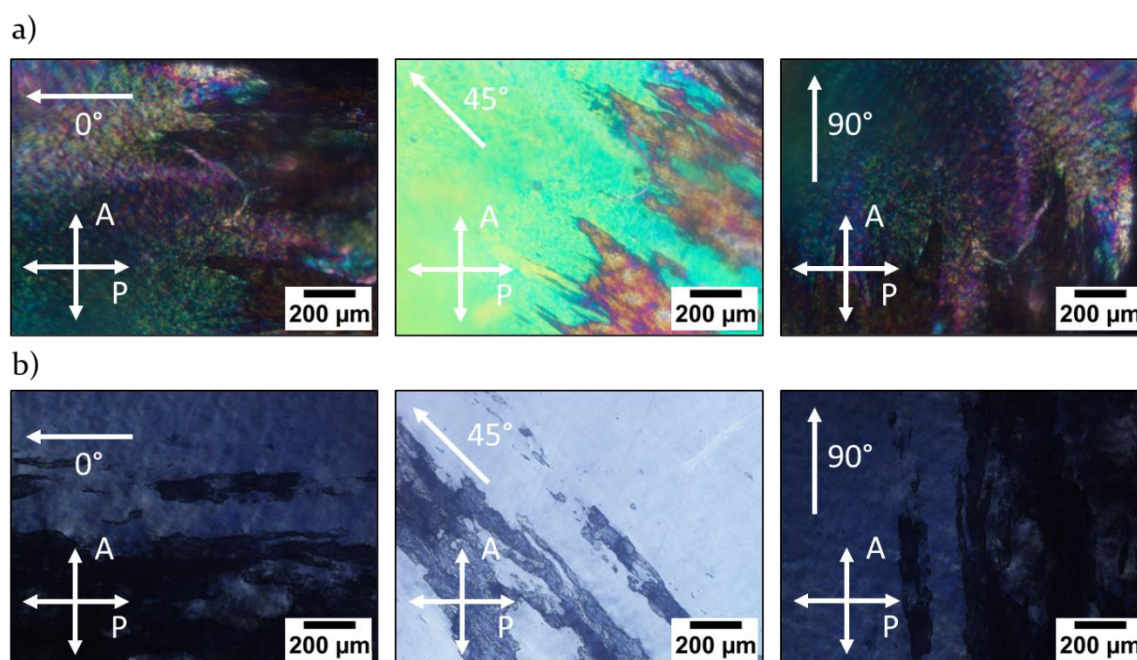


Figura 3.31. Fotografías de MOP de las muestras alineadas entre dos pastillas de KBr de los compuestos (a) **T-2CTPA** y (b) **T-3CTPA**, tomadas a diferentes ángulos con respecto a los polarizadores cruzados.

Los espectros de FTIR polarizado de ambos compuestos muestran cambios de intensidad notables en las bandas principales al variar el ángulo del polarizador (**Figura 3.32**). Estos cambios de intensidad son más pronunciados para el compuesto **T-3CTPA** (**Figura 3.32b**) en comparación con el compuesto **T-2CTPA** (**Figura 3.32a**), lo que podría atribuirse a la presencia de grupos NH que no se encuentran formando enlaces de hidrógeno en este último compuesto, tal y como se ha mencionado previamente. Las variaciones más significativas se observan en la banda NH_{st} , que muestra la mayor intensidad

cuando el polarizador se encuentra paralelo a la dirección de alineamiento y, por lo tanto, a la dirección de las columnas. Esta observación está de acuerdo con la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos amida a lo largo de la dirección de las columnas. Además, la intensidad de las bandas $C_{Ar}-H$ *st* disminuye al girar el ángulo del polarizador a una posición ortogonal al eje de la columna, lo que sugiere que existe una alineación preferente de ciertos enlaces $C_{Ar}-H$ a lo largo del eje columnar. Esto debe estar relacionado con los anillos aromáticos que se encuentran fuera del plano del núcleo de **TTT**. De hecho, esta desviación ha sido calculada previamente para los grupos fenilo que se unen a los anillos de triazol¹⁵ y para las unidades de **TPA** que rodean al núcleo de **TTT** en un complejo supramolecular con forma de disco.⁵¹

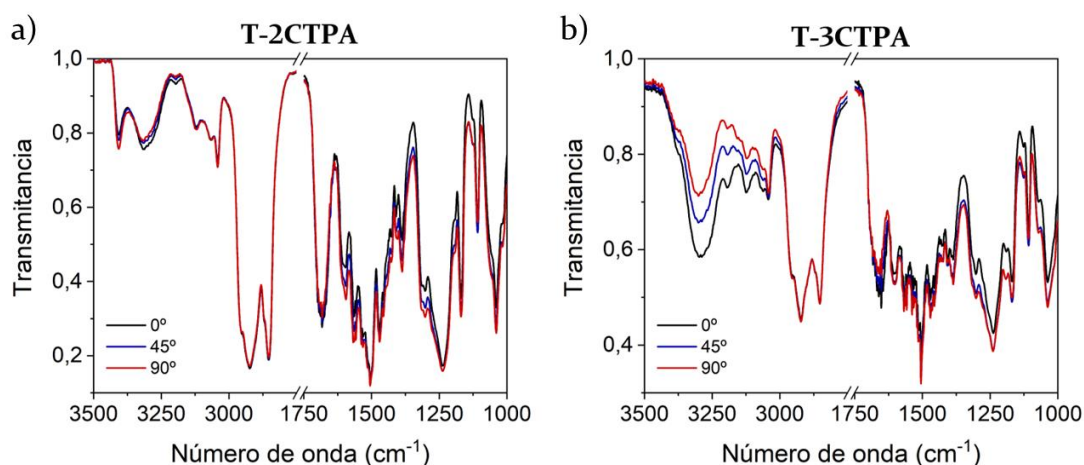


Figura 3.32. Espectros de FTIR polarizado de los compuestos (a) T-2CTPA y (b) T-3CTPA.

3.4.2.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en la mesofase

Mediante la técnica de dicroísmo circular electrónico se realizó un estudio de la transferencia de la quiralidad molecular del compuesto quiral T-2C*TPA a la mesofase. Los experimentos se llevaron a cabo sobre una película delgada del compuesto depositada en un soporte de cuarzo por *spin coating* (ver **Anexo 1**). Posteriormente, la muestra se calentó 5 °C por encima de la transición a líquido isotrópico y se dejó enfriar lentamente hasta llegar a

temperatura ambiente. Para comprobar que los espectros obtenidos eran debidos a dicroísmo circular y no a dicroísmo lineal, estos se registraron a diferentes ángulos de giro disponiendo la muestra perpendicularmente al haz incidente, de manera que todas las señales mostraron el mismo signo e intensidad (**Figura 3.33**). El espectro de la **Figura 3.34a** corresponde al promedio de los espectros registrados a diferentes giros lo que permite compensar artefactos debidos a dicroísmo lineal.

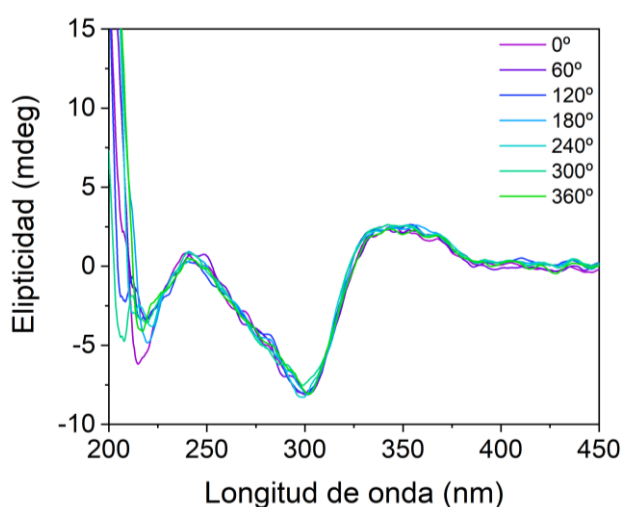


Figura 3.33. Espectros de dicroísmo circular del compuesto T-2C*TPA registrados a diferentes ángulos de giro.

Como puede verse en la **Figura 3.34**, el compuesto T-2C*TPA muestra actividad óptica en la mesofase (**Figura 3.34a**) y en disolución diluida de THF (10^{-5} M) (**Figura 3.34c**), aunque ambos espectros son muy diferentes. En disolución diluida pueden observarse dos bandas positivas a 319 nm y a 255 nm, que se encuentran dentro de la región de absorción de los dos cromóforos presentes en la molécula, el núcleo de TTT y la TPA (**Figura 3.34d**). En este punto, es interesante destacar que la azida precursora, N₃-C2*TPA, no muestra actividad óptica en disolución diluida de THF a la misma concentración. Esto indica que el centro estereogénico del espaciador no provoca una perturbación quiral detectable en el cromóforo de TPA, impidiendo por tanto que el compuesto N₃-C2*TPA muestre actividad óptica. De acuerdo a esto, se propone que la forma de estrella de la molécula restringe la libertad conformacional relativa del núcleo y de las unidades de TPA, estableciéndose así un primer nivel de transmisión de la quiralidad del

espaciador a la molécula, que adopta una conformación adecuada para dar lugar a un autoensamblado quiral.

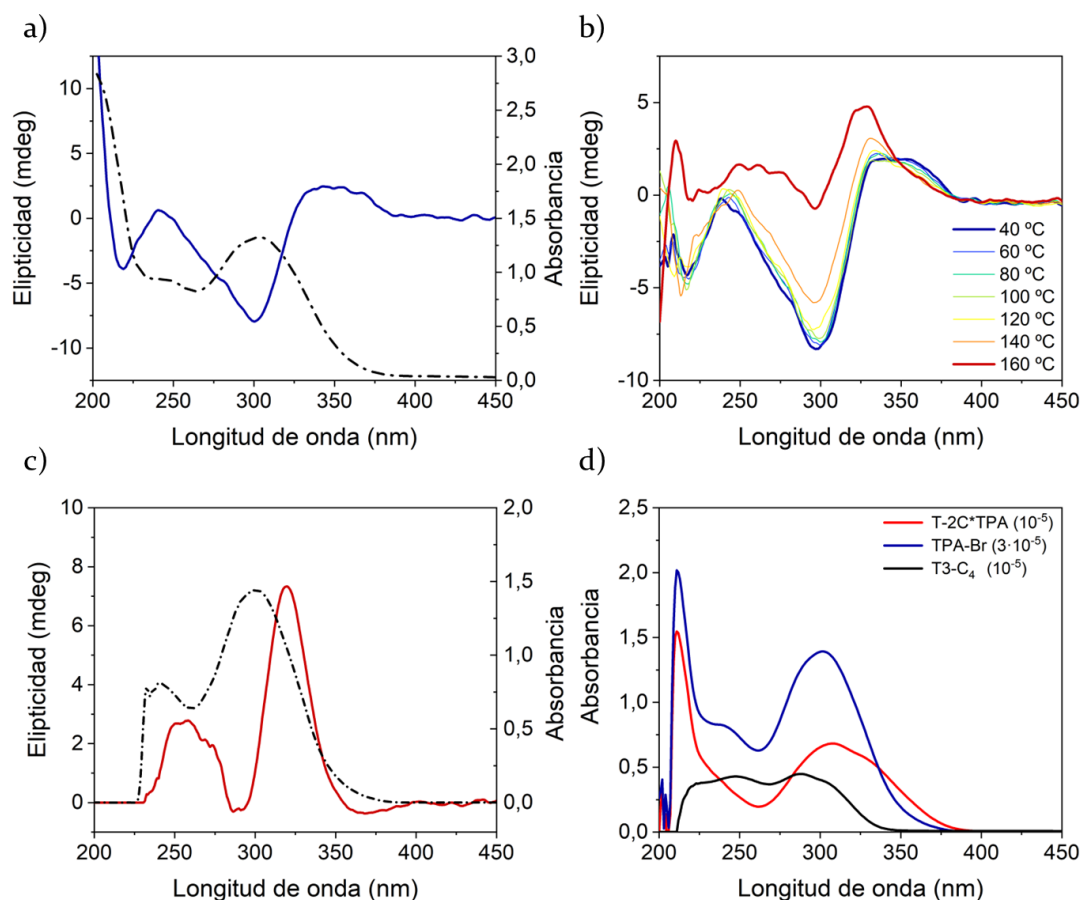


Figura 3.34. (a) Espectro de dicroísmo circular (línea continua) y UV-vis (línea discontinua) del compuesto T-2C*TPA en la mesofase a temperatura ambiente. (b) Espectros de dicroísmo circular del compuesto T-2C*TPA en la mesofase a temperatura variable registrados durante el enfriamiento. (c) Espectro de dicroísmo circular (línea continua) y UV-vis (línea discontinua) del compuesto T-2C*TPA en disolución diluida de THF a una concentración de 10⁻⁵ M. (d) Espectros UV-Vis de los compuestos T-2C*TPA, T3-C₄ y TPA-Br en THF.

El espectro de dicroísmo circular en película a temperatura ambiente (**Figura 3.34a**) es significativamente diferente, ya que muestra dos bandas negativas a 210 y 297 nm que pueden ser debidas a ambos cromóforos de acuerdo con los espectros UV-Vis de la molécula y de los cromóforos por separado (**Figura 3.34d**). Además, a 355 nm se observa una banda positiva que únicamente puede relacionarse con las unidades de TPA en un entorno quiral. Este hecho indica que el proceso de autoensamblado de la molécula en la mesofase columnar constituye un segundo nivel de transmisión de la quiralidad con las

moléculas apiladas de forma quiral. En los experimentos registrados a temperatura variable se observa como al llegar al estado líquido isotrópico el espectro coincide con el que se observa en disolución diluida, confirmando, por tanto, que la quiralidad molecular es transmitida a la organización columnar y que el espectro observado a 160 °C es únicamente debido a la quiralidad molecular. Al enfriar por debajo de la transición de líquido isotrópico a la mesofase, el espectro vuelve a adquirir la misma forma que la observada a temperatura ambiente. Estas observaciones sobre la actividad óptica del compuesto **T-2C*TPA** en la mesofase están de acuerdo con una disposición helicoidal de los cromóforos moleculares a lo largo de la columna.

3.4.2.5. Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos

Para conocer las propiedades semiconductoras de los materiales se calcularon los valores de energía HOMO y LUMO a partir de los potenciales redox obtenidos por medidas de voltamperometría cíclica en disolución y en película. Debido a que las medidas de transporte de carga se llevan a cabo en estado sólido, para la preparación de las celdas de medida de transporte de carga se emplearon los valores de energía HOMO y LUMO obtenidos en película, tal y como se expone en el siguiente apartado.

Las medidas en disolución se llevaron a cabo en disoluciones desoxigenadas en THF a concentraciones 10^{-4} M del material correspondiente y 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito. Para las medidas se empleó un electrodo de disco de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de Ag|AgCl como electrodo de referencia. Además, se utilizó el par redox ferroceno-ferrocenio (FOC) como patrón interno. Los datos obtenidos se muestran en la **Tabla 3.7**.

Tabla 3.7. Datos electroquímicos de los compuestos T-2CTPA, T-2C*TPA y T-3CTPA obtenidos en disolución de THF (10^{-4} M).

Compuesto	E^{red} (V) vs Ag/AgCl	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) vs Ag/AgCl	E^{red} (V) ^[a] vs FOC	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) ^[a] vs FOC	HOMO (eV) ^[b]	LUMO (eV) ^[c]
T-2CTPA	-1.61	0.78	-2.17	0.22	5.02	2.63
T-2C*TPA	-1.61	0.78	-2.17	0.22	5.02	2.63
T-3CTPA	-1.63	0.76	-2.19	0.20	5.00	2.61

^[a] $E_{1/2} = 0.56$ V vs Ag/AgCl. ^[b] $E_{\text{HOMO}} = -e[E_{1/2}^{\text{ox}}$ vs FOC + 4.8 V]. ^[c] $E_{\text{LUMO}} = -e[E^{\text{red}}$ vs FOC + 4.8 V].

Para las medidas en película, se prepararon películas a partir de disoluciones de los compuestos en diclorometano (2 mg/mL) sobre el electrodo de disco de carbón vítreo (electrodo de trabajo) por *drop-casting*. Las medidas se llevaron a cabo sumergiendo el electrodo de trabajo en una disolución 0.1 M de TBAPF₆ en acetonitrilo en la cual los compuestos no son solubles. Los datos obtenidos se muestran en la **Tabla 3.8**.

Tabla 3.8. Datos electroquímicos de los compuestos T-2CTPA, T-2C*TPA y T-3CTPA obtenidos en película.

Compuesto	E^{red} (V) vs Ag/AgCl	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) vs Ag/AgCl	E^{red} (V) ^[a] vs FOC	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) ^[a] vs FOC	HOMO (eV) ^[b]	LUMO (eV) ^[c]
T-2CTPA	-1.77	0.76	-2.20	0.33	5.13	2.6
T-2C*TPA	-1.75	0.77	-2.18	0.31	5.14	2.62
T-3CTPA	-1.71	0.75	-2.14	0.32	5.12	2.66

^[a] En película ^[b] $E_{1/2} = 0.43$ V vs Ag/AgCl. ^[c] $E_{\text{HOMO}} = -e[E_{1/2}^{\text{ox}}$ vs FOC + 4.8 V]. ^[d] $E_{\text{LUMO}} = -e[E^{\text{red}}$ vs FOC + 4.8 V].

Como puede verse en la **Figura 3.35**, en disolución los tres compuestos muestran voltamperogramas similares. En ellos se observa una onda de oxidación reversible a 0.76-0.78 V debida a la oxidación de las unidades de **TPA** al catión radical,⁵² y una onda de reducción reversible a 1.61-1.63 V debida al carácter aceptor de electrones del núcleo de **TTT**.¹²

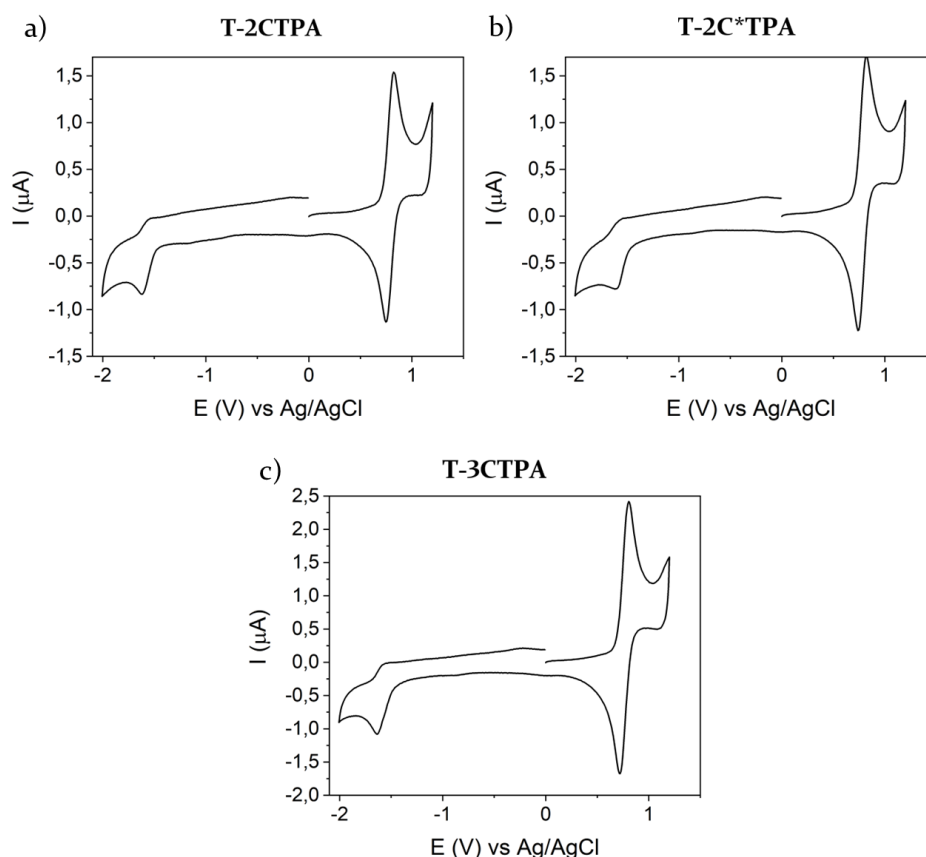


Figura 3.35. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos (a) T-2CTPA, (b) T-2C*TPA y (c) T-3CTPA medidos en disolución de THF (10^{-4}M , 0.1M TBAPF₆).

Los voltamperogramas medidos en película son bastante similares a los obtenidos previamente en disolución (**Figura 3.36**), en ellos se observa de nuevo la onda de oxidación de las unidades de **TPA** en torno a 0.75-0.77 V y la onda de reducción debida al núcleo de **TTT**, que en este caso se observa a un voltaje más negativo, entre -1.71 y 1.77 V.

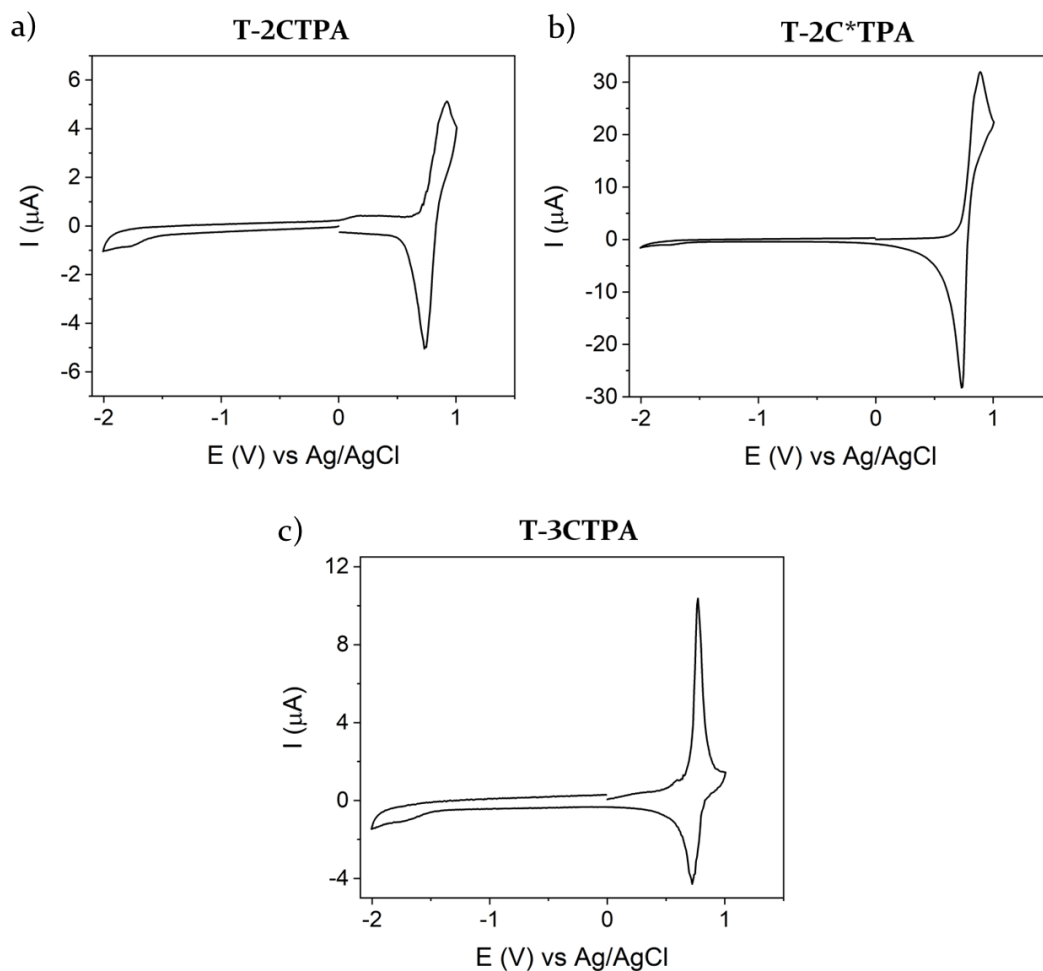


Figura 3.36. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos (a) T-2CTPA, (b) T-2C*TPA y (c) T-3CTPA medidos en película.

Una vez conocidos los valores de HOMO y LUMO se estudiaron las propiedades de transporte de carga de estos materiales. Las medidas de movilidad de carga se llevaron a cabo por la técnica **SCLC** (*Space Charge Limited Current*) durante una estancia predoctoral en el grupo del Prof. Attilio Golemme en la Università della Calabria. Habitualmente las medidas realizadas por esta técnica se llevan a cabo introduciendo los materiales en las celdas de medida en el estado líquido isótropo por capilaridad. Sin embargo, debido a que los puntos de aclaramiento de estos materiales son muy elevados y se descomponen al llegar al estado líquido isótropo, las medidas se realizaron en películas delgadas procesadas en disolución (ver **Anexo 2**).^{53, 54}

Teniendo en cuenta los valores de HOMO obtenidos ($E_{\text{HOMO}} \approx -5,13 \text{ eV}$), para la preparación de los dispositivos de medidas de movilidad de huecos se seleccionó oro como electrodo de inyección ($W_{\text{Au}} \approx -5,1 \text{ eV}$) para obtener un

contacto óhmico efectivo entre el material y el electrodo. Como contraelectrodo o electrodo de bloqueo se seleccionó óxido de indio y estaño (ITO) debido a que su función de trabajo ($W_{\text{ITO}} \approx -4,7 \text{ eV}$), es considerablemente menor que el nivel de energía LUMO de los materiales ($E_{\text{LUMO}} \approx -2,62 \text{ eV}$) (ver **Anexo 2**).

Tras la preparación de las celdas de medida, estas se observaron en el MOP para obtener más información acerca de la organización del material. En ningún caso se observó birrefringencia, lo que podía deberse a la formación de películas amorfas o a una orientación macroscópica de las columnas en la dirección de propagación de la luz, orientación homeótropa, y por tanto perpendiculares a los electrodos. Por ello, con la finalidad de descartar la formación de películas amorfas y asegurar la formación de la mesofase en las celdas de medida, los materiales se sometieron a un tratamiento térmico sin llegar al estado de líquido isótropo para no afectar la homogeneidad de las películas. Los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA** se calentaron a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora para evitar la descomposición de los materiales, mientras que el compuesto **T-2C*TPA** se calentó a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ durante tres horas. Tras el tratamiento térmico las celdas de medida se observaron de nuevo en el MOP y se vio que las películas de los compuestos **T-2CTPA** y **T-3CTPA** mostraban texturas levemente birrefringentes (**Figura 3.37**), mientras que para la del compuesto **T-2C*TPA** no se observó ningún tipo de textura.

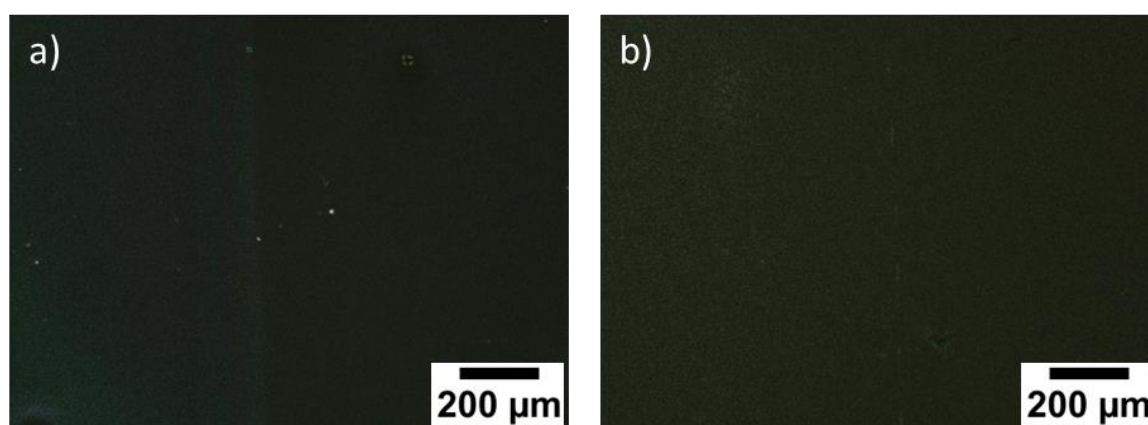


Figura 3.37. Fotografías de las texturas observadas por MOP en las celdas de medida de movilidad de carga para los compuestos (a) **T-2CTPA** y (b) **T-3CTPA**.

Las medidas de movilidad de huecos dan lugar a curvas típicas de corriente/voltaje con transiciones del régimen lineal al cuadrático alrededor de 1 V (Figura 3.38a).

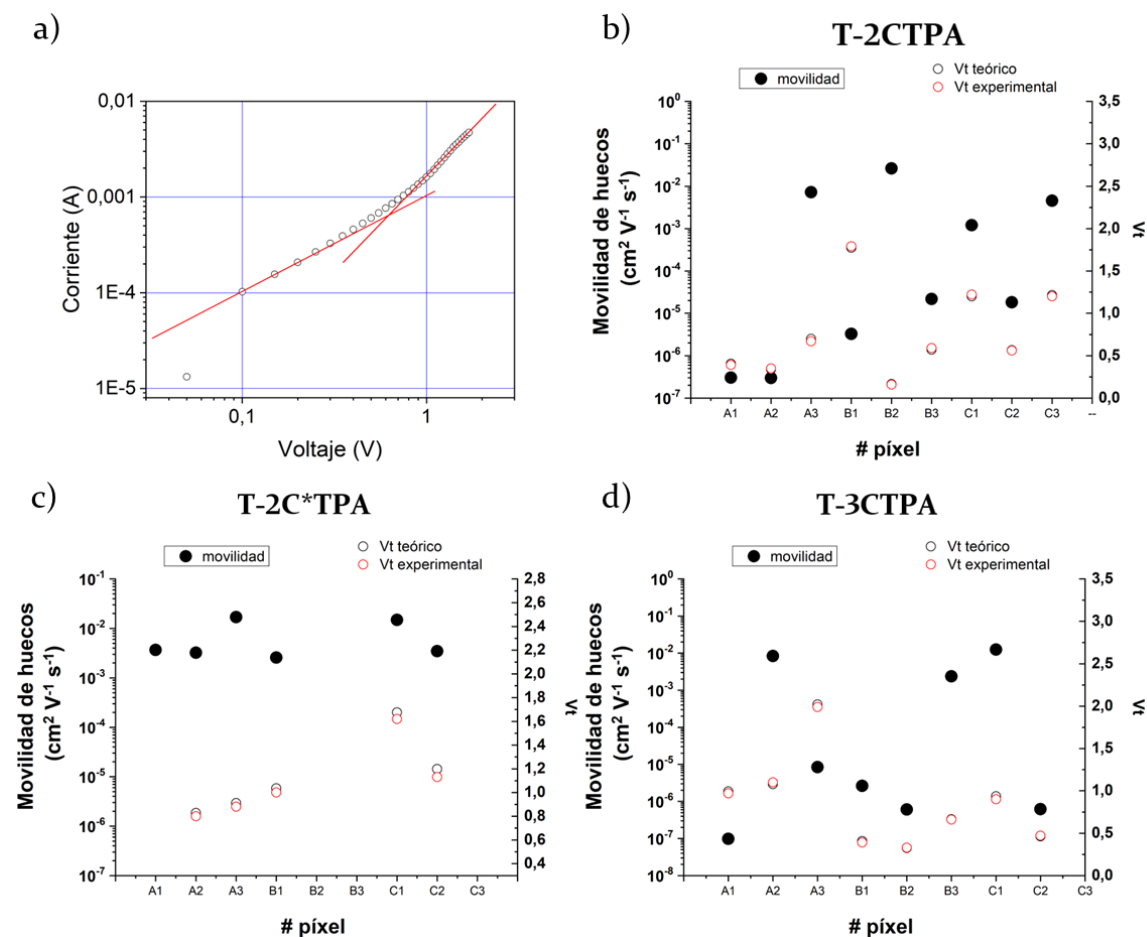


Figura 3.38. (a) Curva de corriente/voltaje obtenida para el compuesto T-2C*TPA. Los círculos representan los valores experimentales obtenidos y las líneas rojas representan la dependencia lineal y cuadrática ideal de la corriente frente al voltaje. Valores de movilidad de carga obtenidos en los diferentes píxeles de las celdas de medida de los compuestos (b) T-2CTPA, (c) T-2C*TPA, y (d) T-3CTPA.

Para estudiar cómo afecta el tratamiento térmico en los valores de movilidad de carga obtenidos, las medidas se realizaron antes y después de realizar el tratamiento térmico. Antes del tratamiento térmico los tres compuestos mostraron una tendencia similar con dos tipos de distribuciones en las medidas, algunos píxeles daban lugar a valores de movilidad altos en el rango de $10^{-2} cm^2 s^{-1} V^{-1}$, y otros, daban lugar a valores de movilidad medios-bajos en el rango de $10^{-5} - 10^{-7} cm^2 s^{-1} V^{-1}$. Tras el tratamiento térmico, para el compuesto T-2C*TPA se obtuvieron valores altos de movilidad en todos los

píxeles (**Figura 3.38c**), mientras que para los compuestos **T-2CTPA** (**Figura 3.38b**) y **T-3CTPA** (**Figura 3.38d**) no se observaron cambios significativos en la movilidad de carga. Los valores de movilidad de huecos obtenidos tras el tratamiento térmico se muestran en la **Tabla 3.9**.

Tabla 3.9. Valores de movilidad de huecos obtenidos para los compuestos **T-2CTPA**, **T-2C*TPA** y **T-3CTPA**.

Compuesto	Movilidad de huecos ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$) ^[a]
T-2CTPA	$(0.9 \pm 1.1) \cdot 10^{-2}$
	$(0.9 \pm 1) \cdot 10^{-5}$
T-2C*TPA	$(0.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$
T-3CTPA	$(0.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$
	$(2.5 \pm 3.4) \cdot 10^{-6}$

^[a]En la fila superior se muestran los valores medios de movilidad obtenidos en el rango alto y su desviación estándar, y en la fila inferior se muestran los valores medios de movilidad obtenidos en el rango bajo y su desviación estándar.

Estas medidas indican que para **T-2C*TPA** el tratamiento térmico mejora la orientación de las columnas en la dirección del campo eléctrico optimizando la movilidad de carga entre electrodos, lo que también está de acuerdo con la no observación de texturas birrefringentes entre polarizadores cruzados debido a una orientación homeótropa. El alineamiento en este compuesto podría estar favorecido por una formación lenta de la mesofase tal y como se ha observado previamente por MOP y DSC. Sin embargo, para los otros dos derivados para los que la formación de la mesofase es un proceso rápido, se observó la formación de texturas levemente birrefringentes, indicando que en algunas zonas la celda muestra orientación homeótropa de las columnas y en otras no, lo que explica esos dos tipos de distribuciones en los valores obtenidos.

Los valores de movilidad de huecos obtenidos están de acuerdo con los obtenidos para los complejos supramoleculares de **TTT** y ácidos dendríticos funcionalizados con unidades de **TPA**⁵¹ y son comparables a los obtenidos para trisamidas derivadas de BTA y trifenileno,^{55, 56} lo que confirma que la unidad de **TPA** mejora sus propiedades de transporte de carga cuando es organizada en fases columnares con respecto a fases amorfas.⁵⁷

Considerando los valores de LUMO obtenidos para los derivados del núcleo de tris(triazolil)triazina ($E_{LUMO} \approx -2,62$), para la preparación de los dispositivos de medida de movilidad de electrones se seleccionó un electrodo de ITO recubierto con $CsCO_3$ como electrodo de inyección ($W \approx -2.9 - 3.1$ eV) y un electrodo de aluminio ($W_{Au} \approx -4.1$ eV) como electrodo de bloqueo (ver **Anexo 2**).

Desafortunadamente, en las medidas de movilidad de electrones no se llegó a observar el régimen cuadrático incluso tras aplicar voltajes superiores a 10 V y los valores de corriente observados eran del orden de 10^{-9} A. Esto puede ser debido a que la inyección de cargas no se producía de manera efectiva al existir una diferencia de 0.3 a 0.5 eV entre la función de trabajo del electrodo de inyección y el LUMO del material, por lo que sería necesario estudiar otros electrodos.

3.4.3. Estudio de las propiedades gelificantes

La capacidad gelificante de los compuestos se ensayó preparando mezclas al 1% en peso de los materiales en disolventes orgánicos de diferente naturaleza y polaridad. Al igual que en el caso de la otra familia de trisamidas (**apartado 3.3.3**), la formación de los geles fue probada mediante la técnica de inversión del vial. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 3.10**.

Tabla 3.10. Estudio de gelificación de los compuestos en diferentes disolventes a una concentración del 1 % en peso.

Disolvente	T-2CTPA	T-2C*TPA	T-3CTPA
Heptano	S	S	G
1-octanol	G	G	G
Dodecano	S	S	S
Ciclohexano	S	S	S
1,4-Dioxano	P	S	G
Tolueno	S	S	P
Cloroformo	S	S	P
THF	S	S	S

G = Gel; S = Soluble; P = Precipitado

Como puede observarse en la **Tabla 3.10** y en la **Figura 3.39**, todos los compuestos forman geles traslúcidos estables a temperatura ambiente en 1-octanol y, además, el compuesto **T-3CTPA** también gelifica otros disolventes como heptano y 1,4-dioxano.

Todos los geles formados en 1-octanol poseen una buena estabilidad, con transiciones de gel a sol en torno a 60 °C en el caso de los compuestos **T-2C*TPA** y **T-3CTPA** y en torno a 85 °C en el caso del compuesto **T-2CTPA**. Por otro lado, el gel del compuesto **T-3CTPA** en 1,4-dioxano es débil y su transición de gel a sol se produce en torno a 50 °C, mientras que el gel en heptano posee una buena estabilidad y una transición de gel a sol a 85 °C.

3.4.3.1. Estudio morfológico de los xerogeles

La estructura de los xerogeles fue estudiada por SEM (**Figura 3.39**), TEM (**Figura 3.40**) y AFM (**Figura 3.41**). Por SEM, las imágenes del xerogel del compuesto **T-2CTPA** en 1-octanol (**Figura 3.39a**) muestran fibras aglomeradas con una textura poco definida de una anchura de 170 nm de media, mientras que para el xerogel del análogo quirral **T-2C*TPA** (**Figura 3.39b**) se pueden observar fibras retorcidas de una anchura media de 200 nm. Las fibras observadas en los tres xerogeles del compuesto **T-3CTPA** muestran una estructura muy definida con una anchura media de 150 nm en 1-octanol (**Figura 3.39c**), 180 nm en 1,4-dioxano (**Figura 3.39d**) y de 100 nm en heptano (**Figura 3.39e**). Además, las fibras observadas para el xerogel de 1,4-dioxano poseen una morfología helicoidal con un paso de hélice de 150 nm aproximadamente.

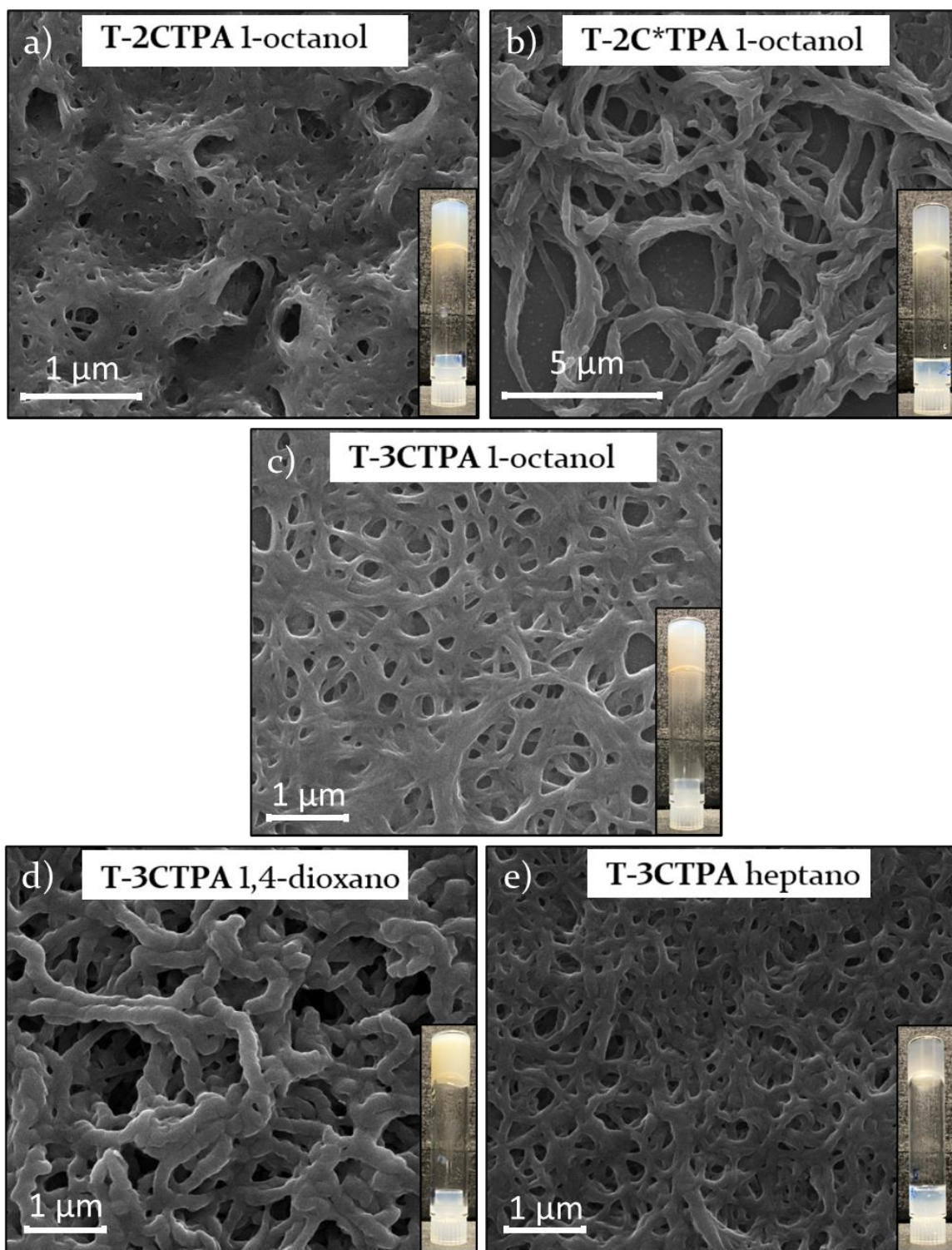


Figura 3.39. Imágenes de SEM de los xerogeles de los compuestos (a) T-2CTPA en 1-octanol, (b) T-2C*TPA en 1-octanol y T-3CTPA (c) en 1-octanol, (d) en 1,4-dioxano y (e) en heptano.

Por TEM, las imágenes de los xerogeles de los compuestos T-2CTPA (Figura 3.40a) y T-2C*TPA (Figura 3.40b) muestran agrupaciones fibrilares grandes formadas por fibras de 180 nm y 200 nm de diámetro, respectivamente, que está de acuerdo con lo observado por SEM. En cuanto a los xerogeles del

compuesto **T-3CTPA** (**Figura 3.40c**), en 1-octanol se observan fibras helicoidales más pequeñas, de unos 400 nm de ancho con un paso de hélice de aproximadamente 200 nm. Además, en ciertas zonas puede observarse la rotura de fibras grandes en las que se ve que estas agrupaciones fibrilares están formadas por fibras más pequeñas de una anchura media de 35 nm. En dioxano (**Figura 3.40d**) también se observan fibras helicoidales de una anchura media de 110 nm y pasos de hélice que oscilan entre los 100 y los 150 nm. Si comparamos esta anchura con la observada por SEM, podemos ver que por TEM las fibras tienen una anchura menor debido a que se encuentran más desenrolladas. Para el xerogel de heptano (**Figura 3.40e**) se observan agrupaciones fibrilares muy grandes y poco definidas de fibras de un anchura media de 100 nm.

Con la intención de obtener más detalles de las estructuras fibrilares helicoidales formadas a partir de los compuestos **T-2C*TPA** y **T-3CTPA**, estos también se estudiaron por AFM depositando los geles por *spin coating* y por *drop casting* en grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). En las muestras preparadas por *spin coating* del compuesto **T-2C*TPA** se observan grandes agrupaciones fibrilares en las que no pueden distinguirse bien fibras aisladas (**Figura 3.41a**), mientras que en las muestras preparadas por *drop casting* pueden distinguirse fibras aisladas (**Figura 3.41b**) de unos 100 nm de anchura y 10 nm de altura. Para el compuesto **T-3CTPA** únicamente se llegaron a observar fibras para los geles de 1-octanol y dioxano. Las fibras del gel de 1-octanol se observaron bien en las muestras preparadas tanto por *spin coating* (**Figura 3.41c**) como por *drop casting* (**Figura 3.41d**). En las imágenes pueden verse fibras gruesas de una anchura media de 400 nm y una altura media de 60 nm, que a su vez están formadas por otras fibras más finas de 30 nm de anchura tal y como se observó previamente por TEM. Para el gel formado en 1,4-dioxano pueden observarse grandes aglomeraciones tanto por *spin coating* (**Figura 3.41e**, **Figura 3.41f**) como por *drop casting*. No obstante, en los bordes de las muestras preparadas por *spin coating* se pueden observar fibras sueltas de 130 nm de anchura y 90 nm de altura con la misma estructura helicoidal observada por SEM y TEM.

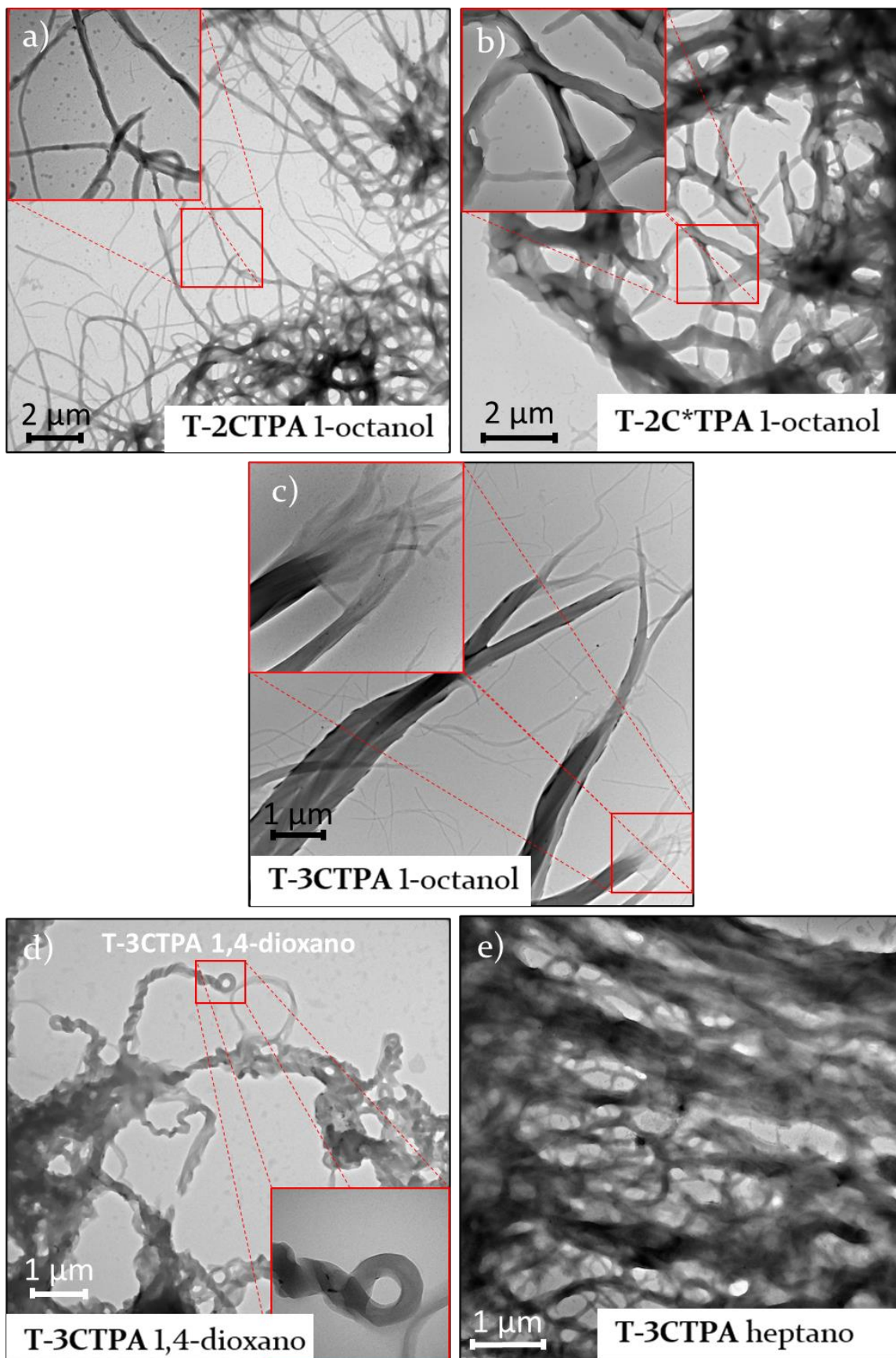


Figura 3.40. Imágenes de TEM de los xerogeles compuestos (a) T-2CTPA en 1-octanol, (b) T-2C*TPA en 1-octanol y T-3CTPA (c) en 1-octanol, (d) en 1,4-dioxano y (e) en heptano.

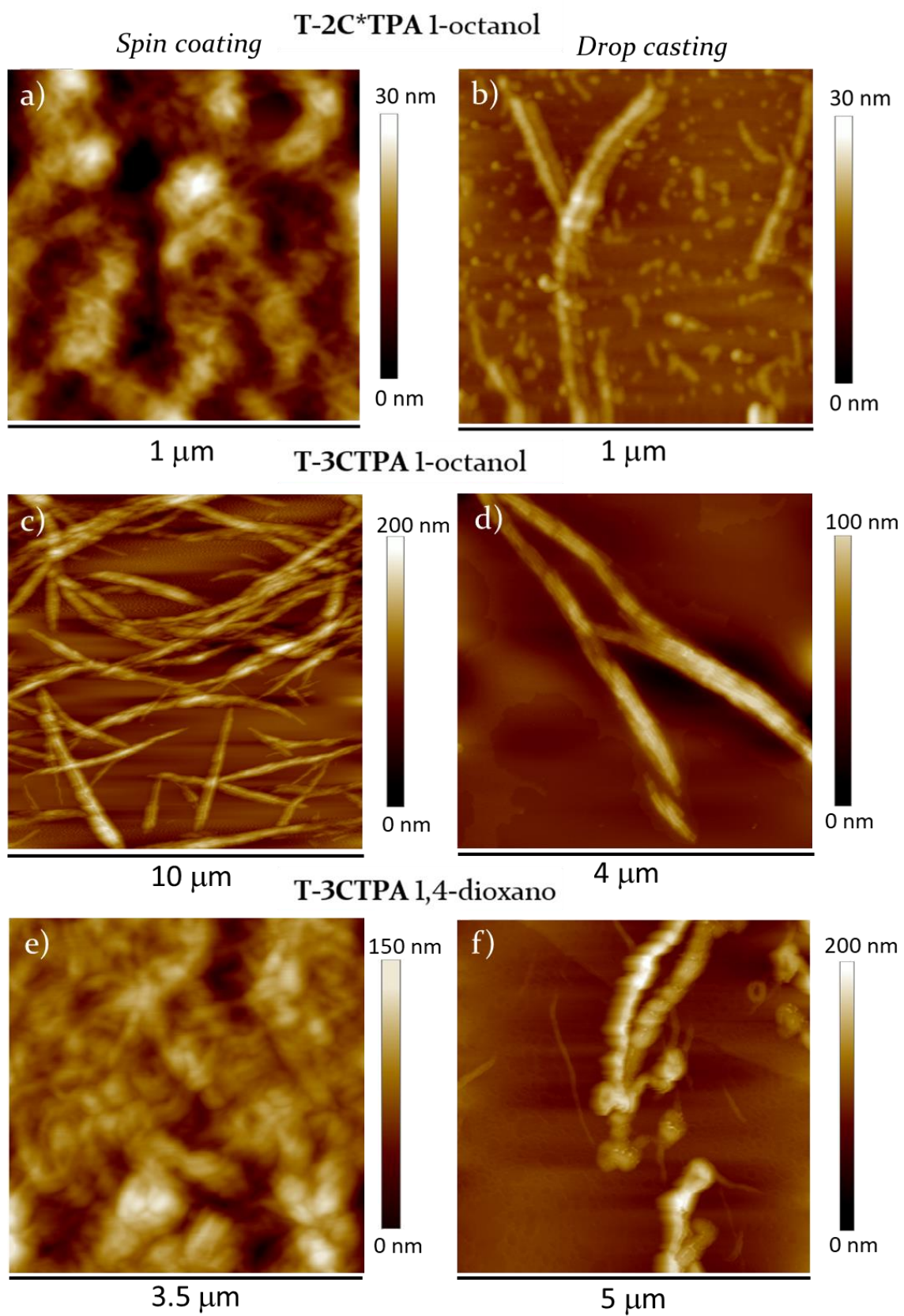


Figura 3.41. Imágenes de AFM de los xerogeles de los compuestos (a, b) T-2C*TPA en 1-octanol y (c, d) T-3CTPA en 1-octanol y (e, f) en 1,4-dioxano.

3.4.3.2. Estudio estructural de los geles y los xerogeles por DRX

Una vez estudiada la morfología de los agregados en los xerogeles, se procedió a estudiar la organización supramolecular de las moléculas dentro de los agregados. El estudio se realizó mediante DRX tanto en el estado gel como en los respectivos xerogeles. Para conseguir difractogramas con una intensidad adecuada se prepararon muestras de los geles a una concentración del 5% en peso. Desafortunadamente, el compuesto **T-3CTPA** precipitó a esa concentración, por lo que no se llevaron a cabo los estudios de DRX en esta muestra.

Los difractogramas de los xerogeles formados en 1-octanol de los compuestos **T-2CTPA** (**Figura 3.42b**) y **T-2C*TPA** (**Figura 3.42d**) muestran dos máximos en la región bajo ángulo debido a distancias repetitivas que guardan una relación $d, d/\sqrt{7}$ y que pueden ser indexadas con las reflexiones (100) y (210) de una organización Col_h . Las distancias obtenidas corresponden a parámetros de red $a = 45.5 \text{ \AA}$ para el xerogel del compuesto **T-2CTPA** y $a = 42.1 \text{ \AA}$ para el xerogel del compuesto **T-2C*TPA**.

Los difractogramas correspondientes al estado gel muestran en ambos casos dos reflexiones anchas y difusas, una a 14.6 \AA (5.5 deg) que corresponde con la distancia longitudinal de las moléculas del disolvente, y otra a 4.5 \AA , debido a la naturaleza fluida de las cadenas alquílicas. En la región de bajo ángulo, ambos difractogramas son ligeramente diferentes. Mientras que para el gel del compuesto **T-2C*TPA** se observa el mismo patrón que en el xerogel (**Figura 3.42c**), para el gel del compuesto **T-2CTPA** solo se observa la reflexión elemental (100) ya que las demás pueden estar enmascaradas por la reflexión difusa de 14.6 \AA (**Figura 3.42a**).

De acuerdo con las distancias medidas, en las fibras del gel se puede proponer una organización Col_h con parámetros de red $a = 49.9 \text{ \AA}$ para el compuesto **T-2CTPA** y $a = 46.7 \text{ \AA}$ para el compuesto **T-2C*TPA**, que son significativamente mayores que los calculados para los xerogeles, dada la presencia de moléculas de disolvente dentro de las columnas. Si estos parámetros se comparan con los obtenidos para la mesofase, los parámetros de red obtenidos para el gel del

compuesto **T-2C*TPA** son mayores, como se esperaba si consideramos que el 1-octanol puede interactuar con el núcleo de **TTT** mediante enlaces de hidrógeno formando una unidad discótica de apilamiento más grande.⁵⁸ Sin embargo, este aumento no se observa para **T-2CTPA**, que muestra el mismo parámetro de red en el gel que en la mesofase, que a su vez es mayor que el del xerogel. Esto podría explicarse por un cambio en el número de moléculas por disco que forman las columnas, ya que en el gel la presencia del disolvente interaccionando con el núcleo podría inducir un cambio de $Z = 2$ a $Z = 1$ que se mantiene al retirar el disolvente en el xerogel.

Para el autoensamblado del compuesto **T-3CTPA** en 1,4-dioxano, los difractogramas del gel (**Figura 3.42e**) y del xerogel (**Figura 3.42f**) exhiben tres reflexiones a bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{4}$ y $d/\sqrt{7}$ que están relacionadas con las reflexiones (100), (200) y (210) de una red hexagonal con unos parámetros de red $a = 49.6 \text{ \AA}$ para el gel y $a = 49.1 \text{ \AA}$ para el xerogel. En el caso del heptano, los difractogramas en el estado de gel muestran sólo una banda ancha debido al disolvente (**Figura 3.42g**), mientras que para el xerogel muestra tres reflexiones a bajo ángulo en una relación d , $d/\sqrt{4}$ y $d/\sqrt{7}$ (**Figura 3.42h**), lo que confirmó la formación de una red hexagonal con un parámetro de red $a = 44.6 \text{ \AA}$.

Estos resultados, junto a los obtenidos en el **apartado 3.3.3**, refuerzan la hipótesis de que el 1-octanol interactúa de forma ortogonal con el núcleo de **TTT**, sin alterar los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre grupos amida. Además, en este caso se ha visto que esta interacción entre el disolvente y el núcleo es capaz de modificar incluso el número de moléculas que forman la celdilla unidad al formar especies discóticas más grandes.

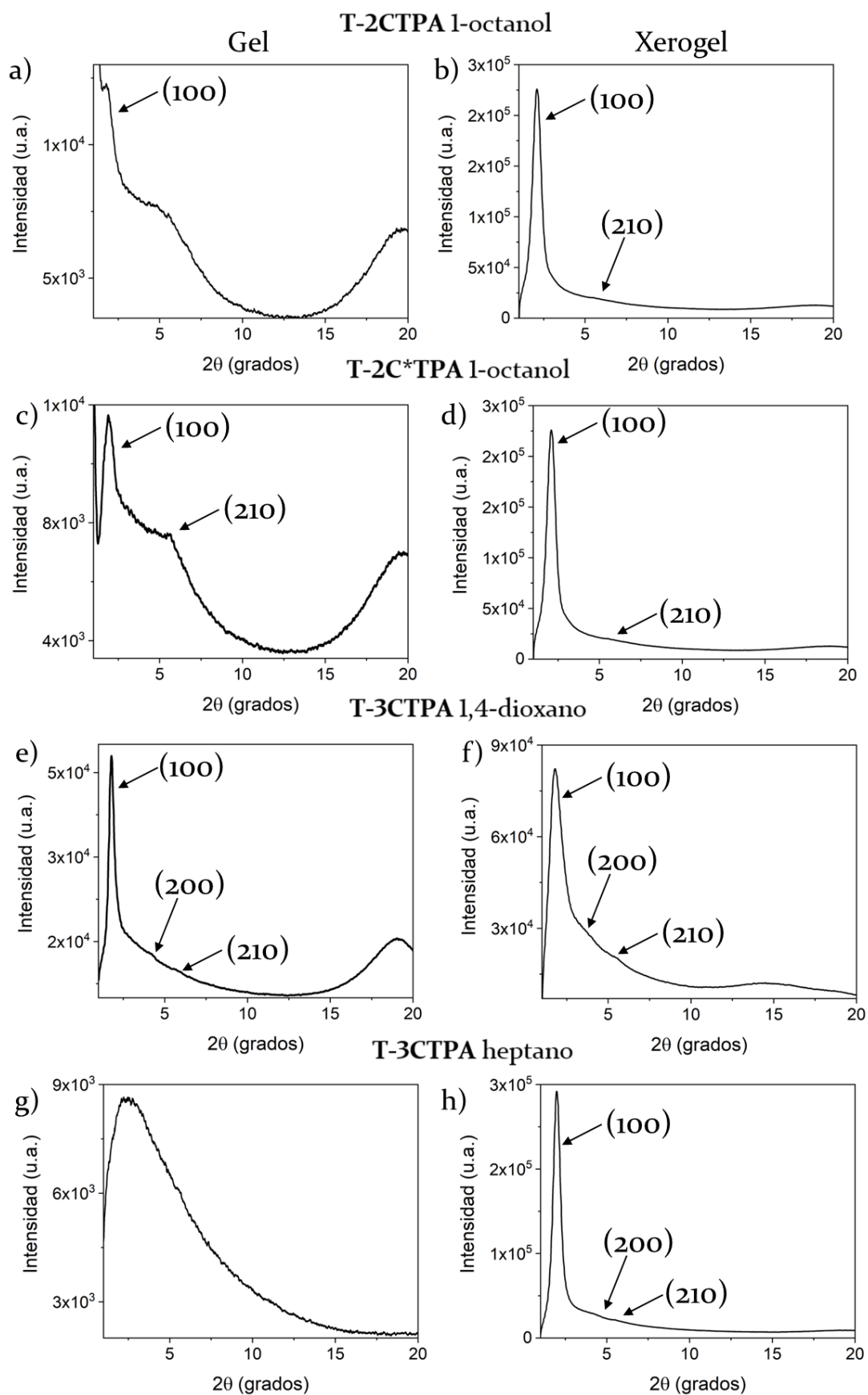


Figura 3.42. Difractogramas de RX de los geles (izquierda) y de los xerogeles (derecha) de los compuestos (a, b) T-2CTPA en 1-octanol, (c, d) T-2C*TPA en 1-octanol y T-3CTPA (e, f) en dioxano y (g, h) en heptano.

3.4.3.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno en los xerogeles

Las interacciones intermoleculares por enlace de hidrógeno en los xerogeles también fueron estudiadas por FTIR. Como puede verse en la **Figura 3.43**, los xerogeles de los compuestos con un espaciador más corto, **T-2CTPA** y **T-2C*TPA**, muestran dos bandas *NH st* al igual que ocurría en el estado cristal líquido (**Figura 3.29**), una debida a los grupos *NH* libres (3410 cm^{-1}) y otra debida a grupos *NH* asociados por enlaces de hidrógeno (3280 cm^{-1}). Puede verse, además, que la intensidad de estas bandas es diferente en ambos compuestos, siendo mayor la banda de 3410 cm^{-1} en el compuesto **T-2CTPA**, indicando una menor interacción por enlaces de hidrógeno en ese caso. En cuanto a la banda *C=O st*, también se observa un desplazamiento a mayores números de onda (1680 cm^{-1}) de este compuesto con respecto al compuesto quiral **T-2C*TPA** (1670 cm^{-1}).

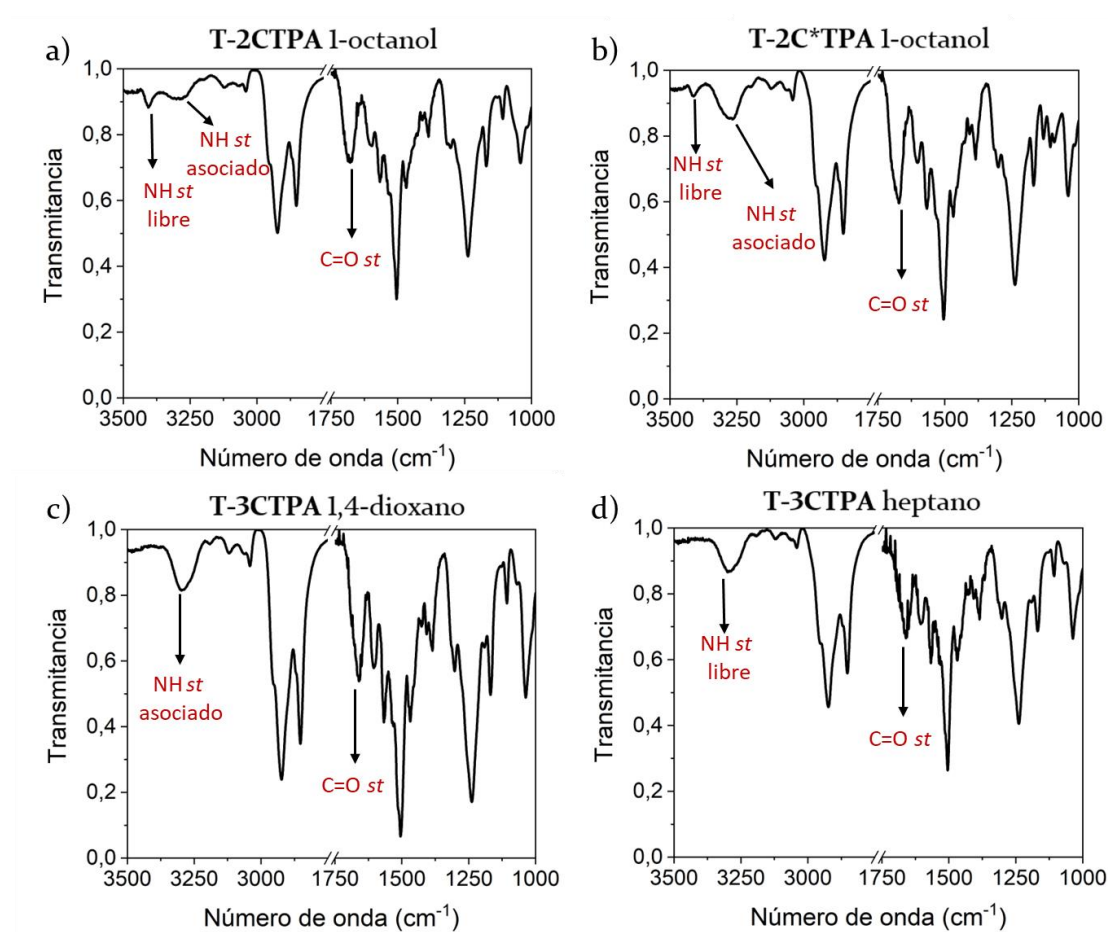


Figura 3.43. Espectros de FTIR de los xerogeles de los compuestos (a) **T-2CTPA** en 1-octanol, (b) **T-2C*TPA** en 1-octanol y **T-3CTPA** (c) en dioxano y (d) en heptano a temperatura ambiente.

Los xerogeles del compuesto con un espaciador más largo **T-3CTPA**, muestran al igual que en el estado cristal líquido, una única banda NH *st* (3295 cm^{-1}) y una banda C=O *st* más aguda y desplazada hacia menores números de onda (1660 cm^{-1}), indicando una mayor interacción de los grupos amida por enlaces de hidrógeno.

3.4.3.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en estado gel

Las propiedades quiroópticas del gel formado por el compuesto quiral **T-2C*TPA** en 1-octanol fueron estudiadas en muestras a una concentración del 0.5 % en peso tanto a temperatura ambiente como por encima de la transición sol-gel.

El espectro de dicroísmo circular del gel en 1-octanol del compuesto **T-2C*TPA** registrado a temperatura ambiente muestra una actividad óptica intensa en todo el intervalo de longitud de onda (**Figura 3.44a**). Al aumentar la temperatura, la intensidad de las señales disminuye significativamente y la forma del espectro experimenta cambios significativos. El espectro registrado por encima de la transición de gel a sol es similar al observado en la solución de THF (**Figura 3.34c**). Estas observaciones sugieren que la quiralidad molecular del espaciador induce quiralidad supramolecular de largo alcance a lo largo de los agregados columnares con una elipticidad opuesta a la observada en la mesofase. En particular, en el espectro registrado a temperatura ambiente se observan tres bandas positivas a 215 nm, 270 nm y 310 nm, que están asociadas a transiciones π - π^* de los cromóforos **TTT**¹² y **TPA** (**Figura 3.34d**). Una prueba definitiva de la formación de agregados con arquitectura quiral se encuentra en la banda negativa alrededor de 360 nm, ya que esta banda solo se observa en especies agregadas, no se observa ni en el espectro registrado por encima de la transición gel-sol, ni en el espectro registrado en la disolución de THF (**Figura 3.34c**), ni tampoco en el espectro registrado en el estado líquido isótropo (**Figura 3.34b**). Esta banda se atribuye a las unidades **TPA** dispuestas en forma helicoidal con un sentido de rotación levógiro, probablemente originado por la estabilización de una conformación de quiral de tipo *propeller*.⁵⁹ Cabe destacar que contrasta con lo observado en la mesofase, donde esta misma banda es visible con signo opuesto (**Figura**

3.34). Estos resultados proporcionan evidencia de la formación de agregados helicoidales en la fase de gel, consistente con las observaciones de AFM.

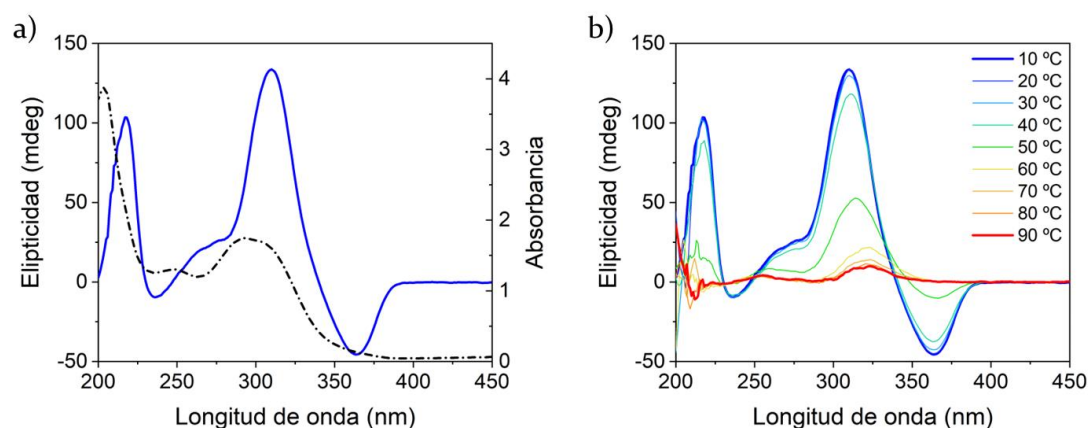


Figura 3.44. (a) Espectro de dicroísmo circular (línea continua) y UV/Vis (línea discontinua) del gel del compuesto T-2C*TPA en 1-octanol registrado a temperatura ambiente. (b) Espectros de dicroísmo circular del gel del compuesto T-2C*TPA en 1-octanol registrados a temperatura variable durante el calentamiento.

Debido a que la presencia de grupos alcohol en el disolvente parece relevante en la formación de los geles, se probó la preparación de geles quirales con los dos enantiómeros de 2-octanol para estudiar la transmisión de la quiralidad del disolvente a los agregados.⁶⁰ Los estudios se llevaron a cabo en los dos derivados aquirales, observándose la transmisión de la quiralidad solo en el caso de los agregados del compuesto T-3CTPA.

Los espectros de dicroísmo circular de los geles formados por el compuesto T-3CTPA en (*R*)-(-)-2-octanol y en (*S*)-(+)-2-octanol al 1% en peso se muestran en la **Figura 3.45a**. En ellos pueden distinguirse cinco bandas, a 220, 240, 270, 330 y 370 nm que muestran signos opuestos en función del enantiómero del disolvente usado. La banda de 370 nm, al igual que para el caso de su análogo quiral es debida a las unidades de TPA, mientras que el resto pueden ser debidas tanto al núcleo como a las unidades de TPA.

Al hacer experimentos a temperatura variable se observó un cambio de signo en las bandas de 220, 240 y 270 nm, así como un aumento de intensidad al bajar de los 30 °C (**Figura 3.45a, b**). Al igual que se observó en la mesofase, esta inversión puede estar mediada por diferentes niveles de transmisión de

la quiralidad en los agregados formados, aunque es necesario hacer más experimentos que puedan explicar el mecanismo de este proceso.

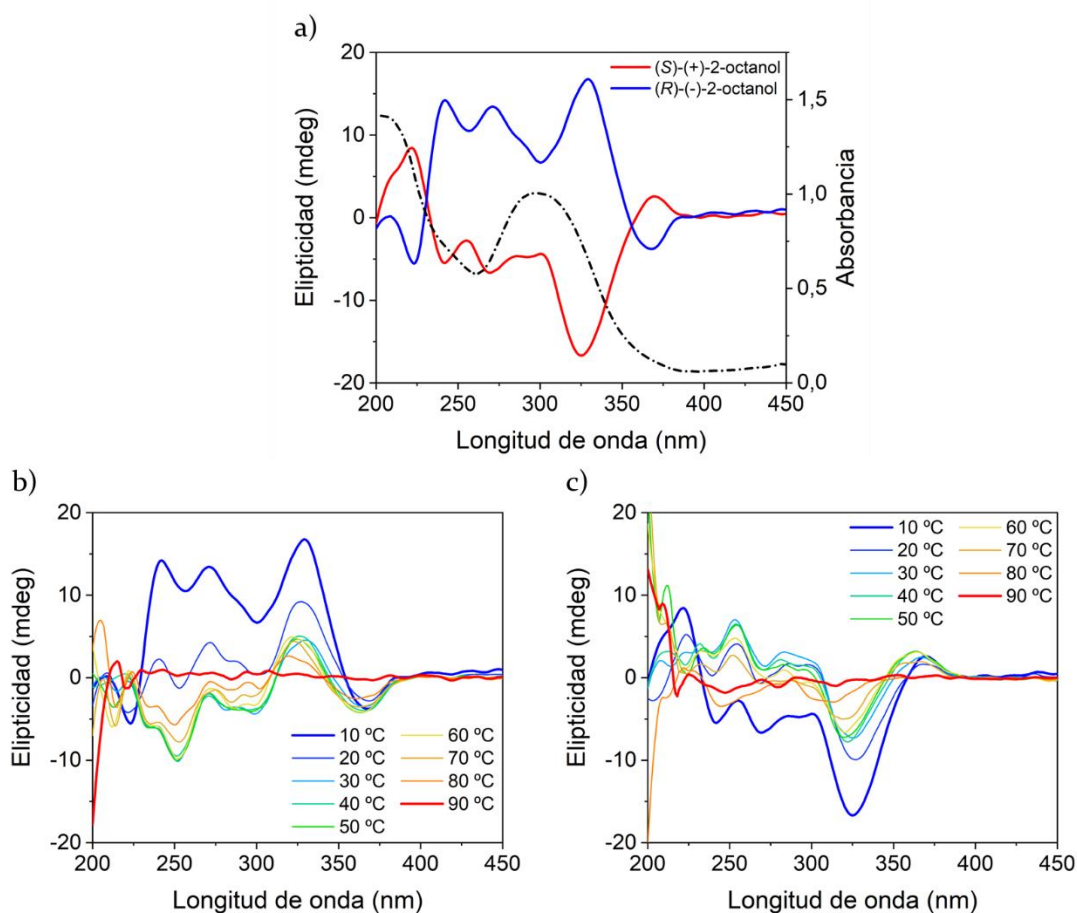


Figura 3.45. (a) Espectros de dicroísmo circular (línea continua) y UV/Vis (línea discontinua) de los geles del compuesto **T-3CTPA** en (*R*)-(-)-2-octanol (azul) y (*S*)-(+)-2-octanol (rojo) registrados a 10 °C. Espectros de dicroísmo circular de los geles del compuesto **T-3CTPA** (b) (*R*)-(-)-2-octanol y (c) (*S*)-(-)-2-octanol registrados a temperatura variable durante el calentamiento.

3.4.4. Resultados más relevantes

Los resultados obtenidos en este capítulo nos permiten concluir que:

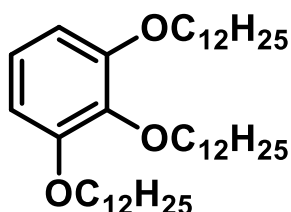
- Se ha logrado mejorar la síntesis de trifenilaminas asimétricas sustituidas con un grupo amino con respecto a lo que se ha descrito previamente en la bibliografía.
- La incorporación de tres unidades de **TPA**, no planas y con poca tendencia a formar fases cristal líquido, al núcleo de TTT a través de espaciadores amida flexibles no va en detrimento de las propiedades cristal líquido, sino que ha permitido a estos materiales formar mesofases columnares estables en un intervalo amplio de temperatura. Además, la incorporación de estas unidades ha dotado a estos materiales con buenas propiedades de transporte de huecos.
- Al igual que los materiales del **apartado 3.3**, estas moléculas son capaces de formar geles fibrilares con una organización columnar en 1-octanol sin perjudicar la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares, y en el caso del compuesto con el espaciador más largo **T-3CTPA**, también en 1,4-dioxano y en heptano.
- La presencia de un centro estereogénico en el espaciador promueve la transmisión de la quiralidad molecular a los agregados de las fases columnar en los que tanto el núcleo de TTT como las unidades de **TPA** se encuentran en un entorno quiral. Esta transmisión de la quiralidad también se observa en los agregados del gel formado en 1-octanol, aunque posiblemente debida a una helicidad opuesta a la encontrada en la mesofase.
- La formación de geles en disolventes quirales como 2-octanol, promueve la transmisión de la quiralidad desde el disolvente a agregados en el caso del compuesto con el espaciador más largo **T-3CTPA**.

3.5. Parte experimental

3.5.1. Procedimientos sintéticos y caracterización

3.5.1.1. Procedimiento para la obtención de 3,4,5-tridodeciloxianilina

1,2,3-Tridodeciloxibenceno (1)



En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de pirogalol (2.5 g, 20 mmol), K_2CO_3 (16.6 g, 120 mmol) y KI (0.3 g, 2 mmol) en butanona y se calienta a 80 °C. Se añade 1-bromododecano (18.7 g, 75 mmol) y se deja reaccionar 24 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexano/DCM (9:1) como eluyente. Se obtienen 18 g de un sólido blanco cristalino. Rdto.: 70 %.

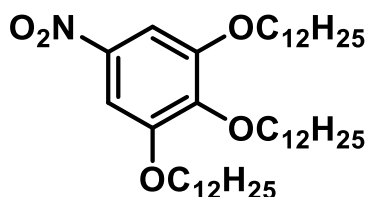
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 6.90 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 6.54 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, ArH), 3.98 - 3.93 (m, 6H, OCH_2), 1.83 - 1.71 (m, 6H, CH_2), 1.48 - 1.27 (m, 54H, CH_2), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H, CH_3).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ 153.6, 138.6, 123.2, 107.0, 73.5, 69.3, 32.1, 32.1, 30.5, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 29.5, 26.3, 26.3, 22.8, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm^{-1}): 2923 ($C_{sp^3}-H$), 2853 ($C_{sp^3}-H$), 1596 ($C-C_{Ar}$), 1496 ($C-C_{Ar}$), 1464 ($CH_2 \delta$), 1379 ($CH_3 \delta$), 1253 (C-O).

HRMS (ESI +): 653.5813 $[M+Na]^+$.

1,2,3-Tridodeciloxi-5-nitrobenzeno (2)



En un matraz de una boca se prepara una disolución de urea (0.8 g, 13.3 mmol), ácido acético (16 mL), ácido nítrico (2.4 mL) y ácido sulfúrico (3.2 mL) y se enfría a 0 °C. Sobre esta disolución, se añade poco a poco una segunda disolución de 1,2,3-Tridodeciloxi-5-nitrobenzeno (8 g, 12.7 mmol) en dioxano (40 mL) dando lugar a una disolución rojo oscuro que se deja reaccionar durante 4 h. Pasado este tiempo, se añaden 150 mL de agua destilada sobre el crudo de reacción y se extrae con dietiléter (3 x 50 mL). La fase orgánica se lava con una disolución saturada de NaHCO₃ (150 mL), con salmuera (150 mL), se seca con MgSO₄ y el disolvente se evapora a presión reducida. El producto se recristaliza en EtOH dos veces dando lugar a 4.1 g de un sólido blanco. Rdto.: 70 %.

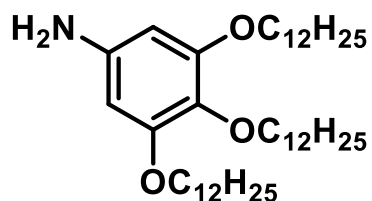
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7.47 (s, 2H, ArH), 4.10 - 4.99 (m, 6H, OCH₂), 1.89 - 1.79 (m, 4H, CH₂), 1.79 - 1.69 (m, 2H, CH₂), 1.53 - 1.18 (m, 54H, CH₂), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 9H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 152.8, 144.0, 143.3, 102.3, 74.0, 69.6, 32.1, 30.4, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.75, 29.7, 29.5, 29.5, 29.5, 29.2, 26.2, 26.1, 22.8, 14.2.

IR (KBr, cm⁻¹): 2917 (Csp³-H), 2848 (Csp³-H), 1615 (C-C_{Ar}), 1512 (NO₂), 1498 (C-C_{Ar}), 1468 (CH₂ δ), 1380 (CH₃ δ), 1348 (NO₂), 1214 (C-O).

HRMS (ESI +): 698.5674 [M+Na]⁺.

3,4,5-Tridodeciloanilina (3)



En un matraz de dos bocas se disuelve 1,2,3-Tridodeciloxi-5-nitrobenceno (1 g, 1.5 mmol) en de acetato de etilo (30 mL) y se añade bajo atmósfera de argón Pd/C (10% en peso). Se realizan 3 ciclos de vacío - argón y luego 3 ciclos de vacío - hidrógeno y se deja reaccionar 3 h. Se filtra el contenido en una pera y se elimina el disolvente en el rotavapor. Una vez completada la reacción, se filtra el Pd/C sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido céreo blanquecino. Rdto: cuantitativo.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 5.91 (s, 2H, ArH), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 3.84 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, OCH₂), 3.45 (br s, 2H, NH), 1.82 - 1.66 (m, 6H, CH₂), 1.50 - 1.20 (m, 54H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H, CH₃).

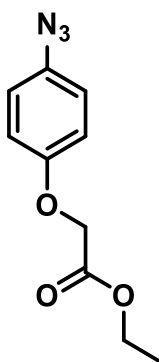
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 153.9, 142.4, 131.3, 94.7, 73.7, 69.1, 32.1, 32.1, 30.5, 30.0, 29.9, 29.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 26.3, 26.3, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3416, 3335 (NH *st*), 3206 (NH, *st*), 2921 (Csp³-H), 2851 (Csp³-H), 1601 (NH₂ δ), 1508 (C-C_{Ar}), 1469 (CH₂ δ), 1395 (CH₃ δ), 1243 (C-O).

HRMS (ESI +): 646.6111 [M+H]⁺.

3.5.1.2. Procedimiento para la obtención de azidas aromáticas funcionalizadas con diferentes espaciadores y grupos ácido carboxílico

2-(4-azidofenoxi)acetato de etilo (4)



En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de azidofenol (3 g, 22.2 mmol), K_2CO_3 (15.4 g, 111 mmol) y KI (0.7 g, 4.4 mmol) en butanona y se calienta a 80 °C. Se añade 2-bromoacetato de etilo (5.1 g, 33.3 mmol) y se deja reaccionar 15 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexano/AcOEt (95:5) como eluyente. Se obtienen 3.7 g de un aceite amarillento. Rdto.: 81 %. (Precaución: almacenar en el congelador y proteger de la luz para evitar la descomposición)

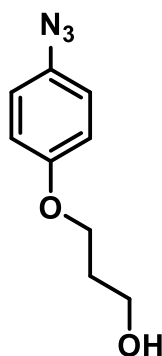
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 6.99 - 6.94 (m, 2H, ArH), 6.93 - 6.87 (m, 2H, ArH), 4.60 (s, 2H, OCH_2), 4.27 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, $COOCH_2$), 1.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ 168.9, 155.3, 133.7, 120.2, 116.2, 66, 61.6, 14.3.

