



**Universidad**  
Zaragoza

## Tesis Doctoral

# CRISTALES LÍQUIDOS COLUMNARES CON NÚCLEOS ELECTROACEPTORES DE BIS Y TRIS(TRIAZOLIL)TRIAZINA

Autor

Beltrán Gracia, Eduardo

Director/es

Sierra Travieso, María Teresa  
Giménez Soro, Raquel

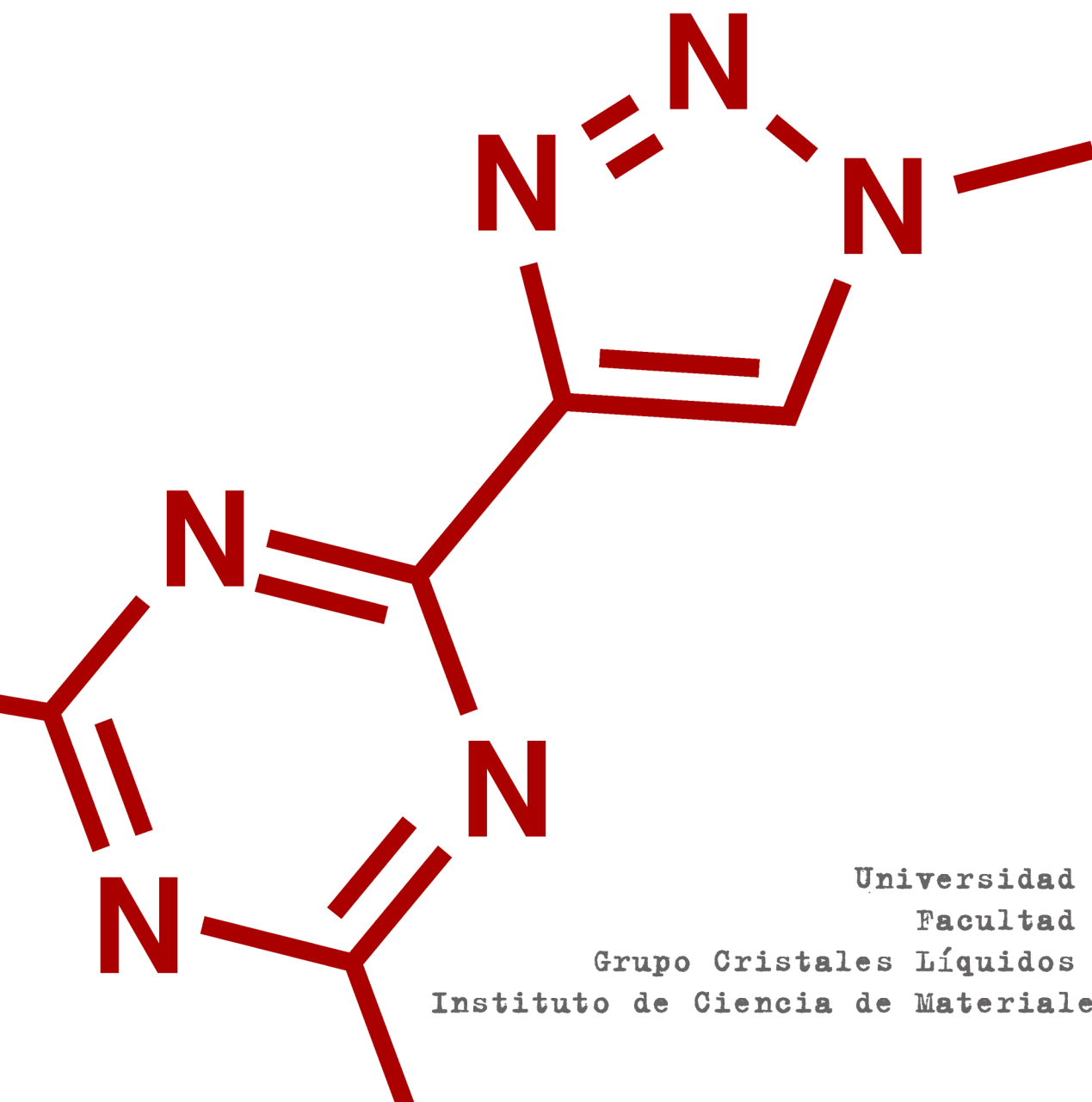
FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Orgánica y Química Física  
2012



Cristales líquidos  
columnares con núcleos  
electroaceptores de bis y  
tristriazoliltriazina

Eduardo Beltrán Gracia



Universidad de Zaragoza  
Facultad de Ciencias  
Grupo Cristales Líquidos y Polímeros  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
ICMA - CSIC









**Universidad**  
Zaragoza



# **Cristales líquidos columnares con núcleos electroaceptores de bis y tristriazoliltriazina**

Eduardo Beltrán Gracia

Dpto. de Química Orgánica

Facultad de Ciencias

Universidad de Zaragoza

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

Zaragoza, Febrero de 2012



**Dña. M<sup>a</sup> Teresa Sierra Travieso**, Investigador Científico del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Zaragoza

y

**Dña. Raquel Giménez Soro**, Científico Titular del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Zaragoza

HACEN CONSTAR:

que la memoria titulada: ***"Cristales líquidos columnares con núcleos electroaceptores de bis y tristriazoliltriazina"*** ha sido realizada por **D. Eduardo Beltrán Gracia** en el departamento de Química Orgánica de esta Universidad bajo nuestra dirección y reúne las condiciones requeridas para su presentación.

Zaragoza, Febrero de 2012

Fdo: M<sup>a</sup> Teresa Sierra Travieso

Fdo: Raquel Giménez Soro





*"La medida del amor  
es amar sin medida."*

San Agustín



En primer lugar quiero agradecer a mis directoras Teresa Sierra y Raquel Giménez la dedicación e interés que han puesto en el trabajo que se recoge en esta memoria. Siempre han estado ahí para poner su toque diferenciador, fruto de su experiencia investigadora, haciendo que las conclusiones parecieran mejores o simplemente para iluminarme aspectos que mis ojos en formación no alcanzaban a apreciar. Por todo ello estaré siempre agradecido (mención especial a Raquel que me ha sufrido desde el último año de la carrera).

Si me pongo a pensar en todo lo vivido estos años me vienen a la cabeza las palabras de José Luis Serrano al que le agradezco la oportunidad que me dio siendo el número 13 y después abriendo la posibilidad de realizar el trabajo que se describe en esta memoria. José Luis suele decir: *"...disfrutar de los años de vuestro doctorado que son los mejores de vuestra vida"*. No creo que haya vivido los mejores años de mi vida, ya que eso sería reconocer que lo que viene va a ser peor y no es muy alentador. Pero me llevo grandes recuerdos, grandes personas, muchos conocidos, algún que otro amigo/a y, como no, cosas no tan buenas que son mejor olvidar y aprender de ellas (¡gracias por las cosas no tan buenas! que sino hubiera sido muy aburrido todo este tiempo si todo hubiese sido "bonito y maravilloso").

He comenzado agradeciendo a mis directoras su gran ayuda prestada pero no cabe duda que mi agradecimiento es extensivo a todas las personas (doctores, becarios, TADs, técnicos,...) que en mayor o menor grado me han ayudado. Por muy insignificante que consideren su ayuda ha sido suficiente para permitirme seguir avanzando en esta aventura.

Quiero agradecer a los Profesores Dr. Javier Garín (Grupo de materiales moleculares electro y fotoactivos. Dpto. Química Orgánica, UZ) y Dr. Javier Galván (Grupo de biosensores analíticos. Dpto. Química Analítica, UZ) por su buena disposición para enseñarme y permitirme manejar sus equipos cuando he requerido de ellos. Sin olvidarme de todos los miembros de sus grupos de investigación que no dudaron en ayudarme en todo momento. También quiero agradecer a la Dra. Anabel Elduque por sus continuos ánimos e interés por el transcurso de mi trabajo y por contar conmigo para desarrollar las distintas

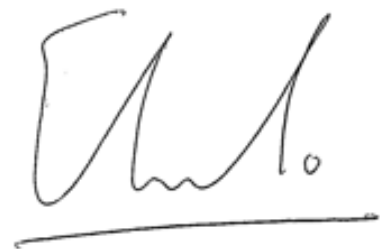
labores de divulgación científica que se llevan a cabo en nuestra Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. A Ana Sebastián también le quiero agradecer esos momentos divulgando ciencia y su comprensión cuando no pude seguir colaborando con "Ciencia Viva". Tampoco me puedo olvidar de agradecer a Concepció Rovira, Marta Mas-Torrent y Rafael Pfattner del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB) por atenderme tan bien esa semana llena de "probatinas" para tratar de obtener algún resultado (ah! y por buscarme a la señora Elo que preparaba unas comidas excelentes).

No quiero dejar de nombrar a todos los compañeros/as que han amenizado estos años. En primer lugar a los integrantes de "Doce meses, doce farras", gente sin igual y que siempre recordaré por los grandes momentos vividos. A los integrantes de "Pre-Nochevieja Quimicefa Tradicional", que grandes días-tardes-noches-días sin salir de nuestra pequeña manzana. Gracias a todos los "cristaleros" con los que hemos compartido momentos muy buenos, buenos y menos buenos y con los que he aprendido mucho en todas las fases de mi doctorado. Gracias por aquellos días que sin darnos cuenta entramos en el equilibrio reversible becarios/sardinias con un empaquetamiento óptimo en ambas situaciones, las fiestas del departamento, las "interdepartamentales" (liada segura), los "jueves extrahormonados", conversaciones trascendentales tipo ¿qué hago yo aquí?, las tardes Disney, tertulias de despacho, "el café", risas, los partidos jugados en el "Descansados", lloros, despedidas, la primera cana, encuentros clasificados, enfados, reconciliaciones, los/as TADs (siempre refrescantes, sorprendentes y desconcertantes), frustraciones, más frustraciones, un logro, ¡aleluya!, "va a ser que no", volver a empezar, al gym, mañana será otro día... .

Especialmente quiero agradecer la paciencia que han demostrado mis amigos y mi familia (los que están y los que no) que han aguantado estoicamente mis comeduras de cabeza acerca de eso llamado química cuando me encontraba en callejones, aparentemente, sin salida que han surgido en el trabajo descrito en esta memoria. Por ello, de algún modo u otro están presentes también en ella.

En fin, como he dicho son tantas las cosas vividas y experimentadas en el transcurso de este doctorado que resulta muy difícil expresar todo lo que uno siente cuando recuerda con cierta nostalgia, tristeza y una sonrisa, los años transcurridos hasta escribir estas líneas.

GRACIAS A TODOS

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, cursive letters. The signature is written above a single horizontal line that serves as a baseline.



*A mi familia*





## Acrónimos

<b>APT</b>	<i>"Attached Proton Test"</i>
<b>a</b>	parámetro de red de la celdilla hexagonal
<b>c</b>	distancia de apilamiento entre discos
<b>CuAAC</b>	reacción de cicloadición 1,3-dipolar de azidas a alquinos catalizada por Cu(I)
<b>Cr</b>	fase cristalina
<b>Col<sub>h</sub></b>	mesofase columnar hexagonal
<b>Col<sub>r</sub></b>	mesofase columnar rectangular
<b>Col<sub>t</sub></b>	mesofase columnar tetragonal
<b>Col<sub>ob</sub></b>	mesofase columnar oblicua
<b>Col<sub>L</sub></b>	mesofase columnar lamelar
<b>Col<sub>p</sub></b>	mesofase columnar plástica
<b>Cub</b>	mesofase cúbica
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	cloroformo deuterado
<b>d</b>	doblete
<b>d</b>	distancia observada
<b>DTGA</b>	máximo de la derivada de pérdida de masa por análisis termogravimétrico
<b>DCM</b>	diclorometano
<b>DCC</b>	diciclohexilcarbodiimida
<b>DMAP</b>	dimetilaminopiridina
<b>DPA</b>	difenilantraceno
<b>DC</b>	dicroísmo circular

<b>DRX</b>	difracción de Rayos X
<b>E<sub>oo</sub></b>	" <i>band gap</i> " óptico
<b>ΔH</b>	incremento de entalpía
<b>E<sup>red</sup></b>	potencial de reducción
<b>E<sup>ox</sup></b>	potencial de oxidación
<b>FOC</b>	par redox ferrocenio / ferroceno
<b>g</b>	fase vítrea
<b>g(Col<sub>h</sub>)</b>	fase columnar hexagonal vítrea
<b>g(N)</b>	fase nemática vítrea
<b>(hkl)</b>	índices de Miller
<b>HRMS</b>	" <i>High Resolution Mass Spectrometry</i> "
<b>HSQC</b>	" <i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation</i> "
<b>HOMO</b>	orbital molecular ocupado de mayor energía
<b>I</b>	líquido isótropo
<b>IR</b>	espectroscopia infraroja
<b>J</b>	constante de acoplamiento
<b>LiOTf</b>	triflato de litio
<b>m</b>	multiplete
<b>M</b>	peso molecular
<b>MALDI<sup>+</sup></b>	" <i>Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time-Of-Flight</i> "
<b>MOC</b>	microscopia de láser confocal
<b>MOP</b>	microscopia óptica con luz polarizada

<b>N<sub>A</sub></b>	número de Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ )
<b>N</b>	mesofase nemática
<b>N<sub>D</sub></b>	mesofase nemática discótica
<b>N<sub>D</sub><sup>*</sup></b>	mesofase nemática discótica quiral
<b>N<sub>Col</sub></b>	mesofase nemática columnar
<b>N<sub>L</sub></b>	mesofase lateral nemática
<b>OLED</b>	"organic light-emitting diode"
<b>OFET</b>	"organic field-effect transistor"
<b>OLET</b>	"organic light emitting transistor"
<b>PR-TRMC</b>	"pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity technique"
<b>LUMO</b>	orbital molecular no ocupado de menor energía
<b>RMN</b>	resonancia magnética nuclear
<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	resonancia magnética nuclear de protón
<b>R<sub>f</sub></b>	factor de retención en cromatografía de capa fina
<b>SEM</b>	microscopia electrónica de barrido
<b>SAED</b>	<i>"Selected Area Electron Diffraction"</i>
<b>SmA</b>	mesofase esméctica A
<b>T</b>	temperatura
<b>TGA</b>	análisis termogravimétrico
<b>TGA 4%</b>	dato de temperatura correspondiente a una pérdida de masa del 4% por análisis termogravimétrico
<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
<b>T<sub>g</sub></b>	temperatura de transición vítrea

<b>t</b>	triplete
<b>t.a.</b>	temperatura ambiente
<b>TEM</b>	microscopia electrónica de transmisión
<b>THF</b>	tetrahidrofurano
<b>TOF</b>	"time of flight technique"
<b>SCLS</b>	"space charge limited current technique"
<b>UV-Vis</b>	ultravioleta-visible
<b>V</b>	voltios
<b>V</b>	volumen
<b>XPS</b>	espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X
<b>Z</b>	número de moléculas por nodo de una celdilla unidad bidimensional
$\epsilon$	coeficiente de absortividad molar
$\delta$	desplazamiento químico
$\lambda$	longitud de onda
$\mu$	momento dipolar
$\nu$	frecuencia
$\rho$	densidad
$\Phi$	eficiencia cuántica o rendimiento cuántico
$\alpha$	ángulo de la celdilla unidad triclinica
$\beta$	ángulo de la celdilla unidad triclinica
$\gamma$	ángulo de la celdilla unidad triclinica

## Índice

### Prólogo

1. Introducción a los cristales líquidos.....	1
1.1. Estructura de las mesofase nemáticas.....	4
1.2. Estructura de las fases columnares.....	6
1.3. Interés de los cristales líquidos discóticos en la Ciencia de Materiales.....	12
2. Antecedentes.....	17
2.1. Cristales líquidos columnares con núcleo azaheterocíclico.....	17
2.1.1. Derivados de piridina y pirimidina.....	20
2.1.2. Derivados de pirazina.....	22
2.1.3. Derivados de tricicloquinazolina (TCQ).....	26
2.1.4. Derivados de hexaazatrifenileno (HAT).....	30
2.1.5. Derivados de hexaazatrinaftaleno (HATNA).....	34
2.1.6. Derivados de perilenobisimida (PBI) y coronenobisimida.....	37
2.1.7. Derivados de ftalocianina.....	47
2.1.8. Derivados de porfirina.....	49
2.2. Cristales líquidos columnares con núcleo de triazina.....	52
2.2.1. Cristales líquidos con núcleo de triazina sustituido con heteroátomos.....	55
2.2.2. Cristales líquidos con núcleo de triazina sustituido con átomos de carbono.....	66

2.2.2.1. Derivados de tris(aril)triazina.....	66
2.2.2.2. Derivados de tris(feniletinil)triazina.....	70
2.2.2.3. Derivados de tris(fenilvinil)triazina.....	71
3. Objetivos y planteamiento.....	75
3.1. Objetivos.....	77
3.2. Planteamiento.....	77
4. Compuestos derivados de tris(triazolil)triazina (Series <b>T</b> y <b>TB</b> ).....	81
4.1. Síntesis.....	82
4.2. Propiedades térmicas.....	89
4.3. Caracterización estructural de las mesofases por DRX.....	98
4.4. Propiedades ópticas.....	107
4.4.1. Propiedades quiroópticas.....	107
4.4.2. Absorción UV-Vis y fluorescencia.....	109
4.5. Solvatofluorocromismo.....	112
4.6. Propiedades redox.....	115
4.7. Resumen de resultados.....	118
4.8. Parte experimental.....	120
4.8.1. Síntesis del núcleo <b>I</b> (2,4,6-tris(trimetilsilil)etinil-1,3,5-triazina).....	120
4.8.2. Procedimiento general para la síntesis de las anilinas polialcoxiladas.....	121
4.8.3. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas <b>A</b> .....	121

4.8.4. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas <b>AB</b> .....	123
4.8.5. Procedimiento general para la síntesis de los derivados <b>T</b> y <b>TB</b> .....	127
5. Compuestos con sales de litio (Series <b>T:0.5Li</b> y <b>TB:0.5Li</b> ).....	133
5.1. Preparación de los complejos con LiOTf.....	134
5.2. Propiedades térmicas.....	134
5.3. Caracterización estructural de las mesofases por DRX.....	142
5.4. Propiedades luminiscentes.....	152
5.5. Resumen de resultados.....	157
6. Compuestos con triazoliltriazina y trifenileno (Serie <b>T-TPC<sub>n</sub></b> ).....	159
6.1. Sistemas moleculares ambipolares.....	161
6.2. Cristales líquido columnares con unidades dadoras yceptoras..	163
6.3. Síntesis.....	174
6.4. Propiedades térmicas.....	178
6.5. Caracterización estructural de las mesofases por DRX.....	181
6.6. Propiedades ópticas.....	186
6.7. Propiedades redox.....	193
6.8. Resumen de resultados.....	195
6.9. Parte experimental.....	196
6.9.1. Síntesis de los precursores de las azidas aromáticas <b>ATPC<sub>n</sub></b> .....	196
6.9.2. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas <b>ATPC<sub>n</sub></b> .....	199

6.9.3. Procedimiento general para la síntesis de los derivados <b>T-TPC<sub>n</sub></b> .....	200
7. Compuestos derivados de bistriazoliltriazina (Series <b>BT</b> y <b>BTB</b> ).....	203
7.1. Introducción a los cristales líquidos con forma doblada.....	204
7.2. Síntesis.....	222
7.3. Propiedades térmicas.....	224
7.4. Caracterización estructural de las mesofases por DRX.....	229
7.5. Propiedades ópticas.....	237
7.6. Propiedades redox.....	241
7.7. Resumen de resultados.....	243
7.8. Parte experimental.....	244
7.8.1. Síntesis del núcleo <b>II</b> (2-metoxi-4,6-bis[(trimetilsilil)etnil]- 1,3,5-triazina.....	244
7.8.2. Procedimiento general para la síntesis de los derivados <b>BT</b> y <b>BTB</b> .....	244
8. Estudio estructural de los núcleos y obtención de micro y nanoestructuras.....	249
8.1. Síntesis.....	250
8.2. Propiedades térmicas.....	251
8.3. Propiedades ópticas y redox.....	254
8.4. Estructura de monocristal.....	256
8.5. Estudio de nano y microestructuras.....	259
8.5.1. Preparación de los materiales.....	260



8.5.2. Preparación de muestras para la observación por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	260
8.5.3. Preparación de muestras para la observación por microscopia de transmisión electrónico (TEM).....	261
8.5.4. Preparación de muestras para la observación por microscopia de láser confocal (MOC).....	261
8.5.5. Resultados y discusión.....	261
8.6. Resumen de resultados.....	272
8.7. Parte experimental.....	273
8.7.1. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas <b>A</b> .....	273
8.7.2. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas <b>AB</b> .....	273
8.7.3. Procedimiento general para la síntesis de los derivados de la serie <b>T</b> , <b>TB</b> , <b>BT</b> y <b>BTB</b> .....	274
9. Conclusiones.....	279
10. Anexo.....	281
10.1. Técnicas y aparatos.....	281



## **Prólogo**



## Prólogo

El contenido de la memoria se enmarca dentro del proyecto de investigación del grupo de Cristales líquidos y Polímeros de título “Materiales Supramoleculares Funcionales” MAT2009-14636-CO3-01, y tiene como objetivo abordar el diseño y la preparación de nuevos materiales moleculares cristal líquido para aplicaciones ópticas o electrónicas.

Los materiales funcionales, en muchas ocasiones, dependen de una estructura interna bien organizada para que sus propiedades estén optimizadas y sean adecuados para su aplicación en dispositivos. El control de la organización molecular es esencial para que ciertas propiedades se manifiesten o se amplifiquen.<sup>1,2</sup>

Esta memoria se focaliza en materiales funcionales autoorganizados aprovechando las características de los cristales líquidos para generar arquitecturas funcionales a través de la organización molecular en mesofases definidas. Está motivado por la trayectoria de nuestro grupo de investigación sobre la preparación y caracterización de materiales cristal líquido, y las posibilidades de ajuste de sus propiedades mediante la modificación de las unidades moleculares que los componen. El fin último es la creación de materiales funcionales con arquitecturas moleculares controlables con interés para el campo de los semiconductores orgánicos.

Puesto que las propiedades que se pretenden conseguir dependen de la estructura y el orden en el material, es esencial el diseño y la síntesis de las unidades moleculares apropiadas y la caracterización de la organización supramolecular. La caracterización estructural de las mesofases se centra en la

---

<sup>1</sup>Samori, P.; Cacially, F., (eds), *Functional Supramolecular Structures, for Organic Electronics and Nanotechnology*. (Wiley-VCH, **2011**).

<sup>2</sup>Maggini, L.; Bonifazi, D., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 211-241.

técnica de difracción de Rayos X, y como se verá a lo largo de la memoria, es un pilar fundamental para proponer los modelos de organización de las moléculas en el material.

Dentro de las fases cristal líquido, las fases columnares están siendo objeto de un interés cada vez mayor, debido a su particular organización. Los cristales líquidos columnares son un tipo de material blando en el que las unidades moleculares se autoorganizan espontáneamente en columnas.<sup>3</sup> En el caso de que se trate de moléculas orgánicas  $\pi$ -conjugadas se generan espontáneamente apilamientos unidimensionales en los que cada columna individual puede verse como un conducto para el transporte anisótropo de carga o de energía. Esta disposición hace que los cristales líquidos columnares cuyos mesógenos son moléculas conjugadas representen una nueva generación de materiales multifuncionales nanoestructurados para aplicaciones en electrónica orgánica tales como conductores iónicos unidimensionales, OFETs, OLEDs, OLETs u OPVs.<sup>4,5</sup>

En la comunidad científica se está realizando un esfuerzo significativo por preparar y estudiar nuevos cristales líquidos columnares con propiedades semiconductoras.<sup>3, 5-10</sup> La mayor parte de los trabajos se centran en

---

<sup>3</sup>Kumar, S. (ed), *Chemistry of Discotic Liquid Crystals*. (Taylor & Francis, **2010**).

<sup>4</sup>O'Neill, M.; Kelly, S. M., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 566.

<sup>5</sup>Mathew, M.; Li, Q., "Self-organized Discotic Liquid Crystals as Novel Organic Semiconductors", in *Self-organized Organic Semiconductors. From Materials to Device Applications*, edited by Q. Li (Wiley, **2011**).

<sup>6</sup>Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Müllen, K.; Zentel, R., *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 1179-1202.

<sup>7</sup>Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1902-1929.

<sup>8</sup>Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hagele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 4832-4887.

plataformas aromáticas ricas en electrones (dadoras), fáciles de oxidar, y por tanto con características adecuadas para actuar de modo similar a un semiconductor de huecos o “tipo p”.<sup>3</sup> En este respecto se han estudiado plataformas aromáticas derivadas de trifenilenos, ftalocianinas, hexaperihexabenzocoronenos<sup>6</sup> y triindoles<sup>11</sup> entre las más importantes, para las que conseguido valores de movilidad comparables a los del silicio amorfo.

Para la preparación de un dispositivo se necesitan semiconductores de tipo p y n. Sin embargo, los estudios con materiales complementarios, fáciles de reducir o con alta afinidad electrónica (aceptores), adecuados para actuar de modo similar a un semiconductor de “tipo n” han sido mucho menos estudiados en el campo de los cristales líquidos columnares.<sup>3</sup> Esta memoria pretende hacer una aportación al campo mediante la preparación de nuevos cristales líquidos columnares utilizando el azaheterociclo de s-triazina, conocido por ser una unidad electroaceptora.

El diseño de una nueva plataforma aromática derivada de s-triazina nos ha llevado a preparar bis(triazolil)triazinas y tris(triazolil)triazinas, que son las estructuras comunes a todas las moléculas que se describen aquí. Además, nos ha permitido dotar al sistema de emisión luminiscente, abriendo un campo hacia el estudio de materiales semiconductores emisores de luz, y por otro lado preparar compuestos iónicos capaces de dar lugar a conducción anisótropa de iones en las fases columnares.

También se ha abordado la posibilidad de obtener con los derivados de tris(triazolil)triazina un material semiconductor ambipolar mediante la preparación de cristales líquidos columnares con unidades dadoras rodeando

---

<sup>9</sup>Kato, T.; Yasuda, T.; Kamikawa, Y.; Yoshio, M., *Chem. Commun.*, **2009**, 729-739.

<sup>10</sup>Bushby, R. J.; Kawata, K., *Liq. Cryst.*, **2011**, 38, 1415-1426.

<sup>11</sup>García-Frutos, E. M.; Pandey, U. K.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7399-7402.

al núcleo aceptor de triazina. Un semiconductor ambipolar es capaz de transportar tanto huecos como electrones, o lo que se traduce en electrónica orgánica, es capaz de oxidarse y reducirse fácilmente. El obtener un material con transporte ambipolar puede simplificar enormemente la eficacia de los dispositivos electrónicos y abrir una nueva era de electrónica de alta eficacia y mínimo consumo.

Por otro lado, se ha comenzado a estudiar la preparación de nanoestructuras y microestructuras funcionales a partir de métodos de agregación asistida por disolvente, como una nueva aproximación hacia la obtención de materiales funcionales.

Tomando como punto de partida todo lo anterior la memoria se clasifica en varios capítulos. En el capítulo primero se realiza una breve introducción a los cristales líquidos con énfasis en los modos de autoorganización en fases columnares, para pasar al capítulo segundo en el que se describen los antecedentes del trabajo relacionados con la preparación y estudio de cristales líquidos columnares con núcleos azaheterocíclicos. En el capítulo tercero se expone el objetivo general del trabajo, y los objetivos secundarios que se pretenden conseguir, así como detallar el plan de trabajo con el diseño de las nuevas estructuras moleculares de bis y tris(triazolil)triazina. Los siguientes capítulos, del cuarto al octavo, recogen los resultados originales del trabajo y la discusión de los mismos, así como un resumen de los datos más relevantes. Finalmente el capítulo noveno recoge las conclusiones generales del trabajo.

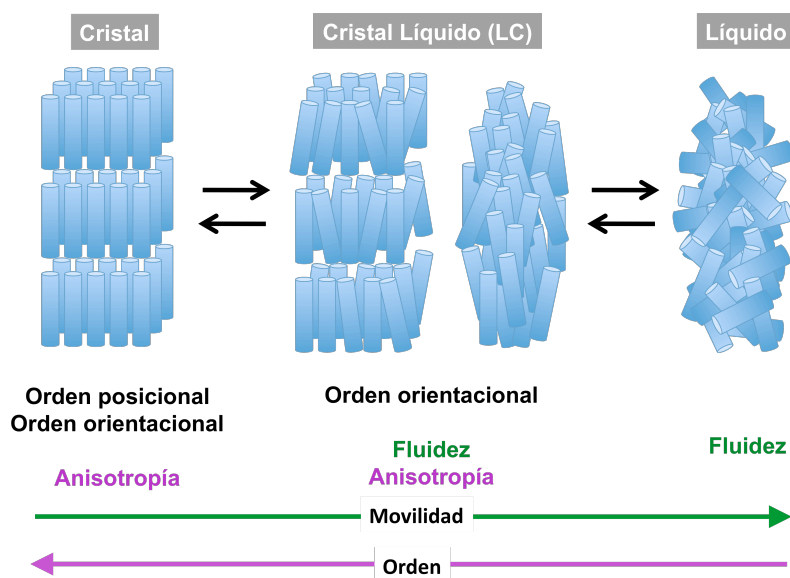


# **1. Introducción a los cristales líquidos**



## 1. Introducción a los Cristales Líquidos

El estado cristal líquido es un estado intermedio entre el estado cristalino, en el que las moléculas poseen orden orientacional y posicional, y el estado líquido isotrópico, en el que las moléculas carecen de orden. Es decir, en las fases cristal líquido, mesofases, se combina la anisotropía de propiedades del estado cristalino con la fluidez del estado líquido (Figura 1.1).



**Figura 1.1.** Esquema representativo del estado cristal líquido.

El estudio de las mesofases se lleva a cabo mediante varias técnicas: la microscopía óptica con luz polarizada (MOP), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la difracción de rayos X (DRX). La primera de ellas permite identificar defectos en las texturas que presentan los distintos tipos de cristales líquido, pero no siempre es determinante para identificar el tipo de mesofase. La calorimetría diferencial de barrido permite detectar transiciones que llevan asociado un cambio de entalpía. Aunque no permite identificar el tipo de mesofase, el valor de entalpía asociado a una transición da información acerca del orden presente en la mesofase. Finalmente, para identificar el tipo de mesofase, se recurre a los estudios de difracción de rayos X. Esta técnica no solo permite verificar el estado mesomorfo, sino que da información suficiente para identificar y clasificar la

mesofase, así como para proponer modelos de organización de las moléculas en las supraestructuras.

La fase cristal líquido puede aparecer por efecto de la temperatura o por efecto de la concentración a una temperatura dada. A los primeros se les denomina cristales líquidos termótropos y a los segundos liótropos. Los cristales líquidos estudiados en esta Tesis Doctoral son del tipo termótropo, es decir, alcanzan el estado cristal líquido por efecto de la temperatura y en ausencia de disolvente.

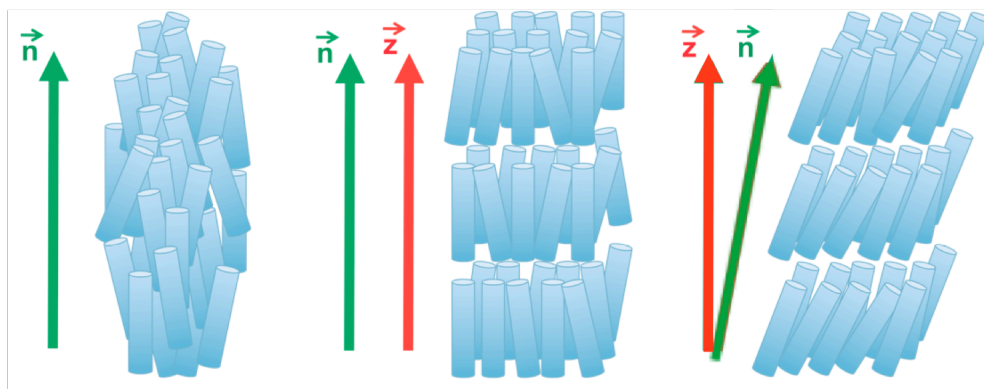
Las mesofases termótropas se pueden clasificar en tres grandes grupos, nemáticas, lamelares y columnares, que se diferencian en el grado de orden y simetría.

Por otro lado, los cristales líquidos termótropos son en su mayoría materiales moleculares, y se vienen clasificando en dos grandes grupos según la forma de las moléculas que lo componen. Según esto es común hablar de cristales líquidos calamíticos y cristales líquidos discóticos.

Los cristales líquidos calamíticos<sup>1</sup> poseen forma de varilla con cadenas flexibles en los extremos. La estructura molecular suele consistir en un núcleo formado por anillos aromáticos unidos entre sí directamente o a través de un espaciador (éster, azo, imina, etc.). Debido a su morfología, estos derivados forman mesofases nemáticas y/o lamelares (o en capas) (Figura 1.2). La mesofase nemática se caracteriza por no presentar orden posicional y en promedio los ejes largos de las moléculas están orientados en una misma dirección que define el vector director ( $\vec{n}$ ). Las mesofases lamelares más habituales son la esméctica A (SmA), con las moléculas perpendiculares a las capas y por tanto el vector director ( $\vec{n}$ ) paralelo a la normal a las capas ( $\vec{z}$ ) o la esméctica (SmC), en la que existe un ángulo entre la normal a las capas ( $\vec{z}$ ) y el vector director ( $\vec{n}$ ).

---

<sup>1</sup>Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V., *Handbook of Liquid Crystals*, **1998**, Weinheim: Wiley-VCH, Vol. 2A.



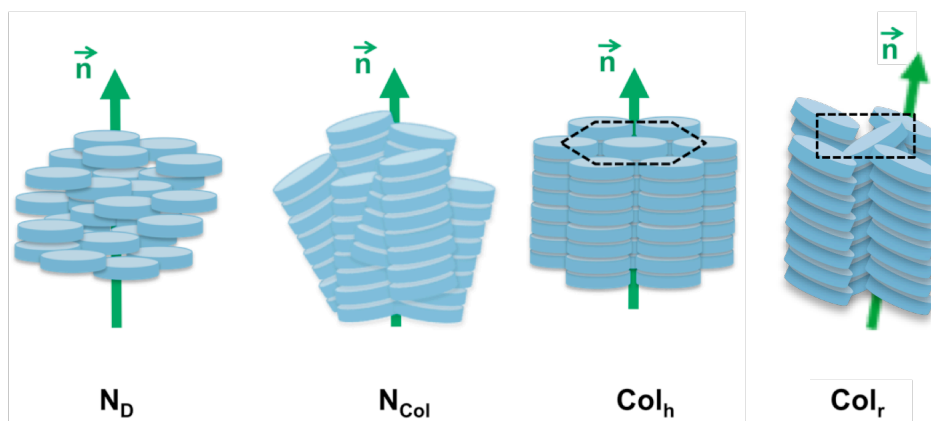
**Figura 1.2.** Mesofases más frecuentes en moléculas calamíticas: nemática (N), esméctica A (SmA) y esméctica C (SmC).

Los cristales líquidos discóticos están formados por moléculas con forma de disco.<sup>2</sup> Normalmente, la estructura molecular consiste en un núcleo aromático central sustituido por 3-12 cadenas saturadas de 3 o más átomos de carbono. Estas moléculas suelen presentar un eje de rotación ( $C_2$ ,  $C_4$ ,  $C_5$  ó  $C_6$ ) perpendicular al núcleo central.

Las mesofases más habituales de los cristales líquidos discóticos son de tipo columnar, por la tendencia de las moléculas a apilarse mediante interacciones entre los núcleos conjugados. También se describen varias mesofases de tipo nemático (Figura 1.3). Estos dos tipos se describen con mayor detalle en los apartados siguientes.

---

<sup>2</sup>Kumar, S., *The Liquid Crystal Book Series: Chemistry of Discotic Liquid Crystals, from Monomers to Polymers*, **2011**, CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC.



**Figura 1.3.** Mesofases más frecuentes en moléculas discóticas: nemática discótica ( $N_D$ ), nemática columnar ( $N_{Col}$ ), columnar hexagonal ( $Col_h$ ) y columnar rectangular ( $Col_r$ ).

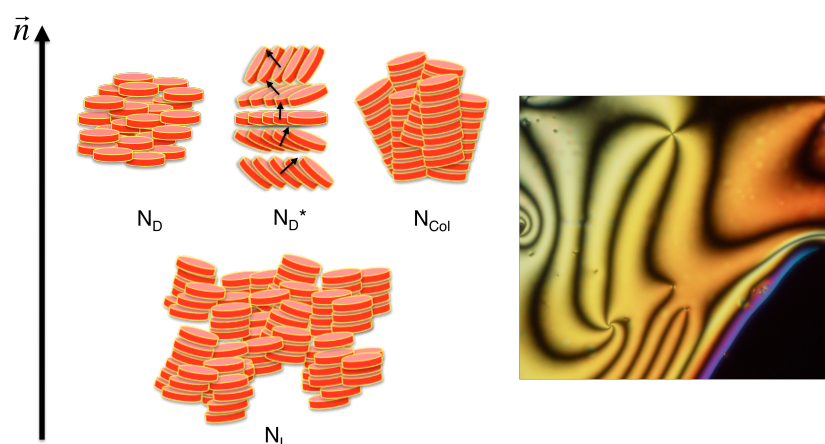
### 1.1. Estructura de las mesofases nemáticas

Las mesofases nemáticas poseen un orden orientacional pero no posicional entre las moléculas discóticas.<sup>2,3</sup> Este tipo de mesofases poseen un menor grado de orden que el resto de las mesofases columnares y podemos encontrar cuatro tipos: *la mesofase nemática discótica ( $N_D$ )*, *la mesofase nemática discótica quiral ( $N_D^*$ )*, *la mesofase nemática columnar ( $N_{Col}$ )* y *la mesofase lateral nemática ( $N_L$ )* (Figura 1.4).

La *mesofase nemática discótica ( $N_D$ )*, es la menos ordenada, menos viscosa y la de menor simetría de todas. En ella los discos poseen un orden orientacional en la dirección del vector director ( $\vec{n}$ ). Cuando se introduce quiralidad en la estructura molecular este tipo de mesofases pueden dar lugar a helicidad supramolecular, debido a que el vector director gira de forma azimutal describiendo una hélice. De esta manera se genera la mesofase nemática discótica quiral ( $N_D^*$ ).

---

<sup>3</sup>a) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosini, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4832-4887; c) Chandrasekhar, S.; Prasad, S. K.; Rao, D. S. S.; Balagurusamy, V. S. K., *PINSA*, **2002**, 68, 175-179.



**Figura 1.4.** Tipos de mesofases nemáticas columnares y textura de la mesofase  $N_D$  observada al MOP.

La *mesofase nemática columnar* ( $N_{Col}$ ) está formada por columnas únicamente ordenadas en una dirección preferente. Finalmente, la *mesofase lateral nemática* ( $N_L$ ) se describe como agregados de discos con un orden nemático y fuertes interacciones laterales entre los discos.

Los patrones de difracción encontrados para todas estas mesofases nemáticas suelen mostrar pocas reflexiones. Normalmente se observa una reflexión en la región de bajo ángulo, correspondiente al diámetro del disco y un halo difuso a alto ángulo debido a las cadenas periféricas. Aunque las mesofases nemáticas de moléculas calamíticas son totalmente inmiscibles con las mesofases nemáticas discóticas, las texturas que se observan al MOP son iguales con los típicos defectos Schlieren de dos y cuatro ramas (Figura 1.4), o con huellas dactilares en caso de las mesofases quirales.

## 1.2. Estructura de las fases columnares

Cuando las moléculas se autoorganizan con un cierto grado de orden posicional entre ellas, se obtienen fases con un orden bidimensional. Este es el caso de las fases columnares, en las que las moléculas se apilan formando columnas generando organizaciones bidimensionales en el plano perpendicular a las columnas.

El mesomorfismo de tipo columnar se encuentra principalmente en moléculas discóticas pero no está limitado solamente a este tipo de geometría. Es habitual encontrar organizaciones supramoleculares columnares formadas por moléculas con menor simetría y estructuras muy diversas como anfífilas con forma de T,<sup>4</sup> fásmidos (combinación de un bloque con forma de varilla y cuatro o seis cadenas terminales),<sup>5</sup> compuestos tipo banana (forma de V),<sup>6</sup> dendrímeros,<sup>7</sup> moléculas con simetría  $C_3$  (forma de estrella),<sup>8</sup> moléculas no planas tipo cono o cuenco,<sup>9</sup> moléculas con forma de semidisco,<sup>10</sup> etc...

Todos estos ejemplos forman fases cristal líquido columnares mediante un delicado balance entre fuerzas no covalentes. Por este motivo, es más acertado hablar de mesofases columnares y no de mesofases discóticas. Hecha esta aclaración de concepto, se van a describir los tipos de mesofases columnares existentes y el interés que tienen en el campo de la Ciencia de Materiales.

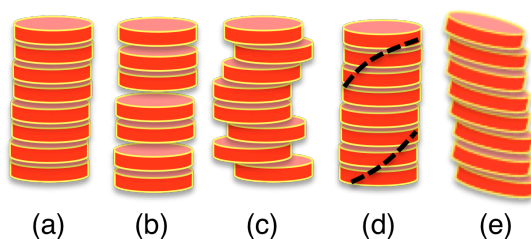
---

<sup>4</sup>Tschierske, T., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1930-1970.

<sup>5</sup>a) Nguyen, H. T.; Destrade, C.; Mathête, J., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 375-388; b) Gharbia, M.; Gharbi, A.; Nguyen, H. T.; Malthête, J., *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **2002**, 7, 312-325.



El apilamiento puede ocurrir, o no, con orden de largo alcance a lo largo de las columnas, poseer un orden helicoidal o encontrarse los discos inclinados a lo largo de las columnas (Figura 1.5).



**Figura 1.5.** Posibles modos de apilamiento de los discos en las columnas: (a) ordenado, (b) y (c) desordenado, (d) helicoidal y (e) inclinado.

Con todas estas posibilidades de encontrar los discos en las columnas, según la simetría, el grado de orden del empaquetamiento columnar, la orientación de las moléculas a lo largo del eje columnar y la dinámica de las moléculas en las columnas las **fases columnares** se clasifican en seis tipos: *mesofase columnar hexagonal* ( $Col_h$ ), *mesofase columnar rectangular* ( $Col_r$ ),

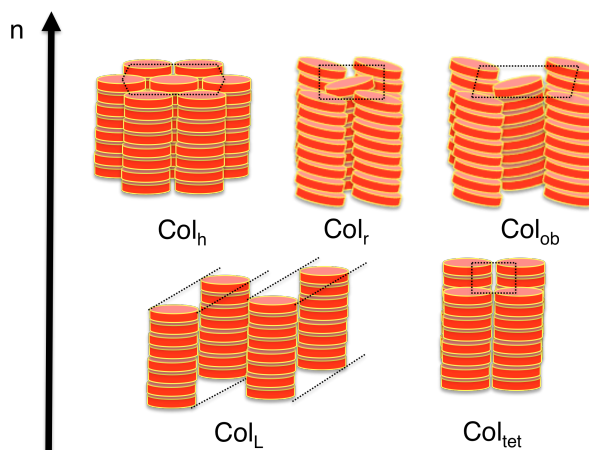
---

<sup>6</sup>a) Glettner, B.; Liu, F.; Zeng, X.; Prehm, M.; Baumister, U.; Ungar, G.; Tschierske, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6080-6093; b) Matraszek, J.; Mieczkowski, J.; Pocięcha, D.; Gorecka, E.; Donnio, B.; Guillon, D., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3377-3385; c) Reddy, R. A.; Tschierske, C., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 907-961; d) Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Guillon, D.; Donnio, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15946-15947.

<sup>7</sup>a) Percec, V.; Iman, M. R.; Peterca, M.; Wilson, D. A.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7662-7677; b) Percec, V.; Peterca, M.; Sienkowska, M. J.; Ilies, M. A.; Aqad, E.; Smidrkal, J.; Heiney, P. A., *J. Am. Chem.*, **2006**, 128, 3324-3334; c) Zhuravel, M.; Davis, N. E.; Nguyen, S. T.; Koltover, I., *J. Am. Chem.*, **2004**, 126, 9882-9883.

<sup>8</sup>a) Lehmann, M., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 3638-3651; b) Lehmann, M.; Jahr, M.; Gutmann, J., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2995-3003; c) Hennrich, G.; Cavero, E.; Barbera, J.; Lor, B. G.; Hanes, R. E.; Talarico, M.; Golemme, A.; Serrano, J. L., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6068-6070; d) Heinrich, G.; Omenat, A.; Asselberghs, I.; Foerier, S.; Clays, K.; Verbiest, T.; Serrano, J. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4203-4206; e) Bushbey, M. L.; Nguyen, T. Q.; Nuckolls, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8624-8629.

*mesofase columnar oblicua* ( $Col_{ob}$ ), *mesofase columnar tetragonal* ( $Col_{tet}$ ), *mesofase columnar lamelar* ( $Col_L$ ) y la *fase columnar plástica* ( $Col_p$ ) (Figura 1.6).

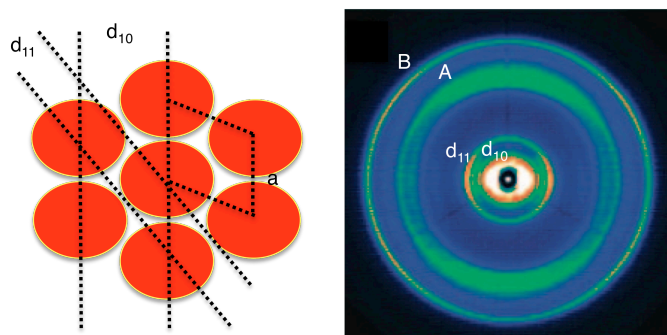


**Figura 1.6.** Tipos de mesofases columnares bidimensionales.

La *mesofase columnar hexagonal* ( $Col_h$ ), pertenece al grupo espacial  $P6mm$  y posee un empaquetamiento hexagonal de los discos en la mesofase. Su caracterización por difracción de Rayos X da lugar a reflexiones (Figura 1.7 derecha,  $d_{10}$ ,  $d_{11}$ ) en la zona de bajo ángulo en relación  $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{7}:1/\sqrt{9}:\dots$ . En la región de alto ángulo se encuentra el halo difuso correspondiente a las cadenas periféricas (Figura 1.7 derecha, halo A) y en el caso que existe orden intracolumnar, se observa un halo adicional más o menos fino correspondiente a la distancia de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  (Figura 1.7 derecha, halo B).

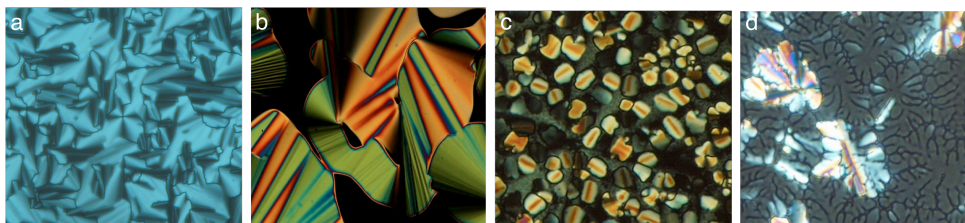
<sup>9</sup>a) Syeinke, N.; Frey, W.; Baro, A.; Laschat, S.; Drees, C.; Nimtz, M.; Hägele, C.; Giesselmann, F., *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 1026-1035; b) Zimmermann, H.; Bader, V.; Poupko, R.; Wachtel, E. J.; Luz, Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 15286-15301.

<sup>10</sup>a) Beltrán, E.; Caverio, E.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 9017-9023; b) Kishikawa, K.; Furusawa, S.; Yamaki, T.; Kohmoto, S.; Yamamoto, M.; Yamaguchi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1597-1605; c) Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Houberechts, S.; Persoons, A., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1292-1295.



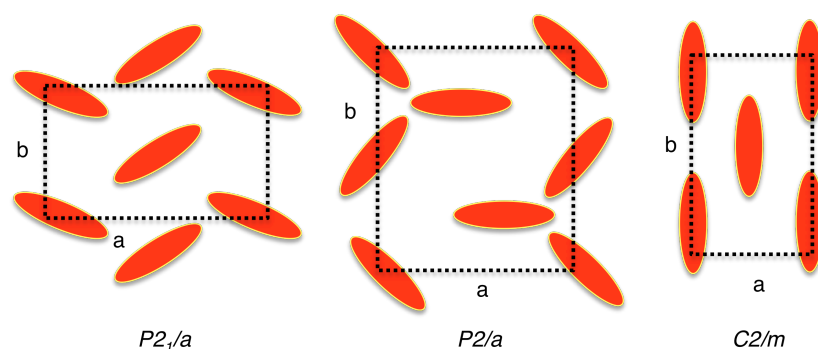
**Figura 1.7.** Representación de la red hexagonal con las reflexiones (10) y (11) ( $1:1/\sqrt{3}$ ) y el parámetro de red  $a$ . A la derecha se muestra un difractograma correspondiente a una mesofase  $\text{Col}_h$ .

Las texturas que muestra este tipo de mesofase al microscopio óptico entre polarizadores cruzados (MOP) poseen defectos como texturas cónico focales, pseudocónico focales, tipo mosaico, dendríticas, con defectos lineales y texturas homeótroas (Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Texturas típicas de mesofases columnares hexagonales al MOP: (a) cónico focal. (b) y (c) defectos lineales. (d) dendrítica con zonas homeótroas.

Otro tipo de simetría encontrado en mesofases columnares bidimensionales es la *mesofase columnar rectangular* ( $\text{Col}_r$ ). Los discos se encuentran inclinados respecto al eje columnar (Figura 1.9). Dependiendo de la orientación de la inclinación de los discos en las columnas y del número de discos por celdilla unidad, las mesofases columnares rectangulares se dividen en tres tipos que se corresponden a los grupos espaciales  $P2_1/a$ ,  $P2/a$  y  $C2/m$ .

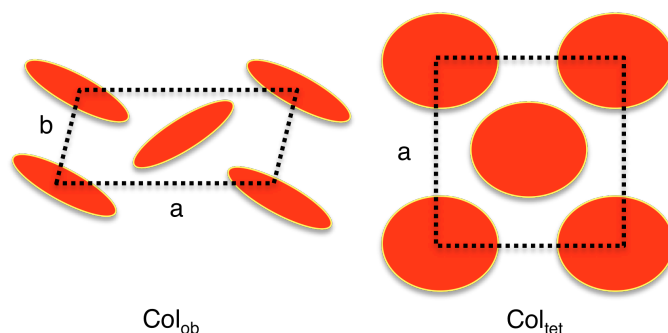


**Figura 1.9.** Tipos de mesofases rectangulares.

Las mesofases rectangulares suelen poseer fuertes interacciones entre los núcleos debido a la inclinación de los mismos. El patrón de difracción de Rayos X (DRX) se caracteriza por presentar dos halos intensos y muy próximos en la región de bajo ángulo. Para poder diferenciar entre los tres tipos de mesofases rectangulares por DRX, son necesarias un elevado número de reflexiones. Las texturas son similares a las observadas por las mesofases columnares hexagonales (Figura 1.8).

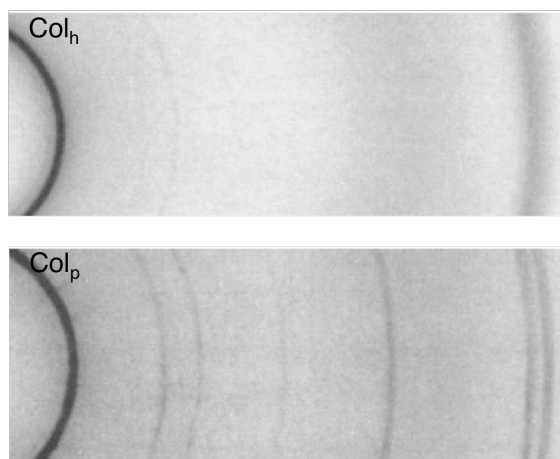
Las *mesofases columnares oblicuas* ( $Col_{ob}$ ), también poseen inclinación de los discos a lo largo de las columnas pero pertenecen al grupo espacial  $P_1$  lo que hace que no haya restricciones de simetría en las reflexiones obtenidas por DRX (Figura 1.10). Estas mesofases son escasas debido a las fuertes interacciones que surgen entre los discos. Las texturas que suelen presentar son similares a las demás mesofases columnares pero con predominio de texturas con abanicos rotos y texturas de espiral.

También es poco habitual la *mesofase columnar tetragonal* ( $Col_{tet}$ ), en la que las moléculas se apilan en columnas formando una celdilla cuadrada. Estas mesofases poseen una relación recíproca  $1:\sqrt{2}$  entre sus dos primeras reflexiones encontradas a bajo ángulo. Su crecimiento da lugar a texturas de tipo homeótrofo dendrítico.



**Figura 1.10.** Celdilla unidad de las mesofases  $Col_{ob}$  y  $Col_{tet}$ .

Recientemente, un tipo de fase que está tomando creciente interés por su aplicabilidad en distintos dispositivos es la *fase columnar plástica* ( $Col_p$ ). En esta fase las moléculas se organizan en columnas dando una red bidimensional de tipo hexagonal. Pero a su vez, el centro de masas de las moléculas sigue un orden tridimensional de tipo cristalino. Esta peculiar organización supramolecular, hace que el movimiento de los discos entre columnas adyacentes o el irregular apilamiento intracolumnar que sucede en las mesofases columnares hexagonales no tenga lugar. Los difractogramas obtenidos para las fases columnares plásticas son similares a los de una mesofase hexagonal pero con reflexiones más agudas y en mayor número (Figura 1.11). Además, en la región de alto ángulo se observa el halo difuso que confirma el carácter no cristalino de estas fases y la aparición de reflexiones agudas en la zona que corresponde al apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Las texturas observadas son similares a las que presenta la mesofase columnar hexagonal pero la fase es más viscosa, es decir, se diferencian de un cristal hexagonal en que poseen capacidad de fluir, aunque limitada.



**Figura 1.11.** Difractogramas para mesofase  $Col_h$  y la fase  $Col_p$ .

Las mesofases en las que las moléculas se apilan en columnas y éstas a su vez se encuentran organizadas en capas se denominan *mesofases columnares lamelares* ( $Col_L$ ). Las columnas pertenecientes a una capa tienen libertad de movimiento pero no es así respecto a las columnas de las capas adyacentes (Figura 1.6). El patrón de DRX encontrado en la región de bajo ángulo se corresponde con un orden lamelar con reflexiones en relación recíproca 1:2:3:4:... . En la región de alto ángulo se observa el típico halo difuso de las cadenas alifáticas y el halo correspondiente a la distancia de apilamiento de los discos.

### **1.3. Interés de los cristales líquidos discóticos en la Ciencia de Materiales**

El campo de los cristales líquidos discóticos está relativamente en auge. Recientemente se han publicado varias revisiones y monografías en relación al interés y posibilidades de estos materiales.<sup>11,12</sup> De hecho se describen varias aplicaciones comerciales en el campo de los LCDs. La propiedad de presentar birrefringencia negativa de los cristales líquidos discóticos hace que se usen las mesofases nemáticas discóticas ( $N_D$ ) como compensadores ópticos en las pantallas de cristal líquido. El uso de los cristales líquidos discóticos aumenta el

ángulo de visión de las pantallas gracias a la compensación de la birrefringencia positiva de los cristales líquidos calamíticos que conforman el pixel nemático.<sup>13</sup> También, se encuentran pantallas LCD que contienen cristales líquido discóticos en lugar de calamíticos.<sup>14</sup> Estas pantallas poseen un mejor ángulo de visión pero la reorientación de las moléculas con el campo eléctrico es más lenta debido a la mayor viscosidad de las mesofases nemáticas discóticas comparadas con las nemáticas calamíticas. Quizá el campo con más futuro hoy en día para los cristales líquidos discóticos y columnares sea el de los semiconductores orgánicos.<sup>11,12</sup> O lo que es lo mismo, el uso de materiales orgánicos en dispositivos electrónicos como diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs), transistores de efecto campo orgánicos (OFETs) o células fotovoltaicas (OPVs). El interés reside en la característica estructural intrínseca de las fases cristal líquido columnar para dar lugar a conductos de carga o energía unidimensionales formados por los núcleos de las moléculas que conforman las columnas.

---

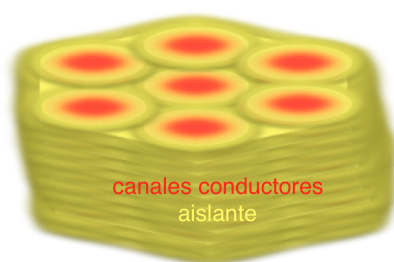
<sup>11</sup>a) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosini, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4832-4887; b) Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1902-1929; c) Bushby, R. J.; Kawate, K., *Liq. Cryst.*, **2011**, 38, 1415-1426; d) O'Neill, M.; Kelly, S. M., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 566-584.

<sup>12</sup>a) Kaafarani, R. B., *Chem. Mater.*, **2011**, 3, 378-396; b) Mathew, M.; Li, Q., *Self-organized Discotic Liquid Crystals as Novel Organic Semiconductors. In Self-organized Organic Semiconductors. From Materials to Device Applications*, Ed. Wiley, **2011**; c) Markovitsi, D.; Gallos, L. K.; Lemaistre, J. P.; Argyrakis, P., *Chem. Phys.*, **2001**, 269, 147; d) Kato, T.; Yasuda, T.; Kamikawa, Y.; Yoshio, M., *Chem. Commun.*, **2009**, 12, 729-739; e) Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Mullen, K.; Zentel, R., *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 1179-1202.

<sup>13</sup>a) Gray, G. W.; Kelly, S. M., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2037-2050.

<sup>14</sup>Bisoyi, H. K.; Kumar, S., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 264-285.

Estos núcleos, normalmente, se encuentran apilados entre 3.0 Å y 4.0 Å de forma que se asegura un buen solapamiento de los orbitales  $\pi$  que permite la migración de electrones, excitones o fotones a lo largo de las columnas.<sup>12</sup> Adicionalmente, cada columna se encuentra aislada respecto a las contiguas por un fundido alifático que hace las funciones de aislante y mantiene separadas las columnas a distancias normalmente entre 20-40 Å, dependiendo del tamaño y organización de la molécula cristal líquido. Este esquema descrito, es idóneo para el transporte de carga y/o iones unidimensional a lo largo de las columnas (Figura 1.12).



**Figura 1.12.** Esquematización del modelo de transporte de carga y/o iones a lo largo de una mesofase columnar.

Un parámetro que evalúa la eficiencia de un dispositivo es la movilidad de carga o iones ( $\mu$ ). Este valor no depende sólo de las características electrónicas del material sino también del orden macroscópico del material en las películas delgadas. El control de la organización molecular es vital para el buen funcionamiento de los dispositivos. A mayor grado de orden, mejores propiedades de transporte, aumentando varios ordenes de magnitud los valores de movilidad observados al ir de mesofases columnares desordenadas a las altamente ordenadas mesofases columnares helicoidales o las fases columnares plásticas.<sup>15</sup> Este hecho, es un punto en contra de los cristales líquido columnares si se comparan con sistemas cristalinos, debido a que el menor grado de orden limita el transporte de carga.<sup>16</sup> Pero el fácil procesado, bajo coste de preparación de películas delgadas en comparación con las técnicas usadas en sistemas cristalinos, y sobretodo la propiedad de autoreparar defectos estructurales, hacen de los cristales líquidos materiales atractivos en este campo. Además, diversas técnicas permiten el buen



alineamiento de las moléculas como la técnica de Langmuir-Blodgett,<sup>17</sup> método fundido en zona,<sup>18</sup> casting en zona,<sup>19</sup> uso de sustratos funcionalizados,<sup>20</sup> autoensamblaje en monocapa (SAM),<sup>21</sup> aplicación de campos magnéticos,<sup>22</sup> irradiación con luz polarizada,<sup>23</sup> difusión por materiales porosos,<sup>24</sup> etc...para lograr orientaciones de tipo homeótropo (moléculas perpendiculares al sustrato) o planar (moléculas paralelas al sustrato). Así, hoy en día ya se han conseguido materiales cristal líquido columnares que exhiben movilidades mayores de  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  que son superiores a la encontrada con el silicio amorfo ( $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>25</sup>

---

<sup>15</sup>Kato, T.; Mingos, D. M., *Structure and Bonding Series-Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular Structures*, **2008**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

<sup>16</sup>a) Cho, J.-Y.; Yu, B.; Domercq, B.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 2642; b) De Cupere, V.; Tant, J.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Osikowicz, W.; Salaneck, W. R.; Geerts, Y. H., *Langmuir*, **2006**, 22, 7798; c) Nolde, F.; Pisula, W.; Müller, S.; Kohl, C.; Müllen, K., *Chem. Mater.*, **2006**, 18,3715.

<sup>17</sup>Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K., *Chem. Rev.* 2007, 107, 718-747.

<sup>18</sup>Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8074-8075.

<sup>19</sup>Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Müllen, K., *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 684-689.

<sup>20</sup>Vij, J. K.; Kocot, A.; Perova, T. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, 387, 231-244.

<sup>21</sup> Gupta, S.K.; Raghunathan, V. A.; Lakshminarayanan, V.; Kumar, S., *J. Phys. Chem. B.*, **2009**, 113, 12887-12895.

<sup>22</sup>Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Stutzmann, N.; Wasserberg, D.; Wondergem, H. J.; Christiansen, P. C. M.; Schenning, A. P. H. J.; de Leeuw, D. M.; Tomovic, Z.; Wu, J.; Müllen, K.; Maan, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16233-16237.

<sup>23</sup>a) Monobe, H.; Awazu, K.; Shimizu, Y., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 607-610; b) Ichimura, K.; Furumi, S.; Morino, S.; Kidowaki, M.; Nakagawa, M.; Ogawa, M.; Nishiura, Y., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 950-953.

---

<sup>24</sup>Kastler, M.; Pisula, W.; Davies, R. J.; Gorelik, T.; Kolb, U.; Müllen, K., *Small*, **2007**, 3, 1438-1444.

<sup>25</sup>a) García-Frutos, E. M.; Pandey, U. P.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Golemne, A.; Gómez-Lor, B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7399-7402; b) An, Z.; Yu, J.; Domercq, B.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 6688-6698; c) An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S., *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2580; d) Debije, M. G.; Piris, J.; de Haas, M. P.; Warman, J. M.; Tomovic, Z.; Simpson, C. D.; Watson, M. D.; Müllen, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4641.

## **2. Antecedentes**



## 2. Antecedentes

### 2.1. Cristales líquidos columnares con núcleo azaheterocíclico

En el desarrollo de materiales con propiedades electrónicas y ópticas capaces de autoorganizarse en mesofases columnares se ha hecho un significativo avance con los materiales que poseen núcleos dadores de electrones y, por tanto, fáciles de oxidar (semiconductores de tipo-*p*), encontrándose, en algunos casos, valores de conductividad de huecos similares a los del silicio amorfo.<sup>1</sup> Sin embargo, solamente se han estudiado unos pocos ejemplos de materiales que poseen un carácter aceptor de electrones (semiconductores de tipo-*n*).<sup>2</sup> En cuanto al tipo de estructuras, los sistemas mesógenos discóticos más estudiados como semiconductores son los derivados de benceno,<sup>3</sup> derivados hidrocarbonados aromáticos policíclicos tales como el trifenileno,<sup>4</sup> hexabenzocoroneno, perileno,<sup>5</sup> ftalocianina y porfirina (Esquema 2.1).<sup>6</sup>

---

<sup>1</sup>a) O'Neill, M.; Kelly, S. M., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 566-584; b) Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Mullen, K.; Zentel, R., *Macromolecular Rapid Communications*, 30, **2009**, 1179-1202.

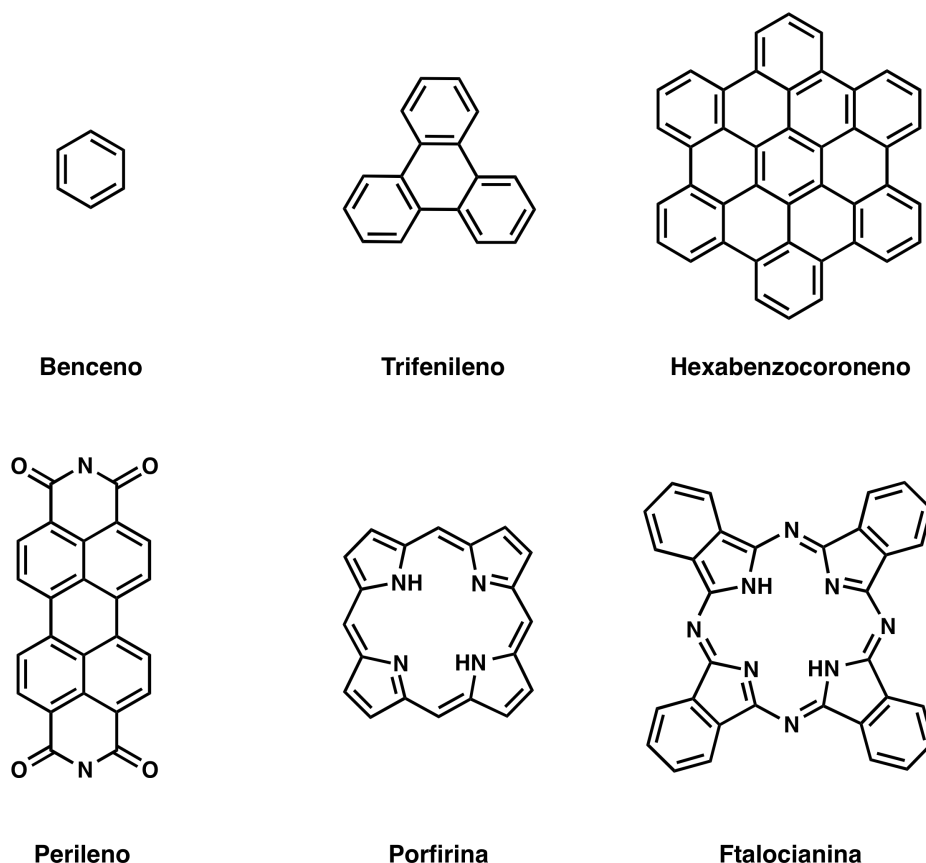
<sup>2</sup>a) Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J. Y.; Mullen, K.; Zentel, R., *Macromolecular Rapid Communications*, **2009**, 30, 1179-1202; b) Demenev, A.; Eichhorn, S. H.; Taerum, T.; Perepichka, D. F.; Patwardhan, S.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A.; Klenkler, R., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 1420-1428; c) Sakurai, T.; Tashiro, K.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Osuka, A.; Muranaka, A.; Uchiyama, M.; Kim, J.; Ha, S.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 6537-6540.

<sup>3</sup>a) Lehmann, M.; Fischbach, I.; Spiess, H. W.; Meer, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 772-784; b) Bushey, M. L.; Nguyen, T.-Q.; Zhang, W.; Horoszewski, D.; Nuckolls, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5446-5453.

<sup>4</sup>Kumar, S., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 83-109.

<sup>5</sup>Simpson, C. D.; Wu, J.; Watson, M. D.; Müllen, K., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 494-504.

<sup>6</sup>a) Eichhorn, H., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 88-102; b) Armstrong, N. R., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 414-417.



**Esquema 2.1.** Núcleos aromáticos más estudiados en cristales líquidos columnares con propiedades semiconductoras.

El estudio de azaheterociclos como núcleos de cristales líquidos columnares es una buena estrategia para obtener materiales mesógenos semiconductores de tipo-*n*,<sup>7</sup> ya que al sustituir átomos de carbono de los núcleos aromáticos y conjugados por átomos más electronegativos como el nitrógeno (E.N. (N) = 3.07 vs E.N. (C) = 2.50), se aumenta la afinidad electrónica del sistema molecular, se reduce el LUMO y, por tanto, se facilita el transporte de electrones a lo largo de las organizaciones supramoleculares.<sup>8</sup>

En el campo de los cristales líquidos columnares se han descrito compuestos con núcleos azaheterocíclicos que van desde un simple heterociclo de piridina, a núcleos complejos formados por varios anillos aromáticos condensados. A continuación se presenta un resumen de las estructuras más relevantes en cuanto a la combinación de propiedades cristal líquido y propiedades electrónicas y ópticas.

---

<sup>7</sup>a) Pieterse, K.; van Hal, P. A.; Kleppinger, R.; Vekemans, J.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2675-2679; b) Kestemont, G.; de Halleux, V.; Lehmann, M.; Ivanov, D. A.; Watson, M.; Geerts, Y. H., *Chem. Commun.*, **2001**, 20, 2074-2075; c) Pieterse, K.; Lauritsen, A.; Schenning, A.; Vekemans, J.; Meijer, E. W., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5597-5604; d) Lehmann, M.; Kestemont, G.; Aspe, R. G.; Buess-Herman, C.; Koch, M. H. J.; Debije, M. G.; Piris, J.; de Haas, M. P.; Warman, J. M.; Watson, M. D.; Lemaur, V.; Cornil, J.; Geerts, Y. H.; Gearba, R.; Ivanov, D. A., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3349-3362; e) Ong, C. W.; Liao, S.-C.; Chang, T. H.; Hsu, H.-F., *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 3181-3185; f) Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J.; Barbera, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1614-+; g) Boden, N.; Bushby, R. J.; Donovan, K.; Liu, Q.; Lu, Z.; Kreouzin, T.; Wood, A., *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 1739-1748.

<sup>8</sup>a) Liang, Z.; Tang, Q.; Liu, J.; Li, J.; Yan, F.; Miao, Q., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 6438-6443; b) Liu, Y.-Y.; Song, C.-L.; Zeng, W.-J.; Zhou, K.-G.; Shi, Z.-F.; Ma, C.-B.; Yang, F.; Zhang, H.-L.; Gong, X., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 16349-16351.

### 2.1.1. Derivados de piridina y pirimidina

La piridina es un heterociclo deficiente en electrones, con un par de electrones desapareados localizados en el orbital  $sp^2$  del átomo de nitrógeno. Este núcleo se ha empleado con éxito en la preparación de varios sistemas conjugados con forma de disco, dando lugar a materiales con interés desde el punto de vista de sus propiedades ópticas, tales como efectos solvatocrómicos<sup>9</sup> y absorción de dos fotones.<sup>10</sup> Sin embargo, los ejemplos de cristales líquidos columnares con la piridina como núcleo son muy escasos. Attias et al. describen una serie de derivados basados en el núcleo 3,5-diciano-2,4,6-triestirilpiridina **1** (Figura 2.1) que presenta mesomorfismo de tipo columnar hexagonal por apilamiento antiparalelo de las moléculas. En disolución emiten luz a 550 nm con buenos rendimientos cuánticos y los estudios de voltametría cíclica revelan una onda de reducción reversible y un pico de oxidación irreversible.<sup>11</sup>

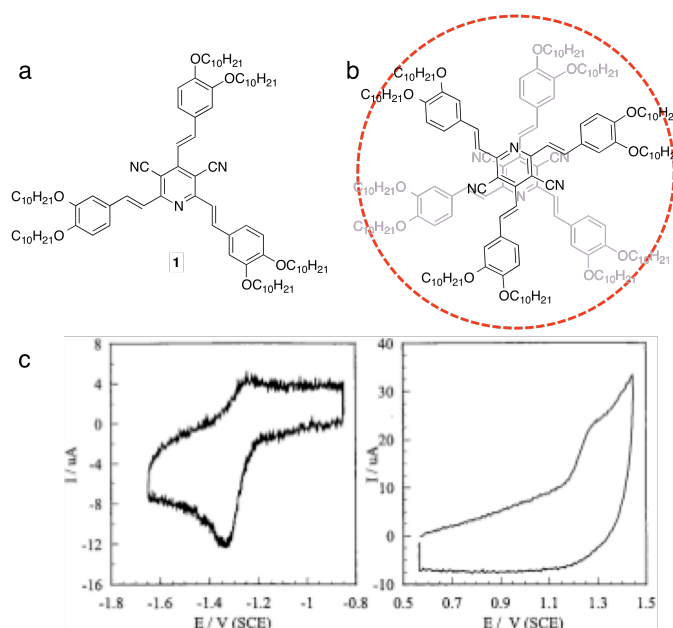
---

<sup>9</sup>a) Matsui, M.; Kawarama, S.; Shibata, K.; Muramatsu, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 71-74; b) Wu, D.-G.; Huang, C.-H.; Gan, L.-B.; Zhang, W.; Zheng, J.; Luo, H. X.; Li, N. Q., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 1625-1626; c) Razus, A. C.; Nica, S.; Cristian, L.; Raicopol, M.; Birzan, L.; Dragu, A. E., *Dyes and Pigments*, **2011**, 91, 55-61.

<sup>10</sup>a) Wang, H.; Li, Z.; Shao, P.; Liang, Y.; Wang, H.; Qin, J.; Gong, Q., *New J. Chem.*, **2005**, 29, 792-797; b) Abboto, A.; Beverina, L.; Bozio, R.; Facchetti, A.; Ferrante, C.; Pagani, G. A.; Pedron, G.; Signorini, R., *Chem. Commun.*, **2003**, 2144-2145.

<sup>11</sup>a) Attias, A.-J.; Cavalli, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Hapiot, P.; Mathête, J., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 375-384; b) Attias, A.-J.; Cavalli, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Hapiot, P.; Mathête, J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, 415, 169-177.



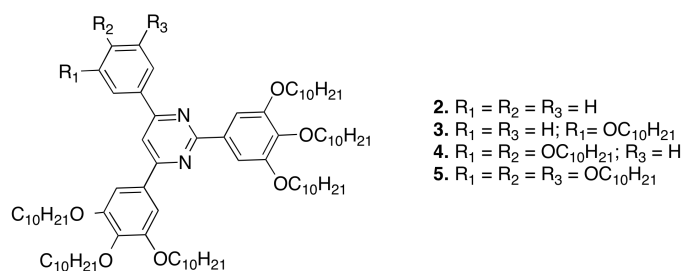


**Figura 2.1.** (a) Estructura molecular del derivado de piridina **1**. (b) Apilamiento antiparalelo de las moléculas en la mesofase. (c) Ondas de reducción y oxidación obtenidas por voltametría cíclica.

Lai et al. describen una serie de cristales líquidos columnares basados en trifenilpirimidina **2-5** (Figura 2.2) con una sustitución simétrica y asimétrica en la periferia con cadenas deciloxilo.<sup>12</sup> Estos derivados poseen mejores propiedades que sus análogos de carbono debido al mayor momento dipolar producido por los átomos de nitrógeno, el cual estabiliza el orden columnar gracias a un apilamiento antiparalelo de los discos. Estudios más recientes de las propiedades ópticas de estos compuestos derivados de pirimidina, ponen de manifiesto un marcado efecto solvatocrómico y variación de la eficiencia cuántica según la naturaleza de las ramas del anillo.<sup>13</sup>

<sup>12</sup>Lin, Y.-C.; Lai, C.-K.; Chang, Y.-C.; Lin, K.-T., *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 237-242.

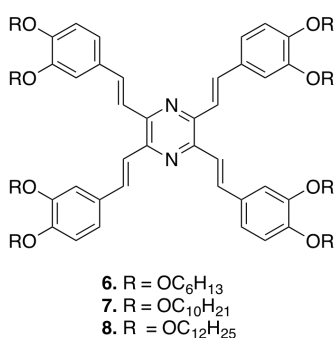
<sup>13</sup>a) Itami, K.; Yamazaki, D.; Yoshida, J.-I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15396-15397; b) Achelle, S.; Ramondec, Y.; Marsais, F.; Plé, N., *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 3129-3140.



**Figura 2.2.** Derivados de trifenilpirimidina.

### 2.1.2. Derivados de pirazinas

El anillo de pirazina da lugar a derivados tetrasustituídos con una simetría  $C_{2h}$  debido a su forma cruciforme. El núcleo tetraestirilpirazina fue descrito en 1952<sup>14</sup> teniendo que esperar 40 años para su utilización en la síntesis de cristales líquidos columnares.<sup>15</sup>



**Figura 2.3.** Estructura molecular de los derivados de tetraestiril pirazina.

Estos compuestos presentan al calentar mesofases columnares, en un intervalo de temperaturas entre 102 °C y 210 °C, con una disminución en los puntos de aclaramiento al aumentar la longitud de las cadenas periféricas.

<sup>14</sup>T. Takahashi, K. Satake, *Yakugaku Zasshi* 8, 1188 (1952), CAN 47:44597.

<sup>15</sup>a) Zerban, G., *PhD thesis*, University of Mainz, 1991; b) Moschel, S.; Schmitt, V.; Detert, H., German Liquid Crystal Conference 2011 Hamburg, Book of Abstracts.

Los compuestos exhiben luminiscencia a 500 nm con un ligero efecto solvatocrómico positivo.

Mucho más abundantes son los ejemplos de cristales líquidos columnares en los que la pirazina se encuentra formando parte de mesógenos discóticos más complejos. Así, se describen una serie de derivados en los que la pirazina forma parte de núcleos mesógenos que recuerdan en su estructura molecular a los trifenilenos. Kumar et al. fueron los primeros en describir las propiedades cristal líquido de tipo columnar hexagonal en dos derivados de fenantrolo[a]fenazina con cadenas alcoxílicas de cuatro y cinco átomos de carbono (**9-10**) (Figura 2.4).<sup>16</sup>

Ong et al. describen unos compuestos análogos con seis cadenas alcoxílicas de diferente longitud en la periferia (**11-15**), que dan lugar a mesofases columnares hexagonales con un apilamiento regular disco a disco (Figura 2.4).<sup>17</sup> Estos derivados poseen puntos de aclaramiento mayores a sus análogos de carbono debido al dipolo lateral de la molécula que estabiliza el orden columnar gracias a un apilamiento antiferroeléctrico del dipolo.

Williams et al. presentan los derivados **16-27** para realizar un estudio estructura-actividad de los compuestos (Figura 2.4).<sup>18</sup> Los compuestos **22**, **23**, **25** y **26** no son cristal líquido, el derivado con un átomo de flúor (**17**) presenta una mesofase columnar hexagonal monótropa y el resto de derivados son cristales líquidos columnares hexagonales enantiótropos. Este comportamiento pone de manifiesto que existe una relación entre el carácter dador o aceptor de los sustituyentes y el mesomorfismo de los compuestos.

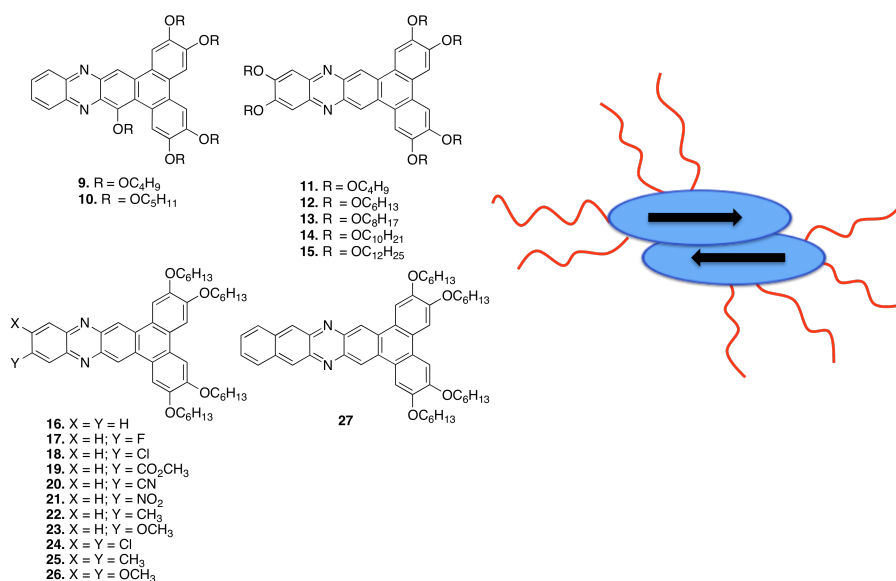
---

<sup>16</sup>a) Kumar, S.; Manickam, M., *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 1097-1099; b) Kumar, S.; Manickam, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 338, 175-179.

<sup>17</sup>Ong, C. W.; Hwang, J. Y.; Tzeng, H. C.; Liao, S. C.; Hsu, H. F.; Chang, T. H., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1785-1790.

<sup>18</sup>Foster, E. J.; Jones, R. B.; Lavigner, C.; Williams, V. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8569-8574.

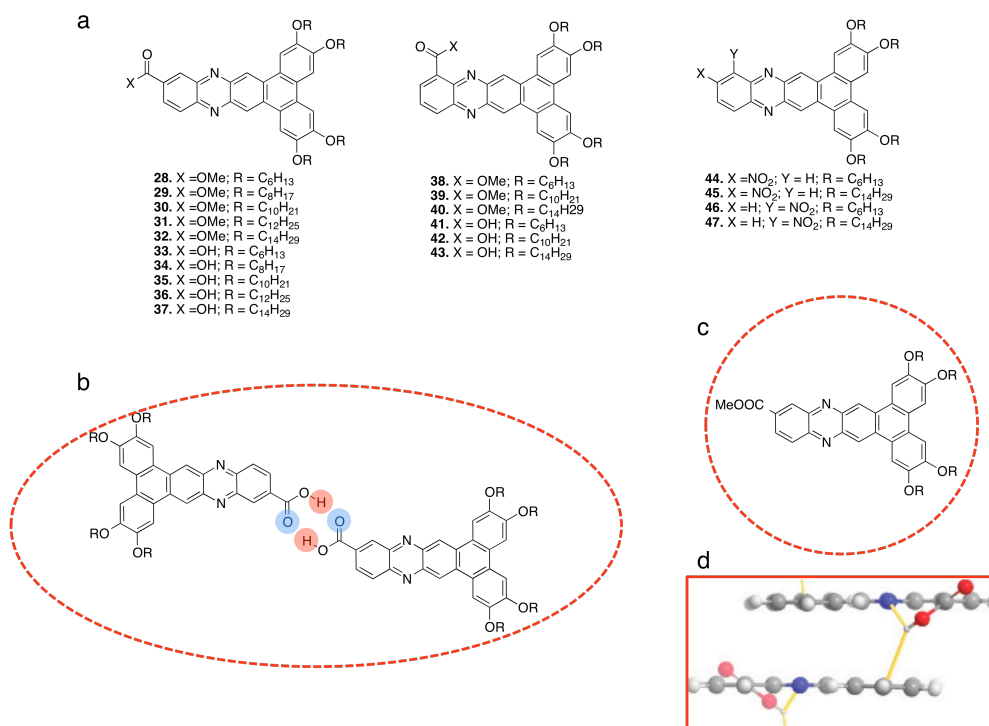
Los derivados con grupos aceptores son mesógenos, mientras que los derivados con grupos dadores no lo son. Entre los primeros es interesante remarcar el hecho de que el derivado con el grupo nitro **21** posee el mayor punto de aclaramiento, mientras que el derivado **17** con sustituyente aceptor más débil flúor da lugar a una mesofase de tipo monótropo, verificando la relación anteriormente citada. Finalmente, el derivado **27** posee el mayor intervalo de temperatura de mesofase, lo que corrobora que un núcleo mayor tiende a dar mesofases columnares más estables.



**Figura 2.4.** Estructura molecular de derivados basados en el núcleo de dibenzofenacinas. A la derecha, se muestra el modelo de apilamiento antiferroeléctrico del momento dipolar molecular.

Los mismos autores describen un estudio detallado sobre la influencia de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares con compuestos que poseen un grupo carboxilo, éster metílico y nitro en posiciones 11 ó 12 del anillo de benzofenazina (**28-47**) (Figura 2.5).<sup>19</sup>

<sup>19</sup>Foster, E. J.; Jones, R. B.; Lavigueur, C.; Ke, Y. C.; Williams, V. E., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4062-4068.



**Figura 2.5.** (a) Derivados de dibenzofenazina con grupo carboxilo, éster y nitro en su estructura molecular. (b) Dímero formado por enlace de hidrógeno para dar la forma elíptica del mesógeno. (c) Disco convencional formado por los derivados con un éster metílico. (d) Enlaces de hidrogeno intra e intermoleculares presentados por los derivados con el grupo carboxilo lateral.

La serie que contiene el grupo ácido en la posición 11 presenta mesofases columnares hexagonales y rectangulares según la longitud de las cadenas periféricas. Los derivados con cadenas de diez (**35**) y catorce (**37**) átomos presentan además de la mesofase columnar, una mesofase nemática antes del paso a líquido isotrópico. Los derivados con el grupo carboxilo en la posición 12 (**41-43**), presentan mesomorfismo columnar también pero con una disminución en los puntos de aclaramiento con respecto a los derivados que poseen los grupos ácidos en la posición 11 del anillo heterocíclico. Para estos últimos, el modelo propuesto consta de dímeros moleculares formados por enlaces de hidrógeno, lo que da lugar a estructuras elípticas (Figura 2.5b). Sin embargo, para los derivados con el grupo carboxilo en la posición 12 los valores de DRX no se ajustan a la formación de dímeros, y se propone la formación de enlaces intra e intermoleculares de hidrógeno a lo largo de las

columnas (Figura 2.5d). Los derivados que poseen un éster metílico en la posición 11 (**28-32**), exhiben mesofases columnares hexagonales con puntos de aclaramiento mucho menores que los análogos con el grupo carboxilo, mientras que los derivados con los ésteres en posición 12 (**38-40**), no son mesógenos. Finalmente, los derivados con grupos nitro (**44-47**) exhiben mesofases columnares hexagonales con puntos de fusión similares si se comparan los compuestos que poseen la misma longitud de cadena.

### 2.1.3. Derivados de tricicloquinazolina (TCQ)

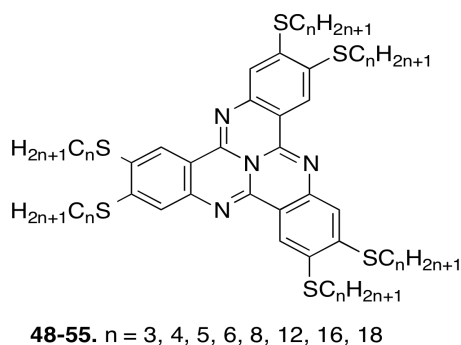
Este heterociclo ha sido ampliamente estudiado por los biólogos como potente carcinógeno<sup>20</sup> y por su capacidad de formar complejos de transferencia de carga con el ADN actuando como aceptor de electrones.<sup>21</sup> Además, este heterociclo posee un potencial interés para la Ciencia de Materiales debido a su buena estabilidad térmica y química, resistencia biológica, carácter deficiente en electrones y/o tendencia a formar organizaciones supramoleculares por apilamiento entre otras características interesantes. Por todo esto no es de extrañar su incursión en el campo de los cristales líquidos como un mesógeno discoide con simetría  $C_3$  y propiedades aceptoras de electrones. Los primeros cristales líquidos columnares basados en TCQ fueron derivados de hexatioéteres **48-55** (Figura 2.6).<sup>22</sup>

---

<sup>20</sup>a) Baaldwing, R. W.; Butler, K.; Cooper, F. C.; Partridge, M. W.; Cunningham, G. J., *Nature*, **1958**, 181, 838-839; b) Baaldwing, R. W.; Cunningham, G. J.; Partridge, M. W.; Vipond, H. J., *Br. J. Cancer.*, **1962**, 16, 275-282.

<sup>21</sup>Leupin, W.; Magde, D.; Persy, G.; Wirz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 17-22.

<sup>22</sup>a) Keinam, E.; Kumar, S.; Singh, S. P.; Ghirlando, R.; Wachtel, E. J., *Liq. Cryst.*, **1992**, 11, 157-173; b) Boden, N.; Borner, R. C.; Bushby, R. J.; Clements, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10807-10808.

