



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ciencias Químicas -Programa de Doctorado en Ciencias con Mención  
en Química

## **Derivados de benzobistiazol como materiales funcionales basados en auto-organización molecular**



Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en  
Química

ENZO WLADIMIR DIAZ MUÑOZ  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2014

Profesor Guía: Dra. María Parra Matus de la Parra  
Profesor Co-Guía: Dr. Mohamed Redoine Dahrouch  
Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

## ACTA DE EXAMEN DE GRADO

**Alumno:** Enzo Wladimir Díaz Muñoz

**Tesis:** Derivados de benzobistiazol como materiales funcionales basados en auto-organización molecular.

**Fecha:**

### CALIFICACIÓN

**Concepto:**

**Puntaje:**

### COMISIÓN EXAMINADORA:

**Prof. María Parra Matus de la Parra, Profesor Guía**  
Dpto. De Química Orgánica - Facultad De Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Prof. Mahamed Redoine Dahrouch, Profesor Co-Guía**  
Dpto. De Química Orgánica - Facultad De Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Prof. Bernabé Rivas Quiroz**  
Dpto. De Química Orgánica - Facultad De Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Prof. Claudio Jiménez Águila**  
Dpto. De Química Orgánica - Facultad De Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Prof. Marcelo Daniel Preite**  
Dpto. De Química Orgánica - Facultad De Químicas  
Pontificie Universidad de Católica de Chile

**Prof. Patricio Reyes Nuñez**  
Firma y Timbre Director de Programa

### Pauta de Evaluación:

Concepto	Puntaje
Sobresaliente	6.7 – 7.0
Aprobado con Distinción	6.1 – 6.6
Aprobado	5.0 – 6.0

*Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas.*

*Albert Einstein*

*Después de escalar una montaña muy alta, descubrimos que hay muchas otras montañas por escalar*

*Nelson Mandela*



*A mi familia*

## AGRADECIMIENTOS

Al final de este proceso, quisiera dar las gracias a mi familia, por toda la paciencia y apoyo incondicional que me han brindado en esta nueva etapa de mi formación como investigador, especialmente a mi esposa Yasna y mis hijos Enzo y Monserrat, que han sido mi motivación para salir adelante.

A mis profesores guías, Dra. María Parra y Dr. Mohamed Dahrouch, dos grandes personas, quienes me han apoyado en todo momento con sus conocimientos y gran calidad humana.

A Joaquín Barberá por su gran colaboración en el desarrollo de esta investigación y por darme la oportunidad de realizar una estadía en la Universidad de Zaragoza bajo su Dirección.

A mis compañeros de laboratorio Felipe O., Claudio M., Elizabeth E., Jorge V., Solange J., José U., Sergio L., Ariel L. y Eliana Y., con quienes compartí gratos momentos mientras la síntesis orgánica me desafiaba.

A todo el departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, especialmente a Juan S., Rosita P., Rosita V., María Eugenia A., José D. y Alcides N., por su buena disposición.

Al gran grupo de docentes, técnicos y becarios del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza quienes me acogieron de la mejor manera durante mi estadía, especialmente a Nelida G., Elisabetta F., Alex L., Marta M., Ismael G., Miguel C., Jorge R., Eva B., Madalina B., Miguel G. y Pedro G.

A los miembros de la comisión evaluadora de esta tesis Dr. Marcelo Preite, Dr. Claudio Jiménez y Dr. Bernabé Rivas, por dedicar parte de su valioso tiempo a la corrección de esta tesis y por todas las sugerencias dadas.

A CONICYT por la beca otorgada para la realización de este Doctorado.

A Beca MECESUP otorgada para realizar una Pasantía Doctoral en Universidad de Zaragoza, España, durante tres meses.

A la Dirección de Postgrado de la Universidad de Concepción.

Al Proyecto FONDECYT 1100140.



## RESUMEN.

En este trabajo se sintetizó una serie de ésteres y una serie de amidas policaténas, derivadas del heterociclo benzobistiazol, con propiedades mesomorfas.

Se sintetizaron dos precursores bi-funcionales derivados del benzobistiazol; un compuesto bis-fenólico y uno bis-anilínico, que luego por condensación con los correspondientes cloruros de ácido dieron origen a las series de ésteres y amidas.

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT), espectrometría de masas y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece (RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$ ). Las propiedades mesomorfas como rangos mesomorfos, temperaturas y entalpías de transición fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los tipos de mesofases y texturas se identificaron por microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y difracción de Rayos X a temperatura variable. Las propiedades mesomorfas encontradas en los ésteres y amidas resultaron ser dependiente de la longitud, posición y número de las cadenas alcoxídicas presentes en cada extremo de la unidad rígida central.

Se realizaron estudios de fotoluminiscencia y se encontraron altos rendimientos cuánticos de fluorescencia en estos compuestos. Además, las amidas presentaron fluorescencia de color sintonizable provocada por la adición de ácidos.

Los compuestos fueron sometidos a pruebas de gelificación y manufactura de fibras, obteniendo organogeles y fibras estables en la serie de amidas.

## ABSTRACT.

In this work two series (esters and amides) of polycatenar liquid crystal compounds derived from benzobisthiazole unit, were synthesized.

Two bifunctional precursors (bis-phenol and bis-aniline), incorporating the benzobisthiazole unit were prepared and then were condensed with the respective acid chlorides in order to obtain the corresponding ester and amide.

The synthesized compounds were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), mass spectrometry, and nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR and NMR  $^{13}\text{C}$ ). The mesomorphic properties such as mesomorphic range, transition temperatures, and enthalpies were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The types and textures of mesophases were identified by polarized light optical microscopy (POM) and X-ray diffraction at variable temperature. The mesomorphic properties exhibited in esters and amides were found to be dependent on the length, position and number of the alkoxy chains present at each end of the central rigid unit.

Photoluminescence studies were carried out, and high fluorescence quantum yields were found for these compounds. Further, the amides showed color-tunable fluorescence caused by addition of acids.

The compounds were applied in gelation process. Stable organogels and fibers were obtained in the amide series.

## INDICE.

AGRADECIMIENTOS.....	I
RESUMEN.....	III
ABSTRACT. ....	IV
INDICE. ....	V
INDICE DE FIGURAS.....	VIII
INDICE DE TABLAS.....	XI
ACRONIMOS.....	XII
1. INTRODUCCIÓN.....	1
Cristales Líquidos.....	2
Cristales Líquidos Calamíticos. ....	5
Cristales Líquidos Discóticos.....	6
Mesofases Columnares.....	6
Cristales Líquidos Policatenares. ....	9
Cristales líquidos derivados de heterociclos.....	11
Derivados del Benzotiazol.....	12
Geles.....	16
Fotoluminiscencia.....	19
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO. ....	21
2.1. Objetivo General. ....	23
2.2. Objetivos específicos.....	23
2.3. Planteamiento. ....	25
3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	28
3.1. Síntesis. ....	29
3.1.1. Síntesis del precursor fundamental <b>(1)</b> para obtener unidades de benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazol.....	29
3.1.2. Síntesis de precursores benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazoles para la obtención de mesógenos. ....	30
3.1.2.1. Síntesis del Bis-fenol <b>(3)</b> . ....	30
3.1.2.2. Síntesis de la Bis-anilina <b>(8)</b> .....	34

3.1.3. Síntesis de los Ésteres Mesógenos ( <b>4a-c</b> , <b>5a-c</b> y <b>6a-c</b> ).....	37
3.1.4. Síntesis de las Amidas Mesógenas ( <b>9a-c</b> , <b>10a-c</b> y <b>11a-c</b> ). ....	40
3.2. ESTABILIDAD TÉRMICA. ....	43
3.2.1. Ésteres. ....	43
3.2.2. Amidas.....	44
3.3. PROPIEDADES MESOMORFAS. ....	45
3.3.1. Propiedades mesomorfas de los Ésteres.....	46
3.3.2. Propiedades mesomorfas de las Amidas. ....	51
3.3.3. Estudio de difracción de rayos X (DRX):.....	59
3.3.3.1. Ésteres.....	59
3.3.3.2. Amidas.....	65
3.4. Estudio IR-FT. ....	70
3.5. Propiedades de Gelificación.....	72
3.6. Obtención de fibras. ....	75
3.7. Estudios de absorción y fotoluminiscencia. ....	78
3.7.1. Fluorescencia en disolución.....	78
3.7.1.1. Fluorescencia de los precursores.....	78
3.7.1.2. Fluorescencia de los mesógenos. ....	81
3.7.1.3. Efecto solvatocrómico en los ésteres y amidas mesógenas.....	85
3.7.2 Fluorescencia en estado sólido (film).....	87
3.7.3. Fluorescencia en estado sólido para las amidas tratadas con ácidos. ....	89
3.7.4. Fluorescencia en estado gel. ....	92
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	94
4.1. Equipos e Instrumentación. ....	95
4.2. Síntesis y Caracterización Estructural. ....	97
4.2.1. Precursores. ....	97
4.2.1.1. Síntesis del precursor <b>(1)</b> .....	97
ETAPA 1. Síntesis de 1,4-fenilenbistiourea.....	98
ETAPA 2. Síntesis de 2,6-diaminobenzo[1,2-d:4,5-d']bistiazol.....	98
ETAPA 3. Síntesis de 2,5-diamino-1,4-bencenoditiol <b>(1)</b> .....	99
4.2.1.2. Precursor bis-fenol <b>(3)</b> .....	100
ETAPA 1: Síntesis del compuesto <b>(2)</b> (dibencilado).....	100
ETAPA 2: Síntesis del compuesto bis-fenol <b>(3)</b> .....	101

4.2.1.3. Precursor bis-anilina <b>(8)</b> .....	102
ETAPA 1: Síntesis del compuesto <b>(7)</b> (dinitrado).....	103
ETAPA 2: Síntesis del compuesto bis-anilina <b>(8)</b> .....	104
4.2.2. Ésteres policatenares.....	105
4.2.2.1. Síntesis de los ésteres <b>(4a-c, 5a-c y 6a-c)</b> .....	105
Método general:.....	105
Caracterización del compuesto <b>4a</b> (n=10).....	106
Caracterización del compuesto <b>4b</b> (n=12).....	107
Caracterización del compuesto <b>4c</b> (n=14).....	107
Caracterización del compuesto <b>5a</b> (n=10).....	108
Caracterización del compuesto <b>5b</b> (n=12).....	109
Caracterización del compuesto <b>5c</b> (n=14).....	110
Caracterización del compuesto <b>6a</b> (n=10).....	111
Caracterización del compuesto <b>6b</b> (n=12).....	112
Caracterización del compuesto <b>6c</b> (n=14).....	113
4.2.3. Amidas policatenares.....	114
4.2.3.1. Síntesis de las amidas <b>(9a-c, 10a-c y 11a-c)</b> .....	114
Metodo General:.....	114
Caracterización del compuesto <b>9a</b> (n=10).....	115
Caracterización del compuesto <b>9b</b> (n=12).....	115
Caracterización del compuesto <b>9c</b> (n=14).....	116
Caracterización del compuesto <b>10a</b> (n=10).....	116
Caracterización del compuesto <b>10b</b> (n=12).....	117
Caracterización del compuesto <b>10c</b> (n=14).....	117
Caracterización del compuesto <b>11a</b> (n=10).....	118
Caracterización del compuesto <b>11b</b> (n=12).....	119
Caracterización del compuesto <b>11c</b> (n=14).....	120
5. CONCLUSIONES.....	121

## INDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 1:</b> Representación esquemática de las transiciones de fases en los cristales líquidos.....	4
<b>Figura 2:</b> Ejemplo de un mesógeno calamítico.....	5
<b>Figura 3:</b> Ejemplo de un mesógeno discótico.....	6
<b>Figura 4:</b> Representación de la organización bidimensional en las mesofases columnares ( $Col_h$ : columnar hexagonal; $Col_r$ : columnar rectangular; $Col_{ob}$ : columnar oblicua; $Col_L$ : columnar lamelar y $Col_{tet}$ : columnar tetragonal).....	8
<b>Figura 5:</b> Representación de ensamblajes moleculares para generar mesofases columnares.....	9
<b>Figura 6:</b> Ejemplos para la nomenclatura de los cristales líquidos policatenares.....	10
<b>Figura 7:</b> Formación de un ensamblaje molecular discótico a partir de un mesógeno policatenar para generar una mesofase columnar.....	11
<b>Figura 8:</b> Poli[benzo[1,2-d:4,5-d']bistiazol-2,6-diil)-1,4-fenileno], polímero cristal líquido liótrofo.....	13
<b>Figura 9:</b> Cristal líquido hexacatenar derivado de benzobistiazol.....	14
<b>Figura 10:</b> Posibles transiciones para los electrones $\pi$ , $n$ y $\sigma$ .....	19
<b>Figura 11:</b> Diseño de mesógenos.....	22
<b>Figura 12:</b> Espectros de RMN de $^1H$ en la parte superior y RMN de $^{13}C$ en la parte inferior del precursor bis-fenol ( <b>3</b> ).....	33
<b>Figura 13:</b> Espectros de RMN de $^1H$ en la parte superior y RMN de $^{13}C$ -APT en la parte inferior del precursor bis-anilina ( <b>8</b> ).....	36
<b>Figura 14:</b> Espectros de RMN de $^1H$ en la parte superior y RMN de $^{13}C$ -APT en la parte inferior del bi-éster <b>6a</b> .....	39
<b>Figura 15:</b> Espectros de RMN de $^1H$ en la parte superior y RMN de $^{13}C$ -APT en la parte inferior de la bis-amida <b>11a</b> .....	42
<b>Figura 16:</b> Perfiles de descomposición térmica de los ésteres <b>4a-c</b> , <b>5a-c</b> y <b>6a-c</b> .....	43
<b>Figura 17:</b> Perfiles de descomposición térmica de las amidas <b>9a-c</b> , <b>10a-c</b> y <b>11a-c</b> .....	44
<b>Figura 18:</b> Texturas ópticas de las mesofases columnares (magnificación 200x) observadas bajo MOP en la etapa de enfriamiento. a) fase $Col_h$ a 200 °C de <b>4a</b> , b) fase $Col_h$ a 190 °C de <b>4b</b> , c) fase $Col_h$ a 173 °C de <b>4c</b> .....	48

<b>Figura 19:</b> Texturas ópticas de las mesofases columnares (magnificación 200x) observadas bajo MOP en la etapa de enfriamiento. a) fase Col <sub>x</sub> a 138 °C de <b>6a</b> , b) fase Col <sub>r</sub> a 132 °C de <b>6b</b> , c) fase Col <sub>r</sub> a 121 °C de <b>6c</b> .....	49
<b>Figura 20:</b> Texturas ópticas de las mesofases columnares observadas bajo MOP en el proceso de calentamiento (magnificación 200x), a) fase Col <sub>x</sub> a 310 °C de <b>9a</b> , b) fase Col <sub>x</sub> a 305 °C de <b>9b</b> , c) fase Col <sub>x</sub> a 295 °C de <b>9c</b> . .....	53
<b>Figura 21:</b> Texturas ópticas (generadas al friccionar la muestra) observadas bajo MOP de las mesofases columnares en el proceso de enfriamiento, (magnificación 200x), a) fase Col <sub>h</sub> a 172 °C de <b>11a</b> , b) fase Col <sub>h</sub> a 175 °C de <b>11b</b> , c) fase Col <sub>h</sub> a 183 °C de <b>11c</b> . .....	54
<b>Figura 22:</b> (a) alineamiento homeótrofo de mesofases columnares debido al anclaje perpendicular de las columnas con el sustrato (b) alineamiento paralelo de mesofases columnares debido al anclaje lateral de las columnas con el sustrato.....	57
<b>Figura 23:</b> Modelo de auto-ensamble y auto-organización propuesto para <b>4a-c</b> en una mesofase columnar hexagonal. Donde <b>a</b> es el parámetro reticular del sistema hexagonal y <b>h</b> es el espaciado entre discos.....	64
<b>Figura 24:</b> Modelo de auto-ensamble y auto-organización propuesto para <b>6b</b> y <b>6c</b> en una mesofase columnar rectangular. Donde <b>a</b> y <b>b</b> son los parámetros reticulares del sistema rectangular y <b>h</b> es el espaciado entre discos. ....	65
<b>Figura 25:</b> Modelo de auto-ensamble y auto-organización propuesto para <b>11a-c</b> en una mesofase columnar hexagonal. Donde <b>a</b> es el parámetro reticular del sistema hexagonal y <b>h</b> es el espaciado entre discos.....	69
<b>Figura 26:</b> Espectros FT-IR en distintas fases para el compuesto <b>11a</b> .....	71
<b>Figura 27:</b> Espectro FT-IR en disolución de cloroformo para el compuesto <b>11a</b> .....	71
<b>Figura 28:</b> Fotografías que muestran la formación de geles para la amida <b>11c</b> , a) y b) muestran el estado sol y gel respectivamente de <b>11c</b> al 1% en cloroformo; c) y d) muestran el estado sol y gel respectivamente de <b>11c</b> al 1.5 % en THF. ....	73
<b>Figura 29:</b> Micrografías SEM del xerogel <b>11c</b> generado a partir de cloroformo a) muestra de xerogel a 500x, donde se observa una morfología lamelar extendida, b) muestra del xerogel a 15000x, donde se observa una morfología fibrilar. ....	75
<b>Figura 30:</b> Micrografías SEM del xerogel <b>11c</b> generado a partir de THF a) muestra de xerogel a 500x, donde se observa una morfología lamelar enroscada, b) muestra del xerogel a 15000x, donde se observa una morfología fibrilar. ....	75
<b>Figura 31:</b> Fibras obtenidas para los compuestos <b>11a-c</b> observadas por MOP, bajo polarizadores cruzados: a), b) y c) fibra de <b>11a</b> a 0°, 45°, y 90° respectivamente; d), e) y f) fibra de <b>11b</b> a 0°, 45°, y 90° respectivamente; g), h) y i) fibra de <b>11c</b> a 0°, 45°, y 90° respectivamente. ....	77
<b>Figura 32:</b> Espectros de absorción y fotoluminiscencia UV-Vis del precursor Bis-fenol ( <b>3</b> ) en DMSO.....	79

<b>Figura 33:</b> Espectros de absorción y fotoluminiscencia UV-Vis del precursor Bis-anilina ( <b>8</b> ) en DMSO.....	79
<b>Figura 34:</b> Espectros de absorción y fotoluminiscencia UV de los compuestos <b>4a</b> , <b>5a</b> y <b>6a</b> en diclorometano. ....	82
<b>Figura 35:</b> Espectro de absorción UV normalizado y espectro de fotoluminiscencia de los compuestos <b>10a</b> y <b>11a</b> en diclorometano.....	84
<b>Figura 36:</b> Espectros de fotoluminiscencia en distintos disolventes. En la izquierda se pueden observar los espectros para el éster <b>6a</b> y a la derecha los espectros de la amida <b>11a</b> . ....	85
<b>Figura 37:</b> Espectros de emisión para el éster <b>4b</b> en solución y en film. ....	88
<b>Figura 38:</b> Espectros de emisión para la amida <b>11c</b> en solución y en film.....	88
<b>Figura 39:</b> Fotografías correspondientes a un film del compuesto <b>11a</b> irradiado con luz ultravioleta de 365 nm, a) compuesto neutro, b) compuesto en contacto con ácido acético .....	89
<b>Figura 40:</b> Microfotografías y espectros de fluorescencia para los films determinados por microscopía de fluorescencia; a) film del compuesto <b>11a</b> , b) film del compuesto <b>11a</b> tratado con ácido acético. ....	91
<b>Figura 41:</b> Microfotografía y espectro de fluorescencia para el organogel de <b>11c</b> en cloroformo.....	92
<b>Figura 42:</b> Fotografía del organogel <b>11c</b> en cloroformo irradiado con luz ultravioleta de 365 nm.....	93

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Temperaturas de transiciones de fase (°C), entalpías (kJ/mol en paréntesis) determinadas por DSC a 10°C/min $\Delta T$ (°C, rango mesomorfo) y $T_{di}$ (°C, temperatura de descomposición inicial) para los ésteres <b>4a–c</b> al <b>6a–c</b> .....	47
<b>Tabla 2:</b> Temperaturas de transiciones de fase (°C), entalpías (kJ/mol en paréntesis) determinadas por DSC a 10°C/min $\Delta T$ (°C, rango mesomorfo) y $T_{di}$ (°C, temperatura de descomposición inicial) para las amidas <b>9a–c</b> al <b>11a–c</b> .....	52
<b>Tabla 3:</b> Datos de las estructuras de las mesofases por DRX.....	61
<b>Tabla 4:</b> Datos de las estructuras de las mesofases por DRX.....	68
<b>Tabla 5:</b> Test de gelificación, resultados en solventes orgánicos al 5% en peso.....	73
<b>Tabla 6:</b> Capacidad de gelificación de la amida <b>11c</b> en función de la concentración.....	74
<b>Tabla 7:</b> Propiedades fotofísicas de los precursores Bis-fenol ( <b>3</b> ) y Bis-anilina ( <b>8</b> ).....	80
<b>Tabla 8:</b> Propiedades fotofísicas de los ésteres policatenares <b>4a</b> , <b>5a</b> y <b>6a</b> .....	82
<b>Tabla 9:</b> Propiedades fotofísicas de las amidas policatenares <b>10a</b> y <b>11a</b> .....	85
<b>Tabla 10:</b> Rendimientos cuánticos de fluorescencia del éster <b>6a</b> y de la amida <b>11a</b> en distintos disolventes.....	87
<b>Tabla 11:</b> Propiedades fotofísicas de las amidas tratadas con ácidos.....	92

## ACRONIMOS.

<b>a</b>	parámetro de red de la celdilla hexagonal
<b>APT</b>	attached proton test
<b>b</b>	parámetro de red de la celdilla rectangular
<b>BBTZ</b>	benzobistiazol
<b>h</b>	distancia de apilamiento entre discos
<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>dd</b>	doblete de doblete
<b>DCM</b>	diclorometano
<b>DMAP</b>	dimetilaminopiridina
<b>DMF</b>	dimetilformamida
<b>DRX</b>	difracción de Rayos X
<b>I</b>	líquido isótropo
<b>IR-FT</b>	espectroscopía infrarroja con transformada de fourier
<b>J</b>	constante de acoplamiento
<b>m</b>	multiplete
<b>M</b>	masa molecular
<b>MALDI<sup>+</sup>-TOF</b>	<i>"Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time-Of-Flight"</i>
<b>MOP</b>	microscopía óptica con luz polarizada
<b>N</b>	mesofase nemática
<b>N<sub>D</sub></b>	mesofase nemática discótica
<b>N<sub>col</sub></b>	mesofase nemática columnar
<b>NMP</b>	N-metil-2-pirrolidona

<b>OLED</b>	“organic light-emitting diode”
<b>OFET</b>	“organic field-effect transistor”
<b>OLET</b>	“organic light-emitting transistor”
<b>RMN</b>	resonancia magnética nuclear
<b><sup>1</sup>H-RMN</b>	resonancia magnética nuclear de protones
<b><sup>13</sup>C-RMN</b>	resonancia magnética nuclear de carbono trece
<b>SEM</b>	microscopia electrónica de barrido
<b>Sm</b>	mesofase esméctica
<b>T</b>	temperatura
<b>TCI</b>	transferencia de carga intramolecular
<b>TGA</b>	análisis termogravimétrico
<b>t</b>	triplete
<b>t.a.</b>	temperatura ambiente
<b>THF</b>	tetrahidrofurano
<b>TOF</b>	“time of flight technique”
<b>UV-Vis</b>	ultraviolet-visible



$V$	volumen
$Z$	número de moléculas por nodo de una celda unitaria bidimensional
$\epsilon$	coeficiente de absortividad molar
$\delta$	desplazamiento químico
$\lambda$	longitud de onda
$\rho$	densidad
$\Phi_{FL}$	eficiencia cuántica





**1. INTRODUCCIÓN.**

### INTRODUCCIÓN.

La química supramolecular se basa en la formación de sistemas moleculares de gran complejidad a partir de moléculas más o menos sencillas, que interactúan entre ellas mediante fuerzas intermoleculares no covalentes tales como iónicas, enlace de hidrógeno, dipolares, fuerzas de dispersión, interacciones  $\pi$ - $\pi$  y coordinación con metales<sup>1</sup>.

Los sistemas supramoleculares se desarrollan por el reconocimiento molecular, el auto-ensamblaje, la auto-organización y la evolución frente a determinados factores como temperatura, pH, campos eléctricos aplicados y otras especies químicas<sup>2</sup>. El auto-ensamblaje y la auto-organización involucran la formación de ensamblajes discretos organizados así como el comportamiento colectivo entre estos. De esta manera la química supramolecular genera estructuras supramoleculares de diferentes tipos, funciones y aplicaciones tales como las membranas celulares, ácidos nucleicos, las micelas, los cristales moleculares, los cristales líquidos y los geles<sup>2</sup>. Esta tesis se centra en el estudio de sistemas supramoleculares específicamente los cristales líquidos y los geles.

### Cristales Líquidos.

Cristal líquido (LC) es el estado de la materia cuyas propiedades son intermedias entre un sólido cristalino y un líquido isótropo<sup>3</sup>. Las moléculas en un cristal ocupan sitios específicos en una red y apuntando sus ejes moleculares en direcciones específicas. Así se puede afirmar que el orden en un cristal es posicional y orientado. En contraste, las moléculas en un líquido no están

---

<sup>1</sup> J. Lehn, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 4763-4768.

<sup>2</sup> a) J. Lehn, *Science*, **1993**, 260, 1762-1763.

b) J. Lehn, *Science*, **2002**, 295, 2400-2403.

c) J. Lehn, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 151-160.

<sup>3</sup> M. Villanueva, R. Gutierrez, A. Martinez, J. Robles, *J. Mol. Struct., (THEOCHEM)* **2005**, 727, 63-69

ordenadas, ellas difunden aleatoriamente a través de su contenedor. Por otro lado, los cristales líquidos fluyen como un líquido, pero debido a su anisotropía, pueden tener un orden posicional y de orientación como los sólidos. Debido a la anisotropía de los cristales líquidos (CLs) sus propiedades ópticas, magnéticas y mecánicas dependen de la dirección en que estas son medidas<sup>4,5</sup>.

Las fases líquido cristalinas son conocidas como “mesofases” y las moléculas que son capaces de formar estas fases son llamadas “mesógenos”. Las transiciones a estas fases son inducidas por procesos térmicos en los llamados **CLs termótropos** (figura 1) o por el efecto del solvente dando **CLs liótropos**. Los CLs termótropos exhiben un comportamiento mesomorfo dentro de un rango de temperatura específico. Las fases termótropas son estabilizadas por interacciones intermoleculares (iónicas, dipolares, enlaces de hidrógeno, fuerzas de dispersión anisótropas y fuerzas repulsivas resultantes del carácter anfipático)<sup>6,7</sup>.



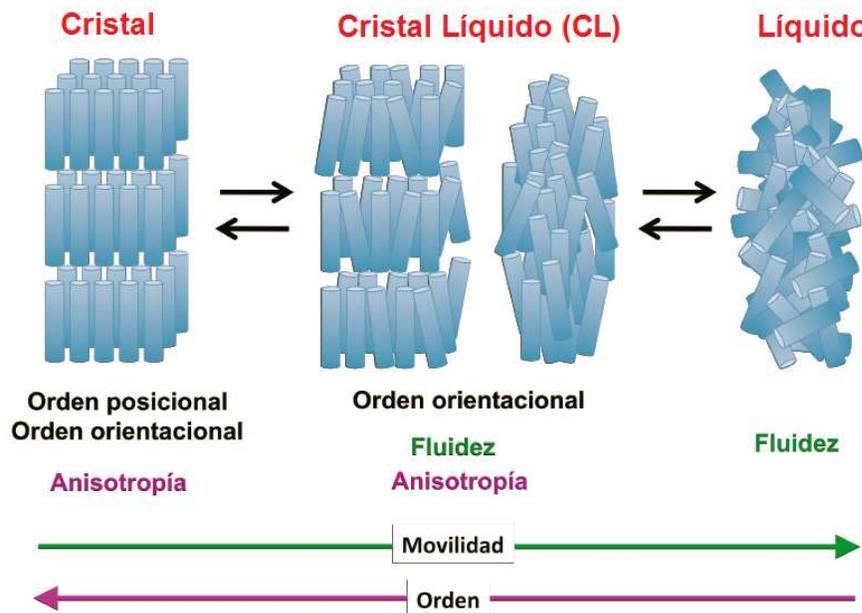
---

<sup>4</sup> S. Singh, *Phys. Rep.*, **2000**, 324, 107-270

<sup>5</sup> K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4148-4204.

<sup>6</sup> C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1485-1508.

<sup>7</sup> B. Donnio, S. Buathong, I. Bury and D. Guillon. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1495-1513



**Figura 1:** Representación esquemática de las transiciones de fases en los cristales líquidos.

Las mesofases de los CLs termótropos son termodinámicamente estables pero solo parcialmente ordenadas. Cada mesofase se describe por su grado de orden. Si la mesofase tiene solo orden orientacional, es llamada nemática (N), si tiene ambos órdenes, es decir posicional y orientacional es llamada esméctica (Sm).

Los CLs termótropos han tenido grandes aplicaciones tecnológicas<sup>8</sup> en diversos campos en donde se destacan: óptica<sup>9</sup>, electrónica<sup>10</sup>, medicina<sup>11,12</sup>,

<sup>8</sup> a) J. Han, X. Chang, X. Wang, L. Zhu, M. Pang, J. Meng, *Liq. Cryst.*, **2009**, 36, 157-163.

b) D. McDoonell, *Crit. Rep. Appl. Chem.*, **1987**, 22, 120-144.

c) W. Jackson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1989**, 169, 23-49.

d) J. Patel, J. Goodby, *Opt. Eng.*, **1987**, 26, 373-384.

e) V. Chigrinov, *Liquid Crystal Device "Physics and Application"*, **1999**.

<sup>9</sup> J. Adams, W. Hass, J. Dailey, *J. App. Phys.*, **1971**, 5, 4096-4098.

<sup>10</sup> R. Williams, *J. Chem. Physics*, **1969**, 39, 384-388.

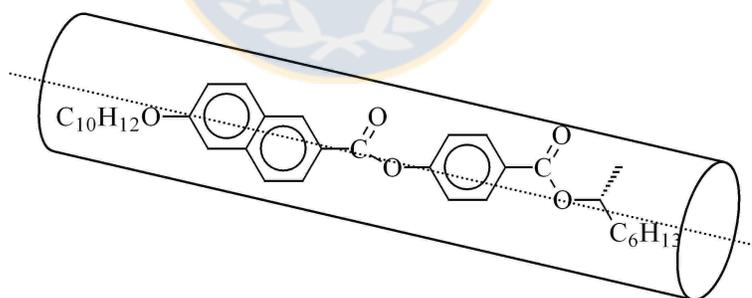
<sup>11</sup> J. Dave and M. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4616-4621.

<sup>12</sup> J. Dave and M. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4305-4309.

polímeros<sup>13</sup>, etc. Los CLs termótrópos presentan dos formas estructurales clásicas: calamíticos (forma de varillas cilíndricas) y discóticos (forma de disco planos).

### Cristales Líquidos Calamíticos.

La mayoría de los CLs termótrópos conocidos son estructuralmente calamíticos. Una molécula de mesógeno calamítico consta de un núcleo, cadenas terminales y/o sustituyentes laterales polares (figura 2). El núcleo presenta rigidez que es requerida para la anisotropía, mientras que las cadenas terminales proporcionan flexibilidad para estabilizar el alineamiento dentro de la mesofase. El núcleo es usualmente un sistema lineal de anillos aromáticos enlazados. Los anillos pueden estar directamente enlazados o pueden estar unidos a través de un grupo funcional. Las cadenas terminales son cadenas alquílicas o alcoídicas, sin embargo una unidad terminal es a menudo un sustituyente polar. Estas moléculas calamíticas forman ambas mesofases Nemática (N) y Esméctica (Sm) dependiendo del tipo de sustituyentes y sus combinaciones<sup>14</sup>.



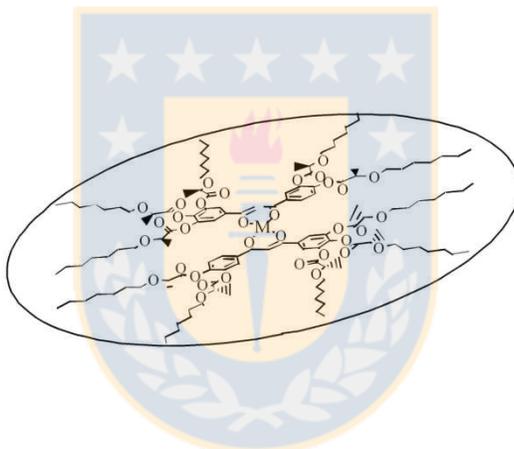
**Figura 2:** Ejemplo de un mesógeno calamítico.

<sup>13</sup> J. Hu, B. Zhang, K. Sun, Q. Li, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 1267-1275

<sup>14</sup> P. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics*, Taylor and Francis Ltd., UK, **2001**.

### Cristales Líquidos Discóticos.

Los cristales líquidos discóticos después de haber sido descubiertos por Chandrasekhar, en 1977<sup>15</sup>, han sido ampliamente investigados por una variedad de grupos de investigación<sup>16</sup> y han tenido considerable atención en los últimos años por sus potenciales aplicaciones. Estos materiales consisten en moléculas con forma de disco (figura 3), cuya unidad central está constituida generalmente por sistemas aromáticos policíclicos, que constituyen la parte rígida de la molécula la cual se encuentra rodeada por varias cadenas hidrocarbonadas flexibles<sup>17</sup>. En los cristales líquidos discóticos se distinguen dos tipos de mesofases: la mesofase nemática discótica ( $N_D$ ) y las mesofases columnares (Col).



**Figura 3:** Ejemplo de un mesógeno discótico.

### Mesofases Columnares.

En las mesofases columnares las moléculas se auto-organizan en pilas columnares. Dentro de estas columnas los sistemas  $\pi$  aromáticos de los núcleos se superponen generando caminos moleculares de una sola dimensión que

<sup>15</sup> S. Chandrasekhar, B. Sadashiva, K. Suresh, *Pramana*, **1977**, 9, 471-480.

<sup>16</sup> J. Billard, J. Dubois, N. Tinh, A. Zann, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 535-540.

<sup>17</sup> K. Majumdar, N. Pal, P. Debnath, N. Rao, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 6330-6333.

permiten el transporte de electrones, fotones e iones<sup>18</sup>, lo que proporciona a los cristales líquidos columnares diversas aplicaciones, ya sea en diodos emisores de luz<sup>19</sup>, dispositivos semiconductores y fotoconductores<sup>20</sup>, transistores de efecto de campo<sup>21</sup>, celdas fotovoltaicas<sup>21</sup>, sensores de gases<sup>22</sup>, dispositivos de memoria electro-ópticos y fibras ópticas<sup>23</sup>.

Diferentes organizaciones moleculares bidimensionales, como se muestran en la figura 4, son posibles distinguir en los empaquetamientos columnares: columnar hexagonal ( $Col_h$ ), columnar rectangular ( $Col_r$ ), columnar oblicua ( $Col_{ob}$ ), columnar lamelar ( $Col_L$ ) y columnar tetragonal ( $Col_{tet}$ )<sup>24</sup>. En las fases columnares ( $Col_r$  y  $Col_{ob}$ ) las moléculas con forma de disco se encuentran inclinadas dentro de las columnas.



<sup>18</sup>a) A. Grafe, C. Jung, D. Sainova, H. Sawade, J. Stumpe, D. Janietz, *Liq. Cryst. Today*, **2005**, *14*, 1-7.

b) S. Kumar, J. Naidu, S. Varshney, *Liq. Cryst.*, **2003**, *30*, 319-323.

c) M. O'Reilly, S. Kelly, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1135-1146.

<sup>19</sup> I. Stapff, V. Stumpflen, J. Wendorff, D. Spohn, D. Mobius, *Liq. Cryst.*, **1997**, *33*, 613-617.

<sup>20</sup> J. Simmerer, B. Glusen, W. Paulus, W. Kettner, A. Schuhmacher, P. Adam, D. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 815-819.

<sup>21</sup> L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Mullen, E. Moons, R. Friend, J. MacKenzie, *Science*, **2001**, *293*, 1119-1122.

<sup>22</sup> S. Pal, S. Kumar, *Liq. Cryst.*, **2008**, *35*, 381-384.

<sup>23</sup> a) A. Van de Craats, J. Warman, M. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1469-1472.

b) N. Stutzmann, R. Friend, *Science*, **2003**, *299*, 1881-1884.

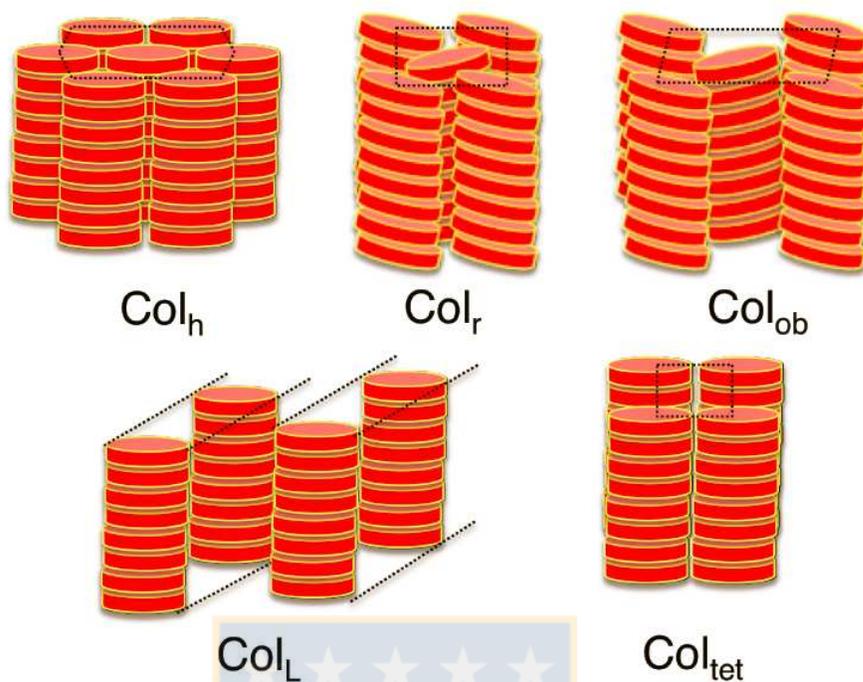
c) M. Sawamura, K. Kawai, Y. Matsuo, T. Kato, *Nature*, **2002**, *419*, 702-705.

<sup>24</sup> a) D. Guillón, *Struct. Bond*, **1999**, *95*, 41-82

b) B. Brandl, J. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **2005**, *32*, 553-563.

c) R. Berardi, S. Orlandi, C. Zannoni, *Liq. Cryst.*, **2005**, *32*, 1427-1436.

d) S. Kumar, *Liq. Cryst.*, **2004**, *31*, 1037-1059.