IR (KBr, cm^{-1}): 2107 (N_3), 1759 (C=O), 1590 (C- C_{Ar}), 1505 (C- C_{Ar}), 1445 (C- C_{Ar}), 1290 (N_3), 1234 (C-O), 1200 (C-O).

HRMS (ESI +): 244.0692 [$M+Na$] $^+$.

3-(4-azidophenoxy)propan-1-ol (5)



En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de azidofenol (0.8 g, 5.9 mmol), K_2CO_3 (4.6 g, 33.1 mmol) y KI (0.2 g, 1.1 mmol) en butanona y se calienta a 80 °C. Se añade 3-bromo-1-propanol (1 g, 7.2 mmol) y se deja reaccionar 15 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexano/AcOEt (9:1) como eluyente. Se obtienen 0.9 g de un aceite amarillento. Rdto.: 87 %. (Precaución: almacenar en el congelador y proteger de la luz para evitar la descomposición)

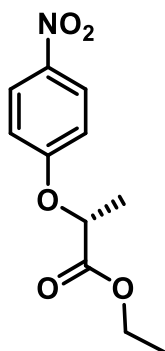
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 6.97 - 6.93 (m, 2H, ArH), 6.92 - 6.87 (m, 2H, ArH), 4.10 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, OCH_2), 3.87 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, CH_2OH), 2.04 (p, $J = 5.9$ Hz, 2H, CH_2).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ 156.3, 132.7, 120.2, 115.9, 66.2, 60.5, 32.1.

IR (KBr, cm^{-1}): 3371 (OH), 2954 (C_{sp^3} -H), 2877 (C_{sp^3} -H), 2114 (N_3), 1583 ($C-C_{Ar}$), 1504 ($C-C_{Ar}$), 1440 ($CH_2 \delta$), 1283 (N_3), 1245 (C-O).

HRMS (ESI +): 216.0737 $[M+Na]^+$.

(R)-2-(4-nitrofenoxi)propanoato de etilo (6)



En un matraz de dos bocas se disuelven *p*-nitrofenol (1.5 g, 10.8 mmol), (*S*) lactato de etilo (1.3 g, 10.8) y trifenilfosfina (3.4 g, 13 mmol) en DCM seco (40 mL) bajo atmósfera de argón y se enfría a 0 °C. En un embudo de adición se disuelve DIAD (2.6 g, 13 mmol) en DCM seco (15 mL), se añade gota a gota sobre la disolución anterior y se deja reaccionar durante 8 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizada la reacción se evapora el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice empezando en hexano/AcOEt (100:2) y acabando en hexano/AcOEt (95:5) como eluyente. Se obtienen 2.3 g de un aceite amarillento. Rdto.: 90 %.

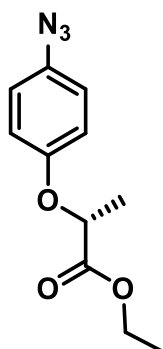
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7.22 - 7.16 (m, 2H, ArH), 6.95 - 6.89 (m, 2H, ArH), 4.84 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, OCH), 4.23 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂), 1.67 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.26 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 171.1, 162.7, 142.2, 126.1, 115.1, 73.1, 61.9, 18.5, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 1752 (C=O), 1594 (C-C_{Ar}), 1518 (NO₂), 1494 (C-C_{Ar}), 1440 (C-C_{Ar}), 1342 (NO₂), 1255 (C-O), 1200 (C-O).

HRMS (ESI +): 262.0697 [M+Na]⁺.

(R)-2-(4-azidofenoxi)propanoato de etilo (7)



En un matraz de dos bocas se disuelve (R)-2-(4-nitrofenoxi)propanoato de etilo (2.3 g, 10 mmol) en acetato de etilo (50 mL) y se añade bajo atmósfera de argón Pd/C (10% en peso). Se realizan 3 ciclos de vacío – argón, luego 3 ciclos de vacío – hidrógeno y se deja reaccionar 3 h. Una vez completada la reacción, se filtra Pd/C sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un aceite rojizo. El aceite obtenido se disuelve en 50 mL de una disolución 0.5 M de HCl y se enfría a 0 °C. A continuación, se añade gota a gota una disolución acuosa de NaNO₂ (0.8 g, 11 mmol en 10 mL) y se deja reaccionar a 0 °C durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se añade una disolución acuosa de NaN₃ (0.8 g, 12 mmol en 10 mL) y se deja reaccionar a 0 °C durante 30 minutos y a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla de reacción se extrae con DCM (3 x 50 mL), la fase orgánica se seca con MgSO₄, se filtra y se evapora a presión reducida. El crudo obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexano/AcOEt (95:5) como eluyente. Se obtienen 2.3 g de un aceite amarillento. Rdto.: 80 %. (Precaución: almacenar en el congelador y proteger de la luz para evitar la descomposición)

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 6.96 - 6.91 (m, 2H, ArH), 6.90 - 6.85 (m, 2H, ArH), 4.70 (q, J = 6.8 Hz, 1H, OCH), 4.21 (q, J = 7.1 Hz, 2H, COOCH₂), 1.61 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 172.1, 155.1, 133.5, 120.2, 116.7, 73.3, 61.5, 18.7, 14.3.

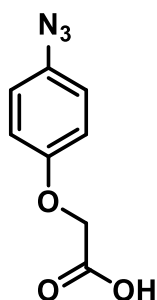
IR (KBr, cm^{-1}): 2110 (N_3), 1752 ($\text{C}=\text{O}$), 1585 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1504 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1440 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1283 (N_3), 1242 ($\text{C}-\text{O}$), 1200 ($\text{C}-\text{O}$).

HRMS (ESI +): 258.0852 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$.

Procedimiento general para la desprotección de los esteres.

En un matraz de una boca se prepara una suspensión del correspondiente azido-éster (5 mmol) en una mezcla de metanol/agua (20 mL/10 mL), se añade $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (20 mmol) y se deja reaccionar durante 2 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se añaden 50 mL agua destilada y se acidifica el crudo de reacción con HCl 2M hasta $\text{pH} = 4$. El sólido obtenido se filtra y se lava varias veces con agua destilada. (Precaución: almacenar en el congelador y proteger de la luz para evitar la descomposición)

Ácido 2-(4-azidopfenoxi)acético (8)



Se obtienen 820 mg de un sólido amarillo. Rdto.: 85 %.

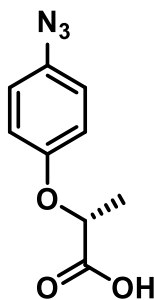
^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7,07 - 7,03 (m, 2H, ArH), 6,98 - 6,94 (m, 2H, ArH), 4,67 (s, 2H, CH_2).

^{13}C -RMN (100 MHz, DMSO-d_6): δ 170.1, 155.3, 132.0, 120.1, 116.0, 64.8.

IR (KBr, cm^{-1}): 3300 - 2200 (OH), 2115 (N_3), 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1585 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1503 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1455 ($\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}}$), 1290 (N_3), 1235 ($\text{C}-\text{O}$).

HRMS (ESI -): 192.0406 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$, 407.0690 [$2\text{M}+\text{Na}-2\text{H}$] $^-$, 622.0961 [$3\text{M}+2\text{Na}-3\text{H}$] $^-$.

Ácido (*R*)-2-(4-azidofenoxi)propanoico (9)



Se obtienen 860 mg de un sólido amarillo. Rdto.: 83 %.

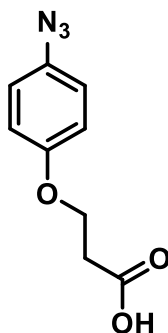
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7.00 - 6.84 (m, 4H, ArH), 4.75 (q, *J* = 6.8 Hz, 1H, OCH), 1.66 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 177.7, 154.7, 133.9, 120.3, 116.8, 72.7, 18.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3340 - 2730 (OH), 2114 (N₃), 1716 (C=O), 1604 (C-C_{Ar}), 1505 (C-C_{Ar}), 1455 (C-C_{Ar}), 1280 (N₃), 1235 (C-O).

HRMS (ESI ⁻): 206.0563 [M-H]⁻.

Ácido 3-(4-azidofenoxi)propanoico (10)



En un matraz de una boca se prepara una mezcla de 3-(4-azidofenoxi)propan-1-ol (0.8 g, 4.1 mmol), TEMPO (47 mg, 0.3 mmol), buffer de fosfato de sodio (16 mL, 0.67 M, pH = 6.7) en MeCN (21 mL) y se calienta a 35 °C. A continuación, se añaden simultáneamente gota a gota una disolución de NaCl₂O (750 mg, 8.3 mmol en 4 mL) y una disolución comercial de NaOCl al 5 % (0.11 mL) (no mezclar ambas disoluciones antes de añadirlas a la reacción) y se deja reaccionar durante 5 h. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción se

enfria a temperatura ambiente, se añaden 30 mL de agua destilada y se ajusta el pH a 8 con NaOH 2 M. La reacción se *quenchea* añadiéndola sobre una disolución acuosa de Na₂SO₃ a 0 °C (1.25 g en 20 mL), se ajusta el pH a 8.5-9 y se deja reaccionar 30 min a una temperatura inferior a 20 °C. Posteriormente la fase acuosa se extrae con dietiléter (2 x 30 mL) y se acidifica con HCl 2 M hasta pH = 4. El producto se filtra y se lava varias veces con agua destilada obteniéndose 690 mg de un sólido amarillo. Rdto.: 81 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 6.99 - 6.86 (m, 4H, ArH), 4.23 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, OCH₂), 2.85 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, CH₂)

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 176.9, 155.9, 133.1, 120.2, 116.1, 63.7, 34.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3280 - 2508 (OH), 2105 (N₃), 1696 (C=O), 1585 (C-C_{Ar}), 1509 (C-C_{Ar}), 1461 (C-C_{Ar}) 1293 (N₃), 1235 (C-O).

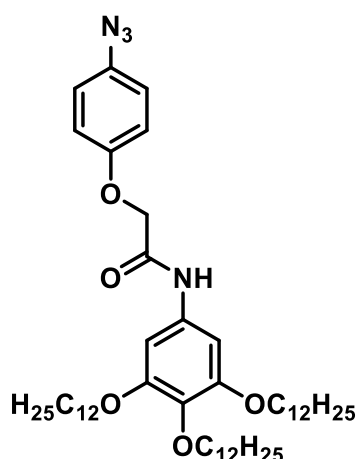
HRMS (ESI -): 206.0577 [M-H]⁻.

3.5.1.3. Procedimiento para la obtención de azidas aromáticas funcionalizadas con espaciadores amida flexibles y la unidad 3,4,5-tridodeciloifenilo.

Procedimiento general de amidación

En un matraz de dos bocas se prepara una disolución de la correspondiente azida funcionalizada con ácido carboxílico (1.3 mmol) y EDC (1.5 mmol) en diclorometano seco (10 mL/mmol) bajo atmósfera de Ar y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Pasado este tiempo se añade 3,4,5-tridodeciloanilina a la mezcla de reacción y se deja reaccionar 15 h. Una vez finalizada la reacción el disolvente se evapora a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice.

N₃-2C



El crudo se purificó utilizando hexano/AcOEt (9:1) y el sólido obtenido se recrystalizó en EtOH obteniéndose 780 mg de un sólido blanco. Rdto.: 95 %.

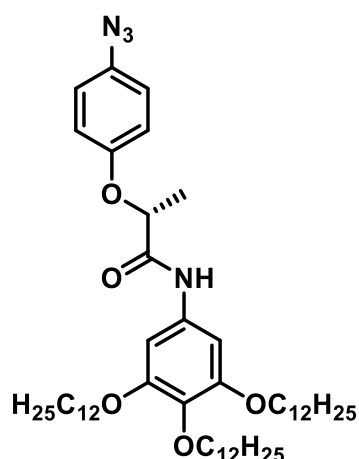
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.07 (s, 1H, NH), 7.05 - 6.95 (m, 4H, ArH), 6.82 (s, 2H, ArH), 4.56 (s, 2H, COCH₂), 3.97 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H, OCH₂), 3.91 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, OCH₂), 1.85 - 1.68 (m, 6H, CH₂), 1.53 - 1.18 (m, 54H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 165.8, 154.4, 153.5, 135.6, 134.5, 132.4, 120.5, 116.4, 99.4, 73.7, 69.4, 68.3, 32.1, 32.1, 30.5, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 26.3, 26.2, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3275 (NH), 2920 (Csp³-H), 2850 (Csp³-H), 2108 (N₃), 1665 (C=O), 1604 (C-C_{Ar}), 1570 (NH δ), 1508 (C-C_{Ar}), 1468 (CH₂ δ), 1385 (CH₃ δ), 1295 (N₃), 1230 (C-O).

HRMS (ESI +): 843.6334 [M+Na]⁺.

N₃-2C*



El crudo se purificó utilizando hexano/AcOEt (9:1) y el sólido obtenido se recrystalizó en EtOH obteniéndose 740 mg de un sólido blanco. Rdto.: 89 %.

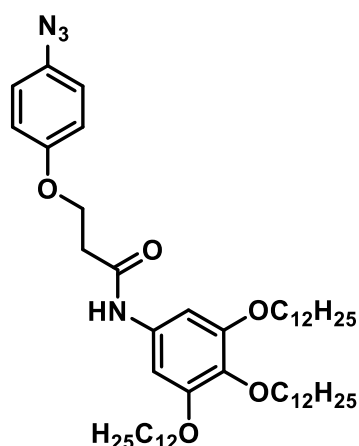
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.01 (s, 1H, NH), 7.03 - 6.93 (m, 4H, ArH), 6.80 (s, 2H, ArH), 4.69 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H, COCH), 3.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H, OCH₂), 3.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, OCH₂), 1.83 - 1.67 (m, 6H, CH₂), 1.63 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.50 - 1.19 (m, 54H, CH₂), 0.88 (s, 9H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 169.9, 154.1, 153.4, 135.4, 134.5, 132.7, 120.5, 117.5, 99.1, 76.4, 73.7, 69.3, 32.1, 32.1, 30.4, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 26.3, 26.2, 22.8, 18.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3260 (NH), 2920 (Csp³-H), 2850 (Csp³-H), 2109 (N₃), 1670 (C=O), 1603 (C-C_{Ar}), 1545 (NH δ), 1503 (C-C_{Ar}), 1467 (CH₂ δ), 1430 (C-C_{Ar}), 1387 (CH₃ δ), 1290 (N₃), 1235 (C-O).

HRMS (ESI +): 835.6671 [M+H]⁺.

N₃-3C



El crudo se purificó utilizando hexano/AcOEt (8:2) y el sólido obtenido se recrystalizó en EtOH obteniéndose 720 mg de un sólido blanco. Rdto.: 86 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7.50 (s, 1H, NH), 6.99 - 6.88 (m, 4H, ArH), 6.78 (s, 2H, ArH), 4.30 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, OCH₂), 3.98 - 3.85 (m, 6H, OCH₂), 2.79 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, COCH₂), 1.83 - 1.66 (m, 6H, CH₂), 1.53 - 1.19 (m, 54H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H, CH₃).

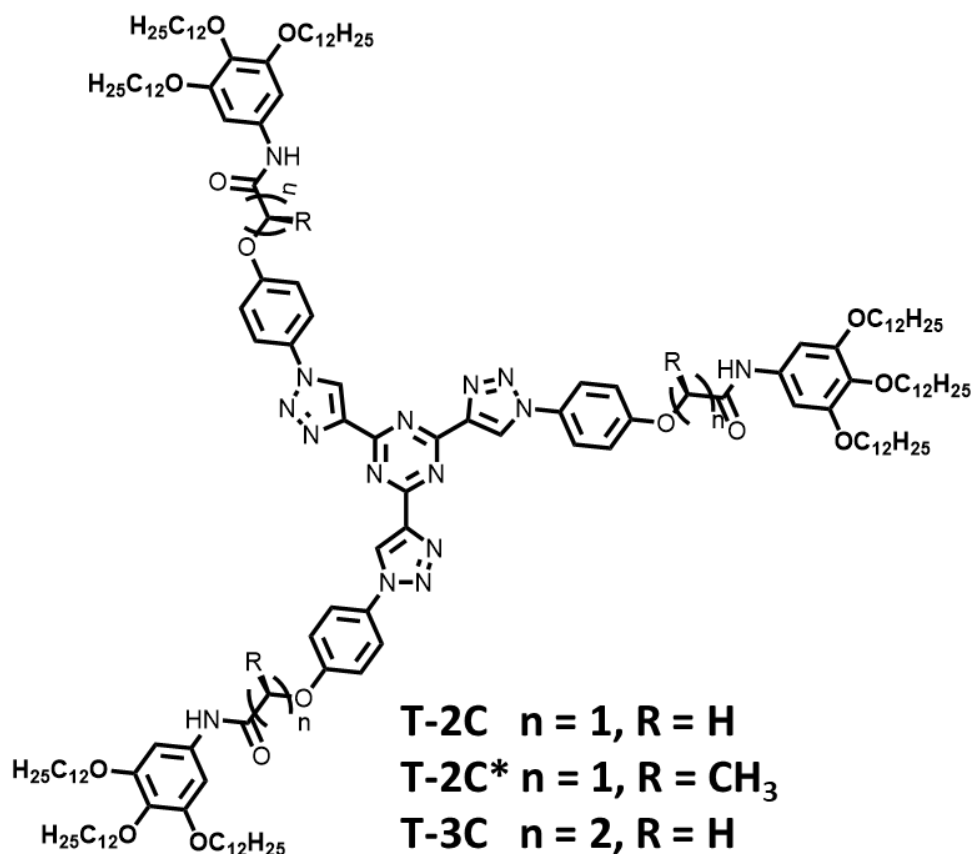
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 168.5, 155.7, 153.4, 135.2, 133.4, 133.3, 120.3, 116.1, 99.2, 73.7, 69.3, 64.7, 37.8, 32.1, 30.4, 29.9, 29.9, 29.9, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 26.3, 26.2, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3290 (NH), 2917 (C_{sp}³-H), 2850 (C_{sp}³-H), 2109 (N₃), 1657 (C=O), 1602 (C-C_{Ar}), 1538 (NH δ), 1505 (C-C_{Ar}), 1468 (CH₂ δ), 1432 (C-C_{Ar}), 1392 (CH₃ δ), 1280 (N₃), 1230 (C-O).

HRMS (ESI +): 857.6481 [M+Na]⁺, 865.6783 [M+OCH₃]⁺.

3.5.1.4. Procedimiento para la obtención de derivados de TTT funcionalizados con espaciadores amida flexibles y unidades 3,4,5-tridodeciloifenilo.

Procedimiento general para la cicloadición entre azidas y alquinos



En un matraz de dos bocas se prepara a temperatura ambiente una disolución bifásica de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.025 mmol), ascorbato de sodio (0.05 mmol), TBTA (0.025 mmol) y la correspondiente azida aromática (0.6 mmol) en una mezcla de $\text{H}_2\text{O}/t\text{BuOH}/\text{DCM}$ (1/2/8, 33 mL) a la que se le borbotea argón durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo se adiciona 2,4,6-tris(trimetilsililetinil)-1,3,5-triazina (0.18 mmol) observándose como la mezcla de reacción se torna roja inmediatamente. Se borbotea argón durante otros 15 minutos y mientras tanto se va añadiendo gota a gota una disolución acuosa de KF (0.6 mmol en 1 mL) a lo largo de 2 h. Al acabar la adición, la mezcla se deja reaccionar durante 15 h a temperatura ambiente. Una vez finalizada la reacción se diluye el crudo con DCM (30 mL), se lava la fase

orgánica con agua destilada (3 x 30 mL) y salmuera (1 x 30 mL), se seca con MgSO₄, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida.

T-2C

El crudo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando DCM/Acetona (9:1) como eluyente y el sólido obtenido se agitó durante 15 minutos con EtOH a reflujo y se filtró dando lugar a 306 mg de un sólido marrón. Rdto.: 65 %.

¹H-RMN (400 MHz, THF-d₈): δ 9.45 (s, 3H, triazol), 8.98 (s, 3H, NH), 8.15 – 7.93 (m, 6H, ArH), 7.37 – 7.18 (m, 6H, ArH), 7.09 (s, 6H, ArH), 4.67 (s, 6H, OCH₂), 3.94 (t, *J* = 6.3 Hz, 12H, OCH₂), 3.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, OCH₂), 1.58 – 1.19 (m, 162H, CH₂), 0.89 (m, 27H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, THF-d₈): δ 168.1, 166.4, 159.4, 154.2, 147.2, 136.1, 135.1, 132.4, 127.0, 122.8, 116.8, 100.0, 73.8, 69.8, 69.2, 33.1, 31.6, 31.0, 30.9, 30.9, 30.8, 30.7, 30.6, 30.5, 30.5, 27.4, 27.3, 23.7, 14.6.

IR (KBr, cm⁻¹): 3415 (NH libre), 3310 (NH asociado), 2925 (Csp³-H), 2855 (Csp³-H), 1685 (C=O), 1604 (C-C_{Ar}), 1570 (NH δ), 1540 (triazina), 1508 (C-C_{Ar}), 1468 (CH₂ δ), 1435 (C-C_{Ar}), 1385 (CH₃ δ), 1300 (C-N), 1230 (C-O).

MS (MALDI+, dithranol): 2617.5 [M]⁺, 2641.4 [M+Na]⁺.

T-2C

El crudo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando DCM/Acetona (9:1) como eluyente y el sólido obtenido se agitó durante 15 minutos con EtOH a reflujo y se filtró dando lugar a 300 mg de un sólido marrón. Rdto.: 63 %.

¹H-RMN (400 MHz, THF-d₈): δ 9.47 (s, 3H, triazol), 8.95 (s, 3H, NH), 8.07 – 7.99 (m, 6H, ArH), 7.27 – 7.19 (m, 6H, ArH), 7.06 (s, 6H, ArH), 4.89 (q, *J* = 6.6 Hz, 3H, OCH), 3.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 12H, OCH₂), 3.85 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, OCH₂), 1.64 (d, *J* = 6.6 Hz, 9H, CH₃), 1.84 – 1.20 (m, 162H, CH₂), 0.88 (s, 27H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, THF-d₈): δ 170.2, 168.1, 159.0, 154.1, 147.2, 136.1, 135.3, 132.4, 127.1, 122.9, 117.5, 100.1, 76.9, 73.8, 69.8, 33.1, 31.5, 31.0, 30.9, 30.8, 30.8, 30.6, 30.6, 30.5, 30.5, 27.4, 27.3, 23.7, 19.0, 14.6.

IR (KBr, cm⁻¹): 3416 (NH libre), 3326 (NH asociado), 2923 (Csp³-H), 2855 (Csp³-H), 1678 (C=O), 1602 (C-C_{Ar}), 1567 (NH δ), 1540 (triazina), 1509 (C-C_{Ar}), 1467 (CH₂ δ), 1427 (C-C_{Ar}), 1384 (CH₃ δ), 1240 (C-O).

MS (MALDI+, ditranol): 2660.8 [M]⁺.

T-3C

El crudo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando CHCl₃/Acetona (95:5) como eluyente y el sólido obtenido se agitó durante 15 minutos con EtOH a reflujo y se filtró dando lugar a 295 mg de un sólido marrón. Rdto.: 62 %.

¹H-RMN (400 MHz, THF-d₈): δ 9.37 (s, 3H, triazol), 9.15 (s, 3H, NH), 8.03 – 7.82 (m, 6H, ArH), 7.18 – 7.05 (m, 6H, ArH), 7.01 (s, 6H, ArH), 4.39 (t, J = 5.7 Hz, 6H, OCH₂), 3.91 (t, J = 6.3 Hz, 12H, OCH₂), 3.86 (t, J = 6.3 Hz, 6H, OCH₂), 2.80 (t, J = 5.6 Hz, 6H, COCH₂), 1.79 - 1.30 (m, 162H, CH₂), 0.88 (s, 27H, CH₃).

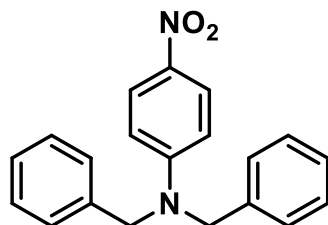
¹³C-RMN (100 MHz, THF-d₈): δ 168.6, 168.2, 160.4, 154.1, 147.2, 136.2, 135.6, 131.6, 126.9, 122.7, 116.3, 99.4, 73.8, 69.8, 65.7, 37.8, 33.1, 31.6, 31.0, 30.9, 30.8, 30.8, 30.7, 30.6, 30.5, 30.5, 27.4, 23.7, 14.6.

IR (KBr, cm⁻¹): 3315 (NH asociado.), 2923 (Csp³-H), 2853 (Csp³-H), 1664 (C=O), 1607 (C-C_{Ar}), 1567 (NH δ), 1540 (triazina), 1510 (C-C_{Ar}), 1466 (CH₂ δ), 1427 (C-C_{Ar}), 1384 (CH₃ δ), 1303 (C-N), 1241 (C-O).

MS (MALDI+, ditranol): 2660.6 [M]⁺, 2681.9 [M+Na]⁺.

3.5.1.5. Procedimiento para la obtención de la unidad de TPA funcionalizada con un grupo amino

N,N-dibencil-4-nitroanilina (II)



En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de *p*-nitroanilina (5 g, 36.2 mmol), K_2CO_3 (25 g, 181 mmol) y NaI (10.8 g, 72.4 mmol) en DMF seca bajo atmósfera de argón y se calienta a 100 °C. Se añade bromuro de bencilo (31 g, 181 mmol) y se deja reaccionar 15 h. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se redisuelve en AcOEt (300 mL) y se lava con HCl 1 M (3 x 300 mL) y salmuera (2 x 300 mL). La fase orgánica se seca con $MgSO_4$, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se recristaliza en etanol dos veces, y se obtienen 6 g de un sólido cristalino amarillo. Rdto.: 52 %.

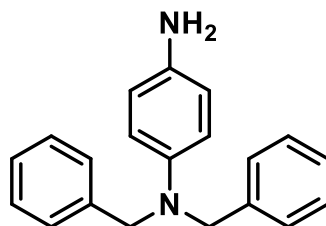
1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.10 - 8.04 (m, 2H, ArH), 7.42 - 7.27 (m, 6H, ArH), 7.24 - 7.17 (m, 4H, ArH), 6.73 - 6.67 (m, 2H, ArH), 4.76 (s, 4H, CH_2).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ 153.9, 138, 136.5, 129.2, 127.8, 126.4, 126.4, 111.2, 54.5.

IR (KBr, cm^{-1}): 1600 (NO_2), 1519 (C- C_{Ar}), 1487 (C- C_{Ar}), 1319 (NO_2), 1110 (C-N).

HRMS (ESI +): 341.1250 [$M+Na$] $^+$, 659.2587 [$2M+Na$] $^+$.

N,N-dibencilbenzene-1,4-diamina (12)



En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de *N,N*-dibencil-4-nitroanilina (1.5 g, 4.7 mmol) en MeOH y se desoxigena borboteando argón durante 15 minutos. Pasado ese tiempo, se añade Pd/C (3 % en peso) y gota a gota 5 mL de una disolución acuosa de NaBH₄ (180 mg, 4.7 mmol) y NaOH (94 mg, 2.4 mmol) y se deja reaccionar durante 30 minutos. Pasado este tiempo se filtra la mezcla de reacción sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se redisuelve en AcOEt (100 mL) y se lava con agua destilada (2 x 100 mL) y salmuera (1 x 100 mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida dando lugar a 1.35 g de un sólido marrón que se utiliza posteriormente sin purificación. Rdto.: cuantitativo.

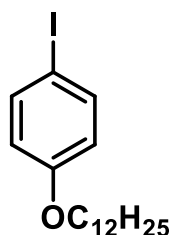
¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.34 - 7.26 (m, 8H, ArH), 7.25 - 7.20 (m, 2H, ArH), 6.65 - 6.60 (m, 2H, ArH), 6.56 - 6.51 (m, 2H, ArH), 4.50 (s, 4H, CH₂), 3.32 (s, 2H, NH₂).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ 142.9, 140.1, 138.8, 128.9, 127.7, 127.2, 116.8, 116.4, 56.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3423, 3350 (NH₂), 3021 (C_{Ar}-H), 2913 (Csp³-H), 2862 (Csp³-H), 1601 (NH₂ δ), 1514 (C-C_{Ar}), 1492 (C-C_{Ar}).

HRMS (ESI +): 289.1642 [M+H]⁺, 311.1466 [M+Na]⁺.

1-dodeciloxi-4-yodobenceno (13)



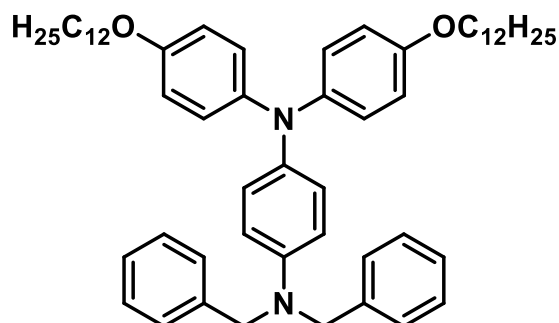
En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de 4-yodofenol (10.4 g, 47.3 mmol), K_2CO_3 (13.2 g, 95.6 mmol) y KI (0.8 g, 4.8 mmol) en butanona y se calienta a 80 °C. Se añade 1-bromododecano (14.6 g, 58.6 mmol) y se deja reaccionar 24 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. El crudo obtenido se recristaliza en etanol, y se obtienen 15.5 g de un sólido blanco escamoso. Rdto.: 84 %.

1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.56 - 7.51 (m, 2H, ArH), 6.69 - 6.64 (m, 2H, ArH), 3.91 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 1.81 - 1.71 (m, 2H, CH_2), 1.47 - 1.20 (m, 18H, CH_2), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$): δ 159.2, 138.3, 117.1, 82.5, 68.3, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.50, 29.5, 29.3, 26.1, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm^{-1}): 2917 (C_{sp^3} -H), 2849 (C_{sp^3} -H), 1588 (C- C_{Ar}), 1489 (C- C_{Ar}), 1474 (C- C_{Ar}), 1464 (C- C_{Ar}), 1285 (C-O), 1249 (C-O *st*).

N^1,N^1 -dibencil- N^4,N^4 -bis(4-(dodeciloxi)fenil)benceno-1,4-diamina (14)



En un Schlenk, bajo atmósfera de Ar se prepara una suspensión de N^1,N^1 -dibencilbenzene-1,4-diamina (1.2 g, 4.2 mmol), 1-dodeciloxi-4-yodobenceno (4.7 g, 12.1 mmol) y *terc*-butóxido de potasio (2.7 g, 24.1 mmol) en 30 mL de tolueno seco. En un segundo Schlenk, bajo atmósfera de Ar se disuelven tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0) (150 mg, 0.16 mmol) y tri(*terc*-butil)fosfina (40 μ L, 0.16 mmol) en 20 mL de tolueno seco. La disolución del segundo Schlenk se trasvasa con cánula sobre la primera y se calienta a 90 °C con agitación durante 15 h. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. Se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando hexano:acetato de etilo 99:1 como eluyente, obteniéndose 3 g de un aceite marrón claro. Rdto.: 89 %.

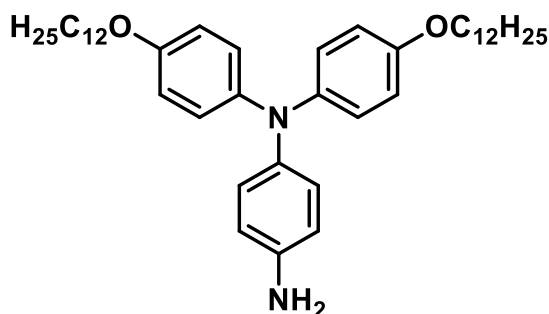
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Acetona- d_6): δ 7.36 - 7.28 (m, 8H, ArH), 7.27 - 7.19 (m, 2H, ArH), 6.91 - 6.74 (m, 10H, ArH), 6.73 - 6.66 (m, 2H, ArH), 4.65 (s, 4H, CH_2), 3.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, OCH_2), 1.78 - 1.69 (m, 4H, CH_2), 1.50 - 1.21 (m, 36H, CH_2), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, Acetona- d_6): δ 155.4, 146.1, 143.2, 140.4, 139.6, 129.5, 127.9, 127.8, 126.4, 125.2, 116.1, 114.9, 68.9, 55.8, 32.8, 30.5, 30.5, 30.5, 30.3, 30.2, 27, 23.5, 14.5.

IR (KBr, cm^{-1}): 3040 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2925 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2852 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1604 (C-C_{Ar}), 1584 (C-C_{Ar}), 1502 (C-C_{Ar}), 1472 (C-C_{Ar}), 1455 (C-C_{Ar}), 1270 (C-O), 1237 (C-O).

HRMS (ESI +): 808.5855 [M] $^+$.

***N,N*-bis(4-dodeciloxifenil)-4-aminofenilamina (15)**



En un matraz de dos bocas se disuelve N^1,N^1 -dibencil- N^4,N^4 -bis(4-(dodeciloxi)fenil)benceno-1,4-diamina (3 g, 3.7 mmol) en de acetato de etilo (70 mL/mmol) y se añade bajo atmósfera de argón Pd/C (10% en peso). Se realizan 3 ciclos de vacío - argón y luego 3 ciclos de vacío - hidrógeno y se deja reaccionar 3 h. Se filtra el contenido en una pera y se elimina el disolvente en el rotavapor. Una vez completada la reacción, se filtra el Pd/C sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. Se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando hexano:acetato de etilo 9:1 como eluyente. Se obtienen 2.3 g de un sólido morado. Rdto.: 87 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 6.92 - 6.86 (m, 4H, ArH), 6.85 - 6.80 (m, 2H, ArH), 6.77 - 6.71 (m, 4H, ArH), 6.61 - 6.55 (m, 2H, ArH), 3.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, OCH_2), 3.57 (s, 2H, NH_2), 1.79 - 1.69 (m, 4H, CH_2), 1.48 - 1.23 (m, 36H, CH_2), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 154.9, 142.9, 142.7, 140.6, 126.4, 124.7, 116.4, 115.6, 68.9, 32.5, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30, 30, 29.9, 26.6, 23.3, 14.5.

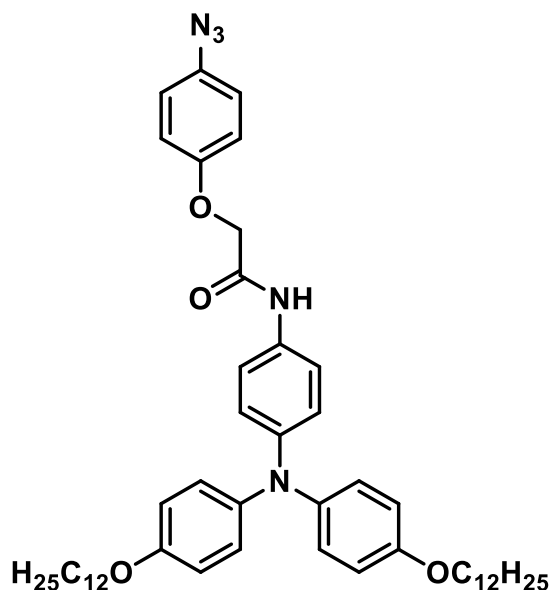
IR (KBr, cm^{-1}): 3453, 3370 (NH_2), 3040 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 2922 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 2851 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1625 (C-C_{Ar}), 1501 (C-C_{Ar}), 1470 (C-C_{Ar}), 1263 (C-O), 1235 (C-O).

HRMS (ESI +): 628.4923 $[\text{M}]^+$.

3.5.1.6. Procedimiento para la obtención de azidas aromáticas funcionalizadas con espaciadores amida flexibles y la unidad de TPA.

El procedimiento de amidación es el mismo que se ha descrito previamente para los derivados alquílicos.

N₃-2CTPA



El crudo se purificó utilizando hexano/AcOEt (9:1) y el sólido obtenido se recristalizó en EtOH obteniéndose 640 mg de un sólido blanco. Rdto.: 80 %.

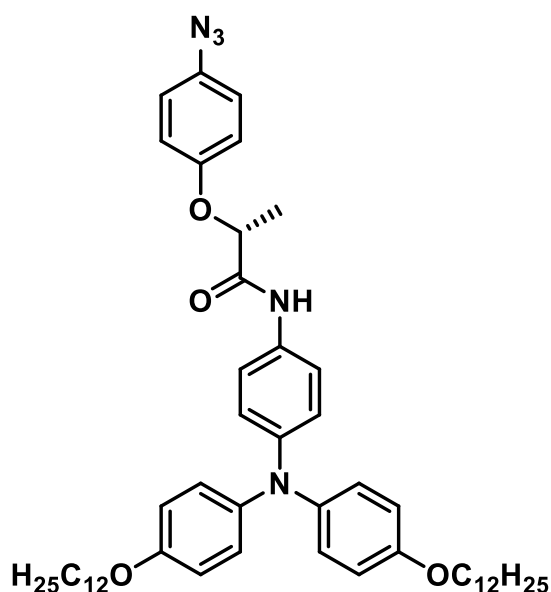
¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.13 (s, 1H, NH), 7.39 - 7.33 (m, 2H, ArH), 7.05 - 6.96 (m, 8H, ArH), 6.92 - 6.87 (m, 2H, ArH), 6.83 - 6.77 (m, 4H, ArH), 4.56 (s, 2H, OCH₂) 3.92 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 1.80 - 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.50 - 1.20 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ 166.1, 156.0, 155.1, 146.6, 141.4, 134.7, 130.5, 126.8, 121.9, 121.8, 120.9, 116.8, 115.8, 68.9, 68.6, 32.5, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30, 29.9, 26.6, 23.3, 14.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3324 (NH), 3044 (C_{Ar}-H), 2921 (Csp³-H), 2851 (Csp³-H), 2117 (N₃), 1662 (C=O), 1606 (C-C_{Ar}), 1505 (C-C_{Ar}), 1473 (C-C_{Ar}), 1238 (C-O).

HRMS (ESI +): 803.5338 [M]⁺.

N₃-2CTPA*



El crudo se purificó utilizando hexano/AcOEt (9:1) y el sólido obtenido se recrystalizó en EtOH obteniéndose 680 mg de un sólido blanco. Rdto.: 83 %.

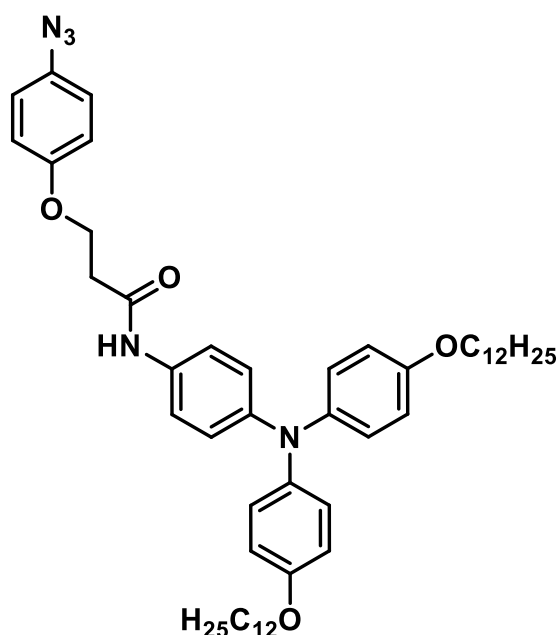
¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.04 (s, 1H, NH), 7.35 - 7.27 (m, 2H, ArH), 7.04 - 6.93 (m, 8H, ArH), 6.90 - 6.84 (m, 2H, ArH), 6.83 - 6.76 (m, 4H, ArH), 4.71 (q, *J* = 6.7 Hz, 1H, OCH), 3.91 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 1.80 - 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.61 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.49 - 1.20 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ 154.9, 142.9, 142.7, 140.6, 126.4, 124.7, 116.4, 115.6, 68.9, 32.5, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30, 30, 29.9, 26.6, 23.3, 14.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3453, 3370 (NH₂), 3040 (C_{Ar}-H), 2922 (Csp³-H), 2851 (Csp³-H), 1625 (C-C_{Ar}), 1501 (C-C_{Ar}), 1470 (C-C_{Ar}), 1263 (C-O), 1235 (C-O).

HRMS (ESI +): 817.5517 [M]⁺.

N₃-3CTPA



El crudo se purificó utilizando hexano/AcOEt (8:2) y el sólido obtenido se recristalizó en EtOH obteniéndose 695 mg de un sólido blanco. Rdto.: 85 %.

¹H-RMN (400 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.50 (s, 1H, NH), 7.33 - 7.26 (m, 2H, ArH), 7.00 - 6.91 (m, 8H, ArH), 6.90 - 6.83 (m, 2H, ArH), 6.82 - 6.76 (m, 4H, ArH), 4.29 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, OCH₂), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 2.76 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH₂), 1.79 - 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.49 - 1.18 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₃).

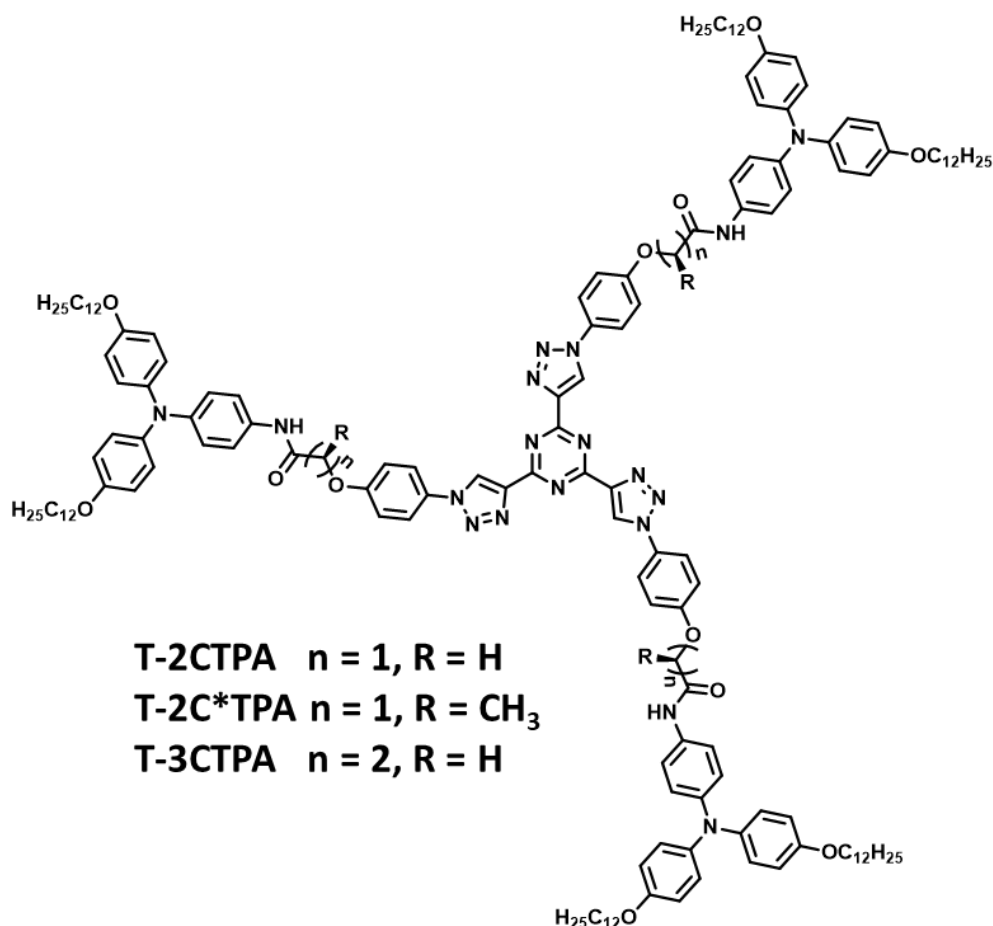
¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂): δ 168.7, 156.4, 155.9, 146.1, 141.5, 133.5, 131.7, 126.6, 122.1, 121.7, 120.6, 116.5, 115.8, 68.9, 65.3, 38.0, 32.5, 30.3, 30.2, 30.2, 30.2, 30.0, 29.9, 26.6, 23.3, 14.5.

IR (KBr, cm⁻¹): 3307 (NH), 3045 (C_{Ar}-H), 2920 (Csp³-H), 2850 (Csp³-H), 2107 (N₃), 1650 (C=O), 1594 (C-C_{Ar}), 1505 (C-C_{Ar}), 1475 (C-C_{Ar}), 1270 (C-O), 1240 (C-O).

HRMS (ESI +): 817.5509 [M]⁺, 840.5418 [M+Na]⁺.

3.5.1.7. Procedimiento para la obtención de derivados de TTT funcionalizados con espaciadores amida flexibles y unidades de TPA.

El procedimiento de cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos es el mismo que se ha descrito previamente para los derivados alquílicos.



T-2CTPA

El crudo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando DCM/MeOH (9:1) como eluyente y el sólido obtenido se agitó durante 15 minutos con EtOH a reflujo y se filtró dando lugar a 280 mg de un sólido marrón. Rdto.: 61 %.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.11 (s, 3H, triazol), 8.22 (s, 3H, NH) 7.90 - 7.79 (m, 6H, ArH), 7.46 - 7.36 (m, 6H, ArH), 7.22 - 7.14 (m, 6H, ArH), 7.05 - 6.98

(m, 12H, ArH), 6.97 - 6.91 (m, 6H, ArH), 6.85 - 6.75 (m, 12H, ArH), 4.69 (s, 6H, OCH₂) 3.93 (t, *J* = 6.4 Hz, 12H, OCH₂), 1.84 - 1.71 (m, 12H, CH₂), 1.52 - 1.18 (m, 108H, CH₂), 0.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 18H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 166.8, 165.3, 157.8, 155.5, 146.3, 146, 140.9, 131.3, 129.7, 126.3, 125.9, 122.6, 121.7, 121.6, 116.1, 115.4, 68.4, 68.1, 32.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.6, 29.5, 29.5, 26.2, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3406 (NH libre), 3305 (NH asociado), 3041 (C_{Ar}-H), 2924 (Csp³-H), 2853 (Csp³-H), 1680 (C=O), 1595 (C-C_{Ar}), 1564 (NH δ), 1503 (C-C_{Ar}), 1467 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O).

MS (MALDI+, ditranol): 2564.58 [M]⁺.

T-2CTPA*

El crudo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando DCM/MeOH (95:5) como eluyente y el sólido obtenido se agitó durante 15 minutos con EtOH a reflujo y se filtró dando lugar a 315 mg de un sólido marrón. Rdto.: 67 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 9.10 (s, 3H, triazol), 8.11 (s, 3H, NH) 7.85 - 7.77 (m, 6H, ArH), 7.42 - 7.33 (m, 6H, ArH), 7.20 - 7.11 (m, 6H, ArH), 7.03 - 6.95 (m, 12H, ArH), 6.94 - 6.88 (m, 6H, ArH), 6.83 - 6.74 (m, 12H, ArH), 4.86 (q, *J* = 6.5 Hz, 3H, OCH₂), 3.90 (t, *J* = 6.4 Hz, 12H, OCH₂), 1.80 - 1.68 (m, 21H, CH₂ + CH₃), 1.50 - 1.20 (m, 108H, CH₂), 0.87 (t, *J*=6.4 Hz, 18H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 169.3, 166.9, 157.6, 155.5, 146.2, 146, 141, 131.3, 130, 126.2, 126, 122.8, 121.8, 121.4, 117, 115.4, 76.2, 68.5, 32.1, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 26.2, 22.8, 14.2.

IR (KBr, cm⁻¹): 3406 (NH libre), 3305 (NH asociado), 3042 (C_{Ar}-H), 2923 (Csp³-H), 2852 (Csp³-H), 1680 (C=O), 1599 (C-C_{Ar}), 1567 (NH δ), 1505 (C-C_{Ar}), 1469 (C-C_{Ar}), 1238 (C-O).

MS (MALDI+, ditranol): 2606.43 [M]⁺.

T-3CTPA

El crudo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando DCM/MeOH (9:1) como eluyente y el sólido obtenido se agitó durante 15 minutos con EtOH a reflujo y se filtró dando lugar a 260 mg de un sólido marrón. Rdto.: 55 %.

¹H-RMN (400 MHz, THF-d₈): δ 9.43 (s, 3H, triazol), 9.07 (s, 3H, NH), 8.04 - 7.95 (m, 6H, ArH), 7.53 - 7.42 (m, 6H, ArH), 7.22 - 7.11 (m, 6H, ArH), 6.98 - 6.89 (m, 12H, ArH), 6.88 - 6.82 (m, 6H, ArH), 6.81 - 6.73 (m, 12H, ArH), 4.42 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, OCH₂), 3.91 (t, *J* = 6.4 Hz, 12H, OCH₂), 2.79 (t, *J* = 6.3 Hz, 6H, CH₂), 1.50 - 1.20 (m, 108H, CH₂), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 18H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, THF-d₈) δ 168.5, 168.1, 160.4, 156.3, 145.6, 142.5, 134.5, 131.6, 126.8, 123.1, 122.7, 121.1, 116.3, 68.9, 65.8, 37.7, 33, 30.8, 30.8, 30.6, 30.6, 30.5, 27.3, 23.7, 14.6.

IR (KBr, cm⁻¹): 3295 (NH asociado), 3042 (C_{Ar}-H), 2923 (C_{sp}³-H), 2852 (C_{sp}³-H), 1660 (C=O), 1602 (C-C_{Ar}), 1567 (NH δ), 1504 (C-C_{Ar}), 1469 (C-C_{Ar}), 1239 (C-O).

MS (MALDI+, ditranol): 2606.70 [M]⁺.

3.6. Referencias

1. Kato, T.; Yasuda, T.; Kamikawa, Y.; Yoshio, M., Self-assembly of functional columnar liquid crystals. *Chem. Commun.* **2009**, 729-739.
2. Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S., Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139-1241.
3. Kato, T.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Soberats, B.; Ohno, H.; Funahashi, M., Transport of ions and electrons in nanostructured liquid crystals. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17001.
4. Lehmann, M., Star-Shaped Mesogens – Hekates: The Most Basic Star Structure with Three Branches. In *Liquid Crystals: Materials Design and Self-assembly*, Tschierske, C., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2012**; pp 193-223.
5. Lehmann, M., Star-Shaped Mesogens. In *Handbook of Liquid Crystals*, J.W. Goodby, C. T., P. Raynes, H. Gleeson, T. Kato, P.J. Collings, Ed. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 5, pp 243-315.
6. Tober, N.; Rieth, T.; Lehmann, M.; Detert, H., Synthesis, Thermal, and Optical Properties of Tris(5-aryl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-1,3,5-triazines, New Star-Shaped Fluorescent Discotic Liquid Crystals. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15295-15304.
7. Nath, S.; Pathak, S. K.; De, J.; Pal, S. K.; Achalkumar, A. S., Star-shaped π -gelators based on oxadiazole and thiadiazoles: a structure–property correlation. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2017**, *2*, 478-489.
8. Nguyen, M. L.; Kim, H.-J.; Cho, B.-K., Peripheral chain length-dependent complex phase behaviour in C₃-symmetric hexa-alkylated liquid crystals. *Liq. Cryst.* **2018**, *45*, 1196-1209.
9. Bala, I.; Singh, H.; Battula, V. R.; Gupta, S. P.; De, J.; Kumar, S.; Kailasam, K.; Pal, S. K., Heptazine: an Electron-Deficient Fluorescent Core for Discotic Liquid Crystals. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14718-14722.
10. Lehmann, M.; Jahr, M., Programming Star-Mesogens toward the Formation of Columnar or Cubic Phases. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5453-5456.
11. Peterca, M.; Imam, M. R.; Ahn, C.-H.; Balagurusamy, V. S. K.; Wilson, D. A.; Rosen, B. M.; Percec, V., Transfer, Amplification, and Inversion of Helical Chirality Mediated by Concerted Interactions of C₃-Supramolecular Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2311-2328.

12. Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R., Tris(triazolyl)triazine via Click-Chemistry: A C₃ Electron-Deficient Core with Liquid Crystalline and Luminescent Properties. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1404-1407.
13. Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R., Functional star-shaped tris(triazolyl)triazines: columnar liquid crystal, fluorescent, solvatochromic and electrochemical properties. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7797-7805.
14. Beltrán, E.; Garzoni, M.; Feringán, B.; Vancheri, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Pavan, G. M.; Giménez, R.; Sierra, T., Self-organization of star-shaped columnar liquid crystals with a coaxial nanophase segregation revealed by a combined experimental and simulation approach. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1811-1814.
15. Feringán, B.; Cerdá, J.; Diosdado, B.; Aragón, J.; Ortí, E.; Giménez, R.; Sierra, T., On the Structure and Chiral Aggregation of Liquid Crystalline Star-Shaped Triazines H-Bonded to Benzoic Acids. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15313-15322.
16. Castillo-Vallés, M.; Beltrán, E.; Cerdá, J.; Aragón, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ortí, E.; Giménez, R.; Sierra, T., Self-Assembly of Clicked Star-Shaped Triazines into Functional Nanostructures. *ChemNanoMat* **2019**, *5*, 130-137.
17. Mu, B.; Zhao, Y.; Li, X.; Quan, X.; Tian, W., Enhanced Conductivity and Thermochromic Luminescence in Hydrogen Bond-Stabilized Columnar Liquid Crystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 9637-9645.
18. Bujosa, S.; Greciano, E. E.; Martínez, M. A.; Sánchez, L.; Soberats, B., Unveiling the Role of Hydrogen Bonds in Luminescent N-Annulated Perylene Liquid Crystals. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 14282-14286.
19. Nguyen, M. L.; Cho, B.-K., Ferroelectrically Switchable Axial Polarization in Columnar Liquid Crystalline Phases. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6964-6975.
20. Cantekin, S.; de Greef, T. F. A.; Palmans, A. R. A., Benzene-1,3,5-tricarboxamide: a versatile ordering moiety for supramolecular chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6125-6137.
21. Dorca, Y.; Greciano, E. E.; Valera, J. S.; Gómez, R.; Sánchez, L., Hierarchy of Asymmetry in Chiral Supramolecular Polymers: Toward Functional, Helical Supramolecular Structures. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5848-5864.
22. García, F.; Korevaar, P. A.; Verlee, A.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A.; Sánchez, L., The influence of π -conjugated moieties on the thermodynamics of cooperatively self-assembling tricarboxamides. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8674-8676.
23. Díaz-Cabrera, S.; Dorca, Y.; Calbo, J.; Aragón, J.; Gómez, R.; Ortí, E.; Sánchez, L., Hierarchy of Asymmetry at Work: Chain-Dependent Helix-to-Helix Interactions in Supramolecular Polymers. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2826-2831.

24. Kim, T.; Mori, T.; Aida, T.; Miyajima, D., Dynamic propeller conformation for the unprecedentedly high degree of chiral amplification of supramolecular helices. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6689-6694.
25. Berrocal, J. A.; Di Meo, F.; García-Iglesias, M.; Gosens, R. P. J.; Meijer, E. W.; Linares, M.; Palmans, A. R. A., Consequences of conformational flexibility in hydrogen-bond-driven self-assembly processes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10870-10873.
26. Miyajima, D.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., Ferroelectric Columnar Liquid Crystal Featuring Confined Polar Groups Within Core-Shell Architecture. *Science* **2012**, *336*, 209-213.
27. El Malah, T.; Nour, H. F.; Nayl, A. A.; Elkhatab, R. A.; Abdel-Megeid, F. M. E.; Ali, M. M., Anticancer Evaluation of Tris(triazolyl)triazine Derivatives Generated via Click Chemistry. *Aust. J. Chem.* **2016**, *69*, 905-910.
28. Barberá, J.; Giménez, R.; Gimeno, N.; Marcos, M.; Pina, M. D. C.; Serrano, J. L., Bis(salicylaldiminate) copper(II) and palladium(II) complexes: towards columnar mesophases. *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 651-661.
29. Zhao, M.; Li, J.; Mano, E.; Song, Z.; Tschaen, D. M.; Grabowski, E. J. J.; Reider, P. J., Oxidation of Primary Alcohols to Carboxylic Acids with Sodium Chlorite Catalyzed by TEMPO and Bleach. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2564-2566.
30. Pal, B.; Jaisankar, P.; Giri, V. S., Versatile Reagent for Reduction of Azides to Amines. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 1317-1323.
31. Lehmann, M.; Dechant, M.; Holzapfel, M.; Schmiedel, A.; Lambert, C., Fullerene-Filled Liquid-Crystal Stars: A Supramolecular Click Mechanism for the Generation of Tailored Donor-Acceptor Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3610-3615.
32. Ungar, G.; Liu, F.; Zeng, X., Cubic and Other 3D Thermotropic Liquid Crystal Phases and Quasicrystals. In *Handbook of Liquid Crystals*, Goodby, J. W.; Tschierske, C.; Raynes, P.; Gleeson, H.; Kato, T.; Collings, P. J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 5, pp 1-74.
33. Percec, V.; Imam, M. R.; Peterca, M.; Wilson, D. A.; Heiney, P. A., Self-Assembly of Dendritic Crowns into Chiral Supramolecular Spheres. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1294-1304.
34. Sahoo, D.; Peterca, M.; Aqad, E.; Partridge, B. E.; Heiney, P. A.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Percec, V., Tetrahedral Arrangements of Perylene Bisimide Columns via Supramolecular Orientational Memory. *ACS Nano* **2017**, *11*, 983-991.
35. Sahoo, D.; Peterca, M.; Aqad, E.; Partridge, B. E.; Heiney, P. A.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Percec, V., Hierarchical Self-Organization of Perylene

Bisimides into Supramolecular Spheres and Periodic Arrays Thereof. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14798-14807.

36. Huang, N.; Imam, M. R.; Sienkowska, M. J.; Peterca, M.; Holerca, M. N.; Wilson, D. A.; Rosen, B. M.; Partridge, B. E.; Xiao, Q.; Percec, V., Supramolecular spheres assembled from covalent and supramolecular dendritic crowns dictate the supramolecular orientational memory effect mediated by Frank–Kasper phases. *Giant* **2020**, *1*, 100001.

37. Desmarchelier, A.; Alvarenga, B. G.; Caumes, X.; Dubreucq, L.; Troufflard, C.; Tessier, M.; Vanthuyne, N.; Idé, J.; Maistriaux, T.; Beljonne, D.; Brocorens, P.; Lazzaroni, R.; Raynal, M.; Bouteiller, L., Tuning the nature and stability of self-assemblies formed by ester benzene 1,3,5-tricarboxamides: the crucial role played by the substituents. *Soft Matter* **2016**, *12*, 7824-7838.

38. Sandeep, A.; Praveen, V. K.; Shankar Rao, D. S.; Krishna Prasad, S.; Ajayaghosh, A., Transforming a C₃-Symmetrical Liquid Crystal to a π -Gelator by Alkoxy Chain Variation. *ACS Omega* **2018**, *3*, 4392-4399.

39. Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., Self-assembly and luminescence of pyrazole supergelators. *Soft Matter* **2012**, *8*, 6799-6806.

40. Venkata Rao, K.; Miyajima, D.; Nihonyanagi, A.; Aida, T., Thermally bisignate supramolecular polymerization. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1133-1139.

41. George, S. J.; Tomović, Ž.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W., Insight into the chiral induction in supramolecular stacks through preferential chiral solvation. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3451-3453.

42. Feringán, B.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R.; Sierra, T., Supramolecular Columnar Liquid Crystals Formed by Hydrogen Bonding between a Clicked Star-Shaped s-Triazine and Benzoic Acids. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8859-8866.

43. Moulin, E.; Niess, F.; Maaloum, M.; Buhler, E.; Nyrkova, I.; Giuseppone, N., The Hierarchical Self-Assembly of Charge Nanocarriers: A Highly Cooperative Process Promoted by Visible Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6974-6978.

44. Ellis, T. K.; Galerne, M.; Armao IV, J. J.; Osypenko, A.; Martel, D.; Maaloum, M.; Fuks, G.; Gavat, O.; Moulin, E.; Giuseppone, N., Supramolecular Electropolymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15749-15753.

45. Smith, W. B., Observations on the reduction of aryl nitro groups with palladium-sodium borohydride. *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, 745-748.

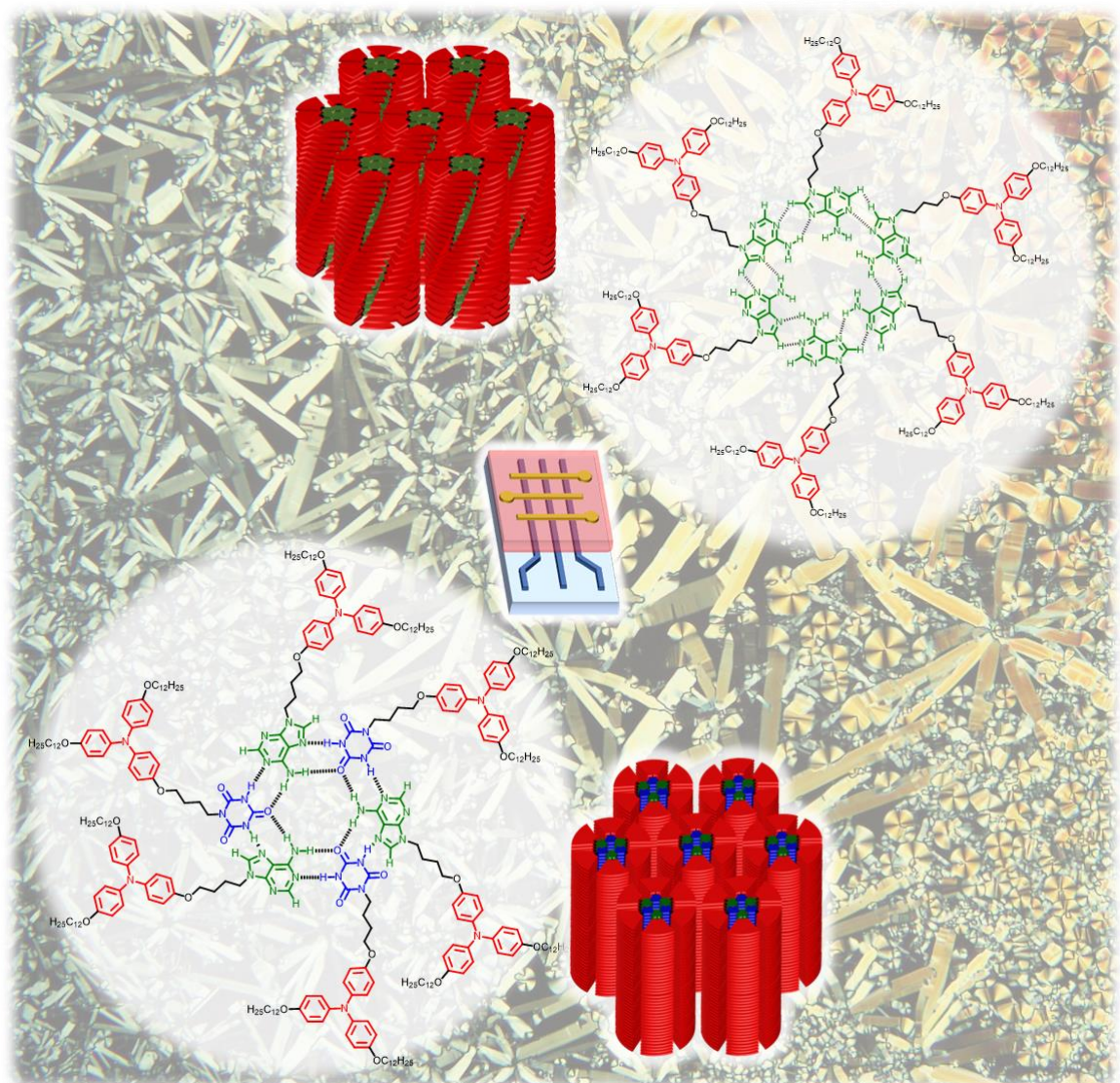
46. Godbert, N.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Carini, M.; Chiaravalloti, F.; Ferrise, A., LCDiXRay: a user-friendly program for powder diffraction indexing of columnar liquid crystals. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 668-679.

47. Ohta, K.; Watanabe, T.; Hasebe, H.; Morizumi, Y.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I.; Lelièvre, D.; Simon, J., Discotic Liquid Crystals of Transition Metal Complexes 9: Synthesis and Properties of Discotic Liquid Crystals of Tetrapyrazinoporphyrazine Derivatives. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1991**, *196*, 13-26.
48. Komatsu, T.; Ohta, K.; Watanabe, T.; Ikemoto, H.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I., Discotic liquid crystals of transition-metal complexes. Part 18.—Discotic liquid crystalline behaviour in phthalocyanine compounds substituted by steric hindrance groups at the core. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 537-540.
49. Gan, K. P.; Yoshio, M.; Kato, T., Columnar liquid-crystalline assemblies of X-shaped pyrene-oligothiophene conjugates: photoconductivities and mechanochromic functions. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 5073-5080.
50. Liu, X.; Li, N.; Pang, Y.; Li, S.; Xiao, Y., Synthesis, self-assembly and photophysical properties of AIEE-active triphenylamine-based discotic liquid crystals. *J. Iran. Chem. Soc.* **2022**, *19*, 4411-4421.
51. Feringán, B.; Termine, R.; Golemme, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Navarro, A.; Giménez, R.; Sierra, T., Triphenylamine- and triazine-containing hydrogen bonded complexes: liquid crystalline supramolecular semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 1972-1982.
52. Amthor, S.; Noller, B.; Lambert, C., UV/Vis/NIR spectral properties of triarylamine and their corresponding radical cations. *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 141-152.
53. De, J.; Bala, I.; Gupta, S. P.; Pandey, U. K.; Pal, S. K., High Hole Mobility and Efficient Ambipolar Charge Transport in Heterocoronene-Based Ordered Columnar Discotics. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18799-18805.
54. Bala, I.; Kaur, H.; Maity, M.; Yadav, R. A. K.; De, J.; Gupta, S. P.; Jou, J.-H.; Pandey, U. K.; Pal, S. K., Electroluminescent Aggregation-Induced Emission-Active Discotic Liquid Crystals Based on Alkoxy Cyanostilbene-Functionalized Benzenetricarboxamide with Ambipolar Charge Transport. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2022**, *4*, 1163-1174.
55. Paraschiv, I.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R., H-Bond-Stabilized Triphenylene-Based Columnar Discotic Liquid Crystals. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 968-974.
56. Paraschiv, I.; de Lange, K.; Giesbers, M.; van Lagen, B.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Sudhölter, E. J. R.; Zuilhof, H.; Marcelis, A. T. M., Hydrogen-bond stabilized columnar discotic benzenetrisamides with pendant triphenylene groups. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5475-5481.

57. Röhr, J. A.; Shi, X.; Haque, S. A.; Kirchartz, T.; Nelson, J., Charge Transport in Spiro-OMeTAD Investigated through Space-Charge-Limited Current Measurements. *Phys. Rev. Appl.* **2018**, *9*, 044017.
58. Martínez-Bueno, A.; Vidal, R.; Ortega, J.; Etxebarria, J.; Folcia, C. L.; Giménez, R.; Sierra, T., Soft nanostructures out of star-shaped triazines with flexible amide spacers: liquid crystals with a cubic to columnar transition with memory effect, gels and supramolecular chirality. *Mater. Today Chem.* **2023**, *29*, 101394.
59. Osypenko, A.; Moulin, E.; Gavat, O.; Fuks, G.; Maaloum, M.; Koenis, M. A. J.; Buma, W. J.; Giuseppone, N., Temperature Control of Sequential Nucleation-Growth Mechanisms in Hierarchical Supramolecular Polymers. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13008-13016.
60. Xue, S.; Xing, P.; Zhang, J.; Zeng, Y.; Zhao, Y., Diverse Role of Solvents in Controlling Supramolecular Chirality. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7426-7437.

CAPÍTULO 4

DEL ADN AL ESTADO CRISTAL LÍQUIDO: LA ADENINA COMO UNIDAD PROMOTORA DE FASES COLUMNARES



4.1. Introducción y antecedentes

Dentro de la gran variedad de sintones supramoleculares disponibles, las nucleobases que forman parte de la doble hélice del ADN han sido poco exploradas en el desarrollo de cristales líquidos, a pesar de las amplias posibilidades que presentan en la formación de enlaces de hidrógeno.

De las cuatro nucleobases presentes en el ADN, únicamente se han descrito algunos ejemplos de cristales líquidos columnares con timina y guanina. Las mesofases formadas por complejos supramoleculares de derivados timina se basan en la formación de complejos 1:3 o 1:1 con **melamina** mediante enlaces de hidrógeno triples. Las mesofases obtenidas a partir de los complejos 1:3¹ han sido empleadas en el diseño de membranas nanoporosas (**Figura 4.1a**),² mientras que las mesofases obtenidas a partir de los complejos 1:1, han sido empleadas para modificar el autoensamblado de un derivado de **melamina** y sus propiedades de emisión inducida por agregación (AIE) (**Figura 4.1b**).³

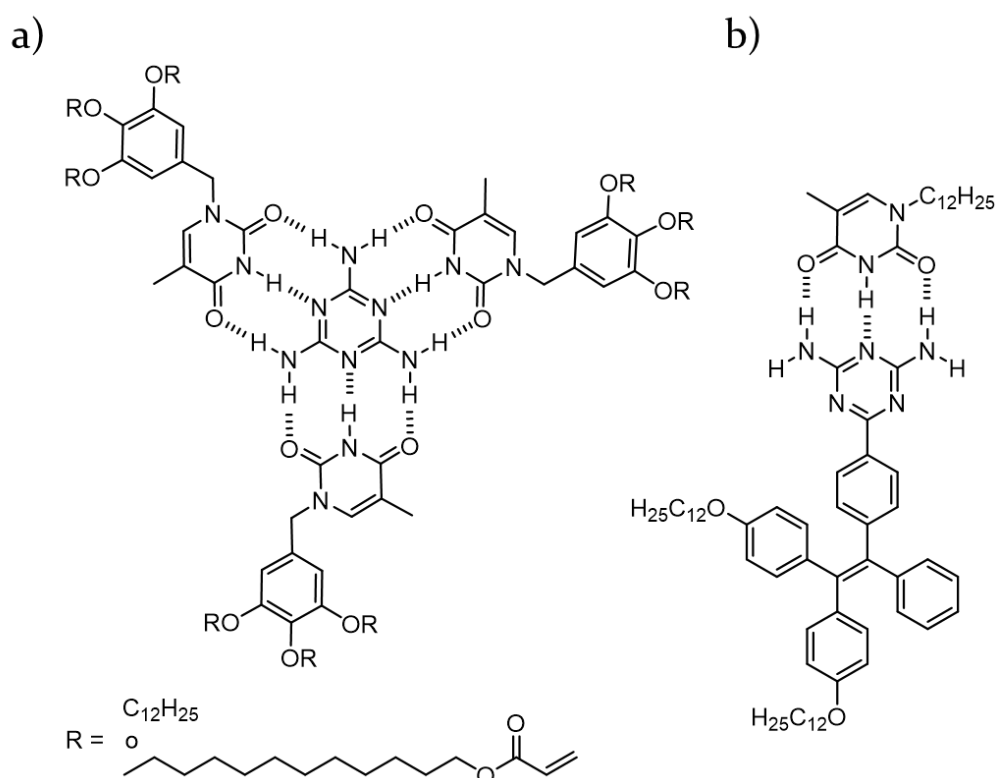


Figura 4.1. Complejos supramoleculares de **melamina** y timina en estequiometría (a) 1:3 y (b) 1:1 descritos en la bibliografía.

Por otro lado, en las mesofases columnares descritas a partir de complejos supramoleculares de derivados de guanina, la nucleobase normalmente se encuentra formando tetrámeros al autoasociarse consigo misma mediante enlaces de hidrógeno y, adicionalmente, en presencia de iones potasio en estequiometría 1:4 y 1:8 (**Figura 4.2**).⁴

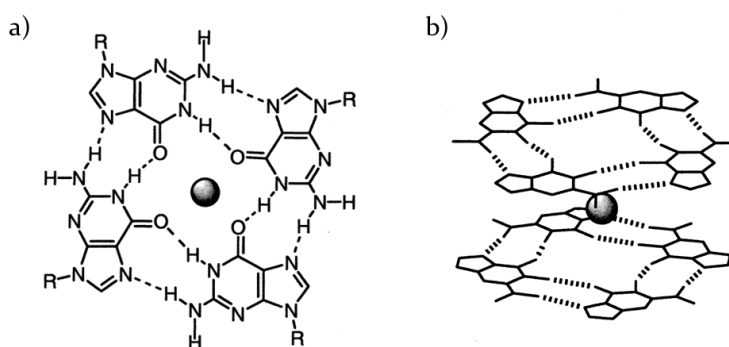


Figura 4.2. Complejos (a) 1:4 y (b) 1:8 de derivados de guanina y cationes potasio.

Los primeros ejemplos de fases columnares formadas a partir de tétradas de guanina fueron descritos por Spada y colaboradores para sales de sodio de guanosina monofosfato (GMP). Estos derivados en medio acuoso dan lugar a mesofases liótropas estabilizadas por interacciones ion-dipolo entre la guanina y los iones sodio.⁵ Más tarde, los mismos autores intentaron obtener mesofases termótropas a partir de derivados lipofílicos de guanina, no obstante, al no conseguirlo utilizaron estos derivados para estudiar la afinidad de la guanina con iones potasio y obtener fases liótropas en presencia de disolventes orgánicos (**Figura 4.3a**).⁶

Aprovechando el carácter aniónico de la GMP, también se han descrito derivados iónicos con surfactantes alquílicos catiónicos que dan lugar a fases columnares termótropas (**Figura 4.3b**).⁷ En estos materiales, al introducir cationes potasio en estequiometría 1:4, observaron que los derivados con cadenas alquílicas más cortas, que inicialmente formaban fases esmécticas, pasaron a formar fases columnares hexagonales. Por el contrario, los derivados de cadenas alquílicas más largas, que dan lugar a fases columnares rectangulares con tres moléculas por celdilla unidad, formaron fases columnares hexagonales con cuatro moléculas por celdilla unidad al formar los complejos 1:4 con los iones potasio. Aprovechando las propiedades

fluorescentes y quirales de estos materiales, posteriormente los mismos autores hicieron estudios de fluorescencia circularmente polarizada en complejos similares en los que estudiaron como cambiaban las propiedades de emisión quiral en presencia de cationes potasio y estroncio.⁸

Por último, Kato y colaboradores describieron derivados de guanina y oligotiofeno conjugados (**Figura 4.3c**) con propiedades de transporte de carga y fluorescentes, las cuales cambiaban en presencia de iones potasio al formar complejos en estequiometría 1:4 y 1:8.⁹

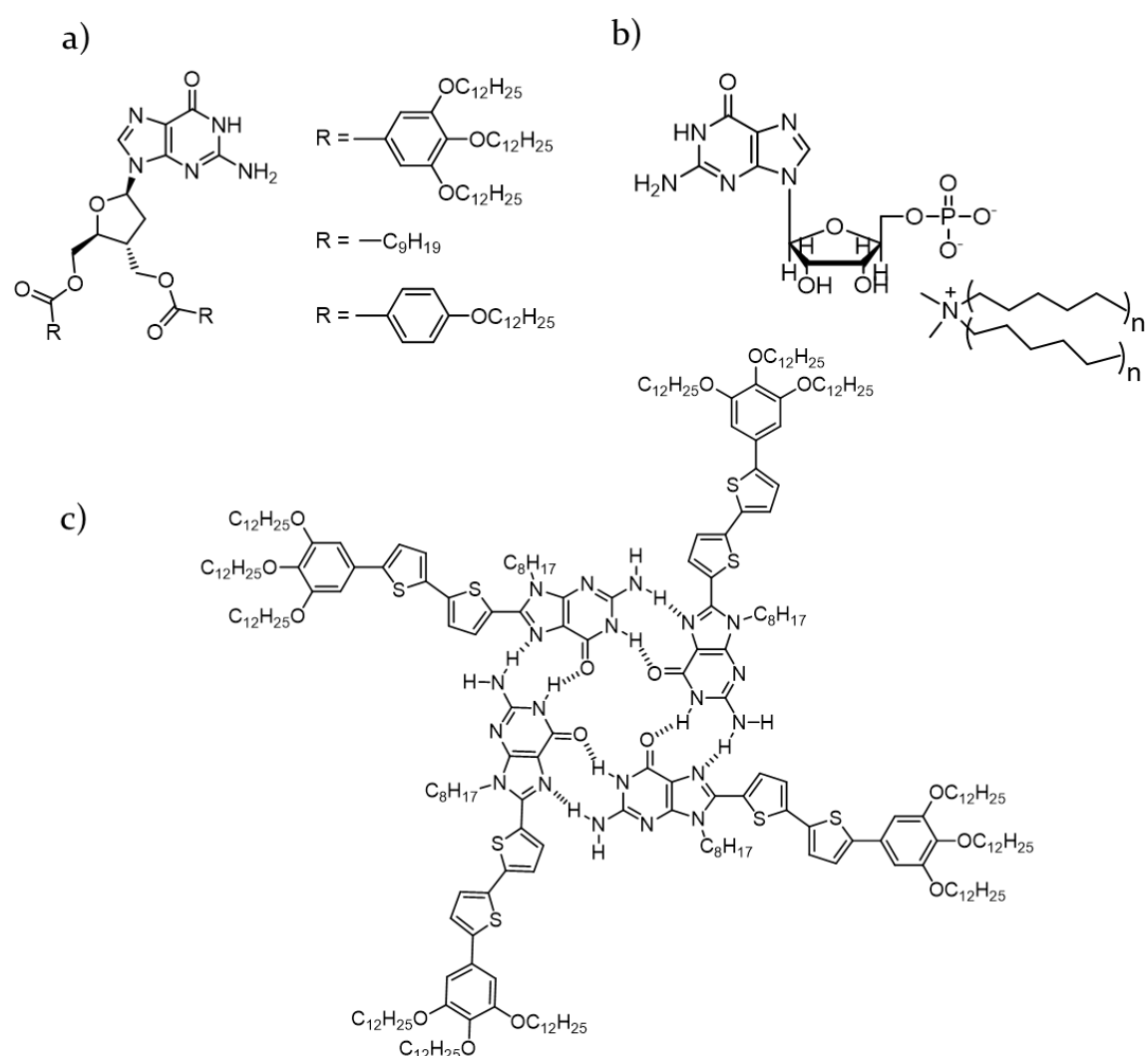


Figura 4.3. Estructuras químicas de (a) los derivados lipofílicos de guanina descritos por Spada y colaboradores, (b) derivados lipofílicos iónicos de GMP y (c) derivados conjugados de guanina y tiofeno descritos por Kato y colaboradores.

Para la **adenina** únicamente se han descrito mesofases colestéricas a partir de derivados de **adenina** y colesterol en las que las unidades de **adenina** se autoasocian mediante enlaces de hidrógeno formando dímeros calamíticos.¹⁰ Al igual que la guanina, la adenina también puede formar tétradas, tal y como se ha descrito en oligonucleótidos de ADN o ARN,¹¹ lo que abre la posibilidad de explorar la **adenina** como un nuevo sintón supramolecular para el desarrollo de cristales líquidos columnares. Debido a que la **adenina** es una molécula asimétrica, puede formar enlaces de hidrógeno tanto por la cara Watson y Crick como por la cara Hoogsteen, de manera que existe la posibilidad de que se formen tres tipos diferentes de tétradas en función del nitrógeno del ciclo aromático que forma los enlaces de hidrógeno con el NH₂ (**Figura 4.4**).^{12, 13} La estabilidad de estos tetrámeros ha sido estudiada mediante cálculos químico cuánticos concluyendo que el tetrámero A4-N3 es el más favorable energéticamente de los tres debido a la direccionalidad de los enlaces de hidrógeno y a la planaridad del complejo. Además, los tetrámeros A4-N3¹⁴ y A4-N7¹⁵ han sido observados experimentalmente, mientras que el tetrámero A4-N1, que es el más desfavorable energéticamente de los tres, no ha sido observado todavía.

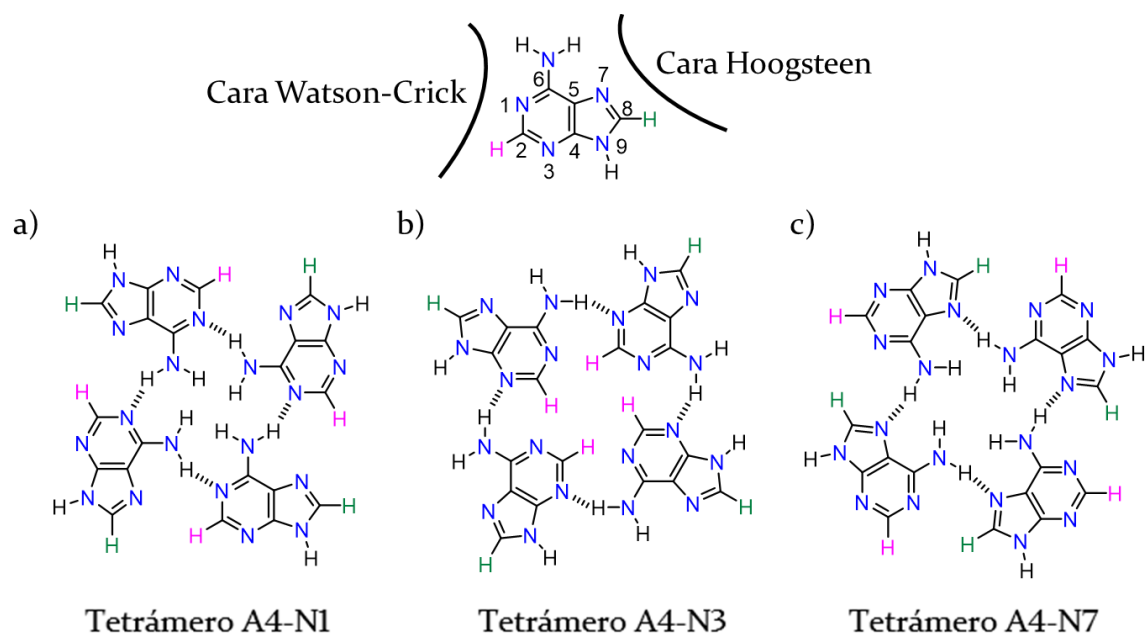


Figura 4.4. Tetrámeros posibles formados a partir de la asociación de **adeninas** por enlace de hidrógeno.