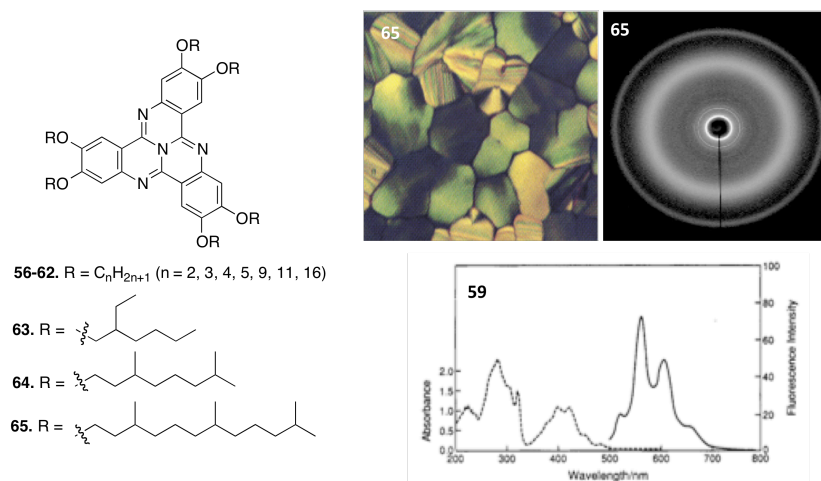


**Figura 2.6.** Estructura molecular de los derivados hexatioéteres de TCQ.

Los derivados poseen una mesofase columnar hexagonal con una distancia regular de apilamiento entre 3.4-3.5 Å. Una vez alcanzado el estado de líquido isotrópico y enfriado a temperatura de mesofase, se conserva el estado mesomorfo a temperatura ambiente durante un tiempo prolongado antes de que la cristalización tenga lugar. Los compuestos muestran emisión a 572 nm. El carácter deficiente en electrones de estos derivados hace que se dope el compuesto **50** con un 6% de K metálico y se estudie la conductividad del sistema. Los valores de conductividad son de  $2.9 \cdot 10^{-5} \text{ S m}^{-1}$  en la mesofase columnar con una anisotropía ( $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ ) de 518. La baja conductividad se justifica con la baja solubilidad del ión potasio en las cadenas tioéter. Otra serie de derivados de TCQ con propiedades cristal líquido son los derivados con seis cadenas alcoxílicas en su estructura molecular (Figura 2.7). Kumar et al. describen mesofases columnares hexagonales a alta temperatura en el caso de los compuestos con cadenas de 3 a 16 átomos de carbono.<sup>23</sup> Cuando la longitud de las cadenas periféricas aumenta se observa un descenso en los puntos de aclaramiento y, en el caso de usar cadenas ramificadas, este descenso es mucho más acusado.<sup>24</sup>

<sup>23</sup>Kumar, S.; Wachtel, E. J.; Keinan, E., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3821-3827.

<sup>24</sup>Kumar, S.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2751-2754.



**Figura 2.7.** Estructura molecular de los derivados hexaéteres de TCQ. Microfotografía y difractograma de la mesofase columnar del derivado **65**. Espectro de absorción y emisión representativo de los derivados de TCQ (**56-65**).

Es de resaltar que el compuesto **65**, que posee la cadena ramificada de mayor longitud, exhibe mesomorfismo a temperatura ambiente con la distancia de apilamiento entre discos más pequeña encontrada hasta esa fecha (3.29 Å). Este derivado es un buen candidato para el transporte de carga a lo largo de la organización columnar encontrada a temperatura ambiente. De hecho, el material se estudió por la técnica TOF para evaluar sus propiedades de transporte de carga. Las movilidades de carga de huecos y de electrones en la mesofase son de  $2 \cdot 10^{-2}$  y  $4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , respectivamente.<sup>25</sup>

Bushby et al. describen un derivado hexaéter de TCQ con seis cadenas oxietilénicas en la periferia y que presenta una mesofase columnar hexagonal de amplio intervalo de temperatura.<sup>26</sup> La introducción de las cadenas oxietilénicas ayuda a una mayor solubilidad de los iones potasio en la matriz polar periférica, lo que lleva a un aumento de varios ordenes de magnitud en la

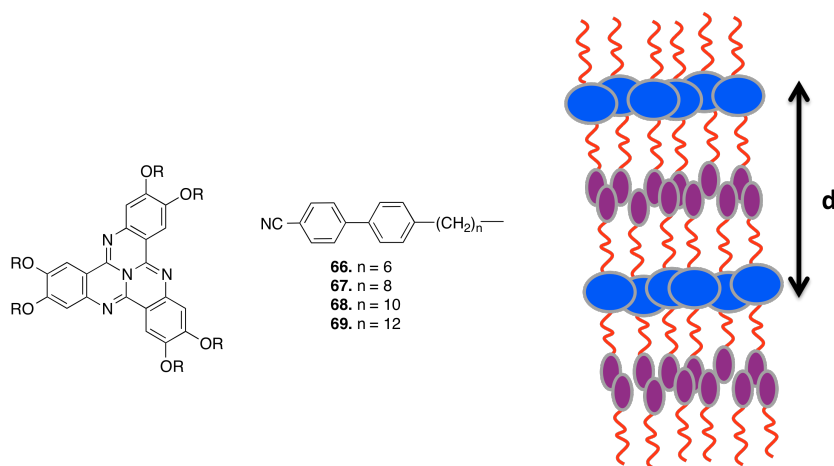
<sup>25</sup> Shimizu, Y.; Miyake, Y.; Kumar, S., *Poster*, **2008**, 3-MA53, ILCC.

<sup>26</sup> Boden, N.; Bushby, R. J.; Donovan, K.; Liu, Q.; Lu, Z.; Kreouzis, T.; Wood, A., *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 1739-1748.



conductividad cuando se dopa con un 10 % en mol de K, si comparamos con el tioéter **50**. Las medidas de conductividad dieron un valor de  $1.071 \cdot 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$  en la mesofase, dos órdenes de magnitud mayor que para **50**, y la movilidad de electrones medida por la técnica TOF fue de  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

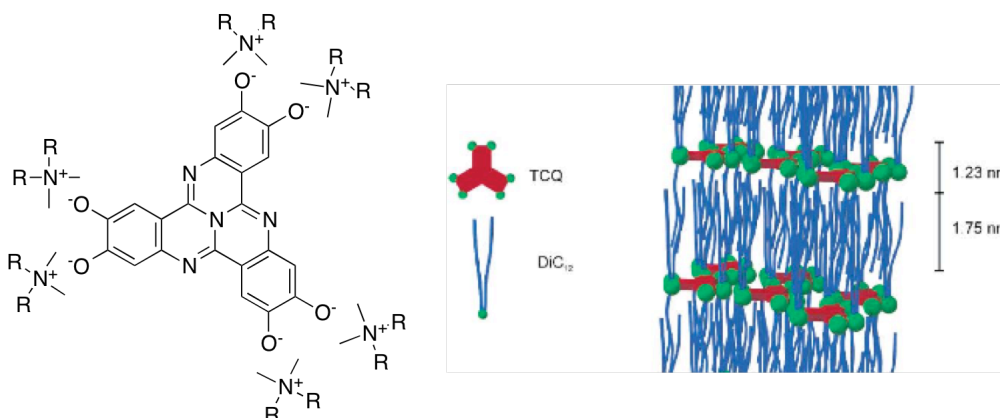
Recientemente, Kumar et al. describen una serie de derivados con bloques discóticos de TCQ y calamíticos de cianobifenilos en su estructura molecular (Figura 2.8). En la mesofase estos mesógenos híbridos se autoorganizan de tal manera que presentan una segregación entre ambos bloques.<sup>27</sup> El orden global es de tipo lamelar, con altos valores de entalpía para la transición mesofase - líquido isótropo (20 kJ/mol), consecuencia de una organización supramolecular altamente ordenada en la que los discos de TCQ actúan de puente entre los bloques calamíticos de cianobifenilos. Los autores no pueden asegurar totalmente que haya apilamiento entre los bloques discóticos, y dejan entrever un orden de corto alcance entre los discos similar al que se podría observar en mesofases nemáticas discóticas.



**Figura 2.8.** Estructura molecular de los mesógenos híbridos de TCQ. A la izquierda se muestra el tipo de organización supramolecular encontrado en la mesofase.

<sup>27</sup>Bisoyi, H. K.; Raghunathan, V. A.; Kumar, S., *Chem. Commun.*, **2009**, 7003-7005.

La sorprendente organización lamelar de derivados de TCQ discóticos, también se describe para el derivado iónico soluble en agua descrito por Faul et al.<sup>28</sup> Este derivado consiste en un hexaanión de TCQ como núcleo discótico con el surfactante bromuro de didodecildimetilamonio con un alto grado de interdigitación de las cadenas de surfactante catiónico (Figura 2.9).



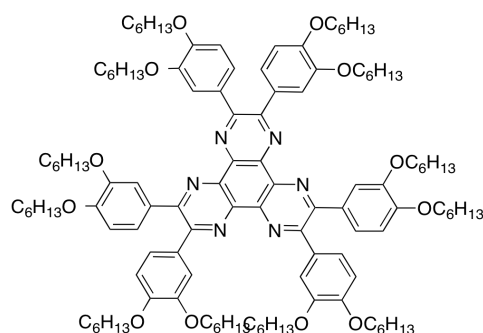
**Figura 2.9.** Estructura molecular del derivado iónico de TCQ y el modo de autoensamblarse en la mesofase.

#### 2.1.4. Derivados de hexaazatrifenileno (HAT)

El hexaazatrifenileno (HAT) es un policiclo heterocíclico con simetría  $C_3$  que guarda una gran similitud estructural con los trifenilenos en los que 6 carbonos  $sp^2$  se sustituyen por átomos de nitrógeno. Esta sustitución hace que el carácter de este mesógeno discótico sea aceptor de electrones. En el año 2000 Bushby et al. describen los primeros cristales líquidos basados en este núcleo.<sup>29</sup> Solamente el derivado con doce cadenas hexiloxi posee propiedades cristal líquido con dos mesofases columnares (Figura 2.10).

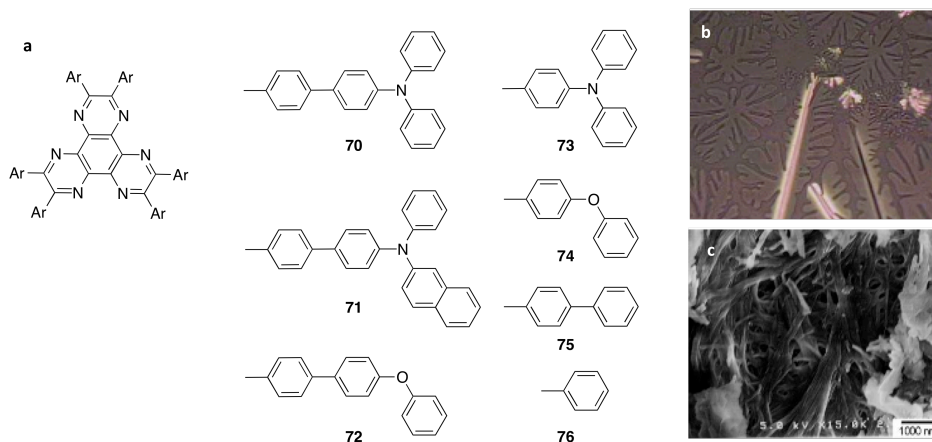
<sup>28</sup>Kadam, J.; Faul, C. F. J.; Scherf, U., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2867-3871.

<sup>29</sup>a) Arikane, C. O.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Lozman, O. R.; Vinter, J. G.; Wood, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2333-2336; b) Boden, N.; Bushby, R. J.; Headdock, G.; Lozman, O. R.; Wood, A., *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 139-144; c) Lozman, O. R.; Bushby, R. J.; Vinter, J. G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **2001**, 2, 1446-1452.



**Figura 2.10.** Estructura molecular de primer cristal líquido basado en el núcleo HAT.

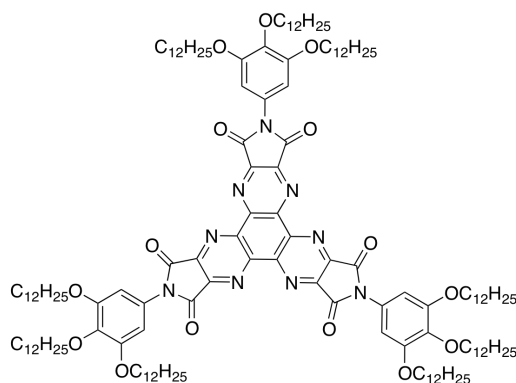
Isi et al. describen otra serie de cristales líquidos columnares basados en el núcleo HAT con diferentes grupos aromáticos sin cadenas flexibles en la periferia (Figura 2.11).<sup>30</sup> Sorprendentemente, tres de estos derivados (**70-72**) poseen mesofases columnares hexagonales de alta temperatura y en algunos disolventes son capaces de dar organogeles en los que agregados unidimensionales de moléculas de HAT forman redes tridimensionales.



**Figura 2.11.** (a) Derivados aromáticos de HAT. (b) Textura de la mesofase columnar hexagonal del derivado **72**. (c) Fotografía de SEM del organogel formado por **70** en anilina.

<sup>30</sup> Ishi-i, T.; Hirayama, T.; Murakami, K. I.; Tashiro, H.; Thiemann, T.; Kubo, K.; Mori, A.; Yamasaki, S.; Akao, T.; Tsuboyama, A.; Mukaide, T.; Ueno, K.; Mataka, S., *Langmuir*, **2005**, 21, 1261-1268.

Meier et al. describen derivados de HAT dendríticos basados en el núcleo aceptor de electrones de hexaazatrifenileno hexacarboxidiimida que presenta mesomorfismo de tipo columnar hexagonal ordenado desde temperatura ambiente hasta 269 °C (Figura 2.11).<sup>31</sup> La capacidad aceptora de electrones de este material se comprueba mediante una mezcla equimolecular con poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y medidas de absorción fotoinducida (PIA) y de emisión en las películas delgadas.



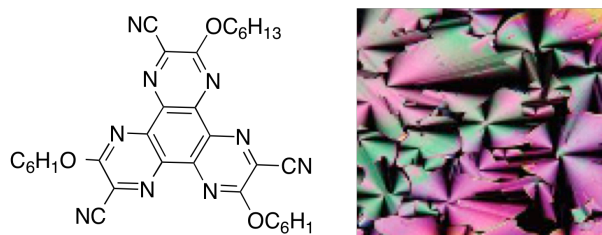
**Figura 2.12.** Derivado dendrítico de HAT.

Más recientemente, Chang et al. describen derivados de HAT con grupos ciano en su estructura molecular (Figura 2.13).<sup>32</sup> El derivado de cadena hexiloxilo presenta una mesofase columnar hexagonal con una distancia de apilamiento de 3.39 Å. El punto de fusión (140 °C) es mucho menor al análogo sin grupos ciano (187 °C) y lo atribuyen una mayor estabilización de la mesofase por un apilamiento de los grupos dadores y los nitrógenos del núcleo de HAT vecino.

---

<sup>31</sup>Pieterse, K.; van Hal, P. A.; Kleppinger, R.; Vekenemans J. A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meier, E. W., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2675-2679.

<sup>32</sup>Chang, T. H.; Wu, B. R.; Chiang, M. Y.; Liao, S. C.; Ong, C. W.; Hsu, H. F.; Lin, S. Y., *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4075-4078.

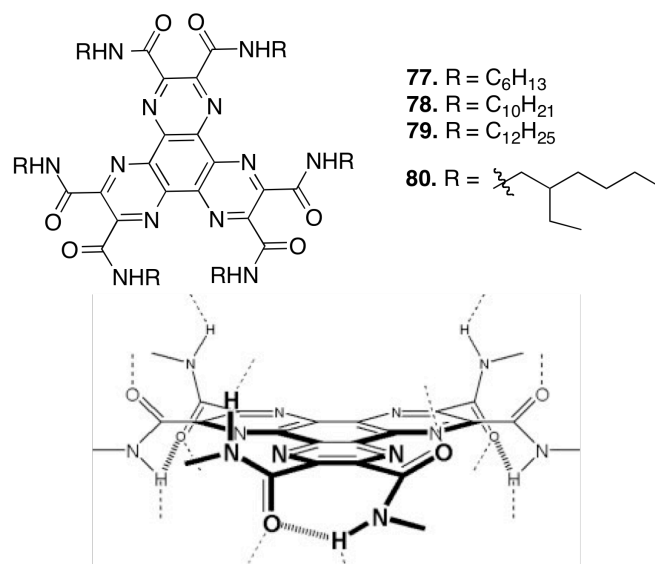


**Figura 2.13.** Estructura molecular del mesógeno HAT con grupos dadores y aceptores.

Finalmente, otro ejemplo interesante se encuentra en los derivados descritos por Geerts et al., en los que se introducen grupos amida con cadenas de seis, diez y doce átomos de carbono en la estructura del núcleo de HAT (Figura 2.14).<sup>33</sup> Los derivados **77** y **78** no son mesógenos mientras que el derivado **79** presenta dos mesofases columnares hexagonales hasta la descomposición del compuesto por encima de 250 °C. Este derivado muestra mesomorfismo desde temperatura ambiente y posee la distancia de apilamiento más corta descrita en una fase columnar (3.18 Å). Los datos de DRX en ambas mesofase columnares hexagonales ordenadas muestran una variación en las distancias intercolumnares que atribuyen a cambios conformacionales de los discos producidos por los múltiples enlaces de hidrógeno que pueden darse a lo largo de las columnas. Debido al buen apilamiento y la gran extensión del mismo, se estudian las propiedades de transporte de carga por la técnica PR-TRMC. Los valores obtenidos varían entre 0.04-0.08 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, siendo mayores que los encontrados para los análogos de trifenileno sin grupos amida, que carecen de la posibilidad de formar enlaces de hidrógeno con el núcleo.

---

<sup>33</sup>Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J.; Barberá, J.; Denije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1614-1618.



**Figura 2.14.** Estructura de los derivados de HAT con grupos amida. En la parte inferior se muestran los enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares posibles en la organización columnar.

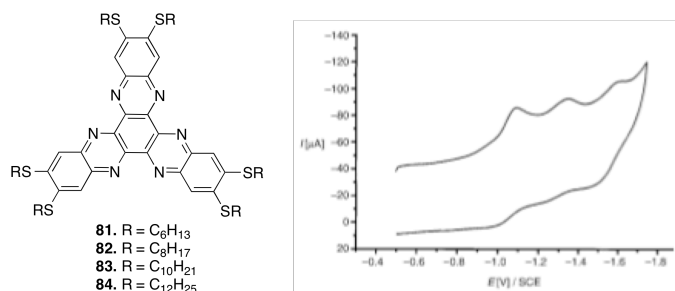
El derivado con cadenas ramificadas **80** muestra al calentar varias mesofases columnares oblicuas antes de su descomposición por encima de 250 °C.<sup>34</sup>

#### 2.1.5. Derivados de hexaazatrinitrofenilo (HATNA)

Es un núcleo de HAT extendido con seis anillos adicionales como sustituyentes. También posee un eje C<sub>3</sub> y un carácter deficiente en electrones como consecuencia de los seis átomos de nitrógeno que posee el azaheterociclo.

Lehmann y Geerts et al. describen las propiedades cristal líquido y electroquímicas de materiales basados en el mesógeno discótico deficiente en electrones de hexaazatrinitrofenilo con cadenas tioalquílicas de seis, ocho, diez y doce átomos de carbono (Figura 2.15).<sup>35</sup> En el proceso de calentamiento, los derivados de cadena corta, **81** y **82**, sólo poseen una mesofase de tipo columnar hexagonal con distancias de apilamiento de los discos más pequeñas que el resto de derivados. Los mesógenos con cadenas de diez y doce

presentan varias mesofases columnares de menor simetría y a menores temperaturas que los derivados de cadena corta. Todos los compuestos se descomponen antes de pasar al estado líquido isotrópico. Mediante voltametría cíclica se obtienen solamente tres ondas de reducción entre -1.09 V y -1.60 V vs SCE, verificando la avidez del sistema por aceptar electrones.



**Figura 2.15.** Estructura molecular de los derivados de HATNA con cadenas alquilsulfuradas y el típico voltagrama que presentan.

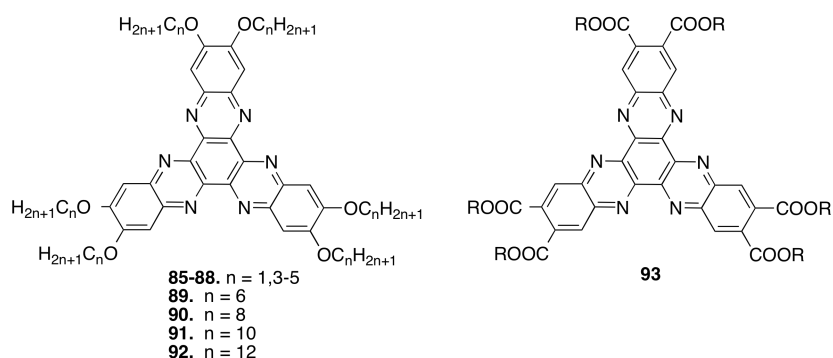
Por último, estos autores comprueban las propiedades de transporte de carga en la mesofase mediante la técnica PR-TRMC, y obtienen unos valores de movilidad de electrones entre 0.02 y 0.32 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> en la fase cristal líquido.<sup>36</sup> Lamentablemente estos materiales poseen temperaturas de mesofase muy altas para aplicaciones prácticas.

<sup>35</sup>a) Kestemont, G.; de Halleux, V.; Lehmann, M.; Ivanov, D. A.; Watson, M.; Geerts, Y. H., *Chem. Mater.*, **2001**, 2074-2075; b) Lehmann, M.; Kestemont, G.; Aspe, R. G.; Herman, C. B.; Koch, M. H. J.; Debije, M. G.; Piris, J.; de Haas, M. P.; Warman, J. H.; Watson, M. D.; Lemaure, V.; Cornil, J.; Geerts, Y. H.; Gearba, R.; Ivanov, D. A., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3349-3362

<sup>36</sup>a) Lehmann, M.; Kestemont, G.; Aspe, R. G.; Herman, C. B.; Koch, M. H. J.; Debije, M. G.; Piris, J.; de Haas, M. P.; Warman, J. H.; Watson, M. D.; Lemaure, V.; Cornil, J.; Geerts, Y. H.; Gearba, R.; Ivanov, D. A., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3349-3362; b) Medidas mediante las técnicas SCLC y TOF en: Domercq, B.; Yu, J.; Kaafarini, B. R.; Kondo, T.; Yoo, S.; Hadlock, J. N.; Barlow, S.; Marder, S.; Kippelen, B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2008**, 281, 80-93.

Ong et al. describen los análogos con cadenas alcoxi (Figura 2.16) que dan lugar a mesofases columnares con temperaturas de transición menores a que los derivados anteriormente comentados y se puede alcanzar el estado líquido isotrópico sin descomposición.<sup>37</sup> Los derivados con cadenas desde uno a cinco átomos de carbono no son mesógenos. Los demás presentan mesofases columnares en un amplio rango de temperaturas con distancias de apilamiento entre 3.71 Å y 3.53 Å. Se observa una evolución de la simetría desde rectangular a hexagonal al aumentar la longitud de las cadenas periféricas. Contrariamente a los derivados de cadenas tioalquílicas (**81-83**), que presentan una emisión nula, estos derivados poseen una fuerte emisión en la región azul del espectro visible.

Bock et al. describen una serie de hexaésteres de HATNA (**93**) que presentan fases columnar hexagonal plásticas y mesofases nemáticas de alta temperatura. Estos materiales poseen un marcado carácter deficiente en electrones que los hace interesantes para el transporte de carga.<sup>38</sup>



**Figura 2.16.** Estructura molecular de los derivados de HATNA con cadenas alcoílicas (**85-92**) y con grupos éster (**93**).

<sup>37</sup>a) Ong, C. W.; Liao, S. C.; Chang, T. H.; Hsu, H. F., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 1477-1480;

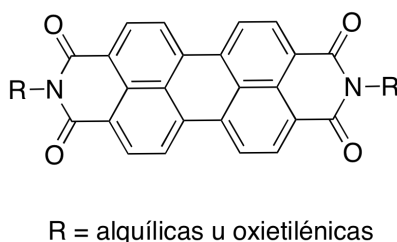
b) Ong, C. W.; Liao, S. C.; Chang, T. H.; Hsu, H. F., *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 3181-3185.

<sup>38</sup>Bock, H.; Bebeau, A.; Seguy, I.; Jolinat, P.; Destruel, P., *ChemPhysChem*, **2002**, 532-535.



### 2.1.6 Derivados de perilenobisimida (PBI) y coronenobisimida

Los perilenobisimidias son compuestos ampliamente utilizados como tintes y pigmentos. En el campo de la Química Supramolecular también posee protagonismo como sintón de supraestructuras a través de una amplia gama de fuerzas no covalentes.<sup>39</sup> Su estudio en el campo de la electrónica orgánica, ha dado lugar a uno de los mejores sistemas moleculares con carácter aceptor de electrones (tipo *n*). En el campo de los semiconductores cristal líquido columnares también es importante su presencia, debido a que se trata de un núcleo policíclico aromático y conjugado con buena tendencia a apilarse por interacciones  $\pi$ - $\pi$ .<sup>40</sup> Los primeros autores en describir cristales líquidos de PBI fueron Cormier y Gregg, quienes presentan una serie de derivados de PBI con cadenas alquílicas y oxietilénicas, que son mesógenos en un amplio rango de temperaturas (Figura 2.17).<sup>41</sup> Estos materiales poseen una gran dependencia en las propiedades ópticas medidas en película delgada según las muestras se encuentren orientadas o no. La simetría de estos derivados es más calamítica que discótica y, aunque los autores no determinan el tipo de mesofase, seguramente sea de tipo lamelar.



**Figura 2.17.** Estructura molecular de los derivados alquílicos de PBI.

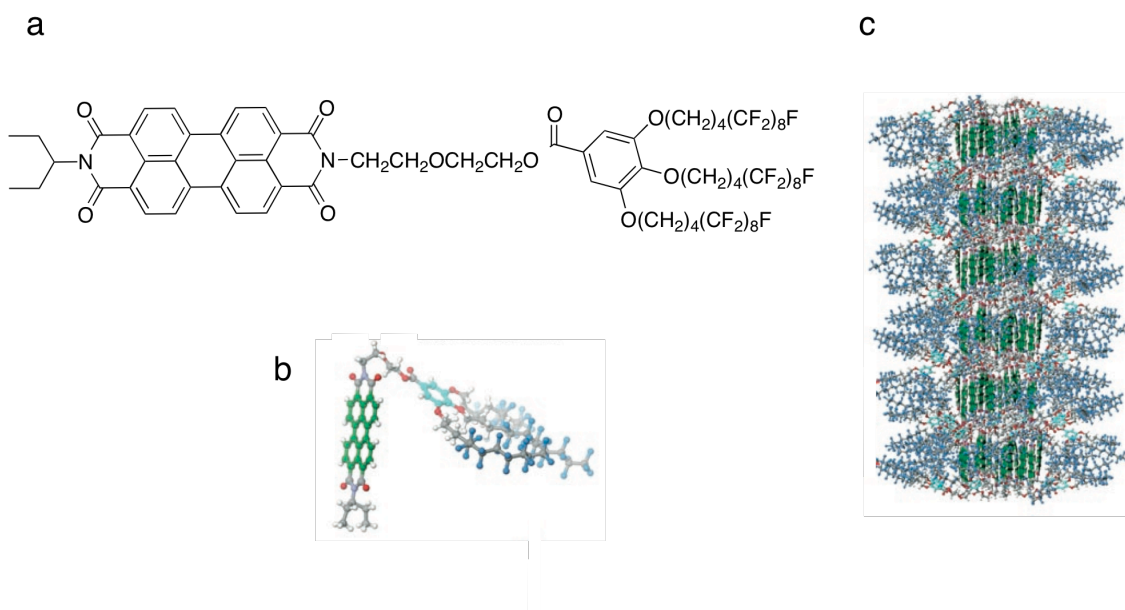
---

<sup>39</sup>Würthner, F., *Chem. Commun.*, **2004**, 1564-1579.

<sup>40</sup>Idé, J.; Méreau, R.; Ducasse, L.; Castet, F., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 5593-5603.

<sup>41</sup>a) Cormier, R. A.; Gregg, B. A., *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 11004-11006; b) Cormier, R. A.; Gregg, B. A., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1309-1319.

Percec et. al describen la inducción de mesomorfismo columnar para el derivado asimétrico **94** (Figura 2.18a).<sup>42</sup> Este derivado posee dos mesofases columnares rectangulares que dan lugar a un apilamiento de los mesógenos sin precedentes, en el que el eje largo del núcleo de PBI es paralelo a eje columnar dando lugar a una supraestructura columnar piramidal en la mesofase (Figura 2.18b y c).



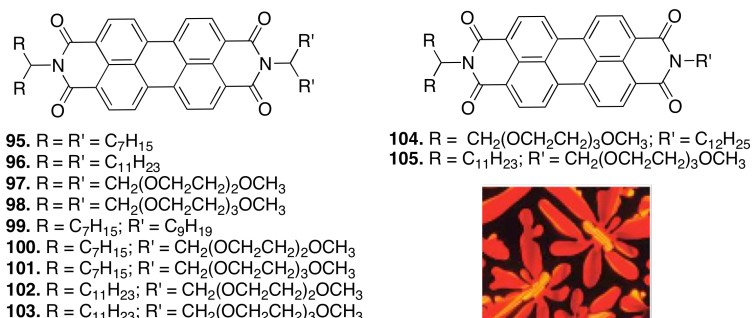
**Figura 2.18.** (a) Estructura molecular del derivado **94**. (b) Conformación molecular adoptada en la mesofase. (c) Organización supramolecular columnar piramidal que presentan estos derivados en la mesofase.

Más recientemente, Thelakkat et al. describen una serie de derivados de PBI simétrica y asimétricamente N-sustituidos con cadenas lineales alquílicas y/u oxietilénicas de longitud variable (Figura 2.19).<sup>43</sup> Estos derivados son sólidos cristalinos que al calentar exhiben mesofases columnares hexagonales ordenadas en un amplio rango de temperaturas. Las cadenas oxietilénicas

<sup>42</sup>Percec, V.; Aqad, E.; Peterca, M.; Imam, M. R.; Glodde, M.; Bera, T. K.; Miura, Y.; Balagurusamy, V. S. K.; Ewbank, O. C.; Wurthner, F.; Heiney, P. A., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3330-3345.

<sup>43</sup>Wicklein, A.; Lang, A.; Muth, M.; Thelakkat, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 14442-14453.

estabilizan la mesofase y las cadenas lineales dan un aumento del carácter cristalino a los derivados.



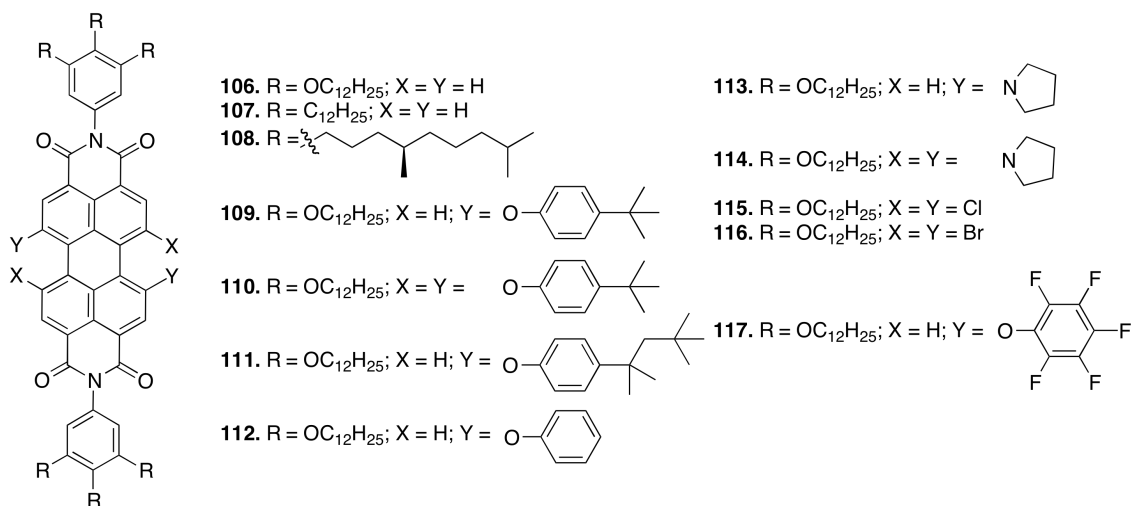
**Figura 2.19.** Estructura molecular de los derivados de PBI simétricos y asimétricos N-sustituídos.

Otro tipo de derivados de PBI son aquellos que en lugar de cadenas lineales o ramificadas unidas a los átomos de nitrógeno poseen sustituyentes aromáticos y grupos voluminosos en la plataforma aromática. Con este planteamiento, Würthner et al. describen una amplia serie de compuestos basados en PBI (**106-117**) (Figura 2.20). Los derivados **106-108** tienen unidos a los átomos de nitrógeno anillos de benceno con tres cadenas dodeciloxilo (**106**),<sup>44</sup> dodecilo (**107**) y 1,3-dimetiloxilo (**108**).<sup>45</sup> Los compuestos con cadenas lineales exhiben mesomorfismo de tipo columnar hexagonal sin apilamiento regular, mientras que el derivado con cadenas ramificadas en la periferia exhibe una mesofase columnar hexagonal con una distancia de apilamiento regular de 3.5 Å. El valor de entalpía para la transición de mesofase a líquido isotrópico es mucho mayor en el caso del derivado **108** que el valor encontrado con los derivados con cadenas lineales (28 kJ/mol y 19 kJ/mol, respectivamente).

<sup>44</sup>Würthner, F.; Thalacker, S. D.; Tschierske, C., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2245-22253.

<sup>45</sup>Dehm, V.; Chen, Z.; Baumeister, U.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Würthner, F., *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1085-1088.

Además, tanto **106** como **108** poseen la capacidad de formar agregados supramoleculares.<sup>46</sup> Para estos compuestos los valores de movilidad electrónica obtenidos por la técnica PR-TRMC son de  $0.0078 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para **106** y de  $0.087 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para **108**.<sup>47</sup>



**Figura 2.20.** Derivados de PBI con sustituyentes en la plataforma aromática.

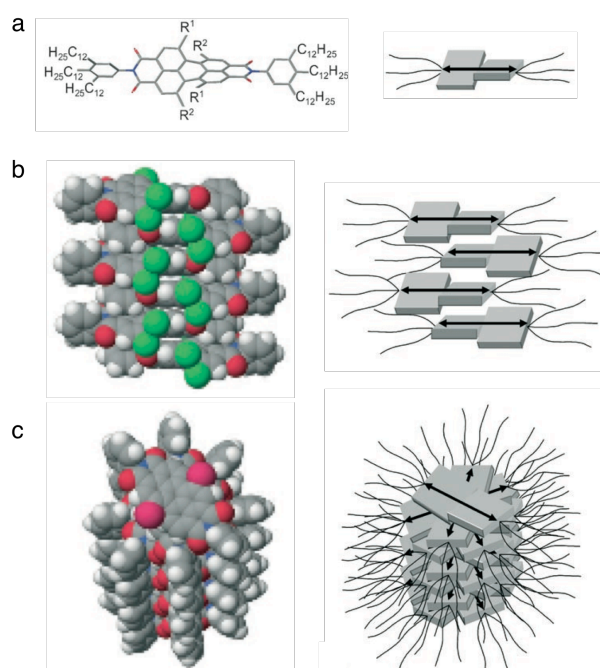
Estos mismos autores, describen una serie de derivados análogos con cadenas dodecilo en la periferia y sustituyentes X e Y en la plataforma (**109-117**) (Figura 2.20).<sup>48</sup> Los compuestos **109-111**, **115** y **116** presentan mesofases de tipo columnar. El resto de los derivados no son mesógenos. Todos los derivados presentan el núcleo doblado ( $15-40^\circ$ ) debido a los grupos voluminosos, X e Y, de la plataforma (Figura 2.21a). Los núcleos tetrasustituidos, **110** y **114-116**, son los mas torsionados, y dan lugar a un apilamiento tipo *J* de las moléculas con una fuerte emisión en la fase condensada (Figura 2.21b).

<sup>46</sup> Würthner, F.; Chen, Z.; Dehm, V.; Stepanenko, V., *Chem. Commun.*, **2006**, 1188-1190.

<sup>47</sup> An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S., *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2580-2583.

<sup>48</sup> a) Würthner, F.; Thalacker, S. D.; Tschierske, C., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2245-22253; b) Chen, Z.; Baumeister, U.; Tschierske, C.; Würthner, F., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 450-465.

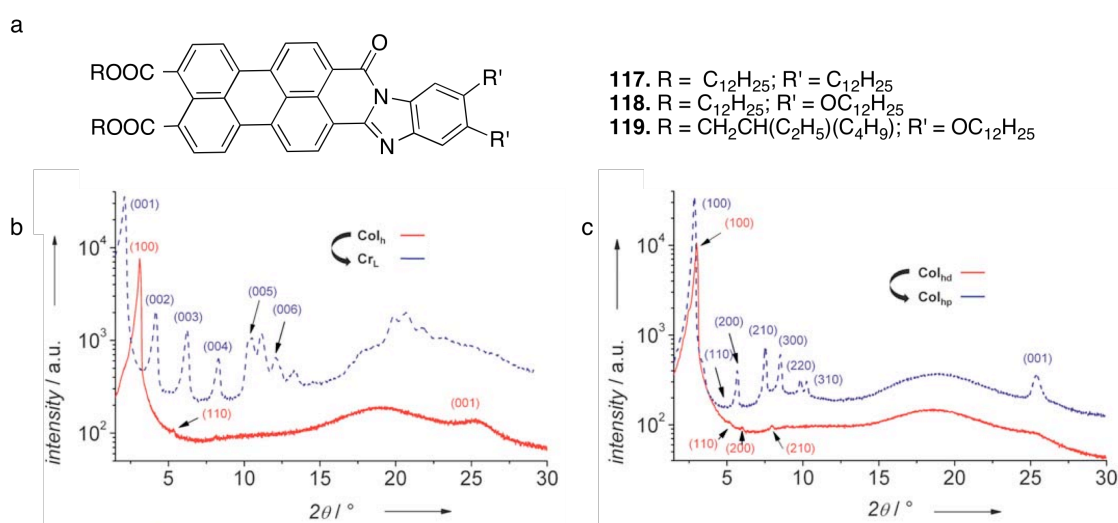
Sin embargo, los derivados disustituídos en la plataforma presentan un apilamiento cofacial de los núcleos aromáticos y conjugados a lo largo de las columnas (Figura 2.21c). Para el caso particular del derivado tetraclorado **115** se observa un cambio del apilamiento desde tipo *H* (no emisor) a tipo *J* (emisor) al pasar de la fase cristalina a la fase cristal líquido. Este derivado presenta un valor de movilidad de carga de  $0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , que es 100 veces mayor que su análogo sin cloro.<sup>49</sup>



**Figura 2.21.** (a) Estructura molecular torsionada de los derivados **109-117**. (b) Apilamiento tipo *J* de los derivados tetrasustituídos en la plataforma. (c) Apilamiento  $\pi$ - $\pi$  cofacial de los derivados disustituídos en la plataforma.

<sup>49</sup>Debije, M. G.; Chen, Z.; Piris, J.; Neder, R. B.; Watson, M. M.; Müllen, K.; Würthner, F., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 1270-1276.

Un bonito ejemplo de la modificación de las propiedades ópticas y de la estabilización del mesomorfismo columnar, lo describe Thelakkat et. al. con unos derivados de bencimidazolperileno diéster (Figura 2.22).<sup>50</sup> La extensión de la conjugación con el grupo bencimidazol lleva a una banda de absorción muy ancha llegando a los 680 nm, que es 100 nm más alta que las bandas de absorción del resto de PBI descritos. Esta característica los hace muy interesantes para su uso en células fotovoltaicas y en materiales semiconductores de tipo *n*. Estos materiales presentan mesomorfismo de tipo columnar hexagonal y a temperatura ambiente, excepto **117**, en un amplio rango de temperaturas. El derivado **117** presenta una mesofase columnar hexagonal que al enfriar a temperatura ambiente da lugar a un fase cristalina lamelar. Para el derivado **118** enfriando desde el líquido isotrópico se observa una transición a una mesofase columnar hexagonal que se transforma en una

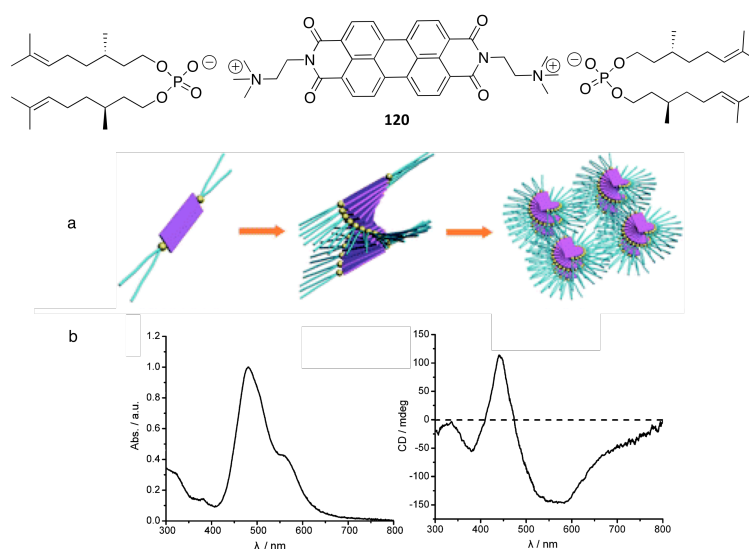


**Figura 2.22.** (a) Estructura molecular de los derivados de bencimidazolperileno diéster. (b) Difractograma del derivado **117** en la fase columnar hexagonal (línea roja) y en la fase cristalina lamelar (línea azul). (c) Difractograma del derivado **118** en la fase columnar hexagonal (línea roja) y en la fase columnar hexagonal plástica (línea azul).

<sup>50</sup>Wicklein, A.; Muth, M.-A.; Thelakkat, M., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 8646-8652.

fase columnar hexagonal plástica a 160 °C. Finalmente, el derivado **119**, con cadenas ramificadas, posee el punto de aclaramiento más bajo y un mesomorfismo con sólo una transición mesofase - líquido isotrópico.

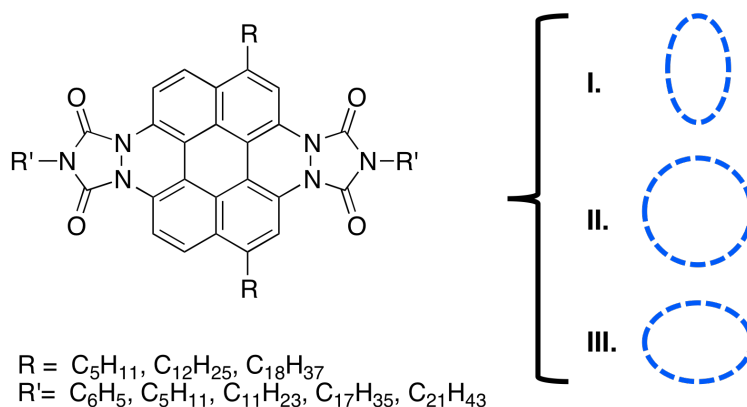
Faul et al. describen un caso de cristal líquido iónico columnar formado por el par N,N'-bis(2-trimetilamonioetilen)perileno-3,4,9,10-tetracarboxildiimidabis((3R)-3,7-dimetiloctil-6-enil)fosfato (**120**) (Figura 2.23).<sup>51</sup> Este compuesto quiral iónico posee una mesofase columnar oblicua con orden quiral y da lugar a nanofibrillas cristal líquido por evaporación lenta desde la disolución en etanol.



**Figura 2.23.** Estructura molecular del derivado quiral iónico **120**. Espectro de (a) absorción y (b) dicroísmo circular en película delgada formada por casting de una disolución de etanol.

<sup>51</sup>Huang, Y.; Yan, Y.; Smarsly, B. M.; Wei, Z.; Faul, C. F. J., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 2356-2362.

Unos materiales muy interesantes son los derivados de coroneno azaaromáticos descritos por Müllen et al.. Estos derivados poseen una plataforma aromática y conjugada más discoide que los perilenos. El primer ejemplo de estos derivados de 2,9-di-n-pentil-5,6,11,12-tetraazo-5,6,11,12-tetrahidrocoroneno-5,6,11,12-tetracarboxi-bis-n-heptadecilimida lo encontramos en 1993 con los derivados de que presentan mesomorfismo de tipo columnar en un amplio rango de temperaturas (Figura 2.24).<sup>52</sup>



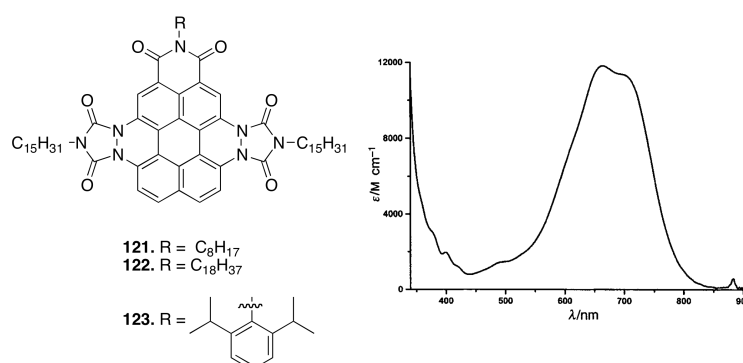
**Figura 2.24.** Estructura molecular de los derivados de 2,9-di-n-pentil-5,6,11,12-tetraazo-5,6,11,12-tetrahidrocoroneno-5,6,11,12-tetracarboxi-bis-n-heptadecilimida.

El estudio de las propiedades mesomorfas de estos derivados revela que cuanto mayor es la simetría molecular (compuestos II) mayores son los rangos de temperatura de las mesofases y los puntos de aclaramiento.

<sup>52</sup>a) Göltner, C.; Pressner, D.; Müllen, Spiess, H. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1660-1662; b) Pressner, D. Göltner, C.; Spiess, H. W.; Müllen, K., *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 1362-1365; c) Biasutti, M. A.; de Feyter, S.; de Backer, S.; Dutt, G. B.; de Schryver, F. C.; Ameloot, M.; Schlichting, P.; Müllen, K., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 248, 13-19.



Mediante la técnica de PR-TRMC se han obtenido valores de movilidad de carga entre  $0.01\text{-}0.1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  con poca dependencia con la temperatura y sin presentar un descenso acusado en la transición cristal - mesofase.<sup>53</sup> Otro ejemplo de estos derivados, descritos también por Müllen et al., son los compuestos **121-123** (Figura 2.25).<sup>54</sup> Las propiedades ópticas exhibidas son excelentes para posibles aplicaciones fotoconductoras, ya que muestran bandas de absorción desde 400 nm hasta 850 nm y una buena estabilidad fotoquímica. Todos los derivados poseen mesomorfismo de tipo columnar en un amplio rango de temperaturas. En el caso particular del derivado **122**, se encuentra una mesofase columnar hexagonal ordenada a baja temperatura y una mesofase columnar hexagonal desordenada a alta temperatura.



**Figura 2.25.** Estructura molecular de los derivados **121-123** y su característica banda de absorción.

Valores de movilidad de  $0.2\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  que aumentan progresivamente hasta  $0.3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  antes de darse el paso a líquido isotrópico a  $160\text{ °C}$ , se han descrito mediante la técnica PR-TRMC para el derivado **123**.<sup>55</sup>

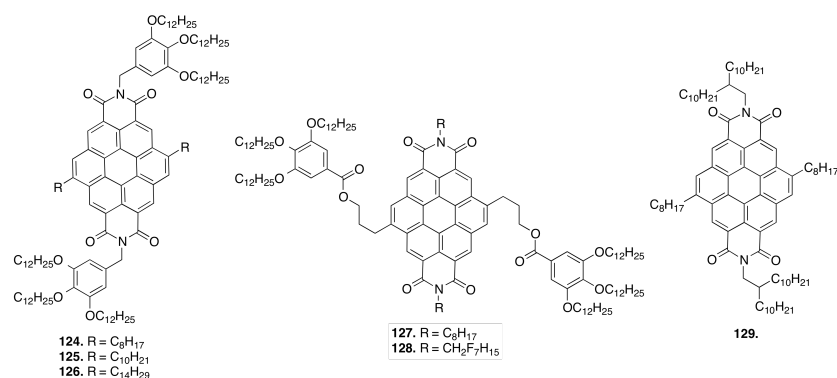
<sup>53</sup>van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Schichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Müllen, K., *Syn. Met.*, **1999**, 102, 1550-1551.

<sup>54</sup>Müller, G. R. J.; Meiners, C.; Enkelmann, V.; Geerts, Y.; Müllen, K., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 61-64.

<sup>55</sup>Rohr, U.; Kohl, C.; Müllen, K.; van de Craats, A.; Warman, J., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1789-1799.

Bock et al. describen una familia de benzoperilenos con grupos diéster y triéster diimida que presentan mesofases de tipo columnar hexagonal ordenadas y que son excelentes materiales para el transporte de carga mediante la fabricación de OLEDs mono y bicapa.<sup>56</sup>

Finalmente, hay que destacar los resultados obtenidos por Marder et al. de derivados basados en coronenos tetracarboxidiimida con cadenas fluoradas unidas a los átomos de nitrógeno y grupos voluminosos o lineales en diferentes posiciones de la plataforma aromática y conjugada (Figura 2.26).<sup>57</sup>



**Figura 2.26.** Estructura molecular de los coronenos **124-129**

Todos los compuestos presentan una mesofase columnar hexagonal ordenada, excepto **125** que presenta simetría rectangular. La introducción de cadenas fluoradas en el derivado **128** da lugar a una mesofase más ordenada que el resto de los derivados debido a una segregación de las cadenas fluoradas y alquílicas a lo largo de la agregación supramolecular. De hecho, cuando se estudian las propiedades de transporte de carga por SCLC, este derivado fluorado presenta el mayor valor de movilidad de carga con un valor de  $6.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  como consecuencia de su mesofase columnar altamente

<sup>56</sup>Alibert-Fouet, S.; Dardel, S.; Bock, H.; Oukachmih, S. A.; Archambeau, S.; Seguy, I.; Jolinet, P.; Destruel, P., *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 983-985.

<sup>57</sup>An, Z.; Yu, J.; Domercq, B.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 6688-6698.

ordenada. Este derivado pone de manifiesto que para conseguir altos valores de movilidad de carga en compuestos discóticos las cadenas periféricas con interacciones específicas son de vital importancia para lograr supraestructuras con un alto grado de orden y evitar los movimientos traslacionales y orientacionales de las moléculas en las columnas.<sup>58</sup>

#### 2.1.7. Derivados de ftalocianina

El núcleo de ftalocianina consta de cuatro iminoisoindoles unidos que dan lugar a una unidad bidimensional con una cavidad interior capaz de alojar iones metálicos. Este núcleo es un buen precursor de cristales líquidos columnares, debido su geometría y a su gran versatilidad sintética, la cual hace posible que haya gran número de mesógenos basados en ftalocianina con y sin metales en su cavidad interior. Estos derivados poseen interesantes propiedades como amplias bandas de absorción o su extraordinaria estabilidad térmica, lo que ha hecho que nos encontremos derivados de ftalocianinas en aplicaciones que van desde tintes y pigmentos hasta nuevos materiales supramoleculares para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas.<sup>59</sup>

Los derivados de ftalocianina se han estudiado intensamente en el marco de los semiconductores cristalinos.<sup>60</sup> Mucho más reciente es el estudio de las propiedades semiconductoras en la fase cristal líquido, la cual es de gran interés debido a la posibilidad de combinar las propiedades

---

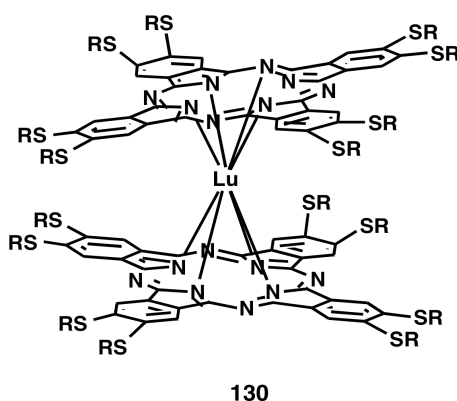
<sup>58</sup>May, F.; Marcon, V.; Hansen, M. R.; Grozema, F.; Andrienko, D., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 9538-9545.

<sup>59</sup>Simon, J.; André, J.-J., *Molecular Semiconductors*, Springer, Verlag, Berlin, **1985**.

<sup>60</sup>a) Cho, C. P.; Perng, T. P., *J. Nanosci. Nanotech.*, **2008**, 8, 75-97; b) Kamloth, K. P., *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 367-399.

semiconductoras con el ordenamiento unidimensional presente en las mesofases columnares.<sup>61</sup>

Los cristales líquidos con núcleo de ftalocianina suelen presentar mesofases columnares hexagonales y rectangulares con amplios intervalos de temperatura de mesofase tras el proceso de fusión. La técnica PR-TRMC y en menor grado por la técnica TOF, son utilizadas para evaluar las propiedades de transporte de carga de estos materiales. Los valores de movilidad en las fases cristalinas son mayores que los encontrados en las mesofases columnares. Aún así, los complejos tipo "sandwich" de ftalocianina con  $\text{Lu}^{3+}$  (**130**) (Figura 2.27) presentan un valor de movilidad de carga de  $0.71 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en la mesofase. Debido a que no hay un descenso en los valores de movilidad de carga en la transición mesofase - líquido isotrópico, esta serie de derivados constituyen el primer ejemplo de materiales semiconductores orgánicos en el estado líquido.<sup>62</sup>



**Figura 2.27.** Sandwich molecular entre ftalocianina y Lu (III).

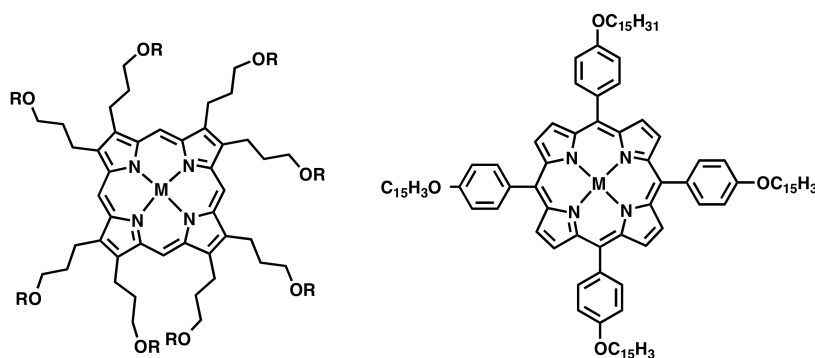
<sup>61</sup>a) Hayashi, H.; Nishizawa, K.; Ohta, K.; van de Craats, A. M.; Warman J. M.; Yamamoto, I.; Shirai, H., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 321-331. b) Ince, M.; Martínez-Díaz, V.; Barberá, J.; Torres, T., *Chem. Commun.*, **2011**, 21, 1531-1536; c) de la Escosura, A.; Martínez-Díaz, V.; Barberá, J.; Torres, T., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 1475-1480; d) Iino, H.; Hannah, J. I.; Bushby, R. J.; Movaghar, B.; Whitaker, B. J.; Cook, M. J., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 132102; e) Fujikake, H.; Murashige, T.; Sugibayashi, M.; Ohta, K., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 3474-3476;

<sup>62</sup>a) Ban, K.; Nishizawa, K.; Ohta, K.; van de Craats, A. M.; Warman J. M.; Yamamoto, I.; Shirai, H., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 321-331.

### 2.1.8. Derivados de porfirinas

Las porfirinas se han definido como los pigmentos de la vida debido a que están involucradas en multitud de procesos vitales para los sistemas vivos.<sup>63</sup> Químicamente hablando, el núcleo de porfirina es un macrociclo formado por cuatro pirroles unidos por carbonos  $sp^2$ . Posee un carácter aromático, una cavidad interior apta para la incorporación de iones metálicos y una buena accesibilidad sintética. Estas características hacen que se usen sus derivados en el marco multidisciplinar de la Ciencia de Materiales.<sup>64</sup>

En el caso particular de los cristales líquidos, hay más de 300 mesógenos discóticos basados en porfirinas, los cuales presentan una buena foto- y termoestabilidad, amplias bandas de absorción y amplios intervalos de temperatura en sus mesofases. Todas estas propiedades hacen que sean materiales atractivos para su uso en aplicaciones electrónicas y fotoelectrónicas. A pesar de ello, no se ha estudiado apenas la capacidad de transporte de carga de estos derivados mesógenos (Figura 2.28).



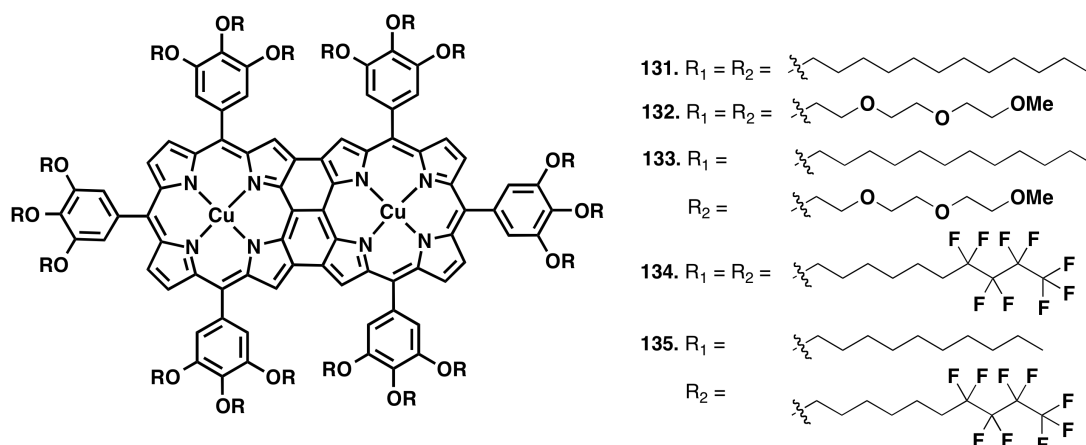
**Figura 2.28.** Estructura molecular de porfirinas mesógenas discóticas estudiadas por las técnicas PR-TRMC y TOF ( $n = 8, 9, 10$ ;  $M = H_2, Zn, Ni, Pd, Cu, Co$ ).

<sup>63</sup>Battersby, A. R.; Fookes, C. J. R.; Matcham, G. W. J.; McDonald, E., *Nature*, **1980**, 285, 17-21.

<sup>64</sup>Drain, C. M.; Varrotto, A.; Radivojevic, I., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1630-1658.

La fase cristalina de estos derivados presenta mayores valores de movilidad de carga ( $0.2\text{-}0.3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) que las mesofases ( $0.06\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) y los centros metálicos no parecen tener mucha influencia en el transporte de carga.<sup>65</sup> Los valores bajos de movilidad encontrados en la fase cristal líquido pueden ser causa de la gran viscosidad que presentan las mesofases columnares formadas por derivados de porfirina.

Aida et al. describen una familia de semiconductores cristal líquido basados en dímeros fusionados de metaloporfirinas con cadenas dodeciloxi, trietilenglicol y semiperfluoradas en la periferia (Figura 2.29).<sup>66</sup> Los derivados sustituidos totalmente con cadenas dodeciloxi y trietilenglicol, **131-132**, no son mesomorfos. Sin embargo, los derivados **133-135** exhiben mesofases columnares con un apilamiento regular de los discos. En estas mesofases se encuentra una nanosegregación causada por la incompatibilidad de las



**Figura 2.29.** Estructura molecular de los dímeros fusionados de porfirina.

<sup>65</sup>a) Warman, J. M.; van de Craats, A. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2003**, 396, 41-72; b) Monobe, H.; Mima, S.; Shimizu, Y., *Chem. Lett.*, **2000**, 1004-1005; c) Yuan, Y.; Gregg, B. A.; Lawrence, M. F., *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 2494-2498.

<sup>66</sup>Sakurai, T.; Shi, K.; Sato, H.; Tashiro, K.; Osuka, A.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.; Sasaki, S.; Masunaga, H.; Osaka, K.; Takata, M.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13812-13813; b) Sakurai, T.; Tashiro, K.; Honsho, Y.; Saeki, S.; Osuka, A.; Muranaka, A.; Uchiyama, M.; Kim, J.; Ha, S.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 6537-6540.

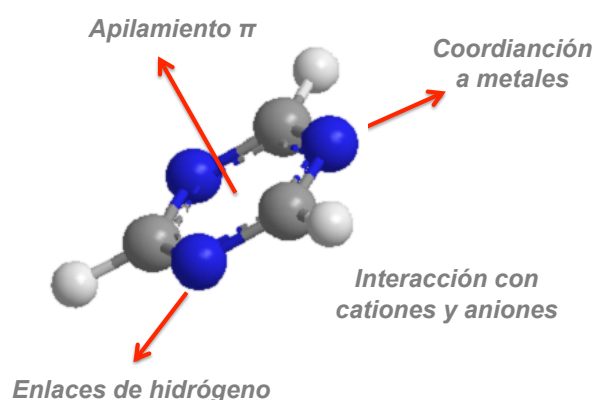
cadenas periféricas, la cual es responsable de la estabilización del estado mesomorfo. Lo más remarcable de esta serie de derivados es que las propiedades semiconductoras son moduladas según la sustitución en la periferia. Así, el derivado **133** posee un valor de movilidad de electrones de  $0.27 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , medido por la técnica PR-TRMC, lo cual es sorprendente ya que la mayoría de los derivados de porfirina descritos son transportadores de huecos.<sup>67</sup> El derivado **135**, con cadenas semifluoradas e hidrocarbonadas en la misma proporción presenta un comportamiento semiconductor tipo-*n*. Mientras que el derivado **134**, con todas las cadenas semifluoradas, se comporta como semiconductor tipo-*p*. Los valores de movilidad de carga medidos por la técnica TOF para **135** y **134** son de  $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  y de  $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , respectivamente. De manera que esta serie de derivados son capaces de modificar el transporte de carga a lo largo de sus organizaciones supramoleculares, según la naturaleza de las cadenas periféricas, lo que ha supuesto un importante avance en el campo de los semiconductores orgánicos.

---

<sup>67</sup>Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6689-6735.

## 2.2. Cristales líquidos columnares con núcleo de triazina

A continuación se recogen los antecedentes de cristales líquidos columnares con triazina como núcleo por la relación con las estructuras presentadas en esta memoria. El heterociclo de 1,3,5-triazina o también llamado *s*-triazina es un excelente sintón supramolecular, ya que puede dar lugar a interacciones no covalentes muy variadas como los enlaces de hidrógeno (a lo largo del texto se representarán los átomos dadores con un círculo rojo y los aceptores con un círculo azul), interacciones electrostáticas, así como interacciones tipo  $\pi$ . Todas estas propiedades son consecuencia de los pares de electrones libres que poseen los átomos de nitrógeno, los electrones  $\pi$  heteroaromáticos y del anillo tipo  $\sigma$  que posee la *s*-triazina (Figura 2.30).<sup>68</sup> A la versatilidad desde el punto de vista de la Química Supramolecular hay que sumar la versatilidad sintética que ofrece el anillo de triazina ya que da lugar a un gran número de derivados. De hecho, se pueden obtener fácilmente derivados de *s*-triazina mediante la sustitución nucleófila aromática de los átomos de cloro presentes en el reactivo comercial 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (cloruro cianúrico). De esta manera, se pueden obtener derivados simétricos por sustitución de los tres átomos de cloro por un mismo nucleófilo, o dar lugar

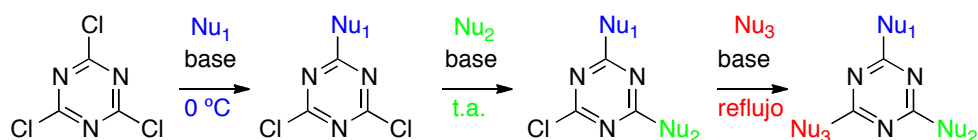


**Figura 2.30.** Interacciones supramoleculares que puede presentar el anillo de *s*-triazina.

<sup>68</sup>a) Dunbar, K. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 68-83; b) Gamez, P., *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, 360, 381-404; c) Garau, C.; Quiñonero, D.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa, A.; Deyá, P. M., *Org. Lett.*, **2003**, 5, 2227-2229 .



a derivados asimétricos si la sustitución se lleva a cabo por pasos y utilizando nucleófilos diferentes.<sup>69</sup> Como se indica en el Esquema 2.1, la primera sustitución es exotérmica y se lleva a cabo a 0 °C, la segunda sustitución transcurre a temperatura ambiente y finalmente, la tercera sustitución precisa un aporte de energía y se lleva a cabo a la temperatura de reflujo del disolvente. Además, la incorporación de sustituyentes de carbono como anillos aromáticos, alquenos o alquinos es accesible a través de reacciones de acoplamiento tipo Suzuki,<sup>70</sup> Sonogashira,<sup>71</sup> Negishi,<sup>72</sup> via organolitados,<sup>73</sup> via organomagnesianos,<sup>74</sup> o via organoestannanos.<sup>75</sup> Otra estrategia para incorporar sustituyentes de carbono en el anillo de triazina es la ciclotrimerización de nitrilos (Figura 2.31).<sup>76</sup>



**Esquema 2.1.** Esquema sintético para realizar sustituciones nucleófilas aromáticas sobre el núcleo de s-triazina.

<sup>69</sup>Blotny, G., *Tetrahedron*, **2006**, 62, 9507-9522.

<sup>70</sup>Miyaura, N.; Suzuki, A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457-2483.

<sup>71</sup>Huang, Z.; Qian, M.; Babinski, D. J.; Negishi, E.-I., *Organometallics*, **2005**, 24, 475-478.

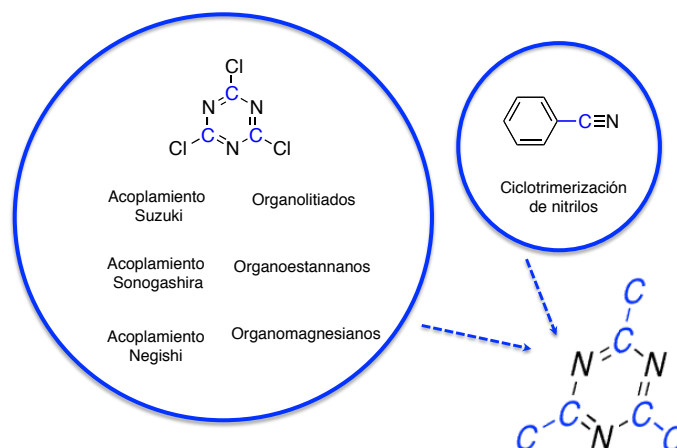
<sup>72</sup>Chinchilla, R.; Nájera, C., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 874-922.

<sup>73</sup>Guo, Q.-S.; Liu, B.; Lu, Y.-N.; Jiang F.-Y.; Song, H.-B.; Li, J.-S., *Tetrahedron: Assymetry*, **2005**, 16, 3667-3671.

<sup>74</sup>Menicagli, R.; Samaritani, S.; Zucchell, V., *Tetrahedron*, **2000**, 56, 9705-9711.

<sup>75</sup>Espinet, P.; Echevarren, A. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4704-4734.

<sup>76</sup>Juárez, R.; Gómez, R.; Segura, J. L.; Seoane, C., *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 8861.



**Figura 2.31.** Estrategias sintéticas para introducir sustituyentes de carbono en el anillo de s-triazina.

Siguiendo estas estrategias sintéticas se describen sistemas moleculares multifuncionales, en las que las diferentes ramas aportan una función específica.<sup>77</sup>

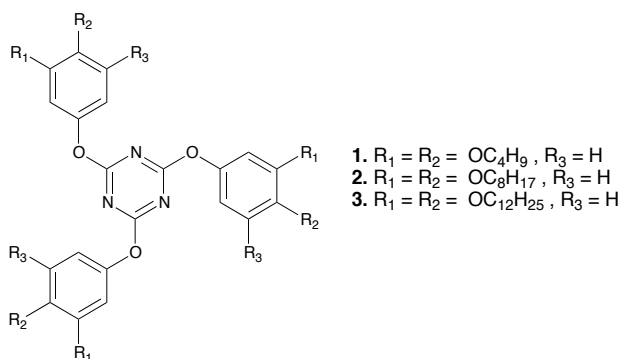
A continuación se expondrán ejemplos de cristales líquidos que contienen la s-triazina en su estructura molecular. Las unidades mesógenas o promesógenas se unen al anillo de triazina a través de tres tipos de uniones: (1) sustitución nucleófila con grupos OR o NR<sub>2</sub>, (2) acoplamiento carbono-carbono y (3) por enlaces de hidrógeno entre triazinas sustituidas como la 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina o melamina y diferentes ácidos carboxílicos.

<sup>77</sup> Qi, S.; Kim, S. K.; Han, S. J.; Xu, L.; Jee, A. Y.; Kim, H. N.; Lee, C.; Kim, Y.; Lee, M.; Kim, S.J.; Yoo, J., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 261-264.

### 2.2.1. Cristales líquidos con núcleo de triazina sustituido con heteroátomos

A este grupo pertenecen la gran mayoría de los cristales líquidos que contienen el anillo de s-triazina. Los heteroátomos usados para introducir las ramas al heterociclo de triazina son el nitrógeno y oxígeno, via grupo amino y fenóxido, respectivamente.

Se han descrito derivados de 2,4,6-triariloxi-1,3,5-triazina preparados por reacción del cloruro cianúrico con fenoles policatenares en medio básico como los de la Figura 2.32.<sup>78</sup> Los derivados con cadenas larga de ocho y doce átomos de carbono presentan propiedades mesomorfas aunque no hay evidencias del tipo de mesomorfismo que presentan. Otros ejemplos de este tipo de cristales líquidos, se encuentran recogidos en la bibliografía exhibiendo mesofases esmécticas y nemáticas.<sup>79</sup>



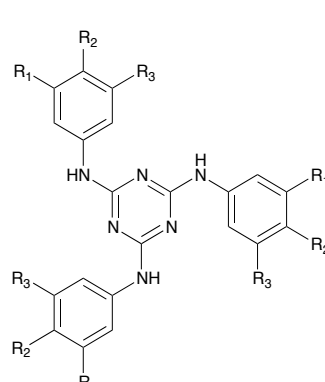
**Figura 2.32.** Estructura molecular de los 2,4,6-triariloxi-1,3,5-triazina derivados.

Mucho más abundantes y con un mesomorfismo más rico son los cristales líquidos derivados de triazina que usan el nitrógeno como puente de unión. La síntesis de estos derivados se logra mediante reacción del cloruro

<sup>78</sup>Mahlstedt, S.; Bauer, M., *Abstract of papers of the Am. Chem. Soc.*, 208, **1994**, 801-802.

<sup>79</sup>a) Mormann, W.; Zimmermann, J. G., *Liq. Cryst.*, **1995**, 19, 481-488; b) Goldmann, D.; Janietz, D.; Schmidt, C.; Wendorff, J. H., *Liq. Cryst.*, **1998**, 25, 711-719; c) Gibson, H. W.; Dotson, D. L.; Marond, H.; Swager, T. M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1999**, 326, 113-138.

cianúrico con anilinas. De esta manera, se han preparado derivados de 2,4,6-triarilamino-1,3,5-triazina en los que el número y tipo de cadenas en la periferia condicionan el tipo de mesomorfismo tal y como puede verse en la Figura 2.33. Los derivados con tres cadenas decilo (**4**), dodecilo (**5**) y su análogo dodeciloxilo (**9**) no presentan propiedades mesomorfas, mientras que el derivado con tres cadenas deciloxilo (**6**) presenta una mesofase monótropa de tipo lamelar (SmA).<sup>80</sup>



Compound	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Transiciones de fase
<b>4</b>	H	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	Cr 114 I
<b>5</b>	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	Cr 107 I
<b>6</b>	H	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	Cr 66 SmA 105 I
<b>7</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	H	Cr 70 Col <sub>h</sub> 87 I
<b>8</b>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Col <sub>h</sub> 34 I
<b>9</b>	H	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	Cr 105 I
<b>10</b>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	H	Cr 54 Col <sub>h</sub> 88 I
<b>11</b>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	Cr 65 Col <sub>h</sub> 77 I

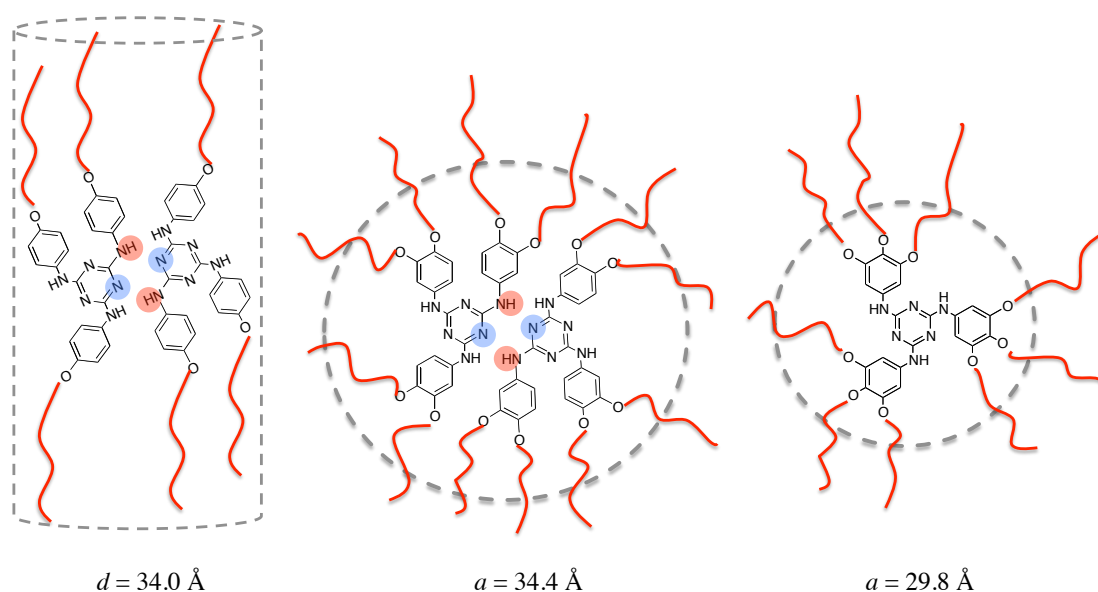
**Figura 2.33.** Estructura molecular de los derivados de 2,4,6-triarilamino-1,3,5-triazina. En la tabla se encuentran recogidas las propiedades térmicas de los compuestos.

Los derivados con 6 cadenas alcoxi tanto de diez (**7**), doce (**10**) y dieciséis (**11**) átomos de carbono presentan mesomorfismo de tipo columnar hexagonal con puntos de aclaramiento menores conforme aumenta el número de cadenas periféricas.<sup>81</sup> Un aspecto interesante que poseen los derivados con cadenas deciloxilo (**6-8**) es el cambio de mesomorfismo lamelar a columnar al

<sup>80</sup>Kohlmeier, A.; Janietz, D., *Liq. Cryst.*, **2007**, 34, 289-294.

<sup>81</sup>Goldmann, D.; Janietz, D.; Schimdth, C.; Werdorff, J. H., *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1521-1525.

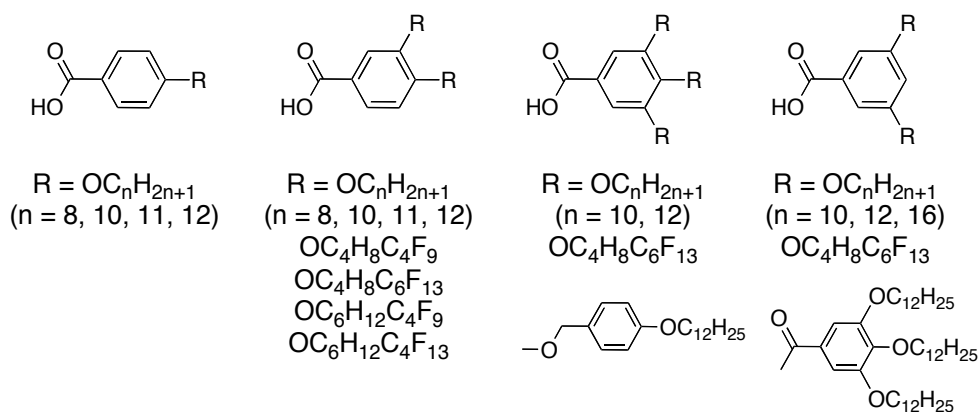
aumentar de tres a seis y nueve cadenas periféricas descrito por Sierra et al.<sup>82</sup> Estudios de IR, RMN y DRX demuestran que los derivados de 3 y 6 cadenas dan lugar a dímeros moleculares mediante enlaces de hidrógeno. Los dímeros formados por las moléculas con 3 cadenas dan lugar a una forma calamítica que induce la mesofase SmA, mientras que en el caso de las moléculas con 6 cadenas, el dímero posee 12 cadenas en la periferia dando una forma global de disco que favorece el mesomorfismo de tipo columnar. El derivado con 9 cadenas deciloxilo con sólo una molécula es capaz de rellenar efectivamente el espacio alrededor del disco para dar mesofases de tipo columnar (Figura 2.34).



**Figura 2.34.** Esquematización del autoensamblaje molecular en las mesofases presentadas por 6-8.

La capacidad de estos derivados para formar enlaces de hidrógeno ha sido probada mediante mezclas en diferentes proporciones con ácidos mono y policatenares (Figura 2.35).<sup>80-82</sup>

<sup>82</sup>Barberá, J.; Puig, L.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3308-3317.



**Figura 2.35.** Ácidos carboxílicos usados para interaccionar por enlaces de hidrógeno con los núcleos de 2,4,6-triarilamino-1,3,5-triazina.

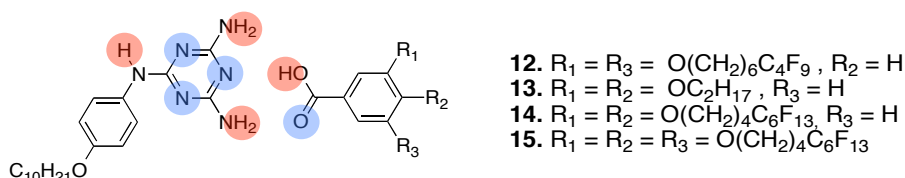
Los complejos supramoleculares formados son cristal líquido de tipo columnar, siendo en algunos casos la mesofase estable a temperatura ambiente. Además, es posible inducir orden quiral en la mesofase de tipo columnar, si las mezclas son realizadas con derivados de ácidos carboxílicos quirales.<sup>83,80</sup>

Un buen sintón supramolecular basado en triazina es la melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina) y derivados. La melamina es capaz de formar organizaciones supramoleculares cristal líquido de tipo columnar mediante enlaces de hidrógeno con moléculas complementarias. Recientemente, Janietz y colaboradores han descrito una serie cristales líquidos formados por una mezcla binaria de un núcleo de una melamina monoalcoxifenil sustituida con una serie de ácidos benzoicos con dos y tres cadenas semifluoradas (Figura 2.36).<sup>84</sup> En el caso de las mezclas equimoleculares realizadas con el ácido benzoico de tres cadenas (**15**), se obtiene un mesomorfismo de tipo columnar

<sup>83</sup>a) Barberá, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 458-464.

<sup>84</sup>Kholmeier, A.; Nordsieck, A.; Janietz, D., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 491-498.

con segregación de bloques hidrofílicos e hidrofóbicos en los discos. Las mezclas equimoleculares realizadas con los ácidos de dos cadenas semiperfluoradas (**12-14**) dan lugar a mesomorfismo de tipo lamelar, pero incrementado el número de equivalentes de ácido a 2 y 3, se consigue inducir un orden columnar hexagonal en las mesofases.



**Figura 2.36.** Estructura molecular de las melaminas monosustituidas y los ácidos con los que forma complejos por enlace de hidrógeno.

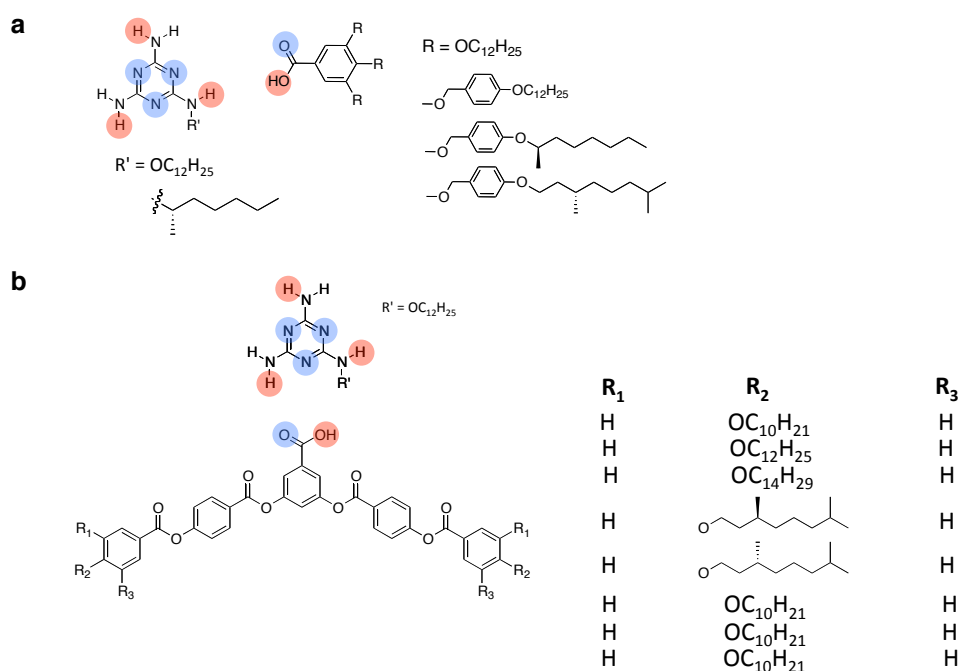
Una serie de cristales líquidos muy interesante es la formada mediante enlaces de hidrógeno entre un mol de N-alquilmelamina y tres mol de ácidos carboxílicos policaténarios tipo dendrón (Figura 2.37a)<sup>85</sup> y con forma de V (Figura 2.37b).<sup>86</sup> Estos sistemas supramoleculares, dan lugar a mesomorfismo de tipo columnar mediante la formación de enlaces de hidrógeno. La monosustitución del núcleo de melamina con una cadena hidrocarbonada es necesaria para mejorar la solubilidad. El ácido policaténario tipo dendrón con cadenas dodeciloxi es un sólido cristalino, mientras que el resto presentan una mesofase columnar hexagonal. La melamina con cadena dodeciloxi presenta una mesofase esméctica A de tipo monótrapa, mientras que su análoga con una cadena quiral no es mesógena. Los correspondientes complejos 1:3 presentan mesomorfismo de tipo columnar hexagonal cuando se aumenta la longitud de las ramas periféricas con un bencilo respecto al derivado con

<sup>85</sup>Alvarez, L.; Barbera, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 3768-3773.

<sup>86</sup>Barberá, J.; Puig, L.; Romero, L.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4487-4492.

cadena dodeciloxi (Figura 2.37a). En el caso de usar un bloque quiral, ya sean los ácidos o la N-alquilmelamina, se produce una transferencia de la quiralidad molecular a la organización supramolecular presente en la mesofase.

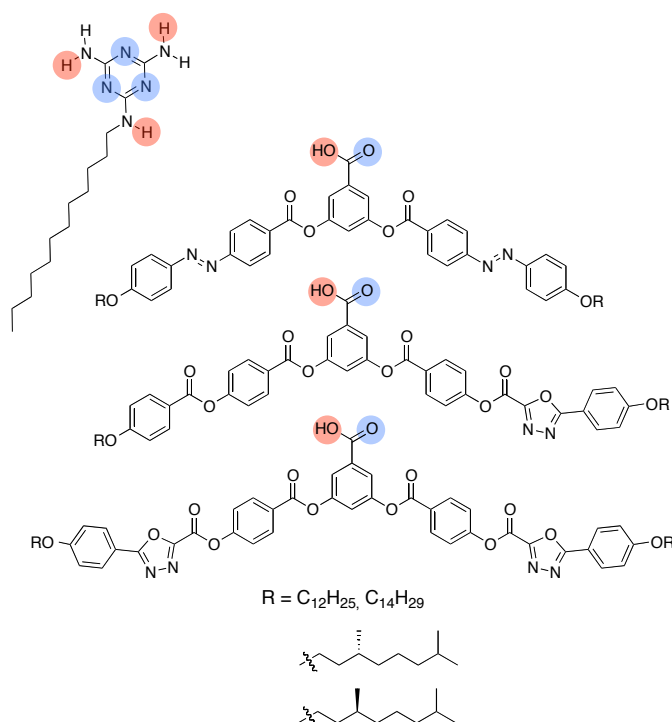
En el caso de los complejos 1:3 formados por enlace de hidrógeno entre la N-alquilmelamina con cadena y los ácidos con forma de V.<sup>86</sup> Excepto los derivados con 4 y 6 cadenas periféricas que presentan mesomorfismo de tipo columnar hexagonal y rectangular, respectivamente, el resto de los ácidos no son mesógenos. La interacción por enlace de hidrógeno entre tres ácidos carboxílicos con el núcleo de melamina da lugar a un mesomorfismo de tipo columnar hexagonal, en el caso de los ácidos mesomorfos, y rectangular en el caso de los ácidos no mesógenos. Para todos los casos se propone un apilamiento helicoidal de los ácidos en forma de V a lo largo de las columnas. En el caso particular de la mezcla realizada con el núcleo de melamina y el ácido carboxílico en forma de V quiral, el sentido de un orden helicoidal preferente se verifica mediante estudios de dicroísmo circular.



**Figura 2.37.** Estructura molecular de los derivados de N-alquilmelamina y de los ácidos carboxílicos policatenaes tipo dendrón y en forma de V.



Recientemente, Sierra et al describen que la modulación e inducción de la quiralidad supramolecular mediante irradiación con luz circularmente polarizada como agente quiral externo es posible gracias a la incorporación de bloques azobenceno en las ramas de los ácidos carboxílicos en forma de V con cadenas quirales y aquirales, (Figura 2.38).<sup>87</sup> Estos mismos autores describen cristales líquidos columnares helicoidales con propiedades luminiscentes mediante el uso de ácidos en forma de V con grupos 1,3,4-oxadiazol (Figura 2.38).<sup>88</sup>

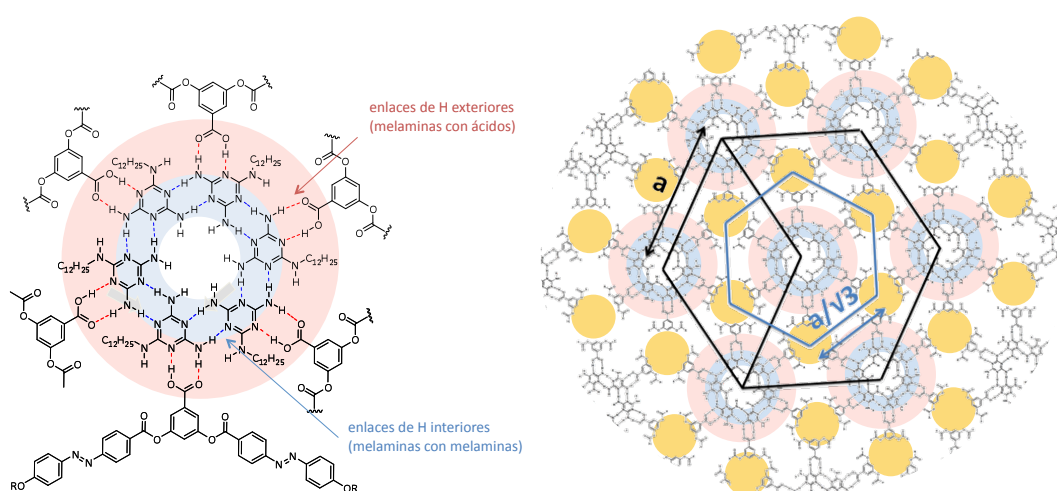


**Figura 2.38.** Estructura molecular de los derivado de melamina monosustituida y de los ácidos carboxílicos en forma de V con grupos azobenceno y oxadiazol con los que interacciona por enlace de hidrógeno.

<sup>87</sup>Vera, F.; Tejedor, M. R.; Barberá, J.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Angew. Chem. int. Ed.*, **2007**, 46, 1873-1877.

<sup>88</sup>Vieira, A. A.; Gallardo, H.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 5916-5922.

Es de destacar la formación de rosetas con orden quiral en las mesofases columnares hexagonales formadas por la mezcla equimolecular del núcleo de 2,4-diamino-6-dodecilamino-1,3,5-triazina y los ácidos carboxílicos en forma de V con grupos azobenceno y dos cadenas quirales. Estas estructuras supramoleculares se forman por enlaces de hidrógeno internos entre melaminas que a su vez forman enlaces de hidrógeno externos con los ácidos carboxílicos en forma de V (Figura 2.39).<sup>89</sup> También en estas estructuras ha sido posible la inducción de quiralidad mediante la irradiación con luz circularmente polarizada.



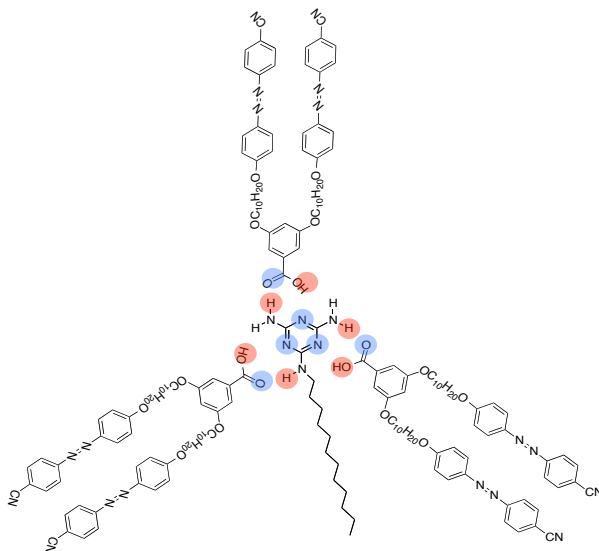
**Figura 2.39.** Esquema del autoensamblaje molecular para dar lugar a superestructuras supramoleculares de tipo roseta.

