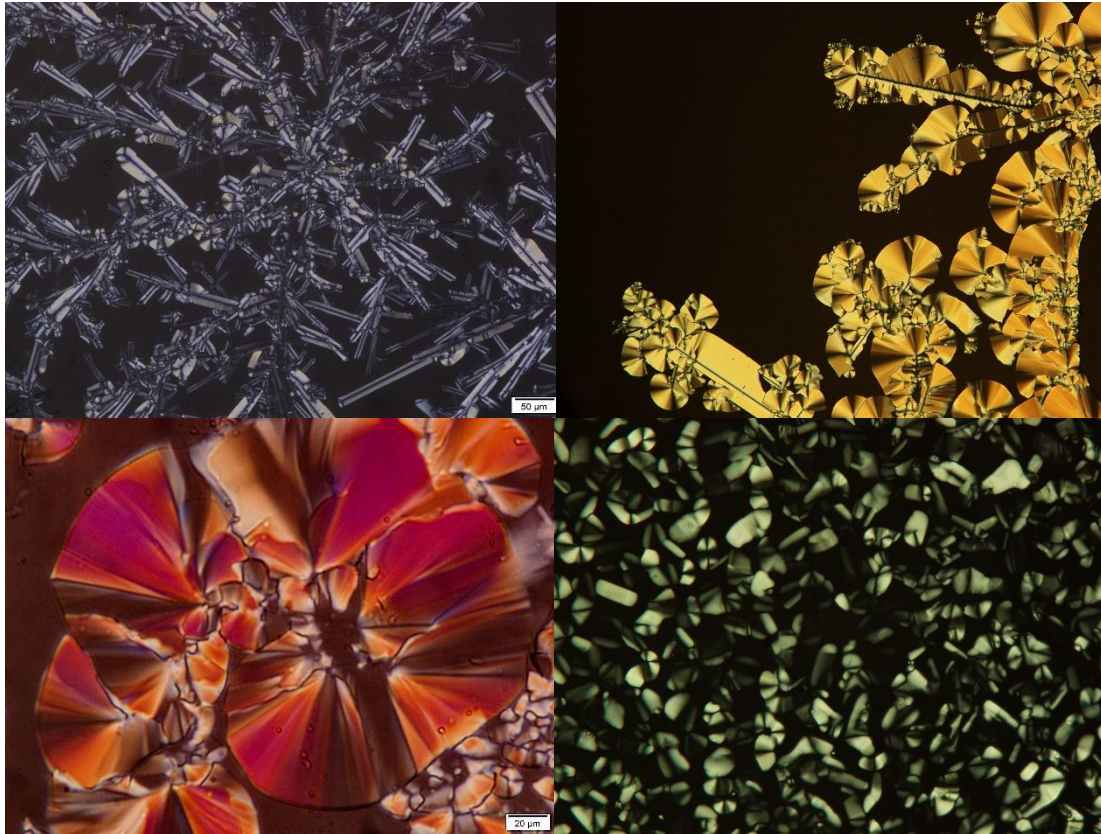




Universidad
Zaragoza

INMA
INSTITUTO DE NANOCIENCIA
Y MATERIALES DE ARAGÓN

TRABAJO DE FIN DE GRADO



Preparación y caracterización de nuevas supermoléculas cristal líquido basadas en complejos covalentes de pillareno

Autor: Raúl Oliva Palomo

Directores: José Luis Serrano Ostáriz, Iván Marín Miana

Curso 2022-2023

Grupo Cristales Líquidos y Polímeros, Departamento de Química
Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	4
1.1 Cristales líquidos.....	4
1.2 Pillarenos	5
2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO	6
3. RESULTADOS	7
3.1 Síntesis de P5CNC ₁₁	7
3.2 Síntesis de P5OC ₁₁	9
3.3 Estudio de propiedades térmicas	10
3.4 Estudio de la formación de los complejos huésped-anfitrión (host-guest) en P5OC ₁₁	12
3.5 Estudio de agregados	16
4. CONCLUSIONES	17
5. PARTE EXPERIMENTAL	18
5.1 Técnicas y equipos utilizados.....	18
5.2 Procedimiento experimental.....	19
5.2.1 Síntesis de PCBr	19
5.2.2 Síntesis de P5CBr	19
5.2.3 Síntesis de P5CN ₃	20
5.2.4 Síntesis de P5CN.....	21
5.2.5 Síntesis de P5CNC ₁₁	21
5.2.6 Síntesis de P5OMe.....	22
5.2.7 Síntesis de P5OH.....	23
5.2.8 Síntesis de P5OC ₁₁	23
5.3 Huésped-anfitrión de P5OC ₁₁	25
5.4 Agregados.....	25
6. BIBLIOGRAFÍA	26

ANEXOS. Datos espectroscópicos de los compuestos preparados

- PCBr
- P5CBr
- P5CN₃
- P5CN
- P5CNC₁₁
- P5OMe
- P5OH
- P5OC₁₁
- P5OC₁₁+NA
- P5OC₁₁+AA
- P5OC₁₁+NBr
- P5OC₁₁+BrBr

Abreviaciones

CL: cristal líquido

CDI: 1,1-carbonildiimidazol

DMF: N,N-dimetilformamida

THF: tetrahidrofurano

S_N2: sustitución nucleófila bimolecular

DSC: calorimetría diferencial de barrido

TGA: análisis termogravimétrico

T_{5%}: temperatura de pérdida del 5% de masa en TGA

Cr: fase cristalina

M: mesofase cristal líquido

I: Líquido isótropo

ESI: ionización por electroespray

MALDI: desorción/ionización láser asistida por matriz

TOF: tiempo de vuelo

mmol: milimoles

J: constante de acoplamiento

s: singlete

t: triplete

q: quintuplete

m: multiplete

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Cristales líquidos

El estado cristal líquido es un estado de la materia intermedio entre un sólido cristalino y un fluido isótropo. Las moléculas presentan un ordenamiento orientacional, como el estado cristalino, y pueden fluir como ocurre en el estado líquido¹. Estas características producen una anisotropía en numerosas cualidades del material, convirtiéndolo en un material interesante para aplicaciones como óptica no lineal, materiales semiconductores, materiales nanoporosos etc.

Existen dos tipos principales de cristales líquidos:

1- Los CLs termotrópicos, que presentan características de CL solo en un determinado rango de temperaturas. Estos a su vez se pueden dividir en varios subtipos dependiendo de su estructura molecular² (Figura 1): CL discóticos formados por moléculas en forma de disco que tienden a apilarse formando columnas, los calamíticos formados por moléculas alargadas en forma de varilla lo que les permite alinearse en una o varias direcciones preferentes y los “bent-core” formados por moléculas con ángulos marcados lo que condiciona su ordenación en la mesofase dando lugar a mesofases singulares.

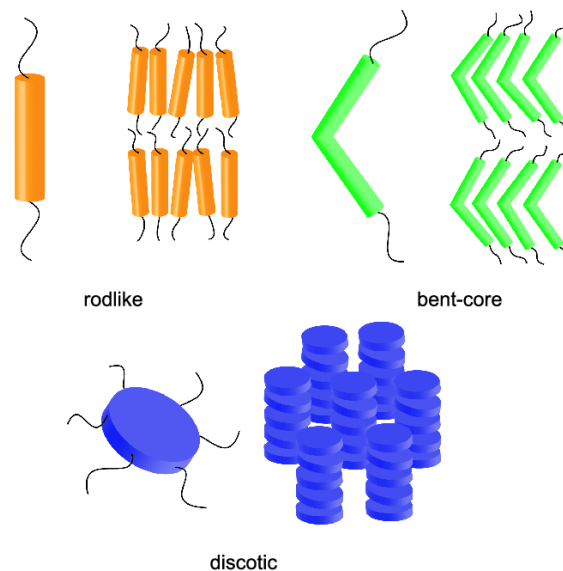


Figura 1: Estructura de moléculas cristal líquido

2- Los CLs liotrópicos, están constituidos generalmente por moléculas anfipáticas, que tienen una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. Estos cristales líquidos solo se dan en presencia de un disolvente dentro de un rango concreto de concentraciones y de temperaturas³.

1.2 Pillarenos

Un pillareno es un tipo de oligómero cíclico recientemente descubierto que tiene una estructura y propiedades similares a otros macrociclos como calixarenos, cucurbiturilos y ciclodextrinas, proporciona una base cilíndrica rígida y hueca con grupos fácilmente funcionalizables para crear una gran variedad de macromoléculas.

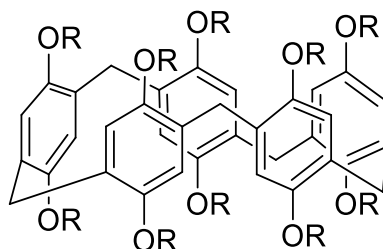


Figura 2: Estructura general de un pillareno

Este macrociclo está formado por unidades de hidroquinona 1,4-disustituídas enlazadas por puentes metileno en las posiciones 2 y 5 (Figura 2). Son preparados normalmente a partir de 1,4-dialcoxibencenos y paraformaldehído en presencia de un ácido de Lewis que actúa como catalizador⁴.

Los pillarenos tienen una cavidad rica en electrones π , permitiendo preferentemente el alojamiento de moléculas electrófilas o con anillos aromáticos que quedan estabilizados por interacciones π - π . Los pillarenos de 5 o 6 unidades son los más estudiados hasta la fecha ya que el tamaño de su cavidad proporciona complejos 1:1 o 1:2 con respecto a las moléculas huésped.⁶

La posibilidad de funcionalizar los 10 o 12 grupos terminales de los pillarenos abre la puerta a la preparación de cristales líquidos formados por supermoléculas de tipo calamítico o columnar. Estos materiales presentan una elevada interacción intermolecular que favorece la estabilización de la mesofase⁵ y tienen además una cavidad interna que puede albergar diferentes huéspedes que modifican las propiedades estructurales del complejo anfitrión (Figura 3).

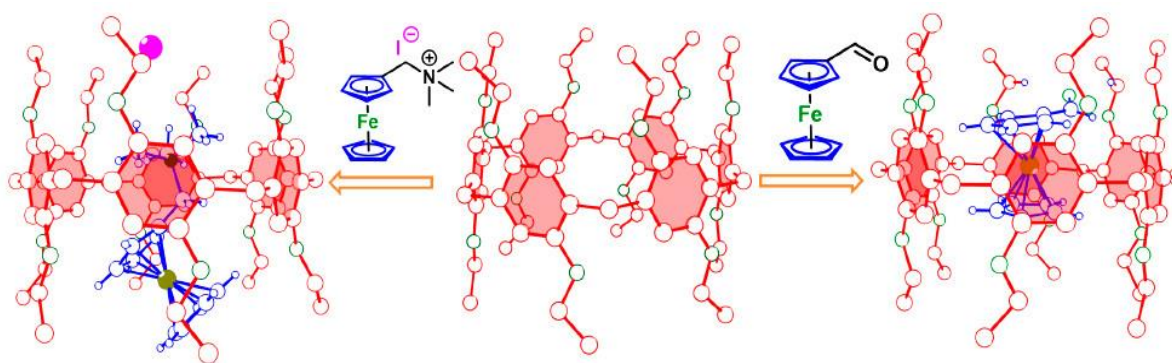


Figura 3: Ejemplos de compuestos host-guest

Las aplicaciones de estos macrociclos son numerosas, la mayoría de ellas se han centrado en formar los complejos de inclusión "huésped-anfitrión" anteriormente mencionados y que se utilizan en sensores (detección de moléculas), autoensamblado y máquinas moleculares⁸. También tienen la capacidad de formar micelas y vesículas útiles para el transporte y liberación de fármacos⁹, pueden formar parte de catalizadores¹⁰ y son de interés en ciencia de materiales para la formación de películas y membranas porosas¹¹

2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo fundamental de este trabajo es la síntesis y caracterización de dos nuevos derivados de pillareno que presenten propiedades de cristal líquido.

Para ello se prepararán dos derivados de pillareno funcionalizados covalentemente con grupos amida y éster para estudiar la influencia de estos grupos en el tipo de mesofase. Además, una vez caracterizados se estudiará la preparación de complejos huésped-anfitrión con diversas moléculas con diferentes grupos funcionales y su influencia en el tipo de cristal líquido. Por último, debido al carácter anfífilo de los futuros pillarenos covalentes se prepararán agregados en agua por el método del cosolvente.

Para este trabajo se han diseñado y sintetizado dos nuevas moléculas de pillarenos, formadas en ambos casos, por macrociclos de 5 unidades.