Un aspecto más estudiado es la formación de fases liótropas a partir de complejos supramoleculares entre derivados de **adenina** y de **ácido cianúrico** en medio acuoso. Debido a que la **adenina** es capaz de formar enlaces de hidrógeno dobles por sus dos caras con el **ácido cianúrico**, cuando ambas unidades se mezclan en proporción 1:1 dan lugar a rosetas hexaméricas. Esta estrategia ha sido empleada en el diseño de cristales líquidos liótropos en medio acuoso (**Figura 4.5a**),¹⁶ así como en la formación de triples hélices al interactuar con poliadenosina (**Figura 4.5b**).¹⁷

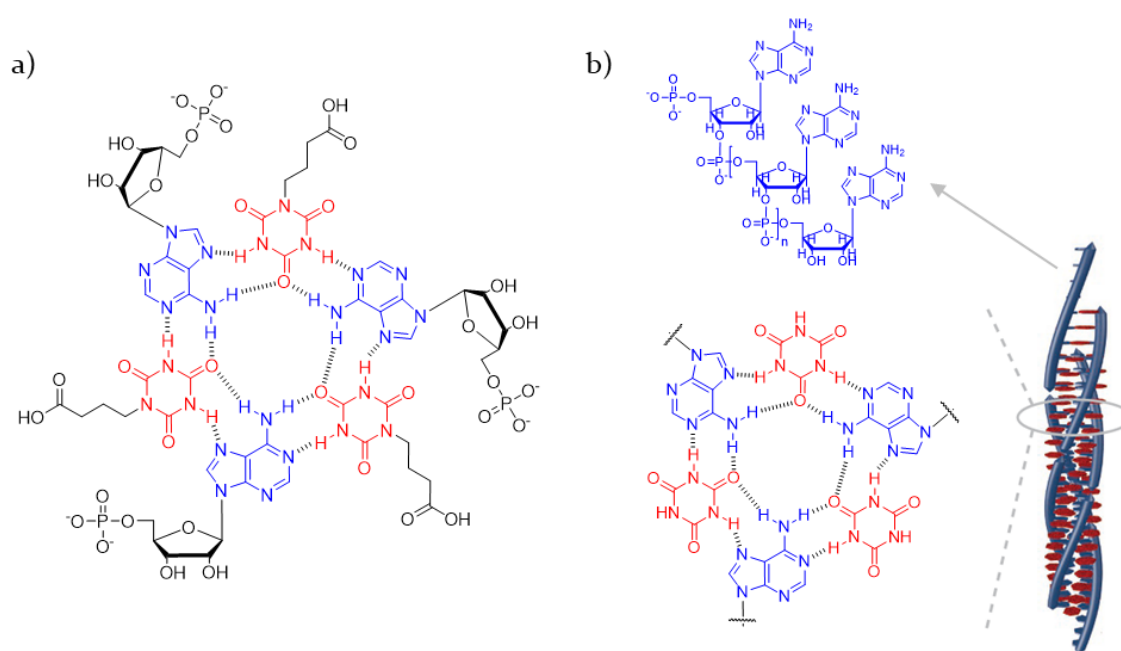


Figura 4.5. Rosetas derivadas de (a) adenosina monofosfato y de un derivado de **ácido cianúrico**, (b) rosetas de poliadenosina y **ácido cianúrico**. Figuras adaptadas de (a) ref. 16 y (b) ref. 17.

No obstante, tras estos estudios se han llevado a cabo cálculos químico cuánticos que proponen que estos complejos supramoleculares podrían no formar rosetas hexaméricas cíclicas que se apilan, sino un polímero supramolecular de tipo heliceno en el que se van alternando ambas unidades, ya que esta estructura es más estable energéticamente (**Figura 4.6c**).¹⁸⁻²¹

A la vista de estos antecedentes, no existen referencias previas de derivados de adenina que formen cristales líquidos columnares termótropos.

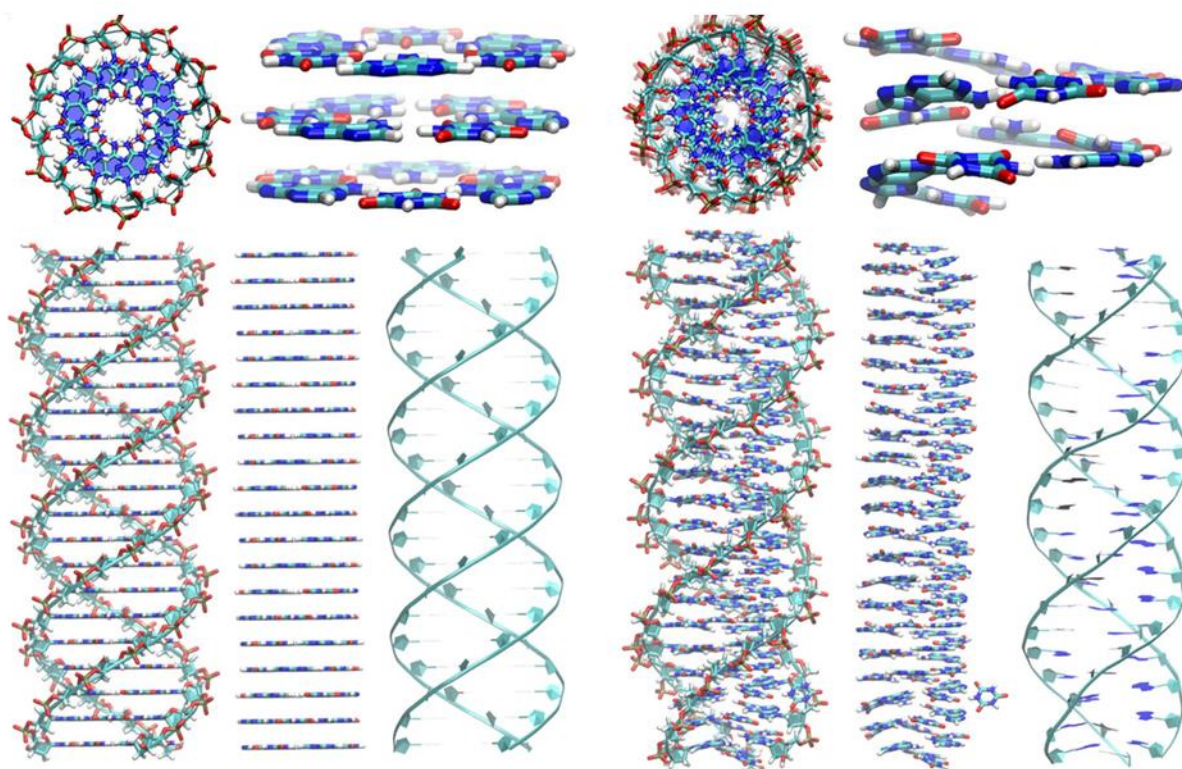


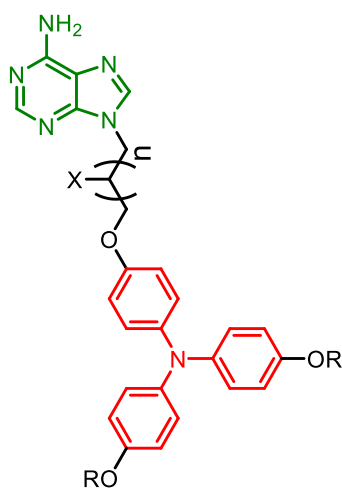
Figura 4.6. Estructuras de tipo roseta planar (izquierda) y de tipo heliceno (derecha) calculadas para poliadenosina y ácido cianúrico. Adaptado ref. 19.

4.2. Objetivos y plan de trabajo

El objetivo principal de este capítulo es estudiar la capacidad de nuevos derivados de **adenina** para formar complejos supramoleculares que den lugar a mesofases columnares a través de la formación de enlaces de hidrógeno, bien consigo misma o con derivados de **ácido cianúrico**. Así mismo, evaluar las propiedades de movilidad de carga de los materiales preparados y la transferencia de quiralidad tanto en estado cristal líquido como en presencia de disolventes orgánicos.

En el **apartado 4.3** de este capítulo se describen cinco derivados de **adenina** sustituidos en la posición N9 con un grupo funcional de **TPA** unido a través de diferentes espaciadores alquílicos (**Figura 4.7**). Para estudiar la influencia de la longitud del espaciador alquílico en las propiedades cristal líquido, se

sintetizó un derivado con un espaciador de cuatro átomos de carbono, **Aden-C₄TPA**, y otro de seis, **Aden-C₆TPA**. Por otro lado, para estudiar cómo afecta la presencia de centros estereogénicos tanto en las propiedades cristal líquido como en la transferencia de la quiralidad molecular a la mesofase, se sintetizaron dos tipos de derivados con centros estereogénicos, bien en las cadenas alquílicas periféricas de la unidad de TPA derivadas de (*R*)-2-octanol, **Aden-C₄TPA***, o bien en el espaciador alquílico derivado de (*R*) o (*S*)-3-bromo-2-metil-1-propanol, **Aden-C₃*TPA (*R*)** y **Aden-C₃*TPA (*S*)**. La nomenclatura empleada para designar estos derivados utiliza la abreviatura **Aden** para referirse a la unidad de **adenina**, una **C** con un número como subíndice que indica el número de átomos de carbono del espaciador alquílico y un asterisco que indica, en caso de que exista, un centro estereogénico, seguido de la abreviatura **TPA** para referirse a la unidad de **trifenilamina**.



- Aden-C₄TPA**: R = C₁₂H₂₅, n = 2, X = H
Aden-C₆TPA: R = C₁₂H₂₅, n = 4, X = H
Aden-C₄TPA*: R = C₈H₁₇*, n = 4, X = H
Aden-C₃*TPA (*R*): R = C₁₂H₂₅, n = 1, X = CH₃
Aden-C₃*TPA (*S*): R = C₁₂H₂₅, n = 1, X = CH₃

Figura 4.7. Estructura molecular de los derivados de **adenina** sintetizados en este capítulo.

En el **apartado 4.4** de este capítulo se describen dos derivados de **ácido cianúrico** monosustituídos, uno con una cadena alquílica de doce átomos de carbono y otro con una unidad de TPA unida a través de un espaciador de

cuatro carbonos (**Figura 4.8a**). La nomenclatura empleada para designar estos derivados utiliza la abreviatura **CA** para referirse a la unidad de **ácido cianúrico**, una **C** con un número como subíndice indicando el número de átomos de carbono del espaciador alquílico o de la cadena alquílica, seguido de la abreviatura **TPA** para referirse a la unidad de trifenilamina.

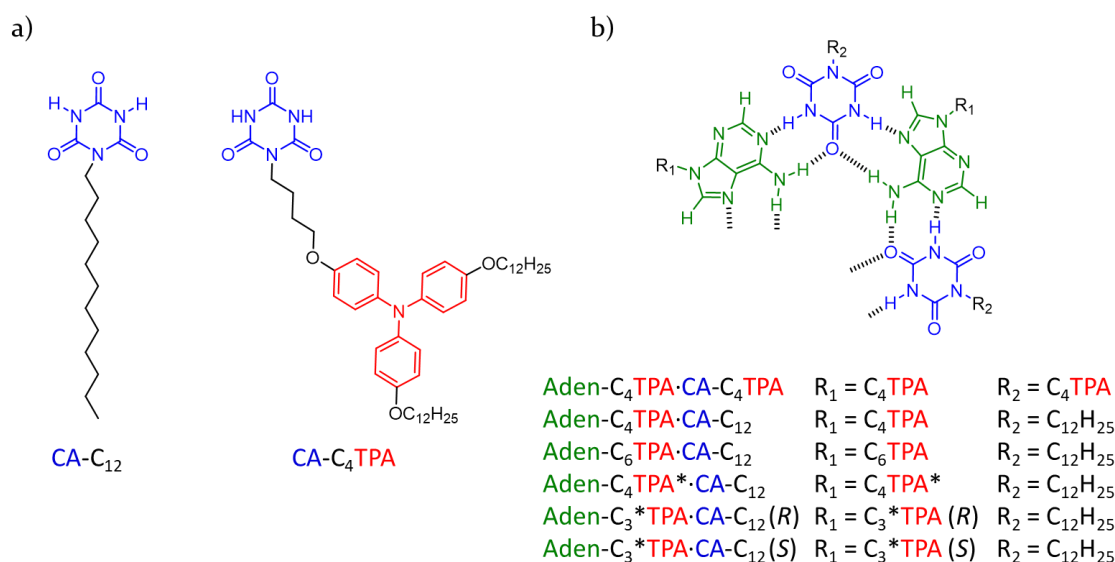


Figura 4.8. Estructuras moleculares (a) de los derivados de **ácido cianúrico**, (b) formación de enlaces de hidrógeno entre los derivados de **adenina** y **ácido cianúrico**.

Estos derivados se emplearon para estudiar la capacidad del **ácido cianúrico** para formar complejos supramoleculares 1:1 con los derivados de **adenina** descritos en el **apartado 4.3** (**Figura 4.8b**) y determinar la formación de mesofases columnares. Al igual que en el **apartado 4.3** también se pretende estudiar las propiedades de transporte de carga y la transferencia de quiralidad tanto en estado cristal líquido. La nomenclatura de los complejos supramoleculares utiliza los nombres de los dos compuestos que forman el complejo separados por un punto.

Para la consecución del objetivo principal se plantearon las siguientes tareas:

- Síntesis y caracterización de los derivados de **adenina** N9-sustituídos (**Figura 4.7**) y de los derivados de **ácido cianúrico** (**Figura 4.8a**).

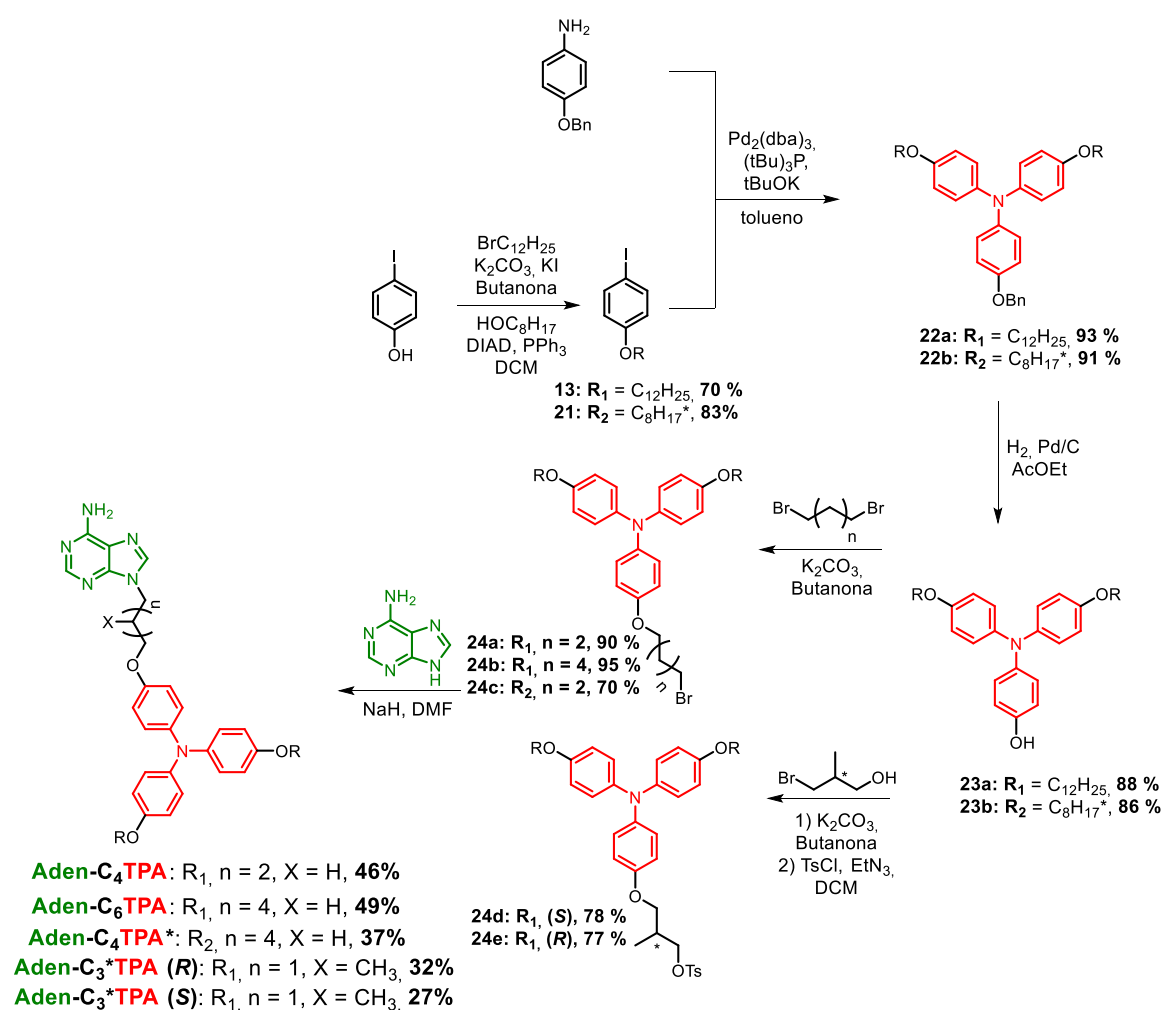
- Estudio de las propiedades térmicas y comportamiento cristal líquido de los compuestos puros por MOP, DSC y DRX.
- Estudio de la formación de enlaces de hidrógeno entre las unidades de **adenina** en la mesofase mediante FTIR.
- Estudios de agregación de los derivados de **adenina** en disolución mediante UV-Vis, ¹H-RMN, FTIR y TEM.
- Estudio de la formación de agregados quirales en la mesofase y en disolución en los derivados de **adenina** por dicroísmo circular electrónico.
- Preparación de complejos supramoleculares 1:1 entre los derivados de **adenina** y **ácido cianúrico** (Figura 4.8b).
- Estudio de la formación de los enlaces de hidrógeno en los complejos supramoleculares mediante RMN en disolución y FTIR en la mesofase.
- Estudio de las propiedades térmicas y el comportamiento cristal líquido de los complejos preparados por MOP, DSC y DRX.
- Estudio de la transmisión de la quiralidad en la mesofase de los complejos supramoleculares por dicroísmo circular electrónico.
- Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos a través del estudio sus propiedades electroquímicas mediante voltamperometría cíclica y de sus propiedades de movilidad de carga mediante la técnica SCLC.

4.3. Derivados de adenina y TPA

4.3.1. Síntesis y caracterización

En esta primera parte del capítulo se describe la síntesis de cinco derivados de **adenina** funcionalizados con **TPA**, de los cuales tres poseen centros quirales, bien en el espaciador o bien en las cadenas alquílicas periféricas. A pesar de las diferencias estructurales de los compuestos, el método de síntesis sigue un esquema común (**Esquema 4.1**) que consiste en:

- Síntesis de las unidades de **TPA** funcionalizadas con un grupo hidroxilo (**23a, b**).
- Introducción de espaciadores alquílicos en las unidades de **TPA** (**24a-e**).
- Modificación de las **TPAs** con **adenina** (**Aden-C_nTPA**).



Esquema 4.1. Síntesis de los diferentes derivados de **adenina** y **TPA**.

A diferencia del capítulo anterior, la unión de la **TPA** al espaciador flexible no ocurre con un enlace amida, sino con un enlace éter. Para ello, se sintetizó la unidad de **TPA** con un grupo OH terminal en lugar de NH₂, de manera que permitiera unirla a los distintos espaciadores mediante un enlace éter.

La síntesis de la **TPA** con dos sustituyentes dodeciloxi (**22a**) se llevó a cabo mediante un acoplamiento de Buchwald-Hartwig entre 1-dodeciloxi-4-yodobenceno (**13**) y 4-benciloxianilina comercial siguiendo un procedimiento descrito previamente (**Esquema 4.1**).²² Del mismo modo, para la síntesis de la **TPA** con cadenas alquílicas quirales (**22b**), inicialmente se sintetizó el compuesto (*S*)-1-iodo-4-(1-metilheptiloxi)benceno (**21**) a partir de la introducción de (*R*)-2-octanol en *p*-iodofenol mediante una reacción de Mitsunobu, y posteriormente se llevó a cabo el acoplamiento con 4-benciloxianilina. Tras esto, el grupo protector bencilo se eliminó mediante hidrogenación catalítica en presencia de Pd/C dando lugar a las dos unidades de **TPA** distintas con el grupo OH libre (**23a**, **23b**).

Los diferentes espaciadores se introdujeron en las unidades de **TPA 23a** y **23b** mediante una eterificación de Williamson con 1,4-dibromobutano o 1,6-dibromohexano en el caso de los espaciadores alquílicos lineales, o bien con los dos enantiómeros (*R*) y (*S*)-3-bromo-2-metil-1-propanol en el caso de los espaciadores alquílicos quirales. A la **TPA** con las cadenas periféricas lineales se le introdujeron espaciadores lineales de cuatro (**24a**) y seis átomos de carbono (**24b**), mientras que a la **TPA** con las cadenas periféricas quirales se le introdujo un espaciador lineal de cuatro átomos de carbono (**24c**). Los dos enantiómeros del espaciador quiral se introdujeron en la **TPA** con dos sustituyentes dodeciloxi. Como los espaciadores quirales poseen un grupo OH terminal, se sintetizaron en una etapa posterior los tosilatos correspondientes (**24d**, **24e**) para conseguir un buen grupo saliente que permitiera la *N*-alquilación con la **adenina**.

Finalmente, en la última etapa se introdujo la **adenina** mediante una *N*-alquilación con NaH en DMF anhidra, ya que se ha descrito en la bibliografía que en estas condiciones se produce una alquilación selectiva en el nitrógeno N9.²³

Para comprobar que efectivamente en esas condiciones de reacción la *N*-alquilación se produce exclusivamente en el nitrógeno N9 de la **adenina** y no en el nitrógeno N7, se hicieron experimentos bidimensionales de RMN de correlación ^1H - ^{13}C a enlaces múltiples (HMBC). Como puede verse en la **Figura 4.9**, el $-\text{CH}_2-$ del espaciador unido al nitrógeno de la **adenina** muestra correlación a tres enlaces con los carbonos 4 y 8, y no se observa correlación con el carbono 5, confirmando que la reacción transcurre de modo regioselectivo en la posición N9.

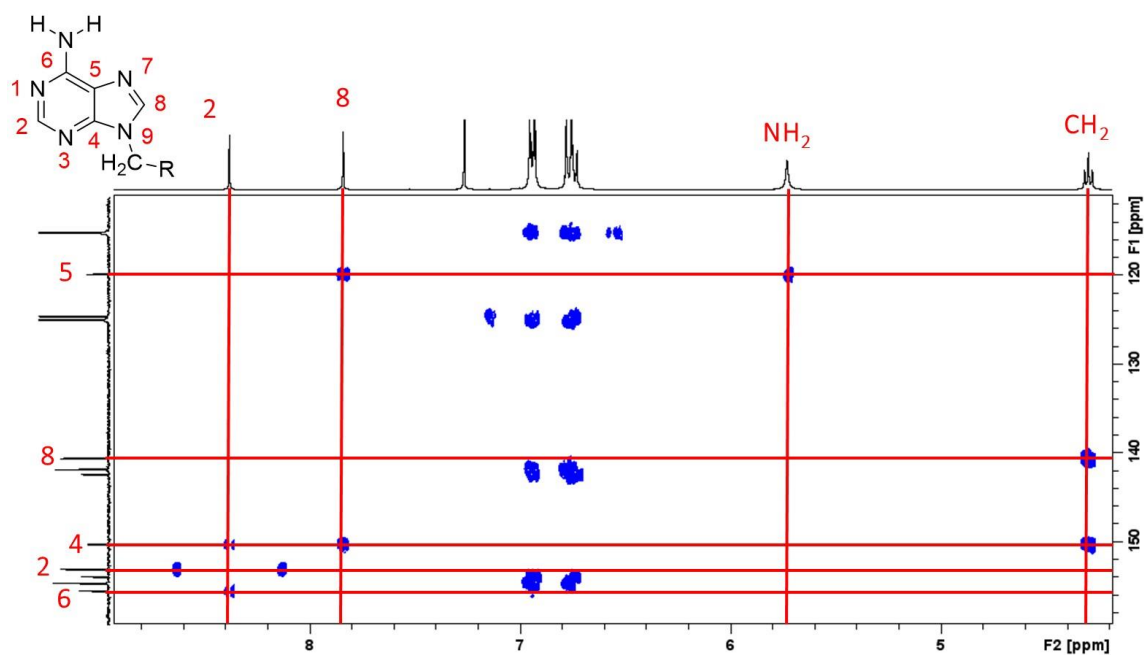


Figura 4.9. Espectro de HMBC del compuesto Aden- C_4TPA .

4.3.2. Propiedades cristal líquido

4.3.2.1. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los materiales se muestran en la **Tabla 4.1** y se estudiaron por MOP, termogravimetría y DSC.

Tabla 4.1. Propiedades térmicas de los derivados de **adenina**.

Compuesto	Propiedades térmicas (T °C, [ΔH kJ/mol])	T_{5%}
Aden-C₄TPA ^[a]	I 58 [1.0] Col _h 19 Col _{h(g)} Col _{h(g)} 27 Col _h 62 [0.9] I	381
Aden-C₆TPA ^[b]	I 52 [0.6] Col _h 34 [2.4] Col _{hp} Col _{hp} 35 [4.7] Col _h 54 [0.7] I	378
Aden-C₄TPA* ^[c]	Col _{hp(g)} 23 Col _{hp} 41 [1.6] I	363
Aden-C₃*TPA (R) ^[d]	Col _{hp} 59 [0.9] I	383
Aden-C₃*TPA (S) ^[d]	Col _{hp} 59 [0.9] I	385

^[a] Datos térmicos obtenidos mediante DSC a 10 °C/min durante el primer enfriamiento y el segundo calentamiento. Temperaturas tomadas en el *onset* del pico.

^[b] Datos térmicos obtenidos mediante DSC a 1 °C/min durante el primer enfriamiento y el segundo calentamiento. Temperaturas tomadas en el *onset* del pico.

^[c] Datos térmicos obtenidos mediante DSC a 10 °C/min durante el primer calentamiento tras enfriar la muestra desde el líquido isotrópico y dejarla durante 24 h a temperatura ambiente. Temperaturas tomadas en el máximo del pico.

^[d] Datos térmicos obtenidos mediante DSC a 5 °C/min durante el primer calentamiento tras enfriar la muestra desde el líquido isotrópico y dejarla durante 24 h a temperatura ambiente. Temperaturas tomadas en el máximo del pico.

El compuesto **Aden-C₄TPA** se obtiene de la síntesis como un sólido cristalino que bajo el MOP se transforma en líquido isotrópico en torno a 90 °C durante el primer calentamiento. Durante el enfriamiento, en torno a 60 °C, se observa la formación de una mesofase con una textura cónico focal típica de mesofases columnares (**Figura 4.10a**) que se mantiene estable a temperatura ambiente.

De manera similar, el compuesto **Aden-C₆TPA** se obtiene como un sólido cristalino que se transforma en líquido isotrópico en torno a 55 °C. En este caso, la formación de la mesofase se observa durante el enfriamiento en torno a 52 °C, mostrando también una textura cónico focal (**Figura 4.10b**) que se mantiene estable a temperatura ambiente.

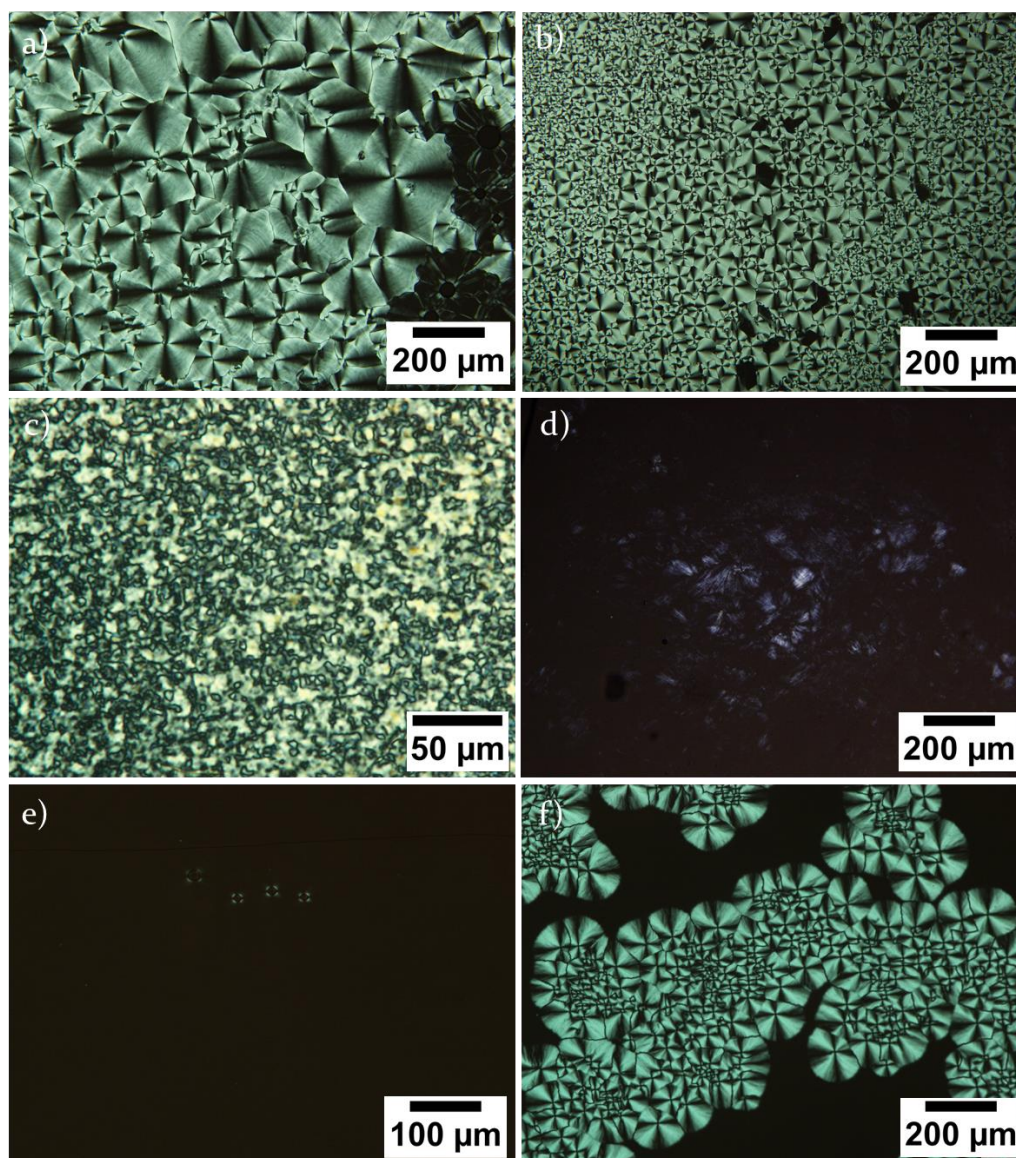


Figura 4.10. Fotografías de las texturas observadas por MOP de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA** en la fase Col_h a temperatura ambiente tras enfriar desde el estado líquido isótropo, (b) **Aden-C₆TPA** a temperatura ambiente en la fase Col_h tras enfriar desde el estado líquido isótropo, (c) **Aden-C₄TPA*** en la fase Col_{hp} a temperatura ambiente 24 h después de enfriar desde el estado líquido isótropo, (d) **Aden-C₃*TPA (R)** a 65 °C durante el primer calentamiento donde se observan dominios cristalinos, (e) **Aden-C₃*TPA (R)** a temperatura ambiente tras enfriar desde el isótropo y (f) **Aden-C₃*TPA (R)** a 60 °C enfriando a 0.01 °C/min.

En el caso del compuesto quiral **Aden-C₄TPA***, en el MOP se observa durante el calentamiento la transición de un sólido birrefringente a líquido isótropo en torno a 45 °C. En este caso, durante el enfriamiento no aparece ningún tipo de textura, por lo que la muestra se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 h. Pasado este tiempo se observó la formación de una textura compatible con una mesofase columnar (**Figura 4.10c**).

Los compuestos con espaciador quiral **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)** se obtienen de la síntesis como sólidos birrefringentes que se transforman en líquido isotrópico en torno a 60 °C, con zonas cristalinas que funden en torno a los 70 °C (**Figura 4.10d**). Al volver a estudiar los compuestos semanas más tarde, se observó que el material había cristalizado por completo y fundía de manera homogénea a 70 °C. Durante el enfriamiento se forman texturas oscuras levemente birrefringentes (**Figura 4.10e**) que se mantienen inalteradas después de 24 h a temperatura ambiente. Debido a que por DSC se observó una transición muy ancha durante el enfriamiento (ver más adelante), también se hicieron estudios de MOP enfriando a diferentes velocidades. En ellos se observó que al enfriar las muestras a una velocidad de 0.01 °C/min, en torno a 60 °C se forman dominios cristalinos con una textura cónico focal que funden de nuevo a 70 °C (**Figura 4.10f**). Todos estos datos confirman que este material posee una mesofase monótrópica que tiende a cristalizar con el tiempo.

Los estudios de termogravimetría confirman que los compuestos poseen una buena estabilidad térmica, con una pérdida de masa del 5 % a temperaturas por encima de 350 °C, muy superiores al paso a líquido isotrópico tal y como se observó por MOP (**Tabla 4.1**). Esto asegura una buena reproducibilidad de los sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento en DSC.

Por DSC, para el compuesto **Aden-C₄TPA** se observan dos transiciones durante el primer calentamiento que poseen unas entalpías de 26 KJ/mol y 39.7 KJ/mol, muy elevadas para tratarse de fases cristal líquido y que son debidas al carácter cristalino del material, coincidiendo la segunda, a 92 °C, con el paso a líquido isotrópico observado por MOP (**Figura 4.11a**). Durante el primer enfriamiento se observa a 58 °C una transición con una entalpía propia de la formación de una mesofase (1.0 KJ/mol) que está de acuerdo con lo observado por MOP, y, además, una transición vítrea a 20 °C. Este comportamiento se mantiene durante el segundo calentamiento, observándose la transición vítrea a 27 °C y el paso a líquido isotrópico a 63 °C (**Figura 4.11b**), confirmando que la mesofase formada se mantiene estable a temperatura ambiente y durante los sucesivos ciclos de calentamiento y de enfriamiento del material.

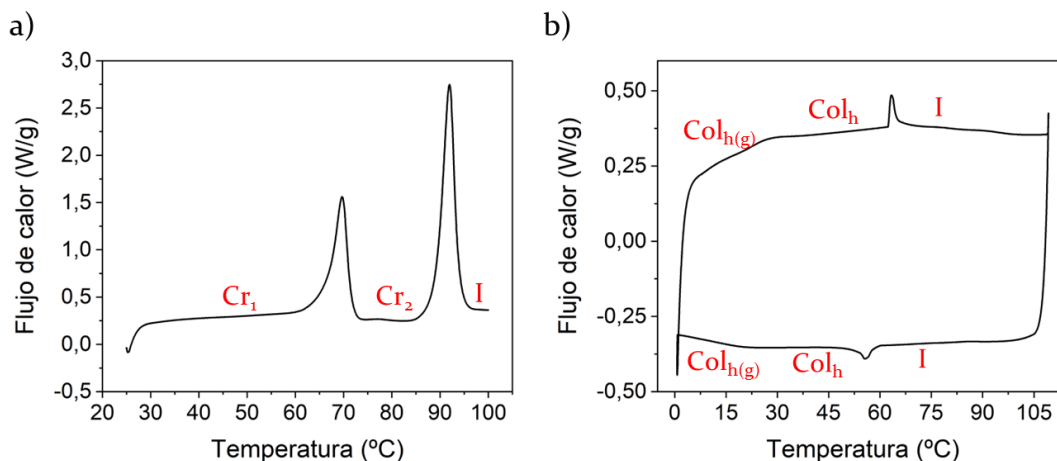


Figura 4.11. Termogramas de DSC del compuesto **Aden-C₄TPA** registrados a 10 °C/min durante el (a) primer calentamiento y el (b) primer enfriamiento y segundo calentamiento.

El compuesto **Aden-C₆TPA** tiene un comportamiento térmico complejo. Durante el primer calentamiento a 51 °C se observa una transición con una entalpía muy elevada (58.7 KJ/mol), que coincide con la transición de cristal a líquido isotrópico observada por MOP (**Figura 4.12a**). Durante el primer enfriamiento aparece una transición a 49 °C consistente con la formación de la mesofase observada por MOP, mientras que durante el segundo calentamiento se observa un proceso similar al de una cristalización fría seguida de una fusión a 32 °C y 41 °C, respectivamente, y el paso a líquido isotrópico a 55 °C. Esto último no es consistente con lo observado por MOP, ya que el material se mantenía fluido durante los sucesivos ciclos de calentamiento y de enfriamiento, incluso tras dejar reposar la muestra durante 72 h a temperatura ambiente. Para ver cómo afecta la velocidad de barrido a esta transición, se realizó un nuevo ciclo de DSC a una velocidad de 1 °C/min. Como puede verse en la **Figura 4.12b**, durante el enfriamiento aparece una nueva transición a 34 °C, mientras que durante el calentamiento la transición que parecía una cristalización fría es menos intensa. Para confirmar si se trataba de un proceso de cristalización o una transición lenta a una mesofase diferente, se realizó un estudio de DRX a temperatura variable. De este estudio se concluyó que, durante el enfriamiento, inicialmente se forma una mesofase columnar hexagonal a mayor temperatura, y posteriormente, a temperatura ambiente se forma una mesofase columnar hexagonal plástica (Col_{hp}) (ver apartado DRX).

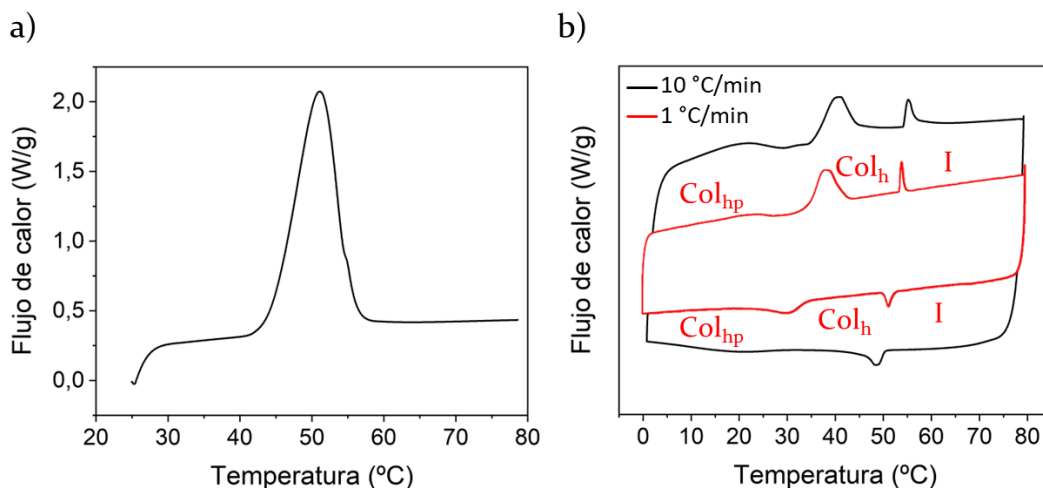


Figura 4.12. Termogramas de DSC del compuesto **Aden-C₆TPA** correspondientes (a) al primer calentamiento y (b) al primer enfriamiento y segundo calentamiento registrados a diferentes velocidades (10 °C/min (negro), 1 °C/min (rojo)).

Durante el primer calentamiento, el compuesto con cadenas alquílicas quirales **Aden-C₄TPA*** muestra una transición ancha en torno a 45 °C debida al paso a líquido isotrópico, tal y como se observó por MOP (**Figura 4.13a**). Sin embargo, durante el primer enfriamiento y el segundo calentamiento únicamente se observa una transición vítrea a 14 y 22 °C, respectivamente (**Figura 4.13b**). Al igual que para el compuesto con el espaciador de seis átomos de carbono, se realizó un nuevo ciclo de enfriamiento a 1 °C/min para favorecer la formación de la mesofase, aunque en este caso no se observaron cambios apreciables. Como por MOP se vio que la textura de la mesofase aparecía tras dejar el material a una temperatura superior a la transición vítrea durante varias horas tras enfriar desde el líquido isotrópico, se registró un nuevo calentamiento pasadas 24 horas, observándose una transición vítrea a 20 °C y el paso a líquido isotrópico a 41 °C (**Figura 4.13a**). Estos datos junto con los obtenidos por DRX, confirman que la formación de la mesofase también es un proceso lento que requiere varias horas.

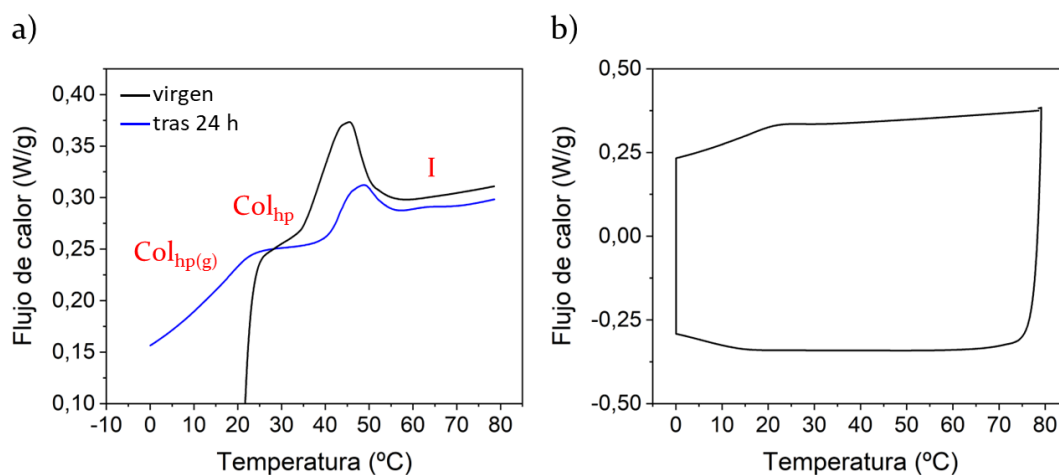


Figura 4.13. Termogramas de DSC del compuesto **Aden-C₄TPA*** correspondientes (a) al primer calentamiento de la muestra virgen (negro) y tras 24 h (azul) y (b) al primer enfriamiento y segundo calentamiento registrados a 10 °C/min.

Los dos enantiómeros con espaciador quiral **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)**, tras la síntesis presentan dos transiciones durante el primer calentamiento que están de acuerdo con lo observado por MOP, la primera y más intensa a 59 °C y la segunda, con muy poca intensidad a 70 °C (**Figura 4.14a, b**). Esta última es debida a los dominios cristalinos observados en la muestra por MOP (**Figura 4.10d**). Al repetir la medida semanas después, puede observarse que la transición a 70 °C es mucho más intensa y que la de 59 °C desaparece casi por completo confirmando que el material cristaliza poco a poco (**Figura 4.14a**). Durante el enfriamiento aparece una transición muy ancha desde los 50 °C hasta los 10 °C aproximadamente, mientras que durante el segundo calentamiento se observa de nuevo una transición similar a una cristalización fría a 45 °C seguida de una fusión a 59 °C. Debido a que en este caso por MOP no se observaba ningún cambio aparente durante los ciclos de calentamiento y de enfriamiento, de nuevo, para confirmar si se trataba de un proceso de cristalización, se hicieron barridos de DSC a una velocidad menor (**Figura 4.14c**) y dejando reposar la muestra durante 24 horas (**Figura 4.14d**). De estos estudios se concluye que la transición observada a 45 °C durante el calentamiento es debida a una formación incompleta de la mesofase que requiere tiempo para formarse, mientras que la transición a 70 °C es debida a la fusión de la fase cristalina.

Al ser el comportamiento térmico de estos compuestos bastante complejo, todos estos experimentos se utilizaron para establecer el protocolo de tratamiento térmico de las muestras para los estudios posteriores de DRX, difracción circular y transporte de carga.

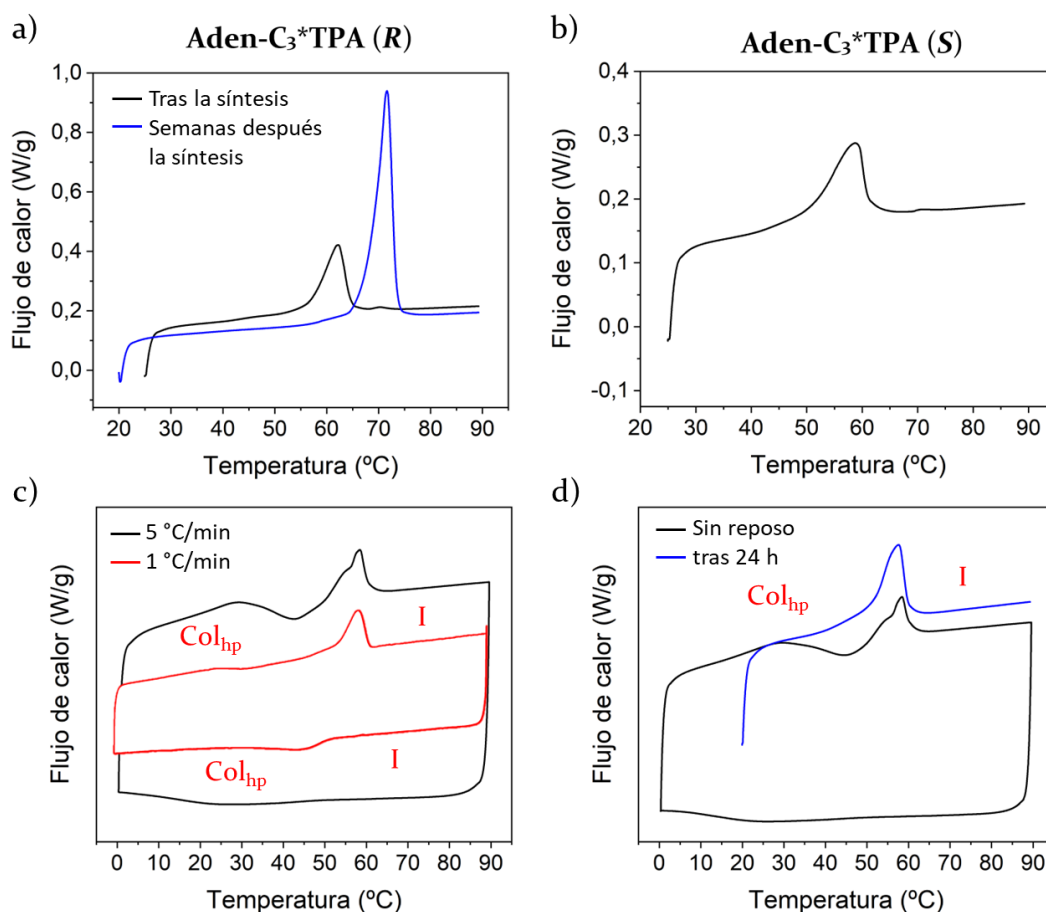


Figura 4.14. Termogramas de DSC de los compuestos **Aden-C₃*TPA (R)** (izquierda) (**S**) (derecha) correspondientes (a, b) al primer calentamiento registrados a 5 °C/min y al primer enfriamiento y segundo calentamiento registrados a (c) diferentes velocidades y (d) tras dejar reposar 24 horas.

4.3.2.2. Estudio estructural por DRX

El estudio estructural de las mesofases se realizó mediante DRX a temperatura ambiente en muestras enfriadas lentamente desde el estado líquido isotrópico. Los datos obtenidos se muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2. Datos de DRX de los compuestos derivados de **adenina**

Compuesto	T (°C)	Mesofase	Parámetros de red	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Índices de Miller (hkl)
Aden-C ₄ TPA	t.a.	Col _h	$a = 49.5 \text{ \AA}$	42.9	42.9	(100)
				24.7	24.8	(110)
				21.5	21.5	(200)
				16.2	16.2	(210)
				6.2 ^[a]		
			4.5 (dif)			
Aden-C ₆ TPA	t.a.	Col _{hp}	$a = 54.7 \text{ \AA}$ $c = 4.0 \text{ \AA}$	47.4	47.4	(100)
				27.5	27.4	(110)
				18.0	17.9	(210)
				6.3 ^[a]		
				4.5 (dif)		
			4.0 ^[a]		(002)	
			3.8 ^[a]		(102)	
	50	Col _h	$a = 50.0 \text{ \AA}$	43.3	43.3	(100)
				24.9	25.0	(110)
				21.6	21.6	(200)
				16.3	16.3	(210)
				4.5 (dif)		
Aden-C ₄ TPA*	t.a.	Col _{hp}	$a = 45.5 \text{ \AA}$ $c = 4.0 \text{ \AA}$	39.4	39.4	(100)
				22.9	22.8	(110)
				15.0	14.9	(210)
				6.2 ^[a]		
				7.6 ^[a]		
			4.5 (dif)			
			4.0 ^[a]		(002)	
			3.8 ^[a]		(102)	
Aden-C ₃ *TPA	t.a.	Col _{hp}	$a = 45.5 \text{ \AA}$ $c = 4.1 \text{ \AA}$	39.4	39.4	(100)
				15.0	14.9	(210)
				7.8 ^[a]		
				7.0 ^[a]		
				5.8 ^[a]		
			4.5 (dif)			
			4.1 ^[a]		(002)	
			3.9 ^[a]		(102)	

Col_h = Columnar hexagonal; Col_{hp} = Columnar hexagonal plástica; dif = halo difuso; ^[a]reflexión no indexable con la red hexagonal reforzada en la dirección de alineamiento en muestras parcialmente orientadas.

En los difractogramas del compuesto **Aden-C₄TPA** pueden observarse cuatro reflexiones en la región de bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{3}$, $d/\sqrt{4}$ y $d/\sqrt{7}$, indexables, respectivamente, con las reflexiones (100), (110), (200) y (210) de

una red hexagonal (**Figura 4.15a**). Además, en la región de ángulo medio puede observarse una reflexión difusa a 6.2 \AA , la cual al alinear mecánicamente la muestra se refuerza a lo largo de la dirección de alineamiento (**Figura 4.15b**). Esto indica que esta reflexión está relacionada con un orden periódico a lo largo de las columnas. Esta distancia es demasiado grande para considerarla como una distancia de apilamiento entre unidades discóticas, por lo que podría estar relacionada con orden helicoidal de los mesógenos dentro de las columnas que se repite aproximadamente cada dos unidades discóticas si consideramos una distancia de apilamiento típica en mesofases columnares en torno a 3.4 \AA .²⁴

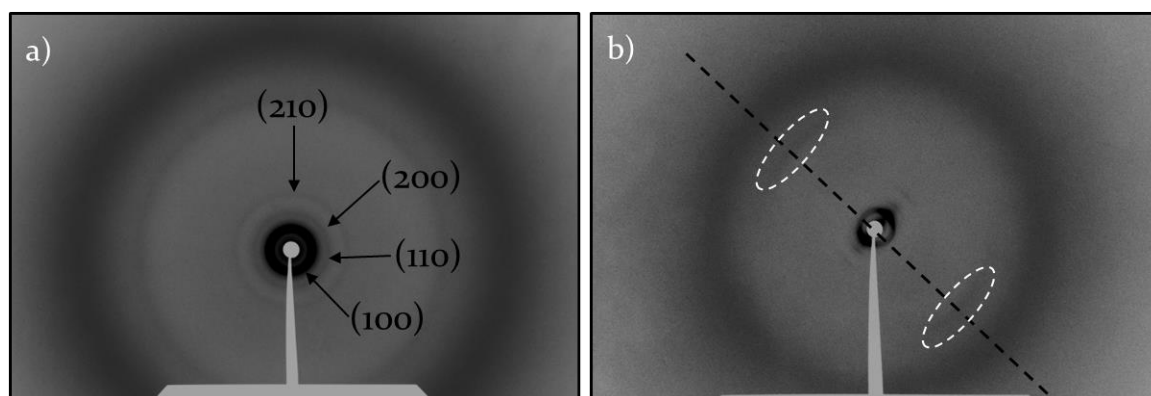


Figura 4.15. Difractogramas de RX del compuesto **Aden-C₄TPA** a temperatura ambiente (a) sin alinear mecánicamente y (b) tras alinear mecánicamente.

En los difractogramas del compuesto con el espaciador más largo **Aden-C₆TPA** a temperatura ambiente pueden observarse tres reflexiones en la zona de bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{3}$ y $d/\sqrt{7}$, indexables con las reflexiones (100), (110), y (210) de una red hexagonal, respectivamente (**Figura 4.16a**). Al igual que ocurría con el compuesto **Aden-C₄TPA**, en la zona de ángulo medio, en torno a 6.3 \AA también se observa una reflexión difusa que al alinear la muestra se refuerza a lo largo de la dirección de alineamiento (**Figura 4.16b**). No obstante, en este caso, dicha reflexión puede verse desdoblada en cuatro máximos, lo que confirmaría un orden helicoidal. Además, en la región de alto ángulo pueden observarse dos reflexiones a 4 y 3.8 \AA reforzadas en la dirección de alineamiento que corresponden con las reflexiones (002) y (102), respectivamente, de una fase Col_{hp} .

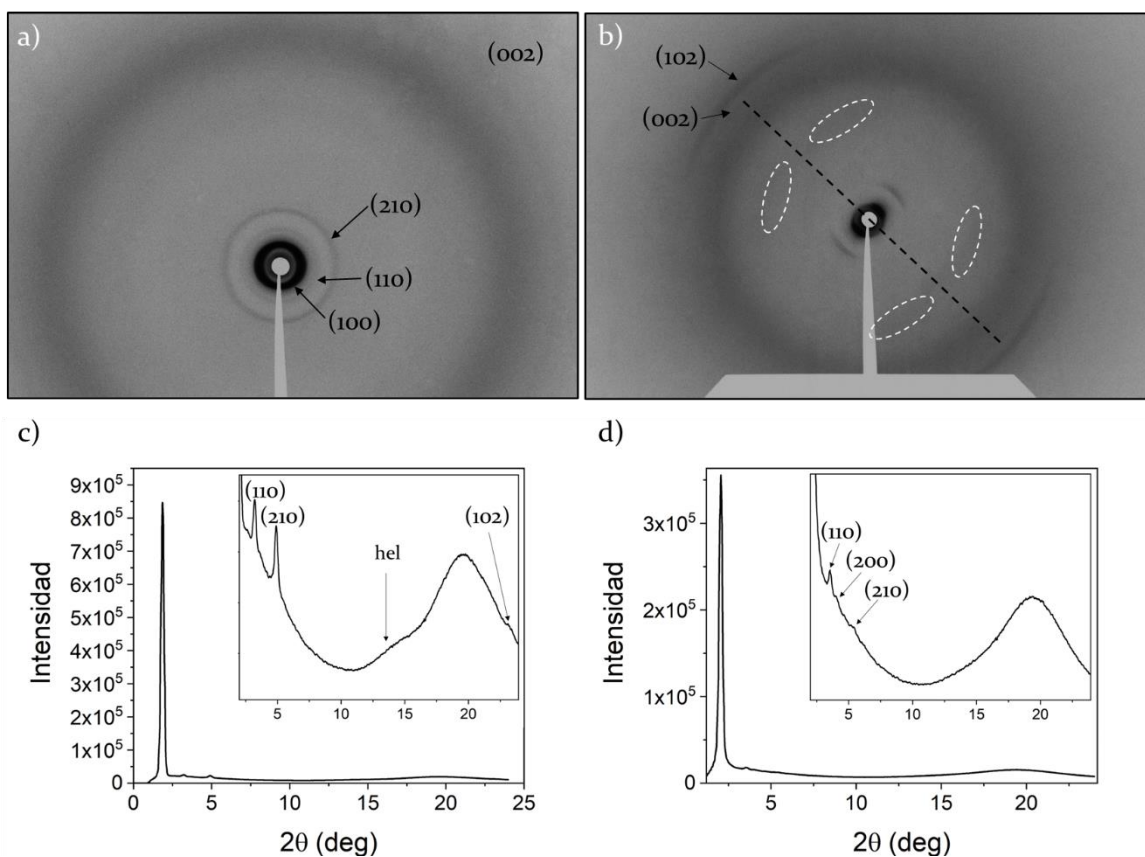


Figura 4.16. Difractogramas de RX del compuesto **Aden-C₆TPA** bidimensionales a temperatura ambiente (a) sin alinear mecánicamente y (b) tras alinear mecánicamente y monodimensionales (c) a temperatura ambiente tras enfriar desde el isotrópico 96 horas después y (d) a 50 °C.

De acuerdo con lo observado en los experimentos de DSC, para este compuesto también se llevaron a cabo estudios de DRX a 50 °C y a temperatura ambiente a diferentes tiempos, tras enfriar la muestra desde el estado líquido isotrópico. Estos estudios se realizaron en colaboración con el grupo del Prof. C. Folcia de la Universidad del País Vasco. En el difractograma de 50 °C pueden observarse cuatro reflexiones en la zona de bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{3}$, $d/\sqrt{4}$ y $d/\sqrt{7}$, indexables con las reflexiones (100), (110), (200) y (210) de una red hexagonal con un parámetro $a = 50.0 \text{ \AA}$ (**Figura 4.16d**). Al llegar a temperatura ambiente el difractograma no mostraba cambios, pero pasadas 7 horas el difractograma empezó a cambiar y se estabilizó tras 96 horas, observándose en este caso tres reflexiones en la zona de bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{3}$ y $d/\sqrt{7}$, indexables con las reflexiones (100), (110) y (210) de una red hexagonal con un parámetro $a = 54.7 \text{ \AA}$. (**Figura 4.16c**). En la región de alto ángulo se observa también la reflexión a 3.8 \AA correspondiente a la

reflexión (102) de la fase Col_{hp}, aunque en este caso no se llega a observar la reflexión (002) debido a que es muy poco intensa. De estos experimentos se concluye que el compuesto muestra una fase Col_{hp} a temperatura ambiente que al calentar se transforma en otra fase, Col_h con un parámetro de red menor y que durante el enfriamiento la fase Col_{hp} se forma lentamente desde la fase Col_h. Este aumento en el parámetro de red podría ser debido a que en la fase Col_{hp} la distancia entre discos es menor que en la fase Col_h, de manera que esto obliga a las cadenas alcoílicas periféricas a estirarse para reducir el impedimento estérico causado por una distancia de apilamiento más corta.²⁵

El difractograma del derivado con cadenas alquílicas quirales **Aden-C₄TPA*** a temperatura ambiente contiene tres reflexiones en la zona de bajo ángulo en relación d , $d/\sqrt{3}$ y $d/\sqrt{7}$, indexables con las reflexiones (100), (110), y (210) de una red hexagonal (**Figura 4.17a**). Al igual que en el caso de los análogos aquirales, en la zona de ángulo medio se observó una reflexión ancha y difusa, la cual al alinear el material pudo identificarse como dos reflexiones, una a 6.2 Å reforzada en la dirección de alineamiento y otra a 7.6 Å desdoblada en cuatro máximos que confirman la organización helicoidal (**Figura 4.17b**). De nuevo, en la zona de alto ángulo pueden verse dos reflexiones a 4.0 y 3.8 Å reforzadas en la dirección de alineamiento que corresponden con las reflexiones 002 y 102, respectivamente, de una fase Col_{hp}.

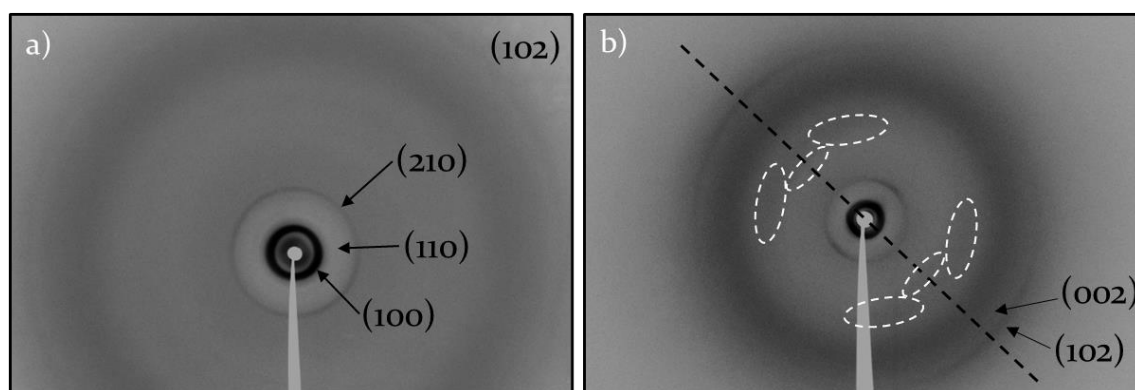


Figura 4.17. Difractogramas de RX del compuesto **Aden-C₄TPA*** a temperatura ambiente (a) sin alinear mecánicamente y (b) tras alinear mecánicamente.

Finalmente, en los difractogramas de los derivados con el espaciador quiral **Aden-C₃*TPA** se observan únicamente dos reflexiones en la región de bajo ángulo en relación d y $d/\sqrt{7}$ que podrían indexarse como las reflexiones (100)

y (210) de una malla hexagonal (**Figura 4.18a**). En la zona de ángulo medio pueden verse tres reflexiones, las cuales, al alinear mecánicamente la muestra, aparecen reforzadas en la dirección de alineamiento (**Figura 4.18b**) a una distancia de 5.8, 7.0 y 7.8 Å. Además, en este caso las reflexiones a 7.8 y 15.0 Å aparecen desdobladas en cuatro puntos confirmando una organización helicoidal de las moléculas en las columnas al igual que ocurría en los casos anteriores. En la zona de alto ángulo pueden observarse dos reflexiones más a 3.9 y 4.1 Å, que al igual que en sus análogos corresponden con las reflexiones 002 y 102, respectivamente, de una fase Col_{hp}.

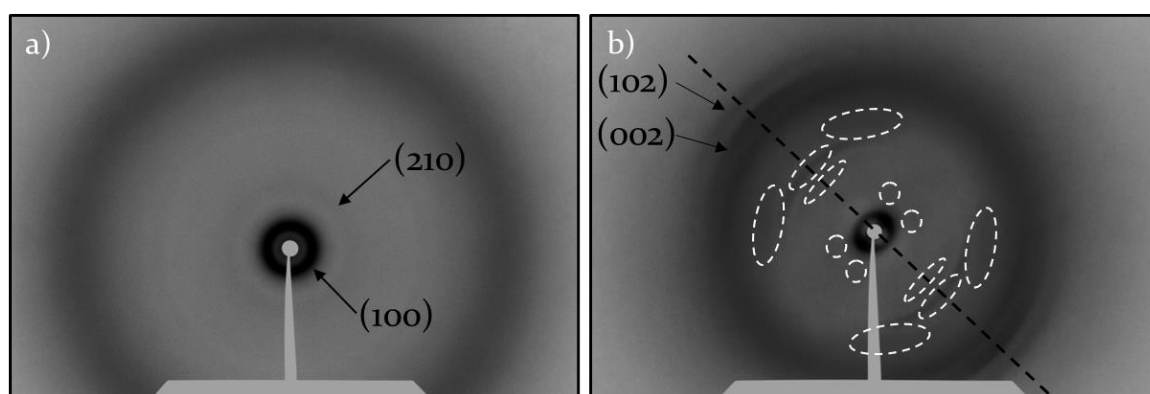


Figura 4.18. Difractogramas de RX del compuesto **Aden-C₃*TPA (R)** a temperatura ambiente (a) sin alinear mecánicamente y (b) tras alinear mecánicamente.

Para el cálculo del número de moléculas por unidad discótica se midió la densidad del compuesto **Aden-C₄TPA** por el método de flotabilidad²⁶ utilizando mezclas de agua y metanol, obteniéndose un valor de densidad de 0.98 g/cm³. Debido a que es posible que las unidades discóticas se formen a partir de dímeros, tetrámeros, hexámeros o polímeros helicoidales de tipo heliceno, se calculó la densidad mediante la fórmula $\rho = (M_w \cdot Z) / (N_A \cdot V)$ para un número diferente de moléculas por disco (Z) (ver **Anexo 5**) considerando una distancia de apilamiento de 3.9 Å intermedia entre las distancias 3.8 y 4.0 Å observadas experimentalmente para los compuestos **Aden-C₆TPA**, **Aden-C₄TPA*** y de 4.0 Å para los compuestos **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)**, para los que se observaron unas distancias experimentales de 3.9 y 4.1 Å. Como para el compuesto **Aden-C₄TPA** no se observó una distancia de apilamiento experimentalmente, también se consideró una distancia de 3.9 Å. El resultado se comparó con el obtenido experimentalmente para determinar que

estructura es más probable, obteniéndose el valor más cercano a 0.98 g/cm^3 para $Z = 6$ en los compuestos **Aden-C₄TPA**, **Aden-C₆TPA**, **Aden-C₄TPA***, y para $Z = 5$ en los compuestos **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)**.

De acuerdo a estos datos, los agregados columnares parecen formarse por complejos supramoleculares hexaméricos. La diferencia obtenida para los compuestos **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)** puede ser debida a que la presencia de los centros estereogénicos generan hélices de un único sentido, favoreciendo un acercamiento entre las columnas y por tanto un empaquetamiento más compacto.²⁷ No obstante, no es descartable el hecho de que estos compuestos formen un polímero helicoidal de tipo heliceno en el que se dispongan entre 5 y 6 moléculas por celdilla unidad. Hasta ahora este tipo de estructuras no han sido descritas para derivados de **adenina**, de manera que se mantienen plausibles las dos posibilidades, la formación de estructuras hexaméricas, o poliméricas de tipo heliceno con 5 o 6 seis moléculas por paso de hélice. Basándonos en cálculos químico-cuánticos de tétradas de **adenina** descritas en la bibliografía,^{12, 13} se propone que ambos tipos de estructuras puedan formarse a través de tres posibilidades de enlace de hidrógeno diferente en función del nitrógeno del ciclo con el que el grupo NH_2 forma los enlaces de hidrógeno. Para simplificar, estas tres posibilidades de enlace se han representado en rosetas hexaméricas que se muestran en la **Figura 4.19**.

Con el fin de elucidar cuál de estas estructuras es más probable, inicialmente se llevaron a cabo estudios de ^1H -RMN en disolución (ver **apartado 4.3.6.2**), que nos llevaron a descartar el **hexámero N3** debido a que en esta organización los sustituyentes del nitrógeno N9 se encuentran demasiado cerca de la roseta central.

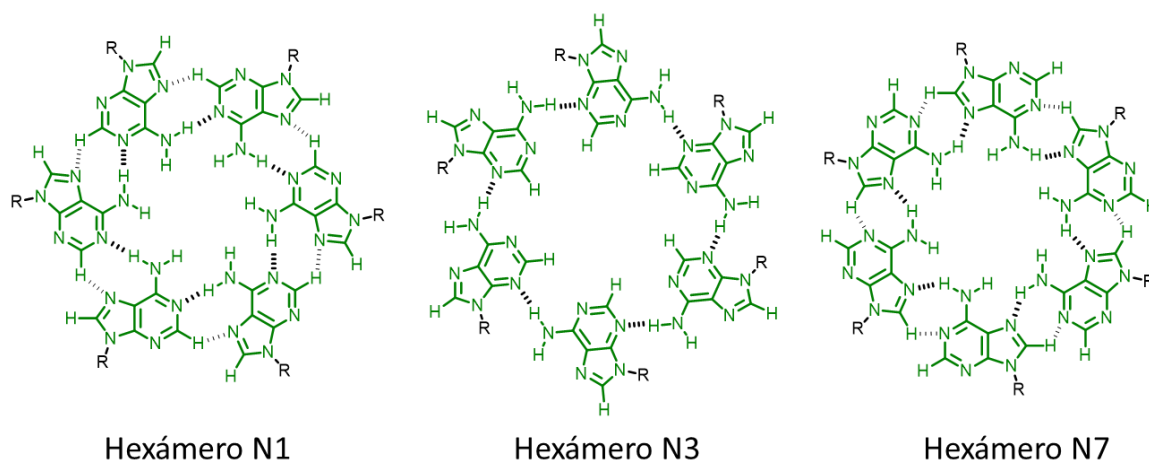
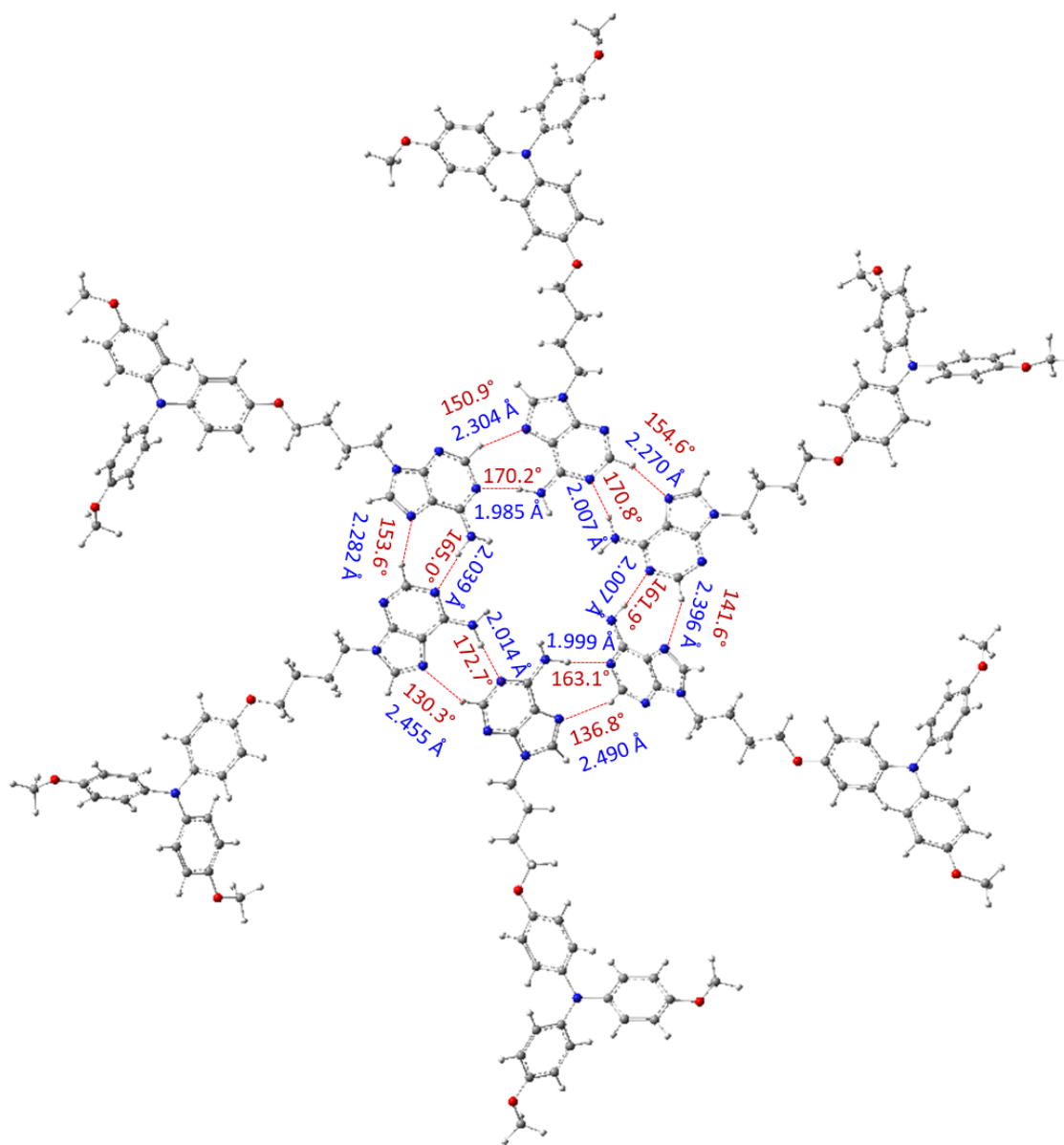


Figura 4.19. Posibles hexámeros formados por enlace de hidrógeno entre las unidades de adenina.

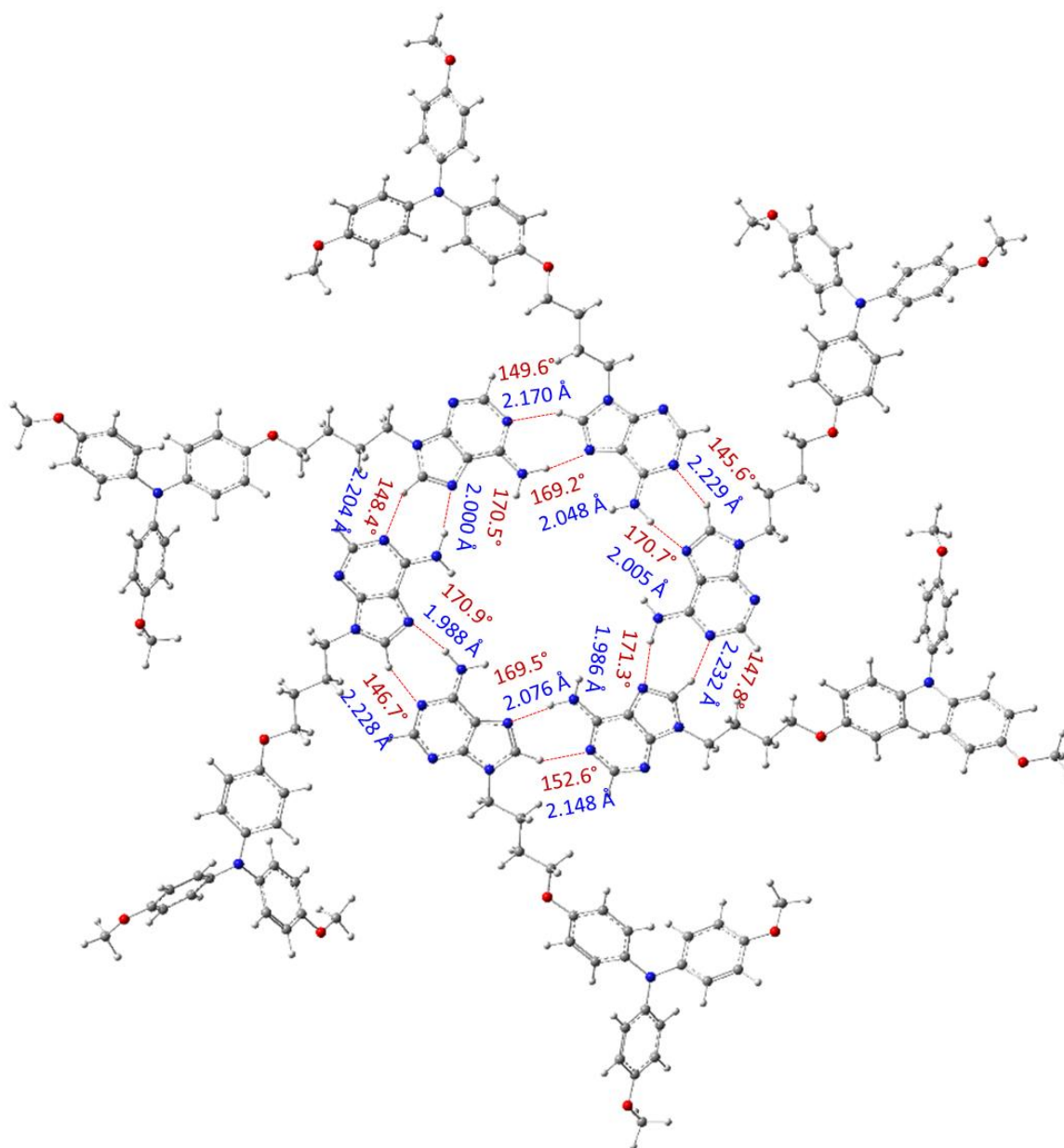
Posteriormente se realizaron cálculos químico-cuánticos empleando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en colaboración con la profesora Amparo Navarro de la Universidad de Jaén. Se optimizaron las estructuras moleculares de los **hexámeros N1** (Figura 4.20) y **N7** (Figura 4.21) empleando el funcional ω B97xD²⁸ con la función de base 6-31G*, utilizando como modelo el compuesto **Aden-C₄TPA** simplificado con cadenas metoxi en lugar de dodeciloxi. Estos estudios apoyan la existencia de enlaces de hidrógeno más débiles entre el protón unido al carbono aromático C2 y el N7 en la formación del **hexámero N1**, o bien, entre el protón unido al carbono aromático C8 y el N1 en la formación del **hexámero N7** (Figura 4.19) y revelaron que el **hexámero N7** es energéticamente más favorable, 16.5 Kcal/mol, que el **hexámero N1**. Esto se debe a que los enlaces de hidrógeno son más direccionales en el **hexámero N7** que en el **hexámero N1**, es decir, que los ángulos de los enlaces son más próximos a 180° y las distancias son más cortas (Figura 4.20 y Figura 4.21). El valor promedio de los ángulos calculados para el **hexámero N1** es de 167.3° para los enlaces de hidrógeno internos (entre los grupos NH₂ y los nitrógenos heterocíclicos) y 143.6° para los enlaces de hidrógeno externos (entre los C-H aromáticos y los nitrógenos heterocíclicos), mientras que el promedio de las distancias calculadas para estos enlaces son 2.009 Å y 2.366 Å, respectivamente. Para el **hexámero N7** el valor promedio de los ángulos calculados para los enlaces de hidrógeno internos es de 170.4° y de 148.5° para los externos, con unas distancias medias de enlace de 2.017 Å

y 2.212 Å, respectivamente. Debido a que el **hexámero N7** es el más favorable energéticamente, actualmente se está optimizando también el polímero helicoidal de tipo heliceno basado en esta estructura.



Hexámero N1

Figura 4.20. Estructura optimizada del **hexámero N1**. La optimización completa de la geometría se realizó en el nivel de teoría ω B97XD/6-31G* en fase gaseosa.



Hexámero N7

Figura 4.21. Estructura optimizada del **hexámero N7**. La optimización completa de la geometría se realizó en el nivel de teoría ω B97XD/6-31G* en fase gaseosa.

Al estimar el diámetro de ambas estructuras sin tener en cuenta las cadenas alquílicas periféricas, se encontró que ambos hexámeros poseen un tamaño similar, 43.1 Å para N1 y 44.4 Å para N7. Ambos tamaños están de acuerdo con el parámetro de red encontrado en la mesofase Col_h (49.5 Å), por lo que se llevaron a cabo estudios de FTIR y ¹H-RMN en paralelo a los cálculos químico-cuánticos que nos permitieran confirmar de manera más precisa la estructura formada.

4.3.2.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno

La formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las unidades de **adenina** se estudió por FTIR a temperatura variable y por FTIR polarizado en muestras alineadas mecánicamente. La asignación de las bandas observadas experimentalmente se llevó a cabo mediante la simulación de los modos de vibración de las rosetas centrales de adenina (**Figura 4.19**), sin tener en cuenta los sustituyentes **TPA** debido al elevado coste computacional.

4.3.2.3.1 Asignación de las bandas de vibración

Para realizar la asignación de las bandas experimentales a modos de vibración, se calcularon las frecuencias vibracionales de las rosetas hexaméricas de **adenina** mediante cálculos químico-cuánticos. Los números de onda de algunos modos fundamentales de vibración calculados para las rosetas **N1** y **N7** se recogen en la **Tabla 4.3** junto con los valores experimentales obtenidos para el compuesto **Aden-C₄TPA** para hacer una comparación.

Tabla 4.3. Frecuencias vibracionales calculadas con wB97xD/6-31G* para los **hexámeros N1** y **N7** y datos experimentales obtenidos para **Aden-C₄TPA**.

Banda	Hexámero N1 (cm ⁻¹) ^[a]	Hexámero N7 (cm ⁻¹) ^[a]	Aden-C ₄ TPA (cm ⁻¹)
NH ₂ <i>st</i> asimétrico	3597-3620	3632-3644	3319
NH ₂ <i>st</i> simétrico	3265-3298	3360-3376	3160
C-H <i>st</i> (C2)	3196-3198	3155-3159	3072
C-H <i>st</i> (C8)	3146-3153	3124-3126	3064
NH δ	1693-1698	1687-1692	1647

^[a]Valores escalados empleando un factor de escala de 0.975 (ver **Anexo 3**).²⁹

Estos resultados ayudan a confirmar la formación de los enlaces de hidrógeno propuestos para ambos tipos de rosetas, aunque del análisis de las frecuencias vibracionales no se puede inferir qué complejo es el que se forma experimentalmente, **hexámero N1** o **N7**, ya que los números de onda son muy similares y han sido calculados sin tener en cuenta las unidades de **TPA**. Cabe

resaltar que este estudio apoya la existencia de enlaces de hidrógeno más débiles entre el protón unido al carbono aromático C2 y el N7 en la formación del **hexámero N1**, o bien, entre el protón unido al carbono aromático C8 y el N1 en la formación del **hexámero N7** (**Figura 4.19**).

Además, la simulación de los modos de vibración de los diferentes grupos funcionales de la **adenina** en la roseta muestra que la contribución de los hidrógenos del grupo NH₂ a las bandas NH₂ *st* es diferente debido a que uno participa en la formación de los enlaces de hidrógeno y el otro no. Se observa una mayor contribución del hidrógeno no asociado por enlace de hidrógeno a la banda NH₂ *st* asimétrica, y una mayor contribución del hidrógeno que se encuentra formando enlace de hidrógeno a la banda NH₂ *st* simétrica. En una simulación de la dirección del desplazamiento de los hidrógenos del grupo NH₂ en el **hexámero N7** pudo verse que la dirección del desplazamiento del hidrógeno durante la vibración de ambos enlaces es diferente, observándose que el hidrógeno enlazado se desplaza en la dirección del enlace y se encuentra en el plano de la roseta (**Figura 4.22a**), mientras que la vibración del hidrógeno no asociado se produce en una dirección perpendicular fuera del plano de la roseta (**Figura 4.22b**).

