

# Materiales Orgánicos mediante Química Covalente y Química Supramolecular: Síntesis y Caracterización

Sandra López Romero  
Trabajo Fin de Grado  
Curso 2017/2018

Directora: M<sup>a</sup> Blanca Ros Latienda  
Grupo Cristales Líquidos y Polímeros  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad de Zaragoza



Departamento de  
Química Orgánica  
Universidad Zaragoza



Facultad de Ciencias  
Universidad Zaragoza

## Resumen

Las estructuras moleculares en las que se centra este trabajo se caracterizan por ser moléculas con una geometría angular marcada llamadas tipo “bent-core” y por presentar un carácter anfifílico que permite acceder a empaquetamientos moleculares compactos y a organizaciones tanto en “bulk” como en disolventes.

Este tipo de estructuras, recientemente investigadas, han demostrado tener capacidad para formar estructuras supramoleculares entre las que se encuentran los cristales líquidos termótropos y los geles físicos sobre los que se ha centrado este estudio. Estos materiales son ejemplos de materiales “blandos” formados por moléculas organizadas y que facilitan sus posibilidades de procesado.

En este trabajo se han sintetizado dos moléculas, TEG-B5-10-14 y PEG500-B5-10-14, de naturaleza anfifílica por la unión a la estructura “bent-core” hidrofóbica (B5-10-14) de unidades hidrofílicas con 4 y 11 unidades oxietilénicas (TEG y PEG500).

La síntesis de estas moléculas se ha llevado a cabo de forma satisfactoria mediante química covalente con rutas sintéticas multi-etapa, aportando una modificación importante respecto a síntesis anteriores de compuestos análogos. Esta modificación proporciona una mayor versatilidad sintética, útil para posteriores investigaciones sobre compuestos análogos con diferentes grupos funcionales incompatibles con rutas previas.

Estas moléculas son análogas a otras previamente preparadas para PEG2000-B5-10-14 y PEG5000-B5-10-14, estudiadas de forma incompleta, lo que ha permitido establecer un estudio estructura-propiedades en relación a dos tipos de sistemas supramoleculares, organogeles y cristales líquidos termótropos, en función de las unidades de etilenglicol de estos derivados.

Así, se ha podido comprobar que la longitud de la estructura hidrófoba tiene un efecto importante tanto en la capacidad de formar fases cristal líquido termótropo, como en la de gelificar con disolventes orgánicos. En definitiva, la fracción hidrofílica de la molécula condiciona la organización de estas moléculas tanto en “bulk” como en presencia de disolventes.

## Abstract

The molecular structures that this project is focused on, are characterized by being molecules with a marked angular geometry called "bent-core" type and by having an amphiphilic character that allows access to compact molecular packaging and to organizations both in "bulk" and inks.

This type of recently investigated structures have proved to have the ability to form supramolecular structures among which are the thermotropic liquid crystals and physical gels on which this study is based on. These materials are examples of "soft" materials, which are formed by organized molecules and that facilitate the processing possibilities.

In this project we have synthesized two molecules, TEG-B5-10-14 and PEG500-B5-10-14, which have amphiphilic nature due to the union of the "folded nucleus" hydrophobic structure (B5-10-14) with hydrophilic units, and which own 4 and 11 oxyethylene units respectively.

The synthesis of these molecules has been satisfactorily carried out through the covalent chemistry by using multi-stage synthetic routes, providing an important modification compared to the previous synthesis of analogous compounds. This modification provides greater synthetic versatility, useful for further investigations with analogous compounds with different functional groups incompatible with previous routes.

These molecules are analogous to other previously prepared, PEG2000-B5-10-14 and PEG5000-B5-10-14, both incompletely studied. That fact allows establishing a structured study-properties related to the supramolecular systems, organogels and thermotropic liquid crystals, depending on the ethylene glycol units of these derivatives.

Thus, it has been found that the length of the hydrophobic structure has an important effect on the ability to form liquid crystal phases and in gelation with organic fluids. In short, the hydrophilic fraction of the molecule determine the organization of these molecules both in "bulk" and in the presence of solvents.

## LISTADO DE ACRÓNIMOS y ABREVIATURAS

**AcOEt:** Acetato de etilo.

**d:** Doblete.

**DCC:** *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida.

**DCTB:** *trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile*

**DCU:** *N,N'*-diciclohexilurea.

**DIT:** Ditranol.

**DMF:** *N,N*-dimetilformamida.

**DPTS:** *p*-toluensulfonato de *N,N*-dimetilaminopiridinio.

**EM:** Espectrometría de masas.

**EtOH:** Etanol.

**Eq:** Equivalentes.

**FTIR:** Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.

**I:** Líquido isótropo.

**m:** Multiplete.

**M:** Mesofase.

**MALDI-MS :** Matrix-Assisted Lased Desorption/Ionization- Mass Spectroscopy.

**ml:** mililitros.

**MOP:** Microscopía óptica de luz polarizada.

**PEG:** Polietilenglicol.

**s:** Singlete.

**SmA:** Mesofase esmética A.

**SmC:** Mesofase esmética C.

**t:** Triplete.

**ta:** temperatura ambiente.

**TEG:** Tetraetilenglicol.

**THF:** Tetrahidrofurano.

**u:** unidades de masa atómica.

**<sup>1</sup>H-RMN:** Resonancia magnética nuclear de protón.

**<sup>13</sup>C-RMN:** Resonancia magnética nuclear de carbono.

**δ:** Desplazamiento químico.

**w/w:** peso/peso

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Química Supramolecular	1
1.2 Cristales líquidos	1
1.3 Geles	3
1.4 Antecedentes del trabajo	3
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO	4
2.1 Síntesis y caracterización de dos moléculas tipo “bent-core” anfifílicas.	5
2.2 Estudio de las propiedades como Cristal Líquido Termótropo	5
2.3 Preparación y Estudio de las propiedades como Organogel	5
3. PARTE EXPERIMENTAL	5
3.1 Síntesis covalente y caracterización de los compuestos	5
3.1.A Detalles experimentales: Métodos sintéticos y caracterización estructural	8
3.2. Preparación de geles físicos.	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1 Caracterización de los compuestos y de los materiales supramoleculares	17
4.1 A Cristal Líquido Termótropo	18
4.1 B Geles	19
5. CONCLUSIONES	21
6. BIBLIOGRAFÍA	22
ANEXOS	
A.1 Espectros representativos	
A.2 Técnicas experimentales e instrumentos	

# 1. Introducción y Antecedentes

## 1.1. La Química Supramolecular

La **química supramolecular** estudia cómo especies químicas más o menos complejas son capaces de auto-ensamblarse y auto-organizarse gracias a las interacciones que se establecen entre ellas. Estas interacciones son fuerzas de naturaleza no covalentes como enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, solvofóbicas,  $\pi$ - $\pi$ , o electrostáticas, dando lugar a sistemas supramoleculares.

Debido a que la **unión** entre especies **no es covalente**, esto permite que las estructuras generadas tras su organización puedan romperse y formarse de manera reversible. Además teniendo en cuenta la debilidad de estas interacciones también contaremos con equilibrios dinámicos útiles a la hora de pensar en las posibles aplicaciones.<sup>1</sup>

Así podrán responder a estímulos externos como un cambio de pH, de temperatura, de luz o al aplicar fuerzas electrostáticas. Los sistemas supramoleculares son en general sistemas lábiles con amplia funcionalidad y por lo tanto con un amplio campo de aplicaciones.<sup>2</sup>

Podemos entender el alcance de esta rama de la química como un campo multidisciplinar que permite avances desde sistemas biológicos hasta en la ciencia de materiales entre otros como consecuencia de este auto-ensamblaje de moléculas.<sup>3</sup>

La química supramolecular es el origen de organizaciones como los **cristales líquidos y geles físicos**, materiales en los que se centra este Trabajo de Fin de Grado. En ambos casos, se ofrece la posibilidad de organizar moléculas y poder procesarlos como materiales “blandos”.

Un tipo de moléculas muy común y versátiles utilizadas en química supramolecular son las **moléculas anfifílicas**, con una parte de su estructura química hidrofílica y otra hidrofóbica, siendo una afín al agua y la otra afín a disolventes apolares respectivamente. En presencia de agua las moléculas son capaces de auto-ensamblarse debido a que la parte hidrofílica se orienta hacia el agua mientras que la parte hidrofoba intentará reducir lo máximo posible el contacto con ella, produciéndose el efecto solvofóbico.<sup>2</sup> Pero además estas moléculas son capaces de permitir la segregación de las diferentes partes moleculares en “bulck”.

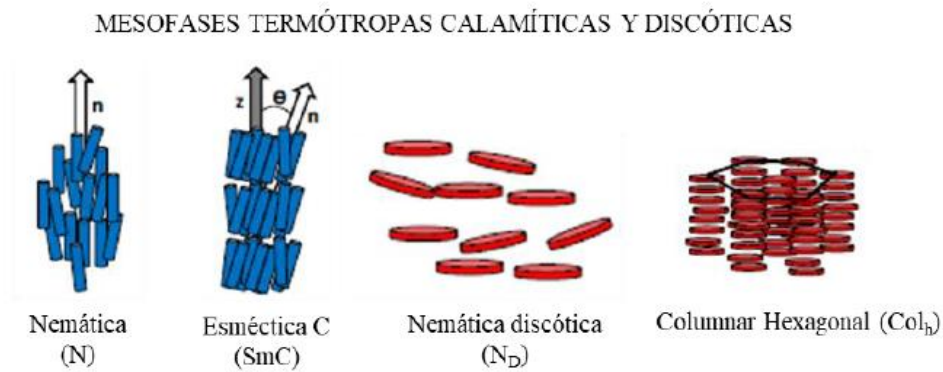
Una de las estructuras hidrofílicas más comunmente utilizada es la de tipo oxietilénico (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) unas veces por su biocompatibilidad y utilidad en aplicaciones biomédicas por ejemplo en forma de hidrogeles o vesículas<sup>4</sup>, en otras por su capacidad de coordinarse a cationes y poder ser utilizados como electrolitos.<sup>5</sup>

### 1.1.2 Cristales Líquidos

Un cristal líquido (CL) o mesofase es un estado de la materia que combina las propiedades del sólido y del líquido. Por lo tanto son materiales fluidos y ordenados que presentan anisotropía. Se clasifican en CL termótrpos, si se forman como consecuencia de un cambio de la

temperatura o CL liótropos, si la mesofase se ha formado como consecuencia de las interacciones con un disolvente.

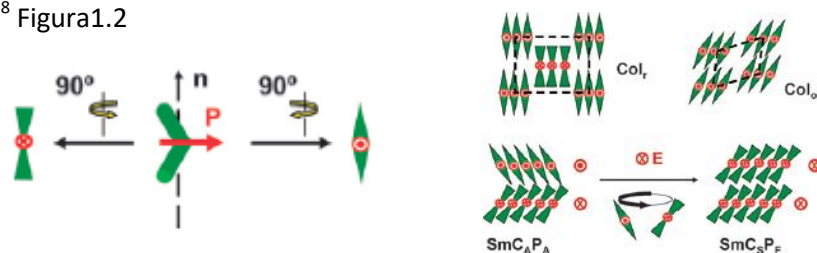
En función de la geometría estructural de la molécula que forme la mesofase distinguiremos dos tipos clásicos de cristales líquidos, calamíticos y discóticos, con forma de varilla y de disco respectivamente.<sup>6</sup> Figura 1.1.



**Figura 1.1.** Mesofases termótropas calamíticas y discóticas.<sup>2</sup>

En 1996 se descubrió un nuevo tipo: **los cristales líquidos tipo "bent-core"**. Sus moléculas se caracterizan por presentar una geometría angular marcada. La forma que presentan se debe a un núcleo angular rígido formado por anillos aromáticos y cadenas alifáticas flexibles a ambos lados del núcleo. Esta geometría permite un empaquetamiento muy compacto que actúa restringiendo la libertad de giro de la molécula dando lugar a fases polares.

Hay que destacar las interesantes propiedades que distinguen a estas mesofases ya que generan en casos de inclinación de las moléculas, una polarización macroscópica que se puede invertir con campos eléctricos y, también quiralidad supramolecular partiendo de moléculas aquirales.<sup>7,8</sup> Figura 1.2



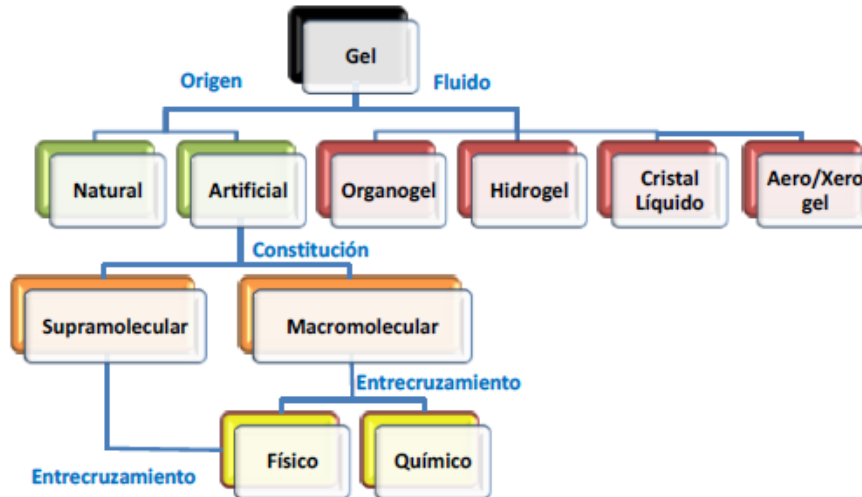
**Figura 1.2.** Representación de moléculas con estructura bent-core y organizaciones moleculares de algunas mesofases de cristal líquido de tipo "bent-core".<sup>7</sup>

Así en la mesofase SmCP, una de las más comunes, como consecuencia de la inclinación y quiralidad espontáneas, la polarización macroscópica genera propiedades ferroeléctricas, antiferroeléctricas y piezoeléctricas o con aplicaciones dentro de la óptica no lineal de segundo orden (NLO).<sup>8</sup>

### 1.3 Geles

Los **geles** son materiales que se caracterizan por estar formados por una matriz sólida tridimensional en la que se intercalan las moléculas de disolvente, dándole una forma física semisólida.

Para clasificar los geles se tendrá en cuenta el origen del gel así como la naturaleza del disolvente y el tipo de interacción formada entre ellos.<sup>9</sup> Figura 1.3



**Figura 1.3** Clasificación de los geles.<sup>2</sup>

Los **geles supramoleculares**, debido al entrecruzamiento no covalente en la red tridimensional se denominan **geles físicos**, y pueden responder a estímulos externos como la temperatura, la luz, el pH, el estrés mecánico y químico. Este tipo de geles son casi siempre térmicamente reversibles al estado fluido (sol).<sup>2</sup>

### 1.4 Antecedentes del trabajo

Este apartado se centrará en moléculas **anfifílicas de tipo “bent-core”**. Su estudio es muy limitado y la mayor parte de las investigaciones han sido realizadas por el Grupo Cristales Líquidos y Polímeros<sup>2, 10, 11</sup> con alguna excepción.<sup>12</sup>

Las partes hidrofílicas utilizadas en estas estructuras tipo “bent-core” anfifílicas han sido:

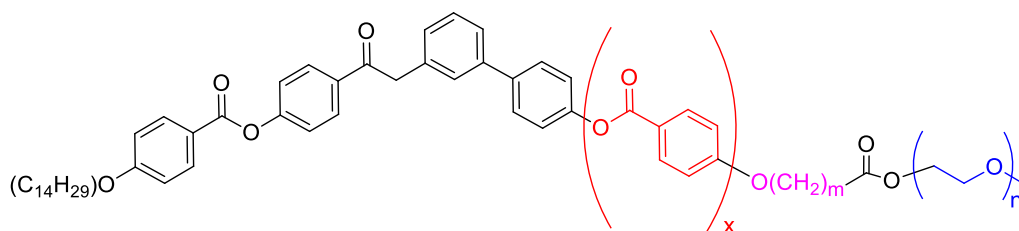
- Sistemas iónicos, cuyos agregados en agua han proporcionado forma de fibra y nanotubos.<sup>3</sup>
- Derivados oxietilénicos, con diferente número de unidades  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ .

El **carácter anfílico** de estos **derivados oxietilénicos** combinado con núcleos de tipo “bent-core” ha permitido comprobar que son muy versátiles desde el punto de vista de los materiales supramoleculares ya que han dado lugar a mesofases termótropas con temperaturas próximas a temperatura ambiente, a agregados con diferentes morfologías (en agua y dodecano) a geles físicos, a películas Langmuir-Blodgett y muy recientemente a cristales líquidos liótropos con agua.<sup>2,13</sup>



Algunos de estos datos más relevantes<sup>2</sup> se muestran en la siguiente tabla, junto con los cambios estructurales que diferencian a las moléculas:

- **x**: número de anillos aromáticos en el núcleo (B5).
- **m**: longitud del espaciador que conecta la estructura “bent-core” con la cadena oxietilénica (sin espaciador (0) o con 10+1 átomos de carbono (10)).
- **n**: longitud del derivado oxietilénico (n: 4 (TEG) o 45 (PEG2000)).



Compuestos	x	m	n	CL termótopo	Agregados en agua	Geles	CL liótopo
TEG-B5-0-14	1	0	4	No	Nanofibras	Si	n.e.
TEG-B5-10-14	1	10	4	n.e	No definida	n.e.	n.e.
PEG2000-B5-10-14	1	10	45	Monótopo	No definida	n.e.	Sí

**Figura 1.4** Estructura general de materiales supramoleculares formados por moléculas anfifílicas “bent-core” oxietilénicas. **Tabla 1:** Estudio de propiedades de moléculas previamente sintetizadas. (n.e.= no estudiado).

## 2. Objetivos y planteamiento

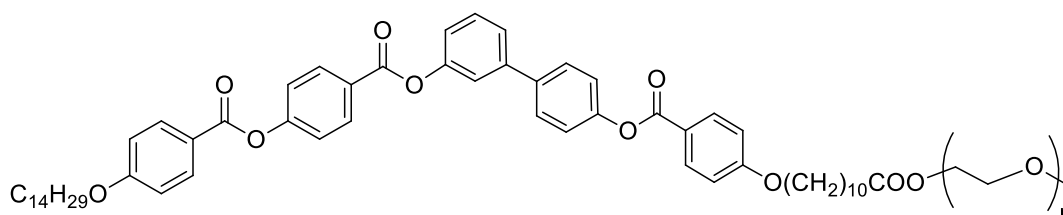
Teniendo en cuenta estos antecedentes anteriores, el objetivo principal de este trabajo ha sido la **preparación de materiales supramoleculares**, basados en **moléculas tipo “bent-core” anfifílicas** y avanzar en el estudio y control de sus derivados supramoleculares.

