

Anfífilos del tipo “bent- core” fotosensibles como precursores de materiales supramoleculares: Síntesis y caracterización

Raquel Ventura Baños
Trabajo Fin de Grado
Curso 2019/2020

Directora: M^a Blanca Ros Latienda
Grupo Cristales Líquidos y Polímeros
Departamento de Química Orgánica
Universidad de Zaragoza

Resumen

Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de una molécula del tipo “bent-core” anfífila. Esta clase de compuestos tienen características en su estructura que les permiten formar una amplia cantidad de estructuras supramoleculares. Su morfología angular y anfipática les permiten reorganizarse de forma más o menos regular en función del disolvente o la temperatura. Dentro de estas agrupaciones encontramos supraestructuras como son los geles, agregados y cristales líquidos termótrópos y liótrópos.

Concretamente se ha realizado la síntesis de la molécula TEG-D1-AzB5-4-8 cuya estructura consta de la zona rígida “bent-core” con dos cadenas alifáticas en sus extremos unidas en uno de ellos a la estructura hidrofílica que incorpora un dendrón de primera generación. A esta construcción se le añade un grupo azo que pretende funcionalizar el proceso de isomerización de este enlace. El procedimiento experimental se trata de una síntesis convergente en cuatro etapas. La incorporación del grupo azo introduce cambios respecto de los trabajos anteriores.

La síntesis del compuesto objetivo ha supuesto 4 etapas sintéticas. El compuesto ha sido caracterizado estructuralmente. Quedando pendiente por tanto pendiente su versatilidad en la formación de organizaciones supramoleculares y su comportamiento frente a un estímulo concreto como es el de la luz polarizada.

Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of a bent-core amphiphilic type of molecule. This kind of compounds have characteristics in their structure that allow them to form a wide amount of supramolecular structures. Their angular and amphipatic morphology allow them to reorganize themselves in a more or less regular way depending on the solvent or temperature. Within these groupings we find superstructures such as gels, aggregates and thermotropic and lyotropic liquid crystals.

Specifically, the synthesis of the molecule TEG-D1-AzB5-4-8 has been carried out. Its structure consists of the rigid "bent-core" zone with two aliphatic chains at their ends joined in one of them to the hydrophilic structure that incorporates a first generation dendron. To this construction an azo group is added, it pretends to functionalize the isomerization process of this bound. The experimental procedure is a convergent synthesis in four steps. The incorporation of the azo group introduces changes with respect to the previous work.

The synthesis of the target compound involved 4 synthetic steps. The compound has been structurally characterized. It remains therefore to verify the nature of these supramolecular organizations and their behavior in front of a concrete stimulus such as polarized light.

ÍNDICE

- 1. Introducción y antecedentes, 5*
- 2. Objetivos y planteamiento del trabajo, 7*
- 3. Parte experimental, 9*
- 4. Resultados y discusión, 15*
- 5. Conclusión, 18*
- 6. Bibliografía, 19*

LISTADO DE ACRÓNIMOS y ABREVIATURAS

ACN: Acetonitrilo.

AcOEt: Acetato de etilo.

d: Doblete.

DCC: N,N'-diciclohexilcarbodiimida.

DCM: Diclorometano.

tBuOH: 2-metil-2-propanol.

FTIR: Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.

I: Líquido isótropo.

m: Multiplete.

M: Mesofase.

MOP: Microscopía óptica de luz polarizada.

PEG: Polietilenglicol.

s: Singlete.

SmA: Mesofase esmética A.

SmC: Mesofase esmética C.

t: Triplete.

TEG: Tetraetilenglicol.

THF: Tetrahidrofurano.

¹H-RMN: Resonancia magnética nuclear de protón.

δ: Desplazamiento químico.

1. Introducción y antecedentes

1.1. Introducción

La **química supramolecular** es el campo de la química relacionado con las especies de una complejidad mayor que la de las moléculas, que se mantienen unidas y organizadas mediante interacciones intermoleculares. Los objetos de la química supramolecular son supramoléculas y otras entidades polimoleculares resultado de la asociación espontánea de un gran número de componentes en una fase específica (membranas, vesículas, micelas, estructuras sólidas, etc.). Se trata por tanto de una química basada en enlaces no covalentes que dan lugar a distintas estructuras entre las que se incluyen los cristales líquidos, los nanoagregados y los geles¹.

Los sistemas supramoleculares se forman mediante autoensamblaje, las moléculas se organizan mediante uniones débiles como interacciones electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, interacciones entre orbitales π , enlaces de hidrógeno etc. Este tipo de uniones permiten que variando las condiciones de pH, temperatura, luz y campos eléctricos los sistemas adopten distintas organizaciones, existiendo un equilibrio dinámico entre las mismas. El carácter reversible de este tipo de asociaciones permite un cambio continuo en la estructura^{2,3}.

Este trabajo está enfocado hacia la síntesis y caracterización de moléculas anfífilas que forman parte de estas organizaciones supramoleculares. Estos anfífilos consisten en moléculas con una parte hidrófoba y otra hidrófila. Las interacciones solvofóbicas junto a otros posibles tipos de unión promueven la formación de distintas organizaciones en presencia de agua, otros disolventes y distintas condiciones de temperatura. En agua las zonas hidrofóbicas se agruparán entre sí y las zonas más polares procurarán una interacción máxima con el disolvente formando micelas de diversas formas, agregados, cristales líquidos liótropos y geles⁴.

En concreto los cristales líquidos comprenden un área de estudio propia dentro de la Química Molecular y la Ciencia de Materiales. El término está asociado a un estado de la materia en el cual convergen propiedades pertenecientes a los estados líquido y sólido. Estas estructuras poseen propiedades anisótropas y tienen una organización regular, por otra parte, son capaces de fluir y formar gotas⁵.

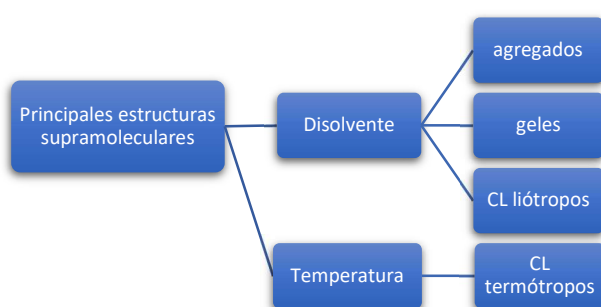


Figura 1.1. Estructuras supramoleculares que podemos observar en compuestos anfífilos.

Existen cristales líquidos liótropos, que se forman como consecuencia de la interacción con el disolvente y termótropos inducidos por variaciones en la temperatura. Dependiendo de la forma del compuesto se generan mesofases calamíticas y discóticas, que se corresponden con moléculas de forma de varilla y de disco respectivamente. En cuanto a la organización de las moléculas las mesofases se clasifican en nemáticas, esmécticas, columnares y colestéricas indicando una dirección preferida, una alineación en capas, en columnas y una orientación preferida y variable a lo largo del eje^{4,5}.

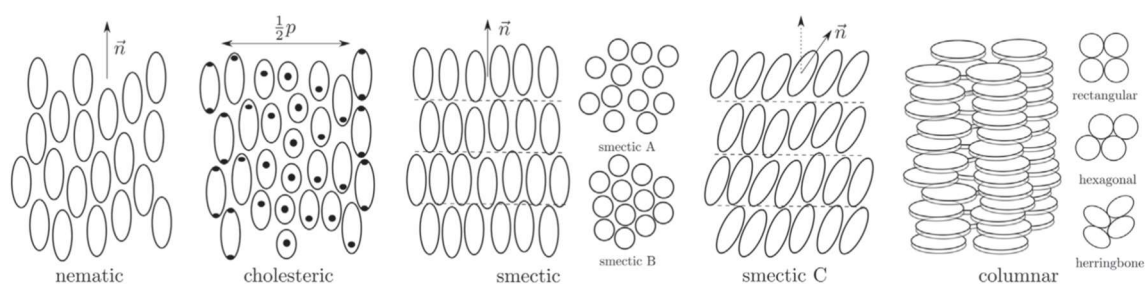


Fig. 1.2. Tipos de fases según la ordenación de las moléculas⁵.

Existe un tipo de compuesto mesógeno que tiene forma angular, genera cristales líquidos denominados bent-core. Estas moléculas permiten en algunos casos tener quiralidad supramolecular a pesar de tratarse de compuestos aquirales, esto se debe a que por su morfología se empaquetan de forma compacta, de modo que los movimientos rotacionales están impedidos, lo que les permite tener un orden direccional dentro de las capas y columnas formadas⁶.

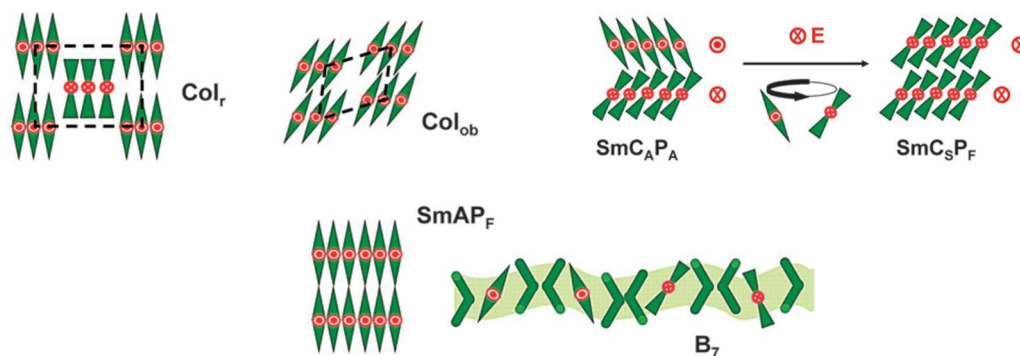


Figura 1.3. Ordenación de las moléculas bent-core en las distintas fases, columnar y esmécticas.