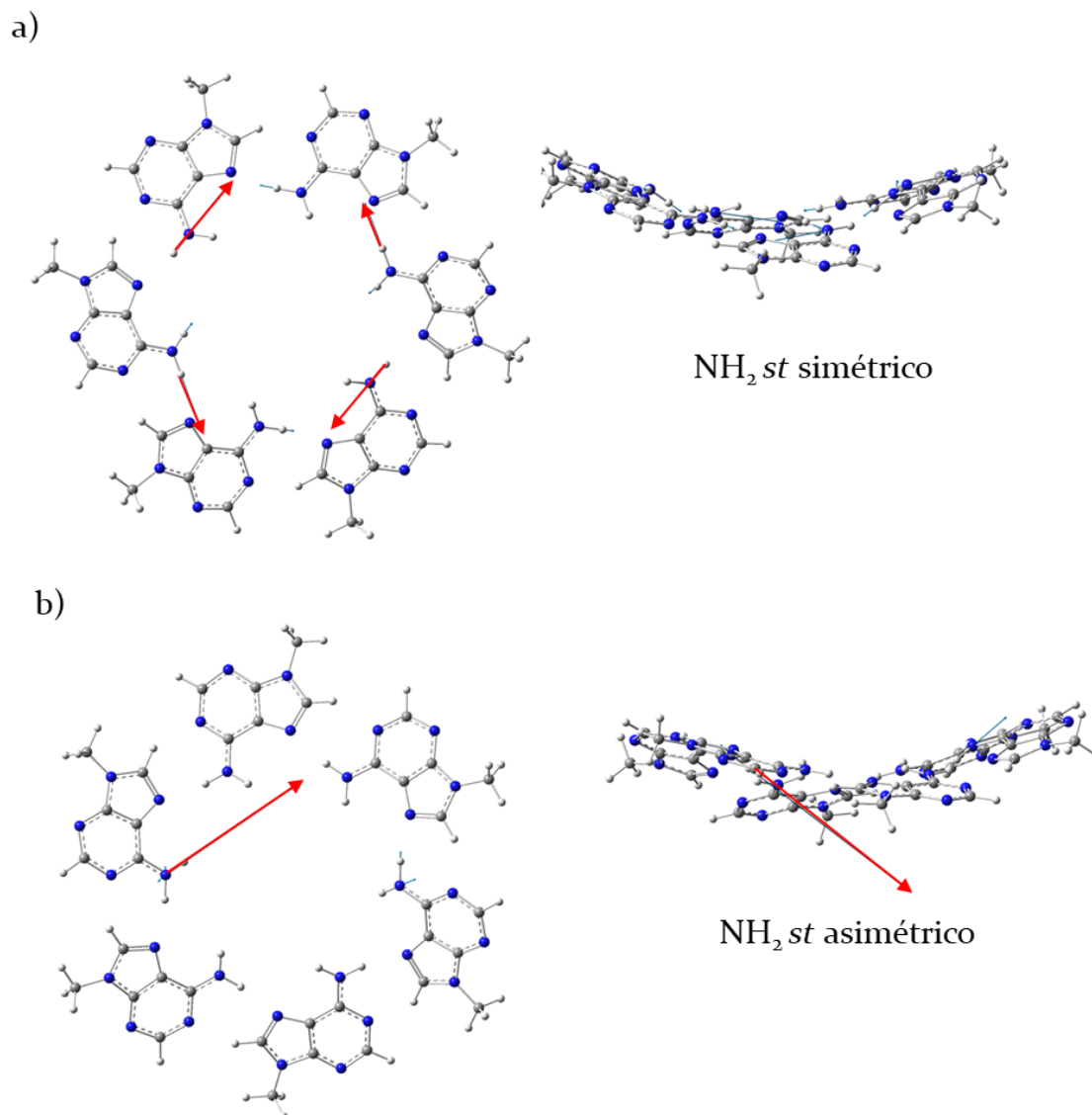


Figura 4.22. Simulación de la dirección del desplazamiento en la vibración *st* (a) simétrica y (b) asimétrica de los hidrógenos del grupo NH₂ realizados sobre el **hexámero N7 de adenina** optimizado en el nivel de teoría ω B97XD/6-31G* en fase gaseosa.

4.3.2.3.2. Estudios FTIR a temperatura variable

Las medidas a temperatura variable se realizaron durante el enfriamiento ya que la formación de la mesofase es un proceso que tiene lugar durante el enfriamiento en todos los compuestos. Además, para los compuestos **Aden-C₆TPA**, **Aden-C₄TPA*** y **Aden-C₃*TPA** en los que la formación de la mesofase requiere tiempo, las medidas se repitieron 24 horas después para observar la evolución de los espectros. De manera general, para todos los compuestos se

observaron desplazamientos en las bandas $\text{NH}_2 st$, $\text{NH}_2 \delta$ (de tipo *scissoring*) y $\text{C}=\text{N} st$ relativas a la unidad de **adenina** que están implicadas en la formación de los enlaces de hidrógeno (**Figura 4.23**).³⁰

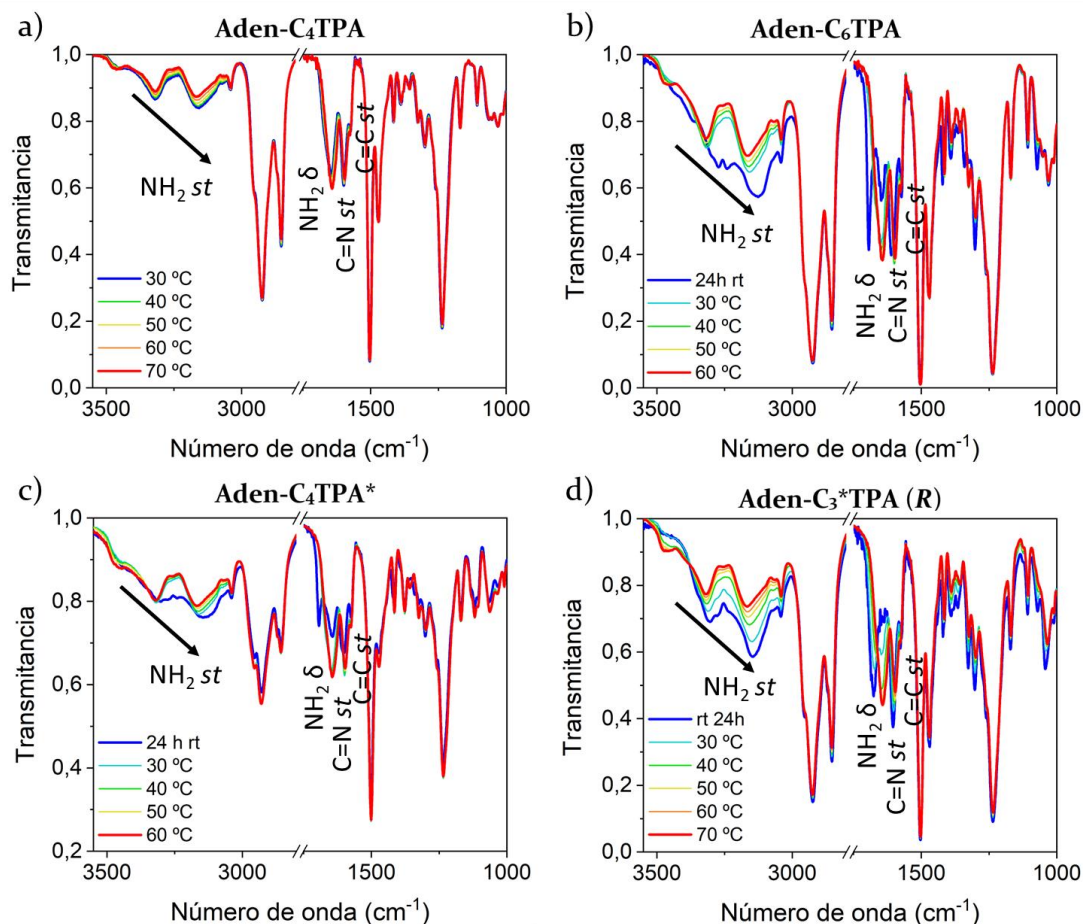


Figura 4.23. Espectros de FTIR de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** registrados a diferentes temperaturas durante el enfriamiento.

Para el compuesto **Aden-C₄TPA** (**Figura 4.23a**) se observa un desplazamiento progresivo de las bandas $\text{NH}_2 st$ a menores números de onda, así como un aumento en la intensidad a medida que se enfría el material, indicando una mayor interacción del grupo $-\text{NH}_2$ a través de la formación de enlaces de hidrógeno al bajar la temperatura y formarse la mesofase. Además, en el estado líquido isotrópico (70 °C) se observa una pequeña banda a 3461 cm^{-1} que es debida a grupos NH libres y que va disminuyendo de intensidad al enfriar el material, indicando el establecimiento de enlaces de hidrógeno en la mesofase. La banda $\text{NH}_2 \delta$, sin embargo, muestra el comportamiento opuesto,

desplazándose hacia mayores números de onda y disminuyendo la intensidad a medida que se enfría el material, debido a que al asociarse el NH₂ mediante enlaces de hidrógeno la flexión simétrica en el plano de los protones unidos al nitrógeno se ve más impedida. Para la banda C=N *st* se observa en el enfriamiento un desplazamiento hacia mayores números de onda y un aumento en la intensidad de la banda. Esto es debido a que la cesión de densidad electrónica de los nitrógenos heterocíclicos al formarse los enlaces de hidrógeno provoca una mayor polarización del enlace C=N y un aumento en la frecuencia de vibración, por lo que un mayor desplazamiento indica una interacción más fuerte por enlaces de hidrógeno.

Para el compuesto **Aden-C₆TPA**, cuando se encuentra en la fase Col_h se pueden observar unos desplazamientos y un comportamiento similar al de compuesto **Aden-C₄TPA** (**Figura 4.23b**). Sin embargo, pasadas 24 horas, se puede ver un aumento en la intensidad de las bandas NH₂ *st* y un desplazamiento hacia menores números de onda que indica una mayor interacción mediante enlaces de hidrógeno. Además, la banda NH₂ δ que en la fase Col_h se observa en torno a 1650 cm⁻¹ desaparece casi por completo y aparece como una nueva banda en torno a 1690 cm⁻¹. Este cambio, está relacionado con la formación de la fase Col_{hp}, que como se confirmó previamente por DSC y DRX, es un proceso que requiere tiempo.

En el caso del análogo quiral **Aden-C₄TPA*** en el que la formación de la mesofase Col_{hp} también requiere tiempo, durante el enfriamiento no se observan grandes cambios (**Figura 4.23c**). Sin embargo, transcurridas 24 horas también se observa aumento en la intensidad de las bandas NH₂ *st* y un desplazamiento hacia menores números de onda, así como la aparición de la banda NH₂ δ en torno a 1690 cm⁻¹.

Finalmente, para el compuesto quiral **Aden-C₃*TPA**, en el que la formación de la mesofase requiere menos tiempo, tal y como se deduce de los experimentos de DSC, también se puede ver que al disminuir la temperatura las bandas NH₂ *st* van aumentando su intensidad y desplazándose hacia menores números de onda, mientras que la banda NH₂ δ de 1650 cm⁻¹ va desapareciendo progresivamente a la vez que aparece una nueva banda

$\text{NH}_2\delta$, en este caso a 1676 cm^{-1} , conforme se va formando la fase Col_{hp} (Figura 4.23d).

A la vista de estos datos, podemos concluir que el tipo de mesofase tiene una gran influencia en la fortaleza de los enlaces de hidrógeno, ya que en los espectros de los derivados que forman mesofases Col_h (**Aden-C₄TPA** y **Aden-C₆TPA**) podemos ver que las bandas $\text{NH}_2\text{ st}$ y $\text{NH}_2\delta$ aparecen a frecuencias parecidas a las del estado líquido isótropo. En los espectros de los derivados que dan lugar a mesofases Col_{hp} se observan bandas $\text{NH}_2\text{ st}$ más intensas y desplazadas hacia menores números de onda y bandas $\text{NH}_2\delta$ menos intensas y desplazadas hacia mayores números de onda, que están de acuerdo con una interacción más fuerte por enlaces de hidrógeno.

4.3.2.3.3. Estudios FTIR polarizado

Para obtener información de la direccionalidad de los enlaces de hidrógeno en la organización columnar se llevó a cabo un estudio de FTIR polarizado que nos permitiera conocer la orientación de los enlaces de hidrógeno entre las unidades de **adenina** en relación con la dirección del eje de la columna. Para ello, las muestras se alinearon mecánicamente entre dos pastillas de KBr a temperatura ambiente. Para realizar las medidas se colocó un polarizador entre la muestra y la fuente IR, haciendo coincidir el 0° del polarizador con la dirección de alineamiento de la muestra y, por tanto, con la dirección de las columnas (Figura 4.24).

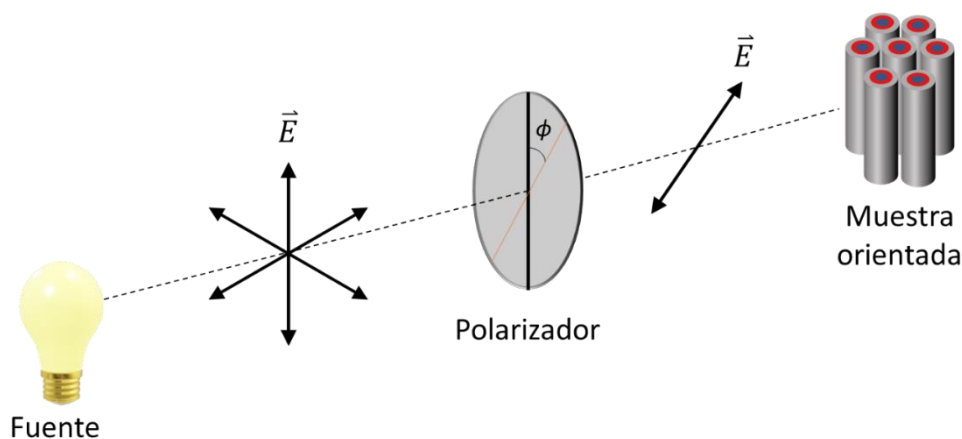


Figura 4.24. Representación esquemática del montaje de FTIR polarizado

En primer lugar, se observaron las muestras por MOP para comprobar si estaban correctamente alineadas, y se concluyó que, en efecto, la birrefringencia era mínima cuando la dirección de alineamiento de la muestra era 0° o 90° con respecto a los polarizadores cruzados y que era máxima a 45° (**Figura 4.25**). Esto se debe a que cuando la dirección del eje óptico de la fase Col_h coincide con la dirección del polarizador o del analizador (0° y 90°), la luz atraviesa la muestra sin desviar la luz del plano de polarización, mientras que cuando la dirección de las columnas se encuentra a un ángulo de 45° con respecto a los polarizadores cruzados la birrefringencia observada es máxima. Para el compuesto **Aden-C₄TPA*** no se consiguió obtener una muestra bien alineada, por lo que este compuesto fue el único que no pudo ser estudiado.

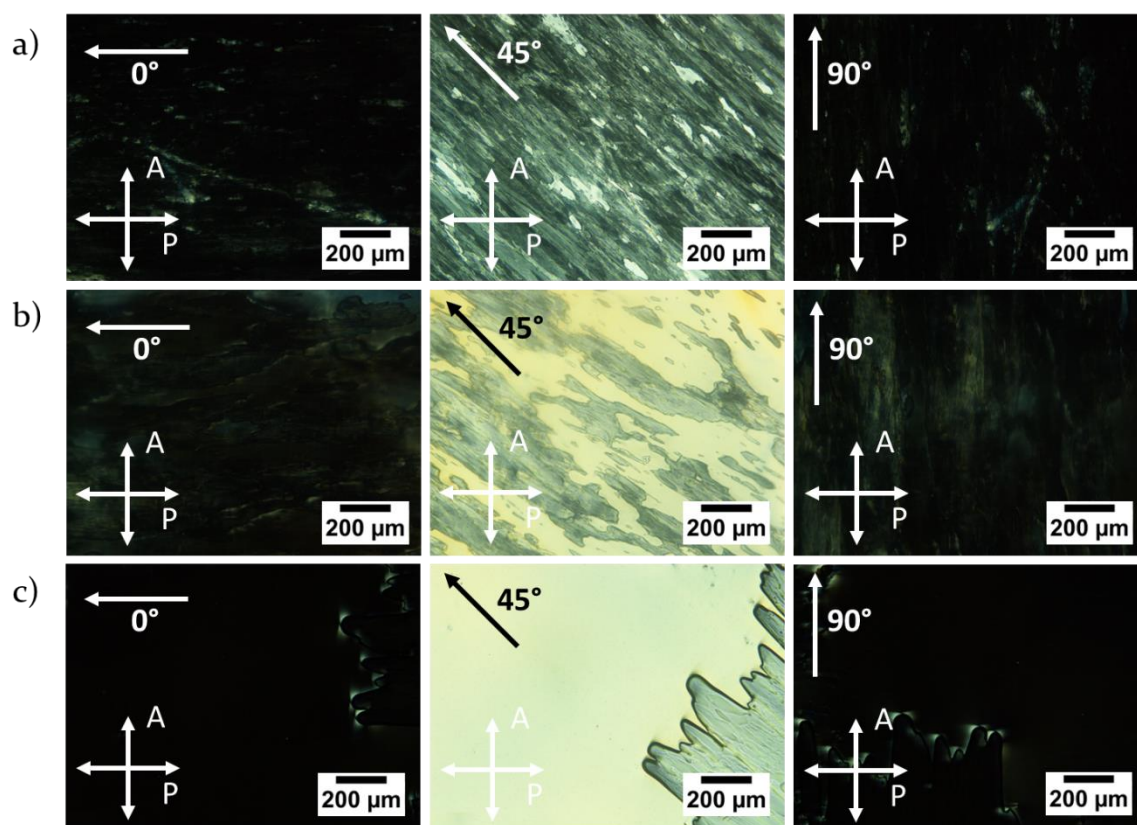


Figura 4.25. Fotografías de MOP a diferentes ángulos de las muestras alineadas entre dos pastillas de KBr de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA** y (c) **Aden-C₃*TPA (R)**.

Para los tres compuestos se registraron los espectros de FTIR manteniendo fija la posición de la muestra y rotando el polarizador. Como puede verse en la **Figura 4.26** todos los compuestos muestran cambios significativos

conforme se aumenta el ángulo de giro, que afectan principalmente a las intensidades de las bandas NH_2 *st*, NH_2 δ y $\text{C}=\text{N}$ *st* de la **adenina** implicadas en la formación de los enlaces de hidrógeno, aunque también se pueden observar pequeños cambios de intensidad en las bandas arC-C (1504 y 1470 cm^{-1}) de la TPA.

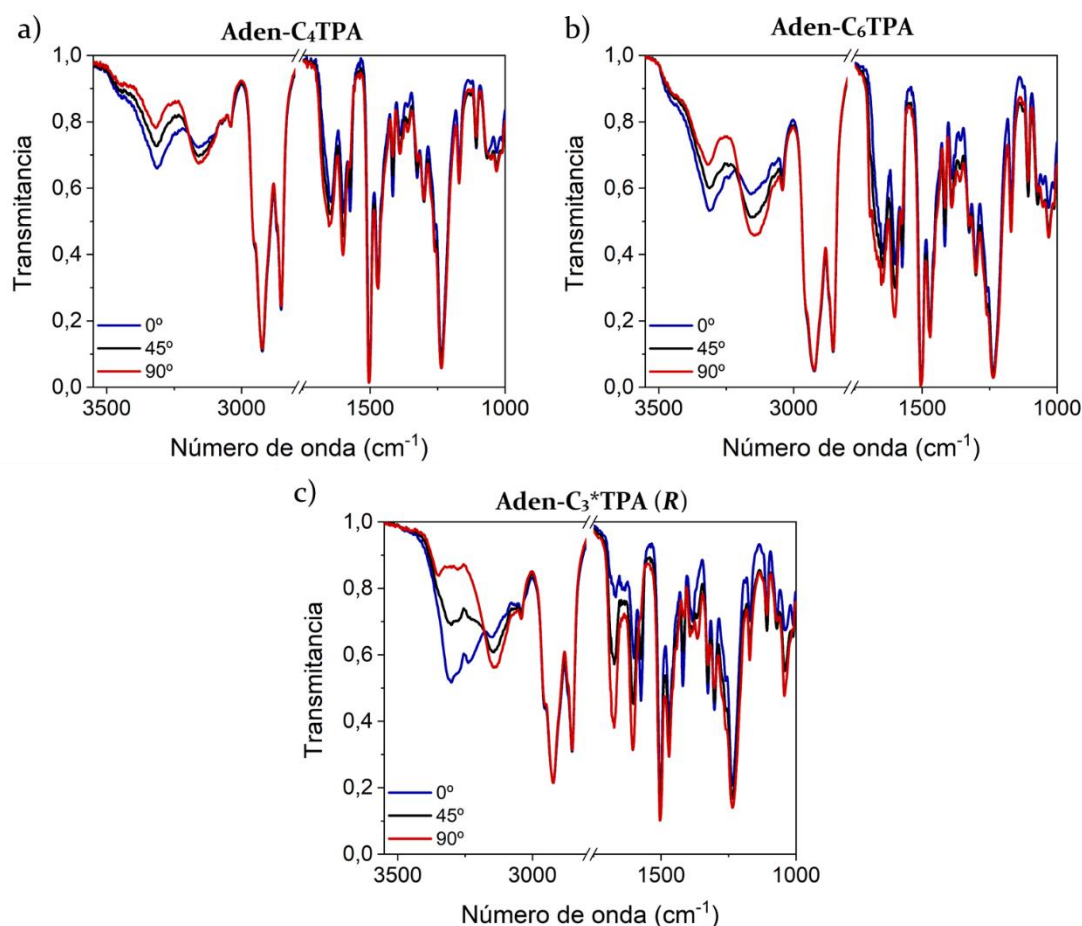


Figura 4.26. Espectros de FTIR polarizado de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA** y (c) **Aden-C₃*TPA (R)**.

Las dos bandas NH_2 *st* muestran una tendencia diferente. Por un lado, la banda relativa a la vibración asimétrica ($\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$), a la que contribuye principalmente el hidrógeno del grupo NH_2 no asociado por enlace de hidrógeno, es máxima a 0° y disminuye de intensidad al aumentar el ángulo del polarizador. Esto indica que la vibración de este enlace se produce con una componente importante en la dirección de las columnas, de manera perpendicular al plano de las unidades discóticas. Por el contrario, la banda de vibración simétrica ($\approx 3150 \text{ cm}^{-1}$), a la que contribuye principalmente el

hidrógeno del grupo NH_2 asociado por enlace de hidrógeno, aumenta de intensidad al aumentar el ángulo del polarizador y es máxima a 90° , indicando que la vibración de este enlace se produce en el plano de las unidades discóticas, de manera perpendicular a la dirección de las columnas. Este resultado está de acuerdo con lo observado teóricamente a través de la simulación de los modos de vibración (**Figura 4.22**) y por tanto apoya la formación de una estructura de tipo roseta hexamérica.

Así mismo, en las bandas $\text{NH}_2 \delta$ y $\text{C}=\text{N}$ *st* puede verse un aumento de la intensidad al aumentar el ángulo de giro, al igual que para las bandas $\nu\text{C}-\text{C}$ de las unidades de TPA, indicando que ambos tipos de enlace se encuentran perpendiculares a la dirección de las columnas. Todos los cambios indicados responden a una disposición de los enlaces de hidrógeno en el plano perpendicular al eje de las columnas, lo que nos lleva a confirmar la consistencia del modelo propuesto en la **Figura 4.21** en el que las unidades discóticas están formadas por la asociación de unidades de **adenina** en estructuras de tipo roseta, ya que en una estructura de tipo heliceno las **adeninas** se encontrarían inclinadas con respecto al plano de las unidades discóticas.

4.3.2.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en la mesofase

Las fases columnares de los tres derivados con centros estereogénicos (**Aden-C₄TPA***, **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)**) se estudiaron mediante dicroísmo circular electrónico para comprobar si la quiralidad molecular se transmite a los agregados columnares. Para ello se prepararon películas delgadas sobre sustratos de cuarzo por *spin coating*, las cuales se trataron térmicamente llevándolas al isotropo y enfriando lentamente (ver **Anexo 1**). Los espectros se registraron 24 horas después de este proceso para asegurar la formación de las fases columnares, de acuerdo con lo observado en los estudios térmicos.

Los dos enantiómeros con el centro estereogénico en el espaciador, **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)**, mostraron actividad óptica y dieron lugar a espectros iguales de signos opuestos cuyos mínimos y máximos se corresponden con las bandas de absorción de los cromóforos en el espectro UV-Vis (**Figura 4.27a**). Sin embargo, el derivado con cadenas periféricas quirales **Aden-C₄TPA*** no mostró transferencia de la quiralidad molecular a los agregados.

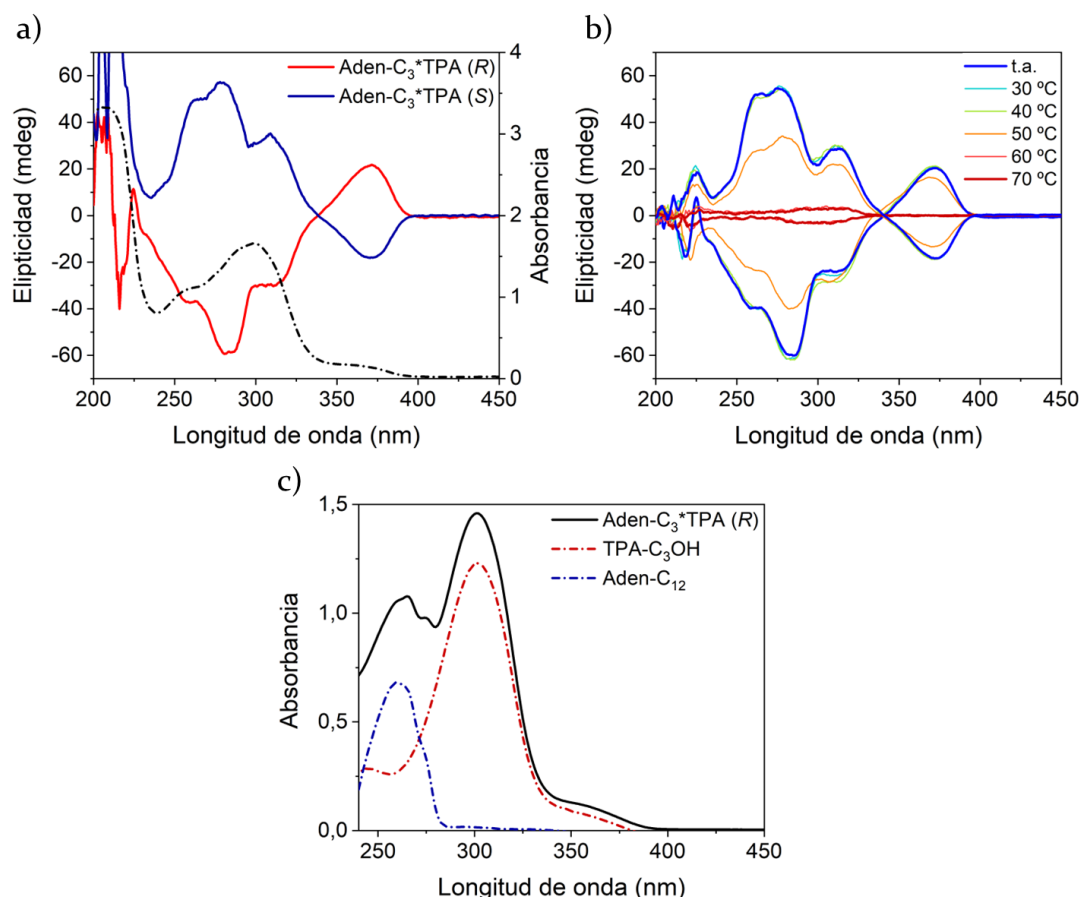


Figura 4.27. Espectros de dicroísmo circular (línea continua) y UV-Vis (línea discontinua) en película de los dos enantiómeros **Aden-C₃*TPA** registrados (a) a temperatura ambiente y (b) a temperatura variable durante el calentamiento. (c) espectros de UV-Vis en disolución diluida (10⁻⁵ M) (línea negra continua) del compuesto **Aden-C₃*TPA**, (línea roja discontinua) del intermedio **TPA-C₃*OH (R)** y (línea azul discontinua) del compuesto **Aden-C₁₂**.

Para corroborar que la actividad óptica observada en los compuestos **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)** está relacionada con la organización de las moléculas en la fase columnar, se hicieron estudios de dicroísmo circular a temperatura variable. Debido a que la formación de la mesofase es un proceso

lento tal y como se deduce de las propiedades térmicas de los materiales, en los espectros registrados durante el enfriamiento no se observaron grandes cambios. Por ello, los espectros se registraron durante el calentamiento y tras 24 horas a temperatura ambiente se comprobó que el espectro coincidía con que se había medido inicialmente antes de calentar la muestra. Como puede verse en la **Figura 4.27b**, la intensidad de las señales disminuye drásticamente al llegar al estado de líquido isotrópico, confirmando que existe una disposición quiral de los cromóforos en la organización columnar que podría estar relacionada con una arquitectura helicoidal.

Con la finalidad de conocer la contribución de cada cromóforo al espectro ultravioleta, se comparó el espectro del compuesto **Aden-C₃*TPA (R)** con el de una **adenina** funcionalizada con una cadena alquílica de doce carbonos y el intermedio sintético **TPA-C₃*OH** que contienen la unidad de **TPA** y el espaciador quiral sin **adenina**. De la **Figura 4.27c** se puede deducir que las bandas del espectro UV-Vis del compuesto **Aden-C₃*TPA (R)** a 360 y 300 nm son debidas a la unidad de **TPA** y las de 275 y 260 nm son debidas principalmente a la unidad de **adenina**, por lo que son ambos cromóforos los que dan lugar a las bandas de dicroísmo circular observadas a esas longitudes de onda por estar dispuestos en un entorno quiral en la mesofase. La banda a 360 nm debida a la conformación de tipo *propeller* de la unidad de trifenilamina es muy característica y se observó previamente en la mesofase y en el gel del derivado quiral del capítulo anterior de las trisamidas derivadas de tristiazoliltriazina y TPAs (**Figura 3.33**, apartado 3.4.2.4). De estos resultados se concluye que tanto las unidades de **adenina** como las de **TPA** se encuentran formando una organización supramolecular quiral.

4.3.2.5. Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos

Debido a que las estructuras supramoleculares de adenina contienen la unidad semiconductor TPA, todos los materiales fueron evaluados como posibles semiconductores para el transporte de huecos. Para ello, en primer

lugar, se estudiaron todos los compuestos por voltamperometría cíclica en disolución y en película para determinar el valor de HOMO a partir de los potenciales redox. Los datos obtenidos en disolución se muestran en la **Tabla 4.4**, mientras que los datos obtenidos en película se muestran en la **Tabla 4.5**.

Tabla 4.4. Datos electroquímicos de los derivados de **adenina** en diclorometano.

Compuesto	E^{red} (V) vs Ag/AgCl	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) vs Ag/AgCl	E^{red} (V) vs FOC	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) ^[a] vs FOC	HOMO (eV) ^[b]	LUMO (eV) ^[c]
Aden-C ₄ TPA	-	0.53	-	0.11	4.91	-
Aden-C ₆ TPA	-	0.51	-	0.09	4.89	-
Aden-C ₄ TPA*	-	0.50	-	0.08	4.88	-
Aden-C ₃ *TPA	-	0.52	-	0.10	4.90	-

^[a] $E_{1/2} = 0.42$ V vs Ag/AgCl. ^[b] $E_{\text{HOMO}} = -e[E_{1/2}^{\text{ox}} \text{ vs FOC} + 4.8 \text{ V}]$. ^[c] $E_{\text{LUMO}} = -e[E^{\text{red}} \text{ vs FOC} + 4.8 \text{ V}]$.

Tabla 4.5. Datos electroquímicos de los derivados de **adenina** en película.

Compuesto	E^{red} (V) vs Ag/AgCl	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) vs Ag/AgCl	E^{red} (V) vs FOC	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) ^[a] vs FOC	HOMO (eV) ^[b]	LUMO (eV) ^[c]
Aden-C ₄ TPA	-	0.64	-	0.21	5.01	-
Aden-C ₆ TPA	-	0.6	-	0.17	4.97	-
Aden-C ₄ TPA*	-	0.57	-	0.14	4.94	-
Aden-C ₃ *TPA	-	0.62	-	0.19	4.99	-

^[a] $E_{1/2} = 0.43$ V vs Ag/AgCl. ^[b] $E_{\text{HOMO}} = -e[E_{1/2}^{\text{ox}} \text{ vs FOC} + 4.8 \text{ V}]$. ^[c] $E_{\text{LUMO}} = -e[E^{\text{red}} \text{ vs FOC} + 4.8 \text{ V}]$.

En los voltamperogramas medidos en disolución de todos los compuestos (**Figura 4.28**) se observan dos ondas de oxidación reversibles, la primera en

torno a 0.5 V y la segunda en torno a 1.2 V, ambas debidas a la oxidación de la unidad de trifenilamina al catión radical y al dicatión, respectivamente.^{31, 32} Además, en la zona de -2 V a 0 V no se observó ninguna onda de reducción.

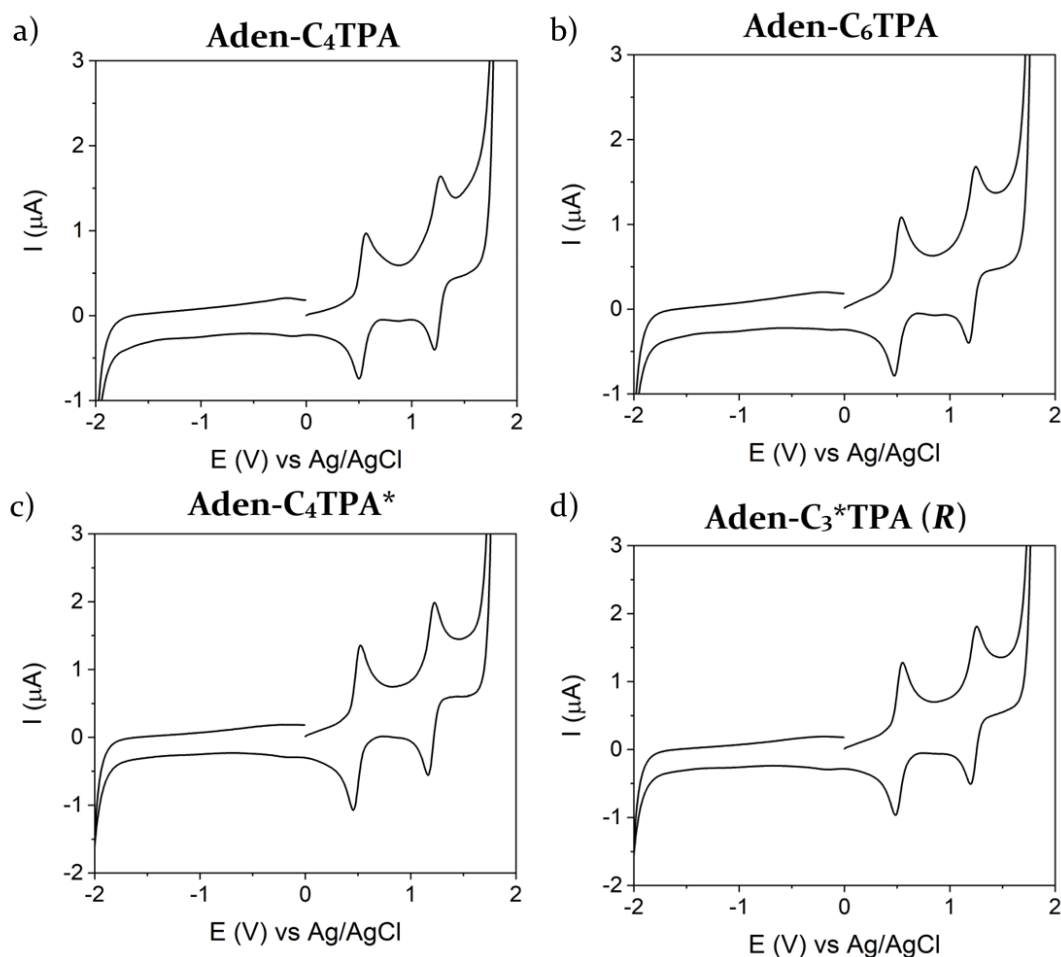


Figura 4.28. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** medidos en disolución de diclorometano (10^{-4} M, 0.1 M TBAPF₆).

Los voltamperogramas medidos en película muestran una onda de oxidación reversible en torno a 0.6 V (**Figura 4.29**), un potencial ligeramente mayor al observado en disolución que puede ser debido a los procesos de agregación que tienen lugar en estado sólido o a la variación del disolvente de medida.³¹ A partir de las ondas de oxidación obtenidas en película se calculó un valor de HOMO en torno a 5 eV, que está de acuerdo con lo obtenido en el capítulo anterior para las trisamidas derivadas de **TPA**.

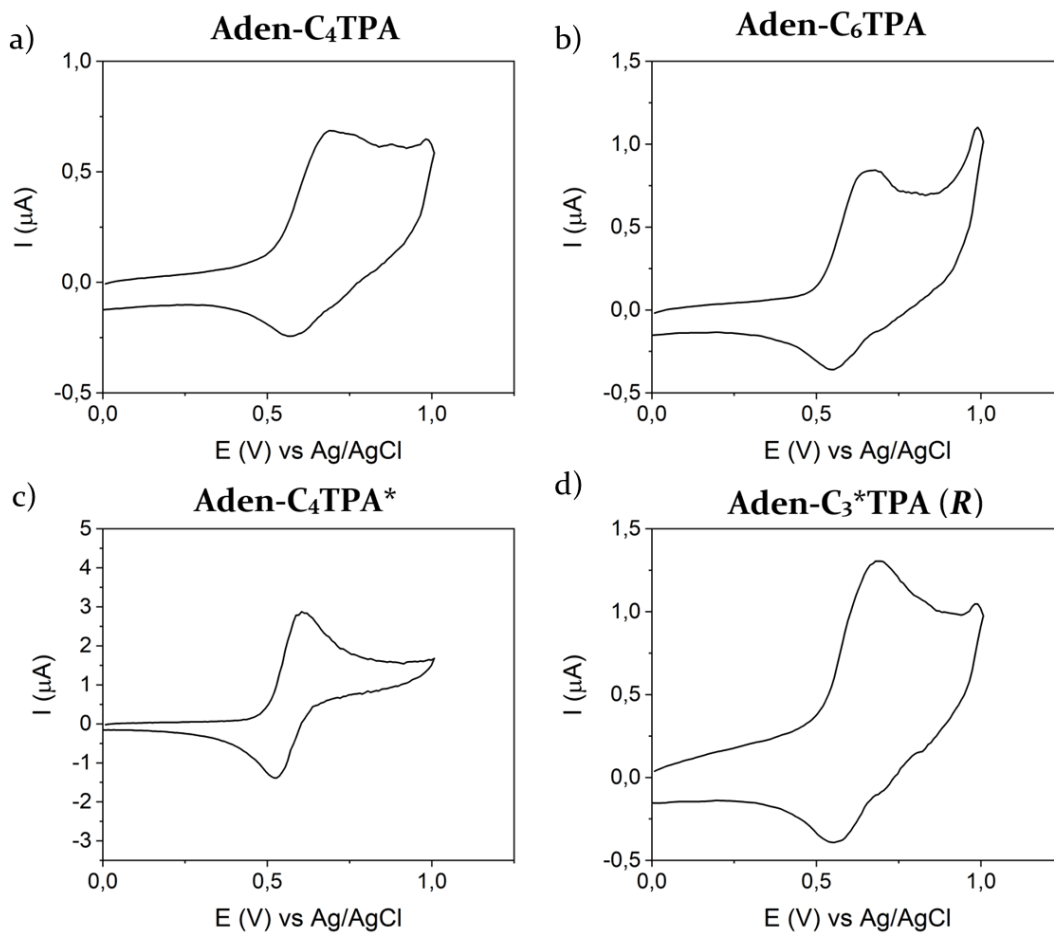


Figura 4.29. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** medidos en película.

Al igual que en el capítulo anterior, las medidas de movilidad de carga se llevaron a cabo por la técnica **SCLC** durante una estancia predoctoral en el grupo del Prof. Attilio Golemme en la Università della Calabria. A pesar de que estos materiales presentan temperaturas de aclaramiento bajas y son ideales para la preparación de celdas de tipo sándwich, para que estas medidas fueran comparables con las del capítulo anterior, estas también se realizaron en películas delgadas preparadas por *spin coating* (ver **Anexo 2**).

En este caso se prepararon celdas para la medida de movilidad de huecos, ya que por voltamperometría cíclica no se observó ninguna onda de reducción que indique la capacidad de estos materiales de actuar como transportadores de electrones. Dado que los valores de HOMO obtenidos para estos materiales también son cercanos a 5 eV, de nuevo se eligió oro como electrodo de inyección de huecos ($W_{Au} \approx -5.1$ eV), para asegurar el contacto óhmico, e ITO como electrodo de bloqueo ($W_{ITO} \approx -4.7$ eV). Antes de realizar las medidas,

los materiales se sometieron a un curado térmico durante 3 horas a una temperatura 10 °C por debajo del punto de aclaramiento del material para asegurar la formación de la mesofase en todos los casos y favorecer la orientación de las columnas. Los valores de movilidad de huecos obtenidos se muestran en la **Tabla 4.6**.

Tabla 4.6. Valores de movilidad de carga de los diferentes derivados de **adenina** y **TPA**.

Compuesto	Movilidad de huecos (cm² s⁻¹ V⁻¹)^[a]
Aden-C₄TPA	(1.0 ± 1.0)·10 ⁻³
	(3.8 ± 4.0)·10 ⁻⁶
Aden-C₆TPA	(1.3 ± 2)·10 ⁻³
	(1.3 ± 1.3)·10 ⁻⁵
Aden-C₄TPA*	6.9·10 ⁻⁴ ^[b]
	(5.9 ± 6.6)·10 ⁻⁶
Aden-C₃*TPA(R)	2.5·10 ⁻³ ^[b]
	(7.0 ± 7.5)·10 ⁻⁶
Aden-C₃*TPA(S)	(1.2 ± 1)·10 ⁻³
	(0.7 ± 1.4)·10 ⁻⁵

^[a]En la fila superior se muestran los valores medios de movilidad obtenidos en el rango alto y su desviación estándar, y en la fila inferior se muestran los valores medios de movilidad obtenidos en el rango bajo y su desviación estándar.

^[b]Para estos compuestos solo se observó un píxel en el rango alto de movilidades.

Para todos los compuestos se observaron dos distribuciones de valores en las medidas. Por un lado, los valores más altos se encontraban en un rango de 10⁻³ cm² s⁻¹ V⁻¹, mientras que los valores más bajos se encontraban en un intervalo de 10⁻⁵ - 10⁻⁷ cm² s⁻¹ V⁻¹ (**Figura 4.30**). Estas diferencias son debidas a una falta de uniformidad orientacional en todos los píxeles de las muestras. No obstante, los valores máximos y mínimos son similares para todos los compuestos, por lo que se puede decir que, a pesar de la variabilidad encontrada en las medidas de los diferentes píxeles, los resultados obtenidos son reproducibles. Esto podría ser debido a que las diferencias estructurales entre los diferentes compuestos son pequeñas y dan lugar a mesofases columnares con parámetros similares, por lo que es normal que todos ellos presenten máximos de movilidad en el mismo rango.

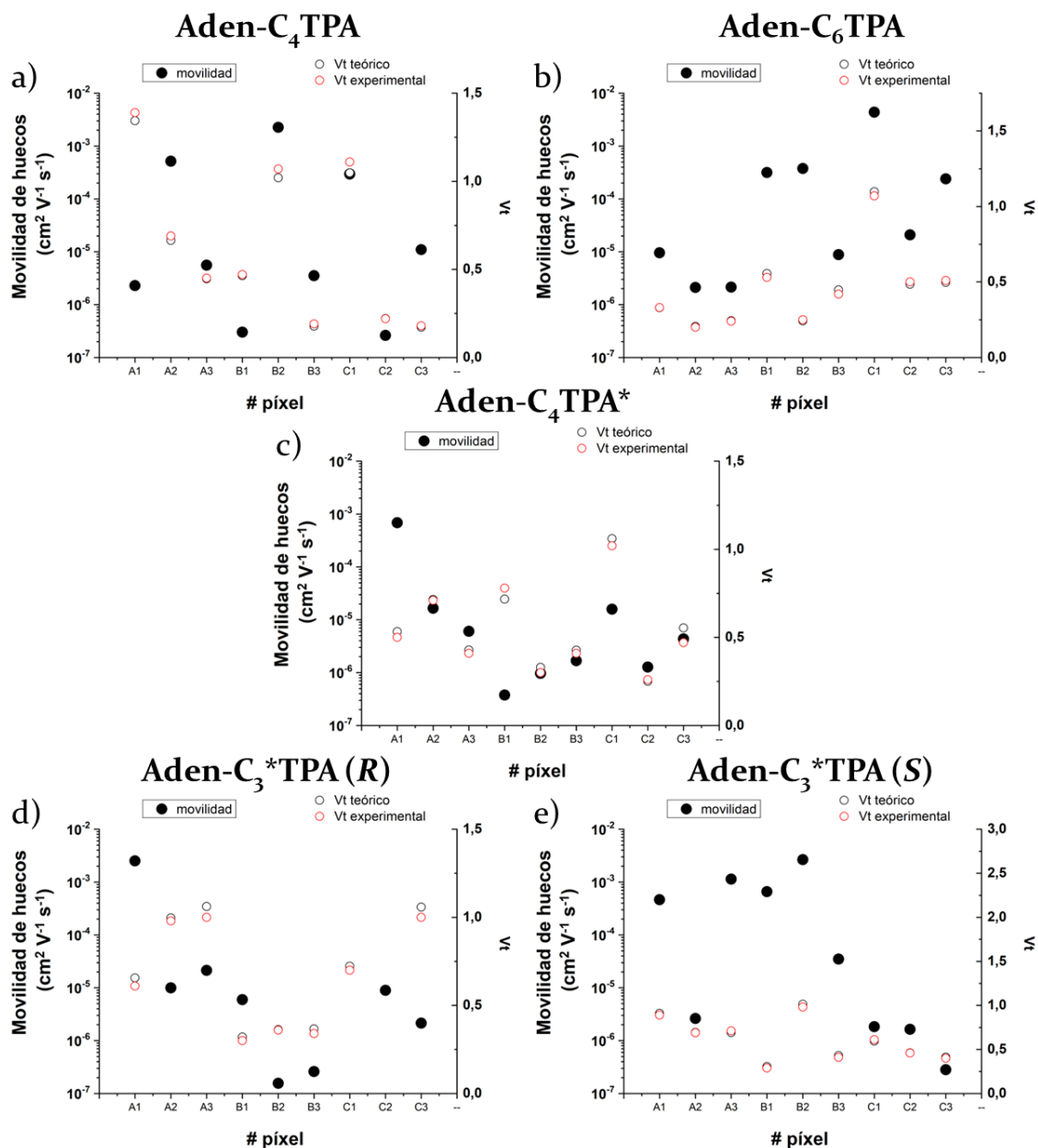


Figura 4.30. Valores de movilidad de carga obtenidos en los diferentes píxeles de las celdas de medida de los compuestos (a) Aden- C_4 TPA, (b) Aden- C_6 TPA, (c) Aden- C_4 TPA* y (d) Aden- C_3^* TPA (R).

Cabe destacar que los valores obtenidos son comparables con los obtenidos para cristales líquidos supramoleculares derivados de trifenileno con un alto grado de orden,³³⁻³⁵ y similares a los obtenidos en las mesofases columnares de las trisamidas derivadas de TPA del capítulo anterior. Esto indica una organización de las unidades de TPA similar en ambos tipos de mesofase, ya que a pesar de las diferencias estructurales que existen, en ambos casos las

unidades de **TPA** se encuentran apiladas de manera coaxial alrededor de un núcleo central.

Para obtener más información acerca del transporte de carga en estos materiales, se calcularon las funciones de onda de los orbitales moleculares HOMO y LUMO del **hexámero N7** con las unidades de **TPA** optimizado mediante cálculos químico-cuánticos (**Figura 4.21**). Como puede verse en la **Figura 4.31**, las seis funciones de onda de los orbitales HOMO son degeneradas y se localizan en las seis unidades de **TPA** periféricas, mientras que las seis funciones de onda de los orbitales LUMO, que también son degeneradas, se localizan en las seis unidades de **adenina** del núcleo. Estos cálculos ponen de manifiesto que el transporte de huecos a lo largo de las columnas se produce a través de las unidades externas de **TPA**.

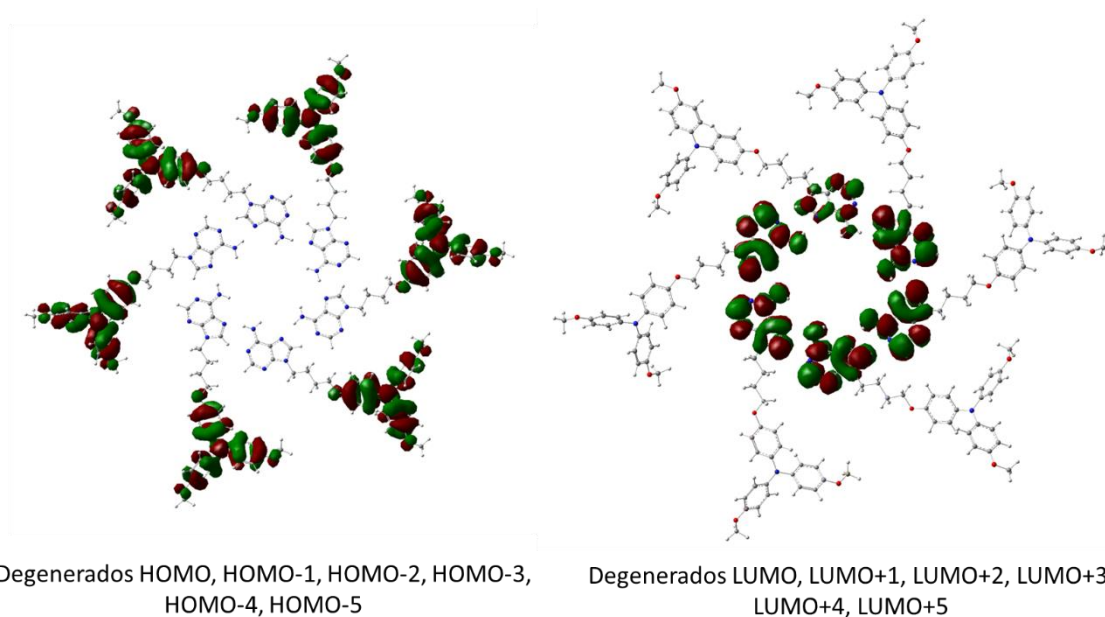


Figura 4.31. Representación de los orbitales moleculares de frontera del hexámero **N7** calculadas en el nivel de teoría ω B97XD/6-31G** en fase gaseosa (gráficos de isocontorno (0.02 a.u.)).

4.3.3. Estudios de agregación en disolución

Los estudios de agregación se llevaron a cabo en cloroformo, ciclohexano y heptano, tres disolventes de baja polaridad que no interfieren en la formación de los enlaces de hidrógeno.

4.3.3.1. UV-Vis

Para los estudios UV-Vis se prepararon disoluciones en los tres disolventes a diferentes concentraciones ($5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^{-5}$ M) con el objetivo de estudiar la influencia que tienen tanto la naturaleza del disolvente empleado, como la concentración del material en la formación de agregados supramoleculares.

En la **Figura 4.32** podemos ver que los espectros registrados para las disoluciones en cloroformo de todos los compuestos son similares. Como se ha comentado en el apartado del estudio de la transferencia de la quiralidad en estado sólido, en los espectros pueden observarse cuatro bandas, dos a 360 y 300 nm, que son debidas a las transiciones electrónicas de la unidad de **TPA** y otras dos a 275 y 260 nm, que son debidas principalmente a la unidad de **adenina** (**Figura 4.27c**). Al variar la concentración, no se observan diferencias significativas en la intensidad relativa de estas bandas (**Figura 4.32**), por lo que se podría afirmar que no existe agregación en cloroformo, si consideramos que a una concentración de $5 \cdot 10^{-5}$ M encontramos las especies molecularmente disueltas.

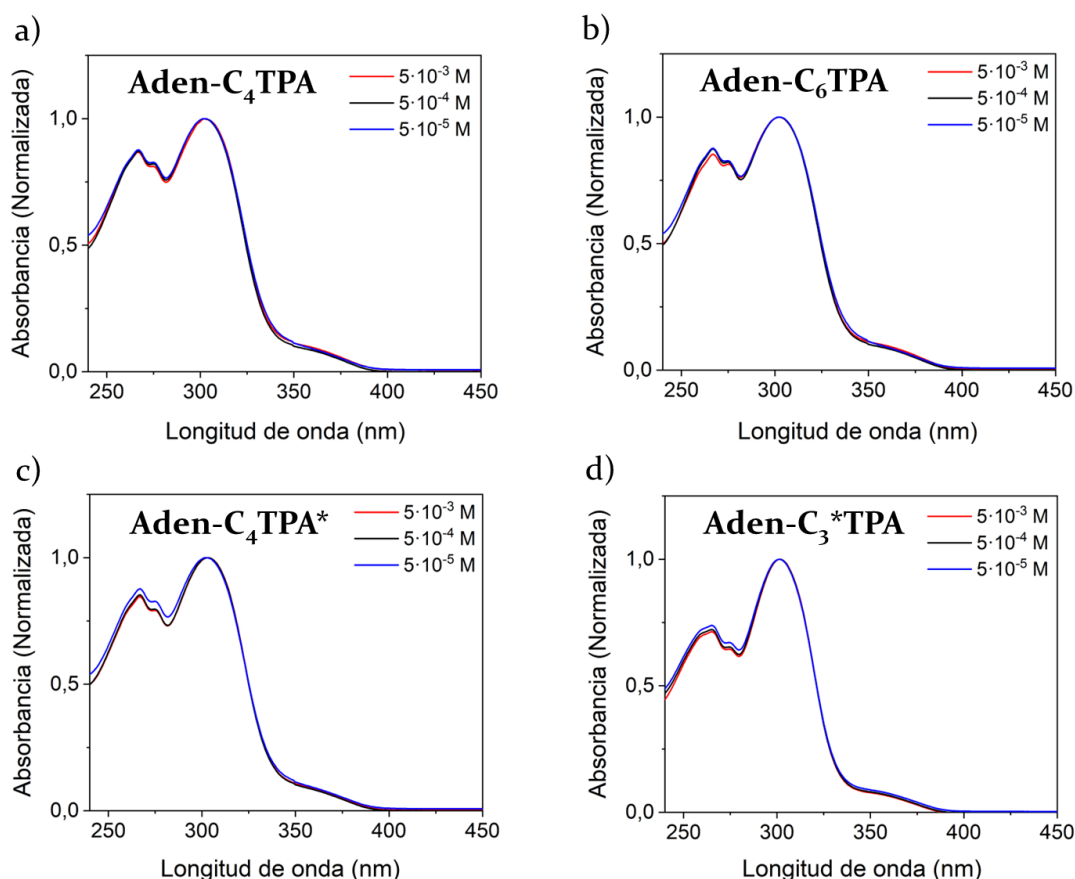


Figura 4.32. Espectros UV-Vis de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** en cloroformo a diferentes concentraciones.

En heptano, sin embargo, podemos ver que hay una clara diferencia en todos los casos al variar la concentración (**Figura 4.33**). A baja concentración ($5 \cdot 10^{-5}$ M) podemos ver que los espectros son muy similares a los observados en cloroformo, pero al ir aumentando la concentración las bandas a 275 y 260 nm sufren un aumento de intensidad relativo al máximo debido a la agregación molecular.

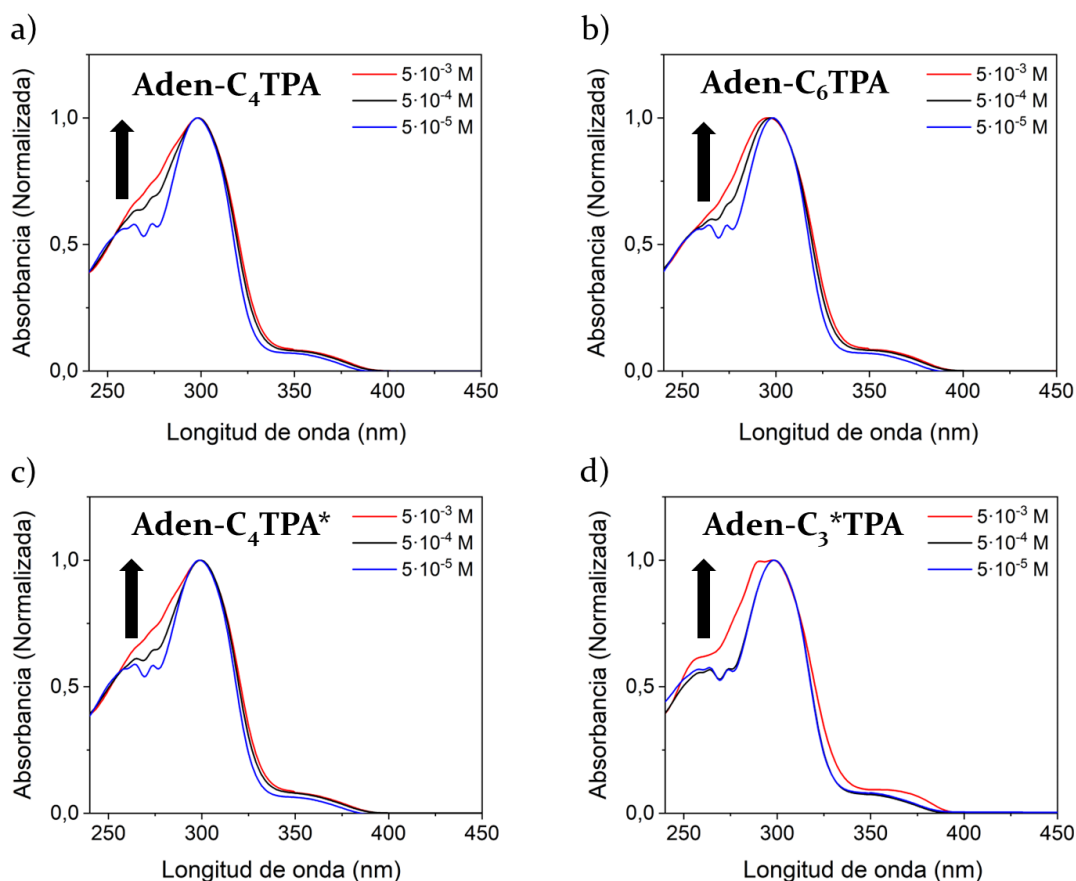


Figura 4.33. Espectros UV-Vis de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** en heptano a diferentes concentraciones.

En ciclohexano se observa el mismo efecto que en heptano. Al aumentar la concentración las bandas a 275 y 260 nm sufren un aumento de intensidad relativo debido a la agregación (**Figura 4.34**).

De estos estudios podemos concluir que los disolventes hidrocarbonados como el heptano y el ciclohexano favorecen la formación de agregados ya que las partes aromáticas de las moléculas son poco solubles en este tipo de disolventes, mientras que las cadenas alquílicas presentes en la periferia si lo son, de manera que se produce una separación de fases de manera similar a lo que ocurre en la mesofase para evitar el contacto con las moléculas de disolvente.³⁶ Por el contrario, en cloroformo no se observa agregación independientemente de la concentración debido a que es un buen disolvente de las partes aromáticas y alquílicas de la molécula.

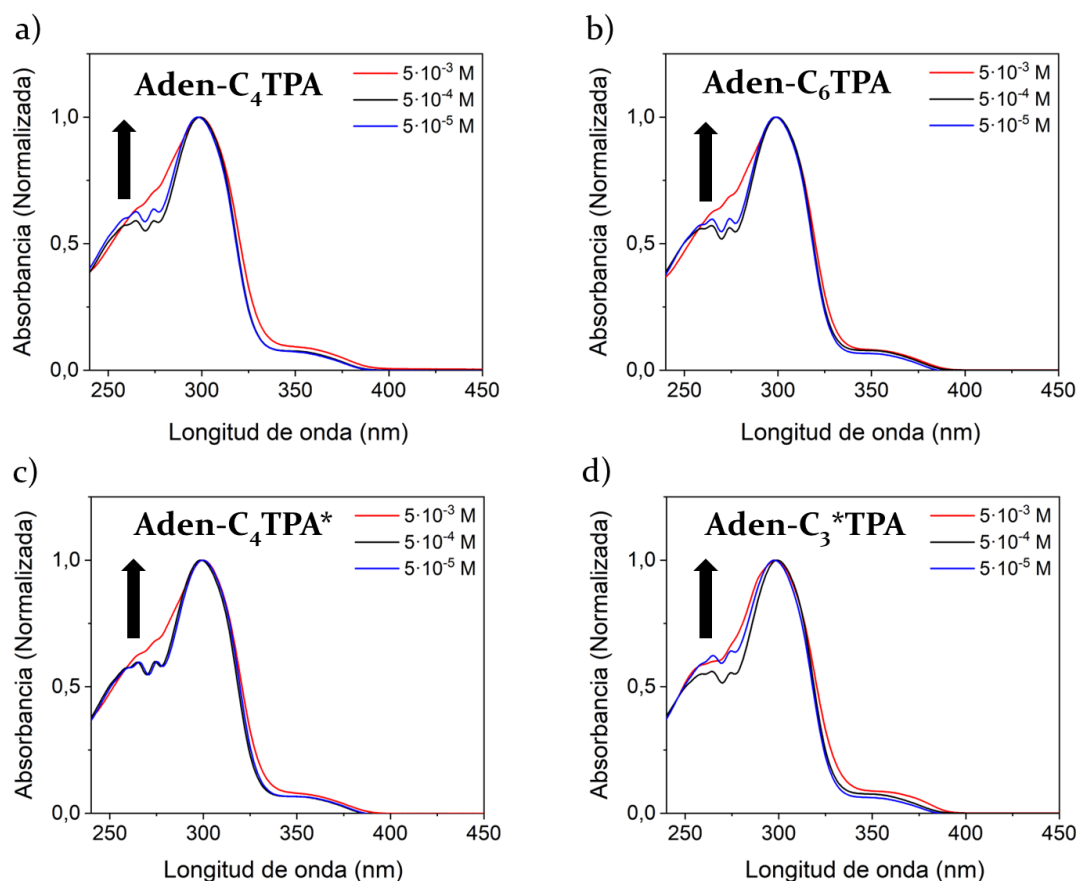


Figura 4.34. Espectros UV-Vis de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** en ciclohexano a diferentes concentraciones.

4.3.3.2. ¹H-RMN

Tras observar por UV-Vis que los materiales forman agregados en disolución, se llevaron a cabo estudios de ¹H-RMN en cloroformo y ciclohexano deuterado. Estos estudios han consistido en experimentos de concentración y temperatura variable y experimentos de difusión (DOSY) (ver **Anexo 4**).

Puesto que el comportamiento de todos los compuestos es muy similar, los estudios en cloroformo deuterado se hicieron únicamente con el compuesto **Aden-C₄TPA**, mientras que los estudios en ciclohexano deuterado se hicieron con los compuestos **Aden-C₄TPA** y **Aden-C₃*TPA (R)**.

Inicialmente, en cloroformo se hizo un estudio de concentración variable ya que por UV-Vis no se observó agregación al aumentar la concentración hasta $5 \cdot 10^{-3}$ M. Debido a que los estudios de RMN permiten concentraciones más

altas, como puede verse en la **Figura 4.35**, al aumentar aproximadamente 10 veces la concentración se observa el desplazamiento de señal del NH₂ desde 5.5 ppm hasta 6 ppm debido a que la formación de enlaces de hidrógeno produce un desapantallamiento en los hidrógenos implicados.

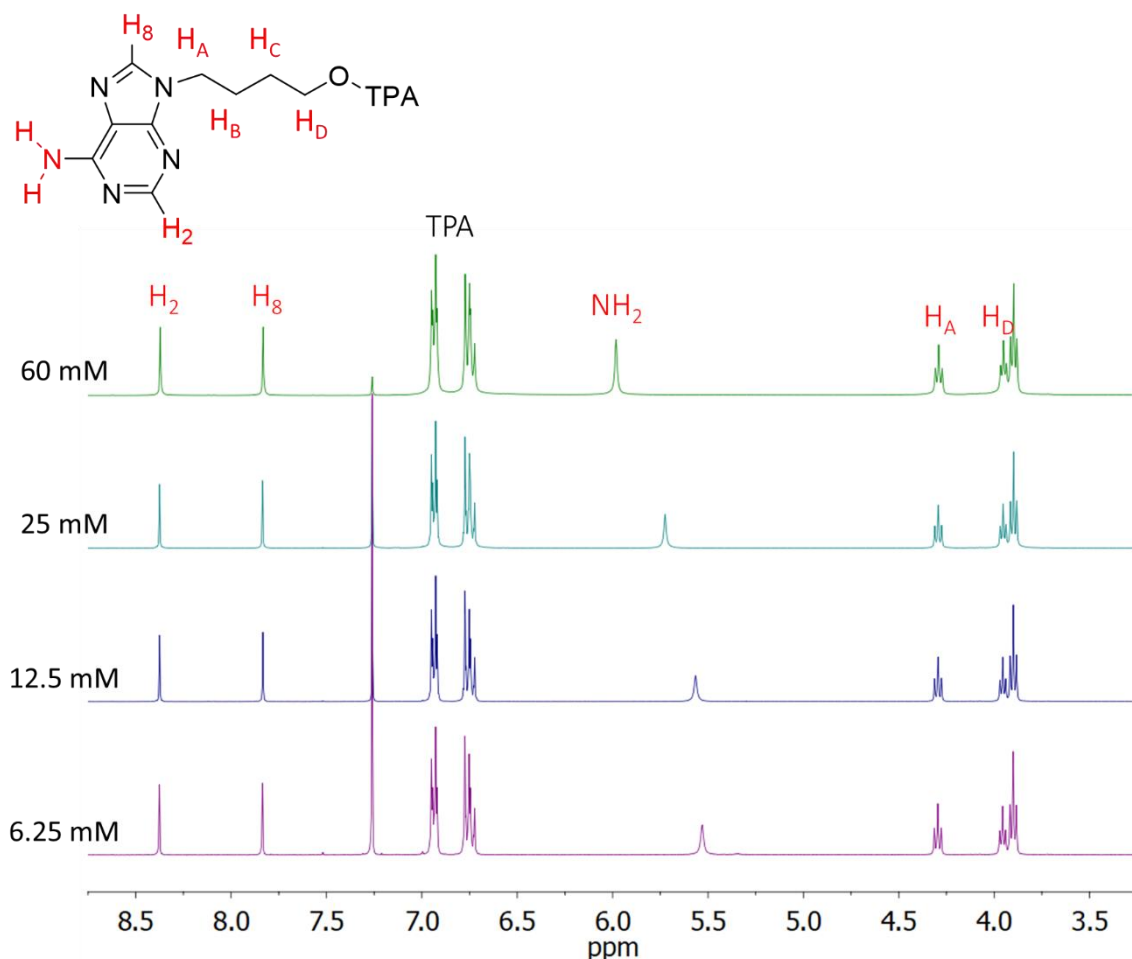


Figura 4.35. Espectros de ¹H-RMN del compuesto **Aden-C₄TPA** a diferente concentración en cloroformo deuterado.

Para ver si a altas concentraciones las moléculas forman especies agregadas se hicieron estudios DOSY (**Figura 4.36**). Debido a que la concentración del soluto y la temperatura de la disolución influye en la viscosidad de la disolución, para poder comparar las medidas de difusión de disoluciones con una concentración o una temperatura diferente, se suele añadir un patrón interno que permite obtener coeficientes de difusión relativos (Δ_{rel}) por la relación $D_{patrón}/D_{compuesto}$. Dicho patrón debe ser químicamente inerte y sin tendencia a agregar, por lo que se utilizó tetrakis(trimetilsilil)silano (TKS).

Además, al relacionar dos especies que difunden con coeficientes de difusión relativos Δ_1 y Δ_2 , y cuyas masas moleculares son M_1 y M_2 respectivamente, se obtiene la **ecuación 1** (ver **Anexo 4**), con la que se puede estimar el número de moléculas que se agregan si se relacionan los coeficientes de difusión relativos de la unidad monomérica y de los agregados.

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \sqrt[3]{\frac{M_2}{M_1}}$$

Para estas disoluciones se obtienen los siguientes coeficientes de difusión relativos:

$$\Delta_{rel} (\text{conc.}) = \frac{4.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}}{9.49 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}} = 0.47$$

$$\Delta_{rel} (\text{dil.}) = \frac{8.61 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}}{14.94 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}} = 0.58$$

por lo que la relación entre las masas moleculares de ambas disoluciones es $\Delta_{rel} (\text{dil.}) / \Delta_{rel} (\text{conc.}) = (1.23)^3 \approx 2$, indicando que el compuesto se encuentra formando dímeros en la disolución concentrada.

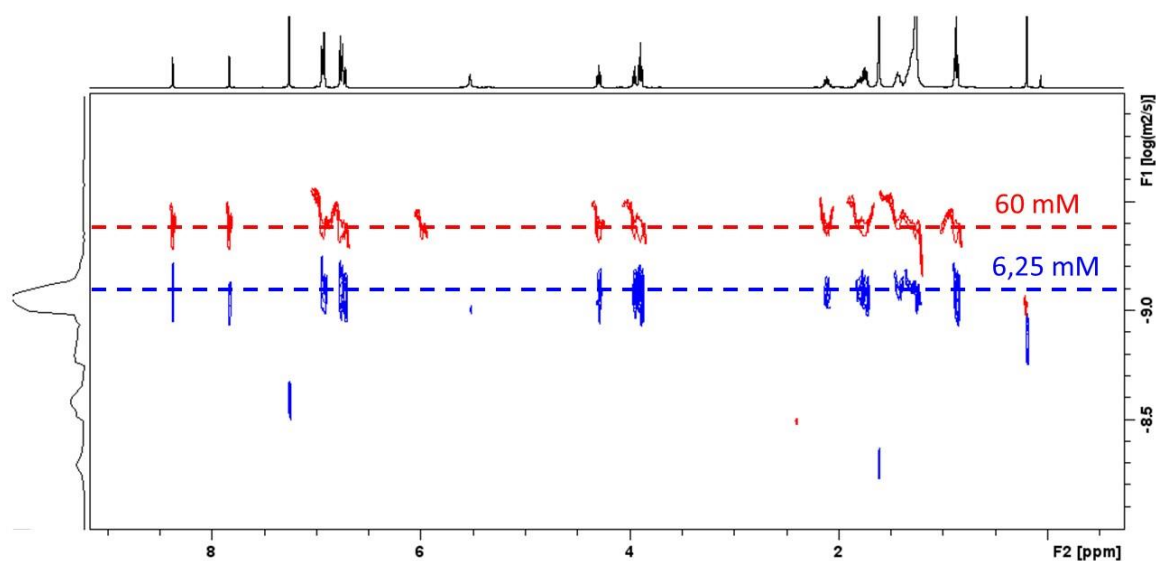


Figura 4.36. Espectros de DOSY del compuesto **Aden-C₄TPA** a diferentes concentraciones en cloroformo deuterado a 25 °C.

Dado que la **adenina** es una molécula asimétrica y puede formar enlaces de hidrógeno tanto por la cara de Watson y Crick como por la cara de Hoogsteen, existe la posibilidad de que se formen tres dímeros diferentes (**Figura 4.37**):

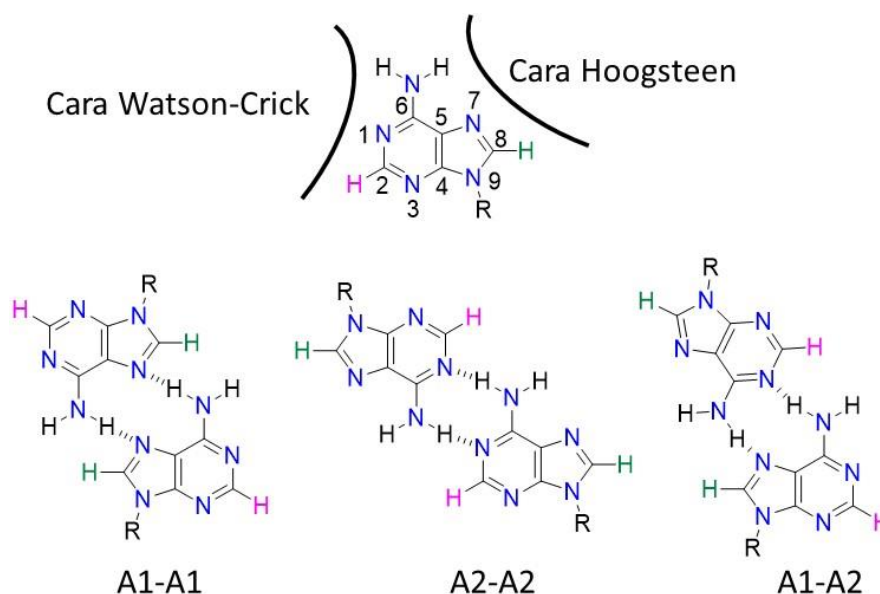


Figura 4.37. Posibles dímeros formados por enlace de hidrógeno entre las unidades de **adenina**.

Para determinar qué dímero se forma preferencialmente, se hicieron experimentos de NOE saturando la señal del NH_2 de manera que pudiésemos observar una transferencia de polarización a los protones que se encuentran a distancias de hasta 4 Å. Como puede verse en el espectro (**Figura 4.38**), tanto el hidrógeno unido al carbono 2 como el del carbono 8 muestran efecto NOE, indicando que la especie más probable es el dímero A1-A2 (**Figura 4.37**).

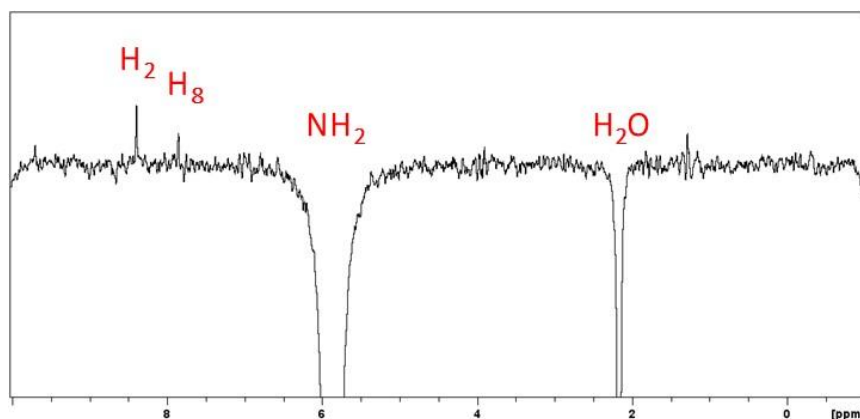


Figura 4.38. Espectro de NOE de una disolución 60 mM del compuesto **Aden-C₄TPA** en cloroformo deuterado.

En ciclohexano deuterado, el compuesto **Aden-C₄TPA** precipita a temperatura ambiente a concentraciones mayores a 5 mM, por lo que los experimentos a concentración variable se llevaron a cabo a 40 °C. A diferencia de lo que se observó en los experimentos hechos en cloroformo, en este caso se observan grandes cambios en los espectros al variar la concentración (**Figura 4.39**). A una concentración 5 mM las señales son finas y definidas, pero al aumentar la concentración las señales debidas a la **adenina** y al espaciador se ensanchan y pierden definición debido a la agregación. Además, se puede observar que la señal debida al NH₂ de la **adenina** se desplaza hasta 7.25 ppm, mucho más desapantallada que en cloroformo, indicando que en este caso hay una mayor interacción mediante enlaces de hidrógeno.

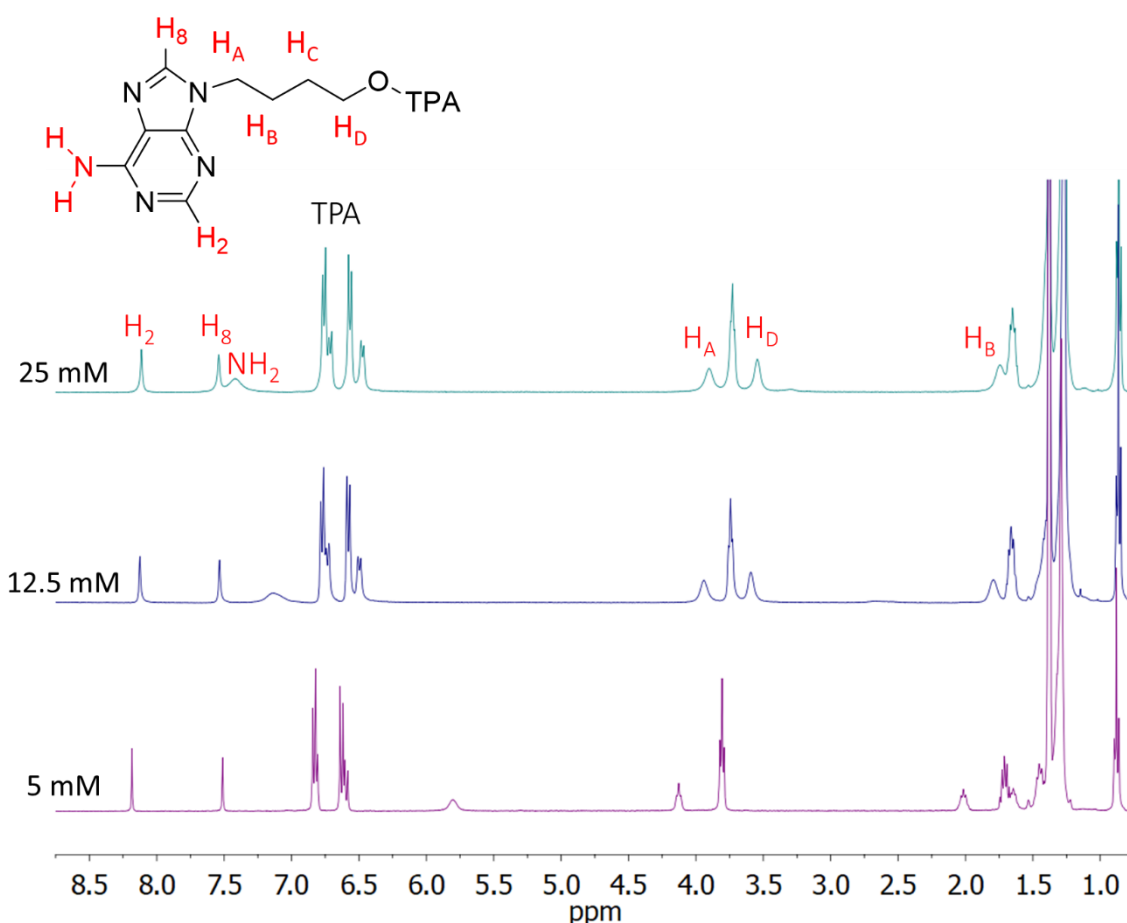


Figura 4.39. Espectros de ¹H-RMN del compuesto **Aden-C₄TPA** a diferente concentración en ciclohexano deuterado registrados a 40 °C.

Posteriormente, se realizaron experimentos a temperatura variable utilizando una concentración de 5 mM (**Figura 4.40**) ya que a esta concentración el

compuesto no precipita a temperatura ambiente. En ellos se ve que al enfriar desde 65 °C a 45 °C únicamente se desapantalla la señal del NH₂, mientras que al llegar a 35 °C se observa un cambio drástico en todas las señales. A partir de esta temperatura, la señal debida al NH₂ sigue desplazándose a campos más bajos y ensanchándose por la formación de los enlaces de hidrógeno, mientras que las señales relativas al espaciador (H_{A-D}) y a los hidrógenos aromáticos de la TPA se ensanchan y desplazan a campos más altos por un efecto de agregación por apilamiento. También se observa un pequeño desplazamiento de los protones H₂ y H₈ que indica que estos también se encuentran formando enlaces de hidrógeno, apoyando la hipótesis propuesta a partir de los cálculos químico-cuánticos de que estos hidrógenos también participan en la formación de enlaces de hidrógeno en los **hexámeros N1 y N7**.

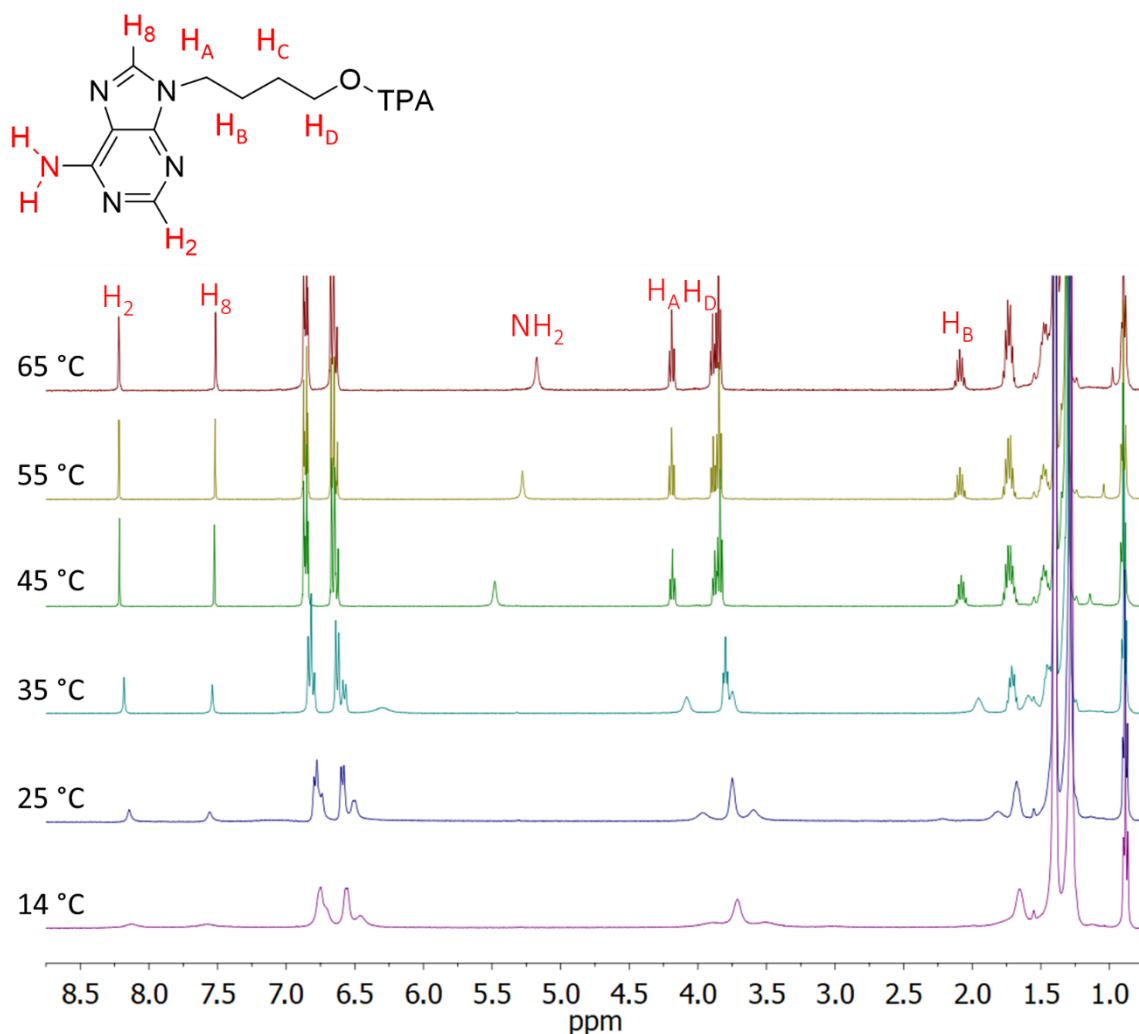


Figura 4.40. Espectros de ¹H-RMN del compuesto **Aden-C₄TPA** (5mM) registrados a diferente temperatura en ciclohexano deuterado.

