



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**MATERIALES LÍQUIDO CRISTALINOS TIPO ESTRELLA 1,3,5-
TRIAZINATRIÉTERES Y 1,3,5-BENZOTRIÉSTERES CON SUBUNIDADES
DERIVADAS DE 1,3,4-TIADIAZOL**

Memoria de Título para optar al Título Profesional de Químico y al Grado Académico de
Licenciado en Química



Felipe Andrés Olate Moya

Marzo 2014

Profesora Directora
Dra. María Parra Matus de la Parra

Profesor Codirector
Dr. Jorge Vergara Catalán



Amis Padres...

CALIFICACIÓN DE LA MEMORIA DE TÍTULO

En Concepción, el día ____ de _____ de 2014, el Sr. Felipe Andrés Olate Moya rindió su examen de grado para optar al grado académico de Licenciado en Química y al título profesional de Químico, presentando la memoria de título “MATERIALES LÍQUIDO CRISTALINOS TIPO ESTRELLA 1,3,5-TRIAZINATRIÉTERES Y 1,3,5-BENZOTRIÉSTERES CON SUBUNIDADES DERIVADAS DE 1,3,4-TIADIAZOL”.

La comisión de examen de grado acordó _____ este examen con una calificación de _____, en la escala de 1,0 a 7,0.



Profesor Director
Dra. María Parra

Profesor Codirector
Dr. Jorge Vergara

Miembro comisión
Dr. Mohamed Dahrouch

Miembro comisión
Dr. Yanko Moreno

Secretario Académico
Dr. Claudio Jiménez

Vicedecano
Dr. Eduardo Pereira

AGRADECIMIENTOS

En los últimos seis años se ha desarrollado uno de los capítulos más importantes de mi historia en el que no sólo he descubierto una profesión que me apasiona, he crecido y madurado como persona y siento que mi mente es más amplia y pequeña a la vez. El principio y fin de esta etapa se debe fundamentalmente al esfuerzo de mi familia, en particular al sacrificio y afecto de mis padres Luz Moya y Carlos Olate, son mi base y ejemplo de vida, todo los valores y aspectos buenos que se puedan encontrar en mí proviene de ellos (lo demás corre por mi cuenta), por aquello es que mi mayor agradecimiento hacia ellos.

En el trayecto lineal de este capítulo me he encontrado con distintos personajes que tendrán lugar en mi deficiente memoria. Estas instancias son injustas para quienes han interactuado conmigo en roles más bien secundarios, a ellos también agradezco, tanto a los personajes anecdóticos como también a aquellos compañeros de química y otras carreras que conozco menos. Pero es evidente que los lazos son más fuertes con aquellos de la generación 2008 ± 1 y con aquellas personas que compartí cada día un almuerzo, un café, una mesa de pool o un buen momento. Agradezco especialmente a la amistad de Jorge “Rocky” Balvoa contertulio y compañero de universidad, de pool y de afición por el séptimo arte (la película queda pendiente, siempre y cuando yo sea el director). También agradezco cada error cometido y circunstancia decepcionante ya que en cierta forma contribuyó en mi aprendizaje.

Hace dos años y medio tuve la oportunidad de ingresar al Laboratorio de Cristales Líquidos, considerando mis puntos débiles en cuanto al conocimiento de química orgánica, mi decisión de participar en ésta área fue un gran desafío personal. Sin embargo, no existe un ápice de arrepentimiento ya que fui acogido en un grupo de personas con las que el aprender química orgánica se hizo mucho más grato que en el aula. Mi gratitud en especial a la profesora María Parra que siempre dispuso de su tiempo ante cualquier duda o consulta que tuve, agradezco su exigencia y honestidad ante todo, que me hace sentir afortunado de haber sido su alumno tesista. Agradezco también a mi profesor codirector Jorge Vergara quien me entregó sus conocimientos y experiencia que me permitió salir de los problemas que aparecieron en el camino. Especialmente agradezco a todos mis compañeros de laboratorio que siempre fabricaron una atmósfera grata al momento de trabajar y compartir, en particular al alma del laboratorio, el primo Enzo Díaz que no sólo fue como un tercer profesor guía

aportando con sus acertados consejos y conocimientos, sino que siempre aportó su alegría y preocupación por sus compañeros. Buenos momentos vividos quedan en mi memoria, los congresos, las comidas, las bromas y los experimentos improvisados que se nos ocurrían. Agradezco también al personal y profesores del Departamento de Química Orgánica por su disposición, buena voluntad y calidez humana, en especial a los profesores Mohamed Dahrouch y Paulina Hidalgo. Como también agradezco a aquellos profesores cuya ayuda y conocimiento entregado fue fundamental en el desarrollo de este trabajo, a la profesora Susana Sánchez quien dispuso de su tiempo y recursos para realizar los estudios de fluorescencia en estado sólido, al profesor Joaquín Barberá y al grupo de Cristales Líquidos de la Universidad de Zaragoza, España, por toda su ayuda en cuanto a caracterización de compuestos y estudios de difracción de rayos X, al profesor Julio Sánchez quien ofreció su ayuda para realizar las mediciones de voltametría cíclica, al profesor Héctor Mansilla y su grupo de laboratorio que ofreció las facilidades para realizar las mediciones espectrofotométricas, a la profesora Vilma Sanhueza por los conocimientos entregados y su ayuda en lo referente a microscopía electrónica y al profesor Yanko Moreno por dejarme participar de sus clases de rayos X como oyente hace algún tiempo y tener siempre la disposición ante cualquier consulta. Adicionalmente, agradezco a los profesores de todas las áreas que aportaron parte de su conocimiento que fueron herramienta de apoyo en el desarrollo de esta tesis.

Finalmente, agradezco al Proyecto Fondecyt 1100140 por financiamiento otorgado, al proyecto MECESUP UCO 087 por financiamiento en los análisis de resonancia magnética nuclear, al Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad de Concepción por las mediciones espectrofluorométricas en estado sólido y al *Laboratory for Fluorescence Dynamics, Irvine, CA, EE.UU.*, por las mediciones de tiempo de vida de fluorescencia.

En resumen, agradezco todas las circunstancias acontecidas y a cada persona que se cruzó en mi camino en este episodio de mi vida.

RESUMEN

Desde mediados del siglo XX los materiales líquido cristalinos han contribuido con sus propiedades únicas en el desarrollo científico y tecnológico. Los cristales líquidos que presentan mesofases columnares han sido foco de un creciente interés debido al alto grado de orden en su empaquetamiento molecular y su comportamiento como conductores unidimensionales de cargas, teniendo aplicaciones en fotónica, optoelectrónica y otras áreas. En cuanto a arquitectura molecular, los mesógenos tipo estrella son interesantes de estudiar ya que su simetría y cambios conformacionales pueden dar lugar a mesofases columnares con atractivas propiedades fisicoquímicas tales como empaquetamiento de alta eficiencia, fotoluminiscencia o mesomorfismo a temperatura ambiente.

En la presente memoria de título se exhibe la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades físicas de una serie de nuevos mesógenos tipo estrella con núcleos trifuncionales de 1,3,5-triazinatriéter y de 1,3,5-benzotriéster, incluyendo 1,3,4-tiadiazol como unidades repetitivas y alquioxibencenos como cadenas periféricas. Los compuestos sintetizados han sido caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de *Fourier*, resonancia magnética nuclear de protones y de carbono trece, espectrometría de masa, análisis elemental y para el caso de los mesógenos tipo estrella sintetizados se realizaron estudios de calorimetría diferencial de barrido, microscopía óptica de luz polarizada y difracción de rayos X con temperatura variable para determinar sus rangos mesomorfos, entalpías de transición de fases y tipo de orden molecular en la mesofase. Las propiedades fotofísicas de los compuestos tipo estrella sintetizados se estudiaron mediante espectroscopía UV-Visible y espectrofluorometría, en tanto las propiedades electroquímicas de los mesógenos tipo estrella fueron estudiadas mediante voltametría cíclica.

Se logró sintetizar nueve mesógenos de los cuales cinco corresponden a estructuras tipo estrella con fluorescencia entre baja y moderada. Los mesógenos tipo estrella presentan mesofases columnares y en algunos casos con alineamiento homeotrópico, tanto el mesomorfismo como la fluorescencia en estos sistemas son altamente dependiente del número, posición y largo de las cadenas periféricas. Finalmente, los estudios electroquímicos y fotofísicos indican que los compuestos poseen características de un material tipo *n* que sumado al alto grado de orden, alineamiento molecular y fluorescencia, se proyectan como buenos candidatos a utilizarse en dispositivos optoelectrónicos.

ABSTRACT

Since mid-twentieth century the liquid crystalline materials have contributed with their unique properties in scientific and technological development. The liquid crystals with columnar mesophases have been the focus of increasing interest due to high order degree in their molecular packing and their behavior as one dimensional charge transfer, having applications in photonics, optoelectronics and other fields. Regarding molecular architecture, the study of star-shaped mesogens are interesting because its symmetry and conformational changes may lead to columnar mesophases with attractive physicochemical properties such as highly efficient self-assembly, photoluminescence or mesomorphism at room temperature.

The present thesis work displays synthesis, characterization and study of the physical properties of a series of new star-shaped mesogens with 1,3,5-triazinetriether and 1,3,5-benzotriester trifunctional cores, including 1,3,4-thiadiazole as repeating units and alkyloxybenzenes as peripheral chains. The synthesized compounds have been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, proton and carbon thirteen nuclear magnetic resonance, mass spectrometry, elemental analysis and for the case of the synthesized star-shaped mesogen differential scanning calorimetry, polarized light optical microscopy and X-ray diffraction with variable temperature studies were performed to determine their mesomorphic range, the phase transition enthalpies and type of molecular order in the mesophase. The photophysical properties of the synthesized star-shaped compounds were studied by UV-Visible spectroscopy and spectrofluorometry, while the electrochemical properties of the star-shaped mesogens were studied by cyclic voltammetry.

The syntheses of nine mesogens were achieved, in which five correspond to star-shaped structures between low and moderate fluorescence. The star-shaped mesogens exhibit columnar mesophases and in some cases with homeotropic alignment, both mesomorphism and fluorescence in these systems are highly dependent on the number, position and length of the peripheral chains. Finally, electrochemical and photophysical studies indicate that compounds have characteristics of a **n**-type material that added to the high order degree, molecular alignment and fluorescence, are projected as good candidates to be used in optoelectronic devices.

ACRÓNIMOS Y ABREVIACIONES

| | |
|----------------------|--|
| ^{13}C RMN | Resonancia magnética nuclear de carbono trece |
| ^1H RMN | Resonancia magnética nuclear de protones |
| <i>a</i> | Parámetro de celda hexagonal |
| AA'BB' | Sistema de spin para grupos químicamente equivalentes y magnéticamente no-equivalentes |
| arom. | Aromático |
| CHex | Ciclohexano |
| Col _h | Columnar hexagonal |
| Col _h hom | Columnar hexagonal homeotrópica |
| Colx | Columnar |
| Colx _{hom} | Columnar homeotrópica |
| Cr | Sólido cristalino |
| <i>d</i> | Distancia |
| DCC | N,N'-diciclohexilcarbodiimida |
| DCM | Diclorometano |
| <i>dif.</i> | Halo difuso |
| DMAP | 4-dimetilaminopiridina |
| DMF | N,N-dimetilformamida |
| DMSO-d ₆ | Dimetilsulfóxido deuterado |
| DPTS | 4-toluensulfonato de 4-dimetilaminopiridinio |
| DRX | Difracción de rayos X |
| DSC | <i>Differential Scanning Calorimetry</i> |
| E _{1/2} | Potencial medio |
| E _g | Energía del <i>gap</i> HOMO-LUMO |
| E _{OX} | Potencial de oxidación |
| E _T | Energía molar de transición electrónica |
| E _T (30) | Índice de polaridad |
| Et ₃ N | Trietilamina |
| <i>f</i> | Frecuencia de modulación |
| FLIM | <i>Fluorescence lifetime imaging</i> |
| FOC | Par redox ferroceno/ferrocenio |
| FT-IR | Espectroscopía infrarroja con transformada de <i>Fourier</i> |
| G | Estado vítreo, coordenada polar del fasor |
| <i>h</i> | Espesor del disco columnar |
| <i>hk</i> | Índices de <i>Miller</i> |
| HOMO | <i>Highest occupied molecular orbital</i> |
| ICT | <i>Intramolecular charge transfer</i> |
| Iso | Líquido isotrópico |
| LUMO | <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> |

| | |
|----------------------------|---|
| M | Masa molar, demodulación de onda |
| m | Multiplete |
| MALDI/TOF-MS | <i>Matrix-assisted laser desorption ionization/Time of flight-Mass spectrometry</i> |
| N_A | Número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ [mol ⁻¹]) |
| NMP | 1-metil-2-pirrolidona |
| OFET | <i>Organic field-effect transistor</i> |
| OLED | <i>Organic light emitting diode</i> |
| Pf | Punto de fusión |
| pH | Potencial de hidrógeno |
| POM | <i>Polarized optical microscopy</i> |
| Rend | Rendimiento |
| RL | Reactivo de <i>Lawesson</i> |
| S | Coordenada polar del fasor |
| S_N1 | Sustitución nucleofílica unimolecular |
| S_N2 | Sustitución nucleofílica bimolecular |
| S_NAr | Sustitución nucleofílica aromática |
| t | Triplete, tiempo |
| t.amb. | Temperatura ambiente |
| TBAPF₆ | Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio |
| T_d | Temperatura de descomposición |
| TGA | <i>Thermogravimetric analysis</i> |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TMS | Tetrametilsilano |
| Tol | Tolueno |
| UV-VIS | Espectrofotometría ultravioleta-visible |
| V | Volumen |
| ω | Frecuencia de modulación angular |
| Z | Número de moléculas por entidad discótica |
| δ | Desplazamiento químico |
| ΔT | Rango mesomorfo |
| ϵ | Absortividad molar |
| $\lambda_{\text{max-abs}}$ | Longitud de onda de máxima absorción |
| $\lambda_{\text{max-em}}$ | Longitud de onda de máxima emisión |
| ρ | Densidad |
| τ | Tiempo de vida de fluorescencia |
| Φ_F | Rendimiento cuántico de fluorescencia |
| Φ | Desfase de onda |

ÍNDICE GENERAL

| | | |
|-------------|--|-----------|
| I. | INTRODUCCIÓN | 1 |
| | 1. <i>Über fließende Kristalle</i> | 1 |
| | 2. Cristales líquidos columnares | 1 |
| | 3. Mesógenos tipo estrella | 4 |
| | 4. Mesógenos tipo estrella derivados de 1,3,5-triazina y de 1,3,5-benzotriéster | 5 |
| | 5. Mesógenos fluorescentes | 8 |
| | 6. Planteamiento | 9 |
| II. | HIPÓTESIS Y OBJETIVOS | 11 |
| | 1. Hipótesis | 11 |
| | 2. Objetivos | 11 |
| | 2.1 Objetivo general | 11 |
| | 2.2 Objetivos específicos | 11 |
| III. | PARTE EXPERIMENTAL | 14 |
| | 1. Síntesis y caracterización | 14 |
| | 1.1 Síntesis y caracterización de di- y tri-alkiloxifenilhidrazidas | 14 |
| | 1.2 Síntesis y caracterización de cloruro de 4-benciloxibenzoílo | 16 |
| | 1.3 Síntesis y caracterización de promesógenos 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol | 17 |
| | 1.4 Síntesis y caracterización de compuestos tipo estrella tris(ariloxi-1,3,4-tiadiazol)-1,3,5-triazina | 21 |
| | 1.5 Síntesis y caracterización de compuestos tipo estrella 1,3,5-benceno-tri-carboxilato de tris(aril-1,3,4-tiadiazol) | 23 |
| | 2. Propiedades mesomorfas | 27 |
| | 3. Propiedades fotofísicas | 28 |
| | 4. Propiedades electroquímicas | 29 |
| IV. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 31 |
| | 1. Síntesis | 31 |
| | 2. Propiedades térmicas y mesomorfas | 34 |
| | 2.1 Precursores 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol | 35 |
| | 2.2 Compuestos finales tipo estrella | 36 |
| | 2.3 Estudios de Difracción de Rayos X | 37 |
| | 2.4 Alineamiento homeotrópico | 43 |
| | 3. Propiedades fotofísicas | 47 |
| | 3.1 Absorción en el UV-Vis | 47 |
| | 3.2 Fluorescencia en solución | 48 |
| | 3.3 Solvatofluorocromismo | 51 |
| | 3.4 Fluorescencia en estado sólido | 55 |
| | 3.5 Tiempo de vida de fluorescencia | 57 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 4. Propiedades electroquímicas | 62 |
| V. CONCLUSIONES | 64 |
| VI. APÉNDICE | 66 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Transiciones de fase de un mesógeno termótropo. | 1 |
| Figura 2. Principales redes bidimensionales de mesofases columnares: (a) columnar hexagonal, (b) y (d) columnar rectangular, (c) columnar oblicua y (e) columnar cuadrada. | 2 |
| Figura 3. Estructuras moleculares que por autoensamble pueden conducir a mesofases columnares. | 3 |
| Figura 4. Moléculas tipo estrella. | 4 |
| Figura 5. Conformaciones de mesógenos tipo estrella con uniones éster. A) Forma de E y B) Forma de cono. | 6 |
| Figura 6. Modelo de posible auto-empaquetamiento de un mesógeno tipo estrella con uniones éster y conformación con forma de E. | 6 |
| Figura 7. Estructura serie de 1,3,5-triazinatriéter derivados (R= OC _n H _{2n+1} o H; n= 10, 12 y 14). | 9 |
| Figura 8. Estructura serie de 1,3,5-benzotriéster derivados (R= OC _n H _{2n+1} o H; n= 10, 12 y 14). | 10 |
| Figura 9. Ruta sintética de precursores di- y tri-alquinoxifenilhidrazidas. | 15 |
| Figura 10. Ruta sintética del precursor cloruro de 4-benciloxibenzoílo. | 17 |
| Figura 11. Ruta sintética de precursores promesógenos 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol. | 18 |
| Figura 12. Ruta sintética de compuestos tipo estrella tris(ariloxi-1,3,4-tiadiazol)-1,3,5-triazina. | 21 |
| Figura 13. Ruta sintética de compuestos tipo estrella 1,3,5-benceno-tri-carboxilato de tris(aril-1,3,4-tiadiazol). | 24 |
| Figura 14. Síntesis de 10a10 promovida por N,N'-diclohexilcarbodiimida. | 25 |
| Figura 15. Montaje experimental para observación de muestras mediante microscopio óptico de luz polarizada con portaobjeto de temperatura variable. | 27 |
| Figura 16. Montaje cubeta electrolítica para las mediciones mediante voltametría cíclica. | 30 |
| Figura 17. Mecanismo de reacción en la formación de cloruros de ácido mediante cloruro de oxalilo catalizada con N,N-dimetilformamida. | 31 |
| Figura 18. Microfotografías de texturas observadas por enfriamiento desde el estado isotrópico mediante POM de los compuestos: 8a10 a 128 [°C] (a), 8a12 a 132 [°C] (b), 8a14 a 124 [°C](c), 8b10 a 112 [°C] (d), 9a10 a 100 [°C] (e), 9a12 a 126 [°C] (f), 9b10 a 53[°C] (g), 10a10 a 190 [°C] (h) y 10a12 a 170 [°C] (i). | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. Entidad discótica dimérica del compuesto 9a10 . | 41 |
| Figura 20. Modelo de auto-ensamble propuesto para 9a10 y 9a12 en una mesofase columnar hexagonal. Donde a es el parámetro reticular del sistema hexagonal y h es el espesor del disco. | 42 |
| Figura 21. Microfotografías de texturas observadas por enfriamiento desde el estado isotrópico mediante POM, alineamiento homeotrópico de los compuestos 9a12 , 9b10 y 10a12 (a, c y e respectivamente) y alineamiento homogéneo de los compuestos 9a12 , 9b10 y 10a12 (b, d y f respectivamente). | 44 |
| Figura 22. Anclaje por interacción cara a cara del disco columnar con sustrato (a), anclaje lateral del disco columnar con el sustrato (b), alineamiento homeotrópico de mesofases columnares (c) y alineamiento homogéneo de mesofases columnares (d). | 45 |
| Figura 23. Microfotografía mediante POM de fibra fabricada a partir del compuesto 9b10 . | 46 |
| Figura 24. Observación a través de POM de fibra del compuesto 9b10 a distintos ángulos. | 46 |
| Figura 25. Absorción (líneas punteadas) y emisión (líneas sólidas) normalizada de compuestos tipo estrella 9a-c . | 48 |
| Figura 26. Intensidad de emisión comparativa entre precursores fenólicos 8a-c y compuestos tipo estrella 9a-c . | 49 |
| Figura 27. Absorción (líneas punteadas) y emisión (líneas sólidas) normalizada de compuestos tipo estrella 10a-c . | 50 |
| Figura 28. Intensidad de emisión comparativa entre precursores fenólicos 8a-c y compuestos tipo estrella 10a-c . | 51 |
| Figura 29. Intensidad de emisión de fluorescencia de los compuestos 9a12 y 10a12 en solventes de distinta polaridad. | 53 |
| Figura 30. Representaciones gráficas de la dependencia de la fluorescencia con la polaridad del solvente. | 54 |
| Figura 31. Espectros de emisión de compuestos tipo estrella 9a-c medidos en solución (líneas segmentadas) y medidos en estado sólido (líneas sólidas). | 55 |
| Figura 32. Espectros de emisión de compuestos tipo estrella 10a-c medidos en solución (líneas segmentadas) y medidos en estado sólido (líneas sólidas). | 56 |
| Figura 33. Representación método del fador. Gráfico del fador con coordenadas $S = M \cos \phi$ and $G = M \sin \phi$ (A). Correlación entre los pixeles de una imagen y el gráfico del fador; fadores mono-exponenciales se localizan sobre el círculo universal y los decaimientos multiexponenciales se representan dentro de este (B). Un fador de un decaimiento multiexponencial (dentro del círculo universal) puede ser la combinación lineal de diferentes pares de fadores (C). | 58 |
| Figura 34. Imagen de intensidad FLIM (A) y Análisis del fador (B) para el estándar de fluoresceína. | 59 |
| Figura 35. Imagen de intensidad (A) y Análisis del fador (B) de compuestos tipo estrella sintetizados. | 60 |

| | |
|--|----|
| Figura 36. Análisis del fasor para tres muestras simultáneamente. | 61 |
| Figura 37. Voltamogramas cíclicos de los mesógenos tipo estrella sintetizados (utilizando DCM como solvente). | 62 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla I. Transiciones de fases, entalpías asociadas (entre paréntesis) y estabilidad térmica. | 34 |
| Tabla II. Parámetros estructurales de mesógenos tipo estrella. | 38 |
| Tabla III. Datos de absorción UV-Visible y emisión de fluorescencia. | 47 |
| Tabla IV. Datos de solvatofluorocromismo. | 52 |
| Tabla V. Tiempo de vida de fluorescencia (τ). | 61 |
| Tabla VI. Potenciales de oxidación y niveles energéticos HOMO-LUMO. | 63 |
| Tabla VII. Espectrogramas de fluorescencia en estado sólido. | 66 |





«El pensamiento muere en la boca»

Nicanor Parra

I. INTRODUCCIÓN

Esta sección presenta una revisión de aspectos históricos y fundamentos teóricos generales entorno a los cristales líquidos. Adicionalmente, se muestra el estado del arte respecto a sistemas líquidos cristalinos tipo estrella derivados de 1,3,5-triazina y benzotriésteres reportados en los últimos años.

1. *Über fließende Kristalle*

Hablar de la historia de los cristales líquidos nos remonta a 1888 cuando el botánico Friedrich Reinitzer descubre lo que parece ser una sustancia con dos puntos de fusión, Reinitzer contacta al físico Otto Lehmann quien en 1889 publica *Über fließende Kristalle* donde introduce el concepto de fluidos cristalinos.¹ En las primeras décadas del siglo XX se desarrolló el estudio de las propiedades líquido cristalinas, pero no es hasta los 60' cuando se masifica industrialmente la utilización de cristales líquidos.² Hoy en día cuatro mil millones de personas utilizan dispositivos móviles con pantallas de cristal líquido.³

2. Cristales líquidos columnares

Los materiales líquido cristalinos son fluidos que poseen cierto grado de orden molecular de tipo orientacional como en las fases nemáticas, o de tipo orientacional y posicional como en las fases esmécticas, lamelares y columnares.⁴

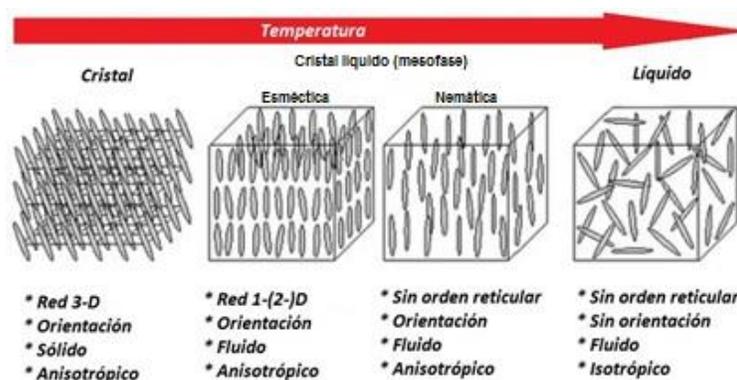


Figura 1. Transiciones de fase de un mesógeno termótrope.

¹ W. Haase, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 579, (2005).

² S. T. Lagerwall, *Liquid Crystals*, 1-32, (2013).

³ T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2-14, (2013).

⁴ J. A. Moreno-Razo, E. J. Sambriski, N. L. Abbott, J. P. Hernández-Ortiz and J. J. de Pablo, *Nature*, **485**, 86-89, (2012).

Las fases columnares son mesofases que se ordenan en una red bidimensional de columnas con el eje columnar paralelo uno de otro. Entre las fases columnares se puede diferenciar distintos tipos de ordenamientos reticulares, los más comunes son las fases columnares hexagonales, columnares rectangulares y columnares oblicuas.⁵

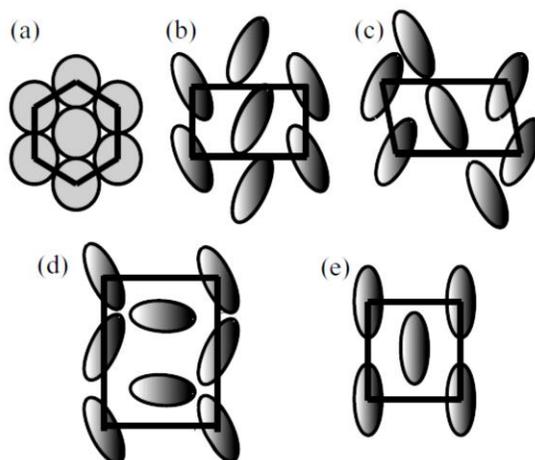


Figura 2. Principales redes bidimensionales de mesofases columnares: (a) columnar hexagonal, (b) y (d) columnar rectangular, (c) columnar oblicua y (e) columnar cuadrada.