Otro ejemplo de estructura supramolecular con respuesta ante agentes externos se encuentra en un complejo de N-dodecilmelamina enlazada con tres ácidos benzoicos metasustituidos con ramas que contienen grupos cianoazobenceno terminales (Figura 2.40).<sup>90</sup> Estos compuestos exhiben una

<sup>89</sup>Vera, F.; Barbera, J.; Romero, P.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Angew.Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 4910-4914.

<sup>90</sup>Xu, M.; Chen, L.; Zhou, Y.; Yi, T.; Li, F., *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 326, 496-502.

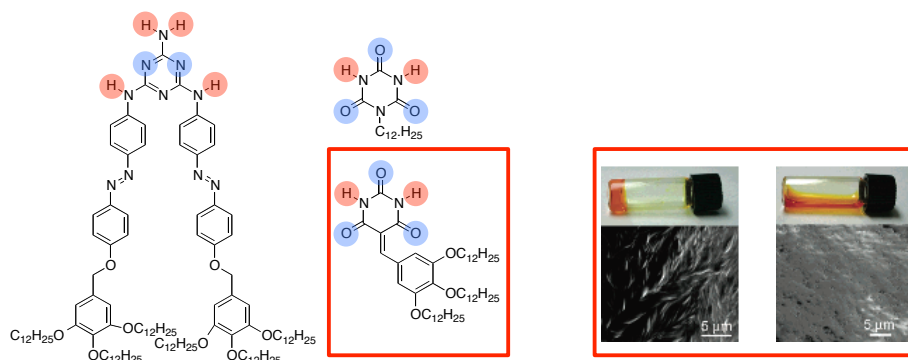
mesofase columnar hexagonal que responde ante la luz y el campo eléctrico manteniendo el nuevo orden inducido tras el estímulo externo, lo que les abre el campo de aplicaciones en almacenamiento de datos.



**Figura 2.40.** Estructura molecular del derivado de triazina monosustituida autoensamblada por enlaces de hidrógeno con tres ácidos carboxílicos con grupos azobenceno.

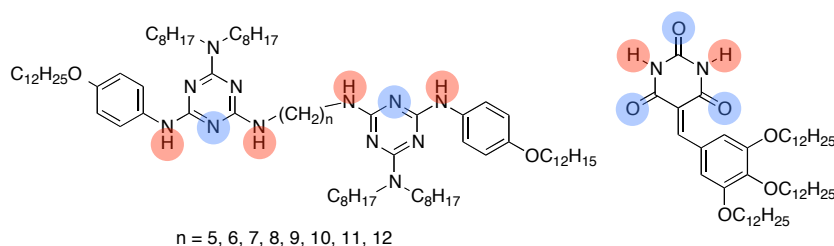
Yagai et al. describen un compuesto covalente de melamina disustituida con dos ramas fotosensibles de azobenceno (Figura 2.41).<sup>91</sup> Estos derivados de triazina presentan mesofases columnares rectangulares que forman superestructuras tipo roseta por enlaces de hidrógeno con el ácido N-dodecilcianúrico y con el ácido barbitúrico sustituido con un grupo tri-dodeciloifenilo. La mezcla 1:1 realizada con este último derivado exhibe una mesofase columnar hexagonal que da lugar superestructuras helicoidales en ciclohexano.

<sup>91</sup>Yagai, S.; Nakajima, T.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S.; Karatsu, T.; Kitamura, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11134-11139.



**Figura 2.41.** Estructura molecular del derivado de melamina con ramas que contienen un grupo azobenceno y de los ácidos barbitúricos con los que se autoensambla. Fotografías de la mezcla con el derivado del ácido barbitúrico con el grupo dodeciloxi antes (gel) y después de irradiar con luz ultravioleta (sol).

Finalmente, los mismos autores describen un dímero de triazina unido por un espaciador flexible y que da lugar a una rica gama de materiales con propiedades cristal líquido de tipo columnar o lamelar al formar complejos con el ácido barbitúrico sustituido con un grupo tridodeciloxifenilo (Figura 2.42).<sup>92</sup> Dependiendo de la longitud del espaciador estos materiales varían en tipo y estabilidad de la mesofase, en su tendencia a formar nanoobjetos por evaporación del disolvente y en la tendencia a formar geles supramoleculares.

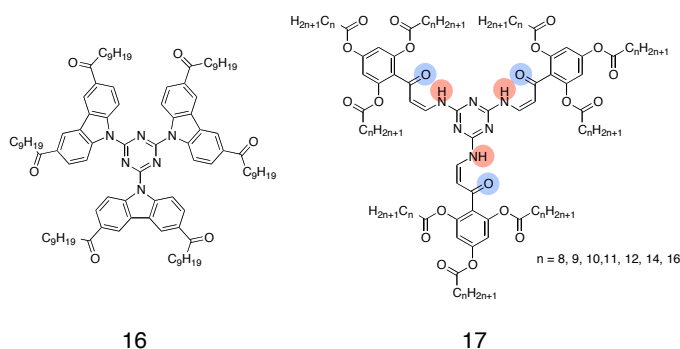


**Figura 2.42.** Estructura molecular del dímero de melamina trisustituida y el derivado de ácido barbitúrico con el que se autoensambla por enlaces de hidrógeno.

<sup>92</sup>Yagai, S.; Nakajima, T.; Karatsu, T.; Saitow, K.-I.; Kitamura, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11500-11508.

Bai y col. describen una serie cristales líquidos columnares luminiscentes con forma de trébol, en los que la triazina ha sido unida a tres grupos carbazol (**16**) mediante reacción del cloruro cianúrico con 3,6-didecanoiloxicarbazol (Figura 2.43).<sup>93</sup>

Finalmente, otro ejemplo más reciente en el que se pone de manifiesto la tendencia de la triazina a formar mesofases de tipo columnar es el caso descrito por Usol'tseva y colaboradores (Figura 2.43).<sup>94</sup> Estos autores describen una mesofase sin clarificar, aunque seguramente será una mesofase columnar por las texturas observadas al MOP, de tipo monótrofo al unir mediante un espaciador de enamina con grupos 1,3,5-trialcoxibenzoilo (**17**). La aparición de mesomorfismo se atribuye a la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el oxígeno del carbonilo con el protón del nitrógeno correspondiente a la enamina que favorece la planarización del núcleo.



**Figura 2.43.** Estructura molecular de los compuestos **16** y **17**.

<sup>93</sup>Bai, R.; Zou, Y.; Pan, C.; Xie, P.; Kong, B.; Zhou, X.; Zhang, R., *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 1873-1876.

<sup>94</sup>Akapova, O. B.; Frolova, T. V.; Usol'tseva, N., *Rus. J. Gen. Chem.*, **2007**, 77, 103-110.

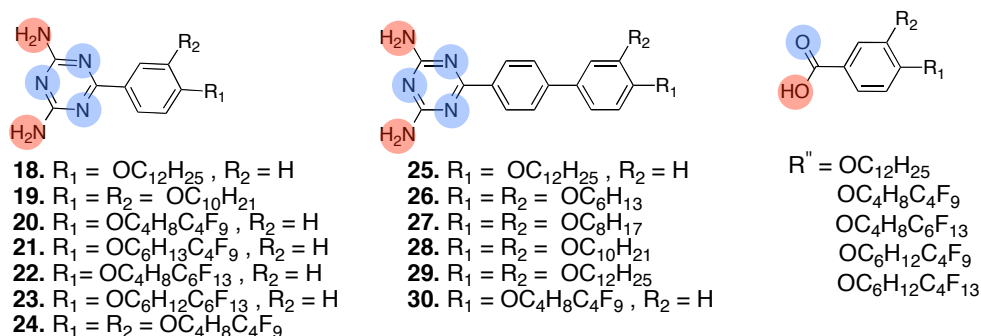
### 2.2.2. Cristales líquidos con núcleo de triazina sustituido con átomos de carbono

Dentro de este grupo de compuestos, quizá debido a su mayor dificultad sintética, hay muchos menos ejemplos que pueden dividirse en cuatro grupos según el núcleo conjugado y aromático que posean. Así, la división de este bloque será la siguiente:

- Derivados de tris(aril)triazina
- Derivados de tris(feniletinil)triazina
- Derivados de tris(fenilvinil)triazina

#### 2.2.2.1. Derivados de tris(aril)triazina

Estos derivados poseen tres anillos de benceno en posiciones 2,4,6 del anillo de triazina. En primer lugar, hay que destacar el caso de los compuestos derivados de diaminotriazina mono y dialcoxifenil sustituidos preparados por Janietz et al. (Figura 2.44). Estos derivados **18-24** por sí solos no dan lugar a propiedades de cristal líquido.<sup>95</sup> Sin embargo, sí que forman mesofases de tipo columnar cuando se mezclan equimolecularmente con ácidos carboxílicos con cadenas semifluoradas. Más recientemente, Wuest et al. alargan la estructura molecular mediante la incorporación de un grupo dialcoxibifenilo en lugar del dialcoxifenilo.<sup>96</sup> Los derivados **25-29** con cadenas de ocho y doce átomos de carbono presentan una mesofase columnar hexagonal, indicando que la presencia del grupo bifenilo estabiliza el orden mesomorfo. Por último, Janietz et al. introducen una sola cadena semifluorada en este sistema con los grupos bifenilo, dando lugar a mesomorfismo de tipo lamelar, el cual, pasa a columnar al realizar mezclas equimoleculares con ácidos benzoicos con cadenas semifluoradas (**30**).<sup>97</sup>



**Figura 2.44.** Estructura molecular de derivados de arildiaminotriazina y de los ácidos carboxílicos con los que se autoensamblan por enlace de hidrógeno.

La síntesis de 2,4,6-tris(trialcoxifenil)-1,3,5-triazina se lleva a cabo por acoplamiento tipo Suzuki de ácidos borónicos policatenares con el cloruro cianúrico (Figura 2.45). Estos derivados presentan una mesofase de tipo columnar hexagonal o rectangular cuando las cadenas periféricas son lineales (**31**) o ramificadas (**32**), respectivamente.<sup>98</sup> Valiyaveetil et al. describen un derivado similar mediante una reacción de acoplamiento de Suzuki para preparar derivados de 2,4,6-tris(2-hidroxi-4,5-dideciloifenil)-1,3,5-triazina (**33**).<sup>99</sup> Esta nueva aproximación da lugar a cristales líquidos columnares con enlaces de hidrógeno intramoleculares que se forman entre los nitrógenos de la triazina y los hidroxilos en orto, que permiten aumentar la planaridad de la estructura discoide.

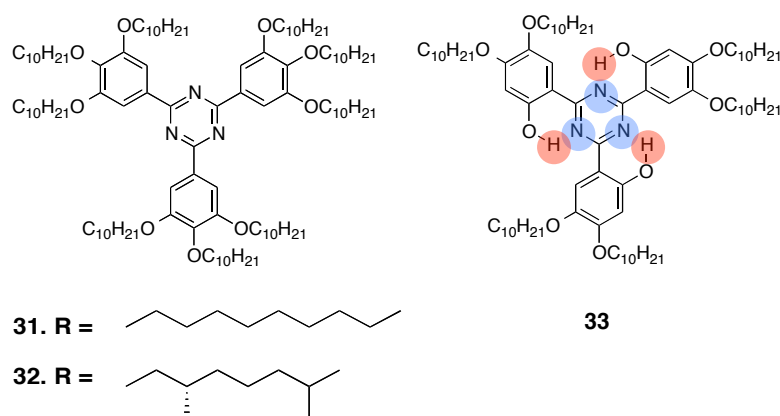
<sup>95</sup>a) Kohlmeier, A.; Janietz, D., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 59-68; b) Kohlmeier, A.; Janietz, D.; Diele, S., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 1483-1489.

<sup>96</sup>Maly, K. E.; Dauphin, C.; Wuest, J. D., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 4695-4700.

<sup>97</sup>Bubulak, T. V.; Buchs, J.; Kohlmeier, A.; Bruma, M.; Janietz, D., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4460-4466.

<sup>98</sup>Lee, H.; Kim, P.; Lee, H. K.; Qiu, W.; Oh, N. K.; Ziu, W. C.; Kim, K., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 1019-1022.

<sup>99</sup>Shu, W.; Valiyaveetil, S., *Chem. Commun.*, **2002**, 13, 1350-1351.



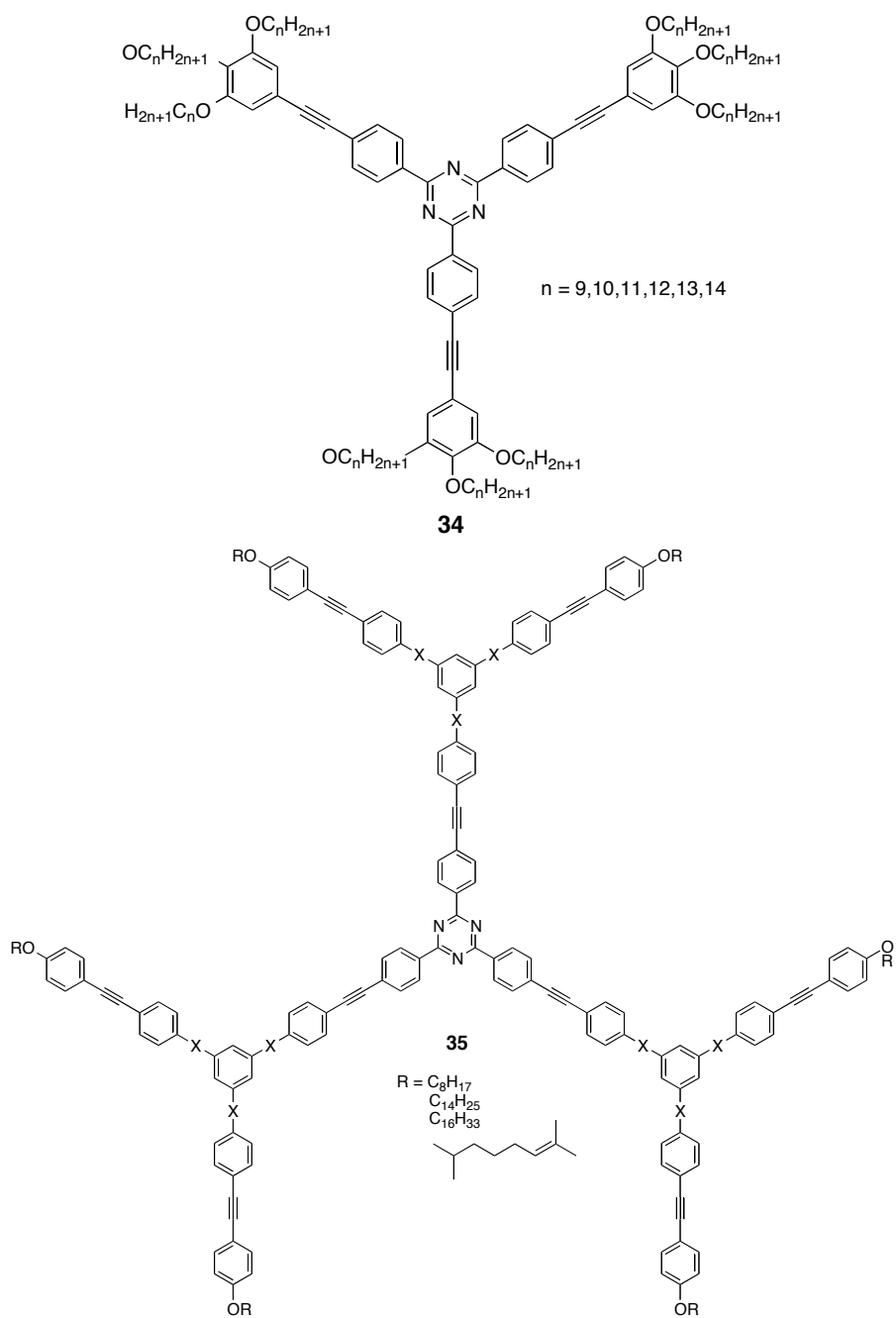
**Figura 2.45.** Estructura molecular de los derivados basados en 2,4,6-triaril-1,3,5-triazina.

Otro ejemplo perteneciente a este apartado corresponde a los derivados sintetizados por Lee y Yamamoto a partir de un acoplamiento de Sonogashira utilizando la 2,4,6-tris(p-bromofenil)-1,3,5-triazina y tolanos monoalcoxilados (Figura 2.46).<sup>100</sup> Cuando los compuestos poseen cadenas de diez, doce, catorce y dieciséis átomos de carbono muestran mesofase columnares hexagonales. Es de destacar que los derivados con cadenas de diez y doce átomos de carbono, presentan una mesofase esméctica por debajo de la mesofase columnar. Tanto en disolución como en mesofase estos derivados exhiben luminiscencia intensa en la región visible del espectro. Derivados dendríticos **35** que presentan mesomorfismo de tipo columnar con una simetría hexagonal, también han sido descritos por los mismos autores (Figura 2.46).<sup>101</sup>

<sup>100</sup>a) Lee, C. H.; Yamamoto, T., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3993-3996; b) Lee, C. H.; Yamamoto, T., *Liq. Cryst.*, **2002**, 378, 13-21.

<sup>101</sup>Lee, X. H.; Yamamoto, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2002**, 75, 615-618.

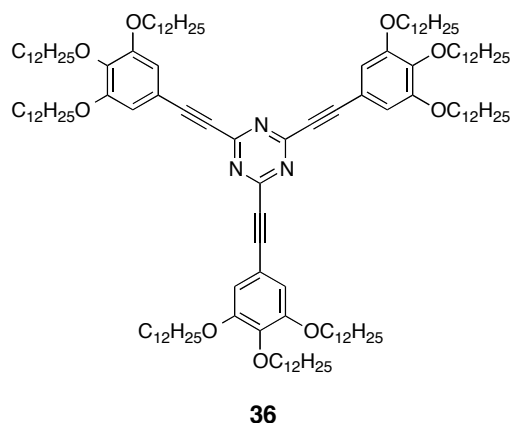




**Figura 2.46.** Estructura molecular de los derivados de 2,4,6-triaryl-1,3,5-triazina con grupos tolanos.

#### 2.2.2.2. Derivados de tri(feniletinil)triazina

Meijer y colaboradores describen la síntesis del derivado 2,4,6-tris(3,4,5-tridodeciloxfeniletinil)-1,3,5-triazina por reacción de compuestos organolitados con la 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triazina (Figura 2.47).<sup>102</sup> El compuesto **36** exhibe una mesofase entre 23 °C y 60 °C, la cual los autores no pueden asignar como columnar tras los estudios al MOP y DRX, aunque la lógica parece indicar que sea de tipo columnar. Un hecho destacable de este derivado es la fuerte dependencia del máximo de emisión con la polaridad del disolvente (solvatocromismo) y su carácter aceptor de electrones. El compuesto muestra dos ondas de reducción a -1.49 V y -2.08 V respecto a un electrodo de calomelanos.



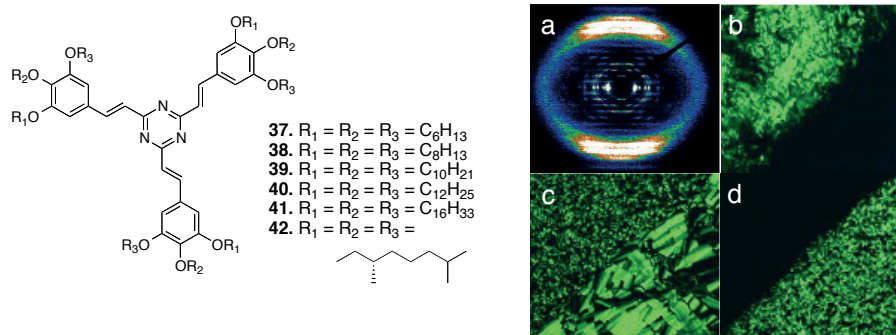
**Figura 2.47.** Estructura molecular del derivado mesógeno 2,4,6-tris(3,4,5-tridodeciloxfeniletinil)-1,3,5-triazina.

---

<sup>102</sup>Pieterse, K.; Lauritsen, A.; Schening, A. P. H. J.; Vekeneman, J. A. J. M.; Meijer, E. W., *Chem. Eur. J.*, 9, **2003**, 5597-5604.

### 2.2.2.3. Derivados de tris(fenilvinil)triazina

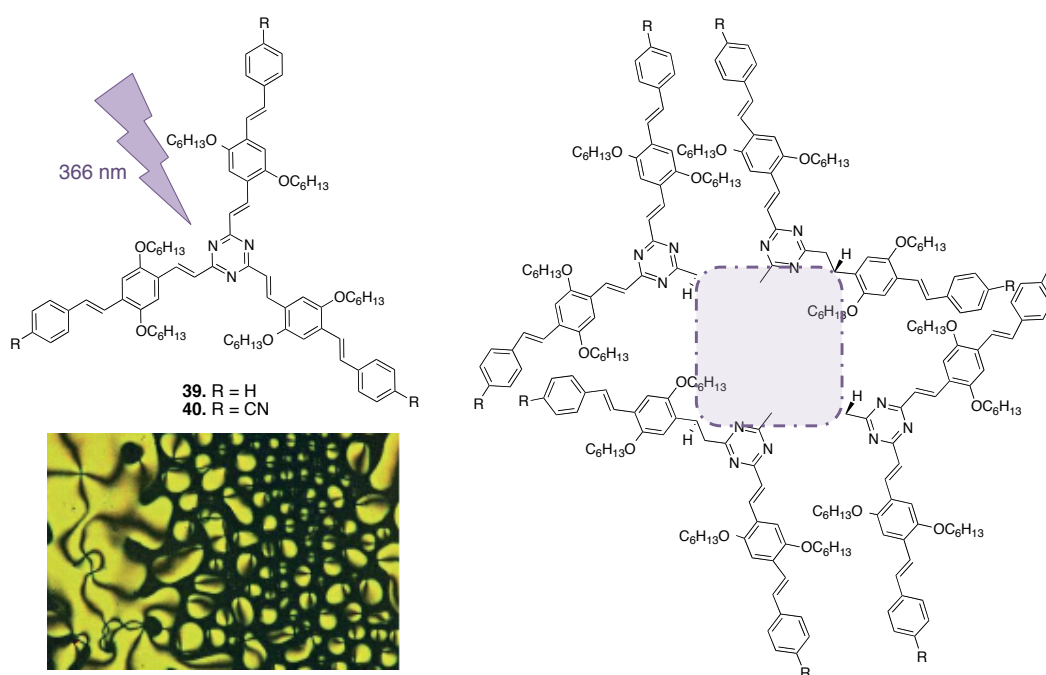
Meier et al. han descrito una serie de compuestos derivados de 2,4,6-trifenilestiril-1,3,5-triazina preparados mediante reacciones de condensación en medio básico del compuesto 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazina con benzaldehídos (Figura 2.48).<sup>103</sup> Cuando estos compuestos poseen al menos seis cadenas flexibles en la periferia, exhiben mesomorfismo de tipo columnar con una simetría hexagonal. El derivado con nueve cadenas hexiloxi presenta en el estado cristalino un orden columnar helicoidal que al calentar da lugar a una mesofase columnar hexagonal desordenada. La irradiación de los derivados de nueve cadenas con luz de 366 nm da lugar a reacciones de ciclodimerización, que causan un descenso de los puntos de aclaramiento a 95 °C (sin irradiar 112 °C). Debido a que los dímeros formados no se mezclan con dominios no irradiados, estos derivados son buenos candidatos para materiales cristal líquido aplicados en el almacenamiento de datos, ya que el proceso de fotociclodimerización solo ocurre en la mesofase y no se produce en el estado cristalino.



**Figura 2.48.** Estructura molecular de derivados basados en 2,4,6-tris(fenilvinil)-1,3,5-triazina. En las imágenes se encuentra (a) el difractograma del orden helicoidal de la fase cristalina para **37**. Microfotografías (b) del experimento hecho irradiando la zona birrefringente y tapando la otra zona de la fuente de luz, (c) de ambas zonas llevadas al líquido isotrópico y enfriadas a temperatura ambiente y (d) a 95 °C con la zona irradiada en el estado líquido isotrópico y la zona sin irradiar en la mesofase.

<sup>103</sup> a) Meier, H.; Karpuk, E.; Holst, H. C., *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 4173-4180; b) Holst, H. C.; Pakula, T.; Meier, H., *Tetrahedron*, **60**, **2004**, 6765-6775.

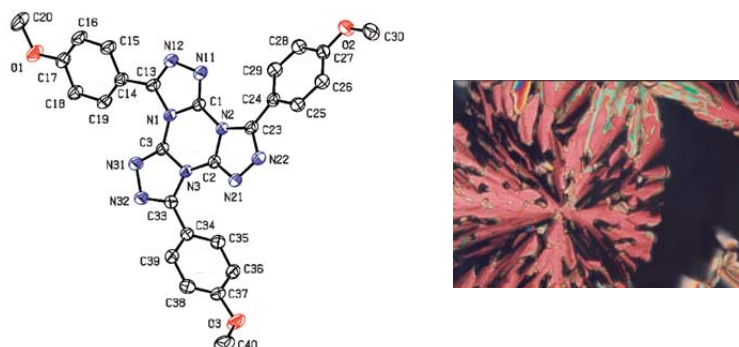
Los mismos autores describen los efectos de la extensión de la conjugación de este sistema molecular, alargando las ramas con tres grupos oligofenilviniliden (OPV) (Figura 2.49).<sup>104</sup> Estos derivados con y sin un grupo ciano terminal son sistemas cristalinos que presentan una mesofase nemática columnar con un intervalo de temperatura mayor en el caso del ciano derivado debido al carácter donador-aceptor-donador que posee la molécula. Al igual que el derivado **37**, estos compuestos son sensibles a la irradiación con luz ultravioleta (366 nm) rompiendo el orden mesomorfo. Esta desaparición de las mesofases la atribuyen a una fotociclodimerización estadística entre los alquenos internos de la molécula que son más polares que los externos. Sin embargo, y sorprendentemente si comparamos con el derivado **37**, la irradiación de las fases cristalinas dan un proceso estero-, quimio- y regioselectivo de fotociclodimerización (Figura 2.49).



**Figura 2.49.** Estructura molecular de los derivados cristal líquido basado en triazinas trisustituidas con tres grupos de OPV. El crecimiento de una mesofase nemática se muestra en la microfotografía. A la derecha se muestra la estructura formada tras la irradiación con luz ultravioleta en la fase cristalina de **39**.

<sup>104</sup>Meier, H.;Lehmann, M.; Holst, H. C.; Schwöppe, D., *Tetrahedron*, 60, **2004**, 6881-6888.

Para finalizar Gallardo et al. han descrito recientemente cristales líquidos basados en un núcleo condensado derivado de triazina, la tris-1,2,4-triazolo-1,3,5-triazina<sup>105</sup> por reacción de Huisgen<sup>106</sup> de feniltetrazoles y cloruro cianúrico (Figura 2.50).



**Figura 2.50.** Estructura DRX en monocristal para el núcleo de tris-1,2,4-triazolo-1,3,5-triazina con grupos metoxilo en la periferia y textura observada para la mesofase columnar hexagonal presentada por el derivado con seis cadenas dodeciloxilo.

Los derivados de tres cadenas de seis, ocho, diez y doce átomos de carbono en la periferia no son mesomorfos. Sin embargo, el derivado con seis cadenas dodeciloxilo muestra una mesofase columnar hexagonal desde 92 °C hasta 207 °C con una periodicidad de apilamiento de 3.5 Å. Otro aspecto interesante de los compuestos es su emisión azul observada en disolución la cual se desplaza al ultravioleta cercano en película delgada.

<sup>105</sup>a) Cristiano, R.; Gallardo, H.; Bortoluzzi, A. J.; Bechtold, I. H.; Campos, C. E. H.; Longo, R. L., *Chem. Commun.*, **2008**, 5134-5136.; b) Gallardo, H.; Magnano, R.; Bortoluzzi, A. J., *Liq. Cryst.*, **2001**, 1345-1352.

<sup>106</sup>Huisgen, R.; Sturm, H. V.; Seidel, M., *Chem. Ber.*, 94, **1961**, 1555.



### **3. Objetivos y planteamiento**





### 3. Objetivos y planteamiento

#### 3.1. Objetivos

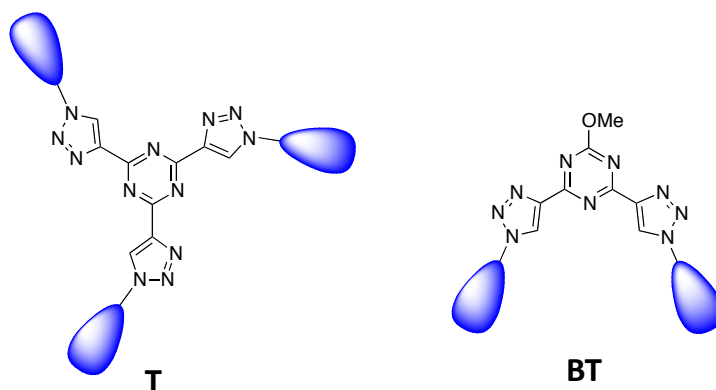
El objetivo principal de esta memoria es ***obtener nuevos materiales funcionales autoorganizados con orden columnar formados por moléculas que poseen un núcleo aceptor de electrones derivado de triazina.***

Para abordar este objetivo, se propusieron unos objetivos específicos que permitieran el desarrollo de materiales moleculares capaces de aunar múltiples funciones a través de un diseño molecular apropiado:

- Capacidad de autoensamblaje en columnas con la generación de fases cristal líquido columnar estables en amplios intervalos de temperatura y que retengan el orden a temperatura ambiente.
- Afinidad electrónica alta que dé lugar a materiales con valores de LUMO adecuados para actuar como semiconductores de tipo *n*.
- Luminiscencia, con el interés añadido de poder actuar a la vez como un material luminiscente y semiconductor en dispositivos OLEDs u OLETs.
- Posibilidad de incorporar otros mesógenos columnares en la periferia con características electrónicas complementarias para segregar columnas dadoras yceptoras de electrones.

#### 3.2. Planteamiento

Para abordar estos objetivos se diseñaron dos nuevas estructuras mesógenas derivadas de bis- y tris-triazolil-triazina, **T** y **BT** (Figura 3.1), cuyo procedimiento de síntesis resulta eficaz y versátil para poder incorporar los diferentes fragmentos moleculares que cumplan con los requisitos exigidos por los objetivos planteados.



**Figura 3.1.** Estructura molecular de los nuevos núcleos azaaromáticos Trisustituidos (**T**) y Bisustituidos (**BT**).

El propio núcleo pro-mesógeno derivado de 1,3,5-triazina o *s*-triazina cumple con el carácter aceptor de electrones. Además, el anillo de triazina es un excelente sintón supramolecular y tiene gran tendencia a dar organizaciones cristal líquido de tipo columnar.<sup>1</sup> La funcionalización del anillo de triazina con anillos de triazol permite aumentar el número de nitrógenos aromáticos, y por tanto incrementar el carácter deficiente en electrones del núcleo que puede hacer a los nuevos mesógenos interesantes para su aplicación en el campo de semiconductores de tipo *n* basados en cristales líquidos columnares.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(a) Barberá, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 458-464; (b) Barberá, J.; Puig, L.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 128, 4487-4492; (c) Yagai, S.; Nakajima, T.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S.; Karatsu, T.; Kitamura, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 11134-11139; (d) Akapova, O. B.; Frolova, T. V.; Usoltseva, N. V., *Rus. J. Gen. Chem.*, **2007**, 77, 103-110; (e) Lee, S. J.; Chang, J. Y., *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 7493-7497; (f) Lee, C. H.; Yamamoto, T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2002**, 378, 13-21; (g) Chen, H.-F.; Yang, S. J.; Tsai, Z.-H.; Hung, W. Y.; Wang, T. C.; Wong, K. T., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 8112-8118.

<sup>2</sup>(a) Pieterse, K.; Lauritsen, A.; Schening, A.; Vekenemans, J.; Meijer, *Chem. Mater.*, **2003**, 9, 5597; (b) Lehmann, M.; Kestemont, G.; Aspe, R. G.; Buess-Herman, C.; Koch, M. H. J.; Debije, M. G.; Piris, J.; de Haas, M. P.; Warman, J. M.; Watson, M. D.; Lemaire, V.; Cornil, J.; Geerts, Y. H.; Gearba, R.; Ivanov, D. A. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3349-3362; (c) Gearba, R.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J.; Barberá, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1614-1618; (d) An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.

Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2580–2583.

Además, la incorporación de los anillos de 1,2,3-triazol al núcleo de triazina puede ser accesible a través de la reacción de *cicloadición 1,3-dipolar de azidas a alquinos catalizada por Cu(I)* (CuAAC).<sup>3</sup> Este procedimiento sintético es suficientemente versátil como para plantear la incorporación de diversas características que aporten funcionalidad añadida a las moléculas como:

- i) crear una periferia aromática para dar lugar a sistemas luminiscentes a nivel molecular y tratar de transferir dicha propiedad molecular a la organización supramolecular columnar.
- ii) introducir la componente entrópica al sistema necesaria para la generación de propiedades cristal líquido mediante la incorporación de sustituyentes con cadenas alcoxílicas terminales de diez átomos de carbono.
- iii) disponer de un núcleo con átomos de nitrógeno capaces de incorporar al sistema pequeños cationes por interacciones ión-dipolo.
- iv) incorporar otros mesógenos con características electrónicas complementarias, como el trifenileno que es una unidad mesógena electro-dadora.

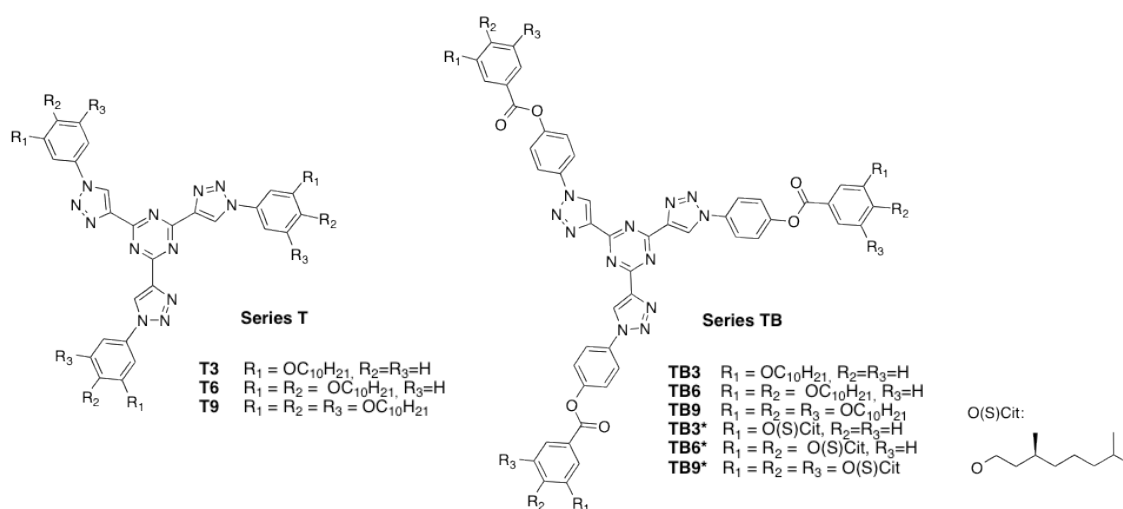
---

<sup>3</sup>Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952– 3015.

De acuerdo a este planteamiento, el trabajo realizado en la memoria se ha clasificado en los siguientes capítulos:

### Compuestos derivados de tristriazoliltriazina (Series T y TB)

Las estructuras estudiadas en este capítulo poseen el núcleo 2,4,6-tris(1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (**T**). Se distinguen dos series en función del sustituyente incorporado al anillo de triazol (Figura 3.3):



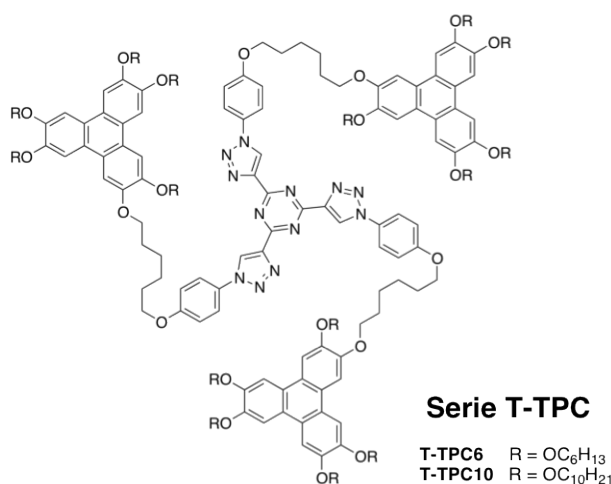
**Figura 3.3.** Estructura molecular de los derivados de la serie **T** y serie **TB**.

### Compuestos con sales de litio (Series TLi y TBLi)

Se recoge en este apartado la incorporación de cationes  $\text{Li}^+$  a los materiales de las series **T** y **TB**. Dichos iones pueden alojarse en la organización supramolecular sin alterar el orden columnar por interacciones ión-dipolo.

### Compuestos derivados de tristriazoliltriazina que incorporan trifenileno (Serie T-TPC<sub>n</sub>)

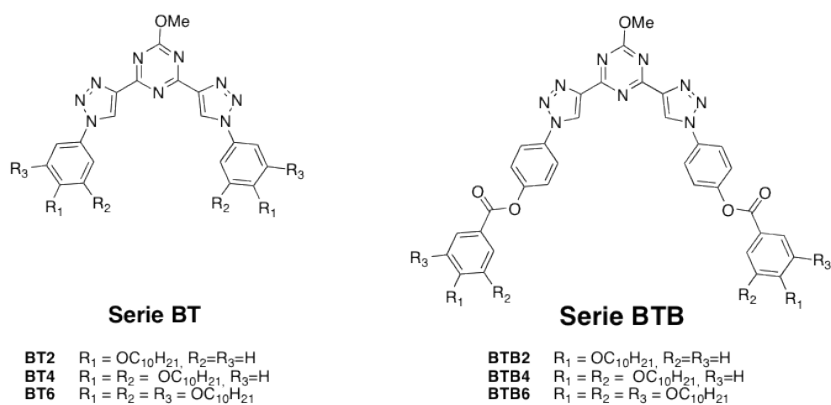
Las estructuras estudiadas en este capítulo incorporan dos tipos de anillo trifenileno al núcleo 2,4,6-tris(1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (**T**) a través de un espaciador flexible (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Estructura molecular de la serie T-TPC<sub>n</sub>.

### Compuestos derivados de bistriazoliltriazina (Series BT y BTB)

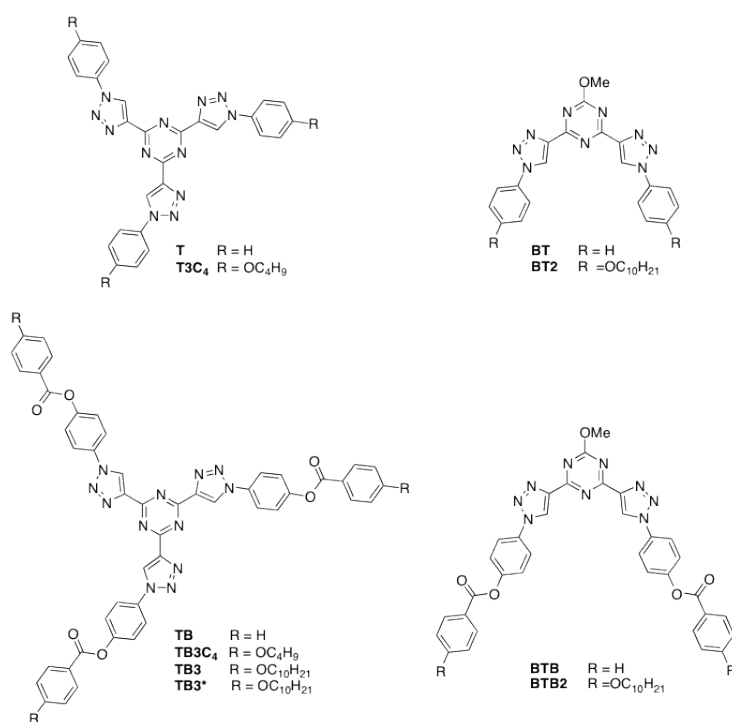
Las estructuras estudiadas en este capítulo poseen el núcleo 2-metoxi-4,6-bis(1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (**BT**). Se distinguen dos series en función del sustituyente introducido en el anillo de triazol (Figura 3.5).



**Figura 3.5.** Estructura molecular de los derivados de la serie BT y serie BTB.

## Estudio estructural de los núcleos y obtención de micro y nanoestructuras

En este apartado se describen los compuestos sintetizados para la obtención de monocristales que nos puedan permitir resolver la estructura de monocristal de los nuevos núcleos sintetizados. Para ello se han diseñado moléculas sin cadenas alcoxílicas o con cadenas *n*-butiloxi (Figura 3.6).



**Figura 3.6.** Estructura molecular de los compuestos estudiados en el capítulo 8.

Al final de cada uno de los capítulos se encuentra recogida toda la información correspondiente a la parte experimental, incluyendo los procedimientos de síntesis de los compuestos y los datos de caracterización estructural.

Finalmente en el último capítulo se anexan las técnicas y aparatos utilizados en el desarrollo del trabajo descrito en esta memoria.

#### **4. Compuestos derivados de tristriazoliltriazina (Series T y TB)**





#### 4. Compuestos derivados de tritriazoliltriazina (Series T y TB)

Las estructuras estudiadas en este capítulo son las derivadas del núcleo 2,4,6-tris(1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (Figura 4.1). La simetría de estos derivados es, *a priori*,  $C_3$ , lo que juega a favor de una autoorganización en columnas para dar lugar a mesomorfismo de tipo columnar.

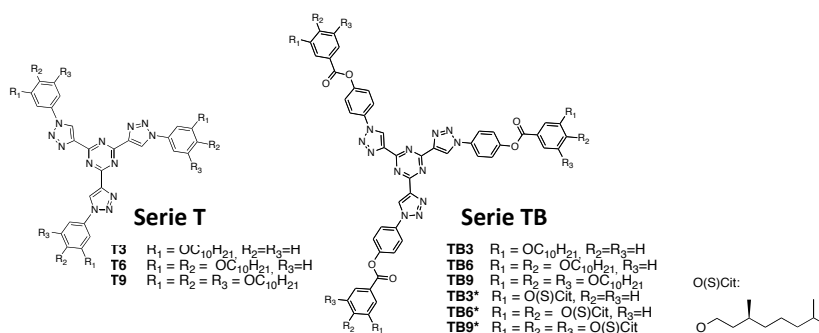
Se han preparado dos series que se diferencian en la estructura de las ramas periféricas:

1) la serie **T**, que posee una rama corta con un anillo aromático (grupo alcoxifenilo).

2) la serie **TB**, que posee una rama de mayor longitud con dos anillos aromáticos unidos por un grupo éster (grupo alcoxibenzoiloxifenilo).

Los sustituyentes terminales (R) son cadenas hidrocarbonadas en distinto número para dotar al sistema de flexibilidad y dar lugar al comportamiento cristal líquido. Se preparan compuestos que contienen un total de 3, 6 ó 9 cadenas *n*-deciloxi (series **T** y **TB**), y 3, 6, ó 9 cadenas quirales (*S*)-3,7-dimetiloctiloxi (en la serie **TB**).

Se han estudiado las propiedades mesomorfas, ópticas y electrónicas de los compuestos. A continuación, se exponen los resultados obtenidos así como la discusión sobre la relación entre la estructura molecular y las propiedades observadas.



**Figura 4.1.** Estructura molecular de los derivados de la serie **T** y serie **TB**.

#### 4.1. Síntesis

La preparación de los compuestos derivados de tris-triazolil-triazina se lleva a cabo mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar de azidas a alquinos (reacción de Huisgen)<sup>1</sup> catalizada por Cu(I), conocida por sus siglas en inglés como CuAAC.<sup>2</sup>

La reacción CuAAC pertenece a la denominada “click chemistry”, un término introducido por Sharpless et al. en 2001 para describir un grupo de reacciones químicas que transcurren con altos rendimientos, permiten sintetizar moléculas en un amplio espectro de aplicación, dan lugar a subproductos fáciles de eliminar y que son estereoselectivas.<sup>3</sup> Este tipo de reacción da lugar a 1,2,3-triazoles y transcurre con regioselectividad (se obtiene únicamente el triazol 1,4-disustituído), altos rendimientos, tiempos relativamente cortos y es compatible con la presencia de otros grupos funcionales. La mayoría de las reacciones CuAAC descritas utilizan alquinos terminales y azidas alifáticas como precursores, siendo los ejemplos con azidas aromáticas bastante escasos.<sup>4</sup> El estudio de la reacción CuAAC utilizando precursores aromáticos abre nuevas posibilidades hacia la obtención de moléculas conjugadas con propiedades de interés para el campo de Ciencia de Materiales, como es el caso de las estructuras propuestas en esta memoria.

---

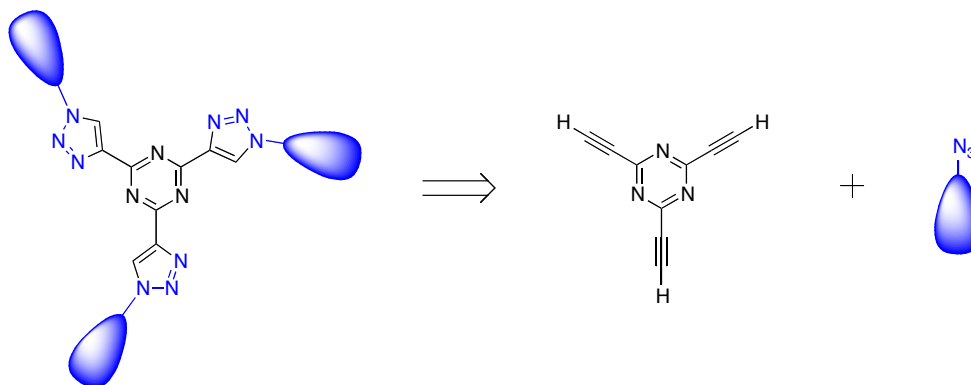
<sup>1</sup>a) Huisgen, R., *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 613-628. (b) Huisgen, R.; Szeimies, G.; Moebius, L., *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494-2507.

<sup>2</sup>a) Tornøe, C. W.; Meldal, M. *Peptidotriazoles: Copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions on solid-phase, Peptides*, 2001, *Proc. Am. Pept. Symp.*; American Peptide Society and Kluwer Academic Publishers: San Diego, 2001; pp 263-264. (b) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057-3064. (c) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, B. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2596-2599.

<sup>3</sup>Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004-2021.

<sup>4</sup>(a) Li, Y.; Flood, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2649- 2652. (b) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 952-981. (c) Gallardo, H.; Bortoluzzi, A. J.; Pereira de Oliveira Santos, D. M. *Liquid Crystals* **2008**, 35, 719-725; d) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952- 3015.

En nuestro caso, el análisis retrosintético de las estructuras planteadas nos lleva a necesitar azidas aromáticas, poco exploradas en la literatura, y un trisalquino aromático derivado de triazina (Esquema 4.1). Hay que reseñar que en el momento de ensayar esta reacción no se habían descrito reacciones CuAAC con alquinitriazinas.



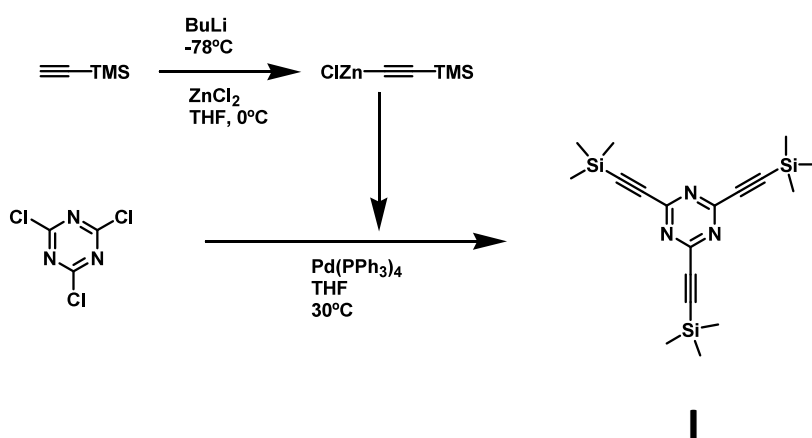
**Esquema 4.1.** Esquema retrosintético para la síntesis de los derivados de la serie **T** y serie **TB** basados en tris-triazolil-triazina.

El alquino derivado de triazina, 2,4,6-trietinil-1,3,5-triazina es accesible a partir del derivado protegido 2,4,6-tris(trimetilsililetinil)-1,3,5-triazina (**I**), que se prepara según el procedimiento descrito por Sonoda et al. (Esquema 4.2).<sup>5</sup> El método utiliza una reacción de acoplamiento catalizada por paladio de tipo Negishi para introducir grupos etinilo en el anillo de 2,4,6-triclorotriazina o cloruro cianúrico.<sup>6</sup> En un primer paso, se genera clorotrimetilsililetinilzinc(II) por reacción de trimetilsililacetileno con butilitio y posterior adición de cloruro de zinc(II). El cloruro de organozinc se adiciona sobre una disolución de cloruro cianúrico en THF que contiene una cantidad catalítica de tetraquistrifenilfosfinapaladio(0).

<sup>5</sup>Sonoda, M.; Inaba, A.; Itahashi, K.; Tobe, Y., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2419-2422.

<sup>6</sup>a) King, A. O.; Okukado, N.; M.; Negishi, E.-I., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 683-684; b) Huang, Z.; Qian, M.; Babinski, D. J.; Negishi, E.-I., *Organometallics*, **2005**, 24, 475-478; c) Negishi, E.-I.; Anastasia, L., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1979-2017.

El compuesto **I** se obtiene en forma de sólido blanco con un rendimiento del 81%, es estable y se puede almacenar durante tiempos prolongados. Los intentos de eliminación de los grupos trimetilsililo para obtener el producto final 2,4,6-trietinil-1,3,5-triazina dieron lugar a mezclas de productos de descomposición y/o polimerización, y no pudo ser aislado debido a su poca estabilidad.

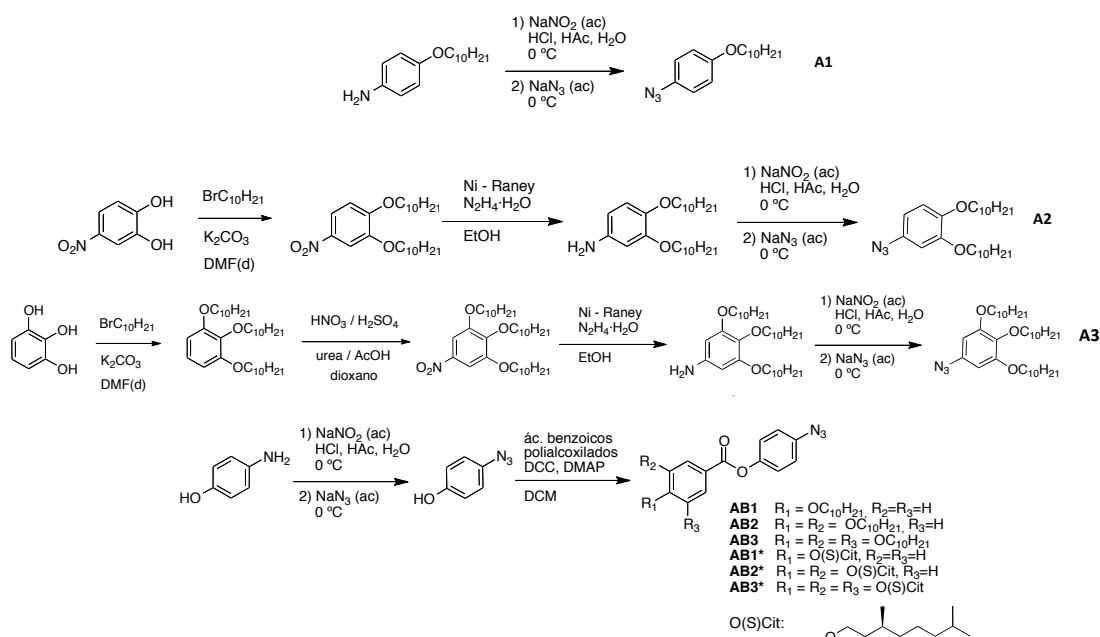


**Esquema 4.2.** Síntesis del derivado tris-2,4,6-tris(trimetilsilil)etinil-1,3,5-triazina (**I**).

Las azidas aromáticas necesarias (**A**, **AB**) se preparan a partir de anilinas por diazotización y posterior reacción con azida de sodio (Esquema 4.3).

Las anilinas 4-butoxianilina y 4-deciloanilina son accesibles comercialmente. El resto se preparan mediante rutas sintéticas que engloban varios pasos (Esquema 4.3).

La 3,4-dideciloanilina se obtiene por alquilación del 4-nitrocatecol con bromuro de decilo, y posterior reducción con níquel Raney e hidrazina en etanol. La 3,4,5-trideciloanilina se prepara a partir de pirogalol, mediante triple alquilación con bromuro de decilo, nitración en la posición 5<sup>7</sup> y reducción a anilina con níquel Raney en etanol.



**Esquema 4.3.** Síntesis de las azidas aromáticas **A** y **AB**.

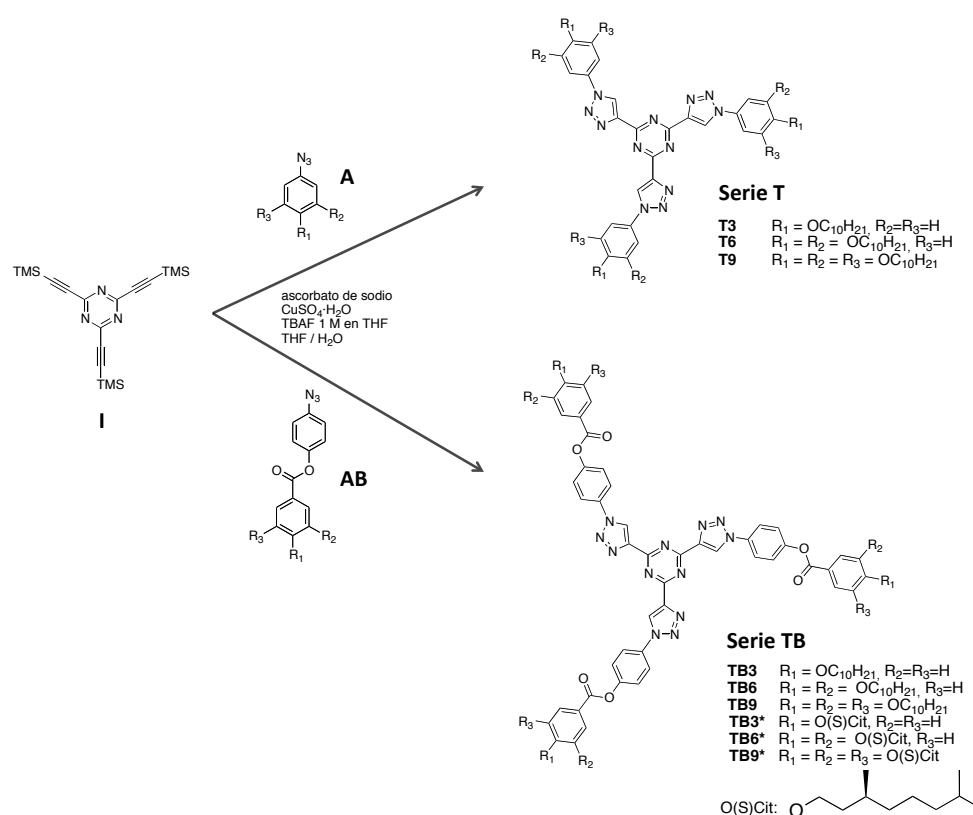
Las azidas aromáticas de la serie **AB** se preparan a partir del 4-azidofenol, obtenido a partir de 4-aminofenol.<sup>8</sup> El 4-azidofenol se esterifica con ácidos carboxílicos aquirales, con 1, 2, o 3 cadenas terminales deciloxy, y quirales, con 1, 2 o 3 cadenas terminales (S)-3,7-dimetiloctiloxy, en presencia de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) con buenos rendimientos (83% o cuantitativos).

Con los precursores alquino (**I**) y azida (**A** y **AB**) preparados, y dado que el alquino desprotegido 2,4,6-trietinil-1,3,5-triazina no pudo ser aislado, se ensayó una reacción en la que en un solo paso se eliminan los 3 grupos

<sup>7</sup>Barberá, J.; Giménez, R.; Gimeno, N.; Marcos, M.; Pina, M. C.; Serrano, J. L., *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 651-661.

<sup>8</sup>Courme, C.; Gillon, S.; Gresh, N.; Vidal, M.; Garbay, C.; Florent, J.-C.; Bertounesque, E., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 4542-4545.

trimetilsililo del compuesto **I** y tiene lugar la triple reacción CuAAC de **I** con **A** o **AB** (Esquema 4.4).<sup>9</sup> Este procedimiento sintético se lleva a cabo con éxito gracias a la ortogonalidad de la “click chemistry”, que permite que puedan tener lugar varias transformaciones químicas sin interferencia entre ellas.<sup>10</sup> La reacción transcurre a temperatura ambiente, en una mezcla de THF/H<sub>2</sub>O, fluoruro de tetrabutilamonio y con cobre(I) como catalizador, generado a partir de sulfato de cobre(II) y ascorbato de sodio. Los rendimientos obtenidos para la triple desprotección/cicloaddición “one-pot” son moderados, del orden del 50% para el producto aislado.

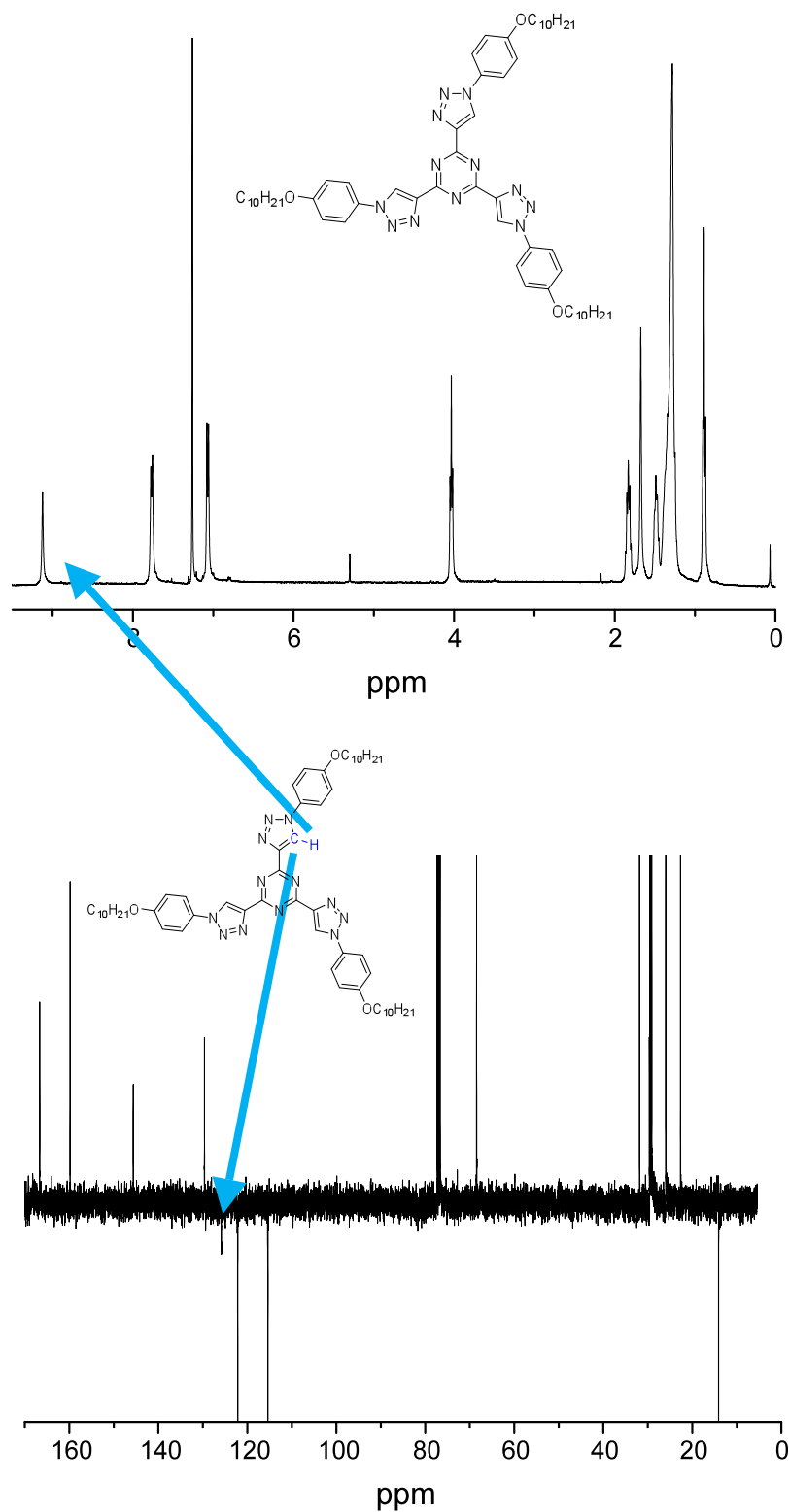


**Esquema 4.4.** Síntesis de los derivados de las serie **T** y la serie **TB**.

<sup>9</sup>Thibault, R. J.; Takizawa, K.; Lowenheim, P.; Helms, B.; Mynar, J. L.; Frechet, J. M.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12084–12085.

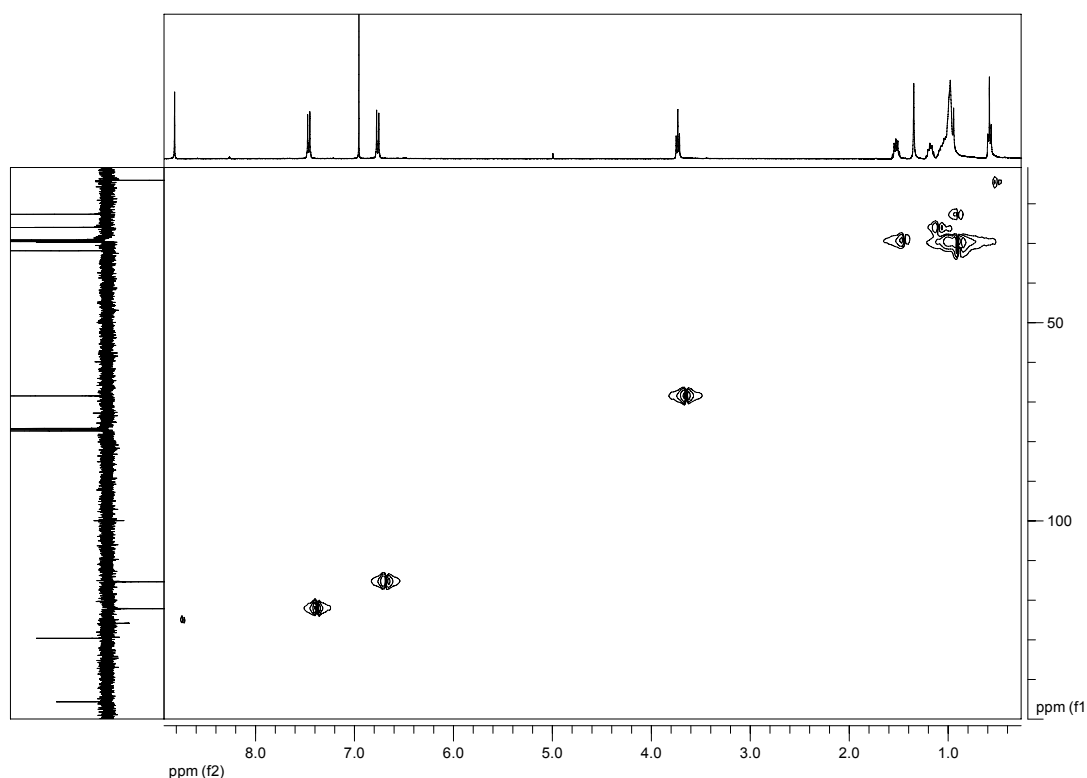
<sup>10</sup>(a) Malkoch, M.; Thibault, R. J.; Drockenmuller, E.; Voit, B.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14942– 14949. (b) Chittaboina, S.; Xie, F.; Wang, Q. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2331–2336.

La reacción es estereoselectiva y únicamente se obtienen triazoles 1,4-disustituídos, lo que se comprueba por la aparición de un singlete en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  alrededor de 9,12 - 9,27 ppm, correspondiente al protón del triazol en posición 5. Esta señal de protón correlaciona con la señal de carbono situada a 125 ppm en el experimento de  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$  HSQC (Figura 4.2 y Figura 4.3). Los procedimientos experimentales y los datos de caracterización de los compuestos de las series **T** y **TB** y sus precursores se encuentran recogidos en el apartado 4.8.



**Figura 4.2.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -APT para el derivado T3.





**Figura 4.3.** Espectros de  $^1\text{H}$  -  $^{13}\text{C}$ -HSQC para el derivado **T3**.

## 4.2. Propiedades térmicas

Los compuestos finales (Serie **T** y **TB**) se han caracterizado mediante microscopia óptica con luz polarizada (MOP) y platina calefactora, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Los datos correspondientes a las transiciones de fase observadas durante el primer ciclo de enfriamiento del líquido isotrópico y el posterior ciclo de calentamiento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  se recogen en la Tabla 4.1. Todas las temperaturas pertenecen al onset de la transición a no ser que se indique lo contrario.

**Tabla 4.1.** Propiedades térmicas y mesomorfas.

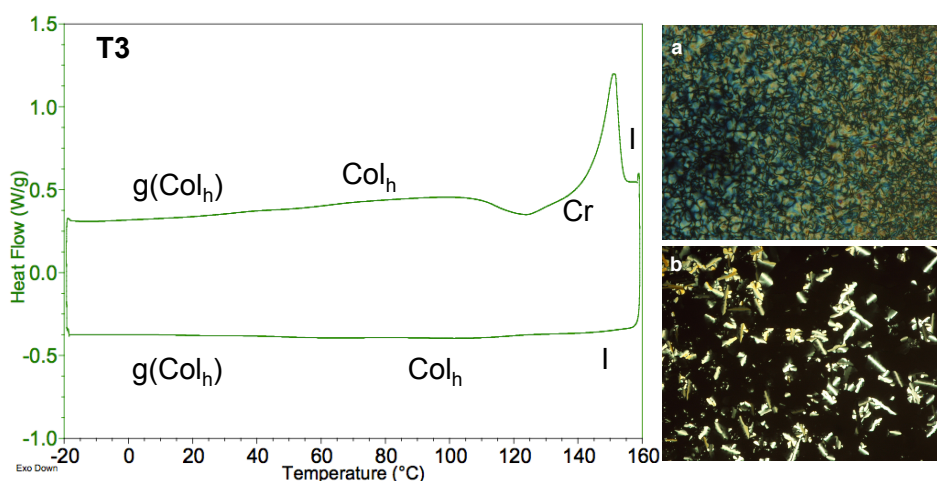
Transiciones de fase <sup>a</sup> T / °C ( $\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup> )	
<b>T3</b>	I 123 <sup>b</sup> (2.1) Col <sub>h</sub> 50 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 55 Col <sub>h</sub> 120 (-16.9) Cr 150 (26.1) I
<b>T6</b>	I 185 (4.0) Col <sub>h</sub> 18 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 28 Col <sub>h</sub> 194 (5.3) I
<b>T9</b>	I 172 (10.6) Col <sub>h</sub> 18 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 23 Col <sub>h</sub> 183 (10.6) I
<b>TB3</b>	Cr 218 <sup>b</sup> I <sup>desc.</sup>
<b>TB6</b>	I 146 (0.8) Col <sub>h</sub> 64 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 74 Col <sub>h</sub> 151 (0.7) I
<b>TB9</b>	I 149 (2.5) Col <sub>h</sub> 58 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 71 Col <sub>h</sub> 151 (2.2) I
<b>TB3*</b>	Cr 212 <sup>b</sup> I <sup>desc.</sup>
<b>TB6*</b>	I 145 (1.2) Col <sub>h</sub> 57 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 66 Col 149 (1.3) I
<b>TB9*</b>	I 115 (2.8) Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> 120 (3.0) I

(a) Cr = cristal, Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal, g(Col<sub>h</sub>) = fase vítrea, I = líquido isotrópico. (b) Datos de DSC correspondientes al primer calentamiento, desc. = descomposición.

Como se puede observar en la Tabla 4.1 la mayoría de los compuestos presentan mesofases columnares hexagonales con amplios intervalos de temperatura. Solamente los derivados con tres cadenas periféricas **TB3** y **TB3\*** no son cristal líquido sino sólidos cristalinos con alto punto de fusión que funden con descomposición.

En la serie **T** todos los compuestos son cristal líquido. El compuesto **T3**, con tres cadenas deciloxi, presenta una mesofase columnar hexagonal monótrapa, es decir, únicamente aparece en el proceso de enfriamiento. El compuesto se obtiene como un sólido cristalino que funde a líquido isotrópico a 150 °C. Al enfriar rápido, el compuesto no cristaliza sino que vitrifica (Figura 4.4), pero, dependiendo de la velocidad de enfriamiento, se puede observar en

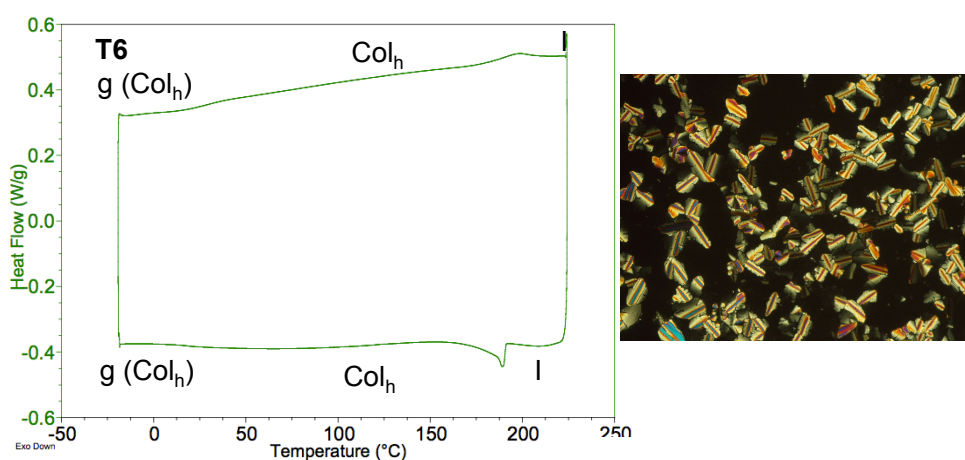
algunos casos la aparición de una mesofase a 123 °C que, a veces, tiene lugar simultáneamente con una cristalización parcial. En el termograma se observa una transición vítrea a 50 °C tras la cual el compuesto vitrifica reteniendo el orden de la mesofase. En el segundo calentamiento sucede un proceso de cristalización fría a 120 °C seguido de la fusión del material a 150 °C. Al MOP la mesofase muestra una textura inespecífica (Figura 4.4a), pero en una prueba de miscibilidad con el compuesto **T6** se observa una mezcla homogénea con textura característica de una mesofase columnar hexagonal (Figura 4.4b). El observar mesofases columnares en compuestos con sólo 3 cadenas alcoólicas es bastante inusual.<sup>11</sup>



**Figura 4.4.** Termograma correspondiente al primer proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento para **T3**. (a) Microfotografía de la textura observada al MOP en la mesofase a 123 °C. (b) Microfotografía de la textura observada al MOP en la mesofase que presenta la prueba de miscibilidad entre **T3** y **T6**.

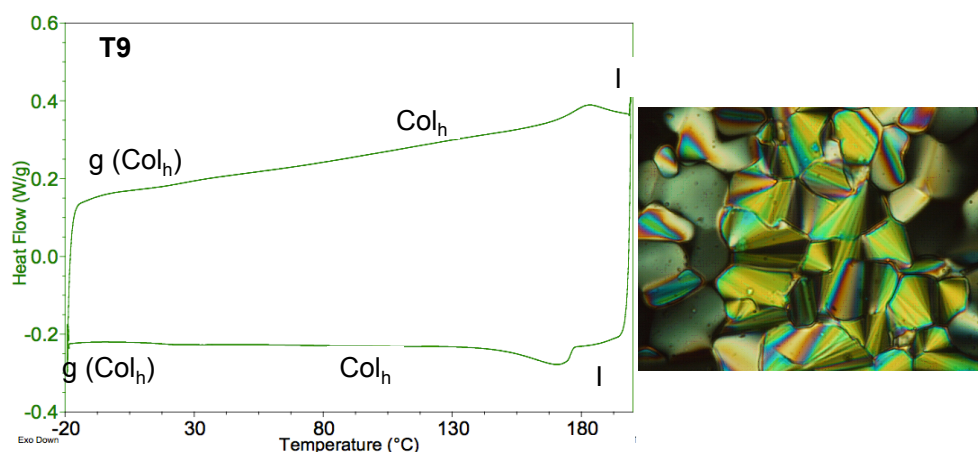
<sup>11</sup>Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4832-4887.

El compuesto **T6** con seis cadenas deciloxi presenta al MOP una textura que incluye dominios birrefringentes con líneas rectas y zonas homeótropas típica de mesofases columnares hexagonales (Figura 4.5). En el DSC se observa únicamente una transición de mesofase a líquido isótropo a 194 °C en el barrido de calentamiento, y en el enfriamiento se observa un pico exotérmico a 185 °C. Esto indica que la mesofase es enantiótrope, es decir, termodinámicamente estable. El compuesto vitrifica reteniendo la organización de la mesofase, pues en el DSC se observa una transición vítrea a 28 °C (Figura 4.5).



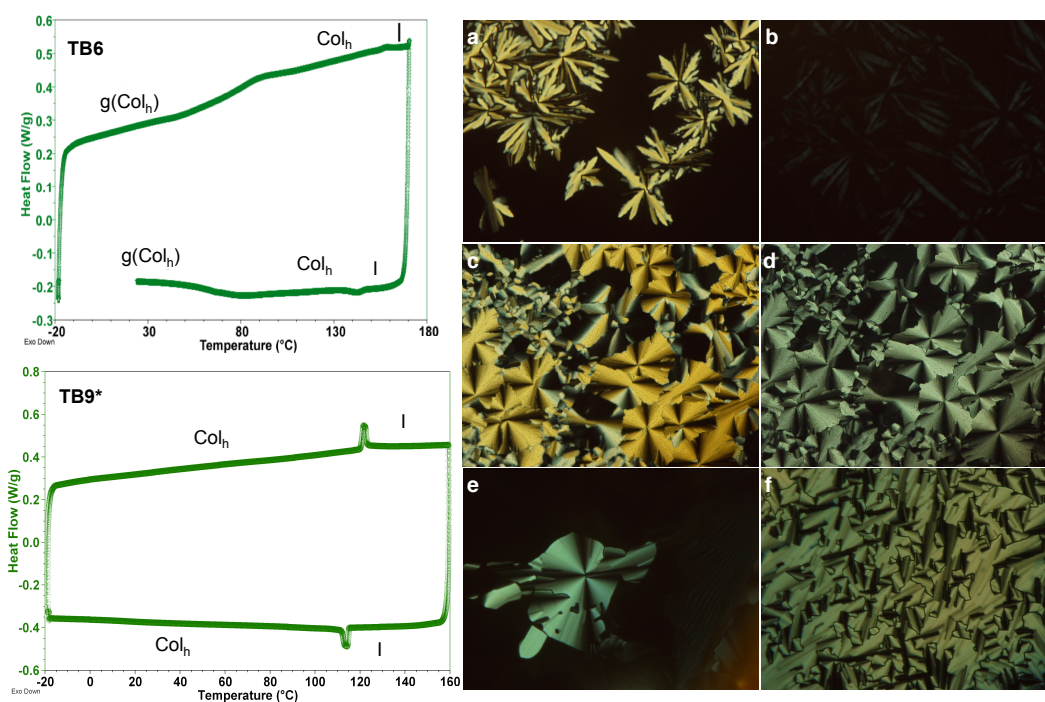
**Figura 4.5.** Termograma correspondiente al primer proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento para **T6**. Microfotografía de la textura observada al MOP en la mesofase.

El compuesto **T9**, con nueve cadenas deciloxi, muestra un comportamiento similar a **T6**, con una mesofase columnar hexagonal que presenta una textura típica de este tipo de mesofase y se transforma en líquido isótropo a 183 °C (Figura 4.6).



**Figura 4.6.** Termograma correspondiente al primer proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento para **T9**. Microfotografía de la textura observada al MOP en la mesofase.

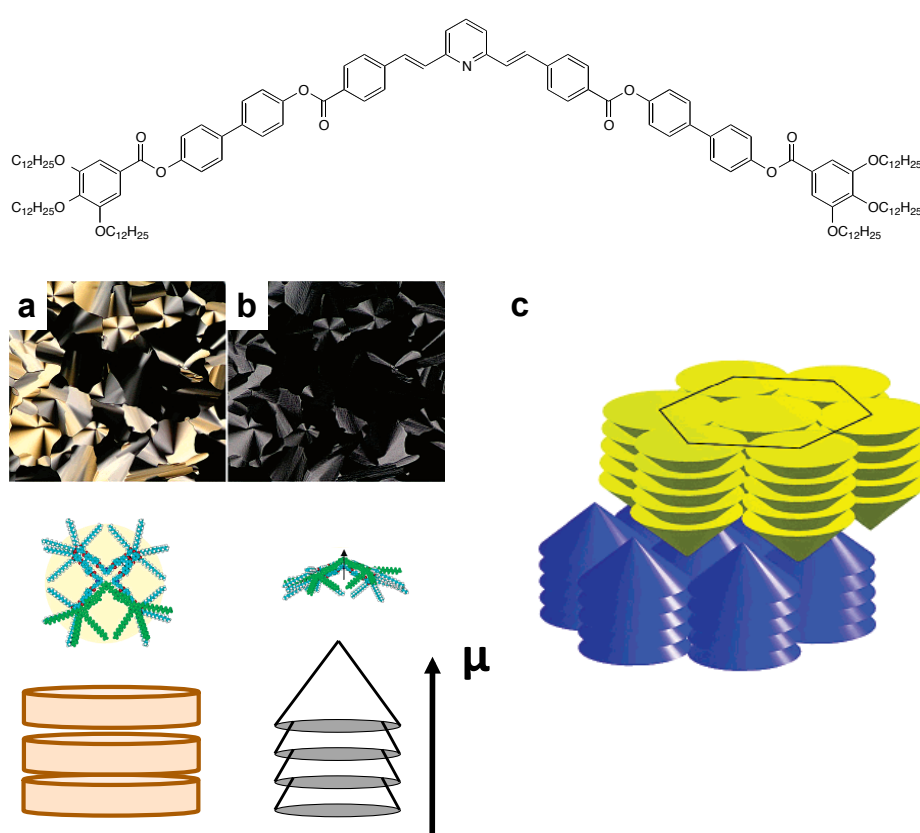
Los derivados de la serie **TB**, con grupos ester en la estructura radial, también son cristal líquido en intervalos amplios de temperatura cuando poseen un total de seis o nueve cadenas aquirales (**TB6** y **TB9**) o quirales (**TB6\*** y **TB9\***). Las texturas son de tipo helecho, cónico-focal u homeótrofa (Figura 4.7), todas ellas típicas de mesofases columnares. Los termogramas de DSC presentan un pico correspondiente a la transición de cristal líquido a líquido isotrópico (punto de aclaramiento) y una transición vítrea a temperaturas muy similares para todos ellos, excepto en el caso del compuesto **TB9\*** en el que el punto de aclaramiento es menor, no se observa transición vítrea ( $T_g$ ) y es fluido a temperatura ambiente (Figura 4.7). En los compuestos **TB6** y **TB6\*** se observa, únicamente en el primer ciclo de calentamiento, un pico adicional a 162 °C y 155 °C, respectivamente, debido probablemente a un proceso de fusión parcial por coexistencia de una fase cristalina con la mesofase.



**Figura 4.7.** Izq: Termograma del primer proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento para **TB6** (similar a los observados para los derivados **TB6\*** y **TB9**) y **TB9\***. Dcha: Microfotografías de las texturas observadas por MOP para **TB6** (a) 140 °C, (b) 45 °C; **TB6\*** (c) 135 °C, (d) 43 °C; y para **TB9** (e) 158 °C, (f) 137 °C.

El compuesto **TB6** exhibe una textura al MOP en forma de helecho cuando se enfría desde el líquido isotrópico, típica de mesofases columnares. Al enfriar más, y coincidiendo con la zona de vitrificación, se observa un marcado descenso de la birrefringencia (Figura 4.7a-b). Un comportamiento similar se observa para el análogo quiral **TB6\***, que muestra una textura en forma de abanicos (Figura 4.7c-d). Aunque la disminución de la birrefringencia óptica sucede a la misma temperatura que la transición vítrea, no está relacionado únicamente con la vitrificación de las cadenas periféricas (proceso para el cual no se observa descenso de birrefringencia), sino que implica además algún tipo de reorganización de las moléculas más profunda. Un fenómeno similar ha sido

descrito en la bibliografía por Gorecka et al. en mesofases columnares en las que una sección de columna está formada por más de una molécula.<sup>12</sup> Estos autores proponen que el descenso de la birrefringencia se debe a que tiene lugar un cambio en la orientación de las moléculas pasando de una fase columnar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ), con las moléculas situadas en el plano de los discos, a una fase columnar hexagonal polar ( $\text{Col}_h\text{P}$ ) en la que las moléculas se reorientan para dar lugar a un cono y generar un momento dipolar axial (Figura 4.8). Este nuevo modo de apilamiento daría lugar a un descenso de



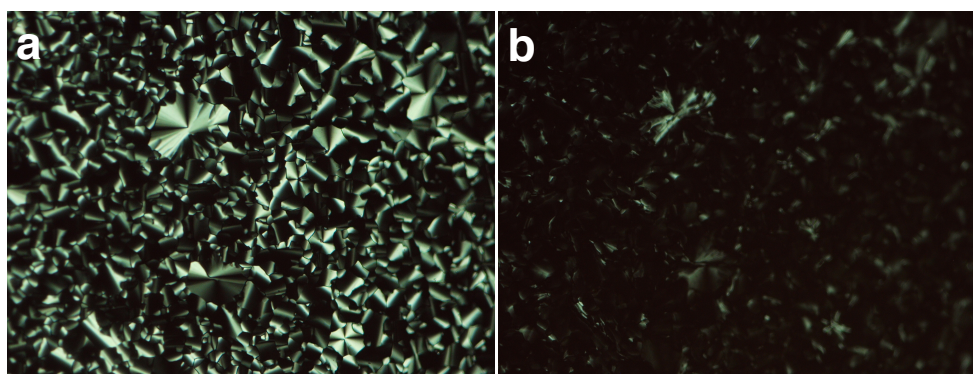
**Figura 4.8.** Estructura molecular del compuestos descrito por Gorecka et al.<sup>12</sup> Microfotografías de las texturas observadas al MOP correspondientes a la mesofase columnar hexagonal formada por (a) apilamiento de discos, (b) apilamiento de conos y (c) autoensamblaje en la fase columnar hexagonal polar.

<sup>12</sup>a) Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Guillon, D.; Donnio, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15946-15947; (b) Matraszek, J.; Mieczkowski, J.; Pocięcha, D.; Gorecka, E.; Donnio, B.; Guillon, D., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3377-3385.



birrefringencia para la luz que se propaga en la dirección perpendicular al eje columnar.<sup>12</sup> La naturaleza polar de estas mesofases columnares hace que sean fases conmutables con campos eléctricos.

En nuestro caso particular, cuando aplicamos un campo eléctrico a **TB6** o **TB6\*** a una temperatura cercana al líquido isotrópico se observa la aparición de una textura homeótrofa (Figura 4.9). Sin embargo, no se pudo detectar la existencia de polarización macroscópica debido a problemas de descomposición de la muestra al aplicar campos eléctricos altos.



**Figura 4.9.** Microfotografías de las texturas observadas al MOP para **TB6** (a) celda ITO de alineamiento planar sin aplicar campo a 156 °C. (b) celda ITO de alineamiento planar con campo,  $19 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  a 156°C.

Por lo tanto, no se puede confirmar que tenga lugar un cambio de fase columnar a columnar polar, pero es interesante comprobar que el compuesto responde al campo eléctrico reorientándose, pues esta propiedad ha sido descrita recientemente como un medio eficaz para orientar materiales uniaxialmente.<sup>13</sup>

---

<sup>13</sup>Miyajima, D.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 7865-7869.



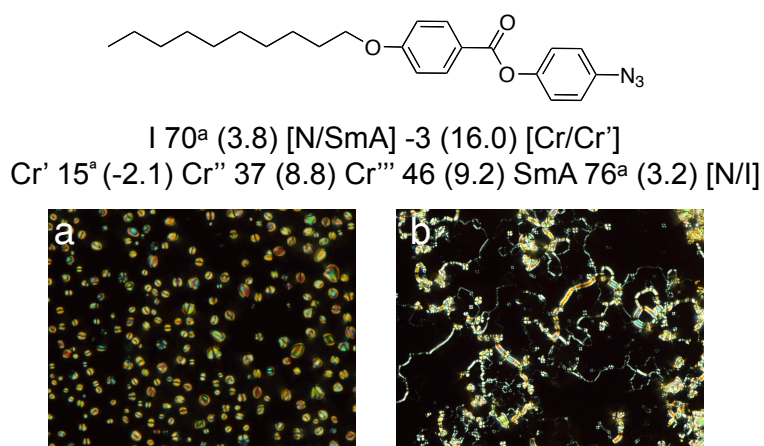
Cuando se realizó el mismo experimento con el compuesto **T6** en condiciones similares, se comprobó que se induce una textura homeótropa en mucha menor medida, lo que indica que los grupos éster de **TB6** aportan un momento dipolar que ayuda al proceso de reorientación con campos eléctricos.

Los compuestos **TB3** y **TB3\***, con tres cadenas alcoxílicas son sólidos cristalinos de alto punto de fusión que se descomponen al pasar al líquido isotrópico, por lo que los sucesivos ciclos no son reproducibles.

Si comparamos los resultados de ambas series, se puede concluir que los derivados de tristiazoliltriazina tienen una gran tendencia a dar organizaciones supramoleculares de tipo columnar, independientemente de que estén sustituidos con grupos alcoxifenilo (Serie **T**) o alcoxibenzoiloxifenilo (Serie **TB**).

Una diferencia significativa entre las dos series aparece cuando comparamos los compuestos con solo tres cadenas alifáticas, ya que el derivado **T3** es cristal líquido columnar monótropo y **TB3** o **TB3\*** son sólidos de alto punto de fusión. Los valores de entalpía y las temperaturas de aclaramiento son mayores para la serie **T**, lo que indica que una estructura molecular con ramas más cortas y menos flexibles favorece el orden mesomorfo, dando lugar a un mejor autoensamblaje columnar. Sin embargo, a favor de la serie **TB** está el que los compuestos tienen más alta la temperatura de transición vítrea, lo que es interesante desde el punto de vista de la aplicabilidad de los materiales en dispositivos, ya que, como se ha visto el proceso de vitrificación implica mantener el orden columnar.

Las azidas precursoras (**A**, **AB**) se han estudiado también mediante MOP y DSC. El único derivado mesógeno es **AB1**, con dos anillos aromáticos y una cadena deciloxilo, que es un sólido cristalino a temperatura ambiente y posee dos mesofases antes del paso a líquido isotrópico a 76 °C. Enfriando el líquido isotrópico se observa la aparición de una mesofase nemática, caracterizada por su textura natural en forma de gotas que tiene apenas 1 °C de existencia y que, rápidamente, da lugar a una textura mielínica con zonas homeótropas típica de una mesofase SmA (Figura 4.10).



**Figura 4.10.** Microfotografías de las texturas observadas al MOP para las mesofases de la azida aromática precursora **AB1**: (a) Crecimiento de la mesofase nemática a 74 °C. (b) Textura mielínica de la mesofase SmA 70 °C. <sup>a</sup> Temperatura correspondiente al máximo de pico

El estudio por difracción de Rayos X de la fase lamelar SmA permite obtener un espaciado de capa de 28.2 Å, que está de acuerdo con la longitud molecular, por lo que la mesofase lamelar es de tipo monocapa. Es importante reseñar que hasta este momento no se han descrito azidas aromáticas con propiedades cristal líquido. La estructura molecular en forma de varilla y el dipolo longitudinal hacen posible la estabilización del orden mesomorfo. La cadena alifática terminal también juega un papel esencial ya que el isómero quiral **AB1\*** no es cristal líquido.