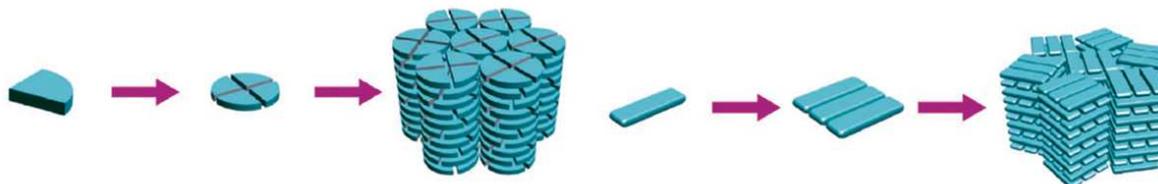


**Figura 4:** Representación de la organización bidimensional en las mesofases columnares (*Col<sub>h</sub>*: columnar hexagonal; *Col<sub>r</sub>*: columnar rectangular; *Col<sub>ob</sub>*: columnar oblicua; *Col<sub>L</sub>*: columnar lamelar y *Col<sub>tet</sub>*: columnar tetragonal).

Es importante mencionar que no solo las moléculas con forma de disco pueden generar mesofases columnares, ya que moléculas con formas poco convencionales pueden formar ensamblajes moleculares (figura 5) que conducen a la formación de mesofases columnares<sup>25</sup>. Además de la arquitectura molecular, las interacciones no-covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, iónicos e interacciones dipolares, conducen a la formación de estos materiales supramoleculares funcionales, que pueden ser usados para el transporte unidimensional de electrones, iones y moléculas.

<sup>25</sup> a) T. Kato, N. Mizoshita and K. Kanie, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 797-814.

b) I. Saez, J. Goodby, *Struct. Bonding*, **2008**, 128, 1-62.



**Figura 5:** Representación de ensamblajes moleculares para generar mesofases columnares.

Dentro de las moléculas que se auto-ensamblan para generar estructuras columnares se encuentran los **cristales líquidos polícatenares**<sup>26,27</sup>.

### Cristales Líquidos Polícatenares.

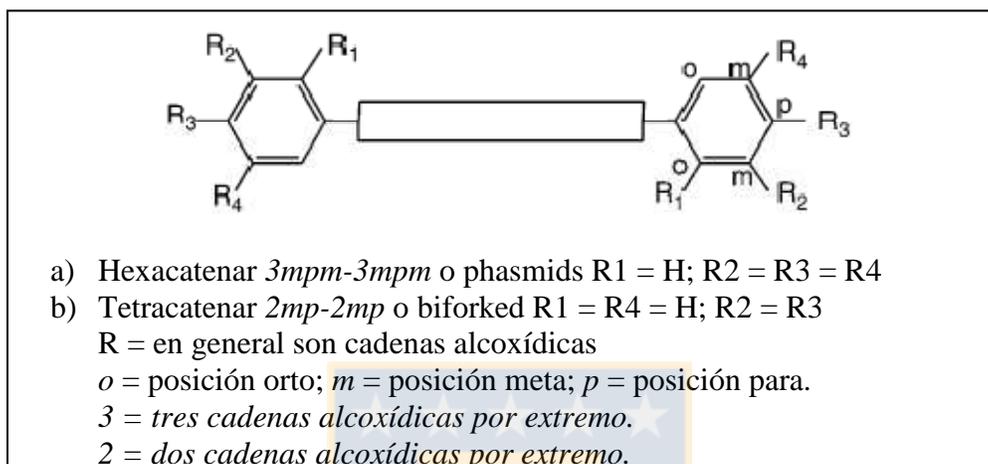
Los cristales líquidos polícatenares son conocidos desde 1985<sup>27</sup>. Están constituidos por una unidad central rígida tipo varilla terminada en cada extremo con un semi-disco. La arquitectura molecular de tales mesógenos híbridos, se sitúa entre un mesógeno calamítico y un mesógeno discótico, lo que da lugar a un gran polimorfismo, especialmente en los mesógenos “*biforked*” (bifurcados o tetracatenares), que pueden presentar fase nemática (N), lamelar, cúbica (Cub) y columnar (Col) en una misma serie o en un mismo compuesto. Este polimorfismo depende de varios factores estructurales tales como el número y la posición de las cadenas laterales, la longitud de la unidad rígida central y de los sustituyentes polares presentes<sup>28</sup>. La fase lamelar generalmente se observa cuando las cadenas laterales flexibles son relativamente cortas, en cambio cuando las cadenas laterales son largas se generan mesofase columnares y cuando las cadenas laterales son de longitud intermedia estos compuestos presentan un estado mesomorfo intermedio denominado fase cúbica.

<sup>26</sup> J. Tang, R. Huang, H. Gao, X Cheng, M. Prehmb, C. Tschierske, *RSC Adv.* **2012**, 2, 2842-2847.

<sup>27</sup> H. Nguyen, C. Destrade, J. Malthête, Phasmids and Polycatenar Mesogens. In *Handbook of Liquid Crystals*; D. Demus, J. Goodby, G. Gray, V. Vill, Eds.; Wiley- VCH: Weinheim, **1998**; Vol. 2B, 865-885.

<sup>28</sup> M. Gharbia, A. Gharbi, H. Nguyen, J. Malthête, *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* **2002**, 7, 312-325.

Malthête y colaboradores<sup>29</sup> establecieron un tipo de nomenclatura para identificar este tipo de mesógenos policatenarios; indicando el número de cadenas flexibles en cada extremo (2, 3 etc) y la posición de estas cadenas (o: orto, *m*: meta, *p*: para) en los anillos aromáticos terminales (figura 6).



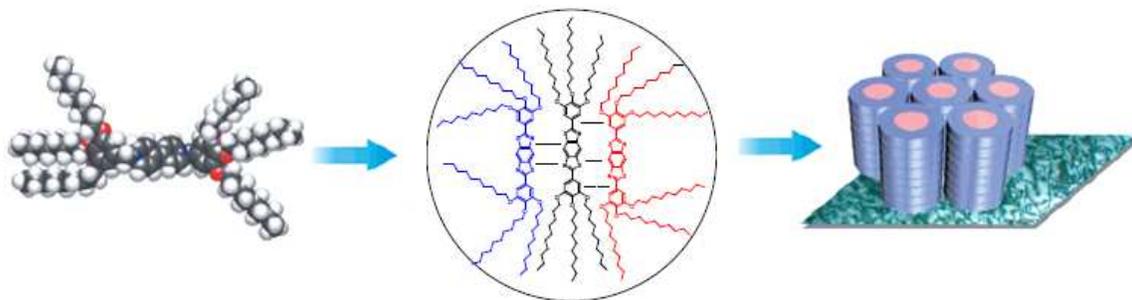
**Figura 6:** Ejemplos para la nomenclatura de los cristales líquidos policatenarios.

Las fases columnares obtenidas en moléculas policatenarios se deben al ensamble de algunas moléculas para generar discos moleculares<sup>30,31</sup> (figura 7). Las fuerzas impulsoras de estos auto-ensamblajes incluyen enlace hidrógeno, transferencia de carga e interacciones iónicas.

<sup>29</sup> J. Malthête, H. Nguyen, C. Destrade, *Liq. Cryst.*, **1993**, 13, 171-187.

<sup>30</sup> T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 38-68.

<sup>31</sup> U. Beginn, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1049-1105.



**Figura 7:** Formación de un ensamble molecular discótico a partir de un mesógeno policaténar para generar una mesofase columnar.

El gran mesomorfismo presentado por estas estructuras ha sido motivo de estudios para posibles aplicaciones tecnológicas como por ejemplo semiconductores orgánicos, materiales fotoluminiscentes<sup>32</sup>, transistores orgánicos de efecto-campo (OFETs) o materiales fotovoltaicos (OPVs)<sup>33</sup>.

### Cristales líquidos derivados de heterociclos.

Un gran número de compuestos mesomorfos que contiene unidades de heterociclos se han sintetizado y el interés en la obtención de este tipo de estructuras está en constante crecimiento<sup>34</sup>. La utilización de heterociclos no solamente se debe al diseño de nuevas moléculas mesógenas sino que también la inserción de heteroátomos influye fuertemente en la formación de fases mesomorfas. El efecto de los heteroátomos puede cambiar considerablemente la polaridad, polarizabilidad y a veces, la forma geométrica de la molécula, lo que influye en el tipo de mesofase, las temperaturas de transición, y otras propiedades de los mesógenos<sup>35</sup>. La incorporación de heterociclos tales como piridina<sup>36</sup>,

<sup>32</sup> S. Qu, M. Li, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 12429-12436.

<sup>33</sup> B. Minch, W. Xia, C. Donley, R. Hernandez, C. Carter, M. Carducci, A. Dawson, D. O'Brien, N. Armstrong, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1618-1627.

<sup>34</sup> a) A. Matharu, D. Chambers-Asman, *Liq. Cryst.* **2007**, 34, 1317-1336.

b) H. Gallardo, R. Magnago, A. Bortoluzzi, *Liq. Cryst.* **2001**, 28, 1343-1352.

c) A. Seed, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 2046-2069.

<sup>35</sup> L. Lai, C. Wang, W. Hsien, H. Lin, *Mol., Cryst. Liq. Cryst.*, **1996**, 287, 177-181.

tiofeno<sup>37</sup>, 1,3,4-tiadiazol<sup>38</sup> en el núcleo de materiales líquido cristalinos han sido ampliamente reportados.

### Derivados del Benzotiazol.

Muy poca información sobre la incorporación de benzotiazol como núcleo en compuestos líquido-cristalinos se encuentra disponible<sup>39</sup>, pero algunos derivados de benzotiazol han sido estudiados como materiales fotoconductores<sup>40</sup>.

La forma molecular plana y con pequeña torsión anular en los anillos fusionados puede también facilitar un alto grado de superposición de funciones de ondas moleculares para un mecanismo eficiente de transporte de carga<sup>39(f)</sup>. Por otra parte se han estudiado las propiedades fluorescentes de algunos derivados del benzotiazol encontrando altos rendimientos cuánticos de fluorescencia<sup>41</sup>.

---

<sup>36</sup> V. Petrov, A. Pavluchenko, N. Smirnova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 265, 47-53

<sup>37</sup> M. Parra, J. Belmar, H. Zunza, C. Zúñiga, S. Villouta, R. Martinez, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1993**, 38, 325-330.

<sup>38</sup> N. Campbell, W. Duffy, G. Thomas, J. Wild, S. Kelly, K. Bartle, M. O'Neill, V. Minter, R. Tuffin, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2706-2721.

<sup>39</sup> a) A. Pavluchenko, N. Smirnova, V. Titov, E. Kovahev, K. Djumaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1976**, 37, 35-46.

b) J. Belmar, M. Parra, C. Zúñiga, C. Pérez, C. Muñoz, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 389-396.

c) A. Prajapati, N. Bonde, *J. Chem. Sci. (Bangalore, India)*, **2006**, 118, 203-210.

d) A. Prajapati, N. Bonde, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2009**, 501, 72-85.

e) M. Matsui, Y. Kamino, M. Hayashi, K. Funabiki, K. Shibata, H. Muramatsu, Y. Abe, M. Kaneko, *Liq. Cryst.*, **1998**, 25, 235-240.

f) P. Vlachos, B. Mansoor, M. Aldred, M. O'Neill, S. Kelly, *Chem. Commun. (Cambridge, UK)*, **2005**, 2921-2923.

g) M. Aldred, P. Vlachos, D. Dong, S. Kitney, W. Tsoi, M. O'Neill, S. Kelly, *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 951-965.

h) C. Sekine, N. Konya, M. Minai, K. Fujisawa, *Liq. Cryst.*, **2001**, 28, 1361-1367.

<sup>40</sup> a) K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, Hanna, *J. Phys. Rev. Condens., Matter Mater. Phys.* **2009**, 79, 1-4.

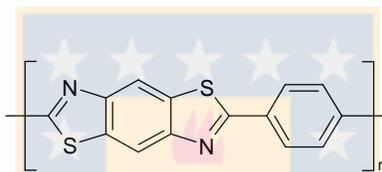
b) K. Tokunaga, H. Iino, Hanna, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, 510, 241-249.

c) K. Tokunaga, Y. Takayashiki, H. Iino, J. Hanna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2009**, 510, 250-258.

<sup>41</sup> B. Krasovitski, B. Bolotin, *Organic Luminescent Materials; VCH: Weinheim*, **1988**.

Últimamente, derivados del benzotiazol han sido investigados continuamente para aplicaciones en transistores orgánicos de efecto-campo en capa delgada (OFET)<sup>42</sup>.

Por su parte, la unidad de benzobistiazol, a pesar que presenta excelentes características estructurales es decir, un sistema  $\pi$  conjugado, plano y rígido, para ser incorporado como núcleo en cristales líquidos, se ha limitado principalmente a polímeros polibenzobistiazol (PBBTZ), que presentan propiedades líquido cristalinas de tipo liotrópas en soluciones de alrededor de 5% en peso de polímero<sup>43</sup>. Cabe destacar que este tipo de materiales presentan adicionalmente otras propiedades relevantes como excelente estabilidad térmica y oxidativa.



**Figura 8:** *Poli[benzo[1,2-d:4,5-d']bistiazol-2,6-diil]-1,4fenileno], polímero cristal líquido liótropo.*

La razón de por qué la unidad de benzobistiazol no ha sido tan utilizada en la síntesis de CLs, radica principalmente en que los procesos de síntesis para la obtención de unidades de benzobistiazoles requieren condiciones un tanto drásticas, lo que ha limitado la incorporación de distintos sustituyentes para generar CLs.

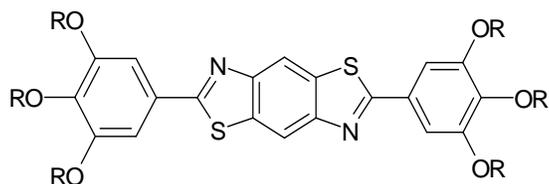
Recientemente se han reportado cristales líquidos termótropos hexacatenares, que tienen como núcleo la unidad benzobistiazol y en sus extremos cadenas alcoxídicas que varían entre 10 y 16 átomos de carbono (figura 9)<sup>44</sup>. Estos compuestos exhiben mesofases columnares rectangulares Col<sub>r</sub> con temperaturas de transición cristal-mesofase  $T_{fus}$ , que varían entre -1.60 y 44.8 °C y

<sup>42</sup> G. Dutta, S. Guha, S. Patil, *Org. Electron*, **2010**, *11*, 1-9.

<sup>43</sup> F. Wofe, H. Loo, F. Arnold, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 915-920.

<sup>44</sup> H. Galvin, L. Chou, S. Lin, H. Sheu, C. Lai, *Tetrahedron Letters*, **2009**, *50*, 1906-1910.

con rangos mesomorfos ( $\Delta T$ ) entre 84.9 y 111.7 °C, presentando un ordenamiento relativamente alto en la fase columnar. Además, estos compuestos presentan interesantes bandas de absorción y emisión en los espectros UV-Vis de absorción/fotoluminiscencia.



**Figura 9:** Cristal líquido hexacatenar derivado de benzobistiazol.

Los cristales líquidos luminiscentes resultan ser candidatos atractivos como nuevos materiales orgánicos para dispositivos ópticos<sup>45</sup>. Comparados con los materiales cristalinos, estos cristales líquidos tienen ventajas que incluyen solución de procesabilidad, posibilidad de alineamiento y auto-curado de defectos que son preferentes para aplicaciones electroópticas<sup>46</sup>.

La síntesis de nuevos compuestos líquido cristalinos y la determinación de sus propiedades han ganado considerable atención en la última década debido al uso generalizado de estos materiales en dispositivos de visualización<sup>47</sup>. Aunque, la

<sup>45</sup> M. O'Neill, S. Kelly, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1135-1146.

<sup>46</sup> a) T. Christ, B. Glusen, A. Greiner, A. Kettner, R. Sander, V. Stumpflen, V. Tsukruk, J. Wendorff, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 48-52.

b) T. Hassheider, S. Benning, H. Kitzerow, M. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int.Ed.* **2001**, 40, 2060-2063.

c) V. Percec, M. Glodde, T. Bera, Y. Miura, I. Shiyankovskaya, K. Singer, V. Balagurusamy, P. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H. Spiess, S. Hudson, H. Duan, *Nature*, **2002**, 419, 384-387.

d) C. Lee, N. Jeong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2002**, 8, 103-107.

<sup>47</sup> a) D. Demus, T. Inukai, *Liq. Cryst.*, **1999**, 26, 1257-1266.

b) B. Belyaev, N. Drokin, V. Shabanov, V. Baranova, *Phys. Solid State*, **2004**, 46, 574-578.

c) S. Clark, C. Adam, G. Ackland, J. White, J. Crain, *Liq. Cryst.*, **1997**, 22, 469-475.

d) F. Eikelschulte, S. Yakovenko, D. Paschek, A. Geiger, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 1137-1146.

e) H. Dominguez, E. Velasco, J. Alejandro, *Mol. Phys.*, **2002**, 100, 2739-2744.

mayoría de las moléculas de cristales líquidos (CLs) son estructuralmente muy similares, cada una tiene su propia combinación específica de partes estructurales que determinan sus propiedades físicas.

Hasta ahora, los resultados de las investigaciones sobre CLs indican que el comportamiento mesomorfo y las propiedades macroscópicas de tales compuestos están relacionados con la estructura molecular<sup>48</sup>. Dado que la estructura molecular tiene un gran efecto sobre el orden orientacional, pequeños cambios en la estructura del núcleo o de los sustituyentes da lugar a la formación de una gran variedad de mesofases.

Un número infinito de moléculas diferentes pueden formar fases líquido cristalinas, pero todas tienen una característica en común que es la anisotropía<sup>49</sup>. Las interacciones entre estas moléculas anisótropas promueven orden orientacional y a veces posicional. Así, las interacciones intermoleculares tienen un rol particularmente importante en la conducta mesomorfa de los CLs, manifestando ser la causa de los diferentes ordenamientos moleculares.

---

f) J. Matsushima, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, C. Park, W. Jang, K. Kim, J. MacLennan, M. Glaser, N. Clark, K. Takahashi, *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 27-37.

<sup>48</sup> P. Richardson, S. Bates, J. Crain, A. Jones, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 845-850.

<sup>49</sup> P. Ojha, V. Pisipati, *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 979-984.

### Geles.

Un gel es un material viscoelástico de aspecto sólido, compuesto de una red elástica entrecruzada y un fluido, el cual es el componente mayoritario<sup>50</sup>.

La apariencia sólida del gel se debe a que el fluido se encuentra atrapado dentro de una matriz tridimensional, formada por el entrecruzamiento de fibras del componente minoritario llamado gelificante, mediante interacciones no covalentes o enlaces covalentes. El gelificante, puede ser una molécula de bajo peso molecular o una macromolécula. Un gel puede perder su aspecto sólido y transformarse en un fluido (estado sol), por la acción de distintos factores como la temperatura<sup>51</sup>. Los geles se clasifican de acuerdo a distintos criterios, como por ejemplo su origen, el tipo de fluido presente y el tipo de interacciones que se ven involucradas en la formación de la red fibrilar tridimensional (Esquema 8).

Los geles naturales son aquellos formados por macromoléculas de origen biológico, como por ejemplo la gelatina y algunos geles derivados del colágeno y el almidón<sup>52</sup>. En estos geles las redes tridimensionales se forman por interacciones de tipo no covalentes (geles físicos), tales como los enlaces hidrógenos.

---

<sup>50</sup> N. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 821-836.

<sup>51</sup> a) P. Terech, R. Weiss, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3133-3160.

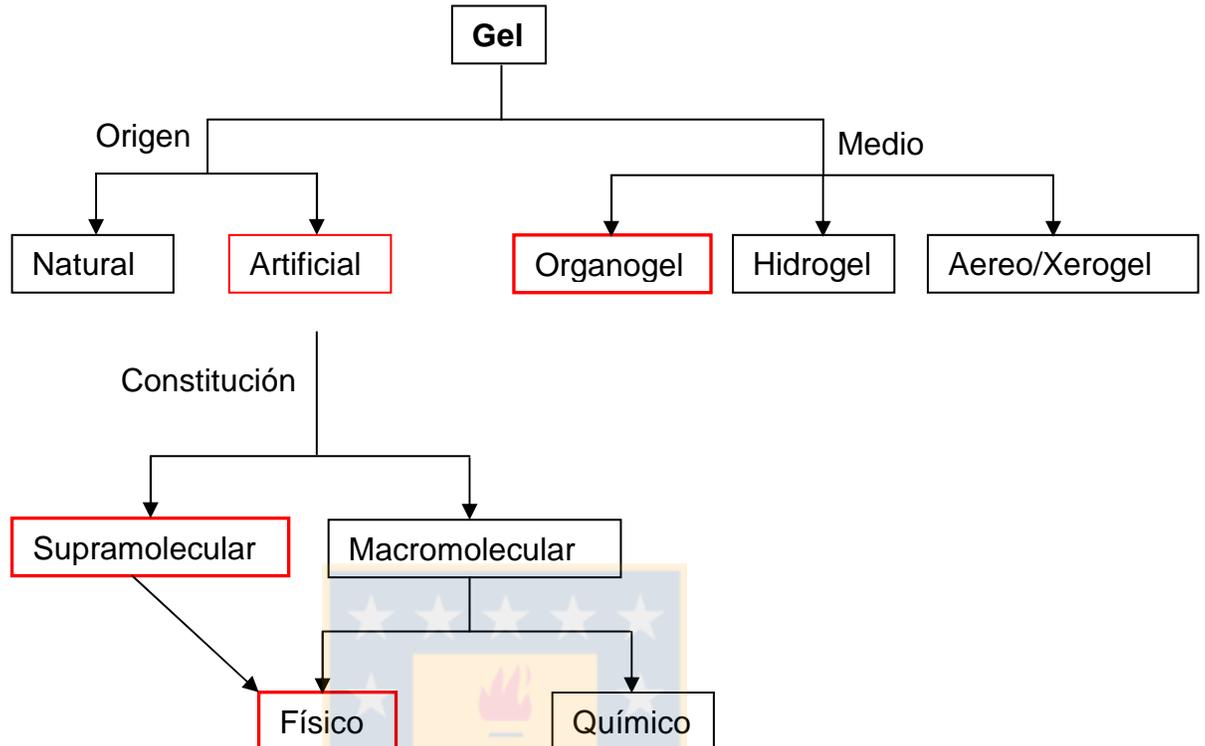
b) K. Hanabusa, R. Tanaka, M. Suzuki, M. Kimura, H. Shirai, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 1095-1097.

c) S. Shinkai, K. Murata, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 485-495.

d) D. Abdallah, R. Weiss, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1237-1247.

e) L. Estroff, A. Hamilton, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 1201-1218.

<sup>52</sup> S. Mukhopadhyay, U. Maitra, *Curr. Sci.* **2004**, 87, 1666-1683.



**Esquema 1:** Clasificación de los geles

Por otra parte los geles artificiales están formados por un gelificante de origen sintético, el cual puede ser orgánico o inorgánico. Los geles sintéticos pueden ser supramoleculares o macromoleculares. En los supramoleculares, la red fibrilar entrecruzada se forma por interacciones no covalentes, dando origen a un gel físico. Por su parte los geles macromoleculares están constituidos por moléculas poliméricas, que pueden formar la red fibrilar entrecruzada por interacciones no covalentes (geles físicos) o por enlaces covalentes (geles químicos). Los geles físicos pueden volver al estado sol mediante un aumento de temperatura, es decir, son térmicamente reversibles<sup>53</sup>, en cambio los geles químicos son térmicamente irreversibles.

Los organogeles supramoleculares hoy en día están siendo muy investigados para varias aplicaciones tales como liberadores de drogas,

remediación de residuos de aceites o materiales funcionales<sup>53</sup>. La ventaja de estos organogel supramoleculares es la manipulación reversible del estado sol-gel y su fácil preparación, puesto que ellos consisten solamente de un gelificante orgánico de baja masa molecular (LMOG) y solventes orgánicos. Las estructuras de tipo policaténas y que poseen grupos que pueden formar enlaces hidrógeno pueden dar origen a organogeladores<sup>54</sup>.

Como se mencionó anteriormente las interacciones intermoleculares no covalentes juegan un papel importante en la formación de estructuras supramoleculares. Estas interacciones no covalentes tales como iónicas, enlace de hidrógeno, dipolares, interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y fuerzas de dispersión<sup>55</sup>. Estas fuerzas son esenciales para obtener superestructuras altamente ordenadas. Entre las interacciones no covalentes descritas anteriormente, el enlace hidrógeno es la interacción no covalente más importante para la generación de arquitecturas supramoleculares, debido a su direccionalidad, estabilidad, selectividad y reversibilidad<sup>56,57</sup>.

En los antecedentes anteriormente descritos se mencionan los términos luminiscencia y fotoluminiscencia, los cuales se fundamentan a continuación:

---

<sup>53</sup> D. Smith, *Molecular Gel: Nanostructured soft materials, in organic nanostructures*, ed. J. Atwood and J. Seed, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, 111-154.

<sup>54</sup> S. Moyano, J. Serrano, A. Elduque, R. Gimenez, *Soft Matter*, **2012**, *8*, 6799-6806.

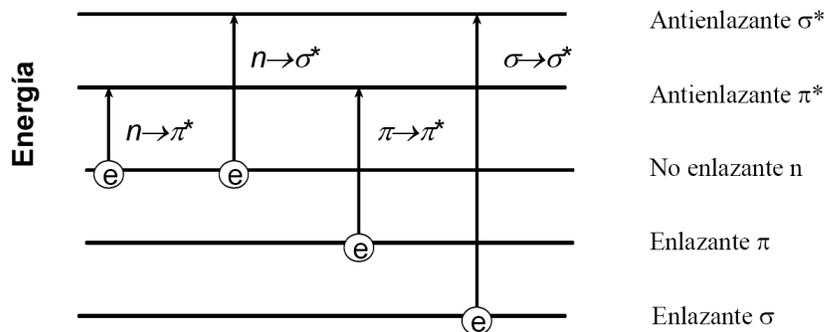
<sup>55</sup> H. Shen, K. Jeong, H. Xiong, M. Graham, S. Leng, J. Zheng, H. Huang, M. Guo, F. Harris, S. Cheng, *Soft Matter*, **2006**, *2*, 232-242.

<sup>56</sup> I. Paraschiv, A. Tomkinson, M. Giesbers, E. Sudhölter, H. Zuilhof, A. Marcelis, *Liq Cryst.*, **2007**, *34*, 1029-1038.

<sup>57</sup> L. Brunsveld, B. Folmer, E. Meijer, R. Sijbesma, *Chem Rev.*, **2001**, *101*, 4071-4098.

**Fotoluminiscencia.**

Luminiscencia<sup>58</sup> es la propiedad que presentan algunos materiales o sustancias de emitir luz cuando son activadas por algún tipo de energía. Dependiendo del tipo de energía que la origina es posible hablar de diferentes tipos de luminiscencia; quimioluminiscencia se origina por reacciones químicas, electroluminiscencia se origina por campos eléctricos, termoluminiscencia se genera por energía térmica, etc. La fotoluminiscencia es el tipo de luminiscencia que se origina por energía radiante (fotones). En esta tesis se estudian materiales fotoluminiscentes. En el proceso de fotoluminiscencia, una molécula que se encuentra en su estado fundamental absorbe un fotón que genera un salto electrónico desde el orbital de mayor energía ocupado (HOMO) al orbital de menor energía desocupado (LUMO). Una vez que la molécula se encuentra en el estado excitado, se puede relajar a niveles de energía inferiores mediante procesos radiativos (emisión de luz) o no radiativos (asociados a transiciones entre niveles vibracionales). Las transiciones energéticas entre el estado fundamental y el excitado de las moléculas se ponen de manifiesto en su espectro electrónico. La transición del estado fundamental al excitado corresponde al espectro de absorción y la transición inversa corresponde al espectro de emisión. En la figura 10, se esquematizan las posibles transiciones electrónicas que pueden ocurrir entre los orbitales  $\pi$ ,  $n$  y  $\sigma$  de una molécula



**Figura 10:** Posibles transiciones para los electrones  $\pi$ ,  $n$  y  $\sigma$ .

<sup>58</sup> B. Valeur, M. Berberán-Santos, J. Chem. Educ., **2011**, 88, 731-738.

## **Introducción**

La diferencia entre la longitud de onda de absorción y la de emisión se conoce como el desplazamiento de Stokes. Para cuantificar la emisión se utiliza el parámetro de eficiencia o rendimiento cuántico, que es la relación de moléculas excitadas que vuelven al estado fundamental con emisión de fotones. En otras palabras, es la relación entre fotones absorbidos y emitidos. Las eficiencias cuánticas se determinan por comparación con una sustancia patrón cuyo rendimiento cuántico es conocido. La luminiscencia depende de factores como disolvente, concentración, temperatura, etc) que pueden generar variaciones en la capacidad de emisión<sup>59,60</sup>.

Todos los antecedentes anteriormente citados dejan de manifiesto la real importancia de este tipo de materiales en los avances tecnológicos, además deja en evidencia aspectos estructurales para la elaboración de nuevos materiales supramoleculares con interesantes propiedades.



---

<sup>59</sup> F. Aulenta, M. Drew, A. Foster, W. Hayes, S. Rannard, D. Thornthwaite, D. Worrall, T. Youngs, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 63-78

<sup>60</sup> B. Valeur; *Molecular fluorescence. Principles and Applications*, Willey-VCH, Weinheim, **2002**.



**2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.**

## OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.

Considerando todos los antecedentes anteriormente descritos, en esta tesis se propone la síntesis y caracterización de nuevos materiales supramoleculares fotoluminiscentes con capacidad de auto-organizarse en mesofases de tipo columnares y formar geles físicos (figura 11).

El diseño molecular que se establece, son arquitecturas policaténas formadas por una unidad rígida central que incorpora el benzobistiazol, este centro se conecta en cada extremo a una unidad semidiscótica a través de grupos funcionales ésteres y amidas. Las unidades semidiscóticas presentan cadenas laterales alcoxídicas flexibles que varían su número, longitud y posición.

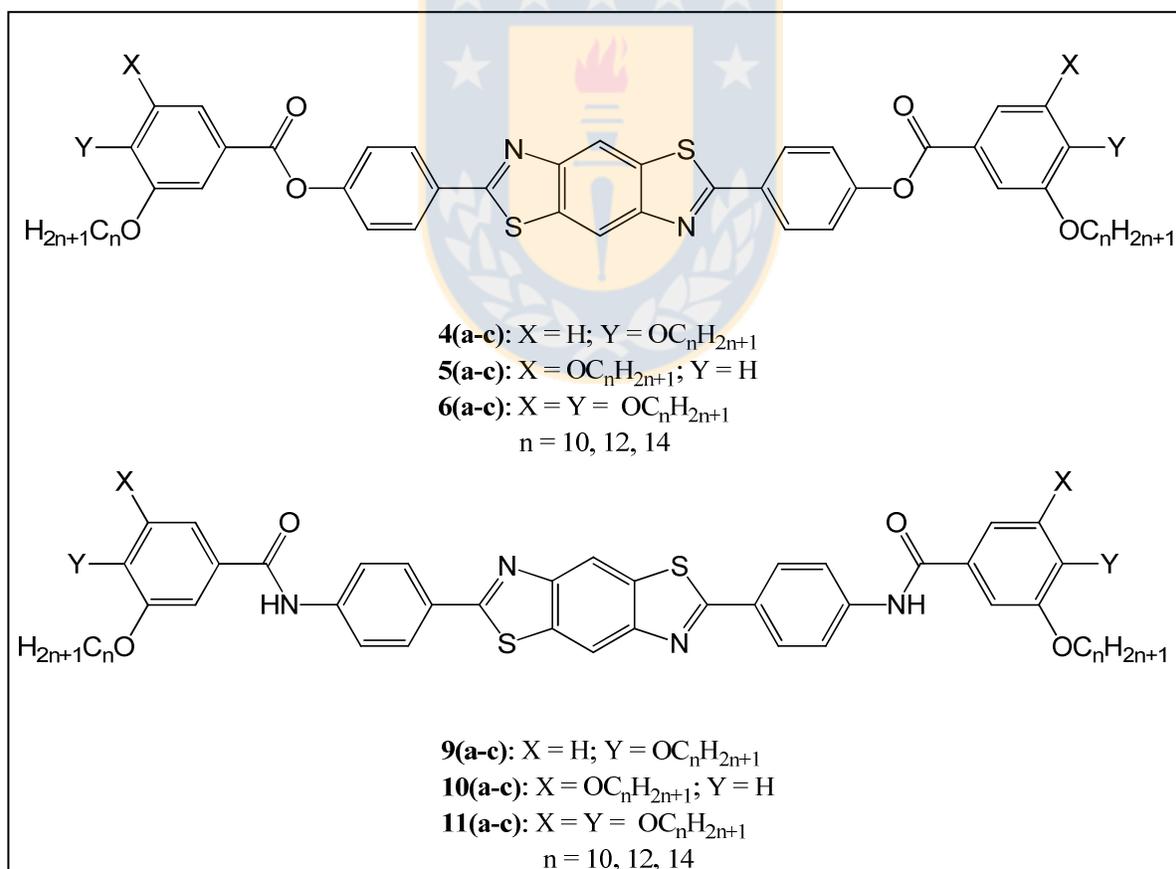


Figura 11: Diseño de mesógenos.

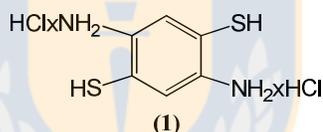
## 2.1. Objetivo General.

El objetivo principal de esta tesis es desarrollar nuevos materiales funcionales que incorporen un núcleo fotoluminiscente de baja densidad electrónica derivado del benzobistiazol con la capacidad de auto-organizarse en columnas y formar geles físicos.

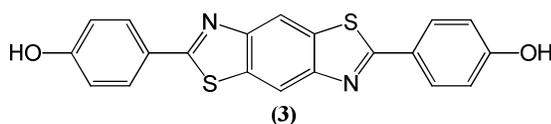
Para llevar a cabo este objetivo se proponen objetivos específicos que permiten el desarrollo de los materiales moleculares y el estudio de sus capacidades de auto-organización y propiedades fotoluminiscentes:

## 2.2. Objetivos específicos.

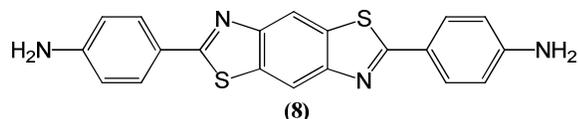
1. Sintetizar el precursor 2,5-diamino-1,4-bencenoditiol **(1)**.



2. Sintetizar el precursor 2,6-Bis-(4-hidroxifenil)benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bistiazol **(3)**.

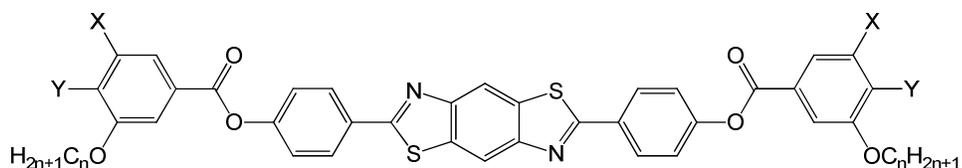


3. Sintetizar el precursor 2,6-Bis-(4-aminofenil)benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bistiazol **(8)**.



4. Sintetizar los ésteres mesógenos **(4 a-c, 5 a-c y 6 a-c)**.

## Objetivos y Planteamiento



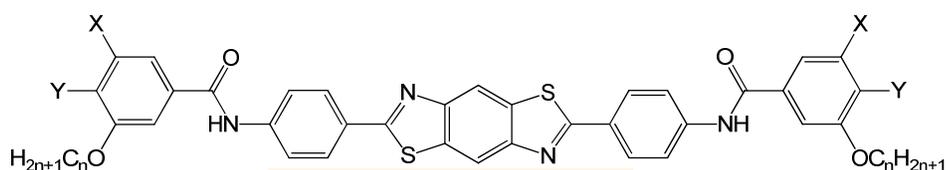
**4(a-c):** X = H; Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

**5(a-c):** X = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; Y = H

**6(a-c):** X = Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

n = 10, 12, 14

### 5. Sintetizar las amidas mesógenas (**9 a-c**, **10 a-c** y **11 a-c**).



**9(a-c):** X = H; Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

**10(a-c):** X = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; Y = H

**11(a-c):** X = Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

n = 10, 12, 14

6. Caracterizar los compuestos obtenidos por IR-FT, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C, análisis elemental, y MALDI-TOF.
7. Estudiar las propiedades mesomorfas de los compuestos obtenidos por microscopía óptica de luz polarizada, DSC y difracción de rayos X con temperatura variable.
8. Estudiar las propiedades fotoluminiscentes de los precursores y mesógenos.
9. Estudiar la capacidad de formación de organogeles.
10. Estudiar la capacidad de formación de fibras.

### 2.3. Planteamiento.

Para abordar los objetivos planteados se diseñaron 18 nuevos potenciales mesógenos de estructuras policatenares derivadas del benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazol (figura 11). Se evaluó la capacidad de auto-ensamble en columnas de acuerdo a distintas variantes estructurales en los nuevos mesógenos, que incluyeron:

- Variación del grupo funcional conector entre la unidad rígida central y las las dos unidades de semi-disco periféricas. Los grupos funcionales comprenden ésteres y amidas.
- Variación del número (4 o 6 cadenas alcoxídicas en la periferia), posición (meta y/o para) y longitud de las cadenas laterales flexibles (10, 12 y 14 átomos de carbono).

Los núcleos derivados del benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazol cumplen con características esenciales para la obtención de mesógenos, por su forma anisotrópica, vale decir un sistema  $\pi$  conjugado, plano y rígido. Por otra parte es importante destacar que la unidad de benzobistiazol es núcleo de baja densidad electrónica, lo cual resulta interesante a la hora de proyectar estos compuestos para aplicaciones en el campo de semiconductores de tipo n en cristales líquidos columnares<sup>61</sup>

La incorporación de benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazol, además de favorecer la formación de mesofases, es un buen cromóforo, que otorga fotoluminiscencia a los nuevos materiales.