Para ello, partiendo de moléculas sencillas comerciales utilizando química covalente en **síntesis** multietapa se han sintetizado **dos moléculas anfifílicas de tipo “bent-core”**. El compuesto **TEG-B5-10-14** anteriormente preparado en el grupo y un nuevo compuesto **PEG500-B5-10-14**, que se han **caracterizado estructuralmente** mediante las técnicas experimentales y espectroscópicas adecuadas. También se ha estudiado la **capacidad** de los compuestos de formar **organizaciones supramoleculares** a través de interacciones no covalentes mediante técnicas más especializadas, el **estudio de sus propiedades** como **CL termótopo y la formación de organogeles**.

Para ello se ha desarrollado el siguiente plan de trabajo:

## 2.1 Síntesis y caracterización de dos moléculas tipo “bent-core” anfífilas.

De acuerdo con los antecedentes, se han sintetizado dos moléculas con la misma parte hidrófoba. Estas moléculas parten del mismo ácido unido covalentemente a diferentes derivados oxietilénicos. Concretamente, un producto tiene como derivado oxietilénico un grupo derivado del éter monometílico de tetraetilenglicol (TEG, n:4) y el otro derivado de éter monometílico de polietilenglicol (PEG500, n:11). Estos compuestos permitirán completar y realizar el estudio comparativo con análogos, PEG2000 (n:45) y PEG5000 (n:113) previamente sintetizados en el grupo. Figura 2.1



**Figura 2.1.** Estructura de las moléculas tipo “bent-core” anfífilas sintetizadas n:4 y11; y estudiada en este TFG (n: 45 y 113).

## 2.2 Estudio de las propiedades como Cristal Líquido Termótropo

Mediante microscopía óptica de luz polarizada(MOP) se plantea determinar las temperaturas de transición y asignación preliminar de mesofases.

## 2.3 Preparación y Estudio de las propiedades como Organogel

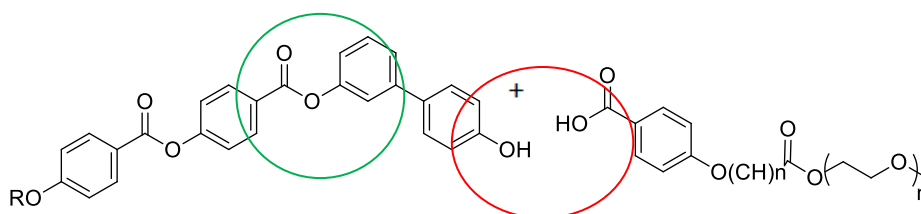
Basándonos en los antecedentes, se ha planteado la preparación de los geles de los compuestos en disolventes de distinta polaridad (1-octanol, etanol, agua y agua/THF) y a diferentes concentraciones (0.5 y 2.5 % w/w).<sup>14</sup>

# 3. Parte experimental

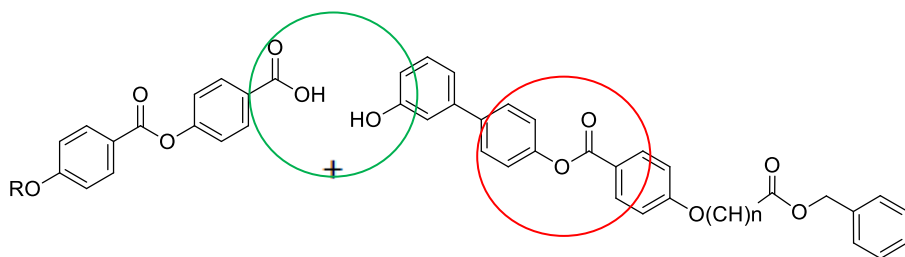
## 1. Síntesis covalente y caracterización de los compuestos

Para la síntesis de compuestos orgánicos se han planteado las rutas sintéticas que se muestran en los Esquemas sintéticos 1,2 y 3, siguiendo en muchos casos reacciones análogas a las utilizadas en el grupo de investigación para preparar los productos intermedios. En cuanto al procedimiento sintético, se ha realizado un cambio respecto a anteriores síntesis de estas moléculas tipo “bent-core” que se muestra en el figura Figura 3.

**Procedimiento anterior:**



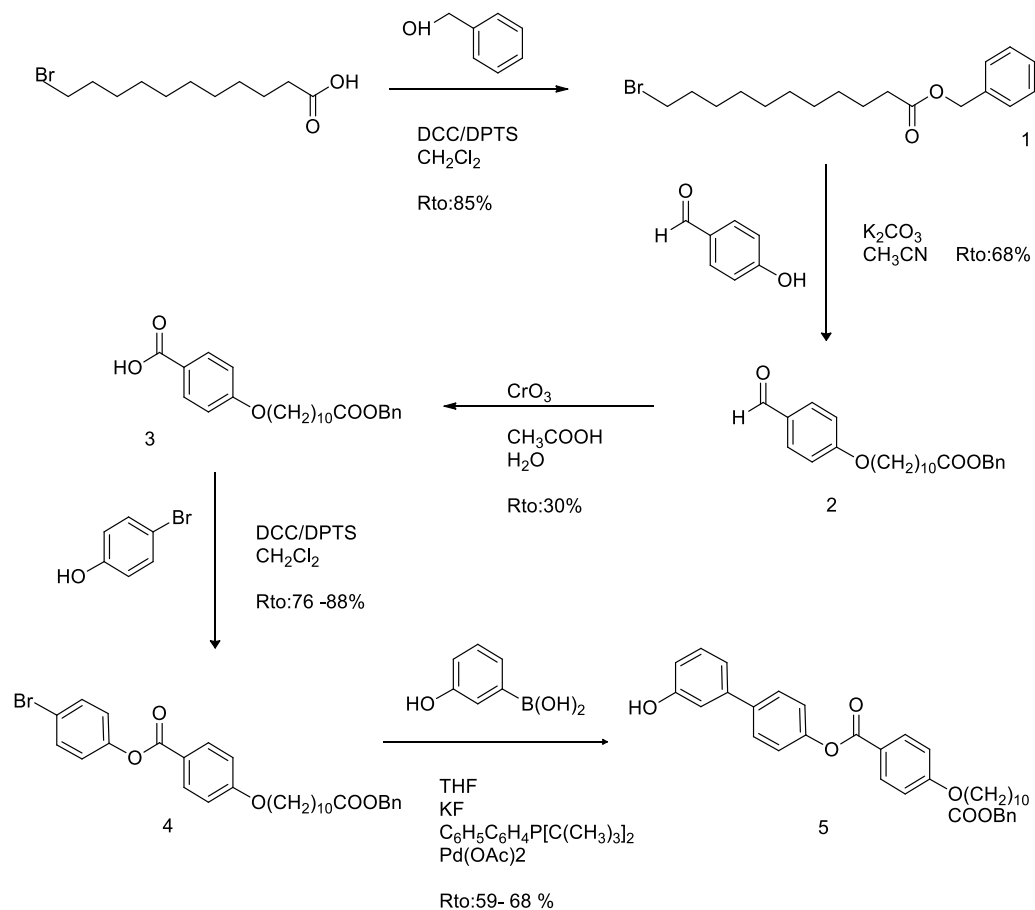
### Nuevo procedimiento:



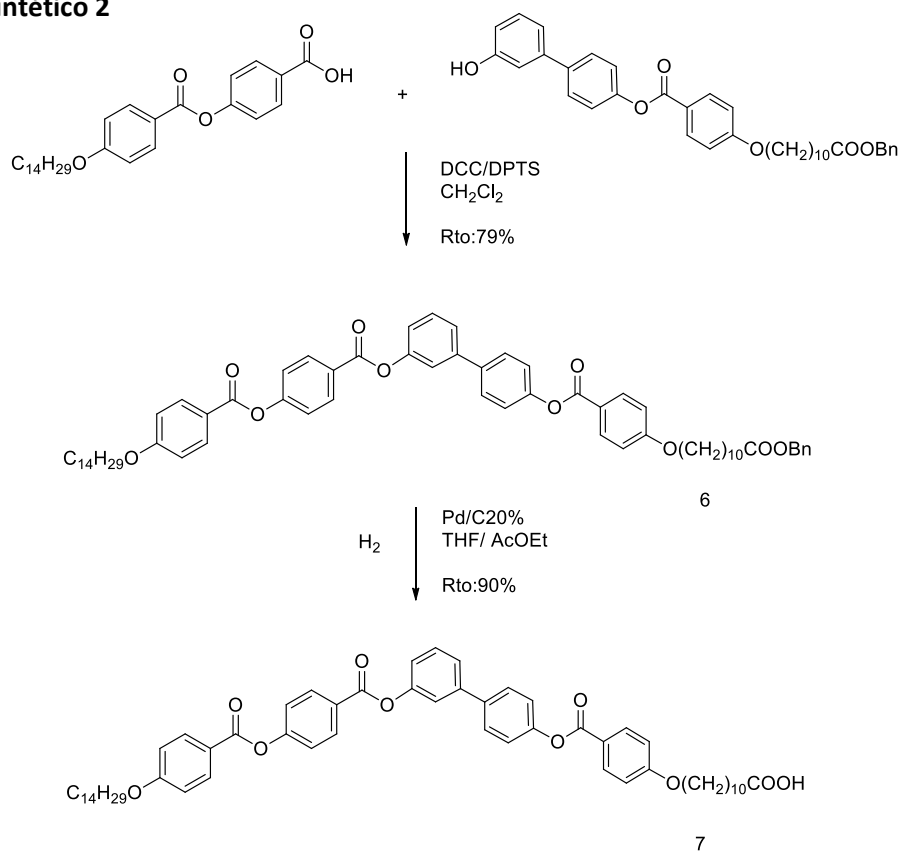
**Figura 3.** Modificación en la síntesis de las moléculas tipo "bent-core". **Rojo:** Conexión en anteriores síntesis. **Verde:** Nueva conexión.

Esta nueva ruta de síntesis permitirá una **mayor versatilidad sintética** cuando se quieren incorporar variaciones en la estructura lateral, bien para la preparación de series homólogas que supongan cambios en las cadenas terminales o la incorporación de enlaces incompatibles con otras etapas de la síntesis (grupos azo, dobles o triples enlaces C-C).

### Esquema sintético 1

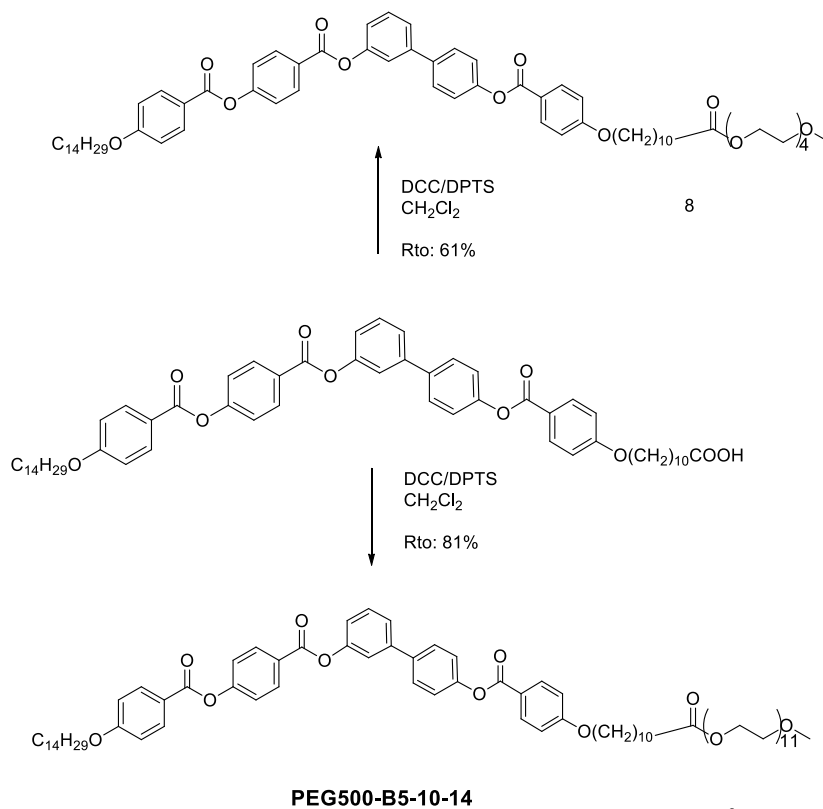


### Esquema sintético 2



### Esquema sintético 3

TEG-B5-10-14



### 3.1.A Detalles experimentales: Métodos sintéticos y caracterización estructural

En este apartado se incluyen detalles experimentales de la síntesis conforme a los Esquemas 1, 2 y 3 llevados a cabo de forma similar a los recogidos en la bibliografía.<sup>2</sup> En primer lugar se lleva a cabo una explicación de los métodos sintéticos comunes utilizados en la preparación y posteriormente los detalles de cada una de las etapas.

#### Métodos sintéticos

**MÉTODO 1: Reacción de esterificación (reacción de Steglich).** Se disuelven el ácido carboxílico (1eq), el alcohol (1eq) y DPTS (0,3eq) en la mínima cantidad de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y bajo atmósfera de Ar. La mezcla se enfría con un baño de hielo y se añade DCC (1,2eq) lentamente y con agitación. La reacción se mantiene en agitación a 0°C durante 1 hora, luego se retira el baño de hielo y se deja a temperatura ambiente durante 24 horas. El avance de la reacción se controla mediante CCF. Durante su progreso, se observa la aparición de un precipitado (DCU), que tras detener la reacción se filtra con una placa. La disolución resultante se evapora a sequedad. El compuesto obtenido se purifica por recristalización o cromatografía en columna.

**MÉTODO 2: Hidrogenolisis de éteres bencilicos con Pd/C (20% en peso).**

El compuesto bencilado se disuelve en AcOEt o THF o mezcla de ambos (dependiendo de la solubilidad del compuesto) y se realizan 3 ciclos vacío/Ar. A continuación, se añade Pd/C(20%w) en un 10% en peso respecto al compuesto bencilado y se realizan nuevamente 3 ciclos vacío/Ar. Por último, se conecta el globo de H<sub>2</sub>, se realizan 3 ciclos vacío/H<sub>2</sub> y se mantiene el flujo de H<sub>2</sub>. El avance de la reacción se realiza mediante CCF.

El crudo de reacción se filtra sobre Celite® y el filtrado se lleva a sequedad. Finalmente, el compuesto se purifica por recristalización o cromatografía en columna.

**MÉTODO 3: Acoplamiento de anillos aromáticos (reacción de Suzuki).** En un Schlenk seco se añaden el compuesto bromado (1eq), el ácido 3-benciloxifenilborónico (1,5eq), fluoruro de potasio (15eq), (2-bifenil)-di-terc-butilfosfina (0,1eq) y acetato de paladio (II) (0,08eq). Se realizan tres ciclos de vacío-Ar, y el contenido del Schlenk se disuelve en THF seco. La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente controlando el progreso de la reacción mediante CCF. Concluida la reacción, el crudo se filtra sobre Celite® lavando con THF, y el filtrado se lleva a sequedad. La purificación se realiza mediante columna cromatográfica.

**MÉTODO 4: Alquilación de fenoles (reacción de Williamson).**

Una mezcla del fenol (1eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (seco) (2,5eq) y KI (0,3eq) se disuelve en CH<sub>3</sub>CN. A continuación, con agitación se añade lentamente el halogenuro de alquilo (1eq). La reacción se lleva a cabo con agitación, a reflujo y bajo una atmósfera con la menor humedad posible bajo atmósfera de Ar. El progreso de la reacción se controla mediante CCF. Concluida la reacción, el crudo se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente y se añade agua. Posteriormente, esta disolución acuosa se extrae 3 veces con AcOEt. La fase orgánica se lava con agua (mínimo 2 veces), se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro, y se evapora hasta sequedad. La purificación se lleva a cabo por recristalización o cromatografía en columna.

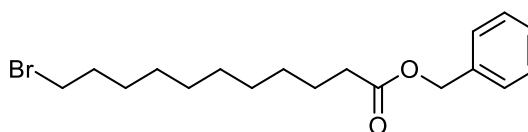
### MÉTODO 5: Oxidación de aldehídos con CrO<sub>3</sub> (reactivo de Jones).

El aldehído (1 mol) se disuelve en una disolución acuosa de ácido acético (90%) y se mezcla con una disolución acuosa de CrO<sub>3</sub> (2 moles) en ácido acético (60%). La disolución resultante se agita a reflujo durante 6 horas. A continuación, se añade agua y se mantiene entre 0-4 °C durante toda una noche. El crudo de reacción se filtra y el sólido se lava con agua. Por último, el compuesto se purifica por recristalización o cromatografía en columna.

### Caracterización estructural

#### **Compuesto 1 : 11-bromoundecanoato de bencilo<sup>15</sup>**

Fórmula: C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>2</sub>



Peso: 370.34 g/mol

Procedimiento experimental: Método 1

Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Ac.Bromundecánico	7.01	265.2	26.4	1	
Alcohol bencílico	2.85	108.1	26.4	1	
DPTS	2.33	294.4	7.9	0.3	
DCC	6.53	206.3	31.7	1.2	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					40

**Purificación:** Cromatografía en columna (silica gel, eluyente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: hexano(4:6))

**Rendimiento:** 85%. Aceite amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ, ppm = 1.18 (m, 10H), 1.32 (q, J=7.2 Hz, 2H), 1.55 (q, J=7.2 Hz, 2H), 1.75 (q, J=6,8 Hz, 2H), 2.26 (t, J=7.6 Hz, 2H), 3.31 (t, J=6.8 Hz, 2H), 5.02 (s, 2H), 7.16 (s, 1H), 7.25 (m, 5H).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.05, 28.26, 28.84, 29.20, 29.29, 29.42, 29.50, 33.00, 34.135, 66.17, 128.28, 128.65, 136.26, 173.77.

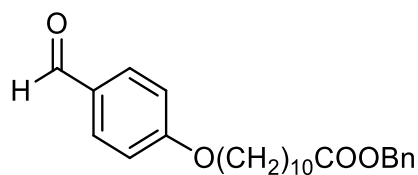
**FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 3033, 2926, 2852, 1736, 1603, 1244, 1163.

## Compuesto 2: 11-(4-formilfenoxi)undecanoato de bencilo<sup>15</sup>

Fórmula: C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>

Peso: 396.52 g/mol

Procedimiento experimental: Método 4



Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 1	7.03	355	19.7	1	
4-hidroxibenzaldehido	2.04	122.1	19.7	1	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.80	138.2	49.3	2.5	
CH <sub>3</sub> CN	0.98	166.0	5.91		150
KI				0.3	

**Purificación:** Cromatografía en columna (silica gel, eluyente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**Rendimiento:** 67%. Sólido blanco.

<sup>1</sup>**H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 1.27 (m, 10H), 1.46 (q, J=7.6, 2H), 1.64 (q, J=7,2 Hz,2H), 1.80 (q, J=6,8 Hz, 2H), 2.35 (t, J=7.6 Hz, 2H), 4.03 (t, J=6.4 Hz, 2H), 5.11 (s, 2H), 6.99 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.36 (m,5H), 7.84 (d, J=8.8 Hz, 2H), 9.88 (s, 1H).