Es posible que estas estructuras cambien su orientación como consecuencia de su interacción con la luz, fenómeno conocido como fotoisomerización. Se ha podido demostrar que la luz circularmente polarizada induce organizaciones quirales supramoleculares de cromóforos del azobenceno. La introducción de unidades de azobenceno en la estructura del polímero cristal líquido permite activar la agregación quiral de las moléculas^{8,9}.

1.2. Antecedentes

Existen moléculas previas a la realización de mi trabajo^{3,12} que permiten, con el estudio de las propiedades de sus estructuras supramoleculares, contextualizar el compuesto a sintetizar. La naturaleza de estas moléculas es común, se tratan de anfífilos del tipo bent-core, tienen sin embargo diferencias estructurales que dan lugar a organizaciones supramoleculares distintas⁷.

La naturaleza anfífilica da lugar a las interacciones con disolventes, la unidad aromática rígida angular (bent-core, en este caso de 5 anillos, **B5**) permite el empaquetamiento de las moléculas en las distintas organizaciones. Las diferencias entre compuestos vienen marcadas por:

- La presencia o ausencia de un dendrón de primera generación que mejore el empaquetamiento (**D1**).
- Las longitudes de las cadenas alifáticas hidrófobas; el espaciador entre ambas partes hidrófila e hidrófoba (de longitud **m**) y una cadena hidrófoba (de longitud **n**).

- La longitud de la cadena hidrófila (compuesta por PEG o TEG).

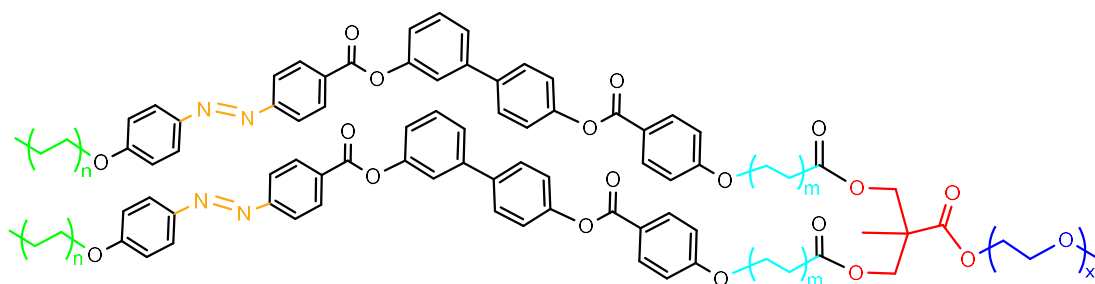


Figura 1.4. Estructura general para las moléculas del tipo bent-core (B5) con un grupo azo.

El compuesto que se plantea como objetivo dentro de este trabajo, tiene la peculiaridad de presentar un grupo **azo** en la estructura rígida. El propósito de esta unidad es que se produzcan estructuras supramoleculares quirales a consecuencia de la incidencia de luz circularmente polarizada⁷. Al irradiar luz ultravioleta los derivados del azobenceno realizan la isomerización desde la forma trans a la cis, la estructura supramolecular se distorsiona porque las moléculas no se empaquetan. La transición cis-trans se produce por incidencia de luz visible o colocando la muestra en un sitio oscuro (relajación térmica), en este proceso de cambio trans-cis-trans se induce quiralidad supramolecular en estructuras como los tubos quirales, formados por hélices planas enrolladas^{11,10,3}.

En la siguiente tabla están representados compuestos anteriores y las estructuras generadas:

NOMBRE	CLT	GEL	AGREGADOS
PEG-D1-B5-10-14	C 48 M 88 I		Nanofibras cortas (agua)
TEG-D1-B5-10-14	C 88 I 84 M 80 C		Fibras largas (agua)
TEG-B5-0-14	C 76 I	Organogeles	Fibras largas (agua)
TEG-D1-B5-4-8	C 78 M 81 I		Nanoesferas (agua) Tubos quirales (dodecano)

Tabla 1. Naturaleza de los compuestos anteriores y sus estructuras. Cada compuesto viene representado por su nombre, indicando el tipo de cadena hidrófila (PEG/TEG), la existencia o no de un dendrón (en este caso de primera generación D1), el número de anillos en la estructura angular (B5) y el número de carbonos en la cadena espaciadora y la cadena hidrófila respectivamente.

2. Objetivos y planteamiento del trabajo.

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis de una molécula anfífila del tipo bent-core que pueda ser generadora de sistemas supramoleculares. El compuesto objetivo de la síntesis es TEG-AzD1-B5-4-8.

El producto permitiría comparar tras la síntesis los sistemas formados (geles y cristales líquidos) por esta molécula y sus antecedentes. En este caso particular, se podría estudiar la quiralidad supramolecular generada por el grupo azo a través de su interacción con la luz.

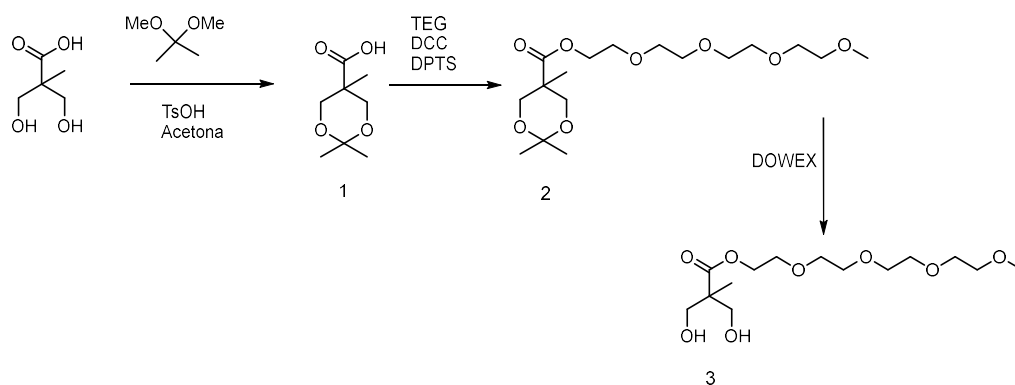
3. Parte experimental

El procedimiento experimental es una síntesis convergente de cuatro etapas. La síntesis planteada se corresponde en su mayor parte con las anteriormente realizadas en el Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros³, sin embargo, difiere en algunos pasos. En el siguiente esquema

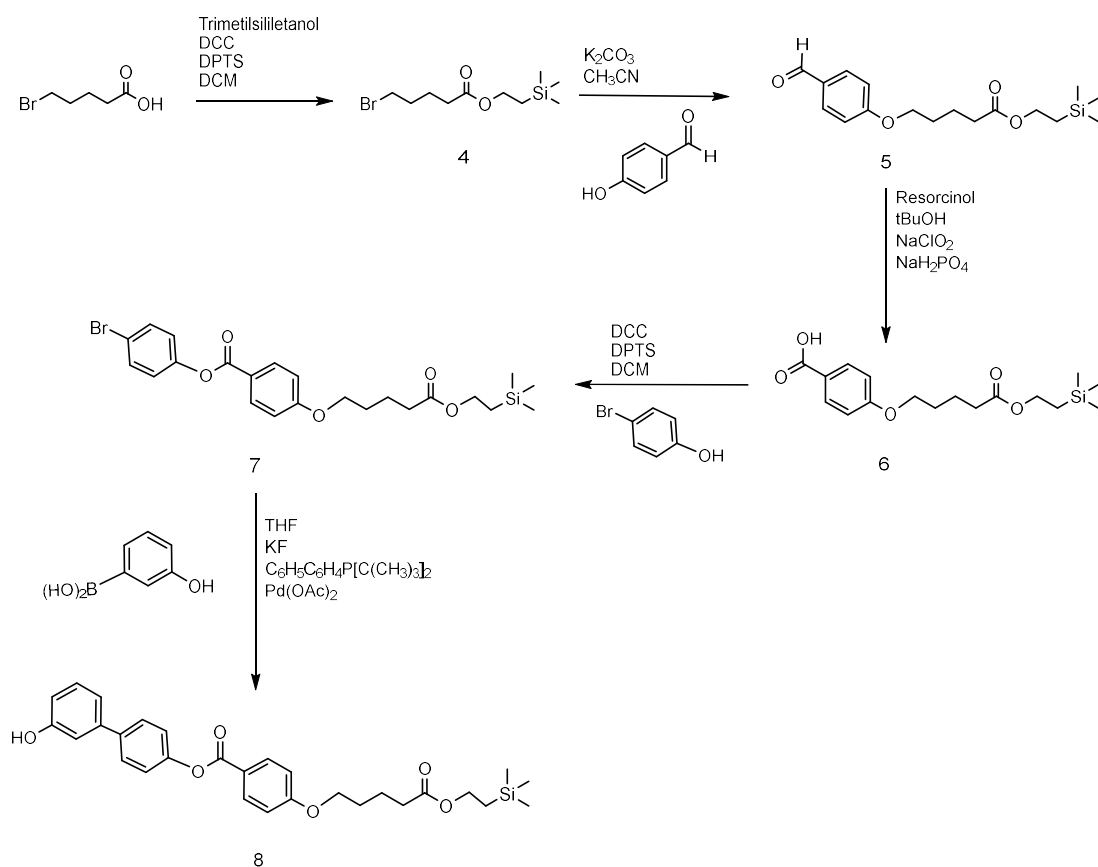
se representan las distintas etapas. Como se observa a continuación se ha introducido un nuevo grupo protector en la síntesis (Esquema sintético 2). Esto es debido a que la desprotección con éteres bencílicos (comúnmente usados en el grupo) es reductora y podría reducir el grupo azo del producto (Esquema sintético 3).