#### 4.3. Caracterización estructural de las mesofases por DRX

Las mesofases de los compuestos de la serie **T** y **TB** se identifican como columnares hexagonales por sus texturas al MOP y por los experimentos de difracción de Rayos X (DRX) realizados (Tabla 4.2), que permiten confirmar las mesofases y proponer un modelo de autoorganización de las moléculas.

En general, el patrón de difracción típico de una mesofase columnar hexagonal posee al menos dos reflexiones en la región de bajo ángulo en una

relación 1:  $1/\sqrt{3}$ , asignadas como (10) y (11). Además, aparece un halo difuso en la región de alto ángulo correspondiente a una distancia entorno a 4.5 Å característico de las interferencias entre cadenas alifáticas en estado fluido, y que nos permite confirmar el carácter cristal líquido.

En estos compuestos en particular, la mayoría de los patrones de reflexión observados muestran un único máximo agudo en la región de bajo ángulo, que corresponde a la reflexión (10). Aunque la ausencia de más reflexiones en la zona de bajo ángulo no permite asignar de forma inequívoca la simetría de la fase columnar como hexagonal. La presencia únicamente de la reflexión (10) es frecuente en diagramas de difracción de mesofases columnares hexagonales,<sup>14</sup> y es debida a la existencia de un mínimo en el factor de forma, que impide la observación de picos a ángulos de difracción ligeramente mayores. Además, las texturas observadas al MOP y experimentos de miscibilidad apoyan esta asignación.

---

<sup>14</sup>a) Cavero, E.; Uriel, U.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11608-11618; b) Barberá, J.; Puig, L.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3308-3317; c) Barberá, J.; Bardají, M.; Jiménez, J.; Laguna, A.; Martínez, M. P.; Oriol, L.; Serrano, J. L.; Zaragoza, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8994-9002; d) Barberá, J.; Giménez, R.; Serrano, J. L., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 481-489; e) Zheng, H.; Xu, B.; Swager, T. M., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 907-911; f) Zheng, H.; Carroll, P. J.; Swager, T. M., *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 1421-1429; g) H. Metersdorf and H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 1757-1772; h) Gramsberger, E. F.; Hoving, H. J.; De Jeu, W. H.; Praefck, K.; Khone, B., *Liq. Cryst.*, **1986**, 1, 397-400; i) Carfagna, C.; Roviello, A.; Sirigu, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, 122, 151-160.

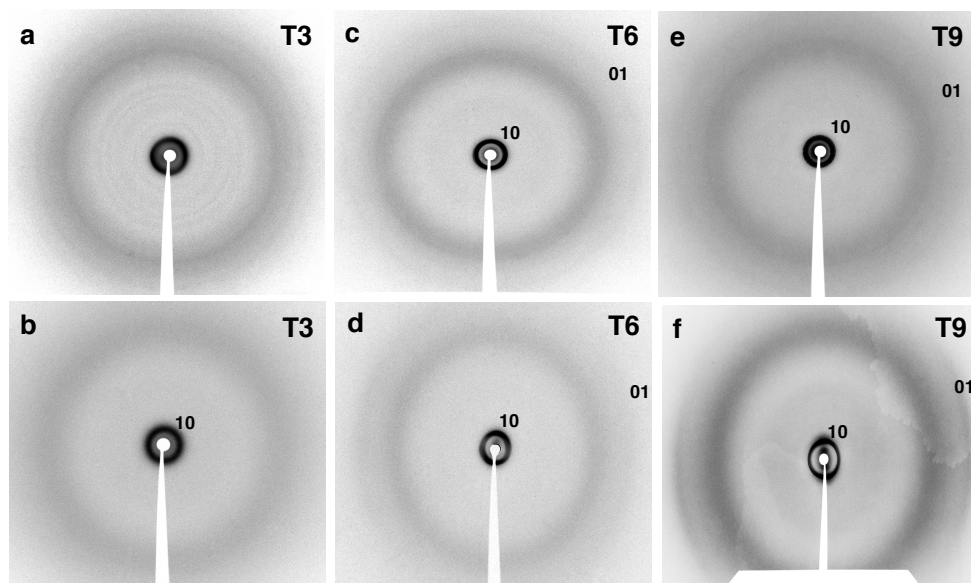
**Tabla 4.2.** Parámetros obtenidos por DRX para las series **T** y **TB**.

	T / °C	Fase <sup>a</sup>	d / Å	hk <sup>d</sup>	Parámetros (Å)	Z	ρ (g / cm <sup>3</sup> )
<b>T3</b>	t.a. <sup>b</sup>	Col <sub>h</sub>	30.8 4.5	10	a = 35.6 c = 3.3 <sup>e</sup>	2	0.9
<b>T6</b>	40	Col <sub>h</sub>	32.2 4.5 3.5	10  01	a = 37.2 c = 3.5	2	1.1
<b>T9</b>	30	Col <sub>h</sub>	28.5 4.3 3.5	10  01	a = 32.9 c = 3.5	1	0.9
<b>TB6</b>	20	g(Col <sub>h</sub> )	36.9 4.6	10	a = 42.6 c = 3.8 <sup>e</sup>	2	1.0
	120	Col <sub>h</sub>	37.4 4.6	10	a = 43.2 c = 3.7 <sup>e</sup>	2	1.0
<b>TB9</b>	20	g(Col <sub>h</sub> )	35.2 20.0 4.6	10 11	a = 40.3 c = 5.3 <sup>e</sup>	2	1.0
	130	Col <sub>h</sub>	36.0 4.6	10	a = 41.6 c = 5.0 <sup>e</sup>	2	1.0
<b>TB6*</b>	20 <sup>c</sup>	g(Col <sub>h</sub> )	33.6 17.2 4.6	10 20	a = 39.2 c = 4.5 <sup>e</sup>	2	1.0
<b>TB9*</b>	20	Col <sub>h</sub>	32.5 18.8 12.4 4.6	10 11 21	a = 37.7 c = 6.2 <sup>e</sup>	2	1.0

(a) Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal. g(Col<sub>h</sub>) = estado vítreo. (b) Muestra calentada a líquido isotrópico, enfriado hasta temperatura de mesofase y retirada del horno. (c) Muestra calentada a 153 °C y enfriada rápidamente a temperatura ambiente. (d) Índices de Miller. (e) Valor estimado suponiendo el valor de Z y de densidad indicados.

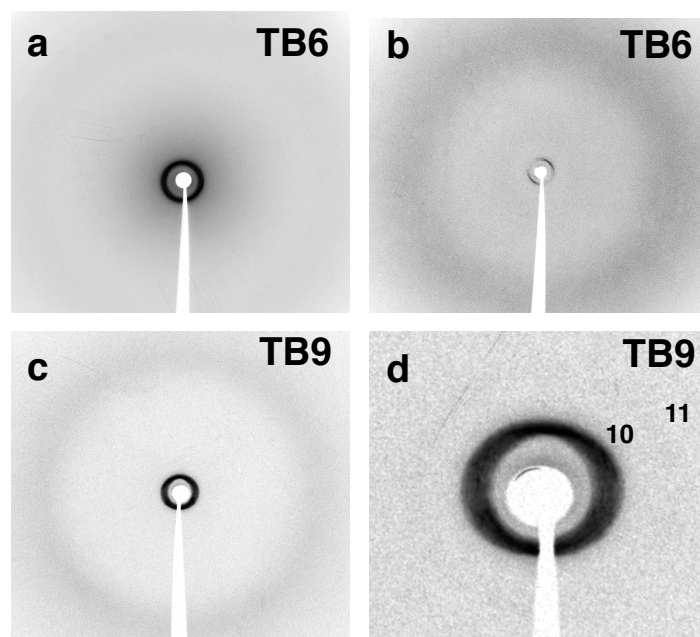
Dentro de la serie **T** los difractogramas poseen un único máximo agudo en la región de bajo ángulo que corresponde a la reflexión (10), lo que permite calcular un parámetro de red hexagonal *a* de 35.6, 37.2 y 32.9 Å para **T3**, **T6** y **T9**, respectivamente. Los compuestos **T6** y **T9** presentan además una reflexión

adicional en la región de alto ángulo, que corresponde a una distancia de 3.5 Å (reflexión (01)) (Figura 4.11). En difractogramas obtenidos de muestras parcialmente orientadas se observa que esta reflexión se refuerza en la dirección del eje columnar, lo que es indicativo de la existencia de un orden adicional a lo largo de las columnas debido al apilamiento de las moléculas. De manera que en el caso de **T6** y **T9** existe orden intracolumnar de largo alcance con una distancia de apilamiento entre discos de 3.5 Å .



**Figura 4.11.** Difractogramas correspondientes a los compuestos **T3** (a) fase cristalina y (b) mesofase. Mesofase de **T6** (c) muestra no orientada y (d) muestra parcialmente orientada. Mesofase de **T9** (e) muestra no orientada y (f) muestra parcialmente orientada.

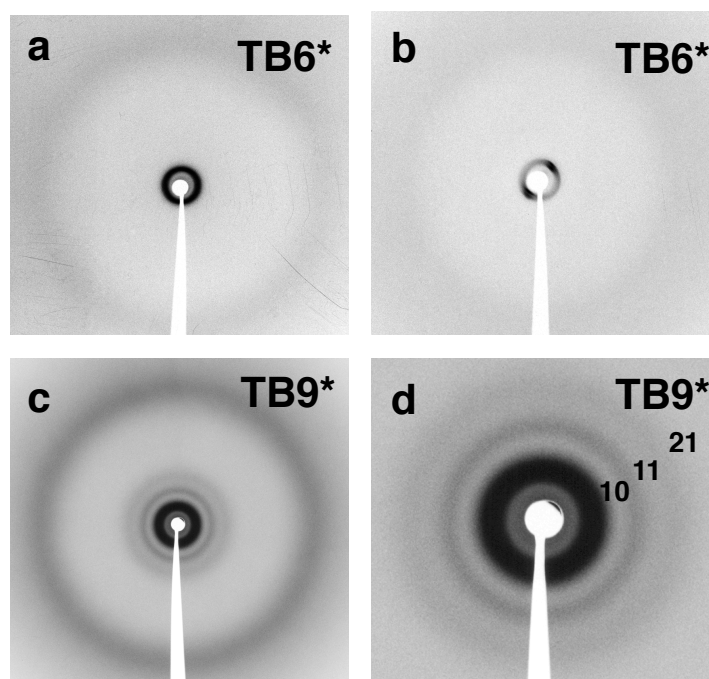
Dentro de la serie **TB**, los compuestos **TB6** y **TB9** presentan, en los experimentos a temperatura alta, el mismo patrón de reflexiones con una sola reflexión en la zona de bajo ángulo y el halo difuso en la zona de altos ángulos (Figura 4.12). Los valores del parámetro de la celdilla hexagonal para ambos compuestos son de 43.2 Å y 41.6 Å, respectivamente. En el caso de **TB9** el difractograma en el estado vítreo es típico de mesofases columnares hexagonales pues se observa a bajo ángulo dos reflexiones en una relación  $1:1/\sqrt{3}$ , correspondientes a las reflexiones (10) y (11) de una malla hexagonal (Figura 4.12d).



**Figura 4.12.** Difractogramas correspondientes a los compuestos **TB6** (a) en mesofase y (b) muestra orientada en el estado vítreo. Compuesto **TB9** (c) en mesofase y (d) ampliación de la región de bajo ángulo en el estado vítreo.

Los difractogramas de la serie **TB** con seis (**TB6\***) y nueve (**TB9\***) cadenas quirales son más ricos en reflexiones que los análogos aquirales (Figura 4.13). El derivado **TB6\*** presenta dos reflexiones en relación  $1:1/\sqrt{4}$  correspondientes a las reflexiones (10) y (20) de una red hexagonal con un parámetro de red  $a = 39.2 \text{ \AA}$ . El derivado de nueve cadenas **TB9\*** presenta tres máximos en la zona de bajo ángulo en la relación  $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{7}$  que corresponden a las reflexiones (10), (11) y (21) y que nos permiten asignar inequívocamente la simetría hexagonal de la mesofase columnar con un parámetro de red de  $37.7 \text{ \AA}$ . Como era de esperar, los parámetros de red observados para los derivados de la serie **TB** quirales son menores que los observados para los aquirales. Esto es consecuencia de la menor longitud de las cadenas 3,7-dimetiloctiloxi comparadas con las deciloxi.<sup>15</sup>

<sup>15</sup>Beltrán, E.; Cavero, E.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 9017-9023.



**Figura 4.13.** Difractogramas correspondientes a los compuestos **TB6\*** (a) en el estado vítreo y (b) muestra orientada en la mesofase. Compuesto **TB9\*** (c) en mesofase y (d) ampliación de la región de bajo ángulo.

Una vez asignada la simetría de la mesofase columnar y haciendo uso de toda la información obtenida por la técnica de difracción de Rayos X, se puede proponer un modelo del empaquetamiento de las moléculas en la mesofase. Las moléculas en la fase columnar deben adoptar una conformación más o menos plana, que permita el buen apilamiento de las moléculas a lo largo de las columnas. En el caso de los derivados **T6** y **T9** tenemos evidencias de un apilamiento regular cada 3.5 Å a lo largo de las columnas. Para ellos, mediante cálculos de densidad ( $\rho$ ) se puede deducir el número de moléculas por celdilla unidad ( $Z$ ) aplicando la ecuación 4.1. Dado que en una red hexagonal cada celdilla contiene una columna,  $Z$  equivale al número de moléculas por disco que se apilan (Figura 1.5).

$$\rho = (M/N_A) / (V/Z) \quad (\text{ecuación 4.1})$$

En la ecuación 4.1  $M$  es el peso molecular del compuesto,  $N_A$ , es el número de Avogadro y  $V$ , corresponde al volumen de la celdilla.

En el caso de una celdilla hexagonal el volumen se calcula mediante la ecuación 4.2, donde  $a$  es el parámetro de red y  $c$  corresponde a la distancia de apilamiento.

$$V = (\sqrt{3}/2) a^2 c 10^{-24} \quad (\text{ecuación 4.2})$$

Considerando que la densidad de un cristal líquido a temperatura ambiente es de, aproximadamente,  $1 \text{ g/cm}^3$ , se obtiene que el número de moléculas por celdilla unidad ( $Z$ ) es de 2 para **T6** y de 1 para **T9**. Es decir, una sola molécula de **T9** forma parte del disco para estabilizar el mesomorfismo columnar, mientras que para el derivado **T6**, con menos cadenas en la periferia, se necesitan dos moléculas para rellenar efectivamente el espacio alrededor del disco y estabilizar el orden columnar en la mesofase.

Desafortunadamente, para el derivado **T3** y los derivados de la serie **TB** (**TB6**, **TB9**, **TB6\*** y **TB9\***) no se observa un apilamiento regular de los discos a lo largo de las columnas. Realizando un cálculo similar al **T6** y **T9** con la ecuación 4.1 y la ecuación 4.2, se puede estimar que el número de moléculas por disco es de dos ( $Z = 2$ ) considerando un valor aproximado de densidad de  $1.0 \text{ g/cm}^3$ . Con esta estimación se obtienen valores para la distancia de apilamiento " $c$ " que varían entre  $3.7 \text{ Å}$  para **TB6** hasta  $6.2 \text{ Å}$  para **TB9\*** (Tabla 4.2). Que estos valores sean mayores que  $3.5 \text{ Å}$  y que aumenten al aumentar el número de cadenas laterales es razonable, ya que los valores de los parámetros " $a$ " disminuyen conforme aumenta el número de cadenas a pesar de que el volumen molecular es mayor. Debido a estas observaciones, lo más lógico es que los discos se alejen unos respecto a los otros a lo largo de la columna para acomodar las cadenas terminales y el valor del parámetro  $c$  aumente hasta  $6.2 \text{ Å}$  para **TB9\*** con dieciocho cadenas en la periferia, tal y como se obtiene de las estimaciones realizadas.

En el caso de **T9** con  $Z = 1$  el modelo propuesto es el del apilamiento de una molécula a lo largo de la columna (Figura 4.14a). En el caso del resto de compuestos con  $Z = 2$ , las moléculas deben adoptar una conformación más o menos plana que les permita ordenarse en columnas. La posibilidad de considerar una conformación tipo  $C_3$  se puede descartar debido a que los valores del parámetro de red al que daría lugar esta organización deberían ser

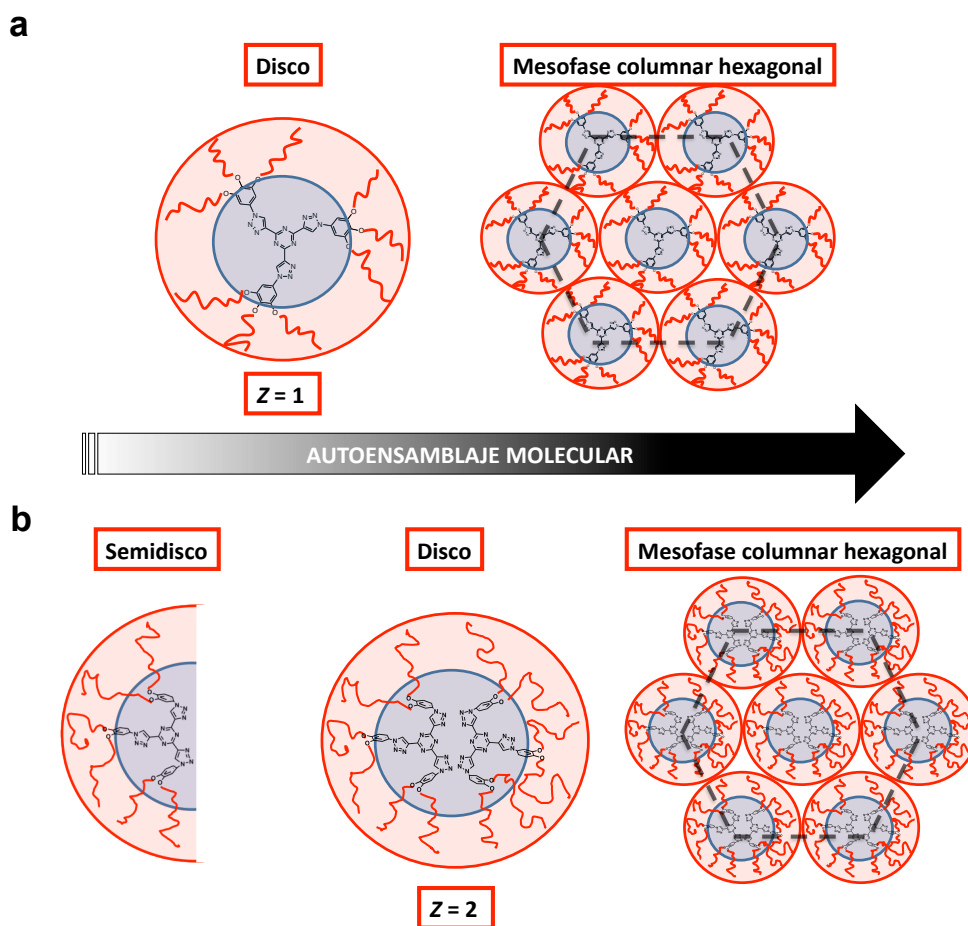


mucho mayores a los obtenidos mediante DRX, incluso considerando el desorden conformacional de las cadenas periféricas para rodear al núcleo.

Debido a que el enlace triazina-triazol posee libre giro se puede proponer que las moléculas se encuentran en una conformación de tipo semidisco de menor simetría. Esta conformación no discoide se ha propuesto en la bibliografía también para compuestos con un núcleo central en forma de estrella ("*star-shaped*") formado por un benceno 1,3,5-trisustituido con ramas flexibles de tipo poliéster.<sup>16</sup> Gracias a este cambio conformacional desde una conformación  $C_3$  a una de menor simetría se pueden acomodar dos moléculas por celdilla unidad (o lo que es lo mismo, por disco que se apila) y proponer un modelo para el empaquetamiento de las moléculas en la mesofase hexagonal para los derivados **T3**, **T6**, **TB6**, **TB6\***, **TB9** y **TB9\*** como el representado en la Figura 4.14b. Por ejemplo, para **TB6**, considerando dos moléculas por disco en esta conformación, el diámetro estimado es de 55 Å con una conformación totalmente extendida de las cadenas alifáticas de diez átomos de carbono. Este valor difiere del experimental (parámetro *a*) en unos 10 Å, diferencia que se puede asumir al considerar el estado de desorden conformacional de las cadenas flexibles para rodear al núcleo y estabilizar la mesofase columnar en la situación real. De este modo, cada molécula rellena medio disco, y dos moléculas forman un disco.

---

<sup>16</sup>(a) Lehmann, M.; Gearba, R. I.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, 411, 1439-1448; (b) Lehmann, M.; Gearba, R. I.; Koch, M. H. J.; Ivanov, D. A., *Chem. Mat.*, **2004**, 16, 374-376; (c) Lehmann, M.; Jahr, M.; Donnio, B.; Graf, R.; Gemming, S.; Popov, I., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3562-3576; (d) Lehmann, M.; Jahr, M., *Chem. Mat.*, **2008**, 20, 5453-5456; (e) Lehmann, M.; Jahr, M.; Grozema, F. C.; Abellon, R. D.; Siebbeles, L. D. A.; Muller, M., *Adv. Mat.*, **2008**, 20, 4414-4418.

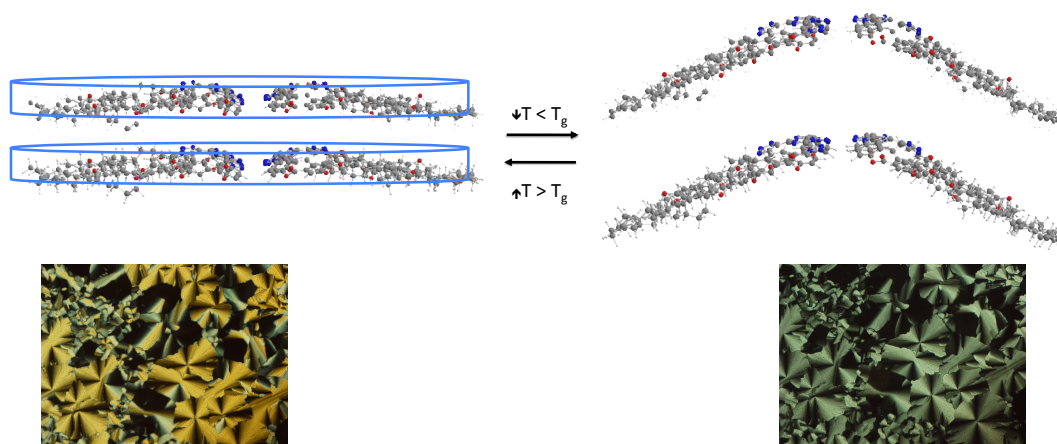


**Figura 4.14.** Esquema del proceso propuesto de autoorganización para (a) **T9** con un valor de  $Z = 1$  y (b) **T3**, **T6**, **TB6**, **TB9**, **TB6\*** y **TB9\*** con un valor de  $Z = 2$ .

Hay que resaltar que, así como la conformación  $C_3$  no posee momento dipolar, la conformación propuesta para las moléculas en la mesofase genera un momento dipolar en la dirección de la parte rica en nitrógeno, dando lugar a una posible disposición antiparalela de dos moléculas que forman un disco y enfrentan sus dipolos.

El modelo propuesto, siendo una situación ideal, estaría de acuerdo con la hipótesis realizada anteriormente para explicar el descenso tan brusco de birrefringencia observado en las mesofases de **TB6** y **TB6\*** por debajo de la temperatura de sus correspondientes transiciones vítreas o por aplicación de un campo eléctrico. Una disposición antiparalela de dos semidiscos para formar un disco como el propuesto en la Figura 4.14b, apoyaría el paso de una mesofase columnar hexagonal (con las moléculas ortogonales al eje columnar)

a una fase vítrea columnar hexagonal polar por inclinación de ambos semidiscos en el mismo sentido con respecto al eje columnar (Figura 4.15).



**Figura 4.15.** Esquemmatización del reordenamiento sufrido por **TB6\*** en la transición mesofase-estado vítreo. La flecha roja indica la dirección del momento dipolar en el apilamiento.

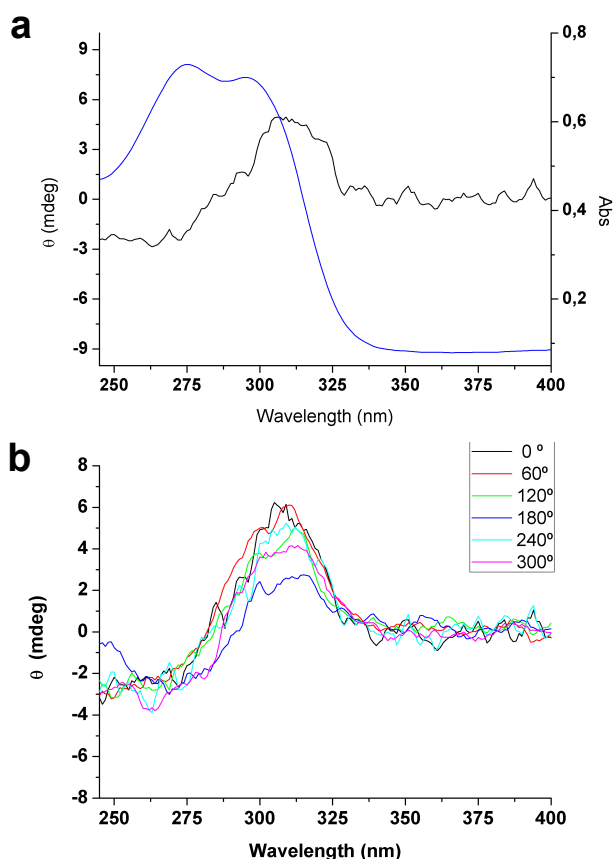
#### 4.4. Propiedades ópticas

##### 4.4.1. Propiedades quiroópticas

La presencia de centros quirales en las moléculas que generan mesofases columnares puede inducir una quiralidad supramolecular debida a una organización helicoidal de las moléculas a lo largo de la columna.<sup>17</sup> Con el objetivo de comprobar la posible transferencia de quiralidad molecular a la organización mesomorfa de los compuestos **TB6\*** y **TB9\***, se registraron espectros de dicroísmo circular (DC) en películas delgadas que contienen la organización mesomorfa enfriada a temperatura ambiente. Solamente el derivado **TB6\*** muestra una señal débil en la región de absorción del cromóforo (275 nm, 296 nm) (Figura 4.16a). Esta banda no se observa ni en disolución

<sup>17</sup>Vera, F.; Serrano, J. L.; Sierran, T., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 781-796.

ni en el estado líquido isótropo. En la fase cristal líquido la banda siempre es en el mismo sentido cuando se registran los espectros a diferentes ángulos de rotación de la muestra (Figura 4.16b). Estos resultados permiten atribuir esta señal a una débil organización quiral de los cromóforos en la mesofase columnar inducida por las cadenas quirales de (S)-3,7-dimetiloctiloxilo periféricas.



**Figura 4.16.** Espectro de dicroísmo circular (azul) y de absorción (negro) para la mesofase columnar hexagonal de **TB6\***.

El espectro registrado para **TB9\*** no presenta ninguna señal atribuible a una transferencia de la quiralidad de las cadenas a la organización columnar. Probablemente el mayor número de cadenas quirales en la periferia imposibilita que las moléculas se apilen dando lugar a un orden helicoidal en un sentido preferente.

#### 4.4.2. Absorción UV-Vis y Fluorescencia

Los compuestos de las series **T** y **TB** se han estudiado por espectroscopia de absorción molecular UV-Vis y de fluorescencia, tanto en disolución (THF y ciclohexano) como en película delgada. Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Datos de absorción UV-Vis y de emisión.

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{THF}}$ nm (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{ciclohexano}}$ nm (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{film}}$ /nm	$\lambda_{\text{em}}^{\text{THF}}$ nm <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}^{\text{ciclohexano}}$ nm <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em}}^{\text{film}}$ nm <sup>a</sup>	$\Phi^b$
<b>T3</b>	257 (4.33) 289 (4.47) 299 <sup>h</sup>	249 (4.86) 287 (4.80) 303 <sup>h</sup>	297	416	416	416	0.35
<b>T6</b>	264 (4.69) 304 (4.62)	262 (4.72) 303 (4.63)	260, 301 <sup>h</sup>	448	416	450	0.43
<b>T9</b>	266 (4.62) 301 (4.63)	266 (4.65) 300 <sup>h</sup>	281, 323 <sup>h</sup>	471	416	481	0.18
<b>TB3</b>	281 (5.22)	- <sup>c</sup>	282, 300 <sup>h</sup>	371	- <sup>c</sup>	409	-
<b>TB6</b>	280 (4.96) 294 (4.96)	274 (4.87) 295 (4.84)	276, 303	358	415	425	0.02
<b>TB9</b>	287 (5.23)	284 (4.91)	297	358	441	427	0.01
<b>TB3*</b>	281 (4.82)	- <sup>c</sup>	282 301 <sup>h</sup>	370	- <sup>c</sup>	410	-
<b>TB6*</b>	280 (4.78) 294 (4.76)	274 (4.97) 295 (4.98)	278, 303	359	416	425	0.06
<b>TB9*</b>	287 (5.20)	284 (4.85)	300	356	441	427	0.03

(a) Excitación al máximo de absorción. (b) Rendimientos cuánticos relativos al 9,10-difenilantraceno ( $\Phi = 0.9$  en ciclohexano).<sup>18</sup> (c) No se incluye por ser insoluble en ciclohexano.

<sup>18</sup>Eaton, D. F., *Reference Materials for Fluorescence Measurement, Pure Appl. Chem.*, **1998**, 60, 1107-1114.

Los compuestos absorben en la región UV con máximos localizados alrededor de 300 nm en el caso de la serie **T**, y por debajo de 300 nm para la serie **TB**. Las transiciones son de tipo  $\pi\text{-}\pi^*$  debido al alto valor de sus coeficientes de absorción.

Todos los compuestos son luminiscentes. Los derivados de la serie **T**, poseen un pico de emisión con un máximo en torno a 416 nm para las disoluciones en ciclohexano. Este máximo de emisión es independiente del número de cadenas que haya en la periferia del compuesto. Sin embargo, en THF se observa un marcado desplazamiento batocrómico de la emisión al ir de tres (**T3**) a seis (**T6**) y nueve cadenas (**T9**) (Tabla 4.3, Figura 4.17dcha). Teniendo en cuenta que el máximo de absorción se encuentra a 300 nm, el aumento del desplazamiento de Stokes está relacionado con la existencia de transferencia de carga y/o relajación conformacional en el estado excitado, de mayor polaridad al aumentar el número de cadenas.<sup>19</sup> Por el contrario, las disoluciones en THF de los derivados de la serie **TB** presentan un ligero desplazamiento hipsocrómico en sus máximos de emisión, localizados en la región UV, al aumentar el número de cadenas alcoólicas desde tres (**TB3**) a seis (**TB6**) y nueve cadenas (**TB9**) (Tabla 4.3, Figura 4.17izq). Sin embargo, las disoluciones en ciclohexano de la serie **TB** muestran un desplazamiento batocrómico conforme aumentan las cadenas de la periferia desde el UV cercano alcanzando la región azul del espectro visible. Otra diferencia entre ambas series **T** y **TB** radica en los valores de eficiencia cuántica ( $\Phi$ ), que son mucho mayores en el caso de los derivados de la serie **T** ( $\Phi = 0.18\text{-}0.43$ ) que para la serie **TB** ( $\Phi = 0.01\text{-}0.06$ ). La razón se puede atribuir al libre giro alrededor del enlace de los grupos benzoilo que aumenta la probabilidad de los procesos no radiativos para la relajación del estado excitado.<sup>19</sup>

---

<sup>19</sup>a) Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*: Springer: New York, NY, **2006**; p278; b) Valeur, B., *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2002**, p155.

En película delgada, los derivados de la serie **T** son luminiscentes en la región azul-verde del espectro visible con un marcado desplazamiento batocrómico conforme aumenta el número de cadenas en la periferia (Figura 4.18dcha). Los derivados de la serie **TB** emiten a longitudes de onda más bajas en la zona UV - azul del espectro visible, presentan desplazamientos batocrómicos menores al aumentar el número de cadenas<sup>20</sup> y cualitativamente muestran menor intensidad de emisión (Figura 4.18izq).

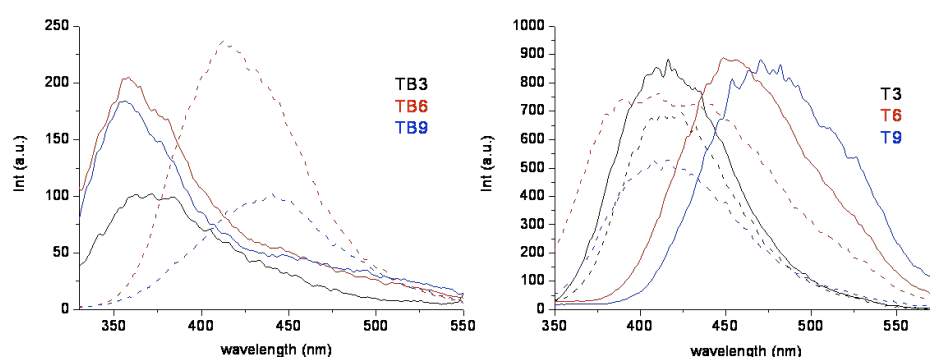
Los máximos de emisión de **TB6** y **TB9** son los mismos que para sus análogos **TB6\*** y **TB9\***, respectivamente, lo que estaría de acuerdo con una disposición similar de los cromóforos en la mesofase para ambos pares de compuestos (**TB6-TB6\*** y **TB9-TB9\***). Esta observación estaría de acuerdo con la poca intensidad de la señal de dicroísmo circular observada para **TB6\*** en el y la ausencia de señal en el espectro registrado para **TB9\***, indicativas de la débil presencia e inexistencia, respectivamente, de un grado de orden mayor en sus respectivas mesofases fruto de una disposición helicoidal de las moléculas.

---

<sup>20</sup>Cavero, E.; Uriel, U.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11608-11618.

#### 4.5. Solvatofluorocromismo

El diseño molecular de las series **T** y **TB** consta de un sistema en el que grupos dadores de electrones (cadenas alcoxilo) están conectadas por un sistema conjugado a un grupo aceptor de electrones (anillo de triazina). Este tipo de sistemas, en los que se puede producir una transferencia de carga intramolecular, son buenos candidatos para presentar efectos solvatocrómicos.<sup>21</sup> De hecho, los compuestos de las series **T** y **TB** presentan un diferente efecto de emisión solvatocrómico, también llamado solvatofluorocromismo, al estudiar su emisión en ciclohexano y THF.<sup>21c</sup>



**Figura 4.17.** Izq: Espectro de emisión para la serie **TB** en THF (líneas continuas) y en ciclohexano (líneas discontinuas). Dcha: Espectro de emisión para la serie **T** en THF (líneas continuas) y en ciclohexano (líneas discontinuas).

Al comparar las propiedades emisivas en THF ( $\epsilon = 7.58$ ) y ciclohexano ( $\epsilon = 2.02$ ) para la serie **T**, se observa un marcado desplazamiento de los máximos de emisión a mayores longitudes de onda para **T6** (+32 nm) y **T9** (+55 nm) al aumentar la polaridad del disolvente (Tabla 4.3 y Figura 4.17). Esto significa que para estos derivados el estado excitado es más polar que el

---

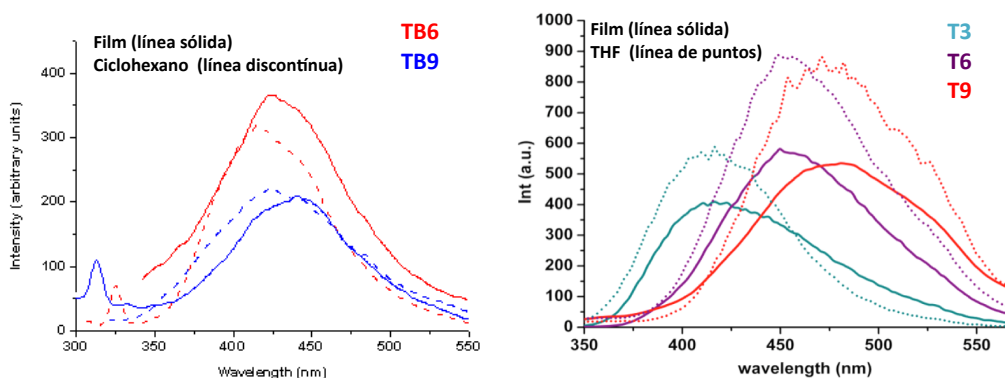
<sup>21</sup>a) Cui, Y.; Wang, S., *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 6485-6496; b) Pieterse, K.; Lauritsen, A.; Schenning A. P. H. J.; Vekenemans, J. A. J. M.; Meier, E. W., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 5597, 5604; c) C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2319-2358.



estado fundamental por lo que se encuentra más estabilizado en disolventes polares. Esta situación se conoce como solvatofluorocromismo positivo.

Curiosamente, en el caso de la serie **TB** se observa lo opuesto. Los máximos de emisión sufren un desplazamiento hipsocrómico para **TB6** (-57 nm) y **TB9** (-83 nm) conforme aumenta la polaridad del disolvente, es decir, el estado excitado es menos polar que el fundamental (solvatofluorocromismo negativo).

Los espectros de emisión registrados a temperatura ambiente en la fase columnar vítrea de los compuestos de la serie **TB** son similares a los obtenidos en disoluciones de ciclohexano, mientras que para la serie **T**, los espectros de emisión en película delgada son similares a los registrados en disolución de THF (Figura 4.18).



**Figura 4.18.** Espectros de emisión para los derivados de la serie **TB** en película delgada y en ciclohexano y para la serie **T** en película delgada y THF.

Dado que las propiedades solvatocrómicas permiten obtener información acerca de la polaridad del medio (fases líquidas, superficies sólidas, fases estacionarias usadas en cromatografías o en medios supramoleculares como ciclodextrinas y micelas),<sup>22</sup> se puede hacer uso del solvatofluorocromismo de estos compuestos para estimar la polaridad de sus mesofases columnares hexagonales. En la mesofase, la polaridad del estado excitado es baja y similar a la de la disolución en ciclohexano para **TB6** y **TB9**. Por el contrario, es más alta, y similar a la disolución en THF, para **T6** y **T9**. Es decir, las moléculas de la serie **TB** poseen un estado fundamental más polar que las moléculas de la serie **T** en la mesofase, y su momento dipolar disminuye en el estado excitado. Lamentablemente, no se puede realizar una comparación directa de estos resultados con la simetría y conformación que poseen las moléculas en la mesofase, puesto que el solvatofluorocromismo solo da información acerca de la polaridad total del medio que rodea al fluoróforo. Sin embargo, se puede decir que las moléculas pertenecientes a la serie **TB** son más dipolares que las moléculas de la serie **T** en la mesofase y que la polaridad global de las mesofases de la serie **TB** es mayor que en la serie **T**. Esta conclusión estaría de acuerdo con la mayor facilidad para orientar la mesofase de **TB6** bajo campo eléctrico en comparación con la mesofase de **T6**.

---

<sup>22</sup>a) Lu, Z.-Z.; Zhang, R.; Li, Y.-Z.; Guo, Z.-J.; Zheng, H.-G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4172–4174; b) Tada, E. B.; El Seoud, O. A., *Progress in Colloid and Polymer Science*, **2002**, Volume 121/2002, 101-109; c) Ranatunga, R. P. J.; P. W. Carr, P. W., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 5679–5692; d) Lu, H.; Rutan, S., *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 388, p. 345-352; e) Carr, P. W.; Doherty, R. M.; Kamlet, M. J.; Taft, R. W.; Melander, W.; Horváth, C., *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 2674–2680.

#### 4.6. Propiedades redox

Para estudiar las propiedades redox de los derivados de ambas series, se han realizado medidas de voltametría cíclica en disoluciones 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) en DCM bajo atmosfera inerte de Ar. Los datos electroquímicos se encuentran tabulados frente al electrodo de referencia utilizado Ag/AgCl y al par redox ferrocenio / ferroceno (FOC) (Tabla 4.4).

**Tabla 4.4.** Datos electroquímicos.

	$E^{\text{red}}$ (V) vs Ag/AgCl <sup>a</sup>	$E^{\text{red}}$ (V) vs FOC <sup>a</sup>	$E_{\text{oo}}^{\text{THF}}$ (eV) <sup>c</sup>	LUMO (eV) <sup>d</sup>
<b>T3</b>	-0.80 -1.76 <sup>b</sup>	-1.28 -2.24 <sup>b</sup>	3.66	-3.52
<b>T6</b>	-0.85 -1.67 <sup>b</sup>	-1.33 -2.15 <sup>b</sup>	3.50	-3.47
<b>T9</b>	-0.85	-1.33	3.53	-3.47
<b>TB3</b>	-1.65	-2.13	3.89	-2.67
<b>TB6</b>	-1.65	-2.13	3.86	-2.67
<b>TB9</b>	-1.65	-2.13	3.86	-2.67
<b>TB3*</b>	-1.63	-2.11	3.87	-2.69
<b>TB6*</b>	-1.64	-2.12	3.84	-2.68
<b>TB9*</b>	-1.65	-2.13	3.84	-2.67

(a) Potencial de reducción medio ( $E_{1/2}$ ). (b) Proceso de reducción irreversible. (c) "Bandgap" óptico calculado a partir del "onset" los espectros de absorción. (d) Valor calculado como la diferencia entre -4.8 eV y  $E_{1/2}$  vs FOC.

Ningún derivado presenta procesos de oxidación desde 0 a +2.2 V (Figura 4.19), lo que indica que los compuestos son difíciles de oxidar. Los compuestos de la serie **T** con tres (**T3**) y seis cadenas (**T6**), presentan un proceso de reducción reversible a -1.28 V y -1.33 V (respecto al FOC), respectivamente, y un proceso de reducción irreversible a menores voltajes sobre -2.13 V (respecto al FOC). Sin embargo, para el derivado con nueve

cadena (**T9**) sólo se observa un proceso de reducción reversible a -1.33 V. Los derivados de la serie **TB** presentan todos un pico de reducción reversible alrededor de -2.13 V.

Bajo la premisa de que el nivel energético del sistema redox perteneciente al FOC es -4.8 eV frente al vacío,<sup>23</sup> los valores de potencial de reducción medidos se corresponden con valores de LUMO entre -3.52 eV (**T3**) y -3.47 eV (**T6** y **T9**) para la serie **T** y valores alrededor de -2.67 eV para los derivados de la serie **TB**.

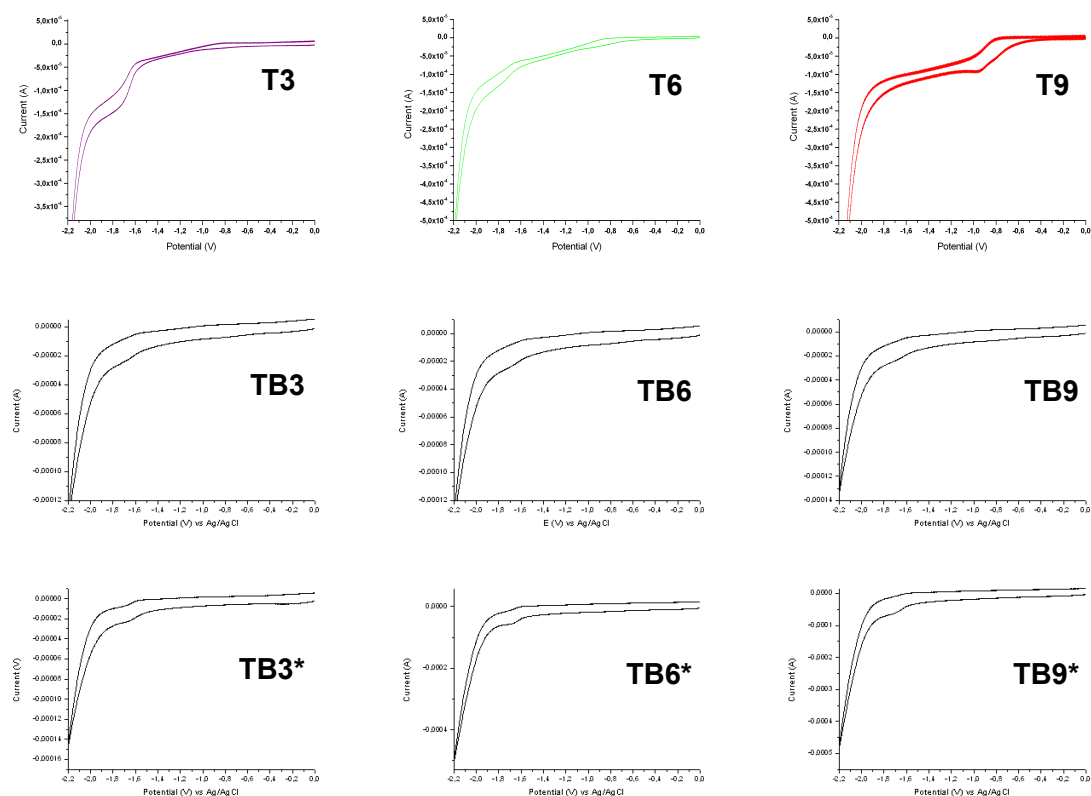
Con la serie **T**, se observa que al sustituir la s-triazina con anillos de triazol aumenta el carácter deficiente en electrones del compuesto, ya que el potencial de reducción es menor que el del derivado 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazina que posee un valor de potencial de reducción de -2.09 V que se corresponde con un LUMO de -2.71 eV.<sup>24</sup> Los menores valores de LUMO para la serie **T** son prometedores desde el punto de vista del transporte de carga en dispositivos, ya que son considerablemente menores que los del compuesto tris(8-hidroxiquinolina)aluminio (LUMO = -2.9 eV) comúnmente usado como transportador de electrones y bloqueante de huecos en dispositivos,<sup>25</sup> y del orden de los que presentan aceptados materiales transportadores de electrones como son las perilenobisimidias (valores de LUMO entre -3.76 y -4.10 eV).<sup>26</sup> Sin embargo, la serie **TB** posee menor carácter deficiente en electrones que los derivados de la serie **T**, mostrando valores de potencial de reducción mayores y valores de LUMO más altos. De hecho, el aumento del "bandgap" observado para la serie **TB** es debido principalmente a un desplazamiento de los LUMOs a energías más altas, más que a un descenso del nivel energético de los HOMOs, aunque el carácter menos dador de los grupos benzoiloxi deben de haber disminuido también la energía de los HOMOs en cierto grado.<sup>27</sup>

---

<sup>23</sup>A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, p.634

<sup>24</sup>Fink, R.; Frenz, C.; Telakkat, M.; Schmidt, H. W., *Macromolecules*, **1997**, 30, 8177-8181.

<sup>25</sup>Parker, I. D., *J. Appl. Phys.*, **1994**, 75, 1656-1666.



**Figura 4.19.** Voltamogramas de los derivados de la serie **T** (**T3-T9**) y de los derivados aquirales (**TB3-TB9**) y quirales (**TB3\*-TB9\***) de la serie **TB**.

<sup>26</sup>Scmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könnemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würther, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6215-6228.

<sup>27</sup>Wang, J.; Liu, K.; Liu, Y.-Y.; Song, C. L.; Shi, Z.-F.; Peng, J.-B.; Zhang, H.-L.; Cao, X.-P., *Org. Lett.*, **2009**, 12, 2563-2566.

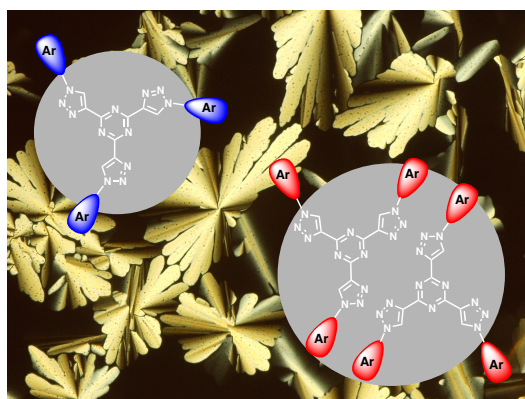
#### 4.7. Resumen de resultados

- Se ha realizado la síntesis de nuevos derivados cristal líquido con el núcleo 2,4,6-tris(1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina mediante una reacción "one-pot" en la que tiene lugar una triple desprotección de alquinos y una triple CuAAC.

- La versatilidad del procedimiento sintético se ha puesto a prueba con el uso de distintas azidas aromáticas precursoras para dar los compuestos de las series **T** y serie **TB**.

- Todos los derivados de la serie **T** y serie **TB** presentan excelentes propiedades cristal líquido de tipo columnar hexagonal con amplios intervalos de temperatura. En algunos casos la mesofase vitrifica manteniendo el orden columnar a temperatura ambiente.

- Sorprendentemente, sólo en un caso se ha podido proponer un modelo de apilamiento unimolecular de las moléculas (**T9**). En todos los demás mesógenos columnares las moléculas se disponen según un modelo de apilamiento bimolecular de menor simetría por interacciones dipolo-dipolo.



**Figura 4.20.** Esquema del modo de apilamiento unimolecular y bimolecular que presentan los derivados descritos en este capítulo.

- Las mesofases de los compuestos son luminiscentes en la región azul-verde del espectro visible.

- En disolución, los compuestos presentan luminiscencia en la región azul-verde del visible con mayores rendimientos cuánticos en el caso de los derivados de la serie **T**. Los derivados poseen propiedades solvatofluorocrómicas de carácter opuesto, siendo positivo en la serie **T** y negativo en la serie **TB**. Este fenómeno puede relacionarse con el carácter polar de las moléculas en la mesofase, siendo mayor en la serie **TB** que en la serie **T**.

- Se ha comprobado el mayor carácter deficiente en electrones de los derivados de la serie **T** respecto a la serie **TB** por estudios electroquímicos. En el caso de la serie **T** los compuestos poseen valores de LUMO aptos para ser estudiados en dispositivos como semiconductores de tipo-*n*.

## 4.8. Parte experimental

### 4.8.1. Síntesis del núcleo I (2,4,6-tris(trimetilsililetinil)-1,3,5-triazina)

El núcleo I se sintetiza adaptando el proceso descrito por Tobe et. al.<sup>27</sup>

En un Schlenk (*Schlenk 1*) se diluyen 86.6 mmol de trimetilsilacetileno en 50 mL de tetrahidrofurano destilado. La disolución resultante se enfría a -78 °C en un baño de isopropanol y N<sub>2</sub> líquido, se adicionan 86.5 mL de butil litio y se deja agitando durante 40 minutos a esta temperatura. Pasado este tiempo, se adiciona via cánula una suspensión que contiene 86.6 mmol de cloruro de cinc(II) (el cloruro de cinc debe secarse previamente a 80 °C y a vacío durante 12 horas) en 60 mL de tetrahidrofurano destilado, desde otro Schlenk (*Schlenk 2*). Se deja alcanzar la temperatura ambiente y se mantiene bajo agitación durante 3 horas. Después, la mezcla de reacción se filtra a vacío y bajo atmosfera inerte a otro Schlenk (*Schlenk 3*). El filtrado se adiciona con una cánula a otro Schlenk (*Schlenk 4*) que contiene 17.3 mmol de cloruro cianúrico y 0.865 mmol de tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) disueltos en 38.5 mL de tetrahidrofurano destilado. La mezcla de reacción se calienta a 30 °C y se mantiene bajo agitación durante 3 horas. Después, se vierte el contenido del *Schlenk 4* sobre 173.0 mL de HCl 1 N y se extrae con dietil éter (128 mL x 3). Se juntan las fases orgánicas, se seca con sulfato magnesio anhidro, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo de reacción se calienta a 40 °C durante 3 horas, se lava con hexano, se decanta el disolvente y se evapora a presión reducida.

Finalmente, el crudo de reacción se recrystaliza en metanol para obtener el compuesto I como un sólido blanco. Rdt: 59.5 %. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.27 (s, 27H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm -0.8, 99.9, 102.3, 159.6; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2964 (C-C), 2168 (C<sub>sp</sub>), 1480 (C=N), 1419 (Si-C), 1250 (Si-C), 854 (Si-C); MALDI<sup>+</sup> (ditranol): 369.6 [M+Na]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: 369.7 ); R<sub>f</sub>: 0.6 (acetato de etilo/hexano 1/10).

---

<sup>27</sup>Sonoda, M.; Inaba, A.; Itahashi, K.; Tobe, Y., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2419-2422.



#### 4.8.2. Procedimiento general para la síntesis de las anilinas polialcoxiladas

Salvo la 4-deciloanilina que es comercial, la 3,4-dideciloanilina y la 3,4,5-trideciloanilina se preparan por reducción con Ni-Raney de los nitrocompuestos correspondientes, los cuales se preparan según el proceso descrito por Serrano et al..<sup>28a</sup>

En un matraz de dos bocas se adicionan 2.29 mmol del correspondiente nitroderivado (3,4-didecilo-nitrobenceno o 3,4,5-tridecilo-nitrobenceno) y 5.96 mmol de hidrazina monohidratada (98%) en 20 mL de etanol. La mezcla de reacción se lleva a 40 °C y se mantiene en agitación. A continuación, se adicionan pequeñas cantidades de Ni-Raney hasta que el burbujeo cesa. Entonces, se comprueba que la reacción ha finalizado por cromatografía en capa fina (**3,4-dideciloanilina** R<sub>f</sub>: 0.3 (acetato de etilo/hexano 2/8) y **3,4,6-trideciloanilina** R<sub>f</sub>: 0.4 (acetato de etilo/hexano 2/8)). En ese momento, se deja alcanzar la temperatura ambiente, se filtra sobre celite para eliminar el Ni-Raney y se evapora el disolvente a presión reducida. **NOTA IMPORTANTE:** la separación del catalizador del medio de reacción debe hacerse de forma que el catalizador se encuentre siempre húmedo y bajo arena para evitar el riesgo de incendio y/o explosión. Las anilinas se obtienen como un sólido blanco con rendimiento cuantitativo, y se utilizan en la síntesis de las correspondientes azidas aromáticas sin purificación previa.

#### 4.8.3. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas A

Se preparan adaptado el procedimiento descrito por Gallardo et. al..<sup>28b</sup>

---

<sup>28</sup>a) Barberá, J.; Giménez, R.; Gimeno, N.; Marcos, M.; Pina, M. C.; Serrano, J. L., *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 651-661.; b) Gallardo, H.; Bortoluzzi, A. J.; Pereira de Oliveira Santos, D. M., *Liq. Cryst.*, **2008**, 35, 719-735.

En un matraz de dos bocas se disuelven 7.6 mmol de la correspondiente anilina (4-deciloanilina, 3,4-dideciloanilina o 3,4,5-trideciloanilina) en una mezcla acuosa, enfriada previamente a 0 °C, compuesta por 20 mL de agua destilada / 45 mL de ácido acético glacial y 4 mL de ácido clorhídrico (35 %). Después, se adicionan lentamente y en tres fracciones 8.9 mmol de nitrito de sodio disueltos en 5 mL de agua destilada. Se deja reaccionar durante 5 minutos y se adicionan 8.4 mmol de azida de sodio disuelta en 5 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación vigorosa y a 0 °C durante una hora. Pasado este tiempo se extrae con diclorometano (70 mL) tantas veces como sea necesario. Se juntan las fases orgánicas y se lavan con hidróxido de sodio acuoso al 10 %. La fracción orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Tras secar el crudo de reacción durante 3 horas a 60 °C y a vacío, se purifica por cromatografía de columna con sílice como fase estacionaria y el eluyente indicado a continuación para cada caso particular como fase móvil. Estas azidas aromáticas hay que usarlas recién purificadas y sin almacenar para dar los derivados de la serie T.

**1-azido-4-deciloanilina (A1)** se purifica por cromatografía de columna con hexano como eluyente. El producto se presenta como un líquido amarillo. Rdt: 77 %.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40-1.49 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.81 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86-6.89 (m, AA'XX', 2H, ArH), 6.93-6.96 (m, AA'XX', 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 68.4, 114.5, 119.9, 129.4, 156.6; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2923 (C-C), 2853 (C-C), 2111 ( $\text{N}_3$ ), 1503 (arC), 1264 (C-O); MALDI<sup>+</sup> (ditranol): 275.1  $[\text{M}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ : 275.2);  $R_f$ : 0.4 (hexano).

**1-azido-3,4-dideciloanilina (A2)** se purifica por cromatografía de columna con diclorometano/hexano 2/3 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt.: 80%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41-1.49 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75-1.85 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.94-4.00 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.53 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H, ArH), 6.56 (dd,  $J$  =

8.6 Hz,  $J = 2.0$  Hz, 1H, ArH), 6.85 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H, ArH);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.6, 31.9, 69.2, 69.9, 105.1, 110.6, 115.1, 132.8, 146.5, 150.3; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2923 (C-C), 2853 (C-C), 2111 ( $\text{N}_3$ ), 1502 (arC), 1263 (C-O); MALDI $^+$  (ditranol): 454.3  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{NaO}_2\text{Na}$ : 454.3);  $R_f$ : 0.8 (diclorometano/hexano 4/6).

**1-azido-3,4,5-tridecilo-xibenceno (A3)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/hexano 2/8 como eluyente. El producto se presenta como un aceite amarillo. Rdt.: 75%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.86 (t,  $J = 6.6$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43-1.53 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70-1.87 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85-3.94 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.19 (s, 2H, arC);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.0, 22.6, 26.0, 29.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9, 69.4, 73.8, 106.7, 135.4, 138.3, 152.6; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2923 (C-C), 2853 (C-C), 2110 ( $\text{N}_3$ ), 1504 (arC), 1242 (C-O); MALDI $^+$  (ditranol): 587.3  $[\text{M}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{36}\text{H}_{65}\text{N}_3\text{O}_3$ : 587.5;  $R_f$ : 0.9 (acetato de etilo/hexano 2/8).

#### 4.8.4. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas AB

En un matraz de dos bocas se disuelven 6.6 mmol del correspondiente ácido benzoico polialcoxilado<sup>29</sup> (ácido 4-decilo-xibenzoico, ácido 3,4-didecilo-xibenzoico, ácido 3,4,5-tridecilo-xibenzoico, ácido 4-(S-3',7'-dimetiloctilo-xi)benzoico, ácido 3,4-bis(S-3',7'-dimetiloctilo-xi)benzoico o ácido 3,4,5-tris(S-3',7'-dimetiloctilo-xi)benzoico), 6.6 mmol de 4-azidofenol<sup>30</sup> y 0.1 mmol de 4-dimetilaminopiridina en diclorometano destilado (50 mL). La mezcla

---

<sup>29</sup>a) Barberá, J.; Puig, L.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3308-3317.

<sup>30</sup>Courme, C.; Gillon, S.; Gresh, N.; Vidal, M.; Garbay, C.; Florent, J.-F.; Bertounesque, E., *Tetrahedron. Lett.*, **2008**, 49, 4542-4545.

de reacción se enfría a 0 °C, y se añaden lentamente 6.6 mmol of N, N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC). Tras añadir la última fracción de DCC, se retira el baño de hielo y la mezcla se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido se retira por filtración y el filtrado se evapora a presión reducida. El crudo se purifica por cromatografía de columna con gel de sílice como fase estacionaria y el eluyente adecuado como fase móvil.

**4-deciloibenzoato de 4'-azidofenilo (AB1)** se obtiene en un rendimiento cuantitativo como un sólido amarillo claro.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43-1.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78-1.85 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96-6.98 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.06-7.08 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.19-7.21 (m, AA'XX', 2H, ArH), 8.11-8.14 (m, AA'XX', 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 31.6, 31.9, 68.3, 114.3, 119.8, 121.2, 123.2, 132.3, 137.3, 147.3, 163.6, 164.9; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2905 (C-C), 2849 (C-C), 2105 ( $\text{N}_3$ ), 1738 (C=O), 1606 (arC), 1511 (arC), 1501 (arC), 1263 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 69.85; H, 7.39; N, 10.62 Encontrado: C, 69.52; H, 7.58; N, 10.39; MALDI $^+$  (ditranol): 418.2  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{NaO}_3$ : 418.2);  $R_f$ : 0.6 (acetato de etilo/hexano 1/9).

**3,4-dideciloibenzoato de 4'-azidofenilo (AB2)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/hexano 1/9 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt.: 87%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.89-0.86 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.44-1.51 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81-1.90 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04-4.09 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.92 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, ArH), 7.06-7.08 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.18-7.21 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.64 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, ArH), 7.79 (dd,  $J = 2.0$  Hz,  $J = 8.5$  Hz, 1H, ArH);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9, 32.0, 69.1, 106.8, 114.3, 119.8, 121.2, 123.1, 123.2, 132.3, 138.4, 148.1, 153.4, 163.7, 164.9; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2920 (C-C), 2109 ( $\text{N}_3$ ), 1730 (C=O), 1594 (arC), 1514 (arC), 1263 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 71.83; H, 8.95; N,

7.62 Encontrado: C, 71.75; H, 8.93; N, 7.42; MALDI<sup>+</sup> (ditranol): 574.4 [M+Na]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>33</sub>H<sub>49</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>4</sub>: 574.4); R<sub>f</sub>: 0.8 (acetato de etilo/hexano 1/9).

**3,4,5-trideciloibenzoato de 4'-azidofenilo (AB3)** se obtiene en un rendimiento cuantitativo como un sólido amarillo claro. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.87-0.91 (m, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.46-1.55 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.72-1.87 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.03-4.09 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.05-7.07 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.17-7.20 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.41 (s, 2H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.0, 22.6, 26.0, 29.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9, 69.1, 73.5, 108.4, 119.8, 123.1, 123.5, 137.4, 143.1, 147.9, 152.9, 164.8; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2927 (C-C), 2854 (C-C), 2114 (N<sub>3</sub>), 1737 (C=O), 1586 (arC), 1502 (arC), 1189 (C-O); Anal. Calcd para C<sub>43</sub>H<sub>69</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: C, 72.94; H, 9.82; N, 5.93 Encontrado: C, 73.12; H, 9.78; N, 6.12; MALDI<sup>+</sup> (ditranol): 721.1 [M+2Na-1H]<sup>+</sup> (Calcd for C<sub>43</sub>H<sub>68</sub>N<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 721.1). R<sub>f</sub>: 0.8 (ethyl acetate/hexane 1/9).

**4-((S)-3',7'-dimetiloctiloxi)benzoato de 4''-azidofenilo (AB1\*)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/hexano 0.5/9.5 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt.: 83%. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.96 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.12-1.40 (m, 9H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.77 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 1.83-1.97 (m, 1H, CH), 4.04-4.13 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.95-6.99 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.05-7.08 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.18-7.22 (m, AA'XX', 2H, ArH), 8.11-8.15 (m, AA'XX', 2H, ArH); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 19.6, 22.6, 22.7, 24.6, 24.7, 25.4, 27.9, 29.8, 35.9, 37.2, 39.2, 66.7, 114.3, 119.8, 121.2, 123.2, 132.3, 137.3, 147.9, 163.6, 164.9; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2922 (C-C), 2117 (N<sub>3</sub>), 1735 (C=O), 1608 (arC), 1497 (arC), 1258 (C-O); Anal. Calcd para C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>: C, 69.85; H, 7.39; N, 10.62 Encontrado: C, 70.40; H, 7.71; N, 10.46; MALDI<sup>+</sup> (ditranol): 418.3 [M+Na]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>: 418.2); R<sub>f</sub>: 0.6 (acetato de etilo/hexano 1/9).

**3,4-bis((S)-3',7'-dimetiloctiloxi)benzoato de 4''-azidofenilo (AB2\*)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/hexano 1/9 como eluyente. El producto se presenta como un sólido amarillo claro. Rdt.: 83%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.86 (t,  $J = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.96 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.11-1.21 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.24-1.46 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.47-1.59 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.62-1.76 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86-1.94 (m, 2H, CH), 4.06-4.16 (m, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.93 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H, ArH), 7.06-7.08 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.18-7.20 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.65 (d,  $J = 2.02$  Hz, 1H, ArH), 7.80 (dd,  $J = 2.02$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 1H, ArH);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 19.6, 19.7, 22.5, 22.6, 24.7, 27.9, 29.9, 35.9, 36.1, 37.2, 39.2, 67.4, 67.7, 111.8, 114.4, 119.8, 121.2, 123.2, 137.4, 148.0, 148.6, 153.9, 165.0; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2926 (C-C), 2115 ( $\text{N}_3$ ), 1742 (C=O), 1589 (arC), 1495 (arC), 1276 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4$ : C, 71.83; H, 8.95; N, 7.62 Encontrado: C, 71.64; H, 8.90; N, 7.43; MALDI $^+$  (ditranol): 574.6  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{33}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{NaO}_4$ : 574.4) R<sub>f</sub>: 0.8 (acetato de etilo/hexano 1/9).

**3,4,5-tris((S)-3',7'-dimetiloctiloxi)benzoato de 4''-azidofenilo (AB3\*)** se obtiene en un rendimiento cuantitativo como un aceite amarillento.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88 (d,  $J = 6.6$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.96 (d,  $J = 6.4$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J = 6.4$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19-1.23 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.25-1.40 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.51-1.80 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83-1.95 (m, 3H, CH), 4.05-4.16 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.06-7.08 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.19-7.21 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.42 (s, 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 19.5, 22.6, 22.7, 24.6, 27.9, 29.5, 29.8, 36.2, 37.3, 37.4, 39.2, 39.3, 67.5, 71.7, 108.4, 119.8, 123.1, 123.6, 137.5, 143.0, 147.9, 152.9, 164.9; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2934 (C-C), 2136 ( $\text{N}_3$ ), 1740 (C=O), 1591 (arC), 1504 (arC), 1195 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{43}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_5$ : C, 72.94; H, 9.82; N, 5.93 Encontrado: C, 73.56; H, 9.81; N, 5.81; MALDI $^+$  (dithranol): 721.1  $[\text{M}+2\text{Na}-1\text{H}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{43}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_5$ : 721.1) R<sub>f</sub>: 0.8 (acetato de etilo/hexano 0.5/9.5).

#### 4.8.5. Procedimiento de síntesis para los derivados de la serie T y serie TB

En un matraz de 50 mL se disuelven 0.77 mmol de 2,4,6-tris(trimetilsilil)etil-1,3,5-triazina (**I**), 2.39 mmol de la correspondiente azida aromática **A** o **AB**, 0.23 mmol de ascorbato de sodio y 0.11 mmol de sulfato de cobre (II) en una mezcla THF / H<sub>2</sub>O (5 mL / 5 mL). Se deja reaccionar unos 3 minutos y se adicionan 2.39 mmol de TBAF 1 M en THF via jeringa. El matraz se mantiene bajo agitación y en la oscuridad durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, se extrae la mezcla de reacción con diclorometano/agua 2/1 (3x15 mL) y las fases orgánicas se combinan y se secan con MgSO<sub>4</sub>. El disolvente se evapora a presión reducida, y el crudo se purifica por cromatografía de columna con gel de sílice como fase estacionaria y el eluyente adecuado.

**2,4,6-tris[1'-(4''-*n*-deciloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]-1,3,5-triazina (T3)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 9.5/0.5 como eluyente. El producto se presenta como un sólido amarillo claro. Rdt.: 45%. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.88 (t, *J*= 7.0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.51 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.85 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, *J*= 6.6 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.74 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.12 (s, 3H, triazole); <sup>13</sup>C RMN APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.1, 22.7, 25.9, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7, 31.9, 68.5, 115.4, 122.1, 128.8, 129.6, 145.6, 159.8, 166.6; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2924 (C-C), 2854 (C-C), 1513 (triazol), 1251 (C-O); Anal. Calcd para C<sub>57</sub>H<sub>78</sub>N<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C, 69.91; H, 8.03; N, 17.16 Encontrado: C, 69.82; H, 8.13; N, 16.89; HRMS (MALDI+, ditranol): 1001.6160 [M+Na]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>57</sub>H<sub>78</sub>N<sub>12</sub>NaO<sub>3</sub>: 1001.6217); TGA 4%: 153 °C; DTGA: 170 °C; R<sub>f</sub> = 0.22 (acetato de etilo/diclorometano 9.5/0.5);

**2,4,6-tris[1'-(3'',4''-di-*n*-deciloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]-1,3,5-triazina (T6)** se purifica por columna cromatográfica con acetato de etilo/diclorometano 9.5/0.5 como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarilla. Rdt.: 51%. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.86-0.89 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m,

72H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.54 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.93 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 4.04-4.13 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 7.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 3H, ArH), 7.36 (m, 6H, ArH), 9.18 (s, 3H, triazole); <sup>13</sup>C RMN APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.1, 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 69.5, 106.5, 112.8, 113.6, 125.0, 130.0, 135.2, 145.6, 150.0, 166.8; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2922 (C-C), 2851 (C-C), 1514 (triazol), 1251 (C-O); Anal. Calcd para C<sub>87</sub>H<sub>138</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: C, 72.16; H, 9.61; N, 11.61 Encontrado: C, 72.18; H, 9.66; N, 11.49; HRMS (MALDI+, ditranol): 1470.0760 [M+Na]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>87</sub>H<sub>138</sub>N<sub>12</sub>NaO<sub>6</sub>: 1470.0760); TGA 4%: 250 °C; DTGA: 318 °C; R<sub>f</sub> = 0.26 (acetato de etilo/diclorometano 9.5/0.5).

**2,4,6-tris[1'-(3'',4'',5''-tri-*n*-deciloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]-1,3,5-triazina (T9)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 10/0.4 como eluyente. El producto se presenta como una pasta marrón. Rdt.: 48%. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.88 (m, 27H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 108H, CH<sub>2</sub>), 1.44-1.55 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.84-1.91 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.09 (t, *J* = 6.4 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>), 7.07 (s, 6H, ArH), 9.17 (s, 1H, triazol); <sup>13</sup>C RMN APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.1, 22.7, 26.0, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 30.3, 31.9, 69.5, 73.7, 99.2, 126.1, 131.8, 138.7, 145.6, 153.9, 166.7; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2923 (C-C), 2853 (C-C), 1508 (triazol), 1244 (C-O); Anal. Calcd para C<sub>117</sub>H<sub>198</sub>N<sub>12</sub>O<sub>9</sub>: C, 73.30; H, 10.41; N, 8.77 Encontrado: C, 73.51; H, 10.50; N, 8.47; MS (MALDI+, DCTB): 1938.68 [M+Na]<sup>+</sup>; TGA 4%: 195 °C; DTGA: 369 °C; R<sub>f</sub> = 0.76 (acetato de etilo/diclorometano 10/0.4).

**2,4,6-tris{1'-[4''-(4'''-*n*-deciloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB3)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt.: 32%. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 36H, CH<sub>2</sub>), 1.45-1.52 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.80-1.87 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (t, *J* = 6.5 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.98-7.02 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.45-7.49 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.95-7.99 (m, AA'XX', 6H, ArH), 8.15-8.18 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.24 (s, 3H, triazol); <sup>13</sup>C RMN APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.1, 22.7,



26.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.6, 31.9, 68.4, 114.4, 120.8, 121.8, 123.5, 125.8, 132.4, 134.0, 146.0, 151.7, 163.8, 164.5, 166.8; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2921 (C-C), 2853 (C-C), 1722 (C=O), 1514 (triazol), 1257 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{78}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{O}_9$ : C, 69.93; H, 6.77; N, 12.55 Encontrado: C, 69.69; H, 6.77; N, 12.73; MS (MALDI+, ditranol): 1339.1  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 1362.2  $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$ ; TGA 4%: 292 °C; DTGA: 429 °C;  $R_f$  = 0.10 (acetato de etilo/diclorometano 1/10).

**2,4,6-tris{1'-[4''-(3''',4'''-di-*n*-deciloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB6)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 0.5/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarilla. Rdt.: 41%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.85-0.98 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.52 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81-1.89 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 4.05-4.09 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.93 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 3H, ArH), 7.44-7.46 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.7 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 3H, ArH), 7.82 (dd,  $J$  = 1.9 Hz,  $J$  = 8.4 Hz, 3H, ArH), 7.92-7.96 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.20 (s, 3H, triazol);  $^{13}\text{C}$  RMN APT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.6, 25.9, 26.0, 28.9, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 31.8, 69.0, 69.3, 111.8, 114.5, 120.8, 121.6, 123.4, 124.5, 125.8, 133.7, 145.8, 148.6, 151.6, 154.0, 164.5, 166.6; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2915 (C-C), 2854 (C-C), 1726 (C=O), 1512 (triazol), 1233 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{108}\text{H}_{150}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ : C, 71.73; H, 8.36; N, 9.29 Encontrado: C, 71.30; H, 8.50; N, 8.97; MS (MALDI+, ditranol): 1807.6  $[\text{M}]^+$ ; TGA 4%: 229 °C; DTGA: 399 °C;  $R_f$  = 0.25 (acetato de etilo/diclorometano 1/10).

**2,4,6-tris{1'-[4''-(3''',4''',5'''-tri-*n*-deciloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB9)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 0.37/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta marrón. Rdt.: 28%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.86-0.90 (m, 27H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 108H,  $\text{CH}_2$ ), 1.46-1.53 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.54-1.74 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 4.05-4.09 (m, 18H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.43 (s, 6H, ArH), 7.45-7.47 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.95-7.98 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.24 (s, 3H, triazol);  $^{13}\text{C}$  RMN APT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.6, 22.7, 26.0, 26.1, 29.3, 29.4,

29.5, 29.6, 29.7, 30.3, 31.9, 31.9, 69.3, 73.6, 108.6, 121.8, 123.2, 123.5, 125.9, 133.9, 143.3, 145.9, 151.6, 153.0, 164.6, 166.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2926 (C-C), 2849 (C-C), 1726 (C=O), 1506 (triazol), 1196 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{138}\text{H}_{210}\text{N}_{12}\text{O}_{15}$ : C, 72.79; H, 9.30; N, 7.38 Encontrado: C, 73.08; H, 9.31; N, 7.16; MS (MALDI+, ditranol): 2298.4  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; TGA 4%: 230 °C; DTGA: 391 °C;  $R_f$  = 0.40 (acetato de etilo/diclorometano 1/25).

**2,4,6-tris{1'-[4''-(4'''-(S)-3,7-dimetiloctiloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB3\*)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarilla. Rdt.: 39%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15-1.41 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.75 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84-1.92 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ), 4.06-4.13 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.99-7.02 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.46-7.49 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.96-7.98 (m, AA'XX', 6H, ArH), 8.16-8.19 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.24 (s, 3H, triazol);  $^{13}\text{C}$  RMN APT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 19.6, 22.6, 22.7, 24.6, 27.9, 29.8, 35.9, 37.2, 39.2, 66.7, 114.4, 120.9, 121.7, 123.4, 125.7, 132.8, 133.8, 145.9, 151.6, 163.7, 164.4, 166.6; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2951 (C-C), 2864 (C-C), 1736 (C=O), 1514 (triazol), 1246 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{78}\text{H}_{90}\text{N}_{12}\text{O}_9$ : C, 69.93; H, 6.77; N, 12.55 Encontrado: C, 69.61; H, 6.87; N, 12.45; MS (MALDI+, ditranol): 1339.2  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 1362.2  $[\text{M}+\text{H}+\text{Na}]^+$ ; TGA 4%: 284 °C; DTGA: 426 °C;  $R_f$  = 0.22 (acetato de etilo/diclorometano 1/5).

**2,4,6-tris{1'-[4''-(3''',4'''-di-(S)-3,7-dimetiloctiloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB6\*)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarilla. Rdt.: 42%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 9H, CH), 0.98 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 9H, CH), 1.11-1.21 (m, 36H,  $\text{CH}_2$ ), 1.30-1.41 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.58 (m, 9H,  $\text{CH}_2/\text{CH}$ ), 1.63-1.78 (m, 9H,  $\text{CH}_2/\text{CH}$ ), 1.79-1.97 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 4.09-4.16 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 3H,

ArH), 7.46-7.49 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.68 (d,  $J = 1.8$  Hz, 3H, ArH), 7.85 (dd,  $J = 1.8$  Hz,  $J = 8.6$  Hz, 3H, ArH), 7.95-7.99 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.27 (s, 3H, triazol);  $^{13}\text{C}$  RMN APT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 19.6, 19.7, 22.6, 22.7, 24.7, 27.9, 29.9, 35.9, 36.1, 37.3, 37.7, 39.3, 67.4, 67.7, 111.8, 114.4, 120.8, 121.7, 123.5, 124.5, 133.9, 145.9, 148.7, 151.7, 154.1, 164.7, 166.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2926 (C-C), 2849 (C-C), 1726 (C=O), 1506 (triazol), 1189 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{108}\text{H}_{150}\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ : C, 71.73; H, 8.36; N, 9.29 Encontrado: C, 71.77; H, 8.50; N, 9.11; MS (MALDI+, ditranol): 1807.5  $[\text{M}]^+$ ; TGA 4%: 268 °C; DTGA: 403 °C;  $R_f = 0.34$  (acetato de etilo /diclorometano 1/10).

**2,4,6-tris{1'-[4''-(3''',4''',5'''-tri-(S)-3,7-dimetiloxiloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB9\*)** se purifica por cromatografía de columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta ambar. Rdt.: 36%.  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.87 (d,  $J = 6.6$  Hz, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (d,  $J = 6.6$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (d,  $J = 6.3$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.96 (d,  $J = 6.3$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.11-1.22 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 1.29-1.42 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.78 (m, 27H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82-1.95 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ), 4.05-4.09 (m, 18H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.45 (s, 6H, ArH), 7.45-7.49 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.96-8.00 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.27 (s, 3H, triazol);  $^{13}\text{C}$  RMN APT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 19.5, 19.6, 22.5, 22.6, 22.7, 24.7, 27.9, 29.6, 29.7, 29.8, 36.3, 37.3, 37.5, 39.2, 39.3, 67.6, 71.8, 108.6, 121.8, 123.2, 123.5, 134.0, 143.3, 146.0, 151.6, 153.0, 164.6, 166.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2924 (C-C), 2866 (C-C), 1728 (C=O), 1509 (triazol), 1196 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{138}\text{H}_{210}\text{N}_{12}\text{O}_{15}$ : C, 72.79; H, 9.30; N, 7.38 Encontrado: C, 73.19; H, 9.40; N, 7.05; MS (MALDI+, ditranol): 1298.5  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; TGA 4%: 282 °C; DTGA: 407 °C;  $R_f = 0.44$  (acetato de etilo/diclorometano 1/10).



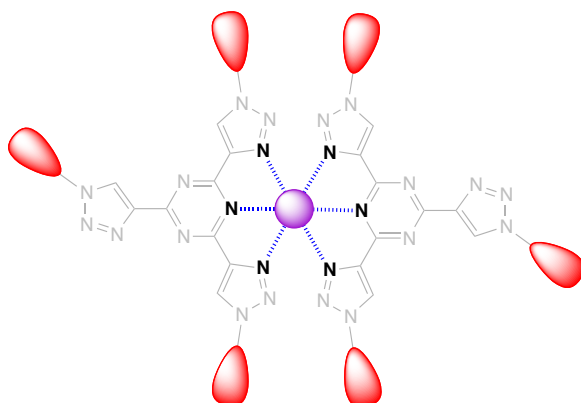
## **5. Compuestos con sales de litio**

### **(Series T:0.5Li y TB:0.5Li)**



## 5. Compuestos con sales de litio (Series T:0.5Li y TB:0.5Li)

El autoensamblaje molecular de iones con moléculas orgánicas en mesofases columnares y lamelares se ha descrito en la bibliografía como una estrategia para generar canales monodimensionales y bidimensionales, respectivamente, para promover el transporte anisótropo de iones. Por esta razón los cristales líquidos iónicos, y especialmente con iones litio, son materiales interesantes para el desarrollo de nuevas baterías y dispositivos de conducción iónica.<sup>1</sup> El modelo propuesto para los derivados de la serie **T** y **TB** (capítulo 4) con dos moléculas por disco da lugar a una cavidad rica en nitrógeno, la cual, debido a los pares de electrones de los átomos de nitrógeno del anillo de triazina y de triazol, podría ser capaz de incorporar en su interior cationes pequeños, por ejemplo iones litio, a través de interacciones ión-dipolo (Figura 5.1).



**Figura 5.1.** Esquema representativo del modelo esperado para los derivados de la serie **T:0.5Li** y **TB:0.5Li**. En azul se representan las posibles interacciones ión-dipolo entre los átomos de nitrógeno y el ión litio (representado en morado).

---

<sup>1</sup>(a) Choi, J.-W.; Cho, B.-K., *Soft Matter*, **2011**, 7, 4045-4049; (b) Shimura H.; Yoshio, M.; Hamasaki, A.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 1591-1594; (c) Shimura, H.; Yoshio, M.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1759,1765; (d) Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshio, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5570-5577; (e) Yoshio, M.; Mukai, T.; Kanie, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H.; Kato, T., *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 351-354; (f) Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Hamasaki, A.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 10662-10663.

A través de la incorporación de cationes a las mesofases columnares de los derivados de tris(triazolil)triazina, se plantea generar canales de iones litio. Para ello se han preparado mezclas de los derivados de la serie **T** y serie **TB** con triflato de litio ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  o  $\text{LiOTf}$ ) en la proporción (1:0.5) para dar lugar a las series **T:0.5Li** y **TB:0.5Li**. La proporción se ha elegido teniendo en cuenta el tipo de autoensamblaje molecular en la mesofase columnar descrito en el capítulo anterior y a la posibilidad de formar la estructura molecular de la Figura 5.1. El canal iónico central contribuiría a la estabilización de la mesofase por interacciones ión-dipolo a lo largo del orden columnar y, a su vez, estaría rodeado de otro canal transportador de electrones formado por los núcleos ricos en nitrógeno y deficientes en electrones. Ambos canales quedarían rodeados de un continuo alifático que hace de aislante entre columnas adyacentes. Es de esperar que la incorporación de iones litio al sistema no sólo varíe las propiedades cristal líquido de los compuestos, sino que también se vean afectadas las propiedades ópticas, como se discutirá a continuación.

### 5.1. Preparación de los complejos con $\text{LiOTf}$

Los complejos iónicos de la serie **T** y serie **TB** con triflato de litio en proporción (1:0.5), **T:0.5Li** y **TB:0.5Li**, se preparan pesando ambos componentes y disolviéndolos bajo sonicación en tetrahidrofurano caliente. Una vez disueltos, se evapora el disolvente bajo agitación moderada en un agitador orbital a temperatura ambiente. Finalmente, la mezcla se seca a vacío durante 12 horas a 40 °C.

### 5.2. Propiedades térmicas

Los derivados iónicos de la serie **T:0.5Li** y serie **TB:0.5Li** se estudiaron por termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica con luz polarizada (MOP).



Debido al modo de preparación de las muestras por evaporación descrito en el apartado anterior se pueden obtener inhomogeneidades en los materiales recién preparados. Para conseguir mezclas homogéneas aptas para su estudio, se realiza un tratamiento térmico para cada muestra a una temperatura que asegure la estabilidad térmica del material. La determinación de las temperaturas del tratamiento térmico se lleva a cabo mediante estudios termogravimétricos y observaciones al MOP. En el caso que ha sido posible los materiales se han calentado hasta el líquido isótropo. En la Tabla 5.1 se recogen los resultados obtenidos por TGA y las temperaturas a las que se ha realizado el tratamiento térmico en cada muestra.

**Tabla 5.1.** Datos obtenidos por TGA y temperatura de tratamiento térmico para cada uno de los compuestos de las series **T:0.5Li** y **TB:0.5Li**.

	TGA <sup>a</sup> 4% / °C	DTGA <sup>b</sup> / °C	T / °C <sup>c</sup>
<b>T3:0.5Li</b>	252	304	180 <sup>d</sup>
<b>T6:0.5Li</b>	295	319	200
<b>T9:0.5Li</b>	247	352	180
<b>TB3:0.5Li</b>	290	435	188 <sup>d</sup>
<b>TB6:0.5Li</b>	247	409	180
<b>TB9:0.5Li</b>	292	407	211 <sup>d</sup>
<b>TB3*:0.5Li</b>	229	427	196 <sup>d</sup>
<b>TB6*:0.5Li</b>	230	409	180
<b>TB9*:0.5Li</b>	284	403	160

(a) Temperatura correspondiente a una pérdida del 4 % en masa. (b) Máximo de la derivada de pérdida de masa. (c) Temperatura del tratamiento térmico (15 minutos). (d) Temperatura a la que se alcanza el estado líquido isótropo.

Los datos térmicos de las propiedades cristal líquido correspondientes al primer proceso de enfriamiento y el segundo proceso de calentamiento de los derivados de la serie **T:0.5Li** y serie **TB:0.5Li** se encuentran recogidos en la

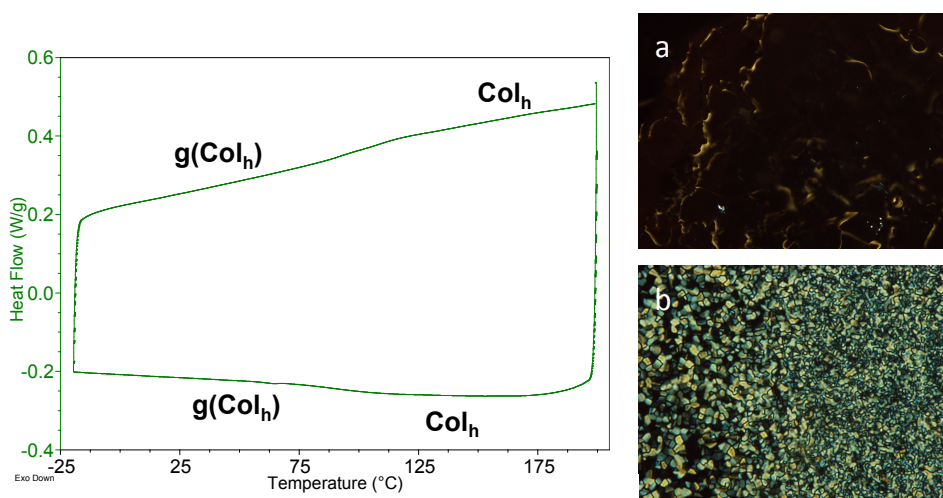
Tabla 5.2. Además, en la tabla se muestran las propiedades cristal líquido de los derivados de la serie **T** y serie **TB** para facilitar el estudio comparativo de las propiedades mesomorfas entre las series con cationes litio (**T:0.5Li** y **TB:0.5Li**) y sin cationes litio (**T** y **TB**).

**Tabla 5.2.** Propiedades térmicas y mesomorfas.

Transiciones de fase <sup>a</sup> T / °C ( $\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup> )		Transiciones de fase <sup>a</sup> T / °C ( $\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup> )	
<b>T3:0.5Li</b>	I 176 <sup>b</sup> Col <sub>h</sub> 94 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 99 Col <sub>h</sub> 180 <sup>b</sup> I	<b>T3</b>	I 107 <sup>e</sup> (2.1) Col <sub>h</sub> 50 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 55 Col <sub>h</sub> 120 (-16.9) Cr 150 (26.1) I
<b>T6:0.5Li</b>	Col <sub>h</sub> <sup>B</sup> 139 (29.2) Col <sub>h</sub> <sup>A</sup> Col <sub>h</sub> <sup>A</sup> 141 (30.3) Col <sub>h</sub> <sup>B</sup> 250 <sup>desc</sup>	<b>T6</b>	I 185 (4.0) Col <sub>h</sub> 18 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 28 Col <sub>h</sub> 194 (5.3) I
<b>T9:0.5Li</b>	180 Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> 180 <sup>desc</sup>	<b>T9</b>	I 172 (10.6) Col <sub>h</sub> 18 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 23 Col <sub>h</sub> 183 (10.6) I
<b>TB3:0.5Li</b>	I 171 (0.4) SmA SmA 188 (0.3) I	<b>TB3</b>	Cr 218 <sup>b</sup> I <sup>desc</sup>
<b>TB6:0.5Li</b>	180 Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> 180 <sup>desc</sup>	<b>TB6</b>	I 146 (0.8) Col <sub>h</sub> 64 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 74 Col <sub>h</sub> 151 (0.7) I
<b>TB9:0.5Li</b>	I 206 <sup>b, c</sup> Col <sub>h</sub> g(Col <sub>h</sub> ) 99 Col <sub>h</sub> 211 <sup>b</sup> I	<b>TB9</b>	I 149 (2.5) Col <sub>h</sub> 58 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 71 Col <sub>h</sub> 151 (2.2) I
<b>TB3*:0.5Li</b>	I 194 <sup>b</sup> SmA SmA 196 <sup>b</sup> I	<b>TB3*</b>	Cr 212 <sup>b</sup> I <sup>dec</sup>
<b>TB6*:0.5Li</b>	Col <sub>h</sub> 128 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 138 Col <sub>h</sub>	<b>TB6*</b>	I 145 (1.2) Col <sub>h</sub> 57 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 66 Col 149 (1.3) I
<b>TB9*:0.5Li</b>	Col <sub>h</sub> 95 <sup>b</sup> g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 96 Col <sub>h</sub>	<b>TB9*</b>	I 115 (2.8) Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> 120 (3.0) I

(a) Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal, SmA = mesofase esméctica A, I = líquido isotrópico, g(Col<sub>h</sub>) = fase vítrea, desc = descomposición. (b) Transición observada sólo al MOP. (c) Vitrifica con el tiempo. (e) Temperatura correspondiente al máximo de pico.