<sup>13</sup>**C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 25.05, 26.07, 29.17, 29.22, 29.32, 29.41, 29.45, 29.56, 34.44, 66.19, 68.53, 114.88, 128.29, 128.67, 129.88, 132.11, 136.26, 164.39, 173.79, 191.93.

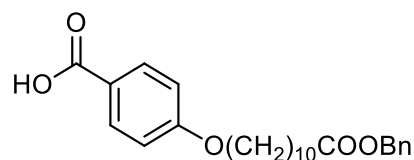
**FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 2937, 2847, 1727, 1688, 1600, 1254, 1162.

## Compuesto 3: ácido 4-(10-benciloxycarbonildeciloxi)benzóico<sup>15</sup>

Fórmula: C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>

Peso: 412.52 g/mol

Procedimiento experimental: Método 6



Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 2	5.6	396.5	14.12	1	
CrO <sub>3</sub>	2.8	100.0	28.24	2	
CH <sub>3</sub> COOH					90+30

**Purificación:** Cromatografía en columna (silica gel, eluyente: primero CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y posteriormente AcOEt:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(1:1)).

**Rendimiento:** 30%. Sólido blanco.

**<sup>1</sup>H RMN (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ, ppm = 1.24 (m, 10H), 1.40 (q, J=6.4 Hz, 2H), 1.52 (q, J=6.7 Hz, 2H), 1.71 (q, J=7.2 Hz, 2H), 2.34 (t, J=7.3 Hz, 2H), 4.02 (t, J=6.5 Hz, 2H), 5.08 (s, 2H), 7.00 (d, J=8.9 Hz, 2H), 7.36 (m, 5H), 7.87 (d, J=8.8 Hz, 2H), 12.50 (s, 1H).

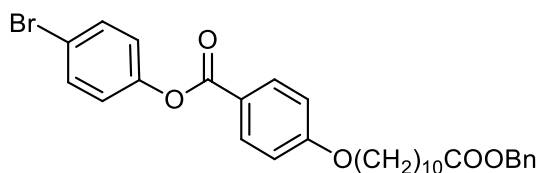
**<sup>13</sup>C RMN (100MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):** δ, ppm = 24.47, 25.43, 28.40, 28.52, 28.62, 28.71, 28.80, 28.88, 33.47, 33.68, 65.28, 67.76, 114.20, 122.82, 127.94, 127.97, 128.42, 131.34, 136.32, 162.30, 167.04, 172.80.

**FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 3464, 3062, 2916, 1740, 1687, 1584, 1304, 1257, 1173.

#### **Compuesto 4: (10-benciloxycarbonildeciloxi) benzoato de 4-bromofenilo**

**Fórmula:** C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>BrO<sub>5</sub>

**Peso:** 567,51 g/mol



**Procedimiento experimental:** Método 1

Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 3	2.50	412.5	6.07	1	
4-bromofenol	1.05	173.0	6.07	1	
DPTS	0.54	194.4	1.82	0.3	
DCC	1.50	206.3	7.28	1.2	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					15

**Purificación:** Cromatografía en columna (silica gel, eluyente hexano:AcOEt (9:1)) y recristalización en etanol.

**Rendimiento:** 76 - 88%. Sólido blanco.

**<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 1.30 (m, 10H), 1.46 (q, J=7.2 Hz, 2H), 1.64 (q, J=6,8 Hz, 2H), 1.81 (q, J=6,8 Hz, 2H), 2.36 (t, J=7.6 Hz, 2H), 4.04 (t, J=6.4 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 6.97 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.10 (d, J=8.9 Hz, 2H), 7.35 (m, 5H), 7.53 (d, J=8.9 Hz, 2H), 8.12 (d, J=8.9 Hz, 2H)



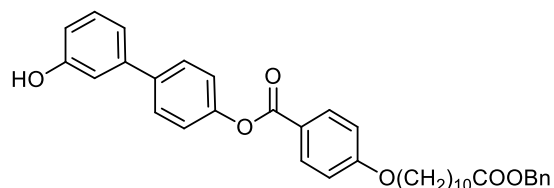
**<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 25.08, 26.10, 29.22, 29.24, 29.35, 29.45, 29.48, 29.59, 34.46, 66.22, 68.48, 114.50, 118.89, 121.26, 123.79, 128.31, 128.69, 132.47, 132.60, 136.28, 150.27, 163.84, 164.77, 173.83.

**FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 2915, 2842, 1736, 1609, 1286, 1238, 1211, 1166.

### Compuesto 5: 4-(10-benciloxycarbonildeciloxi)benzoato de 3-hidroxibifenilo

**Fórmula:** C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>

**Peso:** 580.71 g/mol



**Procedimiento experimental:** Método 3

Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 4	3.01	567.5	5.30	1	
KF	4.62	58.1	79.52	15	
Pd(OAc) <sub>2</sub>	0.10	224.5	0.42	0.08	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> P[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	0.16	298.4	0.53	0.1	
Ac.3hidrocifenilbórico	1.04	125.8	7.95	1.5	
THF					30

**Purificación:** Cromatografía en columna (silica gel, eluyente hexano:AcOEt (8:2)) y recristalización en etanol.

**Rendimiento:** 59-68%. Sólido blanco.

**<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 1.29 (m, 10H), 1.46 (q, J=7.2 Hz, 2H), 1.65 (q, J=6.7 Hz, 2H), 1.81 (q, J=6.8 Hz, 2H), 2.36 (t, J=7.5 Hz, 2H), 4.04 (t, J=6.5 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 5.40 (s, 1H), 6.80 (dd, J=7.7, 2.0 Hz, 1H), 6.97 (d, J=8.9 Hz, 2H), 7.02 (t, J=2 Hz, 1H), 7.12 (dt, J=7.9, 1.6 Hz, 1H), 7.24 (d, J=4.8 Hz, 2H), 7.29 (d, J=7.8 Hz, 1H), 7.33 (m, 5H), 7.57 (d, J=8.6 Hz, 2H), 8.15 (d, J=8.9 Hz, 2H)

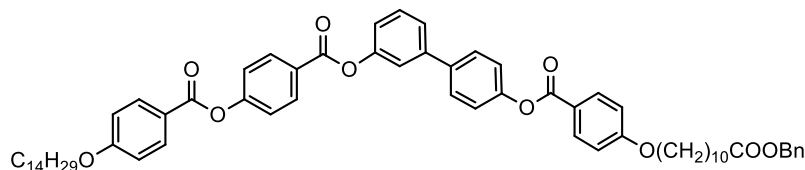
**<sup>13</sup>C RMN (100MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 25.07, 26.10, 29.23, 29.34, 29.45, 29.47, 29.58, 34.48, 66.28, 68.47, 114.20, 114.44, 144.48, 119.67, 121.54, 122.17, 128.26, 128.31, 128.68, 130.10, 132.49, 136.21, 138.55, 142.20, 150.71, 156.23, 163.77, 165.34, 174.01.

**FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 3383, 2925, 2851, 1726, 1710, 1610, 1514, 1455, 1307, 1270, 1214, 1185.

### Compuesto 6.<sup>16</sup>

Fórmula: C<sub>67</sub>H<sub>76</sub>O<sub>10</sub>

Peso: 1017.29 g/mol



Procedimiento experimental: Método 1

Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 5	2.71	580.7	4.66	1	
Ácido4-((4 tetradeciloxi)benzoil)oxi) benzoico	2.12	454.6	4.66	1	
DPTS	0.41	294.4	1.40	0.3	
DCC	1.15	206.3	5.58	1.2	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					40

**Purificación:** Cromatografía en columna (silica gel, eluyente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: hexano(4:6))

**Rendimiento:** 79%. Sólido blanco.

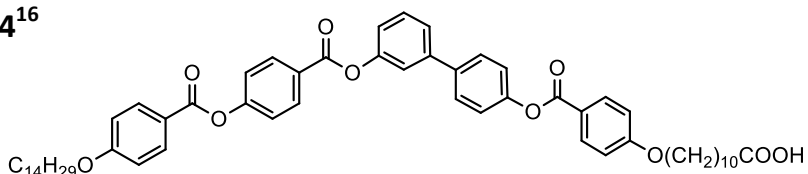
**<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 0.79 (t, J=6,4Hz, 3H), 1.2 (m,32H), 1.38(m, 4H), 1.56 (q, J= 6,8 Hz, 2H), 1.73( m,4H), 2.26 (t, J=7.2 Hz, 2H), 3.95(t, J= 6.4Hz, 4H), 5.02(s, 2H), 6.85 (d, J = 8.8 Hz 2H), 6.90(d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.13 (m, 1H), 7.17 (d, J = 9.9 Hz, 2H), 7.22-7.27 (m, 7H), 7.36 (m,1H), 7.41 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.07 (dd, J = 9.2Hz, J = 2.0 Hz, 4H),8.30 (d, J = 8.8 Hz, J = 2.0 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 14.27, 22.84, 25.08, 26.12, 29.24, 29.35, 29.46, 29.5, 29.59, 29.70, 29.73, 29.80, 29.82, 32.07, 34.46, 66.21, 68.45, 68.54, 114.46, 114.56, 120.57, 120.70, 121.09, 121.59, 122.27, 122.33, 124.84, 127.00, 128.30, 128.39, 128.68, 129.99, 131.98, 132.46, 132.57, 136.28, 137.90, 142.31, 150.99, 151.46, 155.57, 163.73, 163.73, 163.97, 164.47, 164.63, 165.07, 173.82.

**FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 3366, 2918, 2850, 1726, 1733, 1606, 1510, 1465, 1288, 1254, 1203, 1169, 1079.

**Compuesto 7: B5-10-14<sup>16</sup>**Fórmula: C<sub>58</sub>H<sub>70</sub>O<sub>10</sub>

Peso: 927.17 g/mol



Procedimiento experimental: Método 2

Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 6	3.70	1017.3	3.4	1	
Pd/C 20%	0.37	140.4			
Acetato de etilo					100
THF					60

Purificación: Recristalización en etanol.

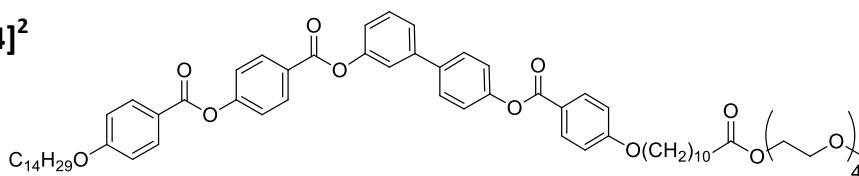
Rendimiento: 90%. Sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, 60°C): δ, ppm = 0.86 (t, J=6,7Hz, 3H), 1.08-1.62 (m,38H), 1.79 (m, 4H), 2.19 (t, J= 7.3Hz, 2H), 4.11(dd, J= 6.5, 5.0 Hz,4H), 7,12(dd,J=8.8,3.1 Hz, 4H), 7.33(d,J= 7.6, 1H), 7.37 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.66(m,2H), 7.80 (d, J = 8,5Hz, 2H), 8.10(m, 4H), 8.27(d, J=8.4, 2H), 11.63(s, 1H).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 60°C): δ = 13.55, 21.74, 24.24, 25.110, 28.26, 28.37, 28.49, 28.61, 28.67, 30.97, 33.47, 59.43, 67.87, 114.53, 114.60,119.78, 120.26, 120.68, 122.12, 122.50, 122.25,123.97, 126.36, 126.36, 127.59, 129.82, 131.25, 131.75, 131.90, 136.41, 140.74, 150.46, 151.04, 154.90, 163.09, 163.28, 163.48, 163.70, 163.90, 170.04.

FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>): 2918, 2851, 1732, 1605, 1579, 1510, 1471, 1287, 1255, 1170, 1079.Espectrometría de masas: MALDI-MS(ditranol/TFANa): m/z 949.5 [M+Na]<sup>+</sup>**Compuesto 8 [TEG-B5-10-14]<sup>2</sup>**Fórmula: C<sub>68</sub>H<sub>90</sub>O<sub>13</sub>

Peso: 1115.43 g/mol



Procedimiento experimental: Método 1

Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 7	1.70	927.2	1.84	1	
Éter monometílico de tetraetilenglicol	0.38	208.3	1.84	1	
DPTS	0.16	294.4	0.55	0.3	
DCC	0.46	206.3	2.21	1.2	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>					20

**Purificación:** Recristalización en etanol y precipitación en hexano.

**Rendimiento:** 63%. Sólido blanco.

<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ, ppm = 0.88 (t, J=6,8 Hz, 3H), 1.26 (m,32H), 1.47 (m, 4H), 1.62 (q, 2H), 1.82 (m,4H), 2.33 (t, J=7.6 Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.55 (m,2H), 3.60-3.67 (m, 10H), 3.70 (t, J=4,8 Hz, 2H), 4.05 (t, J=6,4 Hz, 4H), 4.23 (t, J=4.8 Hz, 2H), 6.98 (d, J=8.8 Hz, 4H), 7.21 (m, 1H), 7.29 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.38 (d, J=8.8 Hz, 2H), 7.453 (m, 1H), 7.51 (d, J=4.8 Hz, 2H), 7.65 (d, J=8.8 Hz, 2H), 8.16 (d, J=8.8 Hz, 4H), 8.30 (d, J=8.4Hz, 2H).

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.26, 22.83, 25.03, 26.11, 29.22, 29.38, 29.50, 29.62, 29.69, 29.72, 29.79, 29.81, 32.06, 34.33, 59.18, 63.32,68.46, 68.53, 69.35, 70.68, 70.69, 70.73, 70.76, 72.08, 114.46, 114.56, 120.56, 120.69, 121.08, 121.59, 122.27, 122.33, 124.83, 127.00, 128.39, 129.99, 131.98, 132.46, 132.56, 137.89, 142.30, 150.99, 151.46, 155.56, 163.73, 163.97, 164.47, 164.63, 165.07, 173.98.

**FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 2919, 2851, 1734, 1606, 1580, 1509, 1473, 1270, 1255, 1163, 1178.

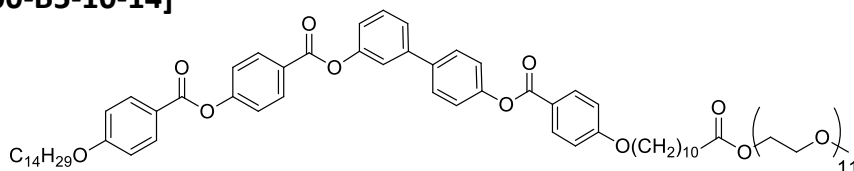
**Espectrometría de masas:** MALDI-MS(ditranol/TFANa): m/z 1061.6, 1139.7 [M+Na]<sup>+</sup>

ESI: m/z 1134.6, 1139.6 [M+Na]<sup>+</sup>

### Compuesto 9 [PEG500-B5-10-14]

**Fórmula:** C<sub>82</sub>H<sub>118</sub>O<sub>20</sub>

**Peso:** 1423.80 g/mol



**Procedimiento experimental:** Método 1

Reactivos	Masa(g)	PM(g/mol)	mmol	Eq.	ml
Compuesto 7	0.90	927.2	0.97	1	
Éter monometílico de polietilenglicol(n=11)	0.51	518	0.97	1	
DPTS	0.09	294.4	0.29	0.3	
DCC	0.24	206.3	1.16	1.2	
CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>					20

**Purificación:** Recristalización en etanol y precipitación en hexano.

**Rendimiento:** 58%. Sólido blanco.

**<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ, ppm = 0.88 (t, J=6,8Hz, 3H), 1.27 (m,32H), 1.47(m,4H), 1.62 (q, J=6.4Hz,2H), 1.82(m,4H), 2.33(t, J=7.6 Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.55(m,2H), 3.60-3.67(m,38H), 4.05(t, J=6,4Hz, 4H), 4.22(t,J=4.8,2H), 6.98 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.21(m, 1H), 7.29 (d, J=8.4, 2H), 7.38 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.453 (m, 1H), 7.51 (d, J=4.8Hz), 7.65 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.30 (d, J=8.8Hz).

**<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 14.26, 22.82, 25.02, 26.11, 27.23, 29.25, 29.39, 29.49, 29.62, 29.69, 29.72, 29.78, 29.81, 32.06, 34.33, 59.17, 63.50, 68.45, 68.53, 69.35, 70.65, 70.71, 70.07, 114.45, 114.56, 120.56, 120.69, 121.08, 121.58, 122.26, 122.32, 124.82, 126.99, 128.38, 129.99, 131.98, 132.45, 132.56, 139.89, 142.30, 150.98, 151.45, 155.56, 163.73, 163.97, 164.47, 164.63, 165.07, 173.96.

**FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):** 2919, 2850, 1733, 1606, 1580, 1509, 1473, 1286, 1256, 1171, 1109.

**Espectrometría de masas:** MALDI-MS(ditranol/TFANa): m/z 1061.6, 1491.7 [M+Na]<sup>+</sup>

MALDI-MS (DCTB/TFANa)::m/z 1447.7 [M+Na]<sup>+</sup>

### 3.2. Preparación de geles físicos.

Los geles físicos se prepararon pesando en un vial la cantidad de producto adecuada y después se adiciona el volumen de disolvente necesario para obtener la concentración deseada (%w/w).

El vial se tapa para evitar la evaporación del disolvente, ya que la mezcla se calienta hasta una temperatura cercana a la ebullición del disolvente, pero sin llegar a alcanzarla.

A esta temperatura se comprueba si se produce la disolución completa del sólido. Posteriormente la muestra se enfría hasta temperatura ambiente, se deja estabilizar la temperatura durante dos horas y se comprueba si se produce la gelificación por el método de "inversión del vial".

Los viales en los que no se ha producido la gelificación, se enfrían hasta una temperatura de -20°C, se estabiliza durante dos horas y a continuación se deja que alcancen temperatura ambiente. Se considera que se ha formado gel si al invertir el vial, la mezcla se mantiene en la parte superior del vial y no cae (método de “inversión del vial”) durante un periodo de tiempo de al menos una hora.