El procedimiento es el introducido es aquel que permite una variación más sencilla de las distintas estructuras integradas en la molécula durante la síntesis¹².

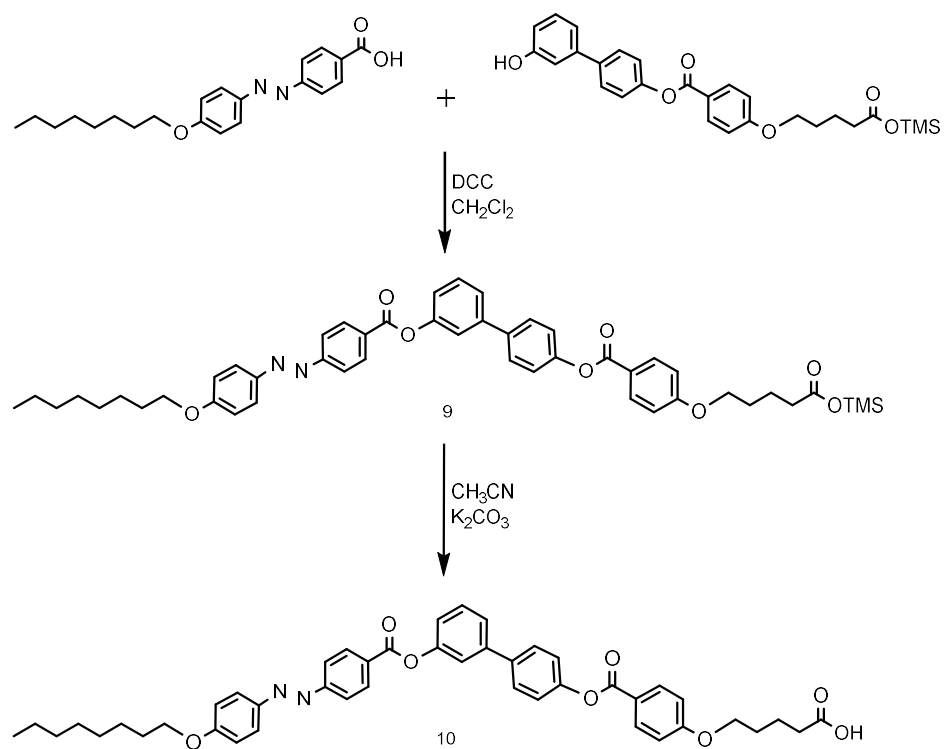
Esquema sintético 1



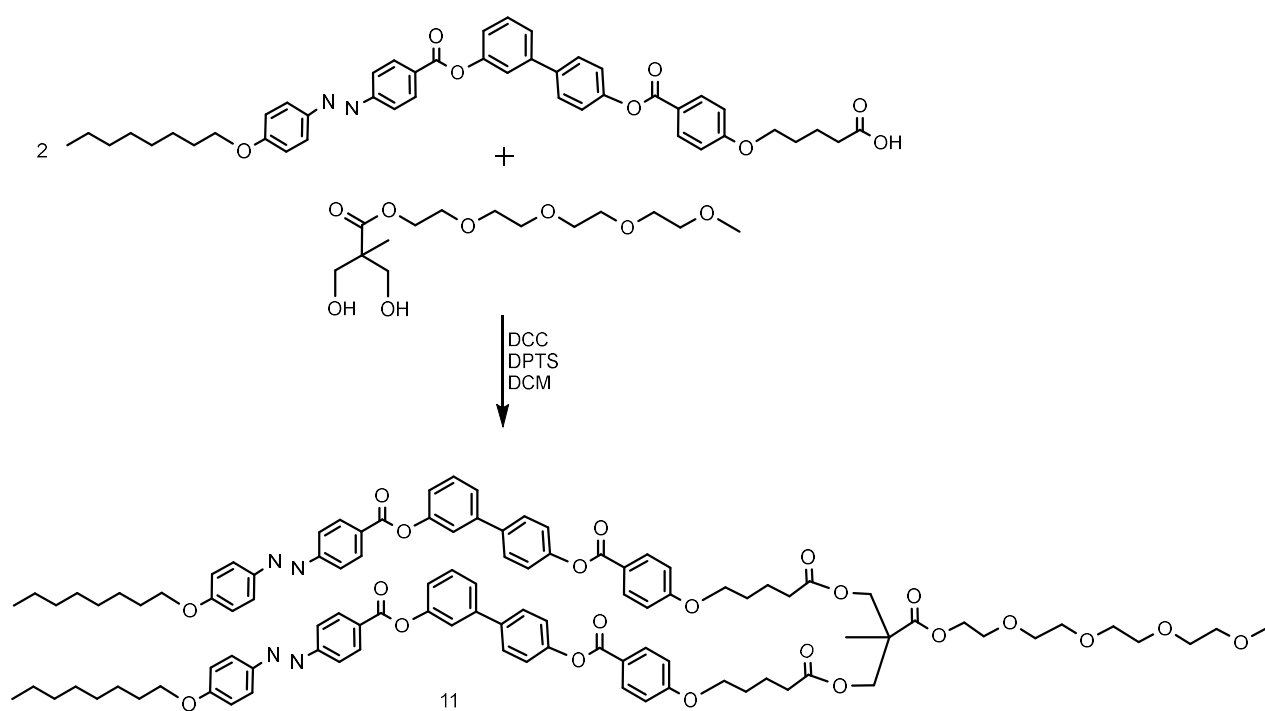
Esquema sintético 2



Esquema sintético 3

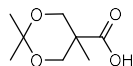


Esquema sintético 4



Síntesis y caracterización de los productos

Compuesto 1: ácido 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxílico³



Síntesis

Se disuelven 5,0g de bis-MPA (37,4 mmol), 0,38g de ácido p-toluensulfónico (3,78 mmol) y 5,92g de 2,2-dimetoxipropano (56,9 mmol) en 20 ml de acetona en un matraz de dos bocas de 100 ml. La reacción transcurre durante 2-3 horas a temperatura ambiente en atmósfera de Argon. A continuación, se añade una mezcla 1:1 de NH₃ al 25% y etanol (1ml) y se observa la aparición de un precipitado blanco. Se lava el compuesto con agua (20 ml) dos veces y salmuera (20ml) una vez, se filtra el MgSO₄ y se evapora el disolvente, como producto aparece un sólido blanco. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, AcOEt/Hexano 7:3).

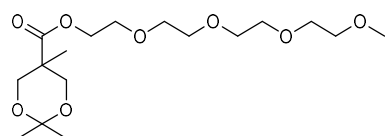
Rendimiento: 75%

Caracterización

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 4.18 (d, *J* = 12.1 Hz, 2H), 3.69 (d, *J* = 12.0 Hz, 2H), 2.17 (s, 1H), 1.45 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 1.21 (s, 3H).

FTIR (KBr, $\bar{\nu}$: cm⁻¹) 2997, 1728, 1381, 1287, 1264, 1205, 1162, 1143, 1076.

Compuesto 2: 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxilato de 2-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)etilo³



Síntesis

Se disuelven 1,0g de ácido 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxílico (5,74 mmol), 1,19 g de tetraetilenglicol (5,74 mmol) y 0.51 g de p-toluensulfonato de dimetilamino piridinio (DPTS) (1,72 mmol) en 50 ml de diclorometano seco en un matraz de dos bocas de 100 ml, la reacción se produce a bajas temperaturas (necesita de un baño de hielo) y en atmósfera de Argon. La N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) se añade lentamente en cantidad de 1,19 g (5,74 mmol), la reacción transcurre durante 12 h, después se retira a temperatura ambiente y se evapora el disolvente. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, AcOEt/ DCM₂ 8:2).

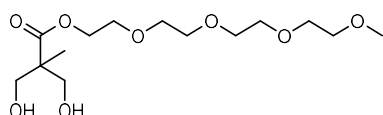
Rendimiento: 82%

Caracterización

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.32 – 4.27 (m, 2H), 4.19 (d, $J = 11.8$ Hz, 2H), 3.73 – 3.68 (m, 2H), 3.67 – 3.60 (m, 12H), 3.58 – 3.52 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 1.39 – 1.36 (m, 3H), 1.21 (s, 3H).

FTIR (KBr, $\bar{\nu}$: cm^{-1}) 2876, 1731, 1455, 1372, 1259, 1200, 1122, 1082, 1041, 832.