Para estimar el número de moléculas promedio que forman los agregados, se hicieron estudios DOSY a 55 °C considerando que a esa temperatura se encuentran las moléculas libres, mientras que a 30 °C y a 14 °C las moléculas se encuentran agregadas (**Figura 4.41**). Los coeficientes de difusión relativos al patrón obtenidos para cada temperatura son:

$$\Delta_{rel} (55^{\circ}\text{C}) = \frac{8.40 \cdot 10^{-10}}{14.74 \cdot 10^{-10}} = 0.57$$

$$\Delta_{rel} (30^{\circ}\text{C}) = \frac{2.17 \cdot 10^{-10}}{6.93 \cdot 10^{-10}} = 0.31$$

$$\Delta_{rel} (14^{\circ}\text{C}) = \frac{1.14 \cdot 10^{-10}}{5.01 \cdot 10^{-10}} = 0.23$$

de manera que la relación entre las masas moleculares es $\Delta_{rel} (55^{\circ}\text{C}) / \Delta_{rel} (30^{\circ}\text{C}) = (1.83)^3 \approx 6$ y $\Delta_{rel} (55^{\circ}\text{C}) / \Delta_{rel} (14^{\circ}\text{C}) = (2.48)^3 \approx 15$. Este resultado indica que a 30 °C el compuesto tiende a formar agregados de 6 moléculas, los cuales al bajar más la temperatura se agregan en sistemas supramoleculares de mayor tamaño.

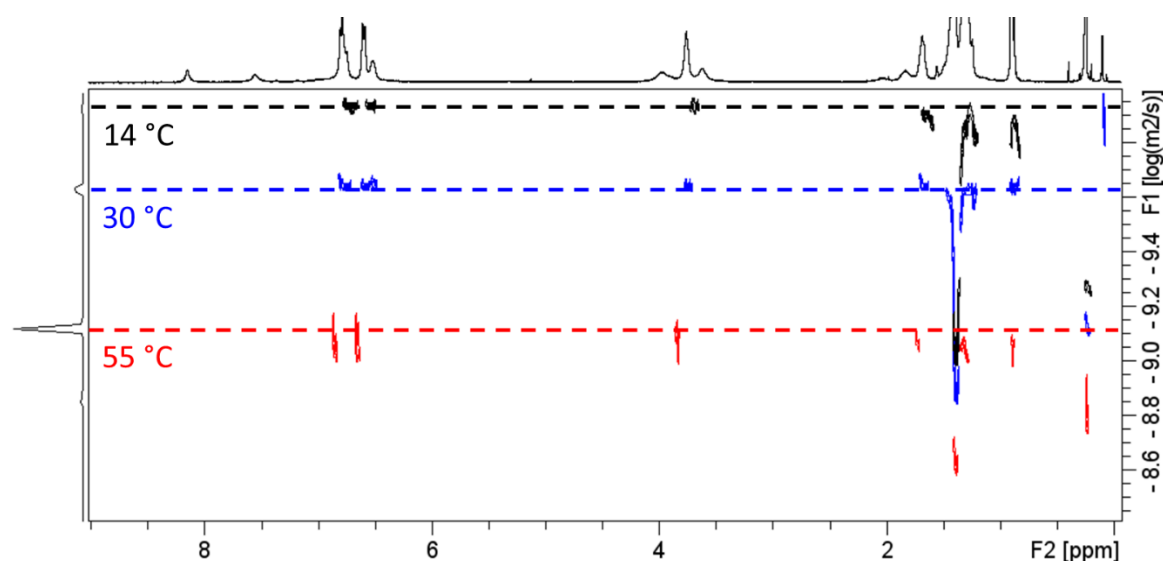


Figura 4.41. Espectros de DOSY del compuesto **Aden-C₄TPA** (5mM) a diferentes temperaturas en ciclohexano deuterado.

Para corroborar que lo obtenido con el compuesto **Aden-C₄TPA** se reproducía con los otros derivados, se hicieron experimentos DOSY con el compuesto **Aden-C₃*TPA (R)** (**Figura 4.42**). En este caso, la presencia de la quiralidad en el espaciador hizo que este compuesto fuese mucho más soluble en ciclohexano y por lo tanto fue necesario hacer los experimentos a 20 °C para observar agregación. Los coeficientes de difusión relativos al patrón obtenidos para cada temperatura son:

$$\Delta_{rel} (55^{\circ}\text{C}) = \frac{1.17 \cdot 10^{-10}}{1.93 \cdot 10^{-10}} = 0.60$$

$$\Delta_{rel} (20^{\circ}\text{C}) = \frac{1.72 \cdot 10^{-10}}{5.41 \cdot 10^{-10}} = 0.32$$

de manera que la relación entre las masas moleculares es $\Delta_{rel} (55^{\circ}\text{C}) / \Delta_{rel} (20^{\circ}\text{C}) = (1.87)^3 \approx 6$.

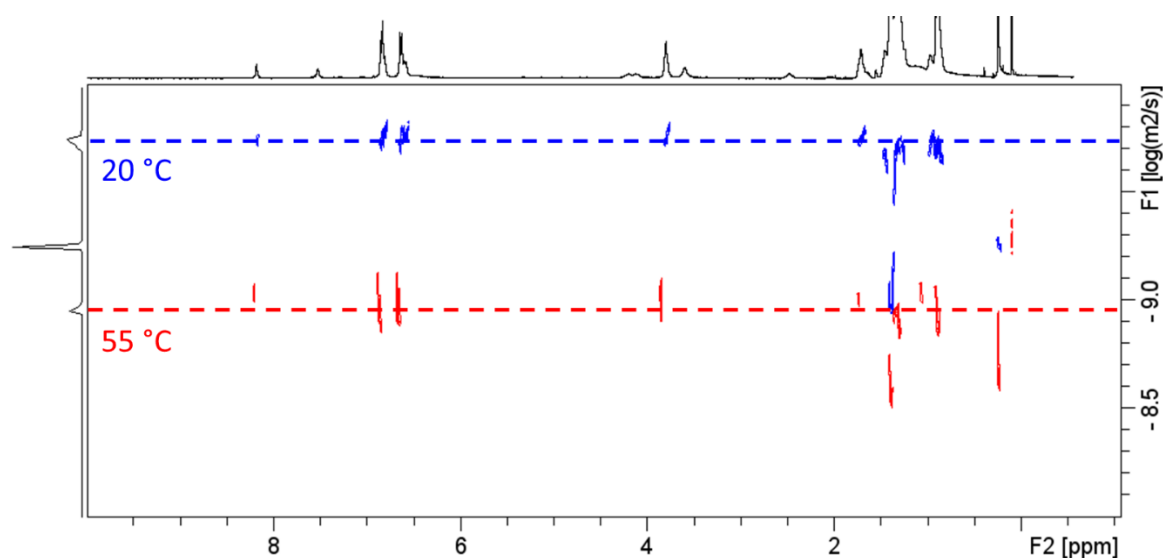


Figura 4.42. Espectros de DOSY del compuesto **Aden-C₃*TPA** (5mM) registrados a diferentes temperaturas en ciclohexano deuterado.

A la vista de estos resultados, resulta interesante estudiar si los agregados pudieran formarse por unidades discóticas de seis moléculas, como las propuestas para la mesofase. Para aportar más datos sobre la estructura de estos hexámeros, se hicieron experimentos de ROESY con el fin de determinar

qué protones se encuentran a una distancia de unos 4-5 Å y así poder determinar cuál de los tres hexámeros propuestos en la **Figura 4.19** para la mesofase se forma. Para ver mejor los puntos de cruce en estos experimentos fue necesario utilizar una concentración más alta que la utilizada en los experimentos de DOSY, por lo que se utilizó una concentración 25 mM a 40 °C que tiene el mismo coeficiente de difusión relativo que la dilución 5 mM a 30 °C. En el espectro (**Figura 4.43**) podemos ver que los hidrógenos H₂ y H₈ muestran correlación entre ellos mismos, con los hidrógenos aromáticos del ciclo de TPA unido al espaciador y con los hidrógenos del espaciador. Este hecho nos lleva a descartar directamente el **hexámero N3** ya que en este caso el hidrógeno H₂ queda dentro del ciclo y no podría mostrar correlación con ningún otro hidrógeno del macrociclo, únicamente con el NH₂.

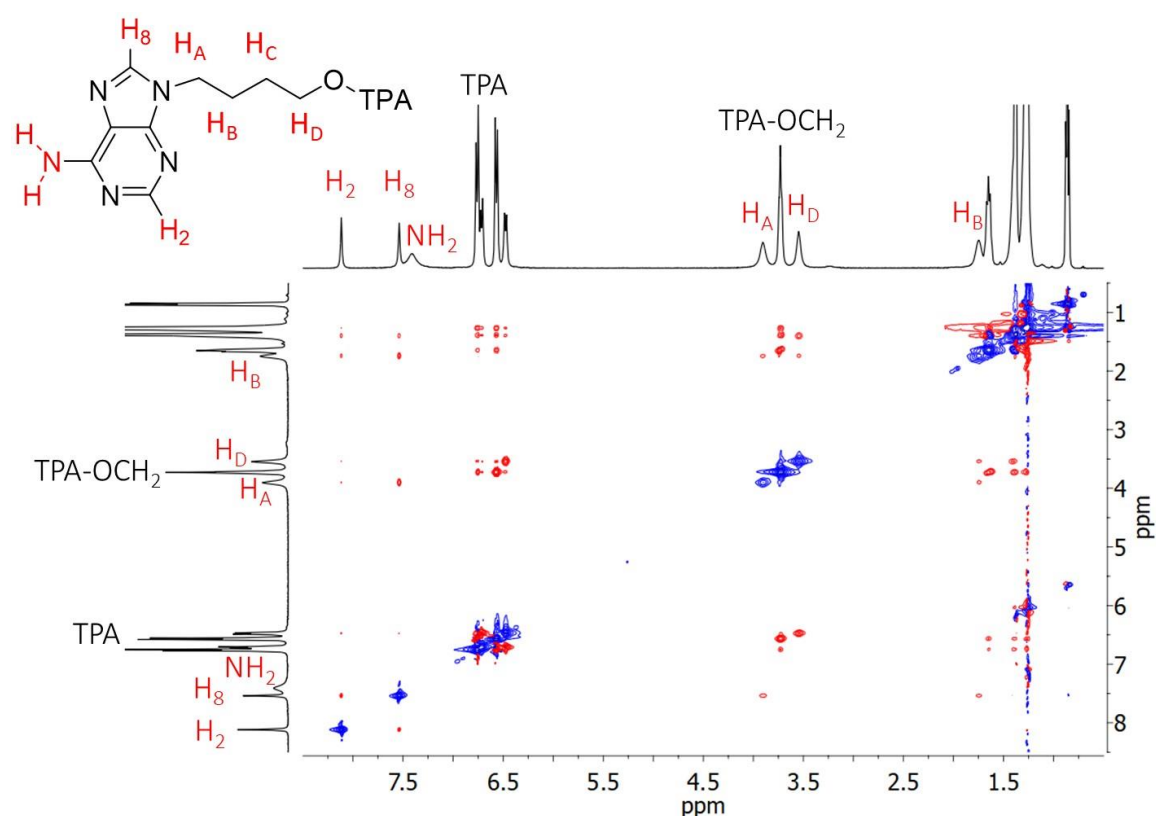


Figura 4.43. Espectro de ROESY del compuesto **Aden-C₄TPA** (25mM) a 40 °C en ciclohexano deuterado.

Tras observar las estructuras optimizadas mediante cálculos químico-cuánticos (**Figura 4.20**), podemos ver que el ROESY se explica mejor con el **hexámero N7** debido a que en esta conformación los hidrógenos H₂ y H₈ de

la **adenina** están mucho más cerca de los hidrógenos del espaciador y de los hidrógenos aromáticos de la **TPA** más cercanos al espaciador (**Figura 4.44**).

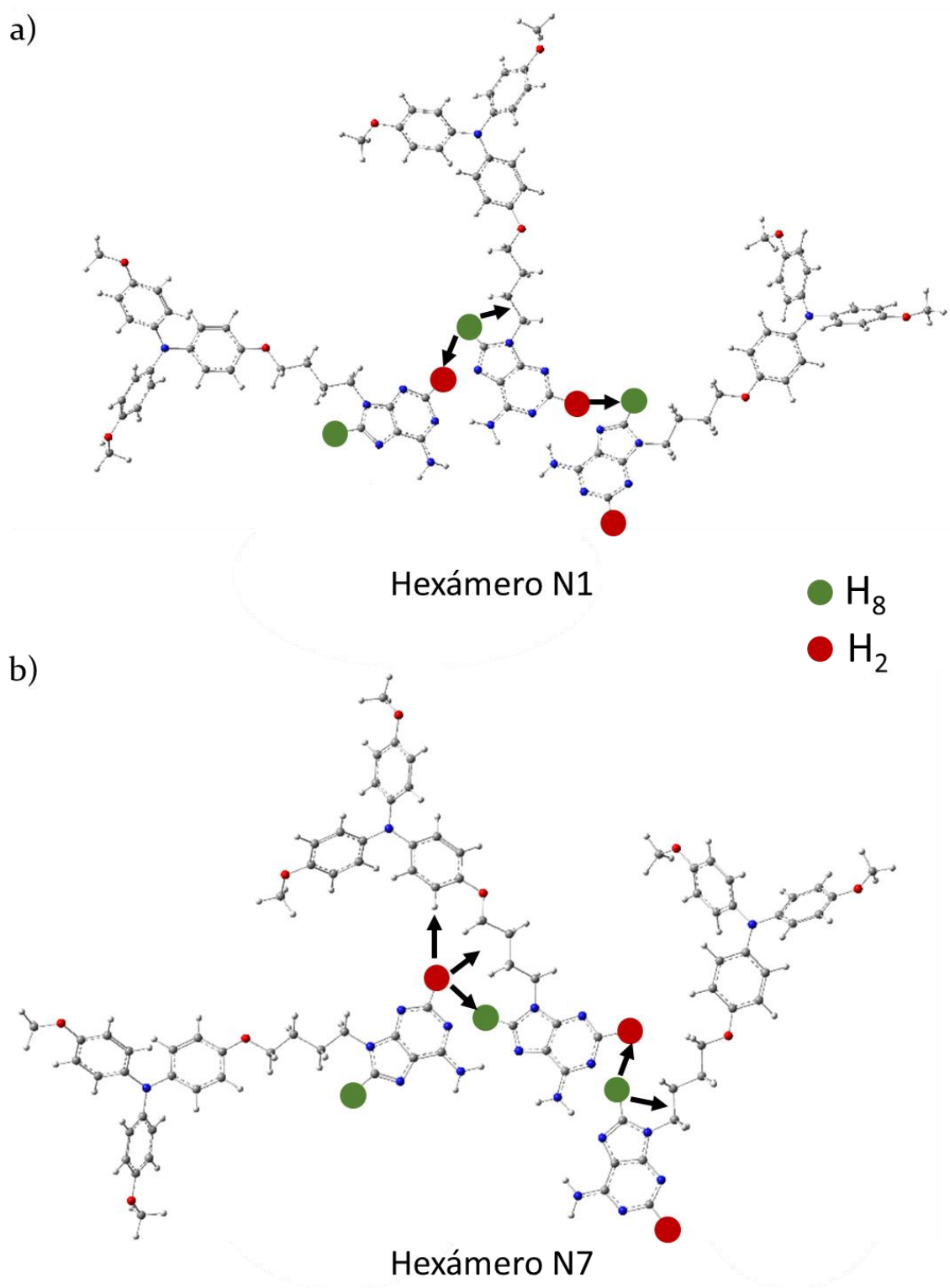


Figura 4.44. Representación esquemática de las distancias de los protones H₂ y H₈ de la **adenina** a los protones del espaciador y de la **TPA** en una fracción de los hexámeros (a) N1 y (b) N7 optimizados mediante el nivel de teoría ω B97xD/6-31G*.

4.3.3.3. FTIR

Los estudios FTIR en disolución se llevaron a cabo en disoluciones de una concentración 50 mM, utilizando diclorometano en lugar de cloroformo ya que sus bandas se superponen menos con las de los compuestos, además de en heptano y ciclohexano. Al igual que en los estudios de RMN, estos estudios se llevaron a cabo en los compuestos **Aden-C₄TPA** y **Aden-C₃*TPA (R)**. Para facilitar la comparación de las frecuencias de las bandas obtenidas en la mesofase con las de los diferentes disolventes, los resultados se recogen en la **Tabla 4.7**.

Tabla 4.7. Desplazamientos de las bandas NH₂ *st*, NH₂ δ y C=N *st* en la mesofase (30 °C) y en los diferentes disolventes para los compuestos **Aden-C₄TPA** y **Aden-C₃*TPA**.

Compuesto	Banda	Mesofase (cm ⁻¹)	Diclorometano (cm ⁻¹)	Heptano (cm ⁻¹)	Ciclohexano (cm ⁻¹)
Aden-C₄TPA	NH ₂ <i>st</i>	3319, 3158	3515, 3405	3310, 3150	3310, 3135
	NH ₂ δ	1647	1628	1645	1647
	C=N <i>st</i>	1599	1586	1600	1598
Aden-C₃*TPA	NH ₂ <i>st</i>	3303, 3146	3515, 3405	3218, 3140	3310, 3135
	NH ₂ δ	1676	1628	1680	1647
	C=N <i>st</i>	1604	1586	1605	1598

En los espectros registrados en diclorometano (**Figura 4.45a, b**), se puede ver que las bandas NH₂ *st* son picos agudos que aparecen desplazados a 3515 y 3405 cm⁻¹ al no formar enlaces de hidrógeno, aunque también pueden verse dos bandas pequeñas a 3310 y 3170 cm⁻¹, un desplazamiento similar al observado en la fase cristal líquido relacionado con grupos NH₂ que se encuentran formando enlaces de hidrógeno. Este resultado está de acuerdo con lo observado previamente por ¹H-RMN, ya que a una concentración 20 mM estos compuestos tienden a formar dímeros en cloroformo. En cuanto a

la banda $\text{NH}_2 \delta$ se puede ver que aparece a menores frecuencias (1628 cm^{-1}) si lo comparamos con la mesofase (1647 cm^{-1}), al igual que la banda $\text{C}=\text{N} \text{ st}$, que en disolución se observa a 1586 cm^{-1} y en la mesofase a 1599 cm^{-1} . Estos datos indican que en diclorometano las interacciones por enlace de hidrógeno entre las unidades de **adenina** son débiles, confirmando lo observado por ^1H -RMN en las disoluciones de cloroformo deuterado.

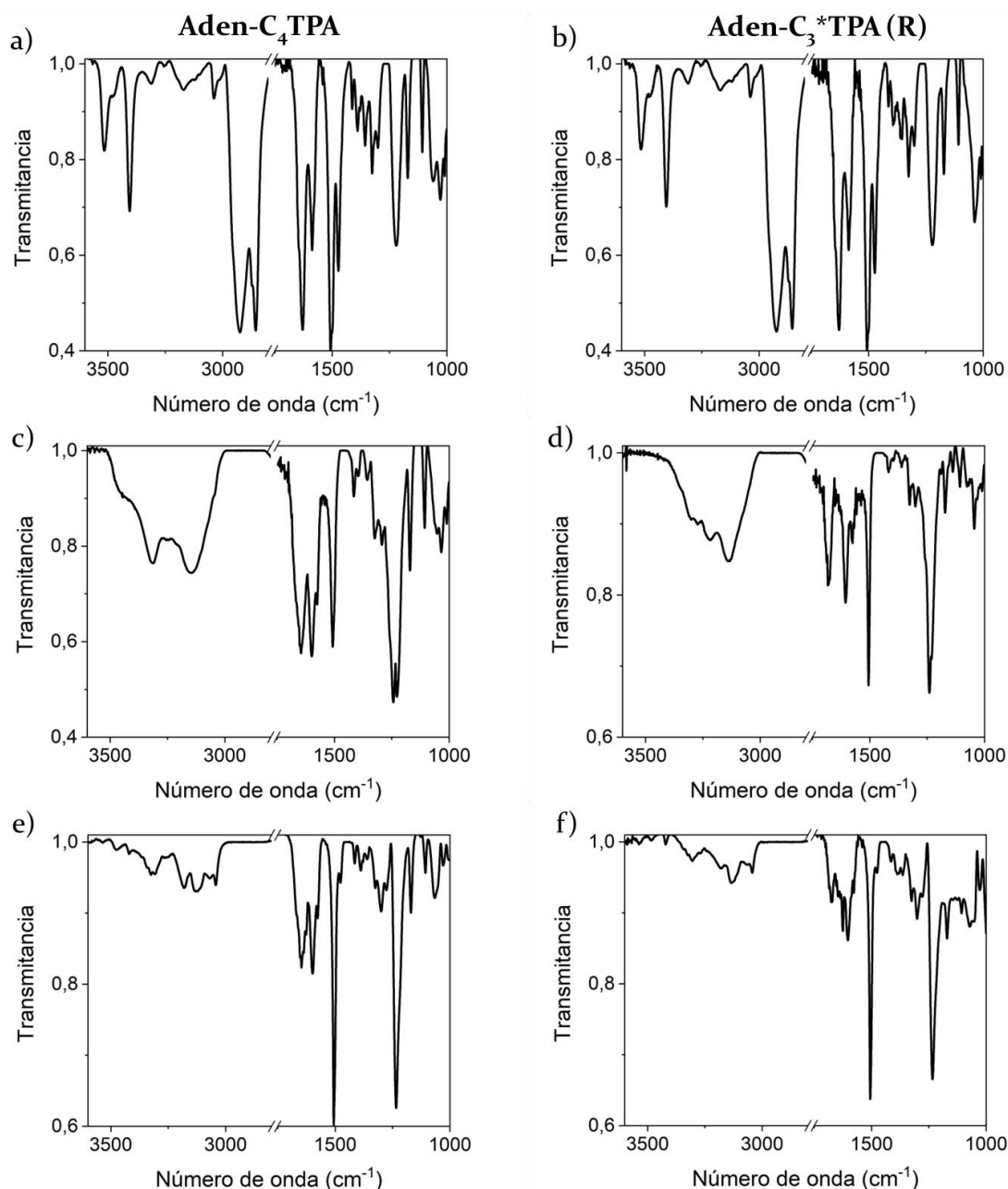


Figura 4.45. Espectros de FTIR en disolución de los compuestos **Aden-C₄TPA** (izquierda) y **Aden-C₃*TPA (R)** (derecha) en (a, b) diclorometano ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), (c, d) heptano ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) y (e, f) ciclohexano ($5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

Los espectros registrados en heptano (**Figura 4.45c, d**) son bastante similares a los observados en la fase cristal líquido. Para el compuesto **Aden-C₄TPA** las bandas NH₂ *st* se observan a 3310 y 3150 cm⁻¹, la banda NH₂ δ a 1645 cm⁻¹ y la banda C=N *st* a 1600 cm⁻¹ debido a que las **adeninas** se encuentran formando enlaces de hidrógeno. En cambio, el compuesto **Aden-C₃*TPA** muestra dos bandas NH₂ *st* a 3218 y 3140 cm⁻¹ que aparecen a menores frecuencias que en la mesofase (3303 y 3146 cm⁻¹) indicando una mayor interacción por enlaces de hidrógeno, mientras que las bandas NH₂ δ y C=N *st* aparecen a las mismas frecuencias que en la mesofase, a 1680 y 1605 cm⁻¹, respectivamente. A la vista de estos resultados, se puede concluir que la organización encontrada en la mesofase y en disolución en heptano es muy similar, ya que las bandas de los grupos funcionales implicados en la formación de los enlaces de hidrógeno aparecen a frecuencias muy similares en ambos casos. Cabe destacar que el compuesto **Aden-C₃*TPA (R)** a esta concentración gelifica, lo que implicaría un proceso de agregación de las moléculas más intenso y justificaría las diferencias observadas con respecto a la mesofase, particularmente en la banda NH₂ *st*.

En los espectros registrados en ciclohexano para el compuesto **Aden-C₄TPA**, las bandas se observan a frecuencias muy similares a las obtenidas en heptano y en la mesofase (**Figura 4.45e, f**). Esto indica que las **adeninas** se encuentran formando enlaces de hidrógeno de manera similar a la mesofase y refuerza que la hipótesis de la organización de tipo roseta hexamérica propuesta a partir de lo observado por ¹H-RMN en las disoluciones de ciclohexano deuterado puede ser válida para la mesofase. Para el compuesto **Aden-C₃*TPA (R)** se puede ver que las bandas NH₂ *st* aparecen a desplazamientos similares a los de la mesofase 3310 y 3135 cm⁻¹, aunque son algo mayores a los encontrados en heptano, lo que indica una interacción similar por enlaces de hidrógeno a la de la mesofase, pero ligeramente más débil que en heptano. En cuanto a la banda C=N *st*, esta se observa en torno a 1600 cm⁻¹ al igual que en heptano y en la mesofase, mientras que la banda NH₂ δ se observa a 1647 cm⁻¹, un número de onda menor que en heptano, confirmando de nuevo enlaces de hidrógeno más débiles que en heptano.

4.3.3.4. Estudios de transmisión de la quiralidad

Los estudios de transmisión de quiralidad en disolución se llevaron a cabo en disoluciones de heptano y ciclohexano de los compuestos **Aden-C₃*TPA (R)**, **Aden-C₃*TPA (S)** y **Aden-C₄TPA*** a una concentración $5 \cdot 10^{-3}$ M. Además, como por ¹H-RMN se observó que al variar la temperatura variaba la agregación, estos estudios también se hicieron a temperatura variable.

Los dos compuestos que presentan el centro estereogénico en el espaciador **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)** muestran una transmisión de la quiralidad molecular a los agregados en ambos disolventes (**Figura 4.46a, b**), mientras que el compuesto con los centros quirales en las cadenas periféricas **Aden-C₄TPA*** únicamente la muestra en heptano (**Figura 4.46c**), ya que en ciclohexano únicamente se observan señales debidas a la quiralidad molecular (**Figura 4.46d**) como se deduce de los estudios a temperatura variable (ver más adelante).

Los espectros de los dos enantiómeros **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)** muestran espectros idénticos en ambos disolventes (**Figura 4.46a, b**), confirmando que los agregados formados poseen una organización similar en los dos disolventes. Al igual que ocurre en la mesofase, los espectros de ambos compuestos son imágenes especulares con mínimos y máximos que se corresponden con las bandas de absorción de los cromóforos en el espectro UV-Vis. En los espectros se pueden observar dos bandas de signos opuestos a 375 y 310 nm debidas a la unidad de trifenilamina en un entorno quiral, dos bandas a 275 y 260 nm del mismo signo que están de acuerdo con las bandas de absorción de la unidad de **adenina** como se ha observado en la mesofase (**Figura 4.27**), y una banda muy intensa a 215 nm que puede ser debida a ambos cromóforos ya que los dos absorben a esa longitud de onda.

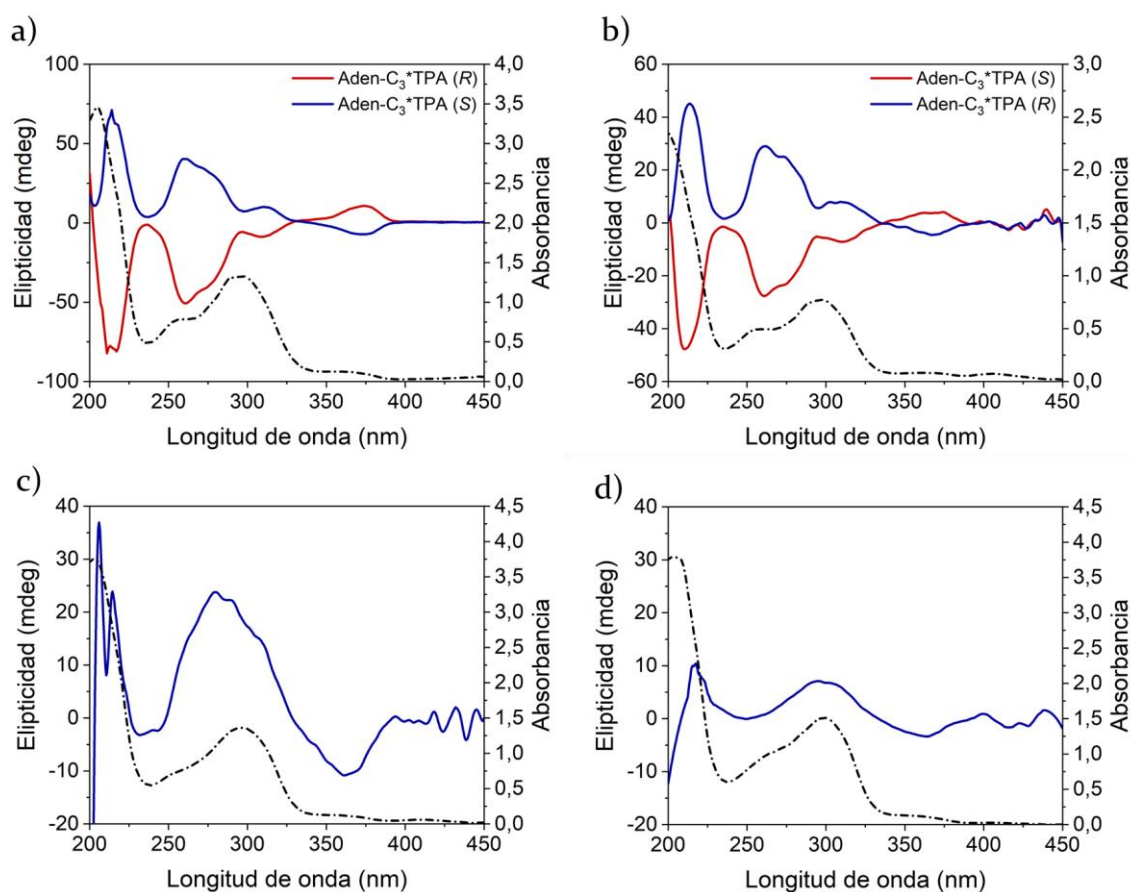


Figura 4.46. Espectros de dicroísmo circular (línea continua) y UV-Vis (línea discontinua) registrados a partir de disoluciones $5 \cdot 10^{-3}$ M de los dos enantiómeros **Aden-C₃*TPA** (a) en heptano a 0 °C y (b) en ciclohexano a 5 °C y del compuesto **Aden-C₄TPA*** (c) en heptano a 0 °C y (d) en ciclohexano a 5 °C.

El espectro del compuesto **Aden-C₄TPA*** en heptano es algo diferente (**Figura 4.46c**), muestra una banda negativa debida a la unidad de **TPA** a 365 nm, una banda positiva muy ancha a 275 nm debida a la **adenina** y una banda intensa en torno 215 nm, aunque en este caso los artefactos debidos a la saturación de la señal son más intensos que para los espectros de los derivados **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)** e impiden ver correctamente esta banda. En ciclohexano se observan estas mismas bandas, pero con una intensidad mucho menor que en heptano, que se atribuyen a la quiralidad molecular.

En cuanto a la intensidad de los espectros registrados, se puede observar que los compuestos **Aden-C₃*TPA (R)** y **Aden-C₃*TPA (S)** muestran señales más intensas que el compuesto **Aden-C₄TPA***, lo que indica una mejor

transferencia de la quiralidad a los agregados y por tanto una mayor amplificación de la misma.

Los estudios a temperatura variable muestran que la señal de dicroísmo se anula al calentar por encima de 25 °C, indicando que los agregados quirales desaparecen al llegar a esa temperatura y confirmando que se produce una transmisión de la quiralidad molecular a los agregados, en los que ambos cromóforos se encuentran en un entorno quiral (**Figura 4.47**).

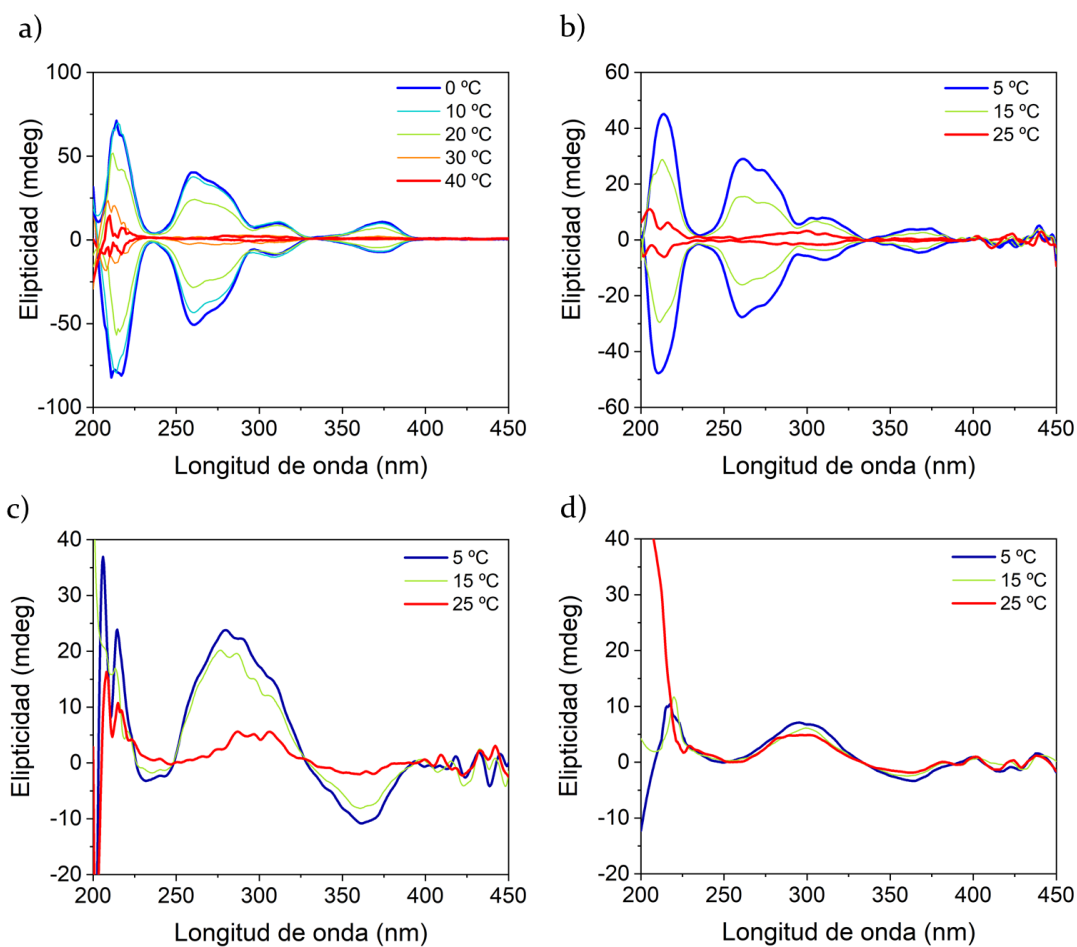


Figura 4.47. Espectros de dicroísmo circular registrados a temperatura variable durante el calentamiento de disoluciones de los dos enantiómeros **Aden-C₃*TPA** (a) en heptano y (b) en ciclohexano y del compuesto **Aden-C₄TPA*** (c) en heptano y (d) en ciclohexano a una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

4.3.3.5. Estudio de la morfología de los agregados

Con el fin de estudiar la morfología de los agregados formados en heptano y ciclohexano se hicieron estudios de TEM depositando disoluciones de todos

los compuestos a una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ M en las rejillas de medida (**Figura 4.48** y **Figura 4.49**). Para el compuesto **Aden-C₄TPA** se observan agregados fibrilares que recuerdan a estructuras del tipo de micelas cilíndricas pequeñas de un diámetro medio de 10 nm en ambos disolventes (**Figura 4.48a** y **Figura 4.49a**). Para el compuesto **Aden-C₆TPA** también se observan agregados fibrilares de un diámetro medio de 330 nm en heptano (**Figura 4.48b**) y entre 15-20 nm en ciclohexano (**Figura 4.49b**). Estas diferencias de tamaño pueden ser debidas a que durante la preparación de la muestra se formen aglomeraciones de las fibras más pequeñas.

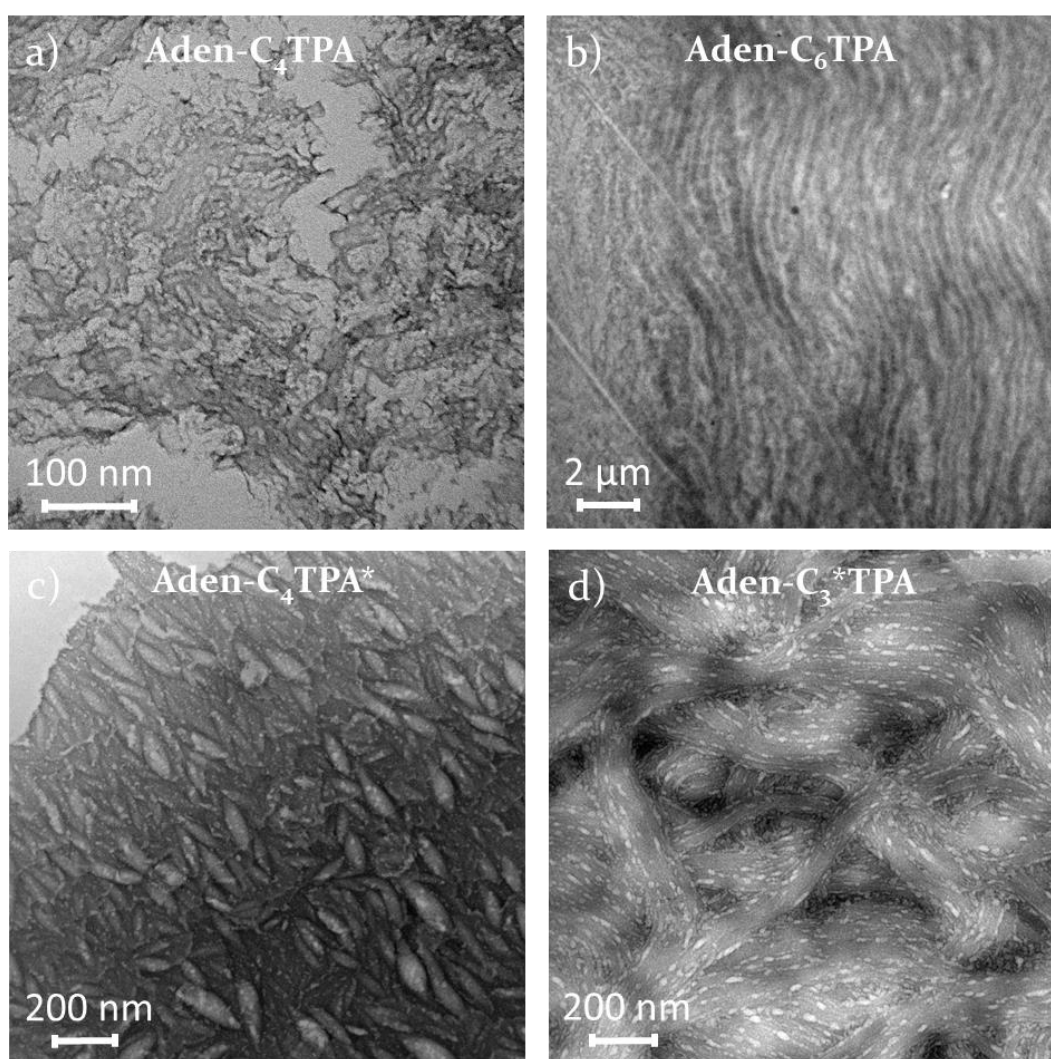


Figura 4.48. Imágenes de TEM de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** en heptano a una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Curiosamente, el análogo quiral **Aden-C₄TPA*** forma agregados con una forma elíptica en ambos disolventes de una anchura entre 40-70 nm (**Figura**

4.48c y Figura 4.49c). El compuesto **Aden-C₃*TPA (R)** muestra agrupaciones de agregados fibrilares formados por fibras de unos 10 nm en heptano (Figura 4.48d), mientras que en ciclohexano se observan fibras de un tamaño algo mayor, en torno a los 50 nm (Figura 4.49d).

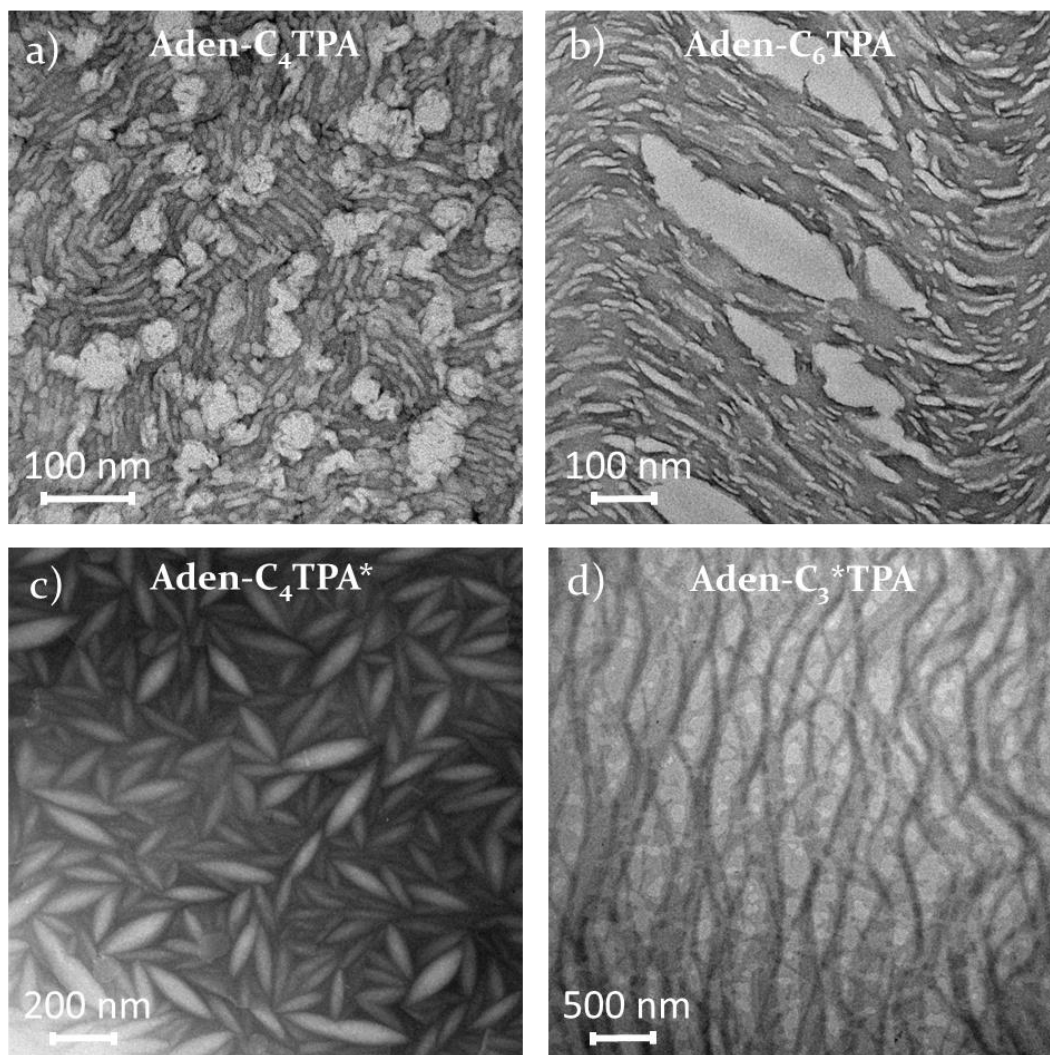


Figura 4.49. Imágenes de TEM de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA**, (b) **Aden-C₆TPA**, (c) **Aden-C₄TPA*** y (d) **Aden-C₃*TPA (R)** en ciclohexano a una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Estos resultados junto a los observados por dicroísmo circular permiten concluir que la naturaleza cíclica o lineal del disolvente no tiene un impacto muy grande en el tipo de agregados que se forman. No obstante, la longitud del espaciador y de las cadenas alquílicas sí que lo tienen, observándose la mayor diferencia para el compuesto **Aden-C₄TPA*** que es justamente el que tiene las cadenas alquílicas periféricas más cortas. Este hecho hace que la relación entre los bloques aromático/alifático de la molécula sea diferente al

de los demás, lo que provoca que la interacción con el disolvente cambie y con ello la morfología de los agregados. Para el compuesto **Aden-C₄TPA** también se observan diferencias en las estructuras fibrilares, ya que son menos definidas que las observadas para los agregados de los compuestos **Aden-C₆TPA** y **Aden-C₃*TPA (R)**, indicando en este caso que las diferencias en la longitud del espaciador y la presencia de centros estereogénicos también modifican el autoensamblado de las moléculas al igual que ocurre en la mesofase.

4.3.4 Resultados más relevantes

Los resultados obtenidos en este apartado nos permiten concluir que:

- La funcionalización de la **adenina** en el nitrógeno N9 con derivados de TPA ha dado lugar, de forma sorprendente, e inédita, a fases columnares muy bien organizadas, incluso de tipo Col_{hp}.
- Tras diferentes estudios de FTIR, RMN y DRX, apoyados por cálculos químico-cuánticos, se propone que las unidades de **adenina** se asocian mediante enlaces de hidrógeno entre el nitrógeno N7 y el grupo NH₂ de la **adenina**, para dar lugar a rosetas hexaméricas que se apilan en la fases columnares, sin ser descartable la formación de un polímero helicoidal de tipo heliceno.
- Mediante dicroísmo circular se observa que la transmisión de la quiralidad molecular a los agregados columnares de la mesofase solo se observa cuando la molécula quiral contiene el centro estereogénico en el espaciador entre la unidad de adenina y de TPA. Esto confirma que existe una disposición helicoidal de las unidades de **adenina** y TPA dentro de los agregados columnares.
- En disolución se observa transmisión de la quiralidad molecular a los agregados tanto en el caso de moléculas con el centro estereogénico en el espaciador como en las cadenas alquílicas periféricas, si bien en el

último caso la agregación es diferente y da lugar a la observación de estructuras no fibrilares por TEM.

- Los compuestos sintetizados poseen propiedades semiconductoras de tipo p, con valores de movilidad huecos que mejoran los descritos para derivados de TPA amorfos, y son comparables a otros cristales líquidos supramoleculares derivados de trifenileno.

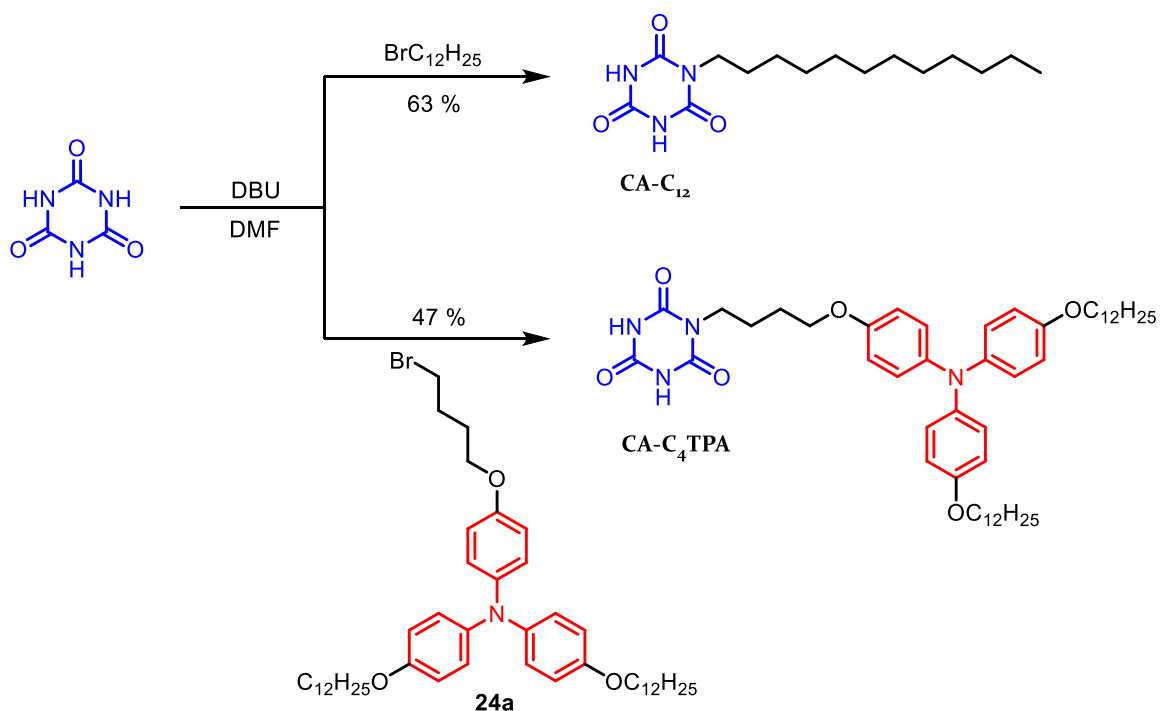
4.4. Complejos supramoleculares formados a partir de los derivados de adenina y ácido cianúrico.

4.4.1. Síntesis de los derivados de ácido cianúrico y preparación de los complejos supramoleculares 1:1

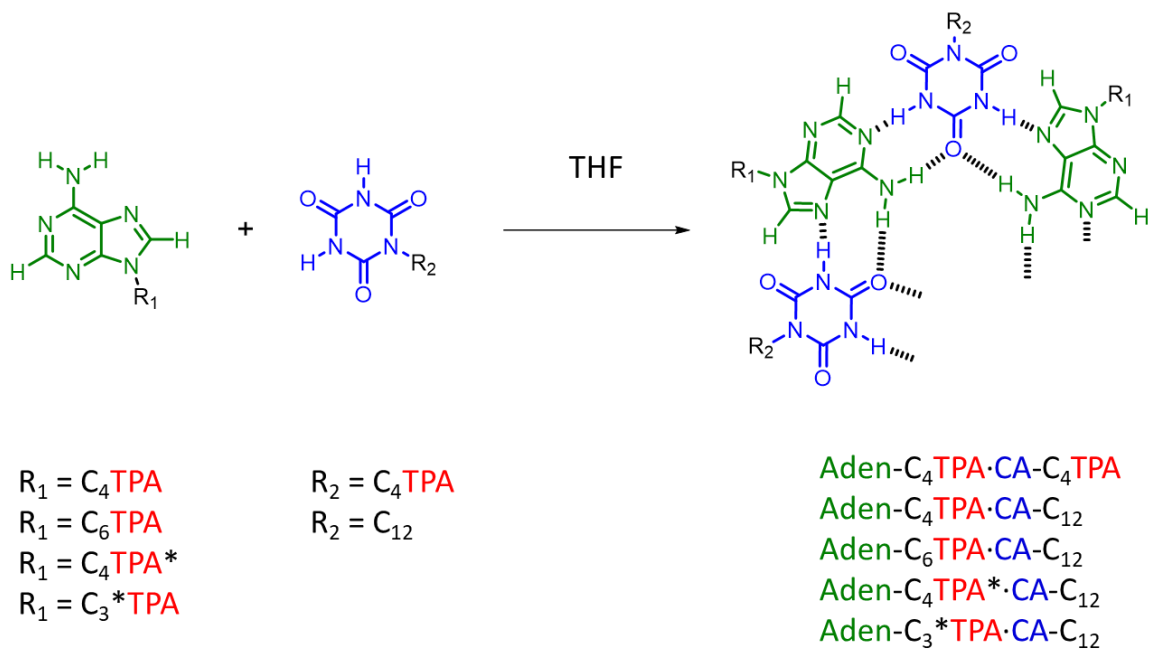
En este apartado se describe la síntesis de dos derivados de **ácido cianúrico**, **CA-C₁₂** incluye una cadena alquílica de doce átomos de carbono y **CA-C₄TPA** incluye la unidad de TPA con el espaciador de cuatro átomos de carbono descrita en el **apartado 4.3.1 (24a, Esquema 4.1)**, así como la preparación de los complejos supramoleculares de estequiometría 1:1 entre estos compuestos y los derivados de **adenina**.

Los dos derivados de **ácido cianúrico** se sintetizaron mediante una reacción de *N*-alquilación entre el **ácido cianúrico** y los respectivos bromuros de alquilo en DMF en presencia de DBU como base (**Esquema 4.2**).³⁷ Debido a que una molécula de **ácido cianúrico** puede reaccionar con tres moléculas de bromuro, se utilizó un exceso de **ácido cianúrico** (4 mol por cada mol de bromuro de alquilo) para minimizar la formación de productos disustituídos y trisustituídos. Además, como los protones de los grupos NH pueden intercambiarse con el deuterio de las moléculas de disolvente y cambiar su integración en ¹H-RMN, la obtención de los productos monosustituídos tras la purificación se corroboró por espectrometría de masas.

La preparación de los complejos supramoleculares entre los derivados de **adenina** y **ácido cianúrico** se llevó a cabo disolviendo ambos compuestos en una proporción 1:1 en THF (**Esquema 4.3**) y dejando evaporar el disolvente a temperatura ambiente con agitación orbital. Tras la evaporación, las mezclas se calentaron hasta el estado líquido isotrópico y se dejaron enfriar lentamente hasta temperatura ambiente para favorecer la homogeneidad y la formación de complejos supramoleculares.

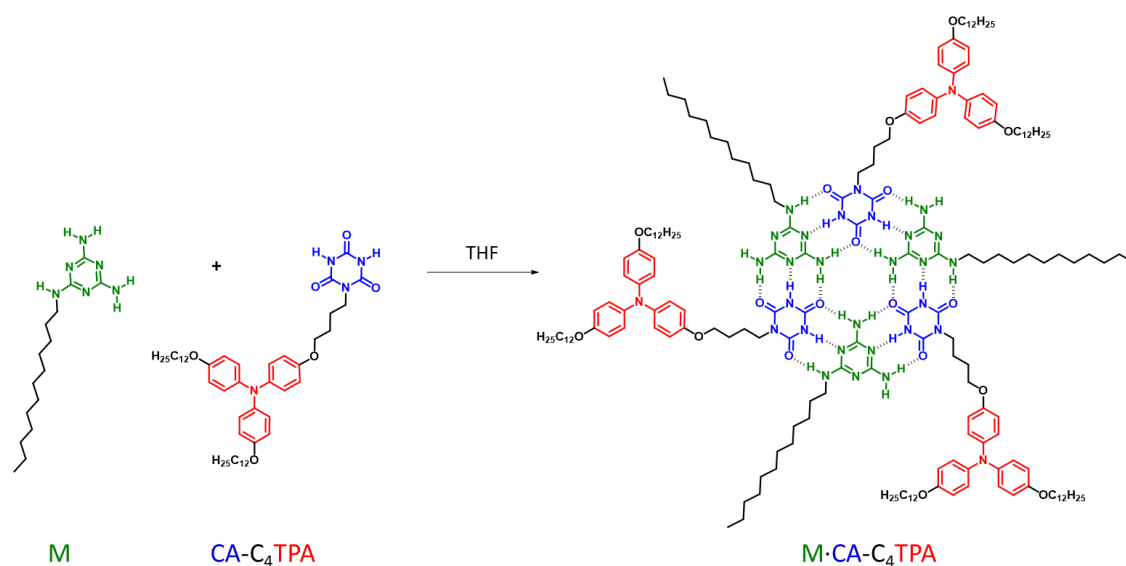


Esquema 4.2. Síntesis de los derivados CA-C₁₂ y CA-C₄TPA.



Esquema 4.3. Preparación de los complejos supramoleculares (1:1) entre los derivados de adenina y de ácido cianúrico.

Además, dado que la formación de rosetas hexaméricas entre derivados de **ácido cianúrico** y **melamina** ha sido ampliamente estudiada,³⁸ se preparó un complejo supramolecular entre el compuesto **CA-C₄TPA** con un derivado de **melamina**, funcionalizado con una cadena alquílica de doce átomos de carbono (**M**) (**Esquema 4.4**), como estrategia alternativa para organizar las unidades de **TPA** que a su vez sirviera como referencia para interpretar los datos obtenidos con los complejos **adenina-ácido cianúrico** y ayudar a confirmar su estructura.



Esquema 4.4. Preparación del complejo supramolecular (1:1) entre el derivado de **melamina M** y el compuesto **CA-C₄TPA**.

4.4.2. Caracterización de los enlaces de hidrógeno en los complejos supramoleculares

La formación de los enlaces de hidrógeno en los complejos supramoleculares se estudió mediante ¹H-RMN, ¹³C-RMN, DOSY y FTIR en estado sólido.

Por ¹H-RMN se puede observar que, al comparar los espectros del complejo supramolecular con seis unidades de **TPA Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** con sus precursores, los protones implicados en enlaces de hidrógeno muestran un desplazamiento significativo a campos más bajos debido a un desapantallamiento por la formación de los enlaces de hidrógeno (**Figura**

4.50). Los protones correspondientes al **ácido cianúrico** (H_b) son los que muestran un mayor desplazamiento, de 8.3 a 11.3 ppm, mientras que los protones del grupo NH_2 de la **adenina** (H_a) se desplazan de 5.6 a 6.5 ppm. Además, los protones aromáticos de la **adenina** (H_c y H_d) también se desapantallan debido a que probablemente, tal y como apoyan los cálculos químico-cuánticos en la formación de las rosetas hexaméricas de **adenina**, estos también son capaces de formar enlaces de hidrógeno con los grupos carbonilo $C=O$ del **ácido cianúrico** produciendo cambios en el desplazamiento químico.

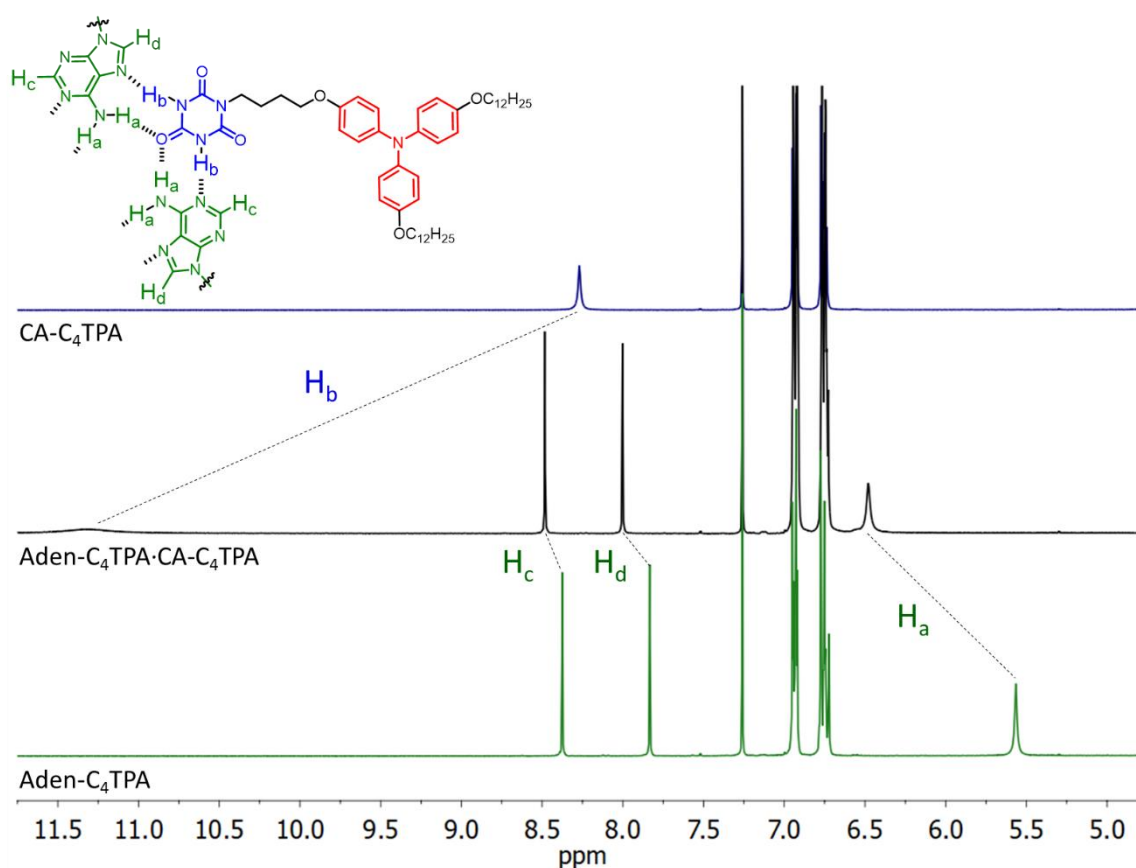


Figura 4.50. Espectros de 1H -RMN de los compuestos **CA-C₄TPA**, **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** y **Aden-C₄TPA** de una disolución 18 mM en cloroformo deuterado.

En el caso del complejo **M·CA-C₄TPA**, se puede observar un comportamiento similar, aunque con mayores desplazamientos. Como podemos ver en los espectros (**Figura 4.51**), los protones H_b correspondientes al **ácido cianúrico** se desplazan de 8.4 a 14.7 ppm, y en el caso de los protones de la unidad de **melamina** únicamente se desplazan a 7.7 ppm aquellos protones implicados

en la formación de los enlaces de hidrógeno (H_a y H_c), mientras que el protón H_d que no participa no se desplaza. También se puede observar un pequeño desplazamiento a campos más altos del CH_2 unido directamente al nitrógeno de la **melamina** que se produce al modificar el entorno químico del protón H_a .

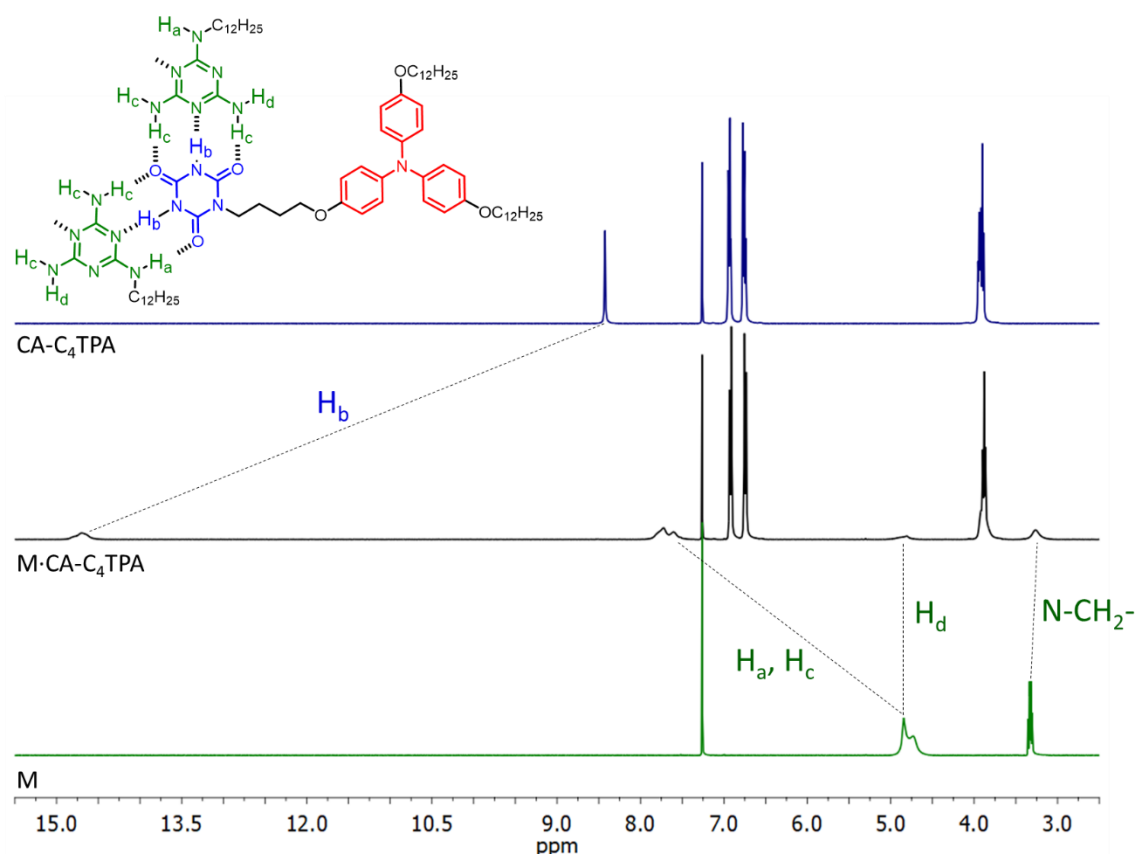


Figura 4.51. Espectros de 1H -RMN de los compuestos **CA-C₄TPA**, **M·CA-C₄TPA** y **M** de una disolución 18 mM en cloroformo deuterado.

En los espectros de ^{13}C -RMN también se observan desplazamientos de las señales. Para el complejo **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** se pueden observar cambios significativos (**Figura 4.52**) sobre todo en los carbonos del heterociclo de **ácido cianúrico**, C_6 y C_7 , que muestran un desplazamiento a campos más bajos debido a que la formación de los enlaces de hidrógeno desapantalla los átomos de carbono de los grupos $C=O$. Además, se puede ver que ambos tipos de carbono se desapantallan, lo que indica que ambos carbonilos están formando enlaces de hidrógeno y apoya que los protones

heterocíclicos de la **adenina** (H_a y H_c) se encuentran formando enlaces de hidrógeno.

Los carbonos C_1 , C_3 y C_5 de la **adenina** también muestran pequeños desplazamientos hacia campos menores, mientras que el carbono C_4 muestra un desplazamiento más significativo hacia campos más altos (**Figura 4.52**). Estos cambios son debidos a que los nitrógenos N7 y N1 de la **adenina** participan en la formación de los enlaces de hidrógeno, modificando la polarización de los enlaces C=N.

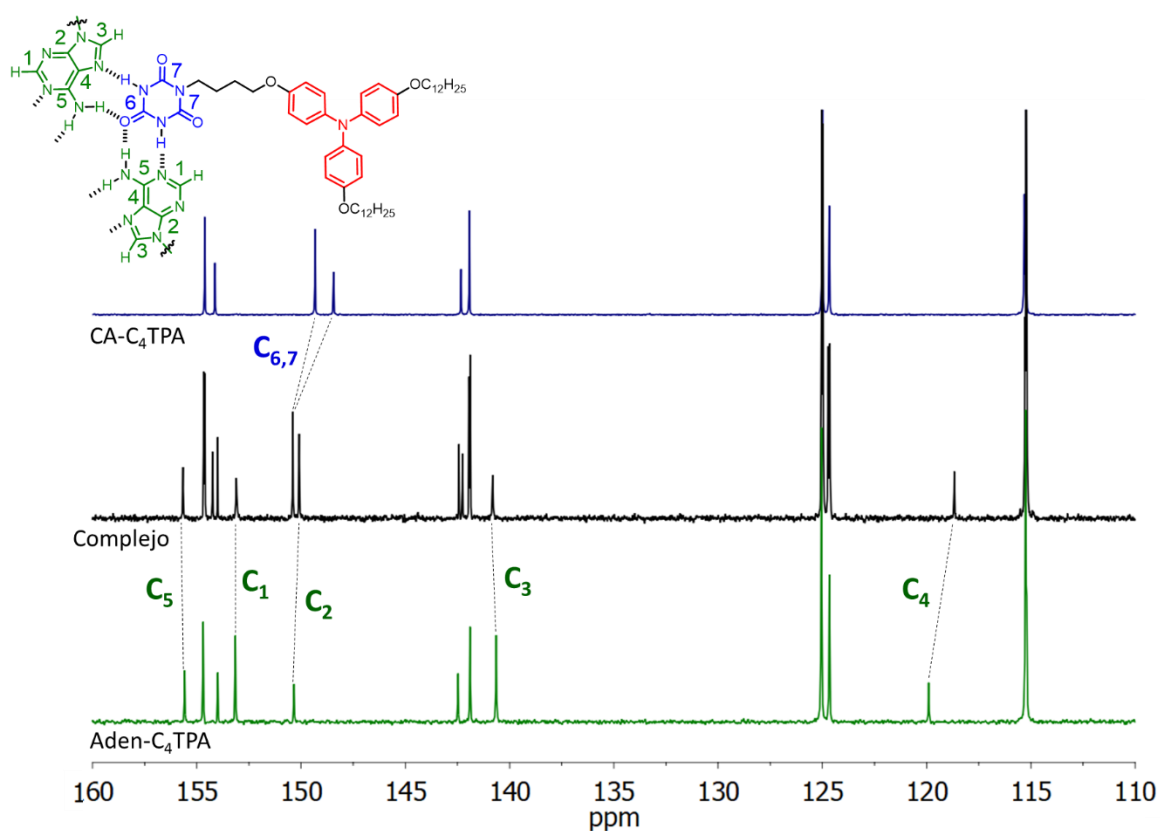


Figura 4.52. Espectros de ¹³C-RMN de los compuestos CA-C₄TPA, Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA y Aden-C₄TPA de una disolución 18 mM en cloroformo deuterado.

En el espectro de ¹³C-RMN del complejo **M·CA-C₄TPA** se pueden observar cambios significativos en los carbonos de los dos heterociclos (**Figura 4.53**). Por un lado, los carbonos C_6 y C_7 del **ácido cianúrico** se desplazan hacia campos menores, mientras que los carbonos C_1 , C_2 y C_3 de la triazina se desplazan hacia campos mayores. Esto se debe a que los átomos de carbono de los grupos carbonilo se desapantallan debido a que ceden densidad electrónica al formar los enlaces de hidrógeno, mientras que a los átomos de

carbono unidos a los grupos NH_2 les ocurre lo contrario, se apantallan debido a que reciben densidad electrónica. Además, para los carbonos C_6 y C_7 del **ácido cianúrico** también se puede observar un desdoblamiento de ambas señales, algo que se debe a que existen diferentes entornos químicos para esos mismos carbonos y que puede estar relacionado con que la **melamina** es asimétrica y en función del grupo NH_2 o NH que interaccione con los carbonilos se pueden generar especies con entornos químicos ligeramente diferentes.

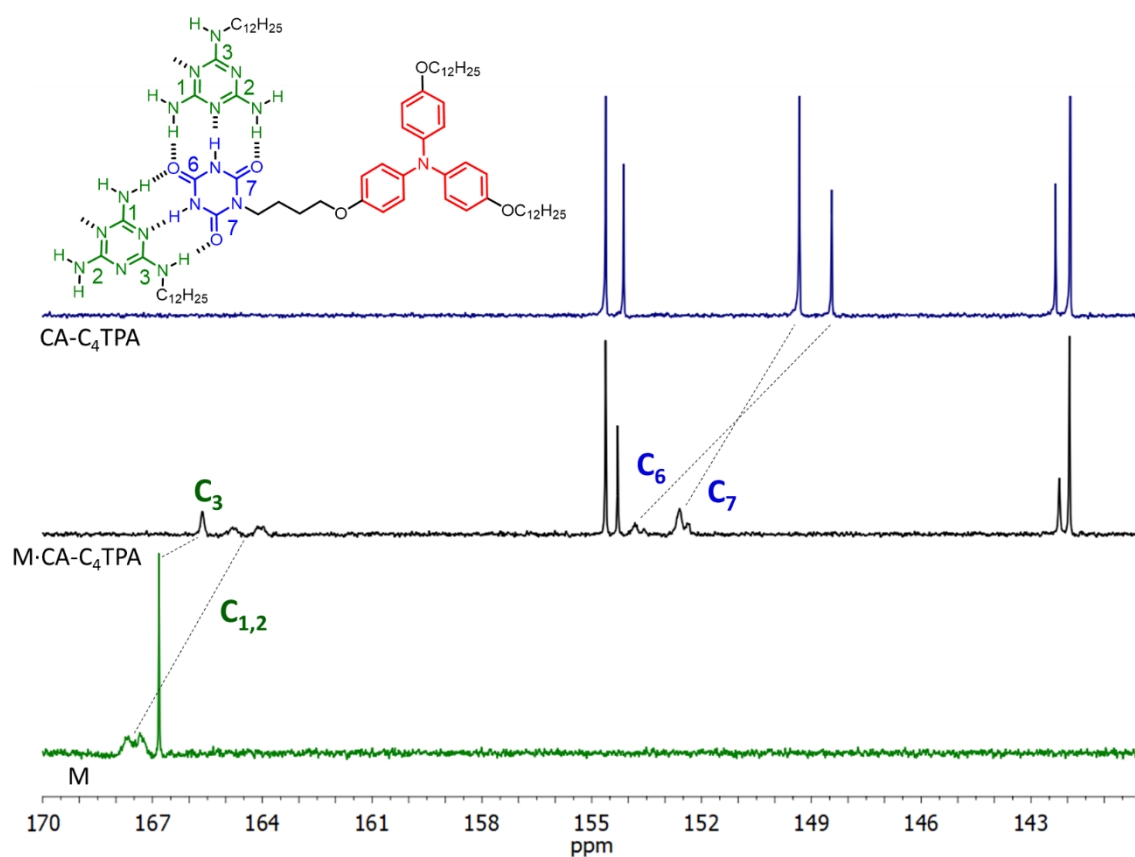


Figura 4.53. Espectros de ^{13}C -RMN de los compuestos **CA-C₄TPA**, **M-CA-C₄TPA** y **M** en cloroformo deuterado.

En este caso también se llevaron a cabo estudios DOSY en los que se compararon los espectros de difusión de los complejos supramoleculares con el espectro de difusión del compuesto **CA-C₄TPA** diluido, en el que se considera que se encuentra como especie aislada. Como puede verse en la **Figura 4.54** y en la **Figura 4.55**, los complejos tienen un tamaño mucho mayor en comparación al de la especie aislada de **CA-C₄TPA** y además se desplazan

como una única especie en lugar de dos. Estos resultados están de acuerdo con lo descrito para la formación de rosetas hexaméricas de derivados de **melamina** y **ácido cianúrico**³⁹ y de **adenina** y **ácido cianúrico**.¹⁷

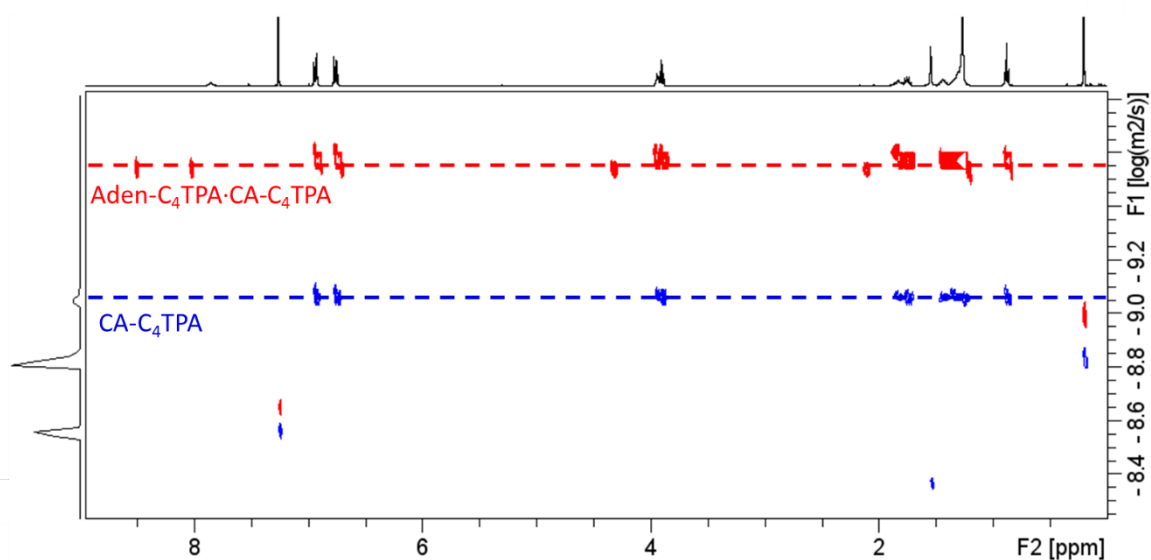


Figura 4.54. Espectros DOSY (rojo) del complejo **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** (10 mM) y (azul) del compuesto **CA-C₄TPA** (5 Mmol) en cloroformo deuterado.

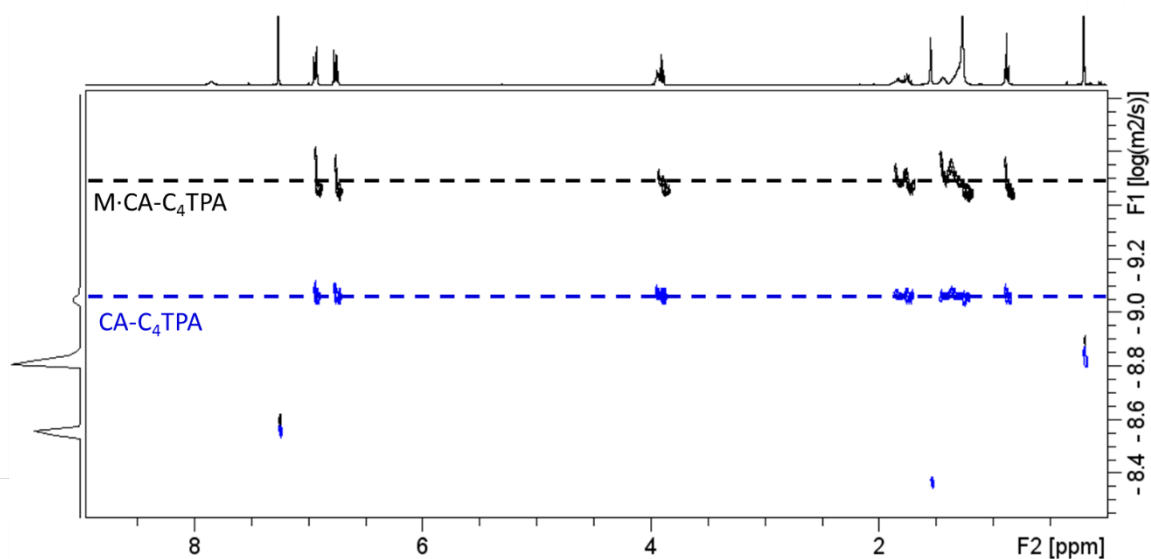


Figura 4.55. Espectros DOSY (negro) del complejo **M·CA-C₄TPA** (4 mM) y (azul) del compuesto **CA-C₄TPA** (5 Mmol) en cloroformo deuterado.

Finalmente, los espectros de FTIR de ambos complejos realizados en pastillas de KBr muestran cambios significativos en las bandas de vibración NH *st*, NH δ y C=O *st* del **ácido cianúrico** y en las bandas NH₂ *st*, NH₂ δ de la **adenina** y de la **melamina** (Figura 4.56).

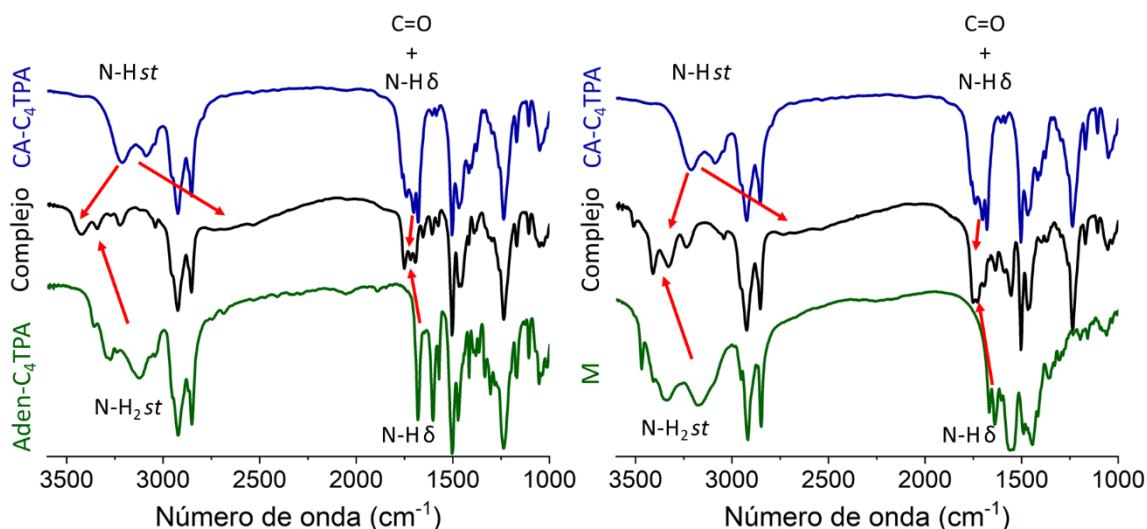


Figura 4.56. Espectros de FTIR de los compuestos **CA-C₄TPA**, **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA**, **M·CA-C₄TPA**, **Aden-C₄TPA** y **M**.

Antes de la formación de los complejos supramoleculares, el espectro del derivado de **ácido cianúrico CA-C₄TPA** puro muestra dos bandas NH *st* a 3210 y 3085 cm⁻¹ a pesar de que la molécula es simétrica y únicamente es posible un modo de vibración *st* de los grupos NH del **ácido cianúrico**. No obstante, la simulación de los modos de vibración de los grupos NH en una roseta de **ácido cianúrico** mostró que los dos grupos NH presentes en la molécula de **ácido cianúrico** pueden vibrar de manera simétrica dando lugar a la banda de 3085 cm⁻¹ y asimétrica dando lugar a la banda de 3210 cm⁻¹. Al formar los complejos supramoleculares con **adenina** y **melamina** se puede observar la aparición de una banda ancha centrada en torno a 2700 cm⁻¹ que es característica del complejo supramolecular **melamina**-cianúrico⁴⁰ y que se debe a la vibración simétrica de los dos grupos NH del **ácido cianúrico** que se encuentran formando enlaces de hidrógeno con los nitrógenos de los heterociclos de la **melamina** o la **adenina**. Además, en el caso del complejo supramolecular de **adenina** y **ácido cianúrico Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA**, en la zona de 3200-3500 cm⁻¹ pueden observarse tres bandas que corresponden con vibración asimétrica de los grupos NH del **ácido cianúrico** a 3425 cm⁻¹ y la vibración asimétrica y simétrica de los hidrógenos del grupo NH₂ de la **adenina** a 3340 y 3223 cm⁻¹, respectivamente.

Usualmente para el complejo supramolecular **melamina**-cianúrico únicamente se observan dos bandas NH₂ *st* en esta zona, la simétrica en torno

a 3230 cm^{-1} y la asimétrica en torno a 3390 cm^{-1} , ya que todos los grupos NH_2 se encuentran interaccionando mediante enlaces de hidrógeno.^{41, 42} No obstante, en nuestro caso, como se ha visto por ^1H -RMN (**Figura 4.51**), existen tres tipos diferentes de NH en la **melamina**, lo que da lugar a la aparición de más bandas.⁴³ Por otro lado, las bandas $\text{C}=\text{O}$ *st*, NH δ y NH_2 δ muestran un desplazamiento a mayores números de onda al formar el complejo supramolecular en ambos casos. En las bandas $\text{C}=\text{O}$ *st* se observa un desplazamiento de 1700 y 1740 cm^{-1} a 1720 y 1752 cm^{-1} , mientras que en las bandas NH δ y NH_2 δ de 1680 a 1695 cm^{-1} . Todos estos desplazamientos están de acuerdo con los observados para el complejo supramolecular **melamina-cianurato** descrito en la literatura, confirmando que en nuestro caso también se forman ambos tipos de complejos supramoleculares y, además, que la interacción por enlaces de hidrógeno en ambas estructuras es muy parecida.