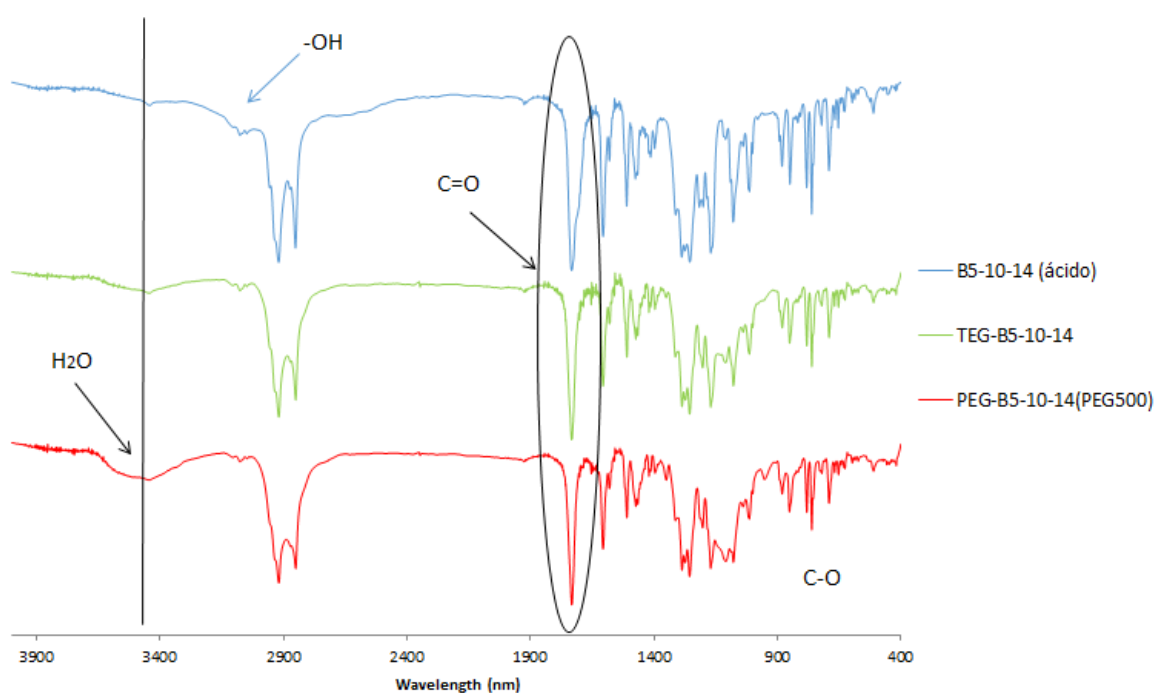
## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización de los compuestos y de los materiales supramoleculares:

La síntesis de los diferentes productos propuestos ha sido satisfactoria en la mayoría de las etapas a excepción de la oxidación de aldehído (2) a ácido (3) descrita en el **Esquema sintético 1**. Esta reacción no fue completa y la viscosidad del producto dificultaron su purificación. Este producto ya había planteado problemas anteriormente en el grupo por la formación indeseada del diácido que hace disminuir el rendimiento.<sup>17</sup>

Para la preparación de los dos productos finales se ha utilizado el mismo ácido (7) que por esterificación de Steglich con dos monoalcoholes oxietilénicos diferentes: TEG y PEG500, han dado lugar a los productos buscados. Para ambos se han encontrado problemas en la purificación de los productos finales debido a la elevada polaridad de las cadenas oxietilénica. En la recristalización en etanol los productos gelificaban generando una mezcla sólido/líquido difícil de trabajar. Esto ha tenido como consecuencia una disminución de los rendimientos finales.

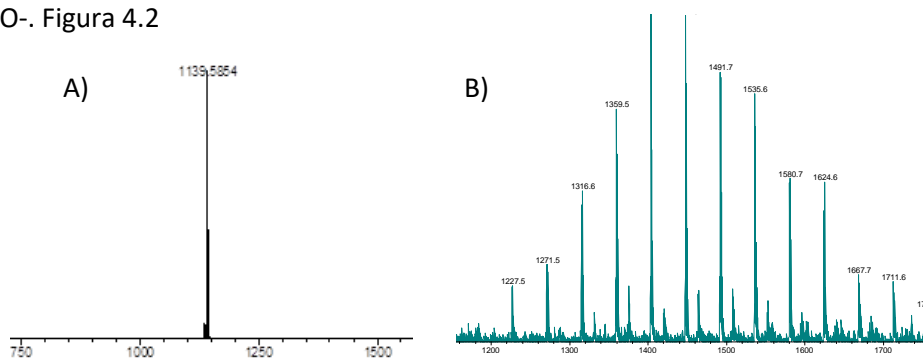
Se ha realizado la **caracterización por FTIR** con el que se observan cambios característicos de las diferentes moléculas finales respecto al ácido B5-10-14 común para ambas. Figura 4.1



**Figura 4.1.** Representación FTIR de B5-10-14 y productos finales TEG-B5-10-14 y PEG500-B5-10-14.

Se puede destacar que los derivados oxietilénicos tienen facilidad de hidratarse, mayor cuanto más larga es la cadena oxietilénica formando enlaces de hidrógeno con agua que explica la banda > 3400nm.

También se han caracterizado los productos finales por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN y espectrometría de masas. De los datos de esta última técnica destaca la apreciación de la polidispersidad del compuesto PEG500-B5-10-14 que procede del PEG500 de partida respecto al TEG-B5-10-14 que es monodisperso. Esto se debe a la diferencia de 44 u procedentes de cada unidad de  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ . Figura 4.2



**Figura 4.2.** A) TEG-B5-10-14 : monodisperso. B) PEG500- B5-10-14: Polidisperso.

#### 4.1 A Cristal Líquido Termótropo

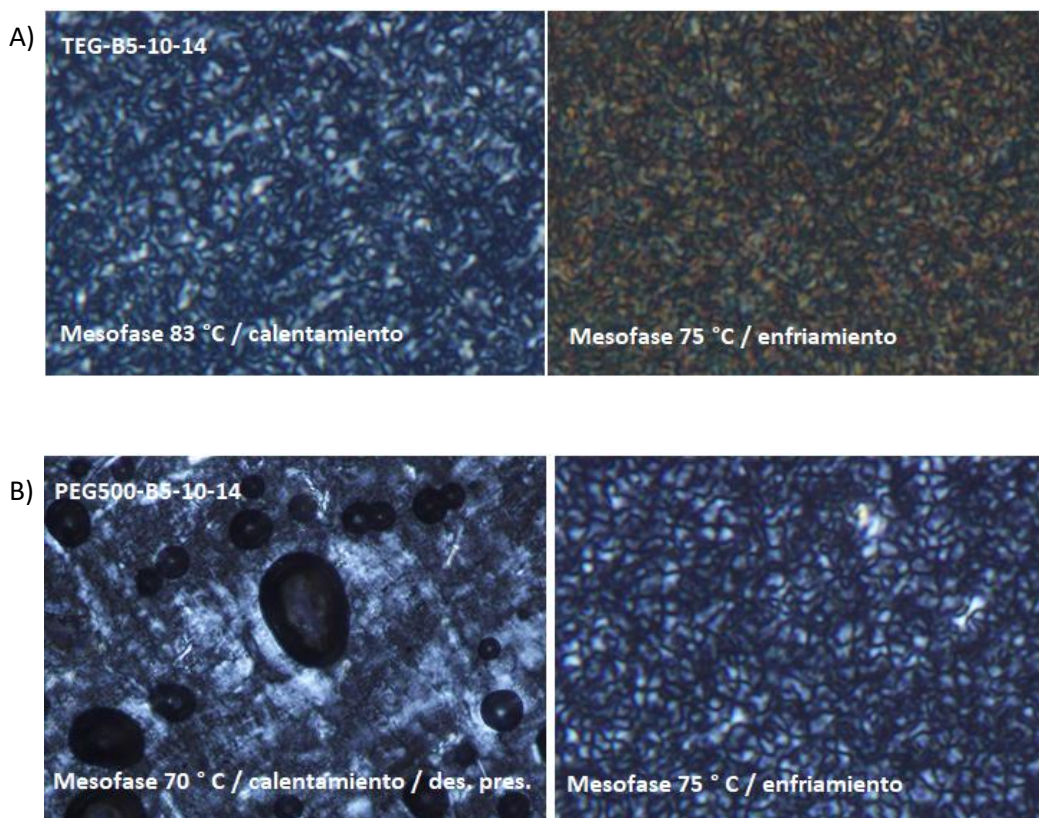
En este apartado se recogen los resultados obtenidos tras el estudio mediante MOP que han permitido observar la presencia de mesofases, sus texturas características y estimar sus temperaturas de transición de fase.

En la siguiente tabla se muestra las propiedades cristal líquido termótropo observadas para los productos estudiados.

Compuesto	Transiciones de fase / °C
TEG-B5-10-14	Cr 81 Mesofase 84 I I 77 Mesofase 71 Cr
PEG500-B5-10-14	Cr 65 Mesofase 80 I I 73 Mesofase 60 Cr
PEG2000-B5-10-14	Cr 49 I I 43 Mesofase 32 Cr
PEG5000-B5-10-14	Cr 60 I I 41 Cr

**Tabla 2.** Cr: fase cristalina; I: líquido isotrópico.

Por las texturas que presentan las mesofases, probablemente sean lamelares (las moléculas se encuentran formado capas) aunque debido a la variedad que se encuentra entre cristales líquidos tipo “bent-core” podrían encontrarse diferentes tipos de mesofases entre los compuestos estudiados. Esta parte queda pendiente de identificación.



**Figura 4.3** Fotografías de las texturas observadas en el MOP calentamiento y enfriamiento: A) Mesofase del derivado oxietilénico TEG-B5-10-14. B) Mesofase del derivado oxietilénico PE500-B5-10-14.

Con los resultados obtenidos, se puede establecer un estudio comparativo entre los compuestos sintetizados en este trabajo (sombreado azul, Tabla 2) y los previamente sintetizados en el grupo (sombreado rojo, Tabla 2).

El estudio de estos cuatro productos permite comprobar que:

- Las temperaturas de transición son en todos los casos menores de 100°C.
- Los intervalos de mesofase cuando se presentan son cortos.
- Cuanto mayor es la cadena oxietilénica se obtienen peores resultados de mesofases.

#### 4.1 B. Geles

Para el estudio de gelificación se han seleccionado disolventes de diferente polaridad para conocer cómo afectan los cambios de estructura química del gelificante y las características del disolvente a la gelificación de los diferentes compuestos. Los disolventes utilizados han sido: 1-octanol, etanol, agua, THF/H<sub>2</sub>O.



Las concentraciones utilizadas han sido de 0,5% y 2,5% w/w, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en otros estudios de gelificación.<sup>2, 14</sup>

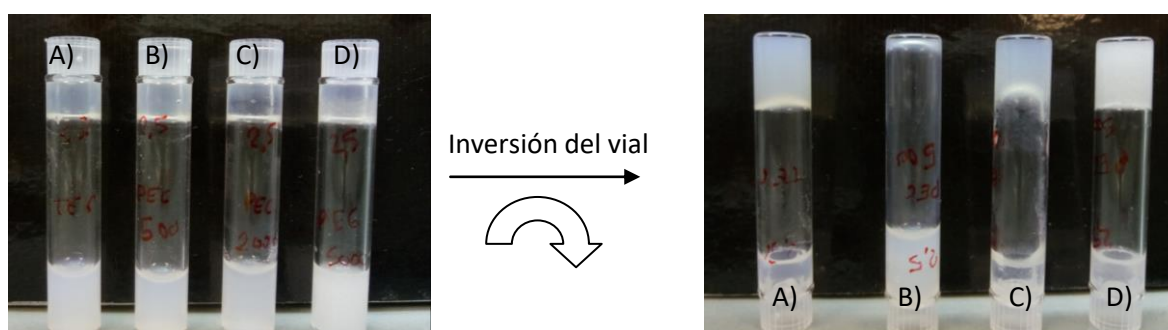
En la Tabla 3 y Figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos.

	TEG-B5-10-14 (A)		PEG500-B5-10-14 (B)		PEG2000-B5-10-14 (C)		PEG5000-B5-10-14 (D)	
Disol./ conc.	0.5%	2.5%	0.5%	2.5%	0.5%	2.5%	0.5%	2.5%
1-Octanol	St	Gf	St	St	St	Gd	St	Gf
Etanol	St	Gd	St	Gf	D	D	D	D
H <sub>2</sub> O	I	I	I	I	D	D	D	D
THF/H <sub>2</sub> O	I	I	I	I	D	D	D	D

**Tabla 3. Datos de gelificación.** *Insoluble (I):* El gelificante no se disuelve en el disolvente. *Disolución (D):* El gelificante se disuelve en el disolvente, pero no se produce la gelificación. *Solución turbia (St):* No se produce la gelificación pero queda una disolución viscosa. *Gel débil (Gd):* Se produce la gelificación y el gel obtenido tiene poca consistencia. *Gel fuerte (Gf):* Se produce la gelificación y el gel obtenido tiene consistencia estable en el tiempo.

Los disolventes más adecuados para la gelificación son los alcoholes, en particular el 1-octanol, siempre con concentraciones del 2.5% w/w de gelificante. Probablemente la presencia de una cabeza polar que puede formar enlaces de hidrógeno con la parte oxietilénica e interacciones a través de cadenas hidrocarbonadas de ambos productos, gelificante y disolvente.

Por otra parte, tanto el agua como en THF/agua son disolventes en los que derivados oxietilénicos con pocas unidades de etilenglicol (TEG y PEG500) son insolubles y cuando aumenta la parte hidrofílica (PEG2000 y PEG5000) se produce la disolución del producto.



**Figura 4.4** Fotografía de los resultados obtenidos para la gelificación en 1-octanol a concentración de 2.5% w/w para los cuatro productos nombrados A,B,C y D en la **Tabla 3**. Por el método “inversión del vial” vemos resultados: A) y D) gel fuerte, B) Disolución, C) Gel débil.

## 5. Conclusiones

- La combinación de estructuras tipo “bent-core” y unidades oxietilénicas de distintas longitudes es un diseño adecuado para la preparación de distintos materiales supramoleculares, en concreto cristales líquidos termótropos y organogeles.
- Estas moléculas anfifílicas de tipo “bent-core” no permiten obtener buenas propiedades como cristal líquido termótropo siendo más favorables con cadenas oxietilénicas cortas.
- Estas moléculas anfifílicas de tipo “bent-core” han permitido obtener geles con alcoholes como disolventes (organogeles) a diferentes concentraciones, pero no hidrogeles.

## 6. Bibliografía

- (1) Lehn, J. M. Towards complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. *European Review*, **2009**, *17*(2), 263–280.
- (2) Escario, M.C. Compuestos con estructura “tipo banana”: Preparación y caracterización. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España, **2013**.
- (3) Cano, M., Sánchez-Ferrer, A., Serrano, J. L., Gimeno, N., & Ros, M. B. Supramolecular architectures from bent-core dendritic molecules. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2014**, *53*(49), 13449–13453.
- (4) Wang, C., Wang, Z., & Zhang, X. Amphiphilic building blocks for self-assembly: From amphiphiles to supra-amphiphiles. *Accounts of Chemical Research*, **2012**, *45*(4), 608–618.
- (5) Koh, J. K., Koh, J. H., Ahn, S. H., Kim, J. H., & Kang, Y. S. Solid-state dye-sensitized solar cells employing one-pot synthesized supramolecular electrolytes with multiple hydrogen bonding. *Electrochimica Acta*, **2010**, *55*(7), 2567–2574.
- (6) Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*. Wiley/VCH:Weinheim, **1998**.
- (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) Reddy, R. A., & Tschierske, C. Bent-core liquid crystals: Polar order, superstructural chirality and spontaneous desymmetrisation in soft matter systems. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*(10), 907–961.
- (9) Weiss, R. G. The past, present, and future of molecular gels. What is the status of the field, and where is it going? *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, *136*(21), 7519–7530.
- (10) Gimeno, N., Martín-Rapún, R., Rodríguez-Conde, S., Serrano, J. L., Folcia, C. L., Pericás, M. A., & Ros, M. B. “Click chemistry” as a versatile route to synthesize and modulate bent-core liquid crystalline materials. *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*(33), 16791–16800.
- (11) Gimeno, N., Barbeña, J., Serrano, J. L., Ros, M. B., De La Fuente, M. R., Alonso, I., & Folcia, C. L. Terminal Chains as a tool to modulate the properties of bent-core liquid crystals. *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*(19), 4620–4630.
- (12) You, S., Zhong, K., & Jin, L. Y. Control of supramolecular nanoassemblies by tuning the interactions of bent-shaped rod-coil molecules. *Soft Matter*, **2017**, *13*(18), 3334–3340.
- (13) Pérez-Gregorio, V., Cano, M., Gascón, I., Gimeno, N., Ros, M. B., & Carmen López, M. Study of an ethylene oxide-terminated bent-core compound: Synthesis and Langmuir-Blodgett film structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, *406*, 60–68.

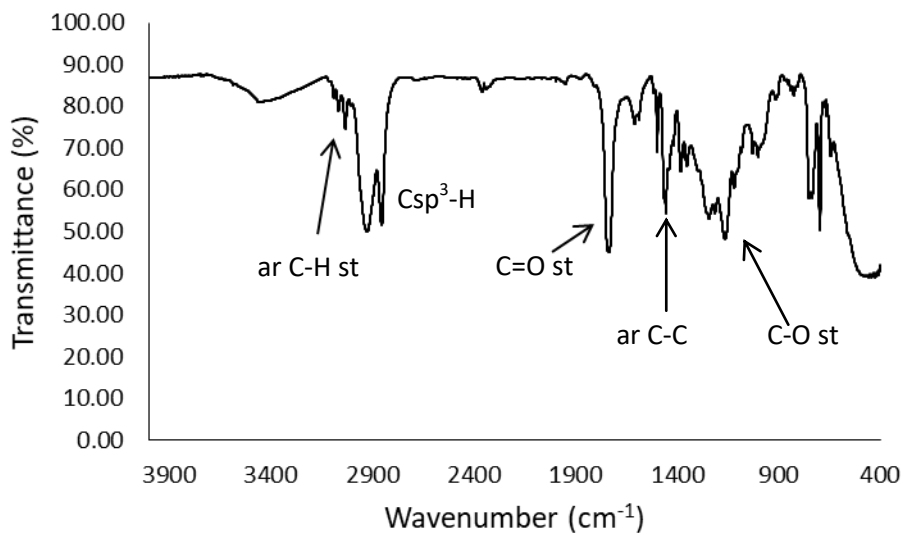
- (14) Zatón, D. Síntesis , preparación y caracterización de materiales supramoleculares basados en estructuras de tipo bent-core anfifílicas. Trabajo de Fín de Máster, Universidad de Zaragoza, España, **2016**.
- (15) Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pocięcha, D.; Reddy, R. A.; Mehl, G. H.; Tschierske, C. *J.Mater. Chem.* **2005**, 15, 1722.
- (16) Vergara, J.; Gimeno, N.; Cano, M.; Barberá, J.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Ros, M. B. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4931.
- (17) Bermejo, A. Organizaciones supramoleculares de estructuras tipo “ bent-core ” quirales : Preparación y caracterización. Trabajo de Fín de Máster, Universidad de Zaragoza, España, **2015**.