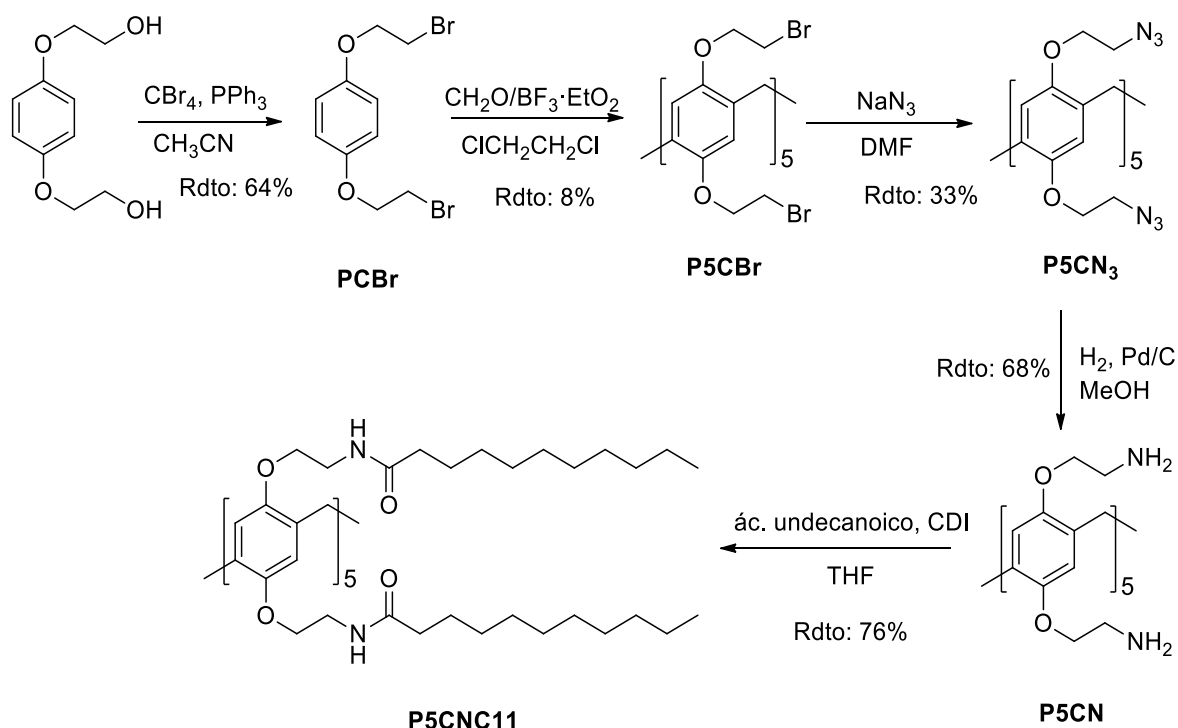
El primero está funcionalizado con grupos amino unidos al anillo con un espaciador de dos carbonos. Este pillareno permitirá la obtención de derivados tipo amida por la reacción con ácidos carboxílicos lineales.

El segundo está funcionalizado con grupos hidroxilo unidos directamente al anillo aromático del pillareno. Este pillareno permitirá la obtención de derivados tipo éster por la reacción con ácidos carboxílicos lineales.

3. RESULTADOS

3.1 Síntesis de P5CNC11

La síntesis de este compuesto está recogida en el esquema sintético 1 que aparece a continuación:



Esquema 1: Síntesis del compuesto P5CNC₁₁

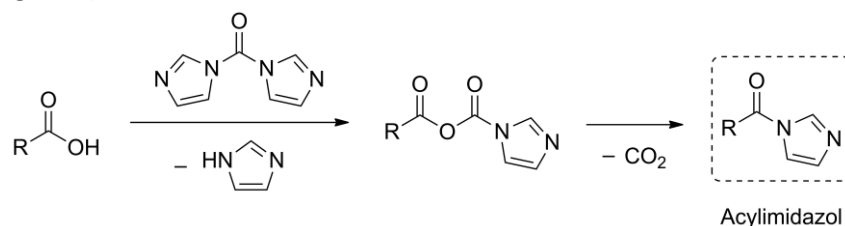
Para esta reacción se utiliza como producto de partida el éter bis(2-hidroxiethyl) de hidroquinona. La primera etapa consiste en la bromación de los dos grupos alcohol catalizada por trifenilfosfina. En esta reacción se obtiene un sólido cristalino blanco con un rendimiento del 64%.

En el paso siguiente se produce la ciclo-oligomerización del pillareno con formaldehído en presencia de trifluoruro de boro. Este actúa como ácido de Lewis activando el carbonilo del formaldehído para su adición al anillo aromático, generando sales de óxido de boro. Al mismo tiempo, el 1,2-dicloroetano hace de plantilla para formar un pillareno de 5 unidades ya que como se ha demostrado en la literatura⁵ su tamaño concuerda con el de la cavidad del pillareno de 5 anillos.

A continuación, se realiza una sustitución S_N2 del bromo con azida de sodio, posteriormente una hidrogenación utilizando paladio como catalizador.

Por último, se realiza la amidación mediante la formación de un intermedio con CDI que proporciona un mejor grupo saliente (Esquema 2¹⁰), dando lugar a enlaces amida.

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados con las técnicas habituales ¹H-RMN (Figura 4), ¹³C-RMN, IR, MS (Figura 5) etc.



Esquema 2: Activación de ácido carboxílico por reacción con CDI

En la figura 4 se puede ver el ^1H -RMN del producto P5CNC₁₁ con sus picos asignados a cada H.

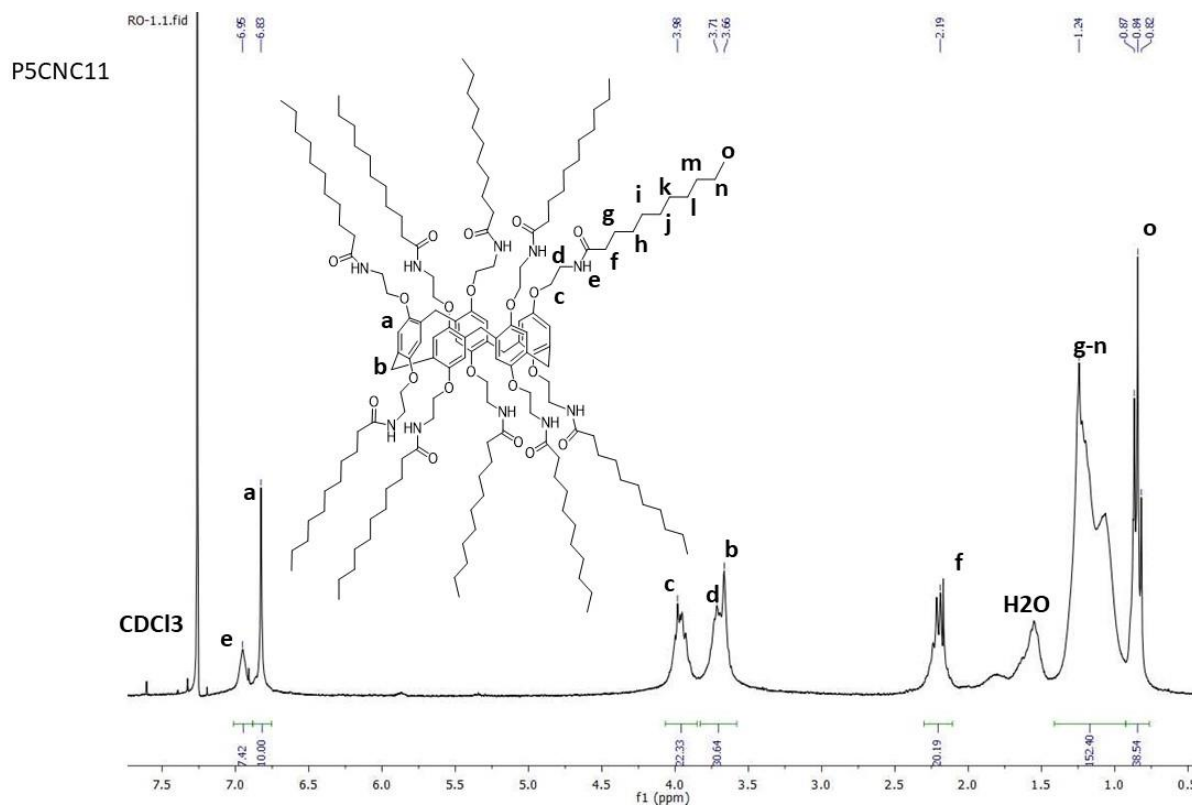


Figura 4: ^1H -RMN de P5CNC₁₁

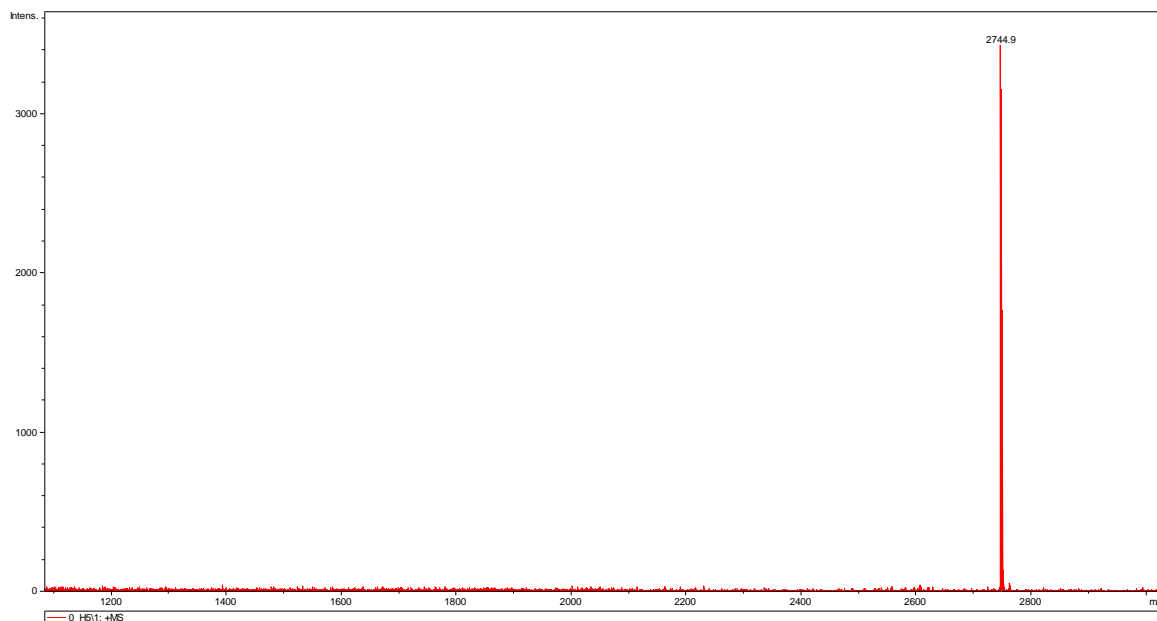
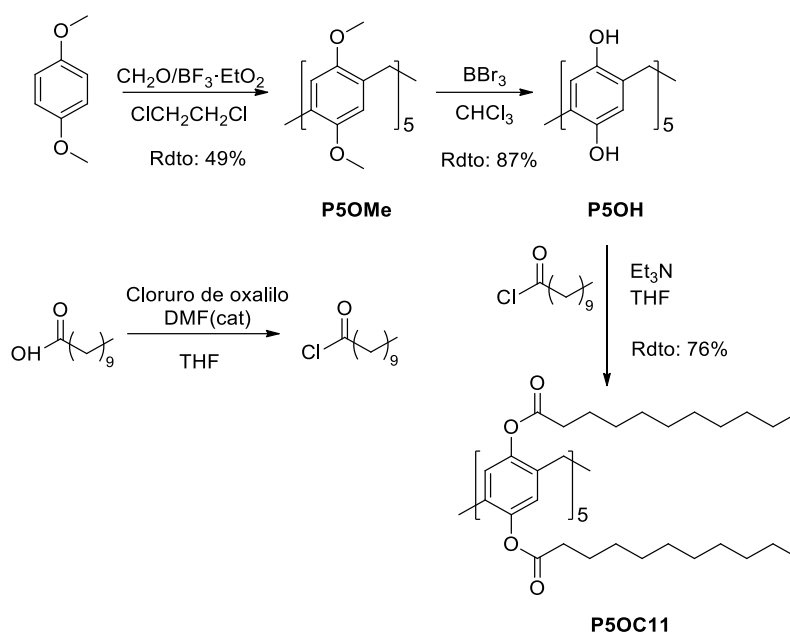


Figura 5: Masas de P5CNC₁₁

En la figura 5 se observa un solo pico de $m/z = 2744.9$ que corresponde a la masa del producto P5CNC₁₁ (2724) más la del catión Na^+ (23).