Históricamente se ha asociado la formación de fases columnares a mesógenos discóticos, no obstante, es sabido que otras estructuras moleculares como moléculas policaténas, tipo banana, tipo estrella u otras no convencionales también pueden adquirir un ordenamiento columnar mediante nanosegregación y asociación molecular para dar lugar al disco columnar (Figura 3).^{6, 7, 8, 9} La forma en que el disco columnar interactúa con el sustrato del mesógeno determina el alineamiento columnar como planar cuando las columnas son paralelas al sustrato o como homeotrópico cuando las columnas son perpendiculares al sustrato.¹⁰ Los mesógenos con fases columnares han despertado gran interés debido al alto grado de orden molecular, la red bidimensional de las fases columnares forma canales de flujo unidimensionales actuando potencialmente como transportador de electrones o “agujeros” en dispositivos

⁵ C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8828-8878, (2013).

⁶ F. Vera, J. L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 781-796, (2009).

⁷ J. Tang, R. Huang, H. Gao, X. Cheng, M. Prehm, C. Tschierske, *RSC Adv.*, **2**, 2842-2847, (2012)

⁸ L.-L. Lai, C.-H. Lee, L.-Y. Wang, K.-L. Cheng, H.-F. Hsu, *J. Org. Chem.*, **73**, 485-490, (2008).

⁹ K. C. Majumdar, N. De, B. Roy, A. Bhaumik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **548**, 164-171, (2011).

¹⁰ T. V. Basova, A. Hassan, M. Durmus, A.G. Gürek, V. Ahsen, *Synthetic Metals*, **161**, 1996-2000, (2011).

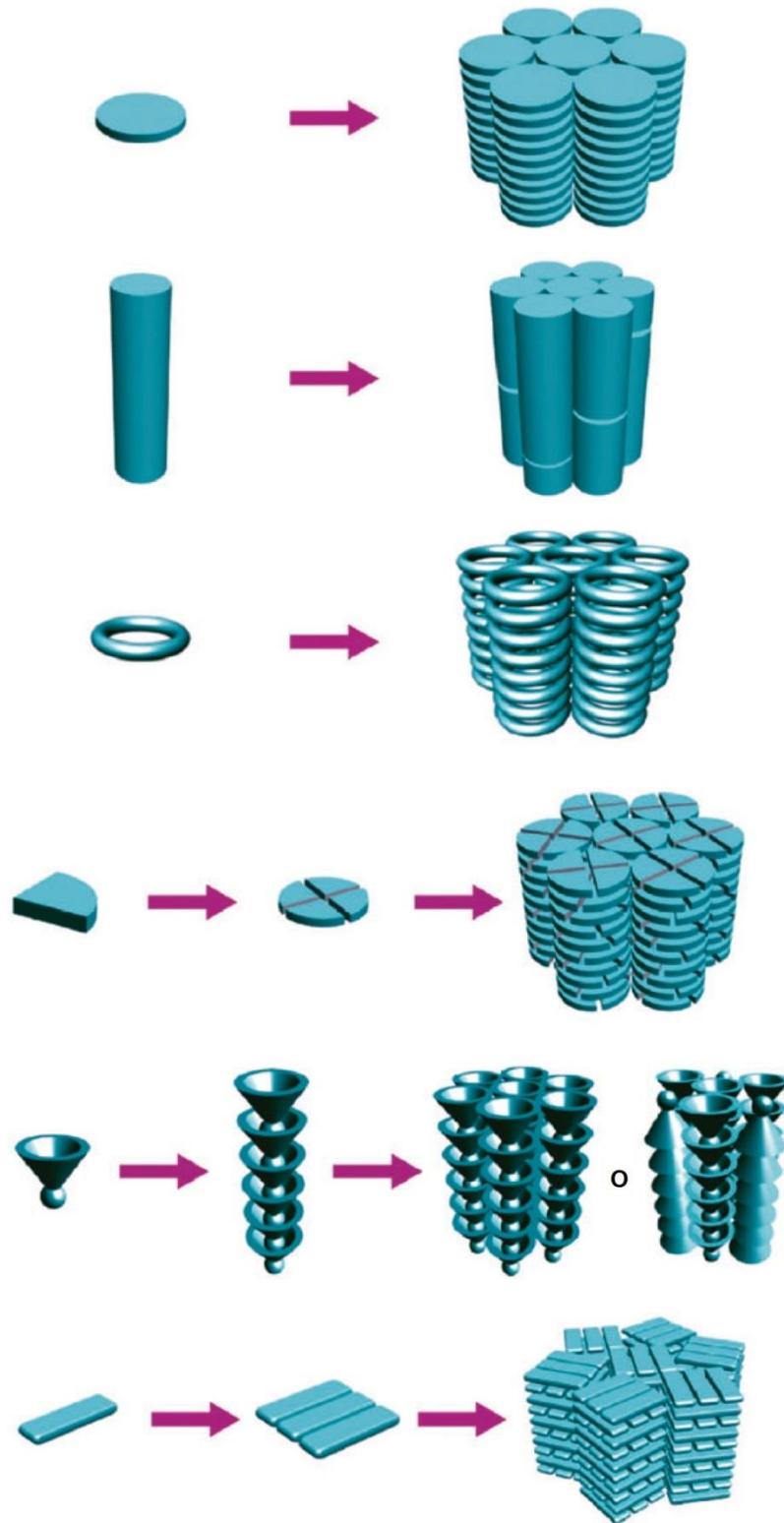


Figura 3. Estructuras moleculares que por autoensamble pueden conducir a mesofases columnares.

electrónicos como OLEDs, OFETs y celdas fotovoltaicas orgánicas,^{11, 12, 13, 14} siendo el alineamiento columnar homeotrópico un factor preponderante en la fabricación de estos dispositivos.¹⁵ Por otro lado este tipo de mesógenos ha encontrado aplicaciones en nanotecnología, catálisis y elastómeros debido a su capacidad de inducir el orden a otras moléculas mediante interacciones no covalentes.¹⁶

3. Mesógenos tipo estrella

Las moléculas tipo estrella se constituyen en forma general de un núcleo central unido a varios “brazos” como unidades repetitivas que en sus extremos poseen cadenas periféricas generalmente de tipo alifáticas (Figura 4). La arquitectura molecular de este tipo de mesógeno ofrece versatilidad en su síntesis que permite incorporar variados grupos funcionales modelando así las propiedades físicas y químicas deseadas.¹⁷

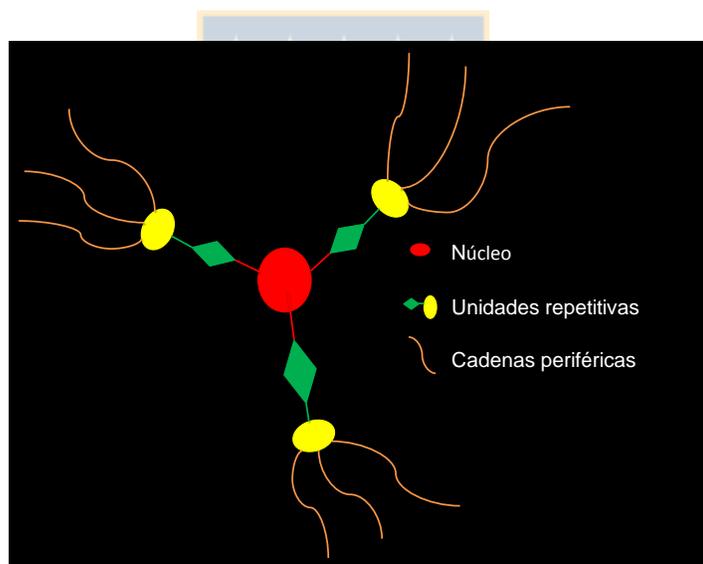


Figura 4. Moléculas tipo estrella.

¹¹ M. Kivala, W. Pisula, S. Wang, A. Mavrinskiy, J.-P. Gisselbrecht, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **19** (25), 8117-8128, (2013).

¹² R. J. Bushby, K. Kawata, *Liquid Crystals*, **38** (11-12), 1415-1426, (2011).

¹³ L. Wang, S.-Y. Park, S.-M. Kim, S. Yoon, S.-H. Lee, E. Lee, K.-U. Jeong, M.-H. Lee, *Liquid Crystals*, **39** (7), 795-801, (2012).

¹⁴ Q. Zheng, G.Fang, W. Bai, N. Sun, P. Qin, X. Fan, F. Cheng, L. Yuan, X. Zhao, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 2200-2205, (2011).

¹⁵ W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1179-1202, (2009).

¹⁶ E.-K. Fleischmann, R. Zentel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (34), 8810-8827, (2013).

¹⁷ M. Lehmann, *Chem. Eur. J.*, **15**, 3638-3651, (2009).

Las rutas sintéticas que generalmente se utilizan pueden ser de manera convergente o bien de manera divergente, de esta manera se puede obtener distintas estructuras tipo estrella variando la flexibilidad y ramificación de sus brazos.¹⁸ Varios autores han descrito mesógenos tipo estrella que en general presentan mesofases columnares y esmécticas,^{19,20,21} la flexibilidad de los brazos de algunas moléculas tipo estrella da lugar a cambios conformacionales en virtud de optimizar la distribución estérica, esto conduce a la formación de agregados de dos o más moléculas en un disco o semidisco dando origen a ordenamientos supramoleculares columnares mediante autoensamble.²² Mesógenos que incluyen heterociclos en su estructura pueden estabilizar sus mesofases debido a los momentos dipolares permanentes y polarizabilidad que imparten heteroátomos como el oxígeno, nitrógeno y azufre.^{23, 24} Además, incorporar grupos heterocíclicos en sitios estratégicos de la estructura tipo estrella puede dar lugar a sistemas *push/pull* o dador/aceptor de electrones que mediante conjugación inducen transferencia de carga intramolecular (ICT) en el estado excitado, promoviendo fenómenos fotoluminiscentes y movilidad de cargas.^{18, 25, 26}

4. Mesógenos tipo estrella derivados de 1,3,5-triazina y de 1,3,5-benzotriéster

En la última década varios autores han reportado trabajos en torno a mesógenos tipo estrella con 1,3,5-triazina (o s-triazina) como núcleo central, en ellos se describe la formación de mesofases columnares con este tipo de estructuras con amplio rango mesomorfo y bajos puntos de fusión, siendo cristal líquido inclusive a temperatura ambiente.^{27,28,29} Las características electroceptoras de la triazina sumado a un sistema

¹⁸ A. L. Kanibolotsky, I. F. Perepichkaz, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2695–2728, (2010).

¹⁹ S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4832-4887, (2007).

²⁰ Y.-H. Ooi, G.-Y. Yeap, C.-C. Han, H.-C. Lin, K. Kubo, M. M. Ito, *Liquid Crystals*, **40** (4), 516-527, (2013).

²¹ A. S. Achalkumar, U. S. Hiremath, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, C. V. Yelamaggad, *J. Org. Chem.*, **78**, 527-544, (2013).

²² T. Kato, T. Yasuda, Y. Kamikawa, M. Yoshio, *Chem. Commun.*, 729-739, (2009).

²³ S. Kotha, D. Kashinath, S. Kumar, *Tetrahedron Letters*, **49**, 5419–5423, (2008).

²⁴ X. Yang, H. Dai, Q. He, J. Tang, X. Cheng, M. Prehm, C. Tschierske, *Liquid Crystals*, **40** (8), 1028-1034, (2013).

²⁵ H. Meier, H. C. Holst, A. Oehlhof, *Eur. J. Org. Chem.*, 4173-4180, (2003).

²⁶ H. Detert, M. Lehmann, H. Meier, *Materials*, **3**, 3218-3330, (2010).

²⁷ B. Roy, N. De, K. C. Majumdar, *Chem. Eur. J.*, **18**, 14560-14588, (2012).

²⁸ C. J. Lee, S. J. Lee, J. Y. Chang, *Tetrahedron Letters*, **43**, 3863-3866, (2002).

²⁹ H. K. Dambal, C. V. Yelamaggad, *Tetrahedron Letters*, **53**, 186-190, (2012).

con alta conjugación electrónica han conducido a mesógenos fluorescentes con un alto rendimiento cuántico, utilizando dadores de electrones en los extremos de los brazos para generar el sistema *push/pull*.^{30, 31}

Estructuras mesogénicas tipo estrella derivadas de 1,3,5-benzotriéster han sido poco estudiadas, no obstante M. Lehmann y colaboradores en los últimos años han publicado distintos compuestos tipo estrella con núcleo de benceno trifuncional unido a sus brazos mediante uniones éster, obteniendo mesógenos con fases columnares.^{32,33} Debido a la libertad rotacional de la unión con el núcleo central, este tipo de compuestos cambia su conformación de tal manera que adoptan una conformación que les permite auto-empaquetarse molecularmente de manera eficiente al llenar los espacios, de esta forma se obtienen mesofases columnares altamente ordenadas y estables por amplio rango de temperaturas.³⁴

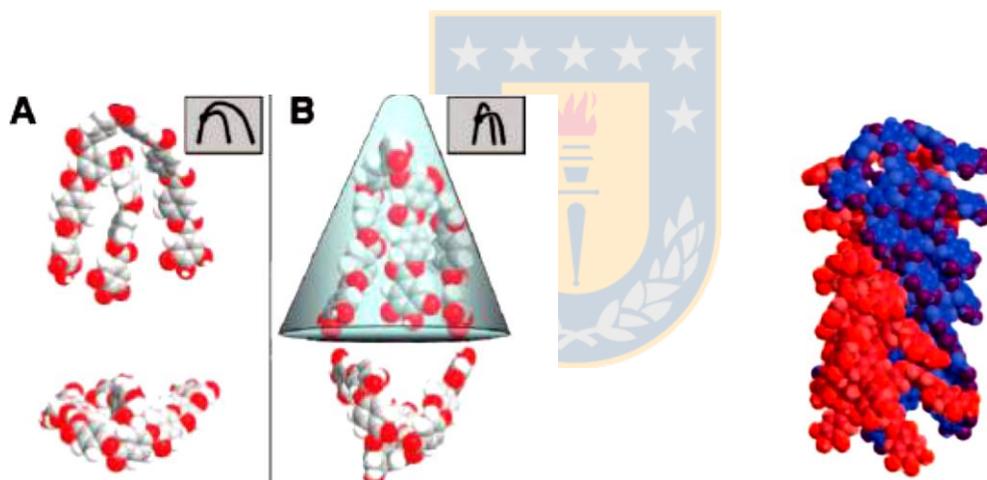


Figura 5. Conformaciones de mesógenos tipo estrella con uniones éster. A) Forma de **E** y B) Forma de cono.³⁵

Figura 6. Modelo de posible auto-empaquetamiento de un mesógeno tipo estrella con uniones éster y conformación con forma de **E**.³⁴

³⁰ C.-H. Lee, T. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **378**, 13-21, (2002).

³¹ E. Beltrán, J. L. Serrano, T. Sierra, R. Giménez, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7797-7805, (2012).

³² M. Lehmann, M. Jahr, *Org. Lett.*, **8** (4), 721-723, (2006).

³³ M. Lehmann, M. Jahr, J. Gutmann, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2995-3003, (2008).

³⁴ M. Lehmann, M. Jahr, F. C. Grozema, R. D. Abellon, L. D. A. Siebbeles, M. Müller, *Adv. Mater.*, **20**, 4414-4418, (2008).

En general las conformaciones más usuales que se han propuesto poseen “forma de E” y “forma de Cono”.³⁵ D. Lacey y colaboradores han reportado las propiedades de una serie de benceno 1,3,5-trisustituidos simétricamente y asimétricamente con uniones éster,³⁶ que exhibieron mesofases columnares hexagonales o columnares rectangulares dependiendo del sentido de la unión éster (-COO- y -OOC- respectivamente).

Se ha reportado varios mesógenos que incluyen el heterociclo 1,3,4-tiadiazol en su arquitectura molecular,^{37, 38, 39} de estos trabajos se concluye que la polarizabilidad del átomo de azufre y el momento dipolar permanente del heterociclo contribuye notablemente en la estabilización de mesofases. La incorporación de este heterociclo en mesógenos tipo estrella ha sido muy poco estudiada, así como su combinación con s-triazinas. M. Parra y colaboradores han publicado una serie de mesógenos tipo estrella benceno 1,3,5-trisamidas que contienen subunidades de 1,3,4-oxadiazol en sus unidades repetitivas,⁴⁰ la inclusión de este heterociclo deficiente en electrones, el número y largo de las cadenas periféricas influyó notablemente en las propiedades mesomorfas de los compuestos sintetizados, por lo tanto es posible modelar mesógenos tipo estrella utilizando la variación de la cantidad, posición y largo de las cadenas periféricas como control de las propiedades mesomorfas.

³⁵ M. Lehmann, M. Jahr, *Chem. Mater.*, **20** (17), 5453-5456, (2008).

³⁶ P. J. Stackhouse, A. Wilson, D. Lacey, M. Hird, *Liquid Crystals*, **37** (9), 1191-1203, (2010).

³⁷ M. L. Parra, C. G. Saavedra, P. I. Hidalgo, E. Y. Elgueta, *Liquid Crystals*, **35** (1), 55-64, (2008).

³⁸ K.-T. Lin, H.-M. Kuo, H.-S. Sheu, C. K. Lai, *Tetrahedron*, **69**, 9045-9055, (2013).

³⁹ R.C. Tandela, N. K. Patel, *Liquid Crystals*, **41** (4), 495-502, (2014).

⁴⁰ J. Barberá, M. A. Godoy, P. I. Hidalgo, M. L. Parra, J. A. Ulloa, J. M. Vergara, *Liquid Crystals*, **38** (6), 679-688, (2011).

5. Mesógenos fluorescentes

En general las interacciones intermoleculares inhiben la fluorescencia, es por aquello que los materiales líquido cristalinos frecuentemente no presentan una alta fluorescencia, no obstante, la correcta incorporación de cromóforos en la arquitectura molecular ha conducido a mesógenos con fluorescencia entre moderada y alta,^{41, 42, 43,} ⁴⁴ incluyendo estructuras moleculares tipo estrella.^{45, 46, 47}

Existen diversos factores que afectan la intensidad de emisión y rendimiento cuántico de la fluorescencia:⁴⁸

1. *pH*: si una molécula fluorescente posee grupos ionizables, su fluorescencia puede presentar una alta dependencia del pH del medio, incrementándose o suprimiéndose.
2. *Temperatura*: al incrementar la temperatura normalmente disminuye la fluorescencia por el aumento del *quenching* colisional. El efecto de la temperatura en mesógenos fluorescentes ha sido reportado, donde se confirma el comportamiento descrito.⁴⁹
3. *Viscosidad del solvente*: al incrementar la viscosidad del solvente generalmente aumenta la fluorescencia, ya que disminuyen las interacciones intermoleculares.
4. *Polaridad del solvente*: en este caso el efecto es más impredecible, aumentando o disminuyendo la intensidad de emisión y el rendimiento cuántico o desplazando la longitud de onda de emisión a mayores o menores energías. Estos cambios se relacionan con la energía de los estados electrónicos excitados y su interacción con el solvente, o como resultado de fenómenos de *quenching*.

⁴¹ H. Gallardo, G. Conte, P. A. Tuzimoto, B. Behramanda, F. Molin, J. Eccher, I. H. Bechtold, *Liquid Crystals*, **39** (9), 1099-1111, (2012).

⁴² I. Sánchez, M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Cano, C. Lodeiro, *New J. Chem.*, **34**, 2937-2942, (2010).

⁴³ C. R. Bhattacharjee, S. Chakraborty, G. Das, P. Mondal, *Liquid Crystals*, **39** (12), 1435-1442, (2012).

⁴⁴ L. Marin, A. Zabolica, M. Sava, *Soft Materials*, **11**, 32-39, (2013).

⁴⁵ P. Leriche, F. Piron, E. Ripaud, P. Frère, M. Allain, J. Roncali, *Tetrahedron Letters*, **50**, 5673-5676, (2009).

⁴⁶ D. D. Prabhu, N. S. S. Kumar, A. P. Sivadas, S. Varghese, S. Das, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 13071-13080, (2012).

⁴⁷ S. Varghese, N. S. S. Kumar, A. Krishna, D. S. S. Rao, S. K. Prasad, S. Das, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2064-2073, (2009).

⁴⁸ B.J. Clark, T. Frost, M.A. Russell, *UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation, data handling*, CHAPMAN & HALL, 28, (1993).

⁴⁹ A. Hayer, . de Halleux, A. Köhler, A. El-Garouhy, E. W. Meijer, J. Barberá, J. Tant, J. Levin, M. Lehmann, J. Gierschner, J. Cornil, Y. H. Geerts, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7653-7659, (2006).

5. *Quenching*: este fenómeno puede definirse como la disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia por efecto de interacciones intermoleculares. Esto incluye principalmente la formación de agregados moleculares en disolución y transiciones de fase hacia estados condensados de la materia.

6. Planteamiento

De acuerdo a la información bibliográfica recopilada, este trabajo de tesis consiste en la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades mesomorfas, fotoluminiscentes y electroquímicas de nuevos mesógenos termótrpos con forma de estrella, utilizando 1,3,5-triazina y benceno como núcleos centrales trisustituidos simétricamente (por uniones éter y éster respectivamente) por brazos que incorporan el heterociclo 1,3,4-tiadiazol y alquioxibencenos como grupos terminales, variando el número y el largo de las cadenas periféricas (figuras 7 y 8).

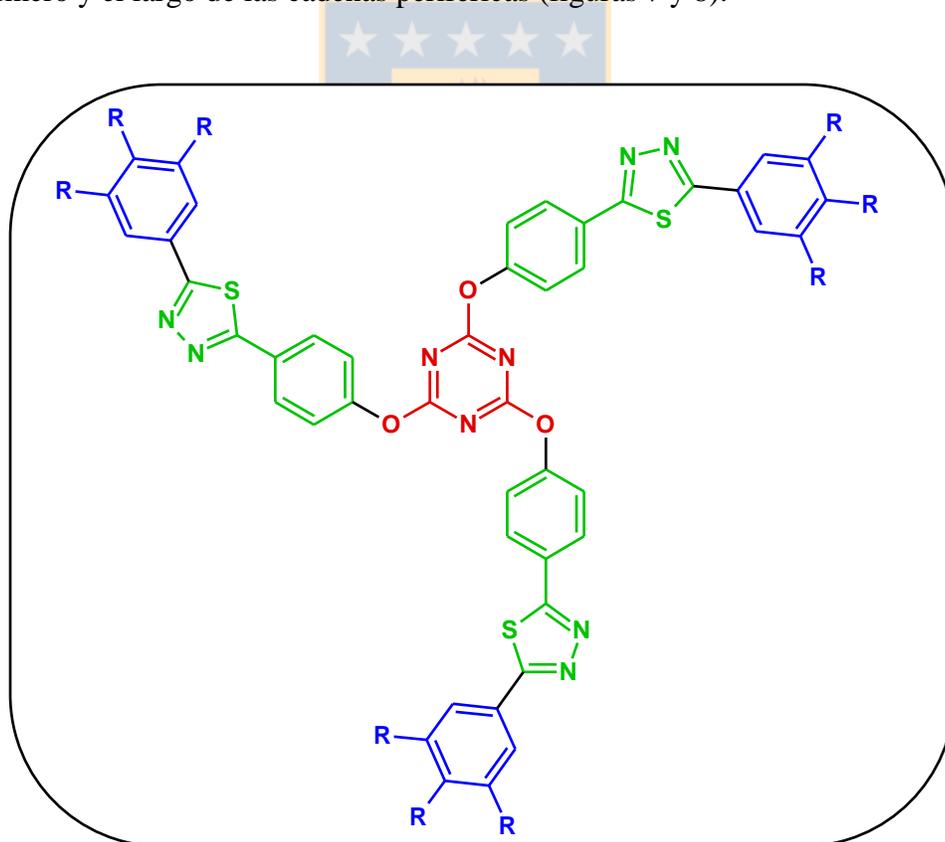


Figura 7. Estructura serie de 1,3,5-triazinatriéter derivados ($R = OC_nH_{2n+1}$ o H ; $n = 10, 12$ y 14).

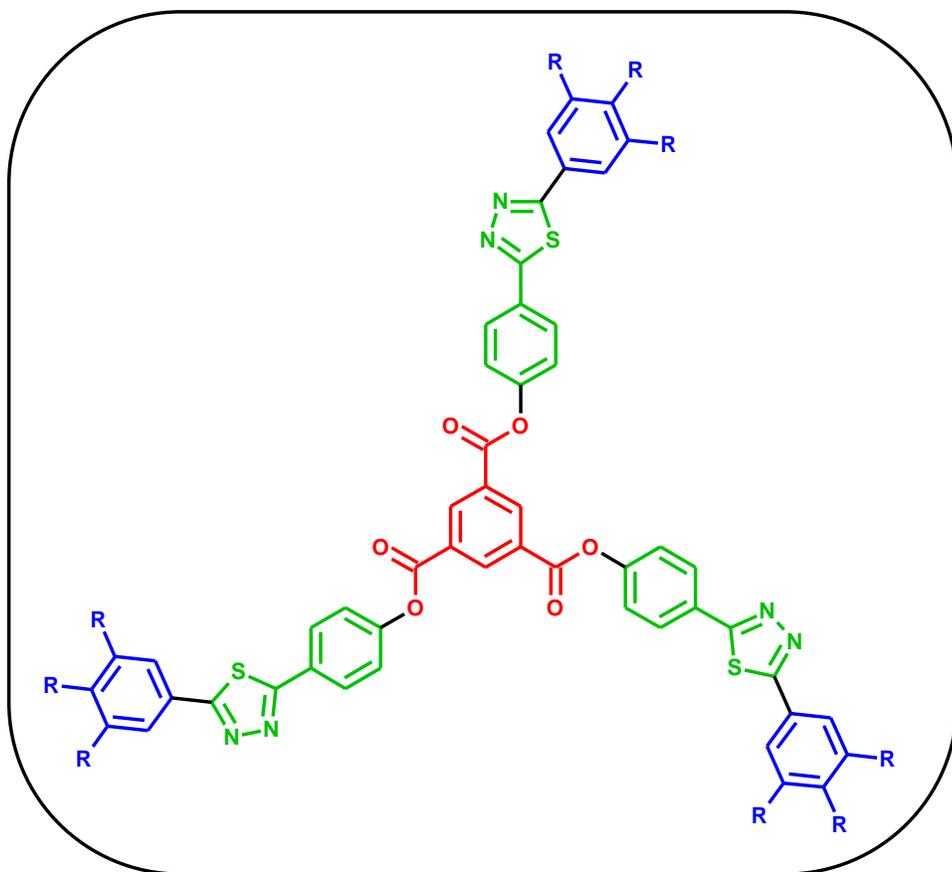


Figura 8. Estructura serie de 1,3,5-benzotriéster derivados ($R = OC_nH_{2n+1}$ o H ; $n = 10, 12$ y 14).

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1. Hipótesis

Las estructuras tipo estrella propuestas poseen una arquitectura adecuada para presentar propiedades líquido cristalinas. Los núcleos y unidades repetitivas poseen sistemas aromáticos planos que inducirán un autoensamble molecular producto de interacciones π - π , que potenciado con el efecto de momentos dipolares permanentes de las funciones éster, éter y de los heterociclos, favorecerá un empaquetamiento en mesofases columnares estabilizado por las interacciones entre las cadenas alcoxídicas. El control de las propiedades líquido cristalinas como la simetría reticular en las mesofases, temperaturas de transición y los rangos mesomorfos se determinará por el tipo de núcleo trifuncional, por el número, posición y longitud de las cadenas alcoxídicas periféricas.