## Anexos

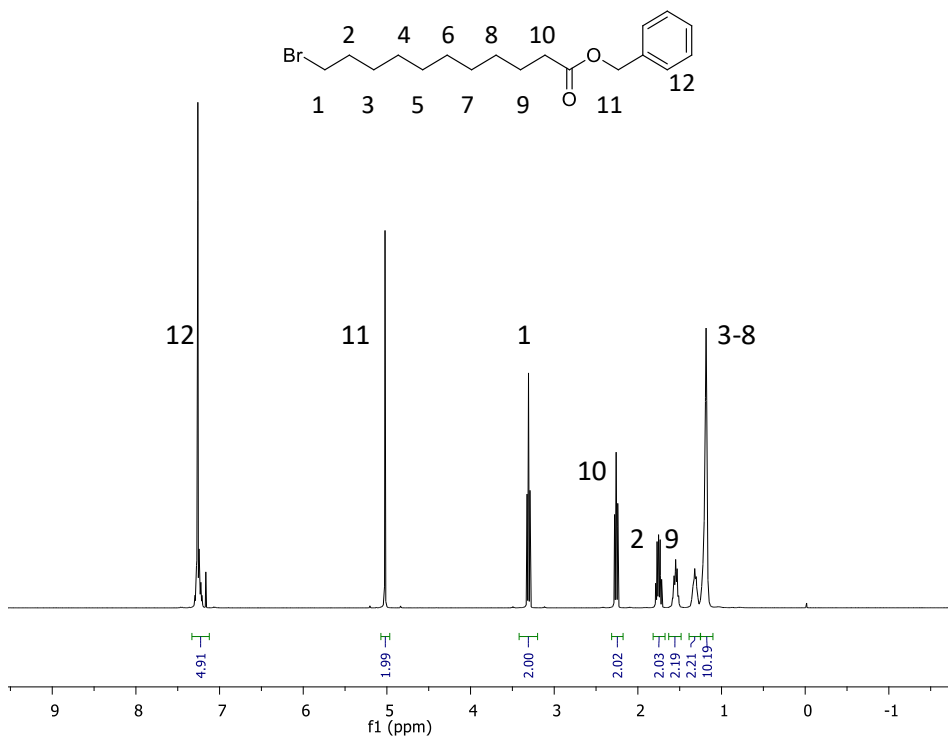
### A.1 Espectros representativos

#### Compuesto 1

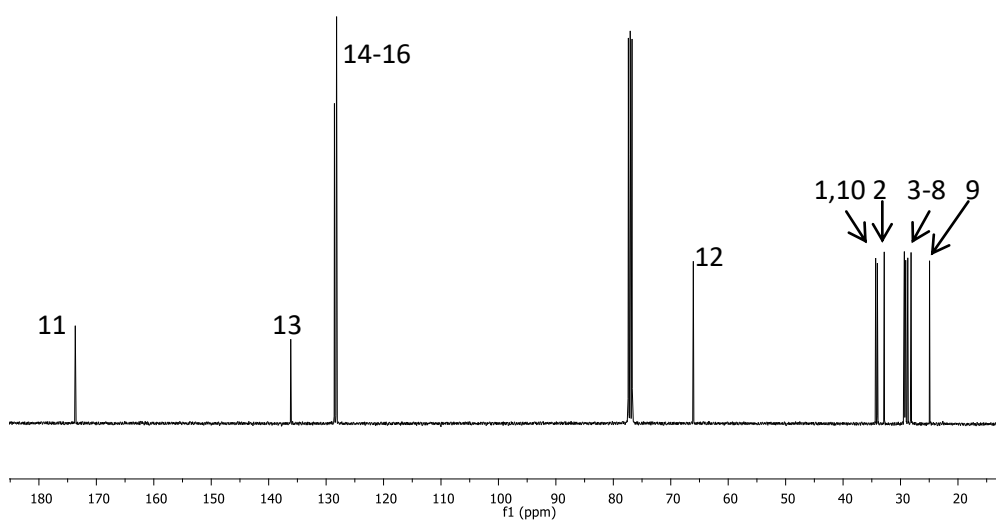
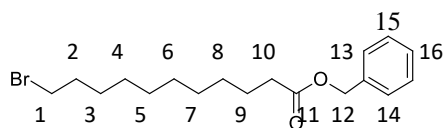
FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ):



$^1\text{H}$  RMN (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

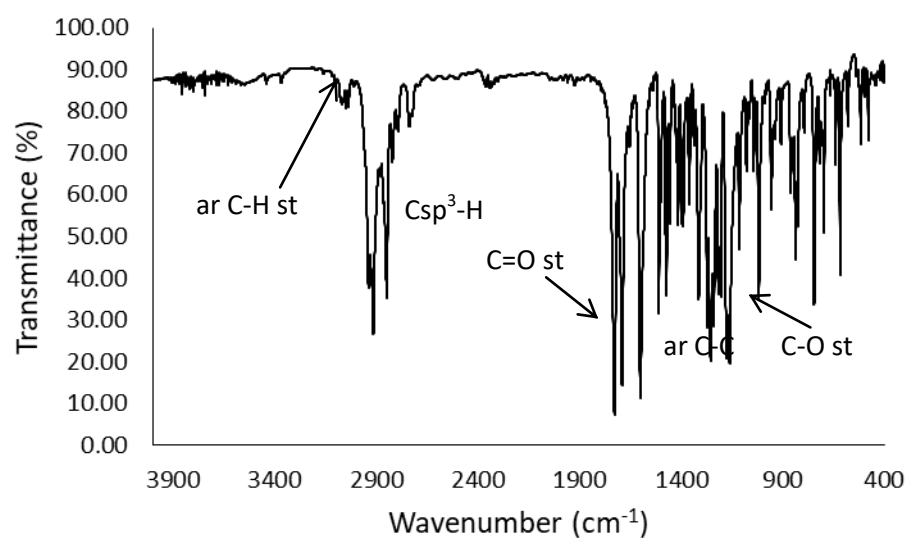


$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

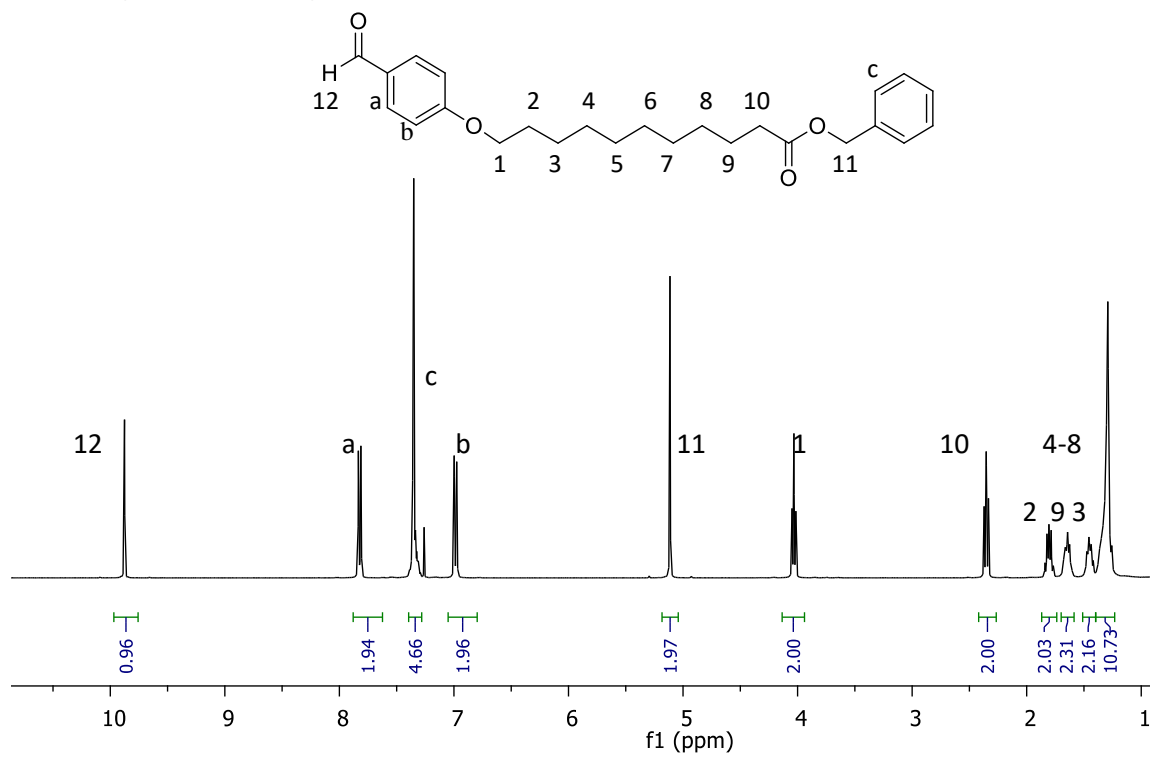


## Compuesto 2:

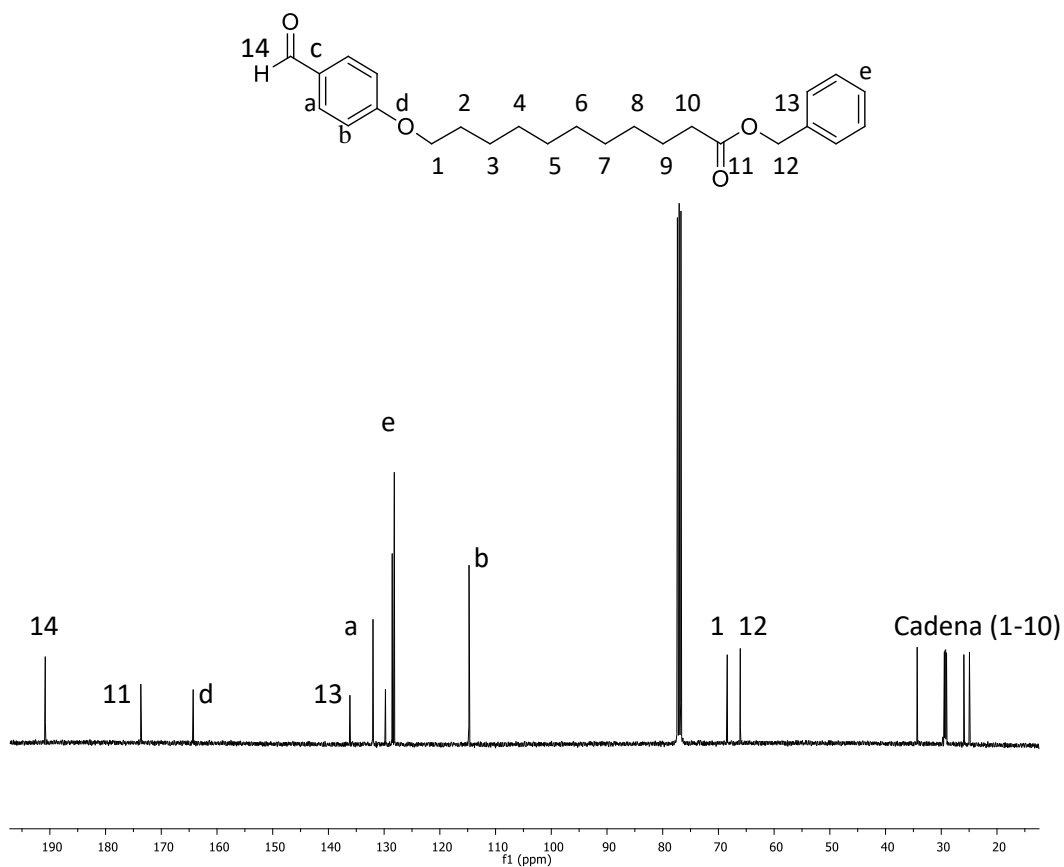
FTIR (KBr,  $\bar{\nu}$ : $\text{cm}^{-1}$ ):



<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

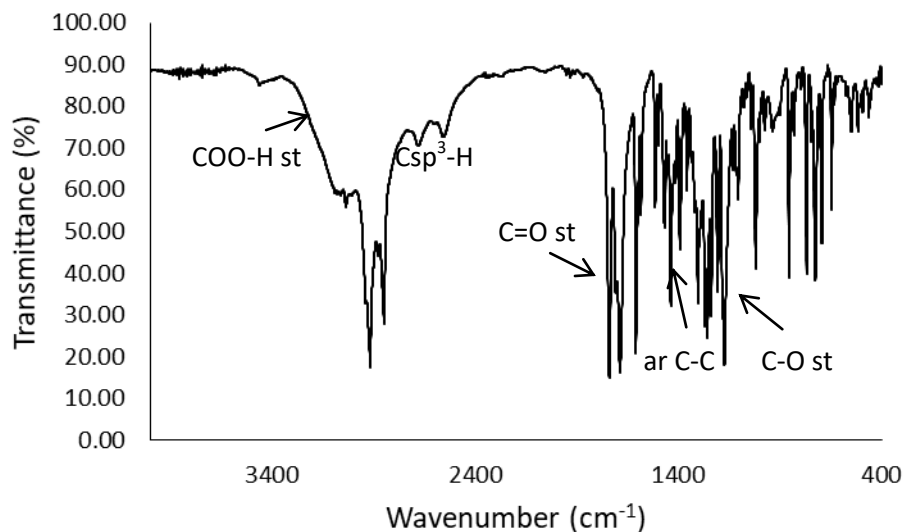


<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

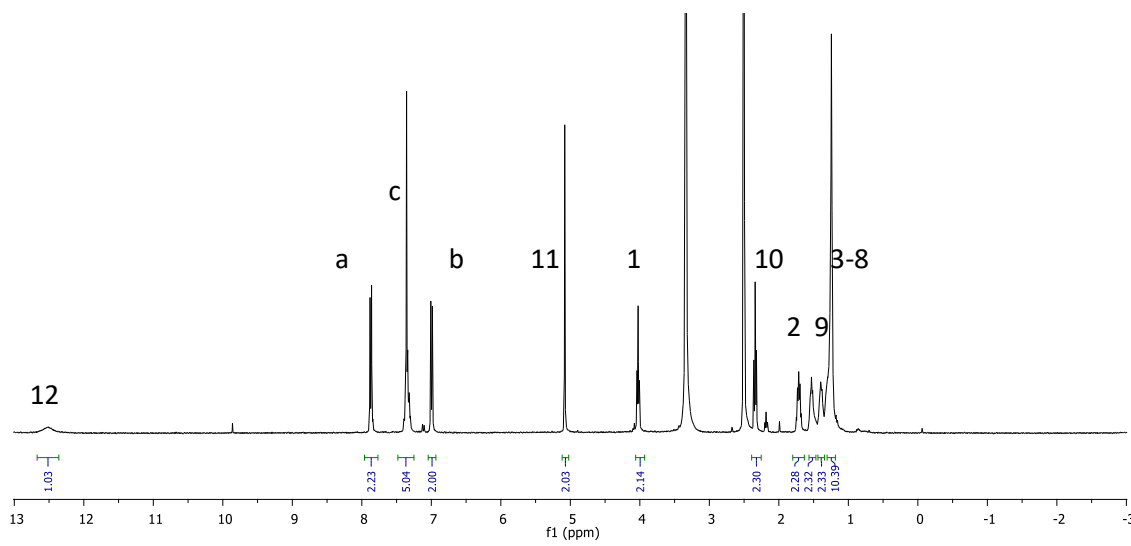
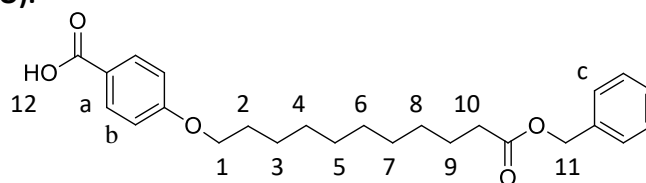


### Compuesto 3:

FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ):

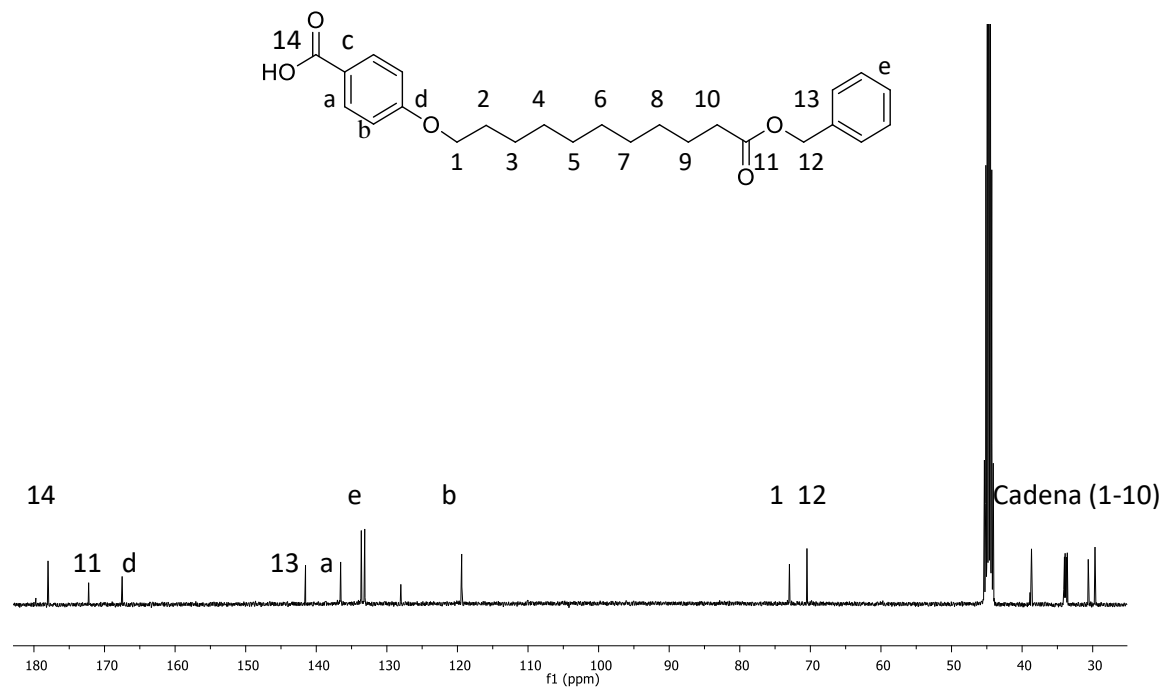


<sup>1</sup>H RMN (400MHz, DMSO):



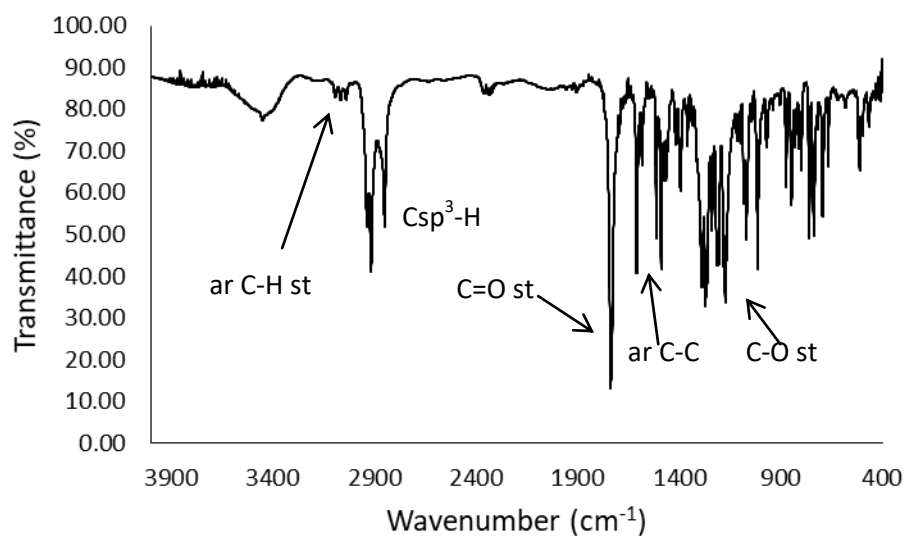


$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz, DMSO):