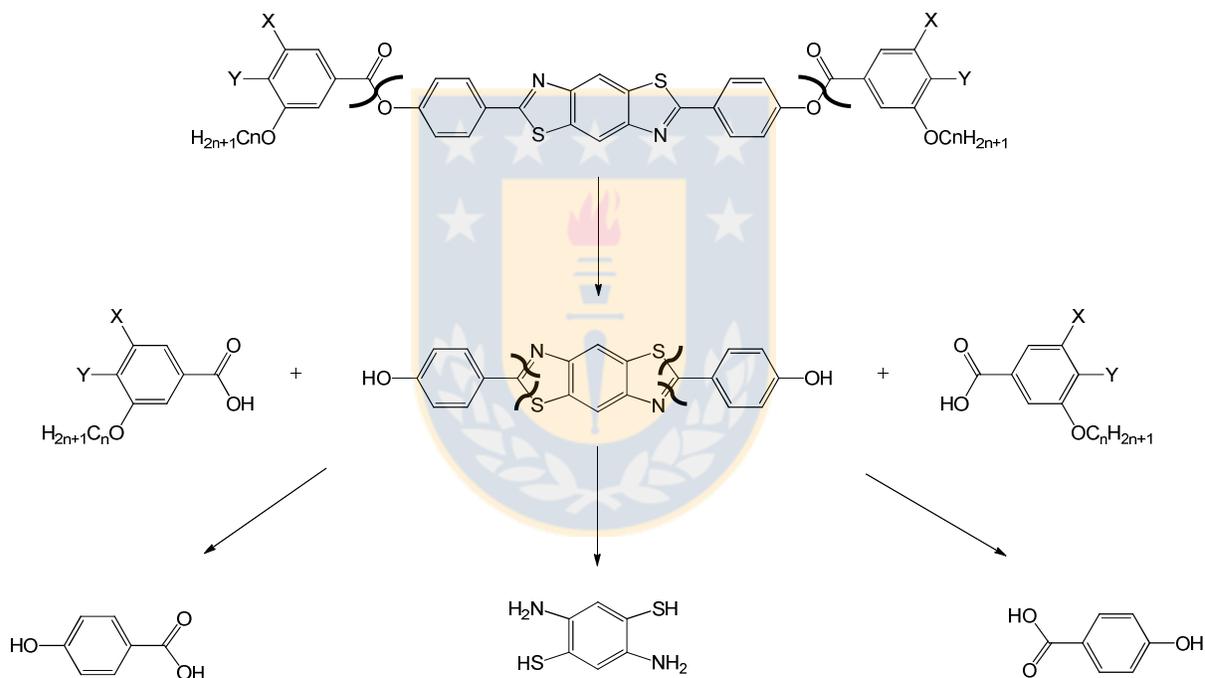
Las estructuras policatenares diseñadas junto a la incorporación de las funciones amidas pueden favorecer la auto-organización en disolución para formar organogeles.

---

<sup>61</sup> K Pieterse, A. Lauritsen, A. Schenning, J. Vekemans, Meijer, *Chem. Mater.*, **2003**, 9, 5597-5604.

## Objetivos y Planteamiento

Para desarrollar las rutas de síntesis de los diferentes mesógenos diseñados se llevó a cabo un análisis retro-sintético expuesto en los esquemas 2 y 3. En el caso de los ésteres (esquema 1), la primera etapa involucra la desconexión en las funciones ésteres que dan origen a dos precursores, un bis-fenol que contiene la unidad de benzobistiazol y ácido poli-alcoxibenzoico, siendo este último, un precursor cuya síntesis es conocida y utilizada por nuestro grupo de investigación en trabajos previos. La última etapa comprende una ruptura doble en cada lado de la unidad de benzobistiazol que da lugar a dos precursores, ácido p-hidroxibenzoico y 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno.

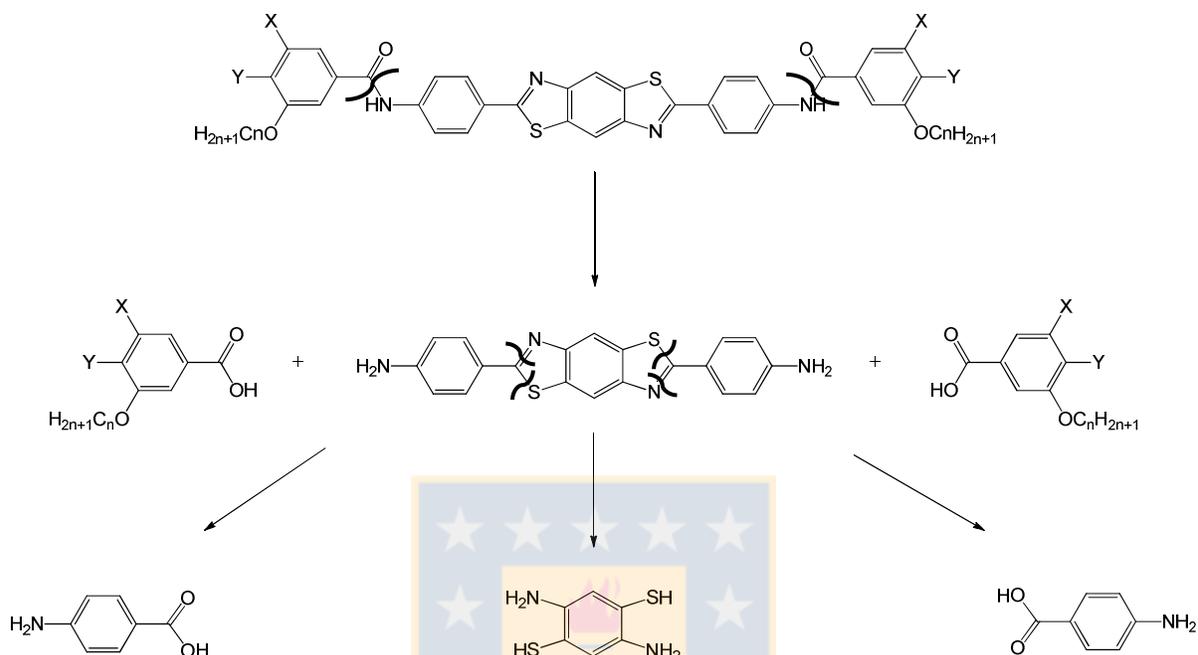


**Esquema 2:** Análisis retro-sintético de los ésteres policatenares.

Por otro lado las amidas siguen un procedimiento análogo a los ésteres en la retrosíntesis. La primera etapa considera la ruptura en las funciones amidas, dando origen a un precursor bis-anilínico y el ácido poli-alquinoxibenzoico. La última etapa comprende una ruptura doble en cada lado de la unidad de benzobistiazol que da lugar a dos precursores, ácido p-aminobenzoico y el 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno. En las retro-síntesis de ésteres y amidas surgen dos

## Objetivos y Planteamiento

precursores que serán de uso común para las dos familias de compuestos, el 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno y los ácidos poli-alquiloibenzoicos.



**Esquema 3:** Análisis retro-sintético de las amidas policatenares.

Luego de establecer las rutas de síntesis, el estudio bibliográfico permitió elaborar y combinar procedimientos experimentales para lograr la obtención de dichos compuestos.



### **3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.**

## DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

En esta sección se describen todos los procesos de síntesis empleados para obtener estos nuevos compuestos y los resultados recopilados en sus caracterizaciones estructurales (en la parte experimental se muestra el análisis estructural más detalladamente) y en el estudio de sus propiedades tales como: comportamiento mesomorfo, estabilidad térmica, propiedades fotoluminiscentes, capacidad de gelificación y formación de fibras.

### 3.1. Síntesis.

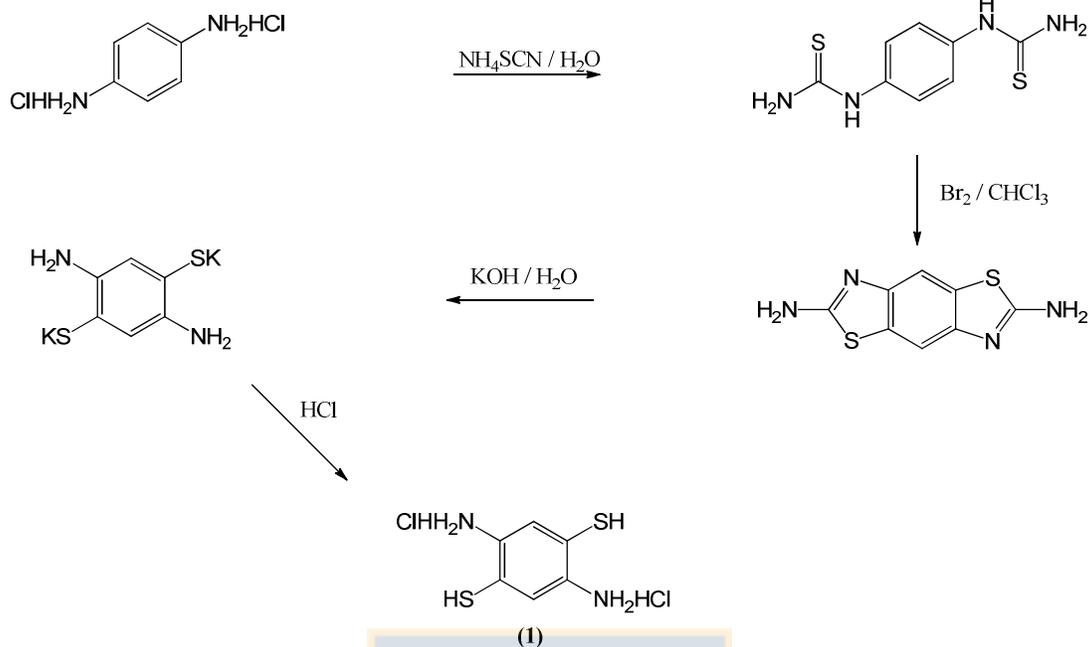
Luego de llevar a cabo el análisis retro-sintético se establecieron las rutas de síntesis. En primer lugar se detalla la síntesis de los precursores y luego la obtención de los compuestos finales.

#### 3.1.1. Síntesis del precursor fundamental (1) para obtener unidades de benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazol.

Para sintetizar cualquier unidad de benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazol se requiere de un precursor de partida fundamental, el diclorhidrato de 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno (**1**). Este precursor se obtiene siguiendo la ruta sintética establecida por J. F. Wolfe y col.<sup>62</sup> (esquema 4). La síntesis comienza con una reacción de condensación entre un equivalente del diclorhidrato de p-fenilendiamina y un exceso de tiocianato de amonio en agua, para generar la correspondiente bis-tiourea. La bis-tiourea se somete a una reacción de ciclación doble promovida por bromo molecular, obteniendo así el 2,6-diamino-benzobistiazol. El 2,6-diamino-benzobistiazol se hidroliza con una solución concentrada de hidróxido de potasio a alta temperatura en atmósfera inerte, para obtener la sal dipotásica. Finalmente esta sal se neutraliza con ácido clorhídrico, dando origen así al 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno (**1**).

---

<sup>62</sup> J. Wolfe, B. Loo, F. Arnold, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 915-920.



**Esquema 4:** Síntesis del precursor fundamental (1) para obtener unidades de benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazol

### 3.1.2. Síntesis de precursores benzo[1,2-d;4,5-d']bistiazoles para la obtención de mesógenos.

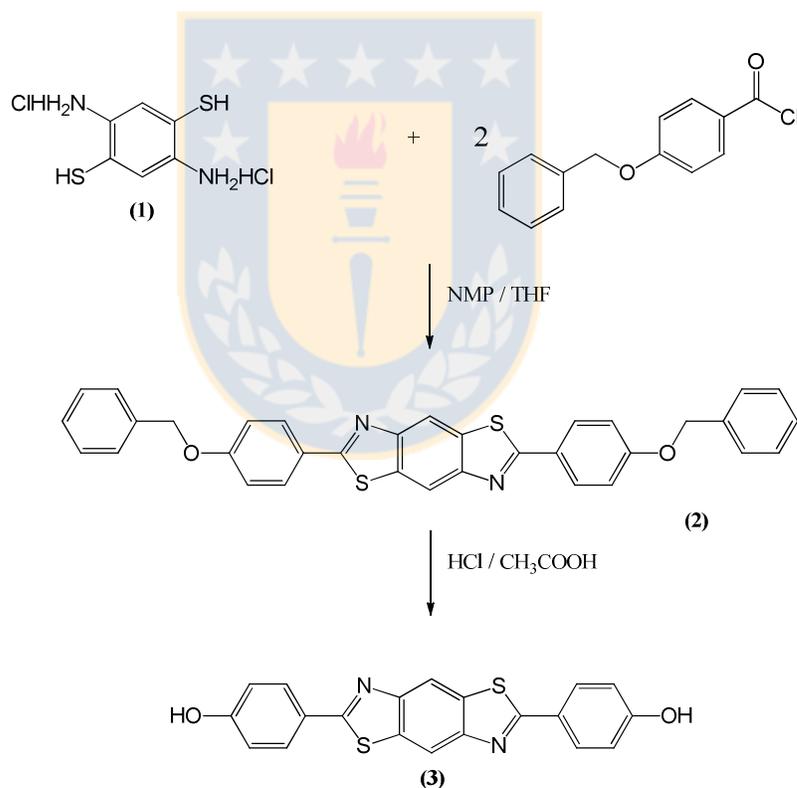
#### 3.1.2.1. Síntesis del Bis-fenol (3).

El precursor (3) fue sintetizado por una reacción de condensación entre un equivalente del diclorhidrato de 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno (1) y dos equivalentes del cloruro 4-benciloxibenzoílo en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente para dar el correspondiente producto dibencilado (2). Una reacción de desbencilación del producto (2) con una mezcla de ácido clorhídrico fumante y ácido acético glacial<sup>63</sup> se lleva a cabo, para obtener el bis-fenol (3) (ver esquema 5).

En este procedimiento y tal como lo detalla el esquema 5, la condensación se lleva a cabo con dos equivalentes del cloruro 4-benciloxibenzoílo en que dicha

<sup>63</sup> M. Parra, P. Hidalgo, E. Soto, J. Barberá, E. Elgueta, V. Trujillo, *Liq Cryst.*, **2008**, 35, 1251-1262.

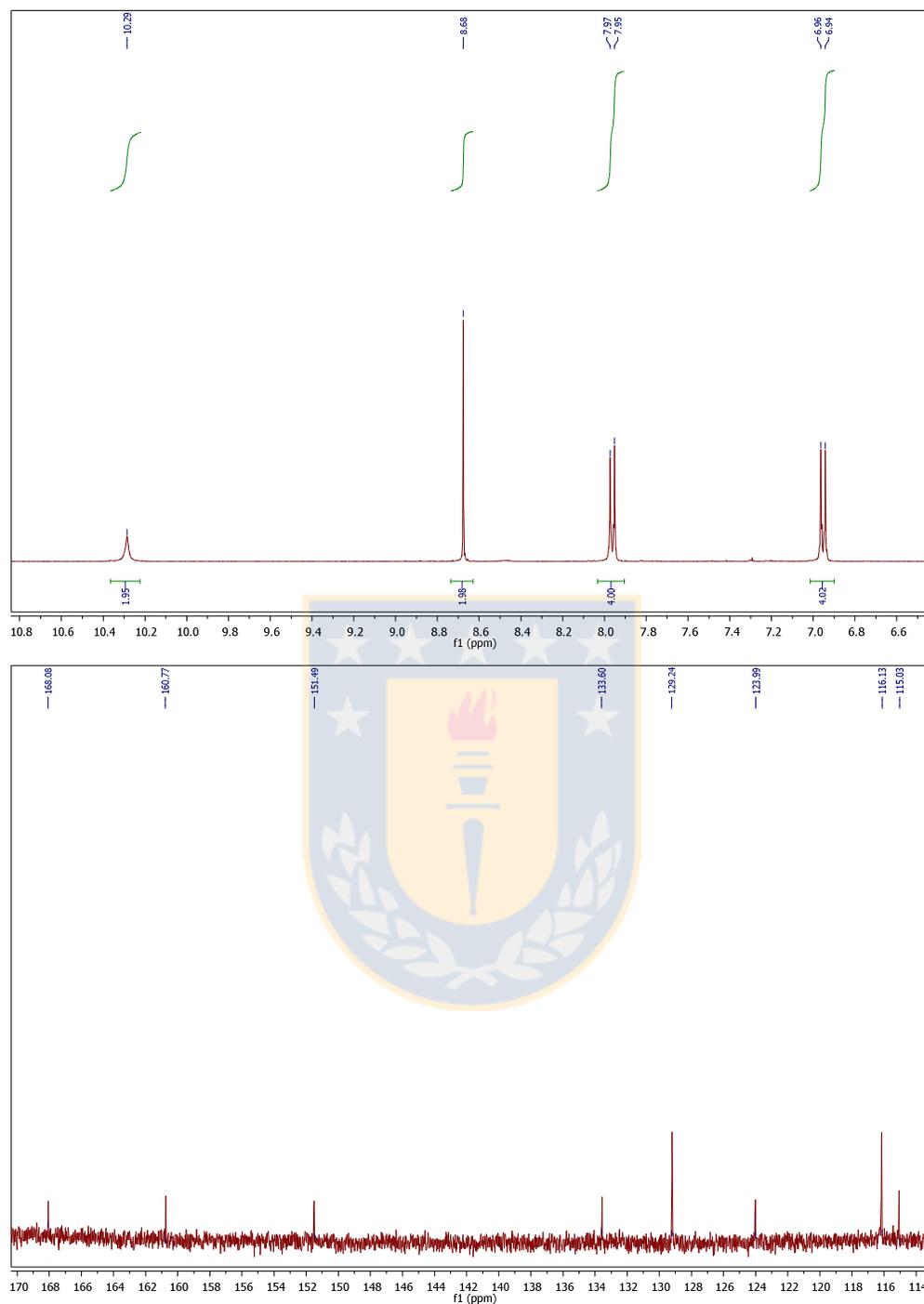
molécula presenta la función fenólica protegida con el grupo bencilo. Esta protección es necesario realizarla previo a la preparación del cloruro de ácido, puesto que el fenol reacciona con los agentes clorantes (ej. cloruro de oxalilo y cloruro de tionilo), además el grupo fenol puede intervenir en la etapa de condensación con el diclorhidrato de 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno (**1**). La NMP se utiliza como disolvente puesto que solubiliza muy bien el diclorhidrato (**1**) y el THF disuelve muy bien el cloruro de ácido además de participar como un regulador interno de temperatura al momento de calentar la mezcla a reflujo. El producto bencilado (**2**) se obtuvo con un 72% de rendimiento, fue caracterizado únicamente por IR-FT, por su total insolubilidad, pero su espectro infrarrojo da cuenta que el producto se formó por la desaparición del grupo carboxilo y grupo amino de los precursores.



Esquema 5: Síntesis del bis-fenol (**3**).

Finalmente, para obtener el bis-fenol **(3)**, el compuesto **(2)** se desprotege en una mezcla de ácido acético y ácido clorhídrico a reflujo, dando un rendimiento del 90%. Se usó este método de desprotección principalmente por la insolubilidad del compuesto **(2)**, ya que otro posible método de desbencilación sería un catalizador de hidróxido de paladio soportado sobre carbón activado en ciclohexeno, pero el compuesto **(2)** es totalmente insoluble en ciclohexeno, en cambio en la mezcla de ácidos acético y clorhídrico genera una suspensión coloidal en donde la desprotección resulta muy bien.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (figura 12) confirman la formación del precursor. El espectro de protones en DMSO- $d_6$  muestra cuatro señales, que tienen la siguiente asignación: a 6.95 ppm y 7.96 ppm aparece las señales que corresponden a cuatro protones aromáticos respectivamente que forman un sistema magnético de tipo AA'BB' debido a la sustitución en "para" de los anillos aromáticos laterales, en 8.68 ppm se observa un singlete que corresponde a los dos protones aromáticos del anillo central y en 10.29 ppm aparece un singlete ancho que corresponde a los dos protones unidos a los átomos de oxígenos. Por su parte el espectro de carbono trece muestra ocho señales que corresponden a los ocho átomos de carbono magnéticamente no equivalentes que posee la molécula, cuyos desplazamientos en ppm relativos al TMS son: 115.0, 116.1, 124.0, 129.2, 133.5, 151.5, 160.7, 168.0. Por otra parte el espectro IR-FT muestra una banda intensa en  $3123\text{ cm}^{-1}$  de los grupos OH.

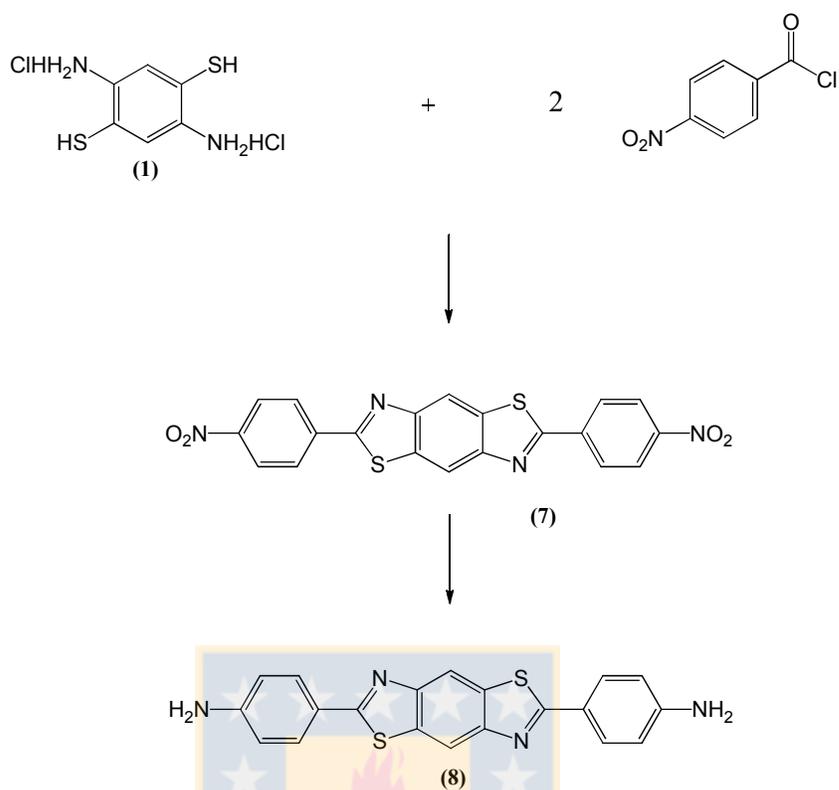


**Figura 12:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en la parte superior y RMN de  $^{13}\text{C}$  en la parte inferior del precursor bis-fenol (3).

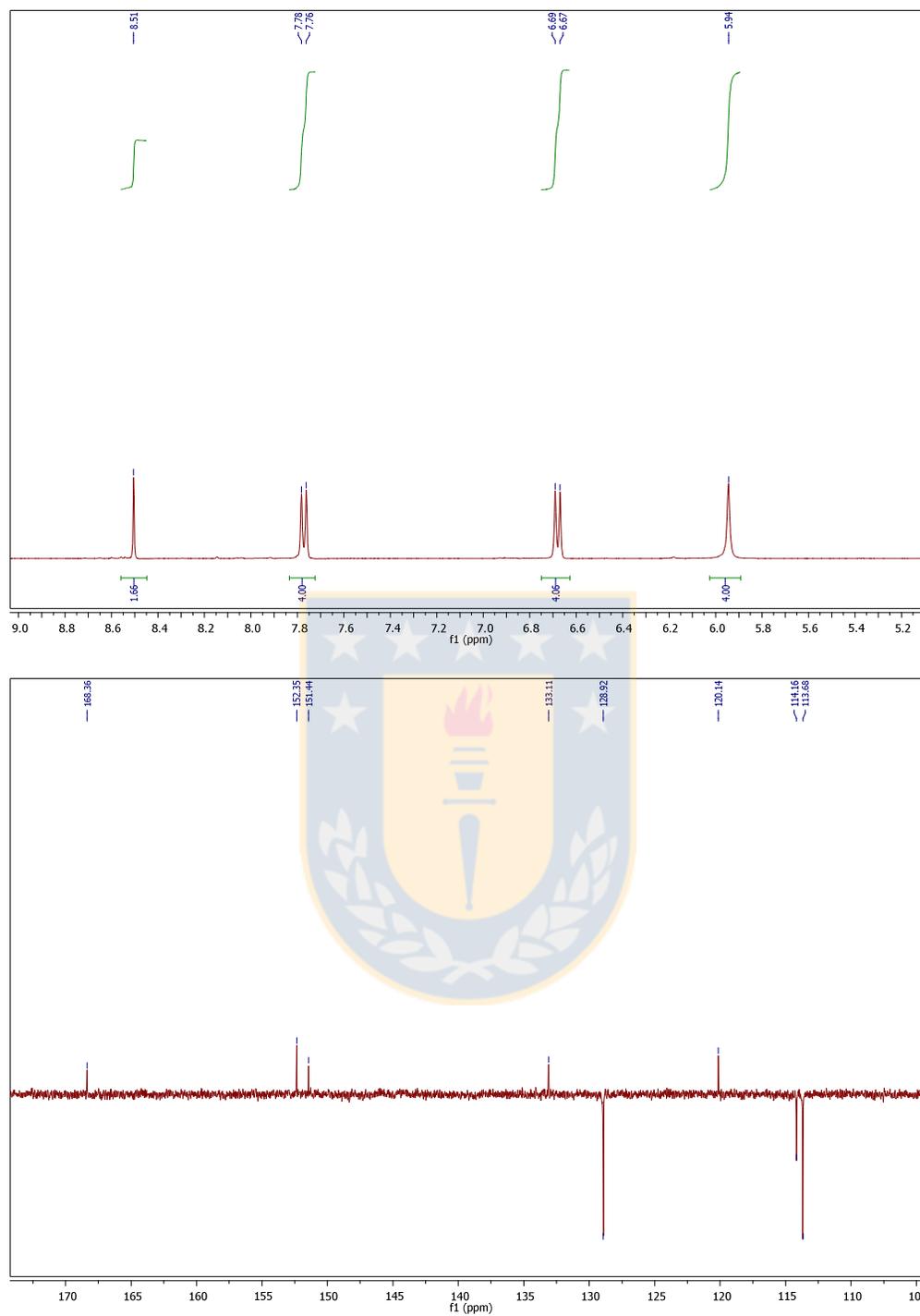
### 3.1.2.2. Síntesis de la Bis-anilina (8).

El precursor (8) (esquema 6) fue sintetizado por una reacción de condensación entre un equivalente del precursor diclorhidrato de 2,5-diamino-1,4-ditiobenceno (1) y dos equivalentes del cloruro de 4-nitrobenzoilo en N-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente para dar el correspondiente producto dinitrado (7). Posteriormente el compuesto dinitrado se somete a una reducción con cloruro de estaño en una mezcla de ácido acético y ácido clorhídrico, para obtener la bis-anilina (8).

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -APT (figura 13) confirman la formación del precursor. El espectro de protones en  $\text{DMSO-}d_6$  muestra cuatro señales, que tienen la siguiente asignación: a 5.94 ppm aparece un singlete que corresponde a los cuatro protones de los grupos  $\text{NH}_2$ , en 6.68 ppm se observa 4 protones aromáticos de los anillos laterales sustituidos en *para*, que forman parte de un sistema magnético AA'BB', en 7.77 ppm se observan los 4 protones aromáticos restantes del sistema AA'BB' y en 8.51 ppm aparece un singlete que corresponde a los dos protones aromáticos del anillo central. Por su parte el espectro de carbono trece muestra ocho señales que corresponden a los ocho átomos de carbono magnéticamente no equivalentes que posee la molécula, cuyos desplazamientos en ppm relativos al TMS son: 113.7, 114.2, 120.1, 128.9, 133.1, 151.4, 152.4, 168.4. Por otra parte el espectro IR-FT muestra dos bandas intensas a 3228 y 3341 de los grupos  $\text{NH}_2$ .



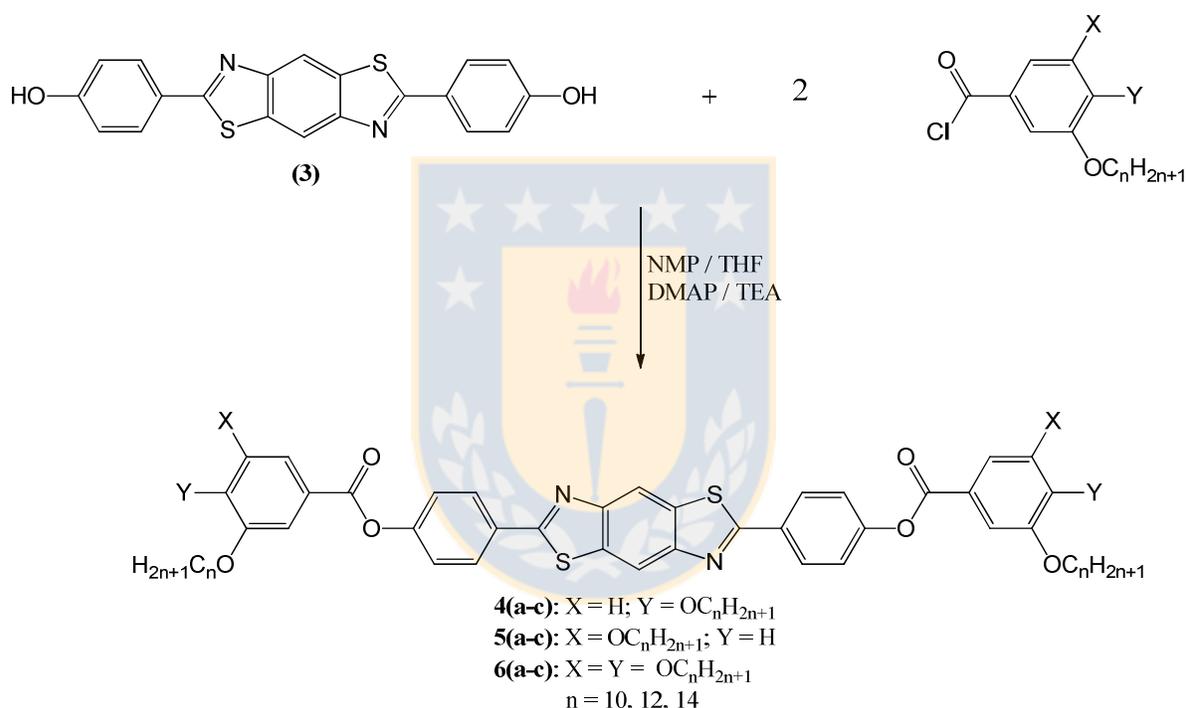
Esquema 6: Síntesis de la bis-anilina (8)



**Figura 13:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en la parte superior y RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT en la parte inferior del precursor bis-anilina (8).

### 3.1.3. Síntesis de los Ésteres Mesógenos (4a-c, 5a-c y 6a-c).

Los ésteres **4a-c** al **6a-c** fueron obtenidos por una reacción de esterificación entre un equivalente del precursor bis-fenol (**3**) y dos equivalentes del correspondiente cloruro de 3,4-di, 3,5-di y/o 3,4,5-trialcoxibenzoilo en NMP y THF como disolventes (esquema 7). En esta reacción, trietilamina (TEA) y 4-(N,N-dimetil)aminopiridina (DMAP) fueron usados como base y catalizador respectivamente<sup>64</sup>.



**Esquema 7:** Síntesis de los ésteres mesógenos.

La formación de los ésteres **4a-c** al **6a-c** fue claramente evidenciado por la banda de absorción característica en el espectro IR-FT del grupo éster alrededor de 1730 cm<sup>-1</sup>. Los ésteres de la serie **5a-c** y **6a-c** son altamente solubles en disolventes tales como hexano, cloroformo y tetrahidrofurano y por consiguiente

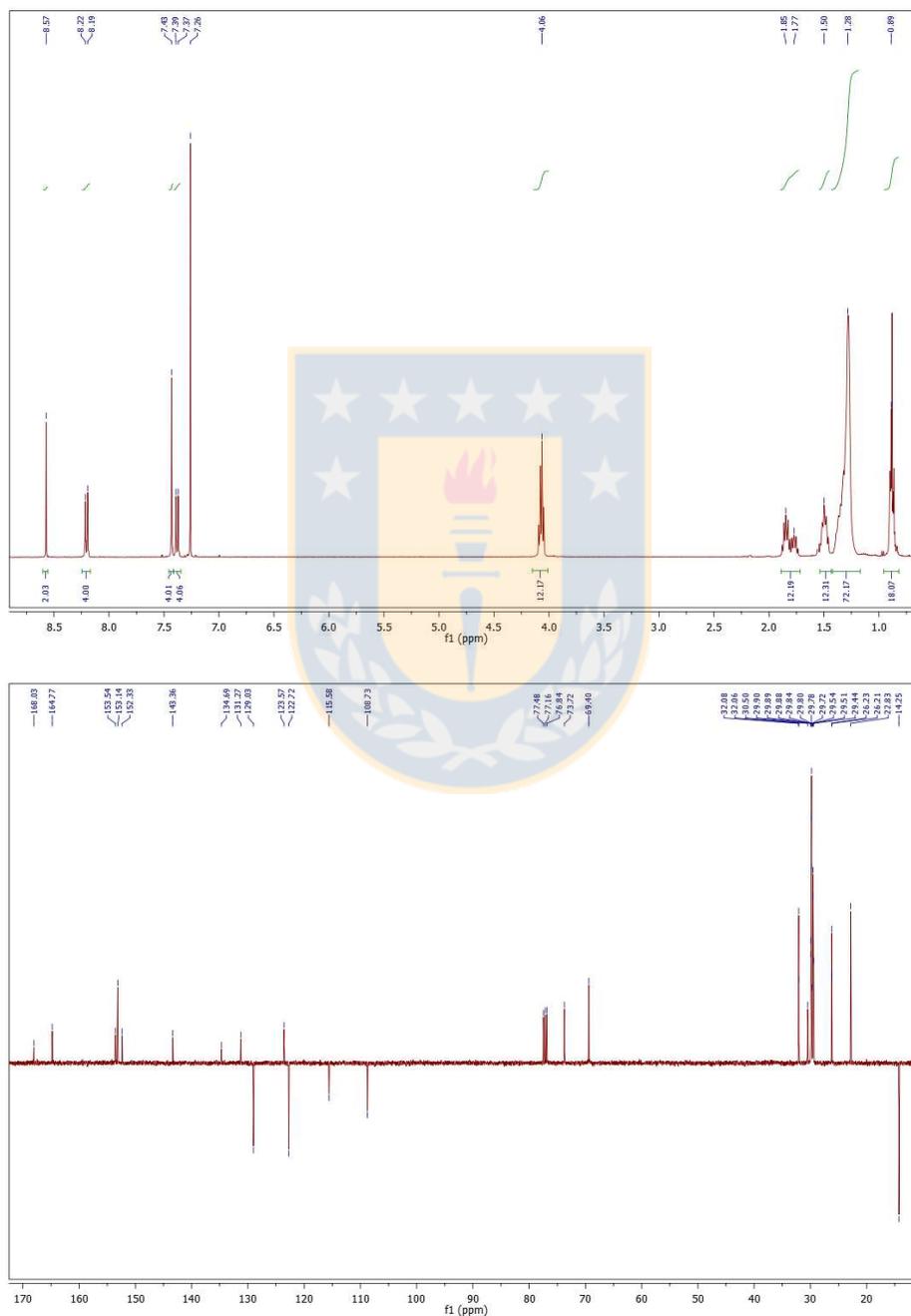
<sup>64</sup> M. Parra, J. Alderete, C Zuñiga, P. Hidalgo, J. Vergara, G Fuentes, *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 1375-1382.

fueron caracterizados por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masa MALDI y análisis elemental. Por su parte los ésteres de la serie **4a–c** presentan una muy baja solubilidad en los disolvente orgánicos comunes, pero en cloroformo se pueden obtener soluciones muy diluidas lo cual hizo posible su caracterización por espectroscopía de RMN  $^1\text{H}$  obteniendo un espectro con baja resolución, espectrometría de masa MALDI y análisis elemental.

En la figura 14 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -APT del compuesto **6a** en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como representante de los ésteres. En el espectro de protones se identifican claramente las señales de la unidad central, que se comparan con el patrón de señales presentes en el precursor (**3**). En 8.57 ppm se presenta un singlete que corresponde a los dos protones aromáticos del anillo central del benzobistiazol, en 8.21 ppm y 7.38 ppm, se observa el sistema AA'BB' que corresponde a los ocho protones aromáticos de los anillos que están unidos directamente al benzobistiazol, en 7.43 ppm aparece un singlete que pertenece a los cuatro protones aromáticos de los anillos terminales. Por otra parte se observan las señales de las cadenas alcoxídicas; en 4.06 ppm aparece un multiplete que integra por los doce protones de los metilenos unidos a los átomos de oxígeno, en 1.81 ppm se presenta un multiplete de los doce protones de los metilenos en posición "β" a los oxígenos, en 1.50 ppm se observa un multiplete de los doce protones de los metilenos en posición "γ" a los oxígenos, en 1.28 ppm aparece una señal ancha que corresponde a los 72 protones de los metilenos más internos de las cadenas y finalmente en 0.89 ppm se observa un multiplete que integra por los dieciocho protones de los grupos metilos de final de cadena.

Por su parte el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (figura 14), muestra nueve señales que corresponden a los nueve carbonos cuaternarios magnéticamente no equivalentes presentes en la molécula **6a** (168.0, 164.8, 153.5, 153.1, 152.3, 143.4, 134.7, 131.3 y 123.6 ppm). En este espectro también se presentan cuatro señales de metinos (señales invertidas), que corresponden a los cuatro metinos magnéticamente no equivalentes presentes en la molécula (129.0, 122.7, 115.6 y

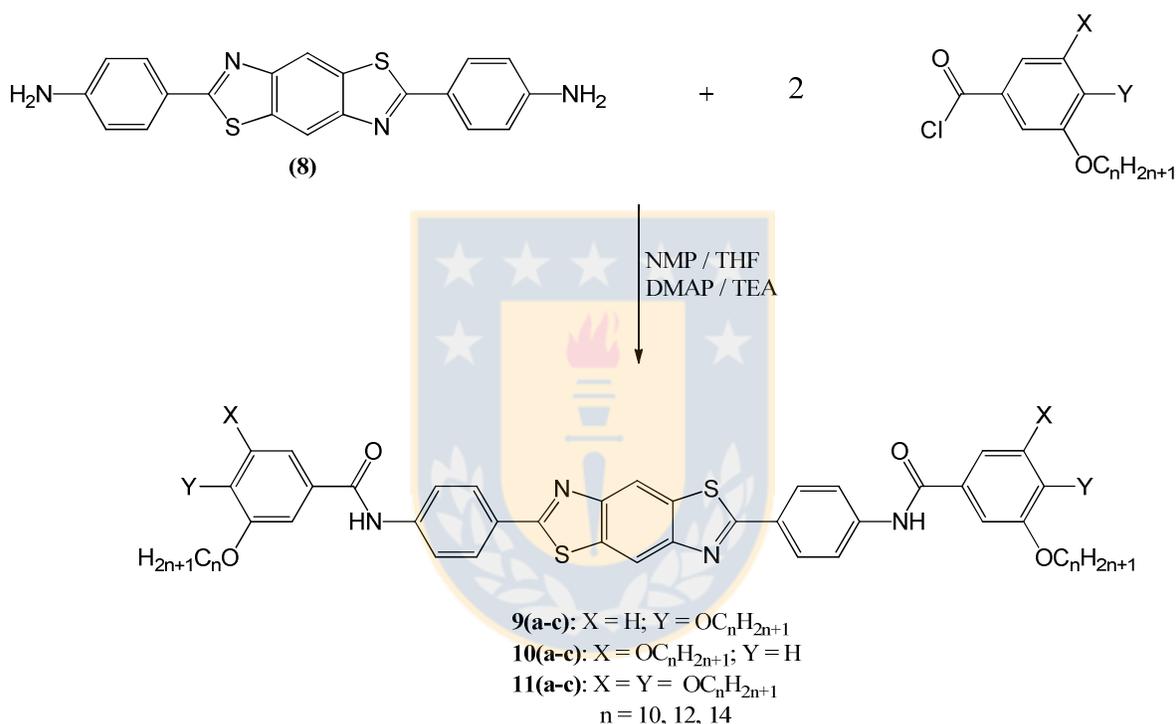
108.7 ppm). Los carbonos de los grupos metilenos no equivalentes unidos a los átomos de oxígenos se observan claramente en 73.7 ppm y 69.4 ppm, entre 22.8 ppm y 32.1 ppm aparecen los carbonos de los metilenos internos de las cadenas y en 14.3 ppm se presenta la señal de los metilos (señal invertida) de final de cadena.