La conjugación del sistema sumado a la presencia de grupos cromóforos que poseen heteroátomos, sobre todo en los derivados de 1,3,5-triazina, inducirán transferencia de carga intramolecular en el estado excitado que otorgará propiedades fotoluminiscentes a los mesógenos propuestos.

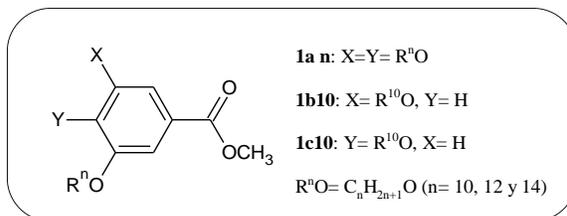
2. Objetivos

2.1 Objetivo general

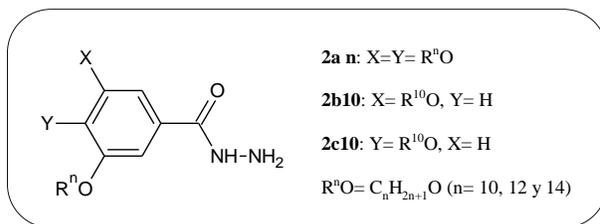
Sintetizar y estudiar las propiedades de una serie de nuevos mesógenos fotoluminiscentes tipo estrella 1,3,5-triazinatriéteres y 1,3,5-benzotriéteres, trisustituídos con subunidades de 1,3,4-tiadiazol.

2.2 Objetivos específicos

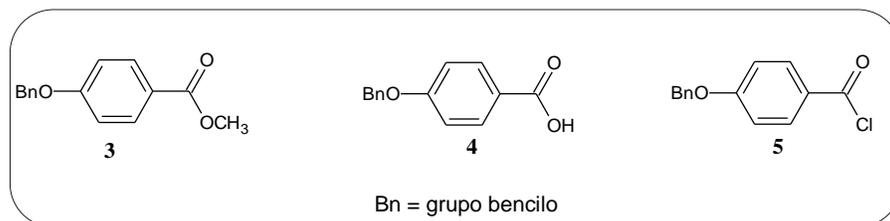
1. Sintetizar los precursores **1a-c**:



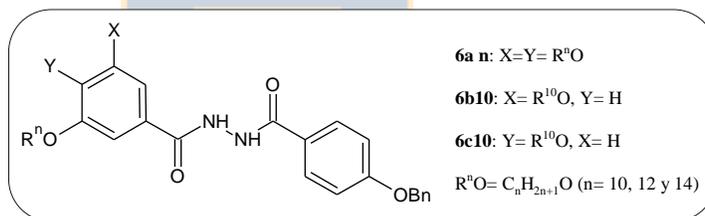
2. Sintetizar los precursores **2a-c**:



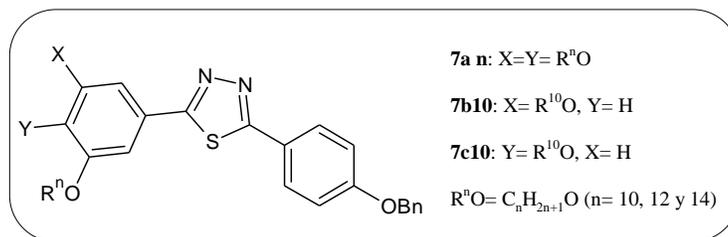
3. Sintetizar los precursores **3, 4 y 5**:



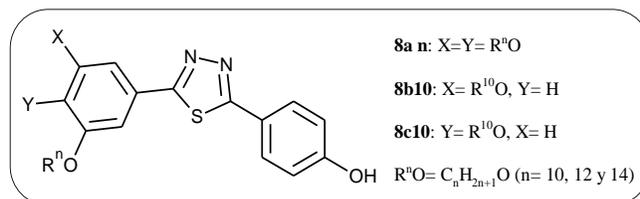
4. Sintetizar los precursores **6a-c**:



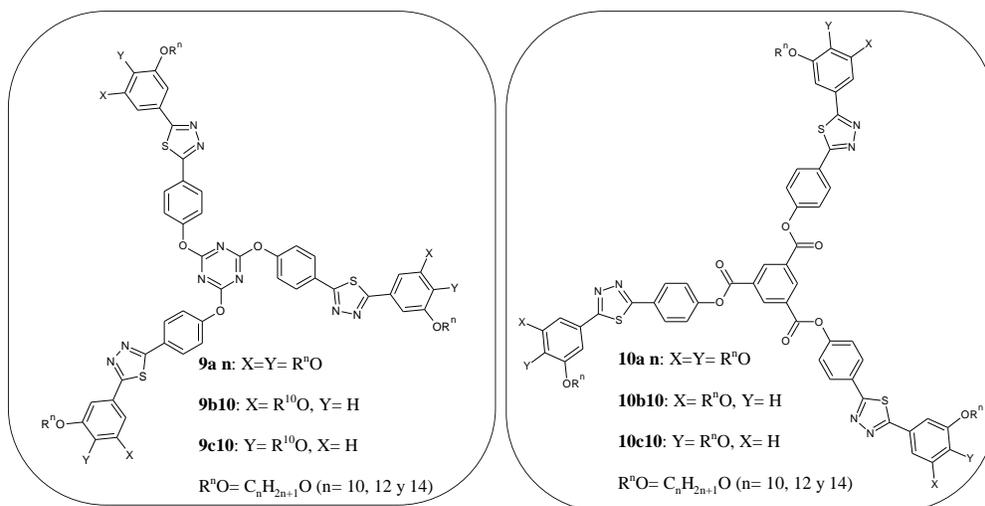
5. Sintetizar los precursores **7a-c**:



6. Sintetizar los precursores **8a-c**:



7. Sintetizar los compuestos tipo estrella **9a-c** y **10a-c**:



8. Caracterizar estructuralmente los compuestos sintetizados por espectroscopía infrarroja con transformada de *Fourier* (FT-IR), resonancia magnética nuclear de protones y carbono trece (¹H RMN y ¹³C RMN), espectrometría de masas con ionización-desorción láser asistida por matriz mediante técnica de detección por tiempo de vuelo (MS-MALDI/TOF) y análisis elemental.
9. Estudiar las propiedades mesomorfas de los mesógenos sintetizados, mediante microscopía óptica de luz polarizada (POM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (DRX) con temperatura variable.
10. Estudiar las propiedades fotofísicas de los compuestos tipo estrella sintetizados, mediante espectroscopía UV-VIS y espectrofluorometría en solución y estado sólido.
11. Estudiar las propiedades electroquímicas de los mesógenos tipo estrella sintetizados, mediante voltametría cíclica.

III. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se detalla la metodología experimental llevada a cabo para la síntesis convergente de los compuestos tipo estrella y sus respectivos precursores. Además, se describe la caracterización de los compuestos sintetizados y la instrumentación utilizada en el estudio de las propiedades físico-químicas de los compuestos finales tipo estrella y de los precursores promesógenos 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol.

1. Síntesis y caracterización

El desarrollo de la síntesis se realizó con reactivos y solventes grado analítico Merck y Sigma-Aldrich. Todos los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de *Fourier* (FT-IR) con un espectrómetro Nicolet Magna 550 y sus puntos de fusión determinados por microscopía óptica de luz polarizada (POM), la estructura molecular de los compuestos finales y precursores fenólicos se confirmó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protones (^1H RMN), de carbono trece (^{13}C RMN), con un espectrómetro Bruker Ascend 400 MHz Multinúcleo con sonda de líquidos PA BBI 400S1 H-BB-D-05Z y sonda semisólido g-HR MAS 400 SB BL4, además en el caso de los mesógenos tipo estrella se caracterizó mediante espectrometría de masas en un espectrómetro Microflex con ionización-desorción láser asistida por matriz mediante técnica de detección por tiempo de vuelo MALDI-TOF (Universidad de Zaragoza, España), análisis elemental con un analizador elemental Fisons EA 1108.

1.1 Síntesis y caracterización de di- y tri-alquinoxifenilhidrazidas⁵⁰

La síntesis, como muestra la figura 9, comienza con la alquilación tipo *Williamson* de 1 equivalente de di- o tri-hidroxibenzoato de metilo (**a**, **b** y **c**) con 3 o 4 equivalentes de bromuro de n-alquilo respectivamente, en N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente y carbonato de potasio como base a 90 [°C] por 48 horas, transcurrida la reacción, la mezcla se vacía en agua-hielo y el sólido es filtrado al vacío. De esta manera se obtiene la serie de tri-alquinoxibenzoatos de metilo **1an** con cadenas de 10, 12 y 14 átomos de carbono (**1a10**, **1a12** y **1a14**) y los di-n-decioxibenzoatos de metilo

⁵⁰ E. Y. Elgueta, M. L. Parra, J. Barberá, J. M. Vergara, J. A. Ulloa, *Supramolecular Chemistry*, **23** (11), 721-730, (2011).

1b10 y **1c10**, que son purificados mediante *flash-column* de alúmina básica y posterior recristalización desde etanol. La serie **1a-c** se hace reaccionar con 300 mL de hidrato de hidracina al 80% por equivalente de di- o tri-alkiloxibenzoato de metilo en etanol como solvente en reflujo a 80 [°C] por 24 horas, transcurrida la reacción, se vacía en agua-hielo y el sólido precipitado se filtra y purifica por recristalización desde etanol obteniendo la serie de tri-alkiloxifenilhidrazidas **2an** con cadenas de 10, 12 y 14 átomos de carbono (**2a10**, **2a12** y **2a14**) y las di-n-deciloxifenilhidrazidas **2b10** y **2c10**.

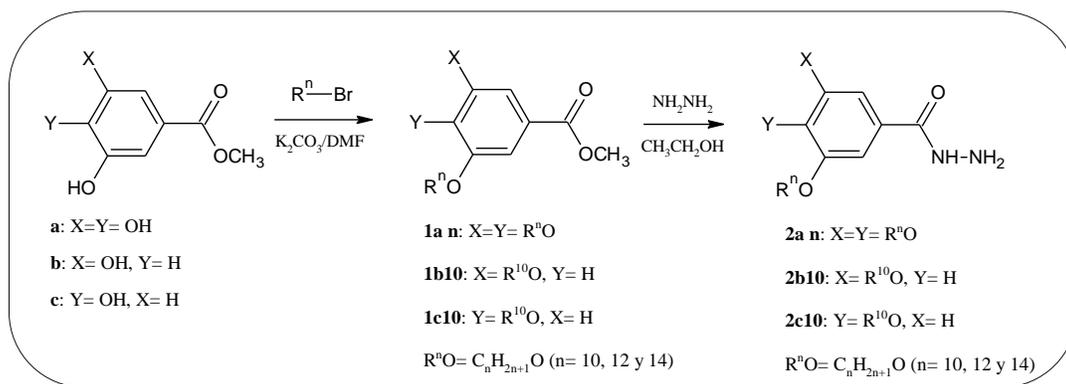


Figura 9. Ruta sintética de precursores di- y tri-alkiloxifenilhidrazidas.

3,4,5-tri-deciloxibenzoato de metilo (1a10): Sólido café. Rend: 96%. Pf: 25-28 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2924, 2858 (C_{sp3}-H), 1721 (C=O), 1587 (C=C), 1219 (C_{sp2}-O).

3,4,5-tri-dodeciloxibenzoato de metilo (1a12): Sólido amarillo. Rend: 96%. Pf: 48 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2921, 2852 (C_{sp3}-H), 1719 (C=O), 1592 (C=C), 1224 (C_{sp2}-O).

3,4,5-tri-tetradeciloxibenzoato de metilo (1a14): Sólido café claro. Rend: 97%. Pf: 54 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2920, 2850 (C_{sp3}-H), 1719 (C=O), 1591 (C=C), 1224 (C_{sp2}-O).

3,5-di-deciloxibenzoato de metilo (1b10): Sólido amarillento. Rend: 99%. Pf: 57 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2922, 2851 (C_{sp3}-H), 1723 (C=O), 1597 (C=C), 1239 (C_{sp2}-O).

3,4-di-deciloibenzoato de metilo (1c10): Sólido amarillento. Rend: 98%. Pf: 48 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 2922, 2851 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1722 ($\text{C}=\text{O}$), 1596 ($\text{C}=\text{C}$), 1240 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-O}}$).

3,4,5-tri-deciloifenilhidrazida (2a10): Sólido blanco. Rend: 83%. Pf: 65 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3315 (N-H_2), 3250 (N-H), 2921, 2850 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1629 ($\text{C}=\text{O}$), 1581 ($\text{C}=\text{C}$), 1238 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-O}}$).

3,4,5-tri-dodeciloifenilhidrazida (2a12): Sólido blanco. Rend: 95%. Pf: 63 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3316 (N-H_2), 3253 (N-H), 2923, 2854 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1654 ($\text{C}=\text{O}$), 1584 ($\text{C}=\text{C}$), 1234 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-O}}$).

3,4,5-tri-tetradeciloifenilhidrazida (2a14): Sólido blanco. Rend: 93%, Pf: 116 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3315 (N-H_2), 3251 (N-H), 2922, 2851 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1626 ($\text{C}=\text{O}$), 1581 ($\text{C}=\text{C}$), 1237 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-O}}$).

3,5-di-deciloifenilhidrazida (2b10): Sólido blanco. Rend: 86%. Pf: 80 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3400 (N-H_2), 3369 (N-H), 2922, 2854 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1642 ($\text{C}=\text{O}$), 1595 ($\text{C}=\text{C}$), 1231 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-O}}$).

3,4-di-deciloifenilhidrazida (2c10): Sólido blanco. Rend: 79%. Pf: 108 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3319 (N-H_2), 3254 (N-H), 2921, 2853 ($\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1617 ($\text{C}=\text{O}$), 1576 ($\text{C}=\text{C}$), 1232 ($\text{C}_{\text{sp}^2\text{-O}}$).

1.2 Síntesis y caracterización de cloruro de 4-benciloxibenzoílo

Se procede la síntesis de 4-benciloxibenzoato de metilo **3** mediante el método descrito en la sección 1.1. El compuesto **3** (1 equivalente) se hidroliza en medio básico utilizando metanol al 50% en agua como solvente e hidróxido de potasio (3.5 equivalentes) como base fuerte a 80 [°C] por 24 horas a reflujo. Transcurrido el tiempo de reacción, se vacía la mezcla en agua-hielo y se acidifica con ácido clorhídrico para precipitar el ácido 4-benciloxibenzoico **4** que luego de ser filtrado, se purifica por recristalización desde etanol. Un equivalente del compuesto **4** se hace reaccionar a 0 [°C] por 12 horas con 1.5 equivalentes de cloruro de oxalilo en diclorometano seco como solvente y gotas de DMF como catalizador para producir el compuesto cloruro

de 4-benciloxibenzoílo **5** (figura 10),⁵¹ posteriormente se evapora a sequedad el solvente del balón de reacción y se reserva el compuesto sintetizado sin purificar ni caracterizar para el siguiente paso en la ruta sintética.

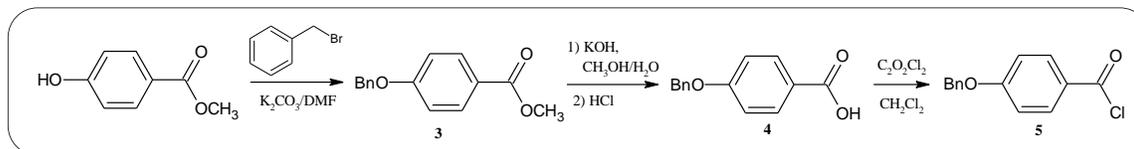


Figura 10. Ruta sintética del precursor cloruro de 4-benciloxibenzoílo.

4-benciloxibenzoato de metilo (3): Sólido blanco. Rend: 91%. Pf: 83 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2950, 2850 (C_{sp³-H}), 1713 (C=O), 1603 (C=C), 1247 (C_{sp²-O}).

Ácido 4-benciloxibenzoíco (4): Sólido blanco. Rend: 99%. Pf: 200 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2921 (O-H), 2665, 2546 (C_{sp³-H}), 1682 (C=O), 1605 (C=C), 1257 (C_{sp²-O}).

1.3 Síntesis y caracterización de promesógenos 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol

La ruta sintética continúa como se muestra en la figura 11, un equivalente de cloruro de ácido **5** se hace reaccionar con 1.1 equivalentes de hidrazida (**2a-c**) disuelta en 1-metil-2-pirrolidona (NMP) seca, se adiciona 4-dimetilaminopiridina como catalizador y un equivalente de trietilamina (Et₃N) como base para desplazar la reacción hacia el producto deseado por reacción con el ácido clorhídrico generado, la reacción se inicia a 0 [°C] en un baño agua-hielo y luego se deja reaccionar a temperatura ambiente por 48 horas. Cumplido el tiempo de reacción, la mezcla se recibe sobre agua-hielo, se regula el pH y el sólido se filtra y purifica por recristalización desde etanol o etanol/tolueno, de esta manera se obtiene la serie de fenildihidrazidas alquiladas **6a10**, **6a12**, **6a14**, **6b10** y **6c10**.

La serie de fenildihidrazidas **6a-c** (1 equivalente) se cicla por reacción con 1.5 equivalentes de reactivo de *Lawesson* (RL)⁵² en tolueno como solvente por 48 horas a 100 [°C] para producir la correspondiente serie de 4-benciloxifenil-1,3,4-tiadiazol **7a-c**. Una vez terminada la reacción, se adiciona metanol al balón de reacción hasta

⁵¹ M. L. Parra, P. I. Hidalgo, E. A. Soto-Bustamante, J. Barberá, E. Y. Elgueta, V. H. Trujillo-Rojo, *Liquid Crystals*, **35** (10), 1251-1262, (2008).

⁵² M.L. Parra, E.Y. Elgueta, J.A. Ulloa, J.M. Vergara, A.I. Sánchez, *Liquid Crystals*, **39** (8), 917-925, (2012).

duplicar el volumen del solvente, se procede a evaporar la mezcla azeotrópica hasta sequedad, el sólido obtenido se purifica por recristalización desde una mezcla etanol/tolueno.

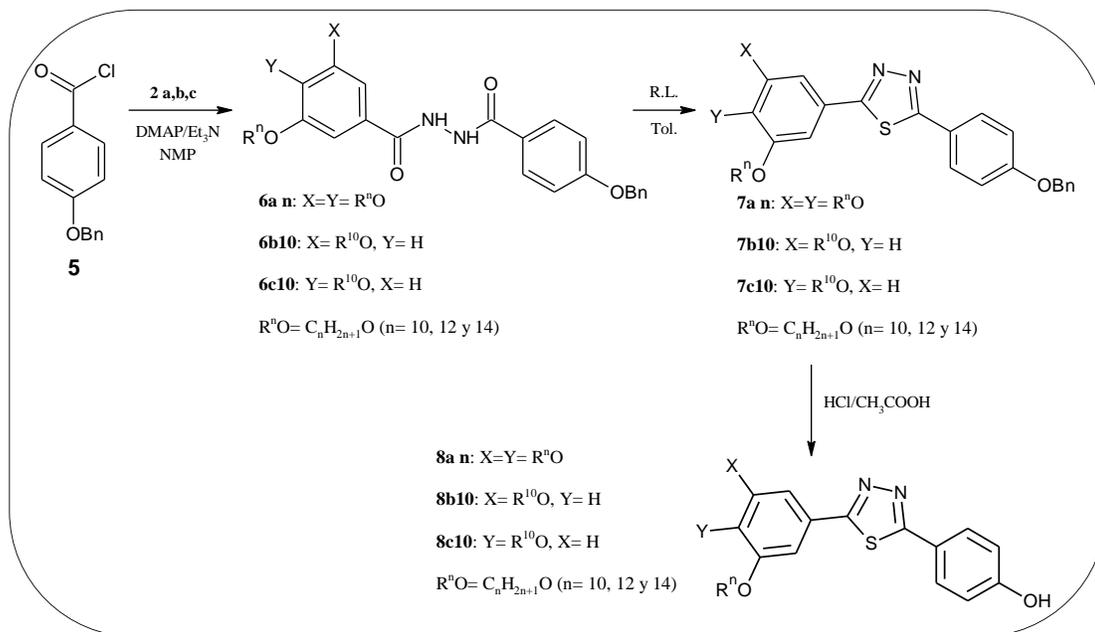


Figura 11. Ruta sintética de precursores promesógenos 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol.

Finalmente, se procede a desbencilar la serie **7a-c** por hidrólisis ácida en una mezcla 100:200 [mL] v/v de ácido clorhídrico/ácido acético por equivalente de **7**, la reacción se lleva a cabo a 100 [°C] por 24 horas, para luego ser vaciada la mezcla ácida en agua-hielo estableciendo el pH en ~ 4,5 por adición de solución de hidróxido de potasio. El sólido precipitado se filtra al vacío y se recristaliza desde etanol o desde etanol/tolueno obteniendo la serie de precursores promesógenos 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol **8a10**, **8a12**, **8a14**, **8b10** y **8c10**.

N-(4-benciloxibenzoil)-3,4,5-tri-n-deciloibenzohidrazida (6a10): Sólido blanco. Rend: 70% (rend. global producto **5** y **6a10**), Pf: 58 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 3185 (N-H), 2921, 2851 (C_{sp3}-H), 1602 (C=O), 1571 (C=C), 1254 (C_{sp2}-O).

N-(4-benciloxibenzoil)-3,4,5-tri-n-dodeciloibenzohidrazida (6a12): Sólido blanco. Rend: 63% (rend. global producto **5** y **6a12**). Pf: 68 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 3234 (N-H), 2924, 2855 (C_{sp3}-H), 1616 (C=O), 1583 (C=C), 1244 (C_{sp2}-O).

N-(4-benciloxibenzoil)-3,4,5-tri-n-tetradeciloxibenzohidrazida (6a14): Sólido blanco. Rend: 97% (rend. global producto **5** y **6a14**). Pf: 65 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3215 (N-H), 2924, 2854 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1600 (C=O), 1574 (C=C), 1245 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

N-(4-benciloxibenzoil)-3,5-di-n-deciloxibenzohidrazida (6b10): Sólido blanco. Rend: 77% (rend. global producto **5** y **6a10**). Pf: 90 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3208 (N-H), 2925, 2855 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1600 (C=O), 1578 (C=C), 1251 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

N-(4-benciloxibenzoil)-3,4-di-n-deciloxibenzohidrazida (6c10): Sólido blanco. Rend: 81% (rend. global producto **5** y **6a10**). Pf: 158 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 3173 (N-H), 2920, 2851 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1603 (C=O), 1576 (C=C), 1259 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

2-(3,4,5-tri-n-deciloxifenil)-5-(4-benciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol (7a10): Sólido café claro. Rend: 93%. Pf: 67 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 2921, 2852 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1582 (C=C), 1260 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

2-(3,4,5-tri-n-dodeciloxifenil)-5-(4-benciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol (7a12): Sólido café claro. Rend: 85%. Pf: 72 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 2921, 2852 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1594 (C=C), 1252 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

2-(3,4,5-tri-n-tetradeciloxifenil)-5-(4-benciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol (7a14): Sólido amarillo claro. Rend: 87%. Pf: 83 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 2920, 2851 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1592 (C=C), 1251 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

2-(3,5-di-n-deciloxifenil)-5-(4-benciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol (7b10): Sólido café claro. Rend: 98%. Pf: 72 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 2920 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 2851 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1602 (C=C), 1261 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

2-(3,4-di-n-deciloxifenil)-5-(4-benciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol (7c10): Sólido amarillo. Rend: 87%. Pf: 146 °C. FT-IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 2924, 2855 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1600 (C=C), 1262 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$).

2-(3,4,5-tri-n-deciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol (8a10): Sólido café claro. Rend: 79%. Pf: 95 °C. ^1H RMN (CDCl_3 , TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 7.90 (AA'BB', 2H, arom.), 7.20 (s, 2H, arom.), 7.07 (AA'BB', 2H, arom.), 4.07 (m, 6H, OCH_2), 1.80 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.51 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.25-1.40 (m, 36H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, 9H, CH_3). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz), δ [ppm]: 167.87, 153.56, 140.81, 129.64, (C cuaternarios), 124.72, 116.48, 106.37, (CH), 73.71, 69.38, (OCH_2), 31.95, 31.93, 30.32, 29.74, 29.68, 29.66, 29.61, 29.42, 29.37, 29.33, 26.09, 22.70, (CH_2), 14.12

(CH₃). FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 3130-3400 (O-H), 2923, 2853 (C_{sp³-H}), 1586 (C=C), 1250 (C_{sp²-O}).

2-(3,4,5-tri-n-dodeciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol (8a12): Sólido café claro. Rend: 71%. Pf: 70 °C. ¹H RMN/ g-HR MAS (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 7.80 (AA'BB', 2H, arom.), 7.18 (s, 2H, arom.), 6.97 (AA'BB', 2H, arom.), 4.07 (m, 6H, OCH₂), 1.80 (m, 6H, -CH₂-), 1.50 (m, 6H, -CH₂-), 1.22-1.45 (m, 48H, -CH₂-), 0.90 (t, 9H, CH₃). ¹³C RMN/ g-HR MAS (DMSO-d₆, 100 MHz), δ [ppm]: 153.43 (C cuaternario), 73.64, 69.33, (OCH₂), 31.95, 30.33, 29.73, 29.72, 29.68, 29.66, 29.47, 29.36, 29.33, 29.29, 26.09, 22.70, (CH₂), 14.12 (CH₃). FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 3120 (O-H), 2921, 2853 (C_{sp³-H}), 1595 (C=C), 1246 (C_{sp²-O}).

2-(3,4,5-tri-n-tetradeciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol (8a14): Sólido amarillo. Rend: 92%. Pf: 85 °C. ¹H RMN/ g-HR MAS (DMSO-d₆, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 7.79 (AA'BB', 2H, arom.), 7.16 (s, 2H, arom.), 6.91 (AA'BB', 2H, arom.), 4.06 (m, 6H, OCH₂), 1.80 (m, 6H, -CH₂-), 1.49 (m, 6H, -CH₂-), 1.20-1.45 (m, 60H, -CH₂-), 0.90 (t, 9H, CH₃). ¹³C RMN/ g-HR MAS (DMSO-d₆, 100 MHz), δ [ppm]: 152.97 (C cuaternario), 73.54, 69.31, (OCH₂), 31.94, 30.33, 29.75, 29.72, 29.68, 29.65, 29.57, 29.46, 29.40, 29.29, 26.09, 22.70, (CH₂), 14.12 (CH₃). FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 3110-3430 (O-H), 2920, 2852 (C_{sp³-H}), 1595 (C=C), 1245 (C_{sp²-O}).

2-(3,5-di-n-deciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol (8b10): Sólido café claro. Rend: 77%. Pf: 107 °C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 7.89 (AA'BB', 2H, arom.), 7.13 (s, 2H, arom.), 7.11 (AA'BB', 2H, arom.), 6.59 (s, 1H, arom.), 4.02 (m, 4H, OCH₂), 1.80 (m, 4H, -CH₂-), 1.48 (m, 4H, -CH₂-), 1.27-1.40 (m, 24H, -CH₂-), 0.90 (t, 6H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 167.69, 166.12, 160.44, 160.22, 129.26 (C cuaternarios), 120.45, 116.10, 105.60, 103.38 (CH), 67.72 (OCH₂), 31.34, 29.07, 29.02, 28.82, 28.77, 28.60, 25.47, 22.11 (CH₂), 13.83 (CH₃). FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 3130-3400 (O-H), 2922, 2852 (C_{sp³-H}), 1599 (C=C), 1245 (C_{sp²-O}).