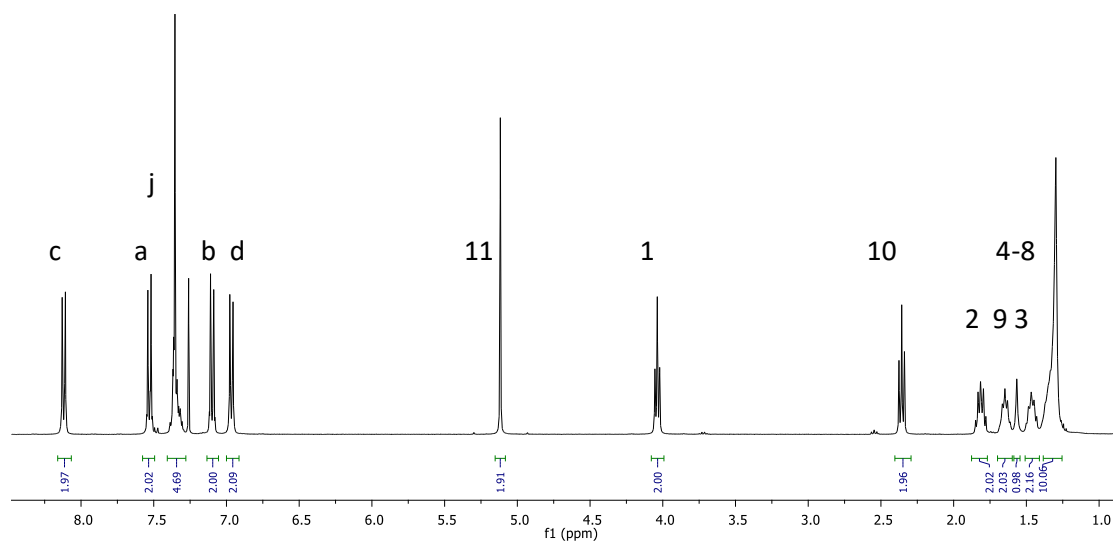
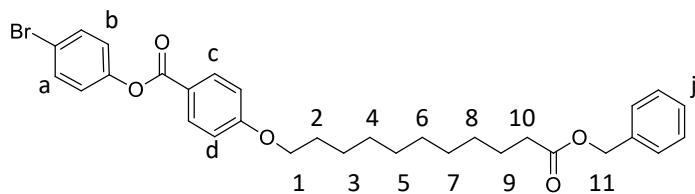


## Compuesto 4

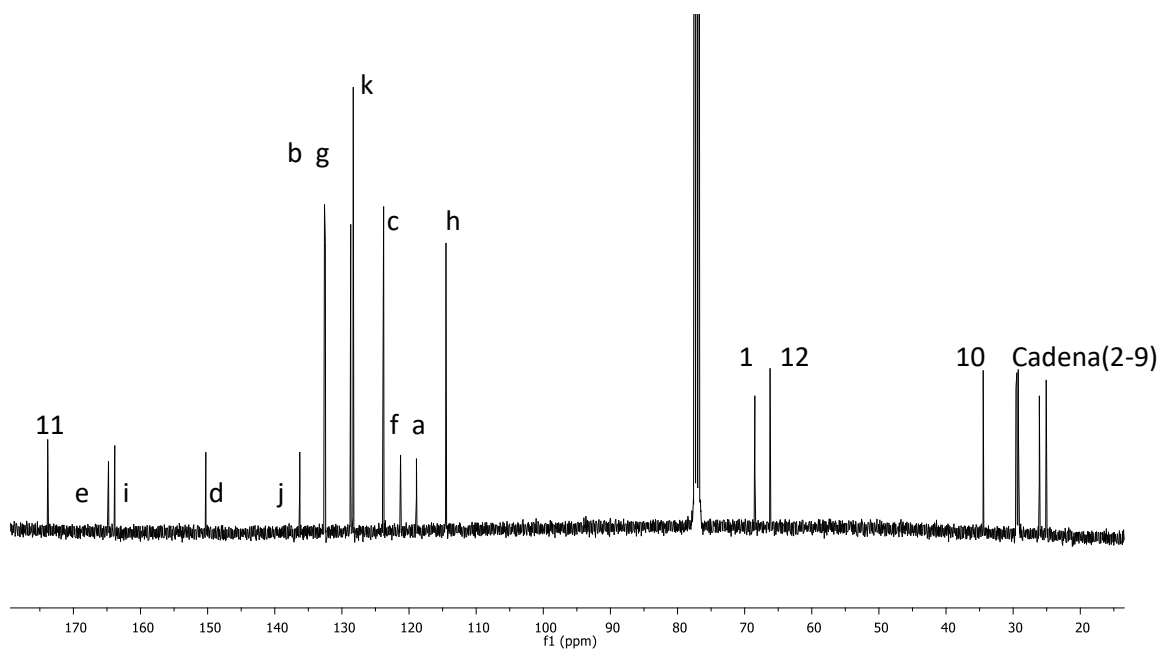
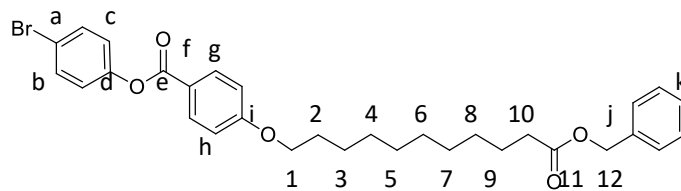
FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ):



**<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

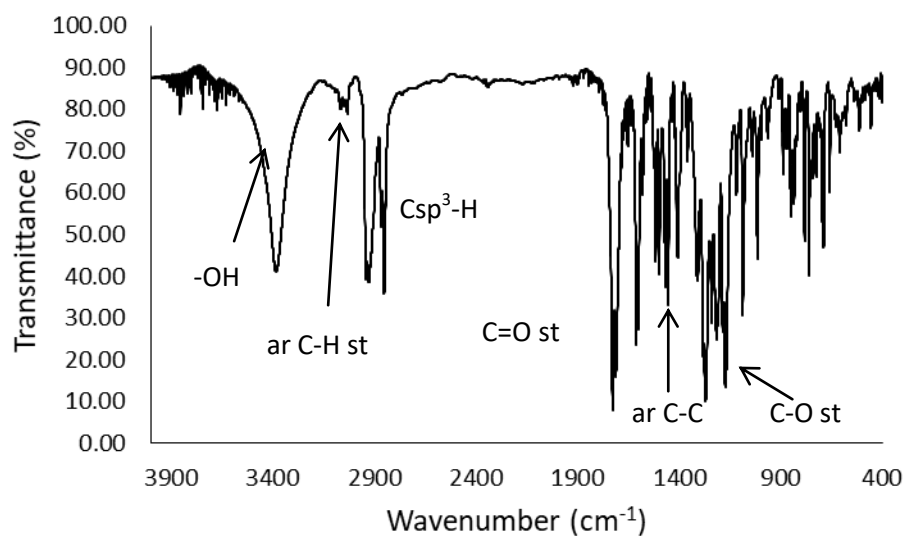


**<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

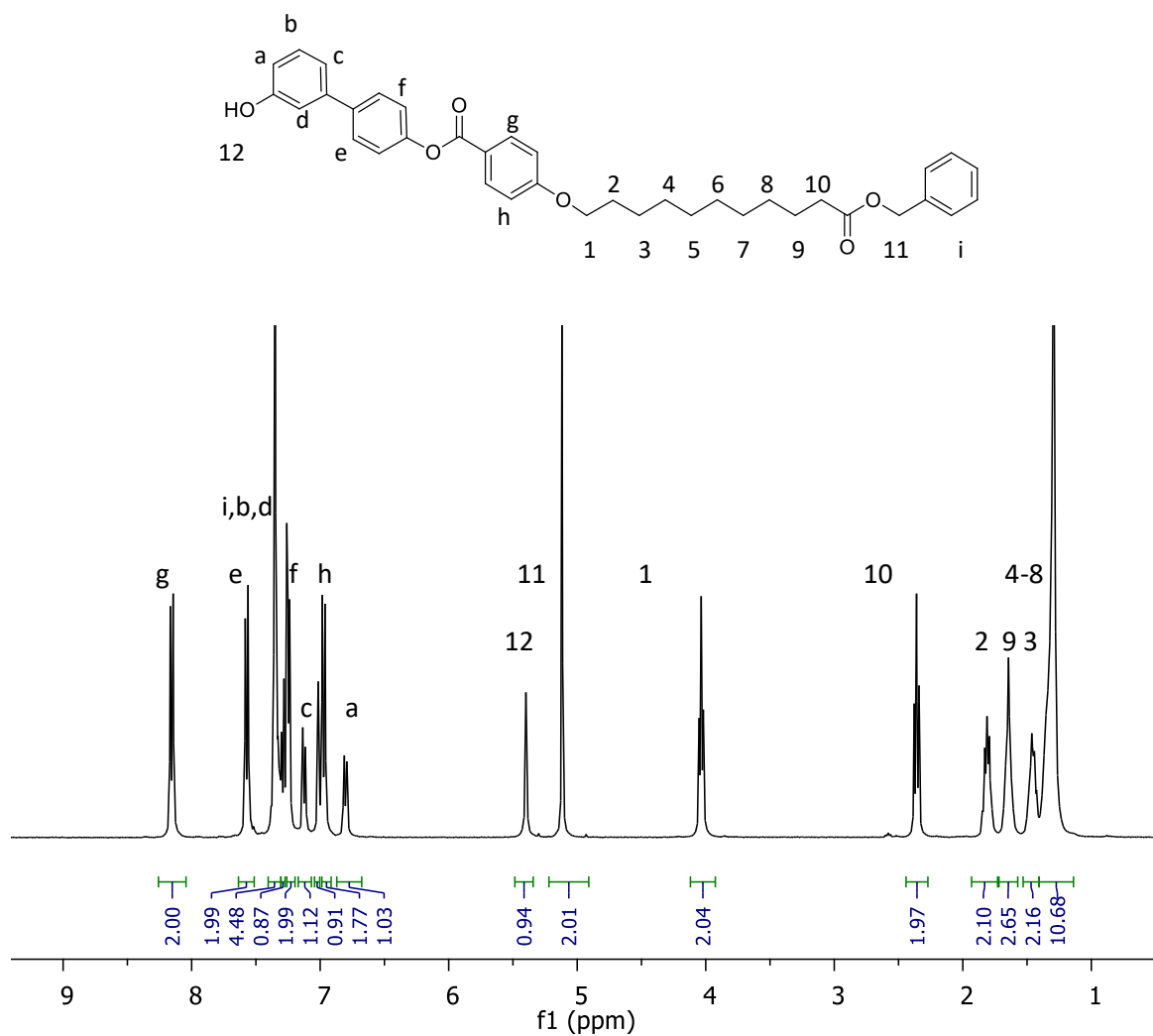


## Compuesto 5:

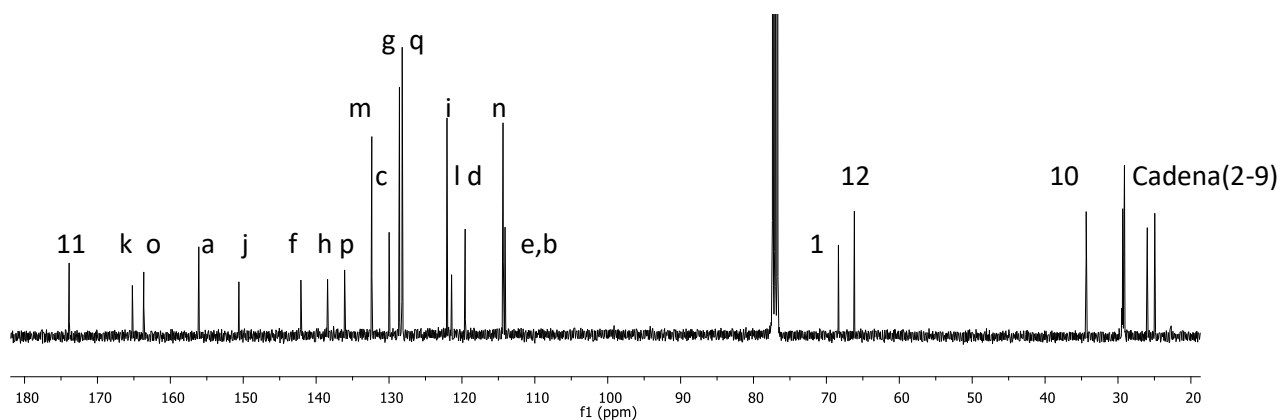
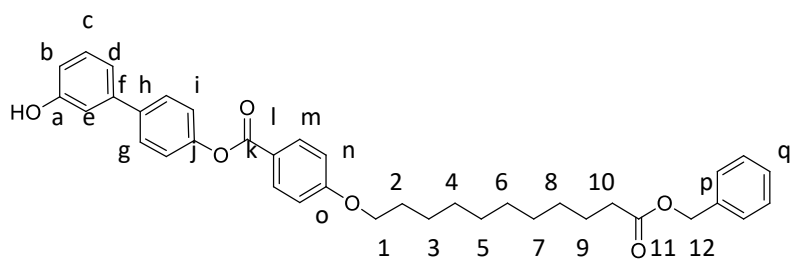
FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ : cm<sup>-1</sup>):