Compuesto 3: 2,5,8,11-tetraoxatridecano-13-ilo 3-hidroxi-2-(hidroximetil)-2-metilpropanoato³



Síntesis

Se añaden 1,2 g de 2,2,5-trimetil-1,3-dioxano-5-carboxilato de 2-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)etilo (4,62 mmol) a un matraz de 250 ml y se disuelven en 150 ml de metanol, después, se añaden 0,75 g de la resina polimérica DOWEX 50-X2. La reacción transcurre durante 3 horas a temperatura ambiente, no requiere de purificación y se sigue mediante CCF.

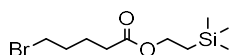
Rendimiento: 81%

Caracterización

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 4.35 – 4.31 (m, 2H), 3.83 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 3.81 (s, 1H), 3.75 – 3.69 (m, 4H), 3.67 – 3.60 (m, 10H), 3.56 – 3.52 (m, $J = 5.8, 3.5$ Hz, 2H), 3.37 (s, 3H).

FTIR (KBr, $\bar{\nu}$: cm^{-1}) 3441, 2880, 1728, 1651, 1457, 1351, 1296, 1221, 1108, 1045.

Compuesto 4: 5-bromopentanoato de 2-(trimetilsilil)etilo



Síntesis

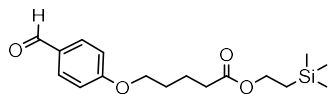
Se añaden 2,60g (11 mmol) de trimetilsililetanol, 1,94g (3,3 mmol) de p-toluensulfonato de dimetilamino piridinio y 4,54g (11 mmol) de dicitclohexilcarbodiimida a un matraz de 100 ml y se disuelven en la mínima cantidad de diclorometano seco con una atmósfera de Argon. La mezcla se enfría con agitación en un baño de hielo durante una hora. Seguidamente se añade el ácido bromovalérico en cantidad de 4 g. El precipitado formado durante la reacción (dicitclohexilurea) se filtra en una placa a vacío. La reacción transcurre durante 24 h. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, DCM/Hexano 7:3).

Rendimiento: 69%

Caracterización

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 9.90 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H), 7.90 – 7.77 (m, 2H), 7.06 – 6.90 (m, 2H), 4.23 – 4.12 (m, 2H), 4.11 – 4.00 (m, 2H), 2.38 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.96 – 1.72 (m, 4H), 1.03 – 0.93 (m, 2H), 0.04 (s, 9H).

FTIR (KBr, $\bar{\nu}$: cm^{-1}) 2876, 1731, 1455, 1372, 1259, 1200, 1083, 1041.

Compuesto 5: 5-(4-formilfenoxi)pentanoato de 2-(trimetilsilil)etilo^{3,12}**Síntesis**

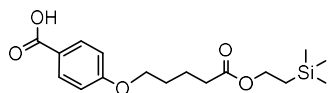
Se disuelven 2,28g (2,28 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído y 2,62g (19 mmol) de carbonato potásico en la mínima cantidad de acetonitrilo en un matraz de dos bocas de 100 ml al que se añade 2,10 g (7,6 mmol) de 5-bromopentanoato de 2-(trimetilsilil)etilo lentamente. Esta reacción se realiza en condiciones de atmósfera inerte y calentamiento a reflujo. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se le añade agua. Se extrae con diclorometano o acetato de etilo (similar polaridad). Se realiza un lavado de la fase orgánica con agua y se seca con MgSO₄. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, Hexano/AcOEt 9:1).

Rendimiento: 92%

Caracterización

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 9.87 (s, 1H), 7.85 – 7.79 (m, 2H), 7.04 – 6.90 (m, 2H), 4.22 – 4.11 (m, 2H), 4.05 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.37 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.90 – 1.78 (m, 4H), 1.03 – 0.90 (m, 2H), 0.20 – -0.15 (m, 10H).

FTIR (KBr, $\bar{\nu}$: cm⁻¹) 2955, 1730, 1682, 1603, 1577, 1511, 1261, 1250, 1172, 1158.

Compuesto 6: ácido 4-((5-oxo-5-(2-(trimetilsilil)etoxi)pentil)oxi)benzoico^{3,12}**Síntesis**

Una mezcla de 2,26g (7,0 mmol) de 5-(4-formilfenoxi)pentanoato de 2-(trimetilsilil)etilo y 0,85 g (7,7 mmol) de benceno-1,3-diol se disuelve en 165 ml de terbutanol a un matraz de 250ml. Se disuelve en agua una mezcla de 2,97g (32,9 mmol) de NaClO₂ y 2,43g (20,3 mmol) de NaH₂PO₄, se añade sobre la anterior disolución lentamente. La mezcla de reacción se agita durante 12 horas a temperatura ambiente. El crudo se suspende en agua y se acidifica hasta pH=3, se filtra y se lava el sólido con hexano y agua. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, Hexano /AcOEt 9:1).

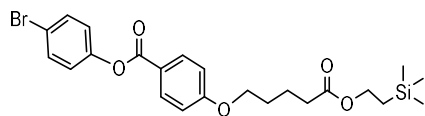
Rendimiento: 92%

Caracterización

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.09 – 8.02 (m, 2H), 6.96 – 6.88 (m, 2H), 4.20 – 4.14 (m, 2H), 4.05 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 2.38 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.91 – 1.77 (m, 4H), 1.05 – 0.92 (m, 2H), 0.14 – 0.03 (m, 10H).

FTIR (KBr, $\bar{\nu}$: cm⁻¹) 2960, 2889, 1742, 1688, 1602, 1425, 1242, 1175, 1062.

Compuesto 7: 4-((5-oxo-5-(2-(trimethylsilyl)etoxi)pentil)oxi)benzoato de 4-bromofenilo^{3,12}



Síntesis

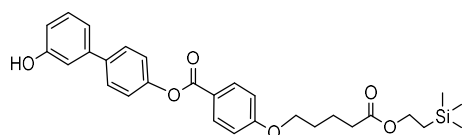
Se disuelven 2,20g (6,5 mmol) de ácido 4-((5-oxo-5-(2-(trimetilsilil)etoxi)pentil)oxi)benzoico, 1,13g (6,5 mmol) de p-bromofenol y 0,57g (1,95 mmol) de p-toluensulfonato de dimetilamino piridinio en 50ml de diclorometano seco en un matraz de dos bocas de 100ml en condiciones de atmósfera inerte (Ar). La mezcla se enfría con un baño de hielo y se le añaden lentamente 1,61g (7,8 mmol) de dicitclohexilcarbodiimida. La reacción transcurre durante 24h. El crudo se filtra tras la reacción. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, ACN/Hexano 7:3).

Rendimiento: 78%

Caracterización

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.15 – 8.09 (m, 1H), 7.55 – 7.50 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 2H), 6.99 – 6.93 (m, 2H), 4.21 – 4.14 (m, 2H), 4.06 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 2.39 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.92 – 1.81 (m, 4H), 1.56 (s, 2H), 0.98 (m, 7.1, 3.7 Hz, 2H), 0.12 – -0.01 (m, 13H).

Compuesto 8: 4-((5-oxo-5-(2-(trimetilsilil)etoxi)pentil)oxi)benzoato de 3'-hidroxi-[1,1'-bifenil]-4-ilo^{3,12}



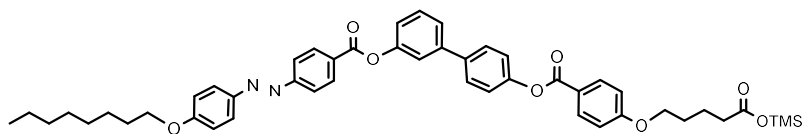
Síntesis

En un Schlenk seco se añaden 1,50g (2,88 mmol) de 4-((5-oxo-5-(2-(trimetilsilil)etoxi)pentil)oxi)benzoato de 4-bromofenilo, 0,595g (4,32 mmol) de ácido 3-benciloxifenilborónico, 2,51g (43,2 mmol) de KF, 0,085g (0,288 mmol) de (2-bifenil)-ditertbutilfosfina y 0,052g (0,230 mmol) de acetato de paladio. Se realizan tres ciclos de vacío con Ar y se disuelve el contenido en THF seco. La reacción transcurre durante 24h con agitación a temperatura ambiente. El crudo de reacción se filtra sobre celite lavando varias veces con THF. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante (columna (sílica gel, Hexano/AcOEt 8:2) y la recristalización en metanol.

Rendimiento: 26%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.20 – 8.13 (m, 2H), 7.64 – 7.56 (m, 2H), 7.35 – 7.23 (m, 4H), 7.15 (dt, J = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.04 (dd, J = 2.5, 1.7 Hz, 1H), 7.00 – 6.94 (m, 2H), 6.82 (dd, J = 8.0, 2.5, 1.0 Hz, 1H), 4.25 – 4.14 (m, 2H), 4.10 – 4.03 (m, 2H), 2.40 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.92 – 1.81 (m, 4H), 1.04 – 0.97 (m, 2H), 0.05 (s, 9H).