El derivado **T3:0.5Li** presenta mesomorfismo enantiótropo. Este resultado contrasta con el derivado sin litio **T3** que presenta mesomorfismo monótrofo. Durante el proceso de enfriamiento desde el líquido isotrópico se observa que alrededor de 176 °C aparecen pequeños dominios birrefringentes en los bordes de la muestra que permanece con una textura negra cuando se observa entre los polarizadores cruzados. Así mismo, se aprecia una disminución de la fluidez a esta temperatura. Estas observaciones nos llevan a concluir que a 176 °C se forma una mesofase con una textura homeótropa a pesar de no detectarse pico exotérmico en el termograma (Figura 5.2). La textura homeótropa se mantiene por debajo de la temperatura de transición vítrea, a 94 °C, lo que indica que la organización en la mesofase vitrifica a esa temperatura. La observación de una textura homeótropa y el hecho de que el compuesto posea solamente tres cadenas periféricas, deja abierto el hecho de que la naturaleza de la mesofase pueda ser tanto columnar como esméctica.

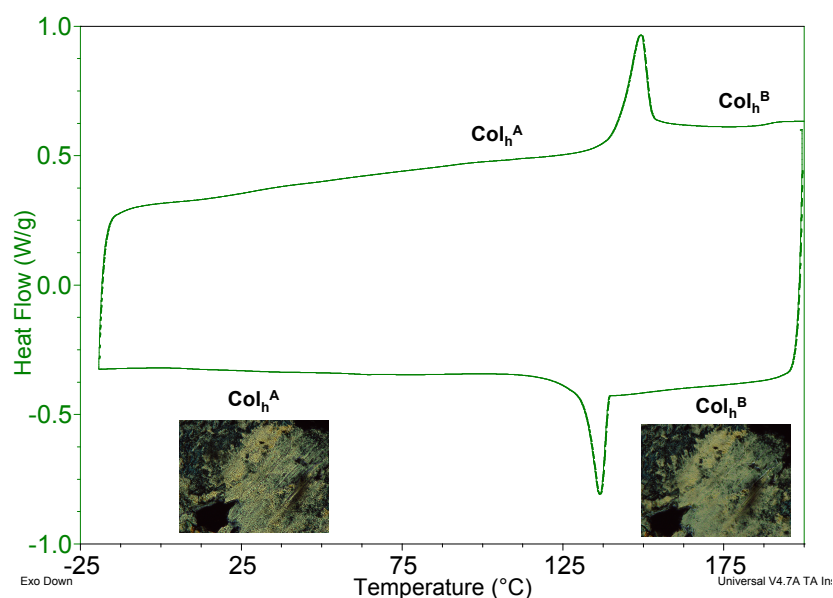


**Figura 5.2.** Termograma correspondiente al primer proceso de enfriamiento y al segundo proceso de calentamiento para el derivado **T3:0.5Li**. (a) Microfotografías de la textura homeótropa observada a 120 °C. (b) Textura homogénea obtenida en la prueba de miscibilidad con el derivado **T9**.

Un ensayo de miscibilidad de **T3:0.5Li** con el derivado **T9** que presenta temperaturas de transición similares y una mesofase columnar hexagonal (capítulo 4), dio lugar a una mezcla homogénea con una textura de tipo

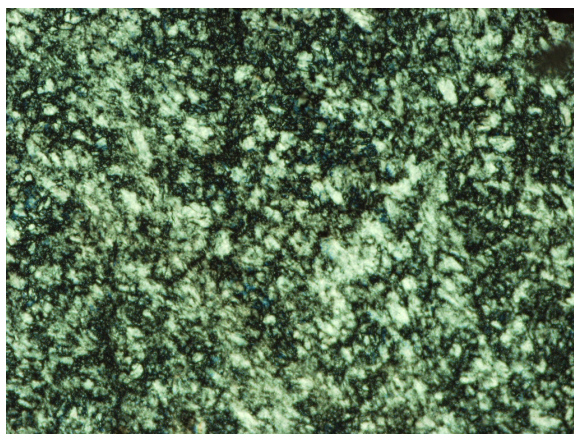
columnar que permite asignar la mesofase de **T3:0.5Li** como columnar hexagonal (Figura 5.2b).

El derivado **T6:0.5Li** es cristal líquido y se descompone antes de la transición a líquido isotrópico a unos 250 °C tal y como se observa al MOP. Por esta razón se realiza el tratamiento de la muestra a 200 °C, para borrar la historia térmica y asegurar tanto la estabilidad como la homogeneidad de la mezcla. En el proceso de enfriamiento desde 200 °C se observa un aumento de la rugosidad de la textura a 130 °C (Figura 5.3), que coincide en el DSC con una transición de entalpía de 29.9 kJ/mol y que se asocia a una transición entre dos mesofases columnares  $\text{Col}_h^B \rightarrow \text{Col}_h^A$  (Tabla 5.2).



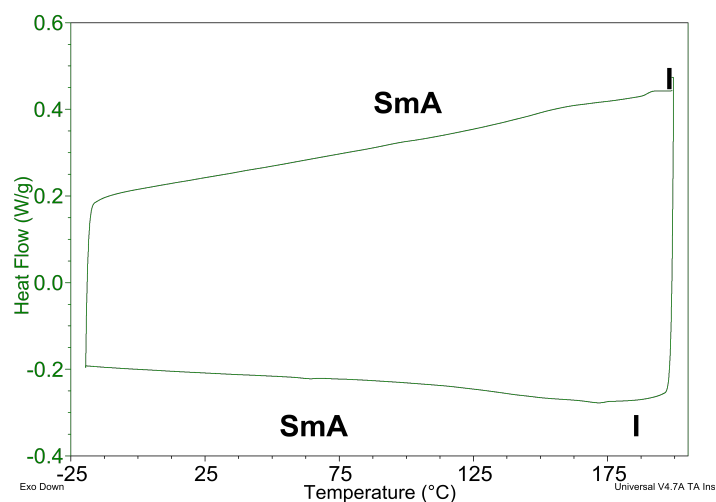
**Figura 5.3.** Termograma y microfotografías de la textura que presenta el derivado **T6:0.5Li** a 155 °C y a 45 °C enfriando tras el tratamiento térmico a 200 °C.

El derivado iónico **T9:0.5Li** es cristal líquido y también se descompone antes de pasar a líquido isotrópico. Al MOP y tras el tratamiento térmico a 180 °C presenta una mesofase estable a temperatura ambiente con una textura no característica de ningún tipo de mesofase (Figura 5.4).



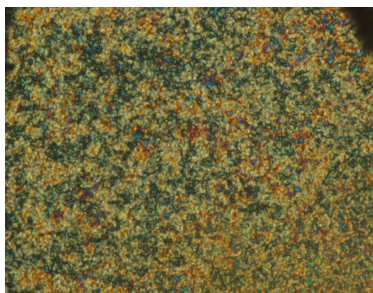
**Figura 5.4.** Textura que presenta la mesofase de **T9:0.5Li** a 57 °C tras el tratamiento térmico.

Al igual que sucede en los materiales de la serie iónica **T:0.5Li**, para los sistemas basados en la serie **TB:0.5Li** la incorporación de iones litio da lugar a un gran aumento de la estabilidad de las mesofases, si comparamos con las series **T** y **TB** (Tabla 5.2). Incluso los derivados **TB3** y **TB3\***, que no son mesógenos, presentan propiedades de cristal líquido con un amplio intervalo de temperaturas tras la incorporación de la sal de litio, **TB3:0.5Li** y **TB3\*:0.5Li**. Los respectivos puntos de aclaramiento se localizan a 188 °C (Figura 5.5) y 196 °C. En el proceso de enfriamiento se observa al MOP la formación de mesofases con texturas homeótropas hasta llegar a temperatura ambiente. Por este motivo no podemos obtener más información sobre el tipo de mesomorfismo basándonos en las texturas. La caracterización de estas mesofases como SmA se discutirá en más detalle en el apartado correspondiente a la caracterización estructural de las mesofases por DRX (apartado 5.3).



**Figura 5.5.** Termograma correspondiente al primer proceso de enfriamiento y segundo de calentamiento del derivado **TB3:0.5Li** tras el paso a líquido isotrópico.

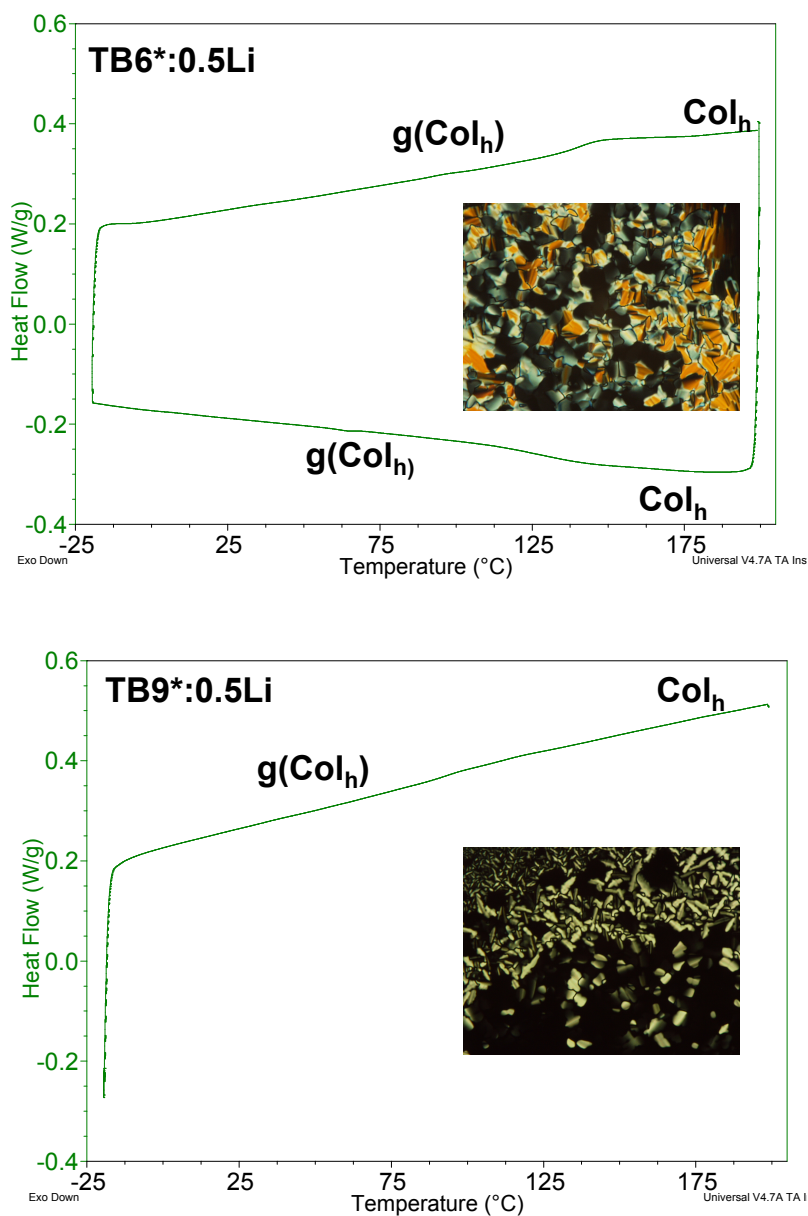
El derivado iónico **TB6:0.5Li** presenta una mesofase estable a temperatura ambiente con una textura no característica de ninguna mesofase en particular (Figura 5.6). Aunque el termograma del compuesto no posee ninguna transición vítrea, la mesofase termina vitrificando con el tiempo tal y como se comprueba al estudiar la mezcla al MOP.



**Figura 5.6.** Textura que presenta la mesofase de **TB6:0.5Li** a 160 °C tras el tratamiento térmico.

El compuesto iónico formado por el compuesto de nueve cadenas de la serie **TB**, **TB9:0.5Li**, presenta una mesofase con textura homeótrofa al enfriar desde el líquido isotrópico a 206 °C. En el termograma sólo se observa una transición vítrea localizada a 99 °C en los procesos de calentamiento.

Los derivados iónicos con seis y nueve cadenas ramificadas de la serie **TB\*:0.5Li** (**TB6\*:0.5Li** y **TB9\*:0.5Li**) se calientan hasta 180 °C y 160 °C, respectivamente (Tabla 5.1). A estas temperaturas y durante el proceso de enfriamiento ambos presentan texturas típicas de mesofases columnares que vitrifican a 128 °C y 95 °C, respectivamente (Figura 5.7).

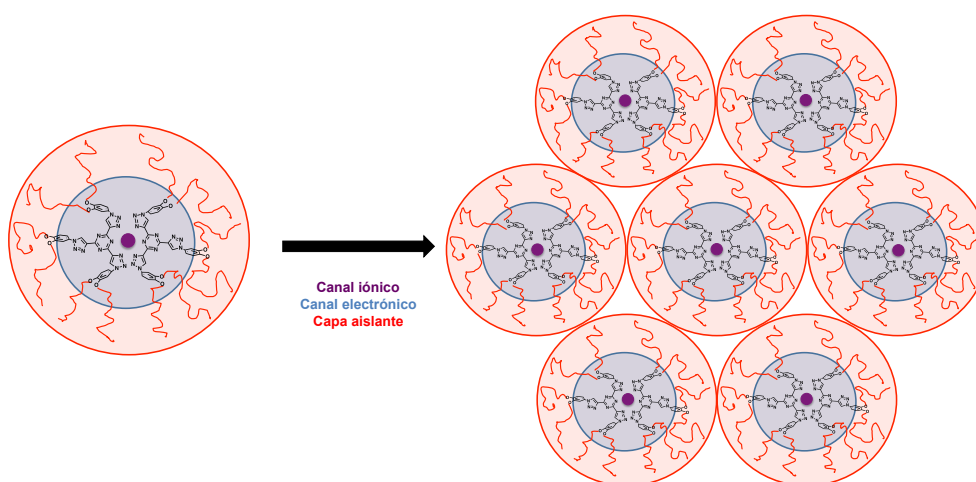


**Figura 5.7.** Termograma correspondiente al primer enfriamiento y segundo calentamiento junto con la textura observada al MOP para el derivado **TB6\*:0.5Li** a 180 °C y termograma correspondiente al segundo calentamiento junto con la textura observada al MOP para el derivado **TB9\*:0.5Li** a 160 °C.

### 5.3. Caracterización estructural de las mesofases por DRX

La caracterización de las mesofases de los derivados de la serie **T:0.5Li** y serie **TB:0.5Li** se realiza por la técnica de difracción de Rayos X (DRX). Los datos obtenidos se encuentran reflejados en la Tabla 5.3.

Como tendencia general, los difractogramas de las mesofases columnares de las series **T:0.5Li** y **TB:0.5Li** muestran más reflexiones a ángulos bajos que los derivados de las series **T** y **TB**. Estas reflexiones nos permiten confirmar inequívocamente que las mesofases columnares son de simetría hexagonal, pues en la región de ángulos bajos se observan dos reflexiones en relación  $1 : 1/\sqrt{3}$ . Además del orden columnar en las mesofases se observa una estabilización de las mismas y un incremento en el valor de los parámetros de red respecto a los derivados sin iones litio (Tabla 5.3 frente a Tabla 4.2). Como consecuencia, se puede proponer que el catión litio se incorpora al interior de la cavidad rica en nitrógeno formada por dos moléculas ( $Z = 2$ ) a través de interacciones ión-dipolo (Figura 5.8).



**Figura 5.8.** Representación del modelo propuesto para el caso particular de **T6:0.5Li** en la mesofase con  $Z = 2$ , este modelo es aplicable a todos los sistemas iónicos con el mismo valor de  $Z$  (Tabla 5.3). El catión  $\text{Li}^+$  se representa en morado.

Los difractogramas del complejo iónico **T3:Li0.5** en la región de bajo ángulo, tanto en la mesofase como en la fase vítrea, muestran una sola reflexión y el halo difuso de las cadenas alifáticas a alto ángulo (Figura 5.9a).



Como se comenta en el apartado anterior, la asignación de la mesofase como columnar hexagonal se realiza tras obtener un ensayo positivo de miscibilidad con **T9**. Este resultado permite asignar el primer máximo como la reflexión (10) de una red bidimensional hexagonal con un parámetro de red ( $a$ ) de 36.7 Å. Este valor es ligeramente superior al del compuesto puro **T3** ( $a = 35.6$  Å) e indica que la incorporación de iones litio a la mesofase no sólo aumenta la estabilidad de la mesofase, sino que también apoyaría el sistema huésped-anfitrión por interacciones ión-dipolo entre dos moléculas de **T3** y el catión litio alojado en la cavidad rica en nitrógeno, tal y como se propone en la Figura 5.8.

El derivado **T6:0.5Li** presenta dos mesofases, una a baja temperatura,  $\text{Col}_h^A$ , (Figura 5.9b) y otra a alta temperatura,  $\text{Col}_h^B$ , (Figura 5.9c). El difractograma de ambas mesofases se corresponde con mesofases columnares hexagonales que poseen sorprendentemente parámetros de red ( $a$ ) muy diferentes 41.1 Å y 31.1 Å, respectivamente. En la mesofase de baja temperatura,  $\text{Col}_h^A$ , se observa además el típico halo correspondiente a un orden intracolumnar regular de 3.3 Å (Figura 5.9b). Para este derivado se puede calcular el número de moléculas que hay por disco ( $Z$ ) mediante cálculos de densidad. Aplicando la ecuación 4.1, se obtiene un valor aceptable de densidad ( $1.0 \text{ g/cm}^3$ ) considerando  $Z = 2$ . Por lo tanto para  $\text{Col}_h^A$  se propone una organización como la de la Figura 5.8. Al calentar la muestra el material pasa a

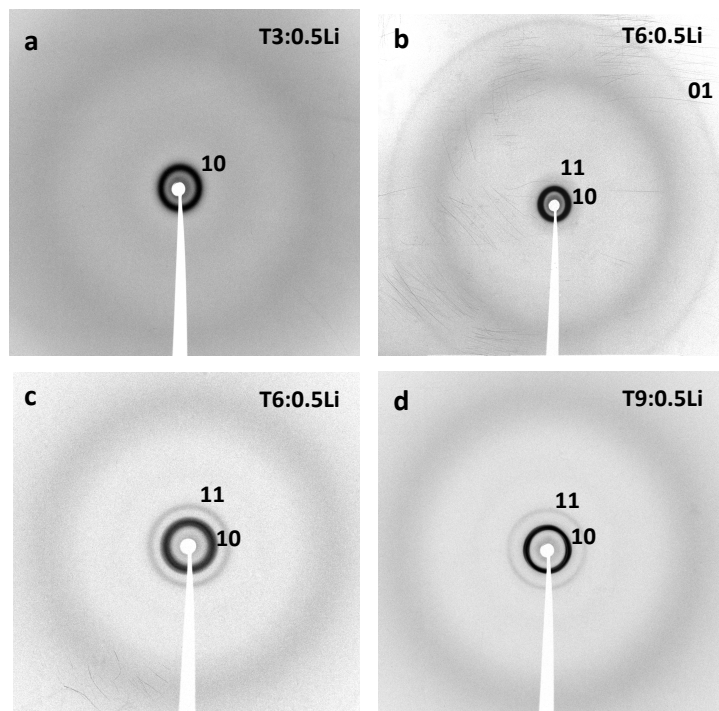
**Tabla 5.3.** Parámetros obtenidos por DRX.

	T / °C	Fase <sup>a</sup>	d / Å	hkl <sup>b</sup>	Parámetros (Å)	Z	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>T3:0.5Li</b>	160	Col <sub>h</sub>	31.8	100	a = 36.7 c = 3.6 <sup>c</sup>	2	0.9
	t.a.	g(Col <sub>h</sub> )	32.0 4.5 (br)	100	a = 36.9 c = 3.5 <sup>c</sup>	2	0.9
<b>T6:0.5Li</b>	180	Col <sub>h</sub> <sup>B</sup>	26.7 15.7 4.7 (br)	100 110	a = 31.1 c = 3.3 <sup>c</sup>	1	0.9
	t.a.	Col <sub>h</sub> <sup>A</sup>	35.9 20.6 4.5 (br) 3.3	100 110 001	a = 41.1 c = 3.3	2	1
<b>T9:0.5Li</b>	160	Col <sub>h</sub>	29.0 16.7 4.5 (br)	100 110	a = 33.5 c = 3.6 <sup>c</sup>	1	0.9
	t.a.	Col <sub>h</sub>	28.8 16.6 4.4	100 110	a = 33.2 c = 3.7 <sup>c</sup>	1	0.9
<b>TB3:0.5Li</b>	120	SmA	42.9 4.6 (br)	001	d = 42.9	-	-
	t.a.	SmA	41.1 4.6 (br)	001	d = 41.1	-	-
<b>TB6:0.5Li</b>	126	Col <sub>h</sub>	39.1 22.4 4.7 (br)	100 110	a = 45.1 c = 3.9 <sup>c</sup>	2	0.9
	t.a.	g(Col <sub>h</sub> )	39.2 22.1 4.4 (br)	100 110	a = 44.7 c = 3.9 <sup>c</sup>	2	0.9
<b>TB9:0.5Li</b>	160	Col <sub>h</sub>	37.9 21.5 16.0 4.6 (br)	100 110	a = 43.4 c = 5.2 <sup>c</sup>	2	0.9
	t.a.	g(Col <sub>h</sub> )	37.5 21.1 14.9 4.4 (br)	100 110 210	a = 43.6 c = 5.2 <sup>c</sup>	2	0.9
<b>TB3*:0.5Li</b>	157	SmA	37.9 4.7 (br)	001	d = 37.9	-	-
	t.a.	SmA	37.5 4.6 (br)	001	d = 37.5	-	-
<b>TB6*:0.5Li</b>	170	Col <sub>h</sub>	37.9 4.7 (br)	100	a = 43.8 c = 3.9 <sup>c</sup>	2	0.9
	t.a.	g(Col <sub>h</sub> )	37.0 21.2 4.8 (br)	100 110	a = 42.7 c = 3.7 <sup>c</sup>	2	0.9
<b>TB9*:0.5Li</b>	150	Col <sub>h</sub>	35.2 13.7 4.7 (br)	100 210	a = 40.6 c = 5.8 <sup>c</sup>	2	0.9
	t.a.	g(Col <sub>h</sub> )	35.9 20.1 13.5 4.7 (br)	100 110 210	a = 41.0 c = 5.8 <sup>c</sup>	2	0.9

(a) Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal, SmA = mesofase esméctica A, g(Col<sub>h</sub>) = fase vítrea.

(b) Índices de Miller. (c) Distancia media de apilamiento estimada suponiendo un valor de Z y ρ indicado.

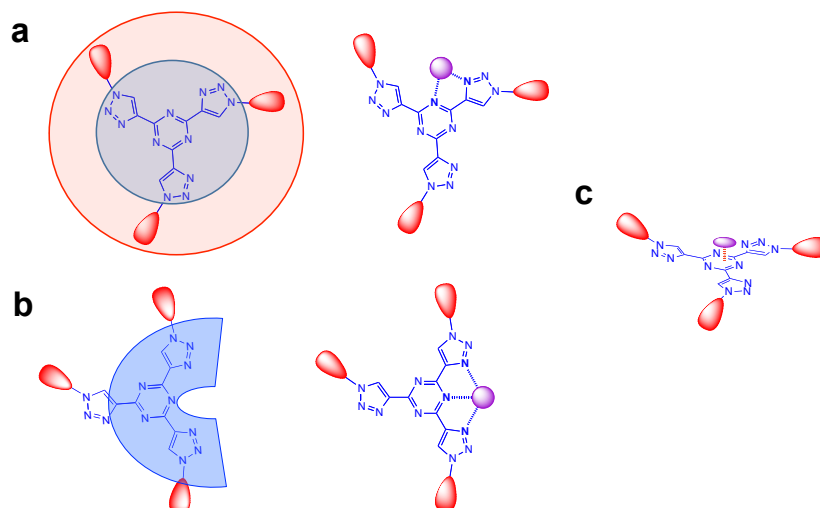
otra mesofase,  $\text{Col}_h^B$ , que tiene un parámetro de red mucho más pequeño (31.1 Å). Para esta mesofase se estima un valor de  $c$  razonable de 3.3 Å suponiendo un valor de  $Z = 1$  y 0.9 g/cm<sup>3</sup> de densidad. Estos valores de  $Z$  están de acuerdo con la gran diferencia entre los parámetros de red observados para  $\text{Col}_h^A$  y  $\text{Col}_h^B$ . Además, el parámetro de red de la mesofase  $\text{Col}_h^B$  ( $a = 31.1$  Å) es muy similar al parámetro de red observado para el derivado **T9** ( $a = 32.9$  Å) y el derivado **T9:0.5Li** ( $a = 33.2$  Å), para los que se ha obtenido  $Z = 1$ .



**Figura 5.9.** Difractogramas de Rayos X para (a) **T3:0.5Li** (160 °C), (b) **T6:0.5Li** (t.a.), (c) **T6:0.5Li** (180 °C) y (d) **T9:0.5Li** (160 °C).

En la mesofase de alta temperatura  $\text{Col}_h^B$  la situación cambia drásticamente. Dado que la proporción usada en la realización de la mezcla **T6:0.5Li** implica que hay el doble de moléculas de **T6** que de cationes litio, al encontrarse una sola molécula por disco tiene que haber moléculas de **T6** sin interaccionar con el litio a lo largo de las columnas dado que no es posible un reparto equitativo entre cationes litio y **T6**. Por este motivo y debido al gran número de posibilidades existentes, no es posible proponer un modelo para la organización supramolecular presente en la mesofase. Esta última situación sucede también para el derivado **T9:0.5Li**, el cual presenta una mesofase

columnar hexagonal con un parámetro de red de 33.2 Å y un  $Z = 1$ . En la Figura 5.10 se representan algunos ejemplos para la estructura que se apila considerando una conformación  $C_3$  (Figura 5.10a), la conformación de menor simetría propuesta en el capítulo 4 (Figura 5.10b) e interacciones catión- $\pi$  (Figura 5.10c).

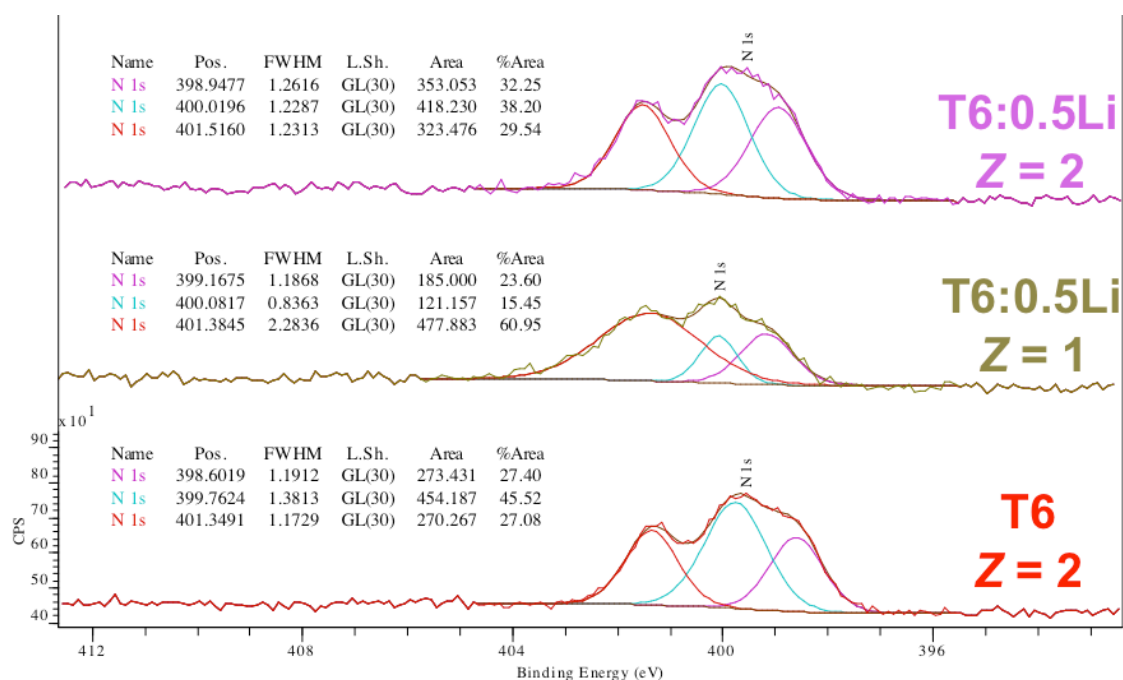


**Figura 5.10.** Representación de algunos de los posibles modos de interacción entre el catión litio y las moléculas de **T6** (en  $Col_h^B$ ) y **T9** en la mesofase columnar de  $Z = 1$  (apilamiento unimolecular).

Para comprobar que los iones litio se alojan en la cavidad supramolecular rica en nitrógeno generado por los dímeros moleculares, se han realizado medidas de espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS). Esta técnica es capaz de detectar distintos estados de oxidación de elementos con lo que nos puede dar información de los elementos que están en las proximidades de los iones litio. Para ello, se han preparado películas delgadas del derivado **T6** y **T6:0.5Li**. Para el caso particular de **T6:0.5Li** se preparan dos muestras, una de ellas contiene la mesofase  $Col_h^A$  ( $Z = 2$ ) y la otra con la mesofase  $Col_h^B$  ( $Z = 1$ ). Los espectros de las muestras se han realizado para todo el rango de energías de enlace y posteriormente, se han realizado espectros de alta resolución de las regiones principales de los elementos de interés (C1s, N1s y Li1s). Para el análisis de Li1s las medidas no han sido muy

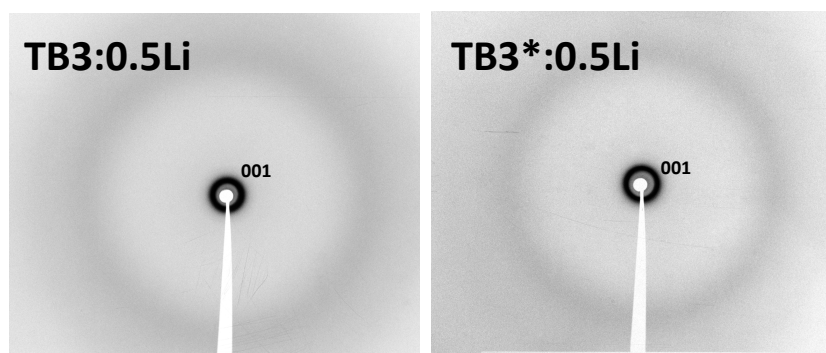
precisas debido a que la concentración de litio en la superficie esta muy próxima al límite de detección del aparato.

Si comparamos los espectros y las curvas de deconvolución de **T6** y **T6:0.5Li**, los espectros correspondientes al N1s son los que se ven más afectados y se desplazan a mayores energías de enlace, lo que puede indicar coordinación del nitrógeno al litio o que los iones litio se encuentran alojados en las proximidades de los átomos de nitrógeno. Todas las muestras presentan tres curvas de deconvolución siendo más anchas en el caso de las películas de **T6:0.5Li** y con distinta proporción de área entre ellas (Figura 5.11). Como era de esperar, la mayor diferencia respecto al sistema sin litio (**T6**) se encuentra con la película de **T6:0.5Li** en la mesofase  $\text{Col}_h^B$ , ya que posee un modo de apilamiento distinto al derivado **T6** ( $Z = 1$  vs  $Z = 2$ ). La película de **T6:0.5Li** con la mesofase de baja temperatura ( $\text{Col}_h^A$ ) presenta un espectro similar al **T6** puro, pero con los máximos desplazados a mayores energías de enlace debido, probablemente, a que el ión litio se acomoda mediante interacciones ión-dipolo en la zona rica en nitrógeno que ya forman las dos moléculas de **T6**. En esta situación los cambios sufridos por la estructura supramolecular respecto al sistema sin iones litio son mucho menores que para la mesofase  $\text{Col}_h^B$ .



**Figura 5.11.** Deconvoluciones de la señal de alta resolución de N1s para los distintos derivados con litio. En la gráficas se indican los datos de área y máximos de los picos registrados.

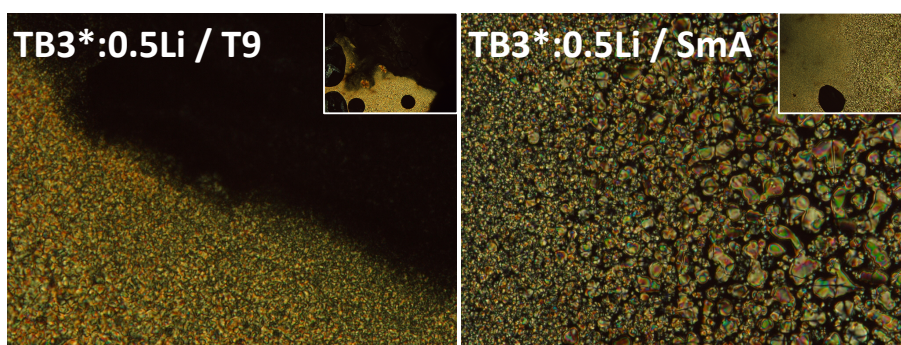
Uno de los resultados más llamativos en la serie **TB:0.5Li** se encuentra en la inducción de mesomorfismo para los derivados no mesógenos **TB3** y **TB3\*** con la incorporación de LiOTf. Tanto **TB3:0.5Li** como **TB3\*:0.5Li** presentan patrones de difracción con un único halo a distancias grandes y el típico halo difuso correspondiente a las cadenas alifáticas (Figura 5.12).



**Figura 5.12.** Difractogramas obtenidos a temperatura ambiente correspondientes a los complejos iónicos **TB3:0.5Li** y **TB3\*:0.5Li**.

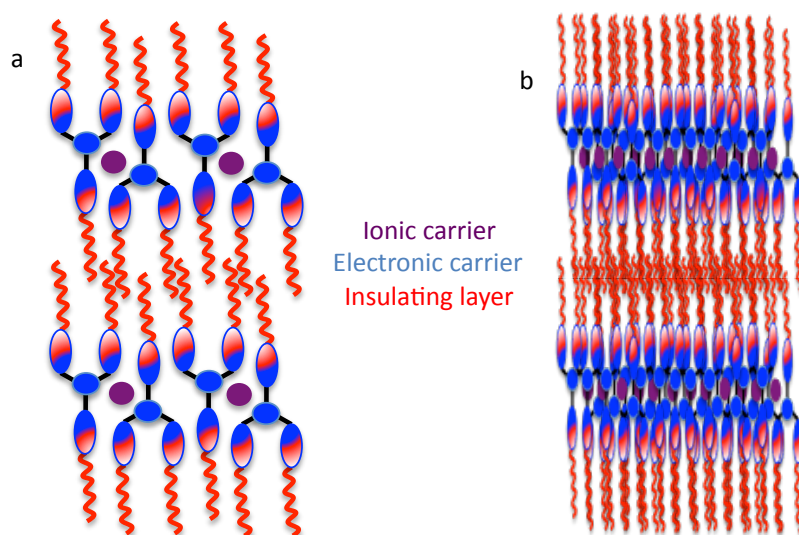
Para el complejo **TB3:0.5Li** las estimaciones de densidad descartan un posible mesomorfismo columnar, ya que se obtiene un mínimo de tres moléculas por disco para un valor del parámetro  $c$  de 3.5 Å. En ese caso su parámetro de red sería de 49.6 Å. Parece bastante improbable que siendo tres moléculas por disco, la distancia entre éstos sea menor que para el derivado **TB6:0.5Li** ( $a = 45.1$  Å,  $Z = 2$  y  $c = 4.9$  Å) que posee un modo de apilamiento bimolecular. Más aún, cuando la tendencia observada por estos derivados es que al aumentar el número de cadenas el valor del parámetro de red  $a$  disminuye y aumenta la distancia entre disco  $c$  debido al mayor requerimiento estérico de las cadenas periféricas. Por esta razón el mesomorfismo de tipo columnar es descartado y se asigna la mesofase como lamelar de tipo SmA con un espaciado de capa de 41.4 Å.

Para **TB3\*:0.5Li** los estimaciones de densidad no descartan un posible mesomorfismo de tipo columnar y se confirma el tipo de mesomorfismo mediante ensayos de miscibilidad con un derivado columnar (**T9**) y otro de tipo esméctico A disponible en nuestro laboratorio. El ensayo resulta negativo con el derivado columnar y positivo con el esméctico, observándose para este último una textura homogénea en la interfase de ambos compuestos (Figura 5.13). De manera que la mesofase que presenta **TB3\*:0.5Li** es de tipo lamelar con un espaciado de capa de 37.5 Å y debido a la textura homeótrofa observada al MOP se asigna como SmA.



**Figura 5.13.** Texturas obtenidas en la pruebas de miscibilidad de **TB3\*:0.5Li** con **T9** y un derivado de tipo esméctico A (SmA) accesible en nuestro grupo de investigación. Las miniaturas corresponden a áreas grandes de la muestra.

La información comentada en los párrafos anteriores junto con la textura homeótrofa observada al MOP para las mesofases de **TB3:0.5Li** y **TB3\*:0.5Li**, nos permiten identificar las mesofases como lamelares de tipo SmA con espaciados de capa ( $d$ ) de 41.4 Å y 37.5 Å, respectivamente. Los valores de espaciado de capa son muy similares a los valores del parámetro "a" de las mesofases columnares de la serie **TB**, las cuales poseen un  $Z = 2$ . Como consecuencia de estos resultados se propone la presencia de dímeros moleculares en el orden lamelar tal y como se describe en trabajos previos del grupo.<sup>17</sup> Además, la presencia de dímeros moleculares estaría de acuerdo con la proporción (1:0.5) usada en la preparación de las mezclas. De esta forma se puede proponer un modelo en el cual dos moléculas contiguas en una conformación en Y alojan un ión litio entre las zonas ricas en nitrógeno (Figura 5.14).

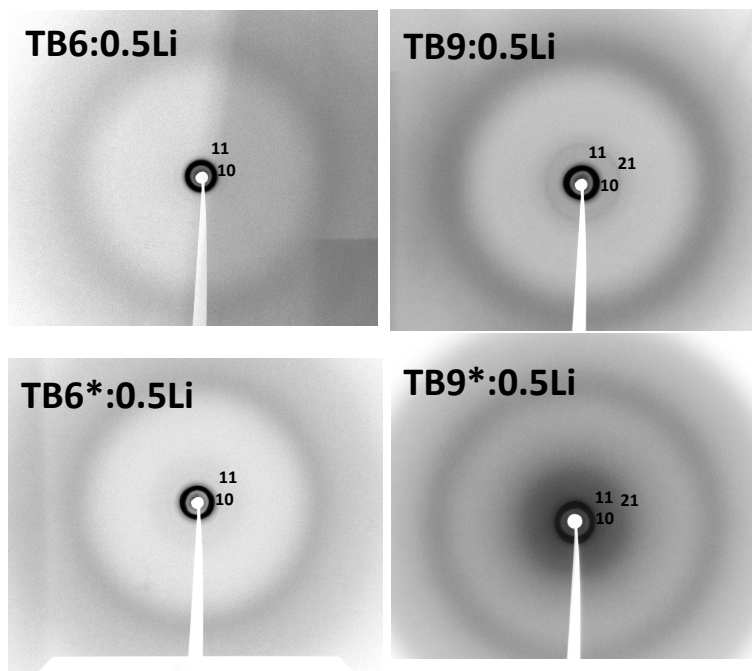


**Figura 5.14.** Autoensamblaje supramolecular en la mesofase lamelar de **TB3:0.5Li** y **TB3\*:0.5Li**. (a) Vista frontal. (b) Vista lateral. (Color azul: zona rica en nitrógeno de las moléculas. Color roja: cadenas alifáticas. Color morado: Li<sup>+</sup>).

<sup>17</sup> Barberá, J.; Puig, L.; Serrano, J. L.; Sierra, T., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3308-3317.



Los difractogramas correspondientes a los complejos iónicos **TB6:0.5Li** y **TB6\*:0.5Li** muestran en la región de bajo ángulo las reflexiones (10) y (11) en relación  $1:1/\sqrt{3}$ , que permiten asignar las mesofases como mesofases columnares hexagonales con unos parámetros de red a temperatura ambiente de 44.7 Å y 42.7 Å, respectivamente (Figura 5.15).



**Figura 5.15.** Difractogramas de Rayos X a t.a. de los compuestos **TB6:0.5Li**, **TB9:0.5Li**, **TB6\*:0.5Li** y **TB9\*:0.5Li**.

Finalmente, los complejos iónicos de la serie **TB:0.5Li** con nueve cadenas en la periferia, **TB9:0.5Li** y **TB9\*:0.5Li**, presentan tres reflexiones en la región de bajo ángulo en relación  $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{7}$  correspondientes a las reflexiones (10), (11) y (21) de una celdilla hexagonal (Figura 5.15). Los valores de los parámetros de red para cada mesofase columnar hexagonal son de 43.6 Å y 41.0 Å, respectivamente.

Los parámetros de red obtenidos para **TB6\*:0.5Li** y **TB9\*:0.5Li** son menores que los de los aquirales debido a la menor longitud de las cadenas terminales de los primeros. Al igual que con la serie **TB**, se observa una disminución en el parámetro de red al aumentar el número de cadenas

terminales de seis y nueve, lo que estaría de acuerdo con el aumento de la distancia de apilamiento calculada al pasar de seis a nueve cadenas.

Las estimaciones de densidad realizadas (ecuación 4.1) indican que el número de moléculas por celdilla unidad es de dos ( $Z = 2$ ) para los derivados **TB6:0.5Li**, **TB9:0.5Li**, **TB6\*:0.5Li** y **TB9\*:0.5Li**. El modelo que se propone para estos derivados es el mismo que se muestra en la Figura 5.8.

En resumen, con la serie **T:0.5Li** y la serie **TB:0.5Li**, se comprueba la capacidad de estos sistemas supramoleculares para generar canales iónicos mediante interacciones ión-dipolo de la zona rica en nitrógeno de las moléculas con los iones litio. Esta interacción ha sido comprobada por medidas de XPS que muestran un cambio apreciable en la zona del N1s en presencia de litio. De esta forma se generan materiales de tipo columnar o lamelar, con un canal iónico formado por los iones litio rodeado de un canal electroceptor formado por la tris-triazolil-triazina, y ambos rodeados de un continuo alifático formado por las cadenas alcoólicas terminales. Esta nanosegregación estructural y funcional es muy interesante y puede jugar en favor de una buena conducción iónica. Otro aspecto a destacar es que las mesofases son estables a alta temperatura y se puede mejorar el transporte de iones por activación térmica. Además, las elevadas temperaturas de transición vítrea permiten congelar el orden de la mesofase a temperatura ambiente, ya de por sí interesante, y calentar a altas temperaturas manteniendo el estado vítreo con orden columnar.

#### 5.4. Propiedades luminiscentes

Todos los compuestos con sales de litio son luminiscentes en la región visible del espectro en fase condensada. Se han registrado los espectros de fluorescencia de películas delgadas preparadas por "casting" de disoluciones de diclorometano. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Datos de absorción UV-Vis y de emisión.

	$T / ^\circ\text{C}^a$	Fase <sup>a</sup>	$Z^b$	$\lambda^{\text{em}} / \text{nm}$		$\lambda^{\text{em}} / \text{nm}^c$
<b>T3:0.5Li</b>	160	$\text{Col}_h$	2	456		
	t.a.	$g(\text{Col}_h)$	2	456	<b>T3</b>	416
<b>T6:0.5Li</b>	180	$\text{Col}_h^B$	1	501		
	t.a.	$\text{Col}_h^A$	2	460	<b>T6</b>	450
<b>T9:0.5Li</b>	160	$\text{Col}_h$	1	483		
	t.a.	$\text{Col}_h$	1	496	<b>T9</b>	481
<b>TB3:0.5Li</b>	120	SmA	-	428		
	t.a.	SmA	-	416	<b>TB3</b>	409
<b>TB6:0.5Li</b>	126	$\text{Col}_h$	2	448		
	t.a.	$g(\text{Col}_h)$	2	448	<b>TB6</b>	425
<b>TB9:0.5Li</b>	160	$\text{Col}_h$	2	432		
	t.a.	$g(\text{Col}_h)$	2	432	<b>TB9</b>	427
<b>TB3*:0.5Li</b>	157	SmA	-	416		
	t.a.	SmA	-	416	<b>TB3*</b>	410
<b>TB6*:0.5Li</b>	170	$\text{Col}_h$	2	438		
	t.a.	$g(\text{Col}_h)$	2	438	<b>TB6*</b>	425
<b>TB9*:0.5Li</b>	150	$\text{Col}_h$	2	443		
	t.a.	$g(\text{Col}_h)$	2	443	<b>TB9*</b>	427

(a)  $\text{Col}_h$  = mesofase columnar hexagonal, SmA = mesofase esméctica A,  $g(\text{Col}_h)$  = fase vítrea. (b) Número de moléculas por celdilla unidad. (c) Máximos de emisión obtenidos a temperatura ambiente.

Al igual que con el estudio de las propiedades térmicas, para asegurar la reproducibilidad de los resultados y la homogeneidad de las películas, éstas se han calentado a una temperatura que asegure la estabilidad del compuesto, y se han enfriado posteriormente a temperatura ambiente. Las medidas de fluorescencia se han realizado a dos temperaturas diferentes, a la temperatura del tratamiento térmico (en mesofase) y a temperatura ambiente (en mesofase o en fase vítrea dependiendo del compuesto). La tabla también incluye los máximos de emisión obtenidos a temperatura ambiente de los compuestos puros (series **T** y **TB**) para un mejor seguimiento de la discusión.

En todos los casos se observa que los máximos de emisión de los compuestos con litio (series **T:0.5Li** y **TB:0.5Li**) aparecen a mayores longitudes de onda que los compuestos puros (series **T** y **TB**), y la emisión es, cualitativamente, más intensa. Esto puede deberse a que las interacciones ión-dipolo del compuesto nitrogenado con el catión litio dan lugar a un sistema más rígido y conjugado. Al igual que ocurre con los compuestos puros, se mantiene el desplazamiento batocrómico del máximo de emisión con el número de cadenas alcoólicas. Exceptuando los casos de **T6:0.5Li** y **T9:0.5Li**, el máximo de emisión en la medida a alta temperatura y a temperatura ambiente es el mismo aunque la intensidad disminuye debido al efecto de agitación térmica que hace los procesos radiativos menos eficientes. Esto indica que la luminiscencia de la mesofase no cambia en los procesos de vitrificación.

Un aspecto interesante es observar la variación de emisión con el número de moléculas por celdilla  $Z$ , ya que el máximo de emisión de las mesofases con  $Z = 1$  es mucho más alto (por encima de 480 nm) que el de las mesofases con  $Z = 2$  (siempre por debajo de 460 nm). Esto es indicativo de la diferente organización e interacción de los cationes litio con el compuesto nitrogenado en las dos fases.

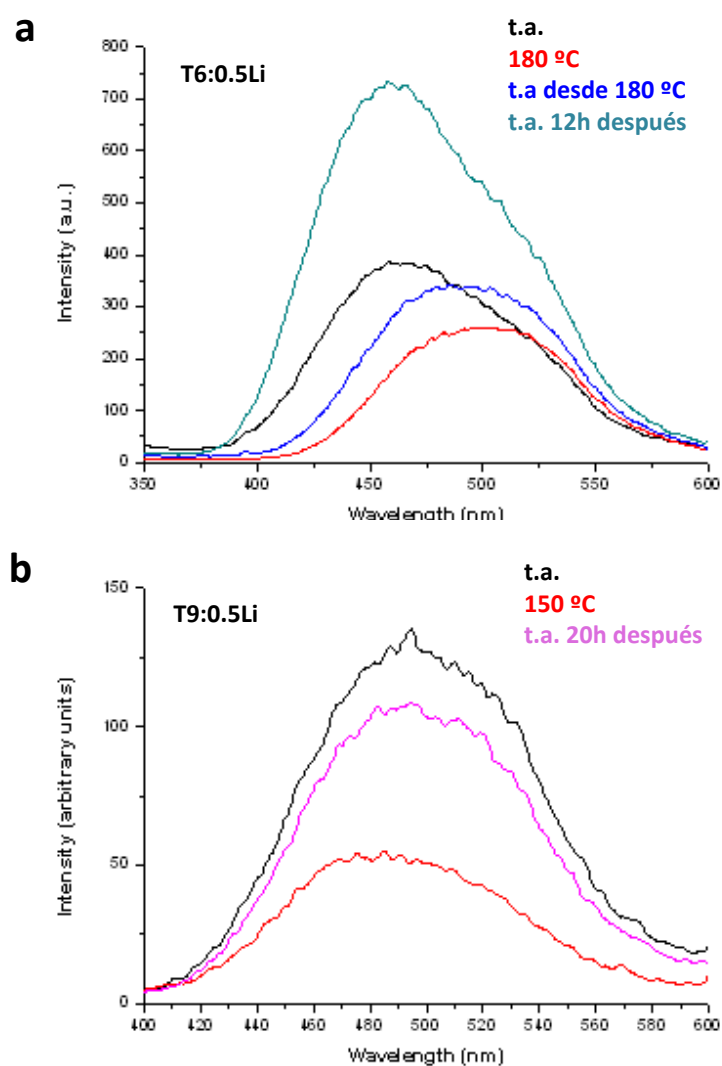
En el caso particular del derivado **T6:0.5Li** en el que concurren dos mesofases columnares con diferente  $Z$  se observa una emisión diferente dependiendo de la fase en la que se encuentre. La mesofase  $\text{Col}_h^A$  de baja temperatura y con  $Z = 2$  muestra un máximo de emisión a 460 nm. Al calentar a la mesofase  $\text{Col}_h^B$  de  $Z = 1$  el máximo se desplaza batocrómicamente a 501 nm

(Figura 5.16a). Este proceso es reversible, de forma que al volver a enfriar a la fase de baja temperatura se recupera la emisión a 460 nm. Curiosamente el máximo de emisión a alta temperatura y los parámetros de la red hexagonal del compuesto **T6:0.5Li** en la fase  $\text{Col}_h^B$  ( $\lambda = 501$  nm,  $a = 31.1$  Å,  $Z = 1$ ), son similares los obtenidos para **T9: 0.5Li** ( $\lambda = 496$  nm,  $a = 33.5$  Å,  $Z = 1$ ) y **T9** ( $\lambda = 481$  nm,  $a = 32.9$  Å,  $Z = 1$ ), lo que apoya la asignación de la fase como  $Z = 1$  y el que cambie la interacción de los cationes litio con las moléculas. De este modo el máximo de emisión sigue el orden:

$$\lambda_{Z=2 \text{ puro}}^{\text{em}} < \lambda_{Z=2 \text{ con Li}}^{\text{em}} < \lambda_{Z=1 \text{ puro}}^{\text{em}} < \lambda_{Z=1 \text{ con Li}}^{\text{em}}$$

El cambio de emisión también sirve para poder estudiar la estabilidad cinética de la mesofase de alta temperatura  $\text{Col}_h^B$  ya que se ha observado que si esta mesofase se enfria bruscamente a temperatura ambiente la luminiscencia se mantiene a 501 nm lo que indica que la mesofase  $\text{Col}_h^B$  de alta temperatura se retiene a temperatura ambiente. Al cabo de 12 horas la emisión a temperatura ambiente cambia a 460 nm, lo que indica que ha tenido lugar la transición a la fase  $\text{Col}_h^A$  que es la termodinámicamente estable a temperatura ambiente (Figura 5.16a). Por lo tanto el espectro de fluorescencia es un sensor del tipo y estabilidad de la fase, y por tanto, del modo de agregación en el que se encuentra el compuesto **T6:0.5Li**.

En el caso particular de **T9:0.5Li** se observa que el máximo de emisión a temperatura ambiente a 496 nm se desplaza a 483 nm al calentar a alta temperatura, pareciéndose más al del compuesto puro **T9**. Esto puede deberse a que la organización columnar de **T9:0.5Li**, en la que existe una molécula por celdilla apilada, dé lugar a que la interacción entre el compuesto nitrogenado y los iones litio se debilite y se destruya al aumentar temperatura, dando lugar a que se observe la emisión que corresponde al compuesto puro (Figura 5.16b).



**Figura 5.16.** Espectros de emisión a distintas temperaturas de los derivados iónicos con modulación reversible de la emisión (a) **T6:0.5Li** y (b) **T9:0.5Li**.

### 5.5. Resumen de resultados

- Se han preparado las series **T:0.5Li** y **TB:0.5Li** mediante la introducción de triflato de litio en los compuestos de la serie **T** y serie **TB**.
- Los iones litio se localizan en las zonas ricas en nitrógeno de las moléculas, como se comprueba por XPS.
- Todos los derivados de la serie **T:0.5Li** y **TB:0.5Li** aumentan drásticamente la estabilidad de sus mesofases columnares respecto a las series **T** y **TB** e incluso se ha inducido mesomorfismo en los derivados no mesógenos **TB3** y **TB3\*** de tipo esméctico.
- Para las mesofases columnares de la serie **T:0.5Li** y **TB:0.5Li** se refuerza la simetría hexagonal con respecto a los compuestos puros.
- La luminiscencia en película delgada se desplaza a mayores longitudes de onda respecto a los compuestos puros.
- Analizando la emisión de las mesofases de **T6:0.5Li**, **T6** y **T9**, se puede proponer una relación entre los máximos de emisión encontrados con el número de moléculas por disco. Cuando se tiene una sola molécula por disco ( $Z = 1$ ) los máximos se localizan a longitudes de onda mayores que cuando se encuentran dos moléculas por disco ( $Z = 2$ ). Esta relación se aprecia muy bien para el derivado **T6:0.5Li** que posee dos mesofases con diferente número de moléculas por disco. En la mesofase de baja temperatura  $\text{Col}_h^A$  posee un  $Z = 2$  y un máximo de emisión centrado en 460 nm, mientras que su mesofase de alta temperatura  $\text{Col}_h^B$  posee el máximo de emisión a 501 nm debido a que posee un valor de  $Z = 1$  y cambia totalmente la organización molecular en la columna.





**6. Compuestos con  
tristriazoliltriazina y trifenileno  
(Serie T-TPC<sub>n</sub>)**



## 6. Compuestos con tristriazoliltriazina y trifenileno (Serie T-TPC<sub>n</sub>)

Un objetivo importante en el campo de la electrónica orgánica es conseguir materiales semiconductores ambipolares, es decir, con características semiconductoras de tipo *p* y *n*, ya que un mismo dispositivo es capaz entonces de conducir tanto huecos como electrones utilizando un único tipo de material.<sup>1</sup>

En nuestro caso se plantea una primera aproximación hacia la obtención de un material ambipolar autoensamblado partiendo de la base de que el núcleo electroaceptor **T** puede funcionalizarse, siguiendo el método sintético puesto a punto en esta memoria, de forma que se rodee de mesógenos electrodadores. Si el conjunto da lugar a una fase columnar existe la posibilidad de que se segreguen columnas dadoras y aceptoras de electrones en las que se puedan inyectar huecos o electrones respectivamente, y dar lugar a materiales semiconductores ambipolares.

Por esta razón se plantea el diseño de un cristal líquido que contenga el núcleo **T** (Figura 3.1) y anillos de trifenileno en la periferia. La elección del trifenileno es debida a que forma mesofases de tipo columnar<sup>2</sup> y es un sistema molecular electrodador conocido por sus características semiconductoras de tipo *p*.<sup>3</sup> Para ello se introducen tres anillos de trifenileno en el núcleo nitrogenado a través de un espaciador flexible de seis átomos de carbono en el núcleo nitrogenado, lo que puede facilitar el homoautoensamblaje en la mesofase (Figura 6.1). Para estudiar las características de autoensamblaje de

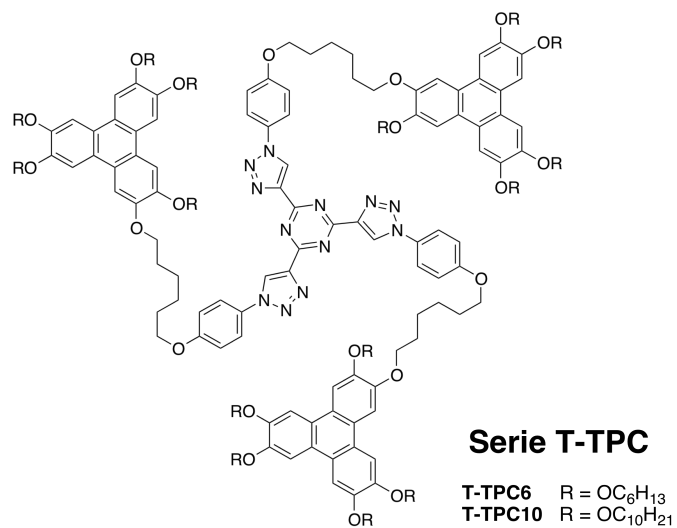
---

<sup>1</sup>a) Zhao, X.; Zhan, X., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**,40, 3728-3743; b) Shirota, Y.; Kageyama, H., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 953-1010.

<sup>2</sup>Kumar, S., *Liq. Cryst.*, **2005**,32, 1089-1113.

<sup>3</sup>van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; de Haas, M. P.; Dieter, A. D.; Simmerer, J.; Haarer, D.; Schuhmacher, P., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 823-826

estos compuestos se han preparado dos estructuras que difieren en la longitud de las cadenas periféricas de los anillos de trifenileno, pudiendo ser de tipo *n*-hexiloxi o *n*-deciloxi.



**Figura 6.1.** Estructura molecular de los compuestos pertenecientes a la serie **T-TPC<sub>n</sub>**.

## 6.1. Sistemas moleculares ambipolares

Como se ha dicho en el apartado anterior un material ambipolar posee tanto movilidad de huecos como de electrones. Como ventaja general, los compuestos ambipolares pueden simplificar la fabricación de dispositivos tales como OLEDs,<sup>4</sup> OLETs<sup>5</sup>, OFETs<sup>6</sup> o celdas solares<sup>7</sup> y ser una alternativa a las distintas aproximaciones usadas para preparar los dispositivos, tales como las mezclas dador-aceptor ("blending"),<sup>7</sup> o configuraciones monocapa o multicapa.<sup>8</sup>

---

<sup>4</sup>a) Alibert-Fouet, S.; Dardel, S.; Bock, H.; Oukachmih, M.; Archambeau, S.; Seguy, I.; Jolinet, P.; Destruel, P., *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 983-985

<sup>5</sup>a) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296-1323; b) Cicoira, F.; Sansato, C., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 3421-3434; c) Zaumseil, J.; Friend, R. H.; Sirringhaus, H., *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 69-74; d) Muccini, M., *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 605-613

<sup>6</sup>a) Moreno, C.; Pfattner, R.; Mas-Torrent, M.; Puigdollers, J.; Bromley, S. T.; Rovira, C.; Veciana, J.; Alcubilla, R., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 345-348; b) Otón, F.; Pfattner, R.; Pavlica, E.; Olivier, Y.; Moreno, E.; Puigdollers, J.; Bratina, G.; Cornil, J.; Fontrodona, X.; Mas-Torrent, M.; Veciana, J.; Rovira, C., *Chem. Mater.*, **2010**, 23, 851-861; c) Meijer, E. J.; de Leeuw, D. M.; Setayesh, S.; Van Veenendaal, E.; Huisman, B. H.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Scherf, U.; Klapwijk, T. M., *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 678-682; d) Chua, L. L.; Zaumseil, J.; Chang, J. F.; Ou, E. C. W.; Ho, P. K. H.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H., *Nature*, **2005**, 434, 194-199; e) Rost, D. J.; Gundlach, D. J.; Karg, S.; Riess, W., *J. Appl. Phys.*, **2004**, 95, 5782-5787.

<sup>7</sup>a) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., *Nature*, **1995**, 376, 498-500; b) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., *Science*, **1995**, 270, 1789-1791; c) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D., *Science*, **2001**, 293, 1119-1122; d) Meijer, E. J.; de Leeuw, D. M.; Setayesh, S.; Van Veenendaal, E.; Huisman, B. H.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Scherf, U.; Klapwijk, T. M., *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 678-682.

<sup>8</sup>a) Cosseddu, P.; Bonfiglio, A.; Salzmann, I.; Rabe, J. P.; Koch, N., *Organic Electronics*, **2008**, 9, 191-197; b) Ballantyne, A. M.; Chen, L.; Dane, J.; Hammant, T.; Braun, F. M.; Heeney, M.; Duffy, W.; McCulloch, I.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J., *Adv. Mater.*, **2008**, 18, 2372-2380; c) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1296-1323.

A pesar del interés de estos materiales, la síntesis no es sencilla, lo que ha limitado el número de materiales con estas propiedades.<sup>9</sup> Una estrategia en auge para obtener materiales ambipolares es el uso de sistemas moleculares autoensamblados.<sup>10</sup> Una clase de estos materiales potencialmente interesantes es la de los sistemas moleculares con grupos dadores (D) y aceptores (A) de electrones en su estructura molecular capaces de autoorganizarse. La unión covalente conlleva que se tengan geometrías y distancias D-A controladas,<sup>11</sup> mientras que el adecuado diseño molecular, contribuye a que las moléculas se autoorganicen espontáneamente en la nano y microescala. Estas supraestructuras suelen poseer un alto grado de orden y una segregación entre los fragmentos dadores y aceptores de las moléculas, el cual puede dar lugar a propiedades no intrínsecas a los fragmentos dador y aceptor. Dado que las propiedades de transporte de carga son dependientes del orden encontrado en

---

<sup>9</sup>a) Pron, A.; Reghu, R. R.; Rybakiewicz, R.; Cybulski, H.; Djurado, D.; Grazulevicius, J. V.; Zagorska, M.; Kulszewicz-Bajer, I.; Verilhac, J. -M., *J. Phys. Chem C*, **2011**, 115, 15008-15017; b) Hizume, Y.; Tashiro, K.; Charvet, R.; Yamamoto, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6628-6629 ; c) Tsung, K. -K.; So, S. K., *Organic Electronics*, **2009**, 10, 661-665; d) Tsai, T. -C.; Hung, W. -Y.; Chi, L.-C.; Wong, K.-T.; Hsieh, C.-C.; Chou, P.-T., *Organic Electronics*, **2009**, 10, 158-162; e) Algi, F.; Cihaner, A., *Organic Electronics*, **2009**, 10, 453-458; f) Algi, F.; Cihaner, A., *Organic Electronics*, **2009**, 10, 704-710; h) Cosseddu, P.; Bonfiglio, A.; Salzmann, I.; Rabe, J. P.; Koch, N., *Organic Electronics*, **2008**, 9, 191-197; i) Huang, T. -H.; Lin, J. T.; Chen, L. -Y.; Lin, Y. -T.; Wu, C. -C., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 602-606.

<sup>10</sup>a) Umeyama, T.; Tezuka, N.; Kawashima, F.; Seki, S.; Matano, Y.; Nakao, Y.; Shishido, T.; Nishi, M.; Hirao, K.; Lehtivuori, H.; Tkachencko, N. V.; Lemmetyinen, H.; Imahori, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 4615-4619; b) Kira, A.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Park, J. K.; Kim, D.; Imahori, H. , *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3198-3200.

<sup>11</sup>a) Charveet, R.; Acharya, S.; Hill, J. P.; Akada, M.; Liao, M.; Seki, S.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Ariaga, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 18030-18031; b) Bullock, J. E.; Carmieli, R.; Mickley, S. M.; Vura-Weis, J.; Wasielewski, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11919-11929.

las capas activas de los dispositivos,<sup>12</sup> esta segregación y el alto grado de orden es una ventaja respecto a los sistemas ambipolares preparados por mezclas dador-aceptor, los cuales, normalmente, dan lugar a un menor orden y, por consiguiente, peores propiedades de movilidad de carga. Además, se mantienen las ventajas de procesamiento que poseen los materiales orgánicos si los comparamos con los materiales inorgánicos.

Como esta memoria trata acerca de organizaciones cristal líquido columnares, se van a comentar aquellos antecedentes relacionados con cristales líquido columnares con fragmentos dadores y aceptores de electrones en su estructura molecular. Aunque en la bibliografía también se describen materiales ambipolares en mesofases lamelares<sup>13</sup> o en sistemas moleculares sin grupos dador y aceptor en la estructura molecular.<sup>14</sup>

## **6.2. Cristales líquidos columnares con unidades dadoras yceptoras**

En la bibliografía se encuentran recogidos ejemplos de diadas D-A y triadas D-A-D lineales que poseen las unidades dadoras yceptoras de electrones unidas por espaciadores flexibles o conjugados.

Recientemente, Müllen et al. han descrito derivados de hexabenzocoroneno (D) y perilenoimida (A) unidos covalentemente con

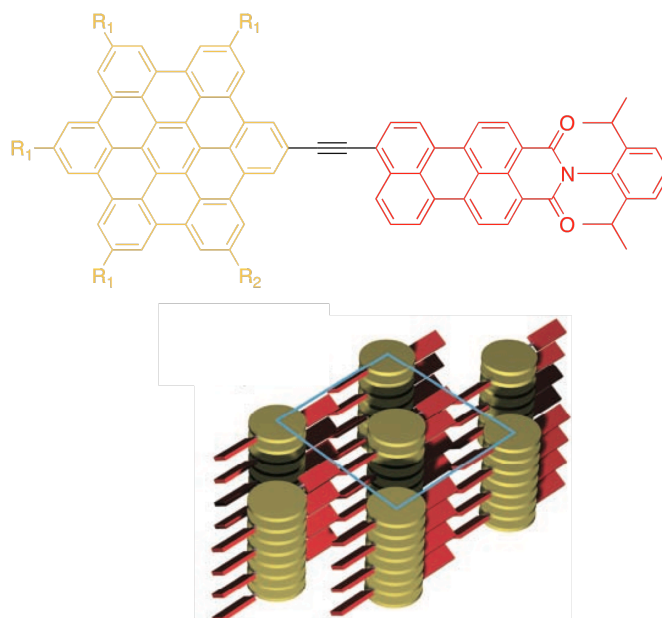
---

<sup>12</sup>a) Mas-Torrent, M.; Rovira, C., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 827-838; b) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J., *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1066-1096.

<sup>13</sup>a) McCairn, M. C.; Kreouzis, T.; Turner, M. L., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 1999-2006; b) Li, W. -S.; Yamamoto, Y.; Fukushima, T.; Saeki, A.; Seki, S.; Tagawa, S.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Takata, M.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 8886-8887; c) Yoon, M.-H.; DiBenedetto, S. A.; Russell, M. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J., **2007**, 19, 4864-4881.

<sup>14</sup>a) Sienkowska, M. J.; Monobe, H.; Kaszynski, P.; Shimizu, Y., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1392-1398; b) Miyake, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Shimizu, Y., *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 875-879.

un espaciador etinilo (HBC-PMI) (Figura 6.2). Estos derivados exhiben mesofases columnares rectangulares con una segregación en las columnas entre los grupos dadores y aceptores, y han demostrado su capacidad de transporte ambipolar en OFETs.<sup>15</sup>



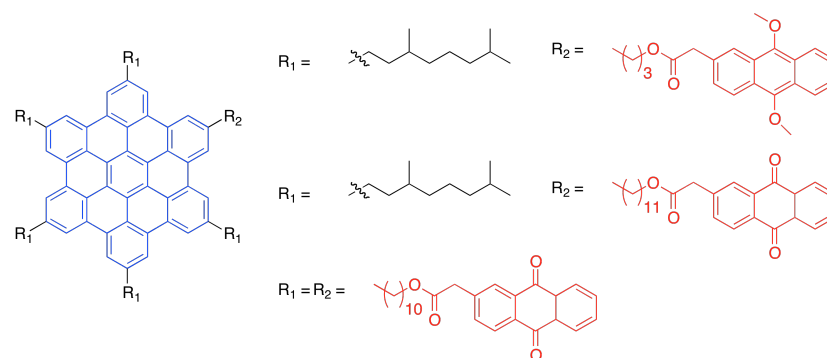
**Figura 6.2.** Estructura molecular de los derivados HBC-PMI y la segregación entre fragmentos D - A que presentan en su mesofase columnar rectangular ordenada.

Tanto Schryver et al.<sup>16a</sup> como Müllen et al.<sup>16b</sup> han descrito diadas cristal líquido columnares que incluyen el núcleo dador de electrones de HBC unido mediante espaciadores flexibles de diferente longitud a unidades electroceptoras de antraquinona (Figura 6.3). Estos sistemas moleculares presentan segregación entre ambas unidades de diferente naturaleza electrónica y han sido probados con éxito en OFETs<sup>16a</sup>.

<sup>15</sup>Mativetsky, J. M.; Kastler, M.; Savage, R. C.; Gentilini, D.; Palma, M.; Pisula, W.; Müllen, K.; Samoro, P., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 2486-2494.

<sup>16</sup>a) van der Auweraer, M.; Schryver, F. C., *Nature*, **2004**, 3, 507-508; b) Samori, P.; Yin, X.; Tchegotareva, N.; Wang, Z.; Pakula, T.; Jäckel, F.; Watson, M. D.; Venturini, A.; Müllen, K.; Rabe, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3567-3575.



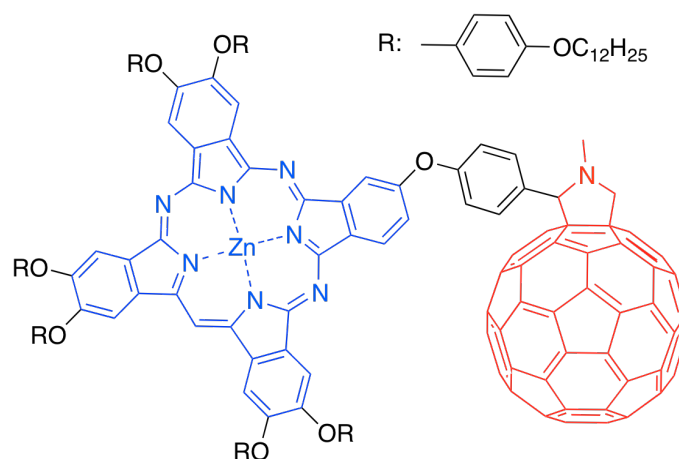


**Figura 6.3.** Estructura molecular de los derivados de HBC con unidades de antraquinona.

A pesar de que han sido descritos numerosos mesógenos columnares derivados de fullerenos,<sup>17</sup> es en 2009 cuando Geerts et al. describen la primera diada D-A covalente con ftalocianina (D) y fullerenos (A).<sup>18a</sup> En el 2011, Imahori et al. describen una diada D-A covalente basada en un núcleo de ftalocianina unido covalentemente a un fullereno que es cristal líquido columnar y presentan datos de movilidad de carga que confirman un carácter ambipolar (Figura 6.4).<sup>18b</sup> Este derivado exhibe una mesofase columnar rectangular en la que los fullerenos se disponen helicoidalmente a lo largo de las columnas formadas por las ftalocianinas. Esta supraestructura molecular genera un canal conductor de huecos a lo largo de las columnas de ftalocianinas, y otro canal helicodal conductor de electrones, generado por los fullerenos. La mesofase presenta los mayores valores de movilidad obtenidos por TOF para materiales orgánicos de este tipo ( $\mu_h = 0.26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $\mu_e = 0.11 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

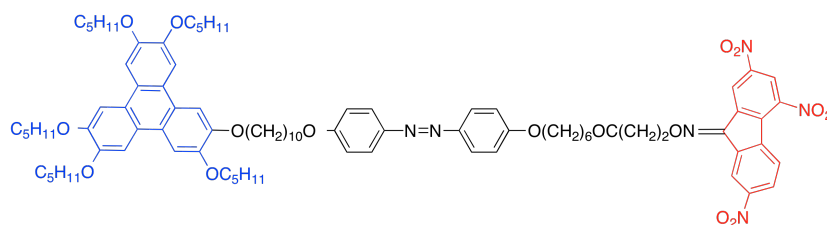
<sup>17</sup>a) Ince, M.; Martínez-Díaz, M. V.; Barberá, J.; Torres, T., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 1531-1536; b) Hoang, T. N. Y.; Pocięcha, D.; Salamonczyk, M.; Gorecka, E.; Deschenaux, R., *Soft Matter*, **2011**, 7 4948-4953; c) Maringa, N.; Lenoble, J.; Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 1524-1534; d) de la Escosura, A.; Martínez-Díaz, M. V.; Barberá, J.; Torres, T., *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 1475-1480.

<sup>18</sup>a) Geerts, H. Y.; Debever, O.; Amato, O.; Sergeyev, S., *Beilstein J. Org. Chem.*, **2009**, 5, 49; b) Hayashi, H.; Nihashi, W.; Umeyama, T.; Matano, Y.; Seki, S.; Shimizu, Y.; Imahori, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10736-10739.



**Figura 6.4.** Estructura molecular del derivado ambipolar basado en ftalocianina unida covalentemente a un fullereno.

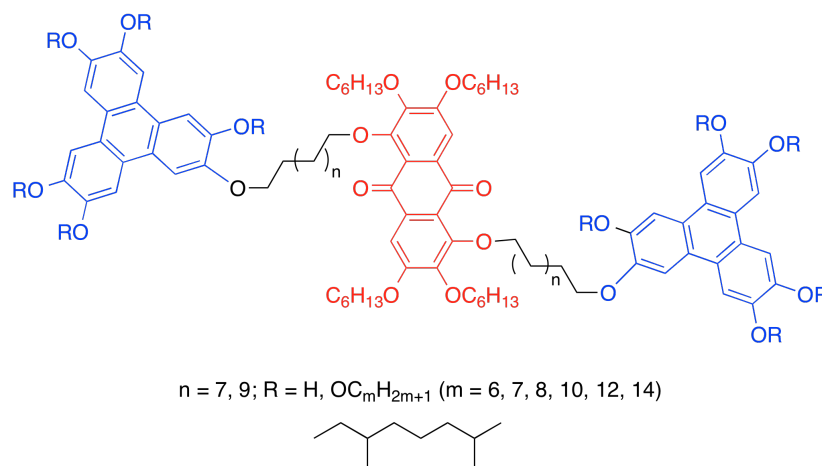
Un ejemplo de diada D-A con trifenilenos ha sido descrita por Wendorff et al..<sup>19</sup> Esta diada lineal posee una unidad discótica dadora de electrones, y una unidad aceptora de electrones de trinitrofluoreno conectadas por un espaciador mesógeno de tipo calamítico (Figura 6.5) . Este compuesto presenta una mesofase columnar con un heteroapilamiento con orden de largo alcance entre las unidades dadoras yceptoras de electrones.



**Figura 6.5.** Estructura molecular de la diada D-A descrita por Wendorff et al..<sup>19</sup>

<sup>19</sup>Mahlstedt, S.; Janietz, D.; Stracke, A.; Wendorff, J. H., *Chem. Commun.*, **2000**, 15-16.

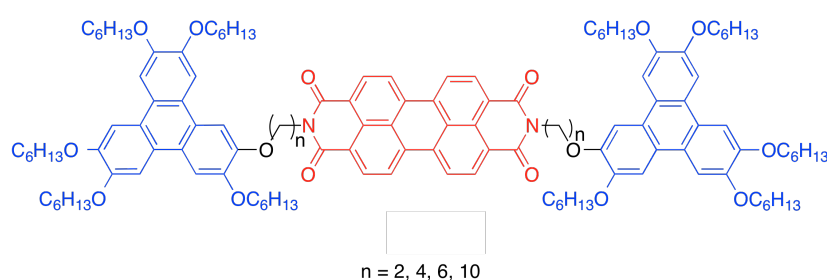
La síntesis y estudio de triadas lineales que contengan sistemas discóticos para dar lugar a triadas D-A-D, es reciente. Las primeras triadas D-A-D lineales cristal líquido columnares fueron descritas por Gupta et al.<sup>20</sup> La estructura molecular sigue la secuencia trifenileno-antraquinona-trifenileno unidos entre sí por espaciadores flexibles de diferente longitud (Figura 6.6). Estos derivados dan lugar a mesofases de tipo columnar hexagonal con un apilamiento regular de los discos, siendo el mesomorfismo muy dependiente de la sustitución del anillo central de antraquinona y de la longitud de los espaciadores. Espaciadores largos y cadenas cortas o ramificadas en el anillo de antraquinona, son las condiciones optimas para estabilizar el mesomorfismo con un apilamiento estadístico entre los discos dadores y aceptores de electrones.



**Figura 6.6.** Estructura molecular de los trímeros discóticos D-A-D de secuencia trifenileno-antraquinona-trifenileno.

<sup>20</sup>Gupta, S. K.; Raghunathan, V. A.; Kumar, S., *New J. Chem.*, **2009**, 33, 112-118.

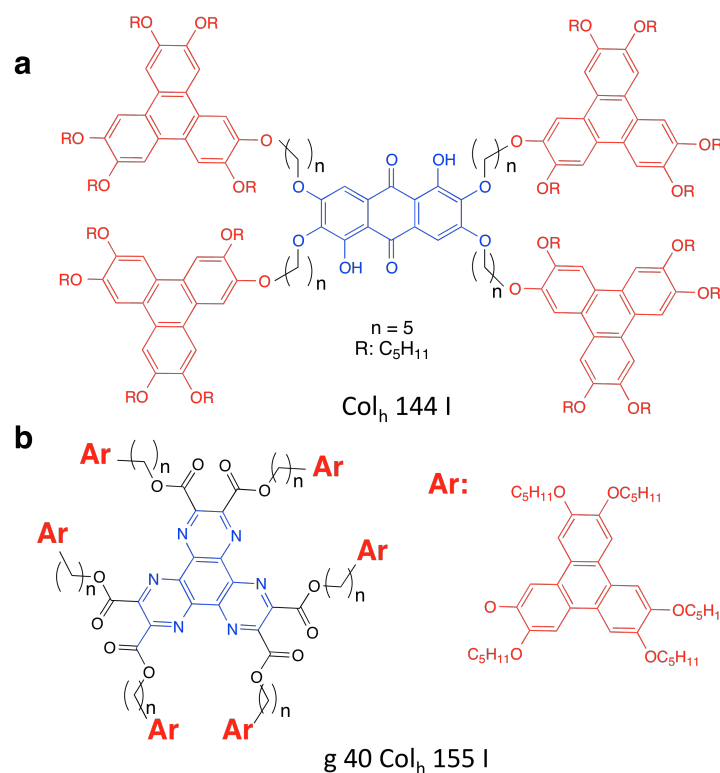
Cambridge et al. han descrito la síntesis de triadas D-A-D lineales trifenileno-perileno-trifenileno. Estos derivados exhiben mesomorfismo de tipo columnar hexagonal, cuando el espaciador flexible posee la suficiente longitud para separar los discos de manera eficiente. Los autores proponen un homoapilamiento de los núcleos D por un lado y A por otro, debido a que no observan un descenso brusco de la emisión del perileno, lo que sería esperable si se hubiera formado un complejo de transferencia de carga como consecuencia de un heteroapilamiento cofacial entre trifenilenos y perilenos (Figura 6.7).<sup>21</sup>



**Figura 6.7.** Estructura molecular de los trímeros discóticos D - A - D de secuencia trifenileno-perileno-trifenileno.

Aunque los ejemplos de diadas y triadas lineales con bloques dadores y aceptores de electrones son mucho más abundantes, también se encuentran en la bibliografía sistemas moleculares no lineales y que engloban un número mayor de unidades discóticas de trifenileno unidas por espaciadores flexibles al núcleo central. Ejemplos de estos sistemas moleculares son el pentámero derivado de antraquinona descrito por Kumar et al.<sup>22</sup> (Figura 6.8a) y el heptámero derivado de hexaazatrifenileno descrito Eichhorn et al. (Figura 6.8b).<sup>23</sup> Ambos compuestos presentan mesofases columnares hexagonales con una segregación entre sus respectivos núcleos aceptores de electrones y los anillos de trifenileno periféricos, lo que da lugar a columnas electrodadoras y electroceptoras en la mesofase.

<sup>21</sup>Kong, X.; He, Z.; Zhang, Y.; Mu, L.; Liang, C.; Chen, B.; Jing, X.; Cambridge, A. N., *Org. Lett.*, **2011**, 13, 764-767.



**Figura 6.8.** Cristales líquidos columnares con unidades electroceptoras y dadoras en la estructura molecular descritos por a) Kumar et al.<sup>22</sup> y b) Eichhorn et al..<sup>23</sup>

La capacidad de autoorganización de los trifenilenos en columnas ha sido estudiada en sistemas moleculares complejos que poseen varias unidades de trifenileno unidas covalentemente a un núcleo central. Normalmente, estos sistemas dan lugar a mesofases columnares hexagonales convencionales, con parámetros de red similares a los encontrados a los trifenilenos libres. Adicionalmente, se puede observar la existencia de un orden adicional debido a la organización en una superred, cuyo parámetro de red se corresponde con el tamaño total de la molécula. A modo de ejemplo se va a describir

<sup>22</sup>Bisoyi, H. K.; Kumar, S., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3628-3631.

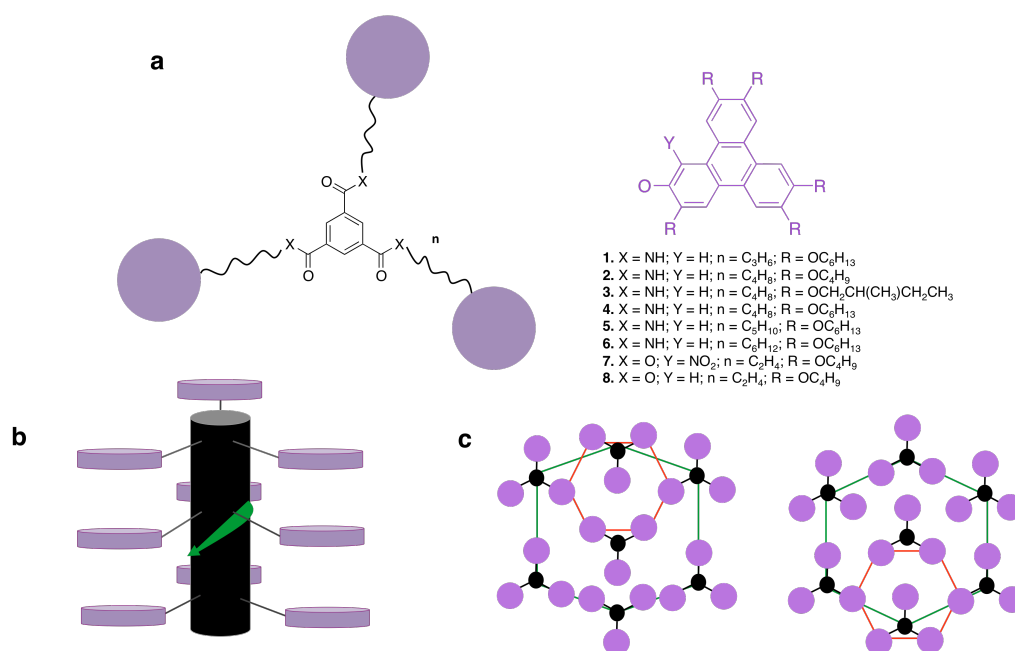
<sup>23</sup>Eichhorn, S. H.; Fox, N.; Bornais, B., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2004**, 836, L4.6.1-L4.6.3.

el trabajo realizado por Marcelis et al.,<sup>24</sup> quienes presentan unos derivados basados en un núcleo central de benceno unido mediante enlaces amida y con espaciadores flexibles de diferente longitud a tres anillos de trifenileno periféricos (**1-6**) (Figura 6.9). El mesomorfismo de estos derivados es muy rico, exhibiendo mesofases columnares hexagonales, oblicuas, plásticas y rectangulares dependiendo de la longitud del espaciador y/o cadenas periféricas. Además, describen una gran estabilización del estado mesomorfo, respecto a los derivados con enlace éster descritos previamente por Kumar et al. (**7-8**) (Figura 6.9),<sup>25</sup> debido a la formación enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos amida, responsables a su vez, de la disposición helicoidal de los trifenilenos a lo largo de las columnas (Figura 6.9b). En la mesofase, las moléculas se organizan de manera que dan lugar a una red principal debida a las columnas de trifenileno, y a una superred debida a las columnas de benzotrisamida. Los autores proponen dos modelos posibles de empaquetamiento de las moléculas para dar lugar a la superred según los resultados obtenidos por DRX (Figura 6.9c).

---

<sup>24</sup>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.; *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 5475-5481.

<sup>25</sup>Kumar, S.; Manickman, M., *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 939-941.



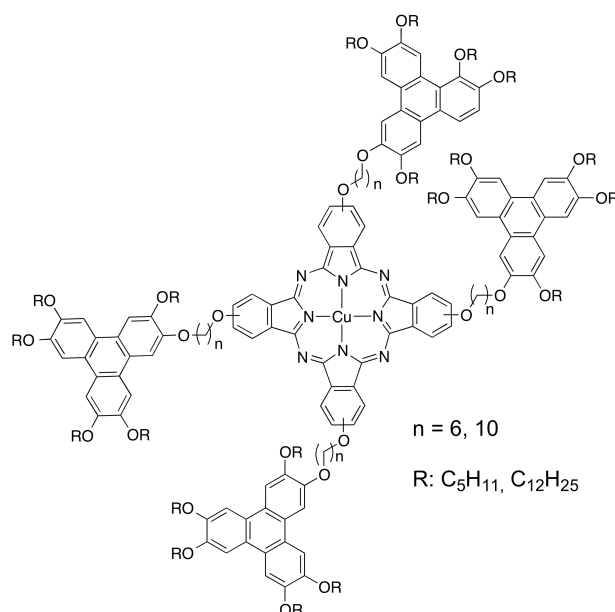
**Figura 6.9.** (a) Estructura molecular de los trímeros moleculares con forma de estrella (1-8). (b) Representación del orden helicoidal de los trifenílenos a lo largo de las columnas centrales. (c) Representación de los dos posibles modos de la red y de la superred encontradas en la mesofase.

Las propiedades de transporte de carga en la mesofase de estos derivados se han estudiado por la técnica PR-TRMC, obteniendo el mayor valor de movilidad para el derivado **3** ( $0.23 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Más recientemente, Zhu et al. han descrito unos derivados con núcleo de ftalocianina tetrasustituida unidos a anillos de trifénileno por espaciadores de seis y diez átomos de carbono (Figura 6.10).<sup>26</sup> En todos los casos se obtienen mesofases columnares. La longitud del espaciador es determinante a la hora de producirse el autoensamblaje molecular, ya que cuando es de diez átomos de carbono se obtienen mesofases columnares con parámetros de red similares a los encontrados en cristales líquidos con núcleo de trifénileno o ftalocianina, y las columnas de ftalocianina se encuentran dispuestas al azar a lo largo de la red hexagonal formada por los anillos de

<sup>26</sup>Maio, J.; Zhu, L., *Soft Matter.*, **2010**, 6, 2072-2079.

trifenileno. Sin embargo, cuando el espaciador es de seis átomos de carbono, se obtienen mesofases con parámetros de red correspondientes al tamaño total de la molécula debido a que el espaciador corto fuerza al apilamiento de la molécula con homoapilamiento de sus unidades discóticas.



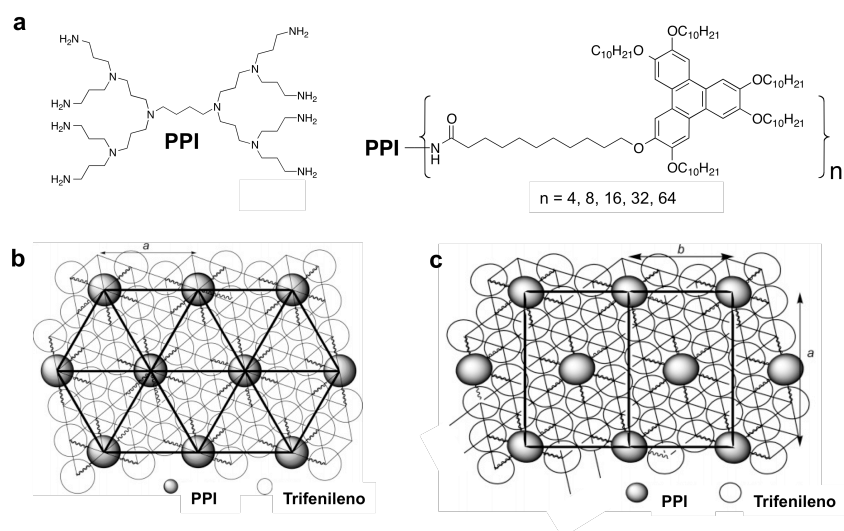
**Figura 6.10.** Estructura molecular de los cristales líquido columnares con núcleo de ftalocianina y cuatro anillos de trifenileno en la periferia.

Finalmente, Barberá et al. han descrito la unión de cuatro a sesenta y cuatro anillos de trifenileno a diferentes generaciones de un núcleo dendrímico de poli(propilenimina) (PPI).<sup>27</sup> Las mesofases columnares de estos derivados evolucionan desde una simetría rectangular, para los derivados de la primera generación, hasta la simetría hexagonal para los derivados entre la segunda y quinta generación. Además, se describe la formación de una superred formada por la autoorganización de los trifenilenos.