3.2 Síntesis de P5OC₁₁



Esquema 3: Síntesis del compuesto P5OC₁₁

La síntesis de este pillareno se diferencia del anterior en la ausencia del espaciador de dos carbonos entre la cadena y el núcleo del pillareno. El primer paso es la preparación del macrociclo a partir de 1,4-dimethoxybenzene del mismo modo que con el pillareno descrito previamente, y a continuación, se produce la desalquilación con tribromuro de boro. Por último, se desprotona el pillareno y se inserta ácido undecanóico mediante esterificación del cloruro de ácido correspondiente para facilitar la reacción. La formación del cloruro de ácido se ha conseguido con cloruro de oxalilo añadiendo unas gotas de DMF como catalizador. En la figura 6 se puede ver el ¹H-RMN del producto con los picos asignados a cada H.

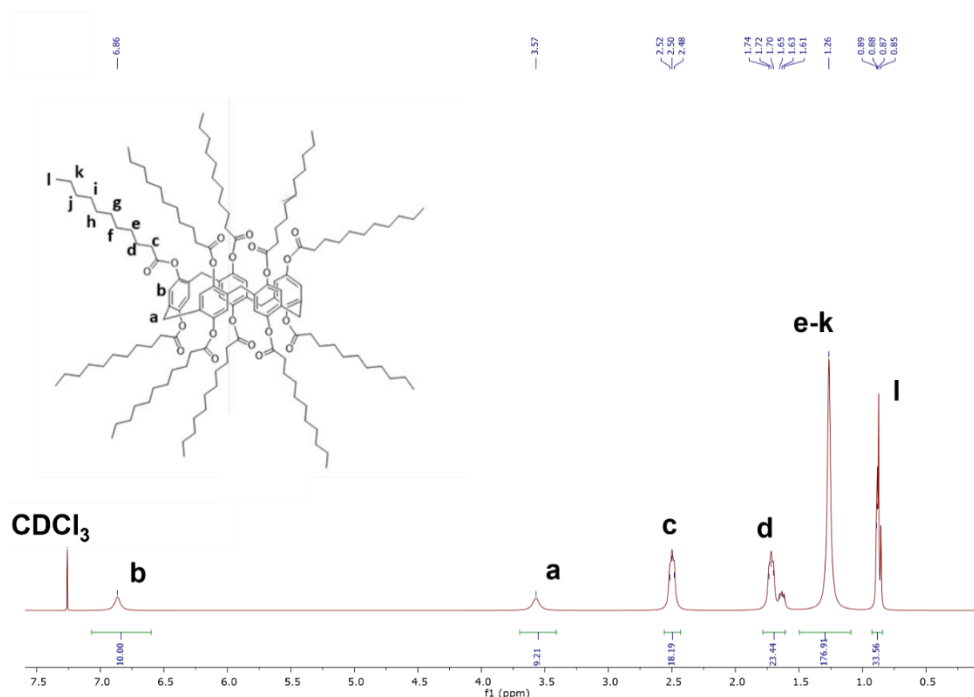


Figura 6: ¹H-RMN de P5OC₁₁

3.3 Estudio de propiedades térmicas

Compuesto	Transiciones DSC 2º ciclo: T °C (ΔH KJ/mol)	T _{5%} °C
P5CNC ₁₁	M 191.3 I (47.2)	180.6
P5OC ₁₁	M 135.0 I (75.0)	161.7

Tabla 1: Propiedades térmicas de los productos

Las propiedades térmicas de los materiales fueron estudiadas mediante MOP, TGA y DSC. En un primer estudio en el microscopio, con luz polarizada y platina calefactora, se observaron texturas cónico-focales clásicas propias de mesofases de tipo columnar o esméctico (Figura 7). Aparecen también zonas homeótropas donde el material está totalmente ordenado y alineado en la dirección del plano de polarización de la luz, apareciendo como zonas negras. Estas observaciones sirvieron para determinar las temperaturas de paso a líquido isótropo las cuales se corroboraron con los estudios de DSC (Figura 8). Tanto para el compuesto P5CNC₁₁ como para el P5OC₁₁ únicamente se observó una transición de mesofase a líquido isótropo no observándose ni el punto de fusión ni el de cristalización. La estabilidad térmica de los materiales fue estudiada mediante termogravimetría (TGA). En la tabla 1 se muestran las propiedades térmicas de los dos productos finales.

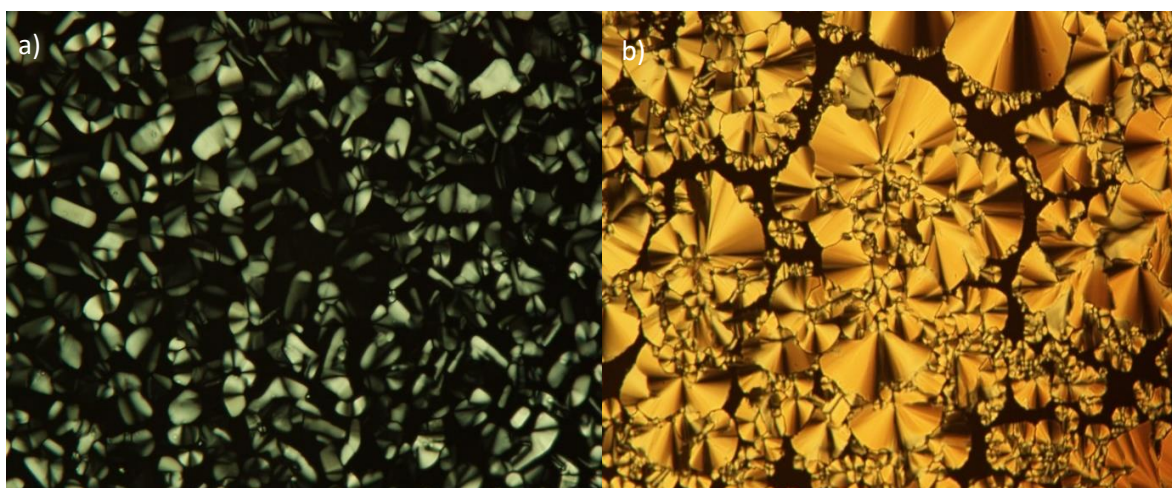


Figura 8: a) DSC de P5CNC₁₁, b) DSC de P5OC₁₁

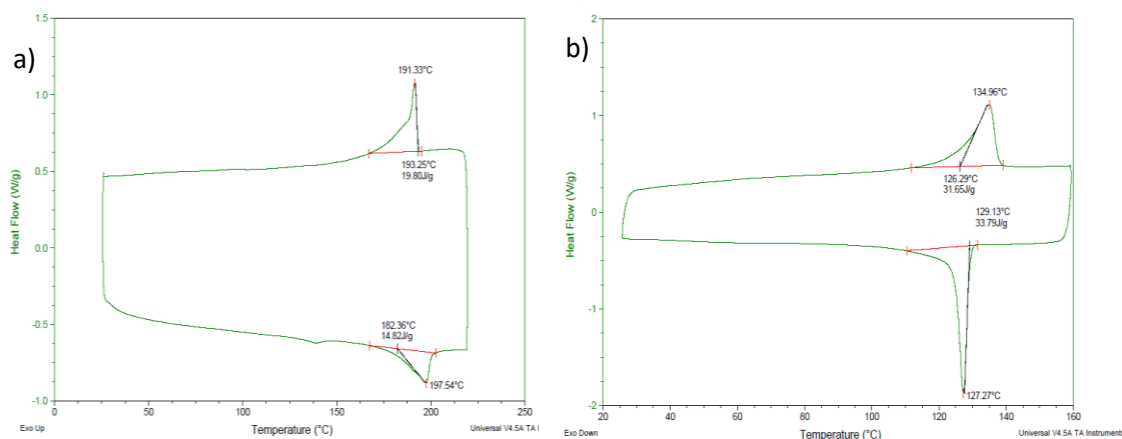


Figura 7: a) MOP de P5CNC₁₁ a 190 °C, b) MOP de P5OC₁₁ a 126 °C

3.4 Estudio de la formación de los complejos huésped-anfitrión (host-guest) en P5OC₁₁

A partir de un estudio bibliográfico de complejos huésped-anfitrión formados con pillarenos descritos previamente¹³⁻¹⁶, se seleccionaron cuatro moléculas huésped que se recogen en la Figura 9. Se seleccionaron moléculas lineales con distintos grupos funcionales amina, nitro, bromo y sales de amonio cuaternaria para evaluar cómo afecta a la formación de los complejos la polaridad y la capacidad de formar puentes de hidrógeno con los ésteres del pillareno.

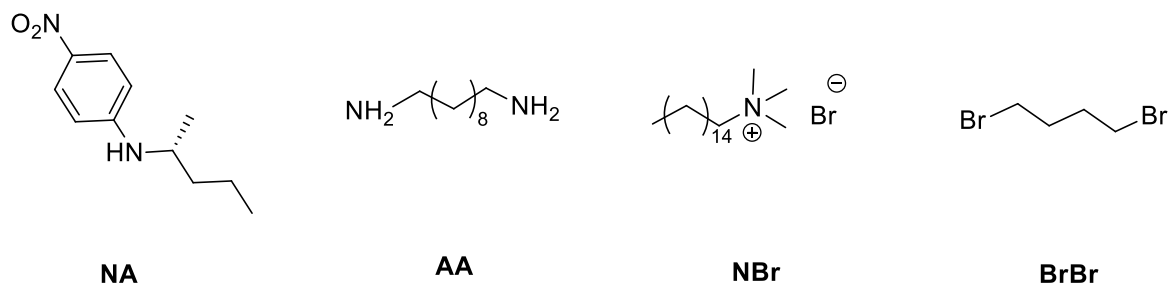


Figura 9: Moléculas huésped usadas para formar complejos

Las imágenes tomadas por MOP confirman que los complejos huésped-anfitrión obtenidos también son cristales líquidos (Figura 10).

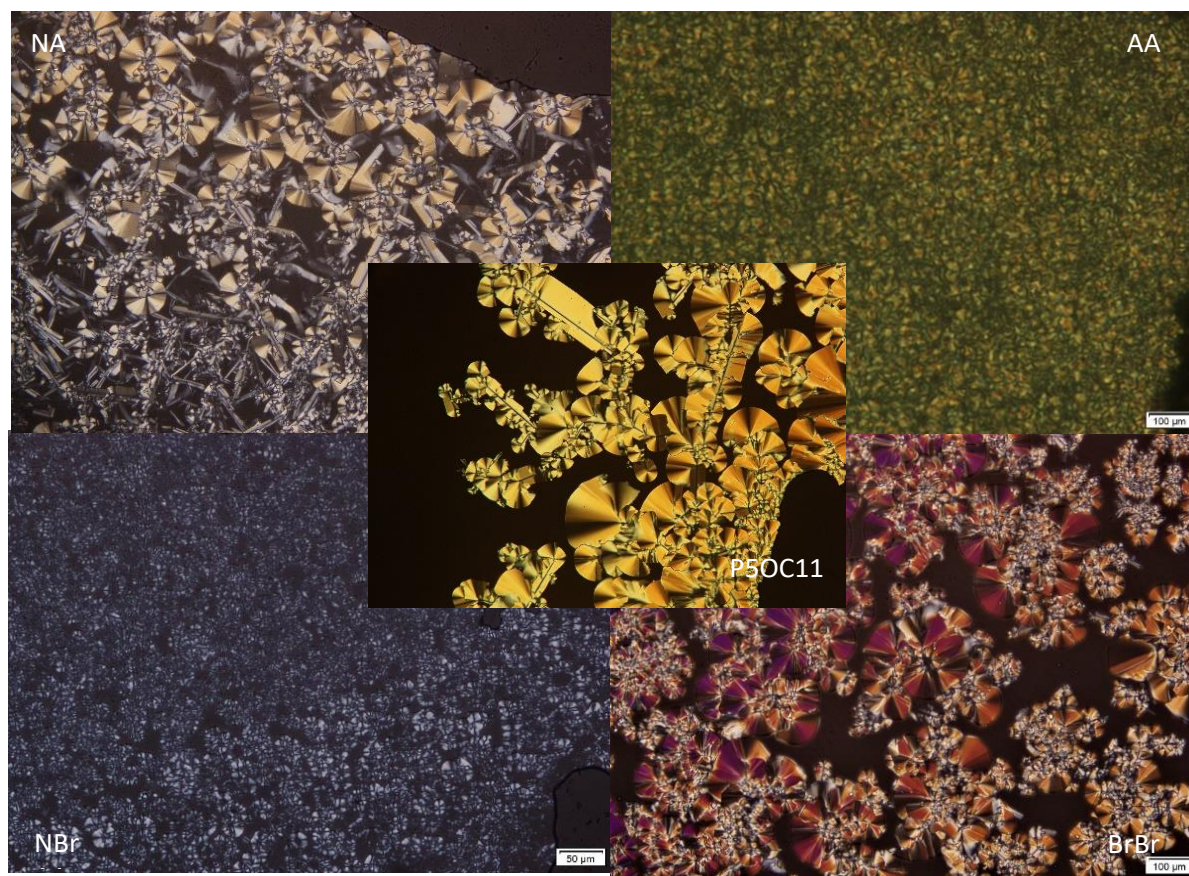


Figura 10: Imágenes MOP de los complejos de P5OC₁₁. P5OC₁₁ a 137 °C (centro), P5OC₁₁ + NA a 130 °C (arriba a la izquierda), P5OC₁₁ + AA a 134 °C (arriba a la derecha), P5OC₁₁ + NBr a 135 °C (abajo a la izquierda), P5OC₁₁ + BrBr a 145 °C (abajo a la derecha)

Los compuestos formados con NA y BrBr conservan una morfología similar a la de P5OC₁₁ formando dominios cónico-focales, aunque hay que mencionar que con NBr son más pequeños. Los complejos con los huéspedes AA y NBr presentan una textura tipo mosaico con dominios menos definidos¹⁷.