Compuesto 9: (E)-4-((4-(octiloxi)fenil)diazenil)benzoato de 4'-((4-hidroxibenzoil)oxi)-[1,1'-bifenil]-3-ilo^{3,12}



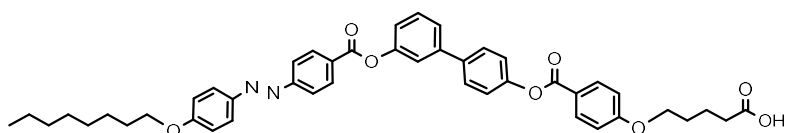
Síntesis

En un matraz de dos bocas de 50ml se disuelven 0,60g (1,18 mmol) de 4-((5-oxo-5-(2-(trimetilsilil)etoxi)pentil)oxi)benzoato de 3'-hidroxi-[1,1'-bifenil]-4-ilo, 0,104g (0,354 mmol) de p-toluensulfonato de dimetilamino piridinio y 0,42g (1,18 mmol) de ácido (E)-4-((4-(octiloxi)fenil)diazenil)benzoico (cedido por el Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros) en 15ml de tetrahidrofurano en un matraz de 50ml dos bocas en atmósfera de Argon. La mezcla se enfría en un baño de hielo y se añaden lentamente 0,292g (1,48 mmol) de diciclohexilcarbodiimida. La reacción transcurre durante 24h con agitación a temperatura ambiente. El crudo se filtra para eliminar impurezas. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, Hexano/AcOEt 8:2).

Rendimiento: 67%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.39 – 8.34 (m, 2H), 8.16 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.03 – 7.94 (m, 4H), 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.52 (d, J = 4.9 Hz, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.30 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.30 – 7.22 (m, 9H), 7.03 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.00 – 6.95 (m, 2H), 4.24 – 4.12 (m, 2H), 4.12 – 4.01 (m, 4H), 2.45 – 2.34 (m, 2H), 2.17 (s, 2H), 1.91 – 1.76 (m, 6H), 1.32 (q, J = 8.8, 6.2 Hz, 10H), 1.03 – 0.95 (m, 3H), 0.88 (m, J = 14.4, 7.0 Hz, 10H), 0.06 (s, 9H).

Compuesto 10: (E)-4-((4-(octyloxy)phenyl)diazenyl)benzoato de 4'-((4-hidroxibenzoil)oxi)-[1,1'-bifenil]-3-ilo^{3,12}



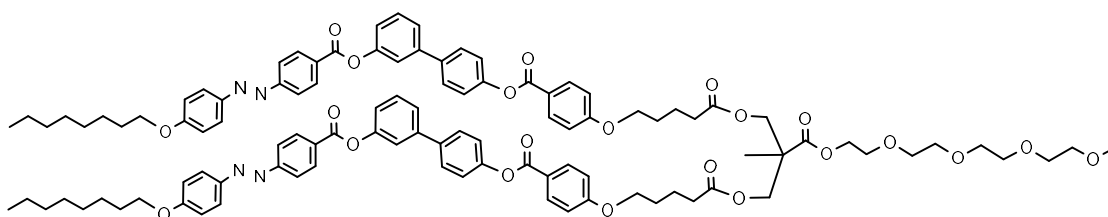
Síntesis

Se disuelven 0,70g (0,8 mmol) de (E)-4-((4-(octiloxi)fenil)diazenil)benzoato de 4'-((4-hidroxibenzoil)oxi)-[1,1'-bifenil]-3-ilo en 5ml de diclorometano en un matraz de 50mL en atmósfera de Argon. Se añaden lentamente 2,5 mL de trifluoroacético. La reacción transcurre durante 2h a temperatura ambiente. Se realizan posteriormente lavados del crudo de reacción con agua. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna (sílica gel, DCM/AcOEt 98:2) y la recristalización en etanol.

Rendimiento: 49%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.32 – 8.25 (m, 2H), 8.13 – 8.05 (m, 2H), 7.95 – 7.85 (m, 4H), 7.62 – 7.55 (m, 2H), 7.49 – 7.33 (m, 3H), 7.26 – 7.14 (m, 4H), 7.00 – 6.85 (m, 4H), 4.00 (q, J = 6.8, 6.3 Hz, 4H), 2.41 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.10 (s, 2H), 1.84 – 1.70 (m, 5H), 1.42 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 1.32 – 1.16 (m, 10H), 0.86 – 0.78 (m, 3H).

Compuesto 11: (E)-TEG-D1-AzB5-4-8^{3,12}



0,394 mmol) de (E)-4-((4-(octyloxy)phenyl)diazenyl)benzoato de 4'-((4-hidroxibenzoil)oxi)-[1,1'-bifenil]-3-ilo y 0,0632 g (0,195 mmol) de 3-hidroxi-2-(hidroximetil)-2-metilpropanoato de 2,5,8,11-tetraoxatridecan-13-ilo en diclorometano en atmósfera inerte (Ar). La mezcla se enfría en un baño de hielo y se añade lentamente 0,0402g (0,195 mmol) de diciclohexilcarbodiimida. La reacción transcurre durante 24h a temperatura ambiente. El seguimiento de la reacción se realiza por CCF. La purificación se realiza mediante columna sílica gel, DCM/AcOEt 9:1).

Rendimiento: 13%

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 8.38 – 8.32 (m, 4H), 8.18 – 8.13 (m, 5H), 8.01 – 7.93 (m, 8H), 7.68 – 7.63 (m, 4H), 7.51 (d, *J* = 5.0 Hz, 4H), 7.32 – 7.27 (m, 4H), 7.25 – 7.21 (m, 3H), 7.05 – 7.00 (m, 4H), 6.99 – 6.94 (m, 5H), 4.32 – 4.22 (m, 7H), 4.09 – 4.03 (m, 8H), 3.71 – 3.67 (m, 2H), 3.67 – 3.61 (m, 11H), 3.56 – 3.52 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.42 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 1.89 – 1.79 (m, 12H), 1.49 (m, 6H), 1.37 – 1.23 (m, 30H).

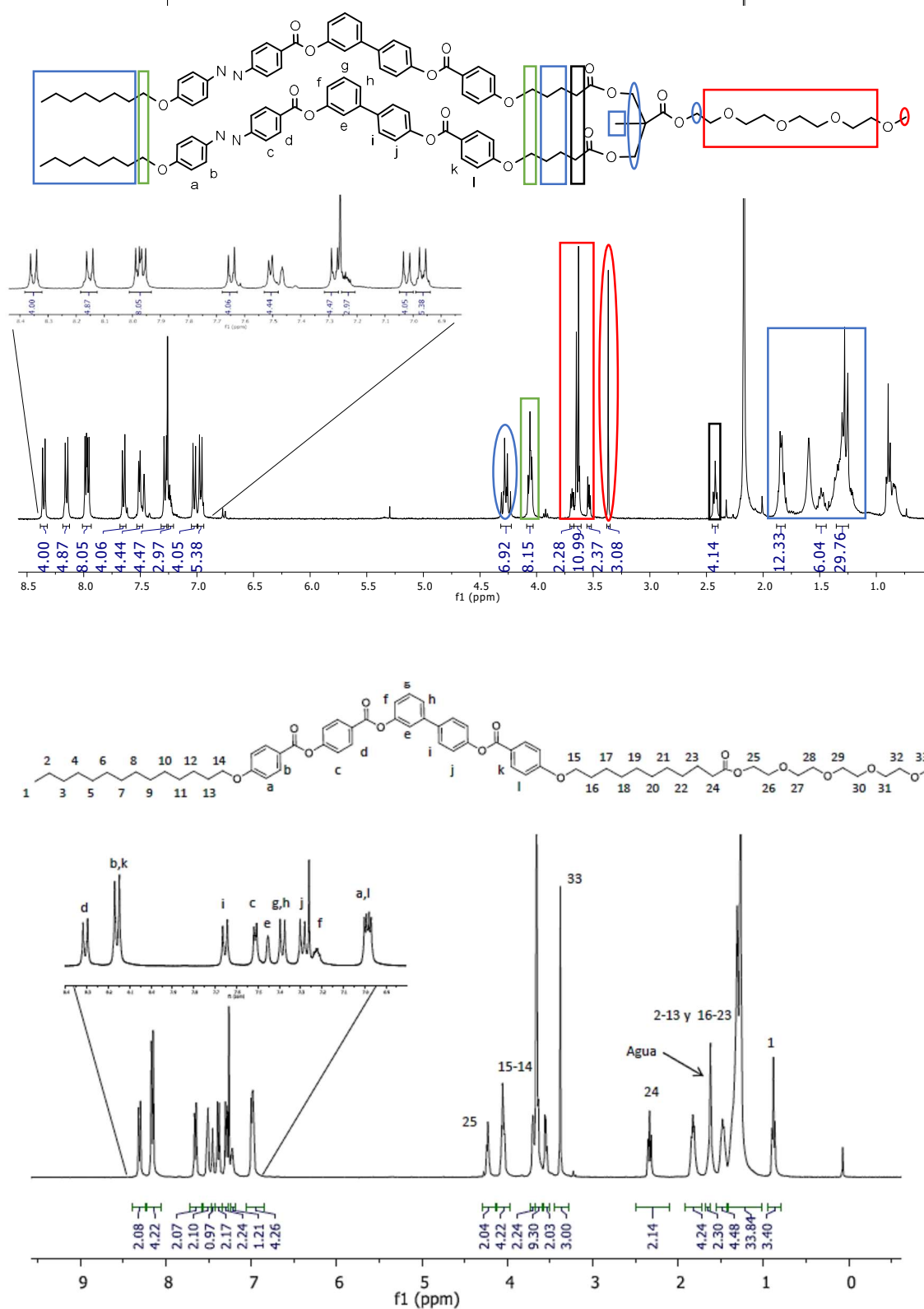
4. Resultados y discusión

El compuesto ha sido sintetizado con éxito, ha habido sin embargo ciertas dificultades. Estas dificultades son producto de algunas de las singularidades de la **síntesis** realizada y también de los propios inconvenientes del proceso.