2-(3,4-di-n-deciloxifenil)-5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-tiadiazol (8c10): Sólido amarillo. Rend: 81%. Pf: 130 °C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 7.91 (AA'BB', 2H, arom.), 7.65 (s, 1H, arom.), 7.43 (d, 1H, arom.), 7.08 (AA'BB', 2H, arom.), 6.95 (d, 1H, arom.), 4.10 (m, 4H, OCH₂), 1.86 (m, 4H, -CH₂-), 1.51 (m, 4H, -CH₂-), 1.26-

1.40 (m, 24H, -CH₂-), 0.90 (t, 6H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 167.70, 166.14, 160.49, 160.22, 129.28 (C cuaternarios), 120.46, 116.10, 105.62, 103.38 (CH), 67.77 (OCH₂), 31.38, 29.10, 29.03, 28.82, 28.77, 28.61, 25.45, 22.10 (CH₂), 13.82 (CH₃). FT-IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 3150-3400 (O-H), 2920, 2852 (C_{sp³}-H), 1601 (C=C), 1274 (C_{sp²}-O).

1.4 Síntesis y caracterización de compuestos tipo estrella tris(ariloxi-1,3,4-tiadiazol)-1,3,5-triazina

La condensación final para dar la serie de compuestos tipo estrella con núcleo central de 1,3,5-triazina **9a10-14**, **9b10** y **9c10** se lleva a cabo mediante una reacción tipo *Williamson* modificada⁵³ entre 1 equivalente de cloruro cianúrico y 1.1 equivalentes de fenol precursor (serie **8**) en tolueno seco como solvente y carbonato de potasio como base, a 90 [°C] por 48 horas (figura 12). Finalizado el tiempo de reacción, se vacía sobre metanol y el precipitado es filtrado y lavado con abundante agua acidulada para retirar el carbonato de potasio residual, el sólido lavado se purifica por recristalización desde etanol/tolueno (**9a10**, **9a12** y **9b10**) o mediante columna cromatográfica con fase estacionaria de sílica gel 60 y diclorometano como eluyente (**9a14** y **9c10**).

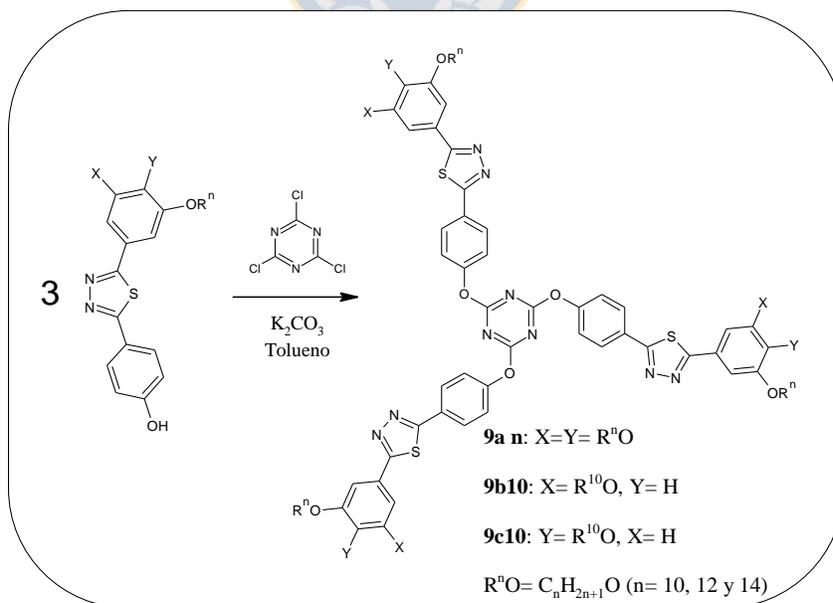


Figura 12. Ruta sintética de compuestos tipo estrella tris(ariloxi-1,3,4-tiadiazol)-1,3,5-triazina.

⁵³ Z. E. Koc, H. Bingol, A. O. Saf, E. Torlak, A. Coskun, *Journal of Hazardous Materials*, **183**, 251-255, (2010).

2,4,6-tris[2-(4-fenoxi)-5-(3,4,5-tri-n-deciloifenil)-1,3,4-tiadiazol]-1,3,5-triazina (9a10): Sólido café claro. Rend: 63%. Pf: 64 °C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 7.94 (AA'BB', 6H, arom.), 7.21 (AA'BB', 6H, arom.), 7.06 (s, 6H, arom.), 3.95 (m, 18H, OCH₂), 1.72 (m, 18H, -CH₂-), 1.42 (m, 18H, -CH₂-), 1.15-1.35 (m, 108H, -CH₂-), 0.81 (t, 27H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 173.71, 168.80, 166.49, 153.62, 153.42, 141.09, 128.64, 124.75 (C cuaternarios), 129.30, 122.50, 106.50, (CH), 73.73, 69.45, (OCH₂), 32.10, 32.07, 30.54, 29.92, 29.86, 29.82, 29.77, 29.61, 29.57, 29.52, 26.26, 22.84 (CH₂), 14.27 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2924, 2853 (C_{sp3}-H), 1576 (C=C), 1511 (C=N), 1215 (C_{sp2}-O). MALDI/TOF-MS [g/mol]: m/z= 2266.6 [M+Na]⁺ (calculado, m= 2243.5). Análisis elemental [%]: C₁₃₅H₂₀₇N₉O₁₂S₃, Calculado C (72.25) H (9.30) N (5.62) S (4.29) O (8.55), Encontrado C (72.09) H (9.44) N (5.78) S (4.30).

2,4,6-tris[2-(4-fenoxi)-5-(3,4,5-tri-n-dodeciloifenil)-1,3,4-tiadiazol]-1,3,5-triazina (9a12): Sólido café. Rend: 70%. Pf: 80-84 °C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 8.03 (AA'BB', 6H, arom.), 7.30 (AA'BB', 6H, arom.), 7.15 (s, 6H, arom.), 4.04 (m, 18H, OCH₂), 1.82 (m, 18H, -CH₂-), 1.52 (m, 18H, -CH₂-), 1.25-1.40 (m, 144H, -CH₂-), 0.90 (t, 27H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 173.57, 168.67, 166.35, 153.48, 153.29, 140.96, 129.16, 128.50 (C cuaternarios), 124.60, 122.37, 106.36, (CH), 73.59, 69.31 (OCH₂), 31.95, 30.41, 29.80, 29.74, 29.69, 29.66, 29.48, 29.42, 29.39, 26.13, 22.71 (CH₂), 14.13 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2923 2854 (C_{sp3}-H), 1577 (C=C), 1510 (C=N), 1216 (C_{sp2}-O). MALDI/TOF-MS [g/mol]: m/z= 2519.0 [M+Na]⁺ (calculado, m= 2495.8). Análisis elemental [%]: C₁₅₃H₂₄₃N₉O₁₂S₃, Calculado C (73.60) H (9.81) N (5.05) S (3.85) O (7.69), Encontrado C (74.09) H (8.90) N (4.85) S (3.88).

2,4,6-tris[2-(4-fenoxi)-5-(3,4,5-tri-n-tertradeciloifenil)-1,3,4-tiadiazol]-1,3,5-triazina (9a14): Sólido amarillo. Rend: 10%. Pf: 56 °C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 8.00 (AA'BB', 6H, arom.), 7.30 (AA'BB', 6H, arom.), 7.14 (s, 6H, arom.), 3.99 (m, 18H, OCH₂), 1.74 (m, 18H, -CH₂-), 1.42 (m, 18H, -CH₂-), 1.18-1.35 (m, 180H, -CH₂-), 0.81 (t, 27H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 168.44, 166.78, 164.69, 153.14, 143.28, 140.96, 129.10, 127.93 (C cuaternarios), 123.39, 122.72, 106.49, (CH), 69.40, 69.32 (OCH₂), 31.95, 30.36, 29.76, 29.73, 29.68, 29.66,

29.60, 29.41, 29.39, 29.35, 29.31, 26.10, 22.71 (CH₂), 14.13 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2922, 2852 (C_{sp3}-H), 1590 (C=C), 1507 (C=N), 1210 (C_{sp2}-O).

2,4,6-tris[2-(4-fenoxi)-5-(3,5-di-n-deciloifenil)-1,3,4-tiadiazol]-1,3,5-triazina

(9b10): Sólido café. Rend: 58%. Pf: 45 °C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 7.92 (AA'BB', 6H, arom.), 7.19 (AA'BB', 6H, arom.), 6.97 (s, 6H, arom.), 6.44 (s, 3H, arom.), 3.90 (m, 12H, OCH₂), 1.72 (m, 12H, -CH₂-), 1.40 (m, 12H, -CH₂-), 1.15-1.35 (m, 72H, -CH₂-), 0.81 (t, 18H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 168.76, 166.60, 163.01, 153.73, 152.56, 141.18, 131.19, 128.75, 124.93 (C cuaternarios), 129.43, 122.59, 106.65, (CH), 73.80, 69.55 (OCH₂), 32.09, 32.07, 30.49, 29.89, 29.83, 29.79, 29.75, 29.55, 29.51, 29.48, 26.23, 22.84, (CH₂), 14.27 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2924, 2853 (C_{sp3}-H), 1597 (C=C), 1511 (C=N), 1215 (C_{sp2}-O). MALDI/TOF-MS [g/mol]: m/z= 1798.3 [M+Na]⁺ (calculado, m= 1775.1). Análisis elemental [%]: C₁₀₅H₁₄₇N₉O₉S₃, Calculado C (71.03) H (8.34) N (7.10) S (5.42) O (8.11), Encontrado C (70.84) H (8.62) N (7.79) S (5.43) O (7.32).

2,4,6-tris[2-(4-fenoxi)-5-(3,4-di-n-deciloifenil)-1,3,4-tiadiazol]-1,3,5-triazina

(9c10): Sólido amarillo-verdoso. Rend: 45%. Pf: 120 °C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 8.01 (AA'BB', 6H, arom.), 7.63 (s, 3H, arom.), 7.38 (d, 3H, arom.), 7.31 (AA'BB', 6H, arom.), 6.87 (d, 3H, arom.), 4.08 (m, 12H, OCH₂), 1.87 (m, 12H, -CH₂-), 1.50 (m, 12H, -CH₂-), 1.28-1.45 (m, 72H, -CH₂-), 0.90 (t, 18H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 173.66, 173.22, 168.45, 166.06, 153.45, 151.83, 149.33, 128.32 (C cuaternarios), 129.08, 122.45, 121.71, 112.92, 111.93 (CH), 69.33, 65.29 (OCH₂), 31.93, 29.65, 29.61, 29.45, 29.38, 29.21, 29.16, 26.03, 22.70 (CH₂), 14.13 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2922, 2854 (C_{sp3}-H), 1589 (C=C), 1510 (C=N), 1271 (C_{sp2}-O).

1.5 Síntesis y caracterización de compuestos tipo estrella 1,3,5-benceno-tricarboxilato de tris(aril-1,3,4-tiadiazol)

La serie de compuestos tipo estrella benzotriésteres **10a10-14**, **10b10** y **10c10** (figura 13) se sintetiza mediante la esterificación de tricloruro de 1,3,5-benceno-tri-carbonilo (1 equivalente) con la serie de precursores fenólicos **8a-c** (1.1 equivalentes), en tolueno seco como solvente, 4-dimetilaminopiridina como catalizador y 1 equivalente de

trietilamina (Et_3N) como base para desplazar la reacción hacia el producto deseado por reacción con el ácido clorhídrico generado, la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente por una semana y luego se vacía sobre metanol, el sólido precipitado se filtra y purifica por recristalización desde etanol/tolueno (**10a10** y **10a12**) o mediante columna cromatográfica con fase estacionaria de sílica gel 60 y diclorometano como eluyente (**10a14**, **10b10** y **10c10**). Adicionalmente, se ensayó un segundo método sintético para el compuesto **10a10**, esterificando un equivalente de ácido 1,3,5-benceno-tri-carboxílico con un equivalente de compuesto **8a10**, con un equivalente de 4-toluensulfonato de 4-dimetilaminopiridinio (DPTS) como catalizador y 4.2 equivalentes de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como promotor de la reacción (figura 14), la reacción se lleva a cabo inicialmente a 0°C y luego a temperatura ambiente por 24 horas en diclorometano (DCM) seco y atmósfera inerte de nitrógeno;⁵⁴ finalizado el tiempo de reacción, se filtra el sólido blanco (diciclohexilurea) y el filtrado se evapora a sequedad, el sólido obtenido (**10a10**) se purifica por recristalización desde etanol/tolueno.

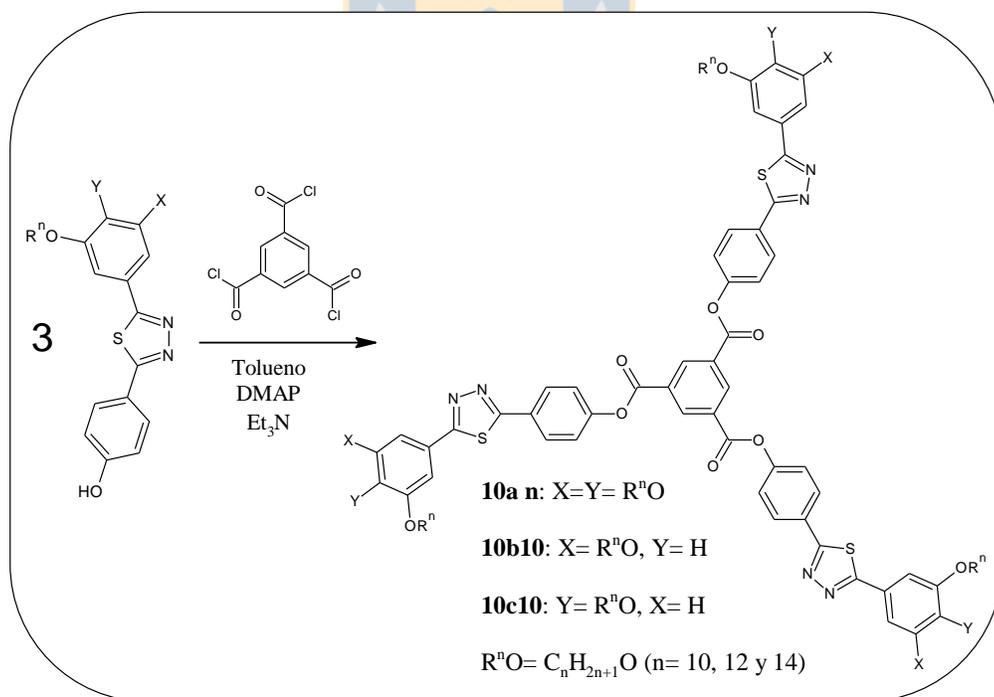


Figura 13. Ruta sintética de compuestos tipo estrella 1,3,5-benceno-tri-carboxilato de tris(aril-1,3,4-tiadiazol).

⁵⁴ A. A. Vieira, H. Gallardo, J. Barberá, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 5916-5922, (2011).

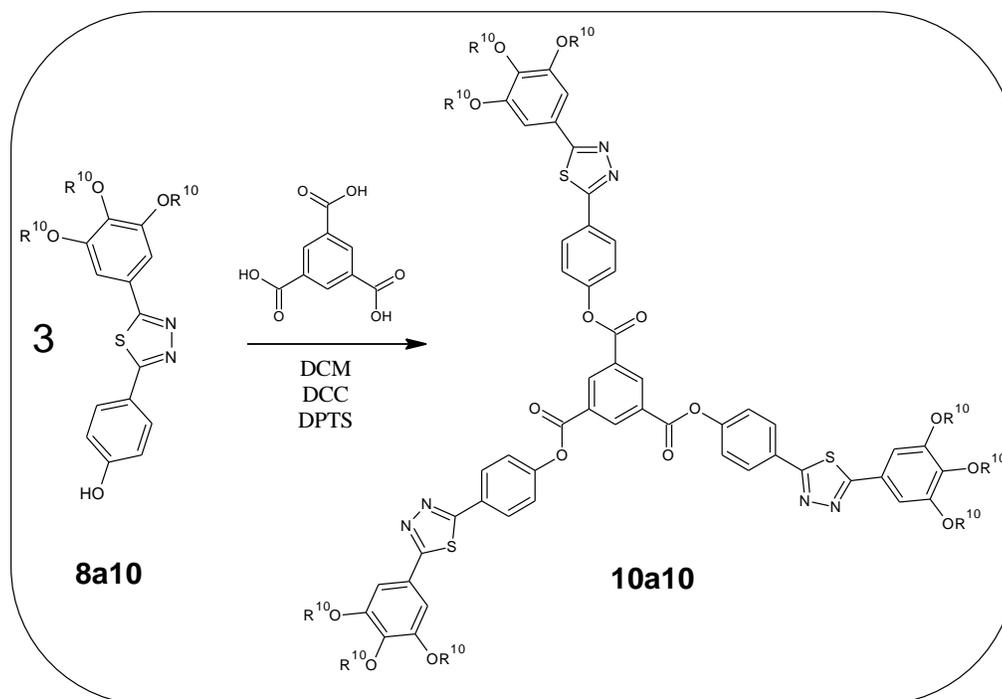


Figura 14. Síntesis de **10a10** promovida por N,N'-diciclohexilcarbodiimida.

1,3,5-benceno-tri-carboxilato de 2-(3,4,5-tri-n-deciloifenil)-1,3,4-tiadiazol-5-(4-fenilo) (10a10): Sólido amarillo claro. Rend: 25%. Pf: 71°C. ^1H RMN (CDCl_3 , TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 9.23 (s, 3H, arom.), 8.06 (AA'BB', 6H, arom.), 7.38 (AA'BB', 6H, arom.), 7.15 (s, 6H, arom.), 4.00 (m, 18H, OCH_2), 1.73 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.41 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.20-1.35 (m, 108H, $-\text{CH}_2-$), 0.81 (t, 27H, CH_3). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz), δ [ppm]: 168.76, 166.60, 163.01, 152.56, 141.18, 131.19, 128.75, 124.93 (C cuaternarios), 153.73, 129.43, 122.59, 106.65 (CH), 73.80, 69.55 (OCH_2), 32.09, 32.07, 30.49, 29.89, 29.83, 29.79, 29.75, 29.55, 29.51, 29.48, 26.23, 22.84 (CH_2), 14.27 (CH_3). IR (Disco KBr) [cm^{-1}]: 2924, 2853 ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 1584 ($\text{C}=\text{C}$), 1220 ($\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$). MALDI/TOF-MS [g/mol]: $m/z = 2350.8$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ (calculado, $m = 2325.4$). Análisis elemental [%]: $\text{C}_{141}\text{H}_{210}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{S}_3$, Calculado C (72.83) H (9.10) N (3.61) S (4.14) O (10.32), Encontrado C (72.68) H (9.57) N (3.80) S (4.13).

1,3,5-benceno-tri-carboxilato de 2-(3,4,5-tri-n-dodeciloifenil)-1,3,4-tiadiazol-5-(4-fenilo)(10a12): Sólido café. Rend: 30%. Pf: 100°C. ^1H RMN (CDCl_3 , TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 9.32 (s, 3H, arom.), 8.14 (AA'BB', 6H, arom.), 7.48 (AA'BB', 6H, arom.), 7.24 (s, 6H, arom.), 4.08 (m, 18H, OCH_2), 1.81 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.52 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.29-1.43 (m, 144H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, 27H, CH_3). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz),

δ [ppm]: 168.63, 166.47, 162.87, 152.43, 141.04, 131.06, 128.60, 124.78 (C cuaternarios), 153.59, 129.29, 122.45, 106.51 (CH), 73.67, 69.41 (OCH₂), 31.94, 30.36, 29.77, 29.75, 29.72, 29.68, 29.66, 29.60, 29.43, 29.39, 29.35, 26.10, 22.71 (CH₂), 14.13 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2924, 2854 (C_{sp3}-H), 1750 (C=O), 1587 (C=C), 1211 (C_{sp2}-O). MALDI/TOF-MS [g/mol]: m/z= 2601.0 [M+Na]⁺ (calculado, m= 2577.8). Análisis elemental [%]: C₁₅₉H₂₄₆N₆O₁₅S₃, Calculado C (74.08) H (9.62) N (3.26) S (3.73) O (9.31), Encontrado C (76.07) H (9.84) N (3.36) S (3.43).

1,3,5-benceno-tri-carboxilato de 2-(3,4,5-tri-n-tetradeciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol-5-(4-fenilo)(10a14): Sólido amarillo claro. Rend: 10%. Pf: 37°C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 9.29 (s, 3H, arom.), 8.09 (AA'BB', 6H, arom.), 7.36 (AA'BB', 6H, arom.), 7.24 (s, 6H, arom.), 4.08 (m, 18H, OCH₂), 1.83 (m, 18H, -CH₂-), 1.50 (m, 18H, -CH₂-), 1.28-1.43 (m, 180H, -CH₂-), 0.90 (t, 27H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 165.39, 163.22, 162.80, 152.43, 138.36, 131.06, 128.60, 121.20 (C cuaternarios), 153.59, 129.29, 122.71, 106.51 (CH), 68.34 (OCH₂), 31.80, 29.33, 29.22, 29.08, 25.98, 22.65 (CH₂), 14.10 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2924, 2855 (C_{sp3}-H), 1736 (C=O), 1589 (C=C), 1210 (C_{sp2}-O).

1,3,5-benceno-tri-carboxilato de 2-(3,5-di-n-deciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol-5-(4-fenilo)(10b10): Líquido oleoso café. Rend: 6%. Pf: -30°C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 9.29 (s, 3H, arom.), 8.09 (AA'BB', 6H, arom.), 7.37 (AA'BB', 6H, arom.), 7.16 (s, 6H, arom.), 6.60 (s, 3H, arom.), 4.02 (m, 12H, OCH₂), 1.73 (m, 12H, -CH₂-), 1.35 (m, 12H, -CH₂-), 1.20-1.30 (m, 72H, -CH₂-), 0.89 (t, 18H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 166.73, 164.69, 160.71, 160.36, 130.69 (C cuaternarios), 139.84, 129.17, 122.63, 108.26, 106.29 (CH), 68.41 (OCH₂), 31.89, 29.70, 29.56, 29.37, 29.32, 29.18, 26.02, 22.68, 18.43 (CH₂), 14.11 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2921, 2853 (C_{sp3}-H), 1650 (C=O), 1585 (C=C), 1214 (C_{sp2}-O).

1,3,5-benceno-tri-carboxilato de 2-(3,4-di-n-deciloxifenil)-1,3,4-tiadiazol-5-(4-fenilo) (10c10): Sólido amarillo-verdoso. Rend: 1%. Pf: 170°C. ¹H RMN (CDCl₃, TMS, 400 MHz), δ [ppm]: 9.25 (s, 3H, arom.), 8.05 (AA'BB', 6H, arom.), 7.59 (s, 3H, arom.), 7.45 (d, 3H, arom.), 7.33 (AA'BB', 6H, arom.), 6.88 (d, 3H, arom.), 4.02 (m, 12H, OCH₂), 1.79 (m, 12H, -CH₂-), 1.48 (m, 12H, -CH₂-), 1.20-1.40 (m, 72H, -CH₂-), 0.82 (t, 18H, CH₃). ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz), δ [ppm]: 168.70, 163.49, 160.57,

160.36, 129.39 (C cuaternarios), 140.82, 129.17, 122.43, 106.55 (CH), 68.71 (OCH₂), 31.89, 31.62, 29.67, 29.46, 29.31, 24.35, 22.65, 19.01 (CH₂), 14.05 (CH₃). IR (Disco KBr) [cm⁻¹]: 2920, 2852 (C_{sp3}-H), 1675 (C=O), 1587 (C=C), 1224 (C_{sp2}-O).

2. Propiedades mesomorfas

Las propiedades mesomorfas de los mesógenos sintetizados fueron estudiadas mediante microscopía óptica de luz polarizada (POM) en un microscopio *Olympus BX41* con una cámara RTV QIMAGING *MicroPublisher 3.3* incorporada. La temperatura de observación fue controlada en un portaobjeto *Linkam THMS600*. Las temperaturas de transición de fase y las entalpías asociadas se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo NETZSCH DSC 204 F1 *Phoenix*, a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 [°C/min], en cápsulas de aluminio selladas y utilizando indio, estaño plomo y bismuto como estándar de calibración. La estabilidad térmica de los compuestos tipo estrella sintetizados se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un instrumento NETZSCH TG 209 F1 *Iris*, en cápsulas de aluminio y flujo de nitrógeno 250 [mL/min].



Figura 15. Montaje experimental para observación de muestras mediante microscopio óptico de luz polarizada con portaobjeto de temperatura variable.

Las mesofases de los compuestos tipo estrella fueron investigadas mediante difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX se obtuvieron con una cámara *pinhole Anton-*

Paar operando con un haz Cu K α (filtro Ni) de foco puntual, las muestras fueron medidas en capilares de vidrio *Lindemann* (0,9 [mm] de diámetro) y calentadas en un horno de temperatura variable. Los patrones de difracción fueron impresos en películas fotográficas dispuestas perpendicularmente al haz de rayos X. Los parámetros de orden reticular se calcularon mediante la Ley de *Bragg* (Universidad de Zaragoza, España).

3. Propiedades fotofísicas

El estudio de absorción en el UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro *Shimadzu UV Spectrophotometer* UV-1800 en cubetas de cuarzo de 1 [cm] de camino óptico con soluciones de concentración $2,0 \cdot 10^{-6}$ [mol/L]. La emisión de fluorescencia en solución fue determinada en un espectrofluorímetro *Photon Technology International Inc. QuantaMaster*, utilizando cubetas de cuarzo de 1 [cm] de camino óptico y soluciones de concentración $2,0 \cdot 10^{-6}$ [mol/L], los rendimientos cuánticos se determinaron utilizando como estándar 9,10-difenilantraceno ($\Phi_F= 0,90$); en el caso de las mediciones de fluorescencia en estado sólido se utilizó un microscopio confocal espectral y de dos fotones *Zeiss LSM 780 NLO*, midiendo una capa delgada del compuesto disperso sobre un sustrato de vidrio. 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]. La longitud de excitación usada fue de 800 [nm]. Se utilizó un objetivo de aire 20X. El detector espectral de este instrumento está formado por 32 detectores del tipo GaAsp que funcionan simultáneamente y obtienen una imagen por cada rango de longitud de onda especificado. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente. En este caso se obtuvieron 44 imágenes en un rango de emisión que va desde 412 a 657 [nm]. Para la determinación del espectro de emisión cada imagen es utilizada para obtener un punto del espectro de emisión y el espectro reportado es el promedio normalizado de 4 espectros obtenidos en diferentes zonas de la imagen. Para la obtención de las imágenes se utilizó el software para imágenes *Zen 2011*. Se determinó los tiempos de vida de fluorescencia mediante imagen (FLIM) de dos fotones a través del método de análisis del fasor,^{55 56}

⁵⁵ A. Celli, S. Sánchez, M. Behne, T. Hazlett, E. Gratton, *Biophys. J.*, **98**, 911-921, (2010).