**Figura 14:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en la parte superior y RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT en la parte inferior del bi-éster **6a**.

**3.1.4. Síntesis de las Amidas Mesógenas (9a-c, 10a-c y 11a-c).**

Las amidas **9a-c** a la **11a-c** fueron obtenidas por una reacción de amidación entre un equivalente del precursor bis-anilina (**8**) y dos equivalentes del correspondiente cloruro de 3,4-di, 3,5-di y/o 3,4,5-trialcoxibenzoilo en NMP y diclorometano como disolventes (esquema 8). En esta reacción, trietilamina (TEA) y 4-(N,N-dimetil)aminopiridina (DMAP) fueron usados como base y catalizador respectivamente.



**Esquema 8:** Síntesis de las amidas mesógenas (**9a-c**, **10a-c** y **11a-c**).

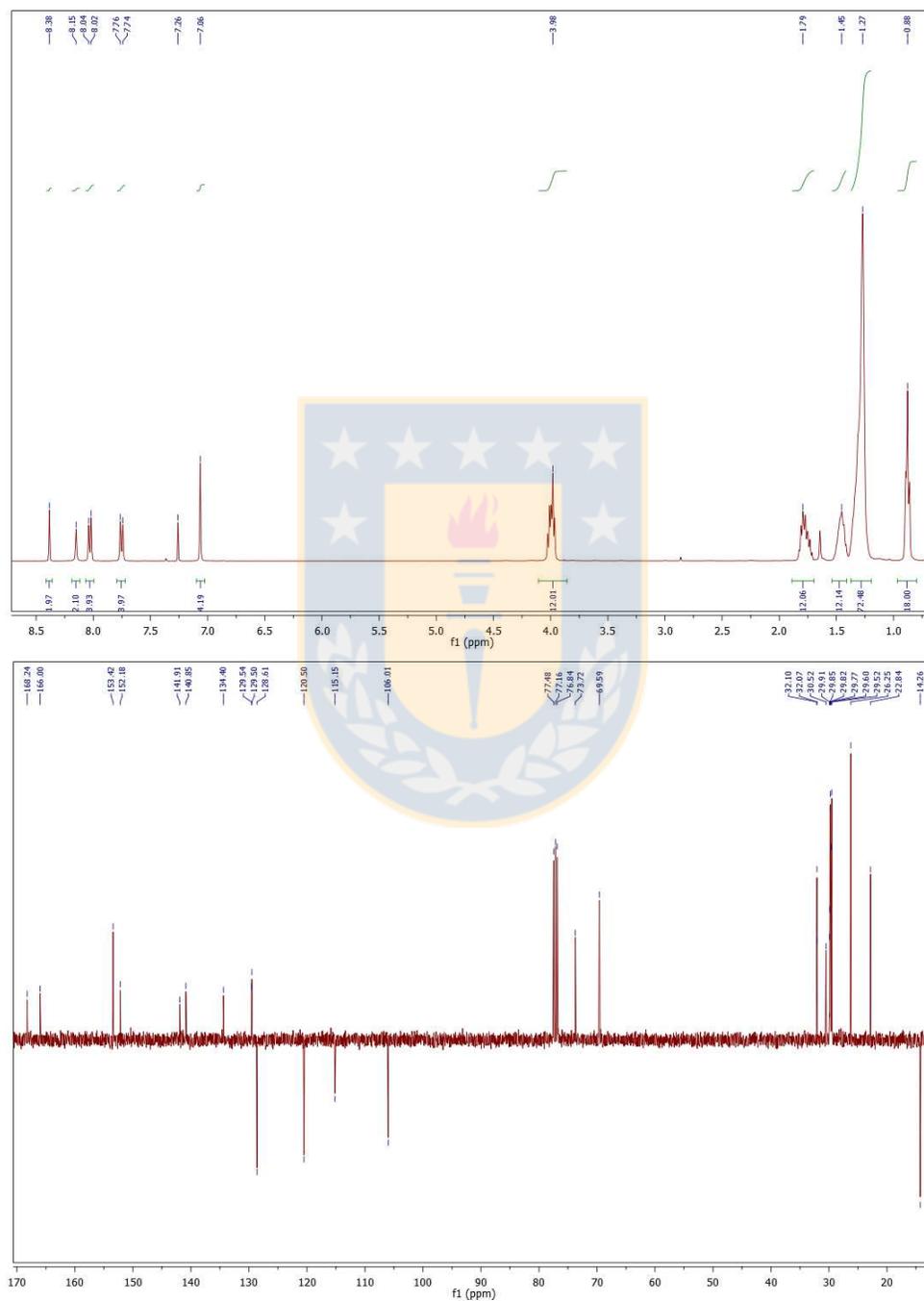
La obtención de las amidas **9a-c** a la **11a-c** fue claramente evidenciada por la banda de absorción en torno a los 1657 cm<sup>-1</sup> en los espectros IR-FT, debido a los grupos amidas. La serie de amidas **11a-c** fueron altamente solubles en disolventes tales como diclorometano y tetrahidrofurano y por tanto fueron caracterizados por RMN de <sup>1</sup>H y RMN de <sup>13</sup>C, espectrometría de masa MALDI y análisis elemental. En contraste, los compuestos de las series **9a-c** y **10a-c** presentaron muy baja solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, por lo

cual su caracterización estructural se limitó únicamente a espectroscopía IR-FT y análisis elemental.

En la figura 15 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -APT del compuesto **11a** en  $\text{CDCl}_3$  como representante de las amidas. En el espectro de protones se identifican claramente las señales de la unidad central, que se comparan con el patrón de señales presentes en el precursor (**8**). En 8.38 ppm se presenta un singlete que corresponden a los dos protones aromáticos del anillo central del benzobistiazol, en 8.15 ppm aparece un singlete correspondiente a los dos protones de los grupos amidas, en 8.03 ppm y 7.75 ppm, se observa el sistema AA'BB' que corresponde a los ocho protones aromáticos de los anillos que están unidos directamente al benzobistiazol, en 7.06 ppm aparece un singlete que pertenece a los cuatro protones aromáticos de los anillos terminales. Por otra parte se observan las señales de las cadenas alcoxídicas; en 3.98 ppm aparece un multiplete que integra por los doce protones de los metilenos unidos a los átomos de oxígeno, en 1.79 ppm se presenta un multiplete de los doce protones de los metilenos en posición "β" a los oxígenos, en 1.45 ppm se observa un multiplete de los doce protones de los metilenos en posición "γ" a los oxígenos, en 1.27 ppm aparece una señal ancha que corresponde a los 72 protones de los metilenos más internos de las cadenas y finalmente en 0.88 ppm se observa un multiplete que integra por los dieciocho protones de los grupos metilos de final de cadena.

Por su parte el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (figura 15), se observan nueve señales que corresponden a los nueve carbonos cuaternarios magnéticamente no equivalentes presentes en la molécula **11a** (168.2, 166.0, 153.4, 152.2, 141.9, 140.8, 134.4, 129.6 y 129.5 ppm). En este espectro también se presentan cuatro señales de metinos (señales invertidas), que corresponden a los cuatro metinos magnéticamente no equivalentes presentes en la molécula (128.6, 120.5, 115.2 y 106.0 ppm). Los carbonos de los grupos metilenos no equivalentes unidos a los átomos de oxígenos se observan claramente en 73.7 ppm y 69.6 ppm, entre 22.8

ppm y 32.1 ppm aparecen los carbonos de los metilenos internos de las cadenas y en 14.3 ppm se presenta la señal de los metilos (señal invertida) de final de cadena.



**Figura 15:** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  en la parte superior y RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT en la parte inferior de la bis-amida 11a.

## 3.2. ESTABILIDAD TÉRMICA.

### 3.2.1. Ésteres.

Para determinar el rango de temperatura en que los nuevos materiales son sensibles a la degradación, su degradación térmica es usualmente estudiada antes de eventuales y posibles aplicaciones. El comportamiento de **4a–c**, **5a–c** y **6a–c** fue investigado por análisis termogravimétrico (TGA) bajo una atmósfera de nitrógeno. Ninguna muestra sólida mostró aparente pérdida de peso entre 20 °C y ~ 330–360°C, indicando la ausencia de solvente ocluido. Todos los compuestos exhibieron similar estabilidad térmica hasta los 330 °C. Los compuestos **4a–c**, **5a–c** y **6a–c** inician su descomposición desde los 330–360°C (~1% pérdida de peso), a los 490°C (~85% pérdida de peso) (tabla 1, pag. 47 y figura 16). Estos nuevos materiales son por lo tanto térmicamente estables en el rango de temperatura en que ellos presentan mesomorfismo.

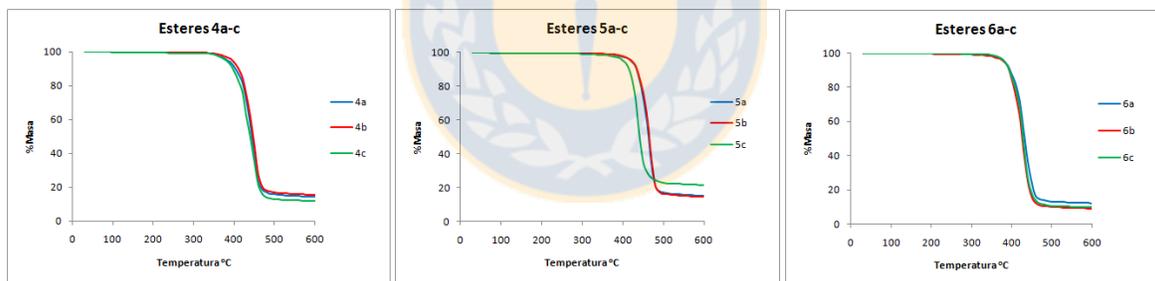
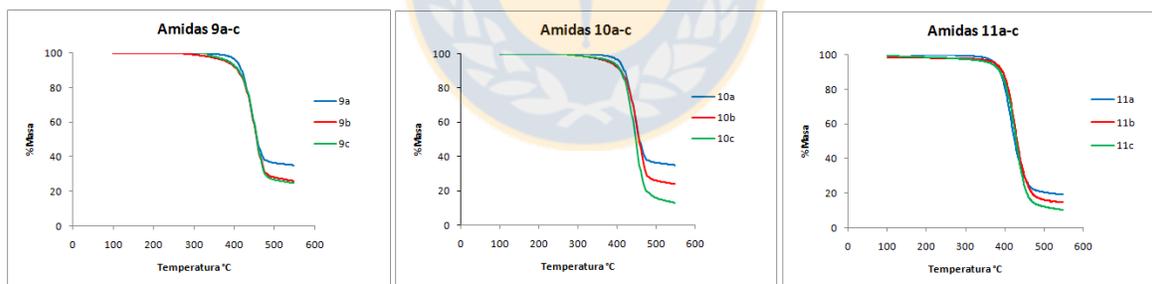


Figura 16: Perfiles de descomposición térmica de los ésteres **4a-c**, **5a-c** y **6a-c**.

**3.2.2. Amidas.**

Por su parte las amidas **9a-c**, **10a-c** y **11a-c** también fueron sometidas a análisis termogravimétrico, bajo atmósfera de nitrógeno. Ninguna amida mostró aparente pérdida de peso entre 100 °C y ~ 330–370°C, indicando la ausencia de solvente ocluido. Las amidas exhibieron similar alta estabilidad térmica hasta 330 °C. La descomposición térmica para los compuestos **9a-c**, **10a-c** y **11a-c** se inicia desde 330–370°C (~1% pérdida de peso) hasta 490-500°C (~65-90% pérdida de peso) en un proceso de una etapa (tabla 2, pag. 52 y figura 17). La descomposición térmica de la serie de **9 a-c** ocurre exactamente dentro del rango de temperatura en que manifiestan su estado mesomorfo. Esta determinación es coincidente con lo observado por MOP, en donde se observa carbonización luego de aparecida la mesofase. Debido a esta descomposición no fue posible hacer el análisis de DSC y por consiguiente no se puede determinar el rango mesomorfo ni las entalpías asociadas a las transiciones. Por otro lado, la serie **11a-c** presenta estabilidad térmica dentro de todo su rango mesomorfo.



**Figura 17:** Perfiles de descomposición térmica de las amidas **9a-c**, **10a-c** y **11a-c**.

En general se observa que la estabilidad térmica para los ésteres y amidas son similares, puesto que comienzan su descomposición alrededor de 330 °C.

### **3.3. PROPIEDADES MESOMORFAS.**

En esta sección se presenta un estudio acabado de las propiedades líquido-cristalinas de los compuestos finales. Todos los compuestos finales sintetizados han sido estudiados térmicamente con el fin de evaluar su estabilidad térmica y su capacidad de formar fases líquido-cristalinas

En la caracterización de materiales con propiedades líquido-cristalinas, el estudio mediante el microscopio óptico con luz polarizada MOP permite saber si el material muestra comportamiento mesomorfo, conocer el intervalo de temperaturas de las transiciones y, en muchos casos, permite una asignación preliminar del tipo de mesofase presente. La calorimetría diferencial de barrido DSC complementa la técnica anterior ya que permite conocer con exactitud las temperaturas y entalpías de las transiciones del material. Además, los termogramas de DSC dan información adicional sobre el tipo de transiciones. Así, transiciones en las que fases cristalinas pasan a estado isotrópico o mesomorfo suelen presentar mayores entalpías de transición que las transiciones entre fases cristal líquido e isotrópico, lo que revela las diferentes interacciones moleculares existentes en cada estado. Pero, la caracterización de los materiales mediante el análisis de las texturas en el microscopio e información del DSC no permite determinar de forma concluyente el tipo de mesofase. Por ello, resulta de gran importancia el estudio de los materiales mediante difracción de rayos X con temperatura variable para confirmar el tipo de organización en la mesofase y determinar los parámetros estructurales de la misma.

### **3.3.1. Propiedades mesomorfas de los Ésteres.**

El comportamiento mesomorfo de los compuestos **4a-c**, **5a-c** y **6a-c** fue estudiado por microscopía óptica de luz polarizada (MOP), análisis térmico (calorimetría diferencial de barrido, DSC) y difracción de rayos-X (XRD). Las temperaturas de transición de fase y entalpías se resumen en la tabla 1. Las entalpías de las transiciones de fases de una muestra ( $\Delta H_m$ ) se determina a partir del termograma obtenido en el DSC, a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_m = K_H \cdot A$$

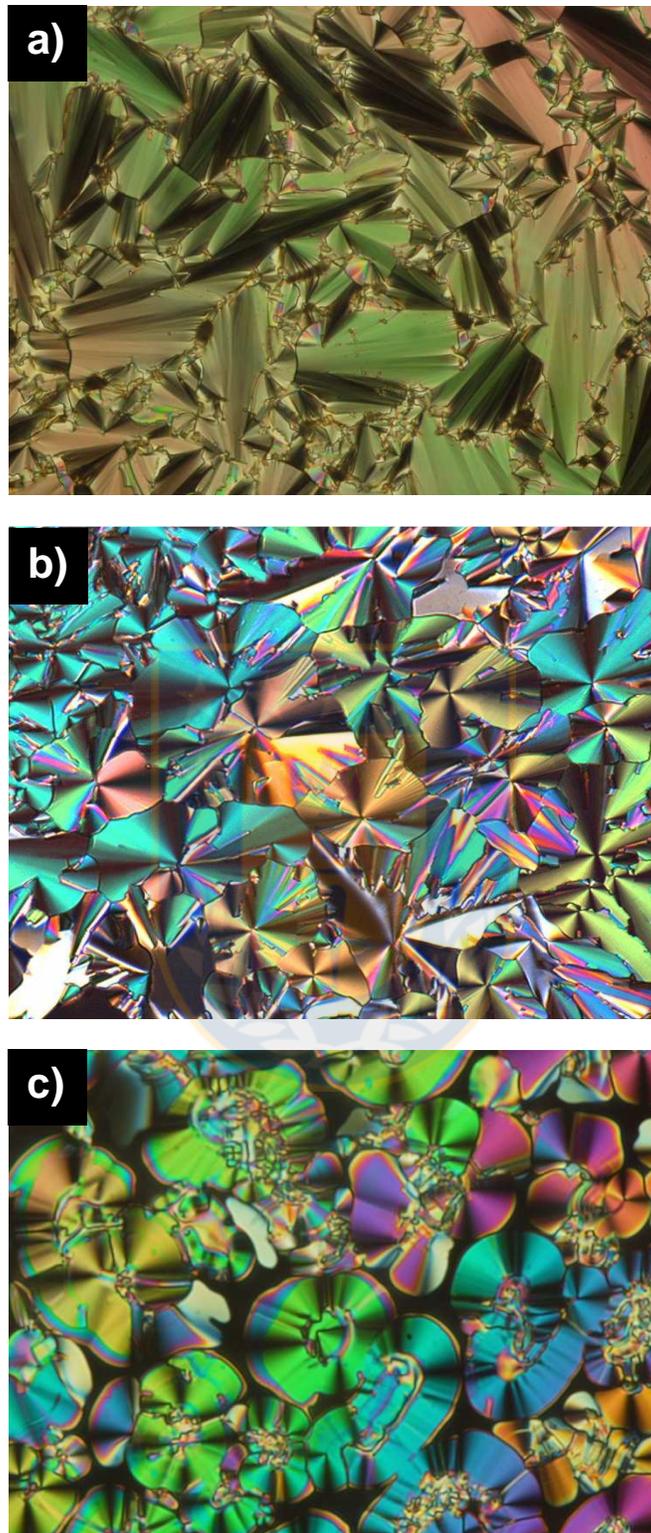
El coeficiente de calibración,  $K_H$ , es la constante de proporcionalidad que relaciona directamente el área (A) integrada bajo el pico de una curva y la línea base con el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ).  $K_H$  se determina a partir de una muestra patrón cuya temperatura y entalpía de fusión es conocida. En estas determinaciones se utilizó Indio como patrón ( $T_f = 156.61$  K,  $\Delta H_f = 28.71$  J g<sup>-1</sup>).

Como se observa en la tabla 1, con excepción de **6a**, que es un cristal líquido monótropo, todos los compuestos de la serie **4a-c** y los compuestos **6b** y **6c** presentan un mesomorfismo enantiótropo. Los compuestos de la serie **5a-c** no muestran propiedades mesomorfas, exhibiendo solamente una fase cristalina. Las texturas observadas por MOP para los compuestos **4a-c** y **6a-c**, en el proceso de enfriamiento desde el líquido isotrópico, son consistentes con la presencia de mesomorfismo columnar (figuras 18 y 19). El comportamiento mesomorfo encontrado resultó ser dependiente del número, posición y longitud de las cadenas flexibles laterales incorporadas en los extremos del centro rígido.

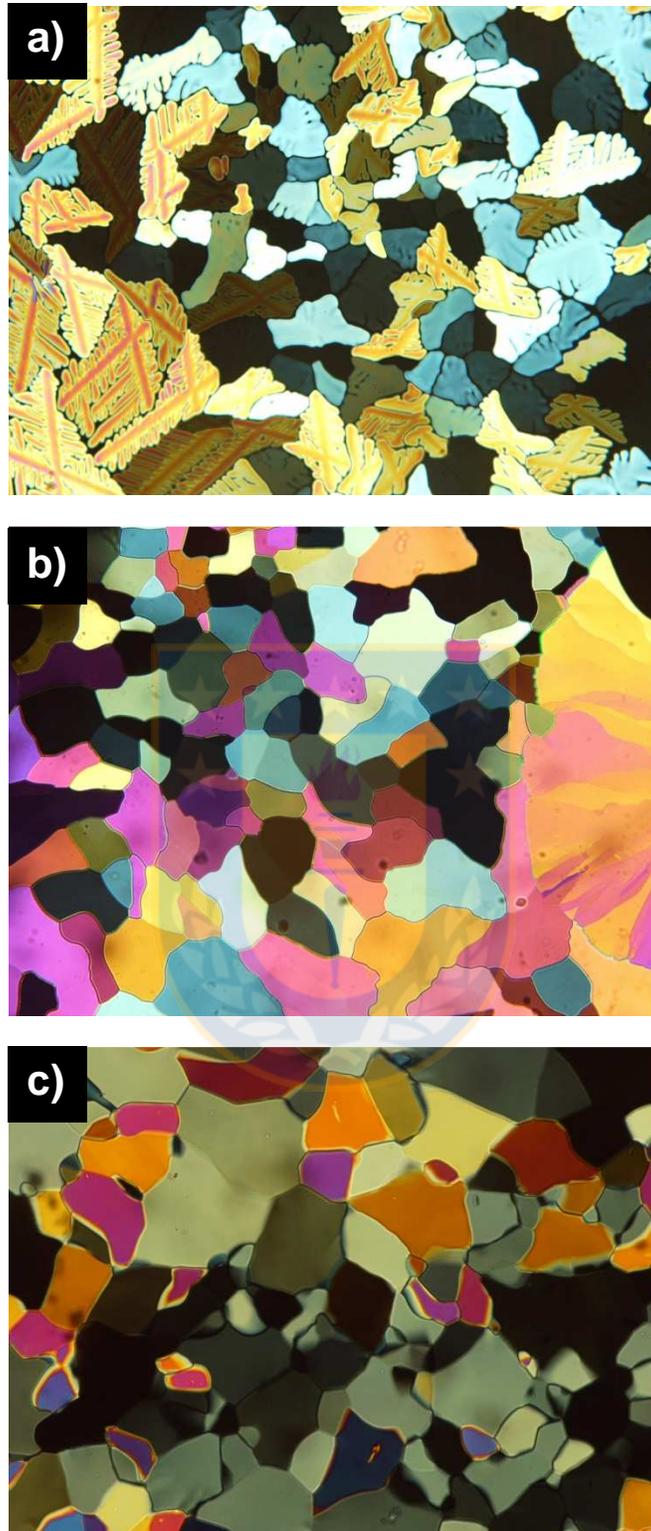
**Tabla 1:** Temperaturas de transiciones de fase (°C), entalpías (kJ/mol en paréntesis) determinadas por DSC a 10°C/min  $\Delta T$  (°C, rango mesomorfo) y  $T_{di}$  (°C, temperatura de descomposición inicial) para los ésteres **4a–c** al **6a–c**.

Compuesto	Transiciones de Fase	$\Delta T$ (°C)	$T_{di}$
<b>4a</b> (n= 10)	Cr 167.5 (28.6) Col <sub>h</sub> 252.4 (5.2) I I 239.0 (5.1) Col <sub>h</sub> 146.1 (29.7) Cr	84.9	352
<b>4b</b> (n= 12)	Cr 164.4 (80.8) Col <sub>h</sub> 233.9 (8.2) I I 230.6 (7.0) Col <sub>h</sub> 152.1 (34.9) Cr	69.5	350
<b>4c</b> (n= 14)	Cr 155.2 (62.7) Col <sub>h</sub> 198.0 <sup>a</sup> (-) I I 187.1 <sup>a</sup> (-) Col <sub>h</sub> 140.0 (49.6) Cr	42.8	342
<b>5a</b> (n= 10)	Cr 101.1 (12.2) I I 99.5 (11.4) Cr	-	368
<b>5b</b> (n= 12)	Cr 97.7 (10.8) I I 95.9 (9.9) Cr	-	360
<b>5c</b> (n= 14)	Cr 92.5 (8.9) I I 91.8 (8.3) Cr	-	359
<b>6a</b> (n= 10)	Cr 140.4 (18.1) I I 140.4 (14.9) Col <sub>x</sub> 133.3 (1.6) Cr	-	340
<b>6b</b> (n= 12)	Cr 113.7 (0.5) Col <sub>r</sub> 128.5 (10.0) I I 142.6 (10.4) Col <sub>r</sub> 111.2 (1.1) Cr	14.8	335
<b>6c</b> (n= 14)	Cr 109.9 (0.6) Col <sub>r</sub> 143.1 (12.3) I I 137.8 (14.7) Col <sub>r</sub> 108.5 (0.9) Cr	33.2	337

Nota: Cr, fase cristal; Col<sub>h</sub>, fase columnar hexagonal; Col<sub>r</sub>, fase columnar rectangular; Col<sub>x</sub>, fase columnar no determinada; I, fase isotrópica; -, entalpía de transición no observada y <sup>a</sup>, temperatura determinada por MOP.



**Figura 18:** Texturas ópticas de las mesofases columnares (magnificación 200x) observadas bajo MOP en la etapa de enfriamiento. a) fase  $Col_h$  a 200 °C de **4a**, b) fase  $Col_h$  a 190 °C de **4b**, c) fase  $Col_h$  a 173 °C de **4c**.



**Figura 19:** Texturas ópticas de las mesofases columnares (magnificación 200x) observadas bajo MOP en la etapa de enfriamiento. a) fase Col<sub>x</sub> a 138 °C de **6a**, b) fase Col, a 132 °C de **6b**, c) fase Col, a 121 °C de **6c**.

Las temperaturas de fusión de los compuestos en la serie **4a–c** disminuye ligeramente a medida que la longitud de la cadena aumenta (167.5 °C para **4a**, 164.4 °C para **4b** y 155.2 °C para **4c**). Las temperaturas de aclaramiento decrecen más marcadamente con el alargamiento de las cadenas, con valores de 252.4 °C para **4a**, 233.9 °C para **4b** y 198 °C para **4c**. Así, los rangos mesomorfos disminuyen desde **4a–4c**, con rangos de 84.9°C para **4a**, 69.5 °C para **4b** y 42.8 °C para **4c**. La serie **5a–c** muestra la misma tendencia que la serie **4a–c**; es decir las temperaturas de fusión (101.1 °C para **5a**, 97.7 °C para **5b** y 92.5 °C para **5c**) disminuyen a medida que la longitud de la cadena aumenta.

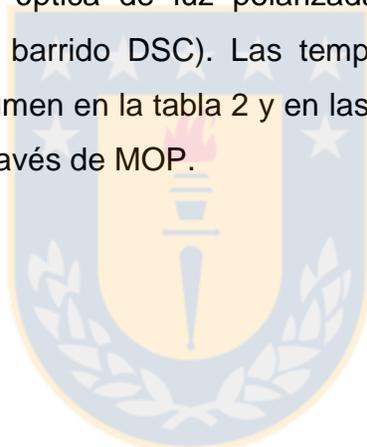
Las temperaturas de fusión de los compuestos en las series **6a–c** decrecen con el alargamiento de las cadenas alcoxídicas (140.4°C para **6a**, 113.7 °C para **6b** y 109.9°C para **6c**). Las temperaturas de aclaramiento se incrementan con el largo de las cadenas alcoxídicas (128.5°C para **6b** y 143.1°C para **6c**). Así, el rango mesomorfo aumenta con la longitud de las cadenas alcoxídicas (14.8°C para **6b** y 33.2°C para **6c**).

La serie de mesógenos tetracatenares *2mp-2mp* (**4a–c**), en que las cadenas alcoxídicas están en las posiciones 3,4 de los anillos bencénicos terminales, tienen temperaturas de fusión mucho más altas que sus isómeros tetracatenares *2mm-2mm* no mesomorfos **5a–c**. Los compuestos **4a–c** también tienen temperaturas de fusión y aclaramiento mucho mayores que los mesógenos hexacatenares *3mpm-3mpm* (**6a–c**). Claramente, los compuestos de la serie **4a–c** presentan los rangos mesomorfos más amplios que los compuestos de la serie **6a–c**. Estas observaciones indican que las interacciones intermoleculares están más favorecidas en los compuestos de la serie **4a–c** que en los compuestos análogos no mesomorfos de la serie **5a–c** y los compuestos mesomorfos de la serie **6a–c**. La débil estabilidad mesomorfa de los compuestos **6a–c** se puede atribuir al gran número (6) de cadenas alcoxídicas y la posición *meta* lateral para cuatro de ellas, una disposición que conduce a una reducida eficiencia de empaquetamiento debido a efectos estéricos significantes y el espacio de llenado

requerido por las cadenas alcoxídicas. Es probable que la presencia de las dos cadenas terminales adicionales en los compuestos **6a-c** provoquen un ensanchamiento del volumen de rotación molecular<sup>65</sup>, que a su vez conduce a temperaturas de transición mucho más bajas comparadas con aquellas de los compuestos tetracatenares análogos **4a-c**. Además, es probable que las cadenas alcoxídicas voluminosas en los compuestos **6a-c** sean las causantes de interacciones relativamente débiles entre los núcleos a lo largo del eje columnar<sup>66</sup>.

### 3.3.2. Propiedades mesomorfas de las Amidas.

El comportamiento mesomorfo de los compuestos **9a-c**, **10a-c** y **11a-c** fue estudiado por microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y análisis térmico (calorimetría diferencial de barrido DSC). Las temperaturas y entalpías de las transiciones de fase se resumen en la tabla 2 y en las figuras 20 y 21 se muestran las texturas observadas a través de MOP.



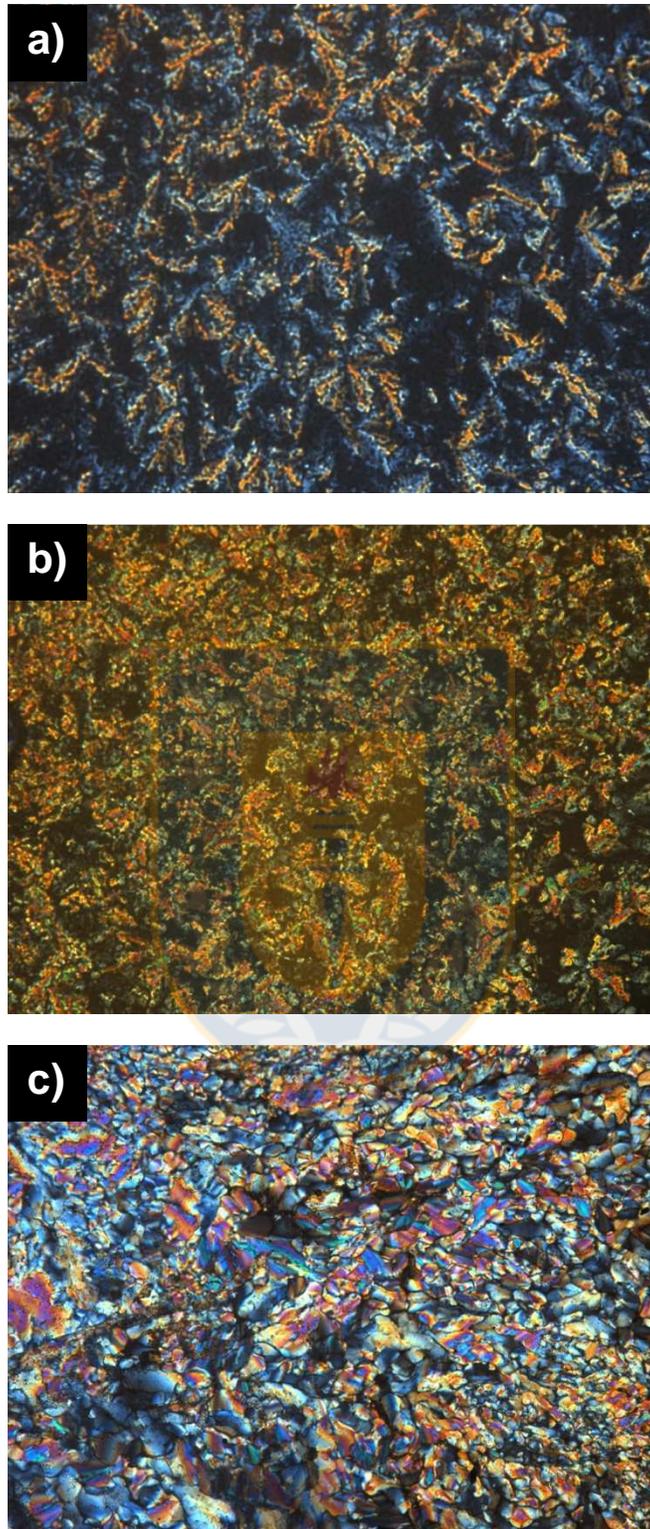
<sup>65</sup> N. Sultana, S. Kelly, B. Mansor, M. O'Neill, *Liq. Cryst.*, **2007**, *34*, 1307-1316.

<sup>66</sup> C. He, G. Richards, S. Kelly, A. Contoret, M. O'Neill, *Liq. Cryst.*, **2007**, *34*, 1249-1267.

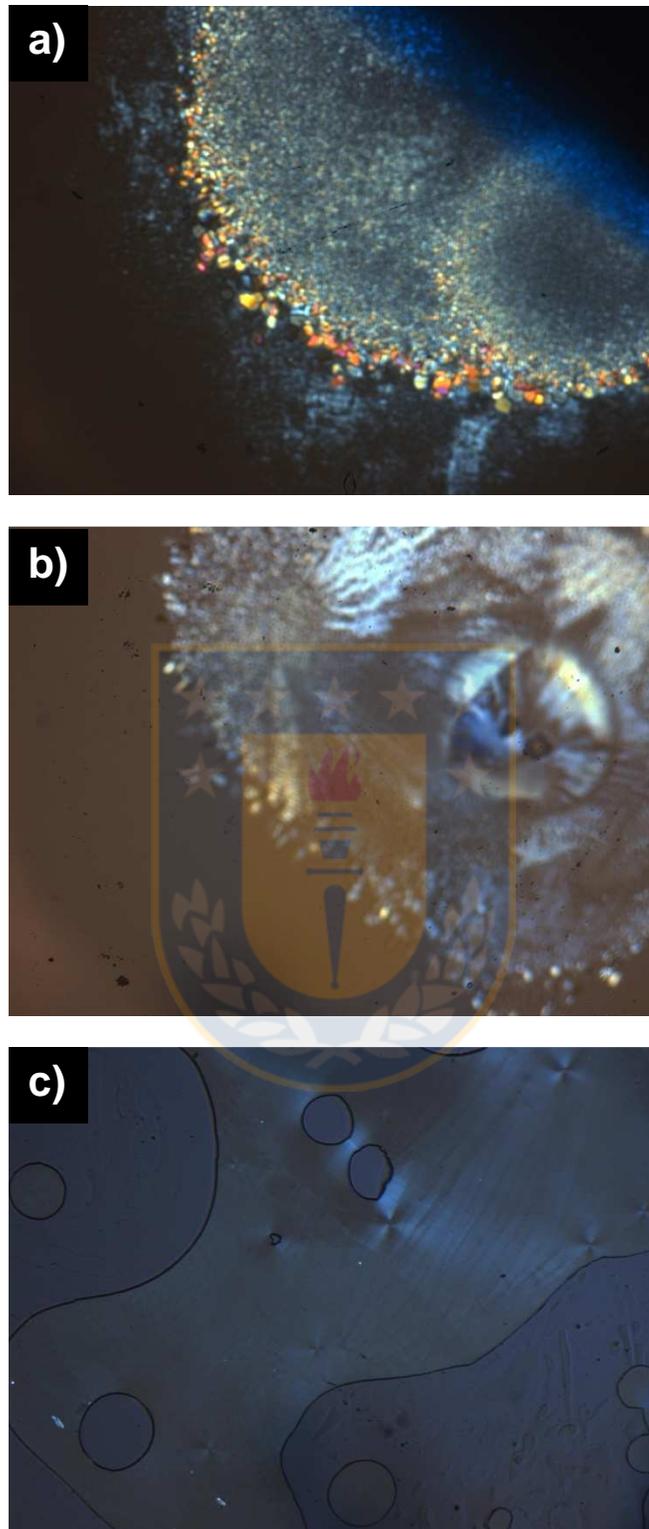
**Tabla 2:** Temperaturas de transiciones de fase (°C), entalpías (kJ/mol en paréntesis) determinadas por DSC a 10°C/min  $\Delta T$  (°C, rango mesomorfo) y  $T_{di}$  (°C, temperatura de descomposición inicial) para las amidas **9a–c** al **11a–c**.

Compuesto	Transiciones de fase	$\Delta T$ (°C)	$T_{di}$
<b>9a</b> (n= 10)	Cr 303.0 (-) Col <sub>x</sub> - (-) Desc.	-	363
<b>9b</b> (n= 12)	Cr 294.4 (106.7) Col <sub>x</sub> * (-) Desc.	-	358
<b>9c</b> (n= 14)	Cr 278.7 (89.8) Col <sub>x</sub> *(-) Desc.	-	356
<b>10a</b> (n= 10)	Cr 228.5 (76.6) I I 211.9 (77.7) Cr	-	349
<b>10b</b> (n= 12)	Cr 217.7 (62.3) I I 198.1 (61.4) Cr	-	360
<b>10c</b> (n= 14)	Cr 178.8 (40.4) I I 162.6 (39.8) Cr	-	357
<b>11a</b> (n= 10)	Cr 193.2 (24.7) Col <sub>h</sub> 213.0 (7.3) I I 192.3 (0.9) Col <sub>h</sub> 141.4 (18.1) Cr	19.8	355
<b>11b</b> (n= 12)	Cr 175.1 (32.8) Col <sub>h</sub> 211.2 (8.4) I I 209.7 (4.9) Col <sub>h</sub> 141.7 (26.5) Cr	36.1	362
<b>11c</b> (n= 14)	Cr 168.6 (27.3) Col <sub>h</sub> 207.8 (8.0) I I 203.5 (4.1) Col <sub>h</sub> 144.8 (35.3) Cr	39.2	356

*Nota:* Cr, fase cristalina; Col<sub>h</sub>, fase columnar hexagonal; Col<sub>x</sub>, fase columnar no determinada; I, fase isotrópica; -, entalpía de transición no observada; \* temperatura de transición no observada; Desc, descomposición.



**Figura 20:** Texturas ópticas de las mesofases columnares observadas bajo MOP en el proceso de calentamiento (magnificación 200x), a) fase  $Col_x$  a 310 °C de **9a**, b) fase  $Col_x$  a 305 °C de **9b**, c) fase  $Col_x$  a 295 °C de **9c**.