---

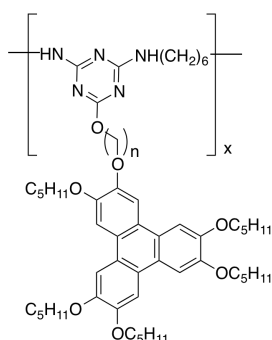
<sup>27</sup> McKenna, M. D.; Barbera, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 619–625.





**Figura 6.11.** a) Estructura molecular de los dendrímeros de PPI con trifenílenos en la periferia. Representación del modelo de autoensamblaje para a) las generaciones 2-5 y b) la primera generación.

Para finalizar Wendorff et al. han descrito dos polímeros cristal líquido de cadena lateral con anillos de trifénileno unidos a una cadena principal formada por anillos de triazina (Figura 6.12).<sup>28</sup> Aunque presentan mesofases lamelares se introducen en este apartado porque son el único ejemplo hasta la fecha en el que se combina el núcleo aceptor de electrones de 1,3,5-triazina con el núcleo electrodador de trifénileno, siendo estos dos sistemas moleculares los utilizados en el trabajo que se describe a continuación en este capítulo.

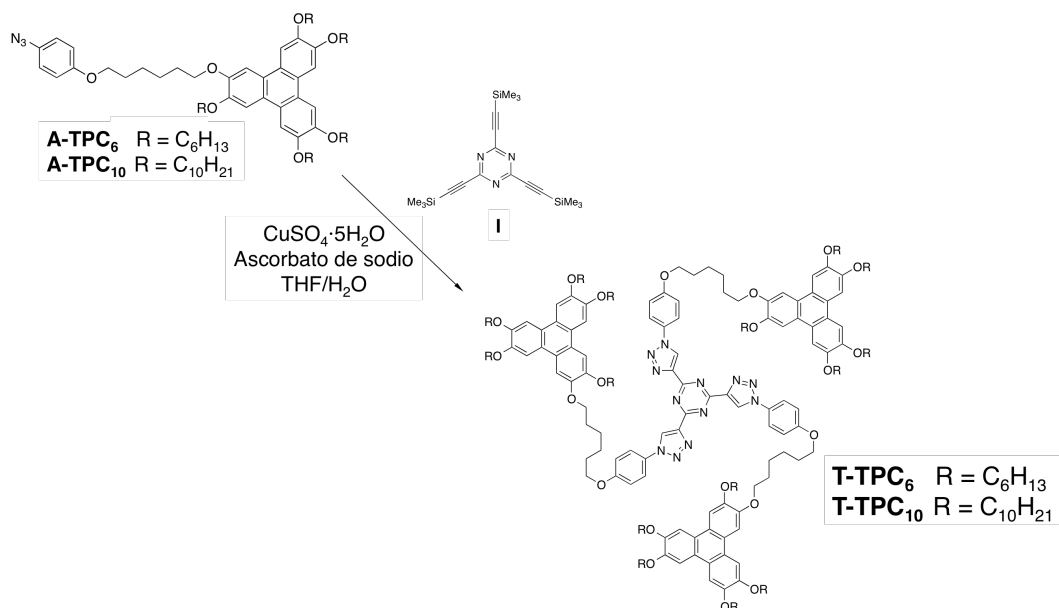


**Figura 6.12.** Estructura molecular del polímero cristal líquido descrito por Wendorff.<sup>28</sup>

<sup>28</sup> Janietz, D.; Festag, R.; Schidt, C.; Wendorff, J.-H., *Liq. Cryst.*, **1996**, 20, 459-467.

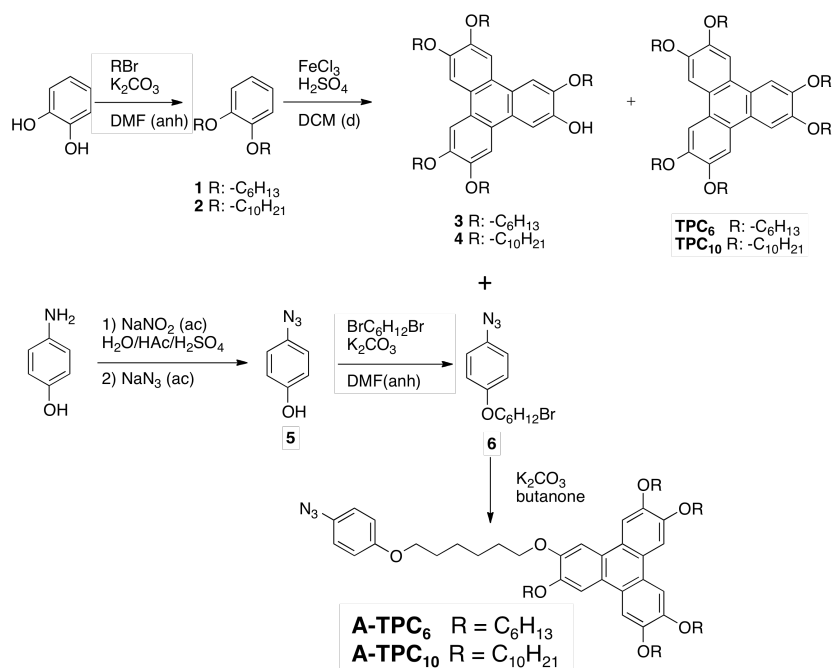
### 6.3. Síntesis

Los compuestos diseñados en este capítulo con una unidad aceptora de triazolililtriadina y tres unidades dadoras de trifenileno en la periferia se prepararon siguiendo el procedimiento sintético puesto a punto en el capítulo 4, por reacción de las correspondientes azidas aromáticas **A-TPC<sub>6</sub>** y **A-TPC<sub>10</sub>**, con el intermedio **I** (Esquema 6.1).



**Esquema 6.1.** Esquema sintético para la síntesis de los derivados **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>**.

La síntesis de las azidas **A-TPC<sub>6</sub>** y **A-TPC<sub>10</sub>**, se muestra en el Esquema 6.2 y requiere la preparación de trifenilenos con un grupo hidroxilo en posición 2 y cadenas hexiloxi o deciloxi, respectivamente, en posiciones 3, 6, 7, 10 y 11. A través del grupo hidroxilo, el sistema trifenileno se incorpora a la azida aromática portadora del espaciador flexible de seis átomos de carbono (compuestos **6**, Esquema 6.2).



**Esquema 6.2.** Esquema sintético para la síntesis de las azidas aromáticas precursoras de los derivados covalentes **T-TPC<sub>n</sub>**.

Un procedimiento ampliamente descrito en la bibliografía para la síntesis de trifenilenos hexaalcoxilados en posiciones 2,3,6,7,10 y 11, consiste en la trimerización oxidativa del catecol dialquilado en presencia de ácido sulfúrico (Esquema 6.2).<sup>29</sup> Como subproducto de esta reacción se obtiene el derivado trifenileno con grupo hidroxilo 2,3,6,7,10-penta(alcoxi)-11-hidroxitrifenileno,<sup>30</sup> que es el necesario para la consecución de las azidas **A-TPC<sub>6</sub>** y **A-TPC<sub>10</sub>**. Decidimos apostar por esta reacción y nos planteamos optimizar las condiciones para que el rendimiento del producto fuera razonable para nuestros propósitos. De esta forma, podíamos conseguir el intermedio

<sup>29</sup>Boden, N.; Borner, R. C.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Jesudason, M. V., *Liq. Cryst.*, **1993**, 6, 851-858.

<sup>30</sup>Kumar, S.; Lakshmi, B., *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 2603-2605.

necesario obteniendo en el mismo proceso el trifenileno hexaalcoxilado (**TPC<sub>6</sub>** o **TPC<sub>10</sub>**) que posteriormente empleamos para comparar con el estudio estructural y de propiedades ópticas de los derivados **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>**. Además, esta vía de síntesis evita procesos más largos y laboriosos descritos en la bibliografía para este tipo de intermedios de trifenileno con un grupo hidroxilo<sup>31</sup> que por otra parte son valiosos intermedios sintéticos para dar lugar a cristales líquidos.<sup>30,31a</sup>

Para el desarrollo de este plan sintético se necesita en primer lugar los derivados dialcoxilados de catecol precursores de la trimerización oxidativa. Estos se obtienen por alquilación del catecol con bromohexano o bromodecano mediante una reacción de eterificación tipo Williamson, para obtener los catecoles dialquilados con dos cadenas hexiloxi (**3**) y deciloxi (**4**). Como se ha adelantado, la trimerización de catecoles dialquilados siempre da lugar a trazas del derivado pentasustituido por hidrólisis del derivado hexasustituido. Para obtener tanto el derivado de trifenileno monohidroxipentaalcoxilado como el hexaalcoxilado en rendimientos aceptables, se ha optimizado la cantidad de ácido sulfúrico a un porcentaje en peso comprendido entre 3.5 - 5 %. Así, se obtienen los derivados monohidroxipentaalcoxilados **3** y **4** en un rendimiento del 21 %, y los derivados hexaalcoxilados **TPC<sub>6</sub>** y **TPC<sub>10</sub>** al 54 % en la misma reacción. Además, el derivado hexaalcoxilado se separa fácilmente del monohidroxipentaalcoxilado por cromatografía de columna.

Una vez sintetizados los derivados de trifenilenos monohidroxipentalcoxilados, **3** y **4**, se hacen reaccionar por el grupo hidroxilo con el reactivo recién preparado 1-azido-4-(6-bromohexiloxi)benceno (**6**). De esta forma se sintetizan las azidas aromáticas precursoras **A-TPC<sub>6</sub>** y **A-TP<sub>10</sub>**. En el párrafo siguiente siguiente se describe paso a paso esta ruta sintética.

---

<sup>31</sup>a) Kumar, S., *Liquid Crystals*, **2004**, 31, 1037-1059; b) Kumar, S.; Manickam, M., *Synthesis*, **1998**, 1119-1122; c) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 465-466.

La síntesis del derivado **6**, se consigue a partir del intermedio 4-azidofenol (**5**) preparado en el capítulo 4 por diazotización seguida de una sustitución nucleófila aromática con azida de sodio del reactivo comercial 4-aminofenol. En un siguiente paso, se introduce el espaciador flexible mediante una reacción de eterificación tipo Williamson con el reactivo 1,6-dibromohexano en cantidades equimolares. Esta reacción se lleva a cabo mediante la adición lenta del azidofenol **5** sobre una disolución que contiene el reactivo dibromado. De esta manera, se obtiene el compuesto **6** que permite sintetizar las azidas aromáticas precursoras (**A-TPC<sub>6</sub>** y **A-TP<sub>10</sub>**) por eterificación de Williamson con los correspondientes trifenilenos monohidroxipentaalcoxilados (**3** y **4**).

Finalmente, gracias al procedimiento sintético puesto a punto en el capítulo 4, el cual engloba la triple desprotección de los alquinos protegidos y una 1,3-cicloadición dipolar de las azidas aromáticas **A-TPC<sub>6</sub>** y **A-TP<sub>10</sub>** al núcleo **I** en presencia de Cu (I) catalítico (CuAAC), se obtienen los derivados **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** con unos rendimientos del 30 % y 35 %, respectivamente (Esquema 6.1).

#### 6.4. Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de los compuestos finales **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** se han estudiado por análisis termogravimétrico y ambos compuestos son estables muy por encima de la transición a líquido isotrópico ya que no se observaron pérdidas significativas de masa por debajo de 400 °C (ver apartado 6.9). El comportamiento mesomorfo de los dos compuestos se estudió por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica con luz polarizada (MOP). La Tabla 6.1 recoge las temperaturas y entalpías asociadas a las transiciones de fase observadas en el primer proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento.

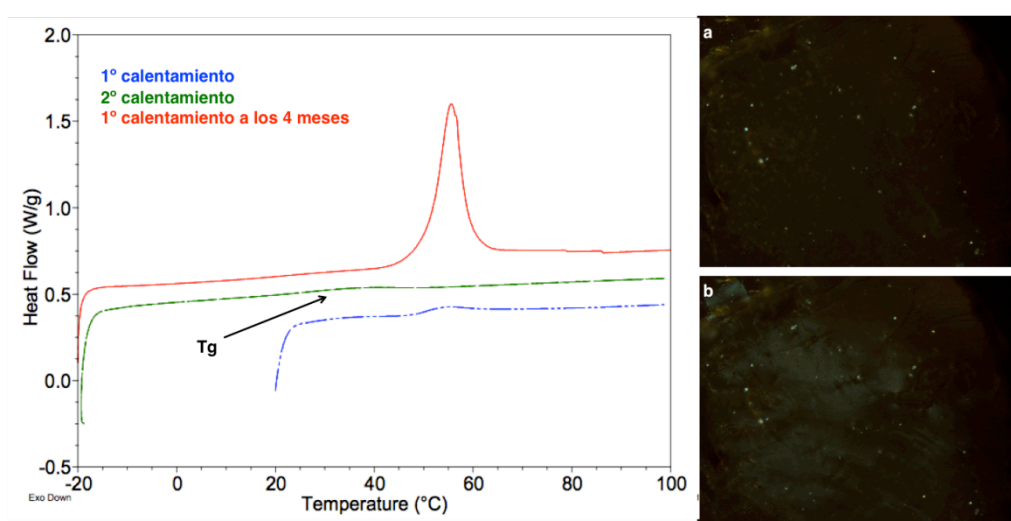
**Tabla 6.1.** Propiedades térmicas y mesomorfas.

	<b>T<sup>a</sup> / °C (ΔH (kJ/mol))<sup>b</sup></b>
<b>T-TPC<sub>6</sub></b>	I 90° Col <sub>h</sub> 11 g(Col <sub>h</sub> ) g(Col <sub>h</sub> ) 29 Col <sub>h</sub> 93° I
<b>T-TPC<sub>10</sub></b>	I 89° Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> 91 (6.8) I

(a) Datos térmicos del primer proceso de enfriamiento y del segundo proceso de calentamiento a la temperatura del máximo de pico. (b) Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal; g(Col<sub>h</sub>) = fase vítrea; I = líquido isotrópico. (c) Transición observada sólo al MOP.

En el primer proceso de calentamiento del derivado **T-TPC<sub>6</sub>** al MOP se encuentra un material fluido a temperatura ambiente que presenta una textura birrefringente hasta el punto de aclaramiento localizado alrededor de 93 °C. En el proceso de enfriamiento desde el líquido isotrópico, se observa un cambio de fluidez alrededor de 90 °C indicativo de la transición líquido isotrópico - mesofase. La textura observada es homeótropa y se retiene a temperatura ambiente (Figura 6.13a). En los sucesivos procesos de calentamiento la textura se mantiene homeótropa y solo se detectan los cambios de fluidez. El termograma correspondiente al primer proceso de calentamiento presenta, únicamente, un pequeño pico a 56 °C que no tiene ninguna correlación con los estudios de MOP. Este pico no aparece en los sucesivos procesos de

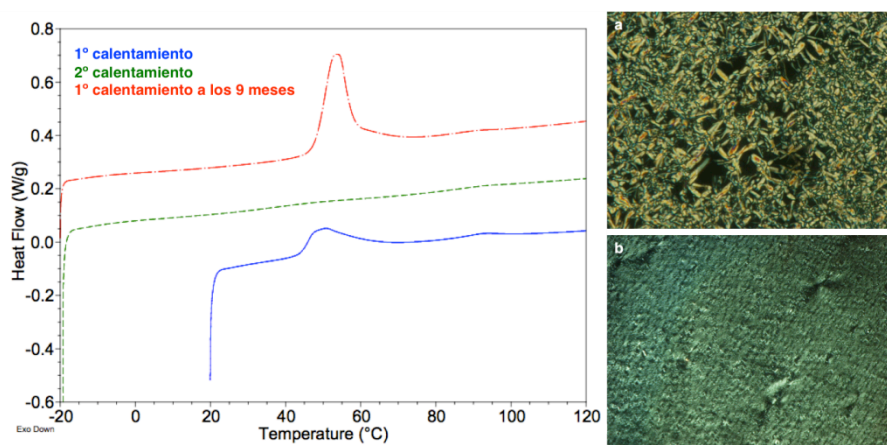
calentamiento (Figura 6.13) y enfriamiento, en los que solo se observa una transición vítrea a 29 °C y 11 °C, respectivamente. Para determinar la naturaleza de la transición correspondiente al pico observado en el primer calentamiento a 56 °C, se realiza un termograma al cabo de 4 meses. En este termograma se observa un incremento enorme en el valor de entalpía del pico, tal y como puede verse en la Figura 6.7. De estos estudios podemos deducir que el pico se corresponde con el proceso de fusión del compuesto y confirmar que este compuesto recién sintetizado presenta coexistencia de fase cristalina y mesofase.



**Figura 6.13.** Termogramas de DSC del compuesto **T-TPC<sub>6</sub>**. Microfotografías a temperatura ambiente (a) textura homeótropa y (b) débil birrefringencia que surge, momentáneamente, al desplazar la muestra entre los cubres.

En el caso del compuesto **T-TPC<sub>10</sub>**, durante el proceso de calentamiento se observa al POM una textura birrefringente correspondiente a la mesofase que pasa al líquido isótropo a 91 °C. En el proceso de enfriamiento, la transición de líquido isótropo a mesofase ocurre alrededor de 89 °C, tal y como se observa al MOP. La textura observada en el proceso de enfriamiento es homeótropa, pero si se mantiene la muestra a 89 °C y se deja que la mesofase se forme lentamente, se observa una textura birrefringente (Figura 6.14a). Esta textura se convierte en una textura lisa al desplazar la muestra entre los cubres a temperatura ambiente (Figura 6.14b). Al igual que para **T-TPC<sub>6</sub>**, el

termograma del primer proceso de calentamiento de **T-TPC<sub>10</sub>** presenta un pico correspondiente a un proceso de fusión a 53 °C, tal y como se comprueba mediante un termograma realizado a los 9 meses (Figura 6.14). Sin embargo, para este derivado sí que se observa el pico correspondiente al paso a líquido isotrópico a 91 °C. Como sucede con su análogo de cadena corta, en los sucesivos barridos no se observa el pico de fusión indicando que la mesofase a pesar de no ser termodinámicamente estable a temperatura ambiente, se mantiene durante tiempos prolongados antes de su cristalización (Figura 6.14).



**Figura 6.14.** Termogramas de DSC del compuesto **T-TPC<sub>10</sub>**. Microfotografías de las texturas observadas al MOP (a) tras 2h a 89 °C y (b) a temperatura ambiente tras desplazar la muestra entre los dos cubres.



## 6.5. Caracterización estructural de las mesofases por DRX

La determinación estructural de las mesofases de los compuestos se ha realizado mediante estudios de DRX. Las mesofases de los compuestos **T-TPC<sub>n</sub>** se asignan como columnares hexagonales cuyos parámetros de red se encuentran recogidos en la Tabla 6.2.

**Tabla 6.2.** Parámetros obtenidos por DRX.

	T / °C	Fase <sup>a</sup>	d / Å	hk <sup>d</sup>	Parámetros (Å)	Z <sup>e</sup>	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>T-TPC<sub>6</sub></b>	55	Col <sub>h</sub>	47.4	10	a = 55.2 c = 4.1	2	0.9
			18.2	21			
			4.6				
			4.1	01			
	t.a.	Col <sub>h</sub>	45.4	10	a = 52.6 c = 4.1	2	1.0
			17.3	21			
			4.7				
			4.1	01			
<b>T-TPC<sub>10</sub></b>	83	Col <sub>h</sub>	46.3	10	a = 52.1 c = 3.3	1	0.8
			22.0 <sup>c</sup>	20			
			4.6				
			≈3.3 <sup>b</sup>	01			
	t.a.	Col <sub>h</sub>	44.3	10	a = 50.4 c = 3.5	1	0.8
			21.5 <sup>c</sup>	20			
			4.4				
			3.5	01			

(a) Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal. (b) Halo muy débil. (c) Halo con cierto carácter difuso. (d) Índices de Miller. (e) Número de moléculas por celdilla unidad.

El difractograma obtenido para el derivado **T-TPC<sub>6</sub>** a temperatura ambiente presenta dos reflexiones en relación 1:1/√7 en la región de bajo ángulo. En la región de alto ángulo se observa el halo difuso correspondiente a las cadenas alifáticas en desorden conformacional a 4.6 Å y un halo fino a 4.1 Å correspondiente al orden intracolumnar de las moléculas a lo largo de las columnas (Figura 6.15a-c). Las dos reflexiones encontradas a bajo ángulo se pueden asignar a las reflexiones (10) y (21) de una malla 2D hexagonal con un parámetro de red de 55.2 Å. La intensidad de ambas reflexiones es

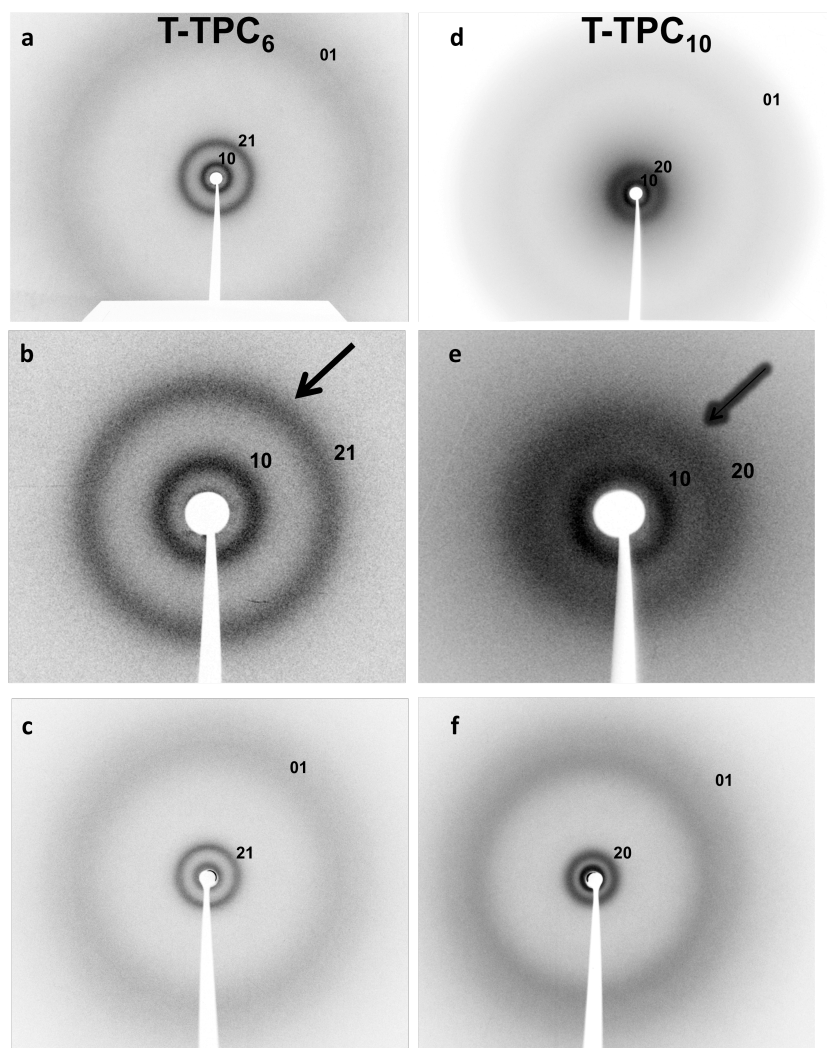
prácticamente la misma, pero la (21) es inusualmente más ancha que la (10). Esto se atribuye a la presencia de una correlación electrónica a una distancia periódica  $\sqrt{7}$  veces menor a la distancia encontrada para la reflexión (10).<sup>32</sup> Esta distancia puede deberse a una red adicional, o subred, de largo alcance formada por los anillos de trifenileno, ya que su parámetro de red medido es de 21.0 Å, muy similar al parámetro de red medido en la mesofase columnar hexagonal del 2,3,6,7,10,11-hexahexiloxitrifenileno, **TPC<sub>6</sub>**.<sup>33</sup> Según estas apreciaciones, podemos inferir que existe un homoapilamiento de los trifenilenos que forman una subred de modo que se produce una segregación entre los anillos de trifenileno y los núcleos ricos en nitrógeno (**T**) a lo largo de orden columnar.

El análogo con cadenas periféricas de mayor longitud, **T-TPC<sub>10</sub>**, presenta el mismo patrón de reflexiones en la región de bajo ángulo, pero en este caso en relación 1:  $1/\sqrt{4}$  (Figura 6.15d-f). Las reflexiones a bajo ángulo se asignan como la (10) y (20) de una malla hexagonal con un parámetro de red de 52.1 Å, el cual es menor que el obtenido para el compuesto anterior **T-TPC<sub>6</sub>** que posee cadenas de menor longitud. De nuevo, la segunda reflexión del difractograma situada a una distancia  $\sqrt{4}$  veces menor que la (10) es inusualmente ancha, si bien es mucho más difusa que la encontrada para el análogo **T-TPC<sub>6</sub>**, (Figura 6.15e). Este valor es similar al parámetro de red del trifenileno **TPC<sub>10</sub>** con cadenas de diez átomos de carbono por lo que, de nuevo se observa una modulación debida a los trifenilenos. Debido a este carácter difuso de la reflexión (20), no podemos considerar estrictamente la presencia de una subred de largo alcance formada por los trifenilenos en la mesofase, y debemos considerar que la modulación electrónica es debida a un orden local de corto alcance de simetría hexagonal con un parámetro de red de 25.4 Å.

---

<sup>32</sup>McKenna, M. D.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 619-625.

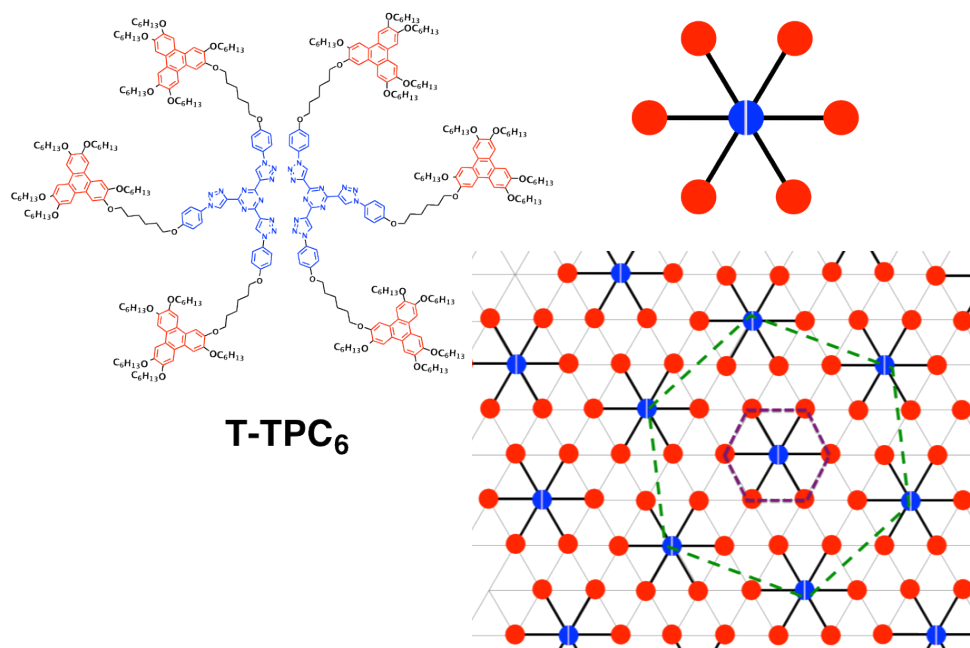
<sup>33</sup>Destrade, C.; Mondon, M. C.; Malthete, J., *J. Phys. Colloque*, **1979**, 40, C3-17-21.



**Figura 6.15.** Difractogramas correspondientes a **T-TPC<sub>6</sub>** (a) 55 °C, (b) ampliación de la región de bajo ángulo de (a) y (c) a temperatura ambiente. Difractogramas correspondientes a **T-TPC<sub>10</sub>** (d) 83 °C, (e) ampliación de la región de bajo ángulo de (d) y (f) a temperatura ambiente.

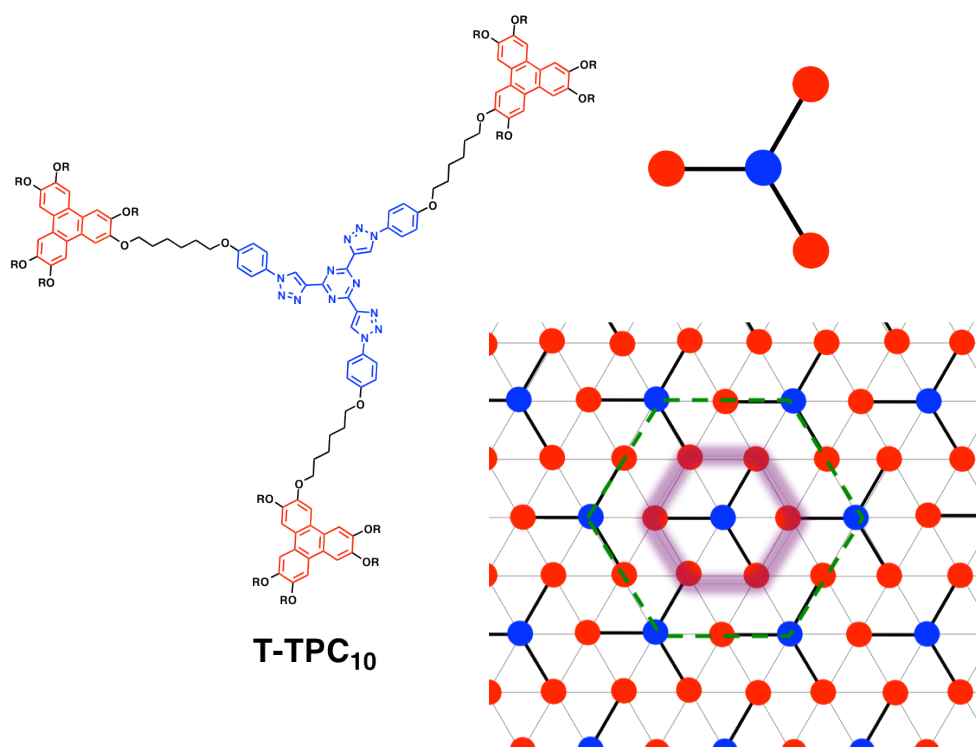
Como se ha indicado anteriormente el parámetro de la red hexagonal "*a*" es menor para el derivado con cadenas periféricas de mayor longitud,  $a_{(\text{T-TPC}_{10})} = 50.4 \text{ \AA}$ , que para el derivado con cadenas hexiloxi,  $a_{(\text{T-TPC}_6)} = 52.6 \text{ \AA}$  (ambos calculados a temperatura ambiente). Para ver el origen de esta diferencia se realizan cálculos del número de moléculas en la celdilla unidad (*Z*) aplicando las ecuaciones 4.1 y 4.2 del capítulo 4.

En el caso de **T-TPC<sub>6</sub>** se obtiene un valor de  $Z = 2$ , que indica que hay dos moléculas por disco que se apila. Por analogía con los derivados trisustituídos descritos en el capítulo 4, asumimos una conformación no  $C_3$  para el núcleo nitrogenado de forma que dos moléculas dan lugar a un dímero, el cual se apila en columnas que se organizan en una red bidimensional hexagonal (Figura 6.16). La subred estaría constituida por los seis anillos de trifenileno que rodean a los dos núcleos de **T** de cada disco y que pueden describir una simetría hexagonal alrededor de los dos núcleos nitrogenados. Es decir, cada disco organizado de forma hexagonal tiene una estructura hexagonal de los trifenilenos dentro de él. Hay que indicar que la subred no es homogénea a lo largo de la malla hexagonal, en cuanto a los núcleos involucrados se refiere, puesto que puede estar formada por seis trifenilenos alrededor de un núcleo central nitrogenado o por cinco trifenilenos y núcleo nitrogenado (Figura 6.16).



**Figura 6.16.** Representación esquemática de la red hexagonal formada por el derivado **T-TPC<sub>6</sub>** en la mesofase. En verde se representa la red hexagonal y en morado la subred formada por los núcleos de trifenileno periféricos.

Para el derivado **T-TPC<sub>10</sub>** se obtiene un valor  $Z = 1$ , que responde a un modelo de organización en la mesofase consistente en discos apilados que contienen una sola molécula (Figura 6.17). Según el empaquetamiento propuesto en la Figura 6.17 existe un orden local de corto alcance de simetría hexagonal formado por seis anillos de trifenileno pertenecientes a cuatro moléculas situadas en los nodos de la red hexagonal (Figura 6.17). Esto hace que el empaquetamiento formado pueda tener un alto grado de flexibilidad, lo que se traduce en la formación de un orden local y puede ser la explicación a que la reflexión de la subred sea poco definida (Figura 6.15e). Además, de nuevo hay que indicar el hecho de que el orden local de simetría hexagonal a lo largo de la malla de la misma simetría, esté formado por seis trifenilenos que rodean a un núcleo de **T** o por cuatro trifenilenos y dos núcleos de **T**.



**Figura 6.17.** Representación esquemática de la red hexagonal formada por el derivado **T-TPC<sub>10</sub>**. En verde se representa la red hexagonal y en morado el orden local formada por los núcleos de trifenileno periféricos.

## 6.6. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los derivados **T-TPC<sub>n</sub>** se han estudiado por las técnicas de espectroscopia de absorción UV-Vis y espectroscopia de fluorescencia tanto en disolución como en película delgada. Los datos se encuentran recogidos en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3.** Datos de absorción UV-Vis y de emisión.

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{THF}} \text{ (nm) (log } \epsilon)$	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{film}} \text{ (nm)}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{THF}} \text{ (nm)}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{film}} \text{ (nm)}^{\text{a}}$	$\Phi^{\text{b}}$
<b>T-TPC<sub>6</sub></b>	279 (5.41)	272	383	387	0.05
	306 (4.96)	308 <sup>c</sup>	404	409	
	345 (4.04)	350	438 <sup>c</sup>	472 <sup>c</sup>	
				512	
<b>T-TPC<sub>10</sub></b>	279 (5.27)	271	382	389	0.04
	304 (5.08)	310	404	408	
	346 (4.08)	350	434 <sup>c</sup>	473 <sup>c</sup>	
				511	

<sup>a</sup> Excitación al máximo de absorción. <sup>b</sup> Rendimientos cuánticos en THF relativos al 2-(4-bifenil)-5-fenil-1,3,4-oxadiazol (PBD) ( $\Phi = 0.84$  en benceno).<sup>34</sup> <sup>c</sup> Hombro.

En disolución de THF, los derivados **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** muestran las típicas bandas de absorción de los grupos trifenileno en torno a 279 nm, 306 nm y 345 nm que se superponen con las bandas de absorción de los núcleos de tris-triazolil-triazina (**T**) en torno a 300 nm (Figura 6.18a). Estas bandas corresponden a transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$ , debido a que sus coeficientes de absorción son elevados. Los máximos localizados a 279 nm y 345 nm corresponden a las transiciones  $S_0 \rightarrow S_4$  y  $S_0 \rightarrow S_1$  de los anillos de trifenileno. En la Figura 6.18b se representan los espectros de los trifenilenos **TPC<sub>6</sub>** y **TPC<sub>10</sub>** a efectos comparativos.

<sup>34</sup>Eaton, D. F., *Reference Materials for Fluorescence Measurement, Pure Appl. Chem.*, **1998**, 60, 1107-1114.

En película delgada ambos compuestos presentan un desplazamiento al azul de las bandas  $S_0 \rightarrow S_4$  (de 279 nm a 272 nm para **T-TPC<sub>6</sub>** y a 271 nm para **T-TPC<sub>10</sub>**) y un ensanchamiento de esa banda con respecto a la disolución (Figura 6.18c,d). Además, el pico correspondiente a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  se ha desplazado a longitudes de onda mayores si lo comparamos con el pico obtenido en disolución (de 345 nm a 350 nm). Estos desplazamientos hipsocrómicos y batocrómicos al pasar de la disolución a la película delgada, están relacionados con la presencia de agregados formados por el apilamiento de anillos de trifenileno en la fase condensada.<sup>35</sup>

Los estudios de fluorescencia de **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** realizados en disolución de THF (Figura 6.18a) muestran un espectro de emisión muy similar a los de los trifenilenos puros **TPC<sub>n</sub>** (Figura 6.18b) con una banda de emisión ancha con un máximo que engloba también a la banda de emisión del núcleo **T** sobre 382 nm.

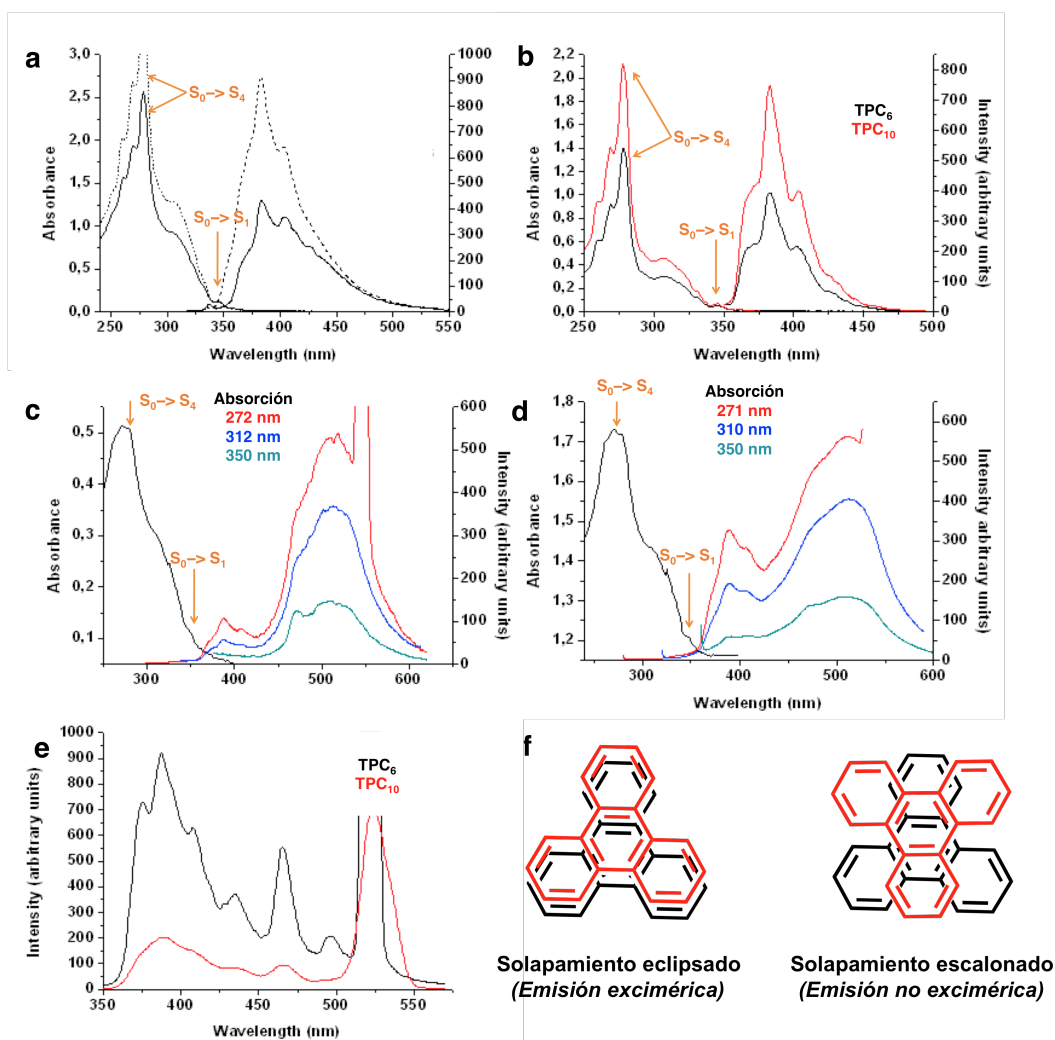
La fluorescencia en película delgada de **T-TPC<sub>6</sub>** (Figura 6.18c) y **T-TPC<sub>10</sub>** (Figura 6.18d) revela la existencia de dos zonas de emisión. La primera corresponde a la emisión del monómero de trifenileno (**TP<sub>n</sub>**) con un máximo de emisión en torno a 389 nm que se superpone con la emisión de **T** (409 nm por analogía con **T3**, Figura 4.17). La segunda zona de emisión corresponde a una intensa banda localizada a 512 nm que no aparece en el espectro de fluorescencia de los trifenilenos **TP<sub>n</sub>** (Figura 6.18e). Esta banda de emisión es debida a la emisión de excímeros de trifenileno y sólo puede deberse a un solapamiento eclipsado entre los anillos de trifenileno a lo largo de la columna en la mesofase (Figura 6.18f).<sup>36</sup> Este tipo de solapamiento es

---

<sup>35</sup>a) Ikeda, M.; Takeuci, M.; Shinkai, S., *Chem. Commun.*, **2003**, 1354-1355; b) Marguet, S.; Markovitsi, D.; Millié, P.; Sigal, H.; Kumar, S., *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 4697-4710.

<sup>36</sup>a) Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, **1991**; b) J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.*, **1975**, 38, 903; c) Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, **1970**.

muy poco habitual en las mesofases de compuestos que contienen anillos de trifenileno en su estructura molecular. En su lugar, se suele producir un apilamiento alternado o helicodal, el cual no da lugar a la emisión excimérica (Figura 6.18f).<sup>37</sup>



**Figura 6.18.** Espectros de absorción y emisión en disolución para: (a) **T-TPC<sub>6</sub>** (línea continua) y **T-TPC<sub>10</sub>** (línea discontinua); (b) **TPC<sub>6</sub>** y **TPC<sub>10</sub>**. Espectros de absorción y emisión en película delgada para: (c) **T-TPC<sub>6</sub>**, (d) **T-TPC<sub>10</sub>** y (e) **TPC<sub>6</sub>** y **TPC<sub>10</sub>**. (f) Tipos de solapamientos que pueden adoptar los anillos de trifenileno cuando forman agregados por apilamiento  $\pi$ - $\pi$ .

<sup>37</sup> a) ref. 3 del artículo: Ikeda, M.; Takeuci, M.; Shinkai, S., *Chem. Commun.*, **2003**, 1354-1355.



La aparición para **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** de esta banda de emisión de excímeros puede estar relacionado con la presencia del espaciador flexible que une el grupo trifenileno correspondiente con el núcleo mesógeno de tristriazolil triazina. El espaciador restringe el libre giro de los grupos trifenileno alrededor de su eje corto contrarrestando las fuerzas dispersivas propias de este núcleo aromático que promueven el solapamiento escalonado (emisión no excimérica). Como consecuencia, en estos compuestos se favorece el apilamiento eclipsado de los grupos trifenileno (emisión excimérica). Además, que se produzca emisión excimérica en la mesofase apoya la segregación entre núcleos de trifenileno y tristriazolil triazina en la que se basa fundamentalmente los modelos propuestos para la autoorganización de estas moléculas en la mesofase (Figura 6.16 y Figura 6.17). El diferente modelo de autoensamblaje en la mesofase propuesto para **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** también tiene que guardar relación con las propiedades ópticas de las mismas. Ambas poseen emisión excimérica pero si se analiza la relación de intensidades de las bandas correspondientes al monómero y al excímero para cada compuesto ( $I^{\text{exc.}}/I^{\text{mon.}}$ ), se obtiene que para el derivado **T-TPC<sub>6</sub>** existe una relación 5 a 1 y para **T-TPC<sub>10</sub>** una relación 2 a 1 a favor de la emisión excimérica. Esta estimación puede estar de acuerdo con el diferente empaquetamiento de las moléculas en la mesofase. Para el derivado **T-TPC<sub>6</sub>** la formación de excímeros estaría favorecida respecto a **T-TPC<sub>10</sub>** ya que la subred esta formada por trifenilenos de un mismo dímero molecular. Sin embargo, para **T-TPC<sub>10</sub>** el orden local se encuentra formado por trifenilenos de pertenecientes a cuatro moléculas diferentes y la probabilidad de que se produzca un apilamiento no eclipsado aumenta. Esto puede ser la causa de que la relación  $I^{\text{exc.}}/I^{\text{mon.}}$  sea mayor para el derivado **T-TPC<sub>6</sub>**.

Aunque los diferentes espectros de emisión encontrados para los derivados de **T-TPC<sub>n</sub>** respecto a los **TPC<sub>n</sub>** es un indicio de la presencia de excímeros en los primeros,<sup>38</sup> se realizaron medidas del decaimiento de la fluorescencia (*fluorescence decay*) y espectros de emisión transitoria (*transient fluorescence*) que permiten verificar la formación de estos excímeros.

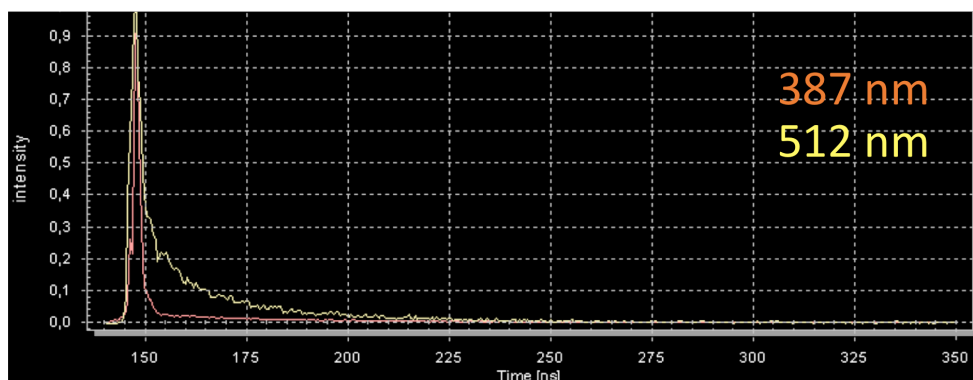
---

<sup>38</sup>Berezin, M. Y.; Achilefu, S., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 2641-2684.

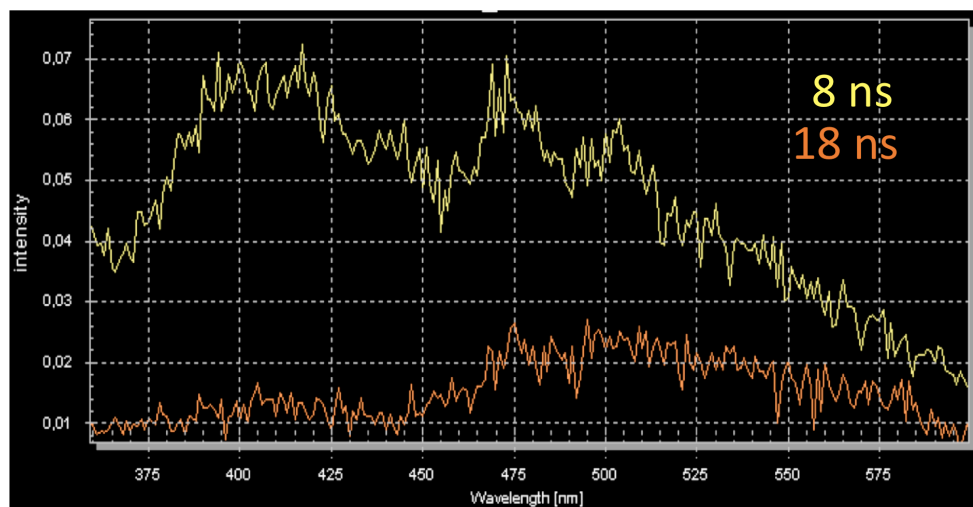
Para ello se realizaron estudios a los máximos de emisión observados a 387(9) nm, correspondiente al monómero de trifenileno, y a 512 nm, correspondiente a la emisión excimérica. En las curvas de decaimiento se observa la evolución en el tiempo de la emisión para cada máximo (Figura 6.19 y Figura 6.21). A simple vista, se observa que las curvas correspondientes a los máximos de emisión localizados en torno a 512 nm poseen un decaimiento más lento que la curvas correspondientes al máximo de emisión localizado a 387 nm. Ambas curvas no pudieron ser ajustadas a una exponencial simple, indicando que el proceso emisivo se debe a más de un componente. Esta afirmación se verifica con los espectros de emisión transitoria registrados a tiempos largos dentro de la curva de decaimiento de cada compuesto (Figura 6.20 y Figura 6.22). Estos espectros de emisión se registran a un determinado tiempo perteneciente a la curva de decaimiento, de manera que se puede llegar a obtener por separado, en la situación ideal, distintos componentes emisivos que posean diferentes tiempos de vida en su emisión. Para nuestro caso particular, se registran los espectros a tiempos cortos (8 ns) y largos (18 ns) dentro de la curva de decaimiento ya que los excímeros poseen tiempos de vida de la emisión mayores a los monómeros. Como se observa en la Figura 6.20 y Figura 6.22, los espectros de emisión registrados a tiempos largos dentro de la curva de decaimiento están relacionados, principalmente, con las bandas observadas a 512 nm. Con lo cual, podemos confirmar la existencia de excímeros en las mesofase de los derivados **T-TPC<sub>n</sub>**.<sup>39</sup>

---

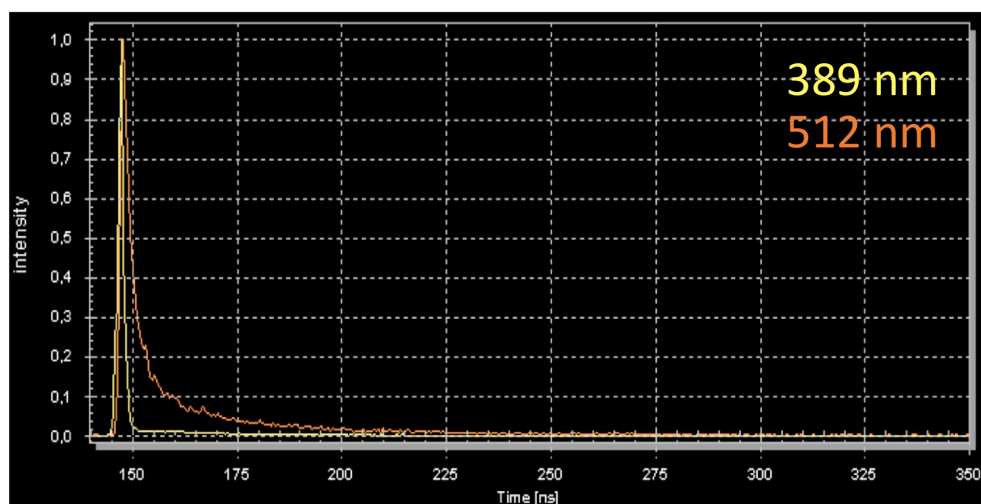
<sup>39</sup> a)Nandy, R.; Sankararamn, S., *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8, 2260-2266; b) Bagui, M.; Melinger, J. S.; Chakrabortic, S.; Keightley, J. A.; Peng, Z., *Tetrahedron*, **2009**, 65, 1247-1256; c) Turo, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, **1991**, University Science Books; d) Birks, J. B., *Rep. Prog. Phys.*, **1975**, 38, 903-974; e) Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, **1970**, Wiley-Interscience.



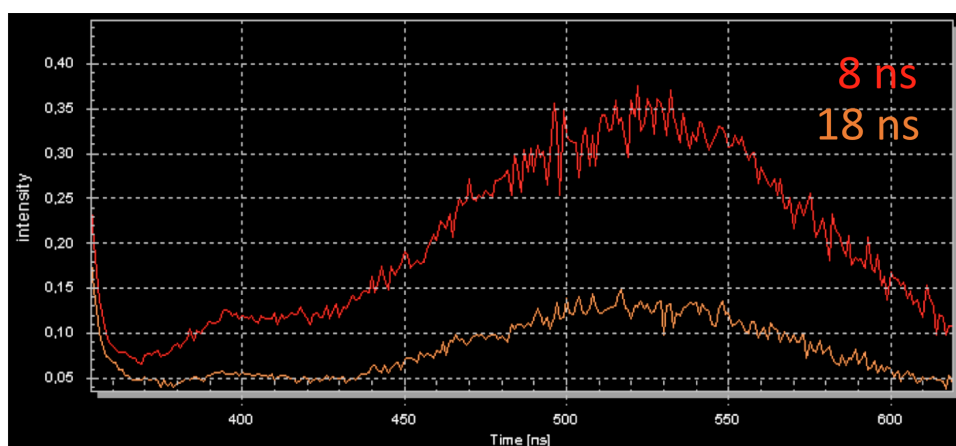
**Figura 6.19.** Curvas de decaimiento para el derivado **T-TPC<sub>6</sub>** excitando a 387 nm y 512 nm.



**Figura 6.20.** Espectros de fluorescencia transitoria para el derivado **T-TPC<sub>6</sub>** registrados a 8 ns y 18 ns.



**Figura 6.21.** Curvas de decaimiento para el derivado T-TPC<sub>10</sub> excitando a 389 nm y 512 nm.



**Figura 6.22.** Espectros de fluorescencia transitoria para el derivado T-TPC<sub>10</sub> registrados a 8 ns y 18 ns.

## 6.7. Propiedades redox

Para estudiar las propiedades redox de los derivados **T-TPC<sub>n</sub>**, se han realizado medidas de voltametría cíclica en disoluciones 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) en DCM bajo atmosfera inerte de Ar. Los datos electroquímicos se encuentran tabulados frente al electrodo de referencia utilizado Ag/AgCl y al par redox ferrocenio / ferroceno (FOC) (Tabla 6.4).

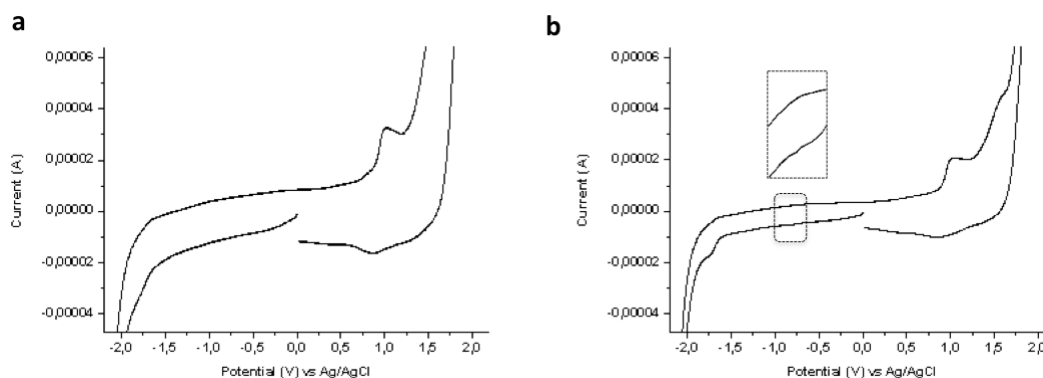
**Tabla 6.4.** Datos electroquímicos.

	$E_{\text{red.}} \text{ (V)}^{\text{a}}$	$E_{\text{ox.}} \text{ (V)}^{\text{a}}$	$E_{\text{red.}} \text{ (V)}^{\text{b}}$	$E_{\text{ox.}} \text{ (V)}^{\text{b}}$	HOMO (ev) <sup>e</sup>	LUMO (ev) <sup>f</sup>
<b>T-TPC<sub>6</sub></b>	(-) <sup>c</sup> -1.69	0.94	(-) <sup>c</sup> -2.15	1.40	5.80	(-) <sup>d</sup> -2.65
<b>T-TPC<sub>10</sub></b>	-0.73 -1.68	0.93	-1.19 -2.14	1.39	5.79	-3.61 -2.66

<sup>a</sup> Valores de potencial vs Ag/AgCl; <sup>b</sup> Valores de potencial vs FOC (0.46 V); <sup>c</sup> El primer proceso de reducción no pudo ser observado debido a la gran resistencia de los electrodos. <sup>d</sup> Ver c). <sup>e</sup> HOMO (eV) = -4.8 -  $E_{\text{ox.}}$  vs FOC. <sup>f</sup> LUMO (eV) = -4.8 -  $E_{\text{red.}}$  vs FOC.

El estudio de las propiedades redox muestra que son moléculas electroactivas con ondas de reducción a -1.19 V vs FOC y de oxidación a 1.40 V vs FOC (Figura 6.23). El proceso de oxidación se debe a los anillos de trifenileno y el de reducción a los núcleos aceptores de **T**. Desde el punto de vista de una posible aplicación de estos derivados en dispositivos, estos valores de potenciales de reducción y de oxidación son mejores que los encontrados para los derivados por separado ( $E_{\text{ox}}$  (**TPC<sub>n</sub>**) vs FOC = 1.44 V y por similitud estructural se compara el valor del  $E_{\text{red}}$  del núcleo de **T** con el encontrado para el derivado **T3**  $E_{\text{red}}$  (**T3**) vs FOC = -1.28 V (rev.). Es decir los compuestos **T-TPC<sub>n</sub>** se reducen mejor que **T3** y se oxidan mejor que **TPC<sub>n</sub>**. De este modo al unir covalentemente tres grupos ricos en electrones a un núcleo central aceptor mediante un espaciador flexible resulta beneficioso para que el material se reduzca y oxide mejor que las partes por separado. Además, los

valores de HOMO y LUMO son similares y en algunos casos mejores que los que presentan materiales ambipolares para los que se ha probado su movilidad de huecos y electrones y que presentan valores de HOMO entre 5.02 - 5.80 eV y de LUMO comprendidos entre -2.39 y -3.39 eV.<sup>40</sup>



**Figura 6.23.** Voltamograma correspondiente al derivado (a) T-TPC<sub>6</sub> y (b) T-TPC<sub>10</sub>.

<sup>40</sup>(a) Pron, A.; Reghu, R. R.; Rybakiewicz, R.; Cybulski, H.; Djurado, D.; Grazulevicius, J. V.; M. Zagorska, M.; Kulszewicz-Bajer, I.; Verilhac, J.-M., *J. Phys. Chem.*, **2011**, DOI: 10.1021/jp202553h.; (b) Otón, F.; Pfattner, R.; Pavlica, E.; Olivier, Y.; Moreno, E.; Puigdollers, J.; Bratina, G.; Cornil, J.; Fontrodona, X.; Mas-Torrent, M.; Jaume Veciana, V.; Rovira, C., *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 851-861.; (c) Mark C. McCairn, M. C.; Kreouzis, T.; Turner, M. L., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 1999-2006.; (d) Gitish K. Dutta, G. K.; S. Guha, S.; Satish Patil, S., *Organic Electronics*, **2010**, 11, 1-9.

## 6.8. Resumen de resultados

- Las moléculas **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** basadas en el núcleo tris(triazolil)triazina (**T**) (aceptor de electrones) unidos por un espaciador flexible a tres grupos trifenileno (**TPC<sub>n</sub>**) (dador de electrones) se han sintetizado mediante la reacción "one-pot" en la que tiene lugar una triple desprotección de alquinos y una triple CuAAC descrita en el capítulo 4.

- Los derivados **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** presentan una mesofase columnar hexagonal con una segregación entre los anillos de **TPC<sub>n</sub>** y los núcleos de **T**. Este modo de autoorganización en la mesofase da lugar a la existencia de orden local de los trifenilenos que se autoorganizan en una subred hexagonal respecto a la red principal.

- En disolución, los espectros de absorción y emisión registrados para **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>**, se asemejan a la suma de la emisión de los cromóforos **T** y **TPC<sub>n</sub>** que los componen, demostrando que no hay efectos de transferencia entre los grupos ricos y deficientes en electrones a las concentraciones estudiadas.

- En la mesofase, se observa una fuerte emisión excimérica por parte de los trifenilenos, de lo que se deduce que poseen un solapamiento eclipsado a lo largo de la mesofase columnar hexagonal y corrobora la segregación de núcleos de distinta naturaleza electrónica en la mesofase.

- El estudio de las propiedades electroquímicas de **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** mediante voltametría cíclica confirma el carácter ambipolar de los derivados, mostrando procesos de reducción y de oxidación más favorables que los presentados por las unidades por separado.

## 6.9. Parte experimental

Al igual que el capítulo 4 el intermedio **4-azidofenol** se sintetiza siguiendo el procedimiento descrito por Bertounesque et al..<sup>1</sup>

### 6.9.1. Síntesis de los precursores de las azidas aromáticas ATPC<sub>n</sub>

#### 1-Azido-4-(6-bromohexiloxibenceno) (6)

En un matraz seco se disuelven 0.6 mmol de 4-azidofenol y 3.5 mmol de carbonato potásico (99 %) en 15 mL de butanona. La mezcla de reacción se lleva a reflujo y se añaden, gota a gota, 0.6 mmol de 1,6-dibromohexano. La mezcla de reacción se deja bajo agitación durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y se purifica el crudo resultante por cromatografía de columna con hexano como eluyente. El producto se obtiene como un sólido naranja. Rdt: 66%. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 1.23-1.31 (m, 2H, CH<sub>3</sub>), 1.46-1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.75-1.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 3.42 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H, CH-Br), 3.93 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.86-6.89 (m, AA'XX', 2H, ArH), 6.93-6.96 (m, AA'XX', 2H, ArH); <sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 22.6, 25.2, 27.9, 29.0, 32.6, 33.6, 68.0, 115.6, 119.9, 132.2, 156.4; R<sub>f</sub> = 0.54 (hexano).

#### 1,2-di(alcoxi)bencenos

En un matraz seco se disuelven 35.9 mmol de catecol y 215.4 mmol de carbonato potásico (99 %) en 50 mL de dimetilformamida. La mezcla de reacción se lleva a reflujo (120 °C) y se añaden 75.4 mmol de 1-iodohexano o 1-bromodecano para obtener el **1,2-di(hexiloxi)benceno (1)** o **1,2-di(deciloxi)benceno (2)**, respectivamente. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación durante 24 horas y se extrae con una mezcla acetato de

---

<sup>1</sup>Courme, C.; Gillon, S.; Gresh, N.; Vidal, M.; Garbay, C.; Florent, J.-F.; Bertounesque, E., *Tetrahedron Lett.*, 49, **2008**, 4542-4545.



etilo/hexano (1/1) / agua destilada. Las fracciones orgánicas se combinan, se secan con sulfato magnesio anhidro, se filtra y el disolvente es eliminado a presión reducida. Finalmente, el producto obtenido se purifica siguiendo su correspondiente método de purificación.

**1,2-di(hexiloxi)benceno (1)** se obtiene en un rendimiento cuantitativo como un aceite incoloro.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36-1.42 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 1.49-1.56 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82-1.89 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.0 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.92 (s, 4H, ArH); IR (NaCl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1589, 1506 (arC-C), 1251 (C-O);  $R_f = 0.54$  (hexano).

**1,2-di(deciloxi)benceno (2)** se purifica por recristalización en etanol. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt: 70 %.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.89 (d,  $J = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.49 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75-1.85 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.88 (s, 4H, ArH); IR (NaCl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1589, 1506 (arC-C), 1256 (C-O);  $R_f = 0.22$  (hexano/diclorometano 4/1).

### Trifenilenos monohidroxipentaalcoxilados y hexaalcoxilados

En un matraz se disuelven 4.3 mmol de **1** o **2** en 75 mL de diclorometano destilado junto con 4-6 gotas de ácido sulfúrico (98 %). Bajo agitación, se adicionan lentamente 12.9 mmol de tricloruro de hierro (97 %) y se deja reaccionar durante 24 horas. La mezcla de reacción se vierte con cuidado sobre 60 mL de metanol y se agita durante 1 hora. Después se introduce la mezcla en el refrigerador durante 8 horas. El sólido resultante se filtra y se lava con metanol. Finalmente, el crudo se purifica por cromatografía de columna con hexano/acetato de etilo como eluyente en distintas proporciones para obtener los trifenilenos monohidroxipentaalcoxilados (**3** y **4**) y los pentaalcoxilados (**TPC<sub>6</sub>** y **TPC<sub>10</sub>**), tal y como se describe a continuación.

**2,3,6,7,10-Pentahexiloxi-11-hidroxitrifeníleno (3)** se purifica por cromatografía de columna usando hexano/acetato de etilo (9/1) como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco con un matiz grisáceo. Rdt: 21 %. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.89 (m, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.36–1.42 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.61 (m, 20H, Csp<sup>3</sup>), 1.90-1.99 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 4.23 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.91 (s, 1H, OH), 7.77 (s, 4H, ArH), 7.82-7.83 (m, 4H, ArH), 7.96 (s, 1H, ArH); R<sub>f</sub> = 0.47 (hexano/acetato de etilo 9/1).

**2,3,6,7,10-Pentadeciloxi-11-hidroxitrifeníleno (4)** se purifica por cromatografía de columna usando hexano/acetato de etilo (9/0.3) como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco con un matiz grisáceo. Rdt: 23 %. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.29–1.42 (m, 60H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.61 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 1.90-1.97 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 4.23 (t, *J* = 6.8 Hz, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.28 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.91 (s, 1H, OH), 7.77 (s, 4H, ArH), 7.81-7.84 (m, 4H, ArH), 7.96 (s, 1H, ArH); R<sub>f</sub> = 0.11 (hexano/acetato de etilo 9.5/0.3)

**2,3,6,7,10,11-Hexahexiloxitrifeníleno (TPC<sub>6</sub>)** se purifica por cromatografía de columna usando hexano/acetato de etilo (9/1) como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco con un matiz grisáceo. Rdt: 53 %. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.36–1.47 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.62 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.90-1.97 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 4.23 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H, OCH<sub>2</sub>), 7.84 (s, 6H, ArH); R<sub>f</sub> = 0.70 (hexano/acetato de etilo 9/1)

**2,3,6,7,10,11-Hexadeciloxitrifeníleno (TPC<sub>10</sub>)** se purifica por cromatografía de columna usando hexano/acetato de etilo (9/0.3) como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco con un matiz grisáceo. Rdt: 55 %. <sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.80-0.93 (m, 18H, CH<sub>3</sub>), 1.20-1.41 (m, 72H, CH<sub>2</sub>), 1.49-1.65 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.99 (m, 12H,

CH<sub>2</sub>), 4.15-4.30 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 7.83 (s, 6H, ArH); R<sub>f</sub> = 0.22 (hexano/acetato de etilo 9.5/0.3)

#### 6.9.2. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas A-TPC<sub>n</sub>

En un matraz seco se disuelven 0.17 mmol del correspondiente 2,3,6,7,10-Pentaalcoxi-11-hidroxitrifeníleno (**3**) o (**4**), 1.0 mmol de carbonato potásico y 0.17 mmol de 1-azido-4-(6-bromohexiloxibenceno) (**6**) en 30 mL de butanona. La mezcla de reacción se lleva a reflujo y se deja reaccionar durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y se purifica el crudo resultante por cromatografía de columna. Una vez purificados los productos se utilizan rápidamente para obtener los derivados T-TPC<sub>n</sub>.

**2-(6-(4-azidofenil)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentahexiloxitriphenileno (A-TPC<sub>6</sub>)** se purifica por cromatografía de columna usando hexano/acetato de etilo (9/1) como eluyente. El producto se presenta como un sólido amarillo. Rdt: 48 %. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.92-0.95 (m, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.35-1.45 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.62 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.88-1.99 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.21-4.26 (m, 12H, OCH<sub>2</sub>), 6.85-6.88 (m, AA'XX', 2H, ArH), 6.92-6.94 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.84 (s, 6H, ArH); <sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.0, 22.6, 25.8, 29.4, 31.7, 68.2, 69.5, 69.6, 69.7, 69.8, 107.2, 107.3, 107.4, 115.7, 119.9, 123.6, 123.7, 148.8, 148.9, 149.0, 156.5; IR (NaCl) ν (cm<sup>-1</sup>) 2918, 2850 (C-C), 2112 (N<sub>3</sub>), 1610, 1523, 1504 (arC-C), 1256 (C-O); MS (MALDI+, ditranol): 935.9 [M-N<sub>2</sub>+2H]<sup>+</sup>, 920.9 [M-N<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>, 844.8 [M-N<sub>3</sub>Ph+H]<sup>+</sup>, 744.8 [M-N<sub>3</sub>PhOC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>+H]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>60</sub>H<sub>87</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: 961.65); R<sub>f</sub> = 0.48 (hexano/acetato de etilo 9/1)

**2-(6-(4-azidofenil)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentadeciloxitriphenileno (A-TPC<sub>10</sub>)** se purifica por cromatografía de columna usando hexano/acetato de

etilo (10/0.5) como eluyente. El producto se presenta como un aceite marrón. Rdt: 95 %.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.88-0.92 (m, 15H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.38 (m, 60H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52-1.65 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71-2.00 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 3.89-3.97 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.21-4.29 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86-6.88 (m, AA'XX', 2H, ArH), 6.92-6.94 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.86 (s, 6H, ArH);  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.7, 26.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 68.2, 69.5, 69.6, 69.7, 69.8, 69.9, 104.3, 106.4, 107.2, 107.3, 107.4, 107.6, 115.6, 119.9, 122.9, 123.2, 123.6, 123.9, 132.1, 145.2, 145.8, 148.8, 149.0, 156.4; IR (NaCl)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2917, 2849 (C-C), 2112 ( $\text{N}_3$ ), 1611, 1520, 1506 (arC-C), 1257 (C-O); MS (MALDI+, ditranol): 1239.2  $[\text{M}]^+$ , 1216.3  $[\text{M}-\text{N}_2+2\text{H}]^+$ , 1025.1  $[\text{M}-\text{N}_3\text{PhOC}_6\text{H}_{12}\text{O}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{80}\text{H}_{127}\text{N}_3\text{O}_7$ : 1241.9);  $R_f$  = 0.34 (hexano/acetato de etilo 9/0.5).

### 6.9.3. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos $T\text{-TPC}_n$

La síntesis de **T-TPC<sub>6</sub>** y **T-TPC<sub>10</sub>** se lleva a cabo utilizando el procedimiento sintético descrito para la obtención de la serie **T** y serie **TB** en el apartado 4.8 a partir del núcleo **I** y las azidas aromáticas **A-TPC<sub>n</sub>**.

**2,4,6-tris(1-(4-(6-((3,6,7,10,11-pentahexiloxitriphenil-2-il)oxi)hexiloxi)fenil)-1,2,3-triazol-4-il)-1,3,5-triazina (T-TPC<sub>6</sub>)** se purifica por cromatografía de columna usando diclorometano/acetato de etilo (10/0.5) como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarilla. Rdt: 30 %.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.82-0.95 (m, 45H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29-1.44 (m, 60H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48-1.59 (m, 42H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84-1.99 (m, 42H,  $\text{CH}_2$ ), 4.0-4.1 (m, 6H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.14-4.28 (m, 36H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.03-7.09 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.71-7.87 (m, 24H, ArH), 9.10 (s, 3H, triazol);  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.0, 22.6, 25.8, 25.9, 29.2, 29.4, 29.6, 31.6, 60.3, 68.3, 69.4, 69.5, 69.6, 69.7, 107.1, 107.2, 107.3, 115.3, 122.3, 123.5, 123.6, 125.0, 128.8, 129.8, 130.9, 135.1, 145.7, 148.8, 148.9, 149.0, 159.8, 166.8, 166.5, 171.1, 183.6; Anal. Calcd for  $\text{C}_{189}\text{H}_{264}\text{N}_{12}\text{O}_{21}$ : C, 74.67; H, 8.75; N, 5.53 Encontrado: C, 74.58; H, 8.85; N, 5.26; MS (MALDI+, ditranol): 3038.9  $[\text{M}]^+$ , 3062.4  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{189}\text{H}_{264}\text{N}_{12}\text{O}_{21}$ : 3038.0;

C<sub>189</sub>H<sub>264</sub>N<sub>12</sub>NaO<sub>21</sub>: 3060.9); TGA 4%: 295 °C; DTGA: 411 °C Rf = 0.35 (diclorometano/acetato de etilo 10/0.5).

**2,4,6-tris(1-(4-(6-((3,6,7,10,11-pentadeciloxitrifenilen-2-il)oxi)hexiloxi)fenil)-1,2,3-triazol-4-il)-1,3,5-triazina (T-TPC<sub>10</sub>)** se purifica por cromatografía de columna usando diclorometano/acetato de etilo (10/0.5) como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarilla. Rdt: 35 %. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.80-0.92 (m, 45H, CH<sub>3</sub>), 1.19-1.38 (m, 180H, CH<sub>2</sub>), 1.50-1.63 (m, 42H, CH<sub>2</sub>), 1.85-2.00 (m, 42H, CH<sub>2</sub>), 4.0-4.1 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>), 4.14-4.28 (m, 36H, OCH<sub>2</sub>), 7.05-7.08 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.74-7.74 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.84 (s, 18H, ArH), 9.09 (s, 3H, triazol); <sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.1, 22.7, 23.4, 25.9, 26.0, 26.2, 26.4, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 68.4, 69.5, 69.6, 69.7, 69.8, 107.2, 107.3, 107.4, 107.5, 115.4, 122.2, 123.5, 123.6, 123.7, 125.0, 129.4, 129.8, 135.2, 145.7, 148.8, 148.9, 149.0, 159.8, 166.7; Anal. Calcd para C<sub>249</sub>H<sub>384</sub>N<sub>12</sub>O<sub>21</sub>: C, 77.04; H, 9.97; N, 4.33 Encontrado: C, 77.02; H, 9.92; N, 4.20; HRMS (MALDI+, ditranol): 3881.4550 [M]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>249</sub>H<sub>384</sub>N<sub>12</sub>O<sub>21</sub>: 3881.7811); TGA 4%: 283 °C; DTGA: 420 °C; Rf = 0.3 (diclorometano/acetato de etilo 9/0.5).



## **7. Compuestos derivados de bistriazoliltriazina (Series BT y BTB)**





## 7. Compuestos derivados de bistriazoliltriazina (Series BT y BTB)

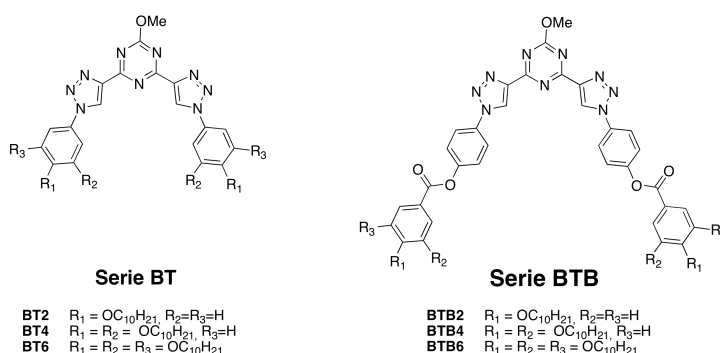
Las estructuras estudiadas en este capítulo derivan del núcleo con forma doblada 2-metoxi-4,6-bis(1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (**BT**). La versatilidad del procedimiento de síntesis puesto a punto nos permite preparar el núcleo **BT** y funcionalizarlo doblemente con las azidas aromáticas (**AT-AB**) para dar lugar a cristales líquidos no convencionales debido a su forma doblada (o en V). Estos derivados guardan una clara similitud estructural con los cristales líquidos con forma doblada también llamados "*bent-core*" o "de tipo banana", por lo que pueden tener un valor añadido si presentan propiedades similares a ellos como la de dar lugar a mesofases con orden polar y quiralidad a pesar de ser moléculas aquirales.<sup>1</sup>

Se distinguen dos series en función del sustituyente introducido (Figura 7.1).

a. Derivados del núcleo **BT** sustituidos con grupos alcoxifenilos (serie **BT**).

b. Derivados del núcleo **BT** sustituidos con grupos alcoxibezoiloifenilos (serie **BTB**).

Ambas series se han preparado con 3, 6 y 9 cadenas terminales *n*-deciloxi para realizar estudios estructura-actividad.



**Figura 7.1.** Estructura molecular de los derivados de la serie **BT** y serie **BTB**.

<sup>1</sup>Reddy, R. A.; Tschierske, C., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 907-961.

## 7.1. Introducción general a los cristales líquidos con forma doblada

El estudio exhaustivo de cristales líquidos con forma doblada es relativamente reciente y se ha desarrollado a partir del trabajo publicado en 1996 por Takezoe et al., en el que describen los primeros cristales líquido con una particular forma doblada de tipo V y detectan respuesta ferroeléctrica con moléculas aquirales.<sup>2</sup> Desde entonces la comunidad científica estudia con gran devoción este tipo de compuestos y se genera un campo con entidad propia, como es el de los cristales líquido tipo banana. Estos cristales líquido poseen un orden polar que permite obtener valores de polarización espontánea muy superiores a los cristales líquidos calamíticos ferroeléctricos, lo que suscita el interés de los investigadores por su potencial aplicación en dispositivos electroópticos.<sup>3</sup> El estudio desde un punto de vista estructura-actividad sigue siendo habitual en estos materiales, ya sea tanto por sustitución en la unidad angular,<sup>4</sup> por tipo de unidad angular<sup>5</sup> como por la naturaleza de las cadenas terminales.<sup>6</sup>

---

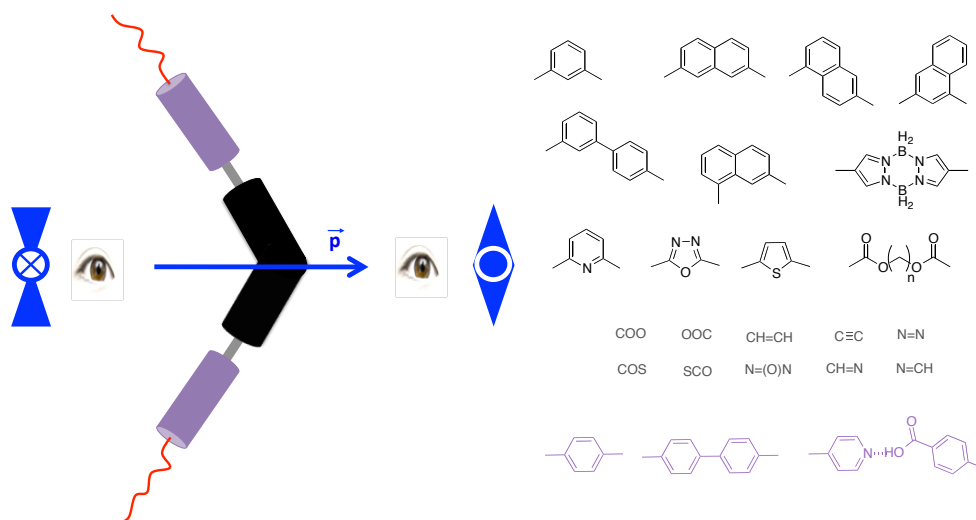
<sup>2</sup>Niori, T.; Sekine, T.; Watabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H., *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1231-1233.

<sup>3</sup>a) Etxebarria, J.; Ros, M. B., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2919-2926; b) Pelzl, G.; Weissflog, W., *Mesophase Behavior at the Borderline between calamitic and "Banana-shaped" Mesogens*, **2007**, Ed. Springer. c) Takezoe, H.; Takanishi, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, 45, 597-625; d) Reddy, R. A.; Tschierske, C. J., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 907-961; e) Ros, M. B.; Serrano, J. L.; de la Fuente, M. R.; Folcia, C. L. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5093-5098.

<sup>4</sup>Weissflog, W.; Murthy, H. N. S.; Diele, S.; Pelzl, G., *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2006**, 364, 2657-2679.

<sup>5</sup>Gimeno, N.; Clemente, M. J.; Forcén, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B., *New J. Chem.*, **2009**, 33, 2007-2014.

<sup>6</sup>Gimeno, N.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; de la Fuente, M. R.; Alonso, I.; Folcia, C. L.; Ros, M. B., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4620-4630.



**Figura 7.2.** Esquema representativo de las moléculas con forma doblada o tipo V con su momento dipolar neto ( $p$ ). Los fragmentos moleculares orgánicos habitualmente encontrados en sus estructuras se muestran a la derecha con los colores correspondientes a modo de leyenda.

La gran mayoría de estas moléculas, como se aprecia en la Figura 7.2, poseen un ángulo central de  $120^\circ$  debido a la disustitución de 1,3-bencenos, 2,6-piridinas y 3,4'-bifenilos o 2,7-naftalenos.<sup>3b,3d,3e,7</sup> Aunque el requisito de un ángulo de  $120^\circ$  en la estructura molecular es importante para la obtención de moléculas tipo banana, no es una condición restrictiva y se han descrito ejemplos como los derivados de oxadiazol<sup>8</sup> que poseen ángulos mayores de  $135^\circ$  o derivados 1,7-disustituidos de naftaleno que poseen un ángulo de  $60^\circ$ ,<sup>9</sup>

<sup>7</sup>(a) Jáklí, A.; Bailey, C.; Harden, J., *Thermotropic Liquid Crystals. Recent Advances*, **2007**, ed. A. Ramamoorthy, Springer, The Netherlands; (b) Takezoe, H.; Takanishi, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, 45, 597-625; (c) C. Tschierske, C.; Dantlgraber, G., *Pramana*, **2003**, 61, 455; (d) Walba, D. M., *Top. Stereochem.*, **2003**, 24, 457-518; (e) Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 707-724.

<sup>8</sup>Kang, S.; Saito, Y.; Watanabe, N.; Tokita, M.; Takanishi, Y.; Takezoe, H.; Watabe, J., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 5205-5214.

<sup>9</sup>Lee, S. K.; Li, X.; Kang, S.; Tokita, M.; Watanabe, J., *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 4517-4522.

siendo los ángulos extremos para los que se han observado mesofases tipo banana. En nuestro grupo de investigación se han obtenido mesofases tipo banana con moléculas que no son puramente orgánicas como los compuestos de coordinación de boro derivados de pirazaboles 2,6-disustituidos que poseen una forma de tejado con un ángulo de  $135^\circ$  (Figura 7.2).<sup>10</sup>

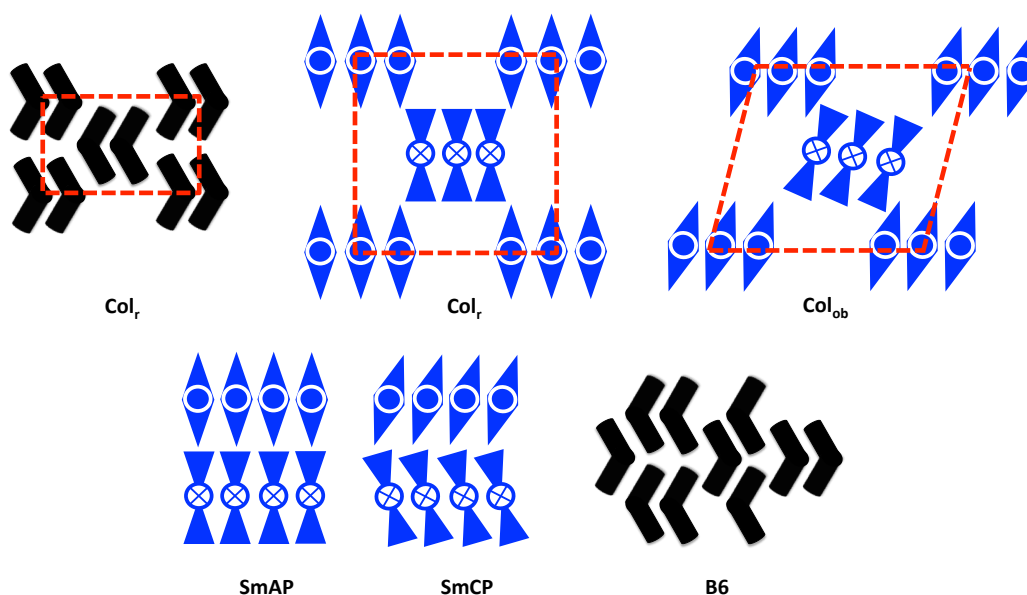
Las moléculas tipo banana presentan empaquetamientos muy compactos que posibilitan la generación de un orden polar por una transferencia de la polaridad molecular a la supraestructura. De este modo, se generan organizaciones no centrosimétricas de gran interés en la óptica no lineal (ONL) y en aplicaciones de materiales con propiedades piezoeléctricas.<sup>11</sup> Sin embargo, para los cristales líquidos (como sistemas fluidos que son) es energéticamente favorable evitar la polarización neta, por lo que los cristales líquidos tipo banana dan lugar a una gran variedad de mesofases en un intento de evitar dicha polarización (Figura 7.3).<sup>3d,12</sup> Estas mesofases suelen ser, en la mayoría de los casos, de tipo lamelar encontrándose las moléculas en el estado fundamental de forma antiparalela capa a capa (modo antiferroeléctrico) dando lugar a las mesofases SmCP y SmAP, según las moléculas en la capa posean inclinación o no, respectivamente.

---

<sup>10</sup>a) Cavero, E.; Lydon, D. P.; Uriel, S.; de la Fuente, R. M.; Serrano, J. L.; Giménez, R., *Angew. Chem. Int.*, **2007**, 46, 5175-5177; b) Cavero, E.; Beltrán, E.; de la Fuente, M. R.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6230-6239.

<sup>11</sup>a) Pintre, I. C.; Serrano, J. L.; Ros, M. B.; Martínez-Perdiguero, J.; Alonso, A.; Ortega, J.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Alicante, R.; Villacampa, B., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 2965-2971; b) Etxebarria, J.; Ros, M. B., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2919-2926; c) Hennrich, G.; Omenat, A.; Asselberghs, I.; Foerier, S.; Clays, K.; Verbiest, T.; Serrano, J. L., *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 4310-4313; d) Ortega, J.; Gallastegui, J. A.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Gimeno, N.; Ros, M. B., *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 579-584; e) Ortega, J.; Pereda, N.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Ros, M. B., *Phys. Rev., E*, **2000**, 63, 011702.

La mesofase SmCP, es la más común y más estudiada en este tipo de compuestos por su orden polar y quiralidad supramolecular.<sup>13</sup>



**Figura 7.3.** Modos más habituales de organización antiferroeléctrica adoptados por moléculas con geometría tipo V. En azul representadas las mesofases que presentan conmutación bajo campo eléctrico.

<sup>12</sup>a) Takezoe, H.; Takanishi, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, 45, 597-625; b) Araoka, F.; Ha, N. Y.; Park, B.; Wu, J. W.; Takezoe, H., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, 137801.

<sup>13</sup>a) Keith, C.; Dantlgraber, G.; Reddy, R. A.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3796-3805; b) Keith, C.; Reddy, R. A.; Hauser, A.; Baumeister, U.; Tschierske, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3051-3066; d) Link, D. R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Clark, N. A.; Korblova, E.; Walba, D. M., *Science*, **1997**, 278, 1924-1927.

Otro modo de evitar la polarización macroscópica es a base de formar complejas estructuras helicoidales o dar lugar a una distribución al azar de planos esmécticos. De este modo se generan las denominadas mesofases onduladas con ordenaciones tanto ferro como antiferroeléctricas. Sin embargo, la estructura de este tipo de mesofases aún suscita controversia y está por determinar inequívocamente.<sup>14</sup>

Las mesofases con celdilla rectangular ( $Col_r$ ) u oblicua ( $Col_{ob}$ ), denominadas mesofases moduladas, son otro modo de escapar de la polarización macroscópica. En este caso se logra a base de frustrar ("romper") las capas parcialmente y favorecer, así, el orden antiparalelo entre fragmentos de capa adyacentes (Figura 7.3). Ambas mesofases, pueden dar lugar a comportamiento ferro y antiferroelectrico bajo campo eléctrico.<sup>6,15</sup>

Si los fragmentos de la capa son tan pequeños que no hay posibilidad de formar una celdilla bidimensional, se dice que la mesofase es lamelar intercalada (B6) (Figura 7.3).

---

<sup>14</sup>a) Coleman, D. A.; Jones, C. D.; Nakata, M.; Clark, N. A.; Weissflog, W.; Fodor-Csorba, K.; Watabe, J.; Novotna, V.; Hamplova, V., *Phys. Rev. E*, **2008**, 77, 021703; b) Yelamaggad, C. V.; Shanker, G.; Hiremath, U. S.; Prasad, S. K., *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18, 2927-2949; c) Pociecha, D.; Cepic, M.; Gorecka, E.; Mieczkowski, J., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, 185501; d) Goodby, J. W., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 18, 2927-2949.

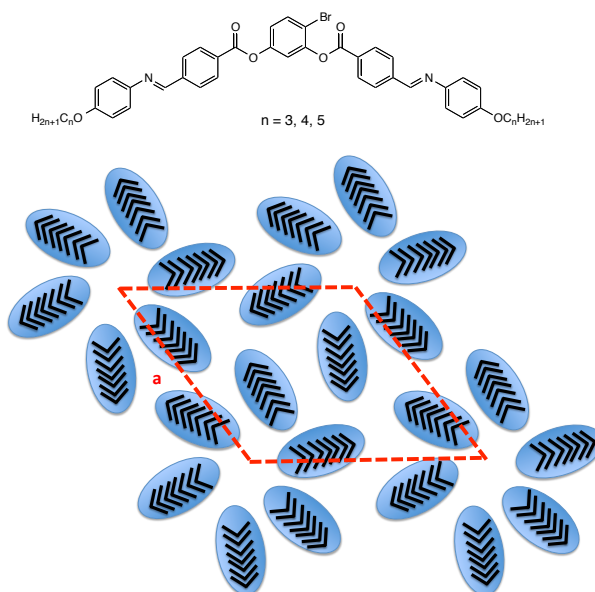
<sup>15</sup>a) Reddy, R. A.; Raghunathan, V. A.; Sadashiva, B. K., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 274-283; b) Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pociecha, D.; Reddy, R. A.; Mehl, G. H.; Tschierske, C., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1722-1733; c) Szydłowska, J.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Bruce, D. W.; Gorecka, E.; Pociecha, D.; Guillon, D., *Phys. Rev. E*, **2003**, 67, 031702.