⁵⁶ N.G. James, J.A. Ross, M. Stefl, D.M. Jameson, *Anal. Biochem.*, **410**, 70-76, (2011).

procesando los datos obtenidos con el *software* SimFCS. Los datos de FLIM fueron adquiridos con un microscopio de barrido láser *Zeiss* LSM710 META, acoplado a un láser Ti-Zafiro de dos fotones (Spectra-Physics) y una caja ISS A320 FastFLIM para medir los datos de tiempo de vida (*Laboratory for Fluorescence Dynamics*, Irvine, CA, EE.UU).⁵⁷ Se utilizó en todos los experimentos un objetivo de inmersión en agua *Zeiss* de 40X y 1.2 N.A. La longitud de onda de excitación fue de 800 [nm]. El tamaño de la línea de pixel se fijó en 256, lo cual conduce a un tamaño de pixel de aproximadamente 0.1 [μm]. Se configuró la velocidad de barrido en 25.61 [$\mu\text{s}/\text{pixel}$], lo que resultó en una línea de tiempo de 15 [ms]. La calibración del sistema y el espacio de la gráfica del fasor se llevó a cabo mediante la medición de fluoresceína (pH=9.0), la cual posee un tiempo de vida mono-exponencial de 4.05 [ns]. La transformación del fasor y el análisis de datos se realizó mediante el *software* desarrollado en el Laboratorio para Dinámicas de Fluorescencia (Irvine, CA, EE.UU), en resumen, el decaimiento de la fluorescencia en cada pixel de la imagen FLIM es transformado en los componentes seno y coseno, los cuales luego son representados en un gráfico polar bidimensional (gráfico del fasor).⁵⁸ Cada pixel de la imagen FLIM da lugar a un punto único en la gráfica del fasor, y cuando es usado en modo recíproco, permite relacionar cada punto del gráfico del fasor con su correspondiente pixel en la imagen FLIM.

4. Propiedades electroquímicas

Para realizar el estudio de las propiedades redox de los mesógenos tipo estrella se realizó voltametría cíclica con un potenciostato *CH Instruments Electrochemical Workstation* 600E. Las mediciones se realizaron en solución de diclorometano a concentraciones de analito $2,5 \cdot 10^{-4}$ [mol/L] bajo atmósfera inerte de argón, con una velocidad de barrido de 100 [mV/s], utilizando el electrolito de soporte hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) 0,1 [mol/L], electrodo de trabajo de oro, contraelectrodo de platino, electrodo de referencia de Plata/Cloruro de plata (Ag/AgCl) y como patrón interno el par redox ferroceno/ferrocenio (FOC).

⁵⁷ E. Hinde, M. A Digman, K. M Hahn, E. Gratton, *Proc Natl Acad Sci USA*, **110** (1), 135-140, (2013).

⁵⁸ L.C Chen, W.R. Lloyd 3rd, C.W Chang, D. Sud, M.A. Mycek, *Methods Cell Biol.*, **114**, 457-488, (2013).

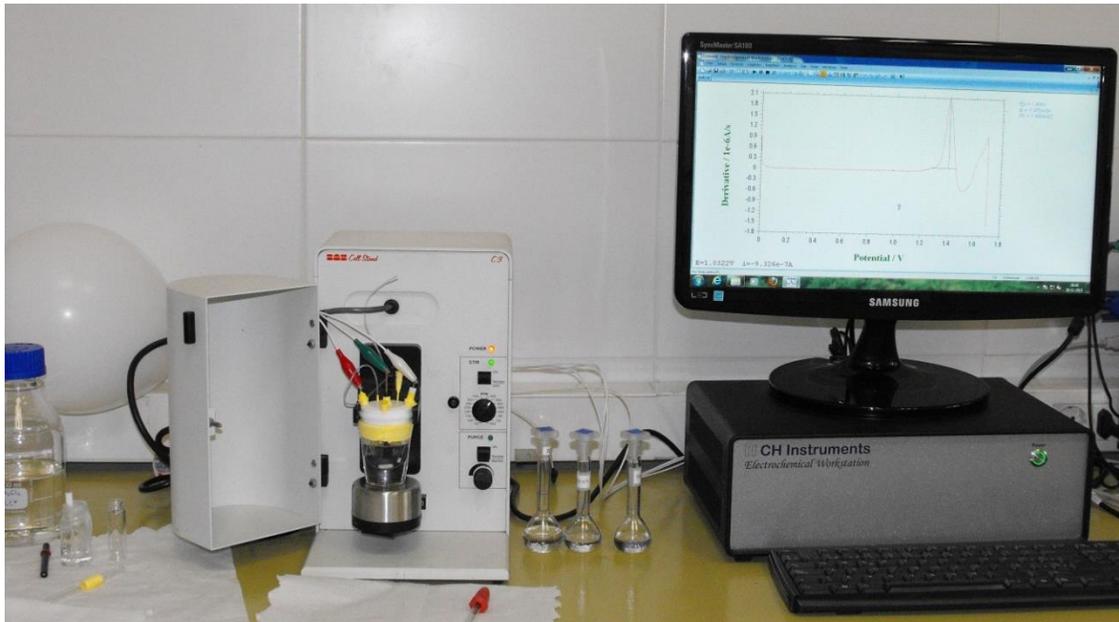


Figura 16. Montaje cubeta electrolítica para las mediciones mediante voltametría cíclica.



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis

El camino sintético seguido para obtener los compuestos tipo estrella es de manera convergente. Inicialmente la incorporación de las cadenas alcoxídicas para obtener la serie de compuestos **1a-c** se realiza en medio básico y solvente aprótico para formar los polifenóxidos correspondientes y así favorecer la sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2). La obtención de la serie **2a-c** también es vía S_N2 con hidracina como nucleófilo y liberación de metanol como producto. La reacción para dar lugar a 4-benciloxibenzoato de metilo (**3**) a diferencia de la obtención de los compuestos **1a-c**, ocurre mediante sustitución nucleofílica unimolecular (S_N1) promovida por la formación del catión bencilo que se estabiliza por resonancia; luego el compuesto **4** se forma por saponificación del éster **3** y posterior acidificación, finalmente a partir del ácido **4** se obtiene el respectivo cloruro de ácido **5**. El método utilizado para producir el cloruro de ácido emplea cloruro de oxalilo más N,N-dimetilformamida (DMF), la figura 17 muestra el mecanismo propuesto en este tipo de reacción.⁵⁹

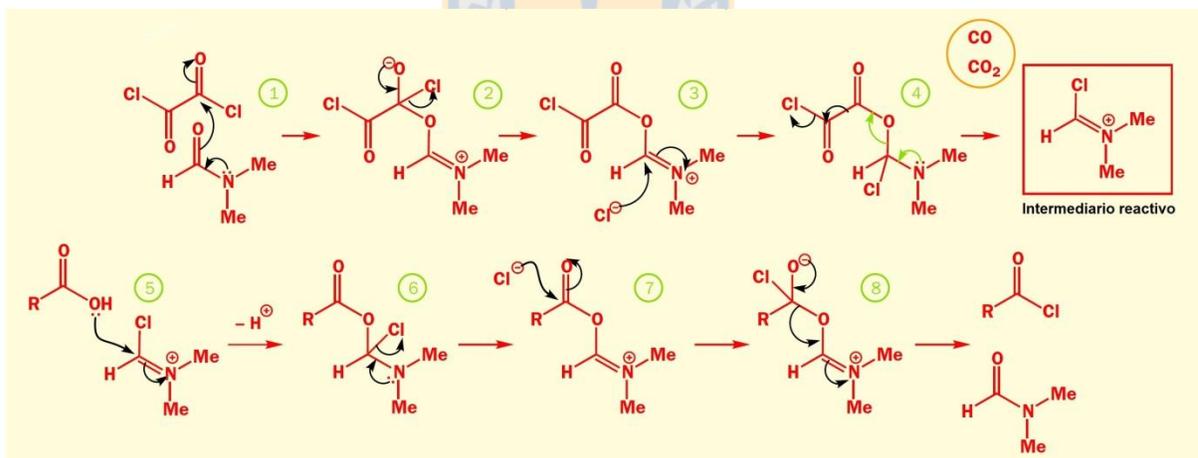


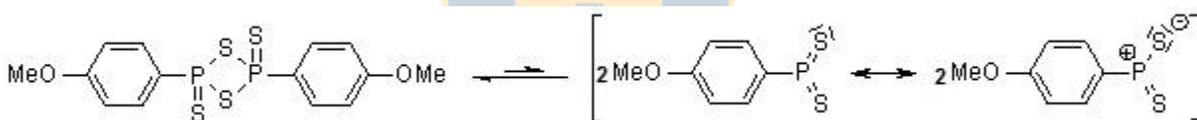
Figura 17. Mecanismo de reacción en la formación de cloruros de ácido mediante cloruro de oxalilo catalizada con N,N-dimetilformamida.⁵⁵

Los primeros dos pasos corresponde a una sustitución de Cl en el grupo carbonilo vía formación de un intermediario tetraédrico, en el paso 3 el cloruro presente en el medio

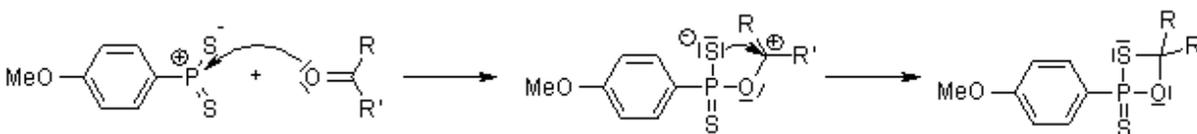
⁵⁹ J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Organic Chemistry, Oxford University Press, 296, (2001).

puede atacar el enlace C=N dando lugar a la liberación de los gases CO y CO₂ y formando el intermediario reactivo (paso 4). Este intermediario es altamente electrofílico y reacciona rápidamente con el ácido carboxílico, el cloruro desplazado en el paso 6 ataca el grupo carbonilo para dar lugar al cloruro de ácido y la regeneración de DMF (paso 8).

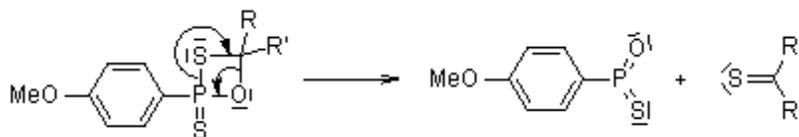
La serie de compuestos **2a-c** se hace reaccionar con el cloruro de ácido **5** vía S_N2 para obtener la serie de dihidrazidas **6a-c** utilizando como catalizador 4-dimetilaminopiridina y trietilamina como base para neutralizar el ácido clorhídrico producido y desplazar el equilibrio hacia los productos, luego se procede a tionar las dihidrazidas con el reactivo de *Lawesson* que por posterior desulfidación (eliminación de H₂S) produce la ciclación originando los compuestos derivados de 1,3,4-tiadiazol. El mecanismo de reacción del reactivo de *Lawesson* como agente de tiónación⁶⁰ descrito a continuación establece que en solución el reactivo de *Lawesson* se encuentra en equilibrio con una iluro ditiofosfina más reactiva:



La reacción con un grupo carbonilo da origen a un intermediario tioxafosfetano:



La fuerza impulsora de la reacción es la formación del enlace estable P=O:



La obtención de los precursores fenólicos **8a-c** se lleva a cabo mediante desbencilación por hidrólisis ácida de los compuestos **7a-c**.

⁶⁰ M. Jesberger, T. P. Davis, L. Barner, *Synthesis*, **13**, 1929-1958, (2003).

En el paso final de la ruta para dar lugar a la serie de compuestos tipo estrella derivados de s-triazina **9a-c**, el cloruro cianúrico actúa como un cloruro de acilo y el medio básico produce el fenóxido nucleofílico que desplaza al cloruro mediante S_NAr, obteniendo buenos rendimientos (10% a 70%). Para el caso de la serie de benzotriésteres tipo estrella **10a-c** se siguió dos metodologías sintéticas, en la primera se hace reaccionar el tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo (tricloruro de mesoílo) con los precursores fenólicos vía S_N2 catalizada por 4-dimetilaminopiridina, en el segundo método se hace reaccionar ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico con el precursor fenólico, esta reacción es una variación de la esterificación de *Steglich*⁶¹ y es promovida por la reacción entre el ácido carboxílico y la N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) que al ser catalizada por 4-toluensulfonato de 4-dimetilaminopiridinio (DPTS) ocurre la sustitución nucleofílica (S_N2) por precursor fenólico produciendo el éster y diciclohexilurea como subproducto. Los rendimientos de los compuestos **10a-c** son considerablemente más bajos (1% a 30%) que las homólogas triazinas, esto se debe a la solubilidad por un lado y a los equilibrios de reacción característicos de las esterificaciones. Comparando las dos rutas para obtener **10a-c**, respecto al rendimiento de la reacción no existen diferencias significativas, no obstante, en cuanto a tiempos de reacción la reacción mediada por DCC tiene considerables ventajas ya que tarda unas 24 horas a diferencia de la reacción vía cloruro de ácido que puede tomar más de una semana.

⁶¹ B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.*, **90**, 556 (1978).

2. Propiedades térmicas y mesomorfas

La tabla I resume los estudios térmicos realizados a la serie de precursores fenólicos **8a-c** y a las series de compuestos tipo estrella **9a-c** y **10a-c**. Las temperaturas de transición de fase y sus entalpías asociadas fueron determinadas mediante DSC considerando la temperatura *onset* del pico, en los casos en que no se observó la transición en los termogramas de DSC se informa la temperatura de transición observada mediante microscopía óptica con luz polarizada (POM).

Tabla I. Transiciones de fases, entalpías asociadas (entre paréntesis) y estabilidad térmica.

| Compuesto | ^a Transiciones de fases [°C] (KJ/mol) | ^b ΔT [°C] | ^c T _d [°C] |
|---------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------------|
| 8a10 | Cr 95 (30.91) Colx 146 (16.62) Iso Iso 144 (15.89) Colx 85 G | 51 | 386 |
| 8a12 | Cr 70 (10.38) Colx 134 Colx _{hom} 177 Iso Iso 175 Colx _{hom} 128 Colx 76* Cr | 107 | 389 |
| 8a14 | Cr 85 (39.51) Colx 135 Colx _{hom} 150 Iso Iso 148 Colx _{hom} 127 Colx 50 (41.73) Cr | 65 | 393 |
| 8b10 | Cr 107 (29.38) Colx 121* Iso Iso 113 (7.14) Colx 89 (10,00) Cr | 14 | 308 |
| 8c10 | Cr 130 (25.64) Iso Iso 115 (25.51) Cr | - | 290 |
| 9a10 | Cr 60 (21.88) Colh 134 (2,97) Iso Iso 133,29 (2,65) Colh 51 G | 74 | 349 |
| 9a12 | G 58 Colh 125 (1.82) Colh _{hom} 132 (0.354) Iso Iso 130* Colh _{hom} 122 (2.60) Colh 34 G | 78 | 345 |
| 9a14 | Cr 56 (247.38) Iso Iso 28 (141.95) Cr | - | 346 |
| 9b10 | G 44 Colh _{hom} 60 (1,192) Iso Iso 42* Colh – G | 16 | 374 |
| 9c10 | Cr 151 (31.92) Iso Iso 106 (4.21) Cr | - | 305 |
| 10a10 | Cr 71 (5.93) Colh 192 (4.24) Iso Iso 192 (3.41) Colh 62,82 G | 121 | 355 |
| 10a12 | Cr 98 (8.19) Colh 179 (4.10) Colh _{hom} 225* Iso Iso 222* Colh _{hom} 175 (3.63) Colh 86 (3.52) Cr | 125 | 342 |
| 10a14 | Cr 34 (183.29) Iso Iso 26 (139.00) Cr | - | 363 |
| 10b10^{**} | G -29 Iso | - | - |
| 10c10 | Cr 170 Iso Iso 169 Cr | - | - |

^a Cr: sólido cristalino, G: sólido vítreo (transición vítrea), Colx: columnar, Colx_{hom}: columnar con alineamiento homeotrópico, Colh: columnar hexagonal, Colh_{hom}: columnar hexagonal con alineamiento homeotrópico, Iso: líquido isotrópico. ^b Rango mesomorfo. ^c Pérdida de 2% de masa. * Temperatura de transición observada mediante POM. ** Líquido a temperatura ambiente.

2.1 Precursores 4-hidroxifenil-1,3,4-tiadiazol

Los precursores promesógenos de tres cadenas alcoxídicas **8a10-12** manifiestan estados líquido cristalinos en un amplio rango de temperaturas, de los precursores de dos cadenas de diez carbonos sólo el 3,5-disustituído **8b10** presenta mesomorfismo en un acotado rango de temperaturas, el tipo de texturas pseudofocal cónica observadas por POM y el alineamiento homeotrópico presente en **8a12** y **8a14** sugiere un ordenamiento de tipo columnar en la mesofase (figura 18). El número de cadenas alcoxídicas tiene un evidente rol en la formación de mesofases, los precursores trisustituídos poseen una mayor densidad molecular que permite un auto-ensamble más

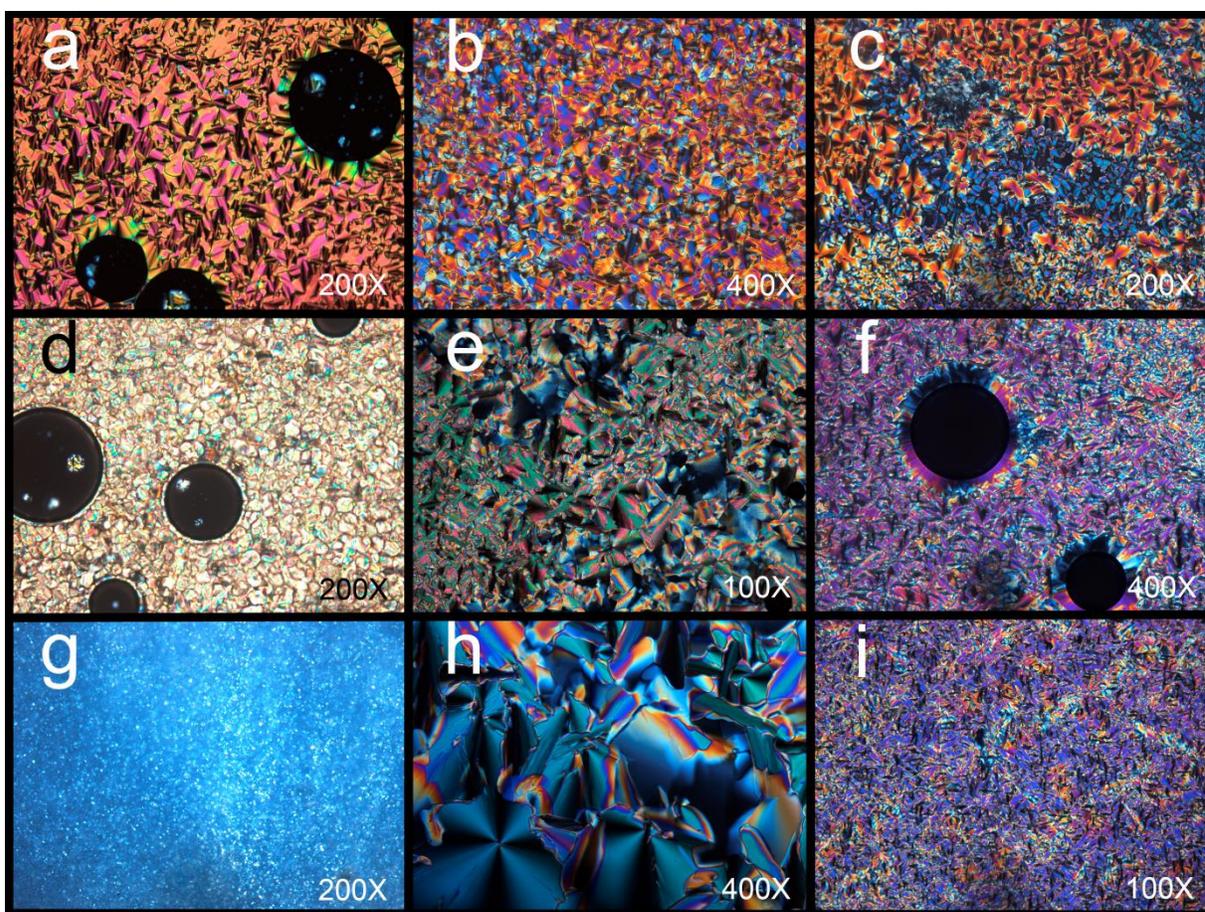


Figura 18. Microfotografías de texturas observadas por enfriamiento desde el estado isotrópico mediante POM de los compuestos: **8a10** a 128 [°C] (a), **8a12** a 132 [°C] (b), **8a14** a 124 [°C] (c), **8b10** a 112 [°C] (d), **9a10** a 100 [°C] (e), **9a12** a 126 [°C] (f), **9b10** a 53[°C] (g), **10a10** a 190 [°C] (h) y **10a12** a 170 [°C] (i).

eficiente y compacto, estabilizando las mesofases a nivel macroscópico, alcanzado un máximo de estabilidad en el compuesto con cadenas de doce carbonos **8a12**.

Por otro lado, los precursores disustituídos con cadenas de diez carbonos tienen más dificultad para mantener un orden regular por auto-ensamble molecular, el mesomorfismo del compuesto **8b10** se podría atribuir al traslape de dos moléculas (con cadenas en posición *meta*) en el cual se llenan los espacios “vacíos” de la posición *para*, de esta manera se logra un empaquetamiento de mayor densidad dando lugar a la mesofase. Siguiendo la misma suposición anterior, para el compuesto **8c10** con cadenas en posiciones *meta* y *para* no resulta posible un solapamiento eficiente con otra molécula idéntica, lo que explicaría la ausencia de mesomorfismo.

2.2 Compuestos finales tipo estrella

Los mesógenos tipo estrella obtenidos ampliaron sus rangos mesomorfos y en el caso de los compuestos con cadenas periféricas de diez carbonos se disminuyó el punto de fusión, esto indica que la incorporación de un núcleo central para conformar estructuras moleculares tipo estrella confiere estabilidad a las mesofases. El mesomorfismo observado en los compuestos tipo estrella es heredado de sus respectivos precursores fenólicos, de esta manera se obtuvo las triazinas **9a10**, **9a12** y **9b10** y los benzotriésteres **10a10** y **10a12**. Tanto la triazina como el triéster de nueve cadenas de catorce carbonos (**9a14** y **10a14**) no presentaron mesomorfismo, al contrario de su precursor **8a12**, esto se podría explicar debido a la mayor cantidad de volumen ocupado por las cadenas periféricas que impiden las interacciones π - π de los anillos aromáticos interiores, sin poder empaquetarse ordenadamente. Ambas series de compuestos tipo estrella poseen uniones que otorgan cierta flexibilidad para adquirir conformaciones moleculares más estables con forma de “E”, en el caso de los benzotriésteres la mayor libertad rotacional de la unión éster permite a las moléculas cambiar su conformación produciéndose un empaquetamiento molecular de mayor densidad,³⁵ lo que estabiliza la mesofase extendiendo el rango mesomorfo. Por otra parte, el compuesto **10b10** no presentó mesomorfismo a diferencia de su triazina homóloga **9b10**, en este caso la diferencia se podría explicar a partir de la naturaleza del núcleo central que en el caso del compuesto **9b10** es más compacto induciendo la

formación de la mesofase por el llenado más eficiente del espacio. Respecto a la estabilidad térmica de los mesógenos sintetizados, esto muestran estabilidad frente a la descomposición térmica hasta temperaturas mayores a 300 [°C].

2.3 Estudios de Difracción de Rayos X

Se llevó a cabo experimentos de difracción de rayos X a los cinco mesógenos tipo estrella sintetizados con el fin de caracterizar las mesofases observadas mediante POM y DSC. Los patrones de difracción de rayos X fueron registrados a temperatura ambiente para todos los compuestos y, además, a los compuestos **9a12** y **10a12** se les realizó mediciones a alta temperatura. Para realizar comparaciones confiables de los parámetros estructurales, los experimentos a temperatura ambiente en todos los casos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones: las muestras vírgenes se calentaron hasta el estado líquido isotrópico, enfriadas hasta temperatura ambiente y luego irradiadas con rayos X. Los datos obtenidos de estos estudios en todos los casos son cualitativamente similares y consistentes con una mesofase columnar hexagonal (Col_h). Los parámetros estructurales deducidos de estos resultados son mostrados en la Tabla II. El hecho que las mesofase se mantengan a temperatura ambiente y que, para los dos compuestos estudiados a alta temperatura, se observó el mismo tipo de patrón independiente de la temperatura es consistente con la ausencia de cristalización tanto en lo observado mediante POM como en los termogramas de DSC. En todos los patrones de difracción se observa un halo difuso en la región de ángulo mayor centrado alrededor de 4.4-4.5 [Å], correspondiente al estado semifluido de las cadenas alcoxídicas conformacionalmente desordenadas, confirmando la naturaleza líquido cristalina de la fase. En la región de ángulo menor, fueron observadas dos o tres reflexiones agudas de ángulo pequeño con un espaciado recíproco en la relación 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$. Esta razón de espaciado corresponde a una indexación $(hk) = (10), (11), (20)$, que indica un empaquetamiento de columnas bidimensionales en una red hexagonal.

Tabla II. Parámetros estructurales de mesógenos tipo estrella.

| Compuesto | T [°C] | Fase | $d_{\text{obs}}[\text{Å}]$ | $d_{\text{calc}}[\text{Å}]$ | hk | $a (\text{Å})^a$ | Z^b | h^c |
|--------------|--------|----------------|----------------------------|-----------------------------|------|------------------|-------|-------|
| 9a10 | t.amb. | Col_h | 38.0 | 37.85 | 10 | 43.7 | 2 | 4.51 |
| | | | 21.9 | | | | | |
| | | | 18.8 | | | | | |
| | | | 4.4 (<i>dif.</i>) | | | | | |
| 9a12 | t.amb. | Col_h | 39.6 | 39.83 | 10 | 46.0 | 2 | 4.53 |
| | | | 20.2 | | | | | |
| | 90 | Col_h | 4.9 ^d | 19.92 | 20 | 44.6 | 2 | 4.82 |
| | | | 38.2 | | | | | |
| 9b10 | t.amb. | Col_h | 19.7 | 38.62 | 10 | 39.6 | 2 | 4.34 |
| | | | 17.2 | | | | | |
| | | | 4.4 (<i>dif.</i>) | | | | | |
| | | | 19.31 | | | | | |
| 10a10 | t.amb. | Col_h | 34.5 | 34.29 | 10 | 44.6 | 2 | 4.49 |
| | | | 19.6 | | | | | |
| | | | 17.2 | | | | | |
| | | | 4.4 (<i>dif.</i>) | | | | | |
| 10a12 | t.amb. | Col_h | 38.7 | 38.62 | 10 | 46.5 | 2 | 4.57 |
| | | | 22.2 | | | | | |
| | 120 | Col_h | 19.35 | 22.3 | 11 | 46.7 | 2 | 4.53 |
| | | | 4.4 (<i>dif.</i>) | | | | | |
| 10a12 | t.amb. | Col_h | 40.0 | 40.27 | 10 | 46.5 | 2 | 4.57 |
| | | | 20.4 | | | | | |
| | | | 4.4 (<i>dif.</i>) | | | | | |
| | | | 20.14 | | | | | |
| 10a12 | 120 | Col_h | 40.2 | 40.44 | 10 | 46.7 | 2 | 4.53 |
| | | | 20.4 | | | | | |
| | | | 4.5 (<i>dif.</i>) | | | | | |
| | | | 20.22 | | | | | |

^a Constante de red hexagonal calculada del espaciado d observado, con $a = 2 (d_{10} + 3^{1/2} d_{11} + 2d_{20}) / (3\sqrt{3})$ o $a = 2 (d_{10} + 2d_{20}) / (2\sqrt{3})$. ^b Número de moléculas por disco columnar. ^c Espesor calculado del disco columnar, asumiendo una densidad $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ [$h = 10 \times M \times Z / (6.023 \times (\sqrt{3}/2) \times a^2)$], M = masa molar. ^d Reflexión aguda inconsistente con una mesofase columnar hexagonal, debida probablemente a una impureza.