Compuesto	Transiciones DSC 2º ciclo: T °C, (ΔH KJ/mol)	T _{5%} °C
P5OC ₁₁ + NA	M 126.2 (68.3) I	150.7
P5OC ₁₁ + AA	Cr 112.8 (30.8) M 131.6 (102.4) I	184.7
P5OC ₁₁ + NBr	Cr 94.5 (11.7) M 138.3 (68.2) I	162.5
P5OC ₁₁ + BrBr	M 136.2 (83.8) I	145.1

Tabla 2: Propiedades térmicas de los complejos huésped-anfitrión

Los complejos con AA y NBr presentan una fase cristalina que funde a 112.8 °C y 94.5 °C respectivamente.

En tres de los compuestos las temperaturas de paso a isotrópico se mantienen cercanas a las de compuesto original P5OC₁₁ (135.0 °C) salvo para el complejo con NA que es 10 grados menor.

Respecto a la estabilidad térmica, la temperatura de pérdida del 5% de peso aumenta para P5OC₁₁+AA, disminuye para P5OC₁₁+NA y P5OC₁₁+BrBr, y con P5OC₁₁+NBr no varía.

Comparando los ¹H-RMN de los complejos con los del pillareno de partida y las moléculas huésped se observan desplazamientos importantes en P5OC₁₁+AA de 2.35 ppm a 2.15 ppm para los H en α del éster y de 2.67 ppm a 2.76 ppm para los H de la amina (Figura 11).

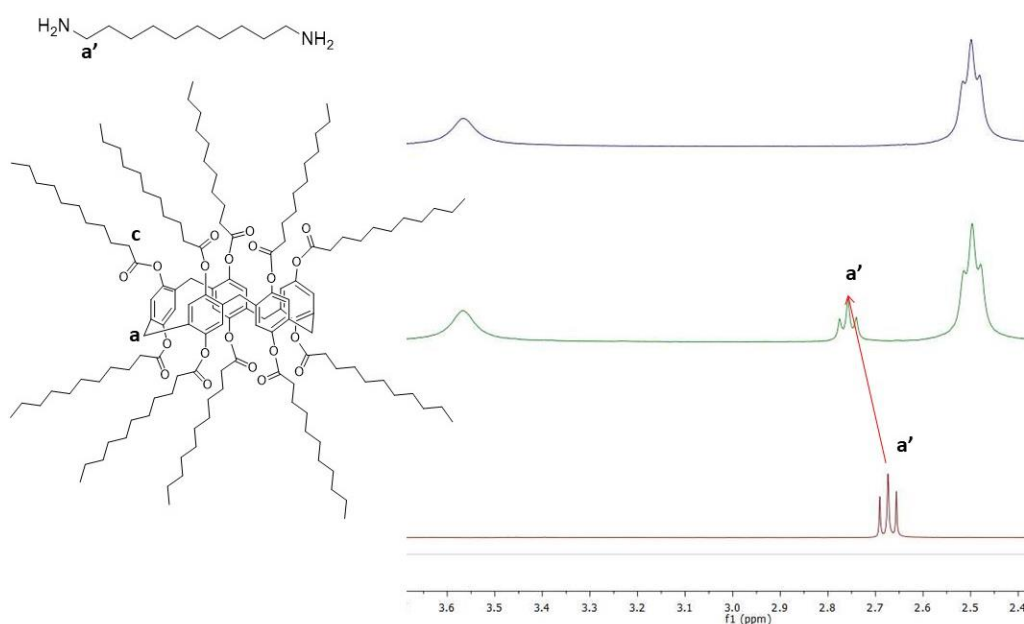


Figura 11: Desplazamientos ¹H-RMN de P5OC₁₁+AA (centro), P5OC₁₁ (arriba) y AA (abajo).

En el caso del derivado de nitroanilina (Figura 12) se observan desplazamientos en las señales correspondientes al anillo aromático de la nitroanilina indicando una interacción π - π entre los anillos del pillareno y la molécula.

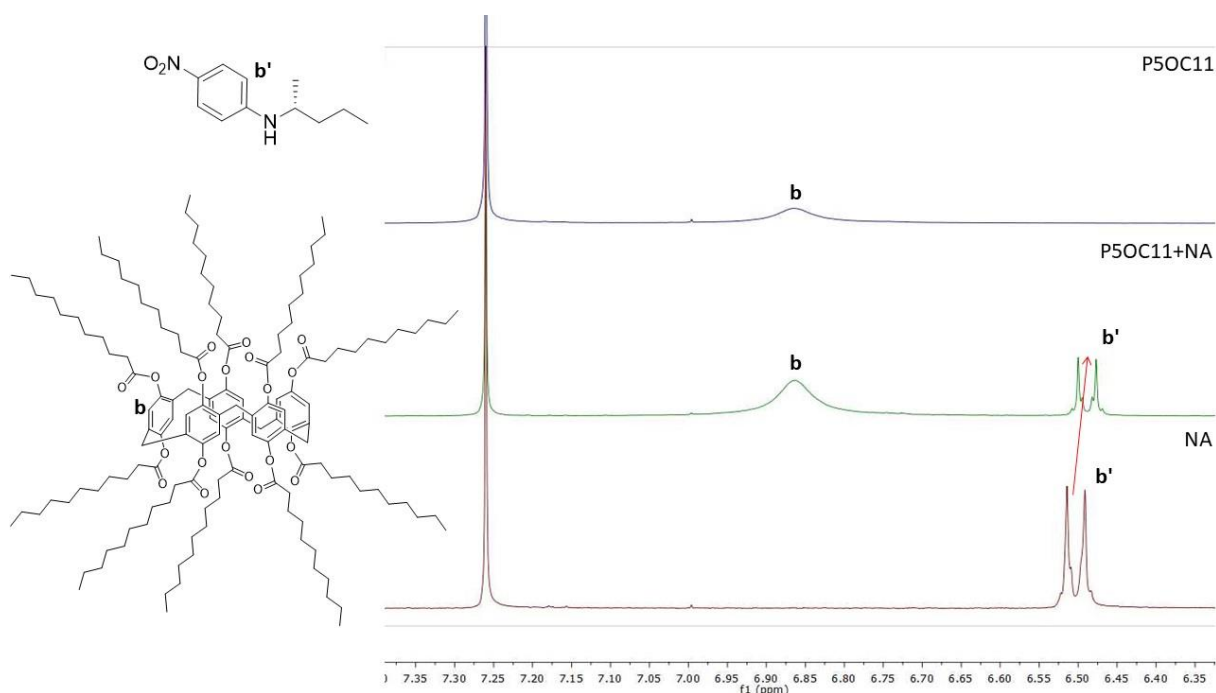


Figura 12: Desplazamientos en ^1H -RMN de $\text{P5OC}_{11}+\text{NA}$

En el caso de los huéspedes con cadenas alifáticas (Figura 13, 14 y 15) los cambios observados fueron menores, ya que no tenían en su estructura ni anillos aromáticos, ni alcoholes o aminas con los que formar puentes de hidrógeno.