En este trabajo se ha incluido una nueva reacción de oxidación para obtener el compuesto 6, se trata de una oxidación de Pinnick. Estas nuevas condiciones son compatibles con la presencia del grupo protector 2-(trimetilsilil)etanol, que en condiciones más fuertes (reacción de Jones) se vería afectado. A su vez el uso de 2-(trimetilsilil)etanol como grupo protector (síntesis compuesto 4) permite condiciones más suaves (no reductoras) en su desprotección. La reducción llevada a cabo habitualmente en el grupo para la hidrólisis del éster bencílico en este caso podría llevar a la reducción del grupo azo presente en la estructura rígida.

Existen bajos rendimientos tanto en la reacción de Suzuki (síntesis del compuesto 8) como en la última esterificación (compuesto 11). En el caso de la reacción de Suzuki al tratarse de una reacción catalítica heterogénea la mezcla resulta poco efectiva si no se realiza adecuadamente. En cuanto a la esterificación es complicado hacer reaccionar moléculas de alto peso molecular como las que se introducen. También resulta difícil introducir dos estructuras bent-core en el dendrón, la entrada del primer bent-core en la estructura está menos impedida que la segunda, por tanto, el producto se obtiene en menor cantidad. En el crudo de la mezcla coexisten moléculas mono y disustituidas junto con los reactivos y subproductos lo que dificulta la separación, teniendo también en cuenta que la elución del producto monosustituido es muy similar a la del dendrón.

En la caracterización del producto mediante ¹H-RMN podemos ver como las distintas señales son comparables con las de productos anteriormente sintetizados.



Se pueden observar las diferencias entre ambos compuestos a la hora de integrar las señales de las cadenas alifáticas (distinta longitud y presencia de la estructura dendrítica) y en el orden de las señales aromáticas (grupo azo). Las señales por lo general son similares la estructura general también lo es.

La **caracterización de las estructuras supramoleculares** no se ha podido realizar. En este caso se hubiera realizado un estudio mediante MOP, DSC y difracción de rayos X para la caracterización de estructuras cristal líquido termótropo y la turbidimetría, TEM y SEM en el caso de los agregados.

Para los agregados las morfologías de los antecedentes son las siguientes.

NOMBRE	AGREGADOS
PEG-D1-B5-10-14	Nanofibras cortas (agua)
TEG-D1-B5-10-14	Fibras largas (agua)
TEG-B5-0-14	Fibras largas (agua)
TEG-D1-B5-4-8	Nanoesferas (agua) Tubos quirales (dodecano)

Tabla 1.1. Agregados de la tabla 1.

En el caso de la molécula sintetizada, se podría predecir el tipo de estructuras formadas por analogía. La relación entre la estructura y las propiedades es compleja, por un lado, incorporar el dendrón favorece la formación de agregados en agua ya que aumenta las interacciones entre los bloques hidrofóbicos. Este efecto también está producido por el aumento de la longitud de las cadenas hidrofóbicas. Por otra parte, las cadenas oxietilénicas del tipo PEG conducen a menor largura de fibra, las cadenas cortas (TEG) formarán estructuras más largas. La diferencia entre el tipo de estructuras formadas cambia con la longitud de las cadenas alifáticas, existiendo para las moléculas con menor longitud nanoesferas.

En concreto el compuesto TEG-D1-B5-4-8 forma tubos quirales en dodecano. Este compuesto tiene una forma muy similar al sintetizado en este trabajo TEG-D1-AzB5-4-8 por lo que es de esperar que este último por sus características (cadenas alifáticas cortas, dendrón de 1ª generación y TEG) forme agregados esféricos y estos tubos quirales. En cuanto a la importancia de esta segunda estructura cabe destacar que con la incorporación del grupo azo cabría esperar que la quiralidad de los tubos pudiese inducirse al irradiar el compuesto con luz circularmente polarizada.

Para los cristales líquidos las temperaturas de transición de fase de los antecedentes son las siguientes.

NOMBRE	CLT
PEG-D1-B5-10-14	C 48 M 88 I
TEG-D1-B5-10-14	C 88 I 84 M 80 C
TEG-B5-0-14	C 76 I
TEG-D1-B5-4-8	C 78 M 81 I

Tabla 1.2. Cristales líquidos termótropos de la tabla 1.

La formación de mesofases esperada para el producto de este trabajo también se podría deducir. La estructura molecular también juega un papel clave en la temperatura, los terminales oxietilénicos reducen las temperaturas de transición, pero en algunos casos puede desestabilizar la mesofase. Las estructuras con el grupo TEG no suelen generar mesofases a no ser que se traten de dendrones y aquellas con el grupo PEG sí lo hacen. Se esperaría por tanto que en el compuesto estudiado en este trabajo existiese una mesofase, aunque su estabilidad no fuese muy buena³.

5. Conclusión.

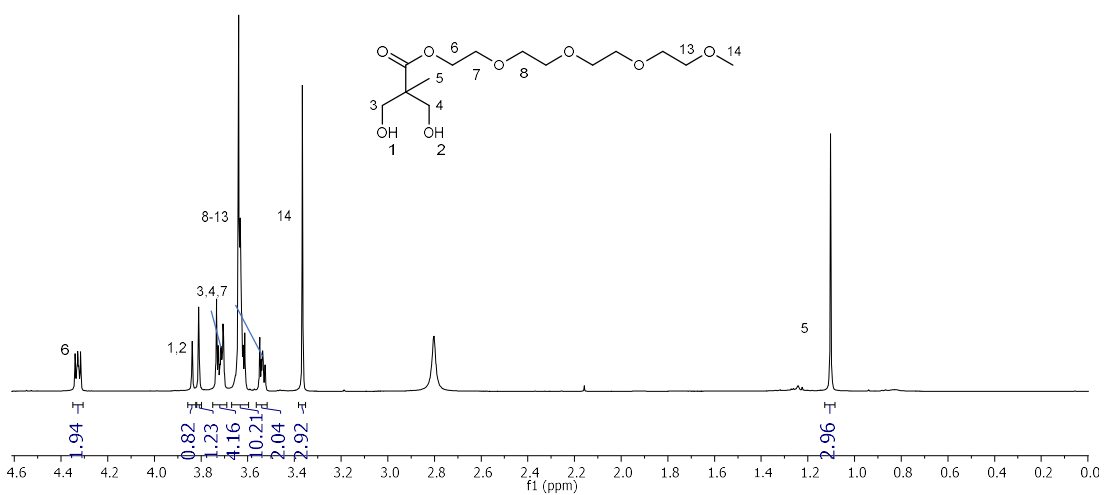
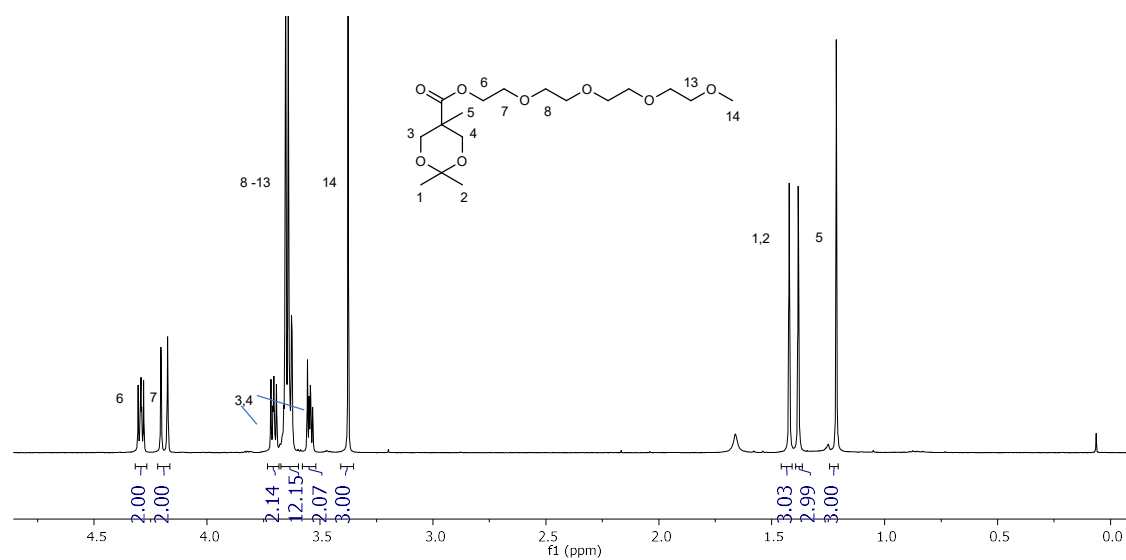
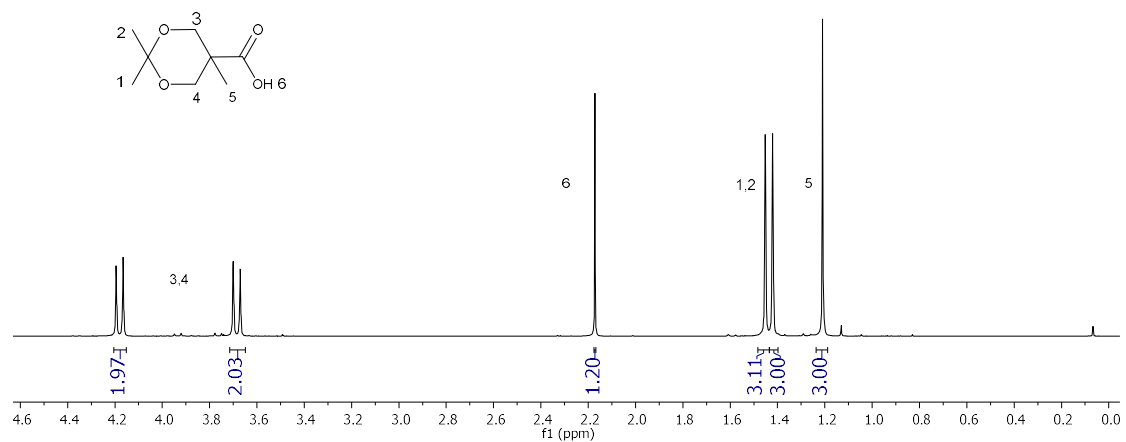
- La síntesis convergente planteada inicialmente ha permitido obtener el producto planteado de forma satisfactoria.
- Las novedades sintéticas probadas que incluyen una reacción de Pinnick y el cambio en la naturaleza del grupo protector, de esta manera, se sustituyen la reacción de oxidación y desprotección.
- Es complicado determinar si la molécula objetivo de este trabajo formaría un cristal líquido estable ya que su análoga no tiene muchos grados de distancia entre temperaturas de transición. Tampoco se ha comprobado como el grupo azo puede afectar a la estabilidad y si realmente cumple su funcionalidad.