<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

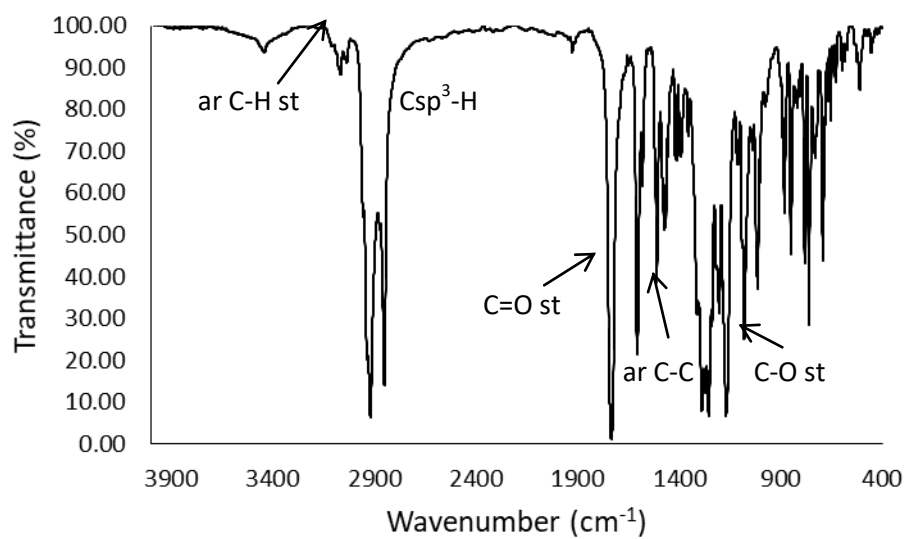


$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

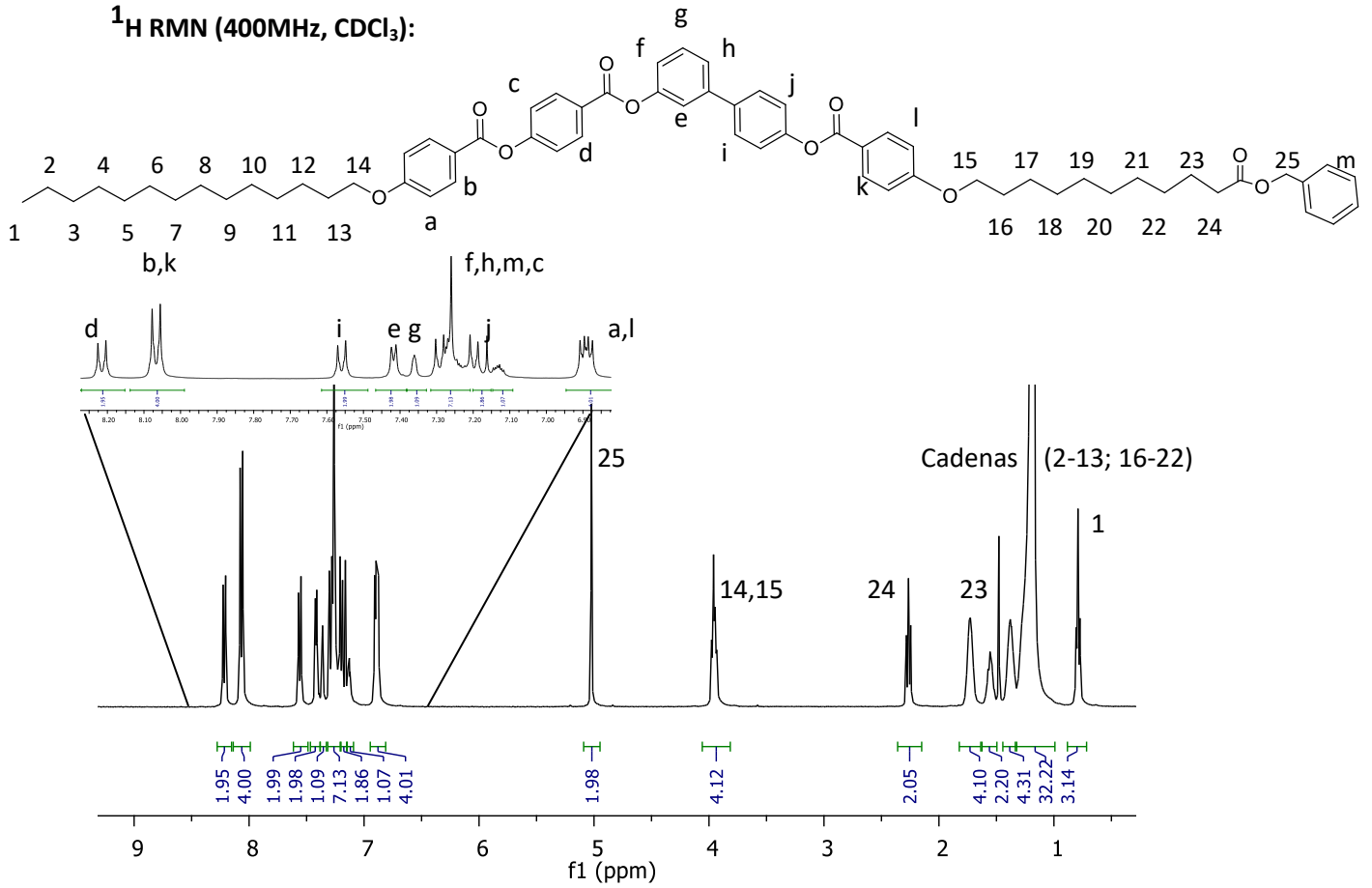


## Compuesto 6

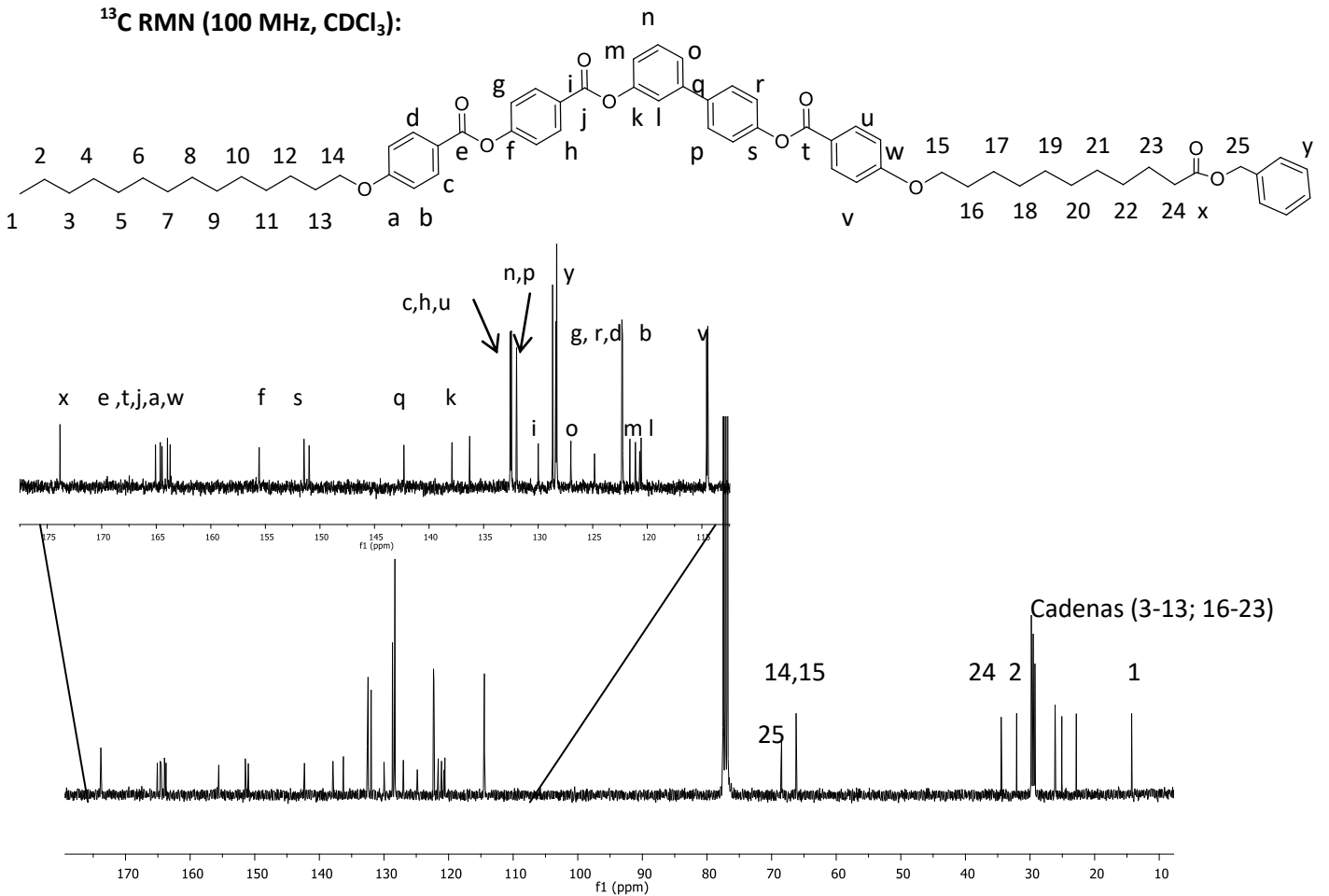
FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ):



**<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

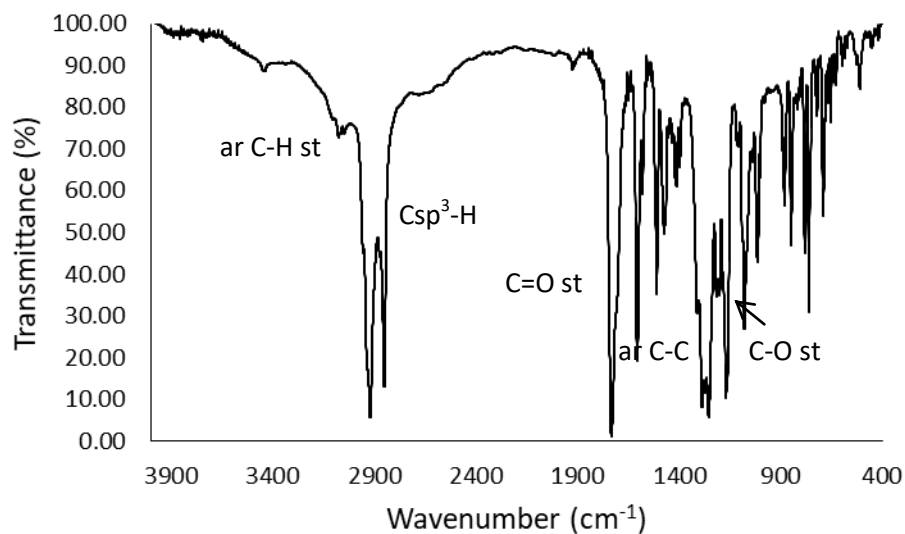


**<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**

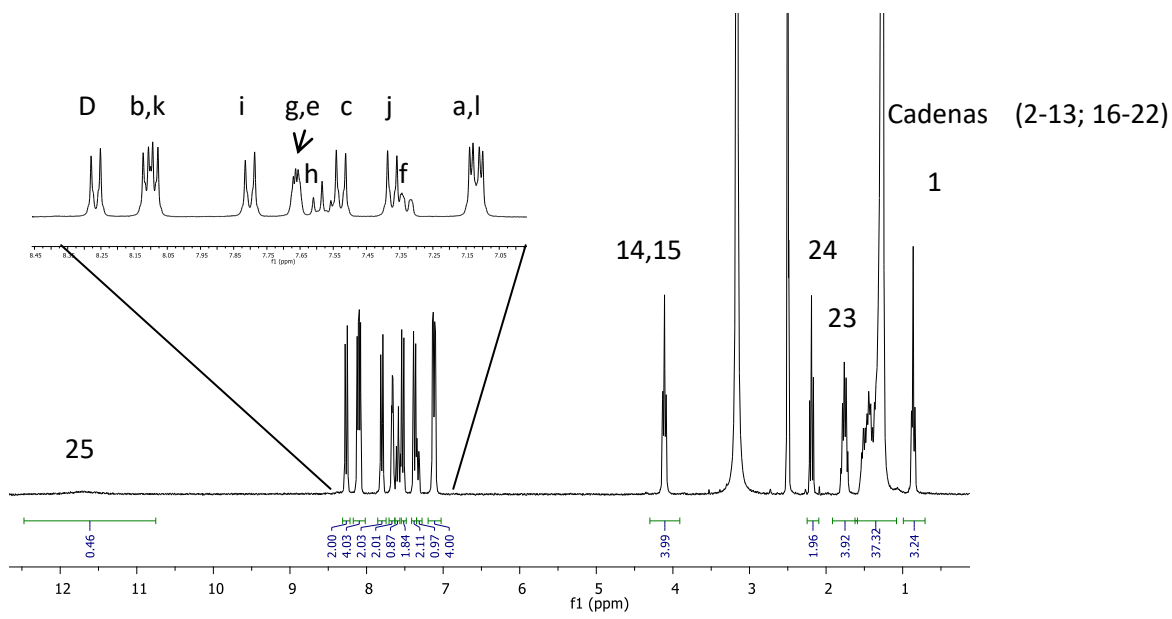
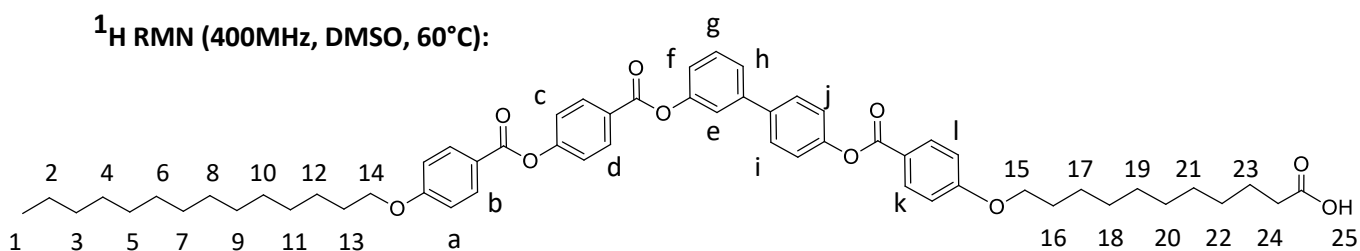


## Compuesto 7

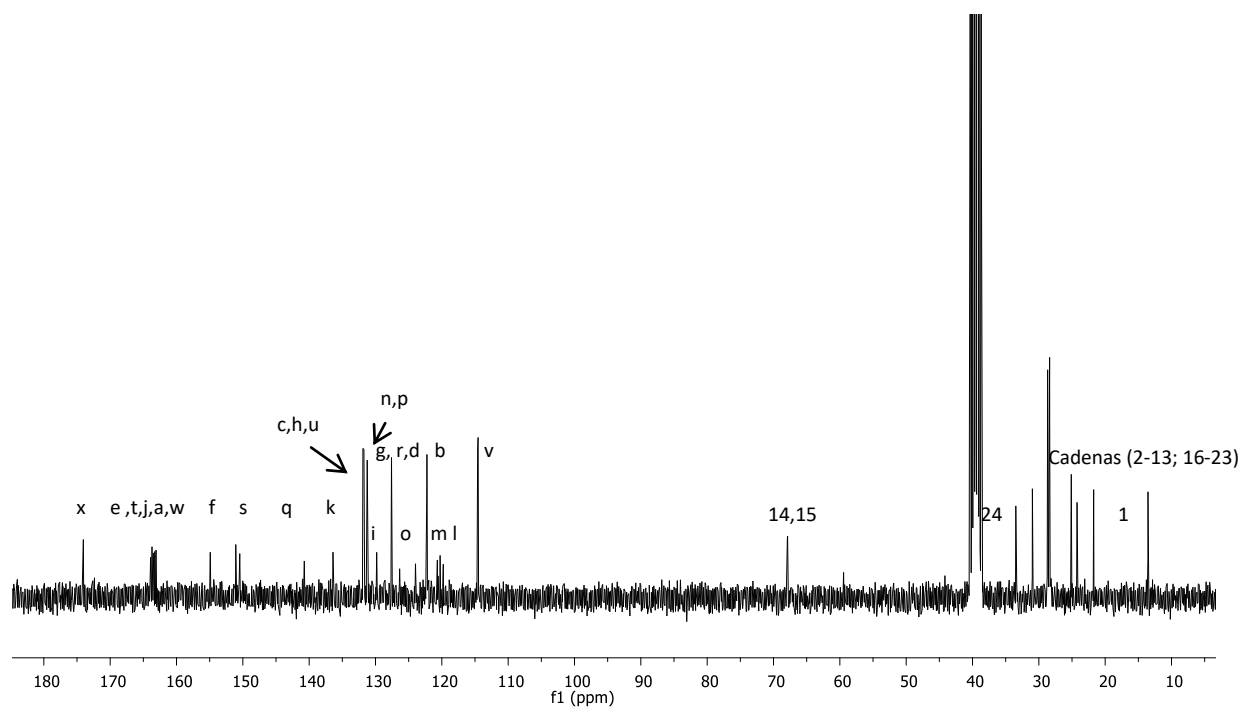
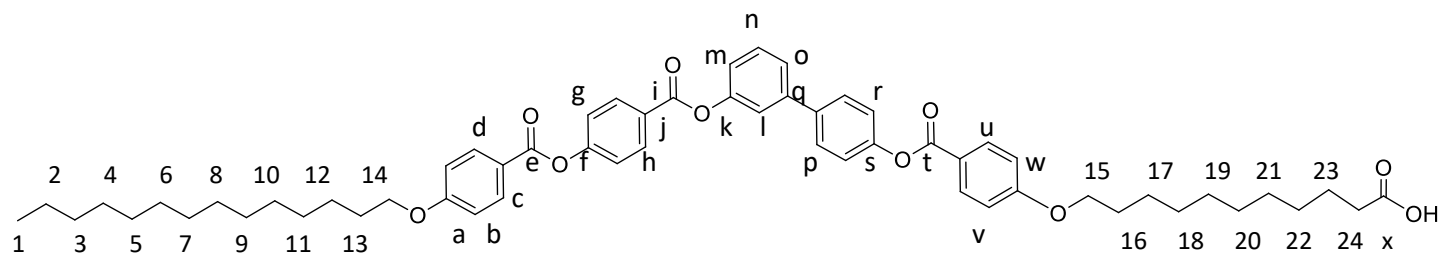
FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ):



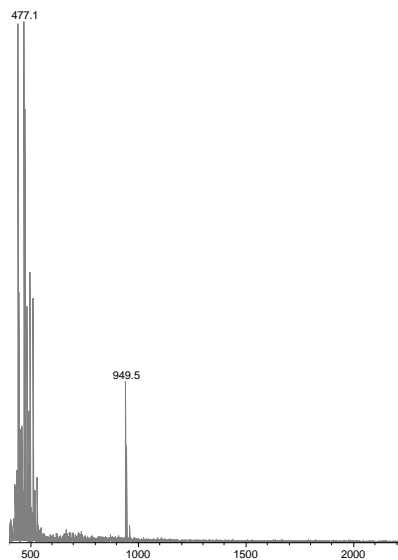
$^1\text{H}$  RMN (400MHz, DMSO,  $60^\circ\text{C}$ ):



$^{13}\text{C}$  RMN (70 MHz, DMSO, 60°C):

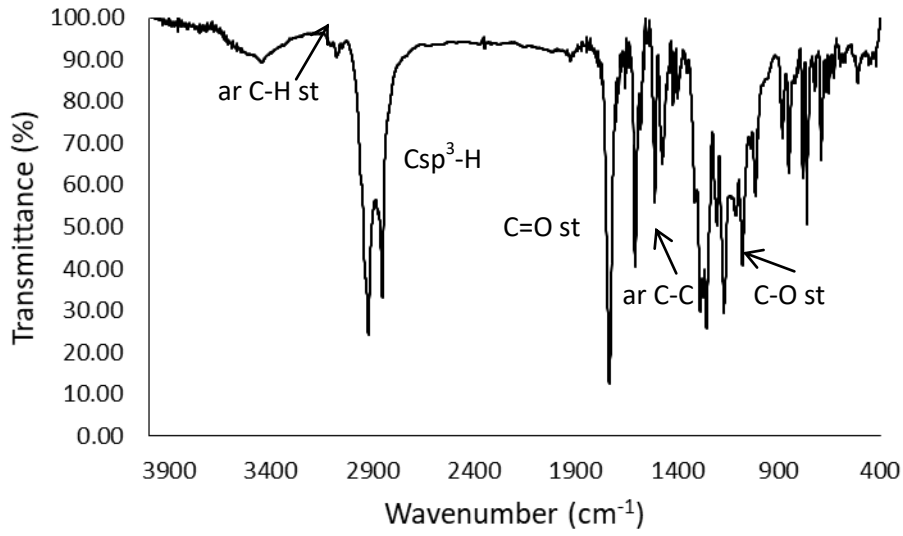


MALDI-MS(ditranol/TFANa)

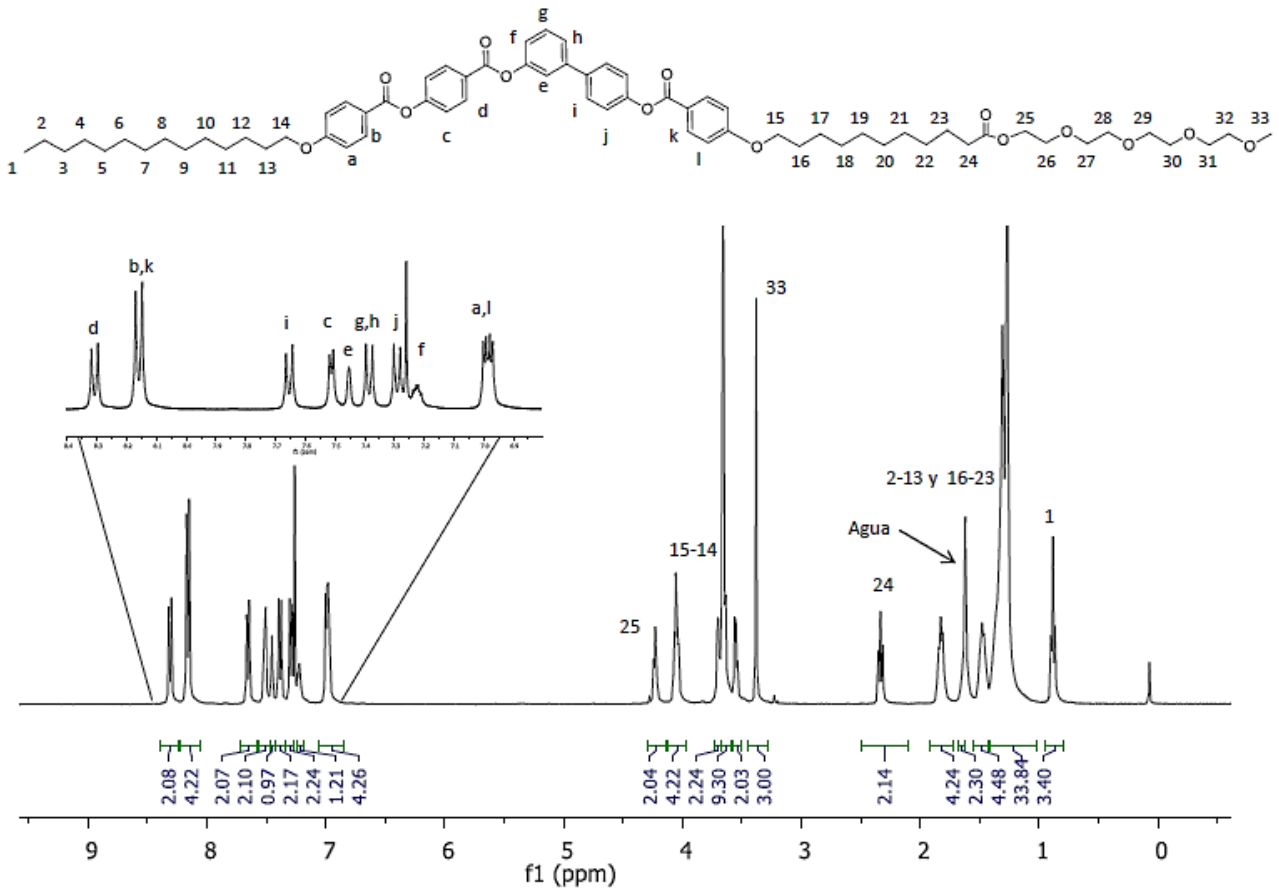


## Espectros de TEG-B5-10-14

FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ):