**Figura 21:** Texturas ópticas (generadas al friccionar la muestra) observadas bajo MOP de las mesofases columnares en el proceso de enfriamiento, (magnificación 200x), a) fase  $Col_h$  a 172 °C de **11a**, b) fase  $Col_h$  a 175 °C de **11b**, c) fase  $Col_h$  a 183 °C de **11c**.

Todos los compuestos de las series **9a–c** y **11a–c** presentan mesomorfismo, mientras que los compuestos de la serie **10a–c** no muestran propiedades mesomorfas, presentan solamente una fase cristalina. Las texturas observadas por MOP para los compuestos **9a–c**, son consistentes con la presencia de mesomorfismo columnar, por su parte las texturas observadas para la serie **11a–c** (figura 21), fueron obtenidas por fricción de las muestras puesto que tienen “**ordenamiento homeótrofo**”, este ordenamiento se caracteriza por que todas las moléculas se encuentra alineadas en la misma dirección de la luz polarizada por lo tanto las observaciones para estas mesofases en el microscopio con los polarizadores cruzados no presentan birrefringencia, excepto que la mesofase se perturbe por fricción. Al igual que en los ésteres, el comportamiento mesomorfo resultó ser dependiente del número, posición y longitud de las cadenas flexibles incorporadas en los extremos de la unidad rígida central.

Las temperaturas de fusión de los compuestos en la serie **9a–c** disminuyen ligeramente con el aumento de la longitud de las cadenas alcoxídicas (303.0 °C para **9a**, 294.4 °C para **9b** y 278.7 °C para **9c**). Las temperaturas de aclaramiento y los rangos mesomorfos para esta serie no se pudieron determinar, puesto que se descomponen antes de llegar a la temperatura de aclaramiento.

La serie **10a–c** muestra la misma tendencia que la serie **9a–c** en los puntos de fusión, es decir disminuyen con el aumento de la longitud de las cadenas alcoxídicas (228.5 °C para **10a**, 217.7 °C para **10b** y 178.8 °C para **10c**).

Las temperaturas de fusión de los compuestos en la serie **11a–c** disminuyen con el aumento de la longitud de las cadenas alcoxídicas (193.2 °C para **11a**, 175.1 °C para **11b** y 168.6 °C para **11c**) y las temperaturas de aclaramiento también disminuyen con el aumento de la longitud de las cadenas (213.0 °C para **11a**, 211.2 °C para **11b** y 207.8 °C para **11c**). Los rangos mesomorfos aumentan a medida que las longitudes de las cadenas alcoxídicas aumentan (19.8 °C para **11a**, 36.1 °C para **11b** y 39.2 °C para **11c**).

En la comparación de ésteres y amidas se observa claramente que las amidas presentan temperaturas de fusión y de aclaramiento más elevadas que los ésteres análogos.

Al comparar las series análogas ésteres **4a-c** y amidas **9a-c** ambas de tipo tetracatenar (2mp-2mp), los ésteres funden a temperaturas cercanas a 160°C y presentan temperaturas de aclaramiento en torno a 230 °C, mientras que las amidas funden en torno a 290 °C y con temperaturas de aclaramiento sobre su descomposición.

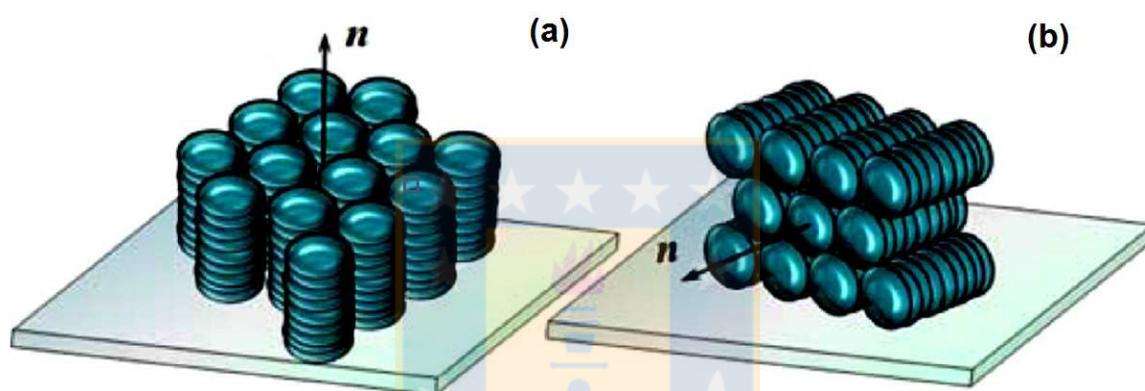
Las series de ésteres **5a-c** y amidas **10a-c** ambas de tipo tetracatenar (2mm-2mm), no presentan propiedades líquido cristalinas, por lo tanto se concluye que la doble sustitución en las posiciones meta de los anillos bencénicos extremos desfavorecen la formación de mesofases y resultan ser independiente del tipo de grupo conector.

En las series hexacatenares (3mpm-3mpm) de ésteres **6a-c** y amidas **11a-c**, los ésteres funden en torno a 120 °C y aclaran alrededor de 135 °C en cambio las amidas funden en torno a 175 °C y aclaran alrededor de 210 °C, además las amidas hexacatenares presentan rangos mesomorfos levemente mayores que sus ésteres análogos. Otra gran diferencia que presentan los ésteres y amidas hexacatenares es que estas últimas exhiben alineamientos homeotrópicos, los cuales son de real importancia para posibles aplicaciones<sup>51</sup>.

El **ordenamiento homeotrópico** encontrado en las amidas **11a-c** es un excelente resultado para posibles aplicaciones tecnológicas, puesto que este alineamiento es muy requerido a la hora de fabricar películas delgadas para

celdas fotovoltaicas, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y en el creciente campo de la nanotecnología y la nanociencia<sup>67</sup>.

Las fases columnares pueden manifestar dos alineamientos diferentes (figura 22): **El alineamiento homeótropo**, donde las moléculas o ensambles discóticos se fijan de cara sobre la superficie de un sustrato (figura 22a) y el **alineamiento paralelo**, donde las moléculas se fijan por el borde de la unidad discótica (figura 22b)



**Figura 22:** (a) alineamiento homeótropo de mesofases columnares debido al anclaje perpendicular de las columnas con el sustrato (b) alineamiento paralelo de mesofases columnares debido al anclaje lateral de las columnas con el sustrato.

Existe una gran diversidad de métodos convencionales y otros más avanzados que son empleados para fabricar películas delgadas como por ejemplo *spin-coating*<sup>68</sup>, *dropcasting*<sup>69</sup>, *zone casting*<sup>70</sup>, *zone melting*<sup>70</sup>, técnicas de Langmuir-Blodgett<sup>71</sup>, etc. Entre todas estas técnicas la más utilizada para materiales orgánicos solubles es el *spin-coating*, por su simplicidad y fácil control

<sup>67</sup> Special issue on Nanostructures. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (7).

<sup>68</sup> S. Zimmermann, J. Wendorff, C. Weder, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2218-2223.

<sup>69</sup> D. Liu, S. de Feyter, P. Grim, T. Vosch, D. Grebel-Koehler, U. Wiesler, A. Berresheim, K. Müllen, F. de Schryver, *Langmuir*, **2002**, 18, 8223-8230.

<sup>70</sup> W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Siringhaus, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 684-689.

<sup>71</sup> J. Peng, G. Barnes, I. Gentle, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2001**, 91, 163-219.

del espesor del film que se desea lograr. Sin embargo, el *spin-coating* no permite mucho control sobre la orientación molecular y la morfología de las películas, por lo tanto, esta técnica debe ser combinada con otros métodos de fabricación, tales como el auto-ensamble.<sup>72</sup>

Los cristales líquidos son el ejemplo arquetipo de materiales de auto-ensamble que se utilizan actualmente en películas delgadas para aplicaciones en dispositivos de visualización. Los límites que existen entre dominios distribuidos al azar crean grandes barreras para el transporte de carga y excitones, por lo tanto estos se evitan cuando se quiere obtener un material con propiedades conductoras<sup>73</sup>. Un requisito importante en este contexto es la alineación apropiada entre los electrodos, ya que estos sistemas- $\pi$  de cristales líquidos presentan propiedades semiconductoras anisótropas<sup>74</sup>. La alineación es crucial en los CL columnares para el transporte unidimensional de carga y de excitones a lo largo del eje columnar<sup>75</sup>. Las columnas entonces deben estar orientadas en la dirección de la corriente que se desea fluir, por lo tanto los ejes columnares se deben orientar de forma perpendicular a los electrodos para la inyección y colección de carga eficiente. Para las celdas solares y diodos orgánicos emisores de luz (OLED) se requiere el transporte de carga perpendicular a la sección transversal

---

<sup>72</sup> a) F. Hoeben, P. Jonkheim, E. Meijer, A. Schenning, *J. Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491–1546.

b) P. Leclere, M. Surin, R. Lazzaroni, A. Kilbinger, O. Henze, P. Jonkheijm, F. Biscarini, M. Cavallini, W. Feast, E. Meijer, A. Schenning, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1959–1963.

c) W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8074–8075.

<sup>73</sup> a) S. Sergeev, W. Pisula, Y. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1902–1929.

b) P. Mouthuy, S. Melinte, Y. Geerts, A. Jonas, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2627–2632.

c) O. Lengyel, W. Hardeman, H. Wondergem, D. de Leeuw, A. van Breemen, R. Resel, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 896–899.

d) I. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. Wondergem, P. Christianen, P. A. Schenning, D. de Leeuw, Z. Tomovic, J. Wu, K Müllen, J. Maan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 16233–16237.

<sup>74</sup> V. De Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W. Salaneck, Y. Geerts, *Langmuir* **2006**, *22*, 7798-7806.

<sup>75</sup> C. Simpson, J. Wu, M. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 494-504.

de la película, lo que implica efectuar una alineación homeótrofa, es decir con sus ejes columnares perpendiculares sobre los electrodos que se van a utilizar. Por otro lado una alineación planar de las moléculas, es decir, con las columnas orientadas de forma paralela a la superficie, se requieren en los transistores de efecto de campo (FET). Dicha alineación se puede generar normalmente por *drop and zone casting*<sup>76</sup>.

Las amidas policatenares derivadas del benzobistiazol obtenidas en este trabajo presentan un comportamiento ideal para posibles aplicaciones puesto que presentan una mesofase columnar con alineamiento homeótrofo, es decir que los grandes sistemas  $\pi$  se superponen y tienen la capacidad de auto-organizarse en capas delgadas de un solo dominio haciéndolos grandes candidatos como semiconductores.

### 3.3.3. Estudio de difracción de rayos X (DRX):

#### 3.3.3.1. Ésteres.

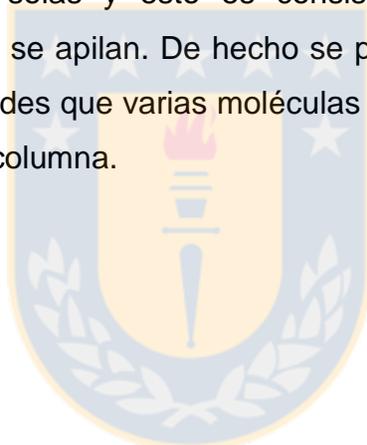
Se realizaron estudios de rayos X con temperatura variable a los ésteres **4a-c**, **5a-c** y **6b-c**. El compuesto **6a** no fue estudiado debido a la naturaleza monótrofa de su mesofase y su tendencia a cristalizar.

Los patrones de rayos X confirman que las fases a alta temperatura de **4a-c** y **6b-c** son indudablemente cristales líquidos. Esto es confirmado por la presencia de uno o más máximos en la región de ángulo pequeño y un amplio halo difuso en la región de ángulo grande (tabla 3). Por otra parte, los patrones de alta temperatura para los compuestos **5a-c** fueron característicos de una fase cristalina

<sup>76</sup> a) A. Tracz, J. Jeszka, M. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1682-1683.

b) P. Miskiewicz, A. Rybak, J. Jung, I. Glowacki, J. Ulanski, Y. Geerts, M. Watson, K. Müllen, *Synth. Met.*, **2003**, *137*, 905-906.

tridimensional (3D), que se evidencia por la presencia en los tres casos de una marcada reflexión extra en la región de ángulo grande. Los patrones de rayos X de los compuestos **4a-c** y las texturas observadas por MOP fueron consistentes con una mesofase columnar hexagonal, mientras que los difractogramas de los compuestos **6b-c** contienen un set de tres reflexiones a ángulo pequeño que pueden ser asignadas respectivamente a las reflexiones (1 1), (2 0) y (1 2) de una red rectangular bidimensional. Desde las constantes medidas de la red, el área de la red puede ser calculada como  $S = a^2\sqrt{3}/2$  para la red hexagonal y  $S = a \times b$  para la red rectangular (tabla 3). Suponiendo que debe haber una columna por celda unitaria hexagonal y dos columnas por celda unitaria rectangular, los valores obtenidos para  $S$  o  $S/2$ , respectivamente, son demasiado grandes para el apilamiento de moléculas solas y esto es consistente con la existencia de agregados moleculares que se apilan. De hecho se puede predecir sobre la base de estimaciones de densidades que varias moléculas son requeridas para llenar la sección transversal de cada columna.



**Tabla 3:** Datos de las estructuras de las mesofases por DRX.

Comp.	Temp. (°C)	Fase	Const. de red (Å)	$d_{exp}$ (Å)	$d_{cal}$ (Å)	$h k$	S (Å <sup>2</sup> )	Z		
4a	190	Col <sub>h</sub>	a = 38.6 h = 4.7	33.4 4.7 dif <sup>a</sup>	33.4	1 0	1290	3		
4b	190	Col <sub>h</sub>	a = 40.0 h = 4.8	34.6 4.6 dif <sup>a</sup>	34.6	1 0	1383	3		
4c	190	Col <sub>h</sub>	a = 42.5 h=4.6	36.8 4.6 dif <sup>a</sup>	36.8	1 0	1564	3		
6b	121	Col <sub>r</sub>	a=61.3	39.2	39.43	1 1	3157	6		
			b=51.5	30.6	30.65	2 0			S/2 = 1578	S/2 = 3
			h=5.3	24.0	23.74	1 2				
				4.5 dif <sup>a</sup>						
6c	110	Col <sub>r</sub>	a=62	41.2	41.1	1 1	3410	6		
			b=55	31.0	31.0	2 0			S = 1705	S/2 = 3
			h=5.4	24.9	25.1	1 2				
				4.5 dif <sup>a</sup>						

Nota: Cada columna es respectivamente, el número del compuesto, la temperatura del experimento, el tipo de mesofase, los parámetros medidos (a, b: constantes de red en la mesofase columnar), las medidas experimentales de espaciados, los espaciados calculados, los índices de Miller, el área de la sección transversal de la red y el número de moléculas por red.<sup>a</sup> dif, significa difuso.

El número de moléculas por celda unitaria (Z) se puede estimar en base a la densidad esperada para compuestos orgánicos típicos. La densidad  $\rho$  en g cm<sup>-3</sup> de una mesofase columnar se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{(M \cdot Z \cdot 10^{24})}{(V \cdot N_A)}$$

Donde  $M$  es la masa molar en g,  $V$  el volumen de la celda unitaria en  $\text{\AA}^3$  y  $N_A$  es el número de Avogadro. Suponiendo que la densidad de los compuestos en la mesofase debe ser cercana a  $1 \text{ g cm}^{-3}$  <sup>77,78,79,80,81</sup> y teniendo en cuenta que el volumen de la celda unitaria es  $S \cdot h$ , donde  $h$  es un valor tomado como la altura de un estrato de la columna <sup>77</sup>,  $Z$  puede ser estimado como:

$$Z = \frac{(S \cdot h \cdot N_A)}{(M \cdot 10^{24})}$$

En esta ecuación,  $h$  es desconocida debido a la ausencia de un máximo de dispersión como un resultado de la distancia de apilamiento, que a su vez se debe a la falta de periodicidad de largo alcance a lo largo del eje de la columna. Sin embargo, un valor aproximado razonable para  $h$  puede ser deducido del halo difuso de difracción encontrado a grandes ángulos de dispersión. El carácter difuso de este halo refleja como el estado líquido de las cadenas hidrocarbonadas, pero al mismo tiempo, esto es considerado para la asociación de las unidades mesógenas con el empaquetamiento <sup>77,78,82</sup>. Bajo estas circunstancias,  $Z$  puede ser estimado como una función de  $h$  y así puede concluirse que tres moléculas de los compuestos **4a-c** se requieren para llenar un estrato de la columna de espesor  $h = 4.6 - 4.8 \text{ \AA}$  y tres moléculas de **6b-c** se requieren para llenar un estrato de la columna de espesor  $h = 5.3 - 5.4 \text{ \AA}$ . En efecto, para **6b-c**, el número de moléculas estimadas por celda unitaria ( $Z$ ) es 6, pero este valor corresponde a dos columnas y por consiguiente el número de moléculas por estrato de la columna es  $Z/2$  (tabla

<sup>77</sup> E. Terazzi, G. Rogez, J. Gallani, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 2708-2722.

<sup>78</sup> L. Geringer, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3856-3867.

<sup>79</sup> T. Jensen, E. Terazzi, K. Buchwalder, L. Guenée, H. Nozary, K. Schenk, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, C. Piguet, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 8601-8619.

<sup>80</sup> J. Grolík, L. Dudek, J. Eilmes, A. Eilmes, M. Górecki, J. Frelek, B. Heinrich, B. Donnio, *Tetrahedron*, **2004**, *126*, 3856-3867.

<sup>81</sup> S. Coco, C. Cordovilla, C. Dominguez, B. Donnio, P. Espinet, D. Guillon, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3282-3289.

<sup>82</sup> C. Cordovilla, S. Coco, P. Espinet, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1424-1431.

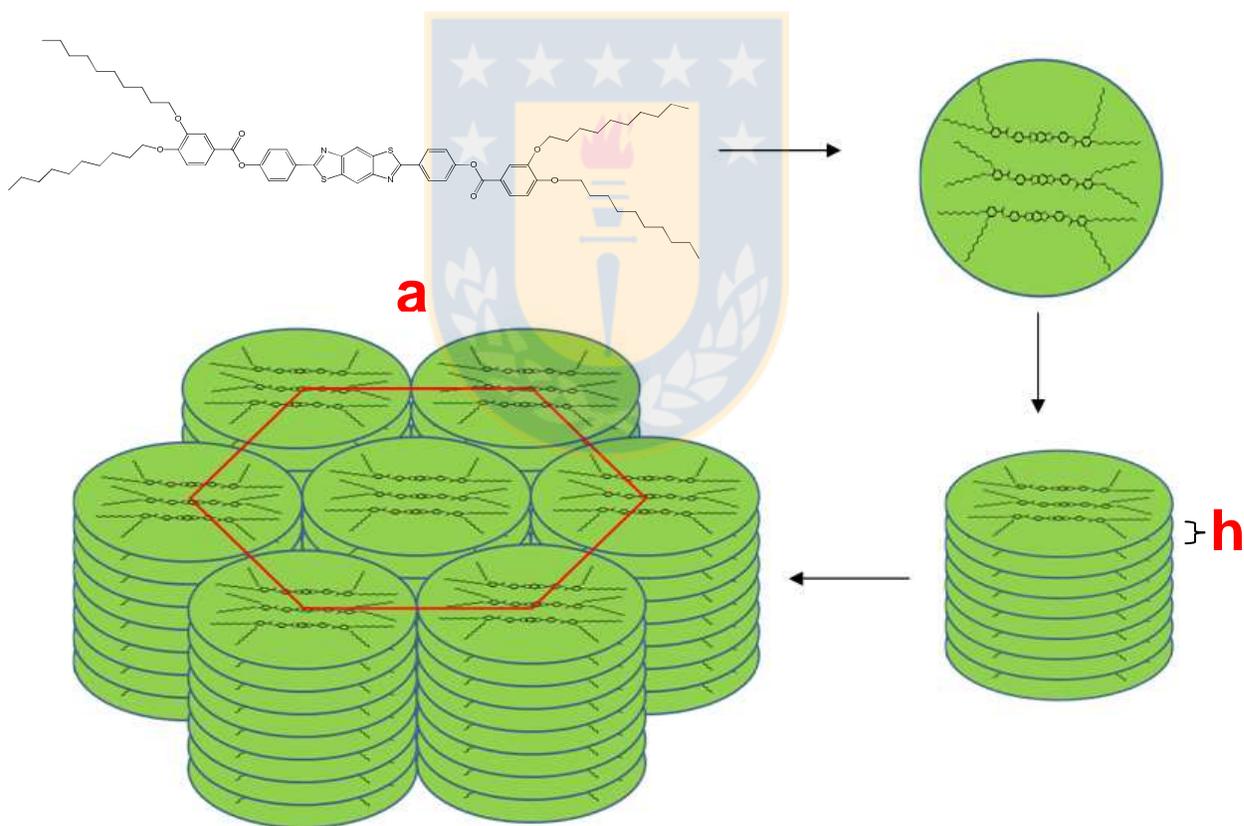
3). El mayor espesor  $h$  estimado para **6b-c** comparado con **4a-c** debe estar relacionado con el mayor requerimiento espacial debido al mayor número de cadenas alquílicas. Sin embargo, la inclinación molecular, que es usualmente encontrada en mesofases rectangulares, podría jugar un rol. En la figura 23 se muestra un modelo propuesto para el auto-ensamble en unidades discóticas y su auto-organización en columnas para los mesógenos **4a-c** en la mesofase columnar hexagonal. Por otra parte en la figura 24 se muestra un modelo propuesto para el auto-ensamble en unidades discóticas y su correspondiente auto-organización en columnas para los compuestos **6b y 6c** en la mesofase columnar rectangular.

Se debe señalar que, en moléculas no discóticas, un estrato columnar no tiene un significado particularmente importante y en este caso, necesariamente no implica que las columnas resulten del apilamiento de agregados con formas discóticas concretas que contienen un número definido de moléculas una arriba de la otra. Además, las mesofases no son sistemas estáticos y las moléculas pueden difundir entre estratos adyacentes. Sin embargo, esta aproximación se acepta para permitir una estimación de la densidad de ocupación de la columna y una predicción del empaquetamiento molecular dentro de las columnas<sup>77</sup>.

La simetría del empaquetamiento columnar es impulsada por el número de cadenas hidrocarbonadas unidas a la unidad rígida aromática. Como se mencionó anteriormente un mayor número de cadenas aumenta la separación intermolecular a lo largo del eje de la columna y esto puede permitir la inclinación molecular inherente en la simetría rectangular, compensando así el aumento de los requerimientos estéricos de las cadenas.

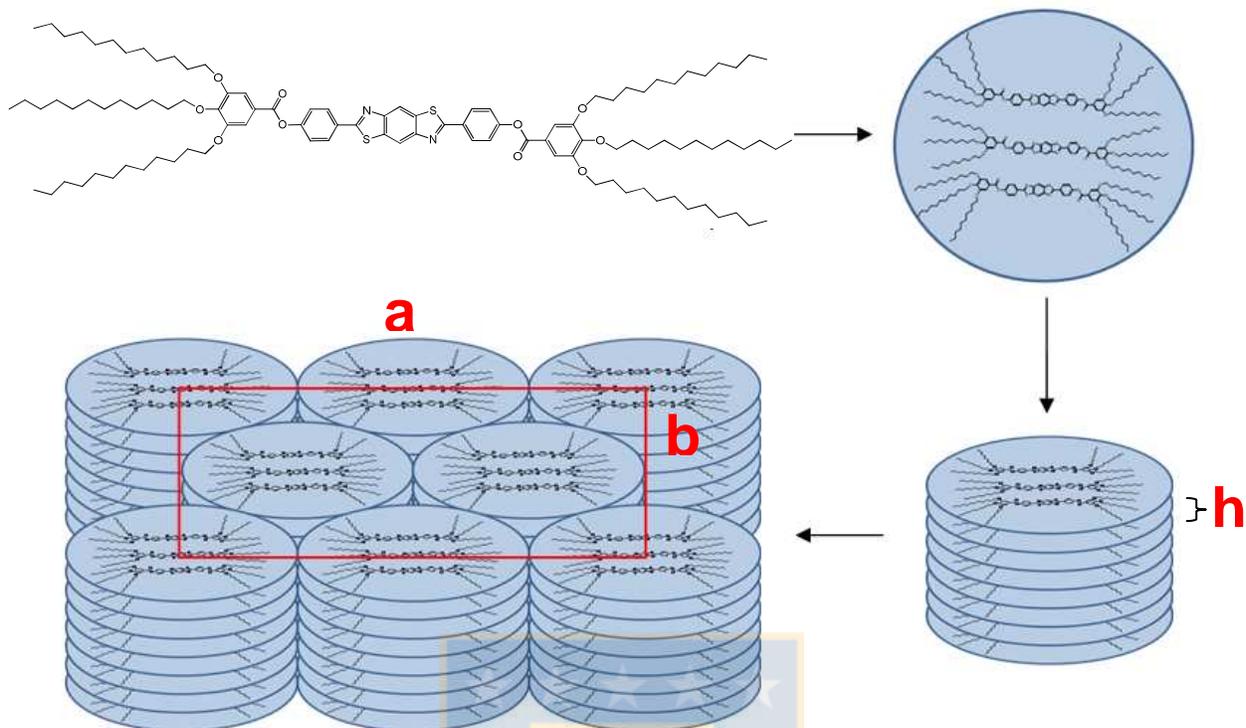
La variación en el espesor de un estrato de la columna y en el área de la sección transversal al variar el número de cadenas produce un 30% de aumento en el volumen molecular de **6b** comparado con **4b** y el de **6c** con **4c**. Esta tendencia es consistente con el cambio de la masa molecular, que aumenta en un

28% desde **4b** a **6b** y un 30% de **4c** a **6c**. Las diferencias de temperaturas en las mediciones también pueden tener un efecto sobre el volumen molecular. Se acepta que el volumen de los anillos aromáticos permanece prácticamente sin cambios con la temperatura en la mesofase, mientras que el volumen de las cadenas alifáticas aumenta considerablemente con la temperatura<sup>83</sup>. De los factores de corrección para la dependencia del volumen por grupo metileno con la temperatura<sup>77,78,83</sup>, se estima que el volumen molecular debe cambiar alrededor de 3-4% en el rango termal considerado (entre 115 °C y 190°C). Esta variación deja el aumento estimado en el volumen molecular de **6b** comparado con **4b** y **6c** comparado con **4c** en alrededor de 29% en lugar de 30% en justo acuerdo con el cambio en la masa molecular.



**Figura 23:** Modelo de auto-ensamble y auto-organización propuesto para **4a-c** en una mesofase columnar hexagonal. Donde **a** es el parámetro reticular del sistema hexagonal y **h** es el espaciado entre discos.

<sup>83</sup> W. Dobbs, B. Heinrich, C. Bourgoigne, B. Donnio, E. Terazzi, M. Bonnet, F. Stock, P. Erbacher, A. Bolcato-Bellemin, L. Douce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 13338– 13346.



**Figura 24:** Modelo de auto-ensamble y auto-organización propuesto para **6b** y **6c** en una mesofase columnar rectangular. Donde **a** y **b** son los parámetros reticulares del sistema rectangular y **h** es el espaciado entre discos.

### 3.3.3.2. Amidas.

Se realizaron estudios de rayos X con temperatura variable a las amidas **10a-c**, y **11a-c**. Los compuestos **9a-c** no fueron estudiados puesto que presentan temperaturas de fusión demasiado altas en torno a su descomposición.

Los patrones de difracción obtenidos a alta temperatura para los compuestos **10a-c** fueron característicos de una fase cristalina tridimensional (3D), que se evidencia por la presencia en los tres casos de una marcada reflexión extra en la región de ángulo grande. Estos patrones de difracción concuerdan con lo observado en MOP y con las entalpías determinadas por DSC, concluyendo que esta serie de compuestos no presentan propiedades líquido cristalinas.

Las muestras pulverizadas de los compuestos **11a-c**, fueron investigadas por difracción de rayos X en varias condiciones. Los tres compuestos fueron estudiados a temperatura ambiente después de efectuar un tratamiento térmico que consistió en calentar la muestra hasta el líquido isotrópico y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Además, los compuestos **11b** y **11c** fueron estudiados a altas temperaturas por sobre la transición sólido cristalino - líquido isotrópico.

En el caso de **11a**, los patrones de rayo-X resultaron ser sin ambigüedad característicos de una mesofase columnar hexagonal. Esto se evidencia por la presencia de un set de tres máximos intensos en la región de ángulo pequeño con una separación recíproca en la relación  $1: \sqrt{3}: 2$ , que corresponde respectivamente a las reflexiones (1 0), (1 1) y (2 0) de una red hexagonal bidimensional (2D) (tabla 4). El espaciamiento medido de las reflexiones dan una constante de red  $a = 43.2$  Å. La naturaleza de la mesofase  $Col_h$  se confirma por la presencia de un amplio halo difuso en la región de ángulo grande característico de las cadenas de hidrocarburos fundidas.

Para los compuestos **11b** y **11c** los difractogramas fueron consistentes con una mesofase columnar hexagonal. En efecto para **11b** se detectan dos máximos agudos a ángulo-bajo con un espaciamiento recíproco en la razón  $1:\sqrt{3}$ , que corresponde a las reflexiones (1 0) y (1 1), respectivamente de la red hexagonal. Aunque **11c** solamente presenta un máximo, por analogía a sus compuestos homólogos, es razonable que también sea columnar hexagonal. Esto es soportado por la constante de red hexagonal  $a$  deducida considerando el máximo de reflexión (1 0) (tabla 4). El valor de  $a$  en **11c** se compara con el valor de **11b** con diferencias que son consistentes con la evolución debido al aumento de longitud de cadena tomando en cuenta el gran desorden conformacional presente a altas temperaturas. El gran desorden conformacional, da cuenta de los menores valores de  $a$  encontrados para estos dos compuestos comparado a **11a** que fue estudiado

a temperatura ambiente y por consiguiente debe tener sus cadenas en una conformación más extendida.

Algunos detalles estructurales de la mesofase Col<sub>h</sub> de los tres compuestos se puede deducir de los resultados de rayos-X. Una discusión de la organización de estos compuestos no discóticos en la mesofase columnar es factible mediante el uso de algunos cálculos sencillos. Los parámetros obtenidos no son consistentes con el apilamiento de moléculas individuales en las columnas y por lo tanto varias moléculas son necesarias para generar un agregado molecular con forma de disco. El número de moléculas  $Z$  que generan la entidad supramolecular propuesta puede ser estimado al igual que los ésteres, por la ecuación:

$$Z = \frac{(S \cdot h \cdot N_A)}{(M \cdot 10^{24})}$$

Donde  $\rho$  es la densidad en g cm<sup>-3</sup>,  $V$  es el volumen de la celda unitaria en cm<sup>-3</sup>,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $M$  es la masa molecular en g. Aunque la densidad exacta de estos compuestos no se conoce, este valor debe ser cercano a 1 g cm<sup>-3</sup> para este tipo de compuestos orgánicos. El volumen de la celda unitaria es igual al área  $S$  de la red hexagonal 2D ( $S = a^2 \sqrt{3}/2$ ) multiplicada por la distancia media de apilamiento  $h$ . En **11a**, se deduce que tres moléculas ocupan una unidad discótica de aproximadamente con una distancia media de apilamiento  $h = 4.7 \text{ \AA}$  a temperatura ambiente. Para los otros dos compuestos los mismos cálculos llevan a la conclusión que tres moléculas deben ocupar una unidad discótica de la columna con  $h = 6.1\text{-}6.3 \text{ \AA}$ . La diferencia en  $h$  (espesor del estrato de columna o distancia media de apilamiento) puede ser asignada a la demanda de espacio a altas temperaturas debido al mayor desorden conformacional.

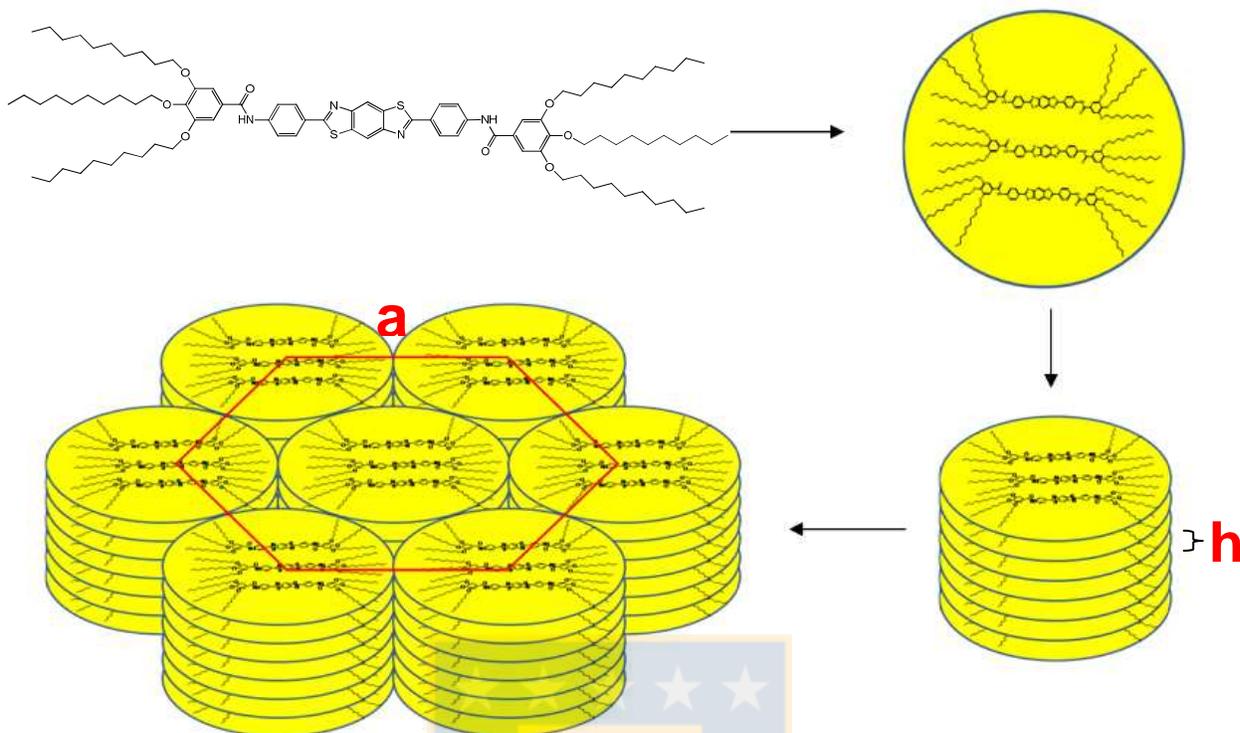
Para los tres compuestos los agregados resultantes deben tener las regiones rígidas de las moléculas en el centro de un total de 18 cadenas hidrocarbonadas circundantes los núcleos rígidos. Este modelo estructural (figura

25), es similar al que se propuso para los ésteres **4a-c**, es decir que el tipo de empaquetamiento previamente propuesto para los ésteres es válido para las amidas análogas **11a-c**. Estos resultados no son inesperados considerando la estructura molecular similar de las dos familias de compuestos.

**Tabla 4:** Datos de las estructuras de las mesofases por DRX

Comp.	Temp. °C	Fase	Const. de red (Å)	$d_{exp}$ (Å)	$d_{cal}$ (Å)	$h k$	$S$ (Å <sup>2</sup> )	Z
<b>11a</b>	t.a.	Col <sub>h</sub>	a = 43.2	37.2	37.4	1 0	1616	3
			h = 4.7	21.7	21.6	1 1		
				18.8	18.7	2 0		
<b>11b</b>	180	Col <sub>h</sub>	a = 40.0	34.6	34.6	1 0	1386	3
			h = 6.1	20.0	20.0	1 1		
<b>11c</b>	175	Col <sub>h</sub>	a = 41.0 h = 6.3	35.5	35.5	1 0	1456	3

*Nota: Cada columna es respectivamente, el número del compuesto, la temperatura del experimento, el tipo de mesofase, los parámetros medidos (a, constante de red en la mesofase columnar), las medidas experimentales de espaciados, los espaciados calculados, los índices de Miller, el área de la sección transversal de la red y el número de moléculas por red.*



**Figura 25:** Modelo de auto-ensamble y auto-organización propuesto para **11a-c** en una mesofase columnar hexagonal. Donde **a** es el parámetro reticular del sistema hexagonal y **h** es el espaciado entre discos.

Todos estos resultados muestran la importancia de la influencia del grupo conector, la longitud, posición y número de las cadenas alcoxicas en los extremos de la unidad rígida central. Se asume en base a los estudios de rayos X que las fases columnares en estos materiales se debe al auto-ensamble de tres moléculas que originan un agregado con forma de disco (o similar). Estos agregados se apilan en columnas debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las unidades rígidas centrales de 2,6-bis-fenilbenzo[1,2-d:4,5d']bistiazol.

### **3.4. Estudio IR-FT.**

Se realizaron medidas de IR-FT a temperatura variable con el fin de examinar la presencia de interacciones enlaces de hidrógeno intermoleculares en las amidas policatenares sintetizadas **11a-c**. A continuación se muestra el estudio realizado solamente a la amida **11a**, ya que **11b** y **11c** presentan similar comportamiento.

El compuesto se calentó hasta el líquido isótropo y se registraron los espectros en el proceso de enfriamiento (figura 26); 220°C (fase líquida), 170°C (mesofase columnar), 100°C (fase cristalina).

Al analizar los tres espectros correspondientes a las distintas fases, no se observó un corrimiento considerable al pasar desde el líquido isótropo a la mesofase y luego a la fase cristalina. En la fase líquida se observan las bandas de los grupos NH y C=O a números de onda de 3306  $\text{cm}^{-1}$  y 1657  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. A 170°C la muestra se encuentra en el estado mesomorfo y sus bandas de vibración aparecen a 3305  $\text{cm}^{-1}$  para el NH y 1657  $\text{cm}^{-1}$  para C=O. En la fase cristalina las bandas características de vibración de los grupos NH y C=O se encuentra a 3306  $\text{cm}^{-1}$  para NH y 1656  $\text{cm}^{-1}$  para C=O. El no desplazamiento de estas bandas características de amidas en las distintas fases estudiadas indica que las interacciones de enlace hidrógeno son muy fuertes y de similar magnitud en el estado cristalino, mesomorfo e isótropo. Se comprueba que existe interacción de enlace hidrógeno en estas tres fases condensadas al realizar un espectro de IR-FT del compuesto **11a** en disolución de cloroformo (figura 27), donde se puede observar claramente el desplazamiento de las bandas de los grupos NH y C=O desde 3306  $\text{cm}^{-1}$  y 1657  $\text{cm}^{-1}$  hasta 3430  $\text{cm}^{-1}$  y 1673  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente provocado por la ruptura de las interacciones de enlace hidrógeno cuando el compuesto **11a** se disuelve en cloroformo.