En la Tabla II se puede observar que la constante de red hexagonal varía de forma esperada de acuerdo al tamaño del núcleo central y con el número y largo de las cadenas alcoxídicas. Así la constante reticular es levemente más grande para **10a10** que para **9a10**, como consecuencia de la presencia de un núcleo levemente más grande en el benzotriéster, mientras se mantienen el mismo número y largo de cadenas alcoxídicas. Los mismos resultados se observan cuando se comparan los compuestos homólogos **9a12** y **10a12** debido a las mismas razones. Al momento de estudiar el efecto del largo de las cadenas, **9a12** y **10a12** tienen a temperatura ambiente constantes reticulares alrededor de 2 Å más grandes que **9a10** y **10a10** respectivamente, como consecuencia de la presencia de cadenas dodeciloxi en lugar de deciloxi. El número de cadenas alcoxídicas también tuvo influencia: **9b10**, teniendo el mismo núcleo y el mismo largo de cadena que **9a10**, muestra una constante reticular menor como consecuencia del menor número de cadenas periféricas (seis en **9b10** versus nueve en **9a10**). Las constantes reticulares medidas son muy grandes para formar la red hexagonal con moléculas individuales y son consistentes con la existencia de agregados que constituyen la entidad discótica. El número de moléculas (Z) por disco (*column stratum*) puede ser estimado en base a la densidad esperada para los compuestos orgánicos típicos. La densidad ρ en $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ de una mesofase columnar está relacionada con Z a través de la ecuación:

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

donde M es la masa molar en $[\text{g}/\text{mol}]$, V el volumen de la celda unidad en $[\text{Å}^3]$ y N_A el número de *Avogadro*. Asumiendo que la densidad de los compuestos orgánicos es cercano a 1 $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ y teniendo en cuenta que el volumen de la celda unidad hexagonal es $(\sqrt{3}/2) \times a^2 \cdot h$, donde h es el alto de la celda (el espesor del disco en una mesofase columnar), Z se puede estimar como:

$$Z = (\sqrt{3}/2) \times a^2 \cdot h \cdot N_A / (M \cdot 10^{24})$$

En esta ecuación, h es desconocida por la ausencia de una dispersión máxima debida a la distancia de apilamiento discótico como consecuencia de la pérdida de periodicidad a lo largo del eje columnar. Sin embargo, en este caso Z puede ser estimado en función

de h y es razonable considerar que un valor aproximado para h puede estimarse del halo difuso registrado a ángulos altos en los patrones de difracción (cerca de 4.4-4.5 Å, ver Tabla II). En base a estas suposiciones se estimó que dos moléculas ($Z=2$) son necesarias en todos los casos para llenar un disco columnar. Usando la ecuación previa que relaciona Z con h , el espesor de disco calculado en la mesofase de todos los mesógenos tipo estrella es alrededor de 4.5 Å a temperatura ambiente. La excepción es el compuesto **9b10**, el cual exhibe un valor de h levemente menor probablemente como consecuencia del menor espacio requerido por número reducido de cadenas alcoxídicas.

Cuando se comparan los parámetros estructurales medidos a diferentes temperaturas, los resultados son distintos para **9a12** y **10a12**. En el primer caso, la constante de red hexagonal decrece al aumentar la temperatura como consecuencia del incremento de la libertad conformacional de las cadenas alcoxídicas, lo cual produce un acortamiento de la extensión radial y engrosamiento efectivo de las cadenas crecientemente desordenadas, así esto conduce al mayor valor de h calculado (Tabla II). Por otro lado, estos efectos no son observados para **10a12**. Aparentemente, la conformación de las cadenas alcoxídicas no se desordenan significativamente a alta temperatura como se podría esperar y esto podría relacionarse a un empaquetamiento más ajustado (denso) como consecuencia del núcleo central diferente. Como una consecuencia de las interacciones más eficientes entre los núcleos, la altura del disco h y por lo tanto la constante reticular a prácticamente no deberían cambiar con la temperatura. Para **9a12**, las fuerzas entre los núcleos más débiles permiten una descompresión del empaquetamiento molecular a altas temperaturas. El hecho que dos moléculas de estos compuestos sean necesarias para generar la entidad discótica merece algo de discusión. A primera vista, cada una de estas moléculas cumple los requisitos para formar columnas por sí mismas como una molécula discótica clásica, sin embargo, resultados similares han sido reportado para mesógenos benzotrisamidas tipo estrella.⁴⁰ En aquella serie de mesógenos, cada disco columnar es el resultado de la agregación de dos o tres moléculas, dependiendo del número de cadenas periféricas siendo nueve o seis respectivamente. En este tipo de moléculas la conformación más extendida posee una simetría C_3 , hay un gran espacio vacío entre los tres brazos individuales y por lo

tanto la molécula debe plegarse para llenar el espacio en forma más eficiente. En estas series, las uniones éster o éter permite la rotación de los grupos aromáticos conectados a través de esas uniones al anillo central y esto hace posible lograr la conformación más apropiada. Por consiguiente, con el propósito de generar dímeros ($Z=2$) estas moléculas tipo estrella cambian su conformación para adoptar una forma de semidisco, de tal manera que dos moléculas complementarias se disponen a asociarse una con otra para formar la entidad discótica (Figura 19). En el dímero generado los dos anillos centrales de triazina o benceno están localizados al centro del agregado discótico y los brazos se doblan de tal manera que los seis brazos del dímero están orientados hacia la periferia rodeando el núcleo central de la entidad discótica. Este ordenamiento hace posible un llenado eficiente de espacio; las cadenas alcoxídicas flexibles se extienden a la periferia y ocupan todo el volumen disponible entre las columnas vecinas, que adoptan un empaquetamiento hexagonal (Figura 20). En el modelo estructural descrito, concede un empaquetamiento denso y en cada columna es lograda diferentes regiones concéntricas por segregación de los distintos bloques estructurales de la molécula: el núcleo central, los brazos rígidos y las cadenas alcoxídicas flexibles.

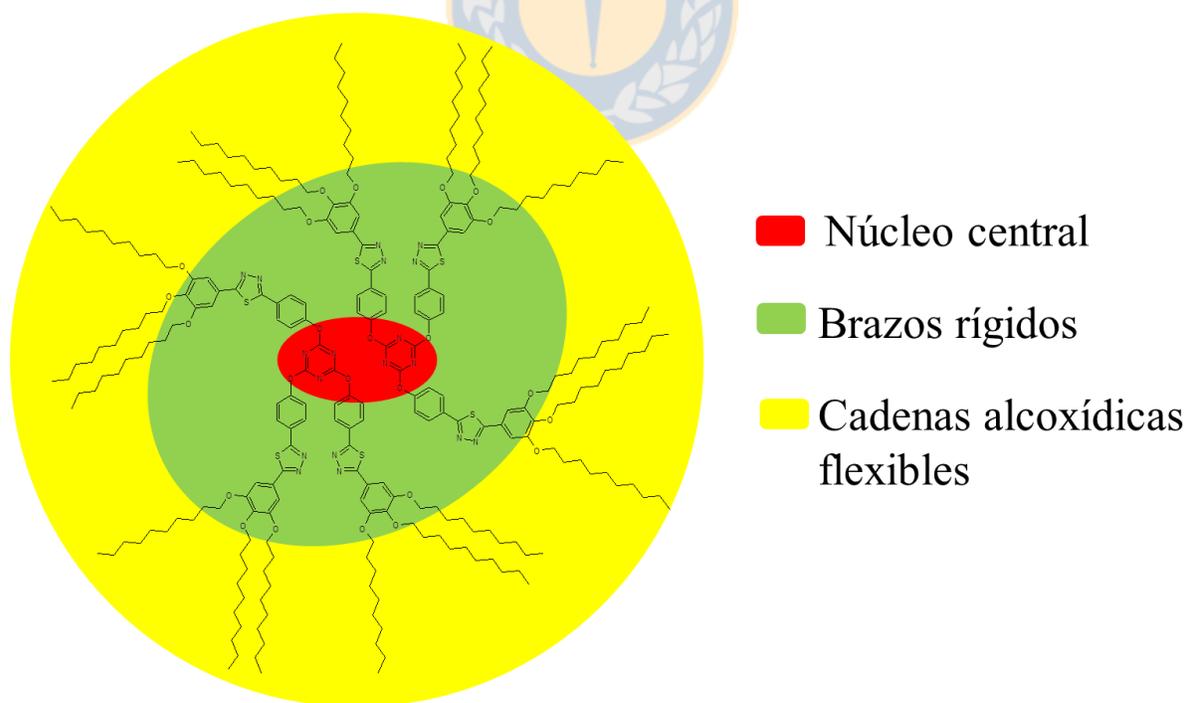


Figura 19. Entidad discótica dimérica del compuesto **9a10**.

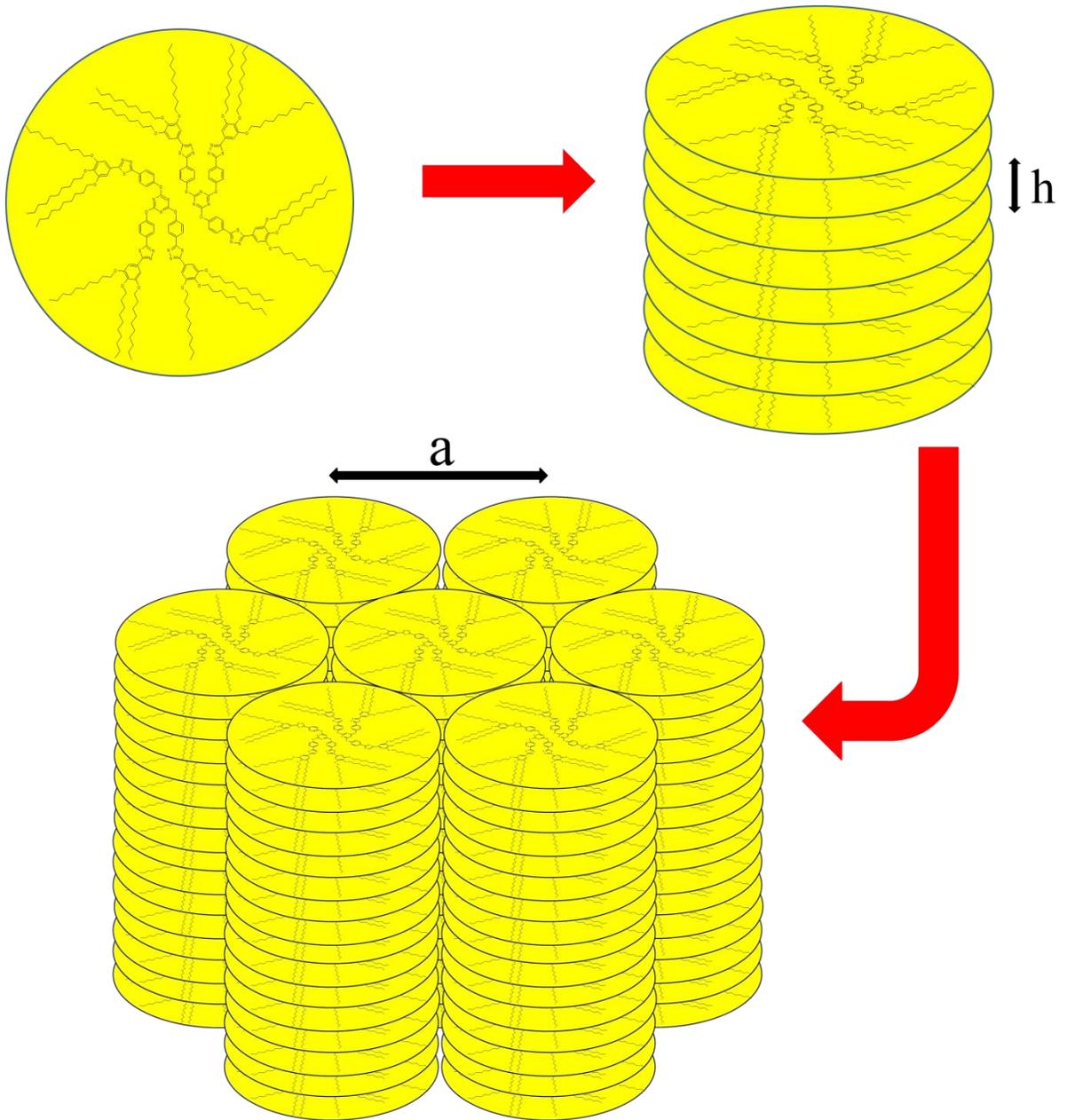


Figura 20. Modelo de auto-ensamble propuesto para **9a10** y **9a12** en una mesofase columnar hexagonal. Donde **a** es el parámetro reticular del sistema hexagonal y **h** es el espesor del disco.

2.4 Alineamiento homeotrópico

Los compuestos tipo estrella **9a12**, **9b10** y **10a12** además de los precursores **8a12** y **8a14**, presentaron alineamiento homeotrópico al ser observados mediante POM, en el caso de los compuestos **9a12** y **10a12** el alineamiento molecular mostró una dependencia del tipo de sustrato que interacciona interfacialmente con la mesofase, de esta manera cuando la mesofase interactúa con los sustratos vidrio-mesógeno-vidrio se produce un alineamiento homeotrópico (figura 21 **a** y **e**) y cuando la interacción es vidrio-mesógeno-aire se produce un alineamiento homogéneo o planar (figura 21 **b** y **f**), este comportamiento en mesofases columnares se explica por la interacción interfacial de los discos columnares con el sustrato,⁶² cuando la superficie es vidrio los discos columnares se orientan cara a cara con el sustrato con las columnas perpendiculares al vidrio (figura 22 **a**), en cambio cuando una de las superficies de contacto con la mesofase es aire, los discos columnares se anclan lateralmente al vidrio (figura 22 **b**). En el caso del compuesto **9b10**, el alineamiento homeotrópico manifestó una alta estabilidad manteniéndose inclusive a temperatura ambiente, el control del tipo de alineamiento se llevó a cabo por variación de la velocidad de enfriamiento desde el estado isotrópico, al enfriar a 40 [°C/min] se observa un alineamiento homeotrópico en la mesofase (figura 21 **c**) en cambio al enfriar a 1 [°C/min] se observa un alineamiento homogéneo (figura 21 **d**). La naturaleza vítrea del compuesto **9b10** y el alto orden molecular permitió fabricar fibras desde la mesofase, manteniendo el orden bidimensional de la mesofase que es comprobado por la birrefringencia observada mediante POM (figura 23), la cual depende del ángulo de observación respecto a los polarizadores cruzados (figura 24). Los alineamientos homeotrópicos de estos mesógenos evidencian un alto orden molecular asociado a sus mesofases columnares.

⁶² W. Zheng, Y.-T. Hu, C.-Y. Chiang, C. W. Ong, *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 943-955, (2010).

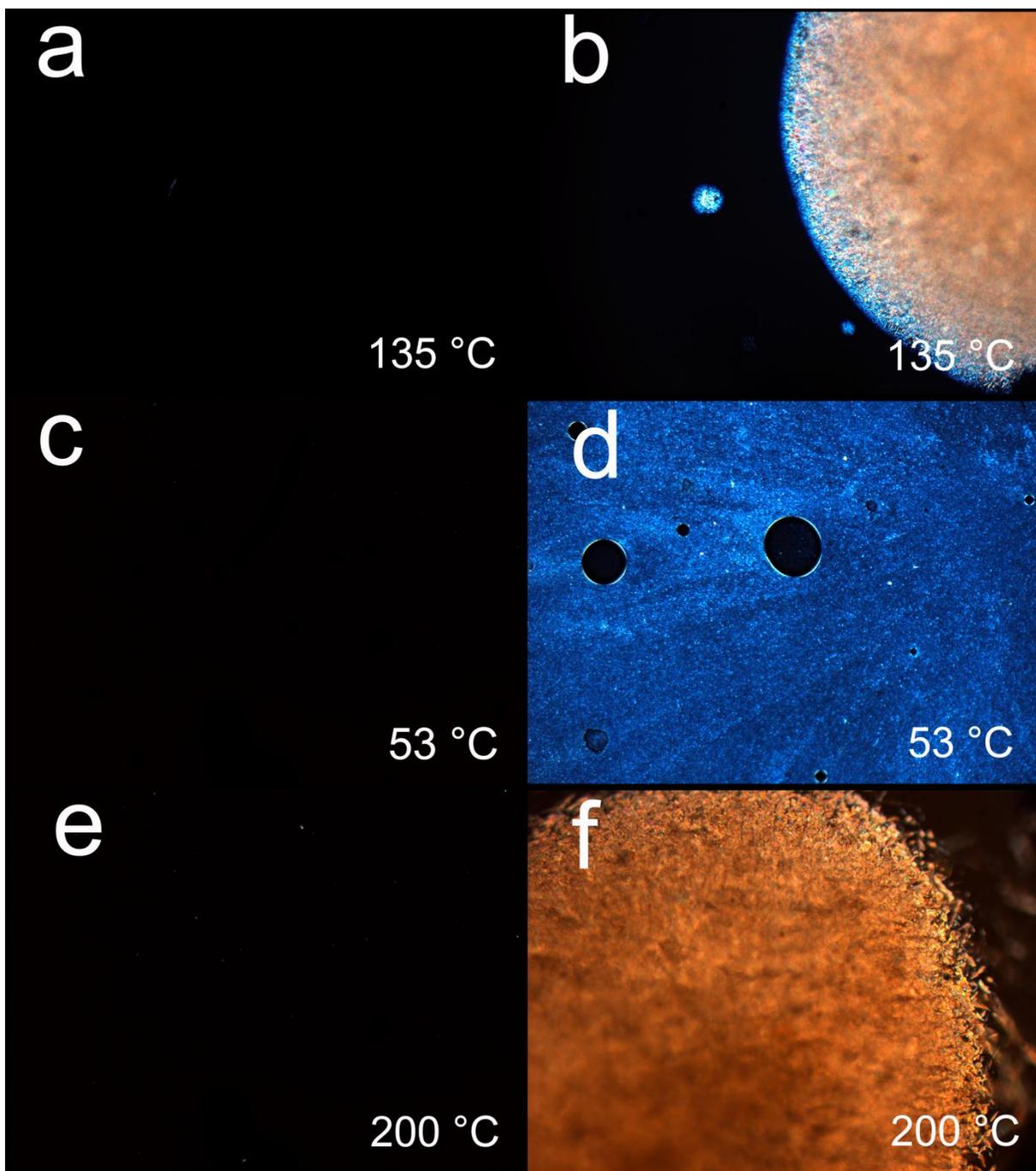


Figura 21. Microfotografías de texturas observadas por enfriamiento desde el estado isotrópico mediante POM, alineamiento homeotrópico de los compuestos **9a12**, **9b10** y **10a12** (a, c y e respectivamente) y alineamiento homogéneo de los compuestos **9a12**, **9b10** y **10a12** (b, d y f respectivamente).

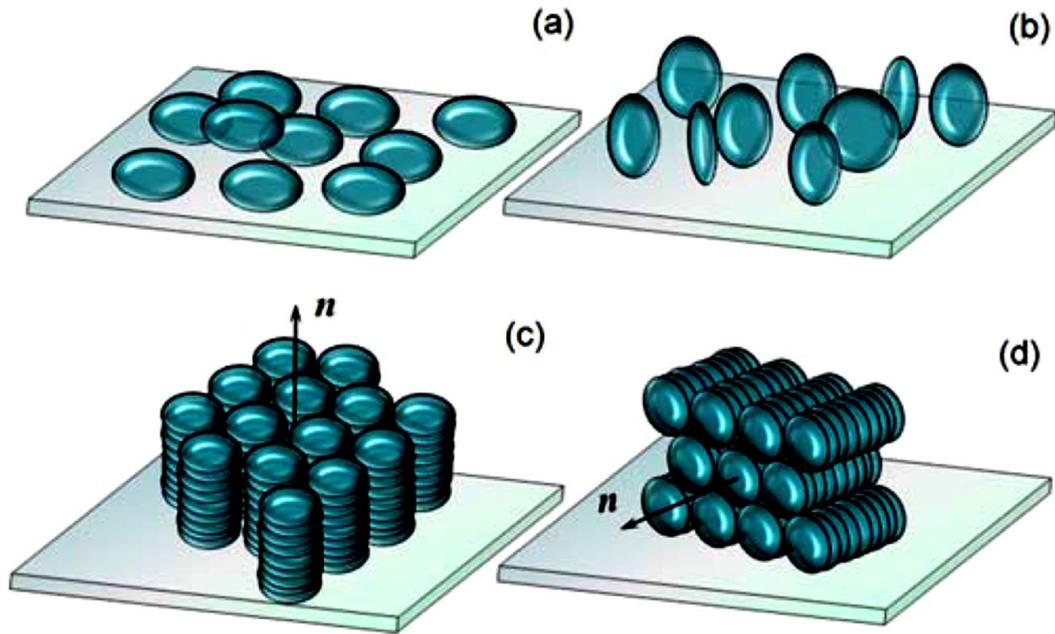


Figura 22. Anclaje por interacción cara a cara del disco columnar con sustrato **(a)**, anclaje lateral del disco columnar con el sustrato **(b)**, alineamiento homeotrópico de mesofases columnares **(c)** y alineamiento homogéneo de mesofases columnares **(d)**.⁵⁸





Figura 23. Microfotografía mediante POM de fibra fabricada a partir del compuesto **9b10**.

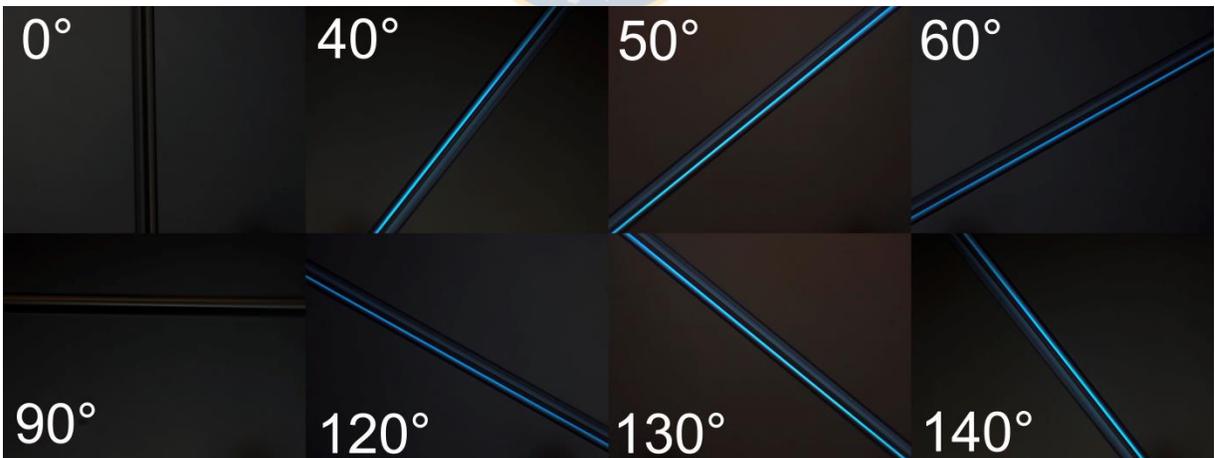


Figura 24. Observación a través de POM de fibra del compuesto **9b10** a distintos ángulos.

3. Propiedades fotofísicas

3.1 Absorción en el UV-Vis

Los datos fotofísicos obtenidos se resumen en la tabla IV. Tanto los compuestos tipo estrella sintetizados (series **9** y **10**) como sus precursores fenólicos (serie **8**) mostraron máximos de absorción entorno a los 340 [nm] con altos coeficientes de extinción molar (ϵ) asociado a transiciones π - π^* del sistema conjugado, adicionalmente presentan picos a longitudes de onda menor a 250 [nm] asociados a transiciones más energéticas de las unidades aromáticas individuales.⁶³ La combinación de grupos aceptores de electrones (triazina, tiadiazol) y grupos dadores de electrones (cadenas alcoxídicas, centro benceno-triéster) produce transferencia de carga intramolecular que corresponde a las transiciones de baja energía π - π^* .⁶⁴

Tabla III. Datos de absorción UV-Visible y emisión de fluorescencia.

| ^a Compuesto | $\lambda_{\text{max-abs}}$ [nm] | ϵ [L/mol cm] | ^b $\lambda_{\text{max-em}}$ [nm] | ^c $\lambda_{\text{max-em-sólido}}$ [nm] | Desplazamiento Stokes [nm] | ^d Φ_F | ^e E_g [eV] |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------|--|---|-------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| 8a10 | 332 | 78000 | 423 | - | 91 | 0,05 | 3.38 |
| 8a12 | 341 | 18000 | 425 | - | 84 | 0,19 | 3.38 |
| 8a14 | 330 | 20000 | 426 | - | 96 | 0,17 | 3.43 |
| 8b10 | 321 | 22500 | 394 | - | 73 | 0,13 | 3.52 |
| 8c10 | 341 | 20500 | 411 | - | 70 | 0,15 | 3.38 |
| 9a10 | 331 | 75500 | 446 | 468 | 115 | 0,29 | 3.38 |
| 9a12 | 334 | 60000 | 447 | 468 | 113 | 0,31 | 3.39 |
| 9a14 | 341 | 29000 | 440 | 474 | 99 | 0,35 | 3.39 |
| 9b10 | 314 | 65500 | 408 | 454 | 94 | 0,05 | 3.55 |
| 9c10 | 341 | 49500 | 426 | 483 | 85 | 0,22 | 3.34 |
| 10a10 | 332 | 79500 | 438 | 466 | 106 | 0,09 | 3.39 |
| 10a12 | 334 | 63000 | 437 | 466 | 103 | 0,01 | 3.39 |
| 10a14 | 341 | 26500 | 440 | 454 | 99 | 0,36 | 3.39 |
| 10b10 | 316 | 15500 | 401 | - | 85 | 0,09 | 3.59 |
| 10c10 | 379 | 40000 | 473 | 477 | 84 | 0,27 | 2.96 |

^a Soluciones en diclorometano $2,0 \cdot 10^{-6}$ [mol/L]. ^b Longitud de onda de excitación corresponde al máximo de absorción. ^c Excitación con láser pulsado a 840 [nm] ^d Relativo solución estándar de 9,10-difenilantraceno en ciclohexano $2 \cdot 10^{-6}$ [mol/L] ($\Phi_F = 0.90$). ^e Energía del gap HOMO-LUMO determinada desde el *onset* de menor energía del máximo de absorción.⁶⁵

⁶³ S. Pelz, J. Zhang, I. Kanelidis, D. Klink, L. Hyzak, V. Wulf, O. J. Schmitz, J.-C. Gasse, R. Frahm, A. Pütz, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Holder, *Eur. J. Org. Chem.*, 4761-4769, (2013).

⁶⁴ A. Leliège, J. Grolleau, M. Allain, P. Blanchard, D. Demeter, T. Rousseau, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **19** (30), 9948-9960, (2013).