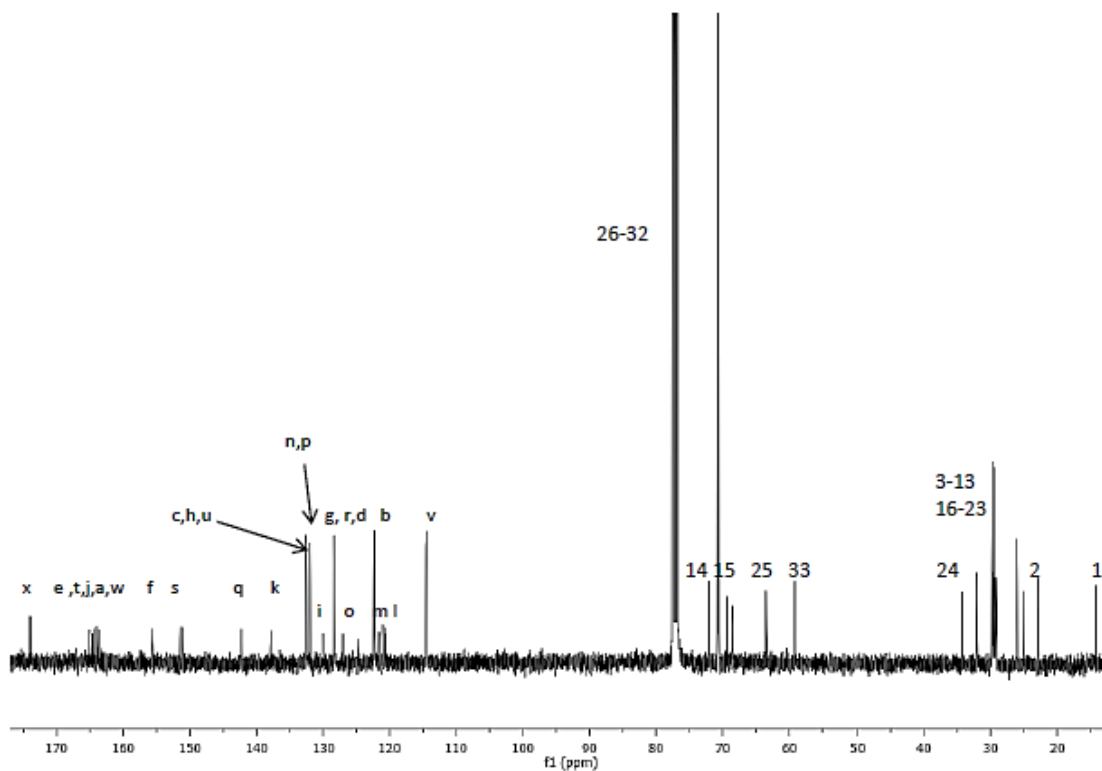
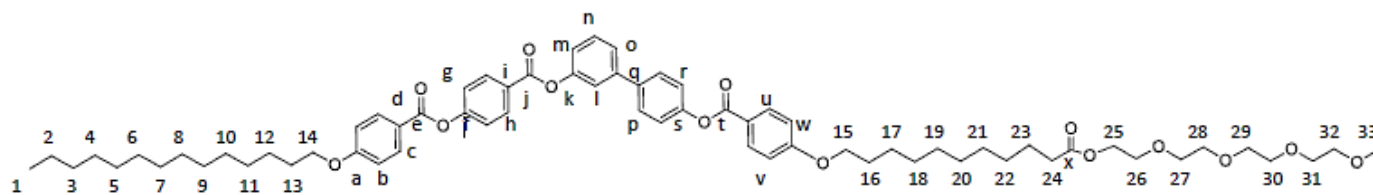


<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

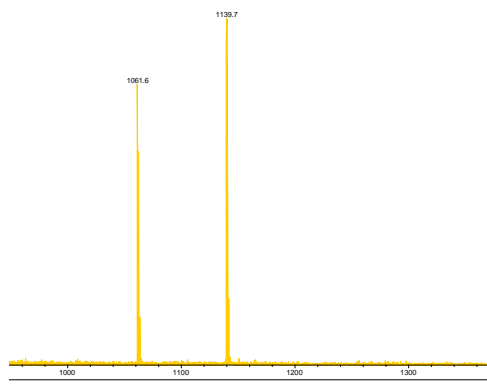




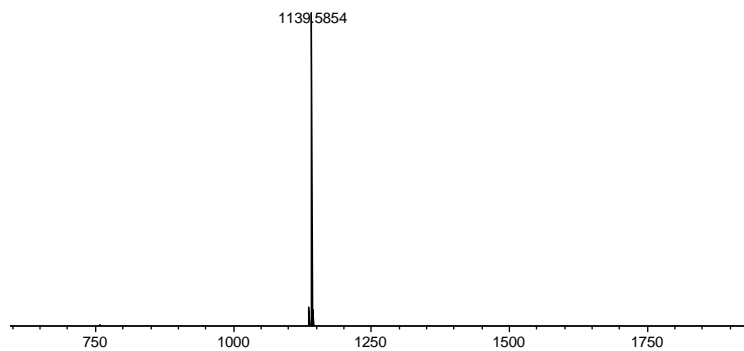
$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



MALDI-MS(ditranol/TFANa)

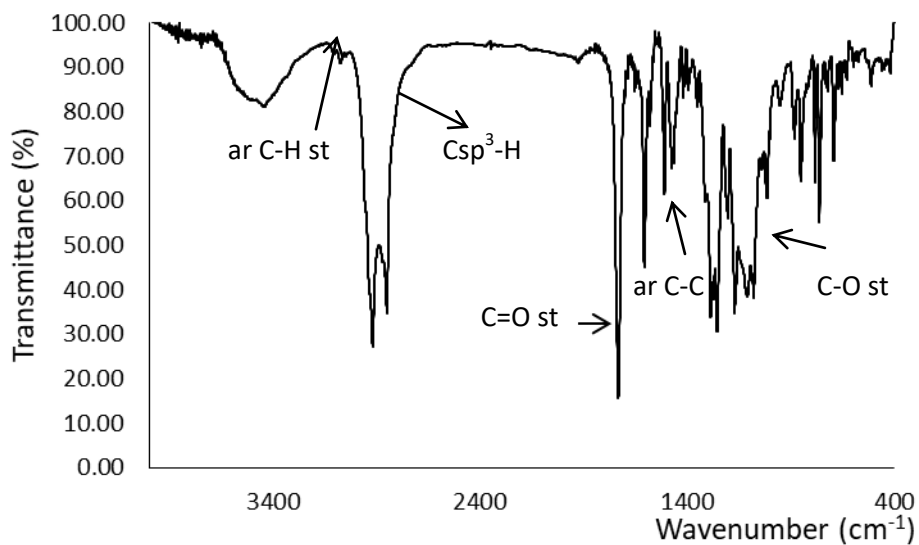


ESI-MS

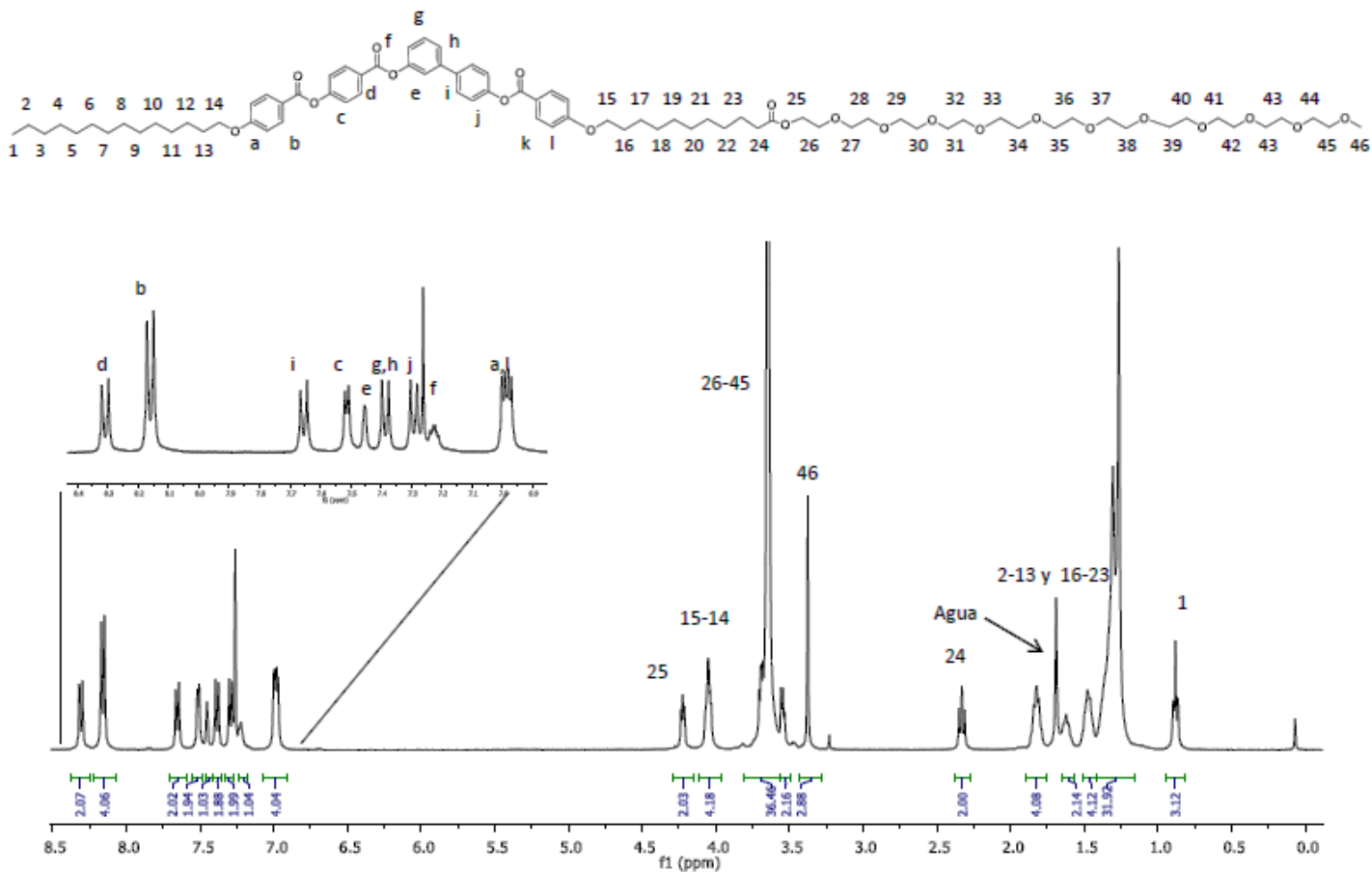


## Compuesto 9:

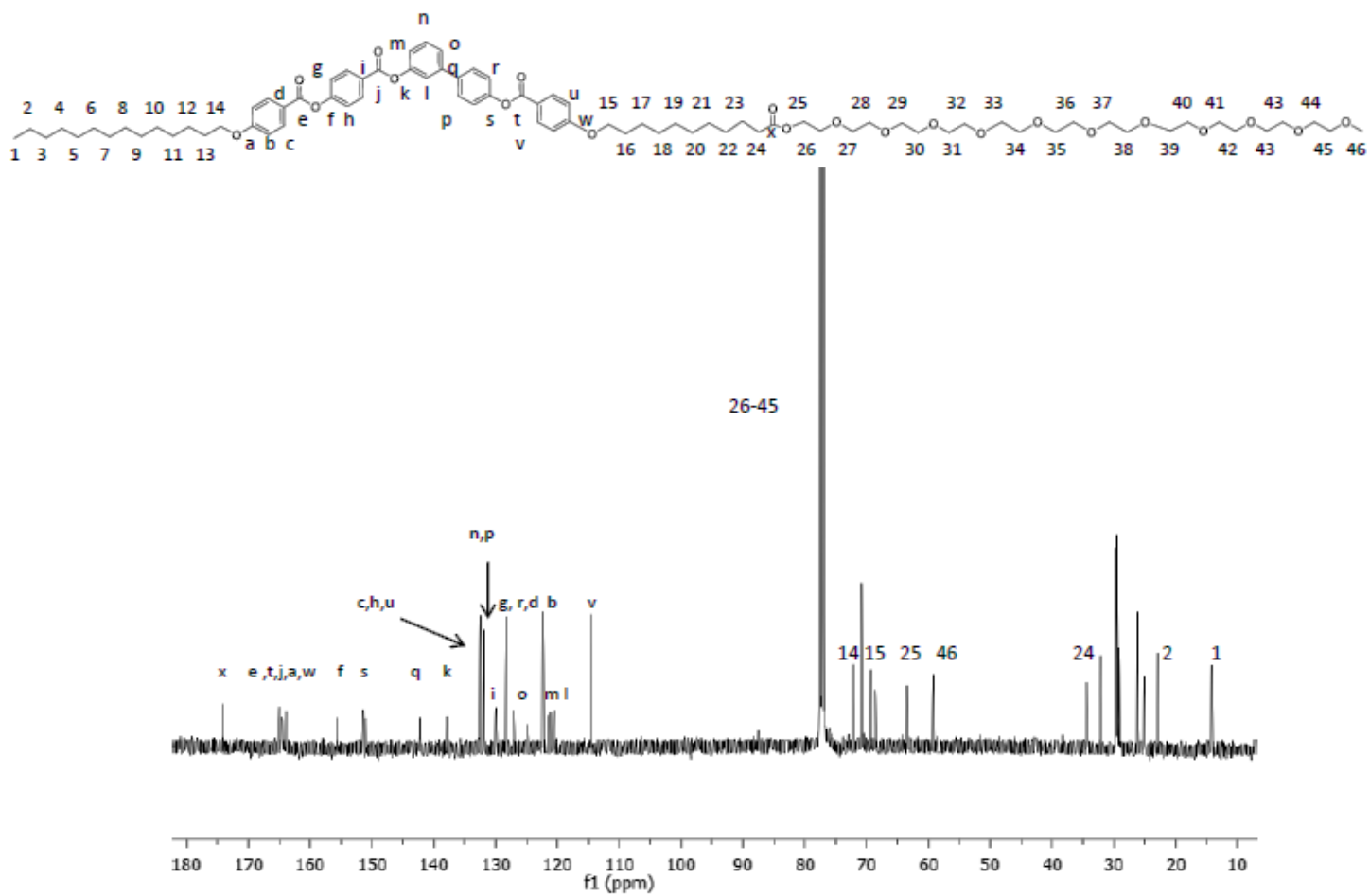
FTIR (NaCl,  $\bar{\nu}$ :  $\text{cm}^{-1}$ ):



<sup>1</sup>H RMN (400MHz, CDCl<sub>3</sub>):

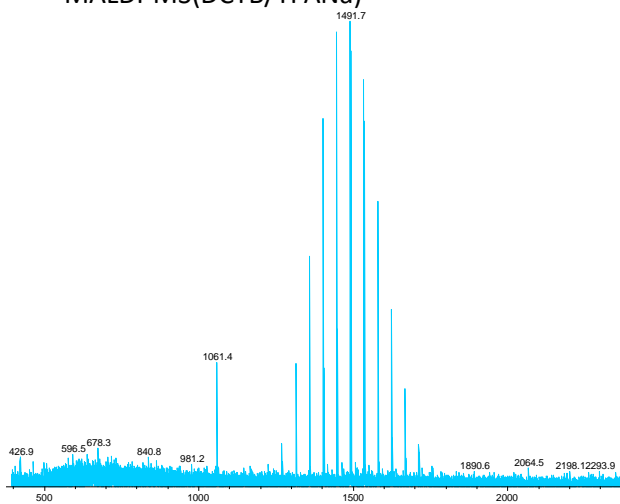


$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

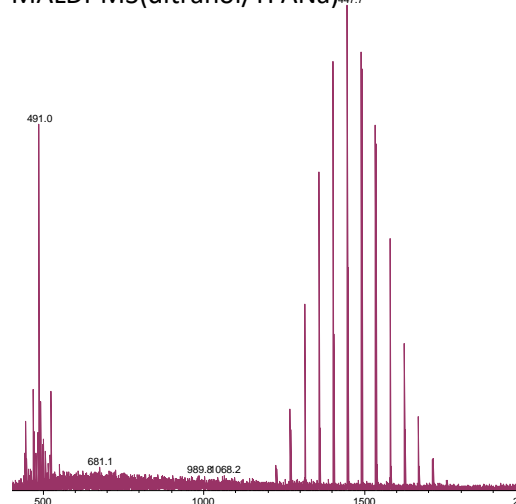


### Masas

MALDI-MS(DCTB/TFANa)



MALDI-MS(ditranol/TFANa)<sub>447.7</sub>



## **A2 TECNICAS EXPERIMENTALES E INSTRUMENTACIÓN**

**ESPECTROSCOPIA IR.** Se ha utilizado el espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet Avatar 360 utilizando para la mayoría de los productos pastillas de KBr, preparadas al 1% en peso de producto. Los espectros de IR de productos aceitosos, se han realizado directamente sobre pastillas de NaCl.

**ESPECTROSCOPIA RMN (1H-RMN y 13C-RMN).** Espectros realizados en los instrumentos de RMN de Bruker Avance 400 (registrando a 400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ ) y RMN Bruker ARX 300 (registrando a 300 MHz para  $^1\text{H}$  y 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ ).

**ESPECTROMETRIA DE MASAS.** Se han realizado utilizando un espectrómetro MALDI+/TOF Bruker Autoflex III Smartbeam con un láser de nitrógeno, y utilizando como matriz Ditranol y DCTB. También se ha utilizado un espectrómetro ESI Bruker HRMS micrOTOF.

**MICROSCOPIA OPTICA DE LUZ POLARIZADA (MOP).** Con esta técnica se han podido observar las diferentes texturas de los cristales líquidos estudiados. Para ello se ha utilizado un microscopio Olympus BH-2 con polarizadores acoplados. Para los barridos y control de la temperatura se ha usado una platina calefactora Linkam TMS91 conectada a un controlador de temperatura. Las fotografías se han realizado utilizando una cámara Olympus DP-12 y registradas con el software DP-soft de Olympus.