Tras esta, más que breve, introducción a los cristales líquidos tipo banana y a sus mesofases más comunes, nos vamos a centrar en moléculas con geometría doblada que no han dado lugar a mesofases tipo banana. Sobre todo, en los escasos compuestos con geometría doblada que presentan verdaderas mesofases columnares, no moduladas, por apilamiento de agregados moleculares.

En primer lugar, es necesario describir el ejemplo descrito por Kang et. al por tratarse de un ejemplo frontera, a mi juicio, entre mesofases columnares convencionales y moduladas.<sup>16</sup> Los autores describen las propiedades de 4-bromo derivados del conocido mesógeno tipo banana P-*n*-O-PIMB (Figura 7.4).<sup>17</sup> Enfriando desde el estado isotrópico, los derivados con cadenas terminales de 3 a 5 átomos de carbono presentan una mesofase B<sub>x</sub> que evoluciona a una mesofase M antes de cristalizar. Sorprendentemente, los estudios de Rayos X revelan la existencia de un patrón bidimensional hexagonal para la mesofase M, con un parámetro de red de 120 Å. Por estimaciones de densidad, llegan a la conclusión de que hay unas 45 moléculas por nodo de la red. Con esta información, proponen que el orden lamelar es frustrado de forma que se generan seis fragmentos que se disponen circularmente conteniendo entre 8 y 7 moléculas para dar lugar a un orden hexagonal (Figura 7.4). Esta mesofase no está considerada como modulada pero debería incluirse como tal ya que su generación no difiere respecto a las mesofases moduladas Col<sub>r</sub> y Col<sub>ob</sub> de las moléculas banana.

---

<sup>16</sup>Kang S.; Jirakorn, T.; Takezoe, H.; Ogino, K.; Doi, T.; Takahashi, T., *Liq. Cryst.*, **2004**, 31, 1323-1336.



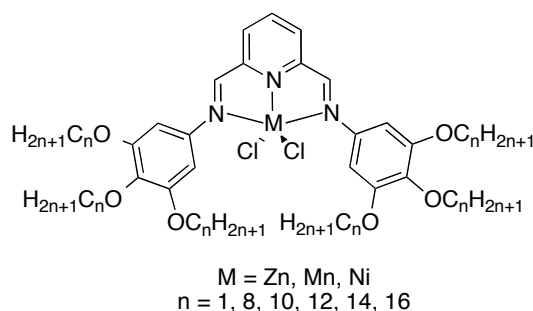
**Figura 7.4.** Estructura molecular de los derivados 4-Br-P-*n*-O-PIMB y modelo propuesto para la simetría hexagonal derivada de la frustración de las capas.

La formación de agregados moleculares basados en moléculas con forma de V que den lugar a verdaderas mesofases columnares es más escasa.

Donnio et al. describen complejos de 2,6-bis(3',4',5'-trialcoxifeniliminometil)piridina con Mn, Ni y Zn (Figura 7.5).<sup>17</sup> Estos metalomesógenos poseen mesofases columnares de tipo hexagonal en su gran mayoría, aunque también se observa simetría rectangular y oblicua. Los autores proponen que la interacción dipolo-dipolo favorece el apilamiento antiparalelo, pero la fuerza que gobierna la estabilización del estado mesomorfo es la demanda ésterica de las cadenas, que mantienen las partes rígidas y aromáticas enfrentadas para dar lugar al apilamiento antiparalelo de sus momentos dipolares que contribuye a un llenado eficiente del volumen libre del disco. Comentar que el ligando desnudo no es mesomorfo porque no posee una geometría tipo V tan marcada como la que fuerza la coordinación a los metales.

<sup>17</sup>Morale, F.; Date, R. W.; Guillon, D.; Bruce, D. W.; Finn, R. L.; Wilson, C.; Blake, A.; Schröder, M.; Donnio, B., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 2484-2501.





**Figura 7.5.** Estructura molecular de los metalomesógenos descritos por Donnio et al.

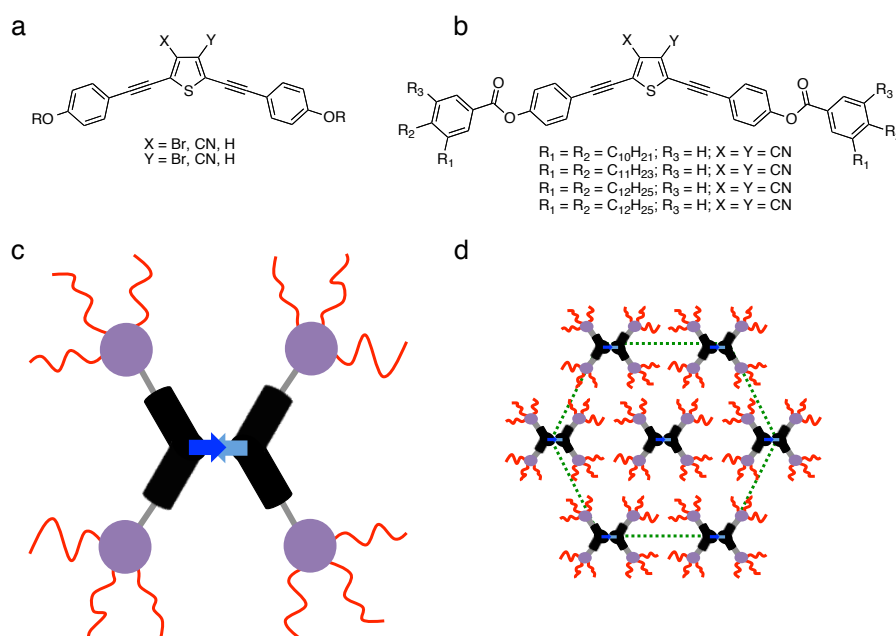
Queda claro que es necesario tener moléculas con fuertes dipolos laterales para crear organizaciones columnares a partir de una geometría tipo V. Los metalomesógenos, además de forzar un determinado tipo de geometría molecular al coordinarse el centro metálico con el ligando, también favorecen la formación de dipolos en la zona molecular que sufre la coordinación.

En 1999 Swager et al. describen una serie de moléculas orgánicas con forma doblada basadas en tiofenos 2,5-disustituidos con ariletinilos *p*-alcoxilados que poseen grupos ciano y/o bromo en posiciones 3,4 del heterociclo (Figura 7.6a).<sup>18</sup> Aunque estos derivados exhiben sólo mesofases nemáticas, debido al fuerte dipolo lateral que presentan las moléculas por la sustitución de las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno, fueron fuente de inspiración para el diseño de cristales líquidos similares tetra y hexacatenares que combinan una geometría doblada (2,5-disustitución del tiofeno con ramas policatenares), con un dipolo lateral grande causado por la sustitución 3,4 del anillo de tiofeno con grupos bromo o ciano (Figura 7.6b).<sup>19</sup>

<sup>18</sup>Kishikawa, K.; Harris, M. C.; Swager, T. M., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 867-871.

<sup>19</sup>a) Levitsky, I. A.; Kishikawa, K.; Eichhorn, S. H.; Swager, T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2474-2479; b) Eichhorn, S. H.; Paraskos, A. J.; Kishikawa, K.; Swager, T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12742-12751.

Así, Swager fue el pionero en aplicar su modelo de apilamiento antiparalelo descrito en metalomesógenos, en mesógenos columnares puramente orgánicos con una geometría desfavorable para el mesomorfismo columnar (Figura 7.6b). En estos artículos se describe un detallado estudio de la influencia del ángulo, sustitución y la fuerza del dipolo lateral en la formación y estabilidad de las mesofases. Se encuentra una disminución e incluso supresión total del mesomorfismo para los derivados sin sustitución y 3,4-disustituidos con bromo, siguiendo la tendencia de que la incorporación de núcleos doblados desestabilizan las mesofases porque poseen restringido el movimiento rotacional de las moléculas.<sup>20</sup> Sin embargo, los derivados



**Figura 7.6.** Estructura molecular de los derivados de tiofeno (a) con grupos ariletinil y (b) policatenares (que presentan Col<sub>h</sub>). (c) Modo de empaquetamiento antiparalelo de los tiofenos para dar el disco basado en dímeros moleculares. (d) Malla bidimensional hexagonal descrita por los dímeros en la Col<sub>h</sub>.

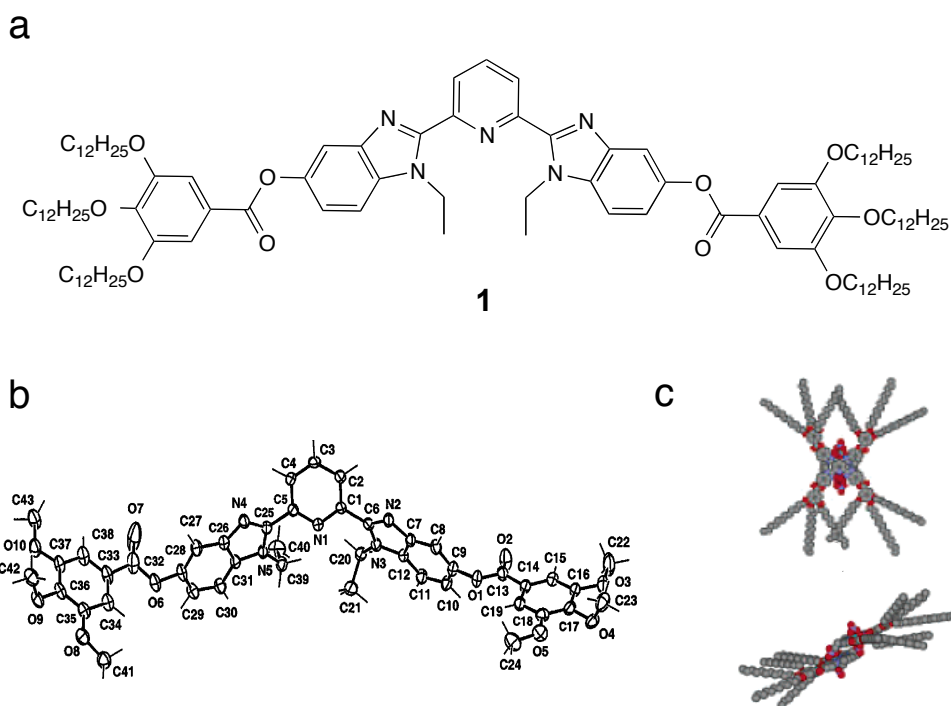
<sup>20</sup>a) Dingemans, T. J.; Murthy, N. S.; Samulski, E. T., *J. Phys. Chem B*, **2001**, 105, 8845-8860; b) Fazio, D.; Mongin, C.; Donnio, B.; Galerne, Y.; Guillon, D.; Bruce, D. W., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2852-2863; c) Friedman, M. R.; Toyne, K. J.; Goodby, J. W.; Hird, M., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 2759-2772; d) Dingemans, T. J.; Samulski, E. T., *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 131-136.

tetracatenares con un mayor dipolo lateral causado por la disustitución de grupos ciano, presentan mesofases en un amplio rango de temperaturas de tipo nemático, esméctico (SmC) o columnar hexagonal al ir aumentando la longitud de las cadenas periféricas. Los derivados tetracatenares con cadenas alcoxílicas de diez a doce átomos de carbono y el derivado hexacatenar con cadenas de doce átomos de carbono, presentan mesofases columnares hexagonales con dos moléculas por celdilla unidad, lo que está de acuerdo con la formación de dímeros moleculares que enfrentan sus dipolos para dar lugar a discos que se apilan dando lugar a mesofases columnares (Figura 7.6c, d).

Piguet et al. describen una serie de ligandos de 2,6-bis(1-etilbencimidazol-2-il)piridina con geometría doblada basados que dan lugar a metalomesógenos por coordinación con lantánidos.<sup>21</sup> El ligando hexacatenar tridentado con cadenas de doce átomos de carbono **1** exhibe una mesofase columnar hexagonal a temperatura ambiente por apilamiento antiparalelo de dímeros moleculares que enfrentan sus dipolos disco a disco (Figura 7.7). De igual manera, este mesomorfismo columnar hexagonal es mantenido al coordinarse a metales como Lu (III), Er (III), Tm (III) y Yb (III) pero en este caso el apilamiento antiparalelo consiste en monómeros que se apilan de forma antiparalela a lo largo de las columnas. Con metales de mayor tamaño como el Eu (III), Dy (III), Gd (III), Tb (III), Sm (III) y Ho(III) dan lugar a mesofases cúbicas debido a grandes disclinaciones y dislocaciones puntuales que provocan un aumento del volumen localizado en la zona central de las moléculas.

---

<sup>21</sup>Terazzi, E.; Torelli, S.; Bernardinelli, G.; Rivera, J.-P.; Bønech, J.-M.; Bourgogne, C.; Donnio, B.; Imbert, D.; Bünzli, J.-C. G.; Pinto, A.; Jeannerat, D.; Piguet, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 888 – 903.



**Figura 7.7.** (a) Estructura molecular del derivado **1**. (b) Estructura resuelta por DRX de monocristal. (c) Representación del apilamiento antiparalelo de los complejos formados por **1** en la mesofase columnar hexagonal a lo largo del eje columnar y en el plano perpendicular a él.

Más recientemente, Gorecka et al. ha sido pionera en describir unos compuestos puramente orgánicos policatenarios cuya estructura molecular consta de un anillo central de piridina disustituido en las posiciones 3 y 5 con dos ramas policatenarios de cuatro anillos aromáticos.<sup>22</sup> A su vez, estos derivados se han modificado de forma independiente en el núcleo angular (X,Y), parte central (V) y terminal (Z, W) (Figura 7.8a). Los compuestos se caracterizan por presentar una transición Col<sub>h</sub>-Col<sub>h</sub>P con un descenso de birrefringencia asociado (siendo Col<sub>h</sub>P una fase poco habitual de tipo columnar hexagonal polar). Por estudios de DRX, se determina que el número de moléculas por celdilla unidad es entre 3-4 moléculas y que la transición Col<sub>h</sub>-Col<sub>h</sub>P lleva asociado un descenso de los parámetros de la celdilla hexagonal. Con esta información, los autores proponen dos disposiciones de las moléculas diferentes en los discos para ambas mesofases. En la mesofase Col<sub>h</sub> de mayor temperatura, se asume una disposición más o menos plana de las moléculas

en los discos tal y como es de esperar en mesofases columnares hexagonales convencionales. Sin embargo, debido a la geometría tipo V de los mesógenos y al dipolo lateral que genera el anillo de piridina, se genera una situación en la cual las moléculas se alzan sobre el plano del disco dirigiendo sus dipolos hacia el eje axial de la columna. Es decir, se produce un cambio en la forma del autoensamblaje molecular al pasar de una conformación discótica ( $\text{Col}_h$ ) a una conformación cónica ( $\text{Col}_h\text{P}$ ) (Figura 7.8c). Este modelo está de acuerdo con el descenso de birrefringencia observado y se confirma con el mapeo de densidad electrónica que concentra la densidad electrónica en el eje de las columnas en el caso de  $\text{Col}_h\text{P}$  (Figura 7.8d).

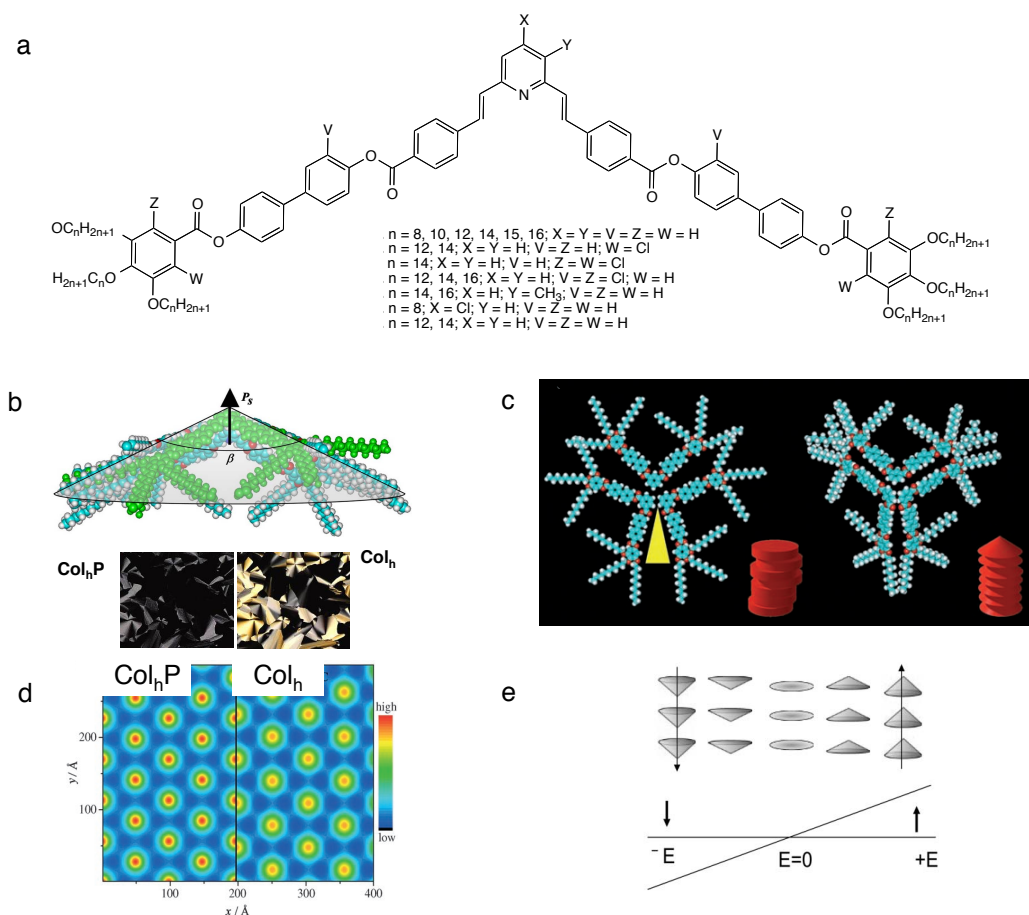
Lo más interesante desde el punto de vista de la Ciencia de Materiales, es la posibilidad que ofrecen estos derivados de obtener propiedades ferroeléctricas en materiales cristal líquido con un orden columnar polarizado en el eje de las columnas.<sup>23</sup> Sin embargo, estudios de las propiedades ferroeléctricas de estos derivados han puesto de manifiesto la complicada tarea de obtener verdaderos materiales columnares ferroeléctricos a partir de moléculas aquirales. Se puede concluir que aunque se da una polarización de las columnas en la transición  $\text{Col}_h\text{-Col}_h\text{P}$ , debe existir una correlación antiferroeléctrica en la mesofase columnar debido a la imposibilidad de obtener una señal de generación del segundo armónico (indicativa de la existencia de un orden polar) y la baja respuesta dieléctrica. Aunque una disposición antiferroeléctrica de las moléculas es imposible en una simetría hexagonal,<sup>24</sup> el modelo propuesto por los autores asume que las columnas están formando bloques de polarización opuesta a lo largo del apilamiento.

---

<sup>22</sup>a) Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Mieczkowski, J.; Matraszek, J.; Guillon, D.; Donnio, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15946-15947; b) Gorecka, E.; Pocięcha, D.; Matraszek, J.; Mieczkowski, J.; Shimbo, Y.; Takanishi, Y.; Takezoe, H., *Phys. Rev. E*, **2006**, 73, 031704.; c) Matraszek, J.; Mieczkowski, J.; Pocięcha, D.; Gorecka, E.; Donnio, B.; Guillon, D., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3377-3385.

<sup>23</sup>Takezoe, H.; Kishikawa, K.; Gorecka, E., *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 2412-2416.

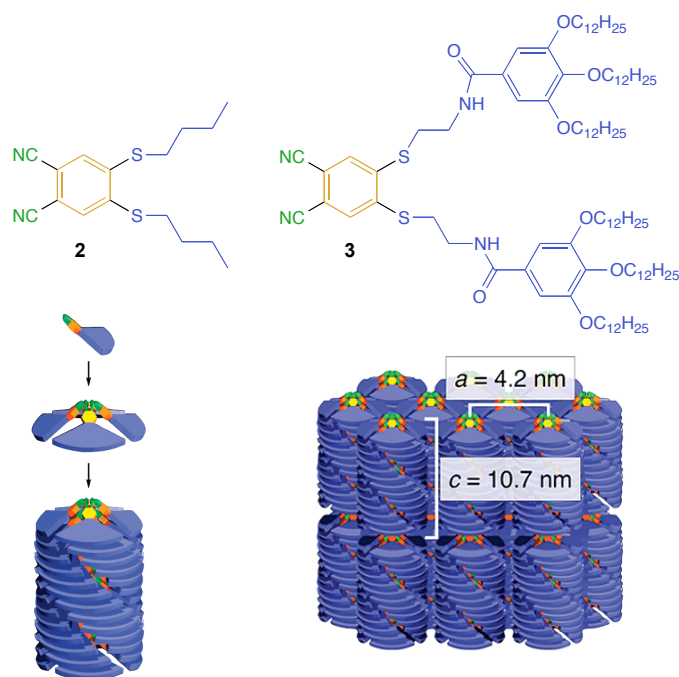
<sup>24</sup>Harris, M., *Nature*, **1999**, 399, 311-312.



**Figura 7.8.** (a) Estructura molecular de los derivados descritos por Gorecka et al.<sup>23</sup> (b) Empaquetamiento de las moléculas en la forma cónica ( $\beta$  = ángulo del cono;  $P_s$  = polarización). (c) Ensamblaje molecular de los discos en la mesofase  $Col_h$  y de los conos en la  $Col_hP$ . (d) Mapa de densidad electrónica en la mesofase  $Col_hP$  y  $Col_h$ . (e) Representación esquemática de la conmutación del orden polar bajo campo eléctrico.

Más recientemente, Takezoe y Aida et al. han conseguido obtener una mesofase columnar con polarización macroscópica a lo largo del eje columnar, a partir de moléculas aquirales (**2-3**) con forma de V basadas en 4,5-ditioftalonitrilos (Figura 7.9).<sup>25</sup>

<sup>25</sup>Miyajima, D.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8530-8531.

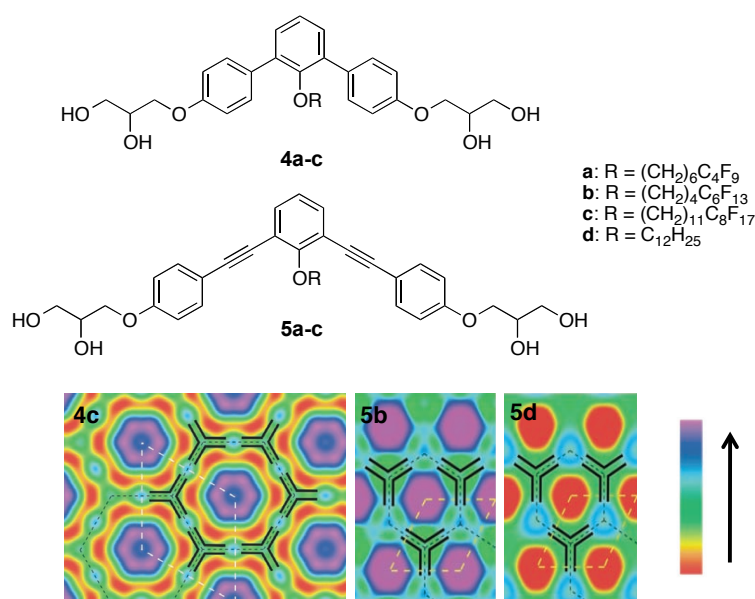


**Figura 7.9.** Estructura molecular de los 4,5-ditioftalatonitrilos **2-3** y su modo de autoensamblaje molecular para dar lugar a la mesofase columnar hexagonal.

Tanto **2** como **3**, presentan una mesofase columnar hexagonal de tipo enantiótopo con cuatro y tres moléculas por cono (Figura 7.9). El derivado **3** posee un orden polar en su mesofase tal y como indica la obtención de señal de generación del segundo armónico. Sin embargo, dicha polaridad no posee respuesta al aplicar campo eléctrico quizá debido a la rigidez del sistema supramolecular, por lo que el material no es ferroeléctrico siendo todavía un reto el obtener verdaderas mesofases columnares ferroeléctricas basadas en moléculas con geometría tipo V.

Otro tipo de supraestructuras columnares formadas por moléculas con geometría tipo V son aquellas que dan lugar a los denominados "panales" ("honeycombs"). Estas estructuras, están formadas por derivados bolaanfífilos que poseen una estructura en V con la contribución entrópica (cadenas flexibles) localizada en posición 2 del anillo de benceno central. Tschierske et al. describen una serie de compuestos con geometría doblada (**4a-c** y **5b-d**) que poseen una cadena hidrocarbonada o fluorada en el anillo central, mientras que los extremos de la molécula poseen grupos hidroxilo capaces de

dar lugar a enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos glicerol (Figura 7.10).<sup>26</sup> El diferente tamaño de las ramas (**4** y **5**) y tipo de cadenas (**a-d**), hace que se obtengan dos tipos de celdilla hexagonal (*p6mm* y *p3m1*) en las mesofases de estos compuestos. El párametro de red de los derivados **4c** y **5c** es de 4.37 nm y 5.12 nm, respectivamente, aproximadamente el doble que el encontrado para **5b** y **5d** (2.88 nm y 2.82 nm, respectivamente). Tras estudiar las mesofases por DRX y realizar los mapas de densidad electrónica, se concluye que la gran diferencia de tamaño entre las dos celdillas hexagonales se debe a la posición que ocupa la matriz generada por los enlaces de hidrógeno, ya que se encuentran situados entre los nodos de la red hexagonal en el caso de los derivados de mayor párametro de red como el **4c** (*p6mm*) o formando los nodos de la red hexagonal en el caso de **5c-d** (*p3m1*) (Figura 7.10).



**Figura 7.10.** Estructura molecular de los derivados bolaanfífilos y los mapas de densidad electrónica para derivados **4c** (*p6mm*) y **5c-d** (*p3m1*). En azul se representan los enlaces de hidrógeno de los grupos glicerol.

<sup>26</sup>Glettner, B.; Liu, F.; Zeng, X.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Ungar, G.; Tschierske, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6080-6083.



Lee et al. describen una serie de nona-*p*- fenilenos con cadenas oligoeter de diferente longitud en posición 2 del anillo central de benceno (Figura 7.11).<sup>27</sup> El derivado oligopropilénico de cadena corta **6**, se autoensambla en canales que dan lugar empaquetamientos bidimensionales hexagonales por apilamiento de hexámeros que rodean un continuo alifático a lo largo de las columnas (Figura 7.11b). Sin embargo, el derivado **9** con la mayor longitud de cadena da lugar a una estructura lamelar. Los derivados de longitud intermedia de cadena dan lugar a estructura tipo panel con formación de bloques a lo largo de las columnas con una simetría hexagonal (Figura 7.11c). Un efecto muy llamativo, es observado en la organización supramolecular presentada por los derivados con cadenas ramificadas (**10** y **11**). Estos compuestos, presentan canales columnares con simetría oblicua y una disposición de las moléculas en el disco inversa a la observada para los derivados con cadenas oligoeter. Siendo un trímero molecular, en lugar de un continuo alifático, la parte central del disco en este caso (Figura 7.11d).

---

<sup>27</sup>Kim, H.-J.; Jeong, Y.-H.; Lee, E.; Lee, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17371-17375.



**a**

**12**

**13**

**b**

**12**

**c**

CD / mdeg

$\lambda$  / nm

**12**

**13**

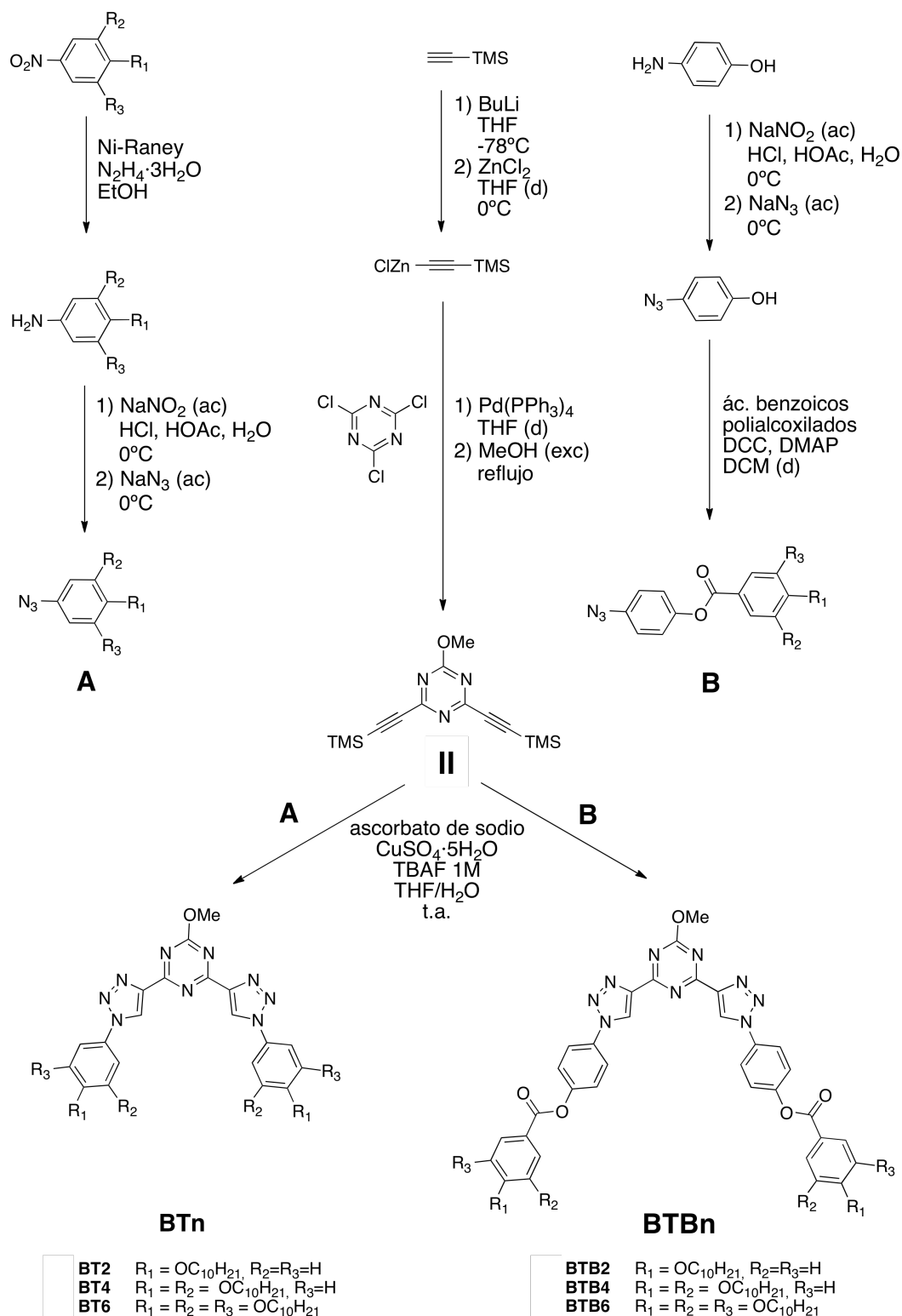
221

## 7.2. Síntesis

El procedimiento sintético de los compuestos de la serie **BT** y serie **BTB** se encuentra descrito en el Esquema 7.1. Las azidas aromáticas precursoras (**A** y **B**) son las mismas que las utilizadas para los derivados de la serie **T** y serie **TB** (capítulo 4).

En primer lugar se prepara el precursor 2-metoxi-4,6-bis(trimetilsililetinil)-1,3,5-triazina (**II**) (Esquema 7.1). La síntesis de este precursor se consigue por reacción de dos mol de clorotrimetilsililetinilzinc(II) por mol de cloruro cianúrico en presencia de tetraquistrifenilfosfinapaladio(0) para dar lugar a un diacoplamiento tipo Negishi en el anillo de triazina. En un segundo paso sintético se añade un exceso de metanol y se lleva la mezcla de reacción a reflujo con el fin de introducir un grupo metoxilo en el anillo de triazina y dar lugar al núcleo **C**, con un rendimiento global del 57 %. Este núcleo presenta un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN con dos singletes correspondientes a los protones de l grupo metoxilo (4.07 ppm) y a los metilos unidos a silicio (0.28 ppm).

Finalmente, los derivados de la serie **BT** y serie **BTB** se preparan en una sola etapa en la que tiene lugar la doble desprotección de los grupos etinilo y la doble cicloadición 1,3-dipolar de las azidas aromáticas al núcleo **C** en presencia de Cu(I). Las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente con rendimientos entre el 60 - 80 %. En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos aparece un singlete correspondiente al protón en posición 5 del anillo de triazol en torno a 8.90 - 8.95 ppm para los derivados de la serie **BT** y 9.00 ppm para la serie **BTB**. Ambas series también muestran un singlete a 4.30 ppm correspondiente a los protones del grupo metoxilo. Toda la información de los procedimientos sintéticos y la caracterización de los compuestos se encuentra recogida en el apartado 7.9.



**Esquema 7.1.** Esquema sintético para la síntesis de los derivados de la serie **BT** y **BTB**.

### 7.3. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de los compuestos de la serie **BT** y serie **BTB** se han caracterizado por termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica con luz polarizada (MOP). Los datos de las transiciones de fase correspondientes al primer ciclo de enfriamiento y segundo ciclo de calentamiento, se recogen en la Tabla 7.1.

**Tabla 7.1.** Propiedades térmicas y mesomorfas.

	T / °C ( $\Delta H$ (kJ/mol)) <sup>a</sup>
<b>BT2</b>	I 164 (22.4) Cr <sup>''</sup> 141 (9.0) Cr' 12 (4.1) Cr Cr 13 (3.8) [Cr'+Cr''] 169 <sup>b</sup> (37.6) I
<b>BT4</b>	I 100 Col <sup>c</sup> 96 (27.5) Col <sub>p</sub> Col <sub>p</sub> 104 (29.9) I
<b>BT6</b>	I 116 (9.2) Col <sub>h</sub> <sup>B</sup> 42 (13.0) Col <sub>h</sub> <sup>A</sup> Col <sub>h</sub> <sup>A</sup> 59 (13.2) Col <sub>h</sub> <sup>B</sup> 121 <sup>b</sup> (7.6) I
<b>BTB2</b>	220 <sup>d</sup> Cr' 70 <sup>e</sup> (5.8) Cr Cr 86 (4.0) Cr' 243 I <sup>desc.</sup>
<b>BTB4</b>	I 189 (47.3) Cr' 86 (51.2) Cr Cr 115 (37.8) Cr' 194 (48.4) I
<b>BTB6</b>	I 166 (29.4) Col <sub>h</sub> Col <sub>h</sub> 172 (27.5) I

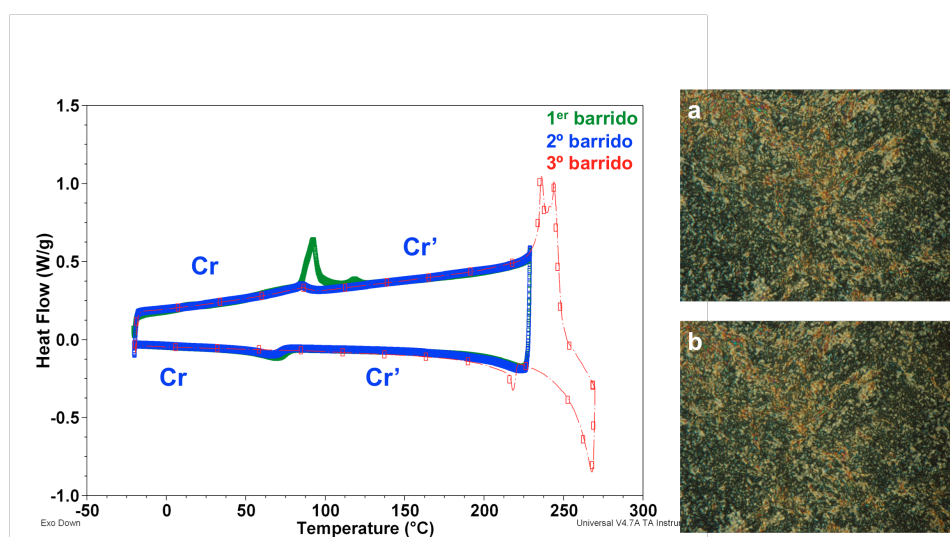
(a) Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal, Col<sub>p</sub> = fase columnar plástica, Cr = fase cristalina, I = líquido isotrópico, desc. = descomposicion. (b) Temperatura correspondiente al máximo de pico. (c) Asignada como columnar debido a la textura observada al POM. (d) Temperatura de curado. (e) Temperatura correspondiente al máximo de pico.

A continuación se describe el comportamiento térmico y las propiedades de cristal líquido de ambas series ordenadas según el número de cadenas periféricas.

El estudio termogravimétrico de los compuestos revela que todos los derivados, excepto **BTB2**, son estables por encima de sus puntos de aclaramiento (apartado 7.9).

El compuesto **BT2** se obtiene como un sólido cristalino que funde a 169 °C. En el proceso de enfriamiento desde el líquido isotrópico, se encuentra la cristalización a 164 °C seguida de dos transiciones cristal - cristal a 141 °C y a 12 °C, respectivamente.

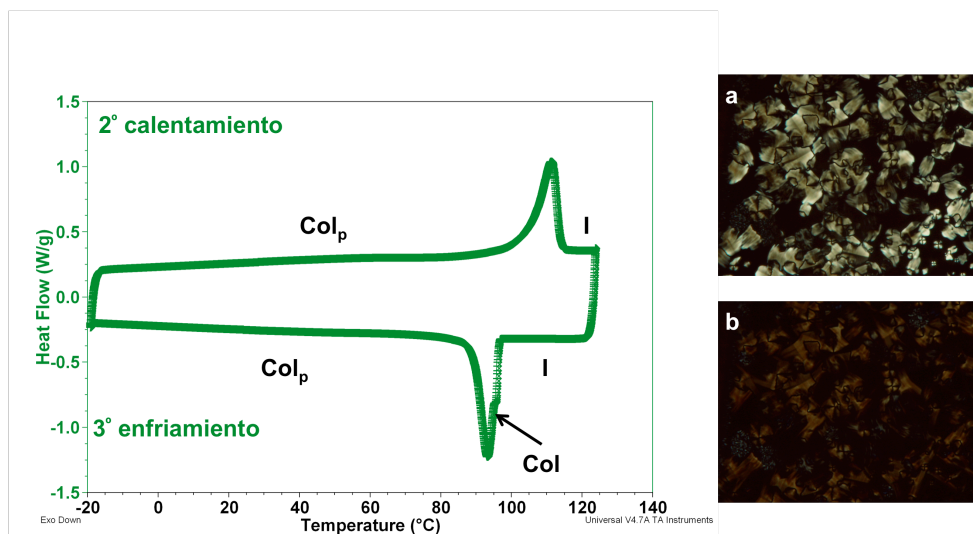
El derivado análogo con sustituyentes laterales de *p*-deciloxibezoiloifenilo **BTB2** presenta un proceso de fusión a líquido isotrópico con descomposición a 243 °C. Se ha observado que si en el proceso de calentamiento no se sobrepasa la temperatura de 220 °C, el compuesto no se descompone y los ciclos sucesivos son reproducibles (Figura 7.13). Al enfriar desde 220 °C, la textura observada al MOP es poco birrefringente, viscosa y se mantiene tras la transición cristal - cristal localizada a 70 °C (Figura 7.13a,b).



**Figura 7.13.** Termograma correspondiente a **BTB2**. Microfotografía observada al MOP de (a) a 91 °C (b) a 31 °C.

El derivado **BT4**, con cuatro cadenas alifáticas en la periferia, exhibe una mesofase columnar enantiótropa que pasa a líquido isotrópico a 104 °C. Enfriando el fundido isotrópico la mesofase comienza a crecer a 100 °C con

una textura típica de mesofases columnares y se observa un descenso de la birrefringencia al disminuir la temperatura 6 °C, hasta 94 °C (Figura 7.14a, b).



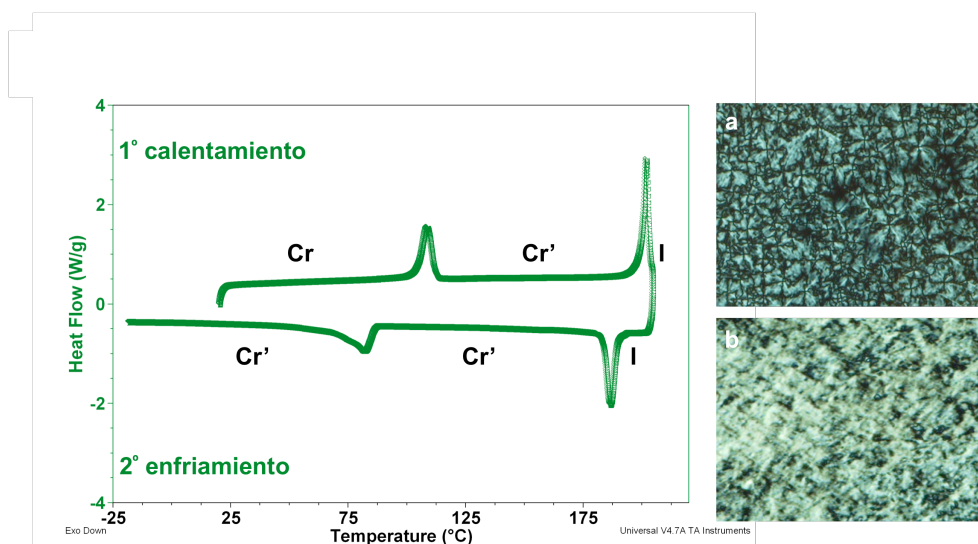
**Figura 7.14.** Termograma correspondiente a **BT4**. Microfotografía de las texturas observadas al MOP: (a) 100 °C y (b) 94 °C .

La transición presenta un valor de entalpía bastante alto si lo comparamos con los valores observados en mesofases columnares convencionales. Sin embargo, la fluidez de la muestra al desplazarla entre porta y cubres descarta un posible proceso de cristalización del compuesto. En el termograma de DSC esta transición se observa como un pico con hombro en el proceso de enfriamiento (Figura 7.14), lo que indica que existen dos transiciones en un intervalo de temperatura muy corto, una de birrefringencia alta que tiene su existencia en unos pocos grados y que se transforma en otra fase con textura de baja birrefringencia que se mantiene hasta temperatura ambiente.

El derivado **BTB4**, con cuatro cadenas deciloxi y grupos éster, es cristalino a temperatura ambiente y exhibe una transición cristal - cristal a 115 °C antes del proceso de fusión localizado a 194 °C. En el proceso de enfriamiento se reproducen las transiciones con cierto grado de histéresis (Figura 7.15). Hay que resaltar que la reproducibilidad del comportamiento térmico sólo se mantiene si no se sobrepasan los 205 °C, debido a la descomposición del compuesto. Esta descomposición tiene lugar sin producir

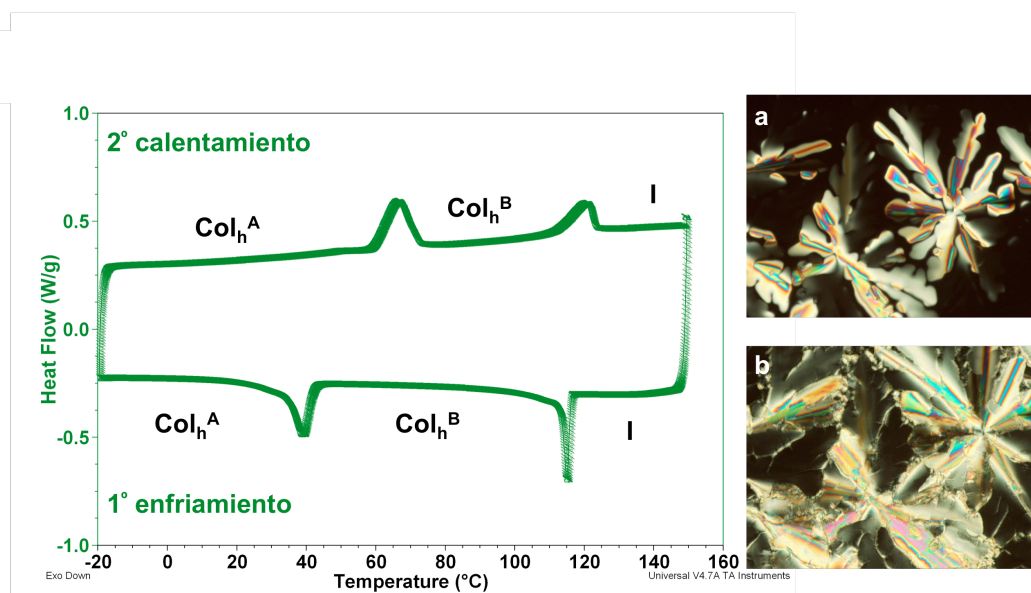


sustancias volátiles ya que los experimentos de TGA indican pérdidas de masa menores al 4 % hasta los 304 °C. Curiosamente, del producto de descomposición surge, desde el líquido isótropo, una mesofase columnar a 186 °C con una textura que muestra defectos cónico-focales (Figura 7.15a). Esta mesofase permanece estable hasta que tiene lugar el proceso de cristalización a 81 °C.



**Figura 7.15.** Termograma correspondiente a **BTB4**. Textura observada al MOP de la mesofase columnar producto de la descomposición del compuesto (a) 186 °C y (b) frotada a 186 °C.

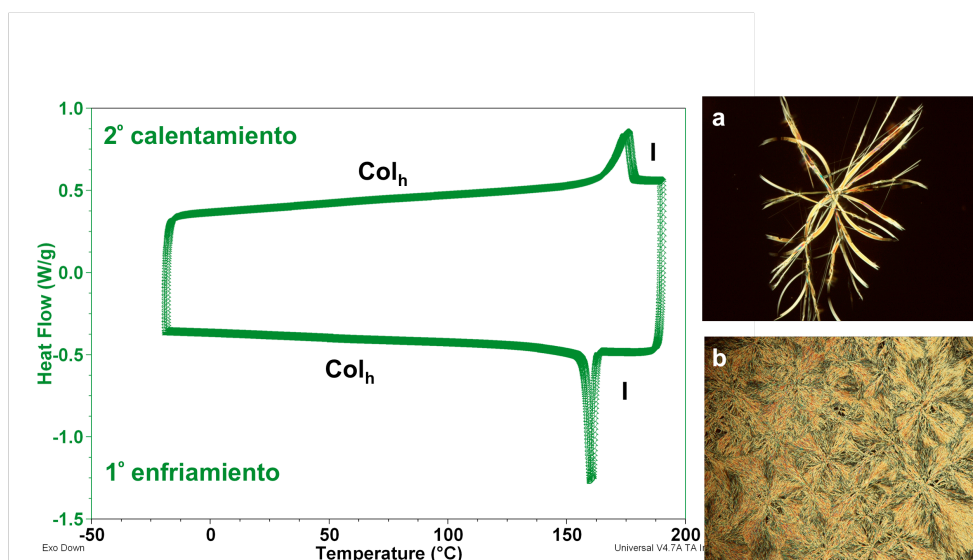
El derivado **BT6**, con seis cadenas deciloxi, presenta dos mesofases estables a temperatura ambiente. Desde el líquido isotrópico se observa el crecimiento de dominios dendríticos, característicos de mesofases columnares, a 116 °C (Figura 7.16a). Esta mesofase evoluciona a otra mesofase de tipo columnar al llegar a 42 °C con un aumento de la rugosidad de la textura que mantiene los dominios formados en la mesofase anterior (Figura 7.16b).



**Figura 7.16.** Termograma correspondiente a **BT6**. Microfotografía observada al MOP de la mesofase columnar (a) 112 °C y (b) a temperatura ambiente.

Al igual que **BT6**, el análogo de la serie **BTB** de seis cadenas **BTB6** exhibe una mesofase enantiótropa columnar estable a temperatura hasta su paso a líquido isotrópico a 172 °C. En el proceso de enfriamiento se observa el crecimiento de la textura con la formación de filamentos curvados (Figura 7.17a). El hecho que estén curvados está descrito en la literatura como un indicio de que se trata de una estructura mesógena formada por apilamiento de moléculas  $\pi$ -conjugadas.<sup>29</sup> Siguiendo la tendencia de los derivados de la serie **BTB**, los estudios de TGA indican que **BTB6** es estable térmicamente por encima del paso a líquido isotrópico, aunque en los termogramas obtenidos por DSC la reproducibilidad de los ciclos desaparece si se sobrepasan los 180 °C.

<sup>29</sup>a) Ohta, K.; Yamaguchi, N.; Yamamoto, I., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2637-2650; b) Lattermann, G.; Höcker, H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, 133, 245-257.



**Figura 7.17.** Termograma correspondiente a **BTB6**. Microfotografía observada al MOP de la mesofase columnar (a) a 161 °C y (b) a temperatura ambiente.

Resumiendo, los derivados con dos cadenas periféricas, **BT2** y **BTB2**, y el derivado de cuatro cadenas **BTB4** no son mesomorfos. El derivado **BT4** presenta una mesofase columnar de corto intervalo que da paso a otra fase de tipo columnar estable a temperatura ambiente. Finalmente, los derivados de seis cadenas poseen las mejores propiedades cristal líquido con mesofases estables a temperatura ambiente y con amplios intervalos de temperatura, siendo mayores para el derivado con los grupos benzoiloxi **BTB6**.

#### 7.4. Caracterización estructural de las mesofases por DRX

Para elucidar el tipo de mesofases que presentan los compuestos se han realizado experimentos de DRX a temperatura variable. Los datos se encuentran recogidos en la Tabla 7.2.

El difractograma del compuesto **BT4** a temperatura ambiente presenta el patrón típico de una fase columnar hexagonal plástica con un parámetro de red de 33.7 Å. Las reflexiones en la región de bajo ángulo se encuentran en relación  $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{7}$ , verificando la simetría hexagonal. En la región de alto

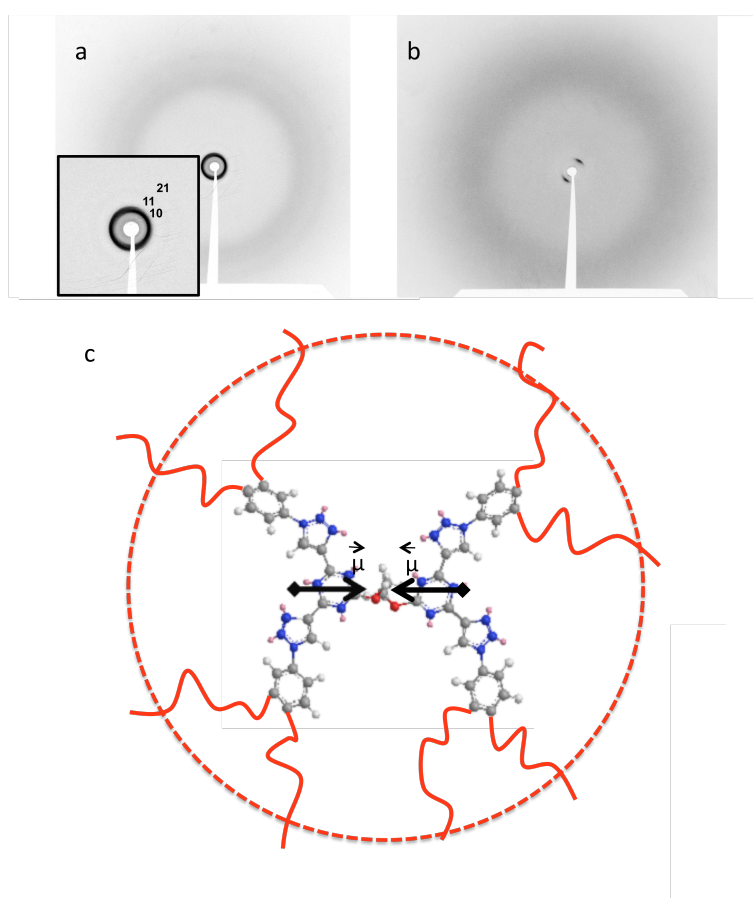
ángulo se encuentra el halo difuso a 4.4 Å, típico de una fase cristal líquido, y halos situados a 3.8 Å y 3.4 Å debidos al apilamiento  $\pi$ - $\pi$  de las moléculas y al carácter tridimensional de la fase (Figura 7.18a).

**Tabla 7.2.** Parámetros obtenidos por DRX.

	T / °C	Fase <sup>a</sup>	d / Å	d <sub>or</sub> / Å	hk	Parámetros (Å) <sup>g</sup>	Z <sup>d</sup>	$\rho$ (g / cm <sup>3</sup> ) <sup>e</sup>
<b>BT2</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>BT4</b>	t.a.	Col <sub>p</sub>	29.6	-	10	a = 33.7 Å	2	1.0
			16.8		11	c = 3.4 Å		
			10.9		21			
			4.4					
			3.8					
			3.4					
	t.a. <sup>f</sup>	Col <sub>h</sub>	-	30.8		a = 35.6 Å	2	0.9
				4.3		c = 3.4 Å		
<b>BT6</b>	t.a.	Col <sub>h</sub> <sup>A</sup> (t.a.)	31.8	31.6	10	a = 36.9 Å	2	1.1
			18.6	-	11	c = 3.3 Å		
			15.7 <sup>b</sup>	15.5 <sup>b</sup>				
			8.2	-	31			
			5.0	4.2				
			3.3	3.3 <sup>b</sup>	01			
	100 °C	Col <sub>h</sub> <sup>B</sup>	26.0	26.0	10	a = 30.0 Å	1	0.9
			12.7 <sup>b</sup>	12.7 <sup>b</sup>		c = 3.2 Å <sup>c</sup>		
			4.5	4.5				
<b>BTB2</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>BTB4</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>BTB6</b>	t.a.	Col <sub>h</sub>	37.4	37.0	10	a = 42.1 Å <sup>g</sup>	2	0.9
			15.3 <sup>b</sup>	15.1 <sup>b</sup>		c = 3.4 Å		
			12.2	-	30			
			10.2	-	31			
			4.6	4.2				
			3.4	3.4 <sup>b</sup>	01			

(a) Col<sub>p</sub> = fase columnar hexagonal plástica, Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal, Cr = fase cristalina. (b) Orden adicional de apilamiento a lo largo de las columnas, en los difractogramas orientados estas reflexiones aparecen en el meridiano. (c) Distancia de apilamiento estimada suponiendo un Z = 1 y  $\rho$  = 0.9 g/cm<sup>3</sup>. (d) Número de moléculas por celdilla unidad. (e) Valor de densidad (g/cm<sup>3</sup>). (f) Muestra calentada a temperatura cercana hasta el líquido isótropo y enfriada rápidamente. (g)  $a = (2/\sqrt{3}) ((10) + (11)\sqrt{3} + (20)\sqrt{4} + (21)\sqrt{7} + \dots) / n_{\text{reflexiones}}$  excepto para la Col<sub>h</sub><sup>A</sup> que la reflexión indexada como (31) no se introdujo en el cálculo ya que es muy débil y su indexación no es muy precisa. Las distancias utilizadas son las pertenecientes a la columna (d / Å).

Mediante cálculos de densidad se ha obtenido un valor de  $1.0 \text{ g/cm}^3$  suponiendo dos moléculas por celdilla unidad (ecuación 4.1 y ecuación 4.2). Por esta razón se ha propuesto un modelo que consiste en dos moléculas en una disposición antiparalela que enfrenta sus momentos dipolares (Figura 7.18c). Este modelo se propone también para la mesofase columnar hexagonal de corto intervalo de temperatura tal y como se deducen de los cálculos de densidad realizados con los datos obtenidos por DRX (Figura 7.18b y Tabla 7.2,  $d_{or}$ ).



**Figura 7.18.** Difractogramas de **BT4** (a) en  $\text{Col}_p$  y (b) orientado en  $\text{Col}_h$ . (c) Esquematización del modelo antiparalelo propuesto para las moléculas por disco.

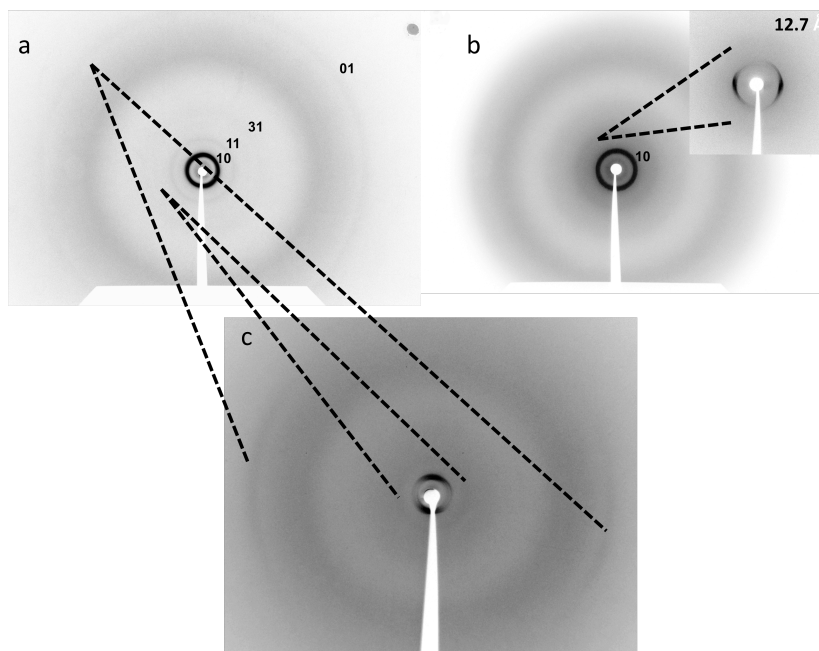
El compuesto de seis cadenas **BT6** posee una mesofase a baja temperatura y otra mesofase a alta temperatura. El difractograma de la mesofase de baja temperatura nos permite asignar la mesofase como columnar hexagonal ordenada con un parámetro de red de  $36.9 \text{ Å}$  y un

parámetro de apilamiento regular de 3.3 Å (Figura 7.19a). Mediante cálculos de densidad se obtiene que  $Z = 2$  (ecuación 4.1 y ecuación 4.2). La mesofase de alta temperatura posee un patrón de reflexiones totalmente diferente, con un parámetro de red mucho menor de 30.0 Å y la pérdida del apilamiento regular de los discos a lo largo de la columna (Tabla 7.2 y Figura 7.19b). La mesofase puede asignarse como columnar hexagonal gracias a las texturas observadas al POM que son características de este tipo de mesofases (Figura 7.16a). En este caso se estima un parámetro  $c$  de 3.2 Å para la mesofase de alta temperatura, al considerar un valor de densidad de  $0.9 \text{ g/cm}^3$  y un  $Z = 1$ . El parámetro de red de la mesofase de alta temperatura ( $Z = 1$ ) es de 30.0 Å, menor en 6.7 Å que el encontrado para mesofase de baja temperatura  $a = 36.7$  Å ( $Z = 2$ ). Un descenso similar en el valor del parámetro  $a$ , se ha observado en la serie trisustituída del capítulo 4 si comparamos el derivado trisustituido **T6** ( $a = 37.2$  Å,  $Z = 2$ ) con el derivado **T9** ( $a = 32.9$  Å,  $Z = 1$ ) (Tabla 4.2).

En el compuesto **BT6** se pudo preparar una muestra parcialmente orientada de ambas mesofases, lo que permite obtener más información acerca del modo de apilamiento de las moléculas en las mesofases (miniatura de Figura 7.19b, c). Los difractogramas orientados revelan que una reflexión observada en los difractogramas no orientados se refuerza en la dirección del meridiano, indicando que se corresponden con un orden adicional a lo largo de la columna, y que corresponde con una periodicidad de distancia 15.5 Å (Tabla 7.2 columna  $d_{or}$ ), para la mesofase de baja temperatura, y de 12.7 Å, para la mesofase de alta temperatura, y no con la reflexión (20) de una malla hexagonal a pesar de estar cercano a una relación  $1:1/\sqrt{4}$  con la reflexión principal.

En la mesofase de baja temperatura  $\text{Col}_h^A$  y  $Z = 2$  existen dos órdenes periódicos a lo largo de la columna, uno a 3.3 Å correspondiente al apilamiento de los discos con  $Z = 2$  y otro a 15.5 Å. Esta última distancia se puede asignar a un orden helicoidal a lo largo de la columna. Según esto en 15.5 Å caben  $15.5 / 3.3 = 4.7$  discos aproximadamente y como  $Z = 2$ , un total de 9.4 moléculas están involucradas en la distancia repetitiva. Para que haya un orden repetitivo cada 9.4 moléculas, éstas deben rotar  $38.3^\circ$  en cada estrato con  $Z = 2$  (Figura 7.20c). Teniendo en cuenta estos datos y la simetría  $C_2$  de

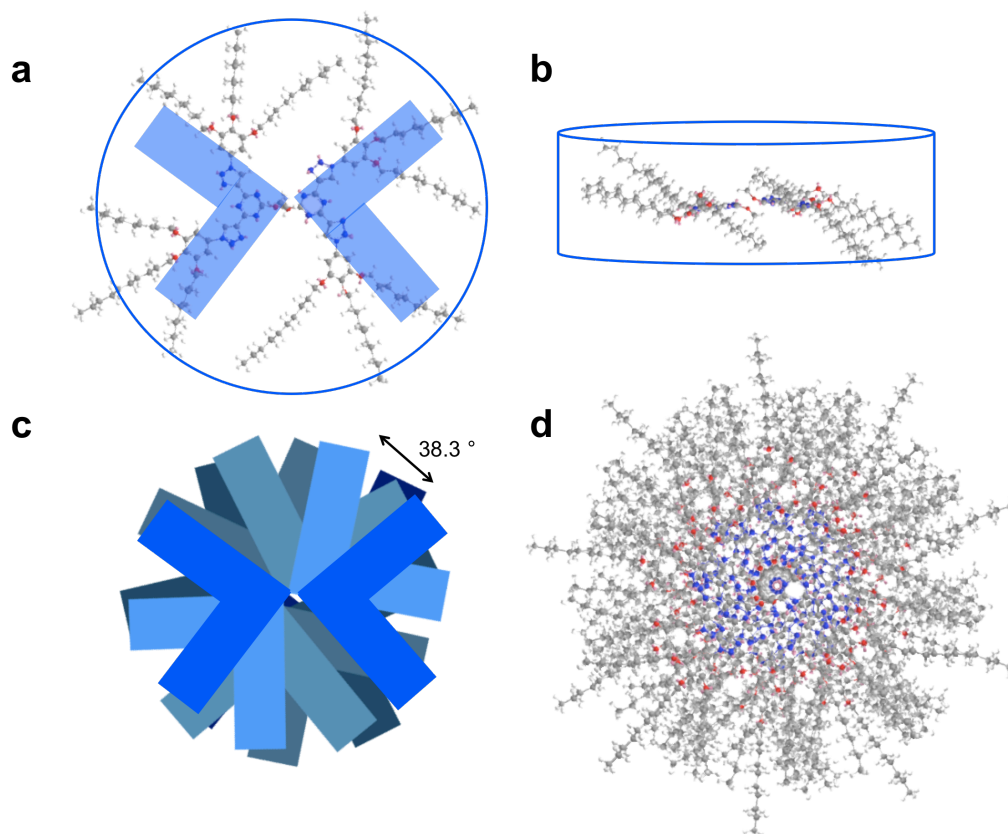
las moléculas, se puede proponer una organización columnar de las moléculas en la mesofase con una helicidad inconmensurable y paso de hélice de 31.0 Å en la que dos moléculas en forma de V forman un estrato columnar que se organiza a lo largo del eje columnar de forma helicoidal (Figura 7.20c,d).



**Figura 7.19.** Difractogramas de (a) **BT6** a t.a., (b) **BT6** a 87 °C (la miniatura corresponde a la zona de bajo ángulo de una muestra parcialmente orientada a 87 °C) y (c) **BT6** a t.a. parcialmente orientado.

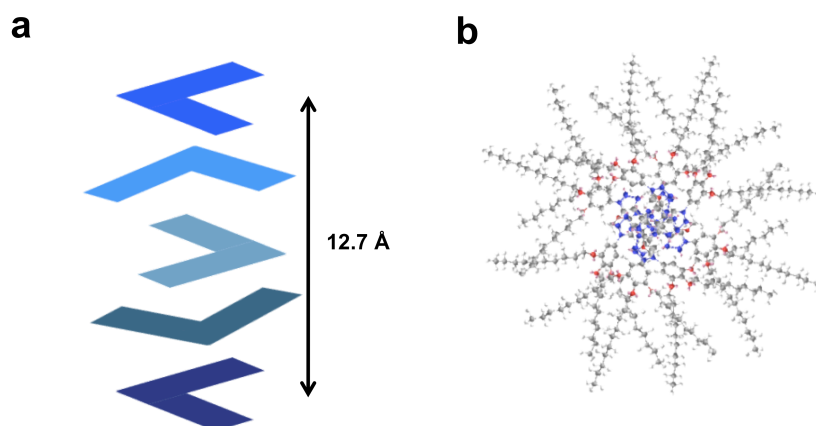
En el caso de la mesofase de alta temperatura  $\text{Col}_h^B$  y  $Z = 1$  se pierde el orden de apilamiento regular disco a disco cada 3.3 Å. Si se supone una distancia de apilamiento de 3.2 Å según los cálculos de densidad, se puede estimar que el número de moléculas involucradas en la distancia periódica adicional de apilamiento de 12.7 Å es de aproximadamente 4 discos o estratos. Según esto y debido a la falta de simetría, un modelo compatible con esta reflexión sería el de considerar un orden columnar formado por moléculas rotadas disco a disco 90° (Figura 7.21). En este modelo, el autoensamblaje columnar da lugar a un disco de menor tamaño y menos "congestionado" que el encontrado a baja temperatura, estando de acuerdo con el menor valor de densidad calculado de 0.9 g/cm<sup>3</sup> respecto a la mesofase de baja temperatura

$\text{Col}_h^A$  que posee  $Z = 2$  y un valor de densidad calculado de  $1.1 \text{ g/cm}^3$  (Figura 7.21c,d).



**Figura 7.20.** Representación de un disco perteneciente a la mesofase de baja temperatura  $\text{Col}_h^A$  de **BT6** ( $Z = 2$ ) (a) vista desde arriba y (b) vista lateral. (c) y (d) Representaciones del modo de apilamiento de las moléculas a lo largo de la columna.



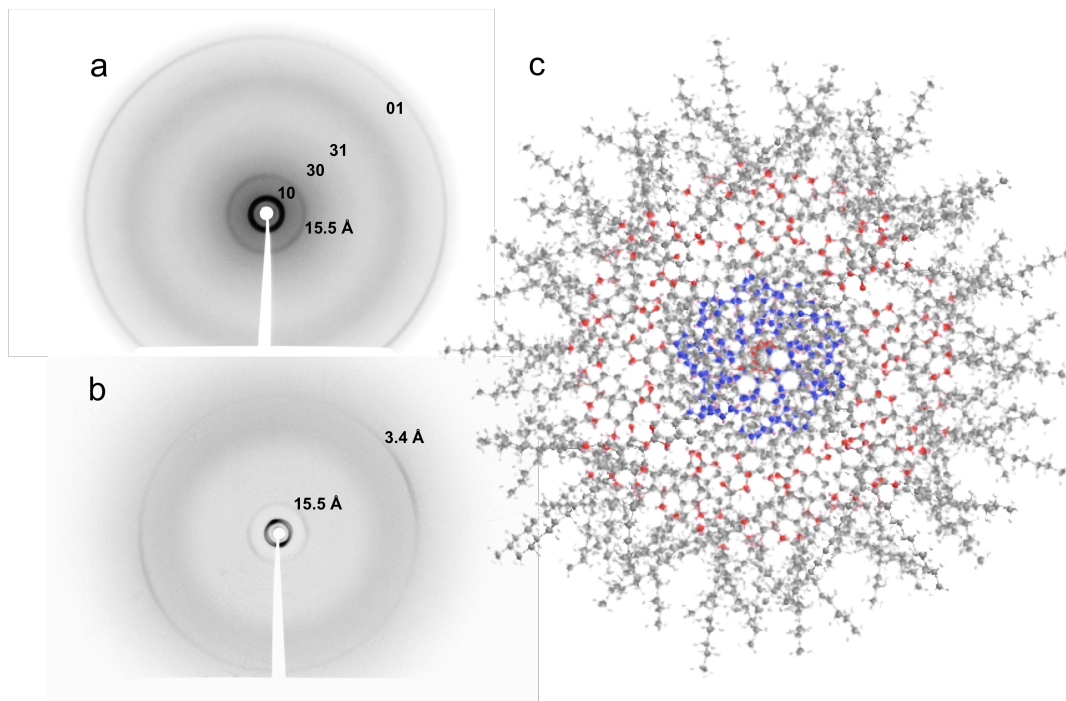


**Figura 7.21.** (a) Modo propuesto para el apilamiento de las moléculas en la mesofase  $\text{Col}_h^B$  de **BT6** ( $Z = 1$ ) con un giro de  $90^\circ$  entre moléculas que se apilan. (b) Representación del apilamiento a lo largo del eje columnar.

El patrón de DRX del derivado **BTB6** a temperatura ambiente muestra varias reflexiones que, junto con la textura observada al POM, nos permite asignar la mesofase como columnar hexagonal con un valor de  $a = 42.1 \text{ \AA}$  y  $c = 3.4 \text{ \AA}$  (Figura 7.22a). El número de moléculas por celdilla unidad es dos tal y como se obtiene por el cálculo de densidad ( $0.9 \text{ g/cm}^3$ ).

Mediante el estudio de un difractograma de una muestra parcialmente orientada se obtiene información más precisa sobre el modo de apilamiento de las moléculas en la mesofase columnar (Figura 7.22b). La reflexión reforzada en la dirección del meridiano, correspondiente a un orden adicional de apilamiento intracolumnar, aparece como una reflexión fuerte y definida a una distancia de  $15.1 \text{ \AA}$  (Tabla 7.2 columna  $d_{or}$  y Figura 7.22b). En contraste con el derivado **BT6**, los arcos de reflexión son más definidos. Esto puede ser debido a que los grupos benzoatos tienden a apilarse de manera paralela, ayudando a organizarse mejor las moléculas en las columnas y dar mesofases más ordenadas.<sup>30</sup> De nuevo no se observan las modulaciones de densidad electrónica características de órdenes helicoidales fuera del meridiano y el ecuador. Sin embargo, la misma argumentación llevada a cabo para el derivado **BT6** para explicar el orden adicional intracolumnar, nos lleva a proponer un giro de las moléculas a lo largo del orden columnar. De manera que el modelo propuesto se argumenta teniendo en cuenta la distancia de

apilamiento de 3.4 Å y la simetría  $C_2$  del estrato columnar. Así, 8.8 moléculas mutuamente giradas  $40.9^\circ$  que dan lugar a un orden helicoidal inconmensurable a lo largo de las columnas con un paso de hélice de 30.2 Å. Este modelo es análogo al propuesto para la mesofase de baja temperatura de **BT6** (Figura 7.22)



**Figura 7.22.** Difractograma del compuesto **BTB6** a temperatura ambiente de una muestra (a) no orientada y (b) parcialmente orientada. (c) Vista desde arriba del apilamiento columnar de un bloque de moléculas de **BTB6** al lo largo de un nodo de la celdilla unidad hexagonal.

---

<sup>30</sup> Barberá, J.; Bardají, M.; Jiménez, J.; Laguna, A.; Martínez, M. P.; Oriol, L.; Serrano, J. L.; Zaragoza, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8994-9002.

## 7.5. Propiedades ópticas

Los espectros de absorción y emisión de los compuestos pertenecientes a la serie **BT** y serie **BTB** se han realizado en disoluciones de THF, de ciclohexano y en película delgada. Los resultados se encuentran recogidos en la Tabla 7.3.

En disolución, los máximos de absorción de ambas series se localizan en la región UV sobre 290 nm (Figura 7.23a,b) y se atribuyen a transiciones  $\pi - \pi^*$  debido a los altos valores de coeficientes de absorción ( $\epsilon$ ). En la fase condensada estos máximos de absorción se desplazan a mayores longitudes de onda y las señales son más anchas.

**Tabla 7.3.** Datos de absorción UV-Vis y de emisión.

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{THF}}$ (nm) (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{ciclohexano}}$ (nm) (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}^{\text{THF}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{ciclohexano}}$ (nm)	Fase <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{film}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{film}}$ (nm)	$\Phi^{\text{b, c}}$
<b>BT2</b>	283(4.63) 289 <sup>sh</sup> (4.61)	- <sup>d</sup>	366	- <sup>d</sup>	Cr	270 286 <sup>sh</sup>	405	0.10 <sup>b</sup>
<b>BT4</b>	277 (4.73)	283 (3.67) 300 (3.50)	446	380	Colp <sub>h</sub>	254 302	459	0.64 <sup>b</sup>
<b>BT6</b>	255 (4.50) 294 (4.61)	253 (4.49) 293 (4.50)	464	397	Col <sub>h</sub> <sup>A</sup>	266 305 348 <sup>sh</sup>	464	0.13 <sup>b</sup>
					Col <sub>h</sub> <sup>B</sup>		473	
<b>BTB2</b>	275 (4.97)	- <sup>d</sup>	378	- <sup>d</sup>	Cr	282 298 <sup>d</sup>	441	$\leq 0.01^{\text{c}}$
					Cr'	283 298 <sup>sh</sup>	446	
<b>BTB4</b>	273 (4.92) 291 (4.85)	276 (3.84) 295 (3.81)	376	393	Cr	273 295 303 <sup>sh</sup>	425	$\leq 0.01^{\text{c}}$
<b>BTB6</b>	284 (4.87)	283 (4.93)	375	347	Col <sub>h</sub>	284	406	$\leq 0.01^{\text{c}}$

(a) Col<sub>h</sub> = mesofase columnar hexagonal, Colp<sub>h</sub> = fase columnar plástica hexagonal, Cr = fase cristalina. Eficiencias cuánticas medidas en disoluciones de THF relativas a (b) DPA ( $\Phi = 0.8$  en ciclohexano) y (c) PBD ( $\Phi = 0.8$  en benceno).

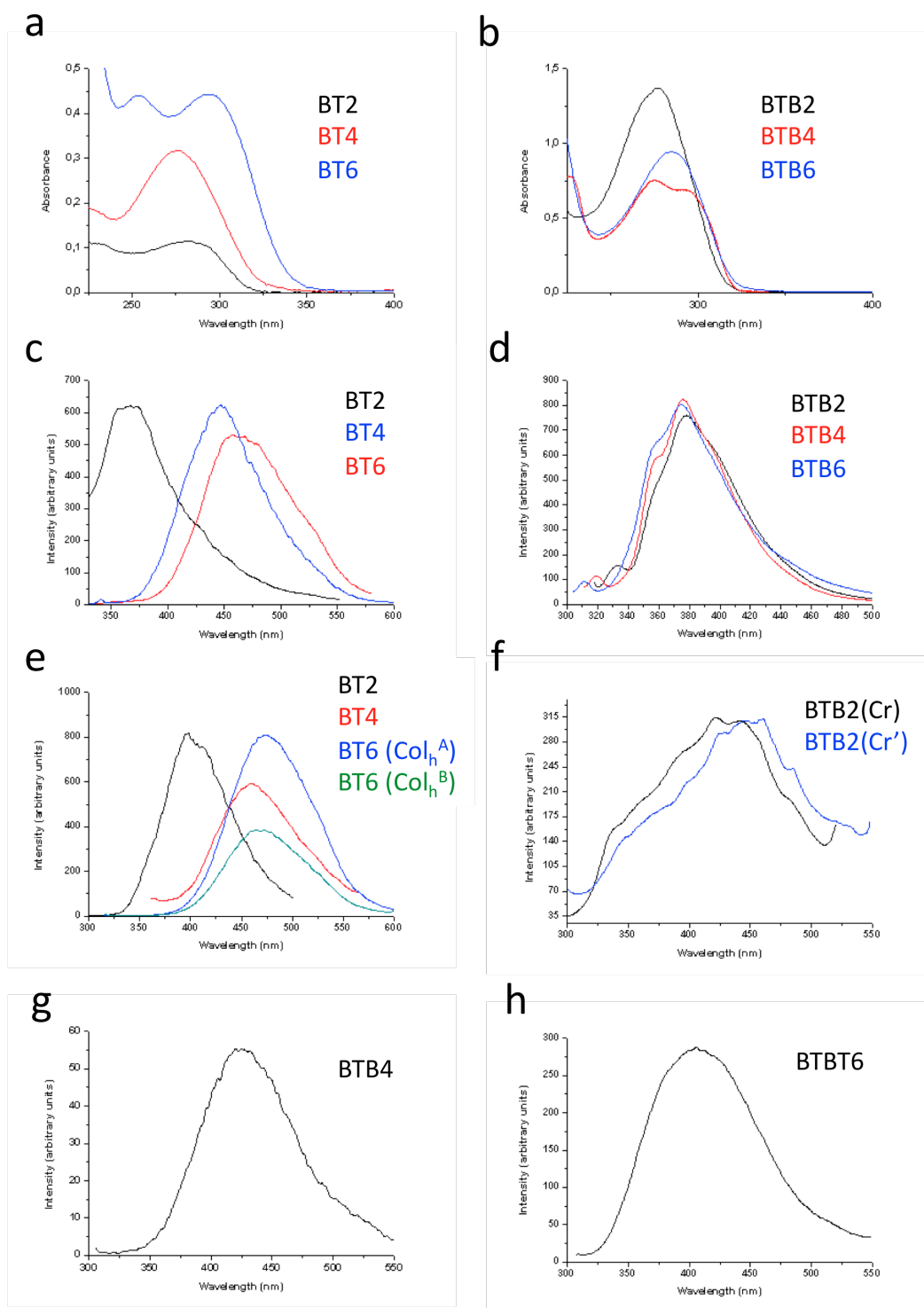
Los derivados de la serie **BT** son luminiscentes en disolución de THF en la región azul - verde del espectro visible con un marcado desplazamiento

batocrómico conforme aumenta el número de cadenas deciloxilo en las ramas laterales (Figura 7.23c). Los desplazamientos de Stokes son del orden de 82 nm, 169 nm y 170 nm para **BT2**, **BT4** y **BT6**, respectivamente. Este resultado es coherente con una mayor transferencia de carga y/o relajación conformacional en el estado excitado al aumentar el número de cadenas periféricas. Este efecto también se ha observado en los derivados trisustituidos de la serie **T** y serie **TB** (capítulo 4), así como en otros mesógenos nitrogenados.<sup>31</sup> Al igual que en la serie **T**, tanto para **BT4** como para **BT6** los máximos de emisión sufren un desplazamiento a mayores longitudes de onda al aumentar la polaridad del disolvente (solvatofluorocromismo positivo). Los rendimientos cuánticos de estos derivados relativos al DPA son 0.10 y 0.13 para **BT2** y **BT6**, respectivamente, y de 0.64 para el derivado **BT4** que presenta el valor más alto de ambas series.

Los derivados de la serie **BTB** son luminiscentes en disolución de THF en el UV cercano sin apenas cambios en los máximos de emisión al aumentar el número de cadenas de las ramas. Los desplazamientos de Stokes son del orden de 100 nm (Figura 7.23d). Al igual que ocurre con los derivados trisustituidos de la serie **TB**, la introducción de los grupos benzoiloxi da lugar a un aumento de la probabilidad de la desactivación no radiativa del estado excitado y se obtienen valores de eficiencia cuántica inferiores a 0.01. Por el contrario, los máximos de emisión en ciclohexano no se desplazan a mayores longitudes de onda conforme el número de cadenas aumenta en ciclohexano y siguen la tendencia observada para las disoluciones en THF de la serie **TB** (Tabla 4.3), desplazándose a menores longitudes de onda al aumentar el número de cadenas periféricas.

---

<sup>31</sup>a) Beltrán, E.; Caverio, E.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 9017-9023; b) Caverio, E.; Uriel, U.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 11608-11618.



**Figura 7.23.** Espectros de absorción en THF de (a) la serie **BT** y (b) la serie **BTB**. Espectros de emisión en THF de (c) la serie **BT** y (d) la serie **BTB**. Espectros de emisión en la fase condensada de (e) la serie **BT**, (f) **BTB2**, (g) **BTB4** y (h) **BTB6**.

Todos los derivados son luminiscentes en fase condensada (Figura 7.23e-h).

Los derivados de la serie **BT**, al igual que en disolución, presentan un desplazamiento batocrómico conforme aumenta el número de cadenas en la periferia en su máximo de emisión. En el caso del derivado **BT6**, se observa un máximo de emisión centrado a 464 nm o 473 nm según nos encontremos en la mesofase  $\text{Col}_h^A$  ( $Z = 2$ ) o  $\text{Col}_h^B$  ( $Z = 1$ ), respectivamente. Este fenómeno reversible de la emisión es una consecuencia directa del cambio de dos moléculas a una molécula por disco, siendo muy interesante desde el punto de vista del diseño de materiales cristales líquido sensibles a estímulos externos (en este caso la temperatura). Es interesante remarcar que en **BT6** también se observa la misma tendencia que en el capítulo 5, de los compuestos de litio, en el que la longitud de onda de emisión es mayor para las mesofases con  $Z = 1$  que para las mesofases con  $Z = 2$ . También hay que decir que los máximos de emisión de la fase condensada, a temperatura ambiente, son más similares a los encontrados en los espectros de emisión para las disoluciones en THF que a las disoluciones en ciclohexano, lo que indica que la polaridad del estado excitado en la fase condensada es más similar al de la disolución en THF que a la del ciclohexano.

Los derivados de la serie **BTB** muestran bandas de emisión anchas que engloban gran parte del espectro visible dando lugar a una emisión aparentemente blanca (Figura 7.23f-h). Lamentablemente, los datos de emisión obtenidos tanto en disoluciones de THF y ciclohexano como en la fase condensada no nos permiten concluir nada acerca de la polaridad del medio ni establecer una relación comparativa con la serie **BT**.

## 7.6. Propiedades redox

Para estudiar las propiedades redox de los derivados **T-TPCn**, se han realizado medidas de voltametría cíclica en disoluciones 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) en DCM bajo atmosfera inerte de Ar. Los datos electroquímicos se encuentran tabulados frente al electrodo de referencia utilizado Ag/AgCl y al par redox ferrocenio / ferroceno (FOC) (Tabla 7.5).

Los compuestos **BT2**, **BT4**, **BTB2**, **BTB4** y **BTB6** no presentan ningún proceso de oxidación al aplicar potenciales de -2.2 V a +2.2 V. Sin embargo el derivado **BT6**, presenta dos procesos de reducción y un proceso de oxidación.

**Tabla 7.5.** Datos electroquímicos.

	E (V) vs Ag/AgCl	E (V) vs FOC	E <sub>oo</sub> (eV) <sup>a</sup>	LUMO (eV) <sup>b</sup>
<b>BT2</b>	-1.79 -0.93	-2.27 -1.41	3.86	-3.39
<b>BT4</b>	-1.80 -0.92	-2.28 -1.40	3.81	-3.40
<b>BT6</b>	-1.78 -0.92 1.49	-2.26 -1.40 1.01	3.44	-3.40
<b>BTB2</b>	-1.79	-2.27	3.89	-2.53
<b>BTB4</b>	-1.78	-2.26	3.83	-2.54
<b>BTB6</b>	-1.77	-2.27	3.85	-2.55

(a) Calculado a partir del espectro de absorción de los compuestos.

(b) LUMO (eV) = -4.8 -E<sub>red</sub> vs FOC.

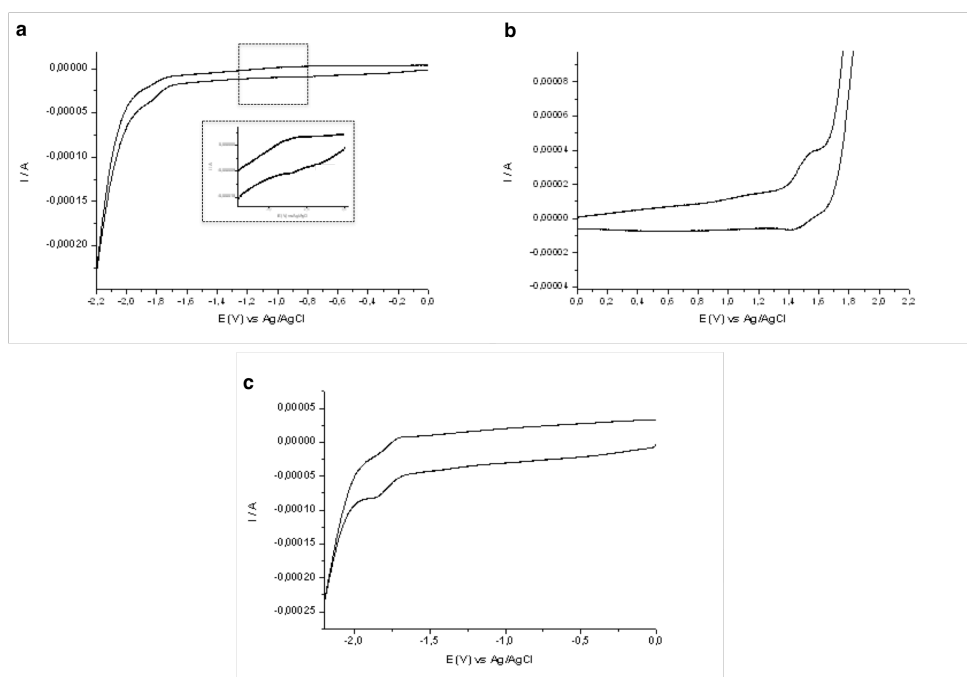
Los compuestos de la serie **BT** muestran dos ondas de reducción sobre -2.26 V y -1.40 V vs FOC con unos valores de LUMO de -3.40 eV que son menores a los de la molécula de referencia 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazina.<sup>32</sup>

<sup>32</sup>Fink, R.; Frenz, C.; Telakkat, M.; Schimdt, H. W., *Macromolecules*, **1997**, 30, 8177-8181.

Esto quiere decir que la introducción de dos anillos de triazol también aumenta el carácter deficiente de la triazina. El carácter deficiente en electrones es menor que en la serie **T** con tres anillos de triazol que posee valores de LUMO entre -3.47 eV y -3.52 eV (Tabla 4.4).

Sorprendentemente, el derivado **BT6** presenta además de los procesos de reducción, un onda de oxidación a +1.01 V vs FOC. Quizá en este derivado la oxidación del grupo metoxilo sea más probable que en resto debido a que posee el mayor número de cadenas dadoras en la periferia.

Los derivados de la serie **BTB** sólo muestran un proceso de reducción sobre -2.26 V vs FOC, que se corresponde con unos valores de LUMO más altos que los observados en la serie **BT**. Esta es la misma tendencia observada cuando analizamos los valores de LUMO entre la serie **T** y la serie **TB**. La introducción de los grupos benzoilo juega en contra de la obtención de materiales con buenas propiedades de transporte de electrones para estos derivados de bis(triazolil)triazina.



**Figura 7.24.** (a) Voltagrama representativo de la serie **BT** en la zona de potenciales negativos correspondiente a **BT6**. (b) Voltagrama en la zona de potenciales positivos correspondiente a **BT6**. (c) Voltagrama representativo de la serie **BTB** en la zona de potenciales negativos correspondiente a **BTB2**.



## 7.8. Resumen de resultados

Se han sintetizado una serie de derivados de la serie **BT** y **BTB** adaptando el procedimiento sintético del capítulo 4 que combina una doble desprotección de alquinos aromáticos y la doble cicloadición 1,3-dipolar CuAAC de las azidas aromáticas **A** y **AB**.

El derivado de cuatro cadenas **BT4** y los derivados de seis cadenas **BT6** y **BTB6** son mesomorfos. Todos presentan mesofases columnares hexagonales. En el caso de **BT4**, se observa una fase columnar plástica a temperatura ambiente. El derivado **BT6** presenta dos mesofases columnares de simetría hexagonal, una de baja temperatura con dos moléculas por celdilla ( $\text{Col}_h^A$ ) y otra a temperatura más alta con una molécula por celdilla ( $\text{Col}_h^B$ ).

Todos los compuestos en la fase condensada muestran emisión en la región visible del espectro. El derivado **BT6** es capaz de modular la emisión reversiblemente dependiendo de la mesofase en la que se encuentra de  $\lambda = 464 \text{ nm}$  en  $\text{Col}_h^A$  ( $Z = 2$ ) a  $\lambda = 473 \text{ nm}$  en  $\text{Col}_h^B$  ( $Z = 1$ ).