⁶⁵ I. Seguy, P. Jolinat, P. Destrulé, R. Mamy, H. Allouchi, C. Cousseille, M. Cotrait, H. Bock, *Chem. Phys. Chem.*, **2**, 448-452, (2001).

3.2 Fluorescencia en solución

Los compuestos tipo estrella derivados de 1,3,5-triazina (serie **9**) poseen fluorescencia con emisión violeta-azul con desplazamientos Stokes entorno a los 100 [nm] (figura 25). Los precursores fenólicos presentaron fluorescencia de baja intensidad y bajos rendimientos cuánticos, la inclusión del núcleo de triazina produce un efecto batocrómico en las longitudes de onda de emisión máxima debido al aumento de la conjugación electrónica del sistema, aumentando considerablemente la intensidad de emisión en la mayoría de los casos (figura 26). El número, posición y largo de las cadenas alcoxídicas influyen en la intensidad de emisión y en el rendimiento cuántico de fluorescencia, en el caso de los “brazos” trisustituidos la mayor cantidad de cadenas alcoxídicas dadoras de electrones favorecen la transferencia de carga intramolecular que promueve una mayor intensidad de emisión y mayores rendimientos cuánticos, sin embargo, al aumentar el largo de las cadenas los procesos no radiantes de relajación del estado excitado incrementan disminuyendo la intensidad de emisión. Por otro lado,

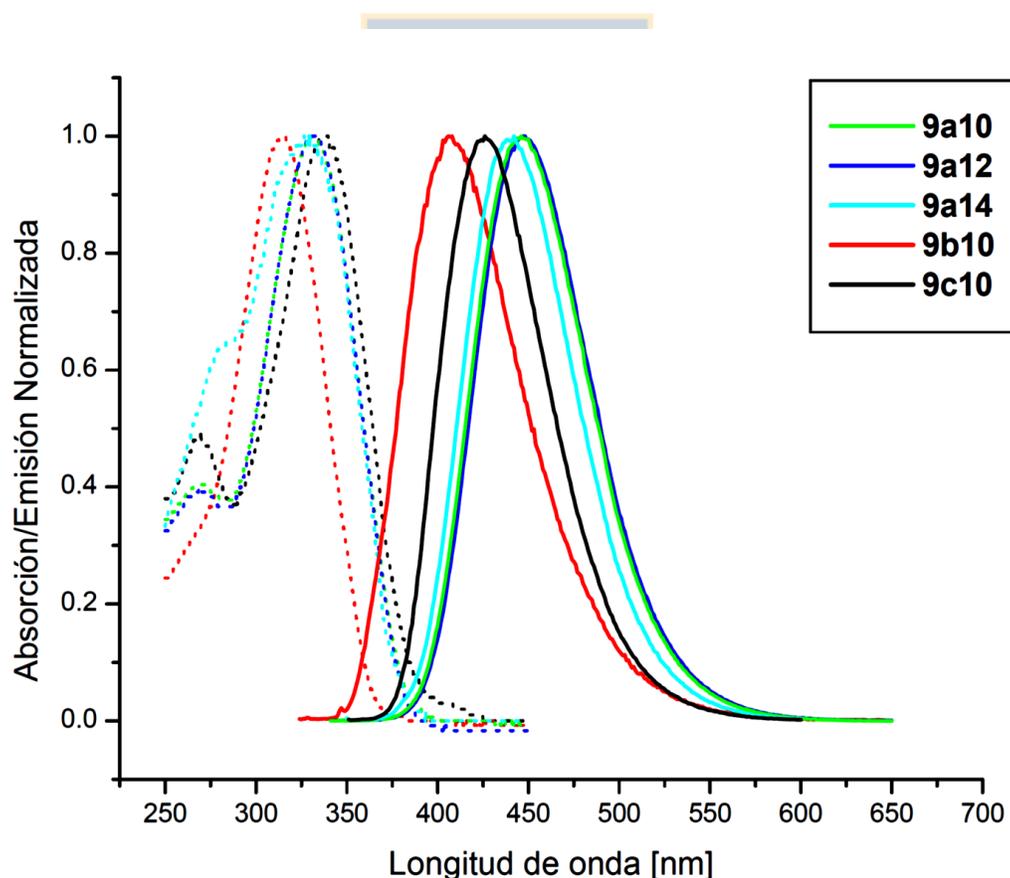


Figura 25. Absorción (líneas punteadas) y emisión (líneas sólidas) normalizada de compuestos tipo estrella **9a-c**.

los “brazos” disustituídos muestra una disminución en la intensidad de emisión y en rendimiento cuántico que se puede asociar a la menor cantidad de grupos dadores, en particular el compuesto con cadenas en posición *meta* (**9b10**) ve interrumpida su deslocalización electrónica lo que inhibe notablemente tanto la intensidad de emisión como su rendimiento cuántico.

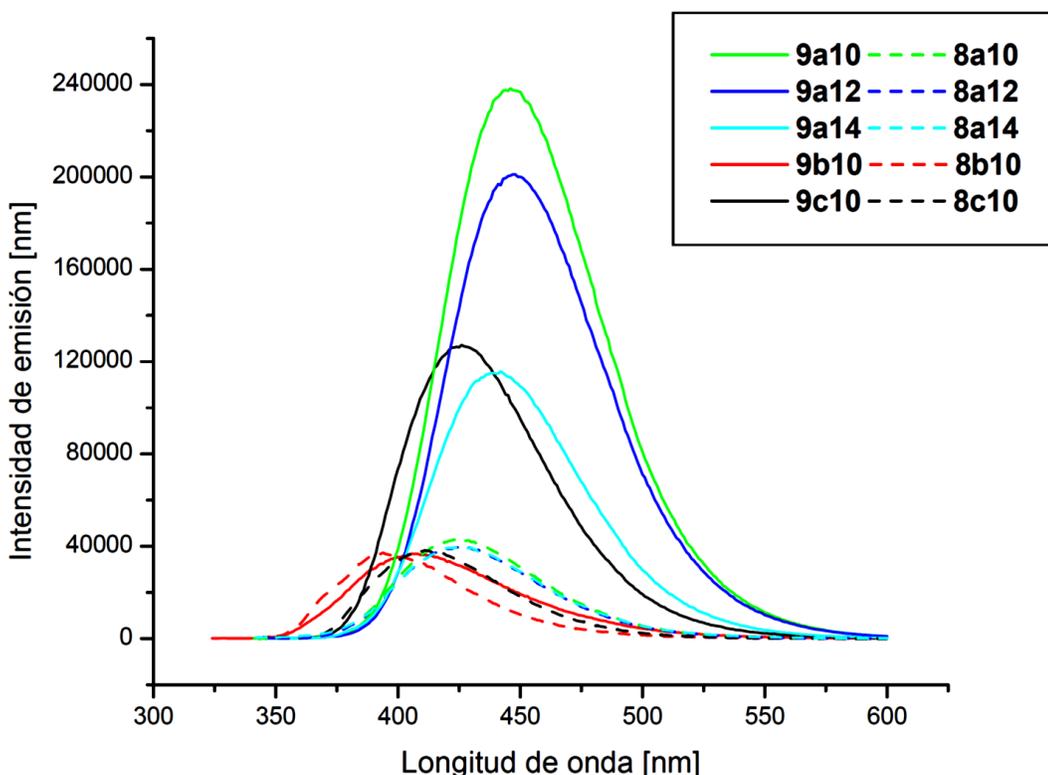


Figura 26. Intensidad de emisión comparativa entre precursores fenólicos **8a-c** y compuestos tipo estrella **9a-c**.

Los compuestos tipo estrella de la serie **10** (figura 27), muestran una marcada diferencia en las longitudes de onda de emisión máxima debido al número y posición de las cadenas alcoxídicas. En este caso la inclusión del núcleo de benceno unido a los “brazos” por uniones éster proporciona una mayor flexibilidad molecular que permite conformaciones más estables y promueve los procesos no radiantes de relajación del estado excitado,³³ así la intensidad de emisión de los triésteres tipo estrella es menor que la respectiva serie de triazinas (**9a-c**) debido a una menor transferencia de carga intramolecular en el sistema, siendo menos intensa que la de los precursores fenólicos inclusive (figura 28).

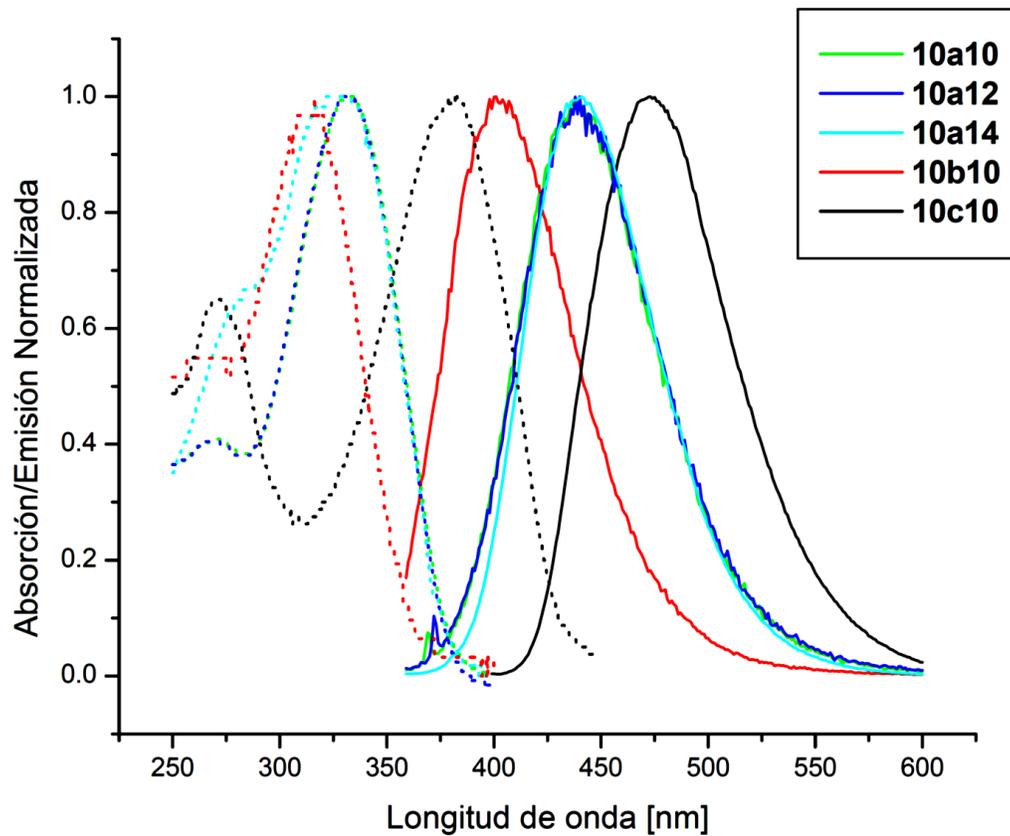


Figura 27. Absorción (líneas punteadas) y emisión (líneas sólidas) normalizada de compuestos tipo estrella **10a-c**.

De la serie de compuestos tipo estrella 1,3,5-bencenotriésteres sólo los compuestos **10a14** y **10c10** incrementaron su intensidad de emisión y rendimiento cuántico respecto a sus precursores fenólicos (figura 28).

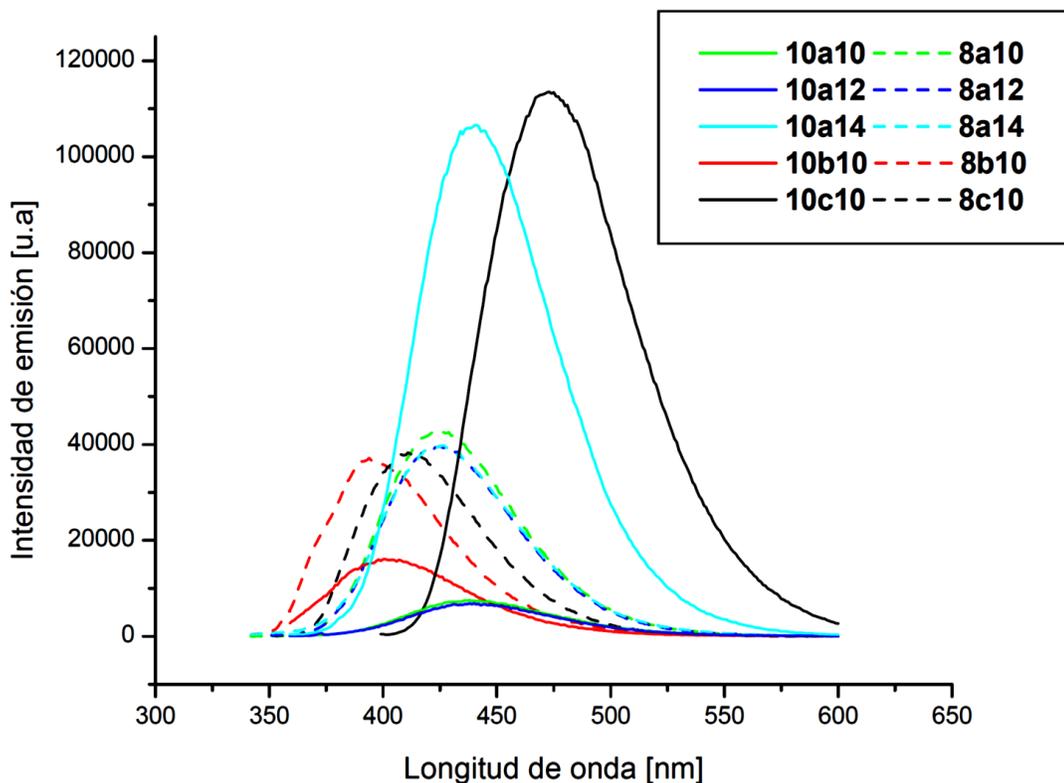


Figura 28. Intensidad de emisión comparativa entre precursores fenólicos **8a-c** y compuestos tipo estrella **10a-c**.

3.3 Solvatofluorocromismo

El efecto del solvente en las propiedades fotoluminiscentes se estudió analizando un compuesto representativo de cada serie, **9a12** y **10a12**, los resultados muestran una alta dependencia de la intensidad de emisión y el rendimiento cuántico con la polaridad del solvente (tabla IV), evidenciando un marcado solvatofluorocromismo.⁶⁶ El compuesto **10a12** incrementa sustancialmente su intensidad de emisión y rendimiento cuántico en solventes menos polares, el bajo rendimiento cuántico e intensidad de emisión en solventes polares podría atribuirse a la formación de agregados moleculares (producto de la solubilidad) que inducen *quenching* o al entrecruzamiento eficiente entre sistemas inducido por el estado excitado $n-\pi^*$ (y/o conversión interna). Los solventes apolares estabilizan los estados excitados $n-\pi^*$ de algunas moléculas, transformándolos en su primer estado excitado S_1 , de esta manera se puede explicar el aumento de la

⁶⁶ Y. Niko, S. Kawauchi, G. Konishi, *Chem. Eur. J.*, **19**, 9760 – 9765, (2013).

fluorescencia del compuesto **10a12** en solventes apolares. Por su parte, el compuesto **9a12** muestra una tendencia opuesta al presentar una mayor fluorescencia en solventes polares (figura 29), esto se puede deber a que solventes polares desestabilizan los estados excitados $n-\pi^*$ inhibiendo el cruce entre sistemas y si bien también se ve incrementada la conversión interna, la supresión del cruce entre sistemas puede ser más eficiente que el aumento de conversión interna y así la fluorescencia aumentar en solventes polares como es el caso del compuesto **9a12**, además la inclusión del núcleo de triazina produce una mayor separación de cargas en el estado excitado que es estabilizado con el entorno polar.

Tabla IV. Datos de solvatofluorocromismo.

| ^a Solución | Absorción λ_{\max} [nm] | ϵ [L/mol cm] | ^b Emisión λ_{\max} [nm] | Desplazamiento Stokes [nm] | ^c Φ_F |
|-----------------------|------------------------------------|--------------------------|---|-------------------------------|-----------------------|
| 9a12-CHex | 333 | 64500 | 430 | 97 | 0,13 |
| 9a12-Tol | 334 | 70000 | 433 | 99 | 0,18 |
| 9a12-THF | 330 | 73500 | 439 | 109 | 0,21 |
| 9a12-DCM | 334 | 60000 | 447 | 113 | 0,31 |
| 10a12-CHex | 337 | 69500 | 443 | 106 | 0,17 |
| 10a12-Tol | 335 | 77500 | 425 | 90 | 0,12 |
| 10a12-THF | 330 | 82000 | 430 | 100 | 0,03 |
| 10a12-DCM | 334 | 63000 | 437 | 103 | 0,01 |

^a Soluciones $2,0 \cdot 10^{-6}$ [mol/L]; CHex: ciclohexano, Tol: tolueno, THF: tetrahidrofurano, DCM: diclorometano. ^b Longitud de onda de excitación corresponde al máximo de absorción. ^c Relativo solución estándar de 9,10-difenilantraceno en ciclohexano $2 \cdot 10^{-6}$ [mol/L] (Φ_F [%]= 90).

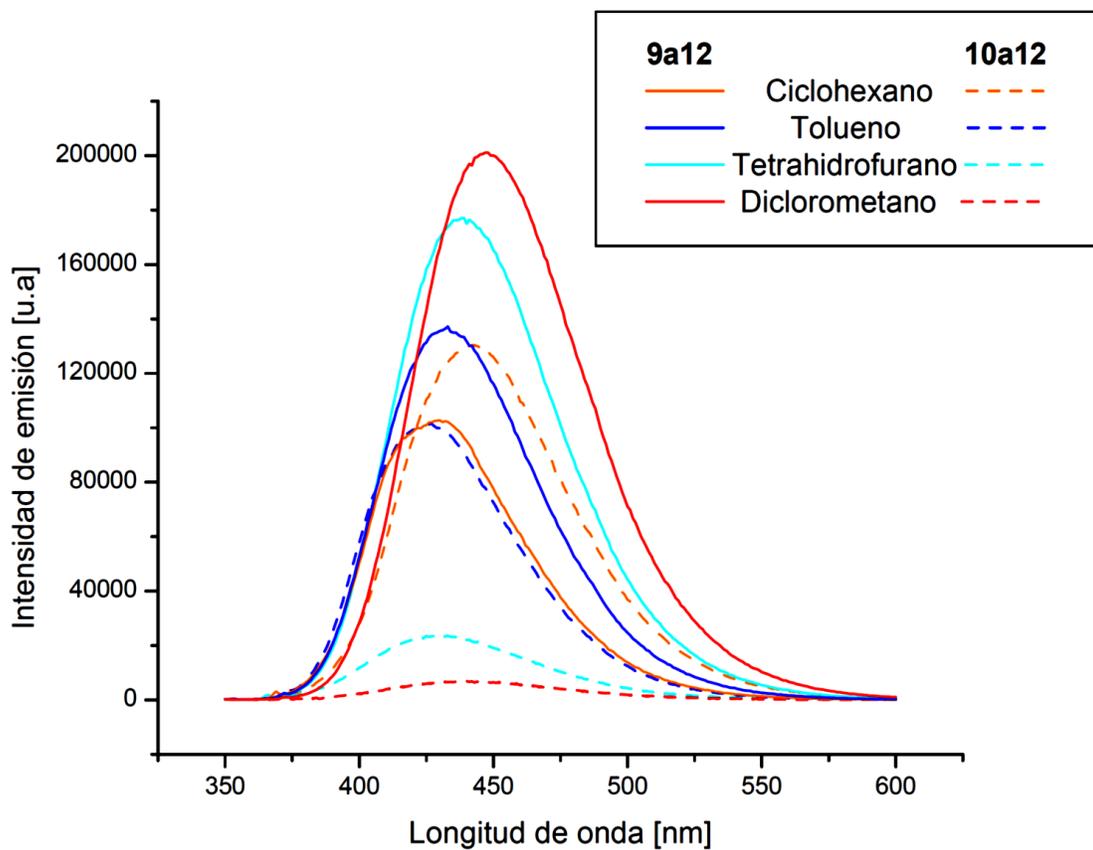
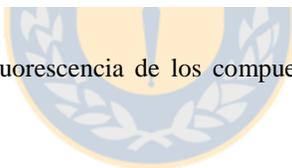


Figura 29. Intensidad de emisión de fluorescencia de los compuestos **9a12** y **10a12** en solventes de distinta polaridad.



La figura 30 representa la dependencia de la intensidad de emisión de fluorescencia y de rendimiento cuántico de los compuestos **9a12** y **10a12** en función de los índices de polaridad ($E_T(30)$) de los solventes utilizados, basado en la energía molar de transición electrónica (E_T) de la betaína N-fenolato de piridinio en distintos solventes.⁶⁷ Las gráficas muestran una dependencia lineal directamente proporcional de la intensidad de emisión y del rendimiento cuántico con la polaridad del solvente para el compuesto **9a12**, en cambio para el compuesto **10a12** se observa una dependencia lineal inversamente proporcional.

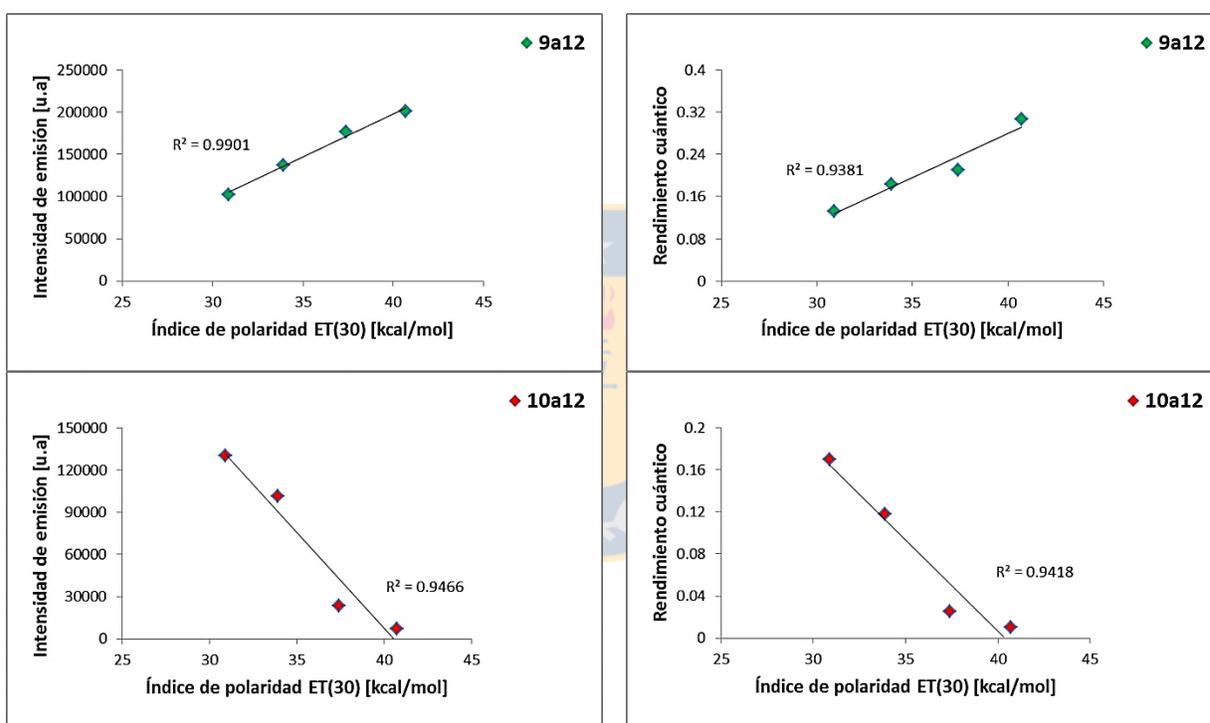


Figura 30. Representaciones gráficas de la dependencia de la fluorescencia con la polaridad del solvente.

⁶⁷ C. Reichardt, *Chem. Rev.*, **94**, 2319-2358, (1994).

3.4 Fluorescencia en estado sólido

Las mediciones de fluorescencia en estado sólido se realizaron a todos los compuestos tipo estrella sólidos a temperatura ambiente que se sintetizaron. En el caso del compuesto **9b10**, la medición se realizó directamente a una fibra fabricada desde la mesofase, para el resto de los compuestos se efectuó la medición a películas delgadas entre dos sustratos de vidrio. Los espectros de emisión muestran un desplazamiento al rojo en el estado sólido respecto a los máximos de emisión en solución (diclorometano como solvente) tanto para la serie **9a-c** como para la serie **10a-c** (figuras 31 y 32 respectivamente).

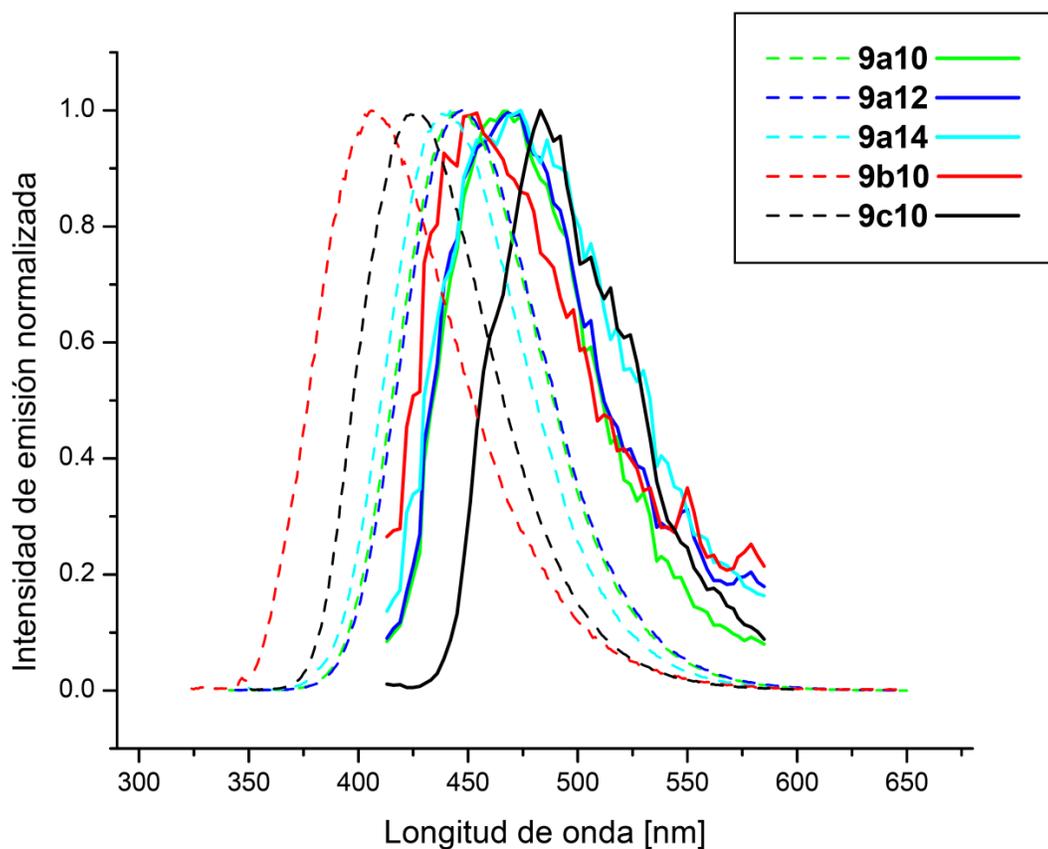


Figura 31. Espectros de emisión de compuestos tipo estrella **9a-c** medidos en solución (líneas segmentadas) y medidos en estado sólido (líneas sólidas).