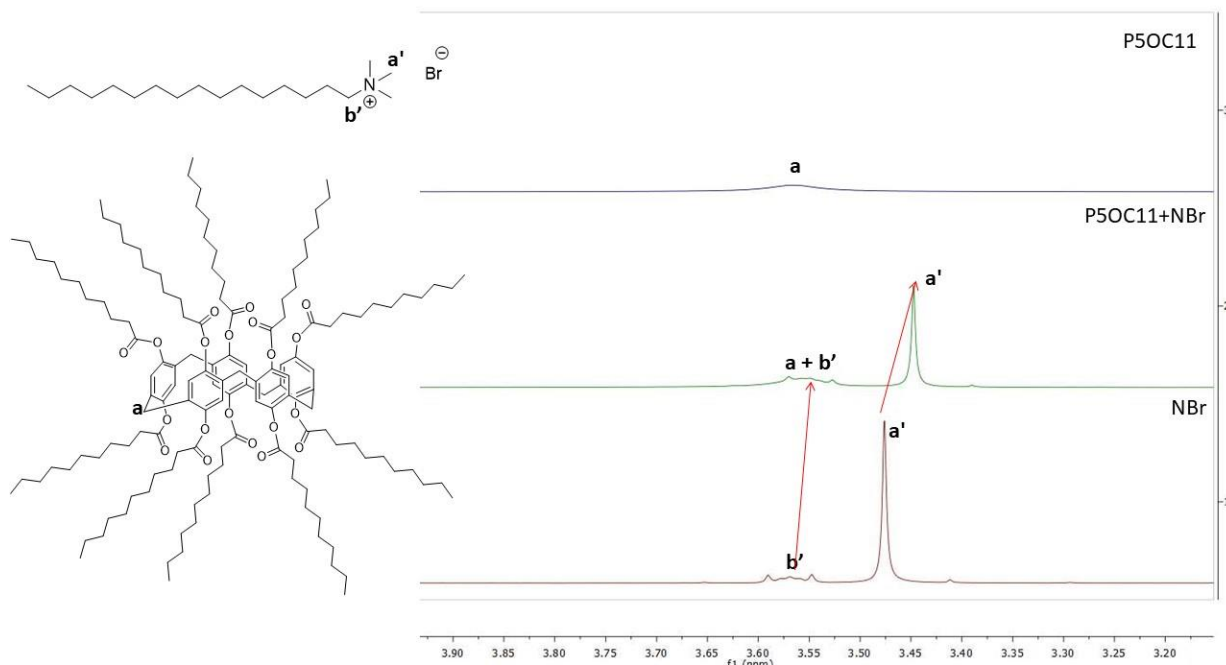


Figura 13: Desplazamientos en ^1H -RMN de $\text{P5OC}_{11}+\text{NBr}$

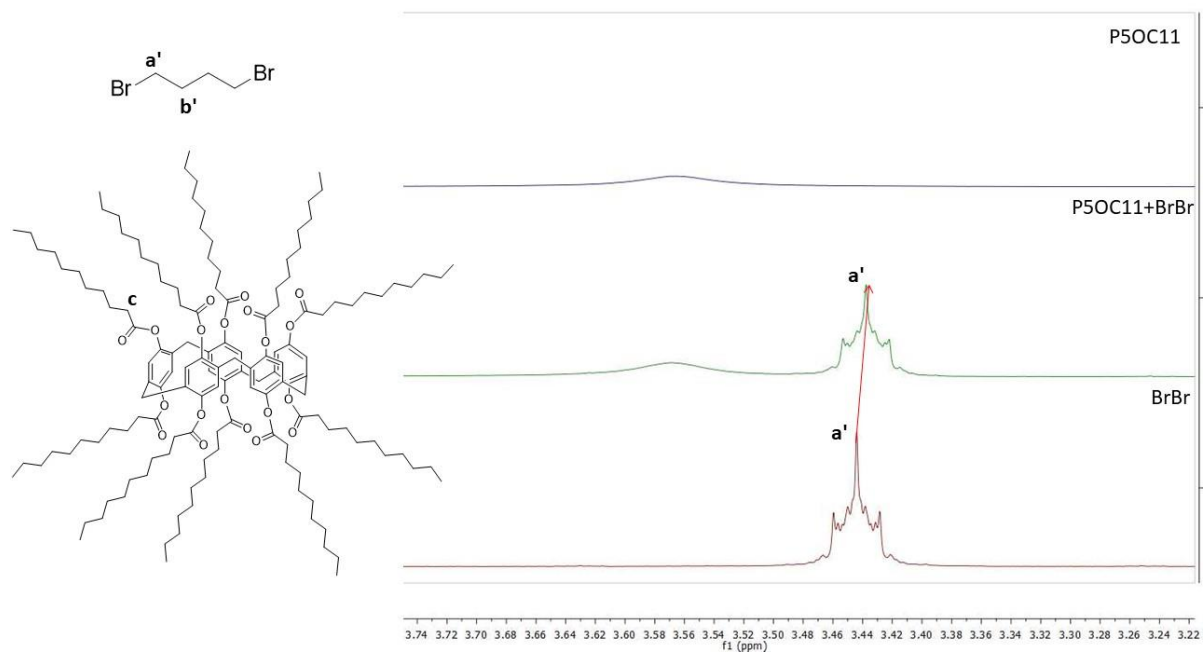


Figura 14: Desplazamientos en $^1\text{H-RMN}$ de $\text{P5OC}_{11}+\text{BrBr}$

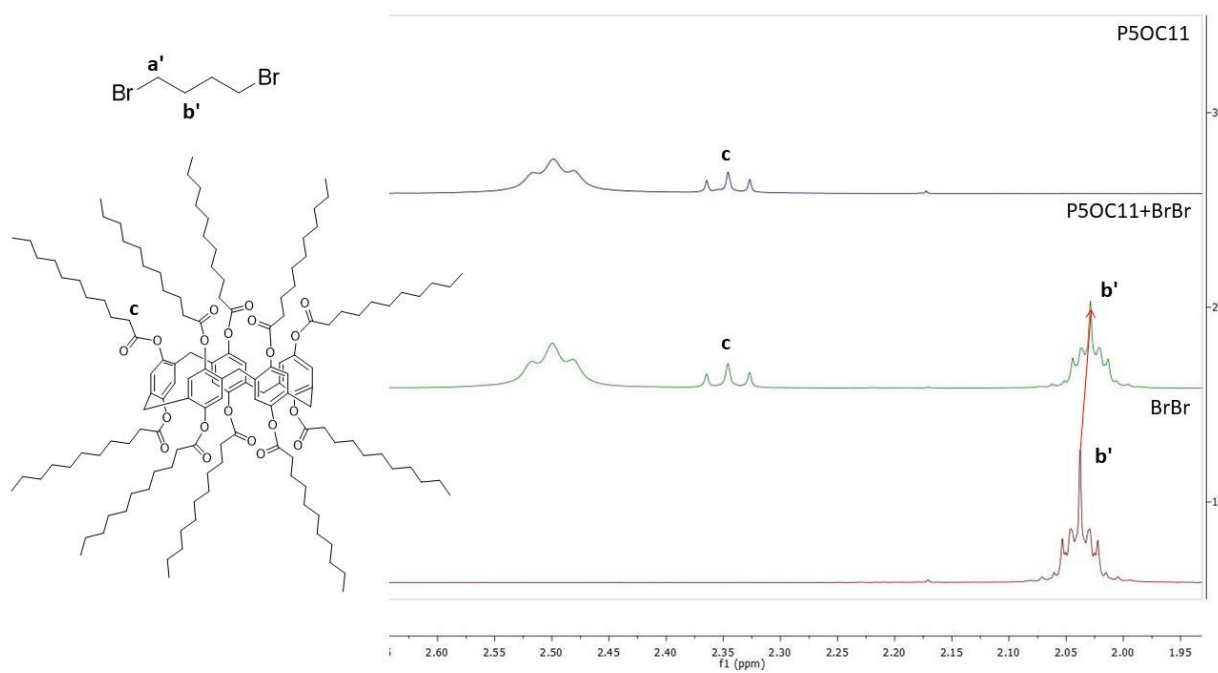


Figura 15: Desplazamientos en $^1\text{H-RMN}$ de $\text{P5OC}_{11}+\text{BrBr}$

3.5 Estudio de agregados

Las medidas de turbidez de disoluciones de los compuestos finales tratados con el método del cosolvente reflejan comportamientos diferentes a la hora de formar agregados. Cuanto mayor es la turbidez, mayor es la concentración de micelas o vesículas en suspensión que dispersan la luz. La gráfica muestra un aumento leve y constante con el compuesto P5CNC₁₁, en cambio con P5OC₁₁ el aumento se da de forma brusca cuando el disolvente es THF/ H₂O (6:4) (Figura 16). Una vez se ha alcanzado una turbidez casi constante, se dializa la dispersión obtenida en agua para eliminar el disolvente orgánico.

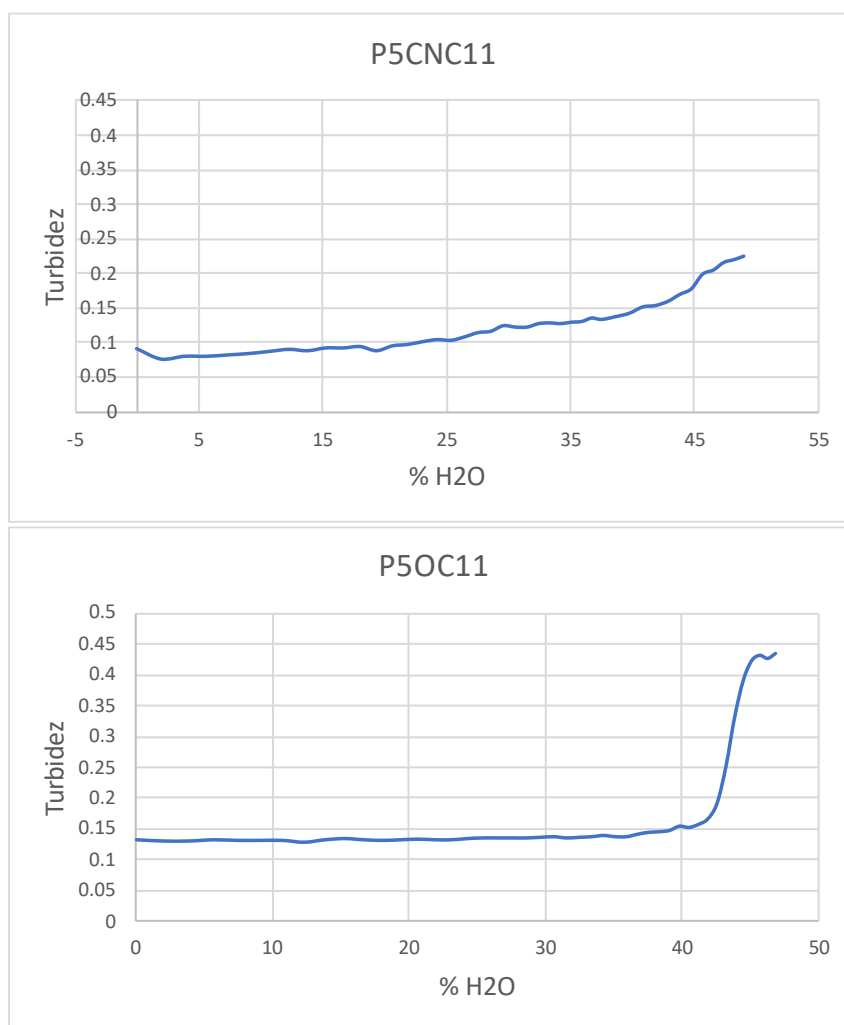


Figura 16: Turbidimetría de las suspensiones

En la figura 17 se puede apreciar los nanoagregados de ambos compuestos.

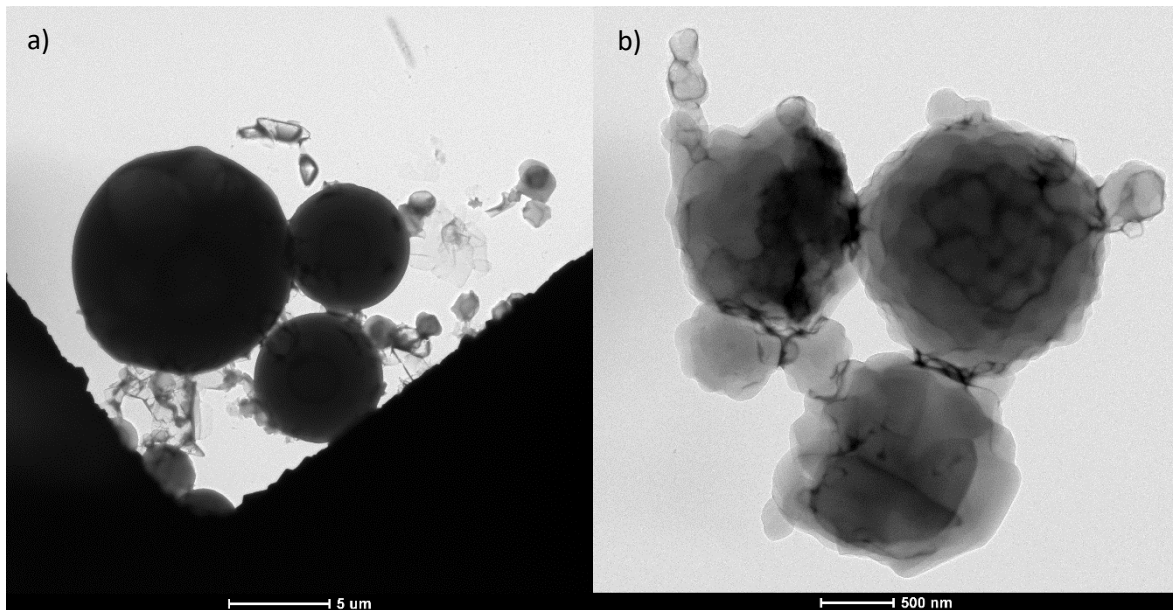


Figura 17: a) TEM de los nanoagregados de P5CNC₁₁, b) TEM de los nanoagregados de P5OC₁₁

4. CONCLUSIONES

Durante el trabajo realizado se han obtenido los siguientes resultados:

- Se han sintetizado dos nuevos pillarenos covalentes que presentan propiedades de cristal líquido, tal como se ha constatado mediante MOP y DSC.
- El compuesto P5OC₁₁ es capaz de alojar moléculas, especialmente aminas lineales con las que interactúa por enlaces de hidrógeno. Estas interacciones tienen como consecuencia la variación de sus propiedades térmicas y el cambio de mesofase del cristal líquido.
- Ambos compuestos sintetizados crean agregados en forma de nanoesferas en mezclas de THF/H₂O.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Técnicas y equipos utilizados

Espectroscopía RMN

Se ha realizado utilizando el instrumento Bruker Avance 400. Operado a 400 MHz para protón y a 101 MHz para carbono.

Espectroscopía IR

Se han hecho pastillas de KBr con un 1% en masa del producto para ser analizadas en el espectrofotómetro FTIR Thermo Nicolet 360.

Espectroscopía de masas

Se han obtenido los espectros por ESI o MALDI/TOF, dependiendo del tamaño de la molécula, en un espectrofotómetro ESI Bruker HRMS micrOTOF.

Turbidimetría

Espectrofotómetro ATI Unicam UV/Vis UV4 se ha podido medir la dispersión de luz a través de disoluciones con partículas en dispersión. El software usado es el Vision32.

Microscopía óptica de luz polarizada

Esta técnica permite observar las texturas de los cristales líquidos utilizando un microscopio Olympus BH-2 con filtros polarizadores situados antes y después de la muestra, cuya temperatura se controla con una platina calefactora Linkam TMS91. Las imágenes se han capturado con una cámara Olympus DP-12 y software utilizado es el DP-soft de Olympus.

Calorimetría diferencial de barrido

Esta técnica evidencia los cambios de fase de los cristales líquidos estudiados midiendo el flujo de calor al aumentar y disminuir la temperatura. Para ello se ha utilizado el instrumento DSC Q2000.

Termogravimetría

Esta técnica permite estudiar la estabilidad térmica de los compuestos sintetizados midiendo la pérdida de masa de la muestra conforme se aumenta la temperatura. El instrumento empleado es el ImagenSAT TGA Q2960.

5.2 Procedimiento experimental

5.2.1 Síntesis de PCBr

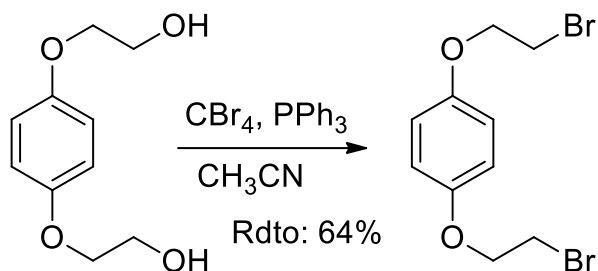


Figura 17: Síntesis de PCBr

Se prepara una disolución de éter hidroquinona bis(2-hidroxiethyl)éter (3 g, 15.13 mmol) en 100 mL de acetonitrilo a 0°C, posteriormente se añade PPh_3 (9 g, 34.31 mmol) y finalmente se adiciona CBr_4 (11.5 g, 24.67 mmol) lentamente. 24 horas después, se precipita el crudo en 300 mL de agua fría, se filtra en una placa a vacío y se recristaliza en metanol. El rendimiento de esta reacción es del 64%.