4.4.3. Propiedades cristal líquido

4.4.3.1. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los dos derivados de **ácido cianúrico** y de los complejos supramoleculares se estudiaron por MOP, termogravimetría y DSC y se muestran en la **Tabla 4.8**.

En el caso de los complejos supramoleculares, por MOP y por DSC se confirmó que las mezclas eran homogéneas en todos los casos y que las transiciones de fase eran definidas, lo que aporta una prueba más para confirmar la formación de los complejos.

Tabla 4.8. Propiedades térmicas de los derivados de **ácido cianúrico** y de los complejos supramoleculares.

Compuesto	Propiedades térmicas (T °C, [ΔH kJ/mol])
CA-C₁₂ ^[a]	I 202 [30.4] Cr ₁ 105 [1.1] Cr ₂ Cr ₂ 105 [1] Cr ₁ 204 [30] I
CA-C₄TPA ^[a]	I III [0.6] Col _h 92 [12.8] Col _{hp(2)} 53 [1.7] Col _{hp(1)} Col _{hp(1)} 45 [1.6] Col _{hp(2)} 98 [14.1] Col _h II3 [0.5] I
Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA ^[b]	I 165 N _D 155 [16.3] N _L 143 [3.7] Col _{h(2)} 91 [0.7] Col _{h(1)} Col _{h(1)} 87 [1.3] Col _{h(2)} 145 [2.9] N _L 158 N _D 169 [19.1] I
Aden-C₄TPA·CA-C₁₂ ^[a]	I 162 [22.3] Col _h Col _h 167 [22.3] I
Aden-C₆TPA·CA-C₁₂ ^[a]	I 153 [11.7] Col _h Col _h 159 [11.8] I
Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂ ^[a]	I 168 [24.7] Col _h Col _h 172 [25.1] I
Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂ ^[a]	I 155 [23.8] Col _h Col _h 160 [23.5] I
Aden-C₃*TPA (S)·CA-C₁₂ ^[a]	I 155 [24.3] Col _h Col _h 160 [24] I
M·CA-C₄TPA ^[a]	I 213 [4.8] Col _{hp} Col _{hp} 215 [5.1] I

^[a] Datos térmicos obtenidos mediante DSC a 10 °C/min durante el primer enfriamiento y el segundo calentamiento. Temperaturas tomadas en el onset.

^[b] Datos térmicos obtenidos mediante DSC a 2 °C/min durante el primer enfriamiento y el segundo calentamiento. Temperaturas tomadas en el onset.

El compuesto **CA-C₁₂** es un sólido cristalino con un punto de fusión de 207 °C. Por el contrario, el compuesto **CA-C₄TPA** es un sólido cristalino que durante el primer calentamiento funde en torno a 100 °C y posteriormente pasa al estado líquido isótropo a 113 °C. Tras enfriar desde el estado líquido isótropo, en torno a 110 °C, se observa la formación de una textura cónico focal típica de una fase columnar (**Figura 4.57a**). Por debajo de 90 °C, se observa una transición en la que se producen pequeños cambios en la textura (**Figura 4.57b**) y el material deja de ser fluido. Al bajar la temperatura y acercarse a

temperatura ambiente, se observa un cambio de color progresivo de gris a tonos magentas y anaranjados (**Figura 4.57c**).

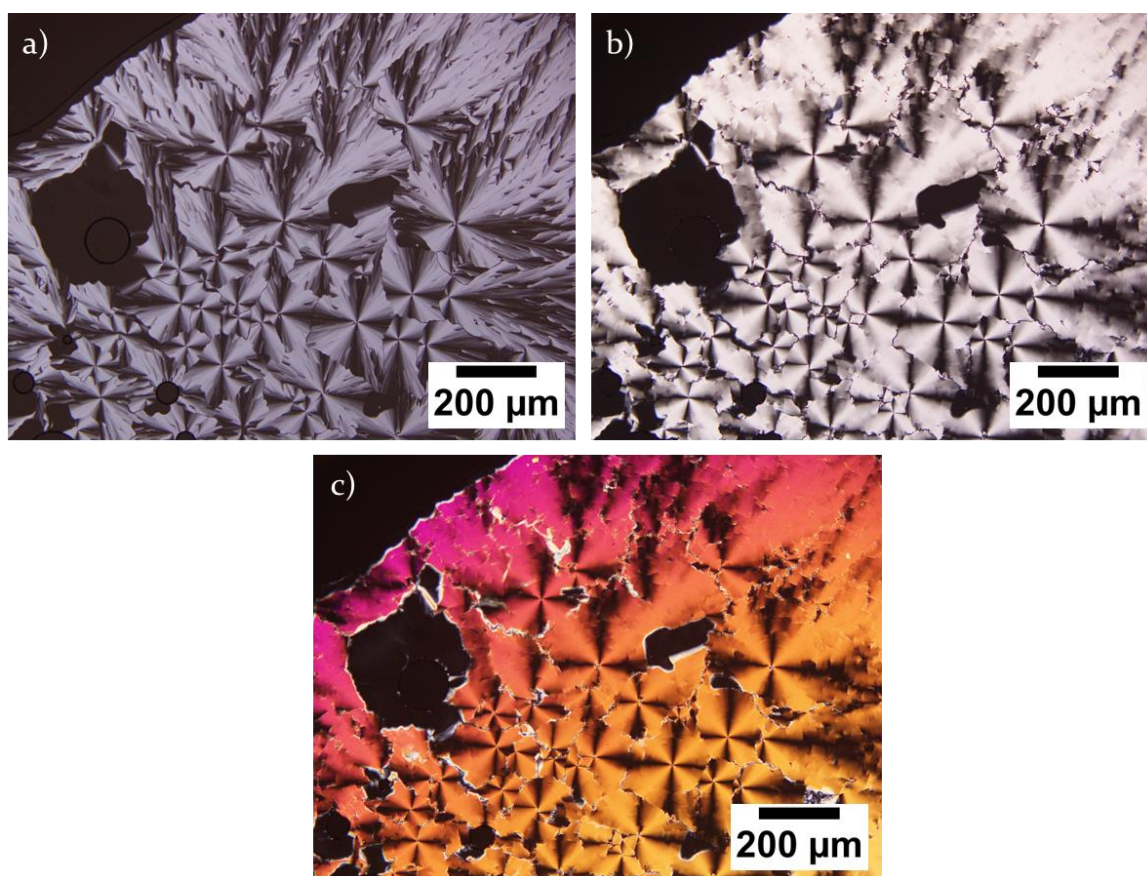


Figura 4.57. Fotografías de las texturas observadas por MOP del compuesto CA-C₄TPA a (a) 105 °C, (b) 85 °C y (c) temperatura ambiente.

Para el complejo **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** durante el calentamiento se observa una transición por encima de 145 °C en la que desaparece la birrefringencia (**Figura 4.58a**), pero al aplicar estrés mecánico el material mantiene la fluidez de una fase cristal líquido y aparece birrefringencia (**Figura 4.58b**). Al seguir calentando, el material empieza a adquirir fluidez y en torno a 170 °C se deja de observar birrefringencia al aplicar estrés mecánico, lo que permitió confirmar la transición a líquido isotrópico. Tras enfriar desde el estado líquido isotrópico, por debajo de 170 °C se empieza a observar de nuevo birrefringencia al aplicar estrés mecánico y por debajo de 145 °C se observa la aparición de una textura de tipo *Schlieren* (**Figura 4.58c**) que se mantiene hasta llegar a temperatura ambiente (**Figura 4.58d**).

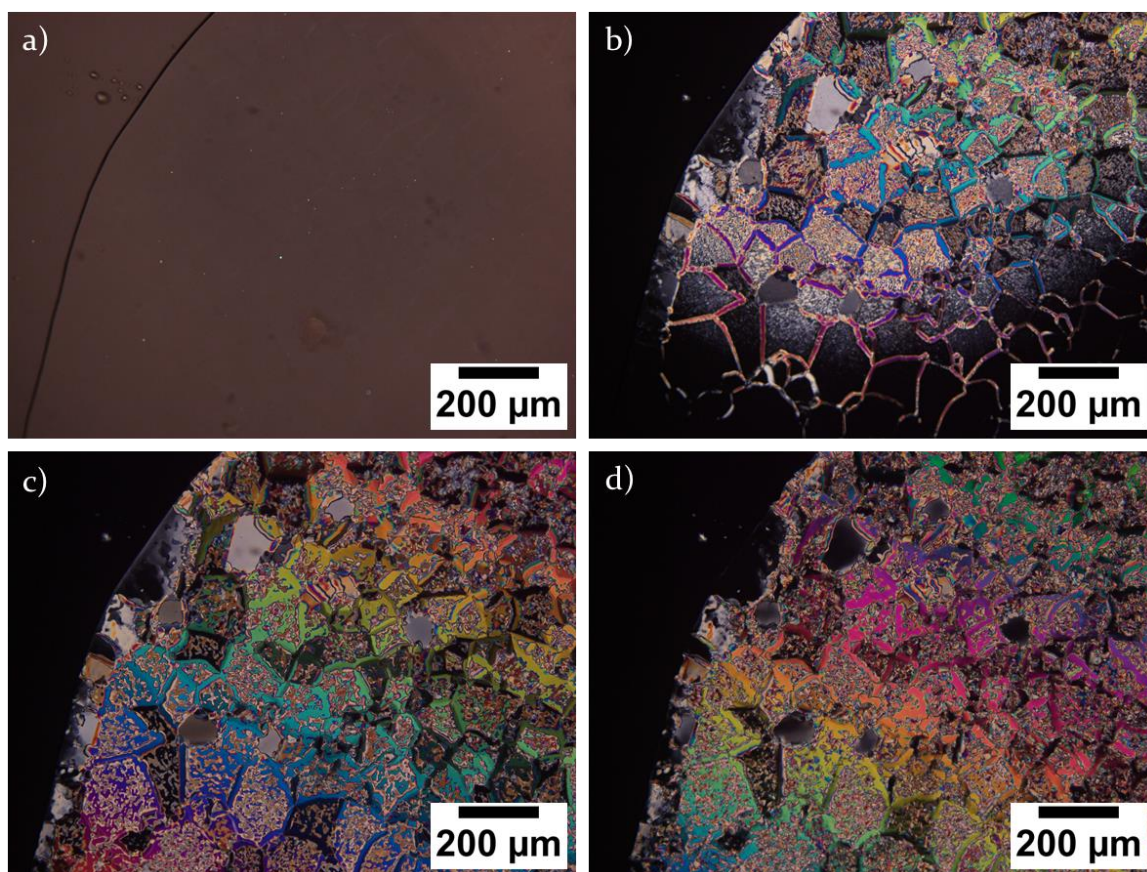


Figura 4.58. Fotografías de las texturas observadas por MOP del compuesto **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** a (a) 160 °C, (b) 160 °C aplicando estrés mecánico, (c) 140 °C y (d) temperatura ambiente.

Para el resto de los complejos de **adenina** y **ácido cianúrico** no se observan más transiciones que el paso a líquido isótropo durante el calentamiento en torno a 160-170 °C y la formación de la mesofase durante el enfriamiento en torno a 150-160 °C. Además, todos ellos dan lugar a texturas cónico-focales típicas de mesofases columnares (**Figura 4.59**).

El complejo supramolecular de **melamina** y **ácido cianúrico** **M·CA-C₄TPA** posee una temperatura de aclaramiento notablemente más elevada (215 °C) en comparación con sus análogos de **adenina**. A esta temperatura pueden contribuir un mayor grado de orden con interacciones intermoleculares más fuertes y enlaces de hidrógeno múltiples entre los dos componentes.

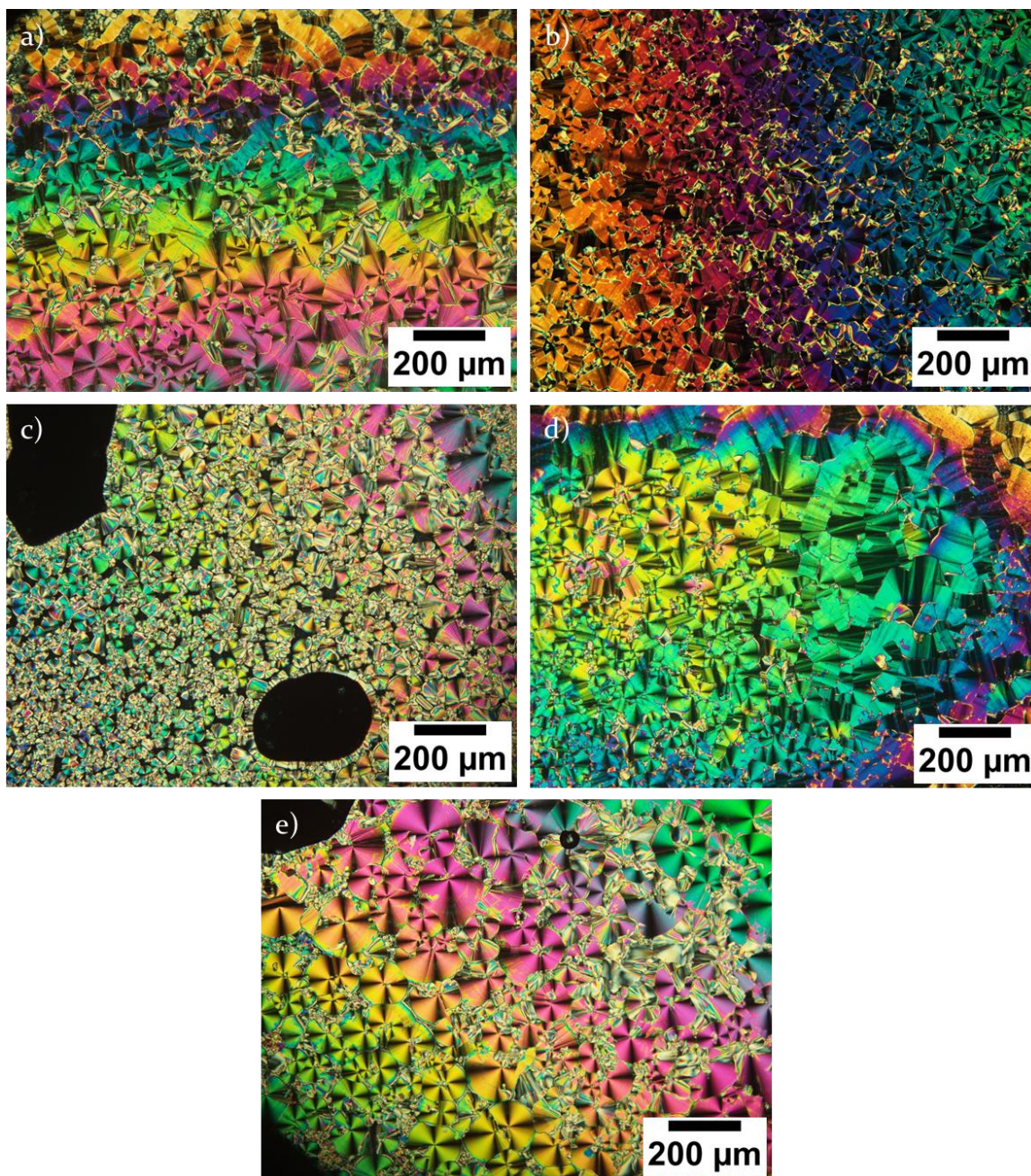


Figura 4.59. Fotografías de las texturas observadas por MOP de los compuestos (a) Aden- C_4 TPA·CA- C_{12} , (b) Aden- C_6 TPA·CA- C_{12} , (c) Aden- C_4 TPA*·CA- C_{12} , (d) Aden- C_3^* TPA·CA- C_{12} (*R*), (e) Aden- C_3^* TPA·CA- C_{12} (*S*) a temperatura ambiente.

Durante el enfriamiento el complejo $M \cdot CA - C_4TPA$, además de la formación de la mesofase en torno a $210\text{ }^\circ\text{C}$ para la que se observó una textura cónicofocal (**Figura 4.60a**), se observó un cambio de textura en torno a $90\text{ }^\circ\text{C}$ en el que los abanicos se estrían (**Figura 4.60b**), a pesar de que por DSC no se observó ninguna transición.

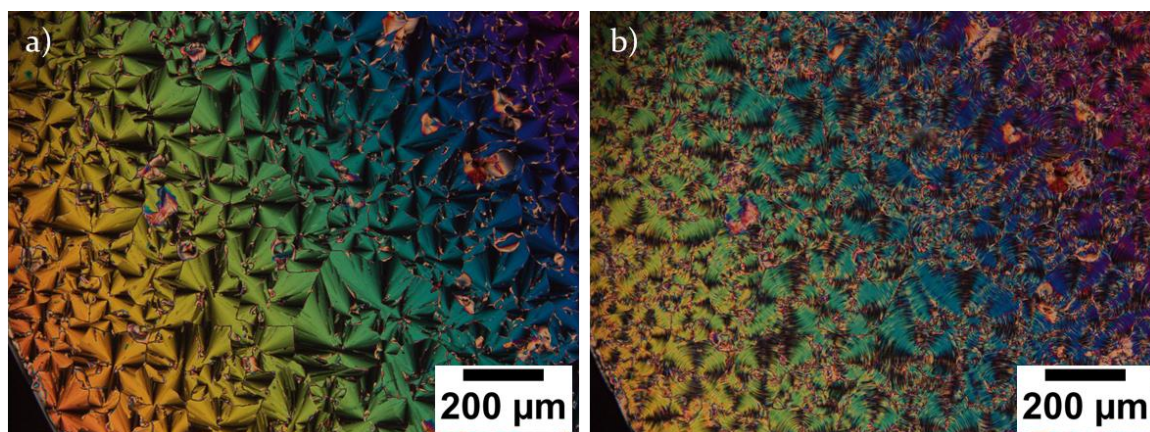


Figura 4.60. Fotografías de las texturas observadas por MOP del compuesto M-CA-C₄TPA a (a) 200 °C y (b) temperatura ambiente.

En el termograma del compuesto CA-C₄TPA se pueden observar tres transiciones durante el primer ciclo de calentamiento, a 92 °C, 100 °C y a 114 °C (**Figura 4.61a**). Las dos últimas se corresponden con las transiciones observadas al MOP de fusión y paso a líquido isotrópico, respectivamente. Durante el ciclo de enfriamiento se observan de nuevo tres transiciones, la primera de ellas, a 111 °C, corresponde con la formación de la mesofase (**Figura 4.61b**). La segunda, a 92 °C, está de acuerdo con la transición observada por MOP y podría atribuirse a un proceso de cristalización ya que se trata de una transición con una entalpía grande. No obstante, en esta fase por DRX se sigue observando el halo difuso característico del estado cristal líquido y además las reflexiones observadas indexan con una mesofase Col_h, por lo que para esta transición se propone la formación de una fase columnar hexagonal plástica (Col_{hp}) (ver apartado DRX). La tercera transición, en torno a 53 °C, posee un valor de entalpía bajo y tal como se deduce de los experimentos de DRX es debida a la formación de una fase Col_{hp} con orden helicoidal. Durante el segundo calentamiento se puede observar una transición que no se observa durante el primer calentamiento a 45 °C. Esta transición coincide con la observada a 53 °C durante el enfriamiento. Además, se observa de nuevo la transición a 100 °C, que se ensancha bastante en comparación a la observada durante el primer calentamiento (**Figura 4.61b**), y el paso a líquido isotrópico a 111 °C.

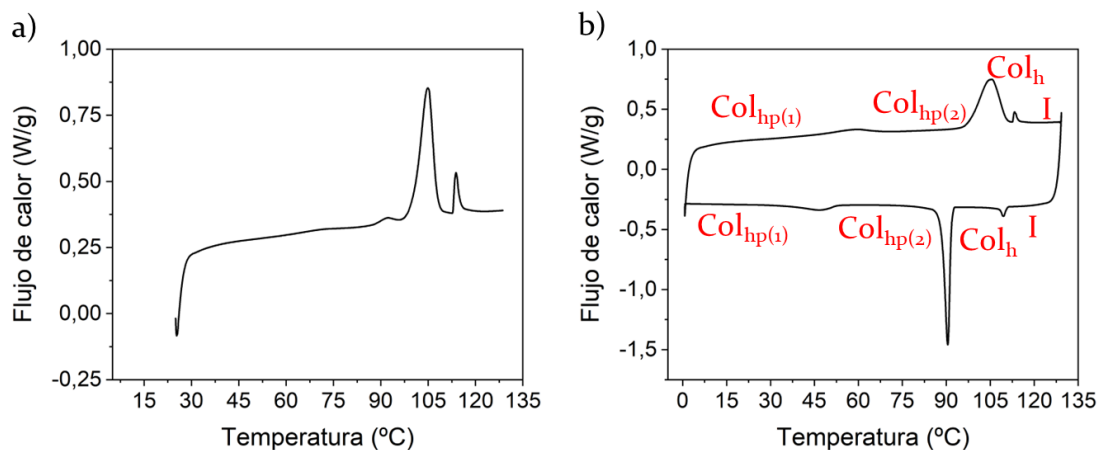


Figura 4.61. Termogramas de DSC del compuesto **CA-C₄TPA** correspondientes (a) al primer calentamiento y (b) al primer enfriamiento y segundo calentamiento registrados a 10 °C/min.

En cuanto a los complejos, los termogramas muestran una única transición debida al paso a líquido isotrópico durante el calentamiento y a la formación de la mesofase durante el enfriamiento, a excepción del complejo **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** que mostró cuatro transiciones en el termograma. De estas cuatro transiciones, la de 145 °C coincide con la pérdida de birrefringencia observada por MOP y la de 170 °C con el paso a líquido isotrópico.

Cabe destacar que los puntos de aclaramiento de los heterocomplejos supramoleculares son bastante más elevados que los de los precursores con unidades de trifenilamina (**Aden-C_xTPA** y **CA-C₄TPA**), indicando una mayor estabilidad estructural de los complejos formados frente a la de sus precursores. También puede observarse que las entalpías de las transiciones de paso a líquido isotrópico y formación de la mesofases son inusualmente elevadas (ver **Tabla 4.8**) para tratarse de fases cristal líquido, algo que evidencia que las mesofases formadas poseen un alto grado de orden.³³

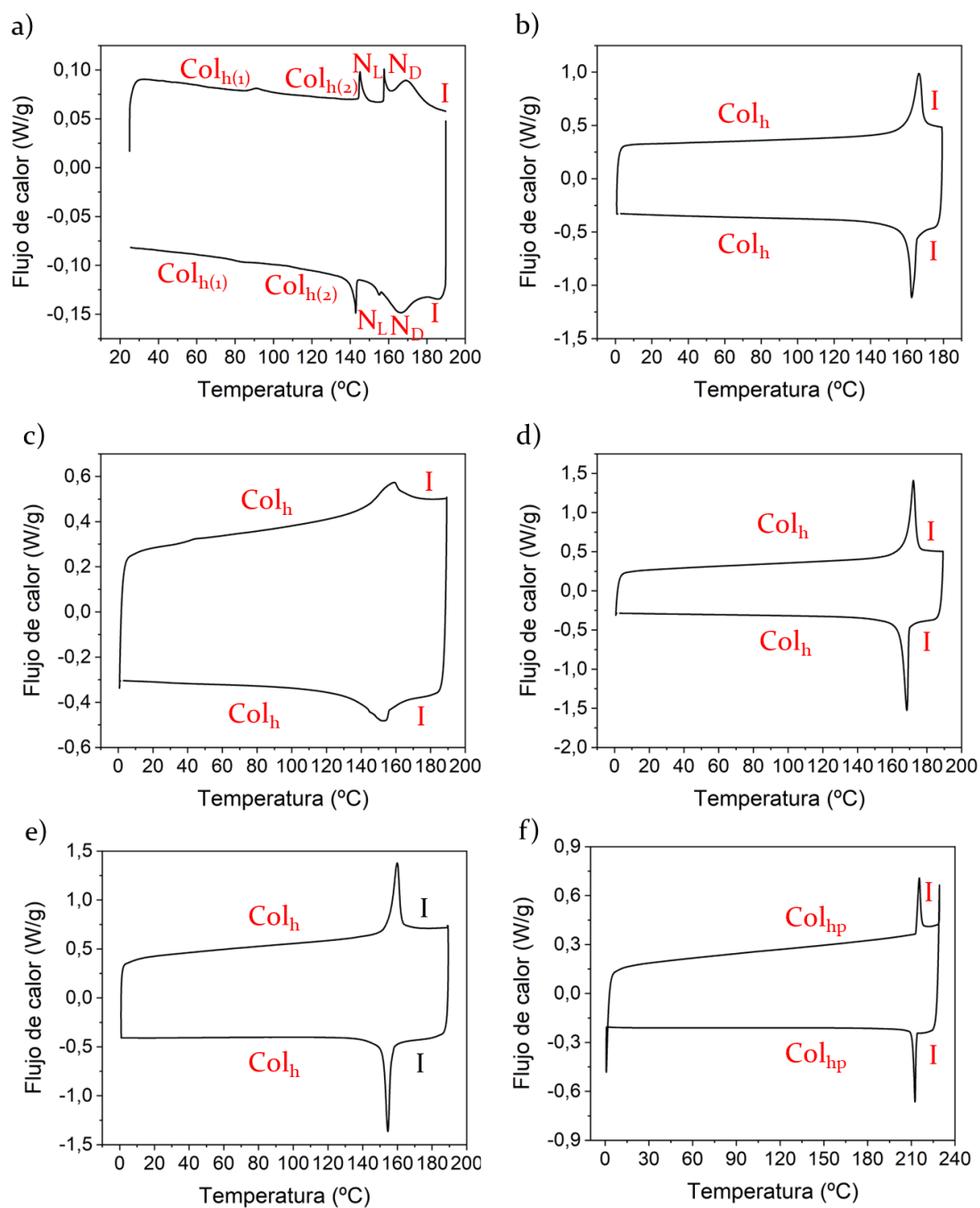


Figura 4.62. Termogramas de DSC de los compuestos (a) Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA, (b) Aden-C₄TPA·CA-C₁₂, (c) Aden-C₆TPA·CA-C₁₂, (d) Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂, (e) Aden-C₃*TPA(R)·CA-C₁₂, y (f) M·CA-C₄TPA correspondientes al primer calentamiento y al primer enfriamiento y segundo calentamiento registrados a 10 °C/min.

4.4.3.2. Estudio estructural por DRX

El estudio estructural de las fases del compuesto CA-C₄TPA y de los complejos supramoleculares se llevó a cabo mediante DRX a diferentes temperaturas enfriando los materiales desde el estado líquido isotrópico. Además, se realizaron estudios en muestras alineadas mecánicamente, en las que, para evitar la pérdida del alineamiento los estudios a temperatura variable se realizaron durante el proceso de calentamiento. Los datos obtenidos se muestran en la **Tabla 4.9**.

Tabla 4.9. Datos de DRX obtenidos para compuesto CA-C₄TPA y los complejos supramoleculares.

Compuesto	T (°C)	Mesofase	Parámetros de red	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	Índices de Miller (hkl)
CA-C ₄ TPA	t.a.	Col _{hp} (1)	a = 49.5 Å c = 4.7 Å	42.9	42.9	(100)
				16.2	16.2	(210)
				14.1	14.3	(300)
				12	11.9	(310)
				9.9	9.8	(320)
				7	7.1	(430)
				4.7		(002)
				4.5 (dif)		
	4.4 ^[a]		(102)			
	70	Col _{hp} (2)	a = 51.4 Å c = 4.7 Å	44.8	44.5	(100)
				17	16.8	(210)
				15	14.8	(300)
				9.9	10.2	(320)
				4.7		(002)
4.5 (dif)						
4.4		(102)				

				42.9	42.9	(100)	
				24.7	24.8	(110)	
				16.2	16.2	(210)	
				14.3	14.3	(300)	
				11.9	11.9	(310)	
			$a = 49.5 \text{ \AA}$	10.6	10.7	(400)	
			$c = 3.3 \text{ \AA}$	9.8	9.8	(320)	
				9.2	9.3	(410)	
				8.2	8.3	(330)	
				8	8.1	(420)	
				4.5			
				3.3		(001)	
Aden- C₄TPA·CA- C₄TPA	100	Col_{h(2)}	$a = 47.4 \text{ \AA}$	41.1	41.1	(100)	
				23.5	23.7	(110)	
				15.5	15.5	(210)	
				11.3	11.4	(310)	
				10.2	10.3	(400)	
				9.4	9.4	(320)	
				8.9	9	(410)	
				4.5 (dif)			
				38.9	38.9	(100)	
				14.8	14.7	(210)	
10.9	10.8	(310)					
8.7	8.9	(320)					
			4.5 (dif)				
148	N_L	$a = 44.9 \text{ \AA}$	38.9		(100)		
			14.8	14.7	(210)		
			10.9	10.8	(310)		
			8.7	8.9	(320)		
			4.5 (dif)				
160	N_D		38.9		(100)		
			4.5 (dif)				
Aden- C₄TPA·CA-C₁₂	t.a.	Col_h	$a = 41.5 \text{ \AA}$	35.9	35.9	(100)	
					20.7	20.7	(110)
					17.9	18	(200)
					13.6	13.6	(210)
					11.9	12	(300)
					10.3	10.4	(220)
					9.9	10	(310)
					8.9	9	(400)
					8.2	8.2	(320)
					7.8	7.8	(410)
			4.5 (dif)				
			3.3		(001)		

Aden-C₆TPA· CA-C₁₂	t.a.	Col_h	a = 50.9 Å	43.3	43.3	(100)
				24.9	25	(110)
				21.5	21.7	(200)
				16.5	16.4	(210)
				14.3	14.4	(300)
				12.5	12.5	(220)
				12	12	(310)
				10.8	10.9	(400)
				9.9	9.9	(320)
				9.4	9.4	(410)
				4.5 (dif)		
Aden-C₄TPA*· CA-C₁₂	t.a.	Col_h	a = 38.5 Å c = 3.3 Å	33.3	33.3	(100)
				19.2	19.2	(110)
				16.6	16.7	(200)
				12.6	12.6	(210)
				11.1	11.1	(300)
				9.6	9.6	(220)
				9.2	9.2	(310)
				8.3	8.3	(400)
				7.6	7.6	(320)
				7.2	7.3	(410)
				4.5 (dif)		
Aden-C₃*TPA· CA-C₁₂(R) y (S)	t.a.	Col_h	a = 39.3 Å c = 3.3 Å	34	34	(100)
				19.7	19.6	(110)
				17	17	(200)
				12.9	12.9	(210)
				11.4	11.3	(300)
				9.8	9.8	(220)
				9.5	9.4	(310)
				8.6	8.5	(400)
				7.9	7.8	(320)
				7.4	7.4	(410)
				4.5 (dif)		
				3.3		(001)

M-CA-C ₄ TPA	t.a.	Col _{hp}	a = 39.3 Å c = 3.3 Å	34	34	100)
				19.8	19.6	(110)
				17	17	(200)
				13	12.9	(210)
				11.4	11.3	(300)
				9.8	9.8	(220)
				9.5	9.4	(310)
				8.6	8.5	(400)
				7.9	7.8	(320)
				7.5	7.4	(410)
				6.6		
				4.5 (dif)		
				3.8		(002)
3.3 ^[a]		(102)				

Col_h = Columnar hexagonal; Col_{hp} = Columnar hexagonal plástica; dif = halo difuso; ^[a]reflexión reforzada en cuatro máximos paralelos a la dirección de alineamiento en muestras parcialmente orientadas.

En los difractogramas del compuesto CA-C₄TPA medidos a temperatura ambiente (**Figura 4.63a,b**), a ángulos bajos y medios se observan seis reflexiones en relación d , $d/\sqrt{7}$, $d/\sqrt{9}$, $d/\sqrt{13}$, $d/\sqrt{19}$ y $d/\sqrt{37}$ que pueden indexarse con las reflexiones (100), (210), (300), (310), (320) y (430) de una red hexagonal, respectivamente. En la zona de ángulos altos, además del halo difuso debido a las cadenas alquílicas a 4.5 Å, pueden observarse dos reflexiones más a 4.7 Å y 4.4 Å que corresponden con las reflexiones 002 y 102, respectivamente, de una fase columnar plástica.⁴⁴ Al alinear mecánicamente la muestra (**Figura 4.63b**), puede verse que las reflexiones de ángulos bajos y medios se ven reforzadas perpendicularmente a la dirección de alineamiento debido a que están relacionadas con la red bidimensional, mientras que las reflexiones de alto ángulo se ven reforzadas en la dirección de alineamiento, confirmando que están relacionadas con el apilamiento de las unidades discóticas. Además, la reflexión a 4.4 Å se desdobra en cuatro máximos que se encuentran formando un ángulo de 25° con respecto al eje de la dirección de alineamiento. Este patrón es típico de organizaciones helicoidales en las que el núcleo central se encuentra en un plano diferente al de los sustituyentes de la periferia.^{27, 45, 46} Considerando que el **ácido cianúrico** tiende a formar rosetas hexaméricas,^{38, 47} esta reflexión se puede atribuir a que las unidades de TPA, a pesar de poseer una conformación de

tipo *propeller*, poseen una distancia de apilamiento de 4.4 Å y se encuentran inclinadas 25° respecto al plano de la roseta central de **ácido cianúrico**. Por otro lado, la reflexión a 4.7 Å podrían ser debida a la distancia de apilamiento entre las rosetas centrales.

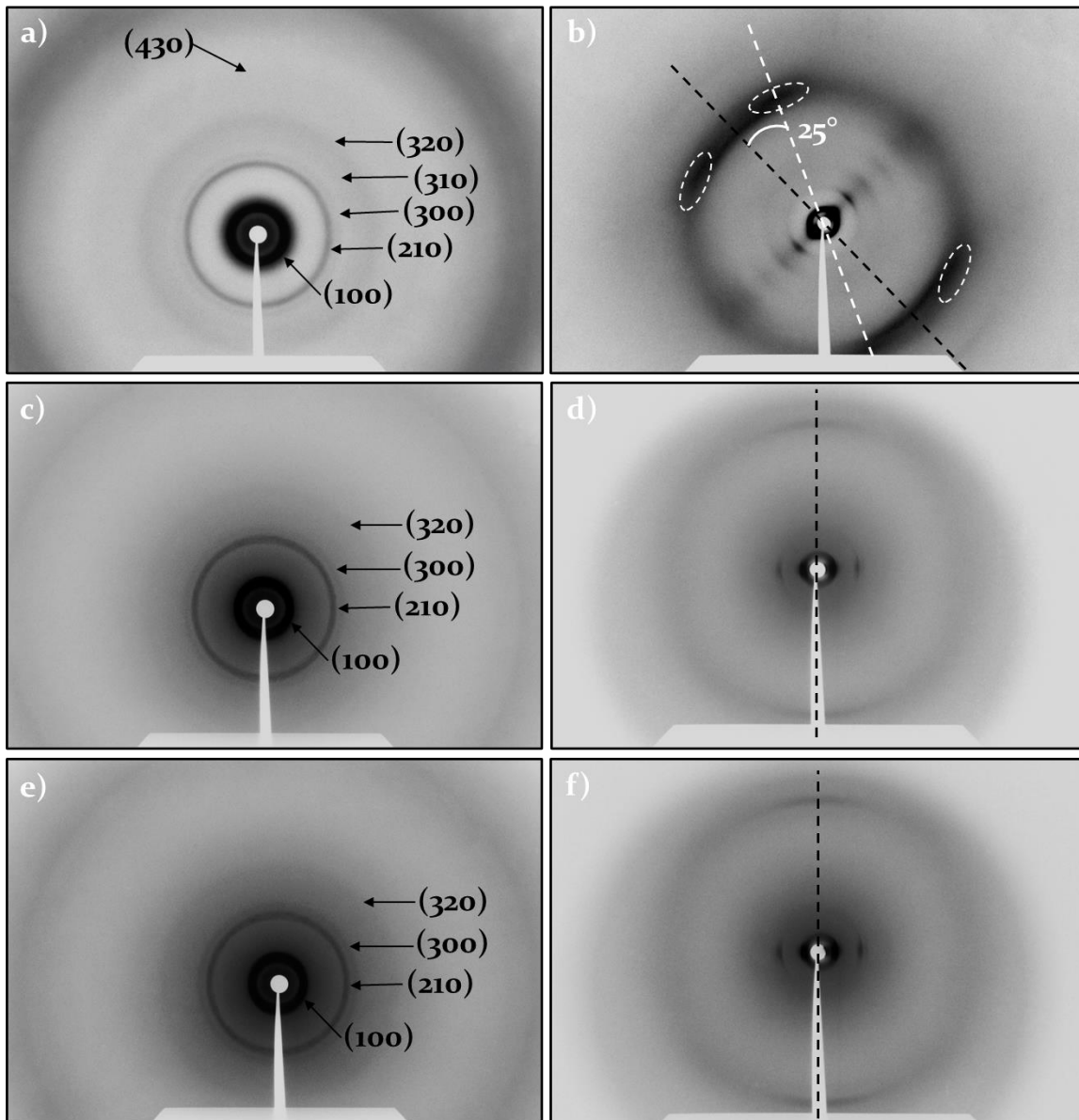


Figura 4.63. Difractogramas de RX del compuesto CA-C₄TPA a (a, b) temperatura ambiente, (c, d) 70 °C, (e) 100 °C y (f) 108 °C.

Al aumentar la temperatura y llegar a la segunda fase, en los difractogramas (**Figura 4.63c,d**) puede verse como las reflexiones difusas de ángulo medio ya no están presentes y se observan cuatro reflexiones en relación d , $d/\sqrt{7}$, $d/\sqrt{9}$, $d/\sqrt{19}$ indexables con las reflexiones (100), (210), (300), y (320) de una red

hexagonal, respectivamente. Además, las dos reflexiones a ángulos grandes se mantienen indicando que se trata de otra fase Col_{hp} , aunque si bien en este caso al alinear la muestra la reflexión a 4.4 \AA no se desdobra en cuatro, indicando que puede haberse perdido la estructura helicoidal debido a una mayor movilidad conformacional al aumentar la temperatura.

Finalmente, en la fase de mayor temperatura se realizaron medidas a $108 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el calentamiento y a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el enfriamiento. En los difractogramas se pueden observar las mismas reflexiones y los mismos parámetros estructurales que en la fase Col_{hp} de alta temperatura (**Figura 4.63e, f**). Esto podría deberse a que, al tratarse de una transición muy ancha, durante el calentamiento no se produjo la transición de fase por completo, mientras que durante el enfriamiento al poseer histéresis y medir por debajo de $105 \text{ }^\circ\text{C}$, es posible que durante el tiempo de medida se produjese el cambio de fase.

Haciendo uso de la fórmula de la densidad $\rho = (M_w \cdot Z)/(N_A \cdot V)$ y los datos obtenidos por DRX se confirmó que el número de moléculas por unidad discótica en las diferentes fases considerando una distancia de apilamiento intermedia de 4.5 \AA y una densidad de 0.9 g/cm^3 es $Z = 6.2$. Este resultado está de acuerdo con la formación de rosetas hexaméricas formadas por enlaces de hidrógeno complementarios que pueden establecer consigo mismo las moléculas de **ácido cianúrico** (**Figura 4.64**).^{38, 47}

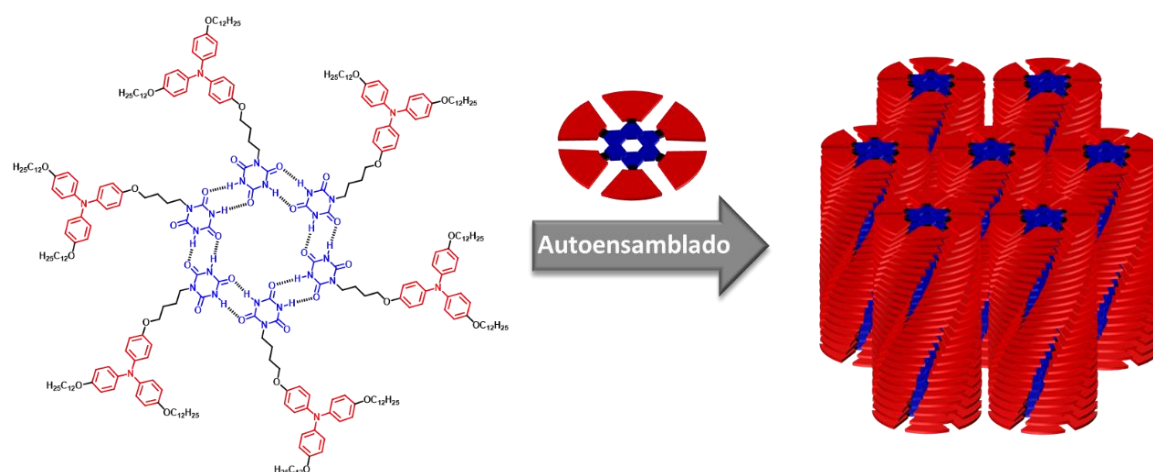


Figura 4.64. Representación esquemática de la roseta hexamérica formada por el compuesto **CA-C₄TPA** y el autoensamblado de las unidades discóticas en una fase columnar hexagonal.

El complejo **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** se estudió a temperatura variable ya que como se observa por MOP y DSC muestra tres transiciones diferentes antes de llegar al estado líquido isotrópico. A temperatura ambiente (**Figura 4.65a, b**), en la zona de bajo y medio ángulo del difractograma se observan varias reflexiones en relación d , $d/\sqrt{3}$, $d/\sqrt{7}$, $d/\sqrt{9}$, $d/\sqrt{13}$, $d/\sqrt{16}$, $d/\sqrt{19}$, $d/\sqrt{21}$, $d/\sqrt{27}$ y $d/\sqrt{28}$ indexables con las reflexiones (100), (110), (210), (300), (310), (400), (320), (410), (330) y (420) de una red hexagonal, respectivamente. Además, en la zona de alto ángulo puede verse el halo difuso característico del estado cristal líquido a 4.5 Å y una reflexión fina e intensa a 3.3 Å debido a un orden intracolumnar de largo alcance.

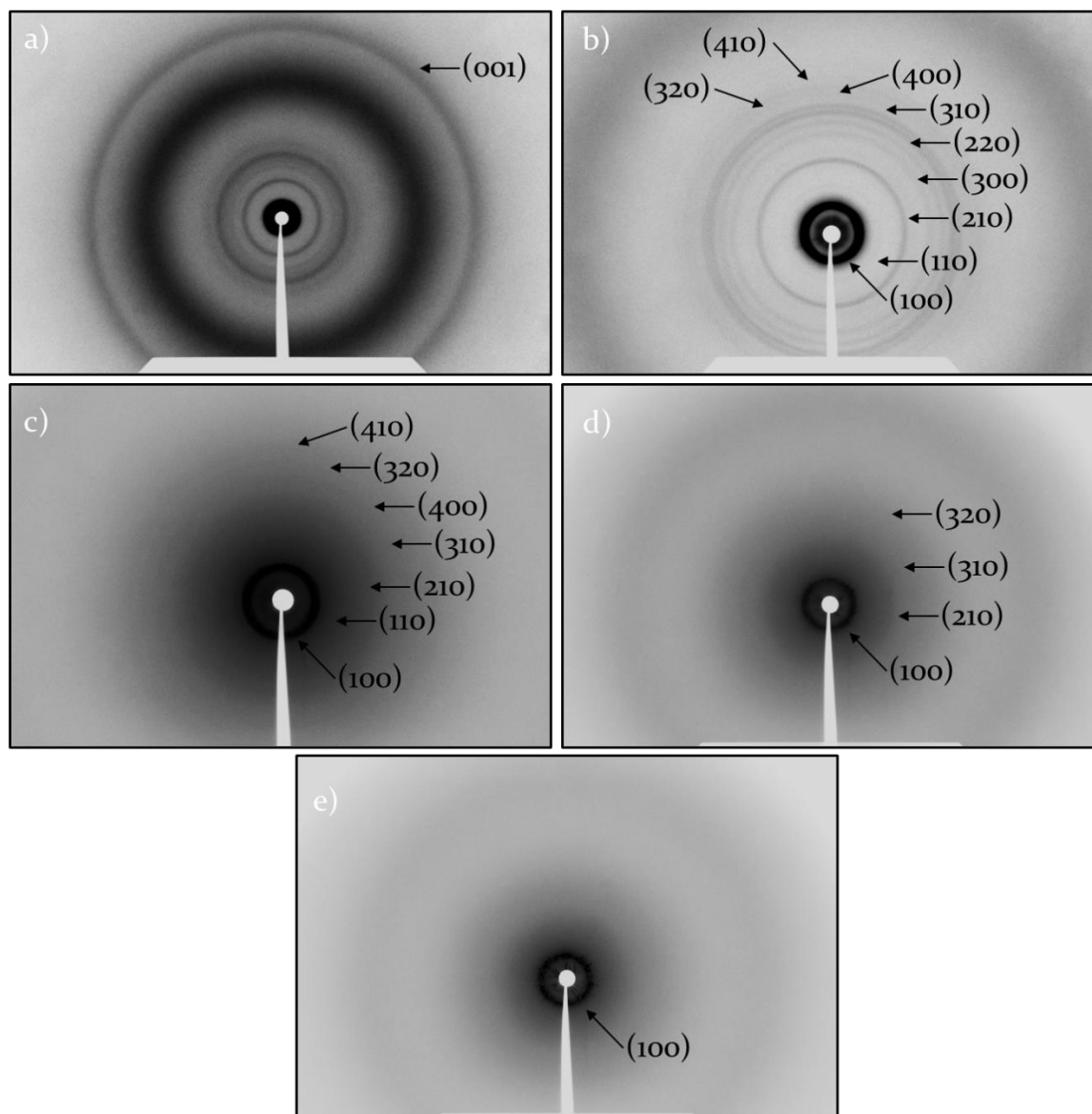


Figura 4.65. Difractogramas de RX del complejo **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** a (a, b) temperatura ambiente, (c) 100 °C, (d) 148 °C y (e) 160°C.

Al calentar el complejo a 100 °C (**Figura 4.65c**), tras la primera transición, desaparecen algunas reflexiones en la zona de bajo y medio ángulo, siendo observables las que corresponden con distancias que se encuentran en relación d , $d/\sqrt{3}$, $d/\sqrt{7}$, $d/\sqrt{13}$, $d/\sqrt{16}$, $d/\sqrt{19}$ y $d/\sqrt{21}$, indexables de nuevo con las reflexiones (100), (110), (210), (310), (400), (320) y (410) de una red hexagonal. En la zona de alto ángulo se encuentra el halo difuso característico del estado cristal líquido, pero la distancia de apilamiento no pudo ser observada debido a que el sistema empleado para calentar la muestra imposibilita observar esa zona correctamente. Aunque en este caso el número de reflexiones es menor, sigue siendo elevado, lo que indica que también se trata de una mesofase columnar hexagonal ordenada, si bien algo menos que la de temperatura ambiente.

Al calentar por encima de 145 °C (**Figura 4.65d**) se observan únicamente cuatro máximos que corresponden a distancias en relación d , $d/\sqrt{7}$, $d/\sqrt{13}$ y $d/\sqrt{19}$ indexables con las reflexiones (100), (210), (310) y (320) de una red hexagonal. No obstante, considerando que por MOP el material deja de ser birrefringente tras esta transición al calentar, que durante el enfriamiento al llegar a la fase columnar de alta temperatura se induce una textura de tipo *Schlieren* y que en los diagramas de DRX las reflexiones que se observan son muy difusas, no puede tratarse de una fase columnar. Con estas características podría proponerse una fase nemática lateral (N_L) en la que las unidades discóticas se agregan formando superestructuras discóticas que conservan una estructura bidimensional local en una organización nemática (**Figura 4.66**).⁴⁸⁻⁵⁰ En esta fase, la falta de birrefringencia se podría explicar considerando que las moléculas poseen un alineamiento homeótropo, lo que se confirma al observar birrefringencia tras aplicar estrés mecánico a la muestra. Este mismo comportamiento se ha observado previamente en nuestro grupo de investigación en fases nemáticas discóticas.^{51, 52}

Finalmente, se hicieron experimentos a 160 °C (**Figura 4.65d**) en los que únicamente aparece la reflexión elemental (100) y una segunda muy difusa donde antes se encontraba la reflexión (210). En este caso podría tratarse de una fase nemática discótica N_D debido a la disociación de los agregados discóticos de la fase N_L (**Figura 4.66**).

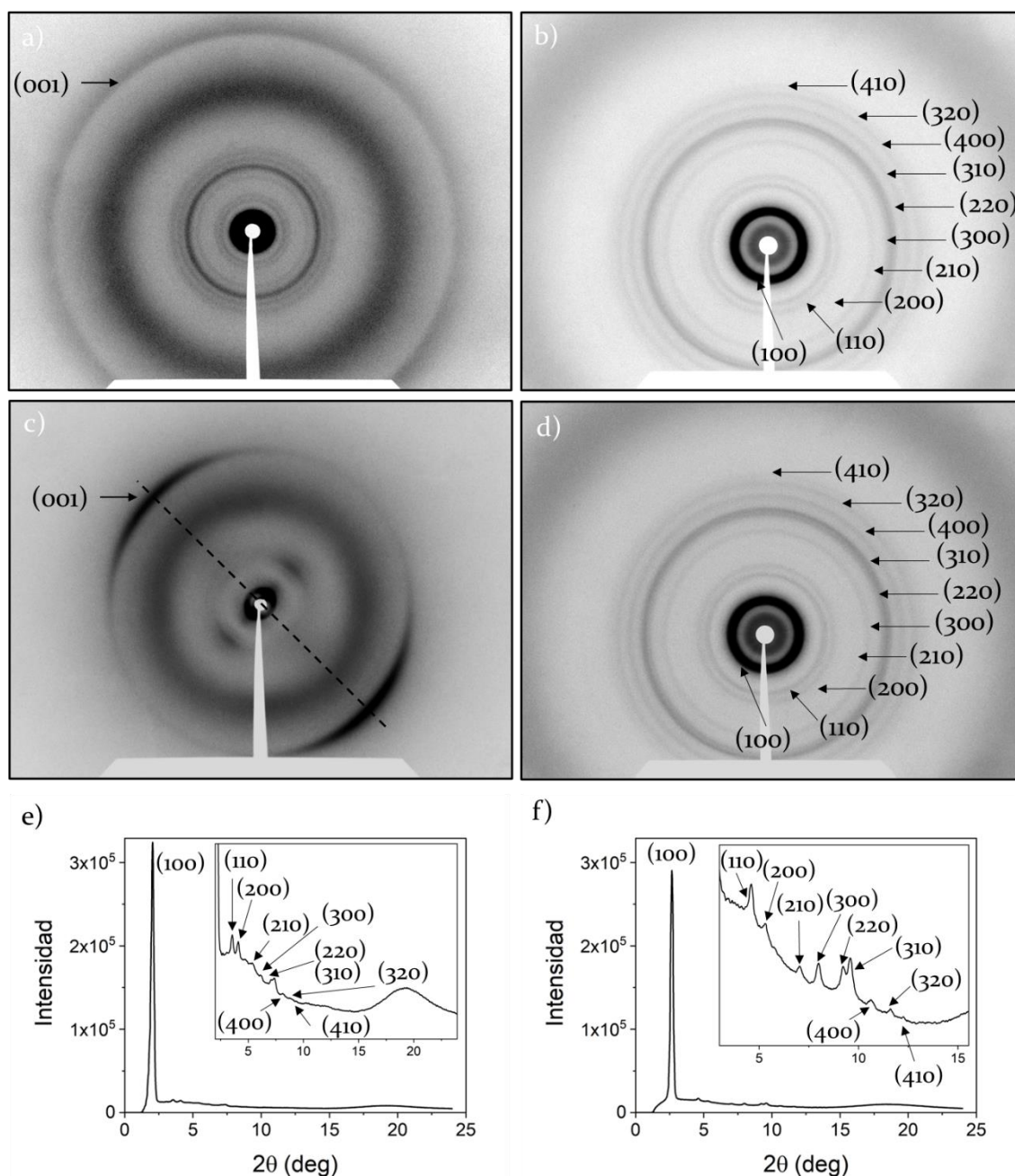


Figura 4.67. Difractogramas de RX bidimensionales de los complejos (a, b) **Aden-C₄TPA·CA-C₁₂** a temperatura ambiente y (c, d) **Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂**, a temperatura ambiente (c) parcialmente alineado y (d) sin alinear. Difractogramas de RX monodimensionales de los complejos (e) **Aden-C₆TPA·CA-C₁₂** a temperatura ambiente y (f) **Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂** a temperatura ambiente.

Si comparamos los parámetros de red de los diferentes complejos de **adenina** y **ácido cianúrico**, podemos ver que los complejos **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** (49.5 Å) y **Aden-C₆TPA·CA-C₁₂** (50 Å) poseen un parámetro de red más grande que el resto, que se encuentra alrededor de 40 Å (**Tabla 4.9**). Para ambos complejos este aumento es razonable debido a que el complejo **Aden-**

C₄TPA·CA·C₄TPA posee seis unidades de **TPA** en la periferia, mientras que para el complejo **Aden·C₆TPA·CA·C₁₂** hay un aumento en la longitud del espaciador.

Para calcular cual es la unidad que se apila en la fase columnar, y, de este modo también corroborar la estructura supramolecular del complejo formado, se hicieron cálculos de densidad mediante la fórmula $\rho = (M_w \cdot Z)/(N_A \cdot V)$ y de los datos obtenidos por DRX. En este caso no se pudieron obtener valores de densidad de forma experimental por el método de flotabilidad, ya que todos los materiales son pegajosos y se adhieren a la superficie del vidrio impidiendo que estos floten. Considerando una densidad en torno a 1 g/cm³, se estima que el número de dímeros **adenina-cianúrico** que forman la celda unidad se encuentra entre dos y tres, de manera que estos datos no permiten confirmar fehacientemente la formación de una roseta hexamérica en el estrato columnar.

Para el complejo **M·CA·C₄TPA** aparecen exactamente las mismas reflexiones en la región de ángulo bajo y medio que para los derivados de **adenina**, pero a altos ángulos se observa una reflexión adicional a 3.8 Å (**Figura 4.68**). De nuevo, la presencia de dos máximos en la zona de ángulos altos a 3.8 y 3.3 Å estaría de acuerdo con las reflexiones 002 y 102 de una fase Col_{hp}. Al alinear mecánicamente la muestra, estas reflexiones se alinean en la dirección de alineamiento de la muestra indicando que se trata de reflexiones relacionadas con distancias periódicas a lo largo de las columnas. Además, la reflexión a 3.3 Å se desdobra en cuatro máximos con un ángulo de 30° al igual que observamos en el patrón de DRX del compuesto **CA·C₄TPA** a temperatura ambiente (**Figura 4.63**), indicando que el material posee un orden helicoidal y que además las unidades de **TPA** están inclinadas 30° con respecto al plano del núcleo central formado por unidades de **ácido cianúrico** y **melamina**.^{45,}

⁴⁶ Por ello, se propone que las unidades de **TPA** se encuentran apiladas a una distancia de 3.3 Å, mientras que las moléculas del núcleo central se apilan a una distancia un poco mayor, a 3.8 Å. En este caso, realizando el cálculo de densidad con la fórmula $\rho = (M_w \cdot Z)/(N_A \cdot V)$ y los datos obtenidos por DRX también se obtiene que el número de dímeros que forman la celda unidad se encuentra entre dos y tres. No obstante, en este caso la estructura de tipo

roseta ha sido ampliamente descrita para este tipo de complejos supramoleculares debido a que la direccionalidad de los enlaces es más favorable en una estructura planar,⁵³ de manera que al obtener una fase columnar con este tipo de complejo lo más probable es que la unidad que se apila en la columna este formada por tres dímeros, es decir, por una roseta hexamérica. Por lo tanto, y por analogía se puede extrapolar esta estructura a la de los complejos de adenina-cianúrico.

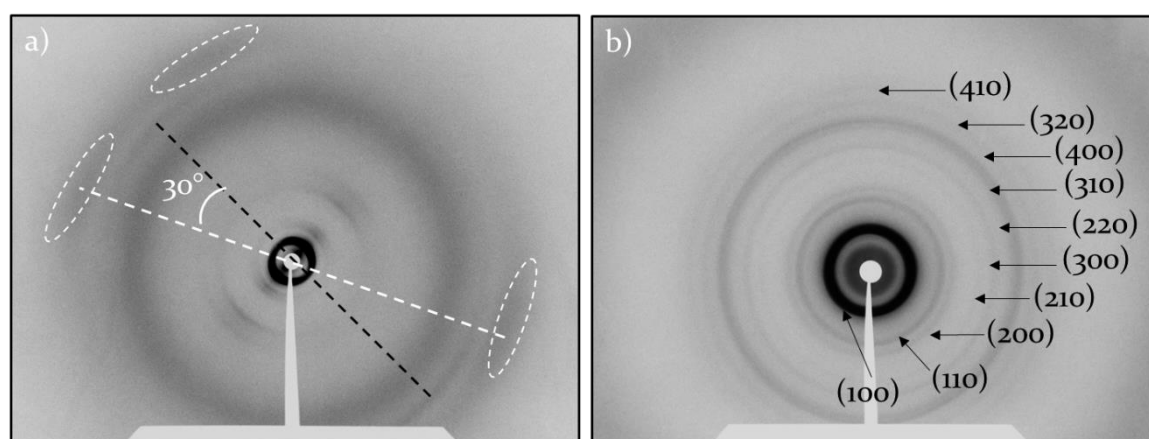


Figura 4.68. Difractogramas de RX bidimensionales del complejo **M·CA-C₄TPA** a temperatura ambiente (a) parcialmente alineado y (b) sin alinear.

4.4.3.3. Estudio de los enlaces de hidrógeno

La fortaleza y la direccionalidad de los enlaces de hidrógeno formados en la mesofase entre las unidades de **adenina** y **melamina** con **ácido cianúrico** se estudiaron por FTIR a temperatura variable y por FTIR polarizado. Debido a que los complejos de **ácido cianúrico** y **adenina** poseen propiedades térmicas y estructurales muy similares, los estudios se han llevado a cabo solo en dos de ellos, **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA**, **Aden-C₄TPA·CA-C₁₂** y también en el complejo con **melamina M·CA-C₄TPA** para establecer una comparación entre ellos. Al igual que en el caso de los complejos supramoleculares de adenina del apartado anterior, la asignación de las bandas observadas experimentalmente se llevó a cabo mediante la simulación de los modos de vibración de las rosetas centrales de adenina y ácido cianúrico, sin tener en cuenta los sustituyentes **TPA** debido al elevado coste computacional.

4.4.3.3.1. Asignación de las bandas de vibración

Las frecuencias vibracionales de rosetas hexaméricas formadas entre **adenina** y **ácido cianúrico** sin las unidades de TPA (**Figura 4.69**) también se determinaron mediante cálculos químico-cuánticos con el fin de asignar correctamente las bandas observadas experimentalmente.

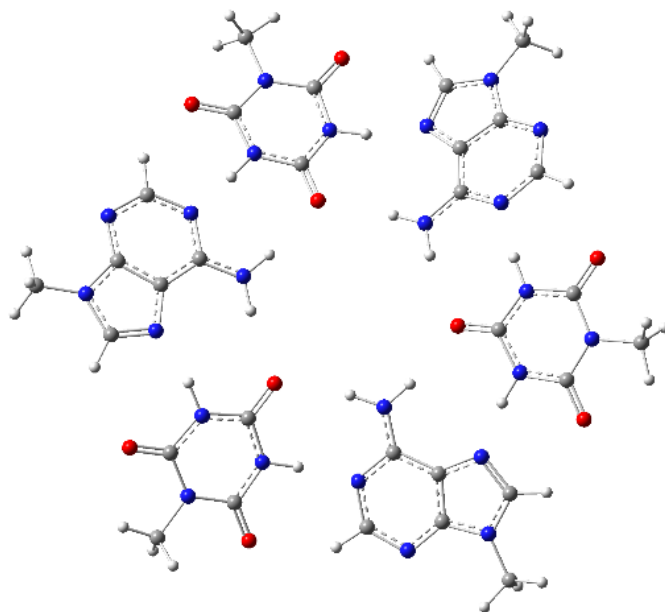


Figura 4.69. Estructura optimizada del complejo supramolecular 1:1 de **adenina** y **ácido cianúrico** mediante ω B97xD/6-31G* en fase gas para obtener las frecuencias vibracionales de los grupos funcionales implicados en la formación de los enlaces de hidrógeno.

Los números de onda de algunos modos fundamentales de vibración se recogen en la **Tabla 4.10** junto con las del compuesto **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** para hacer una comparación. Estos fueron escalados empleando un factor de escala de 0.975.²⁹

Tabla 4.10. Frecuencias vibracionales calculadas mediante el nivel de teoría ω B97xD/6-31G* para la roseta hexamérica de **adenina** y **ácido cianúrico** y los datos experimentales obtenidos para **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA**.

Banda	Roseta hexamérica (cm⁻¹)^[a]	Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA (cm⁻¹)
NH₂ <i>st</i> asimétrico	3547-3566	3340
NH₂ <i>st</i> simétrico	3430-3446	3223
NH <i>st</i> cianúrico	2913-2966	2683
C=O <i>st</i>	1783-1835	1751
NH δ	1690-1703	1695

^[a]Valores escalados empleando un factor de escala de 0.975 (ver **Anexo 3**).²⁹

Los valores teóricos obtenidos apoyan la hipótesis de la formación de una estructura de tipo roseta en la que también se forman enlaces de hidrógeno más débiles entre los hidrógenos H₂ y H₈ de la **adenina** y los carbonilos del **ácido cianúrico**, tal y como se observa por RMN. Al igual que para las rosetas de **adenina**, se simuló la dirección del desplazamiento de los hidrógenos del grupo NH₂ de la **adenina** durante la vibración. En este caso, al estar ambos hidrógenos formando enlaces de hidrógeno se observó que los dos vibran en la dirección del enlace de hidrógeno, en el plano del complejo supramolecular (**Figura 4.70**).

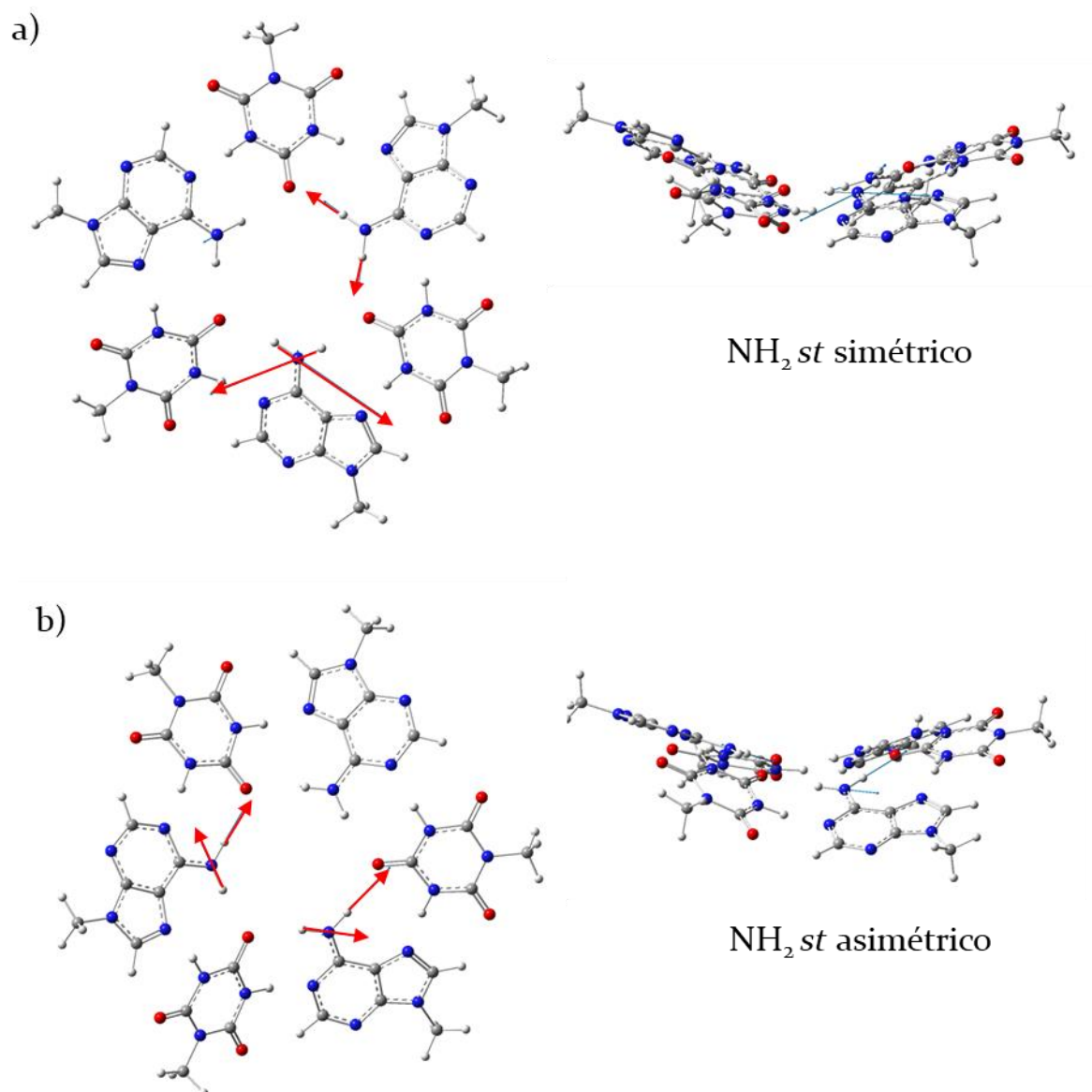


Figura 4.70. Simulación de la dirección del desplazamiento en la vibración *st* (a) simétrica y (b) asimétrica de los hidrógenos del grupo NH₂ de las **adeninas** realizados sobre el complejo supramolecular de **adenina** y **ácido cianúrico** optimizado en el nivel de teoría ω B97XD/6-31G* en fase gaseosa.

4.4.3.3.2. Estudios FTIR a temperatura variable

Los estudios de FTIR a temperatura variable se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta llegar al estado líquido isótropo para estudiar la variación de las diferentes bandas. Como puede verse en la **Figura 4.71**, las variaciones observadas en los complejos de **adenina** y **melamina** con **ácido cianúrico** se aprecian principalmente en las bandas NH₂ *st*, NH *st*, NH₂ δ y

C=O relacionadas con la formación de los enlaces de hidrógeno explicadas previamente (ver apartado 4.4.2).

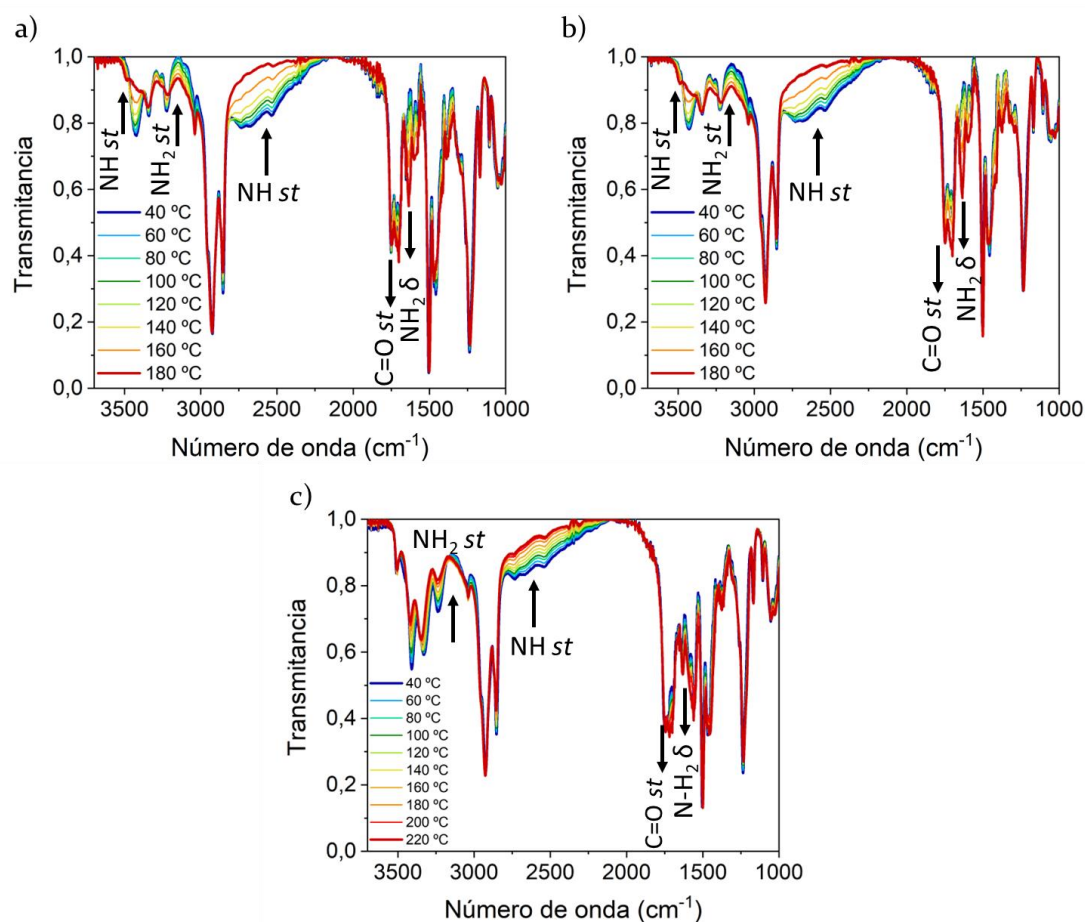


Figura 4.71. Espectros de FTIR de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA·CA·C₄TPA**, (b) **Aden-C₄TPA·CA·C₁₂** y (c) **M·CA·C₄TPA** registrados a diferentes temperaturas durante el calentamiento.

Por un lado, se puede observar que las bandas *NH st* simétrica y asimétrica de los grupos **NH** del **ácido cianúrico** a 2700 y 3425 cm^{-1} , respectivamente, van desapareciendo progresivamente conforme se aumenta la temperatura hasta llegar al estado líquido isótropo, donde desaparecen por completo debido a la ruptura de los enlaces de hidrógeno. En el caso de las bandas *NH₂ st* de la zona de 3200 a 3500 cm^{-1} , se puede ver que para ambos tipos de complejos estas bandas van perdiendo intensidad y desplazándose hacia mayores números de onda conforme se va aumentando la temperatura debido al debilitamiento de los enlaces de hidrógeno. Para las bandas *NH₂ δ* y *C=O st* se observa lo contrario, un aumento en la intensidad de las bandas y un

desplazamiento hacia mayores números de onda, que también está de acuerdo con el debilitamiento de los enlaces de hidrógeno.

Los cambios observados al variar la temperatura son muy semejantes para ambos tipos de complejos y suponen una prueba más de la formación de los enlaces de hidrógeno intermoleculares propuestos para la formación de los complejos supramoleculares.

4.4.3.3. Estudios FTIR polarizado

Al igual que para los derivados de **adenina**, los estudios de FTIR polarizado se llevaron a cabo en muestras alineadas mecánicamente entre dos pastillas de KBr, corroborando previamente por MOP que la fase columnar se encontraba orientada correctamente en una dirección (**Figura 4.72**).

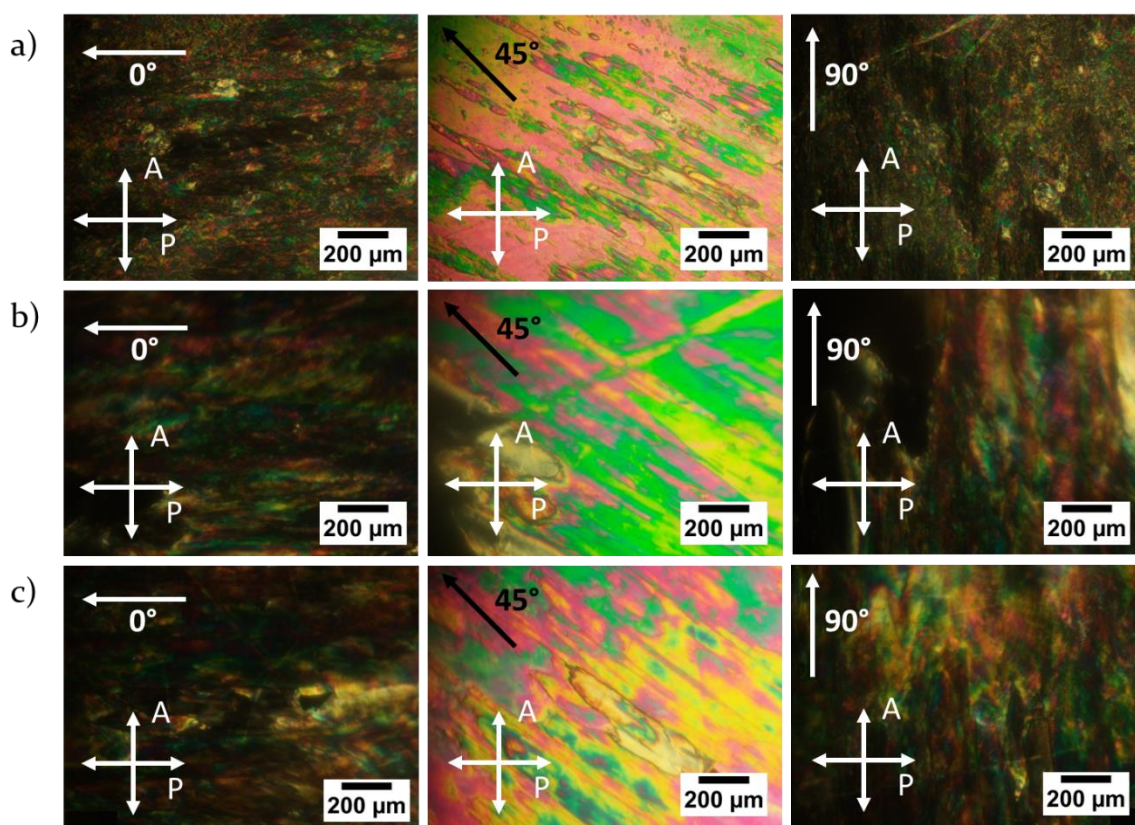


Figura 4.72. Fotografías de MOP a diferentes ángulos de las muestras alineadas entre dos pastillas de KBr de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA·CA-C₁₂**, (b) **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** y (c) **M·CA-C₄TPA**.

En este caso, podemos ver en la **Figura 4.73** que las bandas correspondientes a los grupos NH, NH₂ y C=O muestran intensidad máxima cuando el polarizador se encuentra perpendicular a la dirección de alineamiento (90°), confirmando por tanto que los enlaces de hidrógeno se forman en el plano perpendicular a la dirección de las columnas. A diferencia de lo observado para los complejos de **adenina** en los que únicamente un hidrógeno del grupo NH₂ se encontraba formando enlaces de hidrógeno haciendo que cada uno vibrase en una dirección diferente, en este caso ambos hidrógenos se encuentran enlazados, de manera que ambos vibran en la dirección del enlace de hidrógeno. Este resultado está de acuerdo con la formación de rosetas hexaméricas que se apilan en la fase columnar de forma ortogonal con relación al eje de la columna.

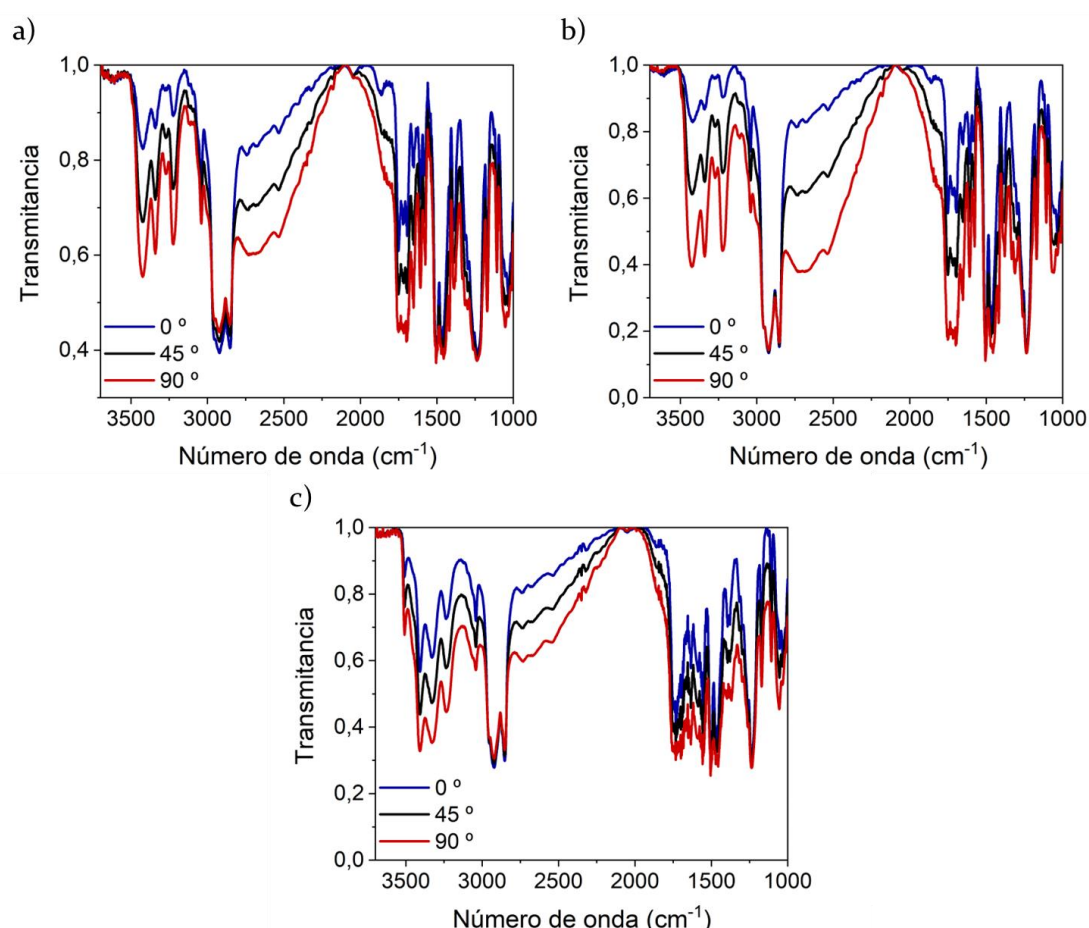


Figura 4.73. Espectros de FTIR polarizado de los compuestos (a) **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA**, (b) **Aden-C₄TPA·CA-C₁₂** y (c) **M·CA-C₄TPA**.

4.4.3.4. Estudio de transmisión de la quiralidad en la mesofase

Las fases columnares de los tres complejos que poseen centros estereogénicos (**Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂**, **Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂** y **Aden-C₃*TPA (S)·CA-C₁₂**) fueron estudiadas por dicroísmo circular electrónico para comprobar si la quiralidad molecular era transmitida a los agregados columnares. Para ello se prepararon películas delgadas sobre cuarzo por *spin coating*, las cuales se trataron térmicamente calentándolas 10 °C por debajo del paso a líquido isotrópico, para evitar que las películas se agrietasen, y se enfriaron lentamente a temperatura ambiente.

El complejo supramolecular **Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂** muestra una transmisión de la quiralidad a los agregados columnares, al contrario de lo observado para el compuesto **Aden-C₄TPA***, en el que la quiralidad en las cadenas alquílicas no era capaz de inducir actividad óptica en la fase condensada. Como puede verse en la **Figura 4.74a**, el espectro de dicroísmo circular presenta tres bandas negativas en la región de absorción de los cromóforos en el espectro UV-Vis. La primera banda, ancha y poco intensa que va desde 390 nm a 350 nm, se asocia a las unidades de **TPA**, como se ha visto en capítulos anteriores. Las otras dos bandas a 260 y 220 nm son más intensas y podrían ser debidas tanto a la unidad de **TPA** como a la de **adenina**, ya que ambas unidades absorben a esas longitudes de onda.

Los complejos con la quiralidad presente en el espaciador **Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂** y **Aden-C₃*TPA (S)·CA-C₁₂**, muestran dos bandas a 365 y 315 nm de signo opuesto correspondientes a la absorción de las unidades de **TPA** que se encuentran en un entorno quiral (**Figura 4.74b**). Este hecho nos indica que las unidades de **TPA** se encuentran formando un apilamiento helicoidal dentro de los agregados columnares promovido por la presencia de un centro estereogénico en el espaciador. En la zona de 290 a 200 nm, de manera similar a lo observado para el complejo **Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂**, se observan dos bandas del mismo signo y de mayor intensidad a 265 y 220 nm que también podrían asociarse a la unidad de **TPA** o a la de **adenina**.

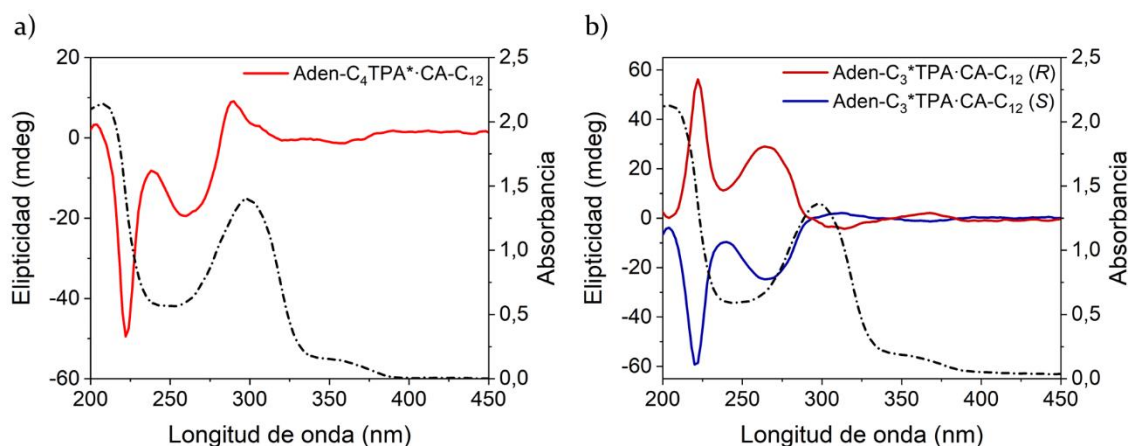


Figura 4.74. Espectros de dicroísmo circular (línea continua) y UV-Vis (línea discontinua) de los complejos (a) **Aden-C₃*TPA·CA-C₁₂ (R)** y (S) y (b) **Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂** registrados en película a temperatura ambiente.