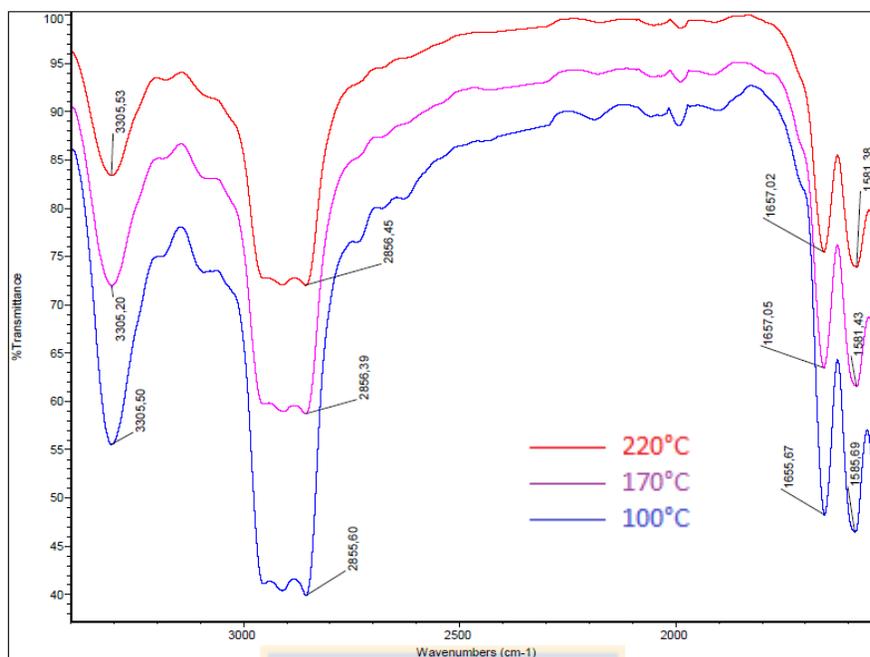


Figura 26: Espectros FT-IR en distintas fases para el compuesto 11a.

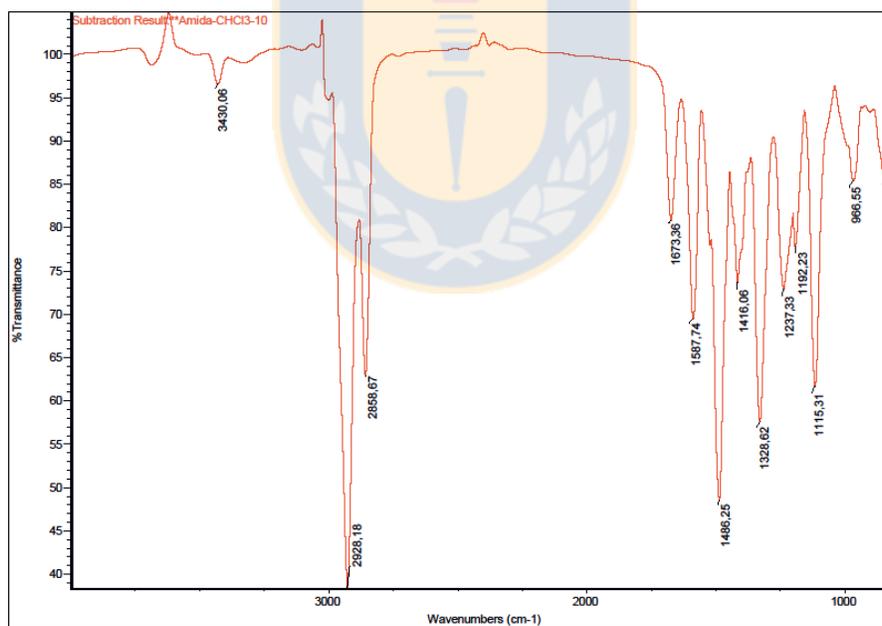


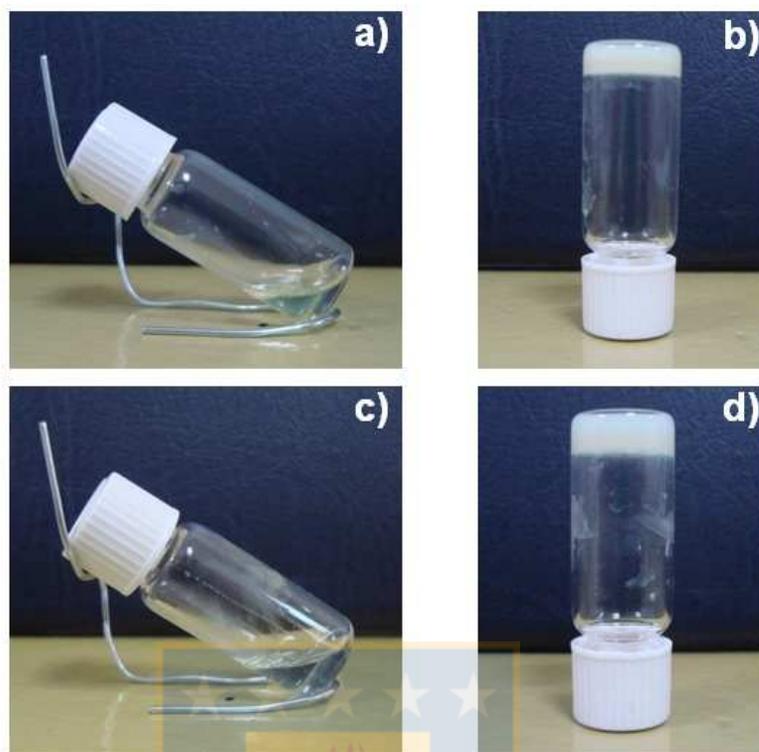
Figura 27: Espectro FT-IR en disolución de cloroformo para el compuesto 11a.

### **3.5. Propiedades de Gelificación.**

La gelificación involucra la inmovilización de un disolvente por una baja concentración de moléculas de gelificante (usualmente 2-5 % p/p)

Los ésteres y amidas solubles (**5a-c**, **6a-c**) y (**11a-c**) respectivamente, se sometieron a pruebas de gelificación en distintos disolventes. Los geles se prepararon agregando una cantidad determinada de gelificante y disolvente en un vial y se calentaron suavemente y con agitación hasta que el gelificante se disolvió completamente, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se verificó la formación de gel. Una forma sencilla de verificar la formación de un gel es invertir o girar un vial o tubo de ensayo y observar que el material se mantenga estable y no fluya.

Los resultados se muestran en la tabla 5. Los ésteres **5a-c**, **6a-c** y las amidas **11a** y **11b**, es decir las amidas hexacatenares con longitudes de cadenas de 10 y 12 átomos de carbono no formaron geles en los disolventes estudiados, en cambio el compuesto **11c**, resultó ser un gelificante en cloroformo y tetrahidrofurano. En la tabla 6 se muestran las capacidades máximas de retención de disolvente por la amida gelificante **11c**. Este compuesto fue capaz de formar un gel estable en cloroformo con una concentración del 1% en peso de gelificante y un gel estable en tetrahidrofurano con una concentración del 1.5 % en peso de gelificante. En la figura 28 se muestran los estados sol y gel del compuesto **11c** en cloroformo y tetrahidrofurano. Estas grandes capacidades de retención de disolvente hacen que esté compuesto este muy cercano de caer en la clasificación de un super-gelificante (se considera un super-gelificante a una sustancia que forma gel a concentraciones menores que el 1% en peso).



**Figura 28:** Fotografías que muestran la formación de geles para la amida **11c**, **a)** y **b)** muestran el estado sol y gel respectivamente de **11c** al 1% en cloroformo; **c)** y **d)** muestran el estado sol y gel respectivamente de **11c** al 1.5 % en THF.

**Tabla 5:** Test de gelificación, resultados en solventes orgánicos al 5% en peso.

Compuesto	Hexano	CHCl <sub>3</sub>	THF	AcOEt	DMF
<b>5a</b>	P	S	S	S	S
<b>5b</b>	P	S	S	S	S
<b>5c</b>	P	S	S	S	S
<b>6a</b>	S	S	S	S	P
<b>6b</b>	S	S	S	S	P
<b>6c</b>	S	S	S	S	P
<b>11a</b>	P	S	S	P	P
<b>11b</b>	S	S*	S*	P	P
<b>11c</b>	S	G	G	P	P

\* Forma gel en dichos disolventes a concentraciones más altas, P: precipita, S: soluble, G: gel.

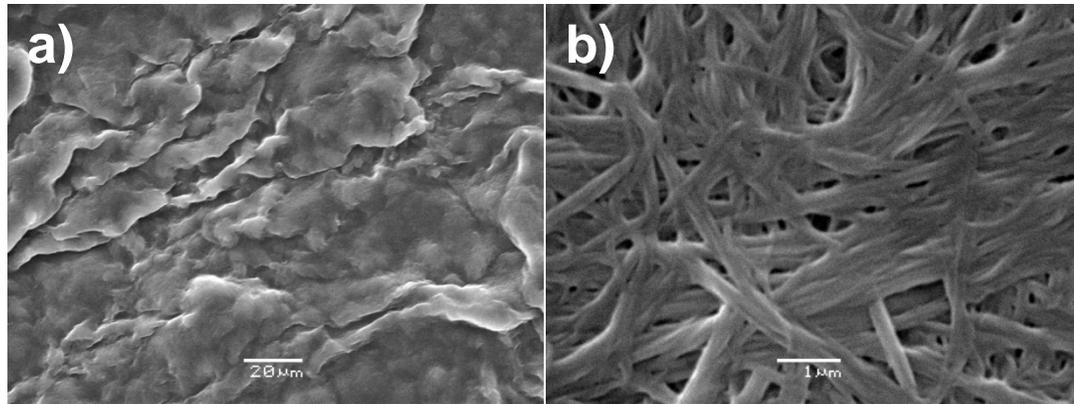
**Tabla 6:** Capacidad de gelificación de la amida **11c** en función de la concentración

<b>11c</b>	5%	2.5%	1.5%	1%	0.5%
CHCl <sub>3</sub>	G	G	G	G	S
THF	G	G	G	S	S

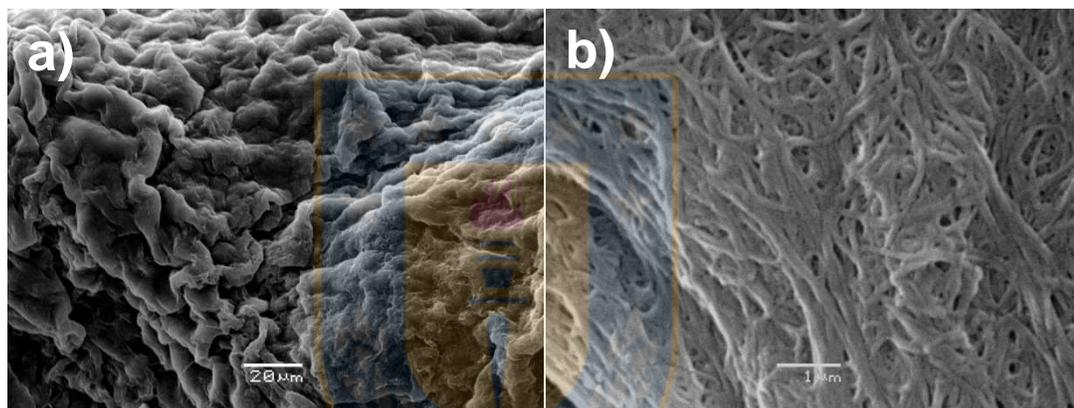
*S: soluble, G: gel.*

Las morfologías de los xerogeles fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido (SEM). Un xerogel es un sólido generado a partir de un gel que pierde su disolvente lentamente. Las imágenes de los xerogeles por SEM muestran las morfologías de los xerogeles de **11c** obtenidos desde cloroformo (figura 29) y THF (figura 30). En ambos geles a 500x de aumento se puede distinguir una morfología de tipo lamelar y con un aumento de 15000x se observa para ambos geles morfologías fibrilares típicas de los geles con diámetros aproximados de 250 nm para el gel en cloroformo y 180 nm para el gel en THF.

De las observaciones realizadas por SEM se puede concluir que existe una auto-organización supramolecular que sigue un orden jerárquico. En primer lugar las moléculas del gelificante se auto-organizan en microfibras que luego dan origen a redes fibrilares y estas a su vez se disponen en un ordenamiento lamelar.



**Figura 29:** Micrografías SEM del xerogel 11c generado a partir de cloroformo **a)** muestra de xerogel a 500x, donde se observa una morfología lamelar extendida, **b)** muestra del xerogel a 15000x, donde se observa una morfología fibrilar.



**Figura 30:** Micrografías SEM del xerogel 11c generado a partir de THF **a)** muestra de xerogel a 500x, donde se observa una morfología lamelar enroscada, **b)** muestra del xerogel a 15000x, donde se observa una morfología fibrilar.

### 3.6. Obtención de fibras.

La inestabilidad capilar<sup>84,85</sup> es un fenómeno que prohíbe que cilindros de fluido newtoniano se mantengan estables más allá de una relación dada de longitud-diámetro. Existen fluidos complejos que pueden superar esta inestabilidad capilar, una vez que esta inestabilidad es superada el fluido puede formar fibras (*free-standing*), donde el diámetro es mucho más pequeño que su longitud y puede permanecer estable por horas o días. El hecho de que algunos fluidos

<sup>84</sup> L. Rayleigh, *Proc London Math Soc.*, **1880**, *40*, 57-70.

<sup>85</sup> L. Rayleigh, *Proc London Math Soc.* **1879**, *10*, 4-13.

complejos puedan ser estirados en fibras largas con diámetro uniforme, estructura interna y estabilidad, los hace adecuados para aplicaciones en la ciencia de materiales, tales como para la producción de telas sintéticas y fibras<sup>86</sup>.

No todos los fluidos complejos tienen la capacidad de formar fibras, hay diferencias significantes en los materiales que lo pueden hacer, tales como soluciones de polímeros<sup>87</sup>, en algunos cristales líquidos de tipo banana<sup>88</sup> y en cristales líquidos columnares<sup>89</sup>. Las fibras obtenidas en las mesofases columnares se identifican como fluidos unidimensionales debido a que su red bidimensional se comprime en la fibra<sup>90</sup>, también se sabe muy bien que las fases columnares estabilizan las fibras.

La serie de amidas **11a-c** presentó la capacidad de formar fibras meta-estables. El procedimiento utilizado para obtener las fibras fue el siguiente: Una pequeña cantidad de muestra fue depositada en una cápsula, calentada hasta el líquido isotrópico y luego enfriada hasta la mesofase justo en el punto donde la muestra presenta una viscosidad adecuada para formar fibras, se introduce un capilar en el seno del fluido y se levanta a una velocidad lenta y constante de manera que el material pueda ser estirado en una fibra meta-estable. Estas fibras conservan el ordenamiento de la mesofase y al ser observadas en un microscopio óptico de luz polarizada y con polarizadores en 0° y 90° la fibra se muestra oscura, pero al observarla entre polarizadores cruzados a 45° las fibras muestran birrefringencia uniforme, como se observa en la figura 31.

---

<sup>86</sup> A. Jakli, A. Saupe, *One and two dimensional fluids: properties of Smectic, Lamellar and Columnar liquid crystals*. London: Taylor & Francis; **2006**.

<sup>87</sup> M. Oliveira, R. Yeh, G. McKinley, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **2006**, 137, 137-148.

<sup>88</sup> C. Bailey, M. Murphy, A. Eremin, W. Weissflog, A. Jakli, *Phys Rev E.*, **2010**, 81, 31708-31718.

<sup>89</sup> D. Van Winkle, N. Clark, *Phys Rev Lett.*, **1982**, 48, 1407-1410.

<sup>90</sup> P. De Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford: Oxford University Press; **1993**.



**Figura 31:** *Fibras obtenidas para los compuestos 11a-c observadas por MOP, bajo polarizadores cruzados: a),b) y c) fibra de 11a a 0°, 45° y 90° respectivamente; d),e) y f) fibra de 11b a 0°, 45° y 90° respectivamente; g),h) y i) fibra de 11c a 0°, 45° y 90° respectivamente.*

### 3.7. Estudios de absorción y fotoluminiscencia.

Los precursores y compuestos finales fueron sometidos a estudios de absorción y fotoluminiscencia en la región UV-Vis, con el propósito de determinar los colores de emisión y los rendimientos cuánticos de fluorescencia. Se realizaron medidas en disolución, en sólido y en gel.

#### 3.7.1. Fluorescencia en disolución.

##### 3.7.1.1. Fluorescencia de los precursores.

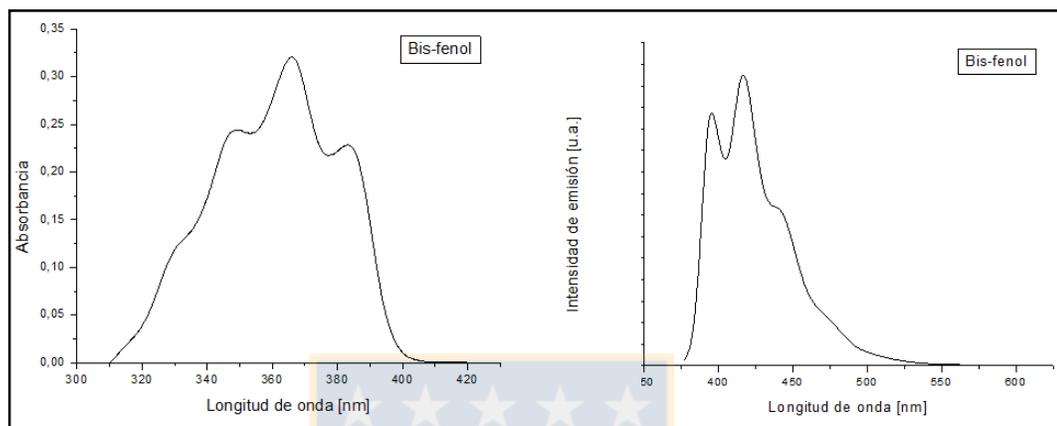
Se midieron los espectros de absorción de los precursores bis-fenol **(3)** y bis-anilina **(8)** (figuras 32 y 33) con el propósito de hacer una comparación con los mesógenos obtenidos a partir de estos precursores. Los espectros de emisión y absorción fueron medidos en disolución de dimetilsulfóxido de concentraciones  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para cada precursor. Los coeficientes de extinción molar a 353 nm encontrados fueron  $1.61 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para **(3)** y  $6.90 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para **(8)** y los rendimientos cuánticos de fluorescencia encontrados para **(3)** y **(8)** fueron 0.29 y 0.52 respectivamente. Estas eficiencias cuánticas ( $\Phi_{\text{FL}}$ ) fueron determinadas por comparación con una referencia conocida (9,10-difenilantraceno en ciclohexano,  $\Phi_{\text{estd}}=0.90$ ). La ecuación general usada para la determinación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia es la siguiente:

$$\Phi_{\text{FL}} \approx \Phi_{\text{estd.}} \times \left( \frac{\text{Abs}_{\text{estd.}}}{\text{Abs}_{\text{muestra}}} \times \frac{A_{\text{muestra}}}{A_{\text{estd.}}} \times \frac{\eta_{\text{muestra}}^2}{\eta_{\text{estd.}}^2} \right)$$

Donde  $\Phi_{\text{estd}}$  es el rendimiento cuántico de fotoluminiscencia del estándar 9,10-difenilantraceno ( $\Phi_{\text{estd}}=0.90$ , en ciclohexano);  $\text{Abs}_{\text{estd.}}$  y  $\text{Abs}_{\text{muestra}}$  son las absorbancias del estándar y de la muestra respectivamente;  $A_{\text{muestra}}$  y  $A_{\text{estd.}}$  son las áreas bajo las curvas de los espectros de emisión del estándar y la muestra, respectivamente;  $\eta_{\text{muestra}}$  y  $\eta_{\text{estd}}$  son los índices de refracción de la soluciones de la

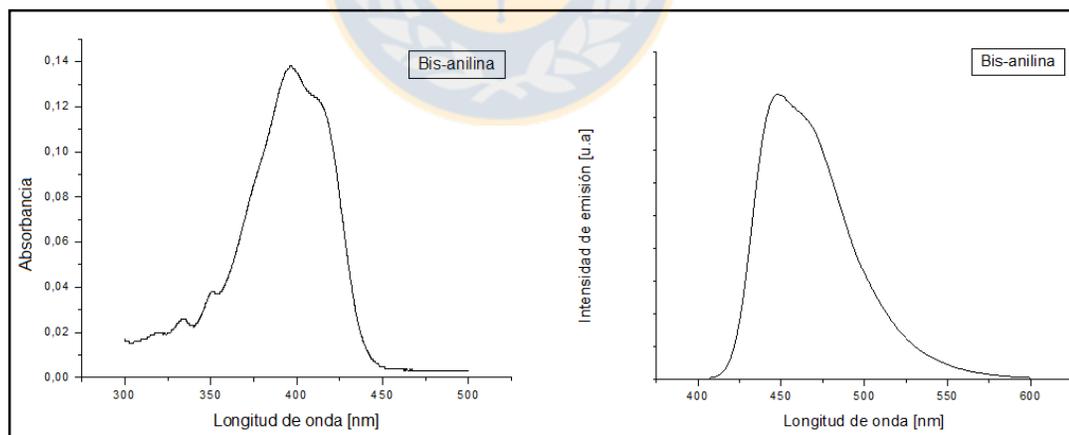
muestra y estándares (se consideran los índices de los disolventes puros) respectivamente. Los datos foto-físicos se resumen en la tabla 7

**Bis-fenol (3)**



**Figura 32:** Espectros de absorción y fotoluminiscencia UV-Vis del precursor *Bis-fenol (3)* en DMSO

**Bis-anilina (8)**



**Figura 33:** Espectros de absorción y fotoluminiscencia UV-Vis del precursor *Bis-anilina (8)* en DMSO.

**Tabla 7:** *Propiedades fotofísicas de los precursores Bis-fenol (3) y Bis-anilina (8)*

Comp.	$\lambda_{\text{abs. max.}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em. max}}$ (nm) <sup>b</sup>	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Desplazamiento Stokes (nm)	$\Phi_{\text{PL}}$ <sup>c</sup>
<b>3</b>	366	417	1.61x10 <sup>5</sup>	51	0.59
<b>8</b>	397	448	6.90x10 <sup>4</sup>	51	0.52

<sup>a</sup>Medidos en disolución de dimetilsulfoxido

<sup>b</sup>Excitados a la longitud de onda de máxima absorción

<sup>c</sup>Rendimientos cuánticos en disolución de dimetilsulfóxido relativos al 9,10-difenilantraceno ( $\Phi_{\text{estd}} = 0.9$  en disolución de ciclohexano).

Los dos precursores difieren únicamente en los grupos auxocromos OH y NH<sub>2</sub>. Estos grupos presentan interacciones de tipo resonantes sobre los cromóforos provocando un efecto sobre las bandas de absorción en el UV, en particular sobre las de origen  $\pi\pi^*$ . En general, se asocia un efecto batocrómico con el aumento de la deslocalización. Esta conjugación produce una disminución de la separación de energía entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital desocupado de menor energía (LUMO). Debido a que el grupo NH<sub>2</sub> presenta una mayor tendencia a conjugar su par de electrones que el grupo OH provoca un efecto batocrómico mayor. Este efecto se puede ver claramente en los espectros de absorción (figuras 32 y 33), donde los precursores bis-fenol **3** y bis-anilina **8** presentan sus máximos de absorción a 366 nm y 397 nm respectivamente.

Los altos rendimientos cuánticos encontrados en estos precursores bifuncionales, lo hace atractivos candidatos para diseñar y sintetizar futuros materiales en el campo de los polímeros y los cristales líquidos.

### **3.7.1.2. Fluorescencia de los mesógenos.**

Los espectros de absorción y emisión UV-Vis de los ésteres **4a**, **5a** y **6a** fueron medidos en disolución de diclorometano  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Se asume que las longitudes de cadenas no hacen diferencia en los espectros de absorción-fotoluminiscencia, como se reporta en la literatura<sup>44</sup> Por consiguiente los compuestos **4a**, **5a** y **6a**, como miembros representativos de la serie de ésteres fueron escogidos para estos estudios.

Los espectros de absorción y emisión de los compuestos **4a**, **5a** y **6a** en disolución de diclorometano están representados en la figura 34 y los datos fotofísicos están resumidos en la tabla 8. Similares patrones de absorción fueron observados para estos compuestos y todos ellos exhiben una intensa banda de absorción a 353 nm, con hombros a 339 nm y 372 nm. Los coeficientes de extinción molar a 353 nm encontrados fueron  $6.57 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para **4a**,  $6.30 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para **5a** y  $6.54 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para **6a**.

Como se muestra en la figura 34, cada compuesto presenta tres bandas de emisión a 384, 405 y 429 nm para **4a**; 383, 404 y 427 nm para **5a** y 383, 405 y 428 nm para **6a**. Los colores de emisión para estos compuestos están todos en la región azul-violeta, con una longitud máxima de absorción a  $\sim 405 \text{ nm}$  ( $\lambda_{em. \text{max}}$ ). Los altos valores de los coeficientes de absorción molar (tabla 8) son indicativos de sistemas altamente conjugados y sus bandas de absorción se atribuyen a las transiciones  $\pi-\pi^*$  que involucran al fragmento de benzobistiazol<sup>45</sup>.

Las eficiencias cuánticas de fluorescencia de **4a**, **5a** y **6a** en disolución de diclorometano fueron 0.53, 0.44 y 0.49, respectivamente. Los rendimientos cuánticos ( $\Phi_{FL}$ ) fueron determinados de la misma manera que los precursores, utilizando como referencia el 9,10-difenilantraceno en ciclohexano ( $\Phi_{std}=0.90$ ) y la ecuación anteriormente aplicada. Los rendimientos cuánticos y desplazamientos de Stock están resumidos en la tabla 8.

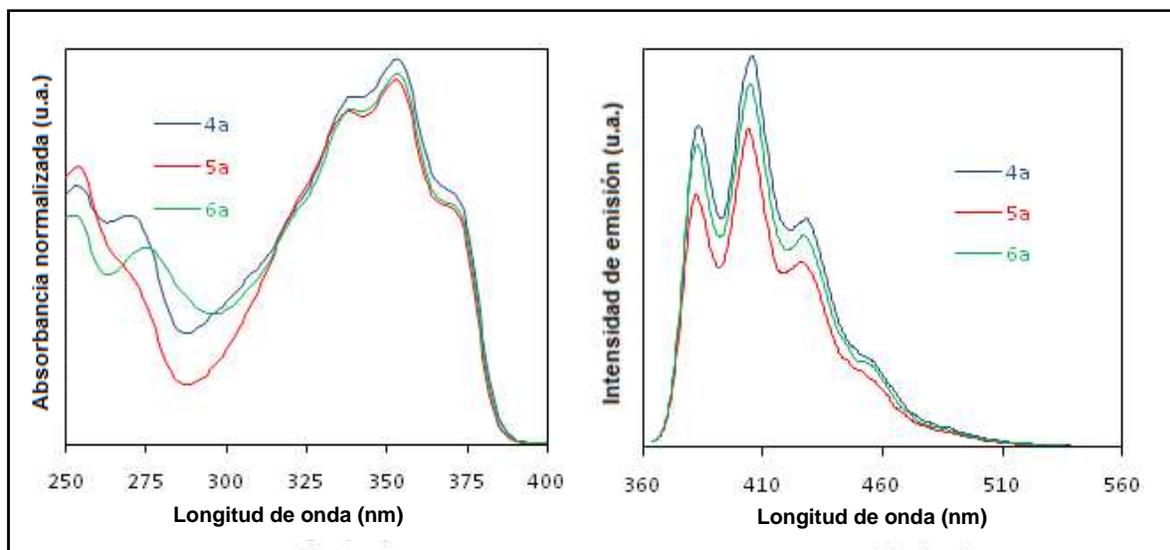


Figura 34: Espectros de absorción y fotoluminiscencia UV de los compuestos **4a**, **5a** y **6a** en diclorometano.

Tabla 8: Propiedades fotofísicas de los ésteres policatenares **4a**, **5a** y **6a**.

Comp.	$\lambda_{\text{abs. max.}}$ (nm) <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em. max.}}$ (nm) <sup>b</sup>	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Desplazamiento Stokes (nm)	$\Phi_{\text{PL}}$ <sup>c</sup>
<b>4a</b>	353	405	6.57x10 <sup>4</sup>	52	0.53
<b>5a</b>	353	404	6.30x10 <sup>4</sup>	51	0.44
<b>6a</b>	353	405	6.54x10 <sup>4</sup>	52	0.49

<sup>a</sup>Medidos en disolución de diclorometano

<sup>b</sup>Exitados a la longitud de onda de máxima absorción

<sup>c</sup>Rendimientos cuánticos en disolución de diclorometano relativos al 9,10-difenilantraceno ( $\Phi_{\text{estd.}} = 0.9$  en disolución de ciclohexano).

Al comparar los espectros UV-Vis de absorción y emisión de los ésteres (figura 34) y su precursor bis-fenólico (figura 32), se puede ver el mismo patrón de transiciones, por lo tanto se concluye que las bandas en los espectros de absorción y emisión de los ésteres, se deben únicamente a las transiciones de la unidad central.

Los rendimientos cuánticos encontrados en los ésteres son un poco menores que los rendimientos de su precursor. Este comportamiento

probablemente se debe a que en los ésteres se favorece la pérdida de energía por procesos no radiativos (vibración) los cuales se ven favorecidos por el número de cadenas alcoxídicas laterales<sup>91</sup>.

Para la serie de las amidas se escogieron a los compuestos **10a** y **11a** como representantes de cada serie, el compuesto **9a** no fue estudiado puesto que es insoluble. Las concentraciones utilizadas para las mediciones de absorción y fotoluminiscencia fueron  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  en ambos casos. Se asume al igual que en los ésteres, que la longitud de las cadenas laterales no hace diferencia en los espectros de absorción fotoluminiscencia, como se informa en la literatura<sup>44</sup>. Se escogieron los compuestos **10a** y **11a** como representantes de las series **10a-c** y **11a-c** respectivamente, mientras que los compuestos de la serie **9a-c** no fueron sometidos a este estudio por ser muy insolubles.

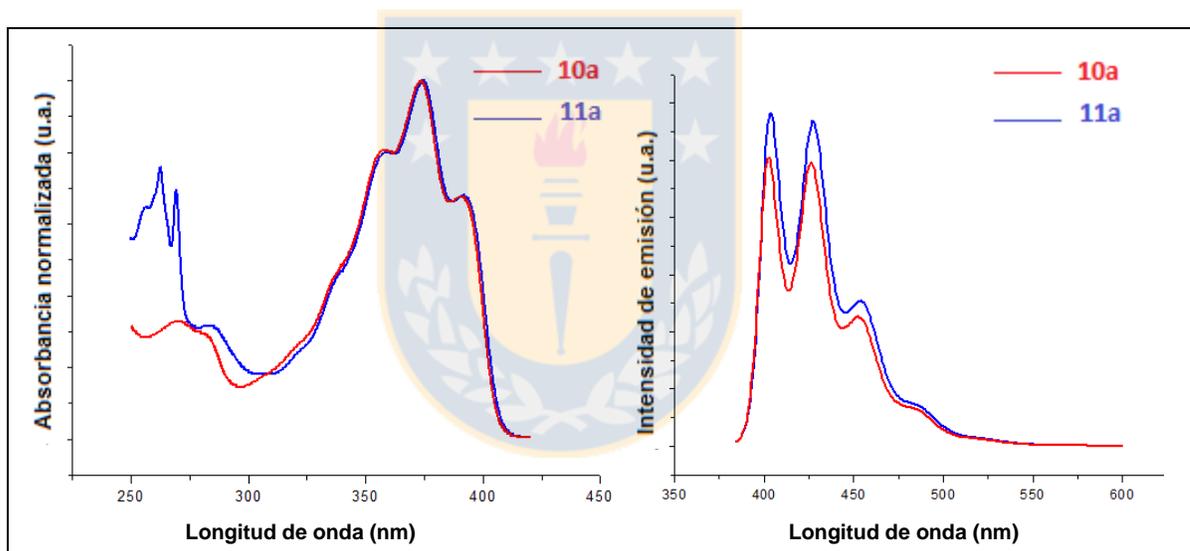
Los espectros de emisión y absorción de los compuestos **10a** y **11a** en disolución de diclorometano se muestran en la figura 35 y los datos foto-físicos se resumen en la tabla 9. Se observaron similares patrones de absorción para estos compuestos y todos ellos presentaron una intensa banda de absorción a 374 nm y dos bandas menos intensas a 358 y 391 nm. Los coeficientes de extinción molar encontrados a 374 nm fueron:  $1.04 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para **10a**, y  $1.05 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para **11a**.

Como se muestra en la figura 35, cada compuesto presenta tres bandas de emisión a 403, 426 y 452 nm para **10a** and 404, 427 and 454 nm para **11a**, siendo los dos primeros valores de máxima emisión. Los colores de emisión para estos compuestos están en la región azul-violeta. Los altos valores de los coeficientes de absorción molar del sistema  $\pi$ -conjugado y sus bandas de absorción se atribuyen al igual que en los ésteres a las transiciones permitidas  $\pi$ - $\pi^*$  propias de la unidad de benzobistiazol.

<sup>91</sup> M. Lehmann, M. Jahr, J. Gutmann, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2995-3003.

Las eficiencias cuánticas de fotoluminiscencia de **10a** y **11a** en disolución de diclorometano fueron 0.28 y 0.33 respectivamente. Los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia para cada compuesto ( $\Phi_{FL}$ ) fueron determinados por comparación con la referencia 9,10-difenilantraceno en ciclohexano, ( $\Phi_{estd}=0.90$ ).

Los rendimientos cuánticos encontrados en las amidas son menores que los rendimientos de su precursor bis-anilina (**8**). Este comportamiento se explica de igual manera que en los ésteres, es decir que los rendimientos cuánticos de fluorescencia se ven disminuidos en las amidas, debido a la disipación de energía por procesos no radiativos (vibración), provocados principalmente por el gran número de cadenas alcoxídicas laterales<sup>90</sup>.



**Figura 35:** Espectro de absorción UV normalizado y espectro de fotoluminiscencia de los compuestos **10a** y **11a** en diclorometano.

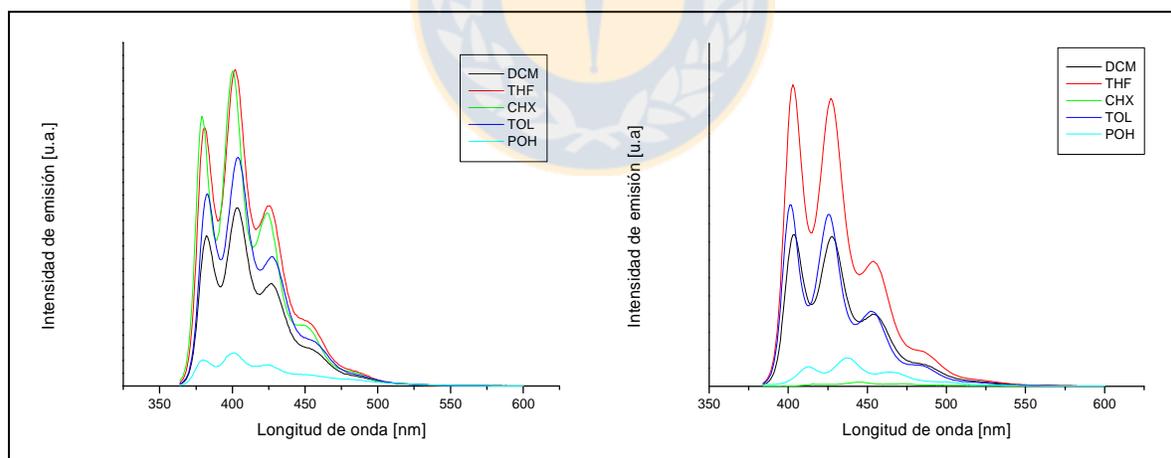
**Tabla 9:** Propiedades fotofísicas de las amidas policatenares. **10a** y **11a**.

Comp.	$\lambda$ abs. max (nm) <sup>a</sup>	$\lambda$ em. max (nm) <sup>b</sup>	$\epsilon$ (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Desplazamient o Stokes (nm)	$\Phi_{PL}$ <sup>c</sup>
<b>10a</b>	358, 374, 391	403, 426, 452	1.04x10 <sup>4</sup>	45, 52, 61	0.28
<b>11a</b>	358, 374, 391	404, 427, 454	1.05x10 <sup>4</sup>	46, 53, 63	0.33

Nota: <sup>a</sup> Medidas en disolución de diclorometano. <sup>b</sup> Excitado a máxima absorción. <sup>c</sup> Rendimiento cuántico en disolución de diclorometano relativo al 9,10-difenilantraceno ( $\Phi_{std} = 0.9$  en solución de ciclohexano).

### 3.7.1.3. Efecto solvatocrómico en los ésteres y amidas mesógenas.

Se realizaron espectros de emisión a un representante de los ésteres (**6a**) y un representante de las amidas (**11a**) en distintos disolventes con el propósito de estudiar algún efecto solvatocrómico. En la figura 36 se muestran los espectros de emisión para el éster **6a** y amida **11a** en diclorometano (DCM), tetrahidrofurano (THF), ciclohexano (CHX), tolueno (TOL) y 2-propanol (POH)



**Figura 36:** Espectros de fotoluminiscencia en distintos disolventes. En la izquierda se pueden observar los espectros para el éster **6a** y a la derecha los espectros de la amida **11a**.

En el éster **6a** no se observan diferencias en las longitudes de onda de emisión, pero sí en las intensidades de los máximos de emisión, sin embargo no se traducen en marcadas diferencias en los rendimientos cuánticos de fluorescencia determinados (tabla 10). El éster **6a** en 2-propanol presenta un

menor rendimiento cuántico debido a que se favorecen la desactivación por conversión interna inducida por la formación de enlace hidrógeno entre el éster y el 2-propanol, ya que el grupo OH presenta una alta frecuencia vibracional actuando como un disipador efectivo de energía<sup>92</sup>.

Por otro lado los espectros de **11a** en DCM, THF y TOL no presentan diferencias en las longitudes de onda de emisión, pero sí existe un pequeño desplazamiento de los máximos de emisión hacia longitudes de onda mayores en los espectros de **11a** en POH y CHX. La amida **11a**, presenta los menores rendimientos cuánticos de fluorescencia en ciclohexano y en 2-propanol. La baja eficiencia cuántica en ciclohexano se puede explicar por la posible formación de algún agregado molecular que favorece el efecto de *quenchig*, dado por la poca solubilidad del compuesto en el ciclohexano, por otra parte la baja eficiencia cuántica encontrada en 2-propanol, se explica por la disipación de energía en forma no radiante promovida por formación de enlaces hidrógeno con el grupo OH del disolvente<sup>91</sup> al igual que en el éster **6a**.