Los desplazamientos batocrómicos observados se pueden atribuir a interacciones electrónicas intermoleculares⁶⁸ por el empaquetamiento molecular adquirido en el estado sólido que induce el solapamiento de orbitales entre moléculas, esto por un lado produce *quenching* disminuyendo la fluorescencia y a la vez disminuye el *gap* de energía del estado excitado que explica el desplazamiento de los máximos de emisión a longitudes de onda más altas.

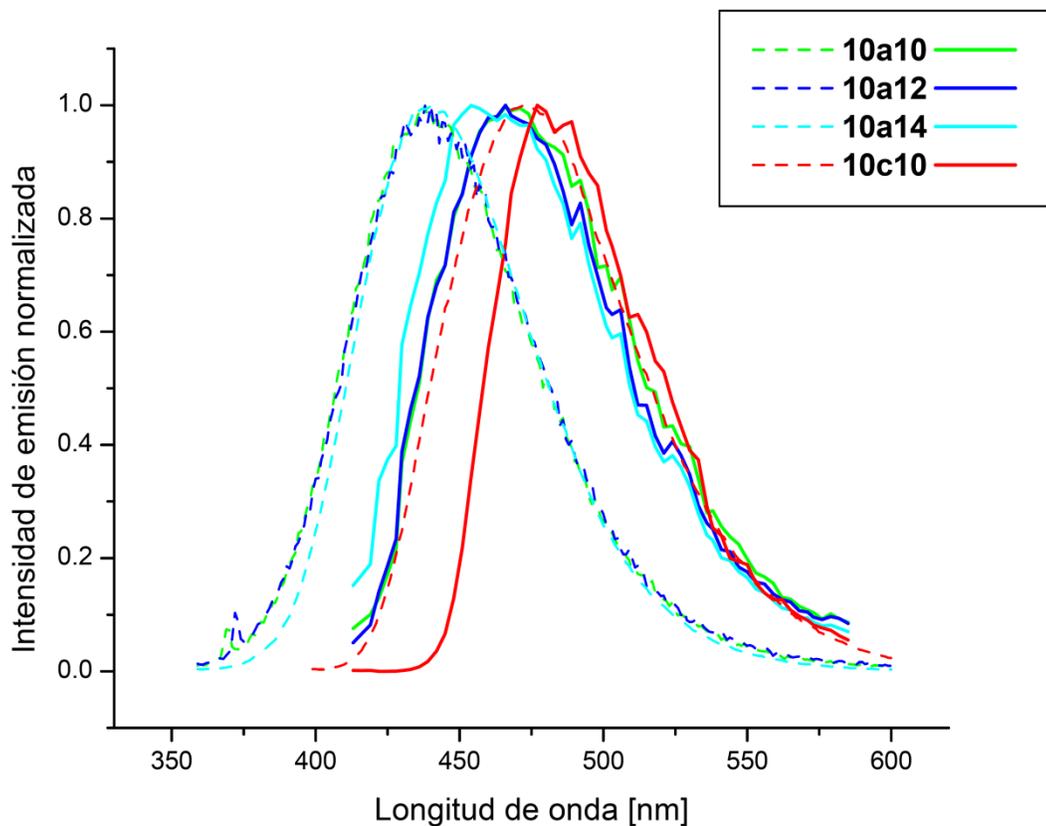


Figura 32. Espectros de emisión de compuestos tipo estrella **10a-c** medidos en solución (líneas segmentadas) y medidos en estado sólido (líneas sólidas).

⁶⁸ R. Cristiano, J. Eccher, I. H. Bechtold, C. N. Tironi, A. A. Vieira, F. Molin, H. Gallardo, *Langmuir*, **28**, 11590-11598, (2012).

3.5 Tiempo de vida de fluorescencia

El fasor es una representación del dominio de frecuencia del tiempo de vida de fluorescencia a una frecuencia determinada. La aproximación por análisis del fasor se basa en la transformación del histograma de decaimiento de fluorescencia $I(t)$ en sus componentes seno y coseno y no requiere ajuste de los datos a decaimientos exponenciales. Los valores se muestran en un gráfico polar (gráfico del fasor) con coordenadas $S=M \cos \Phi$ y $G=M \sin \Phi$ (figura 33-A), siendo Φ el desfase de onda entre la excitación y la emisión, y M la demodulación de onda.⁶⁹ El desfase y modulación de onda se relacionan con el tiempo de vida de fluorescencia por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\tan \phi = \omega \tau_p \quad (1)$$

$$M = (1 + \omega^2 \tau_m^2)^{-1/2} \quad (2)$$

Donde ω es la frecuencia de modulación angular (igual a $2\pi f$, donde f es la frecuencia de modulación), τ_p y τ_m es el tiempo de vida asociado a los componentes de fase y de modulación del fasor respectivamente.

En la representación del fasor cada especie fluorescente, independientemente del número de exponenciales necesarios para determinar su decaimiento, es representado por un punto (fasor) con coordenadas (S,G). Desde una imagen, el tiempo de vida es determinado en cada pixel y el correspondiente fasor es representado en el gráfico del fasor (figura 33-B). Así, el gráfico del fasor contiene tantos fasores como el número de pixeles que posea la imagen, por ejemplo, el gráfico del fasor de una imagen de 4X4 pixeles poseerá 16 fasores (figura 33-B). Los decaimientos de tiempo de vida monoexponenciales se localizarán en el círculo universal de la gráfica del fasor. Los tiempos de vida multiexponenciales serán la combinación de diferentes par de fasores posibles, por ejemplo, t1-t2 y t3-t4 (figura 33-C) sin embargo, el análisis del fasor no requiere la determinación exacta de los componentes subyacentes de tiempo de vida, la localización y relación entre los fasores ofrece información del sistema.⁷⁰

⁶⁹ G. Redford, R. Clegg, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **20**, 55-106, (2005).

⁷⁰ M.A. Digman, V.R. Caiolfa, M. Zamai, E. Gratton, *Biophys. J.*, **94** (2), L14-L16, (2008).

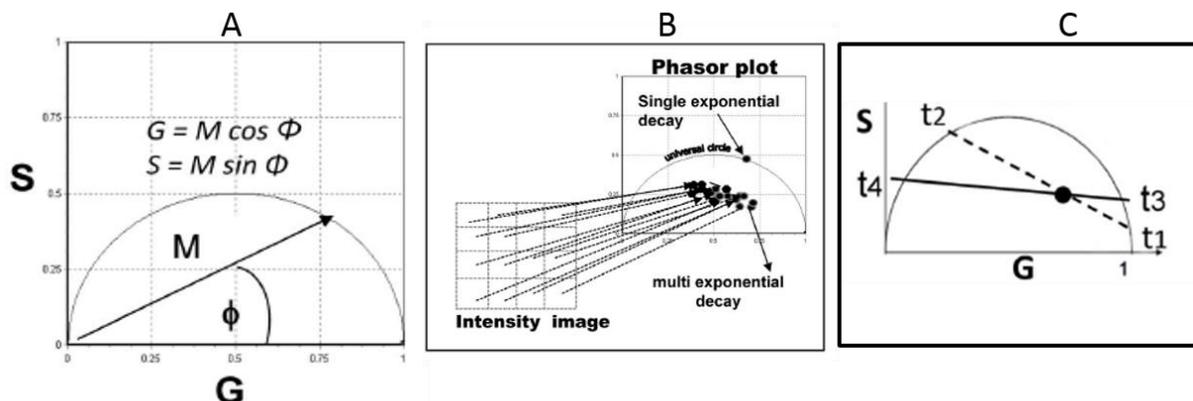


Figura 33. Representación método del fasor. Gráfico del fasor con coordenadas $S = M \cos \phi$ and $G = M \sin \phi$ (A). Correlación entre los pixeles de una imagen y el gráfico del fasor; fasores mono-exponenciales se localizan sobre el círculo universal y los decaimientos multiexponenciales se representan dentro de este (B). Un fasor de un decaimiento multiexponencial (dentro del círculo universal) puede ser la combinación lineal de diferentes pares de fasores (C).⁵⁸

Para las mediciones de tiempo de vida de fluorescencia, se utilizó como estándar una solución de fluoresceína a pH=9. A este valor de pH, el tiempo de vida de la fluoresceína es mono-exponencial con un valor de 4.05 [ns]. La figura 34 muestra el análisis del fasor para el estándar, la imagen de intensidad (A) muestra una imagen homogénea correspondiente a la solución de fluoresceína. En el análisis del fasor (B) los pixeles rojos en la imagen de intensidad corresponde a los pixeles con fasor incluidos en el círculo rojo mostrado en el gráfico del fasor. El grupo de fasores de la imagen están ubicados sobre el círculo universal indicando el decaimiento mono-exponencial del tiempo de vida y la localización corresponde a un valor de tiempo de vida de 4.05 [ns]. Este estándar fue utilizado para calibrar el instrumento y medir el resto de las muestras.

La figura 35 muestra el análisis del fasor para los compuestos tipo estrella analizados. Con excepción de **9a10**, **9a14** y **10a14**, el promedio de los fasores de la muestra están localizados dentro del círculo universal, indicando una naturaleza multiexponencial del decaimiento. Las mediciones se realizaron en la mesofase columnar hexagonal (mantenida a temperatura ambiente) de los mesógenos **9a10**, **9a12**, **9b10** (en forma de fibra), **10a10** y **10a12**; y la medición de los compuestos **9a14**, **9c10**, **10a14** y **10c10** se realizó en su estado cristalino, sin embargo, el valor de tiempo de vida en todos los casos es homogéneo evidenciado por la localización de todos los fasores en una

perfecta distribución Gaussiana. Los valores de tiempos de vida de fluorescencia de los compuestos tipo estrella sintetizados se muestran en la tabla V.

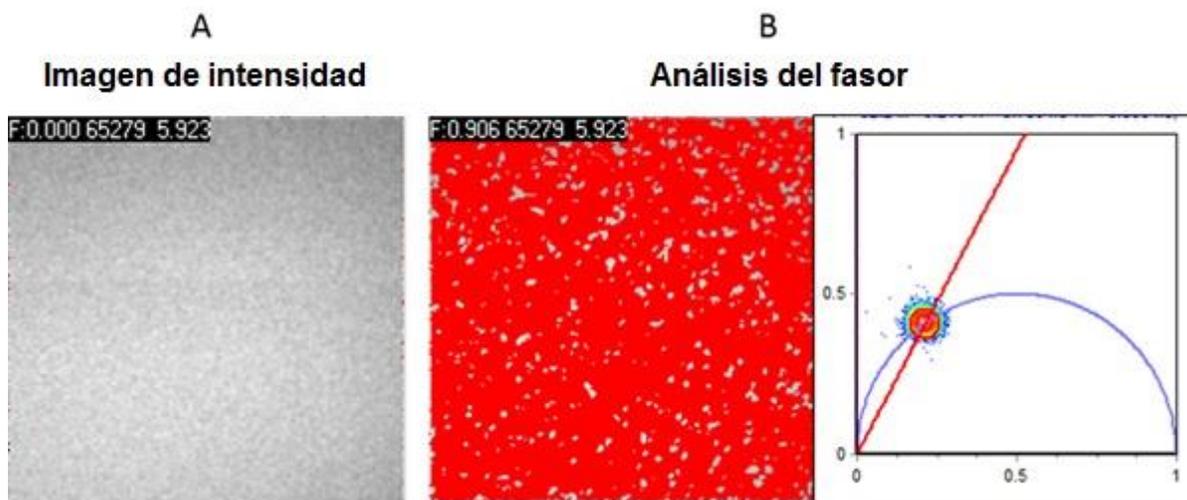


Figura 34. Imagen de intensidad FLIM (A) y Análisis del fasor (B) para el estándar de fluoresceína.

En la figura 36 se muestra el gráfico del fasor para los compuestos **9a10**, **9b10** y **10a10** mostrando en distintos colores los fasores de cada compuesto. Debido a que el fasor de cada compuesto tiene distinta posición en el gráfico y el tiempo de vida es característico de cada compuesto fluorescente, este tipo de análisis podría ser de mucha utilidad en la caracterización de mezclas o combinación de estos compuestos, o bien podría proyectarse como herramienta de identificación de algún analito o sustrato de una matriz, que interactúe con este tipo de compuestos.

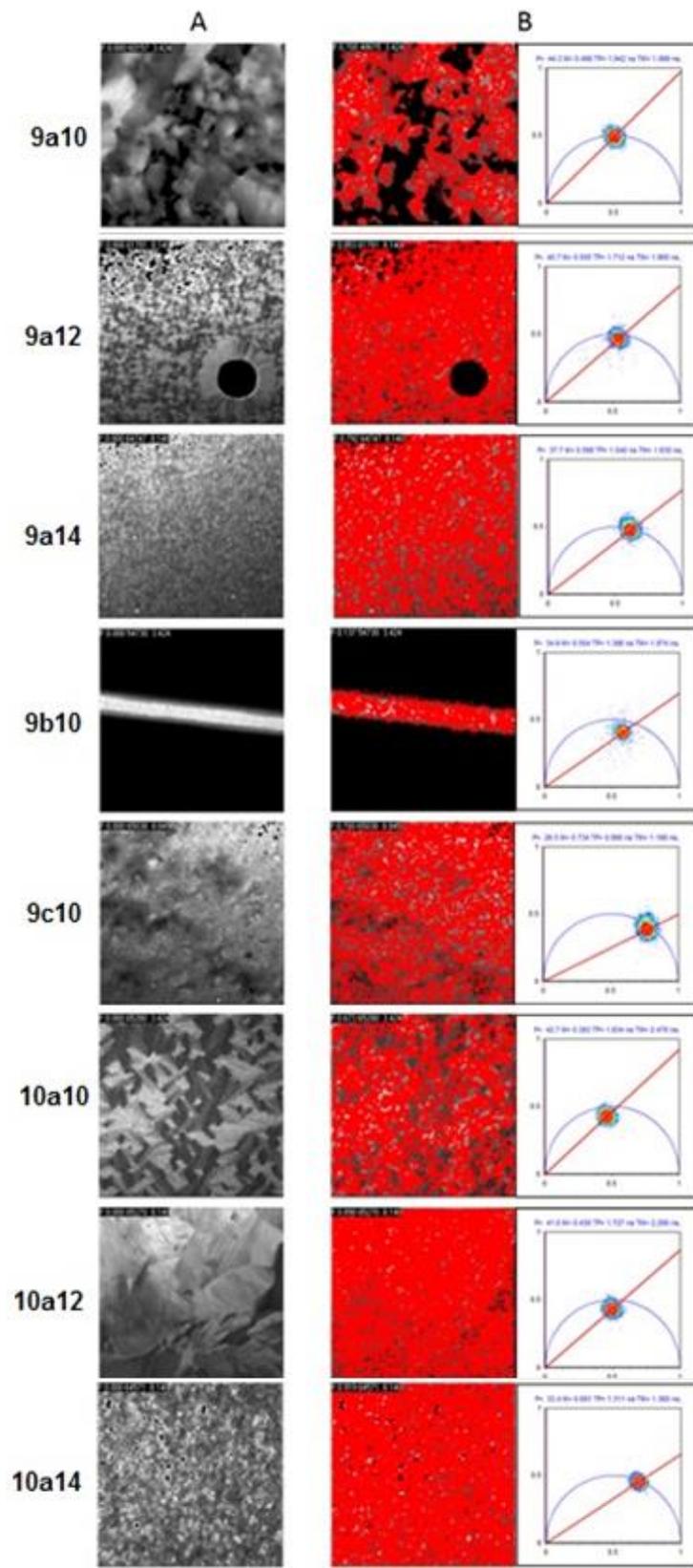


Figura 35. Imagen de intensidad (A) y Análisis del faser (B) de compuestos tipo estrella sintetizados.

Tabla V. Tiempo de vida de fluorescencia (τ).

| Compuesto | τ [ns]* |
|--------------|--------------|
| 9a10 | 1.971 |
| 9a12 | 1.840 |
| 9a14 | 1.585 |
| 9b10 | 1.680 |
| 9c10 | 1.093 |
| 10a10 | 2.152 |
| 10a12 | 2.009 |
| 10a14 | 1.334 |

* Determinado como la media aritmética de los tiempos asociados a los componentes de fase y de modulación del faser (TP y TM respectivamente).

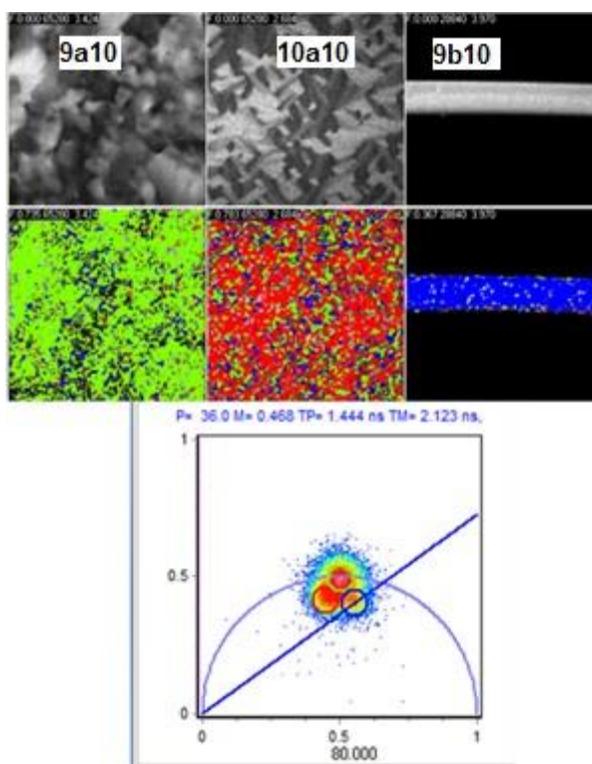


Figura 36. Análisis del faser para tres muestras simultáneamente.

4. Propiedades electroquímicas

El estudio de las propiedades redox de los cinco mesógenos tipo estrella sintetizados se llevó a cabo mediante voltametría cíclica. Ninguno de los compuestos presentó procesos de reducción en las condiciones de medición para el intervalo -1.8 [V] y 1.7 [V]. En la zona de potenciales positivos los compuestos presentan un proceso de oxidación irreversible con potenciales medios ($E_{1/2}$) entorno a los 1.4 [V], esto con excepción del compuesto **9b10** en el que no se observó procesos redox en el intervalo y condiciones de medición (ver Figura 37).

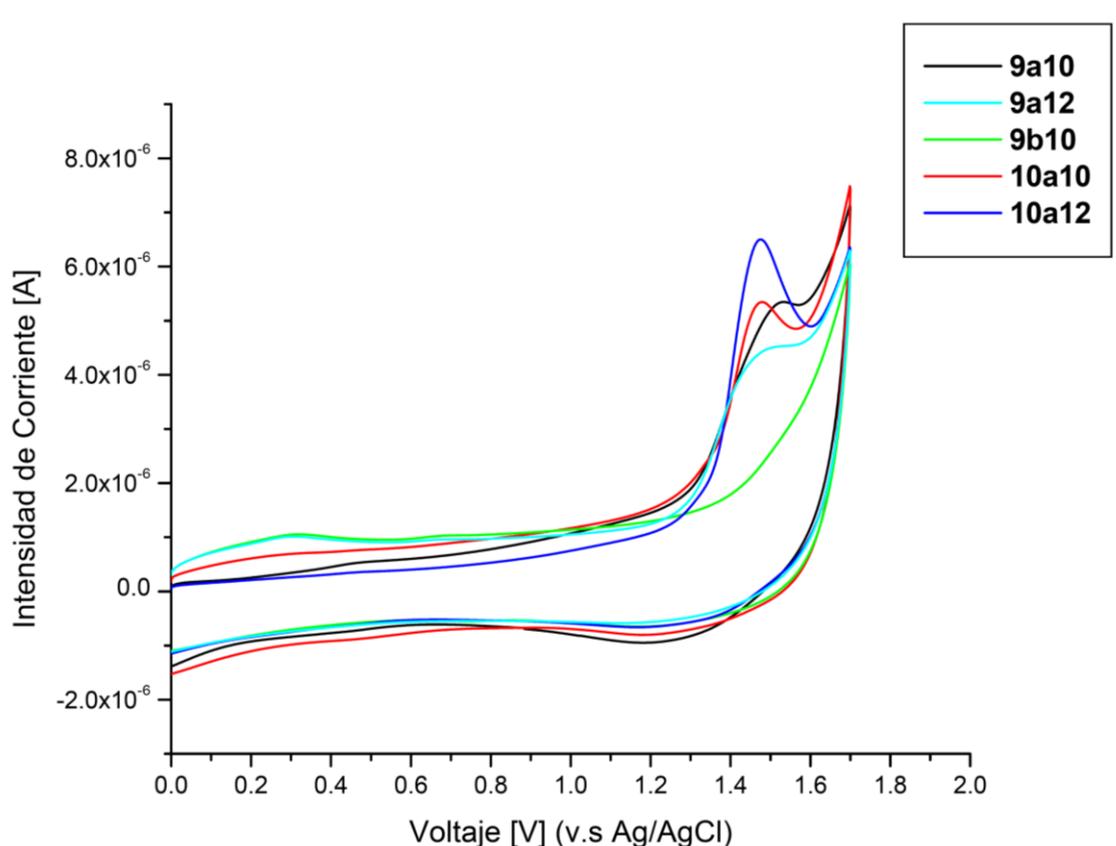


Figura 37. Voltamogramas cíclicos de los mesógenos tipo estrella sintetizados (utilizando DCM como solvente).

La tabla VI muestra los valores del *onset* de las curvas de oxidación, en semiconductores orgánicos estos valores de potencial están asociados a la energía del orbital molecular HOMO y tomando como estándar el nivel energético para el ferroceno frente el vacío (-4.8 [eV]) es posible calcular los valores energéticos HOMO

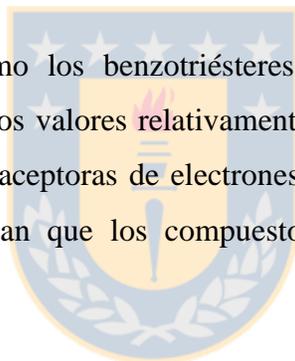
de cada compuesto. ⁷¹ Los valores energéticos LUMO se obtienen por diferencia con el *gap* de energía HOMO-LUMO obtenido a través de los espectrogramas de absorción en el UV/Visible.

Tabla VI. Potenciales de oxidación y niveles energéticos HOMO-LUMO.

| Compuesto | E_{ox}^{onset} v.s Ag/AgCl [V] ^a | E_g óptico [eV] ^b | Nivel HOMO [eV] ^c | Nivel LUMO [eV] ^d |
|--------------|---|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 9a10 | 1.38 | 3.38 | -5.78 | -2.40 |
| 9a12 | 1.37 | 3.39 | -5.77 | -2.38 |
| 9b10* | - | 3.55 | - | - |
| 10a10 | 1.41 | 3.39 | -5.81 | -2.42 |
| 10a12 | 1.41 | 3.39 | -5.81 | -2.42 |

^a Soluciones en DCM, TBAPF₆ como electrolito de soporte y barrido a [100 mV/s]. ^b Energía del *gap* HOMO-LUMO determinada desde el *onset* de menor energía del máximo de absorción UV/Visible. ^c Valor calculado a partir de estándar de ferroceno. ^d Valor calculado a partir de la diferencia con el valor de E_g . * No presenta procesos redox en las condiciones estudiadas.

Tanto las s-triazinas como los benzotriésteres analizados poseen niveles LUMO cercanos a -2,40 [eV], estos valores relativamente bajos sugieren un buen desempeño de estas moléculas como aceptoras de electrones y los relativamente altos valores de los niveles HOMO indican que los compuestos podrían actuar como dadores de agujeros o huecos.^{72, 73}



⁷¹ A. Shafiee, M. M. Salleh, M. Yahaya, *Sains Malaysiana*, **40** (2), 173-176, (2011).

⁷² L. Leonat, G. Sbârcea, I. V. Brânzoi, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, **75** (3), 111-118, (2013).

⁷³ G. J. McEntee, F. Vilela, P. J. Skabara, T. D. Anthopoulos, J. G. Labram, S. Tierney, R. W. Harrington, W. Clegg, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2091-2097, (2011).

V. CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo de tesis ha permitido obtener nuevos compuestos con forma de estrella. El estudio de sus propiedades mesomórficas, fotofísicas y electroquímicas permite elucidar las siguientes conclusiones:

- Los grupos aromáticos, heterociclos y cadenas alcoxídicas que componen la arquitectura de los mesógenos sintetizados producen la nanosegregación necesaria para dar lugar a mesofases columnares.
- El factor determinante del mesomorfismo corresponde al número, posición y largo de las cadenas alcoxídicas (tanto en mesógenos tipo estrella como en sus precursores fenólicos), debido a la mayor o menor eficiencia en el llenado de espacios mediante auto-ensamble molecular.
- Los compuestos tipo estrella con tres cadenas en cada brazo y sus precursores fenólicos, mediante autoensamble llenan eficientemente los espacios formando discos con dos moléculas para dar lugar a fases columnares con amplio rango de temperatura y estabilidad térmica.
- El alto orden columnar y alineamiento homeotrópico del compuesto **9b10** que se mantiene a temperatura ambiente permite construir fibras que mantienen el orden columnar de la mesofase a lo largo de su eje, esto ofrece la posibilidad de actuar como semiconductor monodimensional de electrones/agujeros.
- Los mesógenos tipo estrella presentan carácter reductor y poseen niveles energéticos HOMO-LUMO típicos de un material tipo **n**, que sumado al grado de orden, alineamiento molecular y fluorescencia, se proyectan como buenos candidatos a utilizarse en dispositivos optoelectrónicos.
- Los dos factores estructurales que modulan la fluorescencia en los sistemas tipo estrella sintetizados, son el tipo de núcleo trifuncional y la variación en las cadenas periféricas alcoxídicas.
- Los compuestos tipo estrella derivados de 1,3,5-triazina presentan mayor fluorescencia que sus benzotriésteres homólogos. El núcleo de s-triazina induce una alta deslocalización electrónica, favoreciendo la transferencia de carga intramolecular en el estado excitado, lo que promueve la fluorescencia.

- La flexibilidad de las uniones tipo éster de la serie de 1,3,5-benzotriéster derivados inhibe la fluorescencia por procesos de relajación no-radiantes.
- La serie de s-triazinas incrementa su fluorescencia en solventes polares, la separación de carga en el estado excitado se estabiliza en el entorno polar.
- La serie de 1,3,5-benzotriésteres disminuye su fluorescencia en solventes polares, probablemente debido a que la formación de agregados moleculares (por menor solubilidad) produce *quenching*.
- En el estado sólido se produce un desplazamiento al rojo en la longitud de onda de emisión máxima de los compuestos tipo estrella, ya que el solapamiento de orbitales moleculares entre las moléculas produce una disminución del nivel de energía del estado excitado S_1 , además aumenta la conversión interna, el *quenching* y otros procesos de relajación no-radiantes.



APÉNDICE

Los espectros promedios de emisión de fluorescencia en sólido con sus respectivas fotografías (a la derecha) tomadas mediante microscopía de fluorescencia se muestran en la tabla VII, los cuadros interiores indican las zonas seleccionadas para realizar los cuatro espectros promediados. En todos los casos se observa mínimas variaciones en el valor de longitud de onda de emisión máxima debido a la homogeneidad y pureza de las muestras.

Tabla VII. Espectrogramas de fluorescencia en estado sólido.