Un resultado muy interesante se obtuvo para los tres materiales en los estudios de dicroísmo circular a temperatura variable, en los que se observó una inversión de la actividad óptica a una determinada temperatura. Este fenómeno de estereomutación se ha descrito muy escasamente para mesofases.⁵⁴

Como puede verse en la **Figura 4.75**, al calentar por encima de 140 °C los tres materiales muestran inversión de la actividad óptica, la cual desaparece por completo al llegar al estado líquido isótropo, confirmando que la quiralidad observada es debida a la transferencia de la quiralidad molecular a los agregados. Al enfriar lentamente (5 °C/min) las muestras por debajo de 140 °C, se observa que la señal de dicroísmo vuelve al estado inicial, indicando que se trata de un proceso reversible y dependiente de la temperatura. No obstante, si las muestras se enfrían rápidamente desde 150 °C a temperatura ambiente, se observa que el signo de la actividad óptica observado a alta temperatura se mantiene constante a temperatura ambiente incluso días después. Este hecho confirma que existen dos organizaciones, una que está termodinámicamente favorecida y se obtiene al enfriar lentamente, y otra que está cinéticamente favorecida y da lugar una forma metaestable que se congela al enfriar rápidamente.

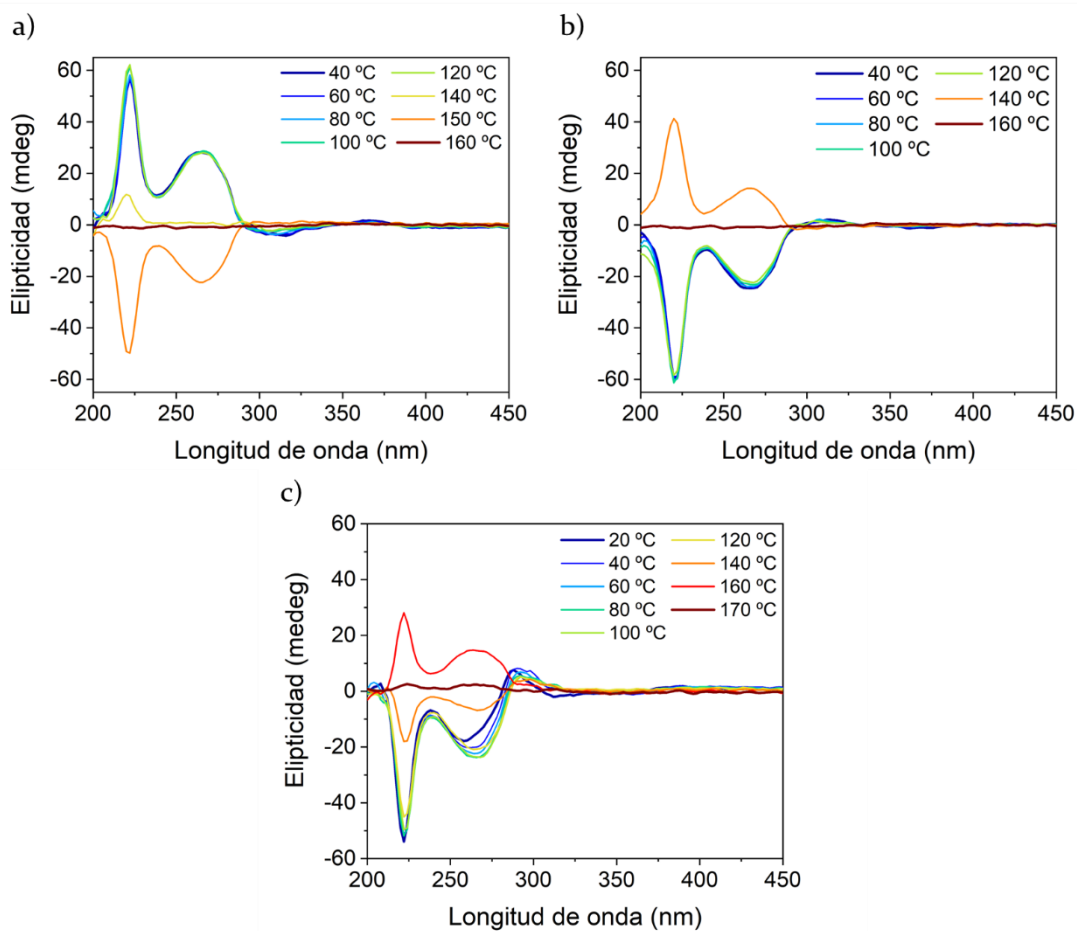


Figura 4.75. Espectros de dicroísmo circular de los complejos (a) **Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂**, (b) **Aden-C₃*TPA (S)·CA-C₁₂** y (c) **Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂** registrados durante el calentamiento.

Un proceso similar ha sido observado en politiofenos quirales en los que esta inversión se asocia a una transición entre un estado desordenado en el que no influye la quiralidad de la cadena principal del polímero y un estado ordenado que viene dictado por la quiralidad de la cadena principal del polímero.⁵⁵

En nuestro caso es posible que exista una transición entre la formación de una roseta hexamérica, estable a temperatura ambiente y dictada por las interacciones π - π de los heterociclos, a un polímero de tipo heliceno^{19, 20} que se forma al aumentar la temperatura y debilitarse este tipo de interacciones. Se espera que futuros experimentos de DRX a temperatura variable, así como cálculos químico cuánticos de los espectros de dicroísmo circular puedan aportar más datos sobre este cambio en los materiales.

4.4.3.5. Evaluación de los materiales como semiconductores orgánicos

Para conocer las propiedades semiconductoras de los complejos supramoleculares se calcularon los valores de HOMO a partir de los potenciales redox obtenidos por medidas de voltamperometría cíclica en película. Los datos obtenidos se muestran en la **Tabla 4.II**

Tabla 4.II. Datos electroquímicos de los complejos obtenidos en película

Compuesto	E^{red} (V) vs Ag/AgCl	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) vs Ag/AgCl	E^{red} (V) ^[a] vs FOC	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ (V) ^[a] vs FOC	HOMO (eV) ^[b]	LUMO (eV) ^[c]
Aden-C ₄ TPA·CA-C ₁₂	-	0.62	-	0.19	4.99	-
Aden-C ₄ TPA·CA-C ₄ TPA	-	0.66	-	0.23	5.03	-
Aden-C ₆ TPA·CA-C ₁₂	-	0.65	-	0.22	5.02	-
Aden-C ₄ TPA*·CA-C ₁₂	-	0.60	-	0.17	4.97	-
Aden-C ₃ *TPA (R)·CA-C ₁₂	-	0.63	-	0.2	5.00	-
M·CA-C ₄ TPA	-	0.77	-	0.34	5.14	-

Como puede verse en la **Figura 4.76** todos los complejos derivados de **adenina** a excepción del complejo **Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂** mostraron dos ondas de oxidación, una reversible en torno a 0.6 V debido a las unidades de **TPA** y una segunda irreversible en torno a 0.85 V que podría ser debida a la oxidación de la **adenina**.⁵⁶ El complejo **M·CA-C₄TPA**, sin embargo, mostró una única onda de oxidación reversible a 0.77 V. Además, para este complejo no se observaron ondas de reducción a pesar del carácter aceptor de electrones que presenta el núcleo de triazina.

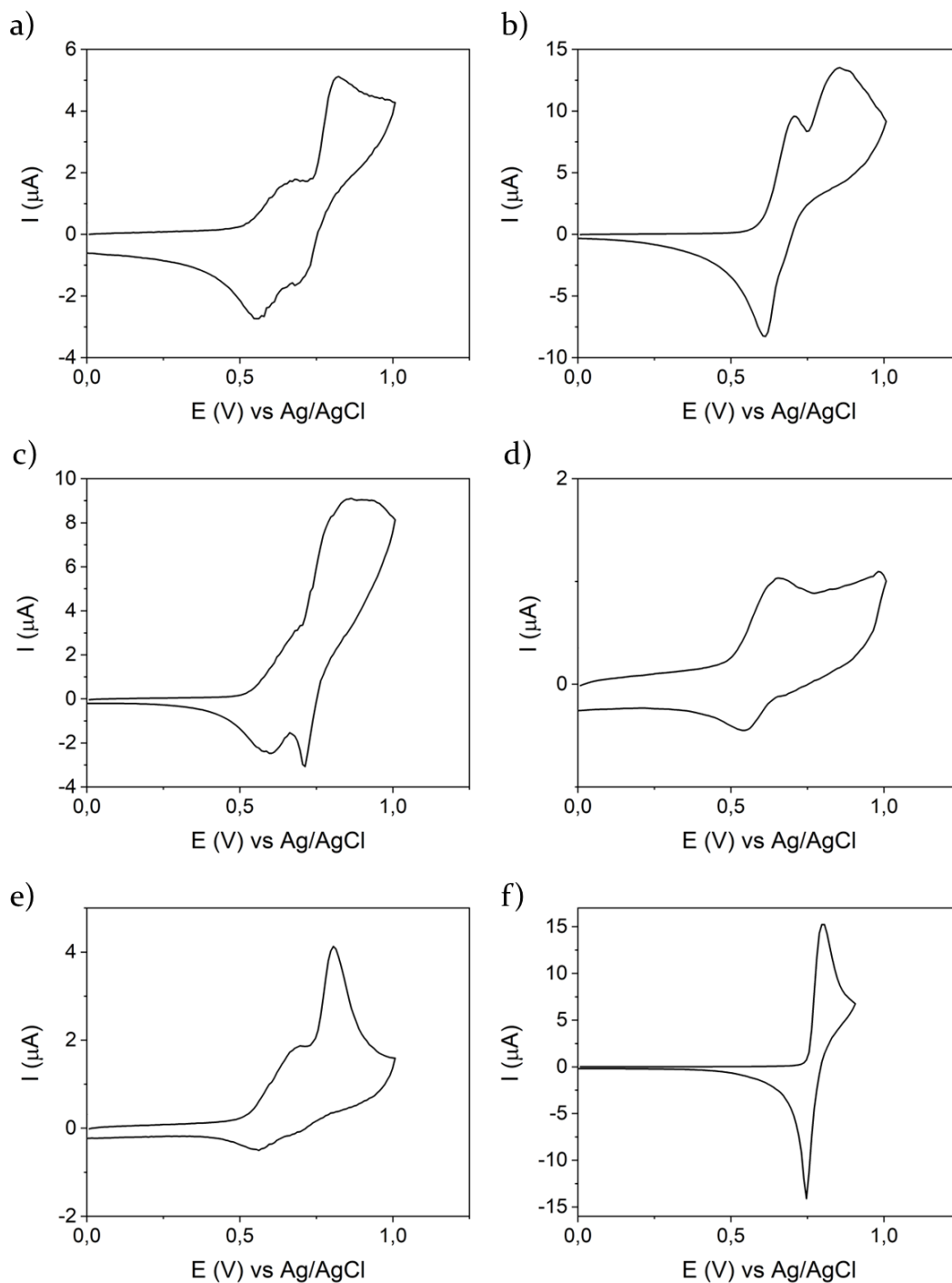


Figura 4.76. Voltamperogramas cíclicos de los complejos (a) **Aden-C₄TPA·CA-C₁₂**, (b) **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA**, (c) **Aden-C₆TPA·CA-C₁₂**, (d) **Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂**, (e) **Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂** y (f) **M·CA-C₄TPA** medidos en película.

Al igual que las medidas de movilidad de carga de los otros derivados de **TPA**, las medidas de movilidad de carga se llevaron a cabo por la técnica **SCLC** en películas delgadas preparadas por *spin coating* (ver **Anexo 2**) durante una

estancia predoctoral en el grupo del Prof. Attilio Golemme en la Università della Calabria.

Dado que valores de HOMO obtenidos por voltamperometría cíclica están en el mismo rango que los obtenidos para el resto de los materiales (5-5.1 eV), las celdas de medida se prepararon de nuevo utilizando oro como electrodo de inyección de huecos ($W_{Au} \approx -5.1$ eV) e ITO como electrodo de bloqueo ($W_{ITO} \approx -4.7$ eV). Antes de realizar las medidas, los materiales se sometieron a un curado térmico durante 3 horas a una temperatura 10 °C por debajo del punto de aclaramiento del material. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 4.12**.

Tabla 4.12. Valores de movilidad de carga de los diferentes derivados de **adenina** y **TPA**.

Compuesto	Movilidad de huecos ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)^[a]
CA-C₄TPA	$(1.4 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}$
	$(7.8 \pm 1.5) \cdot 10^{-6}$
Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA	$(3.8 \pm 3.2) \cdot 10^{-3}$
	$(2.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-5}$
Aden-C₄TPA·CA-C₁₂	$1.4 \cdot 10^{-3}$ ^[b]
	$(6.0 \pm 6.8) \cdot 10^{-5}$
Aden-C₆TPA·CA-C₁₂	$(4.9 \pm 2.1) \cdot 10^{-4}$
	$(1.7 \pm 2.1) \cdot 10^{-5}$
Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂	$(5.9 \pm 3.3) \cdot 10^{-4}$
	$(2.1 \pm 2.8) \cdot 10^{-5}$
Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂	$(2.9 \pm 2.4) \cdot 10^{-3}$
	$(1.3 \pm 2.2) \cdot 10^{-4}$
Aden-C₃*TPA (S)·CA-C₁₂(S)	$(2.1 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}$
	$(2.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-4}$
M·CA-C₄TPA	$(2.3 \pm 1.5) \cdot 10^{-3}$
	$(4.7 \pm 7.7) \cdot 10^{-5}$

^[a]En la fila superior se muestran los valores medios de movilidad obtenidos en el rango alto y su desviación estándar, y en la fila inferior se muestran los valores medios de movilidad obtenidos en el rango bajo y su desviación estándar.

^[b]Para estos compuestos solo se observó un píxel en el rango alto de movilidades.

Tras someter las muestras al tratamiento térmico se observó la formación del mismo tipo de textura levemente birrefringente con dominios pequeños en todas las muestras (**Figura 4.77**), que apoya una orientación homeótrofa preferente de las columnas entre los electrodos.

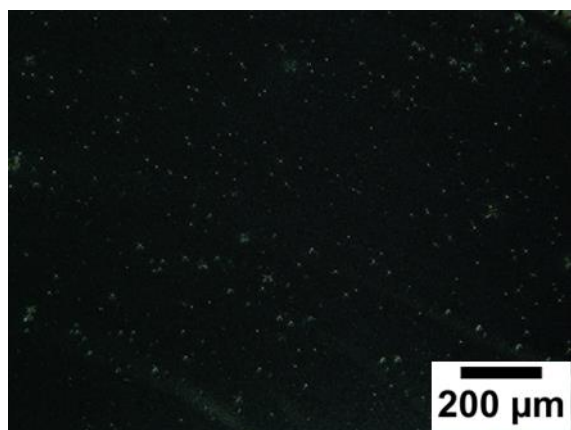


Figura 4.77. Fotografía de la textura observada por MOP en la celda de medida de movilidad de carga para los compuestos el compuesto **Aden-C₃*TPA (S)·CA-C₁₂**.

Al igual que en el resto de los materiales estudiados por esta técnica, para todos los complejos se observaron dos distribuciones de valores en las medidas. Por un lado, los valores más altos se encontraban en el rango de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, mientras que los valores más bajos se encontraban en un intervalo de $10^{-5} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Como se observó por MOP, estas diferencias pueden ser debidas a una falta de uniformidad orientacional en las muestras, tal y como se ha observado en las otras familias de compuestos estudiados.

Los valores obtenidos son similares a los encontrados para los homocomplejos de **adenina** y de **ácido cianúrico** indicando que en ambos tipos de organizaciones se produce un apilamiento efectivo de las unidades de **TPA** a lo largo de las columnas. Cabe resaltar también, que a pesar de que el número de unidades funcionales en la periferia de estos complejos es la mitad, a excepción del complejo **Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA** para el que los valores de movilidad son más altos, estos valores no son significativamente mayores, son del mismo orden de magnitud, por lo que duplicar el número de unidades de **TPA** en la estructura supramolecular no supone un aumento sustancial de la movilidad de carga.

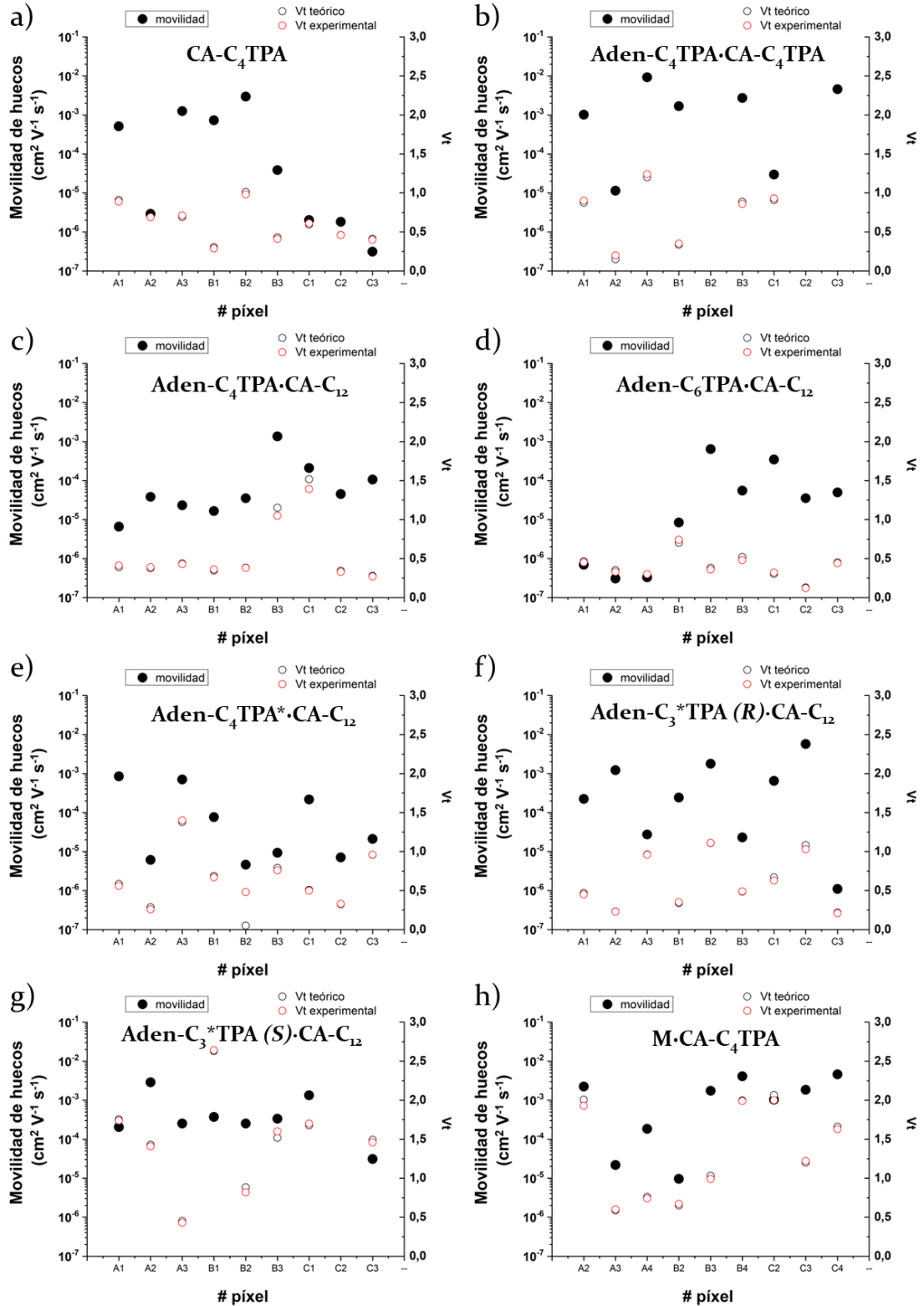


Figura 4.78. Valores de movilidad de carga obtenidos en los diferentes píxeles de las celdas de medida de los compuestos (a) CA-C₄TPA, (b) Aden-C₄TPA·CA-C₄TPA, (c) Aden-C₄TPA·CA-C₁₂, (d) Aden-C₆TPA·CA-C₁₂, (e) Aden-C₄TPA*·CA-C₁₂, (f) Aden-C₃*TPA (R)·CA-C₁₂, (g) Aden-C₃*TPA (S)·CA-C₁₂, y (h) M·CA-C₄TPA.

4.4.4. Resultados más relevantes

Los resultados obtenidos en este apartado nos permiten concluir que:

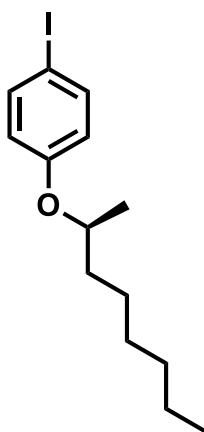
- La formación de complejos supramoleculares entre derivados de **adenina** y **ácido cianúrico** es una buena estrategia para organizar unidades funcionales como la **TPA** en fases columnares con un alto grado de orden y un amplio intervalo de temperaturas.
- Tras diferentes estudios de FTIR, RMN y DRX, apoyados por cálculos químico-cuánticos, se propone que los complejos supramoleculares de **adenina** y **ácido cianúrico**, de manera similar al complejo de **melamina** y **ácido cianúrico**, poseen una estructura de tipo roseta hexamérica.
- Mediante dicroísmo circular se ha comprobado que la quiralidad molecular se transfiere a la organización columnar en la que los complejos supramoleculares adoptan una disposición helicoidal de los cromóforos incluso cuando los centros estereogénicos se encuentran en las cadenas alquílicas periféricas. Cabe resaltar que la actividad óptica es sensible a la temperatura observándose una inversión total de la quiralidad a temperaturas cercanas al estado líquido isotrópico.
- Los complejos obtenidos poseen buenas propiedades de transporte de huecos, con valores de movilidad del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ similares a las obtenidas para los homocomplejos de **adenina** o de **ácido cianúrico**.

4.5. Síntesis y caracterización

4.5.1. Procedimientos sintéticos y caracterización

4.5.1.1. Procedimiento para la obtención de 4-[*N,N*-bis(4-alcoxifenil)-4-aminofenoles.

(*S*)-1-iodo-4-(1-metilheptiloxi)benceno (2Ib).



En un matraz de dos bocas bajo atmosfera de Ar, se disuelven 4-iodofenol (4.4 g, 20 mmol), (*R*)-2-octanol (3.18 mL, 20 mmol), trifenilfosfina (6.3 g, 24 mmol) en 60 mL de diclorometano seco y se enfría a 0 °C. En un embudo de adición se disuelve DIAD (4.9 mL, 24 mmol) en 20 mL de diclorometano seco, se añade gota a gota sobre la mezcla de reacción y se deja reaccionar 24 h. Una vez completada la reacción, se evapora el disolvente a presión reducida y se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando hexano como eluyente. Se obtienen 5.5 g de un aceite incoloro. Rdto.: 83%.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7.59 - 7.47 (m, 2H, ArH), 6.71 - 6.61 (m, 2H, ArH), 4.30 (m, 1H, OCH), 1.70 (m, 2H, CH₂), 1.45 - 1.24 (m, 11H, CH₂), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 157.9, 138, 118.1, 82.1, 73.9, 36.2, 31.6, 29.1, 25.3, 22.4, 19.4, 13.9

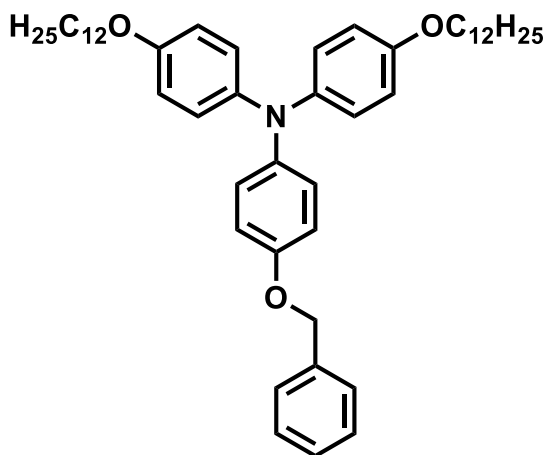
IR (KBr, cm⁻¹): 2930 (C_{sp}³-H), 2854 (C_{sp}³-H), 1584 (C-C_{Ar}), 1484 (C-C_{Ar}), 1466 (C-C_{Ar}), 1246 (C-O *st*).

Procedimiento sintético general para la obtención de N,N-bis(4-alcoxifenil)-4-benciloxianilinas.

En un Schlenk, bajo atmósfera de Ar se prepara una suspensión de 4-benciloxianilina (1.2 g, 6 mmol), 1-alcoxi-4-yodobenceno (**1a**, **1b**) (17.6 mmol) y *tert*-butóxido de potasio (3.9 g, 34.7 mmol) en 30 mL de tolueno seco. En un segundo Schlenk, bajo atmósfera de Ar se disuelven tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0) (220 mg, 0.24 mmol) y tri(*tert*-butil)fosfina (60 μ L, 0.24 mmol) en 20 mL de tolueno seco. La disolución del segundo Schlenk se trasvasa con cánula sobre la primera y se calienta a 90 °C con agitación durante 15 h. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. Se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando hexano:acetato de etilo 99:1 como eluyente.

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)-4-benciloxianilina (**22a**).

Se obtienen 4 g de un aceite amarillento. Rdto.: 93 %.



¹H-RMN (400 MHz, Acetona-d₆): δ 7.51 - 7.44 (m, 2H, ArH), 7.42 - 7.36 (m, 2H, ArH), 7.35 - 7.29 (m, 1H, ArH), 6.95 - 6.88 (m, 8H, ArH), 6.86 - 6.79 (m, 4H, ArH), 5.07 (s, 2H, OCH₂), 3.94 (t, J=6.5 Hz, 4H, OCH₂), 1.81 - 1.69 (m, 4H, CH₂), 1.52 - 1.21 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, J=6.9 Hz, 6H, CH₃).

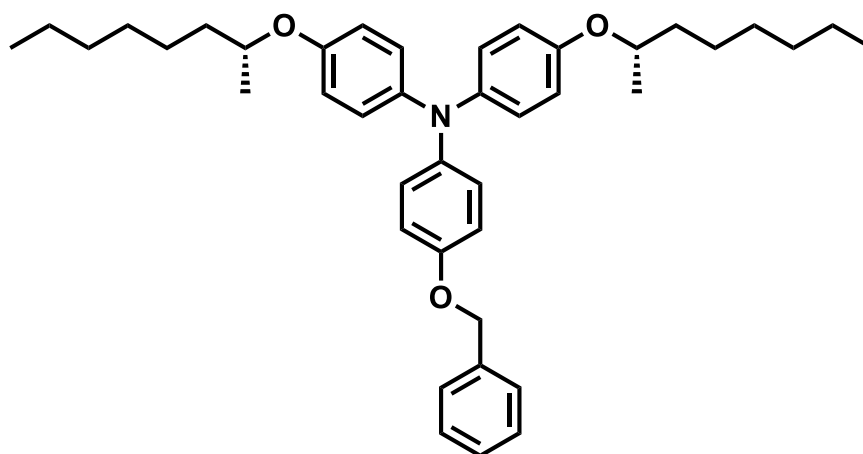
^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 155.7, 155.1, 143.2, 142.7, 138.6, 129.3, 128.6, 128.4, 125.7, 125.3, 116.4, 116.0, 70.8, 68.8, 32.6, 30.4, 30.4, 30.4, 30.1, 30.1, 26.8, 23.3, 14.4.

IR (KBr, cm^{-1}): 2924 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 2854 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1584 (C-C_{Ar}), 1503 (C-C_{Ar}), 1468 (C-C_{Ar}), 1236 (C-O st).

HRMS (ESI $^{+}$): 719.5262 $[\text{M}]^{+}$

N,N-bis(4-(S)-1-metilheptiloxi)-4-benciloxianilina (22b).

Se obtienen 3.3 g de un aceite amarillento. Rdto. 91 %.



^1H -RMN (300 MHz, Acetona- d_6): δ 7.53 - 7.44 (m, 2H, ArH), 7.43 - 7.32 (m, 2H, ArH), 7.31 - 7.20 (m, 1H, ArH), 6.95 - 6.87 (m, 8H, ArH), 6.86 - 6.79 (m, 4H, ArH), 5.08 (s, 2H, OCH_2), 4.42 - 4.29 (m, 2H, OCH), 1.78 - 1.26 (m, 20H, CH_2), 1.24 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, CH_3), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3).

IR (KBr, cm^{-1}): 2930 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 2857 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1586 (C-C_{Ar}), 1500 (C-C_{Ar}), 1472 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O st).

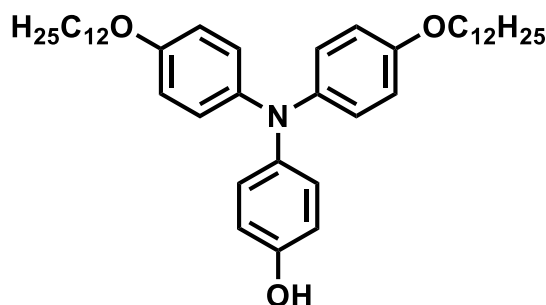
HRMS (ESI $^{+}$): 607.4030 $[\text{M}]^{+}$.

Procedimiento sintético general para la obtención de 4-[N,N-bis(4-alcoxifenil)]aminofenoles.

En un matraz de dos bocas se disuelve N,N-bis(4-alcoxifenil)-4-benciloxianilina en de acetato de etilo (20 mL/mmol) y se añade bajo atmósfera de argón Pd/C (10% en peso). Se realizan 3 ciclos de vacío - argón y luego 3 ciclos de vacío - hidrógeno y se deja reaccionar 3 h. Se filtra el contenido en una pera y se elimina el disolvente en el rotavapor. Una vez completada la reacción, se filtra el Pd/C sobre celite® y se evapora el disolvente a presión reducida. Se purifica por cromatografía de columna en gel de sílice utilizando hexano:acetato de etilo 9:1 como eluyente.

4-[N,N-bis(4-dodeciloxifenil)]aminofenol (23a).

Se hicieron reaccionar 4 g (5.6 mmol) de benziloxianilina **2a** y se obtienen 3.1 g de un sólido azul. Rendimiento: 88 %.



¹H-RMN (400 MHz, Acetona-d₆): δ 8.10 (s, 1H, OH), 6.94 - 6.86 (m, 6H, ArH), 6.86 - 6.75 (m, 6H, ArH), 3.96 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 1.78 - 1.69 (m, 4H, CH₂), 1.54 - 1.21 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₃).

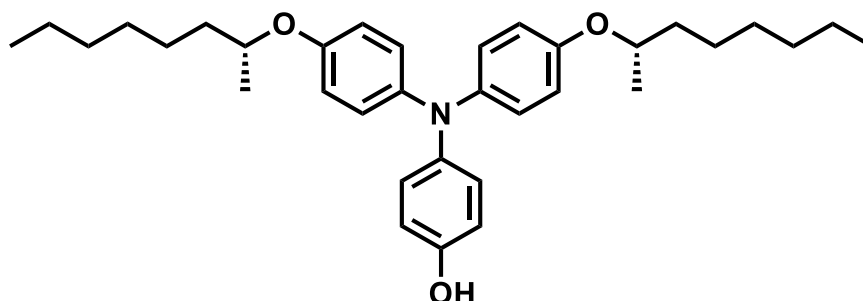
¹³C-RMN (100 MHz, Acetona-d₆): 155.4, 154.0, 143.0, 141.8, 126.4, 125.2, 116.8, 116, 68.8, 32.6, 30.4, 30.4, 30.3, 30.1, 30.1, 26.8, 23.3, 14.4.

IR (KBr, cm⁻¹): 3266 (O-H), 2918 (C_{sp}³-H), 2848 (C_{sp}³-H), 1586 (C-C_{Ar}), 1505 (C-C_{Ar}), 1467 (C-C_{Ar}), 1235 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺), *m/z*: 629.4826 [M]⁺.

4-[N,N-bis(4-(S)-1-metilheptiloxifenil)]aminofenol (**23b**).

Se hicieron reaccionar 3.8 g (6.2 mmol) de benziloxianilina **2b** y se obtienen 2.4 g de un aceite viscoso azul. Rendimiento: 85 %.



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Acetona- d_6): δ 8.12 (s, 1H, OH), 6.91 - 6.84 (m, 6H, ArH), 6.83 - 6.73 (m, 6H, ArH), 4.38 - 4.28 (m, 2H, OCH), 1.74 - 1.26 (m, 20H, CH_2), 1.24 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, CH_3), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, Acetona- d_6): δ 154.4, 154.1, 143, 141.8, 126.6, 125.3, 117.6, 116.9, 74.8, 37.4, 32.7, 26.3, 23.3, 20.3, 14.5.

IR (KBr, cm^{-1}): 3384 (O-H), 2928 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 2857 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1585 (C- C_{Ar}), 1509 (C- C_{Ar}), 1497 (C- C_{Ar}), 1235 (C-O *st*).

HRMS (ESI $^+$): 517.3531 [M] $^+$.

4.5.1.2. Procedimiento para la obtención de unidades de TPA con diferentes espaciadores.

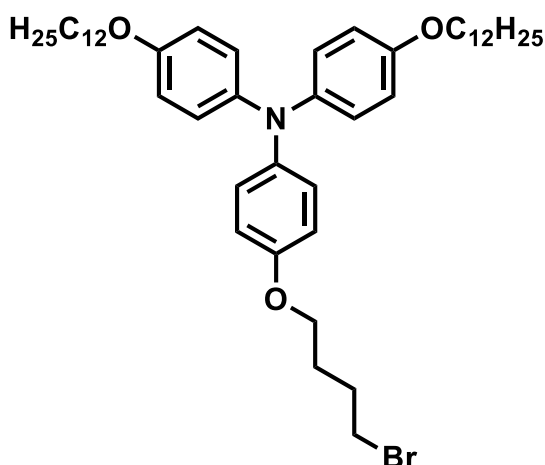
Procedimiento sintético general para la obtención de N,N-bis(4-alcoxifenil)-4-alkiloxianilinas.

En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de 4-[N,N-bis(4-alcoxifenil)]aminofenol (1 eq.) y K_2CO_3 (5 eq.) en butanona (30 mL/mmol) y se calienta a 80 °C. Se añade el correspondiente espaciador (1,4-dibromobutano (4 eq.), 1,6-dibromohexano (4eq.) y 3-bromo-2-metil-1-propanol (1.5 eq.)) y se deja reaccionar 24 horas. Una vez completada la reacción, la mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente, se filtra el sólido sobre celite $^{\text{®}}$ y se evapora el disolvente a presión reducida. Los aceites

obtenidos se purifican por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando hexano:acetato de etilo 95:5 como eluyente.

N,N-bis(4-dodeciloifenil)-4-(4-bromobutoxi)anilina (24a).

Se hicieron reaccionar 2 g (3.2 mmol) de aminofenol y se obtienen 2.2 g de un aceite transparente. Rdto.: 90 %.



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Acetona- d_6): δ 6.94 - 6.87 (m, 6H, ArH), 6.86 - 6.80 (m, 6H, ArH), 4.01 (t, $J = 6.2$ Hz, 2H, OCH₂), 3.95 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H, OCH₂), 3.59 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH₂Br), 2.11 - 2.02 (m, 2H, CH₂), 1.96 - 1.87 (m, 2H, CH₂), 1.80 - 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.53 - 1.20 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH₃).

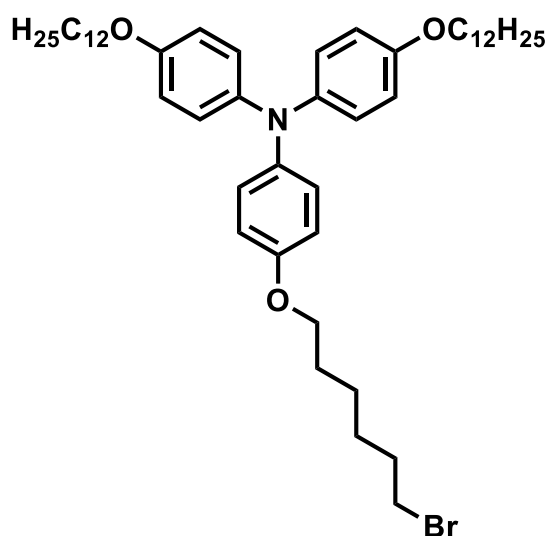
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, Acetona- d_6): 156.6, 155.3, 143, 142.7, 125.6, 125.5, 116, 116, 68.8, 67.9, 34.5, 32.6, 30.5, 30.4, 28.8, 26.8, 23.3, 14.4.

IR (KBr, cm^{-1}): 2930 (C_{sp³}-H), 2857 (C_{sp³}-H), 1586 (C-C_{Ar}), 1500 (C-C_{Ar}), 1472 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺): 763.4525 [M]⁺, 764.4592 [M+H]⁺, 786.4395 [M+Na]⁺.

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)-4-(4-bromohexiloxi)anilina (24b).

Se hicieron reaccionar 1.5 g (2.4 mmol) de aminofenol y se obtienen 1.8 g de un aceite transparente. Rdto.: 95 %.



$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, Acetona- d_6): δ 6.92 - 6.86 (m, 6H, ArH), 6.83 - 6.76 (m, 6H, ArH), 3.93 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, OCH_2), 3.92 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, OCH_2), 3.49 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH_2Br), 1.93 - 1.83 (m, 2H, CH_2), 1.81 - 1.69 (m, 6H, CH_2), 1.53 - 1.20 (m, 42H, CH_2), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 6H, CH_3).

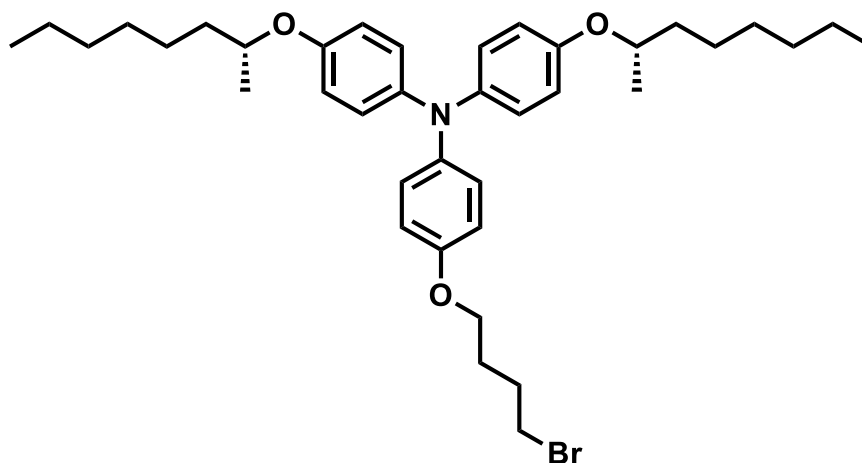
$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, Acetona- d_6): 155.8, 155.7, 143, 142.9, 125.8, 125.7, 116.2, 69, 68.8, 34.9, 33.8, 32.9, 30.7, 30.6, 30.6, 30.4, 30.4, 30.3, 30.2, 28.8, 27.1, 26.2, 23.6, 14.7.

IR (KBr, cm^{-1}): 2930 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 2857 ($\text{Csp}^3\text{-H}$), 1586 (C-C_{Ar}), 1500 (C-C_{Ar}), 1472 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O st).

HRMS (ESI $^+$): 791.4886 [M] $^+$, 792.4937 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 830.4491 [$\text{M}+\text{K}$] $^+$.

N,N-bis-(4-((S)-1-metilheptiloxi)fenil)-4-(4-bromobutoxi)-anilina (24c).

Se hicieron reaccionar 1.75 g (3.4 mmol) de aminofenol y se obtienen 1.6 g de un aceite transparente. Rdto.: 72 %.



¹H-RMN (400 MHz, Acetona-d₆): δ 6.95 - 6.87 (m, 6H, ArH), 6.86 - 6.79 (m, 6H, ArH), 4.41 - 4.31 (m, 2H, OCH), 4.02 (t, *J* = 6 Hz, 2H, OCH₂), 3.60 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH₂Br), 1.97 - 1.88 (m, 2H, CH₂), 1.76 - 1.65 (m, 2H, CH₂), 1.62 - 1.28 (m, 20H, CH₂), 1.24 (d, *J* = 6.0 Hz, 6H, CH₃), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, Acetona-d₆): 155.5, 154.7, 143, 142.8, 125.8, 125.7, 117.6, 116.2, 74.8, 68, 37.5, 34.7, 32.7, 30.6, 28.9, 26.4, 23.6, 20.3, 14.7.

IR (KBr, cm⁻¹): 2926 (Csp³-H), 2857 (Csp³-H), 1584 (C-C_{Ar}), 1502 (C-C_{Ar}), 1472 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺): 651.3279 [M]⁺.

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)amino)fenil)-4-(2-metilpropan-1-ol)-anilina.

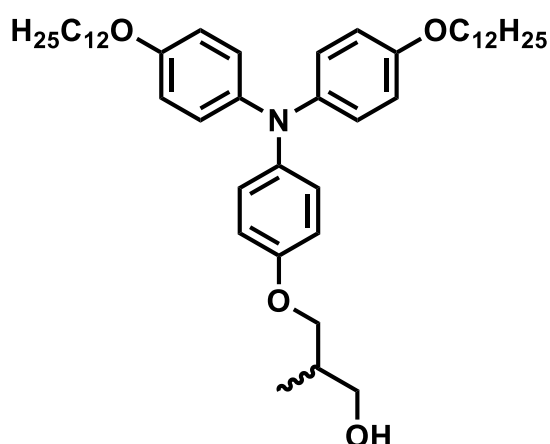
Para ambos enantiómeros se hicieron reaccionar 1.1 g (1.75 mmol) de aminofenol y se obtienen dos aceites transparentes.

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)amino)fenil)-4-(2-metilpropan-1-ol)-anilina

(R): Se obtienen 1.1 g de un aceite transparente. Rdto.: 81 %.

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)amino)fenil)-4-(2-metilpropan-1-ol)-anilina

(S): Se obtienen 1.1 g de un aceite transparente. Rdto.: 81 %.



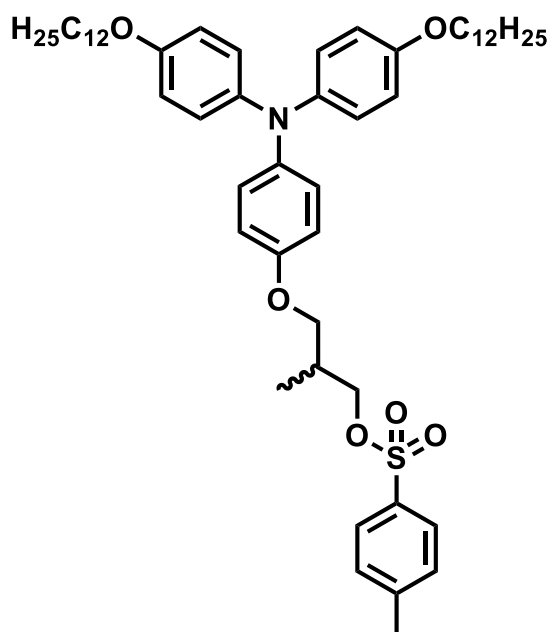
¹H-RMN (400 MHz, Acetona-d₆): δ 6.94 - 6.88 (m, 6H, ArH), 6.87 - 6.80 (m, 6H, ArH), 3.97 (dd, *J* = 9.2 Hz, 1H, OCH), 3.95 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, OCH₂), 3.83 (dd, *J* = 9.2 Hz, 1H, OCH), 3.68 - 3.63 (m, 1H, OH), 3.62 - 3.53 (m, 2H, CH₂OH) 1.80 - 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.53 - 1.20 (m, 36 H, CH₂), 1.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, Acetona-d₆): 154.5, 153.9, 142.4, 141.8, 124.9, 124.6, 115.2, 115.1, 70.5, 68.3, 37.5, 35.4, 31.9, 29.6, 29.4, 26.1, 22.7, 15.9, 14.1.

IR (KBr, cm⁻¹): 3421 (OH), 2925 (Csp³-H), 2854 (Csp³-H), 1586 (C-C_{Ar}), 1504 (C-C_{Ar}), 1473 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺): **(R):** 701.5388 [M]⁺; **(S):** 701.5359 [M]⁺.

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)amino)fenil)-4-(2-metilpropil-1-(4-metilbencenosulfonato))-anilina (S) (24d), (R) (24e).



En un matraz de dos bocas se disuelven 0.8 g (1,05 mmol) de **N,N-bis(4-dodeciloxifenil)amino)fenil)-4-(2-metilpropan-1-ol)-anilina (R o S)**, 0.21 g de trietilamina (2.1 mmol) y 0.21 g (2.67 mmol) de cloruro de p-toluensulfonilo en 10 mL de diclorometano seco bajo atmosfera de argón. Se deja reaccionar durante dos días protegido de la luz ambiental para evitar la oxidación de las TPAs. Trascurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se purifica mediante cromatografía de columna empleando como disolvente inicial hexano/acetato de etilo 97.5:2,5 y posteriormente se aumenta la polaridad a 95:5. Se obtienen dos aceites transparentes:

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)amino)fenil)-4-(2-metilpropil-1-(4-metilbencenosulfonato))-anilina (R): Se obtienen 0.8 g de un aceite transparente. Rdto.: 81 %.

N,N-bis(4-dodeciloxifenil)amino)fenil)-4-(2-metilpropil-1-(4-metilbencenosulfonato))-anilina (S): Se obtienen 0.8 g de un aceite transparente. Rdto.: 81 %.

¹H-RMN (400 MHz, Acetona-d₆): δ 7.81 - 7.86 (m, 2H, ArH,), 7.45 - 7.38 (m, 2H, ArH,), 6.95 - 6.81 (m, 10H, ArH), 6.76 - 6.70 (m, 2H, ArH), 4.17 - 4.06 (m,

2H, OCH₂), 3.95 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H, OCH₂), 3.86 - 3.76 (m, 2H, OCH₂), 2.42 (s, 3H, CH₃ OTs), 1.80 - 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.53 - 1.20 (m, 36 H, CH₂), 1.03 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, Acetona-d₆): 155.8, 155.1, 145.9, 143.2, 142.8, 130.9, 128.8, 125.8, 125.5, 116.1, 72.6, 69.5, 68.8, 34.2, 32.7, 26.9, 23.4, 21.7, 14.5, 13.7.

IR (KBr, cm⁻¹): 2926 (Csp³-H), 2854 (Csp³-H), 1599 (C-C_{Ar}), 1504 (C-C_{Ar}), 1473 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O *st*).

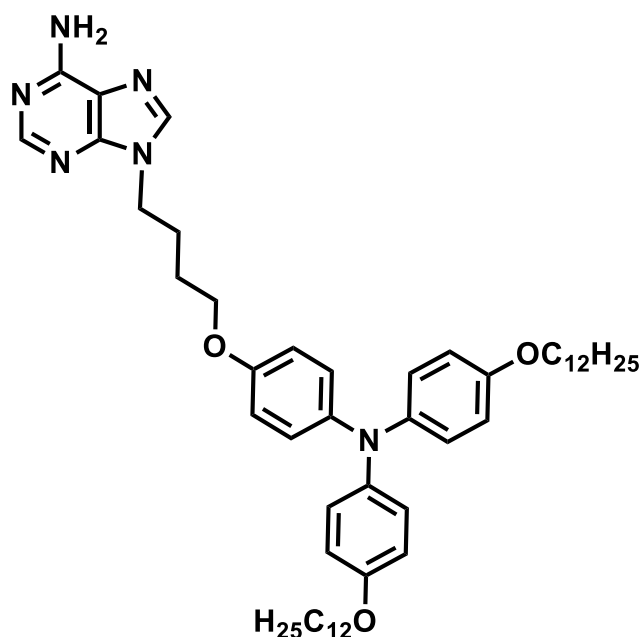
HRMS (ESI+): (**R**): 856.5509 [M+H]⁺, 878.5349 [M+Na]⁺; (**S**): 856.5527 [M+H]⁺, 878.5356 [M+Na]⁺.

4.5.1.3. Procedimiento para la obtención de derivados de adenina y TPA.

Procedimiento sintético general para la obtención de Aden-C_xTPA

En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de **adenina** (1 eq.) en DMF seca bajo atmósfera de Ar. A continuación, se añade NaH (1.15 eq.) y se deja reaccionar alrededor de una hora, hasta dejar de observar borboteo de H₂. Transcurrido este tiempo se añade el correspondiente bromuro o tosilato derivado de **TPA** (1.3 eq.) y se deja reaccionar 12 h. Al acabar la reacción se evapora el disolvente a presión reducida y al crudo generado se le añaden 50 mL de DCM, se filtra la disolución para eliminar las sales inorgánicas y se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía de columna en gel de sílice empleando como disolvente inicial DCM y aumentando la polaridad progresivamente hasta DCM/MeOH 98:2.

Aden-C₄TPA



Se hicieron reaccionar 2 g (2.6 mmol) de bromuro **4a** y el sólido obtenido se recrystalizó en EtOH obteniéndose 750 mg de un sólido cristalino blanco. Rdto.: 46 %.

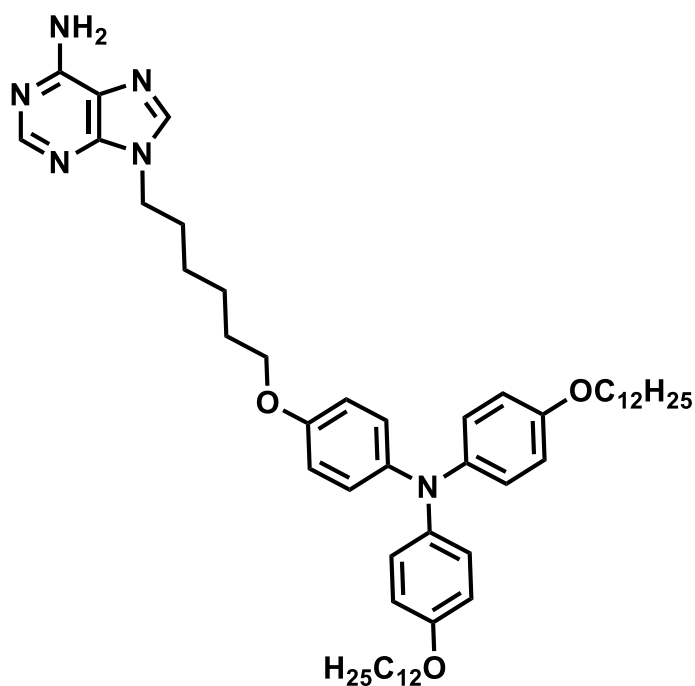
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.36 (s, 1H, ArH), 7.84 (s, 1H, ArH), 6.97 - 6.90 (m, 6H, ArH), 6.79 - 6.71 (m, 6H, ArH), 5.54 (s, 2H, NH₂), 4.30 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 3.96 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, OCH₂), 3.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 2.16 - 2.06 (m, 2H, CH₂), 1.85 - 1.70 (m, 6H, CH₂), 1.48 - 1.17 (m, 36 H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 155.5, 154.7, 154, 153.1, 150.4, 142.5, 141.9, 140.7, 125.1, 124.7, 119.9, 115.3, 115.2, 68.5, 67.6, 43.8, 32.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 27.3, 26.6, 26.2, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3287 (N-H *st*), 3124 (N-H *st*), 2923 (Csp³-H), 2852 (Csp³-H), 1680 (N-H δ), 1602 (C-N *st*), 1572 (C-C_{Ar}), 1504 (C-C_{Ar}), 1473 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺): 818.5812 [M]⁺, 819.5910 [M+H]⁺, 841.5697 [M+Na]⁺.

Aden-C₆TPA



Se hicieron reaccionar 1.5 g (1.9 mmol) de bromuro **4b** y el sólido obtenido se recristalizó en EtOH obteniéndose 790 mg de un sólido cristalino blanco. Rdto.: 49 %.

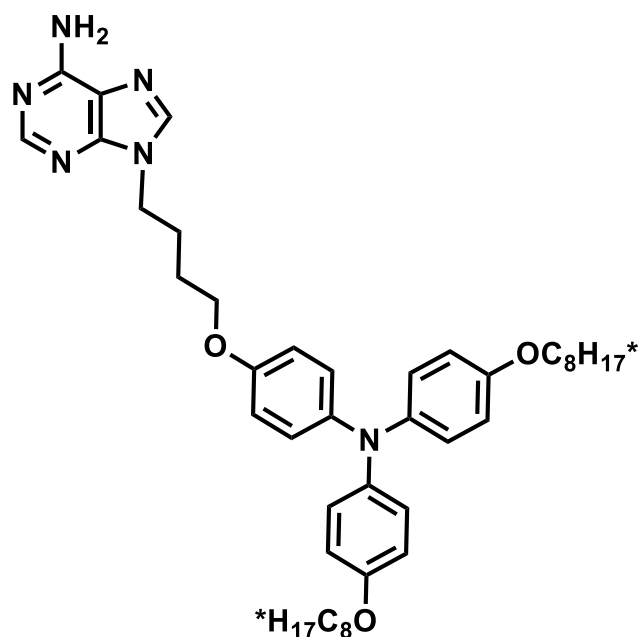
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.37 (s, 1H, ArH), 7.79 (s, 1H, ArH), 6.97 - 6.90 (m, 6H, ArH), 6.79 - 6.70 (m, 6H, ArH), 5.70 (s, 2H, NH₂), 4.21 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 3.90 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, OCH₂), 3.88 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H, OCH₂), 1.99 - 1.89 (m, 2H, CH₂), 1.80 - 1.70 (m, 6H, CH₂), 1.57 - 1.17 (m, 42 H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 155.6, 154.6, 154.4, 153.1, 150.3, 142.2, 142, 140.6, 125, 124.8, 119.9, 115.2, 115.2, 68.4, 68, 44, 32.1, 30.2, 29.8, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 26.6, 26.2, 25.8, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3257 (N-H *st*), 3130 (N-H *st*), 2923 (Csp³-H), 2853 (Csp³-H), 1693 (N-H δ), 1611 (C-N *st*), 1573 (C-C_{Ar}), 1503 (C-C_{Ar}), 1471 (C-C_{Ar}), 1237 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺): 846.6094[M]⁺, 847.6210 [M+H]⁺, 869.5991 [M+Na]⁺.

Aden-C₄TPA*



Se hicieron reaccionar 1.5 g (2.3 mmol) de bromuro **4c** y el sólido obtenido se recrystalizó en MeOH obteniéndose 600 mg de un sólido pegajoso color ámbar. Rdto.: 37 %.

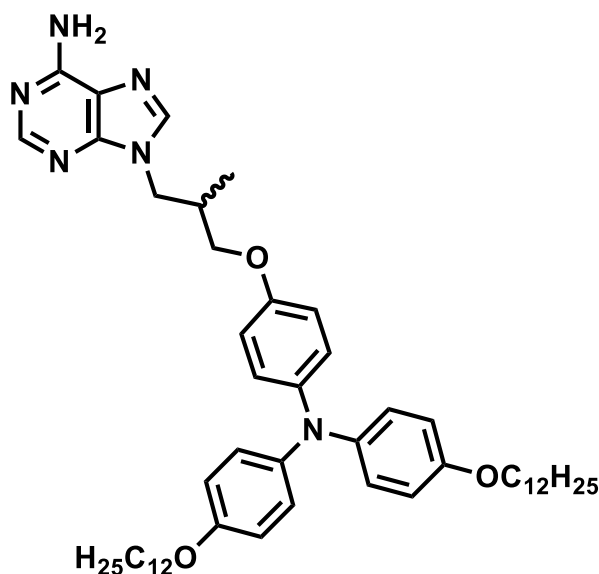
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.37 (s, 1H, ArH), 7.83 (s, 1H, ArH), 6.98 - 6.89 (m, 6H, ArH), 6.78 - 6.70 (m, 6H, ArH), 5.86 (s, 2H, NH₂), 4.29 (m, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 4.28 - 4.21 (m, 2H, OCH), 3.95 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H, OCH₂), 2.16 - 2.06 (m, 2H, CH₂), 1.85 - 1.76 (m, 2H, CH₂), 1.75 - 1.65 (m, 2H, CH₂), 1.59 - 1.19 (m, 26H, CH₂), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 155.5, 153.9, 153.5, 153, 150.2, 142.3, 141.7, 140.5, 124.8, 124.7, 119.7, 116.7, 115.1, 74.4, 67.4, 43.7, 36.6, 31.8, 29.3, 27.2, 26.4, 25.6, 22.6, 19.9, 14.1.

IR (KBr, cm⁻¹): 3307 (N-H *st*), 3143 (N-H *st*), 2927 (Csp³-H), 2852 (Csp³-H), 1675 (N-H δ), 1604 (C-N *st*), 1577 (C-C_{Ar}), 1503 (C-C_{Ar}), 1469 (C-C_{Ar}), 1235 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺): 707.4669 [M+H]⁺, 729.4481 [M+Na]⁺.

Aden-C₃*TPA (R o S)



Para **Aden-C₃*TPA (R)** se hicieron reaccionar 0.8 g (0.93 mmol) de tosilato **4d** y el sólido obtenido se recrystalizó en MeOH obteniéndose 300 mg de un sólido blanco pegajoso. Rdto.: 39 %.

Para **Aden-C₃*TPA (S)** se hicieron reaccionar 0.8 g (0.93 mmol) de tosilato **4d** y el sólido obtenido se recrystalizó en MeOH obteniéndose 310 mg de un sólido blanco pegajoso. Rdto.: 41 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.37 (s, 1H, ArH), 7.76 (s, 1H, ArH), 6.98 - 6.89 (m, 6H, ArH), 6.81 - 6.70 (m, 6H, ArH), 5.56 (s, 2H, NH₂), 4.37 (dd, *J* = 14, 7.2 Hz, 1H, NCH₂), 4.26 (dd, *J* = 14, 7.2 Hz, 1H, NCH₂), 3.91 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 3.82 - 3.72 (m, 2H, OCH₂), 2.68 - 2.55 (m, 1H, CH), 1.81 - 1.70 (m, 4H, CH₂), 1.50 - 1.20 (m, 36H, CH₂), 1.10 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH₃).

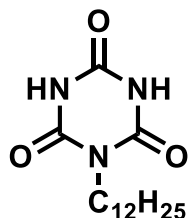
¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 155.5, 154.7, 153.7, 153.2, 150.6, 142.7, 141.8, 141.4, 125.1, 124.5, 119.7, 115.3, 115.1, 69.7, 68.4, 46.6, 34.2, 32, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 26.2, 22.8, 15, 14.3

IR (KBr, cm⁻¹): 3307 (N-H *st*), 3149 (N-H *st*), 2933 (Csp³-H), 2855 (Csp³-H), 1644 (N-H δ), 1601 (C-N *st*), 1575 (C-C_{Ar}), 1504 (C-C_{Ar}), 1473 (C-C_{Ar}), 1236 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺) (R): 819.5881 [M+H]⁺, (S): 819.5871 [M+H]⁺.

4.5.1.4. Procedimiento para la obtención de los derivados de ácido cianúrico

CA-C₁₂



En un matraz de dos bocas bajo atmósfera de Ar se disuelven 5.18 g (40.1 mmol) de **ácido cianúrico**, 1.22 g (8 mmol) de DBU y 2 g (8 mmol) de 1-bromododecano en 50 mL de DMF seca. La reacción se calienta a 70 °C y se deja reaccionar 48 h. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente hexano/acetato de etilo 1:1. El sólido blanco obtenido se recristaliza en EtOH. Se obtiene 1.5 g de un sólido blanco cristalino. Rdto.: 63 %.

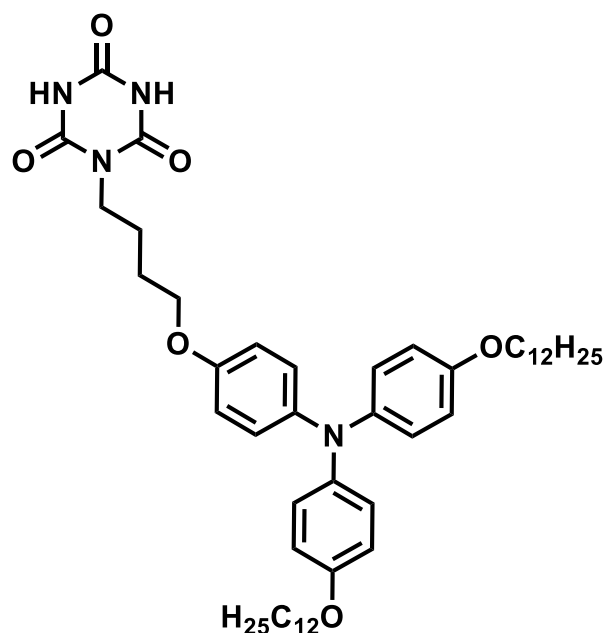
¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ 11.33 (s, 2H, NH), 3.61 (t, *J* = 7 Hz, 2H, NCH₂), 3.82 - 3.72 (m, 2H, OCH₂), 2.68 - 2.55 (m, 1H, CH), 1.55 - 1.43 (m, 2H, CH₂), 1.33 - 1.14 (m, 18H, CH₂), 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-d₆): δ 149.8, 148.7, 31.3, 29, 29, 29, 28.9, 28.7, 28.7, 27.3, 26.1, 22.1, 13.9.

IR (KBr, cm⁻¹): 3211 (N-H *st*), 3086 (N-H *st*), 2917 (Csp³-H), 2850 (Csp³-H), 1769 (C=O), 1749 (C=O), 1730 (C=O), 1685 (C=O), 1470 (N-H δ), 1417 (C-N *st*).

HRMS (ESI⁺): 320.1946 [M+Na]⁺.

CA-C₄TPA



En un matraz de dos bocas bajo atmósfera de Ar se disuelven 0.84 g (6.5 mmol) de **ácido cianúrico**, 0.2 g (1.3 mmol) de DBU y 1 g (1.3 mmol) de N,N-bis(4-dodeciloifenil)-4-(4-bromobutoxi)anilina en 30 mL de DMF seca. La reacción se calienta a 70 °C y se deja reaccionar 12 h. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente y el crudo se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente hexano/acetato de etilo 7:3. El sólido obtenido se recrystaliza en EtOH. Se obtienen 0.5 g de un sólido blanco. Rdto.: 47 %.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.27 (s, 2H, NH), 6.98 - 6.89 (m, 6H, ArH), 6.80 - 6.71 (m, 6H, ArH), 3.98 - 3.86 (m, 8H, NCH₂, OCH₂), 1.90 - 1.69 (m, 8H, CH₂), 1.49 - 1.18 (m, 36 H, CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): 154.6, 154.1, 149.3, 148.4, 142.3, 141.9, 125, 124.7, 115.3, 115.2, 68.4, 67.7, 41.9, 32.1, 29.8, 29.8, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.5, 26.6, 26.2, 24.8, 22.8, 14.3.

IR (KBr, cm⁻¹): 3208 (N-H *st*), 3084 (N-H *st*), 2925 (Csp³-H), 2854 (Csp³-H), 1735 (C=O), 1712 (C=O), 1683 (C=O), 1504 (C-C_{Ar}), 1468 (C-C_{Ar}), 1458 (N-H δ), 1417 (C-N *st*), 1237 (C-O *st*).

HRMS (ESI⁺), *m/z*: 812.5422 [M]⁺, 813.5514 [M+H]⁺, 835.5349 [M+Na]⁺.

4.6. Referencias

1. Guo, L.-X.; Liu, Y.-H.; Wang, L.; Wang, M.; Lin, B.-P.; Yang, H., Hydrogen-bonding induced melamine-core supramolecular discotic liquid crystals. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9165-9173.
2. Nie, Z.-Z.; Zuo, B.; Liu, L.; Wang, M.; Huang, S.; Chen, X.-M.; Yang, H., Nanoporous Supramolecular Liquid Crystal Polymeric Material for Specific and Selective Uptake of Melamine. *Macromolecules* **2020**, *53*, 4204-4213.
3. Saraswathi, S. K.; Joseph, J., Thymine-Induced Dynamic Switching of Self-Assembled Nanofibers in Diaminotriazine-Functionalized Tetraphenylethylene Derivatives: Implications for One-Dimensional Molecular Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 3018-3027.
4. Davis, J. T., G-Quartets 40 Years Later: From 5'-GMP to Molecular Biology and Supramolecular Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 668-698.
5. Mariani, P.; Mazabard, C.; Garbesi, A.; Spada, G. P., A study of the structure of the lyomesophases formed by the dinucleoside phosphate d(GpG). An approach by x-ray diffraction and optical microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6369-6373.
6. Spada, G. P.; Gottarelli, G., The Disclosure of the Stepwise Supramolecular Organization of Guanosine Derivatives: Serendipity or Programmed Design? *Synlett* **2004**, *2004*, 596-602.
7. Huang, Z.; Li, X.; Chen, M.; Liu, Y.; Sun, X.; Song, A.; Hao, J., Guanosine-based thermotropic liquid crystals with tunable phase structures and ion-responsive properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *553*, 269-279.
8. Yi, M.; Huang, Z.; Qi, P.; Fan, Q.; Hao, J., K⁺, Sr²⁺-Triggered Phase Transitions from Chiral Thermotropic Liquid Crystalline to G-Quadruplex CTLC with Circularly Polarized Luminescence. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 19570-19579.
9. Gan, K. P.; Yoshio, M.; Sugihara, Y.; Kato, T., Guanine-oligothiophene conjugates: liquid-crystalline properties, photoconductivities and ion-responsive emission of their nanoscale assemblies. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 576-585.
10. Itahara, T.; Yokogawa, Y., Self-organization of adenine and thymine derivatives in thermotropic liquid crystal. *J. Mol. Struct.* **2007**, *827*, 95-100.
11. Escaja, N.; Mir, B.; Garavís, M.; González, C., Non-G Base Tetrads. *Molecules* **2022**, *27*, 5287.
12. Gu, J.; Leszczynski, J., The structure, stability, H-bonding pattern, and electrostatic potential of adenine tetrads. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 465-474.

13. Szatyłowicz, H.; Marek, P. H.; Stasyuk, O. A.; Krygowski, T. M.; Solà, M., Substituted adenine quartets: interplay between substituent effect, hydrogen bonding, and aromaticity. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 23350-23358.
14. Liu, H.; Wang, R.; Yu, X.; Shen, F.; Lan, W.; Haruehanroengra, P.; Yao, Q.; Zhang, J.; Chen, Y.; Li, S.; Wu, B.; Zheng, L.; Ma, J.; Lin, J.; Cao, C.; Li, J.; Sheng, J.; Gan, J., High-resolution DNA quadruplex structure containing all the A-, G-, C-, T-tetrads. *Nucleic Acids Res.* **2018**, *46*, 11627-11638.
15. Patel, P. K.; Koti, A. S. R.; Hosur, R. V., NMR studies on truncated sequences of human telomeric DNA: Observation of a novel A-tetrad. *Nucleic Acids Res.* **1999**, *27*, 3836-3843.
16. Li, C.; Cafferty, B. J.; Karunakaran, S. C.; Schuster, G. B.; Hud, N. V., Formation of supramolecular assemblies and liquid crystals by purine nucleobases and cyanuric acid in water: implications for the possible origins of RNA. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 20091-20096.
17. Avakyan, N.; Greschner, A. A.; Aldaye, F.; Serpell, C. J.; Toader, V.; Petitjean, A.; Sleiman, H. F., Reprogramming the assembly of unmodified DNA with a small molecule. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 368-376.
18. Anderson, B. A.; Fauché, K.; Karunakaran, S. C.; Yerabolu, J. R.; Hud, N. V.; Krishnamurthy, R., The Unexpected Base-Pairing Behavior of Cyanuric Acid in RNA and Ribose versus Cyanuric Acid Induced Helicene Assembly of Nucleic Acids: Implications for the Pre-RNA Paradigm. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4033-4042.
19. Alenaizan, A.; Fauché, K.; Krishnamurthy, R.; Sherrill, C. D., Noncovalent Helicene Structure between Nucleic Acids and Cyanuric Acid. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4043-4052.
20. Alenaizan, A., Helicene Structure between DNA and Cyanuric Acid: The Role of Noncovalent Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 8508-8514.
21. Schuster, G. B.; Hud, N. V.; Alenaizan, A., Structural and Thermodynamic Control of Supramolecular Polymers and DNA Assemblies with Cyanuric Acid: Influence of Substituents and Intermolecular Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 10758-10767.
22. Feringán, B.; Termine, R.; Golemme, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Navarro, A.; Giménez, R.; Sierra, T., Triphenylamine- and triazine-containing hydrogen bonded complexes: liquid crystalline supramolecular semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 1972-1982.
23. Spijker, H. J.; Dirks, A. J.; van Hest, J. C. M., Unusual rate enhancement in the thymine assisted ATRP process of adenine monomers. *Polymer* **2005**, *46*, 8528-8535.

24. Lambov, M.; Hensiek, N.; Pöppler, A.-C.; Lehmann, M., Columnar Liquid Crystals from Star-Shaped Conjugated Mesogens as Nano-Reservoirs for Small Acceptors. *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 2219-2229.
25. Barberá, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., Supramolecular Helical Mesomorphic Polymers. Chiral Induction through H-Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 458-464.
26. Lehmann, M.; Dechant, M.; Holzapfel, M.; Schmiedel, A.; Lambert, C., Fullerene-Filled Liquid-Crystal Stars: A Supramolecular Click Mechanism for the Generation of Tailored Donor–Acceptor Assemblies. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3610-3615.
27. Peterca, M.; Imam, M. R.; Ahn, C.-H.; Balagurusamy, V. S. K.; Wilson, D. A.; Rosen, B. M.; Percec, V., Transfer, Amplification, and Inversion of Helical Chirality Mediated by Concerted Interactions of C3-Supramolecular Dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2311-2328.
28. Chai, J.-D.; Head-Gordon, M., Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*.
29. Alecu, I.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G., Computational thermochemistry: scale factor databases and scale factors for vibrational frequencies obtained from electronic model chemistries. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872-2887.
30. Mathlouthi, M.; Seuvre, A.-M.; Koenig, J. L., F.t.-i.r. and laser-Raman spectra of adenine and adenosine. *Carbohydr. Res.* **1984**, *131*, 1-15.
31. Yuan Chiu, K.; Xiang Su, T.; Hong Li, J.; Lin, T.-H.; Liou, G.-S.; Cheng, S.-H., Novel trends of electrochemical oxidation of amino-substituted triphenylamine derivatives. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575*, 95-101.
32. Amthor, S.; Noller, B.; Lambert, C., UV/Vis/NIR spectral properties of triarylaminines and their corresponding radical cations. *Chem. Phys.* **2005**, *316*, 141-152.
33. Feringán, B.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Ortega, J.; Termine, R.; Golemme, A.; Giménez, R.; Sierra, T., H-Bonded Donor–Acceptor Units Segregated in Coaxial Columnar Assemblies: Toward High Mobility Ambipolar Organic Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12511-12518.
34. Feringán, B.; Folcia, C. L.; Termine, R.; Golemme, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Navarro, A.; Serrano, J. L.; Giménez, R.; Sierra, T., Inspecting the Electronic Architecture and Semiconducting Properties of a Rosette-Like Supramolecular Columnar Liquid Crystal. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17459-17463.

35. Bala, I.; De, J.; Gupta, S. P.; Pandey, U. K.; Pal, S. K., Enabling efficient ambipolar charge carrier mobility in a H-bonded heptazine–triphenylene system forming segregated donor–acceptor columnar assemblies. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 8552-8561.
36. Mabesoone, M. F. J.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W., Solute–Solvent Interactions in Modern Physical Organic Chemistry: Supramolecular Polymers as a Muse. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19781-19798.
37. Wang, Y.; Santos, P. J.; Kubiak, J. M.; Guo, X.; Lee, M. S.; Macfarlane, R. J., Multistimuli Responsive Nanocomposite Tectons for Pathway Dependent Self-Assembly and Acceleration of Covalent Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13234-13243.
38. Adhikari, B.; Lin, X.; Yamauchi, M.; Ouchi, H.; Aratsu, K.; Yagai, S., Hydrogen-bonded rosettes comprising π -conjugated systems as building blocks for functional one-dimensional assemblies. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9663-9683.
39. Timmerman, P.; Weidmann, J.-L.; Jolliffe, K. A.; Prins, L. J.; Reinhoudt, D. N.; Shinkai, S.; Frish, L.; Cohen, Y., NMR diffusion spectroscopy for the characterization of multicomponent hydrogen-bonded assemblies in solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, 2077-2089.
40. Dante, R. C.; Sánchez-Arévalo, F. M.; Chamorro-Posada, P.; Vázquez-Cabo, J.; Huerta, L.; Lartundo-Rojas, L.; Santoyo-Salazar, J.; Solorza-Feria, O., Supramolecular intermediates in the synthesis of polymeric carbon nitride from melamine cyanurate. *J. Solid State Chem.* **2015**, *226*, 170-178.
41. Huang, H.; Zhang, K.; Jiang, J.; Li, J.; Liu, Y., Highly dispersed melamine cyanurate flame-retardant epoxy resin composites. *Polym. Int.* **2017**, *66*, 85-91.
42. Malkappa, K.; Ray, S. S., Thermal Stability, Pyrolysis Behavior, and Fire-Retardant Performance of Melamine Cyanurate@Poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyl diphenol) Hybrid Nanosheet-Containing Polyamide 6 Composites. *ACS Omega* **2019**, *4*, 9615-9628.
43. Yagai, S.; Usui, M.; Seki, T.; Murayama, H.; Kikkawa, Y.; Uemura, S.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Asano, A.; Seki, S., Supramolecularly Engineered Perylene Bisimide Assemblies Exhibiting Thermal Transition from Columnar to Multilamellar Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7983-7994.
44. Glüsen, B.; Kettner, A.; Wendorff, J. H., A Plastic Columnar Discotic Phase. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1997**, *303*, 115-120.
45. Pisula, W.; Tomović, Ž.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Kussmann, J.; Ochsenfeld, C.; Metzroth, T.; Gauss, J., Helical Packing of Discotic Hexaphenyl

Hexa-peri-hexabenzocoronenes: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7481-7487.

46. Park, S.; Cho, B.-K., Sequential phase transformation of propeller-like C₃-symmetric liquid crystals from a helical to ordered to disordered hexagonal columnar structure. *Soft Matter* **2015**, *11*, 94-101.

47. Petelski, A. N.; Peruchena, N. M.; Pamies, S. C.; Sosa, G. L., Insights into the self-assembly steps of cyanuric acid toward rosette motifs: a DFT study. *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 263.

48. Kouwer, P. H. J.; Jager, W. F.; Mijs, W. J.; Picken, S. J., The Nematic Lateral Phase: A Novel Phase in Discotic Supramolecular Assemblies. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7582-7584.

49. Bisoyi, H. K.; Kumar, S., Discotic nematic liquid crystals: science and technology. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 264-285.

50. Lee, J. H.; Jang, I.; Hwang, S. H.; Lee, S. J.; Yoo, S. H.; Jho, J. Y., Self-assembled discotic nematic liquid crystals formed by simple hydrogen bonding between phenol and pyridine moieties. *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 973-981.

51. Concellón, A.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Termine, R.; Golemme, A., Not Only Columns: High Hole Mobility in a Discotic Nematic Mesophase Formed by Metal-Containing Porphyrin-Core Dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1259-1263.

52. Concellón, A.; Termine, R.; Golemme, A.; Romero, P.; Marcos, M.; Serrano, J. L., High hole mobility and light-harvesting in discotic nematic dendrimers prepared via 'click' chemistry. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2911-2918.

53. Alenaizan, A.; Borca, C. H.; Karunakaran, S. C.; Kendall, A. K.; Stubbs, G.; Schuster, G. B.; Sherrill, C. D.; Hud, N. V., X-ray Fiber Diffraction and Computational Analyses of Stacked Hexads in Supramolecular Polymers: Insight into Self-Assembly in Water by Prospective Prebiotic Nucleobases. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6079-6094.

54. Liu, G.; Humphrey, M. G.; Zhang, C.; Zhao, Y., Self-assembled stereomutation with supramolecular chirality inversion. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 4443-4487.

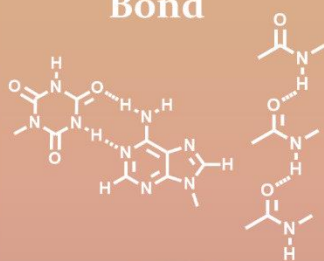
55. Bouman, M. M.; Meijer, E. W., Stereomutation in optically active regioregular polythiophenes. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 385-387.

56. Fagnani, D. E.; Bou Zerdan, R.; Castellano, R. K., Synthesis, Optoelectronic Properties, Self-Association, and Base Pairing of Nucleobase-Functionalized Oligothiophenes. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12711-12721.

CHAPTER 5

SUMMARY AND CONCLUSIONS

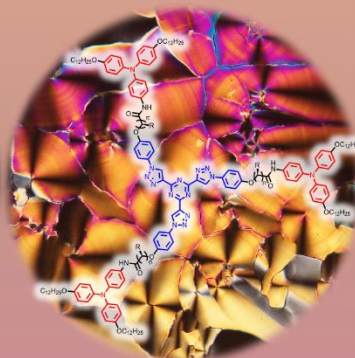
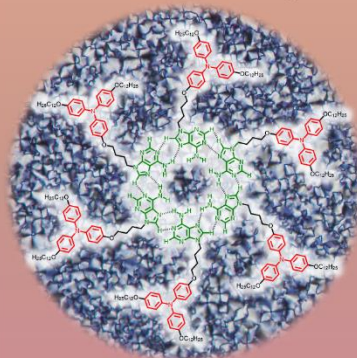
Hydrogen
Bond



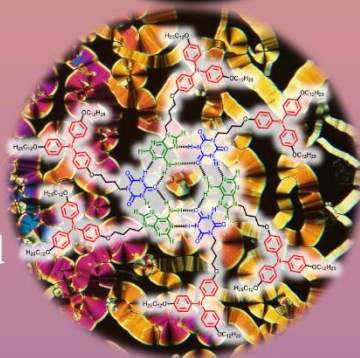
Organic
Semiconductors



Cristales
Líquidos
Columnares



Solvent-mediated
aggregates



Supramolecular
Chirality



In this doctoral thesis hydrogen bonding has been successfully employed as a versatile tool in the design of new columnar liquid crystals to regulate molecular interactions between mesogens and dictate their supramolecular organization. This has yielded nanostructured functional materials featuring well-ordered columnar architectures for the organization of functional triphenylamine (TPA) units.

Based on the objectives proposed in this doctoral thesis, the research carried out has enabled us to draw the following conclusions:

- For covalent derivatives discussed in **Chapter 3**, the introduction of amide linkages within flexible spacers connecting the tris(triazolyl)triazine (TTT) core to **3,4,5-trialkoxyphenyl** or TPA promesogenic units fosters intermolecular hydrogen bonding. This, in turn, strengthens π -stacking and van der Waals interactions, resulting in the promotion of liquid crystalline behavior across a wide temperature range and facilitating self-assembly in solvents, leading to the formation of organogels. Furthermore, the inclusion of a stereogenic center in the flexible amide spacer induces supramolecular chirality in both the liquid crystal state and the organogels.
- The flexibility, length and linearity of the spacer, and the number of peripheral alkoxy chains have been shown to be significant factors influencing the self-assembly and final properties of the materials. For **3,4,5-trialkoxyphenyl** derivatives discussed in **section 3.1**, the flexibility of the spacer promotes the formation of Col_h mesophases at room temperature, and cubic micellar mesophases (BCC) at high temperatures mediated by the fragmentation of columns to form supramolecular spheres with a supramolecular orientational memory effect.
- In the case of TPA derivatives discussed in **section 3.2**, it is evident that a reduced number of peripheral alkoxy chains leads to the formation of columnar mesophases throughout the full mesomorphic temperature range, and the number of molecules per unit cell is dictated by the linearity of the spacer. Furthermore, the introduction of functional TPA

units endows semiconducting properties to the material, resulting in high hole mobility values (10^{-2} - 10^{-3} cm² V⁻¹ s⁻¹).

- With respect to supramolecular derivatives covered in **Chapter 4**, the nucleobase **adenine** has proven to be an effective supramolecular synthon, enabling the accomplishment of columnar assemblies both in bulk and in the presence of solvents. This is achieved through the establishment of self-complementary hydrogen bonds. The designed derivatives lead to unprecedented intricate supramolecular helical assemblies, the structural details of which have been investigated using a combination of structural characterization techniques, such as FTIR, NMR, CD and XRD supported by theoretical calculations. Nevertheless, the confirmation of either stacked hexameric rosettes or helicene-like polymers in the formation process remains pending.
- Furthermore, **adenine** can also establish strong complementary hydrogen bonds with **cyanuric acid** derivatives forming hexameric rosettes. These rosettes, in turn, give rise to highly ordered columnar assemblies with excellent liquid crystalline properties.
- Both types of supramolecular complexes have proven to be effective strategies for organizing the **TPA** unit into columnar mesophases that show remarkable and tunable chirality transfer from the molecule to the supramolecular architecture and display high hole mobility values.
- Adenine has emerged as a supramolecular synthon guiding the arrangement of functional units into 1D-columnar architectures. The results reported herein have paved the way for a research line that deserves deeper exploration.

Anexos

Anexo I. Preparación de muestras para estudios de dicroísmo circular electrónico

Los estudios de dicroísmo circular electrónico en estado sólido se llevaron a cabo sobre películas delgadas del compuesto sobre un soporte de cuarzo. Las películas se prepararon por *spin coating* depositando 100 μL de una disolución de los materiales en cloroformo a una concentración de 30 mg/mL sobre el soporte de cuarzo y se sometió a un programa que consta de dos etapas consecutivas, en la primera se utilizó una velocidad de 1500 rpm durante 30 segundos y en segunda se utilizó una velocidad de 7000 rpm durante 30 segundos.

Una vez preparadas las películas, estas se sometieron a un tratamiento térmico que varía en función de las propiedades térmicas del material. Para comprobar que los espectros obtenidos eran debidos a dicroísmo circular y no a dicroísmo lineal, estos se registraron a diferentes ángulos de giro disponiendo la muestra perpendicularmente al haz incidente, de manera que todas las señales mostraron el mismo signo e intensidad

Los estudios en estado gel se llevaron a cabo en muestras con concentraciones del 1 % o del 0.5 % en peso en cubetas de cuarzo de 100 μm . Debido a que este tipo de celdas son desmontables y poseen dos piezas de cuarzo independientes, el gel se depositó sobre la pieza de cuarzo de la cubeta que posee relieve y a continuación se deslizó cuidadosamente de arriba abajo la segunda pieza de cuarzo sobre la primera para evitar que queden atrapadas burbujas. Posteriormente los bordes de las dos piezas se sellaron con laca de uñas para evitar la evaporación del disolvente, el gel se calentó hasta el estado sol y se dejó enfriar de nuevo a temperatura ambiente durante el tiempo necesario para la formación del gel.

Los estudios en disolución se llevaron a cabo en muestras con una concentración de $5 \cdot 10^{-3}$ M en cubetas de cuarzo de 100 μm . La introducción de las muestras en las cubetas de cuarzo se llevó a cabo de la misma manera que con los geles, aunque en este caso las muestras no se sometieron a un tratamiento térmico posterior.

Anexo 2. Técnica SCLC (Space Charge Limited Current)

Las medidas de movilidad de carga se realizaron en el laboratorio del Prof. A. Golemme (U. della Calabria, Italia) mediante la técnica SCLC (Space Charge Limited Current), con la que se pueden determinar los valores de movilidad a partir de las curvas características corriente/voltaje si se inyectan suficientes cargas y se alcanza el régimen SCLC.