$^1\text{H-NMR}$ (MHz, CDCl_3): 6.84 ppm (s, 4H), 4.22 ppm (t, $J=6.2$ Hz, 4H), 3.59 ppm (t, $J=6.2$ Hz, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 152.84, 116.10, 68.72, 29.26.

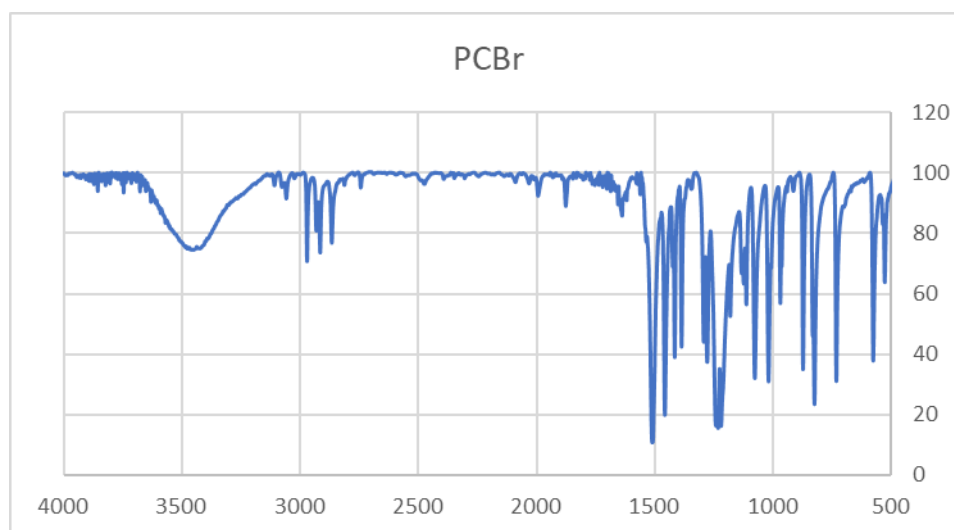


Figura 18: IR de PCBr

5.2.2 Síntesis de P5CBr

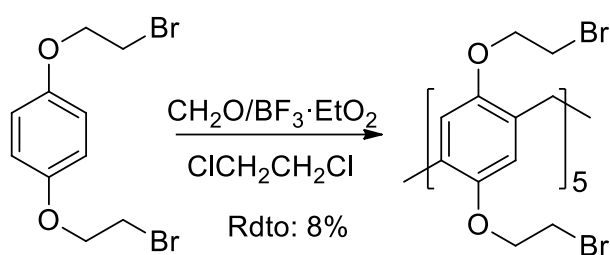


Figura 19: Síntesis de P5CBr

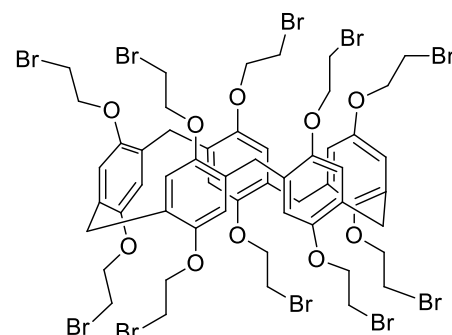


Figura 20: Dibujo de P5CBr

Se disuelve el producto P5CBr (3.155 g, 9.74 mmol) en 150 mL de 1,2-dicloroetano y se añade después paraformaldehído (0.292 g, 9.74 mmol) y $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.19 mL, 9.74 mmol). Se evapora el disolvente del crudo en el rotavapor, se purifica mediante cromatografía de columna en una mezcla DCM/Hexano (3:2). Obteniendo un sólido blanco con un rendimiento del 8%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.91 (s, 10H), 4.23 (t, $J = 5.6$ Hz, 20H), 3.84 (s, 10H), 3.63 (t, $J = 5.7$ Hz, 20H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 149.80, 129.21, 116.22, 69.12, 30.80, 29.55.

5.2.3 Síntesis de P5CN₃

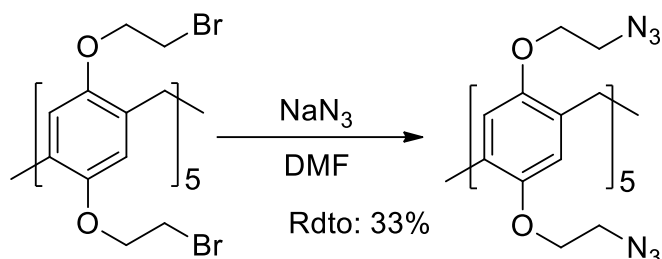


Figura 21: Síntesis de P5CN₃

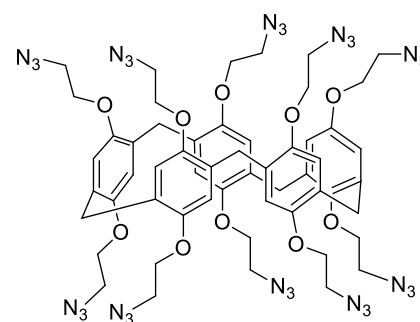


Figura 22: Dibujo de P5CN₃

Se ha disuelto P5CBr (0.272 g, 0.162 mmol) y NaN_3 (0.126 g, 1.943 mmol) en 25 mL de DMF y se calienta durante 24 horas a 100°C . Se precipita el crudo en agua, se extrae la mezcla en 3x100 mL de éter, se seca con MgSO_4 , se filtra y se evapora el disolvente en el rotavapor.

Como aún queda DMF se disuelve en 100 mL de hexano/acetato de etilo (1:1) y se extrae con 5x100 mL de agua, después se seca, se filtra y se evapora el disolvente, obteniendo un sólido amarillento con un rendimiento del 33%.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.83 (s, 10H), 4.01 (t, $J = 4.9$ Hz, 20H), 3.84 (s, 10H), 3.54 (t, $J = 4.9$ Hz, 20H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm): 153.04, 150.08, 129.07, 115.87, 67.66, 51.12, 50.34, 29.81.

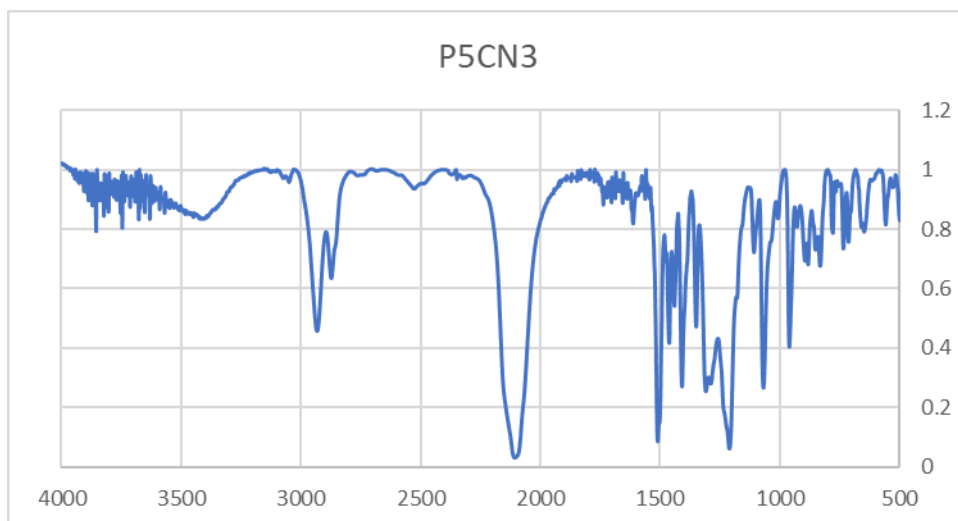


Figura 23: IR de P5CN₃

5.2.4 Síntesis de P5CN

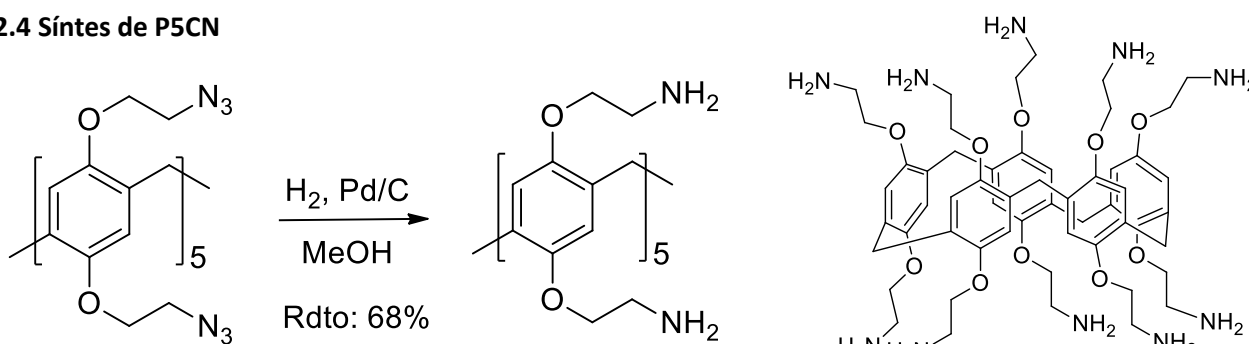


Figura 24: Síntesis de P5CN

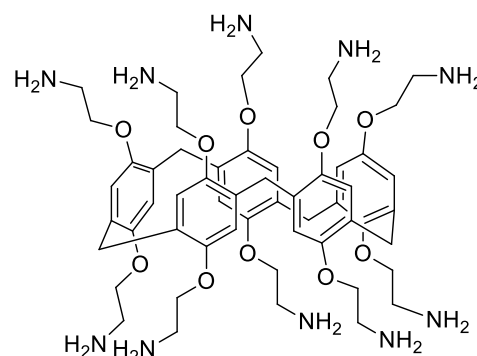


Figura 25: Dibujo de P5CN

Se disuelve el compuesto P5CN₃ (0.050 g, 0.038 mmol) en 50 mL de metanol y se añade a un matraz de dos bocas. Se hacen 3 ciclos de vacío/Ar seguidos y se añade catalizador Pd/C (5%) (0.86 g), después se abre la llave conectada al globo con hidrógeno y se hacen ciclos H₂/vacío dejando la llave de H₂ abierta. Se deja reaccionar 72 horas a temperatura ambiente.

A continuación, se filtra el crudo en una placa con zeolita y se evapora el disolvente en el rotavapor. El sólido obtenido se disuelve en acetato de etilo y se precipita en hexano frío obteniendo un sólido blanco con un rendimiento del 68%.

¹H-NMR (400 MHz, MeOD) δ: 6.75 (s, 10H), 3.82 (m, 30H), 3.30 (q, J = 1.64, 20H), 3.01 (s ancho), 2.93 (t, J = 8.8).

¹³C-NMR (101 MHz, MeOD) δ: 151.38, 130.32, 116.53, 71.60, 42.18, 30.77.

5.2.5 Síntesis de P5CNC₁₁

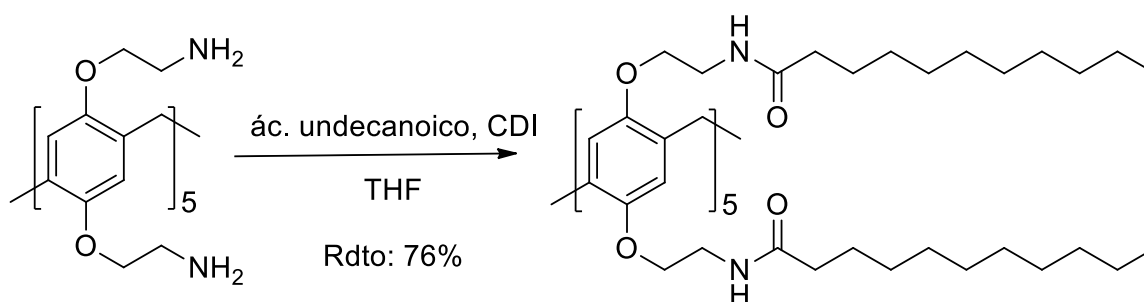


Figura 26: Síntesis de P5CNC₁₁

Se añade primero ácido undecanoico (0.0358 g, 0.192 mmol) y después CDI (0.0321 g, 0.192 mmol) en THF anhidro dejándolos con agitación a temperatura ambiente y atmósfera de argón durante una hora. A continuación, se pasa la mezcla a un schlenk con el compuesto P5CN (0.0200 g, 0.019 mmol), con agitación a 40°C durante 72 horas.

El crudo se lava mediante extracciones líquido-líquido: se disuelve en DCM, se lava con 150 mL de agua aproximadamente tres veces y finalmente la fase orgánica se seca con MgSO₄ y se filtra.

Después se precipita en hexano frío el aceite obtenido al evaporar los disolventes en el rotavapor. El rendimiento de la reacción es del 76%

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 6.95 (s, 10H), 6.83 (s, 10H), 3.98 (m, 20H), 3.71 (m, 20H), 3.66 (s, 10H), 2.19 (m, 20H), 1.24(m, 150H), 0.84 (t, J = 9.5, 40H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 174.44, 149.79, 128.79, 115.82, 66.68, 39.65, 37.03, 32.19, 29.90, 29.85, 29.69, 26.25, 23.04, 14.42.