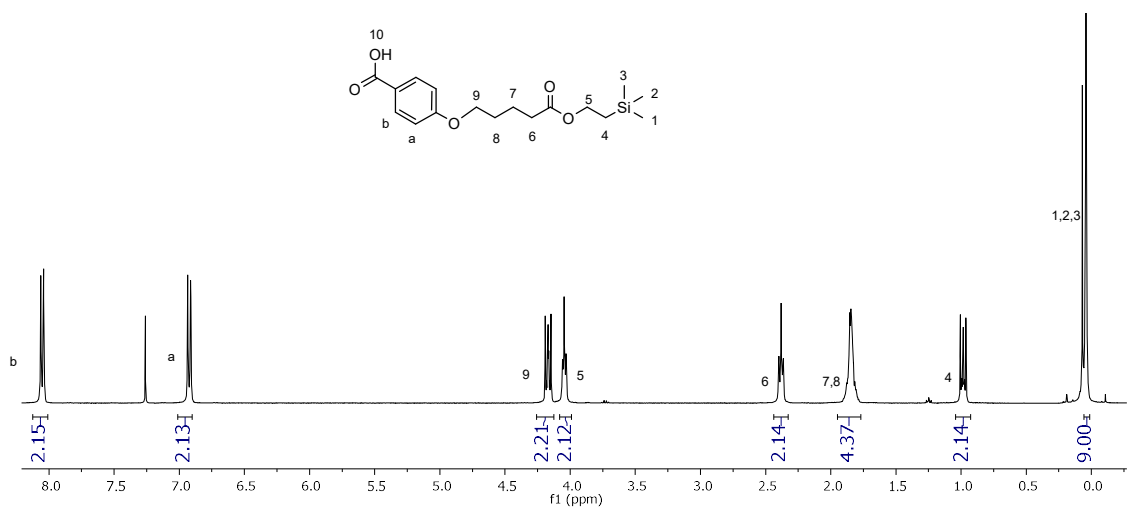
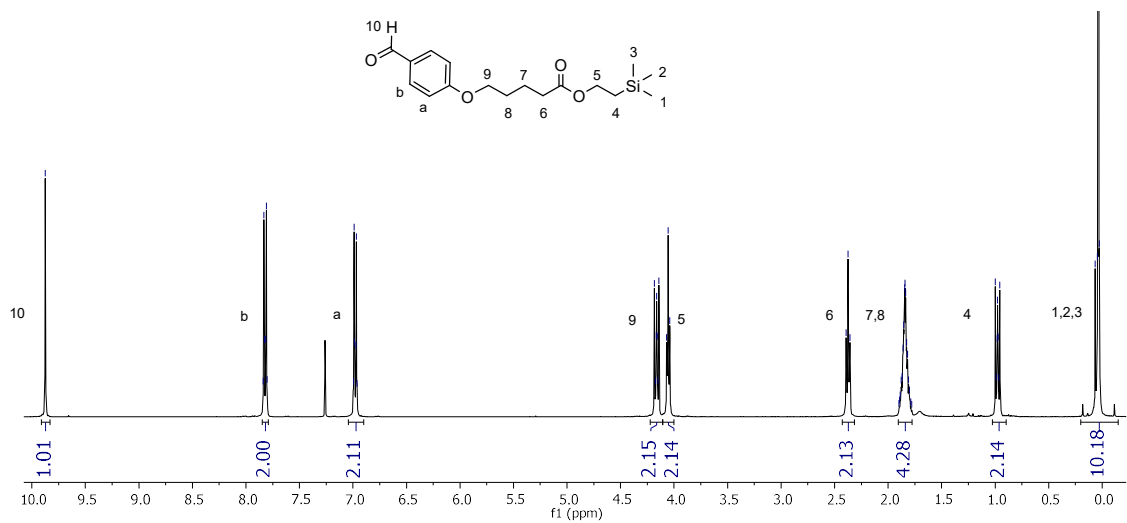
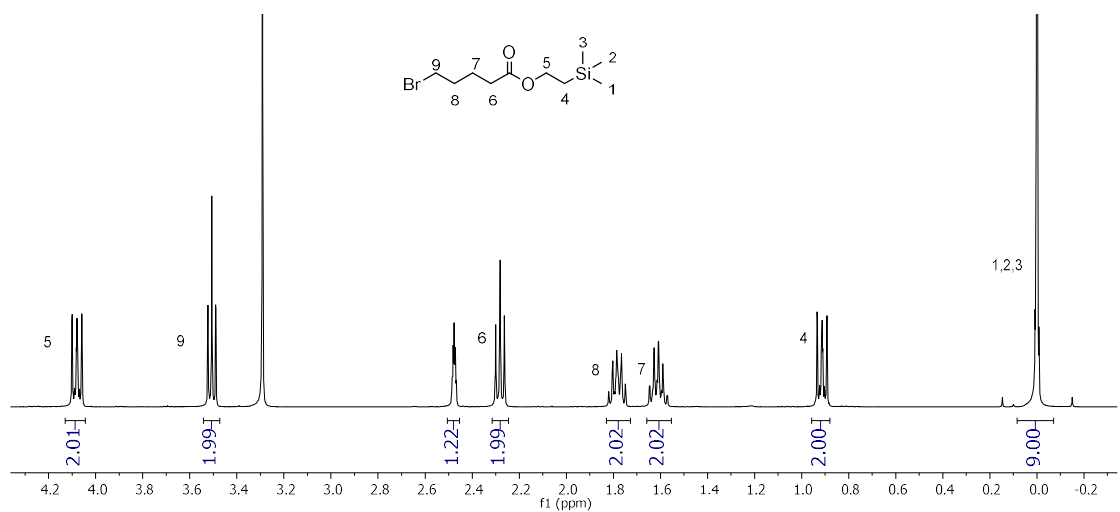
6. Bibliografía