Uno de los requisitos de esta técnica es que para poder realizar correctamente las medidas debe existir contacto óhmico entre los electrodos de inyección y los valores de HOMO y LUMO del material, de manera que se produzca una inyección eficaz de huecos y electrones, respectivamente. Es por ello que esta técnica permite distinguir entre la movilidad de huecos y electrones y las medidas deben realizarse en dispositivos independientes.

Teniendo en cuenta los valores de HOMO obtenidos para todos los derivados de TPA ($E_{\text{HOMO}} \approx -5,13$ eV), para la preparación de los dispositivos de medidas de movilidad de huecos se seleccionó oro como electrodo de inyección ($W_{\text{Au}} \approx -5,1$ eV) para obtener un contacto óhmico efectivo entre el material y el electrodo. Como contraelectrodo o electrodo de bloqueo se seleccionó óxido de indio y estaño (ITO) debido a que su función de trabajo ($W_{\text{ITO}} \approx -4,7$ eV), es considerablemente menor que el nivel de energía LUMO de los materiales ($E_{\text{LUMO}} \approx -2,62$) eV (**Figura Ala**).

Considerando los valores de LUMO obtenidos para los derivados del núcleo de tris(triazolil)triazina ($E_{\text{LUMO}} \approx -2,62$), para la preparación de los dispositivos de medida de movilidad de electrones se seleccionó un electrodo de ITO recubierto con CsCO_3 como electrodo de inyección ($W \approx -2,9 - 3,1$ eV) y un electrodo de aluminio ($W_{\text{Au}} \approx -4,1$ eV) como electrodo de bloqueo (**Figura Ala**).

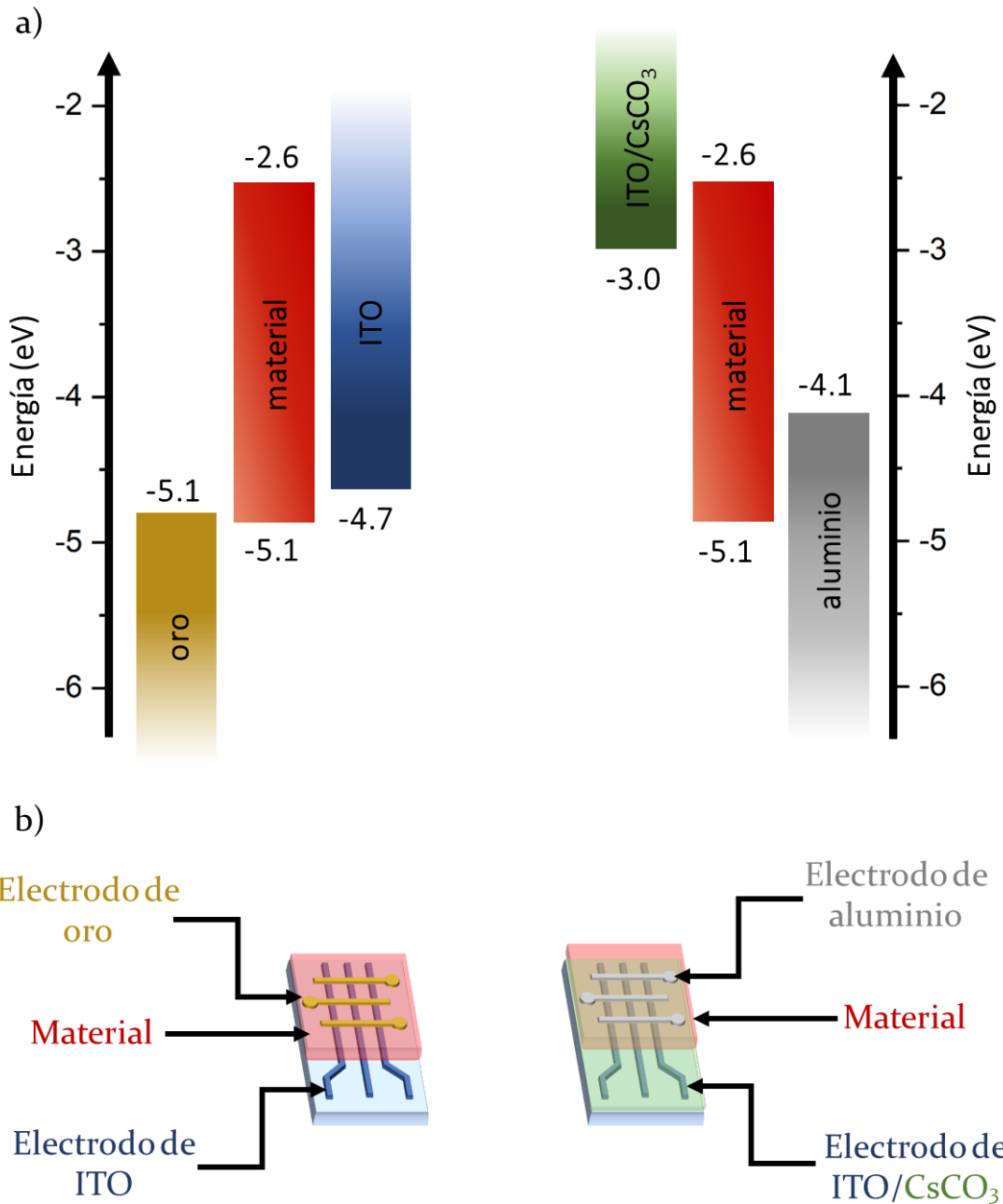


Figura A1. (a) Representación esquemática de las funciones de trabajo de los electrodos empleados y del material. (b) Representación esquemática del montaje de los dispositivos de medida.

La preparación de los dispositivos de medida se llevó a cabo depositando una película del material de unos 250-300 nm de espesor por *spin coating*. Para ello se depositaron 100 μL de una disolución de los materiales en cloroformo a una concentración de 30 mg/mL sobre el soporte de vidrio con los electrodos de ITO grabados y se sometió a un programa de una única etapa a una velocidad de 1500 rpm durante 1 minuto y se midió el espesor de las

películas con un perfilómetro. Posteriormente se evaporaron sobre la superficie del material los electrodos metálicos (100 nm) con un evaporador de metales a vacío utilizando una máscara con la forma de los electrodos. En el caso de los dispositivos de medida de huecos se depositó oro y en el caso de los dispositivos de medida de electrones se depositó aluminio (**Figura A1b**).

Tal y como se muestra en la **Figura A1b** se producen 9 puntos de cruce entre los electrodos de ITO y los electrodos metálicos. Estos puntos de cruce se denominan píxeles y permiten realizar 9 medidas independientes en la misma muestra.

Debido a que las cargas tienen que migrar entre los electrodos de medida, la técnica SCLC depende ampliamente del grado de orden macroscópico del material, así como de la orientación de las columnas con respecto a los electrodos. Es por ello que para que se produzca una migración de cargas efectiva entre electrodos y poder obtener buenos valores de movilidad, es necesario que las columnas se encuentren alineadas de manera vertical entre los electrodos. Normalmente este alineamiento se consigue enfriando lentamente los materiales desde el estado líquido isotrópico, sin embargo, en nuestro caso este tratamiento térmico no es posible debido a que la homogeneidad de las películas podría verse afectada, de manera que los materiales se sometieron a un tratamiento térmico que asegurara la formación de la mesofase en todos los casos sin llegar al estado líquido isotrópico.

Una vez preparadas los dispositivos los valores de movilidad, las curvas de corriente/voltaje se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un electrómetro Keithley 6517A o Keithley 2636B. Las constantes dieléctricas se midieron usando un equipo HP 4284A Precision LCR Meter.

Las curvas de corriente/voltaje características (**Figura A2**) muestran un patrón habitual con una región óhmica a voltajes más bajos, seguida del régimen SCLC por encima de un determinado umbral (V_t).

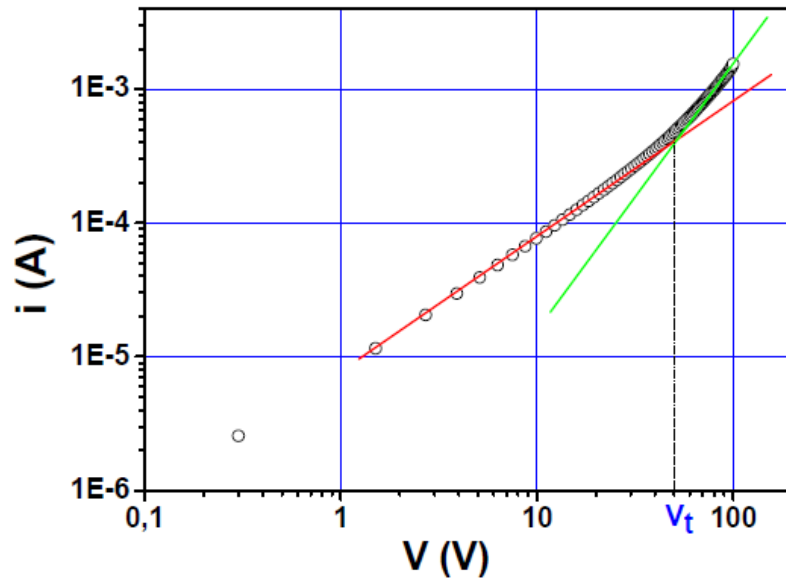


Figura A2. Curva de corriente/voltaje característica, donde se pueden distinguir la región óhmica, a voltajes más bajos (línea roja) y la región de régimen SCLC, a voltajes más altos (línea verde), siendo V_t el voltaje umbral entre los dos regímenes.

A voltajes bajos, la corriente sigue la ley de Ohm:

$$J = ne\mu \frac{V}{d}$$

donde J es la densidad de corriente, n es la densidad de transportadores de carga, e es la carga elemental, μ es la movilidad de transportadores de carga, V es el voltaje aplicado y d es el espesor de la muestra.

A voltajes más altos, se alcanza el régimen SCLC y la dependencia de la corriente con el voltaje se puede aproximar con la ecuación de Mott-Gurney:

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

donde ε es la constante dieléctrica relativa del material y ε_0 es la permitividad del vacío, de forma que se puede obtener la movilidad a partir de las curvas características si se conoce el espesor y la constante dieléctrica de la muestra.

Además, para asegurar la fiabilidad de las medidas, se pueden combinar las dos ecuaciones (1) y (2) para obtener el voltaje umbral V_t entre los regímenes:

$$V_t = \frac{8}{9} en \frac{d^2}{\varepsilon \varepsilon_0}$$

El valor de n se puede obtener a partir de la ecuación (1) usando la movilidad medida y se puede insertar entonces en la ecuación (3) para obtener V_t . Una buena coincidencia entre el valor de V_t calculado y el valor experimental es un indicador de medidas fiables, por lo que las medidas en las que la diferencia es superior al 5% son descartadas.

Anexo 3. Análisis vibracional

Todas las frecuencias vibracionales calculadas sobre las rosetas hexáméricas optimizadas mediante cálculos químico-cuánticos mediante el nivel de teoría ω B97xD/6-31G* que se proponen en el **capítulo 4** se indican en las siguientes tablas tal cual se obtienen de los cálculos y empleando un factor de escala de 0.975.

Tabla A1. Frecuencias vibracionales teóricas y escaladas calculadas para el hexámero de **adeninas N1**.

Banda	Frecuencia teórica (cm^{-1})	Frecuencia escalada (cm^{-1})
NH ₂ <i>st</i> asimétrico	3712	3620
	3712	3619
	3710	3617
	3710	3617
	3689	3597
	3689	3597
NH ₂ <i>st</i> asimétrico	3383	3298
	3381	3297
	3373	3288
	3366	3281
	3359	3275
	3349	3265
CH <i>st</i> (imidazol)	3280	3198
	3280	3198
	3279	3197
	3279	3197
	3278	3196
	3278	3196
CH <i>st</i> (pirimidina)	3234	3153
	3234	3153
	3231	3150
	3231	3150
	3227	3146
	3227	3146
NH ₂ δ	1741	1698
	1741	1697
	1740	1697
	1739	1695
	1738	1694
	1736	1693

Tabla A2. Frecuencias vibracionales teóricas y escaladas calculadas para el hexámero de adeninas N7.

Banda	Frecuencia teórica (cm⁻¹)	Frecuencia escalada (cm⁻¹)
NH₂ <i>st</i> asimétrico	3737	3644
	3737	3644
	3735	3642
	3735	3641
	3725	3632
	3725	3632
NH₂ <i>st</i> asimétrico	3463	3376
	3462	3375
	3459	3372
	3455	3369
	3451	3365
	3446	3360
CH <i>st</i> (imidazol)	3240	3159
	3240	3159
	3238	3157
	3238	3157
	3236	3155
	3236	3155
CH <i>st</i> (pirimidina)	3206	3126
	3206	3126
	3205	3125
	3205	3125
	3204	3124
	3204	3124
NH₂ δ	1736	1692
	1733	1690
	1732	1688
	1731	1688
	1730	1687
	1730	1687

Tabla A3. Frecuencias vibracionales teóricas y escaladas calculadas para el hexámero de **adenina** y **ácido cianúrico**.

Banda	Frecuencia teórica (cm⁻¹)	Frecuencia escalada (cm⁻¹)
NH₂ <i>st</i> asimétrico	3657	3566
	3646	3555
	3638	3547
NH₂ <i>st</i> asimétrico	3535	3446
	3523	3435
	3518	3430
NH <i>st</i> (cianúrico)	3042	2966
	3029	2953
	2988	2913
CO <i>st</i>	1882	1835
	1880	1833
	1879	1832
	1842	1796
	1839	1793
	1838	1792
	1835	1789
	1830	1784
NH₂ δ	1829	1783
	1747	1703
	1736	1692
	1733	1690

Anexo 4. DOSY (Diffusion-ordered spectroscopy)

El coeficiente de difusión translacional D [m^2s^{-1}] representa la facilidad con la que un soluto es capaz de difundir en una disolución, y viene determinado por factores de fricción que están relacionados con el tamaño molecular del soluto y con la viscosidad de la disolución (**Figura A3**). Este coeficiente puede ser calculado por la ecuación de Einstein–Smoluchowski (**Ecuación 1, Figura A3**), donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y f es el coeficiente de fricción hidrodinámico, el cual, al considerar al soluto como una esfera rígida de radio r_s en un medio de viscosidad η , puede ser estimado por la ecuación de Stokes (**Ecuación 2, Figura A3**). Finalmente, sustituyendo la ecuación de Stokes en la de Einstein–Smoluchowski, se obtiene la ecuación de Stokes-Einstein (**Ecuación 3, Figura A3**) que implica que el radio hidrodinámico de una especie molecular puede ser estimado mediante experimentos de difusión por RMN.

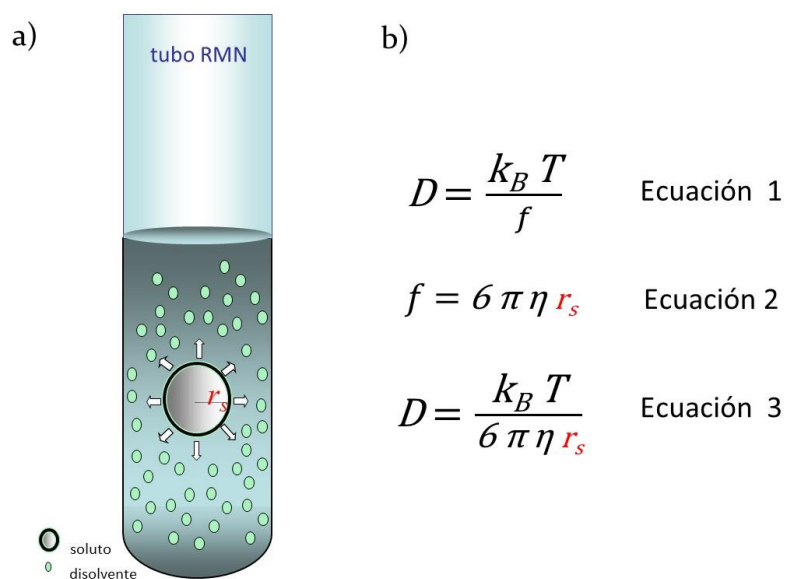


Figura A3. (a) Representación esquemática del concepto de difusión considerando al soluto como una esfera rígida y (b) desarrollo de la ecuación de Stokes-Einstein.

Debido a que la concentración del soluto influye en la viscosidad de la disolución, para poder comparar medidas de difusión de disoluciones con una concentración diferente, se suele añadir un patrón interno que nos permite obtener coeficientes de difusión relativos (Δ_{rel}) por la relación

$D_{patrón}/D_{compuesto}$. Dicho patrón debe ser químicamente inerte y sin tendencia a agregar, por lo que hemos empleado tetrakis(trimetilsilil)silano (TKS).

Además, los experimentos de difusión también nos permiten estimar el número de moléculas promedio que se agregan considerando que el radio hidrodinámico de las moléculas (r_H) está relacionado con el volumen específico parcial (\bar{v}) y su masa molecular (M) de la siguiente manera:

$$r_H = \sqrt[3]{\frac{3M\bar{v}}{4\pi N_A}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Al sustituir la **ecuación 4** en la **ecuación 3** y reemplazar k_B por N_A/R , siendo N_A el número de Avogadro y R la constante de los gases ideales se obtiene la **ecuación 5**:

$$D = \frac{RT}{\eta 2^{1/2} 3^{4/3} \pi^{4/3} N_A^{2/3} \bar{v}^{-1/3} M^{1/3}} \quad \text{Ecuación 5}$$

De esta manera, al relacionar dos moléculas que difunden con coeficientes de difusión relativos son Δ_1 y Δ_2 , y cuyas masas moleculares son M_1 y M_2 respectivamente, se obtiene la **ecuación 6**, con la que podemos estimar el número de moléculas que se agregan si relacionamos los coeficientes de difusión relativos de la unidad monomérica y de los agregados.

$$\frac{\Delta_1}{\Delta_2} = \sqrt[3]{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Anexo 5. Cálculo de la densidad de los materiales a partir de los parámetros de red

La densidad de los diferentes derivados de **adenina** se estimó haciendo uso de la ecuación $\rho = (M_w \cdot Z) / (N_A \cdot V)$, en la que ρ es la densidad del material, M es la masa molar, Z es el número de moléculas por celdilla unidad, N_A el número de Avogadro y V el volumen de la celdilla unidad estimado a partir de los parámetros de red obtenidos por DRX mediante la fórmula $V = a^2 \cdot \sqrt{3} / 2 \cdot c$. Como distancia de apilamiento (c) en los derivados que dan lugar a una fase columnar plástica se utiliza una distancia de apilamiento entre los dos máximos observados a alto ángulo. La densidad se calculó utilizando diferentes números de moléculas por celdilla unidad de manera que nos mostrase el valor más adecuado de densidad.

Para los derivados de **adenina** se calculó la densidad considerando desde 2 moléculas por celdilla unidad hasta 8.

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm ³)
Aden-C ₄ TPA	819.19	2	3.9 ^[a]	49.5	0.33
Aden-C ₆ TPA	847.25	2	3.9	50	0.33
Aden-C ₄ TPA*	706.98	2	3.9	45.5	0.33
Aden-C ₃ *TPA	819.19	2	4	45.5	0.38

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm ³)
Aden-C ₄ TPA	819.19	3	3.9 ^[a]	49.5	0.49
Aden-C ₆ TPA	847.25	3	3.9	50.0	0.50
Aden-C ₄ TPA*	706.98	3	3.9	45.5	0.50
Aden-C ₃ *TPA	819.19	3	4	45.5	0.57

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm ³)
Aden-C ₄ TPA	819.19	4	3.9 ^[a]	49.5	0.66

Aden-C₆TPA	847.25	4	3.9	50	0.67
Aden-C₄TPA*	706.98	4	3.9	45.5	0.67
Aden-C₃*TPA	819.19	4	4	45.5	0.76

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm³)
Aden-C₄TPA	819.19	5	3.9 ^[a]	49.5	0.82
Aden-C₆TPA	847.25	5	3.9	50	0.83
Aden-C₄TPA*	706.98	5	3.9	45.5	0.84
Aden-C₃*TPA	819.19	5	4	45.5	0.94

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm³)
Aden-C₄TPA	819.19	6	3.9 ^[a]	49.5	0.99
Aden-C₆TPA	847.25	6	3.9	50	1.00
Aden-C₄TPA*	706.98	6	3.9	45.5	1.00
Aden-C₃*TPA	819.19	6	4	45.5	1.14

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm³)
Aden-C₄TPA	819.19	7	3.9 ^[a]	49.5	1.15
Aden-C₆TPA	847.25	7	3.9	50	1.16
Aden-C₄TPA*	706.98	7	3.9	45.5	1.17
Aden-C₃*TPA	819.19	7	4	45.5	1.33

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm³)
Aden-C₄TPA	819.19	8	3.9 ^[a]	49.5	1.31
Aden-C₆TPA	847.25	8	3.9	50	1.33
Aden-C₄TPA*	706.98	8	3.9	45.5	1.34
Aden-C₃*TPA	819.19	8	4	45.5	1.52

^[a] Para este compuesto no se observó una distancia de apilamiento de manera que se utiliza la observada en el resto de los derivados.

Para los complejos supramoleculares de **adenina** y **ácido cianúrico** se consideró la masa molecular del dímero y se calculó la densidad considerando desde 1 dímero por celdilla unidad hasta 4.

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm ³)
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₄ TPA	1632.23	1	3.3	49.5	0.39
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₁₂	1116.59	1	3.3	41.5	0.38
Aden-C ₆ TPA·CA- C ₁₂	1144.65	1	3.3 ^[a]	50.9	0.26
Aden- C ₄ TPA*·CA- C ₁₂	1004.38	1	3.3	38.5	0.39
Aden- C ₃ *TPA·CA- C ₁₂	1116.59	1	3.3	39.3	0.42
M·CA- C ₄ TPA	1107.59	1	3.3	39.3	0.42

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm ³)
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₄ TPA	1632.23	2	3.3	49.5	0.77
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₁₂	1116.59	2	3.3	41.5	0.75
Aden-C ₆ TPA·CA- C ₁₂	1144.65	2	3.3 ^[a]	50.9	0.52
Aden- C ₄ TPA*·CA- C ₁₂	1004.38	2	3.3	38.5	0.79
Aden- C ₃ *TPA·CA- C ₁₂	1116.59	2	3.3	39.3	0.84
M·CA- C ₄ TPA	1107.59	2	3.3	39.3	0.83

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm ³)
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₄ TPA	1632.23	3	3.3	49.5	1.16
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₁₂	1116.59	3	3.3	41.5	1.13
Aden-C ₆ TPA·CA- C ₁₂	1144.65	3	3.3 ^[a]	50.9	0.78
Aden- C ₄ TPA*·CA- C ₁₂	1004.38	3	3.3	38.5	1.18
Aden- C ₃ *TPA·CA- C ₁₂	1116.59	3	3.3	39.3	1.26
M·CA- C ₄ TPA	1107.59	3	3.3	39.3	1.25

Compuesto	M (g/mol)	Z	Parámetro c (Å)	Parámetro a (Å)	Densidad (g/cm ³)
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₄ TPA	1632.23	4	3.3	49.5	1.55
Aden-C ₄ TPA·CA- C ₁₂	1116.59	4	3.3	41.5	1.51
Aden-C ₆ TPA·CA- C ₁₂	1144.65	4	3.3 ^[a]	50.9	1.04
Aden- C ₄ TPA*·CA- C ₁₂	1004.38	4	3.3	38.5	1.58
Aden- C ₃ *TPA·CA- C ₁₂	1116.59	4	3.3	39.3	1.68
M·CA- C ₄ TPA	1107.59	4	3.3	39.3	1.67

^[a] Para este compuesto no se observó una distancia de apilamiento de manera que se utiliza la observada en el resto de los derivados.

Anexo 6. Técnicas experimentales

La caracterización de los compuestos descritos en este capítulo se ha realizado utilizando las siguientes técnicas y equipos:

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se registraron en un espectrómetro Bruker AV-400. Los experimentos se llevaron a cabo a 298 K, utilizando diferentes disolventes deuterados (CDCl_3 , CD_2Cl_2 , Acetona- d_6 , DMSO- d_6 o THF- d_8) según el producto a caracterizar, como se indica en la parte experimental. Los desplazamientos químicos se indican en ppm con relación al tetrametilsilano (TMS). La señal residual del disolvente utilizado (7.26, 5.32, 2.05, 2.50 o 3.58 ppm respectivamente) se utiliza como estándar interno.

Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrómetro Bruker Vertex 70 FTIR, al que se puede adaptar un controlador de temperatura Mettler FP80 HT. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr anhidro con una concentración de producto del 1-2% en peso.

Para los experimentos de FTIR polarizado se utilizó un polarizador de ZnSe de la casa comercial PIKE Technologies y el material se alineó mecánicamente entre dos cristales de KBr pulido (13 mm de diámetro x 2 mm de grosor) comprados en Aldrich.

Para los experimentos de FTIR en disolución se utilizó una ventana de NaCl comercial en la que se introduce la disolución del material a una concentración de $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Espectrometría de masas (EM)

Para compuestos con una masa molecular superior a 1500 g/mol se realizaron experimentos MALDI+ en un espectrómetro Bruker Microflex utilizando ditranol como matriz. Para compuestos con una masa molecular inferior se

realizaron experimentos ESI+ o ESI- de alta resolución en un espectrómetro Bruker Q-TOF-MS utilizando metanol como disolvente.

Análisis elemental (AE)

Los análisis elementales se realizaron utilizando un microanalizador Perkin Elmer CHN2400.

Microscopía óptica con luz polarizada (MOP)

Las mesofases se estudiaron mediante microscopía óptica con luz polarizada, utilizando un microscopio óptico Olympus BX51 con polarizadores acoplados. Para el control de temperatura se utilizó una platina calefactora Linkam THMS600 conectada a un controlador de temperatura Linkam TMS94 y un sistema de enfriamiento Linkam LNP. Las fotografías se realizaron con una cámara Olympus DP22 y se registraron utilizando el software Stream Basic de Olympus.

Termogravimetría (TGA)

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en una termobalanza TGA Q5000IR o SDT2960 de TA Instruments, trabajando a una velocidad de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los termogramas utilizados para determinar las temperaturas y entalpías de transición se registraron en equipos de TA instruments Q20 y Q2000, empleando cápsulas de aluminio selladas donde se introduce el material. Los termogramas se registraron a velocidades de barrido variables, dependiendo del compuesto a estudiar, como se indica en los distintos capítulos de esta tesis doctoral. Los equipos se calibraron con indio (p.f. 156 °C y $\Delta H_f = 28.71$ J/g) y las temperaturas de transición se han tomado en el onset del pico, excepto en los casos en los que los picos son anchos, para los que se ha dado la temperatura del máximo.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los experimentos de difracción de rayos X bidimensionales en polvo se realizaron en una cámara Pinhole (Anton-Paar) con un haz puntual de radiación Cu-K α filtrada con Ni ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Las muestras se prepararon en capilares de vidrio Lindemann de un diámetro de 0.9 mm. El dispositivo experimental permite llevar a cabo experimentos tanto a temperatura variable, utilizando un dispositivo calefactor, como a temperatura ambiente. En el caso de los experimentos a temperatura ambiente es posible además evacuar el aire de la cámara con el objetivo de eliminar la difusión debida al aire. Los difractogramas se recogen en películas fotográficas planas (Kodak Biomax MS Film) que se colocan de forma perpendicular al haz.

En cuanto a los experimentos de DRX monodimensionales de los geles se realizaron en un goniómetro Stoe Stadivari equipado con un generador Genix3D (Xenocs) un detector Dectris Pilatus 100K. La temperatura se controló empleando un sistema de nitrógeno gas (Oxford Cryosystems) con una precisión de 0.1 °C. La fuente de rayos X fue un tubo de cobre (radiación K α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), y el haz se optimizó con un colimador Kratky de 0.05 nm que permitió realizar medidas de alta resolución (hasta 0.3°). Los geles se introdujeron en capilares Lindemann de 1 mm de diámetro. En el caso de los xerogeles, estos se soportaron en unos dispositivos circulares de 300-500 μm de diámetro (MiTeGen). Estos experimentos se realizaron en colaboración con el Dr. Josu Ortega, y los Profs. César Folcia y Jesús Etxebarría del Dpto. de Física Aplicada II de la Universidad del País Vasco.

Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Los espectros de absorción ultravioleta-visible en disolución se registraron en un espectrofotómetro Cary 6000i UV-vis-NIR de doble haz utilizando dos celdas de cuarzo HELMA de 10 mm de paso óptico. Como referencia se utilizó el disolvente puro.

Dicroísmo circular electrónico (DC)

Las medidas de dicroísmo circular se realizaron en un espectropolarímetro JASCO J-810. Las películas delgadas de los materiales se prepararon por *spin coating* sobre soportes de cuarzo (Ver **Anexo I**). Los experimentos en estado gel o en disolución a temperatura variable se realizaron con un portamuestras Peltier Jasco CDF-426S utilizando una celda de cuarzo de 100 μm de paso óptico.

Voltamperometría cíclica

Las medidas de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT204 con una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de disco de carbón vítreo y como electrodo auxiliar se usó un electrodo de platino. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag|AgCl. Además, se usó ferroceno como patrón interno, por lo que una vez realizadas las medidas se añadió ferroceno a las disoluciones y se registraron de nuevo los voltamperogramas para medir el potencial del par redox ferroceno-ferrocenio (FOC), que se usó como referencia interna. Los experimentos de voltamperometría cíclica en disolución se realizaron en disoluciones aproximadamente 10^{-4} M de los compuestos y 0.1 M de TBAPF₆ en diclorometano. Para las medidas de voltamperometría cíclica en película delgada, las películas se prepararon por *drop-casting* sobre el electrodo de trabajo a partir de disoluciones de los complejos en diclorometano y las medidas de se realizaron en disolución 0.1 M de TBAPF₆ en acetonitrilo. Todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera inerte de argón.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las medidas de SEM se realizaron en un microscopio Carl Zeiss MERLIN equipado con un cañón de emisión de campo empleando un voltaje de trabajo de 10 kV. Para el estudio de la morfología se empleó un detector In-lens de alta resolución. Para la obtención de imágenes con contraste según la

composición de la muestra se utilizaron detectores de electrones retrodispersados.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las medidas de TEM se realizaron en un microscopio TECNAI T20 empleando un voltaje de trabajo de 200kV. La preparación de las muestras se realizó sobre rejillas de cobre recubiertas con carbono, utilizando como agente de tinción una disolución acuosa de acetato de uranilo al 1% como agente de contraste.

Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Las medidas de AFM se realizaron en un equipo Multimode 8 ambiental de la empresa Veeco-Bruker equipado con una unidad de control Nanoscope V (Bruker), en muestras depositadas sobre un sustrato de HOPG por *spin coating* o por *drop-casting*.

Anexo 7. Espectros de RMN

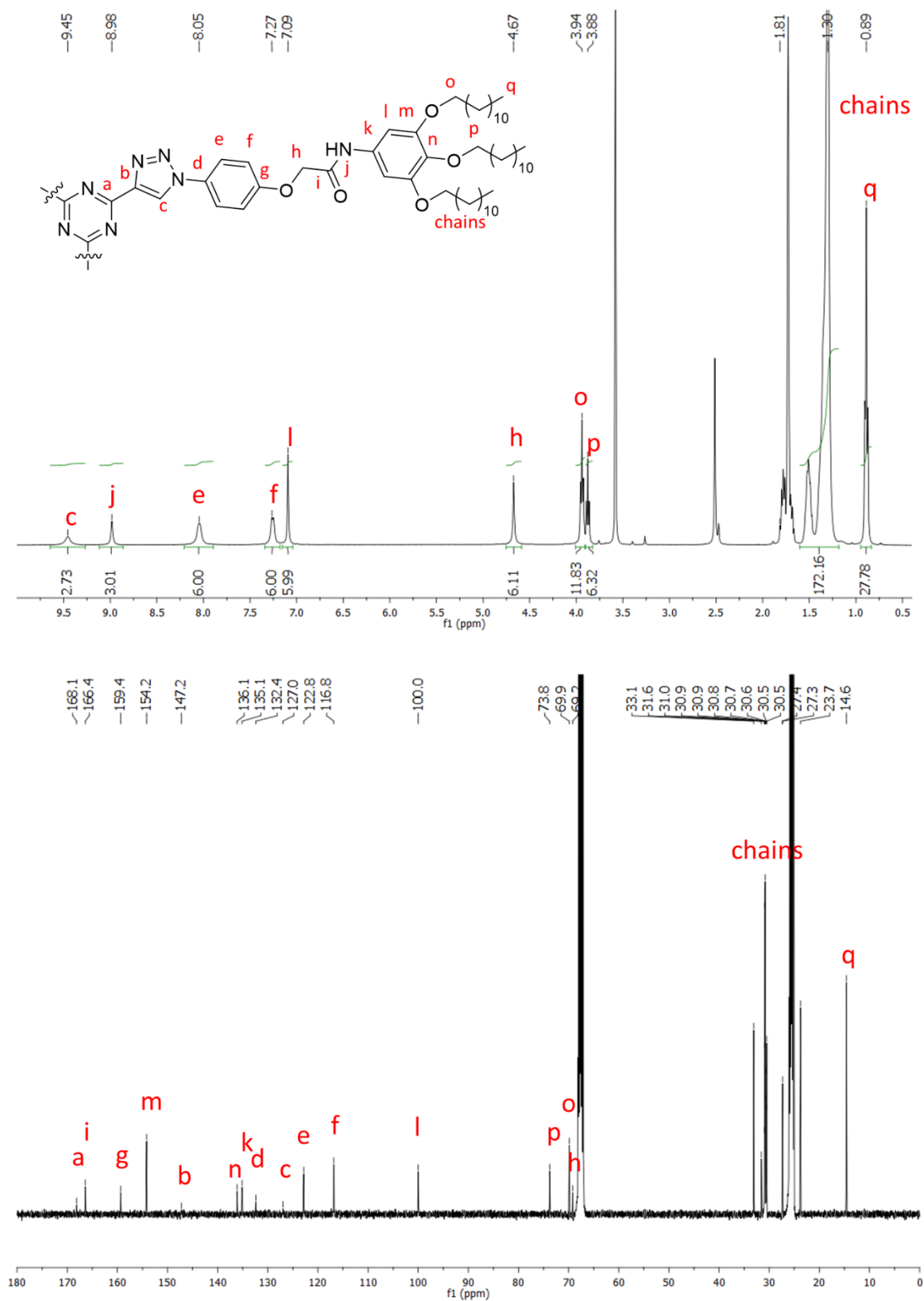


Figura A4. Espectros de ^1H -RMN (arriba) y ^{13}C -RMN (abajo) del compuesto T-2C en THF-d_8 .

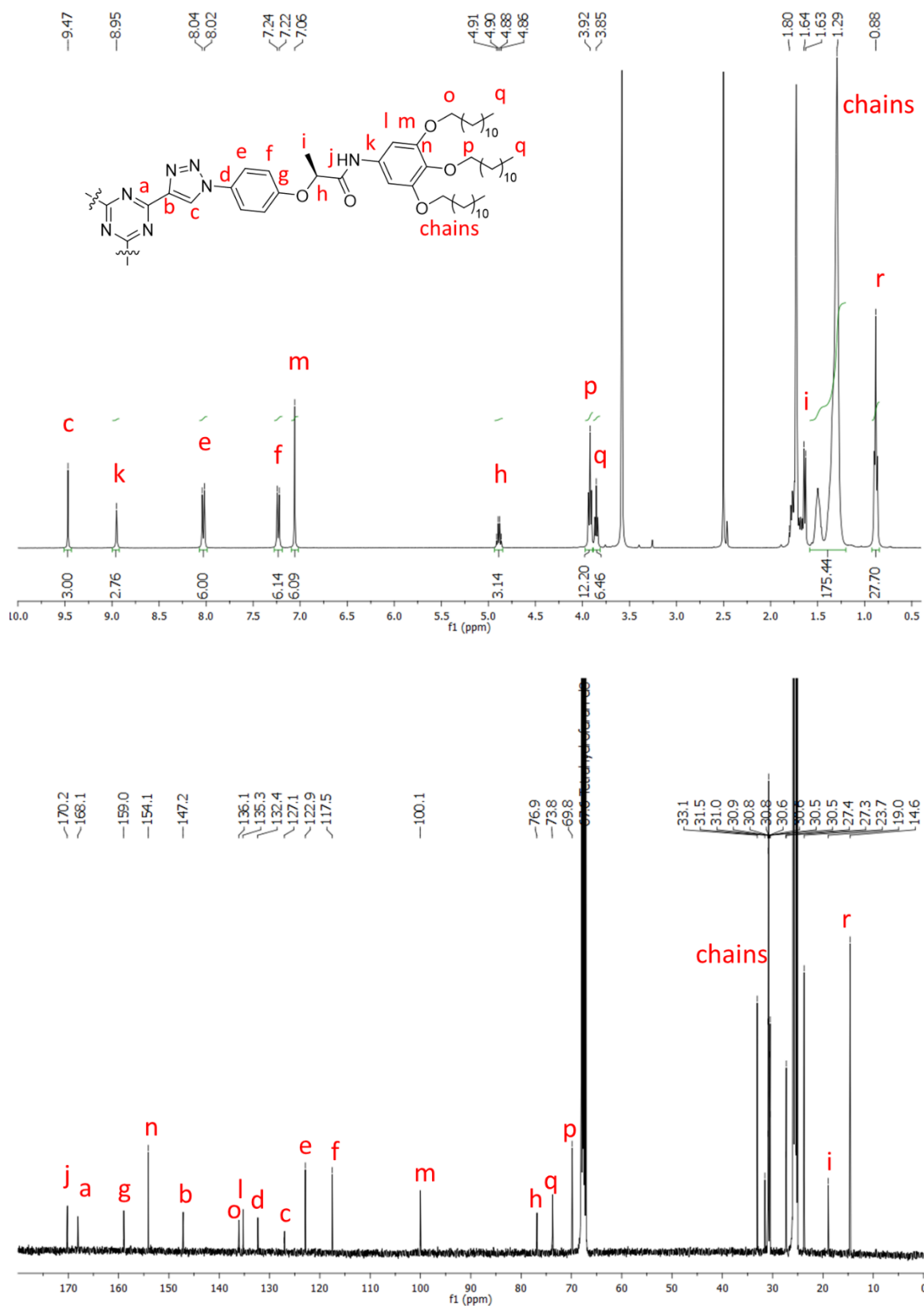


Figura A5. Espectros de ^1H -RMN (arriba) y ^{13}C -RMN (abajo) del compuesto T-2C* en THF-d₈.

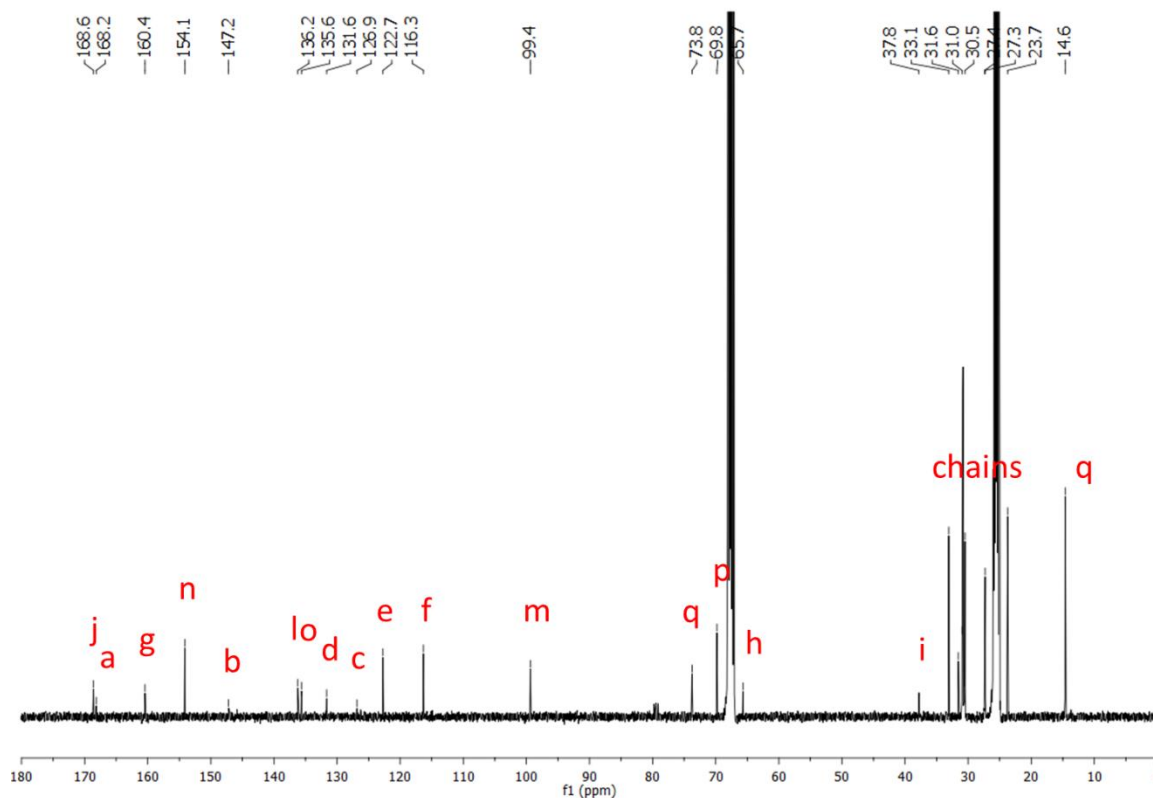
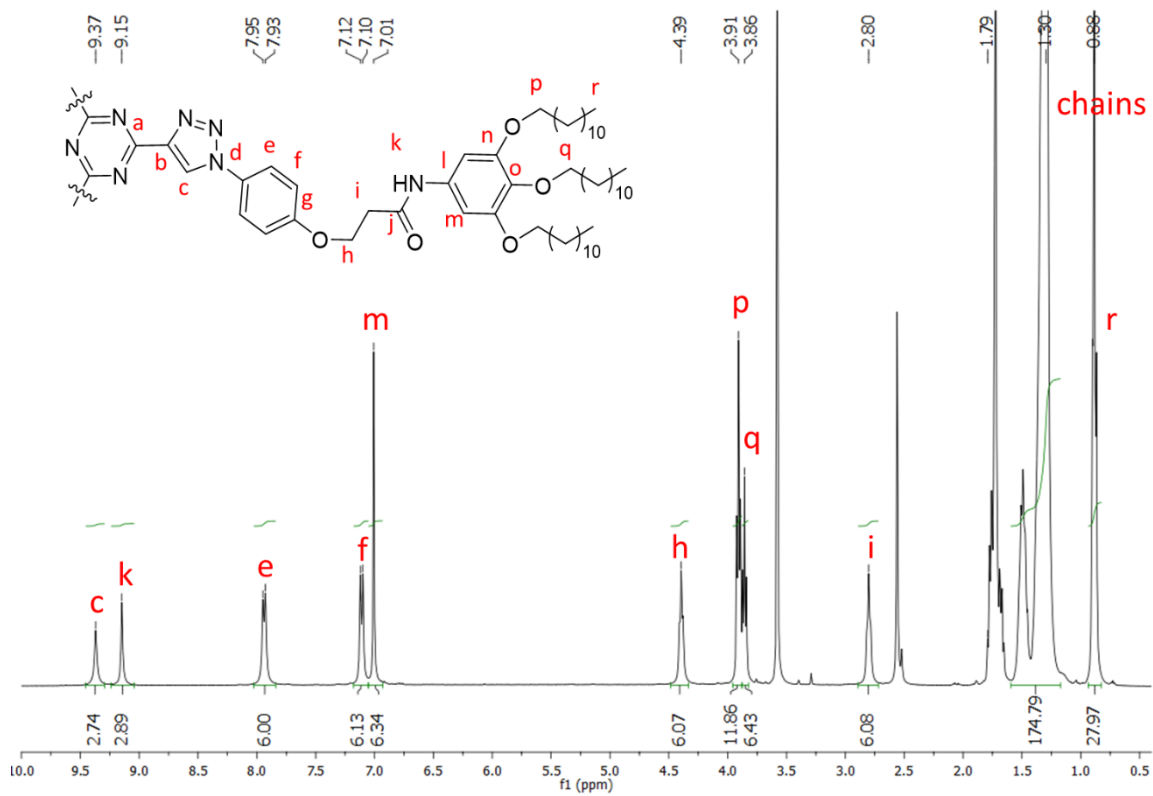


Figura A6. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto T-3C en THF-d₈.

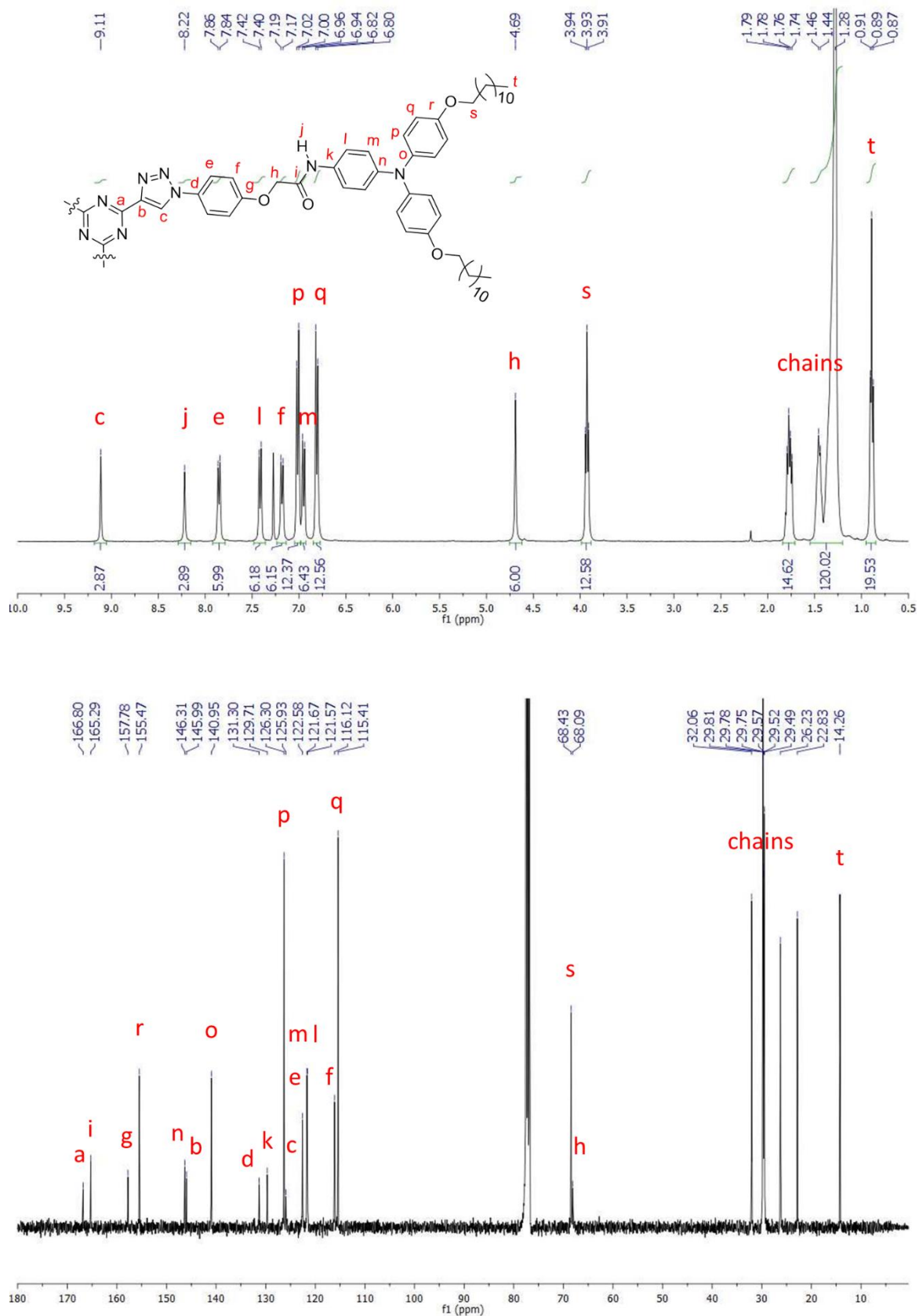


Figura A7. Espectros de ^1H -RMN (arriba) y ^{13}C -RMN (abajo) del compuesto T-2CTPA en CDCl_3 .

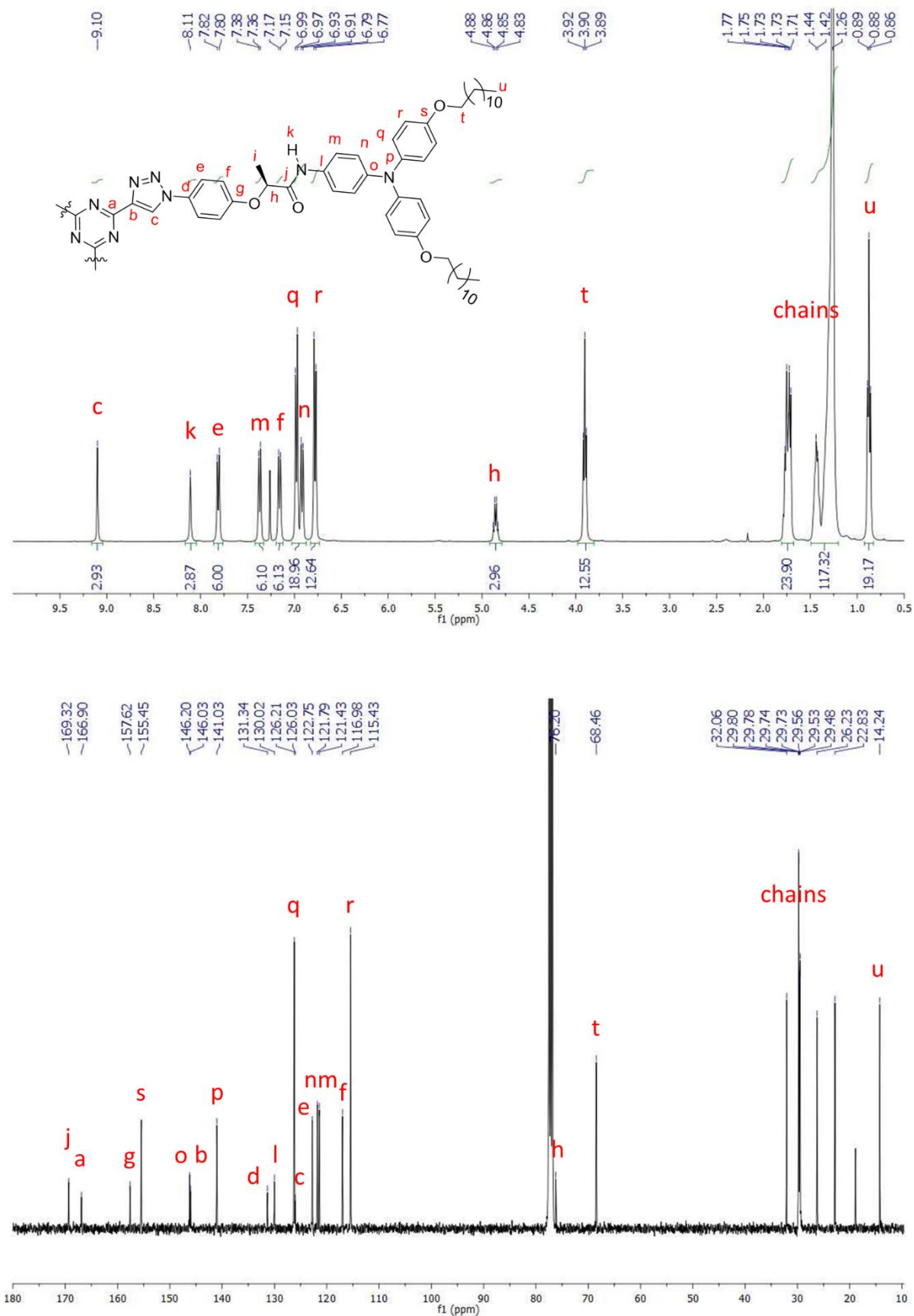


Figura A8. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto T-2C*TPA en CDCl₃.

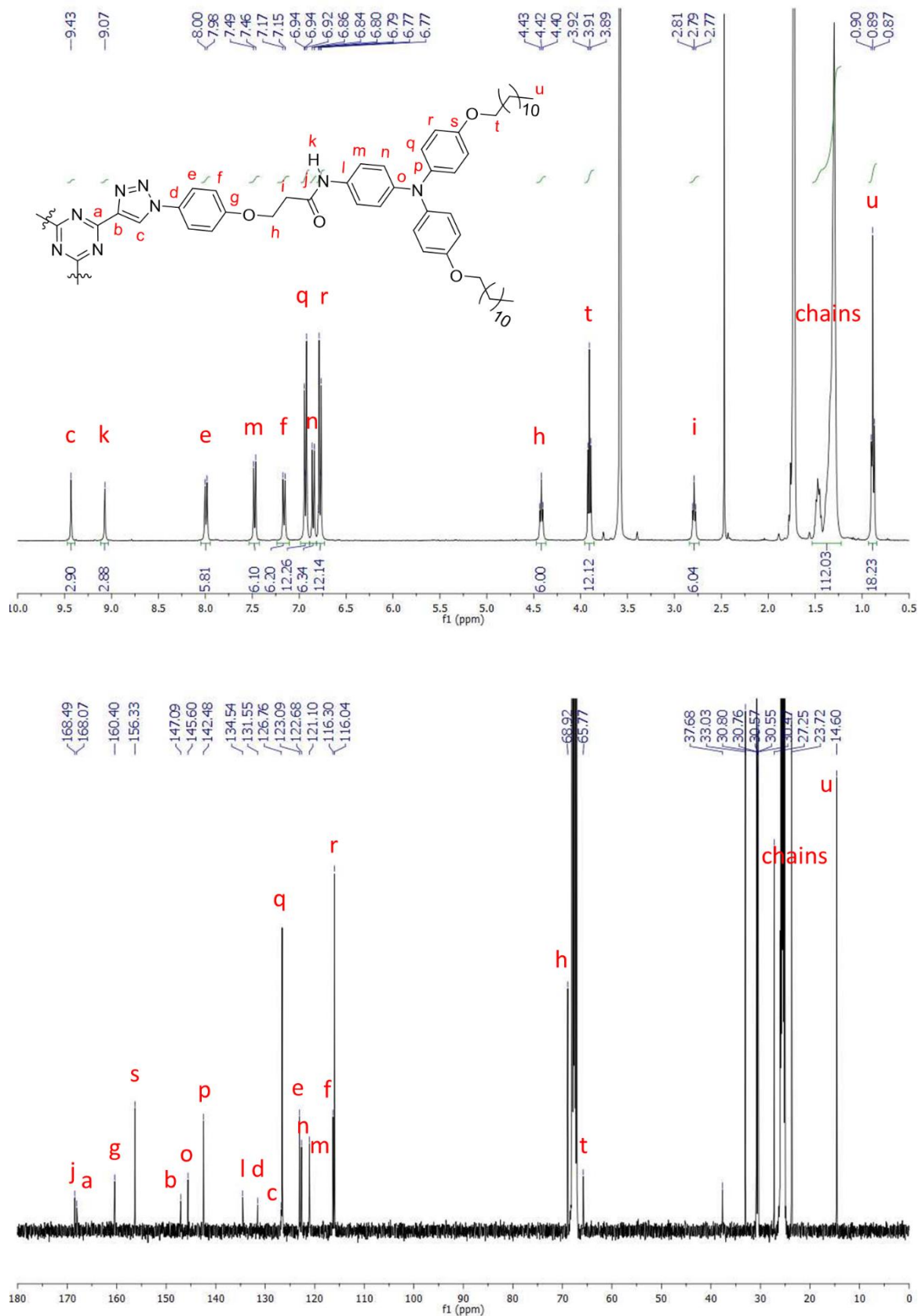


Figura A9. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto T-2C*TPA en CDCl₃.

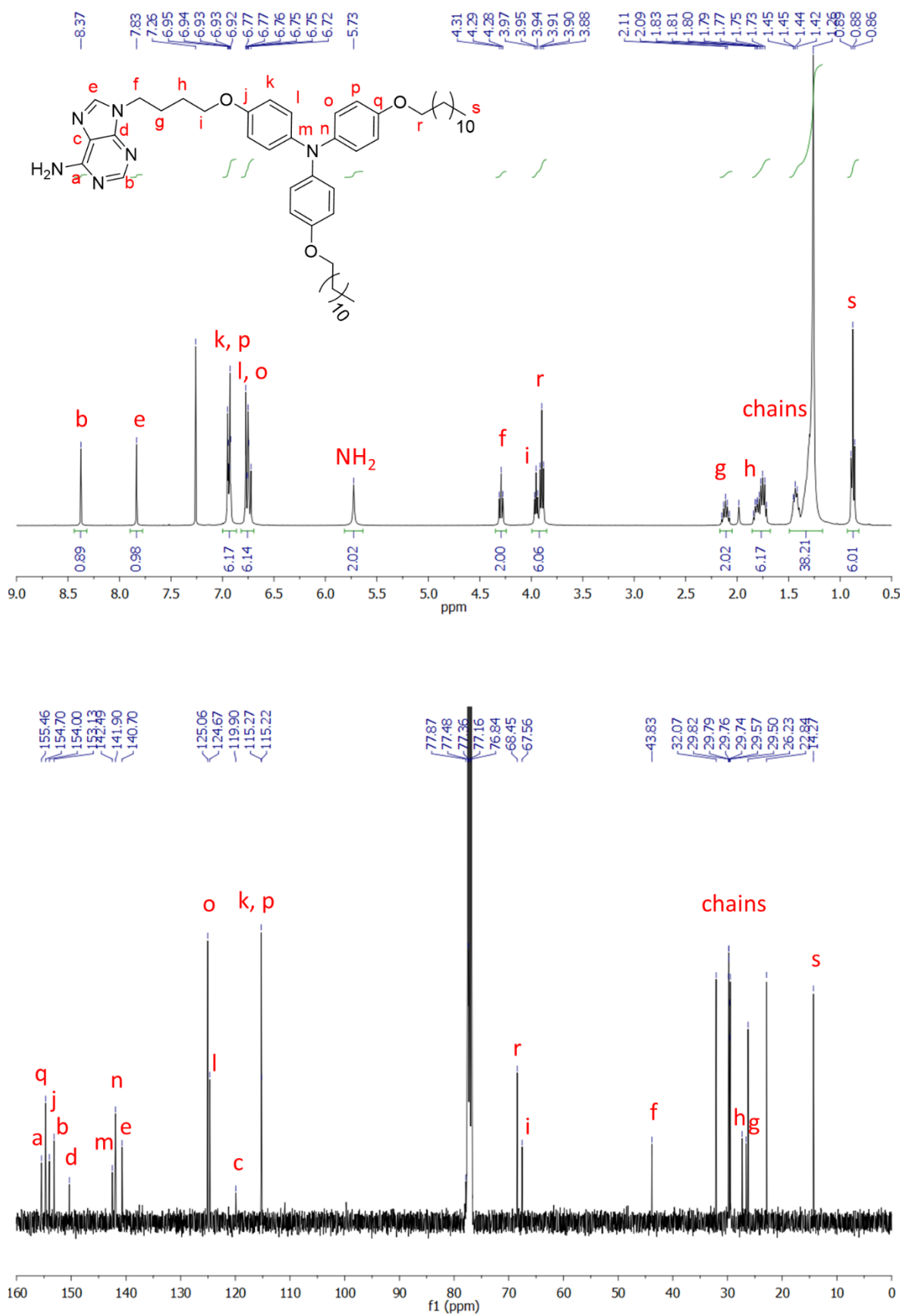


Figura A10. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto Aden-C₄TPA en CDCl₃.

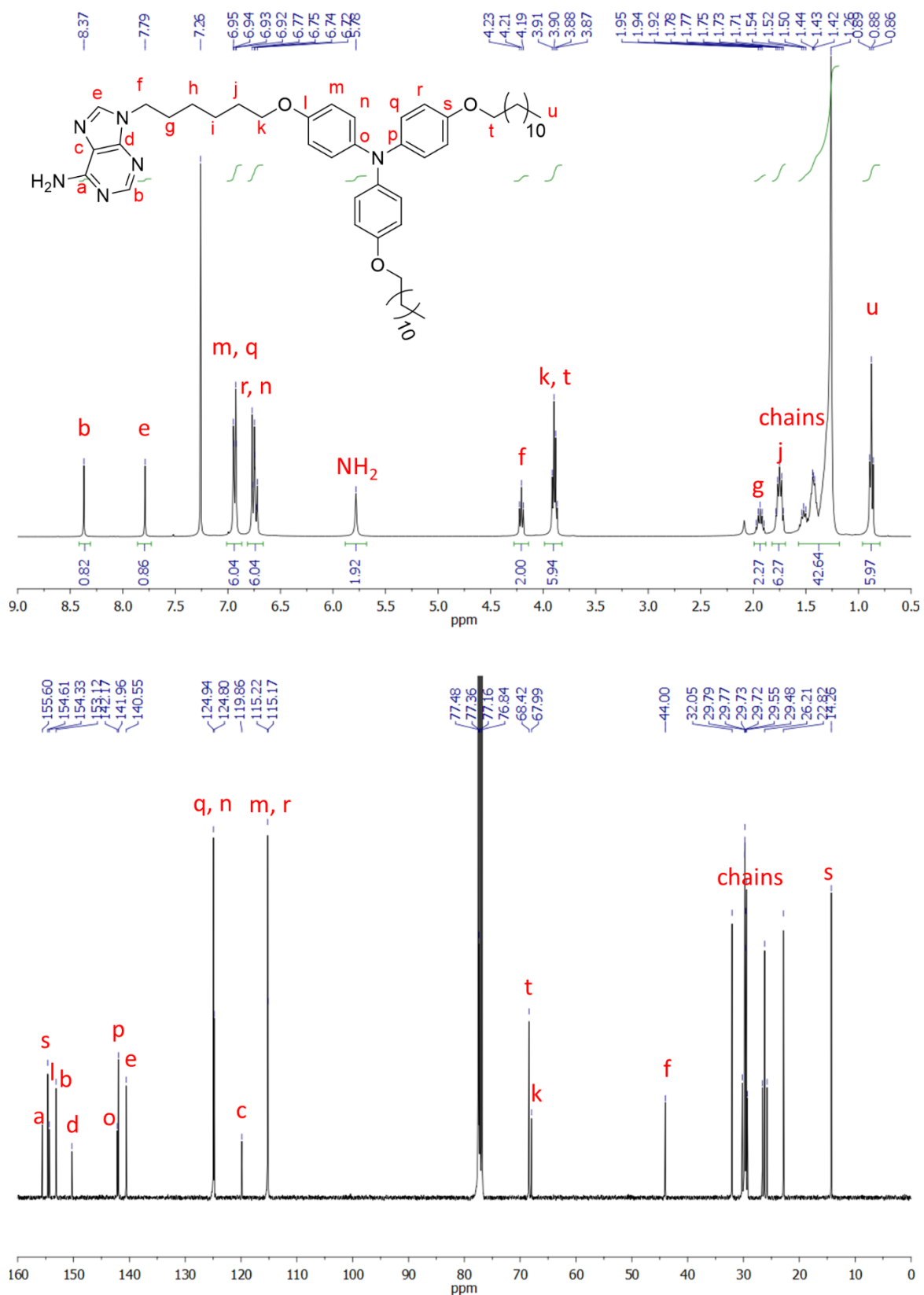


Figura AII. Espectros de ^1H -RMN (arriba) y ^{13}C -RMN (abajo) del compuesto Aden- C_4TPA en CDCl_3 .

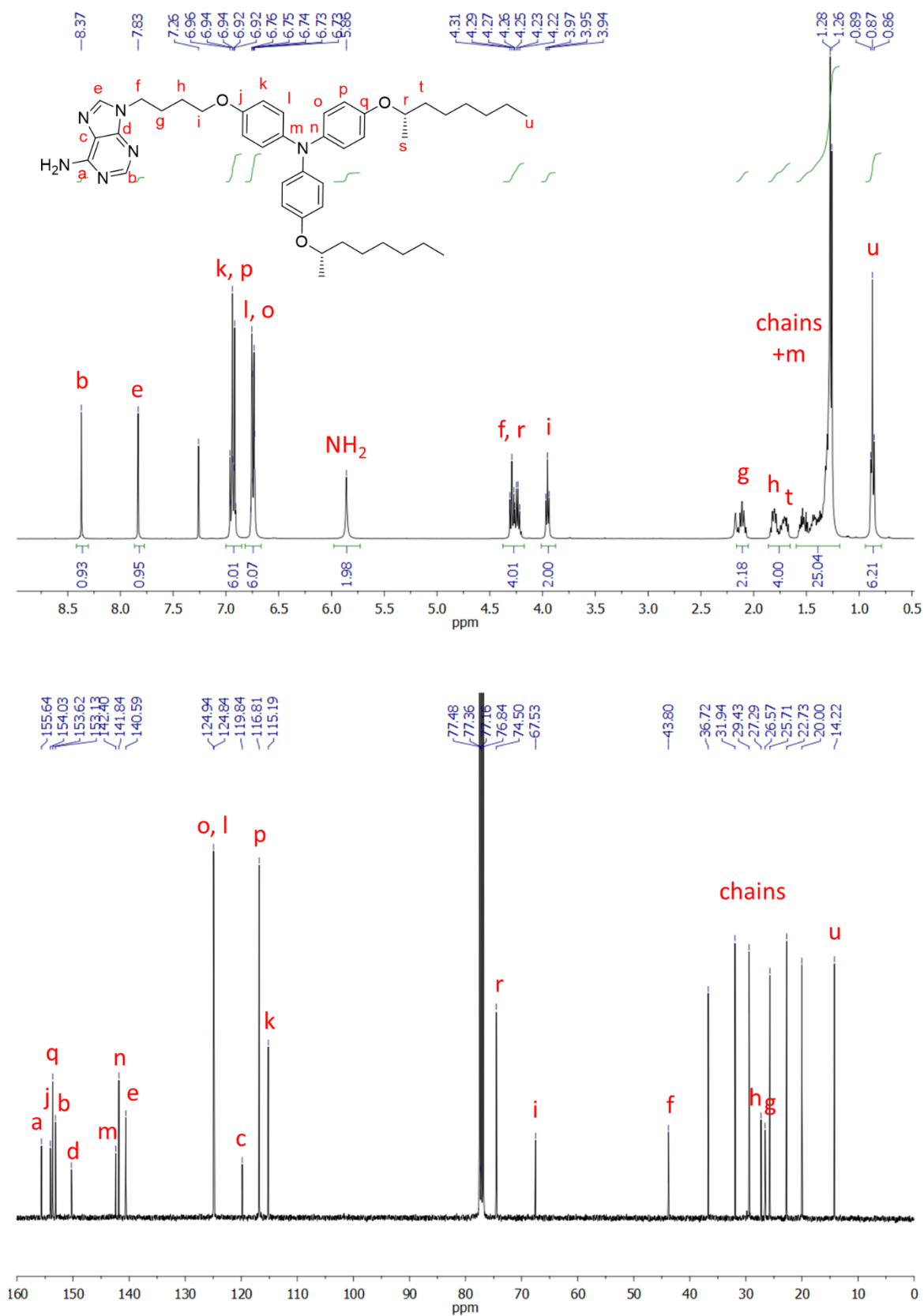


Figura A12. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto Aden-C₄TPA* en CDCl₃.

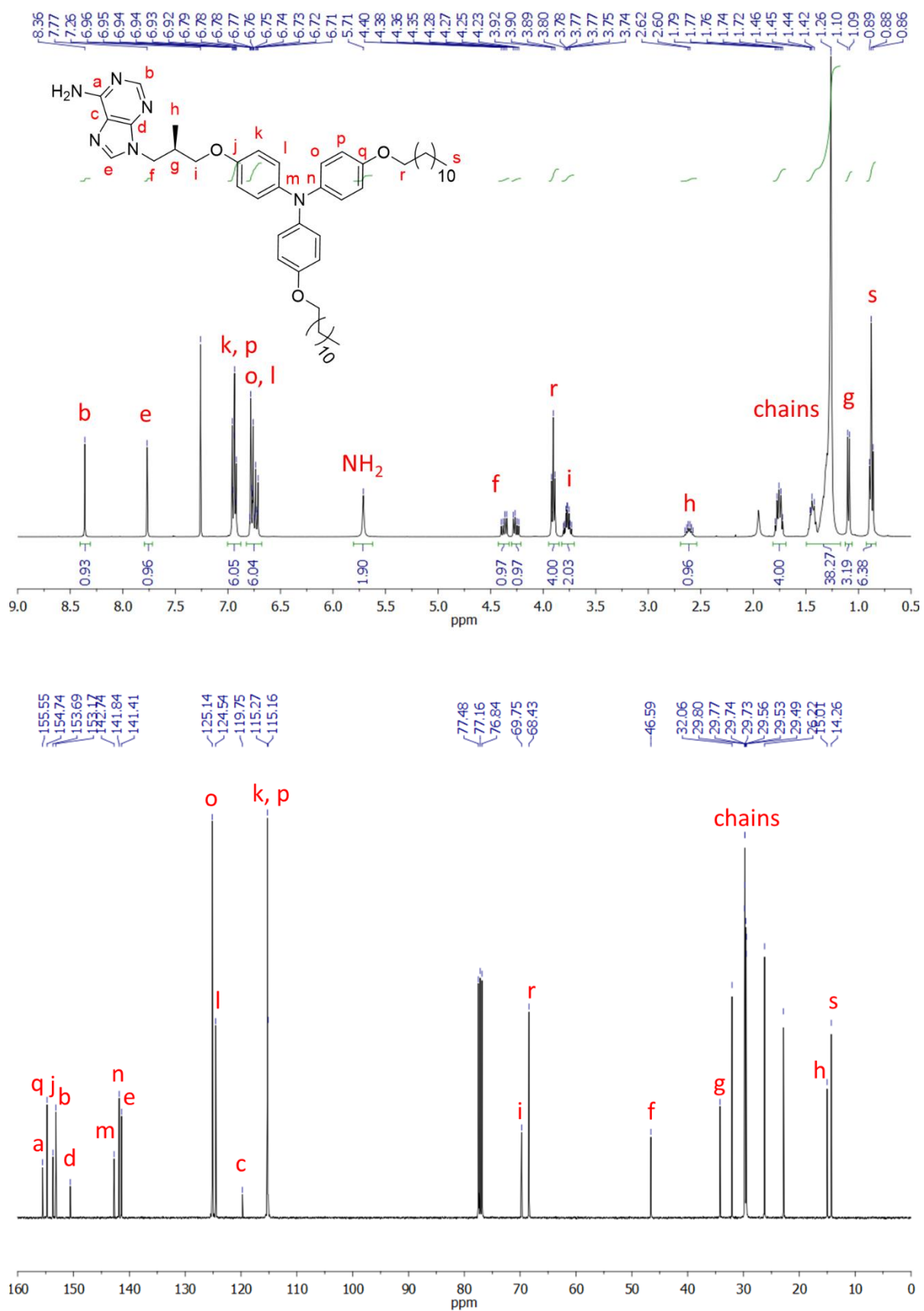


Figura A13. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto Aden-C₃*TPA (R) en CDCl₃.

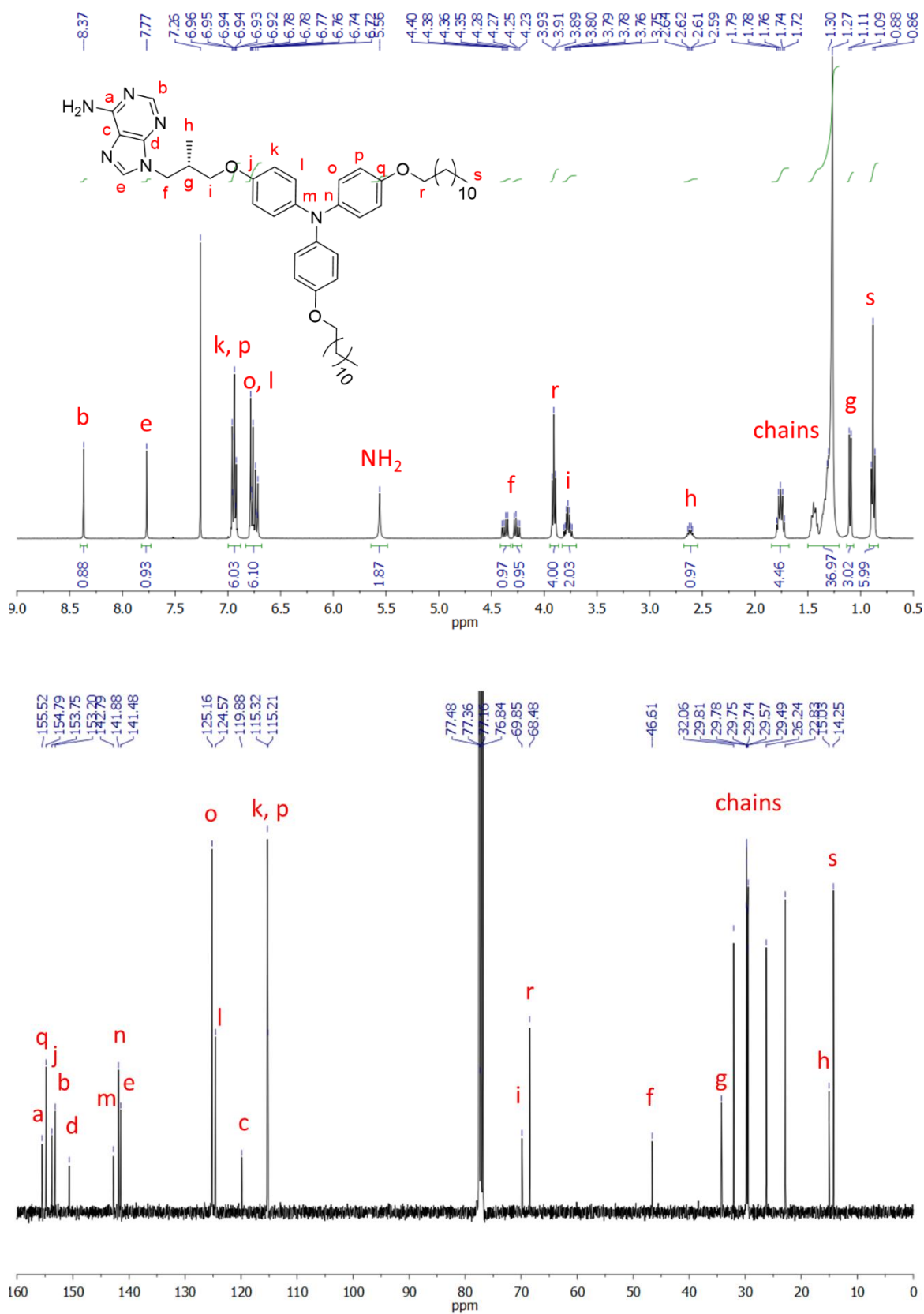


Figura A14. Espectros de ^1H -RMN (arriba) y ^{13}C -RMN (abajo) del compuesto Aden- C_3^*TPA (*R*) en CDCl_3 .

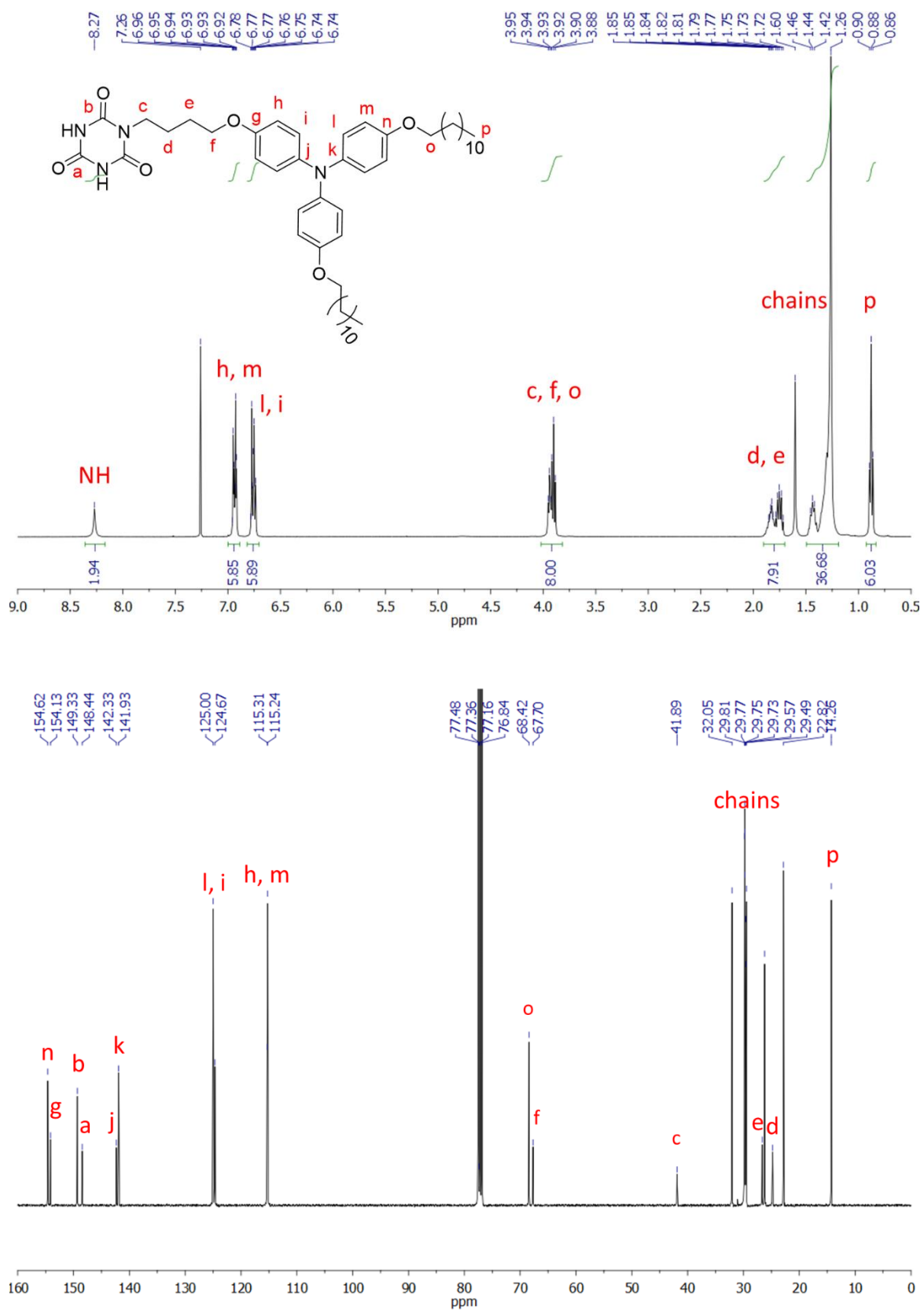


Figura A15. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto CA-C₄TPA en CDCl₃.

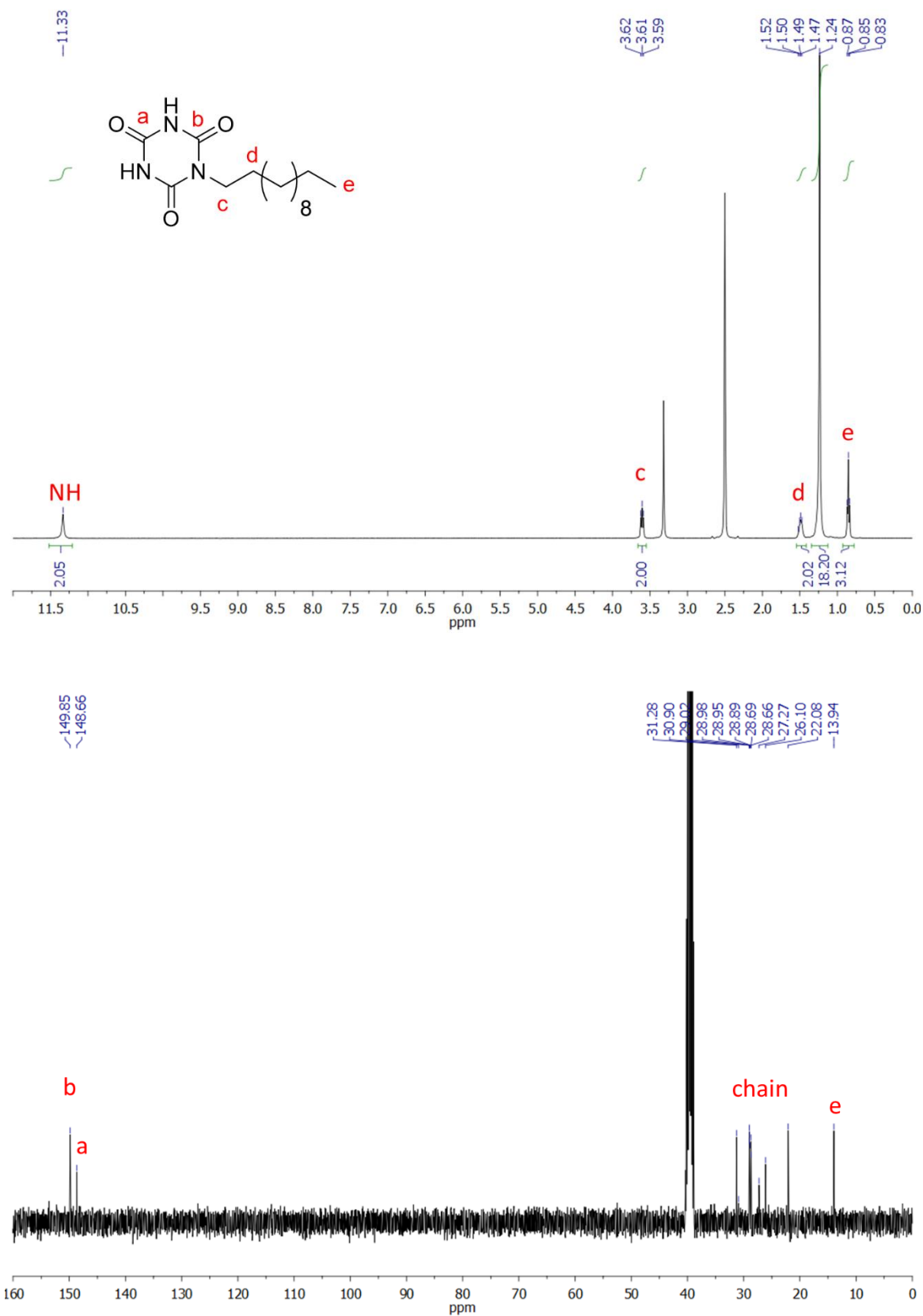


Figura A16. Espectros de ¹H-RMN (arriba) y ¹³C-RMN (abajo) del compuesto CA-C₁₂ en DMSO-d₆.