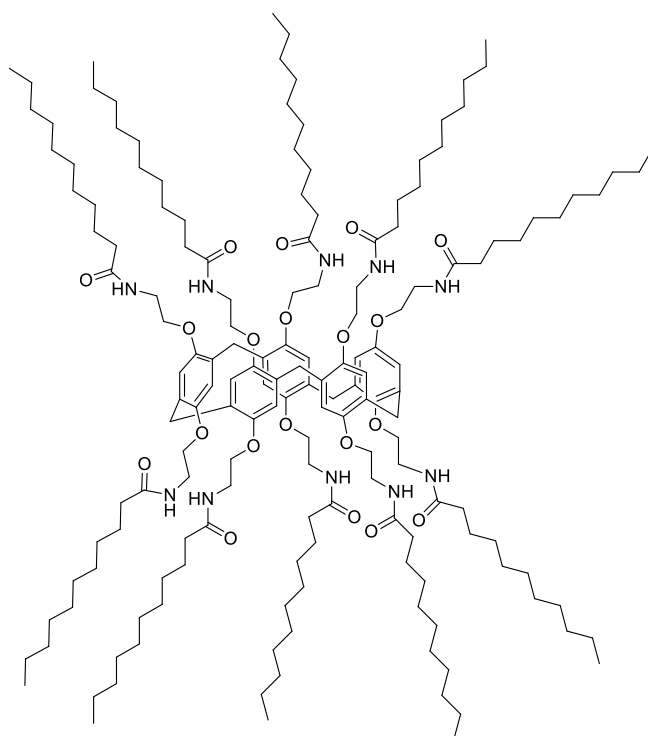


Figura 27: Dibujo de P5CNC₁₁

5.2.6 Síntesis de P5OMe

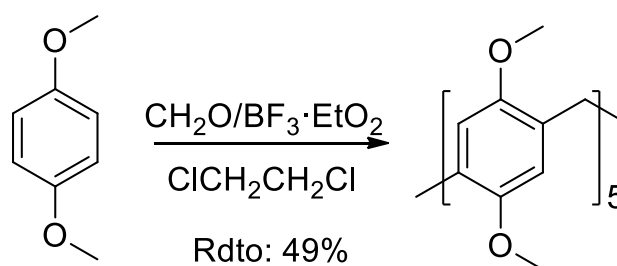


Figura 28: Síntesis de P5OMe

Se añade 1,4-dimetoxibenceno (3.000 g, 21.71 mmol), 150 mL de 1,2 dicloroetano y paraformaldehído (0.652 g, 21.71 mmol) en un matraz de 250 mL. Por último, se añade $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (3.081 g, 21.71 mmol) lentamente. 3 horas después se añaden 200 mL de DCM y se lava el crudo en un embudo de 1L con 3x150 mL agua. A continuación, se seca con MgSO_4 , se filtra y se evapora en rotavapor. El producto se recrystaliza en etanol obteniendo un rendimiento del 49%.

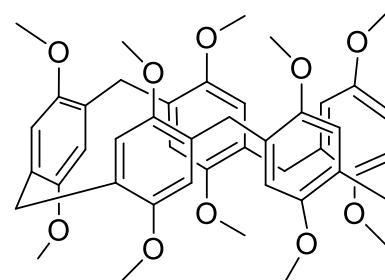


Figura 29: Dibujo de P5OMe

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 6.79 (s, 10H), 3.69 (s, 10H), 3.65 (s, 30H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 150.33, 128.17, 113.27, 55.36, 29.23.

5.2.7 Síntesis de P5OH

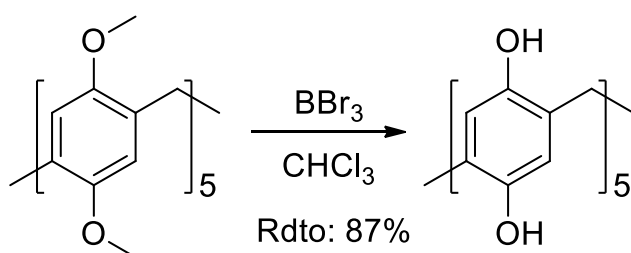


Figura 30: Síntesis de P5OH

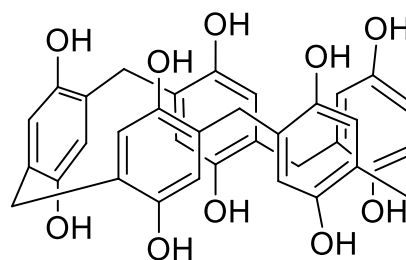


Figura 31: Dibujo de P5OH

Se ha añadido en un matraz de dos bocas P5OMe (1.600 g, 2.103 mmol) y 50 mL de cloroformo. Bajo atmósfera de Ar se añade lentamente BBr_3 (15.80 g, 63.09 mmol). El crudo se deja reaccionar durante 16h y se precipita en 100 mL de agua y se filtra a vacío. Después se hacen en la misma placa lavados sucesivos con HCl 1M y cloroformo. Se obtiene un sólido marrón con un rendimiento del 87%

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetona- d_6 , ppm) δ : 7.83 (s, 10H), 6.12 (s, 10H), 3.34 (s, 10H).

$^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, Acetona- d_6 , ppm) δ : 147.37, 127.95, 118.23, 30.09.

5.2.8 Síntesis de P5OC11

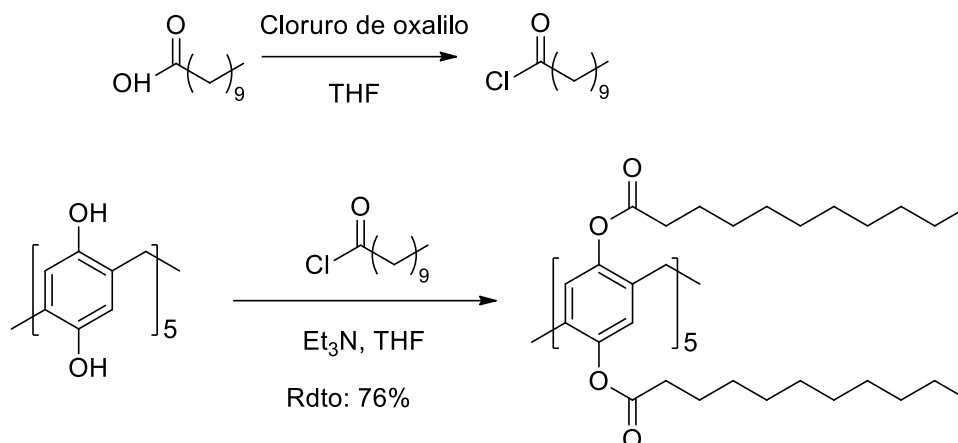


Figura 31: Síntesis de P5OC₁₁

Se añade ácido undecanóico (1.830 g, 9.826 mmol) con 10 mL de THF anhidro en un matraz de dos bocas y se adiciona cloruro de oxalilo (2.494 gr, 19.65 mmol) bajo atmósfera de Ar. Después de 4 horas se evapora en línea de vacío. Paralelamente se disuelve P5OH (0.500 g, 0.819 mmol) en otros 10 mL de THF anhidro y se añade trietilamina (1,6 mL, 11,46 mmol). Esta mezcla se canula a continuación al otro matraz y se deja reaccionar un día.

Al ver que se había consumido el cloruro y aún quedaba pillareno, se preparó más cloruro de ácido con de ácido (0.458 g, 2.457 mmol) y cloruro de oxalilo (0.624 g, 4.914 mmol).

Un día después se diluye el crudo en 150 mL de DCM y se lava con 3x100 mL de agua. Se seca en MgSO₄, se filtra y se evapora el disolvente en el rotavapor. Por último, se separa el compuesto por una cromatografía con columna usando como eluyente DCM/hexano (2:1) y se evapora el eluyente en el rotavapor. El rendimiento obtenido es del 76%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 6.86 (s, 10H), 3.57 (s, 10H), 2.34 (t, J = 7.2, 20H), 1.72 (q, J = 7.0, 20H), 1.26 (m, 240H), 0.87 (m, 50H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃, ppm) δ: 171.66, 145.93, 131.37, 124.52, 34.38, 32.07, 30.87, 29.80, 29.75, 29.59, 29.52, 29.49, 25.09, 22.83, 14.23.

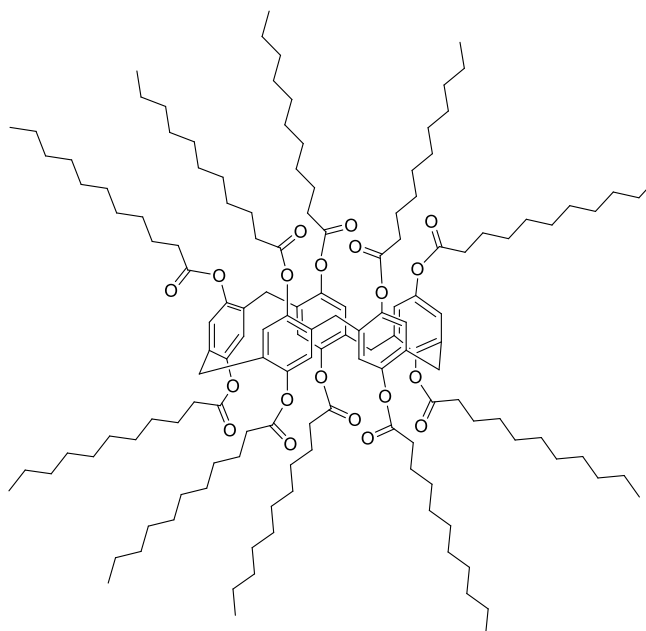


Figura 32: Dibujo de P5OC₁₁



Figura 33: IR P5OC₁₁

5.3 Huésped-anfitrión de P5OC₁₁

Se preparan disoluciones equimolares de pillareno/huésped (1:1) disolviendo 10 mg del pillareno P5OC₁₁ en 0.4 mL de cloroformo junto a la cantidad correspondiente de la molécula huésped.

Molécula	Masa
NA	0.91 mg
AA	0.75 mg
NBr	1.59 mg
BrBr	0.94 mg

Tabla 3: Moléculas guest y cantidad utilizada

A continuación, se sonicán las disoluciones durante 5 minutos y se dejan evaporar con agitación constante.

5.4 Agregados

Se han hecho medidas de turbidimetría a disoluciones de 1 mg de P5CNC₁₁ o P5OC₁₁ en 1 mL de THF a las que se ha añadido agua progresivamente. Las medidas del espectrofotómetro UV-vis han sido a una longitud de onda fija de 550 nm.

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) Nealon, G. ; Greget, R. ; Domínguez, C. ; Nagy, Z.T. ; Guillon, D. ; Gallani, J.L. ; Donnio, B.. (2012). Liquid-crystalline nanoparticles: Hybrid design and mesophase structures. *Beilstein journal of organic chemistry*. 8. 349-70. 10.3762/bjoc.8.39. https://www.researchgate.net/figure/Three-of-the-common-molecular-and-supramolecular-structural-motifs-in-liquid-crystal_fig5_224053104
- 3) Fleischmann, E.K., Zentel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 2
- 4) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Journal of the American Chemical Society* 2008 130 (15), 5022-5023. DOI: 10.1021/ja711260m
- 5) Nierengarten, I.; Guerra, S.; Holler, M.; Nierengarten, J.F.; Deschenaux, R. *Building liquid crystals from the 5-fold symmetrical pillar[5]arene core*. *Chem Commun*, 2012, 48: 8072–8074
- 6) Mantooth, S. M., Munoz-Robles, B. G., Webber, M. J., *Macromol. Biosci.* 2018, 1800281. <https://doi.org/10.1002/mabi.201800281>
- 7) Zhang, Z.; Liang, H.; Li, M.; Shao, L.; Hua, B. *Org. Lett.* 2020, 22, 4, 1552–1556. Publication Date: January 31, 2020 <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00152>
- 8) Guo, F.; Sun, Y.; Xi, B.; Diao, G. (2018) Recent progress in the research on the host-guest chemistry of pillar[n]arenes, *Supramolecular Chemistry*, 30:2, 81-92, DOI: 10.1080/10610278.2017.1368512
- 9) Duan, Q.; Cao, Y.; Li, Y.; Pan, X.Y.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10542–10549.
- 10) Liz, D.G.; Manfredi, A.M.; Medeiros, M.; Montecinos, R.; Gómez-González, B.; Garcia-Rio, L.; Nome, F. *Chem. Commun.* 2016, 52, 3167–3170
- 11) Ogoshi, T.; Yoshikoshi, K.; Sueto, R.; Nishihara, H.; Yamagishi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 6466–6469.
- 12) Wikimedia Commons. File:CDI acid activation.png https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CDI_acid_activation.png
- 13) Zhu, H.; Li, Q.; Gao, Z.; Wang, H.; Shi, B.; Wu, Y.; Shangguan, L.; Hong, X.; Wang, F.; Huang, F. Pillararene Host-Guest Complexation Induced Chirality Amplification: A New Way to Detect Cryptochiral Compounds. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2020 Jun 26;59(27):10868-10872. doi: 10.1002/anie.202001680. Epub 2020 Apr 23. PMID: 32243686.
- 14) Li, H., Yang, Y., Xu, F., Liang, T., Wen, H., & Tian, W. (2019). Pillararene-based supramolecular polymers. *Chemical Communications*, 55(3), 271-285.
- 15) Strutt, N.L.; Fairen-Jimenez, D.; Iehl, J.; Lalonde, M.B. ; Snurr, R.Q.; Farha, O.K. ; Hupp, J.T.; Stoddart, J.F. Incorporation of an A1/A2-difunctionalized pillar[5]arene into a metal-organic framework. *J Am Chem Soc.* 2012 Oct 24;134(42):17436-9. doi: 10.1021/ja3082523. Epub 2012 Oct 12. PMID: 23025413.
- 16) Zhang, R.; Wang, C.; Long, R.; Chen, T.; Yan, C.; Yao, Y. Pillar[5]arene Based [1]rotaxane Systems With Redox-Responsive Host-Guest Property: Design, Synthesis and the Key Role of Chain Length. *Front Chem.* 2019 Jul 23;7:508. doi: 10.3389/fchem.2019.00508. PMID: 31396505; PMCID: PMC6663970.
- 17) *Textures of Liquid Crystals*, Ingo Dierking, John Wiley & Sons, 2003