---

<sup>92</sup> K. Han, G. Zhao, *Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State*, Vol 1, Ed. John Wiley & Sons, **2011**, 30-36.

**Tabla 10:** Rendimientos cuánticos de fluorescencia del éster **6a** y de la amida **11a** en distintos disolventes.

Disolvente	Eficiencia cuántica $\Phi_{FL}$	Eficiencia cuántica $\Phi_{FL}$
	<b>6a</b>	<b>11a</b>
DCM	0.49	0.33
THF	0.50	0.41
CHX	0.51	0.08
TOL	0.53	0.37
POH	0.39	0.13

### 3.7.2 Fluorescencia en estado sólido (film).

Se realizaron espectros de fluorescencia en estado sólido (film) con una longitud de onda de excitación de 405 nm a **4b** como representante de la serie de ésteres y **11c** como representante de la serie de amidas. Al comparar la fluorescencia en solución y en estado sólido, se puede observar para ambos representantes un desplazamiento batocrómico en el film con respecto al compuesto en solución (figura 37 y 38). Este comportamiento se puede atribuir a las interacciones intermoleculares presentes en el estado sólido, lo que induce al solapamiento de los orbitales, produciendo un efecto *quenching*, que se traduce en una menor energía de fluorescencia, es decir disminuye la energía del estado excitado, lo cual explica el desplazamiento de los máximos de emisión a longitudes de onda mayores<sup>93</sup>.

<sup>93</sup> K. Tanabe, Y. Suzui, M. Hasegawa, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 5652-5661.

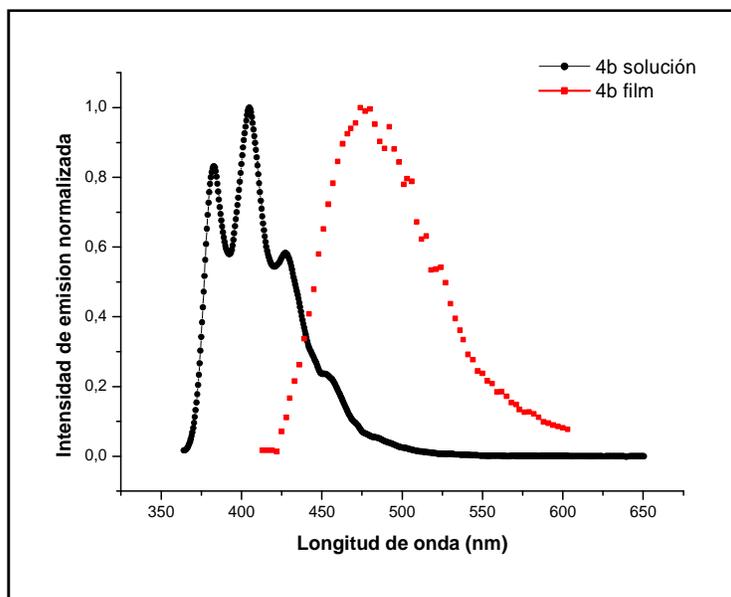


Figura 37: Espectros de emisión para el éster **4b** en solución y en film.

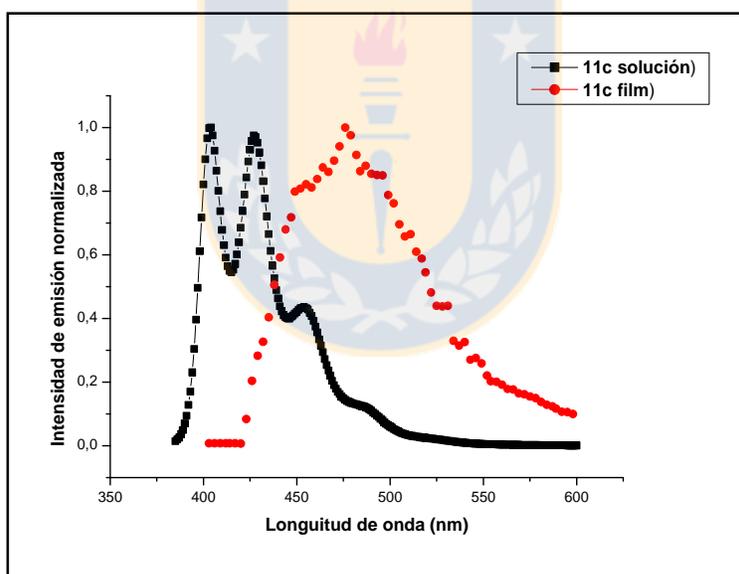
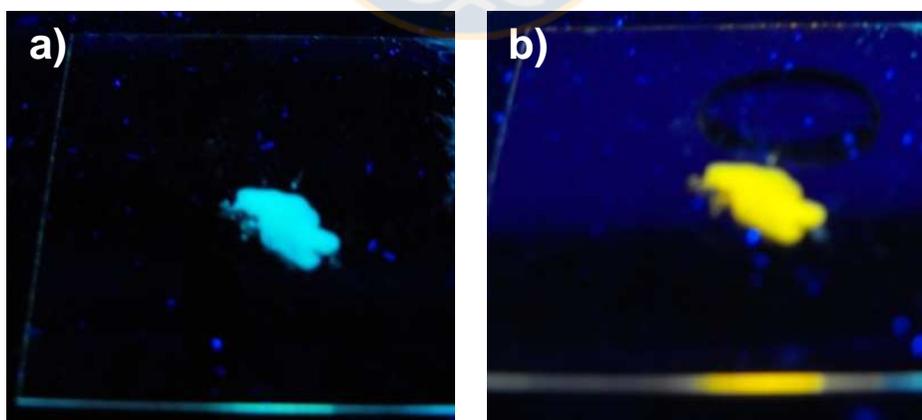


Figura 38: Espectros de emisión para la amida **11c** en solución y en film.

### **3.7.3. Fluorescencia en estado sólido para las amidas tratadas con ácidos.**

En años recientes se ha puesto mucha atención en sistemas supramoleculares fluorescentes en que la fluorescencia puede ser modelada o sintonizada mediante el empleo de fuentes externas tales como iones, moléculas y luz<sup>94,95</sup>.

Se preparó un film de la amida **11a**, depositando y fundiendo una pequeña cantidad de este compuesto sobre un porta-objeto de vidrio. Posteriormente la muestra se enfría a temperatura ambiente. Una vez preparado el film es sometido a radiación ultravioleta de 365 nm observando una coloración azul-verdosa emitida por la muestra (figura 39a), después este film fue puesto en contacto con ácido acético (o ácido clorhídrico 2 mol L<sup>-1</sup>) e irradiado con la misma luz anterior observándose un color amarillo emitido por la muestra (figura 39b). Este proceso es reversible cuando la muestra acidificada se neutraliza con una base como amoníaco. Similar comportamiento ocurrió con las demás amidas de la serie **11a-c** y las amidas **10a-c**, las amidas **9a-c** no fueron sometidas a este estudio por su elevados puntos de fusión y su tendencia a producir carbonización.



**Figura 39:** Fotografías correspondientes a un film del compuesto **11a** irradiado con luz ultravioleta de 365 nm, a) compuesto neutro, b) compuesto en contacto con ácido acético

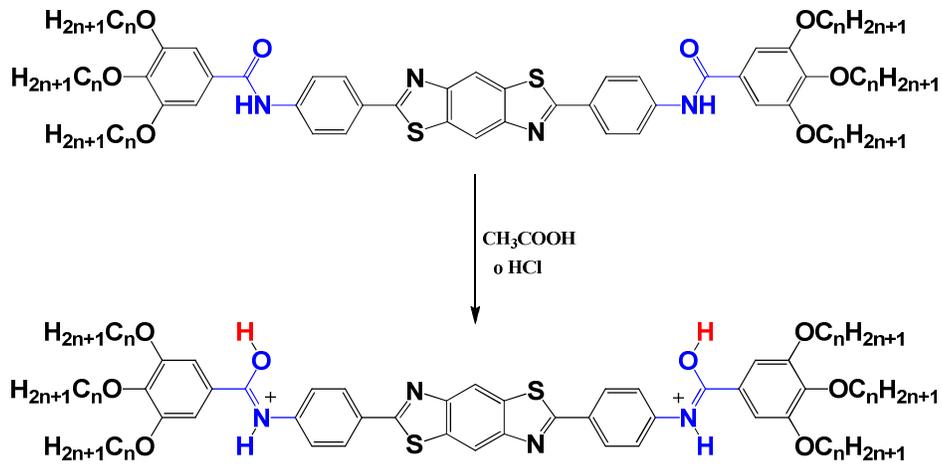
<sup>94</sup> V. Balzani, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2003**, 2, 459–476.

<sup>95</sup> A. de Silva, D. Fox, A. Huxley, T. Moody, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 41–57.

Mediante microscopía de fluorescencia, se registraron los espectros promedios de emisión (ambos excitados a 405 nm) con sus correspondientes fotografías observadas (figura 40). Los espectros promedios resultaron de la selección de cuatro zonas, que se indican en cuadros de colores en cada microfotografía.

El film neutro presentó una longitud máxima de emisión a 476 nm, mientras que el film tratado con ácido acético presenta un desplazamiento al rojo con un máximo de emisión en torno a los 582 nm (tabla 11), lo que provoca un cambio radical del color de emisión desde el azul en el film neutro hasta el amarillo en el film tratado con ácido acético.

Estas moléculas poseen sectores de alta densidad electrónica (“*donor*” D) y de baja densidad electrónica (“*acceptor*” A). La unidad de benzobistiazol y la función amida presentan baja densidad electrónica, mientras que los anillos bencénicos laterales junto con las cadenas alcoxídicas presentan alta densidad electrónica. Este tipo de sistemas cromóforos con grupos (D) y (A) se caracterizan por presentar fluorescencia foto-inducida vía transferencia de carga intramolecular (TCI) del estado excitado. Al acidificar la muestra, una eventual protonación se ve favorecida en los átomos de oxígenos de las funciones amidas, ya que son los sitios más básicos de la molécula, generando aquí un mayor poder aceptor de electrones comparado a la molécula neutra y además genera un sistema con mayor deslocalización electrónica (esquema 9), que favorece la transferencia de carga intramolecular y estabilización del estado excitado que conlleva al cambio de color de fluorescencia<sup>92</sup>.



Esquema 9: Protonación de las amidas.

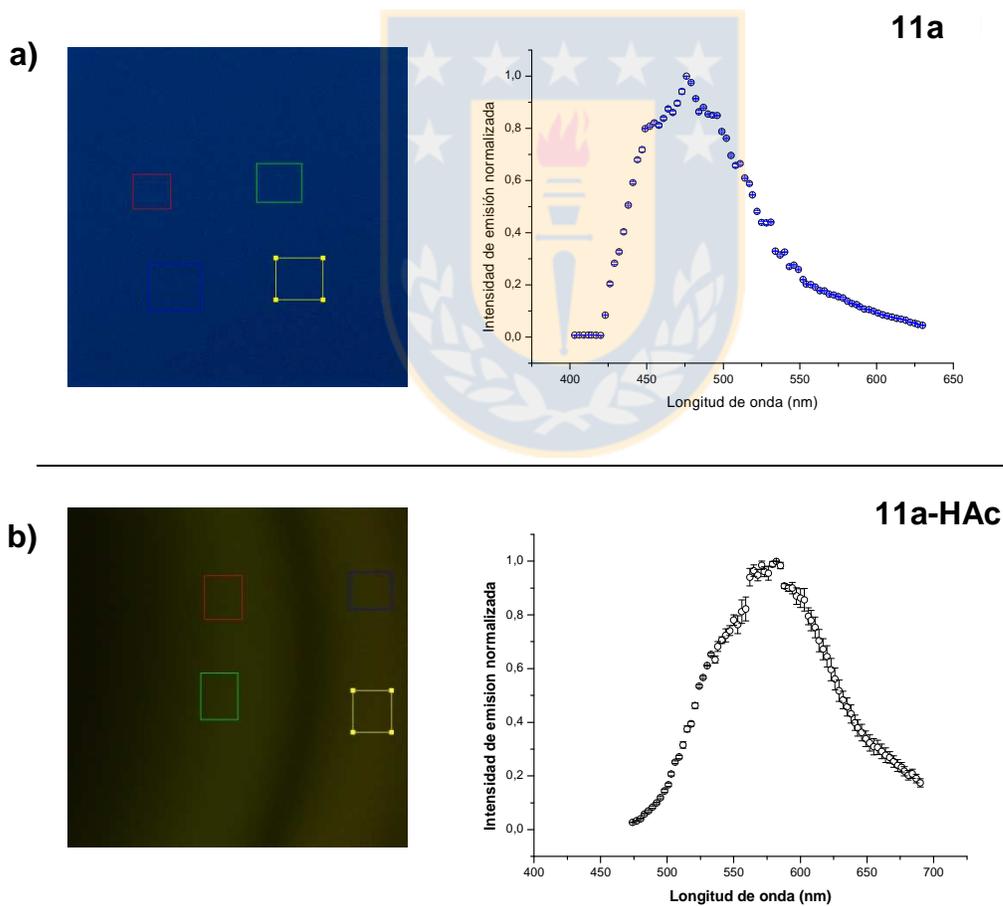


Figura 40: Microfotografías y espectros de fluorescencia para los films determinados por microscopía de fluorescencia; a) film del compuesto 11a, b) film del compuesto 11a tratado con ácido acético.

Tabla 11: Propiedades fotofísicas de las amidas tratadas con ácidos.

Compuesto	Longitud máxima de emisión (nm)	Color de emisión
11a (neutro)	476	Azul
11a(ácido acético)	582	Amarillo

Longitudes máximas y colores de emisión para films del compuesto **11c** neutro y tratado con ácido.

### 3.7.4. Fluorescencia en estado gel.

El gel en cloroformo de **11c** fue estudiado por microscopía de fluorescencia, pudiendo determinar su espectro de emisión y microfotografía (figura 41). Este organogel resultó ser emisor de luz azul, con una longitud de emisión máxima de 461 nm. En la figura 42 se muestra una fotografía del organogel irradiado con luz ultravioleta de 365nm.

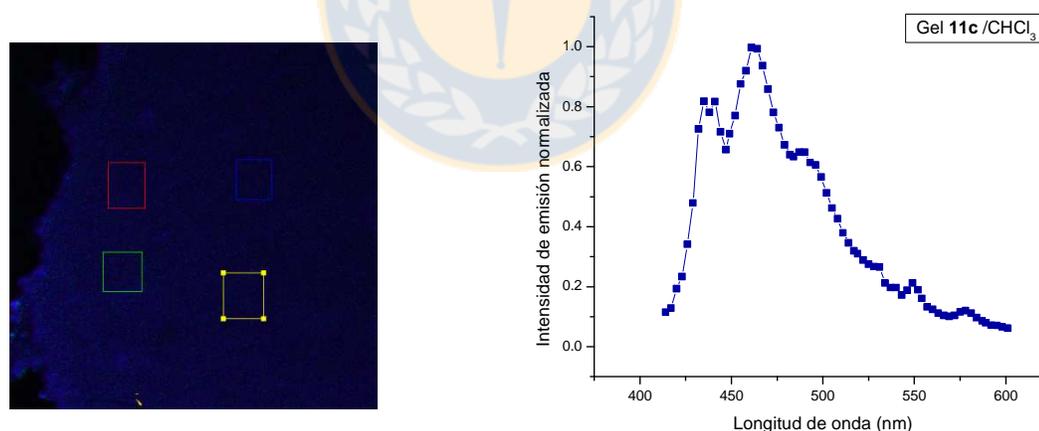


Figura 41: Microfotografía y espectro de fluorescencia para el organogel de 11c en cloroformo.



**Figura 42:** Fotografía del organogel **11c** en cloroformo irradiado con luz ultravioleta de 365 nm.

Actualmente existe mucho interés en el desarrollo de organogeladores luminiscentes, ya que estos materiales blandos pueden ser adaptados para una variedad de aplicaciones como materiales o sensores ópticos<sup>96</sup>.



---

<sup>96</sup> S. Babu, S. Prasanthkumar, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem., Int.Ed.*, **2012**, 51, 1766-1776.



**4. PARTE EXPERIMENTAL.**

#### 4.1. Equipos e Instrumentación.

- **Analizador elemental:** Analizador elemental Fisons EA 1108
- **Espectroscopía de Infrarrojo:** Espectrofotómetro Nicolet FT-IR, Magna 550, discos de KBr y Espectrofotómetro Nicolet Avatar 380-FTIR en el rango espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .
- **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones  $^1\text{H}$  y carbono trece  $^{13}\text{C}$ :** Espectrofotómetro Bruker Avance-400, operado a 400.13 y 100.61 MHz como frecuencias de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente, utilizando TMS como estándar interno. Los desplazamientos químicos son informados en ppm.
- **Espectrometría de masas:** Los experimentos de MALDI+ se realizaron en el espectrómetro Bruker Microflex.
- **Análisis termogravimétrico TGA:** Instrumento NETZSCH TG 209 F1 Iris, en capsulas de aluminio y flujo de nitrógeno 250 mL/min.
- **Calorimetría diferencial de barrido:** Los termogramas fueron realizados en el calorímetro TA Instruments Q20, utilizando cápsulas de aluminio selladas en donde se introdujo la muestra a analizar. Se utilizó una velocidad de barrido de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y se realizó bajo atmósfera de nitrógeno. El calorímetro se calibró con el estándar de indio ( $P_f = 156.61^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 28.71 \text{ J/g}$ ).
- **Microscopía óptica de luz polarizada:** Microscopio con luz polarizada Olympus BX51, equipado con un polarizador Olympus UAN360P, con platina calefactora INSTEC HCS302 conectada al controlador de

temperatura LINKAN TMS94. Las fotografías fueron tomadas con una cámara digital Olympus DP12.

- **Difracción de Rayos X:** Los diagramas de difracción de rayos X se realizaron en una cámara Pinhole (Anton-Para) con un haz puntual de radiación Cu-K $\alpha$  filtrada con Ni. Las muestras se introdujeron en capilares de vidrio Lindemann entre 1.0 y 0.9 mm de diámetro y los diagramas de difracción se registraron en películas fotográficas. Cuando los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, se evacuó el aire de la cámara con el objeto de eliminar la difusión debida al aire. Cuando los experimentos se realizaron a mayor temperatura, se usó un dispositivo calefactor que no permitía trabajar en condiciones de vacío.
- **Espectroscopía ultravioleta-visible:** Las medidas se realizaron en el espectrofotómetro UV4-200 de ATI-Unicam de doble haz en el intervalo de 200 a 600 nm y en espectrofotómetro Shimadzu UV Spectrophotometer UV-1800.
- **Espectroscopía de Fluorescencia:** Las medidas se registraron en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B, en el intervalo espectral de 340 a 700 nm y en el espectrofluorímetro Photon Technology International Inc. Quanta Master Las disoluciones fueron diluidas hasta asegurar de algún modo que la especie presente sea la molécula aislada ( $10^{-6}$  mol L $^{-1}$ ).
- **Microscopía de Fluorescencia:** Microscopio confocal espectral de dos fotones Zeiss LSM 780 NLO. La fuente de iluminación utilizada fue un láser pulsado (80 MHz) Ti: *Sapphire Coherent, Chamaleon Ultra II*, con un rango de longitudes de onda desde 600 a 1200 nm.

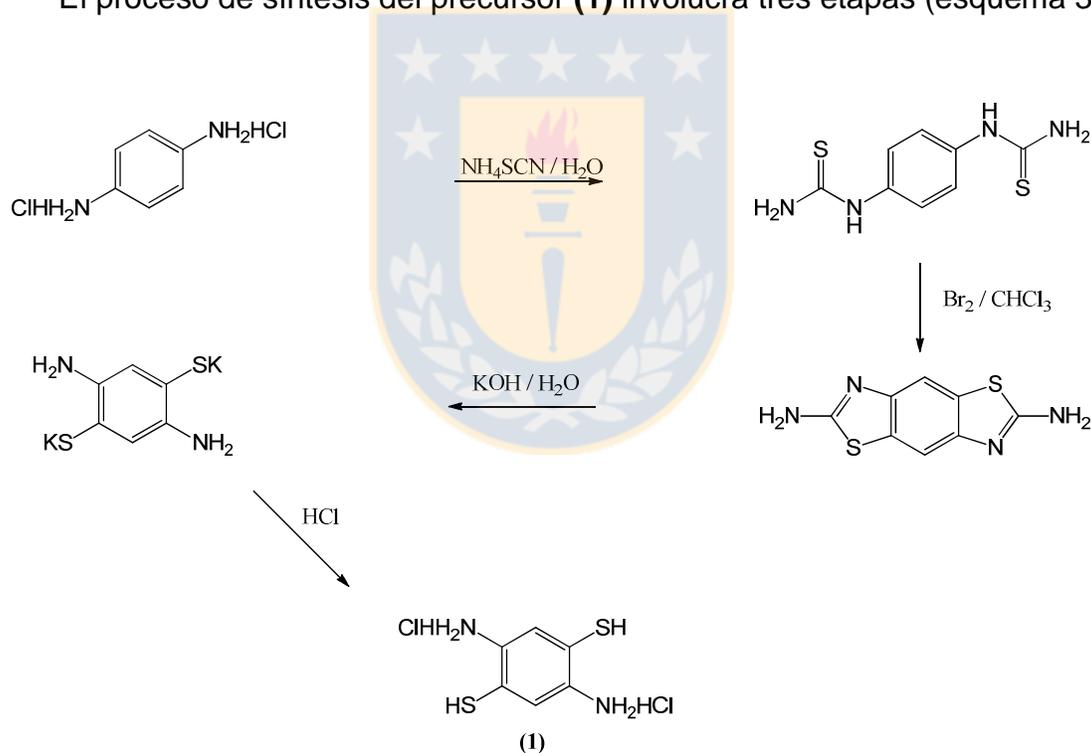
## 4.2. Síntesis y Caracterización Estructural.

Se utilizaron reactivos de origen comercial (Merck y Aldrich) sin purificación adicional y disolventes orgánicos de grado analítico. La pureza de los compuestos sintetizados se comprobó mediante cromatografía en capa fina (Merck Kieselgel 60 F<sub>254</sub>).

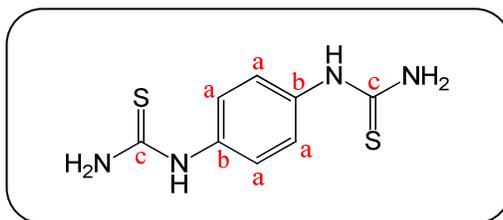
### 4.2.1. Precursores.

#### 4.2.1.1. Síntesis del precursor (1)

El proceso de síntesis del precursor (1) involucra tres etapas (esquema 3):



**ETAPA 1. Síntesis de 1,4-fenilenbistiourea.**



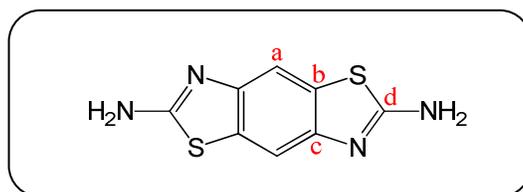
Se prepara una mezcla de 6.0 g (0.0331 mol) de clorhidrato de p-fenilendiamina, 10,5 g (0.138 mol) de tiocianato de amonio y 50 mL de agua. Esta mezcla es calentada entre 90 y 100 °C por 24 horas formando un precipitado de color amarillo pálido. El precipitado es filtrado y lavado con 40 mL de agua caliente y posteriormente secado. Se obtienen finalmente 7.1 g (95 % de rendimiento) de 1,4-fenilenbistiourea.

**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3335, 3264 y 3170 (NH y  $\text{NH}_2$ ), 1065 (C=S).

**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$  (ppm):** 7.32 (s, 4H, Ar-H), 9.66 (s, 2H, N-H), no se observan los protones de los grupos  $\text{NH}_2$ .

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{d}_6$ )  $\delta$  (ppm):** 123.8 (a), 135.5 (b), 181.0 (c)

**ETAPA 2. Síntesis de 2,6-diaminobenzo[1,2-d:4,5-d']bistiazol.**



A una suspensión de 5.0 g (0.0221 mol) de 1,4-fenilenbistiourea en 50 mL de cloroformo seco se adiciona lentamente 8.12 g (0.0508 mol) de  $\text{Br}_2$  disueltos en 10 mL de cloroformo de tal manera que la temperatura no sobrepase 50 °C. La mezcla anaranjada se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante la noche y posteriormente calentada a reflujo durante 24 horas. La mezcla es enfriada y filtrada. El sólido crudo obtenido fue lavado con 20 ml de cloroformo y posteriormente lavado con solución acuosa de bisulfito de sodio (3.5 g de  $\text{NaHSO}_3$

/ 25 mL de agua) y filtrado. Posteriormente, este sólido es lavado con 8 mL de hidróxido de amonio concentrado y después lavado con 20 mL de agua. Finalmente, este sólido es recristalizado dos veces desde 230 mL de ácido acético glacial y secado en una estufa a 85 °C, 2.74 g (56 % de rendimiento) de 2,6-diaminobenzo[1,2-d:4,5-d']bistiazol se obtuvieron como un sólido blanco.

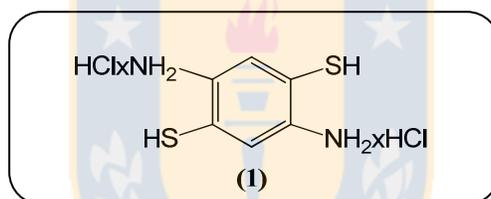
**PF:** >250 °C

**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3389, 3268 ( $\text{NH}_2$ ), 1636 ( $\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 7.28 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 7.61 (s, 2H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 109.6 (a), 129.2 (b), 147.7 (c), 164.8 (d).

### ETAPA 3. Síntesis de 2,5-diamino-1,4-bencenoditiol (**1**).



Se prepara una solución de 5.2 g (0.093 mol) de KOH en 6.4 mL de agua desaireada. Esta solución se deja enfriar y se adicionan 1,5 g ( $6.7 \times 10^{-3}$  mol) de 2,6-diaminobenzo[1,2-d:4,5-d']bistiazol. La mezcla fue calentada a reflujo en atmósfera de nitrógeno y se mantiene a esta temperatura por 5 horas. La solución amarilla obtenida fue enfriada a temperatura ambiente y en oscuridad. Después la solución fue enfriada a 0 °C aproximadamente formándose agujas de color amarillo que fueron rápidamente filtradas y posteriormente disueltas en 3.3 mL de agua desaireada. Esta solución se adicionada sobre una solución de 11 mL agua desaireada y 11 mL de ácido clorhídrico concentrado, generando un sólido cristalino de color amarillo, el cual es filtrado y lavado con 5.6 mL de metanol. Obteniendo finalmente 1.33 g (80 % de rendimiento) de (**1**).

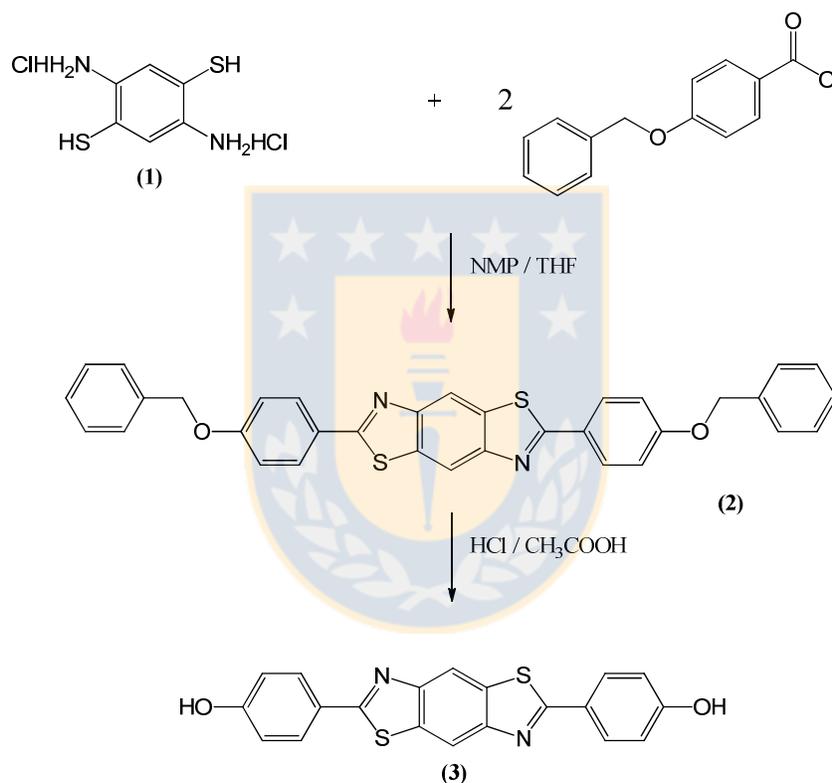
**PF:** Descomposición entre 200 y 210 °C

IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3000-2700 (br) y 2567 ( $\text{NH}_3\text{Cl}$ ), 2454 (SH).

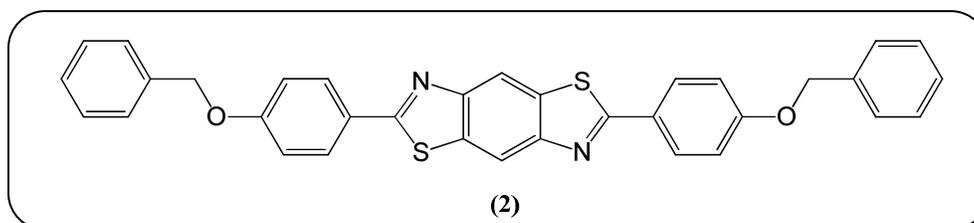
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  (ppm): 7.41 (s, 2H, Ar-H), 7.61 (s, 2H, Ar-H).

#### 4.2.1.2. Precursor bis-fenol (3).

La obtención del precursor bis-fenol (3) involucra dos etapas como lo indica el siguiente esquema:



#### ETAPA 1: Síntesis del compuesto (2) (dibencilado).



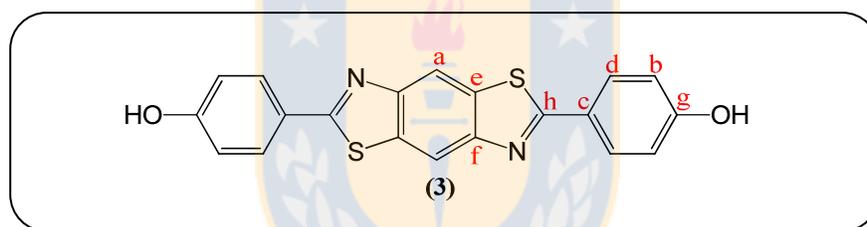
## Parte Experimental

Se preparó una disolución de diclorhidrato de 2,5-diamino-1,4-bencenoditiol (**1**) (0.75 g, 3.06 mmol) en N-metil-2-pirrolidona (NMP) (125 mL), que luego se adicionó lentamente sobre una disolución de cloruro de 4-benciloxibenzoilo (6.21 mmol) en THF seco (40 mL). La mezcla resultante fue calentada a reflujo por 48 h y después enfriada a temperatura ambiente, vertida sobre agua-hielo y neutralizada con disolución acuosa de NaOH (20%). El precipitado resultante fue filtrado, lavado con agua y después lavado dos veces con etanol caliente, para obtener (**2**) con un 72% de rendimiento como un sólido amarillo,

PF: > 250°C.

IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3031 ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ); 1120 (C-O).

### ETAPA 2: Síntesis del compuesto bis-fenol (**3**).



Una mezcla del compuesto (**2**) (1.00 g, 1.80 mmol), ácido acético glacial (60 mL) y ácido clorhídrico fumante (30 mL) fueron calentados a reflujo por 24 h. La mezcla fue vertida en agua-hielo y fue neutralizada con disolución acuosa de NaOH (40%). El producto crudo fue filtrado y lavado con agua y después lavado con acetona caliente, para dar el compuesto (**3**) en 90% de rendimiento como un sólido amarillo.

PF: > 250°C.

IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3123 (O-H); 3020 ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ).

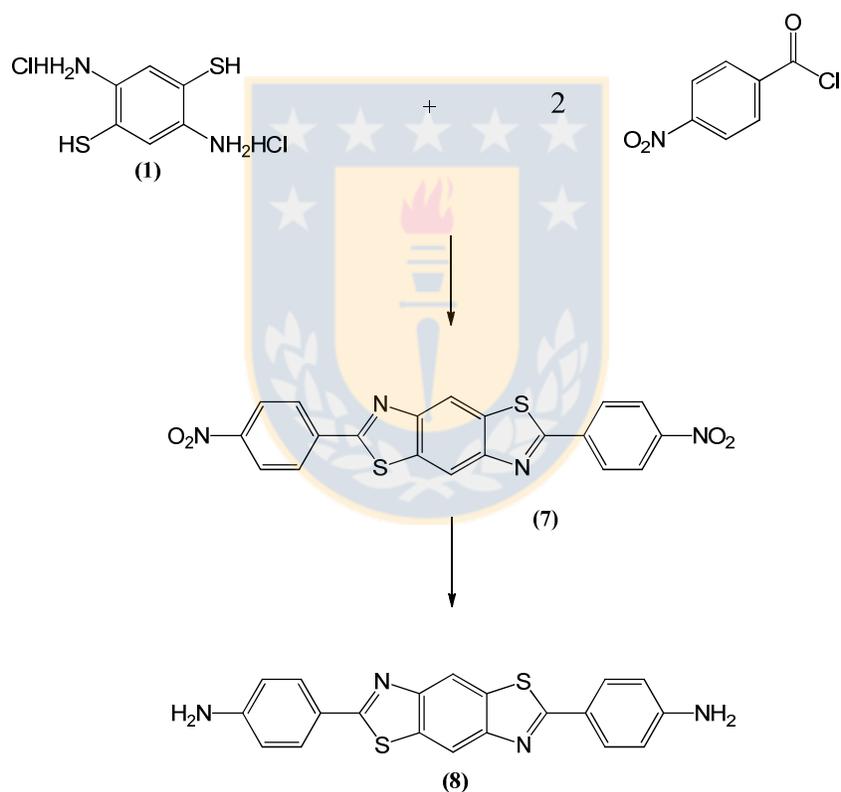
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  (ppm): 6.95 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz, Ar-H), 7.96 (d, 4H,  $J = 8.8$  Hz, Ar-H), 8.68 (s, 2H, Ar-H), 10.29 (s, 2H, OH).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm):** 115.0 (a), 116.1 (b), 124.0 (c), 129.2 (d), 133.5 (e), 151.5 (f), 160.7 (g), 168.0 (h).

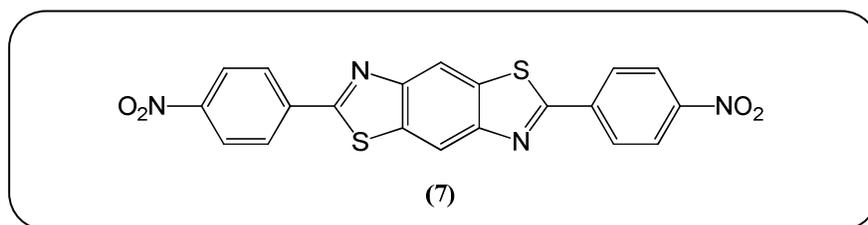
**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ , calculado: C 63.81, H 3.21, N 7.44, S 17.04; encontrado: C 63.75, H 3.25, N 7.35, S 18.87.

#### 4.2.1.3. Precursor bis-anilina (8).

La obtención del precursor bis-anilina (8) involucra dos etapas como lo indica el siguiente esquema:



**ETAPA 1: Síntesis del compuesto (7) (dinitrado).**



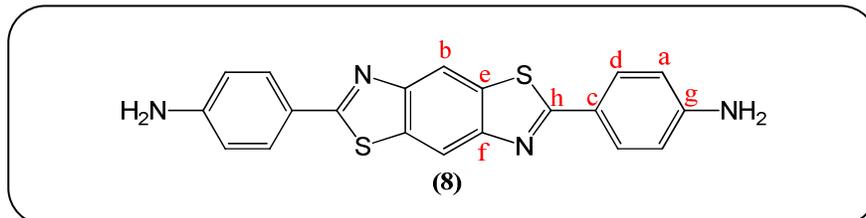
Se disuelven 1.62 g ( $9.67 \times 10^{-3}$  mol) del ácido p-nitrobenzoico en 50 mL de diclorometano seco, luego a esta disolución se adicionan 3.07 g ( $2.42 \times 10^{-2}$  mol) de cloruro de oxalilo y 2 gotas de DMF. Esta mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente en ausencia de humedad por 12 h, para luego remover todo el solvente y el exceso de cloruro de oxalilo mediante vacío. El residuo obtenido fue disuelto en 40 mL de NMP. Una solución de clorhidrato de 2,5-diamino-1,4-benzeneditiol ( $1.13$  g,  $4.60 \times 10^{-3}$  mol) disuelto en NMP (150 mL) fue adicionado. La mezcla resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 4 h y luego se calienta a  $140$  °C por 48 h. Posteriormente, esta mezcla es enfriada a temperatura ambiente y vertida sobre agua-hielo, seguido de la neutralización con solución de NaOH al 20%. El sólido amarillo obtenido fue lavado con agua y posteriormente lavado dos veces con 150 mL de etanol a ebullición, obteniéndose finalmente 1.70 g de (7) que corresponden a un 85% de rendimiento como un sólido de color amarillo.

**PF:** > 250 °C.

**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 1518 y  $1343 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ , calculado: C 55.29, H 2.32, N 12.90, S 14.76; encontrado: C 55.15, H 2.39, N 12.75, S 14.60.

ETAPA 2: Síntesis del compuesto bis-anilina (8).



En un matraz de 250 mL se prepara una suspensión de 1.66 g ( $3.82 \times 10^{-3}$  mol) del compuesto dinitrado (7) en 100 mL de ácido acético glacial a 100 °C. Posteriormente, a esta disolución se adicionan 7.93 g ( $3.82 \times 10^{-2}$  mol) de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  disueltos en 16 mL de ácido clorhídrico concentrado y se mantiene a reflujo por 15 h formándose una suspensión de color anaranjado. Luego, esta suspensión se deja enfriar a temperatura ambiente y el sólido es filtrado. El sólido obtenido es suspendido en 600 mL de agua a 60 °C y manteniéndola en agitación por 1 h. Esta suspensión a dicha temperatura es neutralizada con NaOH al 20%. Luego, el precipitado amarillo obtenido es filtrado y lavado con 50 mL de metanol. Se obtienen 1.43 g de (8), que corresponde a un 92% de rendimiento.

IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3228 y 3341 ( $\text{NH}_2$ )

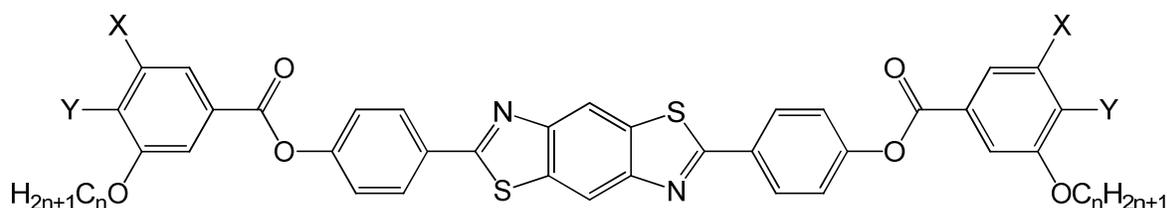
$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 5.94 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 6.68 (AA'BB', 4H,  $J = 8.0$  Hz, Ar-H), 7.77 (AA'BB', 4H,  $J = 8.0$  Hz, Ar-H), 8.51 (s, 2H, Ar-H),

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 113.7 (a), 114.2 (b), 120.1 (c), 128.9 (d), 133.1 (e), 151.4 (f), 152.4 (g), 168.4 (h).

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$ , calculado: C 64.15, H 3.77, N 14.96, S 17.12; encontrado: C 63.98, H 3.66, N 14.76, S 17.00.

#### 4.2.2. Ésteres policatenares.

##### 4.2.2.1. Síntesis de los ésteres (4a-c, 5a-c y 6a-c).



**4(a-c):** X = H; Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

**5(a-c):** X = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; Y = H

**6(a-c):** X = Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

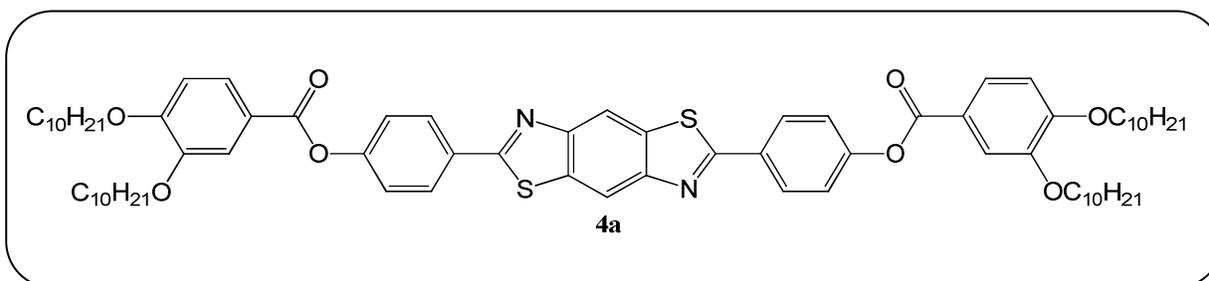
n = 10, 12, 14

La serie de ésteres **4a-c** al **6a-c** fueron sintetizados de acuerdo al procedimiento descrito en el método general.

**Método general:** A una disolución del compuesto **(3)** (0.311 g,  $8.27 \times 10^{-1}$  mmol), TEA (1.0 mL) y DMAP (0.032 g) en NMP seca (40 mL) se adicionó una disolución del correspondiente cloruro de 3,4-di, 3,5-di, y/o 3,4,5-trialquinoxibenzoilo (1.68 mmol) en THF seco (30 mL). La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 48 h bajo una atmosfera de nitrógeno y después vertida en agua-hielo y neutralizado con disolución acuosa de NaOH (10%). El sólido oscuro obtenido es filtrado, lavado varias veces con agua y purificado por columna cromatografica sobre silica gel usando cloroformo como eluyente para dar los compuestos puros **4a-c** al **6a-c** como sólidos de color amarillo pálido

Compuesto	4a	4b	4c	5a	5b	5c	6a	6b	6c
Rendimiento (%)	57	40	53	63	59	56	59	50	54

Caracterización del compuesto 4a (n=10).

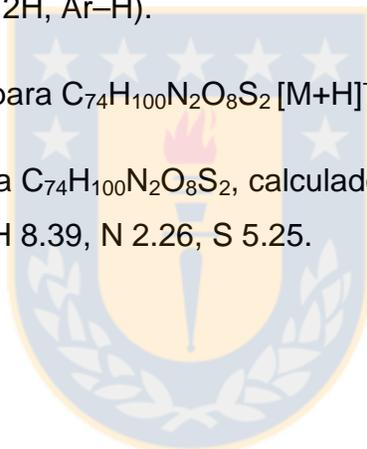


**IR-FT (KBr) cm<sup>-1</sup>:** 3074 (Csp<sup>2</sup>-H), 2921; 2853 (Csp<sup>3</sup>-H), 1726 (C=O), 1201 (C-O).

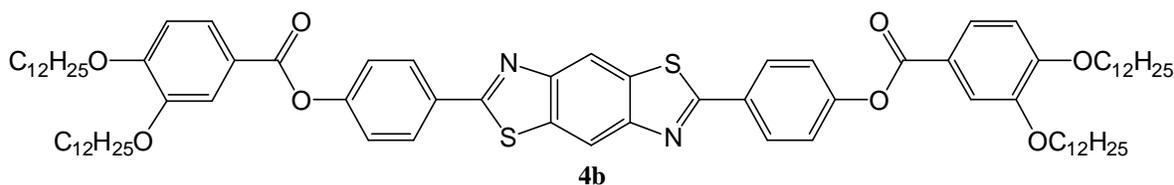
**<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** δ 0.88 (t, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1.19–1.41 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 1.46 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.09 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 6.94 (d, 2H, Ar-H), 7.38 (AA'BB', 4H, Ar-H), 7.68 (d, 2H, Ar-H), 7.84 (AA'BB', 2H, Ar-H), 8.20 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, Ar-H).

**MALDI-TOF-MS** calculado para C<sub>74</sub>H<sub>100</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1209.7, encontrado 1209.9.

**Análisis elemental (%)** para C<sub>74</sub>H<sub>100</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, calculado: C 73.47, H 8.33, N 2.32, S 5.30; encontrado: C 73.38, H 8.39, N 2.26, S 5.25.



**Caracterización del compuesto 4b (n=12).**



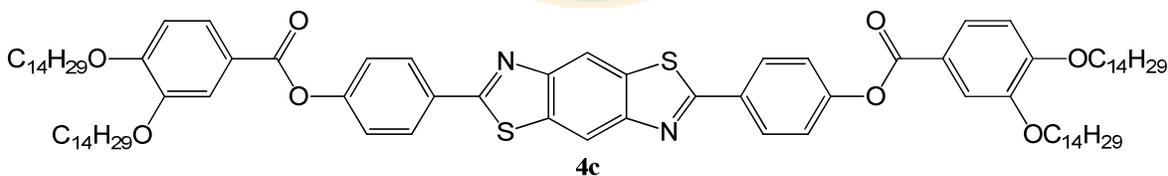
**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3080 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2920; 2851 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1725 ( $\text{C=O}$ ), 1200 ( $\text{C-O}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 0.87 (m, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.20–1.43 (m, 64H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.52 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.86 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.08 (m, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96 (d, 2H, Ar-H), 7.39 (AA'BB', 4H, Ar-H), 7.69 (d, 2H, Ar-H), 7.86 (AA'BB', 2H, Ar-H), 8.20 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.56 (s, 2H, Ar-H).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $\text{C}_{82}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1321.8, encontrado 1321.9.

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{82}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , calculado: C 74.50, H 8.84, N 2.12, S 4.85; encontrado: C 74.42, H 9.02, N 2.07, S 4.76.

**Caracterización del compuesto 4c (n=14).**



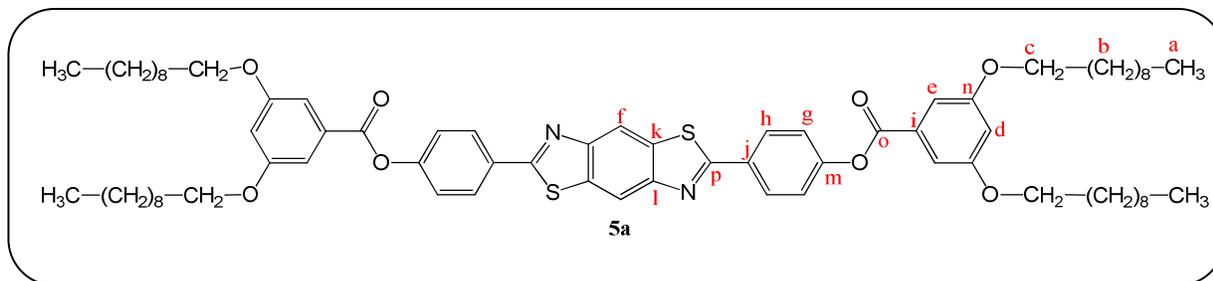
**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3076 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2920; 2853 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1726 ( $\text{C=O}$ ), 1200 ( $\text{C-O}$ ).

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 0.89 (t, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.18–1.41 (m, 80H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.47 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.05 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2$ ), 6.93 (d, 2H, Ar-H), 7.37 (AA'BB', 4H, Ar-H), 7.68 (d, 2H, Ar-H), 7.84 (AA'BB', 2H, Ar-H), 8.19 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.58 (s, 2H, Ar-H).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $C_{90}H_{132}N_2O_8S_2$   $[M+H]^+$  1433.9, encontrado 1434.2.

**Análisis elemental (%)** para  $C_{90}H_{132}N_2O_8S_2$ , calculado: C 75.37, H 9.28, N 1.95, S 4.47; encontrado: C 75.31, H 9.35, N 1.91, S 4.38.

**Caracterización del compuesto 5a (n=10).**



**IR-FT (KBr)  $cm^{-1}$ :** 3081 ( $Csp^2-H$ ), 2920; 2854 ( $Csp^3-H$ ), 1737 ( $C=O$ ), 1204 ( $C-O$ ).

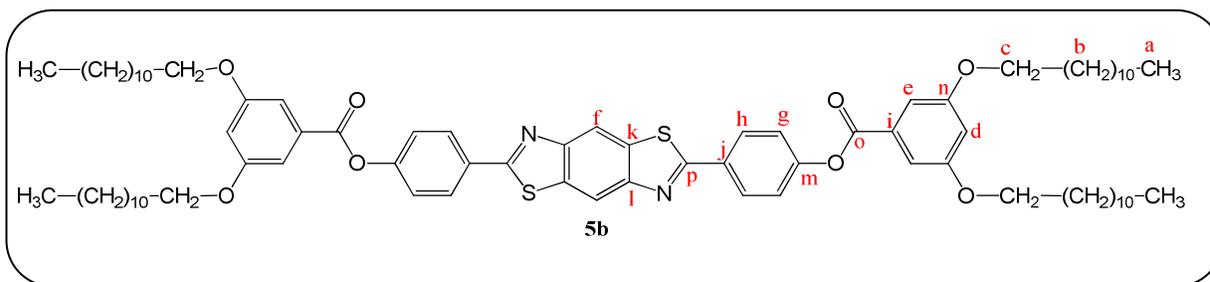
**$^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 0.89 (t, 12H,  $-CH_3$ ), 1.21–1.38 (m, 48H,  $-CH_2$ ), 1.47 (m, 8H,  $-OCH_2CH_2CH_2$ ), 1.81 (m, 8H,  $-OCH_2CH_2$ ), 4.01 (t, 8H,  $-OCH_2$ ), 6.73 (t, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 4H, Ar-H), 7.38 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.18 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.53 (s, 2H, Ar-H).

**$^{13}C-NMR$  ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):** 14.3 (a); 22.8, 26.2, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.0 (b, carbonos internos de las cadenas); 68.6 (c); 107.5 (d); 108.4 (e); 115.6 (f); 122.6 (g); 129.0 (h); 130.9 (i); 131.3 (j); 134.7 (k); 152.4 (l); 153.4 (m); 160.5 (n); 164.8 (o); 168.0 (p).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $C_{74}H_{100}N_2O_8S_2$   $[M+H]^+$  1209.7, encontrado 1209.8.

**Análisis elemental (%)** para  $C_{74}H_{100}N_2O_8S_2$ , calculado: C 73.47, H 8.33, N 2.32, S 5.30; encontrado: C 73.42, H 8.43, N 2.26, S 5.21.

Caracterización del compuesto 5b (n=12).



**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3072 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2919; 2850 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1727 ( $\text{C=O}$ ), 1209 ( $\text{C-O}$ ).

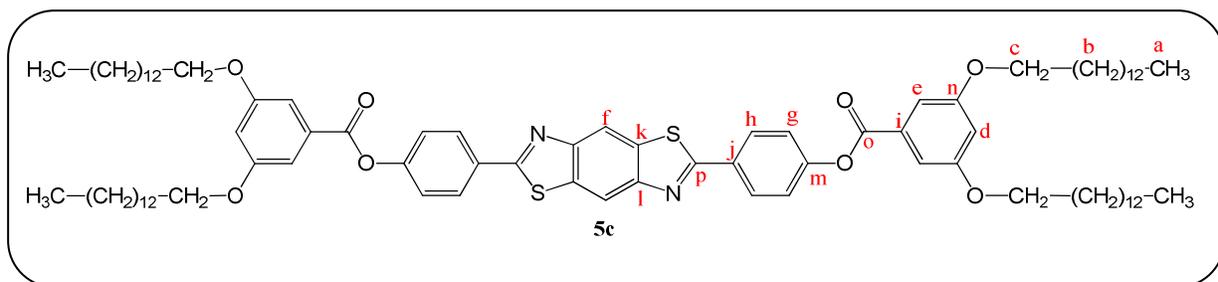
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 0.88 (t, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.21–1.38 (m, 64H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.47 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.01 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.73 (t, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 4H, Ar-H), 7.39 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.19 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.55 (s, 2H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):**  $\delta$  14.3 (a); 22.8, 26.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 32.1 (b, carbonos internos de las cadenas); 68.6 (c), 107.5 (d), 108.4 (e), 115.6 (f), 122.6 (g), 129.1 (h), 130.9 (i), 131.4 (j), 134.7 (k), 152.4 (l), 153.5 (m), 160.5 (n), 164.8 (o), 168.1 (p).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $\text{C}_{82}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1321.8, encontrado 1322.0.

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{82}\text{H}_{116}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , calculado: C 74.50, H 8.84, N 2.12, S 4.85; encontrado: C 74.44, H 8.90, N 2.03, S 4.79.

Caracterización del compuesto 5c (n=14).



**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3074 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2919; 2849 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1727 ( $\text{C=O}$ ), 1209 ( $\text{C-O}$ ).

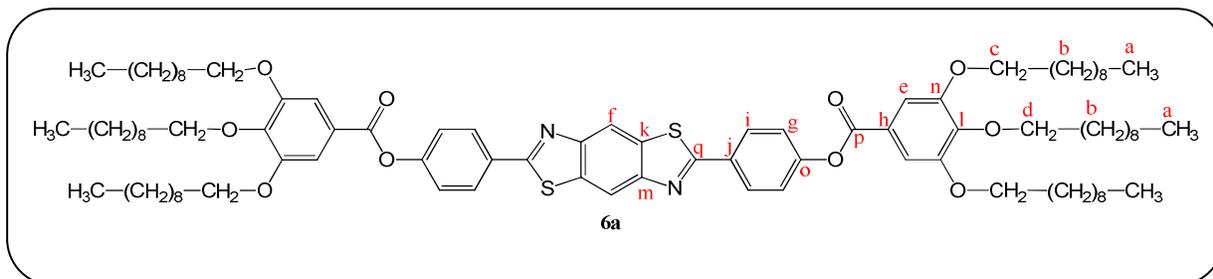
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 0.88 (t, 12H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.21~1.40 (m, 80H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.47 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.02 (t, 8H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.73 (t, 2H, Ar-H), 7.33 (d, 4H, Ar-H), 7.39 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.20 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.57 (s, 2H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):**  $\delta$  14.3 (a); 22.9, 26.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 32.1 (b, carbonos internos de las cadenas); 68.6 (c); 107.5 (d); 108.4 (e); 115.6 (f); 122.6 (g); 129.1 (h); 130.9 (i); 131.4 (j); 134.7 (k); 152.4 (l); 153.5 (m); 160.5 (n); 164.8 (o); 168.1 (p).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $\text{C}_{90}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1433.9, encontrado 1434.1.

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{90}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , calculado: C 75.37, H 9.28, N 1.95, S 4.47; encontrado: C 75.29, H 9.37, N 1.97, S 4.40.

Caracterización del compuesto 6a (n=10).



**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3072 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2923; 2854 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1733 ( $\text{C=O}$ ), 1201 ( $\text{C-O}$ ).

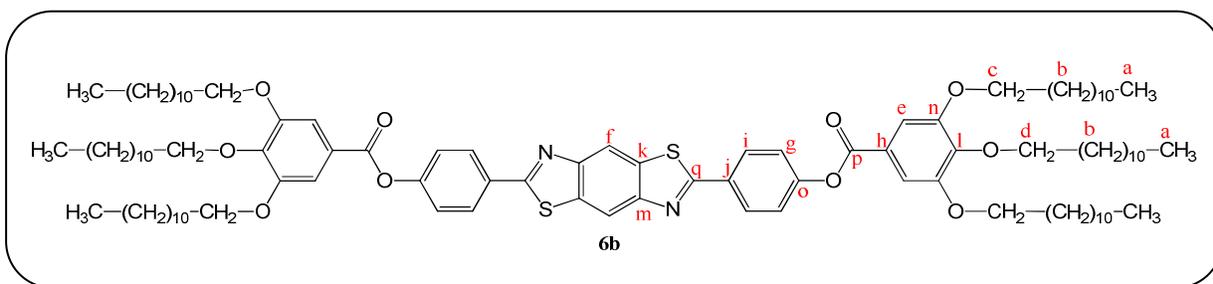
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):**  $\delta$  0.88 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.20–1.41 (m, 72H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.07 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.38 (AA'BB' 4H, Ar-H), 7.43 (s, 4H, Ar-H), 8.20 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.57 (s, 2H, Ar-H).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 14.3 (a); 22.8, 22.9, 26.2, 26.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.2, 32.1, 32.2 (b, carbonos internos de las cadenas); 69.4 (c); 73.8 (d); 108.8 (e); 115.6 (f); 122.8 (g); 123.6 (h); 129.1 (i); 131.3 (j); 134.8 (k); 143.4 (l); 152.4 (m); 153.2 (n); 153.6 (o); 164.8 (p); 168.1 (q).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $\text{C}_{94}\text{H}_{140}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1523.0, encontrado 1523.2.

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{94}\text{H}_{140}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ , calculado: C 74.17, H 9.27, N 1.84, S 4.21; encontrado: C 73.97, H 9.32, N 1.78, S 4.15.

Caracterización del compuesto 6b (n=12).



IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3070 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2921; 2851 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 1732 ( $\text{C=O}$ ), 1200 ( $\text{C-O}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.89 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.18–1.43 (m, 96H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.50 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.07 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.38 (AA'BB', 4H, Ar-H), 7.43 (s, 4H, Ar-H), 8.19 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.54 (s, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.2 (a), 22.8, 26.2, 26.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.2, 30.3, 30.50, 32.1, 32.2 (b, carbonos internos de las cadenas); 69.4 (c), 73.7 (d), 108.7 (e), 115.6 (f), 122.7 (g), 123.6 (h), 129.0 (i), 131.3 (j), 134.7 (k), 143.4 (l), 152.3 (m), 153.1 (n), 153.5 (o), 164.8 (p), 168.0 (q).

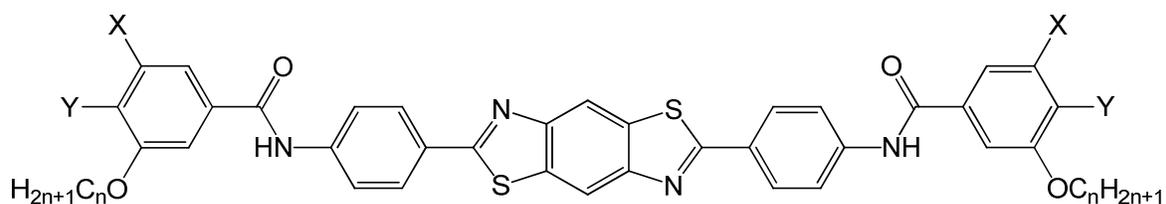
MALDI-TOF-MS calculado para  $\text{C}_{106}\text{H}_{164}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1691.2, encontrado 1691.4.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{106}\text{H}_{164}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ , calculado: C 75.31, H 9.78, N 1.66, S 3.79; encontrado: C 75.22, H 9.84, N 1.72, S 3.71.



### 4.2.3. Amidas policatenares.

#### 4.2.3.1. Síntesis de las amidas (9a-c , 10a-c y 11a-c).



**9(a-c):** X = H; Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>

**10(a-c):** X = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; Y = H

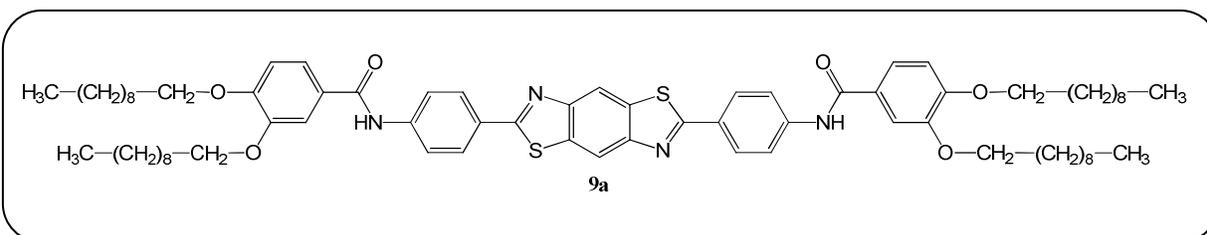
**11(a-c):** X = Y = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>  
n = 10, 12, 14

La serie de amidas **9a-c**, **10a-c** y **11a-c** fueron sintetizadas de acuerdo al procedimiento descrito en el método general.

**Metodo General:** En un matraz de 100 mL se disuelven 0.762 g ( $1.74 \times 10^{-3}$  mol) del ácido 3,5-dideciloibenzoico en 40 mL de diclorometano seco, luego se adicionan 0.522 g ( $4.35 \times 10^{-3}$  mol) de cloruro de oxalilo y 2 gotas de N,N'-dimetilformamida (DMF). Esta mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente en ausencia de humedad por 12 h, para luego remover todo el solvente y el exceso de cloruro de oxalilo mediante vacío. El residuo sólido obtenido se disuelve en 30 mL de diclorometano seco para luego adicionar 0.310 g ( $8.28 \times 10^{-4}$  mol) de **(8)** y 1 mL de trietilamina (TEA) disueltos en 40 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP). Toda esta mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 48 h. Posteriormente se remueve todo el diclorometano mediante vacío y la disolución restante se vierte sobre agua hielo, para luego ser enfriada a temperatura ambiente y vertida sobre agua-hielo, seguido de la neutralización con solución de NaOH al 10%. El sólido café claro obtenido fue lavado con agua.

Compuesto	9a	9b	9c	10a	10b	10c	11a	11b	11c
Rendimiento (%)	62	55	53	63	69	56	58	50	45

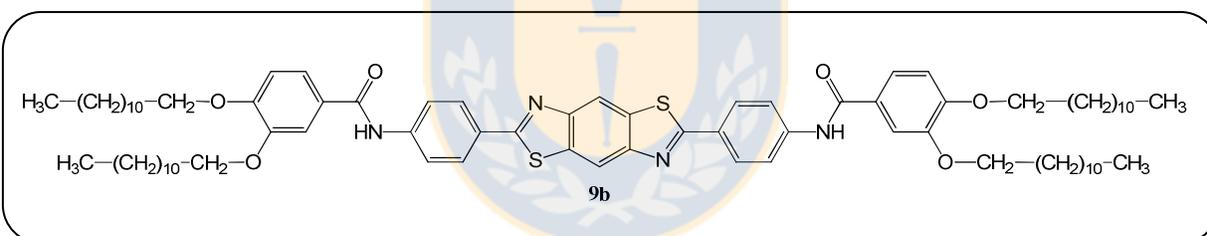
**Caracterización del compuesto 9a (n=10).**



IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3319 (N-H), 1652 (C=O).

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{74}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ , calculado: C 73.59, H 8.51, N 4.64, S 5.31; encontrado: C 73.42, H 8.59, N 4.82, S 5.25.

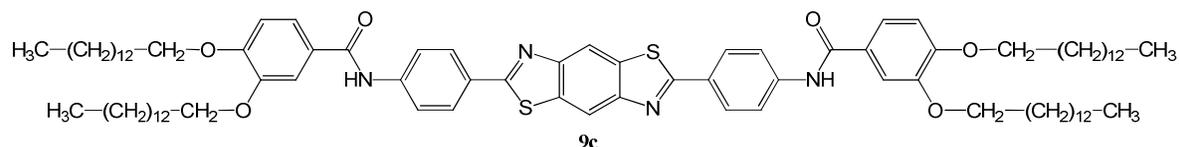
**Caracterización del compuesto 9b (n=12).**



IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3318 (N-H), 1653 (C=O).

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{82}\text{H}_{118}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ , calculado: C 74.61, H 9.01, N 4.24, S 4.86; encontrado: C 74.46, H 9.12, N 4.11, S 4.70.

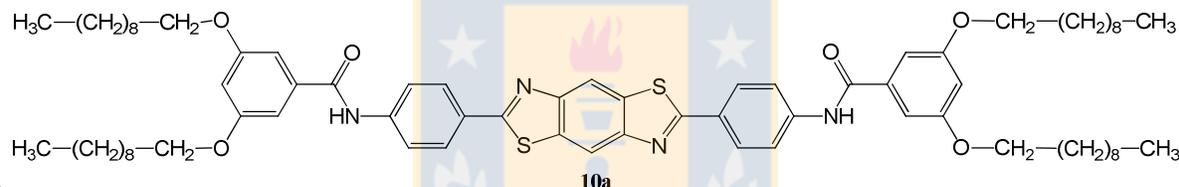
**Caracterización del compuesto 9c (n=14).**



**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3321 (N-H), 1651 (C=O).

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{90}\text{H}_{134}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ , calculado: C 75.48, H 9.43, N 3.91, S 4.48; encontrado: C 75.35, H 9.31, N 3.55, S 4.37.

**Caracterización del compuesto 10a (n=10).**

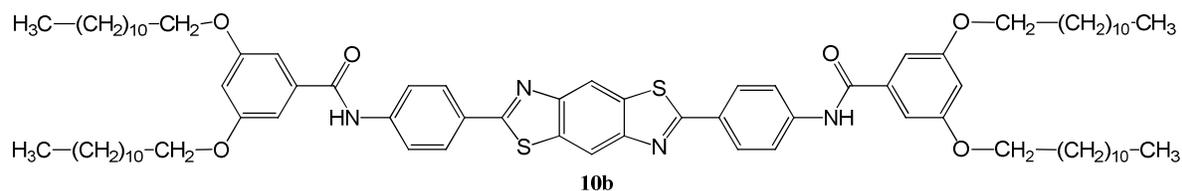


**IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :** 3317 (N-H), 1652 (C=O).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $\text{C}_{74}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1207.7, encontrado 1207.8.

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{74}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ , calculado: C 73.59, H 8.51, N 4.64, S 5.31; encontrado: C 73.52, H 8.55, N 4.60, S 5.27.

**Caracterización del compuesto 10b (n=12).**

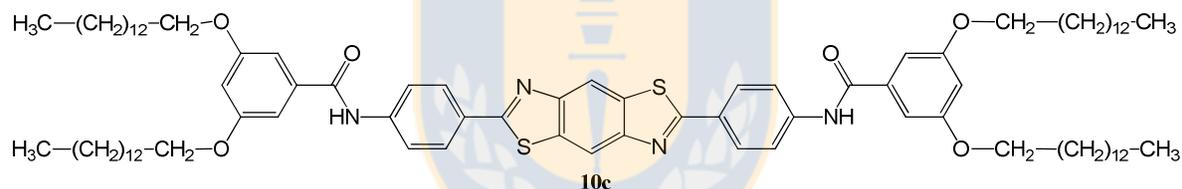


**IR-FT (KBr) cm<sup>-1</sup>:** 3316 (N-H), 1653 (C=O).

**MALDI-TOF-MS** calculado para C<sub>82</sub>H<sub>118</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1319.9, encontrado 1319.9.

**Análisis elemental (%)** para C<sub>82</sub>H<sub>118</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, calculado: C 74.61, H 9.01, N 4.24, S 4.86; encontrado: C 74.60, H 8.97, N 4.26, S 4.80.

**Caracterización del compuesto 10c (n=14).**

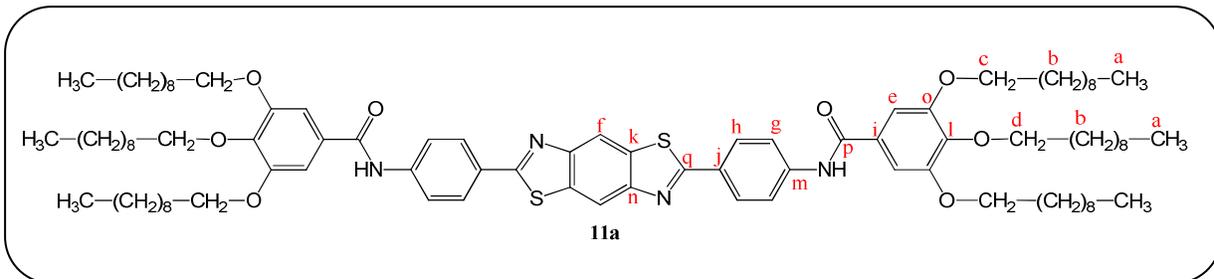


**IR-FT (KBr) cm<sup>-1</sup>:** 3320 (N-H), 1654 (C=O).

**MALDI-TOF-MS** calculado para C<sub>90</sub>H<sub>134</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> [M+Na]<sup>+</sup> 1454.0, encontrado 1454.1.

**Análisis elemental (%)** para C<sub>90</sub>H<sub>134</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, calculado: C 75.48, H 9.43, N 3.91, S 4.48; encontrado: C 75.39, H 9.45, N 3.97, S 4.46.

Caracterización del compuesto 11a (n=10).



IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3305 (N-H), 1655 (C=O).

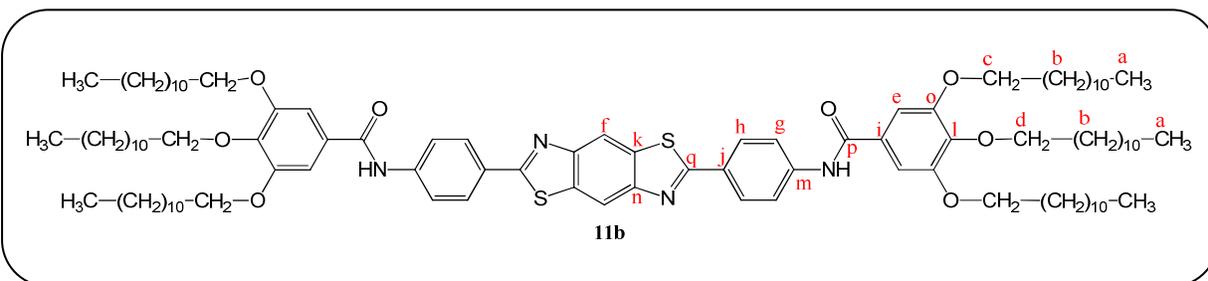
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.88 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.19–1.41 (m, 72H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.45 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.00 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.05 (s, 4H, Ar-H), 7.75 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.03 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.15 (s, 2H, N-H), 8.38 (s, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.3 (a); 22.8, 26.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.5, 32.0, 32.1(b, carbonos internos de las cadenas); 69.6 (c); 73.7 (d); 106.0 (e), 115.2 (f); 120.5 (g); 123.6 (h); 129.5 (i); 129.6 (j); 134.4 (k); 140.8 (l); 141.9 (m), 152.2 (n); 153.4 (o); 166.0 (p); 168.2 (q).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $\text{C}_{94}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  1543.0, encontrado 1543.0.

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{94}\text{H}_{142}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ , calculado: C 74.26, H 9.41, N 3.69, S 4.22; encontrado: C 74.20, H 9.44, N 3.73, S 4.17.

Caracterización del compuesto 11b (n=12).



IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3306 (N-H), 1657 (C=O).

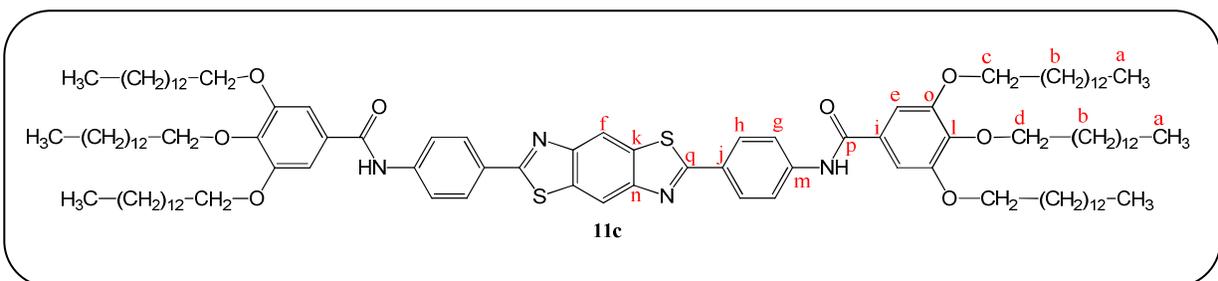
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.88 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.16–1.41 (m, 96H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.49 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.02 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.07 (s, 4H, Ar-H), 7.79 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.00 (s, 2H, N-H), 8.08 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.45 (s, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.2 (a); 22.9, 26.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 30.5, 32.1 (b, carbonos internos de las cadenas); 69.7 (c); 73.8 (d); 106.0 (e); 115.3 (f); 120.3 (g); 123.7 (h); 128.7 (i); 129.6 (j); 134.5 (k); 140.9 (l); 141.8 (m); 152.3 (n); 153.5 (o); 165.9 (p); 168.3 (q).

**MALDI-TOF-MS** calculado para  $\text{C}_{106}\text{H}_{166}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  1711.2, encontrado 1711.1.

**Análisis elemental (%)** para  $\text{C}_{106}\text{H}_{166}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ , calculado: C 75.40, H 9.91, N 3.32, S 3.80; encontrado: C 75.36, H 9.95, N 3.37, S 3.77.

Caracterización del compuesto 11c (n=14).



IR-FT (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3308 (N-H), 1657 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 0.89 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.16–1.42 (m, 120H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.48 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.03 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.07 (s, 4H, Ar-H), 7.79 (AA'BB', 4H, Ar-H), 7.97 (s, 2H, N-H), 8.09 (AA'BB', 4H, Ar-H), 8.47 (s, 2H, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 14.2 (a); 22.8, 26.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 30.6, 32.2 (b, carbonos internos de las cadenas); 69.8 (c); 73.9 (d); 106.2 (e); 115.2 (f); 120.3 (g); 123.8 (h); 128.8 (i); 129.7 (j); 134.7 (k); 140.8 (l); 141.9 (m); 152.4 (n); 153.7 (o); 165.9 (p); 168.5 (q).

MALDI-TOF-MS calculado para  $\text{C}_{118}\text{H}_{190}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  1879.4, encontrado 1879.6.

Análisis elemental (%) para  $\text{C}_{118}\text{H}_{190}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2$ , calculado: C 76.32, H 10.31, N 3.02, S 3.45; encontrado: C 76.30, H 10.35, N 3.11, S 3.40.



**5. CONCLUSIONES.**

## **CONCLUSIONES.**

1. Las estructuras policaténares que incorporan la unidad benzobistiazol resultaron ser adecuadas para la formación de diferentes tipos de organizaciones supramoleculares. Este tipo de estructuras moleculares resultaron ser versátiles, ya que junto a las mesofases termótropas, también permitieron la formación de agregados supramoleculares en disolución, dando origen a geles físicos (organogeles).
2. Las variaciones estructurales en el diseño molecular de los compuestos policaténares resultaron ser cruciales en la auto-organización supramolecular, así:

Los ésteres:

- Tetracatenares, alquilados en las posiciones 3 y 5 (meta y meta) no favorecen la inducción de mesofases termótropas.
- Tetracatenares, alquilados en las posiciones 3 y 4 (meta y para) inducen amplios intervalos de mesofases termótropas con ordenamientos de tipo  $Col_h$ .
- Hexacatenares, alquilados en las posiciones 3, 4 y 5 (meta, para y meta) inducen pequeños intervalos de mesofase termótropas con ordenamientos de tipo  $Col_r$ .

Las amidas:

- Tetracatenares, alquiladas en las posiciones 3 y 5 (meta y meta) no favorecen la inducción de mesofases termótropas al igual que en los ésteres análogos

## Conclusiones

- Tetracatenares, alquiladas en las posiciones 3 y 4 (meta y para) presentan elevadas temperaturas de fusión coincidentes con sus temperaturas de descomposición, por lo cual no fue posible estudiar su comportamiento mesomorfo.
  - Hexacatenares, alquiladas en las posiciones 3, 4 y 5 (meta, para y meta) inducen moderados intervalos de mesofase termótropas  $Col_{hex}$  con alineamiento homéotropo, es decir que se forma un monodominio en donde las columnas nanosegregadas orientan sus ejes columnares perpendicular al sustrato, lo cual es un excelente resultado para posibles aplicaciones tales como la fabricación de dispositivos, ejemplo celdas fotovoltaicas y diodos orgánicos emisores de luz OLED, etc.
3. La amida hexacatenar **11c** resultó ser un gelificante en determinados disolventes orgánicos como resultado de agregados moleculares con morfologías fibrilares. Esta amida presentó gran poder de retención de disolvente a concentraciones cercanas al 1%.
  4. Las amidas hexacatenares **11a-c** presentaron propiedades reológicas adecuadas, que permitieron la manufactura de fibras estables que mantienen el orden columnar de la mesofase a lo largo de la fibra, ofreciendo la posibilidad de actuar como un semiconductor monodimensional.
  5. Los ésteres y amidas polícatenares manifiestan elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia como resultado de la incorporación de la unidad de benzobistiazol, haciendo de estos materiales potenciales emisores de luz.
  6. El color de emisión de las amidas en estado sólido puede ser sintonizado desde el azul al amarillo en un proceso reversible, al pasar desde su estructura neutra a una protonada, Esta propiedad es de real importancia para aplicaciones tales como sensores fluorescentes.

## **Conclusiones**

7. Los organogeles de **11c** resultaron ser fotoluminiscentes de color azul. Estos materiales fotoluminiscentes blandos últimamente están siendo investigados para aplicaciones en fotónica.
8. Se logró obtener dos precursores derivados del benzobistiazol (bis-fenol y bis-anilina), que poseen elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia. Estos precursores bi-funcionales, resultan ser moléculas interesantes para la síntesis de nuevos materiales, ya sea en el campo de los cristales líquidos, polímeros, etc.