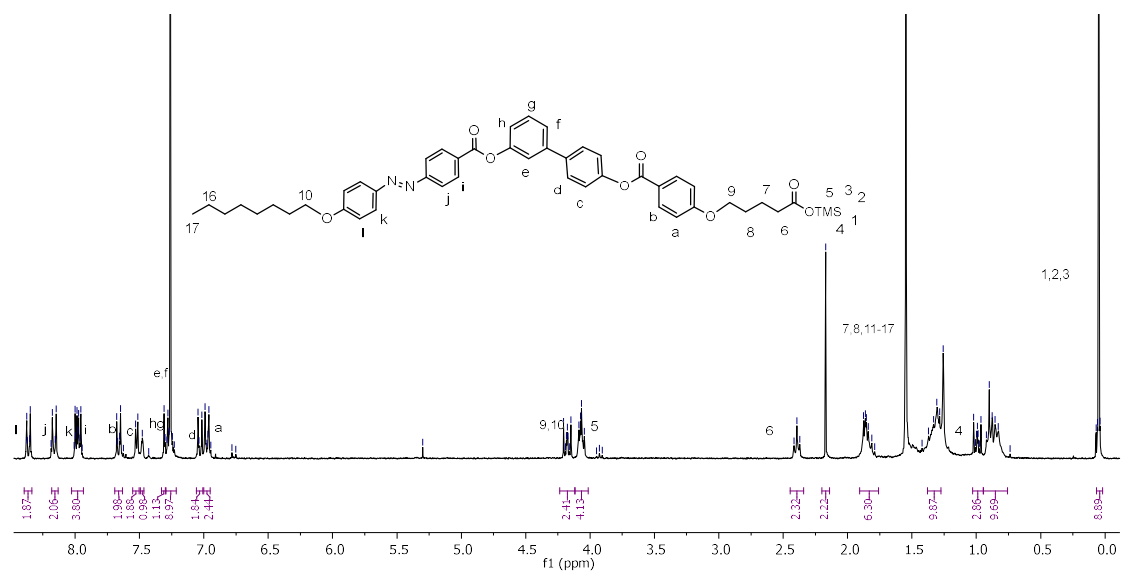
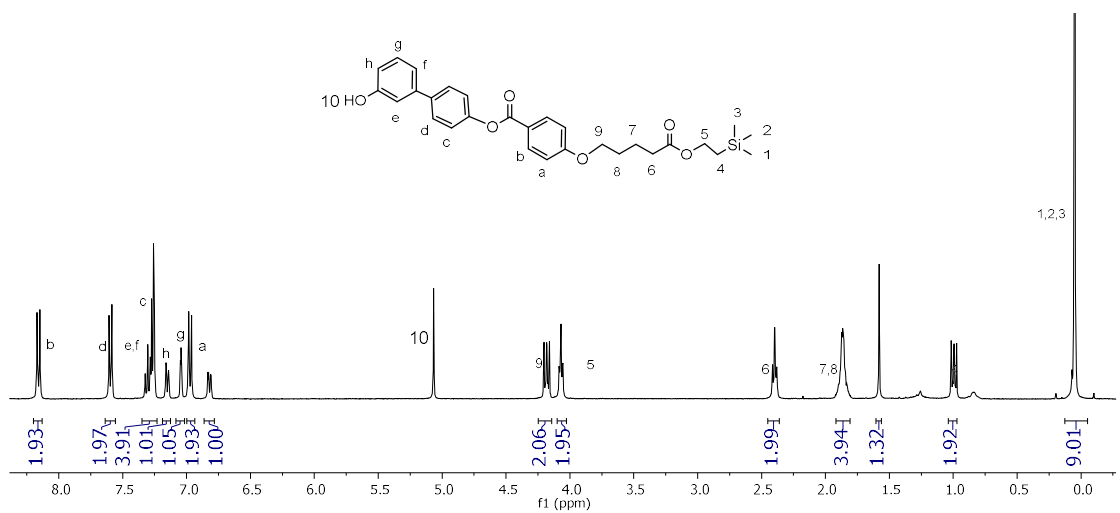
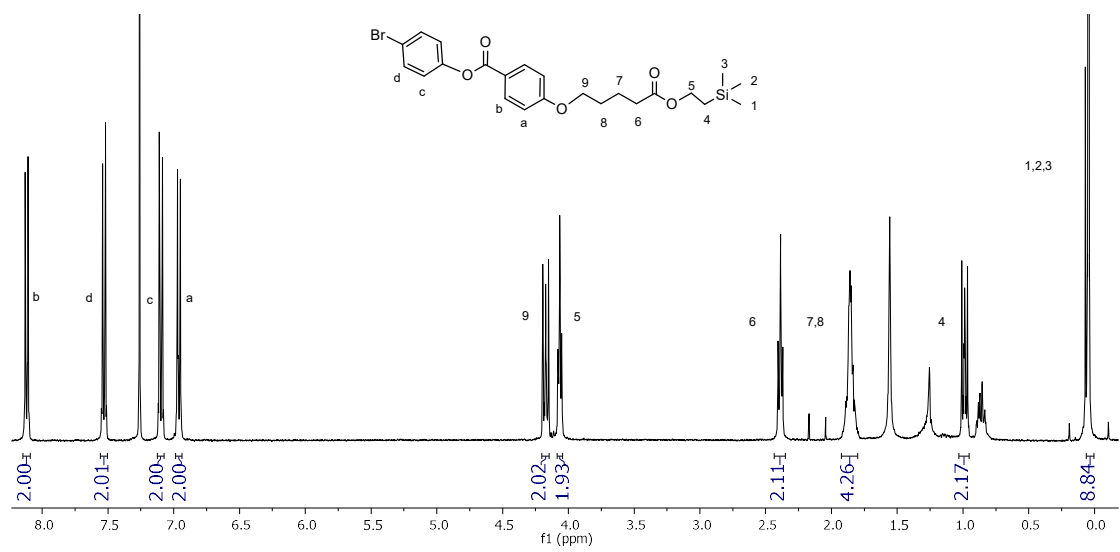
- [1] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>
- [2] Lehn, J. M. Towards complex matter: supramolecular chemistry and self-organization. *European Review*, **2009**, 17(2), 263-280.
- [3] Escario, M.C. Compuestos con estructura "tipo banana": Preparación y caracterización. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España, **2013**.
- [4] Lim, Y. B., Moon, K. S., & Lee, M. Rod-coil block molecules: their aqueous self-assembly and biomaterials applications. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18(25), 2909-2918.
- [5] Priestly, E. (2012). *Introduction to liquid crystals*. Springer Science & Business Media.
- [6] Gimeno, N., Barberá, J., Serrano, J. L., Ros, M. B., De La Fuente, M. R., Alonso, I., & Folcia, D. L. Terminal Chains as a tool to modulate the properties of bent-core liquid crystals. *Chemistry of Materials*, **2009**, 21(19), 4620-4630.
- [7] Etxebarria, J., & Ros, M. B. Bent-core liquid crystals in the route to functional materials. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, 18(25), 2919-2926.
- [8] Tejedor, R. M., Millaruelo, M., Oriol, L., Serrano, J. L., Alcalá, R., Rodríguez, F. J., & Villacampa, B. Photoinduced supramolecular chirality in side-chain liquid crystalline azopolymers. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16(17), 1674-1680.
- [9] Royes, J., Polo, V., Uriel, S., Oriol, L., Piñol, M., & Tejedor, R. M. Chiral supramolecular organization from a sheet-like achiral gel: a study of chiral photoinduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, 19(21), 13622-13628.
- [10] Tong, X., Pelletier, M., Lasia, A., & Zhao, Y. Fast Cis-Trans isomerization of an azobenzene derivative in liquids and liquid crystals under a low electric field. *Angewandte Chemie*, **2008**, 120(19), 3652-3655.
- [11] Sunil, B. N., Srinatha, M. K., Shanker, G., Hegde, G., Alaasar, M., & Tschierske, C. Effective tuning of optical storage devices using photosensitive bent-core liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, **2020**, 304, 112719.R
- [12] Romero, S. L. Materiales Orgánicos mediante Química Covalente y Química Supramolecular: Síntesis y Caracterización. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Zaragoza, **2018**.

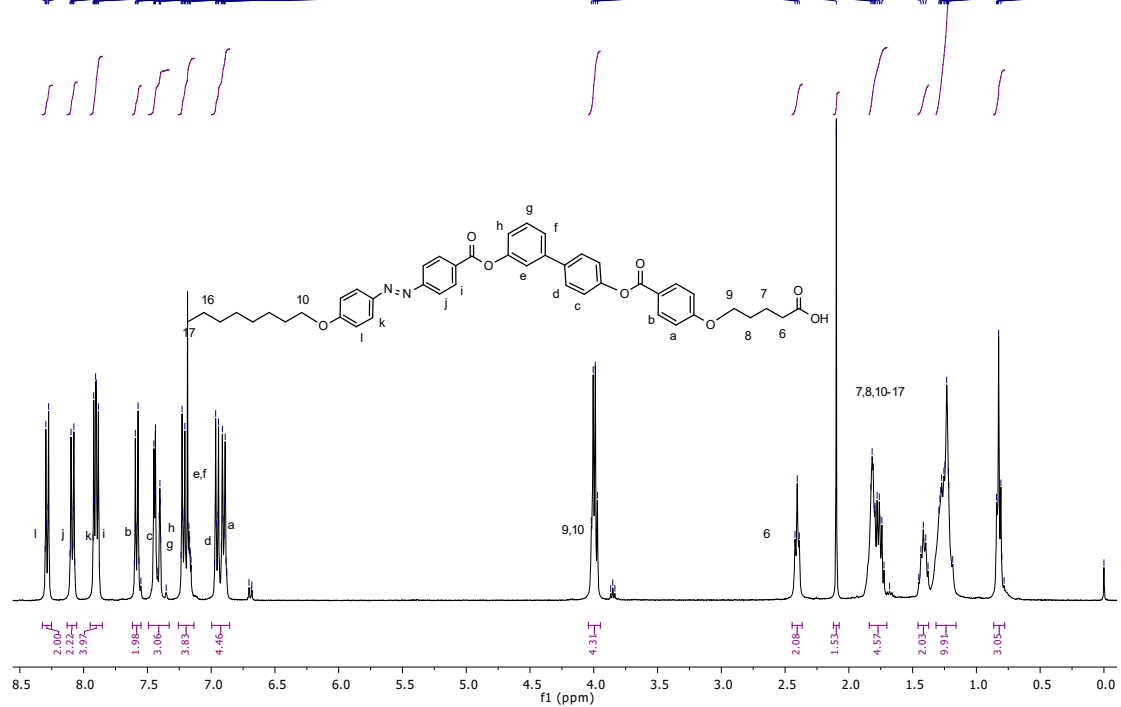
ANEXOS

^1H -NMR









RVB-11-PURO