Los derivados de la serie **BT** poseen valores de LUMO más bajos que los compuestos de la serie **BTB**, lo que los convierte en mejores candidatos para el transporte de electrones.

## 7.9. Parte experimental

### 7.9.1. Síntesis del núcleo II (2-metoxi-4,6-bis[(trimetilsilil)etinil]-1,3,5-triazina)

En un Schlenk (*Schlenk 1*) se diluyen 34.6 mmol de trimetilsilacetileno en 19.0 mL de tetrahidrofurano destilado. La disolución resultante se enfría a -78 °C, se adicionan 34.6 mL de butillitio y se deja reaccionar durante 40 minutos a esta temperatura. Pasado este tiempo, se adiciona una suspensión que contiene 34.6 mmol de cloruro de cinc(II) en 24 mL de tetrahidrofurano destilado, desde otro Schlenk (*Schlenk 2*) con una cánula. Se deja alcanzar la temperatura ambiente y se mantiene la nueva mezcla de reacción bajo agitación durante 3 horas (el cloruro de cinc debe secarse previamente a 80 °C y a vacío durante 12 horas). Transcurridas las 3 horas, la mezcla de reacción se filtra a vacío y bajo atmosfera inerte a otro Schlenk (*Schlenk 3*). El filtrado se adiciona con una cánula a otro Schlenk (*Schlenk 4*) que contiene 17.3 mmol de cloruro cianúrico y 0.865 mmol de tetraquitrifenilfosfinapaladio(0) disueltos en 38.6 mL de tetrahidrofurano destilado. La mezcla de reacción se lleva a 30 °C y se mantiene bajo agitación durante 3 horas. Tras ello, se adiciona 34.6 mmol de metanol y la mezcla de reacción se lleva a reflujo durante 8 horas. El residuo sólido se filtra y se lava con hexano. El filtrado amarillo resultante se lleva a sequedad y se recristaliza en metanol para dar el núcleo II como un sólido blanco. Rdt: 57 %. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.28 (s, 18H, Csp<sup>3</sup>-Si), 4.07 (s, 3H, Csp<sup>3</sup>-O); <sup>13</sup>C NMR APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm -0.78, 55.7, 100.2, 100.2, 161.0, 170.6; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2959 (C-C), 2899 (C-C), 2175 (Csp), 1524 (arC), 1243 (Si-C) 855 (Si-C); MS (ESI<sup>+</sup>): 304.1 [M+1]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OSi<sub>2</sub> 303.1); R<sub>f</sub> = 0.3 (acetato de etilo/hexano 1/10).

### 7.9.2. Procedimiento general para la síntesis de los derivados de la serie BT y serie BTB

En un matraz de 50 mL se disuelven 0.77 mmol de 2,4,6-tris[trimetilsililetinil]-1,3,5-triazina (I), 1.62 mmol de la correspondiente azida aromática de la serie **AT** o **ATB** (apartado 4.8), 0.23 mmol de ascorbato de

sodio y 0.11 mmol de sulfato de cobre(II) en una mezcla THF / H<sub>2</sub>O (5 mL / 5 mL). Se deja reaccionar unos 3 minutos y se adicionan 1.62 mmol de TBAF 1 M en THF via jeringa. El matraz se mantiene bajo agitación y en la oscuridad durante 12 horas. Transcurrido este tiempo, se extrae la mezcla de reacción con diclorometano/agua 2/1 (3x15 mL) y las fases orgánicas se combinan y se secan con MgSO<sub>4</sub>. El disolvente se evapora a presión reducida, y el crudo se purifica por columna cromatográfica con silical gel como fase estacionaria y el eluyente adecuado.

**2-metoxi-4,6-bis(1'-(4''-deciloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (BT2)** se purifica por cromatografia en columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt: 84%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.39 (m, 31H, CH<sub>2</sub>), 1.62-1.70 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.29 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, ArH), 7.73 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, ArH), 8.95 (s, 2H, triazol); <sup>13</sup>C NMR APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.3, 22.8, 29.5, 29.6, 29.7, 31.5, 32.03, 55.9, 68.7, 120.8, 125.5, 130.0, 135.5, 144.8, 145.9, 168.3, 171.8; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2924 (C-C), 2846 (C-C), 1516 (triazol); Anal. Calcd para C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>N<sub>9</sub>O<sub>3</sub>: 67.67; H, 7.81; N, 17.76 Encontrado: C, 67.87; H, 7.91; N, 17.70; MS (MALDI+, ditranol): 732.7 [M+Na]<sup>+</sup> (Calcd para C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>N<sub>9</sub>NaO<sub>3</sub>: 732.4); TGA 4%: 237 °C; DTGA: 293 °C; R<sub>f</sub> = 0.3 (acetato de etilo/hexano 1/10).

**2-metoxi-4,6-bis(1'-(3'',4''-dideciloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (BT4)** se purifica por cromatografia en columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarillenta sólido blanco. Rdt: 80%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.83-0.90 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.39 (m, 48H, CH<sub>2</sub>), 1.41-1.52 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.79-1.88 (m, 8H, CH<sub>3</sub>), 4.01-4.08 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.24 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.29 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.25 (dd, *J* = 2.7 Hz, *J* = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.34 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H, ArH), 8.90 (s, 2H, triazol); <sup>13</sup>C NMR APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 14.0, 22.6, 26.0, 29.0, 29.1, 29.3, 29.5, 31.8, 55.6, 69.4, 106.4, 112.6, 113.4,

125.3, 129.8, 145.5, 149.8, 149.9, 168.0, 171.5; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2922 (C-C), 2845 (C-C), 1519 (triazol); Anal. Calcd para  $\text{C}_{60}\text{H}_{95}\text{N}_9\text{O}_5$ : C, 70.48; H, 9.37; N, 12.33 Encontrado: C, 70.41; H, 9.29; N, 12.45; MS (MALDI+, ditranol): 1044.9  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{60}\text{H}_{95}\text{N}_9\text{NaO}_5$ : 1044.7); TGA 4%: 250 °C; DTGA: 407 °C; Rf = 0.3 (acetato de etilo/diclorometano 1/10).

**2-metoxi-4,6-bis(1'-(3'',4'',5''-tridecilo xifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (BT6)** se purifica por cromatografía en columna con acetato de etilo/diclorometano 0.5/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta ambar. Rdt: 76%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.82-0.93 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.42 (m, 72H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42-1.55 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.92 (m, 14H,  $\text{CH}_3$ ), 3.97-4.11 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.30 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.01 (s, 4H, ArH), 8.93 (s, 2H, triazol);  $^{13}\text{C}$  NMR APT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 30.3, 31.9, 32.0, 55.8, 69.5, 73.7, 99.4, 125.6, 131.9, 138.8, 145.7, 153.9, 168.2, 171.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2921 (C-C), 2849 (C-C), 1512 (triazol); Anal. Calcd para  $\text{C}_{80}\text{H}_{135}\text{N}_9\text{O}_7$ : C, 71.98; H, 10.19; N, 9.44 Encontrado: C, 72.10; H, 10.11; N, 9.37; MS (MALDI+, ditranol): 1357.5  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  (Calcd para  $\text{C}_{80}\text{H}_{135}\text{N}_9\text{NaO}_7$ : 1357.05); TGA 4%: 240 °C; DTGA: 383 °C; Rf = 0.4 (acetato de etilo/diclorometano 0.5/10).

**2-metoxi-4,6-bis{1'-[4''-(4'''-*n*-decilo xibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (BTB2)** se purifica por cromatografía en columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt: 67%.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.89 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.40 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 1.43-1.52 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76-1.88 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 4.06 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 4H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.31 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.00 (m, AA'XX', 4H, ArH), 7.45 (m, AA'XX', 4H, ArH), 7.92 (m, AA'XX', 4H, ArH), 8.16 (m, AA'XX', 4H, ArH), 8.99 (s, 2H, triazol);  $^{13}\text{C}$  NMR APT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.7, 26.0, 29.1, 29.3, 29.6, 31.9, 55.8, 68.4, 114.4, 120.8, 121.9, 123.5, 125.4, 132.4, 133.9, 150.0, 151.6, 163.8, 164.6, 168.1, 171.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2924 (C-C), 2854 (C-C), 1727 (C=O), 1513 (triazol), 1251 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{N}_9\text{O}_7$ : C, 68.26; H, 6.68; N, 13.27 Encontrado: C, 68.10; H,

6.77; N, 12.95; MS (MALDI+, ditranol): 972.9  $[M+Na]^+$  (Calcd for  $C_{54}H_{63}N_9NaO_7$ : 972.5); TGA 4%: 248 °C; DTGA: 400 °C; Rf = 0.1 (acetato de etilo/diclorometano 1/10).

**2-metoxi-4,6-bis{1'-[4''-(3''',4'''-di-*n*-deciloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (BTB4)** se purifica por cromatografía en columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt: 68%.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm 0.86-0.90 (m, 12H,  $CH_3$ ), 1.24-1.43 (m, 48H,  $CH_2$ ), 1.46-1.53 (m, 8H,  $CH_2$ ), 1.82-1.91 (m, 8H,  $CH_2$ ), 4.06-4.11 (m, 8H,  $OCH_2$ ), 4.30 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 6.95 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.44 (m, AA'XX', 4H, ArH), 7.67 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H, ArH), 7.87 (dd,  $J$  = 2.0 Hz,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, ArH), 7.92 (m, AA'XX', 4H, ArH), 8.99 (s, 2H, triazol);  $^{13}C$  NMR APT (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm 14.1, 22.6, 23.3, 25.9, 26.0, 29.0, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 31.9, 55.8, 69.1, 69.4, 111.9, 114.6, 120.8, 121.8, 124.5, 125.4, 133.9, 145.9, 148.7, 151.7, 154.1, 164.6, 168.1, 171.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $cm^{-1}$  2921 (C-C), 2851 (C-C), 1729 (C=O), 1515 (triazol); Anal. Calcd para  $C_{74}H_{103}N_9O_9$ : C, 70.39; H, 8.82; N, 9.98 Encontrado: C, 70.00; H, 8.42; N, 9.83; MS (MALDI+, ditranol): 1285.0  $[M+Na]^+$  (Calcd para  $C_{74}H_{103}N_9O_9$ : 1284.8); TGA 4%: 304 °C; DTGA: 412 °C; Rf = 0.2 (acetato de etilo/diclorometano 1/10).

**2-metoxi-4,6-bis{1'-[4''-(3''',4''',5'''-tri-*n*-deciloxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (BTB6)** se purifica por cromatografía en columna con acetato de etilo/diclorometano 1/10 como eluyente. El producto se presenta como una pasta amarillenta. Rdt: 80%.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm 0.86-0.90 (m, 18H,  $CH_3$ ), 1.22-1.40 (m, 72H,  $CH_2$ ), 1.46-1.53 (m, 12H,  $CH_2$ ), 1.74-1.79 (m, 4H,  $CH_3$ ), 1.81-1.88 (m, 8H,  $CH_2$ ), 4.05-4.10 (m, 12H,  $OCH_2$ ), 4.31 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 7.42 (s, 4H, ArH), 7.44 (m, AA'XX', 4H, ArH), 7.93 (m, AA'XX', 4H, ArH), 9.00 (s, 2H, triazol);  $^{13}C$  NMR APT (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm, 14.1, 22.7, 26.1, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 30.4, 55.8, 69.3, 73.6, 108.0, 108.7, 121.9, 123.2, 123.5, 125.0, 134.1, 139.4, 143.4, 146.0, 151.6, 153.1, 164.7, 168.1, 171.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $cm^{-1}$  2923 (C-C), 2853 (C-C), 1734 (C=O), 1514 (triazol); Anal. Calcd para  $C_{94}H_{143}N_9O_{11}$ : C, 71.67; H, 9.15; N, 8.00

Encontrado: C, 72.20; H, 9.32; N, 7.75; MS (MALDI+, ditranol): 1575.9  $[M]^+$ , 1598.8  $[M+Na]^+$  (Calcd para  $C_{94}H_{143}N_9O_{11}$ : 1574.09; Calcd para  $C_{94}H_{143}N_9O_{11}$ : 1597.08); TGA 4%: 276 °C; DTGA: 414 °C;  $R_f$  = 0.4 (acetato de etilo/diclorometano 1/10).

## **8. Estudio estructural de los núcleos y obtención de micro y nanoestructuras**





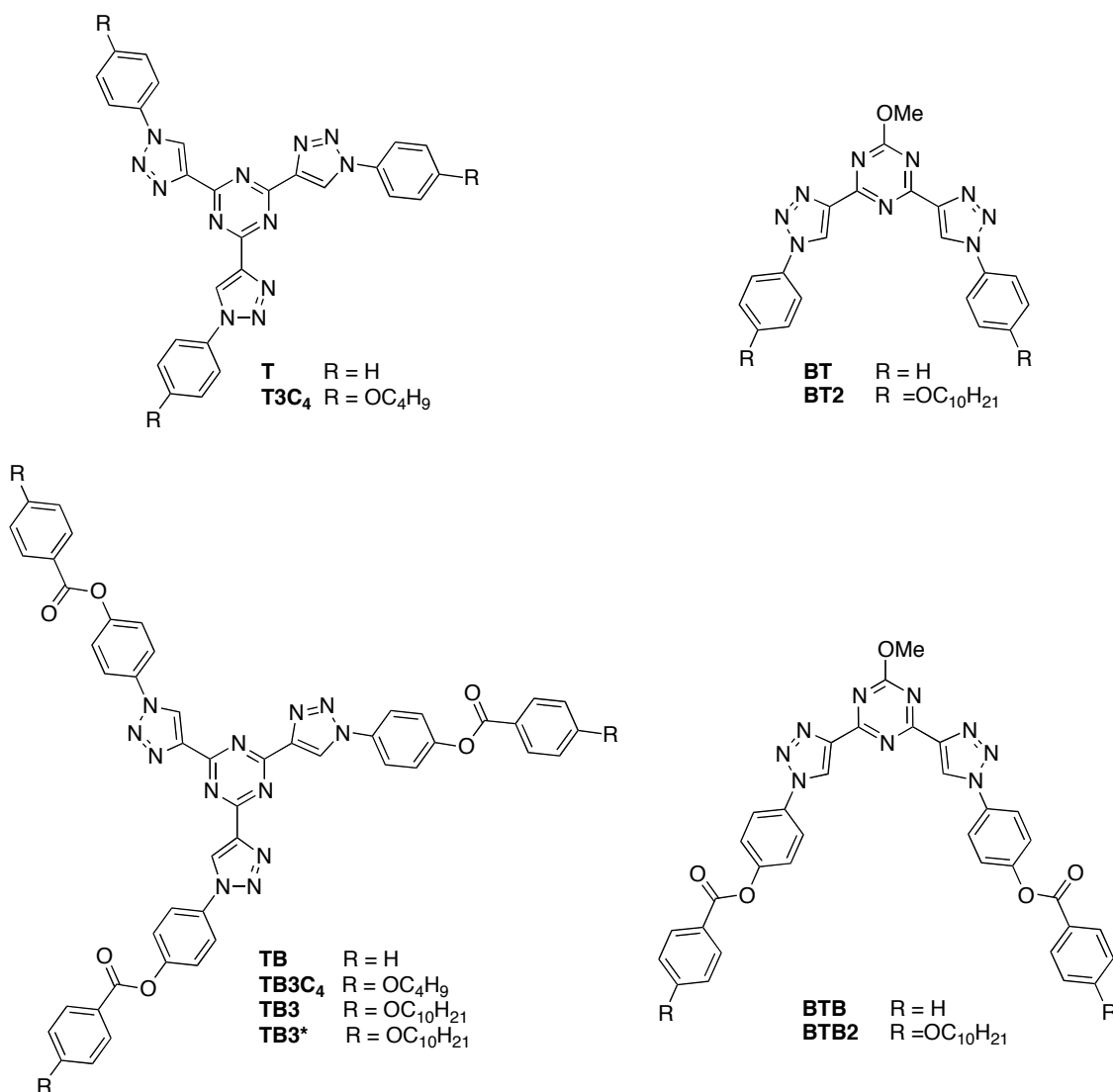
## 8. Estudio estructural de los núcleos y obtención de micro y nanoestructuras

En este capítulo se describen los compuestos sintetizados para el crecimiento de monocristales que nos permitan resolver la estructura molecular de los derivados de bis y tris(triazolil)triazina descritos en esta memoria. Para ello se han preparado y estudiado moléculas derivadas de los núcleos **T** y **BT** y las azidas **A** y **B** sin cadenas alcoxílicas (**T**, **TB**, **BT** y **BTB**), los derivados pertenecientes a la serie **T** y serie **TB** con cadenas butiloxi (**T3C<sub>4</sub>** y **TB3C<sub>4</sub>**) y los derivados **BT2** y **BTB2** (Figura 8.1).

Sólo en uno de los casos se obtuvo un monocristal. En otras ocasiones se obtuvieron nano y microestructuras luminiscentes, que fueron estudiadas de forma preliminar por técnicas de SEM, TEM y microscopia confocal, observando morfologías diversas (nanofibras, nanopartículas, toroides,...). Los resultados obtenidos abren nuevas posibilidades hacia el estudio de estos compuestos en dispositivos preparados con las micro y nanoestructuras luminiscentes, una línea de investigación de gran potencial en electrónica orgánica.<sup>1</sup>

---

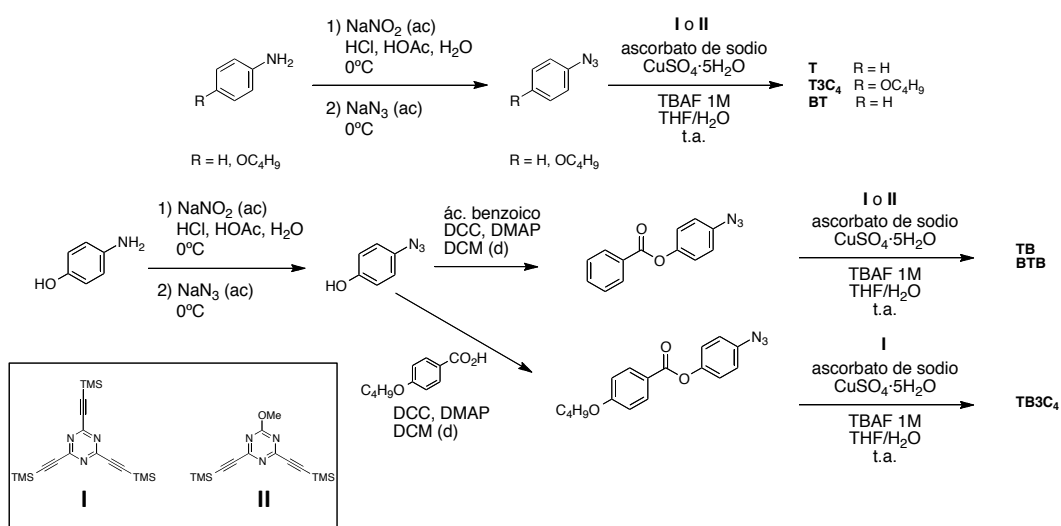
<sup>1</sup>a) Li, R.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 529-540; (b) Fery-Forgues, S.; Fournier-Noël, C., *Nanofibers*, **2010**, ed. Ashok Kumar, INTECH, 438-404, Vukovar (Croatia); (c) Li, R.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D., *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 529-540; d) Oh, J. H.; Lee, H. W.; Mannsfeld, S.; Stoltenberg, R. M.; Junga, E.; Jinc, Y. W.; Kimc, J. M.; Yoo, J.-B.; Bao, Z., *PNAS*, **2009**, 106, 6065-6070.



**Figura 8.1.** Núcleos basados en (triazolil)triazina y sus derivados con cadenas estudiados en este capítulo.

### 8.1. Síntesis

La síntesis de los derivados se lleva a cabo siguiendo el procedimiento sintético ya descrito en el capítulo 4 para los derivados de tris-triazolil-triazina y en el capítulo 6 para los derivados de bis-triazolil-triazina. La síntesis de los nuevos compuestos, así como la preparación de sus correspondientes azidas aromáticas precursoras se describe en el Esquema 8.1.



**Esquema 8.1.** Esquema sintético para la síntesis de los núcleos (**T**, **TB**, **BT** y **BTB**) y derivados con cadena butiloxi (**TB3C<sub>4</sub>** y **T3C<sub>4</sub>**).

Las azidas precursoras de **T**, **T3C<sub>4</sub>** y **BT** se preparan por diazotización de la anilina y la 4-butoxianilina (ambas comerciales), y posterior sustitución con azida de sodio. La síntesis de las azidas precursoras de **TB**, **TB3C<sub>4</sub>** y **BTB**, se lleva a cabo a partir de la esterificación del intermedio 4-azidofenol del mismo modo que se describe en el capítulo 4 para la síntesis de las azidas de la serie **AB**. Los datos de la caracterización de los compuestos se encuentran recogidos en el apartado 8.5.

## 8.2. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas se han caracterizado por termogravimetría (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica con luz polarizada (MOP). Los datos de la caracterización térmica y mesomorfa correspondientes al primer enfriamiento y segundo calentamiento, se recogen en la Tabla 8.1. En el caso que el material se descomponga se indican los datos correspondientes al primer proceso de calentamiento.

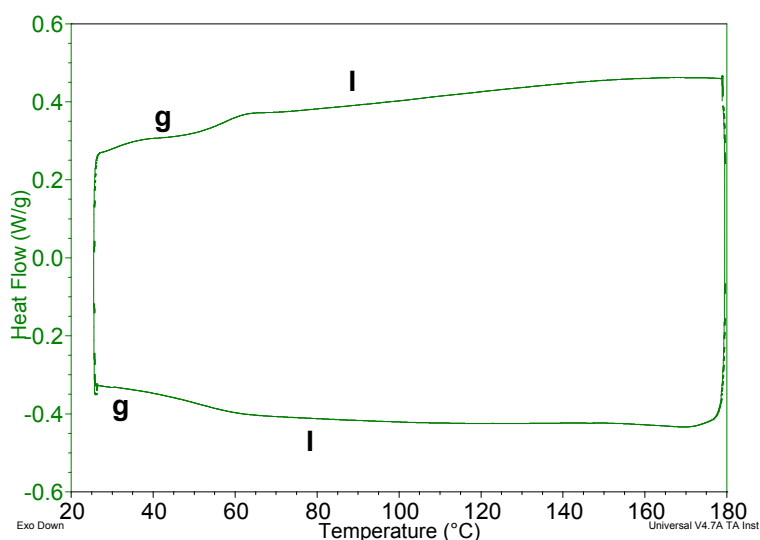
**Tabla 8.1.** Propiedades térmicas y mesomorfas.

Transición de fase <sup>a</sup> T / °C ( $\Delta H$ / kJmol <sup>-1</sup> )	
<b>T</b>	Cr 260 <sup>desc.</sup>
<b>TB</b>	Cr 195 <sup>desc.</sup>
<b>BT</b>	Cr 253 <sup>desc.</sup>
<b>BTB</b>	Cr 284 <sup>desc.</sup>
<b>T3C<sub>4</sub></b>	I 50 g g 57 I
<b>TB3C<sub>4</sub></b>	I 157 <sup>b</sup> N 73 g(N) g(N) 81 N 124 (20.7) 230 <sup>c</sup> (27.9) I
<b>TB3</b>	Cr 218 I <sup>desc.</sup>
<b>TB3*</b>	Cr 212 I <sup>desc.</sup>
<b>BT2</b>	I 164 (22.4) Cr'' 141 (9.0) Cr' 12 (4.1) Cr Cr 13 (3.8) [Cr'+Cr''] 162 (37.6) I
<b>BTB2</b>	220 <sup>d</sup> Cr' 70 <sup>c</sup> (5.8) Cr 86 (4.0) Cr'

(a) Cr = cristal, N = mesofase nemática, g(N) = fase nemática vítrea, I = líquido isotrópico, desc. = descomposición del 4%. (b) Transición observada al MOP. (c) Temperatura correspondiente al máximo de pico. (d) Temperatura de curado.

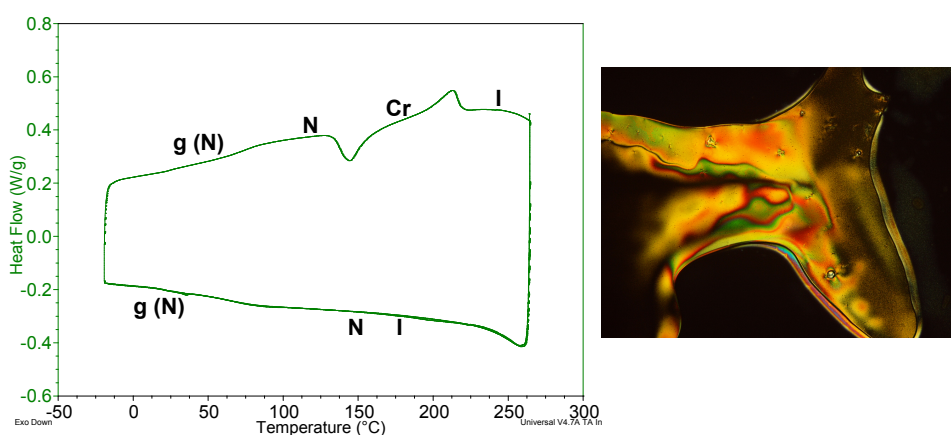
Los derivados trisustituídos (**TB3** y **TB3\***) y disustituídos (**BT2** y **BTB2**) se han descrito previamente en los capítulos 4 y 7, respectivamente y no son cristal líquido.

El resto de los derivados son sólidos cristalinos que funden con o sin descomposición a elevadas temperaturas (Tabla 8.1). El derivado de tres cadenas deciloxi **T3C<sub>4</sub>**, en el primer proceso de calentamiento posee la transición a líquido isotrópico a 164 °C. En el proceso de enfriamiento presenta una transición vítrea 50 °C que permanece estable varios meses antes que el proceso de cristalización tenga lugar (Figura 8.2).



**Figura 8.2.** Termograma correspondiente al primer proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento del derivado **T3C<sub>4</sub>**.

El derivado **TB3C<sub>4</sub>** es un sólido cristalino que tras la transición a líquido isotrópico a 230 °C presenta al enfriar una mesofase monótropa de tipo nemático a 157 °C (Figura 8.3). Esta mesofase vitrifica por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) localizada a 71 °C. En el segundo proceso de calentamiento se recupera la mesofase por encima de la  $T_g$  localizada a 81 °C y el compuesto sufre una cristalización fría a 124 °C seguida de la fusión del material a 230 °C.



**Figura 8.3.** Termograma correspondiente al primer proceso de enfriamiento y segundo proceso de calentamiento del derivado **TB3C<sub>4</sub>**.

### 8.3. Propiedades ópticas y redox

Las propiedades ópticas de los compuestos descritos en este capítulo se han estudiado por espectroscopia de absorción molecular UV-Vis y de fluorescencia en disolución de diclorometano y en película delgada. Las propiedades redox se han estudiado por voltametría cíclica en disoluciones 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) en DCM bajo atmosfera inerte de Ar. Los datos electroquímicos se encuentran tabulados frente al electrodo de referencia utilizado Ag/AgCl y al par redox ferrocenio / ferroceno (FOC). Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla 8.2.

En disolución, los compuestos absorben en la región UV con máximos localizados por debajo de 300 nm (Tabla 8.2). Las transiciones son de tipo  $\pi$ - $\pi^*$  debido al alto valor de sus coeficientes de absorción.

Los núcleos sin cadenas **T**, **TB**, **BT** y **BTB** son luminiscentes en el UV cercano con unos máximos en torno a 380 nm. El resto de los derivados (**TB3**, **TB3\***, **BT2** y **BTB2**) emiten a menores longitudes de onda con máximos en torno a 350-370 nm exceptuando el derivado **T3C4** que posee un máximo de emisión localizado en la región azul del espectro visible a 408 nm (Tabla 8.2). Todos los derivados poseen bajos rendimiento cuánticos a excepción del derivado **T3C4** que presenta un valor cercano a la unidad (Tabla 8.2).

En película delgada todos los compuestos emiten en la región azul del espectro con máximos de emisión localizados en torno a 384 - 455 nm (Tabla 8.2).

Las propiedades redox de los compuestos revelan que la introducción de tres anillos de triazol en lugar de dos y un mayor número de cadenas periféricas, juega en beneficio de aumentar el carácter electroaceptor de los derivados de triazolitriazina (Tabla 8.2). A su vez, los derivados sin los grupos benzoiloxi **T**, **BT**, **T3C<sub>4</sub>** y **BT2** poseen valores de LUMO más bajos que los derivados **TB**, **BTB**, **TB3C<sub>4</sub>** y **BTB2** (Tabla 8.2), lo que indica que la extensión de la estructura molecular con ramas laterales benzoiloxi no es beneficiosa

para aumentar el carácter electroceptor de estos derivados basados en triazoliltriazina.

**Tabla 8.2.** Datos de absorción UV-Vis, emisión y electroquímicos.

	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{DCM}}$ (nm) (log $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}^{\text{DCM}}$ (nm) / $\Phi^a$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{film}}$ (nm)	$E^{\text{red, b}}$ (V)	$E^{\text{red, c}}$ (V)	$E_{\text{oo}}$ (eV) <sup>e</sup>	LUMO (eV) <sup>f</sup>
<b>T</b>	275(5.36) 284 <sup>h</sup>	380 / 8.6E-4	455	-1.62	-2.10	3.90	-2.70
<b>TB</b>	276 284 293 <sup>h</sup>	381 / 0.03	420	-1.52	-2.00	3.90	-2.80
<b>BT</b>	278	370 / 1.1E-3	443	-1.82	-2.28	3.72	-2.52
<b>BTB</b>	275	375 / 5.6E-3	384	-1.80	-2.26	3.67	-2.54
<b>T3C<sub>4</sub></b>	286 (5.38) 290 <sup>h</sup>	408 / 0.96	427	-0.77 -1.76 <sup>d</sup>	1.25 -2.24 <sup>d</sup>	3.50	-3.55
<b>TB3C<sub>4</sub></b>	281	379 / 7.4E-4	452	-1.10 -1.87	-1.55 <sup>d</sup> -2.35	3.90	-2.40
<b>TB3</b>	277 284 290 <sup>h</sup>	353 / 0.02	409	-1.65	-2.13	3.89	-2.67
<b>TB3*</b>	277 283 286 <sup>h</sup>	350 / 7.5E-3	410	-1.63	-2.11	3.87	-2.69
<b>BT2</b>	287 290 <sup>h</sup>	368 / 1.8 E-3	405	-0.93 -1.79	-1.41 -2.27	3.86	-3.39
<b>BTB2</b>	276 283 <sup>h</sup>	370 / 0.10	421	-1.79	-2.27	3.83	-2.54

a) Los espectros de emisión han sido registrados excitando al máximo de absorción. Los rendimientos cuánticos se han referenciado respecto al difenilantraceno en ciclohexano ( $\phi = 0.9$ ). (b) Potencial de reducción medio ( $E_{1/2}$ ) vs Ag/AgCl. (c) Potencial de reducción medio ( $E_{1/2}$ ) vs FOC. (d) Proceso de reducción irreversible. (e) "Bandgap" óptico calculado a partir del "onset" los espectros de absorción. (f) Valor calculado como la diferencia entre -4.8 eV y  $E_{1/2}$  vs FOC.

#### 8.4. Estructura de monocristal

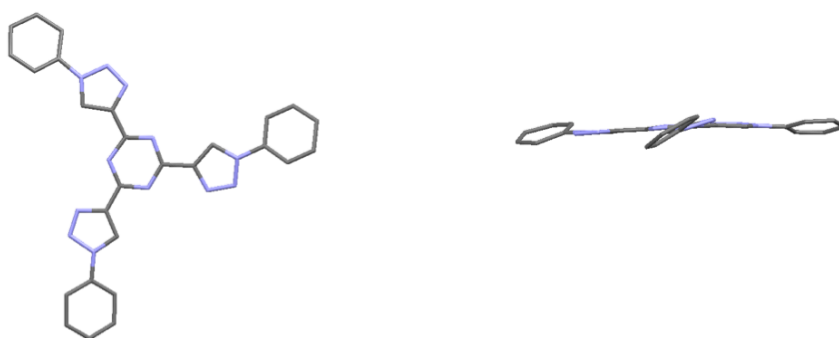
Solamente en el caso del núcleo tristriazoliltriazina (**T**) se ha conseguido crecer un monocristal cuadrado e incoloro de calidad suficiente para obtener una estructura por DRX. El cristal se ha obtenido por evaporación lenta a temperatura ambiente de una mezcla que contiene 1 mol de **T** por 0.5 mol de triflato de litio disueltos en diclorometano / tetrahidrofurano (la sal orgánica cristaliza de forma independiente). Lamentablemente, la estructura no pudo refinarse hasta un nivel publicable debido a la poca calidad del monocristal. Aún así, se consiguió asignar la celdilla unidad como triclinica P-1 y se han identificado y colocado en el espacio los átomos no hidrogenoides de la molécula. Es decir, se puede determinar la conectividad y distribución espacial de los átomos. Las especificaciones técnicas del equipo utilizado, de la toma de datos y resolución se recogen en la Tabla 8.1.



**Tabla 8.1.** Especificaciones técnicas del equipo utilizado, de la toma de datos y resolución llevada a cabo para el monocristal del núcleo **T**.

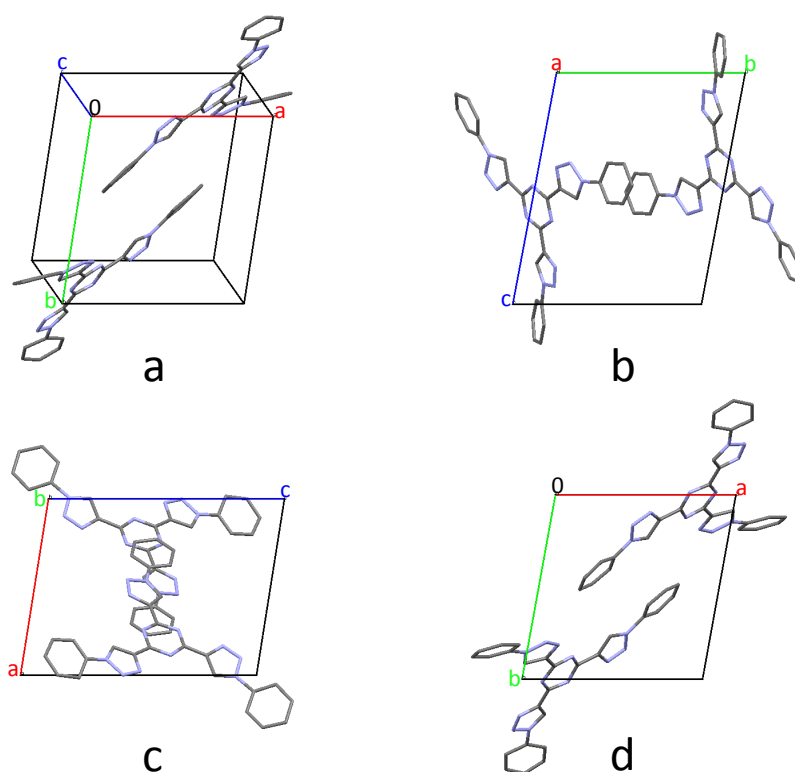
<b>Equipo</b>	Oxford Diffraction Xcalibur S
<b>Detector</b>	Sapphire CCD
<b>Refl. recogidas</b>	37476 (esfera interna)
<b>T (K)</b>	298
<b>Tratamiento</b>	reducción de datos con CryAlisPRO
<b>Resolución</b>	SIR-2004
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P-1
<b>a (Å)</b>	10.8511(14) Å
<b>b (Å)</b>	10.8511(14) Å
<b>c (Å)</b>	14.2810(2) Å
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	99.263(12) Å
<b><math>\beta</math> (°)</b>	97.329(11) Å
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	98.792(11) Å
<b>Z</b>	2
<b>V</b>	1699.8(4) Å <sup>3</sup>
<b>R1</b>	0.2021
<b>wR2</b>	0.5868
<b>Goof</b>	0.965

La determinación de la estructura de **T** mediante DRX de monocristal, permite verificar que la molécula posee un eje C<sub>3</sub> que pasa por el centro del anillo de triazina y la planaridad del núcleo (Figura 8.2).



**Figura 8.2.** Estructura molecular de **T**. Vista frontal y lateral.

Dicha planaridad, sufre una pequeña distorsión debida a los anillos de fenilo periféricos que escapan ligeramente del plano que contiene a los anillos nitrogenados. Además, se puede observar la disposición antiparalela de unas de las ramas que poseen las moléculas en la celdilla (Figura 8.3).

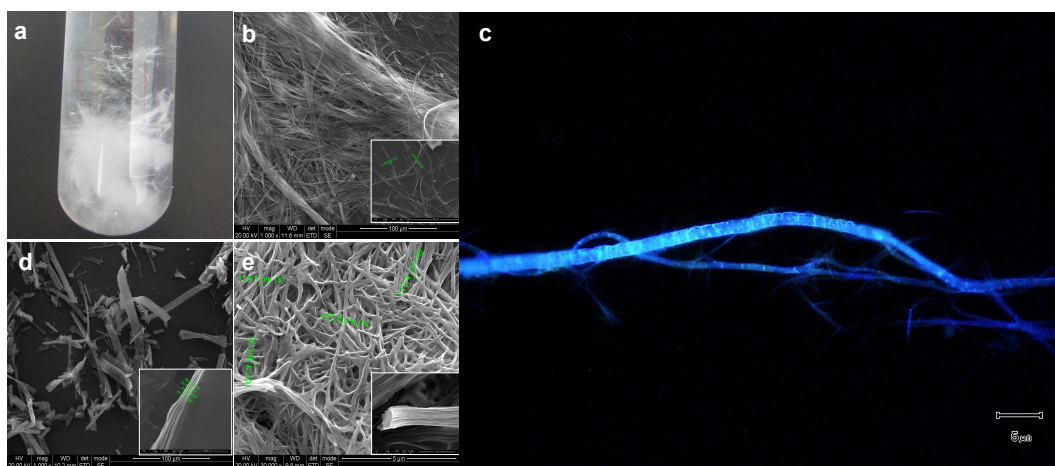


**Figura 8.3.** (a) Representación de la celdilla unidad en el espacio. (b) Vista desde el eje a. (c) Vista desde el eje b. (d) Vista desde el eje c.

## 8.5. Estudio de nano y microestructuras

En los intentos realizados para obtener monocristales de los derivados **T** y **TB** en distintos disolventes, se observó la formación de fibras de carácter cristalino, muy similares a las textiles, para ambos núcleos al usar metanol como disolvente de recristalización (Figura 8.4a). Al estudiar estas fibras por SEM se observan cintas, con unas dimensiones de 2 - 3 micras de anchura y varios cientos de micras de longitud, en el caso de **T** (Figura 8.4b). Estas fibras presentan una fuerte emisión en la región azul del espectro visible (Figura 8.4c).

Para el núcleo **TB** las estructuras son más anchas y más cortas (Figura 8.4d). Un aspecto muy interesante es el cambio que sufre la morfología de las fibras de **TB** obtenidas en el caso de usar cloroformo como disolvente de cristalización (Figura 8.4.e). En este caso, se observa la formación de una red fibrilar, formada por fibras de sección circular (100 - 128 nm) que se retuercen a lo largo de su eje longitudinal de varias decenas de micras similares a las que se observan en un xerogel, sin embargo no se ha observado gelificación del disolvente. Por lo tanto, el disolvente metanol es determinante a la hora de controlar la morfología de las estructuras generadas.



**Figura 8.4.** (a) Aspecto que presentan las fibras cristalinas de **T** en metanol. Microestructura formada por (b) el núcleo **T** y (d) **TB** en MeOH. (c) Fibra cristalina de **T** observada por microscopia óptica de fluorescencia. (e) Red fibrilar formada por el núcleo **TB** en cloroformo.

### 8.5.1. Preparación de los materiales

Los cambios de morfología observados dependiendo del disolvente utilizado para los núcleos **T** y **TB**, nos llevan a desarrollar un estudio de la morfología en los compuestos de la Figura 8.1. Además, como un valor añadido de las posibles estructuras formadas se recuerda que los derivados son luminiscentes y electroaceptores, propiedades que se pueden transferir a las nano y microestructuras, siendo de interés para su aplicación en dispositivos. Por ello, se han preparado muestras para analizar en diferentes condiciones:

A) por *casting* desde una disolución en cloroformo de concentración 0.2 mg/mL ( $C \approx 2 - 4 \cdot 10^{-4}$  M).

B) por *casting* desde una mezcla preparada añadiendo 0.1 mL de la disolución A a 2.6 mL de cloroformo : metanol (1.6:1) bajo sonicación.

C) por *casting* desde una mezcla preparada añadiendo 0.9 mL de la disolución A a 2.6 mL de cloroformo : metanol (1.6:1) bajo sonicación. Esta alícuota contiene 9 veces más producto que B para comparar el efecto de la cantidad de muestra depositada.

D) por *casting* desde una mezcla con 80 % de metanol, preparada mezclando 0.65 mL de la disolución A en 2,6 mL de MeOH bajo sonicación. Esta alícuota se prepara para estudiar el efecto del aumento de porcentaje de metanol en la morfología.

### 8.5.2. Preparación de muestras para la observación por microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las muestras para SEM se preparan por adición de una gota de las disoluciones A-D sobre un soporte de vidrio seco. Tras eliminar el disolvente, se recubren los soportes con vapor de oro ionizado. En alguno casos, se tiene que tratar el vidrio con metanol durante diez minutos bajo sonicación, para aumentar la hidrofilia del soporte antes de la adición de la gota que contiene el material.

### **8.5.3. Preparación de muestras para para la observación por microscopia de transmisión electrónica (TEM)**

Las muestras para TEM se preparan de la siguiente manera. En primer lugar, se aplica una gota de las disoluciones *A - D* sobre una rejilla de cobre tratada previamente en un reactor de ozono. Tras esto, se elimina la mayor parte de la gota con un trozo de papel. Se deposita de esta manera una pequeña cantidad de material sobre la rejilla. A continuación, se adiciona una gota de disolución de acetato de uranilo (agente de contraste) sobre la cara de la rejilla que contiene el material, se espera aproximadamente un minuto y se elimina la mayor parte de la disolución con un trozo de papel. Finalmente, las rejillas se secan a vacío durante 24 horas.

### **8.5.4. Preparación de muestras para para la observación por microscopia de láser confocal (MOC)**

Las muestras para MOC se preparan por adición de una gota de las disoluciones *A-D* sobre un soporte de vidrio seco. Tras retirar el disolvente, se adiciona una gota de medio de montaje (Mowiol) y se coloca otro cubre de vidrio encima. Transcurridos unos 5 minutos, se fija el cubre al soporte inferior con esmalte de uñas.

### **8.5.5. Resultados y discusión**

Aunque se han preparado muestras a partir de las disoluciones *A - D* de todos los compuestos descritos en esta Tesis Doctoral, solamente los derivados indicados en la Figura 8.11 dan lugar a una morfología definida y reproducible tal y como se comprueba en los estudios realizados con SEM, TEM y MOC.

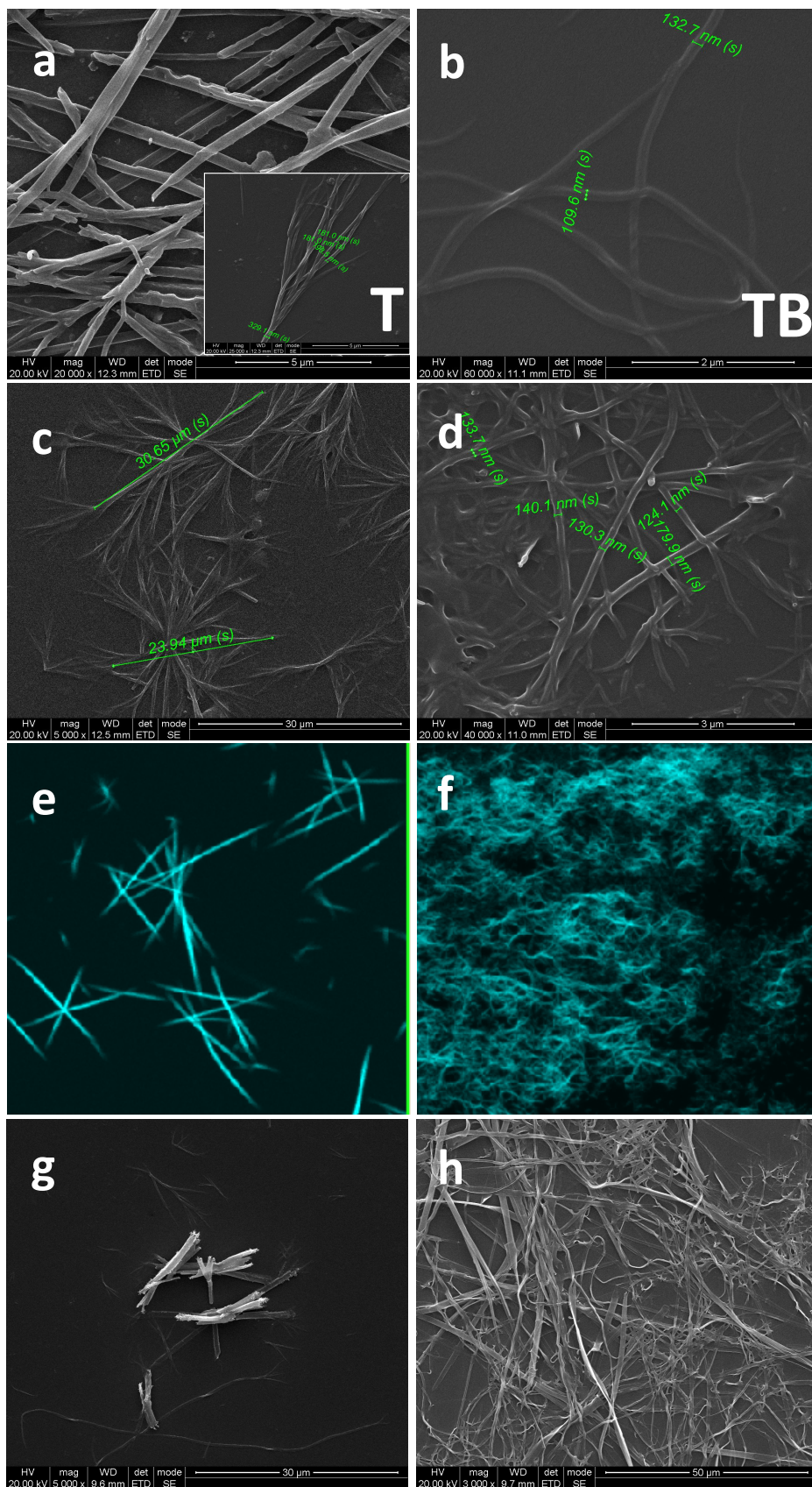
Las muestras *A* dan lugar a películas uniformes excepto para los derivados **T** y **TB**, que presentan pequeñas regiones con la forma de la gota. En la periferia de la gota, se aprecia material depositado con una morfología

entre cintas y fibras para el núcleo **T** y una morfología mucho menos definida en el caso del núcleo **TB**.

Los resultados obtenidos para las muestras *B* - *D* no son tan homogéneos, por lo que se comentan para cada compuesto por separado. En primer lugar se muestran los resultados obtenidos para núcleos (**T**, **TB**, **BT** y **BTB**) y posteriormente, se discuten los resultados obtenidos para sus derivados con cadenas de cuatro y diez átomos de carbono (**T3C<sub>4</sub>**, **TB3C<sub>4</sub>**, **TB3**, **TB3\***, **BT2** y **BTB2**).

Tanto para la muestra *B* como *C*, el núcleo **T** presenta una morfología tipo pajarita de unas 20 - 30 micras de longitud formadas por fibras con una anchura aproxima entre 300 y 400 nm (Figura 8.5a,c). Estas fibras se extienden a lo largo de la superficie del sustrato. Al aumentar el porcentaje de metanol al 80 % (*muestra D*) se observa un cambio de morfología, en este caso, las fibras se planarizan notablemente dando lugar a cintas (Figura 8.5g).

Tanto para la muestra *B* como para la muestra *C*, el derivado **TB** presenta una morfología fibrilar con una anchura media entre 120 y 179 nm (Figura 8.5b,d,f), si bien el número de estas fibras es mayor en el caso con mayor cantidad de material (*muestra C*). De nuevo, el aumento de la cantidad de metanol da lugar a una planarización de las fibras, dando lugar a cintas con una longitud de cientos de micras (Figura 8.5h). La luminiscencia y la morfología de las estructuras formadas por ambos núcleos se comprueba con medidas de MOC realizadas para la muestra *C* (Figura 8.5e,f).

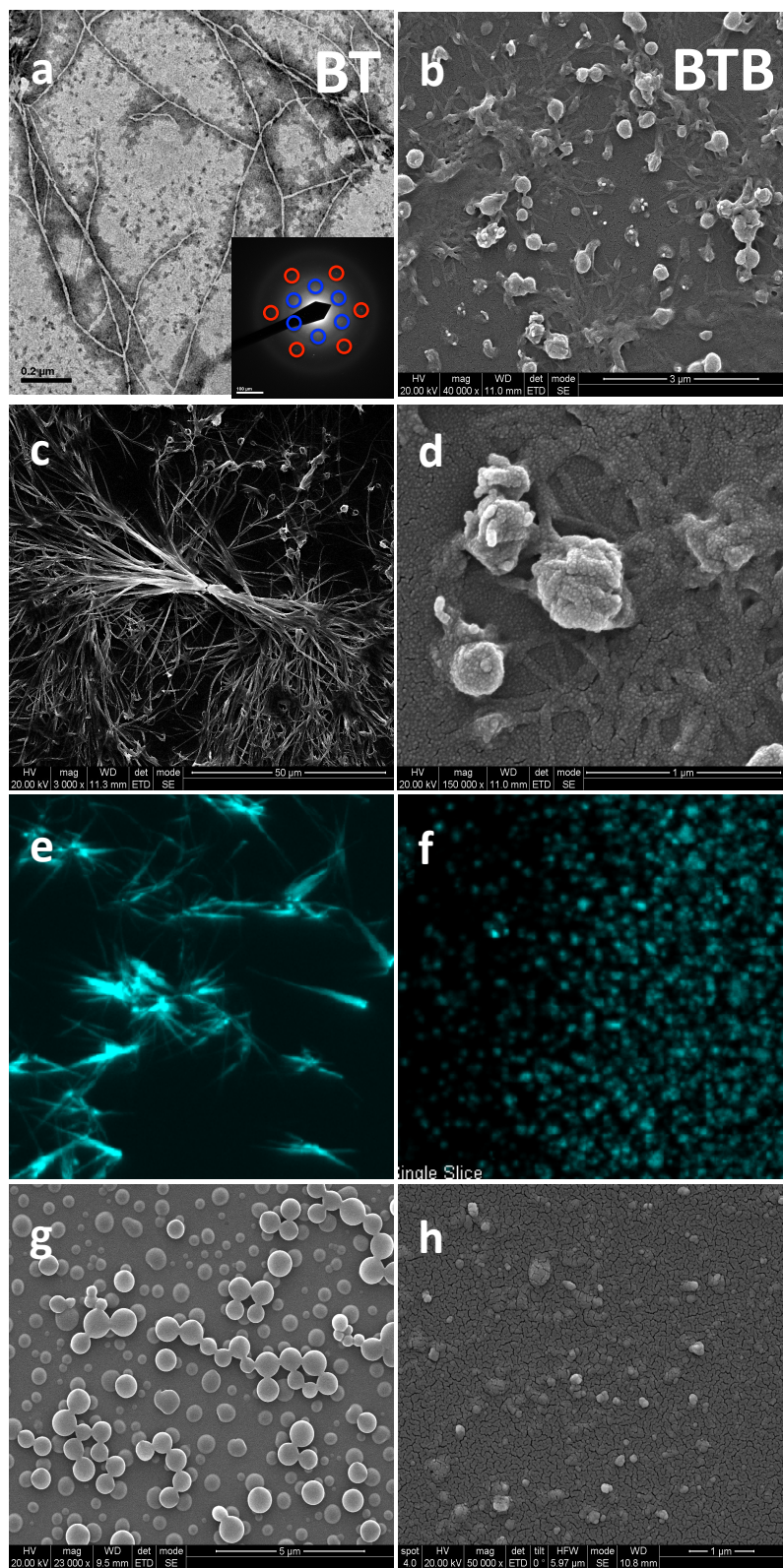


**Figura 8.5.** Nano y Microestructuras observadas por SEM (a-d y g-h) y MOC (e-f) para T y TB en sus muestras B: (a y b); C: (c,d,e,f) y D: (g y h).

El compuesto **BT** presenta diferentes morfologías. Para la muestra *B* se observan fibras que dan lugar a estructuras tipo pajarita con una longitud entre 64 - 83 micras, y alrededor de 700 - 900 nm de ancho (Figura 8.6a). El estudio de TEM permite analizarlas mediante difracción de Rayos X en un área seleccionada (*Selected Area Electron Diffraction, SAED*), para conocer el tipo de orden, si lo hay, que poseen las moléculas dentro de la nano o microestructura. En el difractograma obtenido se puede observar el patrón de reflexión para un orden cristalino columnar de simetría hexagonal de las moléculas en el interior de las fibras (Figura 8.6a inset). El patrón de reflexión observado corresponde a un alineamiento homeótrofo de las columnas, es decir, con las columnas perpendiculares al eje largo de las fibras. Para la muestra preparada a partir de la disolución *C*, se encuentra la misma morfología y dimensiones pero en mucha mayor cantidad, cubriendo casi la totalidad de la superficie del sustrato que contiene el material (Figura 8.6c). Sorprendentemente, en el caso de la muestra *D*, la cual contiene un 80 % vol. de MeOH se obtienen nanopartículas con tamaños desde 150 nm a 800 nm (Figura 8.6g). Esto indica la importancia del porcentaje de este disolvente a la hora de dar un tipo de morfología u otro.

El estudio de la muestra *B* del núcleo **BTB**, no revela la formación de ninguna estructura definida. Sin embargo para la muestra *C*, que contiene mayor cantidad de material, se observan estructuras globulares poco regulares de dimensiones comprendidas entre 182 y 300 nm unidas entre sí por pequeñas fibras nanométricas (Figura 8.6b). Estos glóbulos parecen ser fruto de la agregación de las fibras en determinados puntos (Figura 8.6d). Para la muestra *D*, se obtienen al igual que en el caso *B* estructuras más o menos globulares (150 - 250 nm) (Figura 8.6g). De nuevo, la luminiscencia de las estructuras de ambos derivados se comprueba con las medidas de MOC para las muestras *C* de ambos derivados (Figura 8.6e,f).

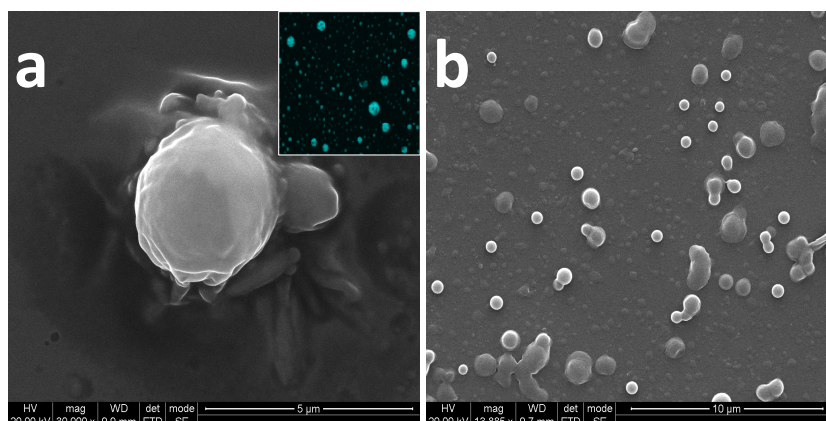




**Figura 8.6.** Nano y microestructuras observadas por TEM ((a); SAED en la miniatura), SEM (b-d y g-h) y MOC (e-f) para **BT** y **BTB** para las muestras *B*: (a); *C*: (b,c,d,e,f) y *D*: (g y h).

Contrariamente a los núcleos **T** y **TB** que presentan una morfología similar, sus derivados correspondientes con tres cadenas butiloxilo en la periferia muestran estructuras que difieren drásticamente en su morfología.

Para preparar las muestras de SEM del derivado **T3C<sub>4</sub>**, se tienen que tratar los vidrios con metanol tal y como se indica en el apartado 8.3. Las muestras *B* y *C* presentan una morfología globular de unos 100 - 300 nm aproximadamente (Figura 8.7a). Esta morfología también se observa por TEM y MOC (miniatura de Figura 8.7a). La situación cambia al aumentar el porcentaje de metanol al 80 % en volumen (muestra *D*), y se observan partículas de mayor tamaño con un diámetro aproximado entre 483 - 950 nm, que en ocasiones se agregan para dar lugar a formas alargadas (Figura 8.7b).



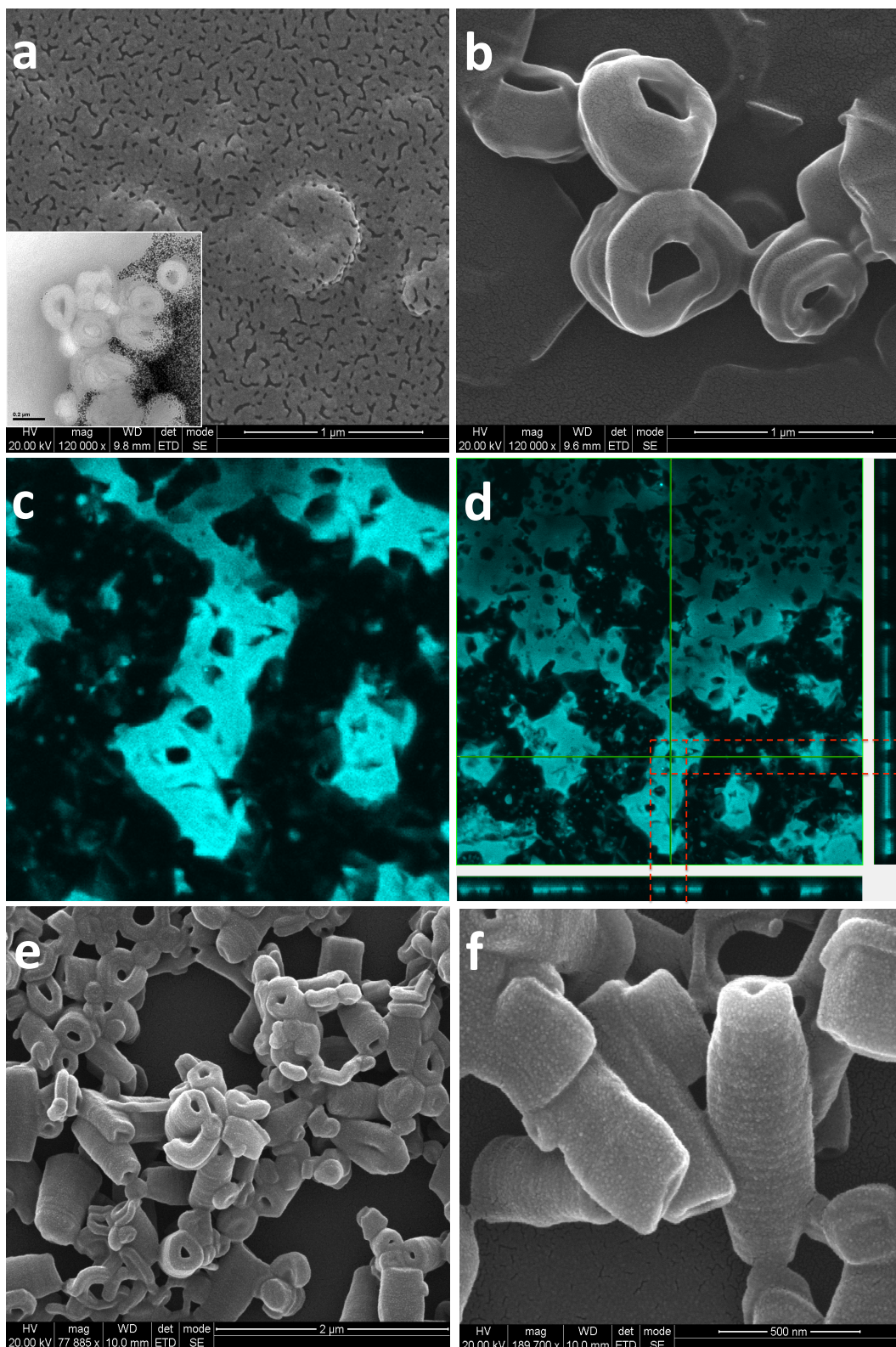
**Figura 8.7.** Nano y microestructuras observadas por SEM (a-b) para **T3C<sub>4</sub>** en las muestras *B*: (a) y *D*: (b). La miniatura de (a) corresponde a la imagen de MOC obtenida para la muestra *C*.

El compuesto **TB3C<sub>4</sub>** presenta una morfología toroidal por agregación de las moléculas obtenidas tanto de muestras *B* (Figura 8.8a) como muestras *C* (Figura 8.8b,c,d). Para la muestra *B* el diámetro de los toroides es menor que para los de la muestra *C*, presentando unos valores entre 250 - 560 nm y 750 - 1000 nm y 140 - 200 nm y 520 - 368 nm de grosor. Además, los toroides pertenecientes a las muestras *C* parecen estar formados por apilamiento de varios toroides individuales (Figura 8.8b), este cambio o efecto de apilamiento de los toroides es promovido por la mayor cantidad de material que posee la disolución *C* respecto a la muestra *B*. Para la muestra *D* se observa un cambio

de morfología muy llamativo. En este caso, se obtiene una amplificación de la morfología toroidal para dar lugar a una morfología tubular hueca (Figura 8.8e,f). Las dimensiones encontradas son alrededor de 500 nm de largo, con un diámetro aproximado entre 200 - 350 nm y grosor del toroide entre 69 y 100 nm. Por las imágenes obtenidas por SEM se observa una estratificación a lo largo de los túbulos, lo que indica que están formados por unión de varios toroides (Figura 8.8f).

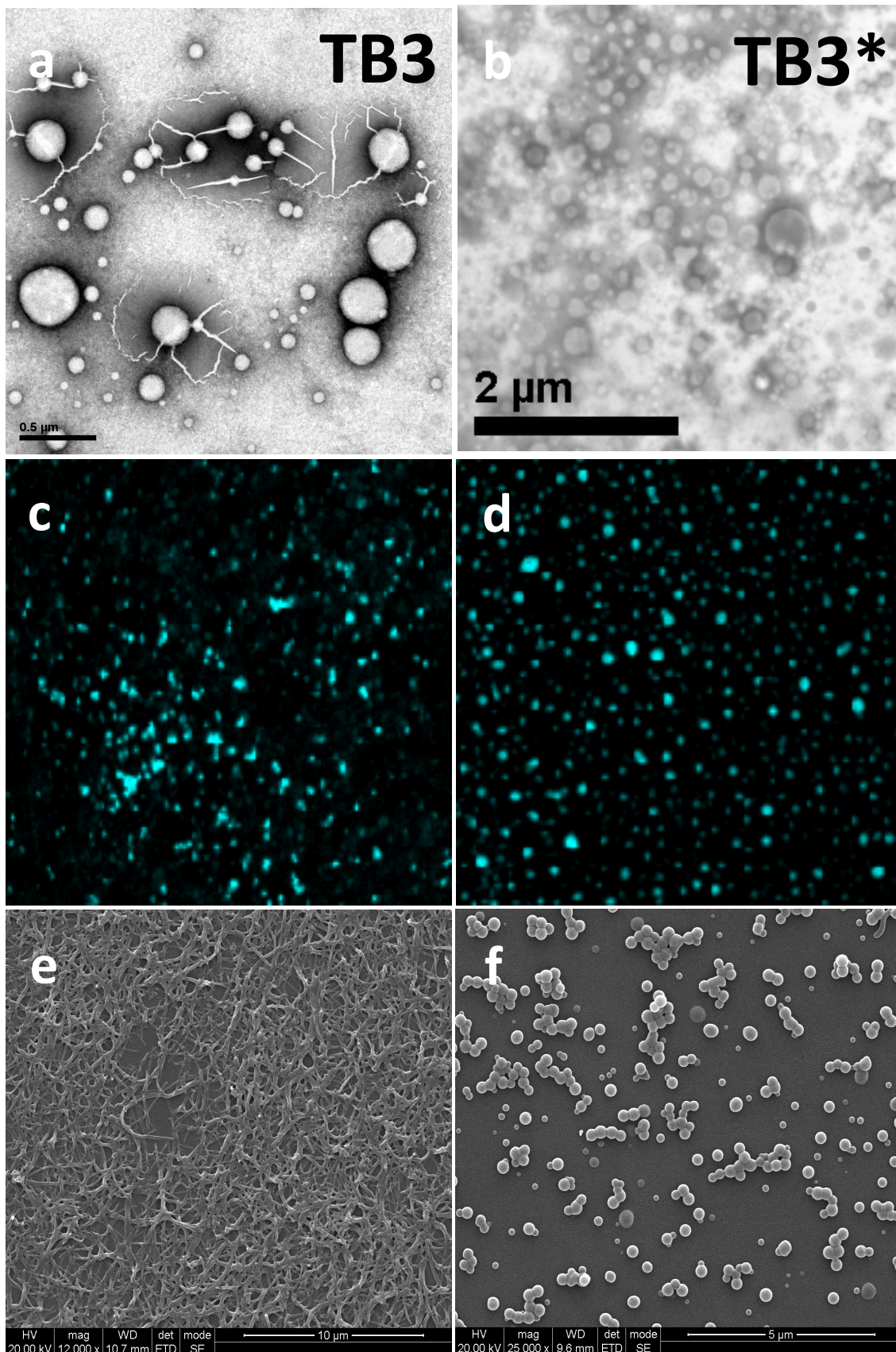
Las medidas de MOC nos permiten corroborar no solo la morfología y las propiedades emisivas de los toroides (Figura 8.8c), sino también el carácter macizo de los toroides y el hueco central de los mismos. Mediante el estudio de todos los planos x, y de fluorescencia a lo largo del eje z se puede observar la luminiscencia de la superficie para el toroide seleccionado en 3D. La Figura 8.8d corresponde a uno de esos planos x,y de fluorescencia, y sirve de ejemplo del resto de los planos para explicar porque el toroide es macizo y no hueco. Como se aprecia en las escalas de emisión inferior (correspondiente a la emisión registrada en la dirección de la línea verde horizontal) y en el lateral derecho (correspondiente a la emisión registrada en la dirección de la línea verde vertical), se confirma el carácter macizo del toroide al observarse solamente señal cuando entramos en contacto con el toroide recuadrado en rojo. Por el contrario cuando alcanzamos el interior hueco no se registra ninguna señal.





**Figura 8.8.** Nano y microestructuras observadas por SEM ((a-c) y (e-f)) y MOC (e-f) para  $TB3C_4$  en sus muestras *B*: (a); *C*: (b,c,d) y *D*: (e y f). La miniatura de (a) corresponde a una imagen de TEM.

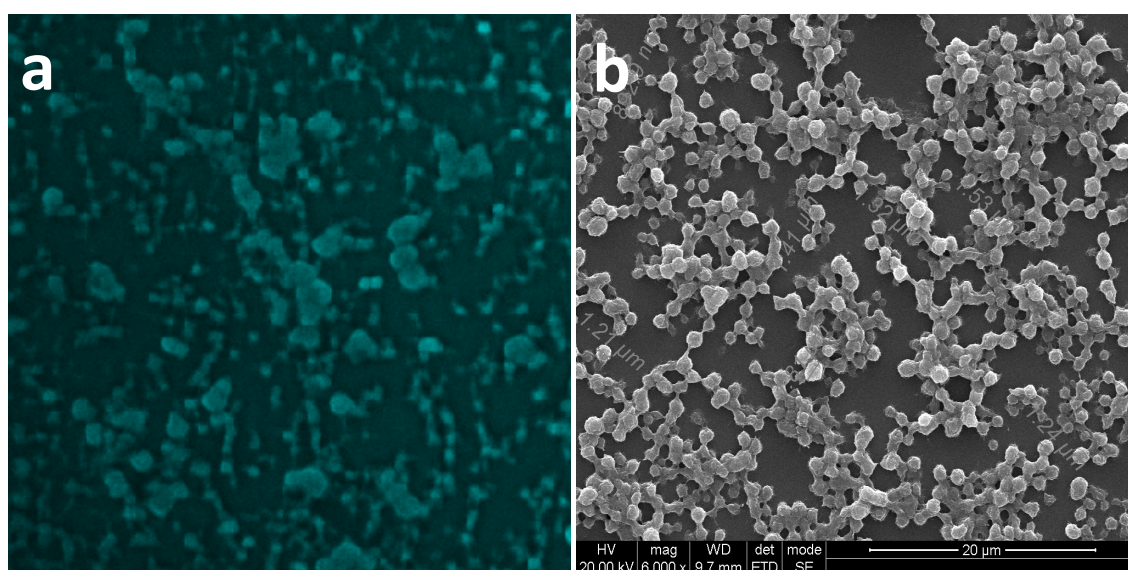
Tanto el derivado aquiral (**TB3**) como quiral (**TB3\***) presentan nanopartículas por agregación de las moléculas en las muestras *B* y *C*. Para estos derivados se tiene que tratar los soportes de vidrio como se describe en el apartado 8.3.2. Para la muestra *B*, las dimensiones varían entre 62 - 175 nm para **TB3** (Figura 8.9a) y entre 70 - 160 nm para **TB3\*** (Figura 8.9b). El tamaño de los agregados es mayor en el caso de la muestra *C* tanto para **TB3** (150 - 395 nm), como para **TB3\*** (99 - 405 nm). Aunque la introducción de quiralidad, no parece influir en la morfología encontrada para las muestras *B* y *C*, se observa una gran diferencia de la morfología observada para la muestra *D*. En el caso del derivado aquiral **TB3** se obtiene una morfología fibrilar con fibras de unos 114 nm de espesor (Figura 8.9e), mientras que para el derivado **TB3\*** se observan nanopartículas aisladas, con unos tamaños entre 129 y 363 nm, o cluster de nanopartículas (Figura 8.9f). De estas observaciones podemos concluir que al aumentar la cantidad de metanol, las cadenas ramificadas de **TB3\*** juegan un papel importante en el modo de agregación de las moléculas y, por tanto, en la morfología observada.



**Figura 8.9.** Nano y microestructuras observadas por TEM (a-b), y MOC (c-d) y SEM (e-f) y para TB3 y TB3\* en sus muestras B: (a); C: (b,c,d) y D: (e y f).



Finalmente, quedan por describir los derivados con forma de V y dos cadenas deciloxilo en la periferia, **BT2** y **BTB2**. El derivado **BT2** no presenta ningún tipo de morfología reproducible que pueda tener interés. Sin embargo, tanto para la muestra *B* y como en la *C*, el compuesto **BTB2** presenta partículas globulares luminiscentes de unas dimensiones entre 300 y 550 nm (Figura 8.10a). El aumento del porcentaje de metanol al 80% da lugar a la formación de cluster de partículas con un tamaño mucho mayor comprendido entre 1.2 - 1.5 micras de diámetro que se extiende por todo el soporte (Figura 8.10b).



**Figura 8.10.** Morfología observada para **BTB2** por MOC (a) y SEM (b) en sus muestras *C* (a) y *D* (b).

## 8.6. Resumen de resultados

- Se ha podido obtener la conectividad y disposición espacial del derivado **T** mediante DRX de monocristal, resolviendo un monocristal con celdilla de simetría P-1. El estudio, además, ha permitido verificar la simetría  $C_3$  y la planaridad del núcleo, formado por la triazina y los tres triazoles en posiciones 2,4 y 6.

- Se ha realizado un estudio del control del morfología de agregados formados variando la proporción de metanol y cantidad de material de las muestras mediante estudios de SEM y TEM. Además, se ha verificado las propiedades emisivas de las nano y microestructuras por MOC.

- Se abre una posible línea de investigación para obtener nano y microestructuras funcionales de forma controlada por deposición desde mezclas de disolventes para su posible aplicación en dispositivos.



## 8.7. Parte experimental

### 8.7.1. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas A

La síntesis de las nuevas azidas aromáticas pertenecientes a la serie **A** se realiza usando el procedimiento descrito en el capítulo 4 (apartado 4.8.3). Como reactivos de partida se utilizan la anilina y la 4-deciloanilina, ambos comerciales, para obtener el **Azidobenceno** y **1-Azido-4-butoxibenceno**, respectivamente.

**Azidobenceno** se obtiene en un rendimiento cuantitativo. El producto se presenta como un líquido amarillo.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 7.04-7.07 (m, 2H), 7.14-7.19 (m, 1H), 7.35-7.40 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 101.3, 119.0, 124.8, 129.7, 140.0; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2109 ( $\text{N}_3$ ), 1497 (arC); Anal. Calcd para  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ : C, 60.50; H, 4.23; N, 35.27 Encontrado: C, 60.58; H, 4.11; N, 17.26; Rf = 0.69 (hexano/diclorometano 1/1).

**1-Azido-4-butoxibenceno** se obtiene en un rendimiento cuantitativo. El producto se presenta como un líquido naranja oscuro.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.87 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44-1.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.79 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.94 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.68-7.89 (m, AA'XX', 2H, ArH), 6.93-6.95 (m, AA'XX', 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 13.8, 19.2, 31.3, 68.1, 115.7, 120.0, 132.1, 156.5; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2959 (C-C), 2109 ( $\text{N}_3$ ), 1504 (arC), 1245 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ : C, 62.81; H, 6.85; N, 21.97 Encontrado: C, 62.78; H, 6.80; N, 22.09; Rf = 0.69 (hexano/diclorometano 1/1).

### 8.7.2. Procedimiento general para la síntesis de las azidas aromáticas AB

La síntesis de las nuevas azidas aromáticas pertenecientes a la serie **AB** se realiza usando el procedimiento descrito en el capítulo 4 (apartado 4.8.4). En este caso los ácidos utilizados son el ácido benzoico y el ácido 4-

butoxibenzoico, ambos comerciales, para dar el **benzoato de 4-azidofenilo** y **4-butoxibenzoato de 4'-azidofenilo**, respectivamente.

**Benzoato de 4-azidofenilo** se purifica por cromatografía en columna con diclorometano/hexano 1/1 como eluyente. El producto se presenta como un sólido amarillento. Rdt: 77%.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 7.07-7.10 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.20-7.23 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.50-7.54 (m, 2H, ArH), 7.63-7.67 (m, 1H, ArH), 8.20-8.21 (m, 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 119.8, 123.0, 128.5, 129.2, 130.1, 133.7, 137.5, 147.8, 165.1; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2109 ( $\text{N}_3$ ), 1732 ( $\text{C=O}$ ), 1502 (arC); Anal. Calcd para  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ : C, 65.27; H, 3.79; N, 17.56 Encontrado: C, 65.23; H, 3.93; N, 17.19; Rf = 0.38 (hexano/diclorometano 1/1).

**4-butoxibenzoato de 4'-azidofenilo** se obtiene en un rendimiento cuantitativo. El producto se presenta como un sólido blanco.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 0.87 (t,  $J$ = 7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.22-1.36 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77-1.84 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.05 (t,  $J$ = 6.5 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96-6.98 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.06-7.08 (m, AA'XX', 2H, ArH), 7.19-7.21 (m, AA'XX', 2H, ArH), 8.11-8.13 (m, AA'XX', 2H, ArH);  $^{13}\text{C}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm 13.8, 19.2, 31.1, 68.0, 114.3, 119.9, 121.2, 123.1, 123.2, 132.3, 148.1, 163.7, 164.9; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  2958 (C-C), 2125 ( $\text{N}_3$ ), 1721 ( $\text{C=O}$ ), 1625 (arC), 1501 (arC), 1260 (C-O); Anal. Calcd para  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ : C, 65.58; H, 5.50; N, 13.50 Encontrado: C, 65.59; H, 5.63; N, 13.04; Rf = 0.7 (ethyl acetate/hexano 1/9).

#### 8.7.3. Procedimiento general para la síntesis de los derivados de la serie **T**, serie **TB**, serie **BT** y serie **BTB**

La síntesis de los nuevos derivados pertenecientes a la serie **T** y **TB** se realiza usando el procedimiento descrito en el capítulo 4 (apartado 4.8.5). Para los nuevos derivados de la serie **BT** y serie **BTB**, se utiliza el procedimiento descrito en el capítulo 6. Para todos los compuestos las azidas aromáticas utilizadas son las descritas en los apartados anteriores.

**2,4,6-tris[1'-(fenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]-1,3,5-triazina (T)** se purifica por cromatografía en columna con diclorometano/acetato de etilo 10/1 como eluyente. El producto se presenta como un sólido amarillento. Rdt: 33%. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 7.51-7.55 (m, 6H, ArH), 7.57-7.65 (m, 3H, ArH), 7.85-7.87 (m, 6H, ArH), 9.26 (s, 3H, triazol); <sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 120.7, 125.5, 129.4, 130.0, 136.5, 145.9, 166.7; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 1567 (arC), 1496 (triazol); Anal. Calcd para C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>12</sub>O: C, 63.52; H, 3.55; N, 32.92 Encontrado: C, 63.51; H, 3.45; N, 33.11; TGA 4%: 260 °C; DTGA: 291 °C; Rf = 0.1 (diclorometano/acetato de etilo 10/1).

**2,4,6-tris[1'-(4"-butoxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]-1,3,5-triazina (T3C<sub>4</sub>)** se purifica por cromatografía en columna con diclorometano/acetato de etilo 0.5/9.5 como eluyente. El producto se presenta como un sólido ámbar. Rdt: 45%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.88 (t, J= 7.4 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.46-1.59 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.76-1.85 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, J= 6.5 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 7.05 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.74 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.11 (s, 3H, triazol); <sup>13</sup>C NMR APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 13.1, 19.2, 31.2, 68.2, 115.4, 122.1, 125.8, 129.7, 145.6, 159.8, 166.6; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2923 (C-C), 2852 (C-C), 1513 (triazol), 1250 (C-O); Anal. Calcd para C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>N<sub>12</sub>O<sub>3</sub>: C, 64.45; H, 5.82; N, 23.13 Encontrado: C, 64.89; H, 6.27; N, 22.64; TGA 4%: 232 °C; DTGA: 282 °C; Rf = 0.19 (acetato de etilo/diclorometano 0.6/9.5).

**2,4,6-tris{1'-[4"-(benzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB)** se purifica por cromatografía en columna con acetato de etilo/hexano 3/10 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt: 20%. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 7.43-7.53 (m, 6H, ArH), 7.53-7.57 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.62-7.72 (m, 3H, ArH), 7.93-8.05 (m, 6H, ArH), 8.19-8.30 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.25 (s, 3H, triazol); <sup>13</sup>C-RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 121.9, 123.4, 125.9, 128.7, 128.9, 130.3, 134.0, 134.1, 146.0, 151.2, 164.8, 166.7; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 1736 (C=O), 1559 (arC), 1507 (triazol); Anal. Calcd para C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>12</sub>O<sub>6</sub>: C, 66.20; H, 3.47; N, 19.30 Encontrado: C, 65.27; H, 3.61; N, 18.65; TGA 4%: 287 °C; DTGA: 288 °C; Rf = 0.37 (acetato de etilo/hexano 3/10).

**2,4,6-tris{1'-[4''-(4'''-butoxibenzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (TB3C<sub>4</sub>)** se purifica por cromatografía en columna con acetato de etilo/diclorometano 1/9 como eluyente. El producto se presenta como un sólido amarillento. Rdt: Yield: 28%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 0.89 (t, J= 7.4 Hz, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.48-1.57 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.78-1.85 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 4.07 (t, J= 6.5 Hz, 6H, OCH<sub>2</sub>), 6.98-7.01 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.45-7.48 (m, AA'XX', 6H, ArH), 7.94-7.98 (m, AA'XX', 6H, ArH), 8.15-8.19 (m, AA'XX', 6H, ArH), 9.20 (s, 3H, triazol); <sup>13</sup>C NMR APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 13.8, 19.2, 31.1, 68.0, 114.4, 120.8, 121.8, 123.5, 125.8, 132.4, 133.9, 145.9, 151.6, 163.8, 164.5, 166.7; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 2959 (C-C), 2866 (C-C), 1728 (C=O), 1513 (triazol), 1256 (C-O); Anal. Calcd para C<sub>60</sub>H<sub>54</sub>N<sub>12</sub>O<sub>9</sub>: C, 66.29; H, 5.01; N, 15.46 Encontrado: C, 65.72; H, 5.40; N, 15.24; TGA 4%: 195 °C; DTGA: 211 °C; Rf = 0.15 (acetato de etilo/diclorometano 1/9).

**2-metoxi-4,6-bis(1'-fenil-1',2',3'-triazol-4'-il)-1,3,5-triazina (BT)** se purifica por cromatografía en columna con diclorometano/acetato de etilo 10/2 como eluyente. El producto se presenta como un sólido blanco. Rdt: 82 %. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 4.23 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.41-7.48 (m, 2H, ArH), 7.48-7.59 (m, 4H, ArH), 7.75-7.84 (m, 4H, ArH), 8.94 (s, 2H, triazol); <sup>13</sup>C NMR APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 55.8, 120.7, 125.4, 129.4, 130.0, 136.5, 145.9, 168.1; IR (NaCl) ν, cm<sup>-1</sup> 1567 (arC), 1501 (triazol); Anal. Calcd para C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>9</sub>O: C, 60.45; H, 3.80; N, 31.72 Encontrado: C, 60.33; H, 3.88; N, 31.79; TGA 4%: 253 °C; DTGA: 300 °C; Rf = 0.2 (acetato de etilo/diclorometano 2/8).

**2-metoxi-4,6-bis{1'-[4''-(benzoiloxifenil)-1',2',3'-triazol-4'-il]}-1,3,5-triazina (BTB)** se purifica por recristalización en metanol. El producto se presenta como un sólido con tonalidades ocre. Rdt: 75 %. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 4.31 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.46-7.49 (m, 2H, ArH), 7.52-7.59 (m, AA'XX' 4H, ArH), 7.66-7.72 (m, 4H, ArH), 7.92-7.96 (m, AA'XX', 4H, ArH), 8.21-8.26 (m, 4H, ArH), 9.0 (s, 2H, triazol); <sup>13</sup>C NMR APT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ, ppm 55.8, 121.9, 123.4, 125.4, 128.7, 128.9, 130.3, 134.0, 134.1, 146.0, 151.5,

164.8, 168.1, 171.7; IR (NaCl)  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$  1726 (C=O), 1513 (triazol); Anal. Calcd para  $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{N}_9\text{O}_5$ : C, 64.05; H, 3.64; N, 19.77 Encontrado: C, 64.03; H, 3.59; N, 19.89; TGA 4%: 284 °C; DTGA: 312 °C;  $R_f$  = 0.2 (acetato de etilo/diclorometano 2/10).



## **9. Conclusiones**





## 9. Conclusiones

De forma general se puede concluir que el objetivo general del trabajo se ha conseguido en gran medida puesto que utilizando la s-triazina como punto de partida se han sintetizado nuevos materiales electroaceptores y luminiscentes capaces de organizarse espontáneamente en fases columnares.

El procedimiento sintético puesto a punto permite la triple funcionalización o la doble funcionalización de la s-triazina mediante reacciones de acoplamiento carbono-carbono y posterior cicloadición 1,3-dipolar de azidas (CuAAC) a alquinos, que da lugar a derivados de tris(triazolil)triazina o bis(triazolil)triazina, respectivamente. Se ha demostrado que es posible realizar la reacción CuAAC de azidas aromáticas a trimetilsililalquinitriazinas mediante una reacción “one-pot” en la que tiene lugar la desprotección de los alquinos y la cicloadición múltiple.<sup>1</sup> Este trabajo ha sido seleccionado como parte de los “2010 Trends in Organic Chemistry”.<sup>2</sup>

La versatilidad de la síntesis nos ha permitido introducir diferentes grupos en la periferia del núcleo de s-triazina y explorar el efecto de los mismos en las propiedades ópticas y electrónicas.<sup>3</sup> En concreto, merece la pena destacar la posibilidad de funcionalizar la periferia con unidades moleculares con características electrónicas complementarias como se ha demostrado con los trifenilenos, y que ha dado lugar a materiales cristal líquido columnares con apilamientos de unidades dadoras (trifenilenos) y aceptoras (triazinas) de forma independiente. Este tipo de sistemas permite acceder a materiales

---

<sup>1</sup>Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R., *Org. Lett.*, **2010**, 7, 1404-1407.

<sup>2</sup>Bräse, S., *Organische Chemie 2010. Nachrichten aus der Chemie*, **2011**, 59, 254–283.

<sup>3</sup>Beltrán, E.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Giménez, R., *J. Mater. Chem*, **2012**, aceptado

ambipolares, de interés para celdas solares de tipo “bulk heterojunction” debido a su segregación nanoestructurada. En esta dirección se abre una línea de trabajo de gran potencial en la que se plantea la posibilidad de utilizar otros dadores que permitan modular tanto las propiedades redox como las propiedades de absorción y de emisión.

Finalmente, queda abierta una nueva línea de trabajo en relación al estudio de nanoestructuras y microestructuras (nanopartículas, nanofibras, toroides) luminiscentes y semiconductoras preparadas a partir de agregados moleculares formados en disolución, y que se perfilan como de gran utilidad para la fabricación de dispositivos.

## **10.Anexo**



## 9. Anexo

### 9.1. Técnicas y aparatos

Los compuestos descritos en esta memoria se han caracterizado utilizando las siguientes técnicas y aparatos.

- *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)*, se han empleado diferentes equipos: Bruker ARX-300 y Bruker Avance-400, operando a 300.13 y 400.13 MHz, respectivamente, para la frecuencia de  $^1\text{H}$ ; y a 75.46 y 100.61 MHz para  $^{13}\text{C}$ .
- *Espectrometría de masas (MS)*, los experimentos MALDI<sup>+</sup> se han realizado en el espectrómetro Bruker Microflex.
- *Análisis elemental*, realizado en un microanalizador Perkin-Elmer CHN2400.
- *Espectroscopia de infrarojo (IR)*, se ha utilizado un equipo Nicolet Avatar 380-FTIR.
- *Microscopia óptica con luz polarizada (MOP)*, se han utilizado los microscopios Olympus BH-2 y Olympus BX51 equipados con luz polarizada y platinas calefactoras conectadas a controladores de temperatura LINKAM TMS91 y LINKAM TMS94. Las fotografías se han realizado con una cámara digital Olympus DP12.
- *Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*, los termogramas se han registrado en los equipos TA Instruments Q20 y Q2000, utilizando cápsulas de aluminio selladas donde se introdujo el material.
- *Difracción de Rayos X (DRX)*, los experimentos se realizaron en una cámara Pinhole (Anton-Para) con un haz puntual de radiación Cu-K $\alpha$ . Las muestras se introducen en capilares de vidrio Lindemann con un diámetro de 1.0 y 0.9 mm, los difractogramas se registraron en películas fotográficas. Para los experimentos realizados a temperatura ambiente, se evacua el aire de la cámara con el objeto de eliminar la difusión debida al aire. Para realizar los experimentos a temperatura alta, se utiliza un dispositivo calefactor y no se puede evacuar el aire de la cámara.

- *Difracción de Rayos X de monocristal (DRX)*, se han realizado en un equipo Oxford Diffraction Xcalibur S con un detector Sapphire CCD.
- *Espectroscopia de UV-Vis*, se ha realizado en el espectrofotómetro UV4-200 de ATI-Unicam de doble haz.
- *Fluorescencia*, se ha realizado en el espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B. Las disoluciones se han diluido hasta asegurar que la especie presente más probable fuera la molécula aislada ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  M). Para las medidas de los tiempos de decaimiento de la emisión se ha utilizado un láser de N<sub>2</sub> y el colorante 2-(4-bifenilil)-6-fenilbenzooxazol.
- *Dicroísmo circular (DC)*, las medidas se han realizado en un dicrógrafo Jasco 810 equipado con una platina calefactora Mettler FP80 conectado a un controlador Mettler FP82.
- *Voltametría cíclica*, realizada en el aparato Eco Chemie  $\mu$ Autolab en ausencia de oxígeno.
- *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*, se ha realizado utilizando un equipo JEOL JSM 6400. Las muestras se han depositado sobre vidrio y se han recubierto con oro.
- *Microscopia de transmisión electrónica (TEM)*, se ha realizado utilizando un equipo JEOL-2000 FXIII. Las muestras se han depositado sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y tratada previamente en un reactor de ozono.
- *Microscopia de láser confocal (MOC)*, se ha realizado utilizando el equipo CLSM Leica TCS-SP2 AOBS con un objetivo Plan Apochromatic 63x (NA 1.4, aceite).
- *Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS)*, realizada en un equipo Kratos AXIS ultra DLD con una fuente de Rayos X de Mono Al K $\alpha$  y una potencia de 120 W (10mA, 12kV).

















1542

**Universidad  
Zaragoza**



**Eduardo Beltrán Gracia**

**Universidad de Zaragoza  
Facultad de Ciencias**

**Grupo Cristales Líquidos y Polímeros  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
ICMA - CSIC**