ANEXOS

PCBr

$^1\text{H-RMN}$

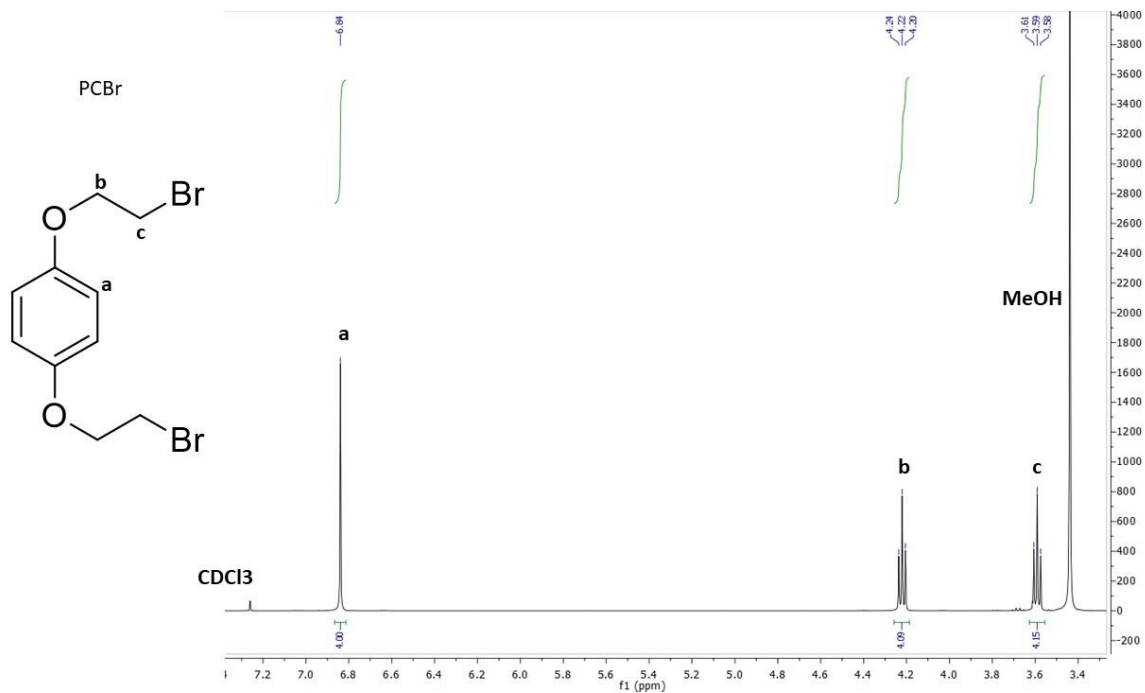


Figura 34: $^1\text{H-RMN}$ de PCBr

$^{13}\text{C-RMN}$

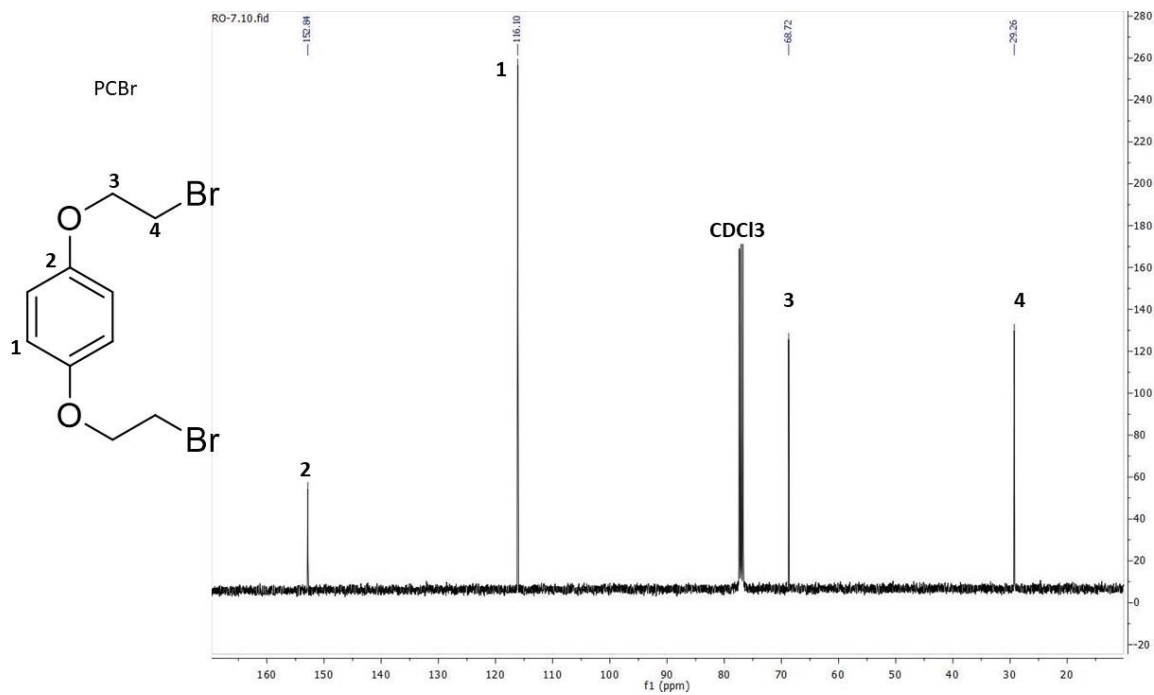


Figura 35; $^{13}\text{C-RMN}$ de PCBr

P5CBr

$^1\text{H-RMN}$

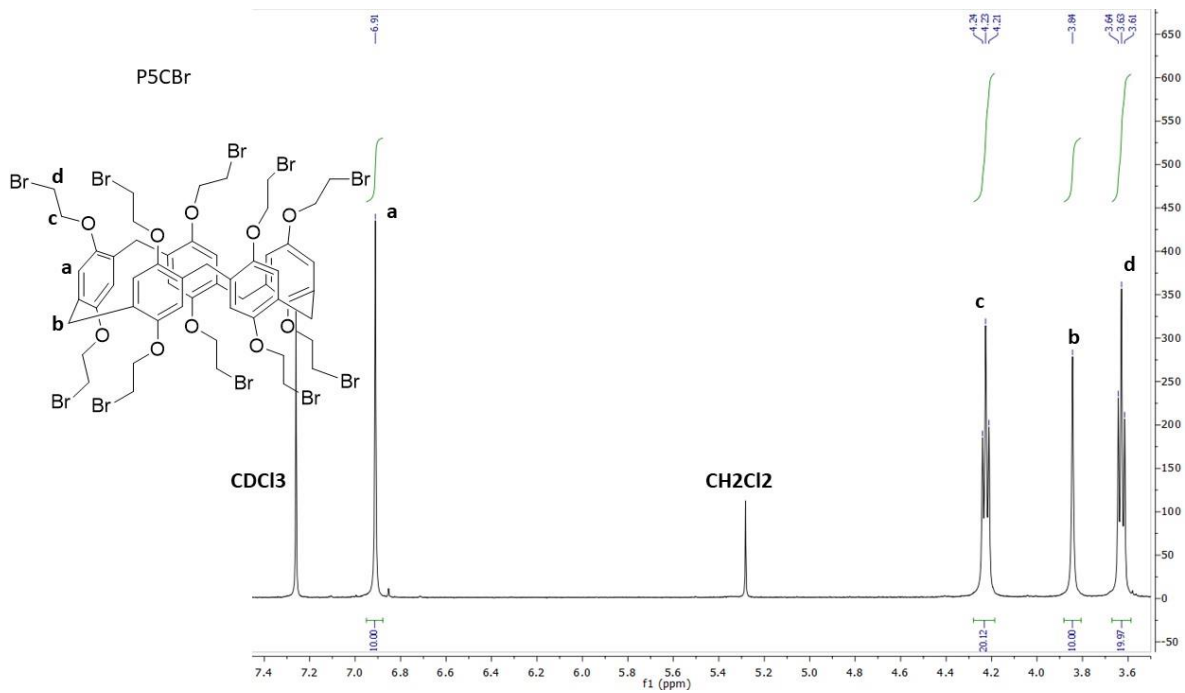


Figura 36: $^1\text{H-RMN}$ de P5CBr

$^{13}\text{C-RMN}$

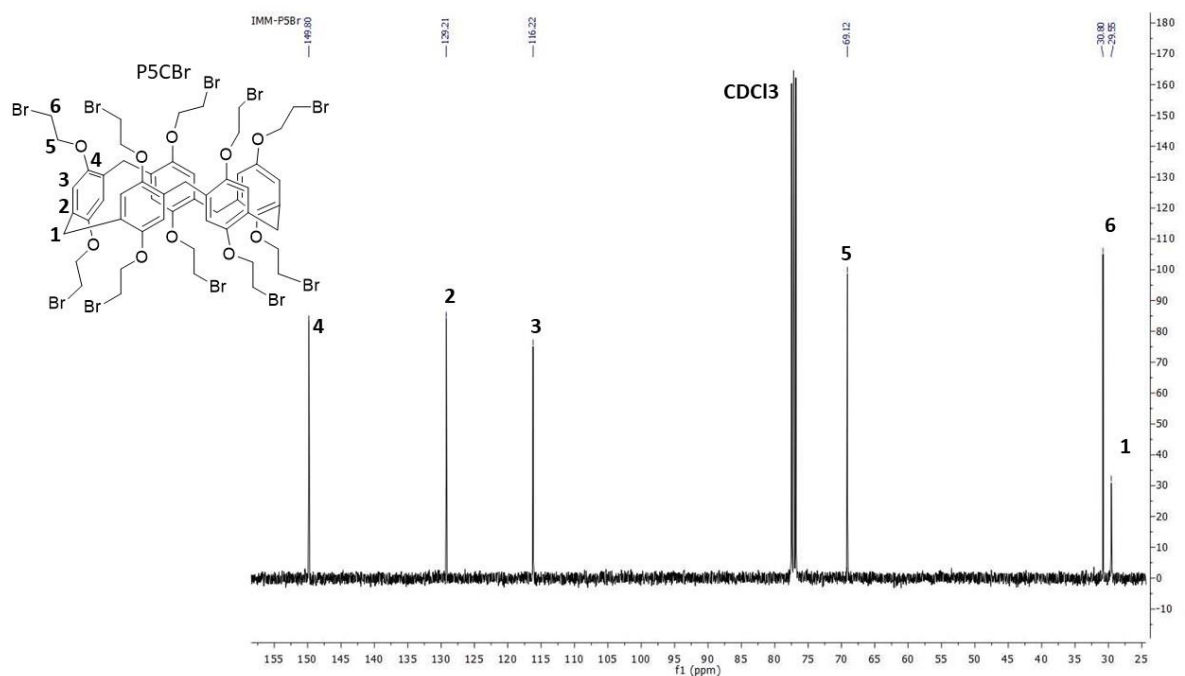


Figura 37: $^{13}\text{C-RMN}$ de P5CBr

P5CN₃

¹H-RMN

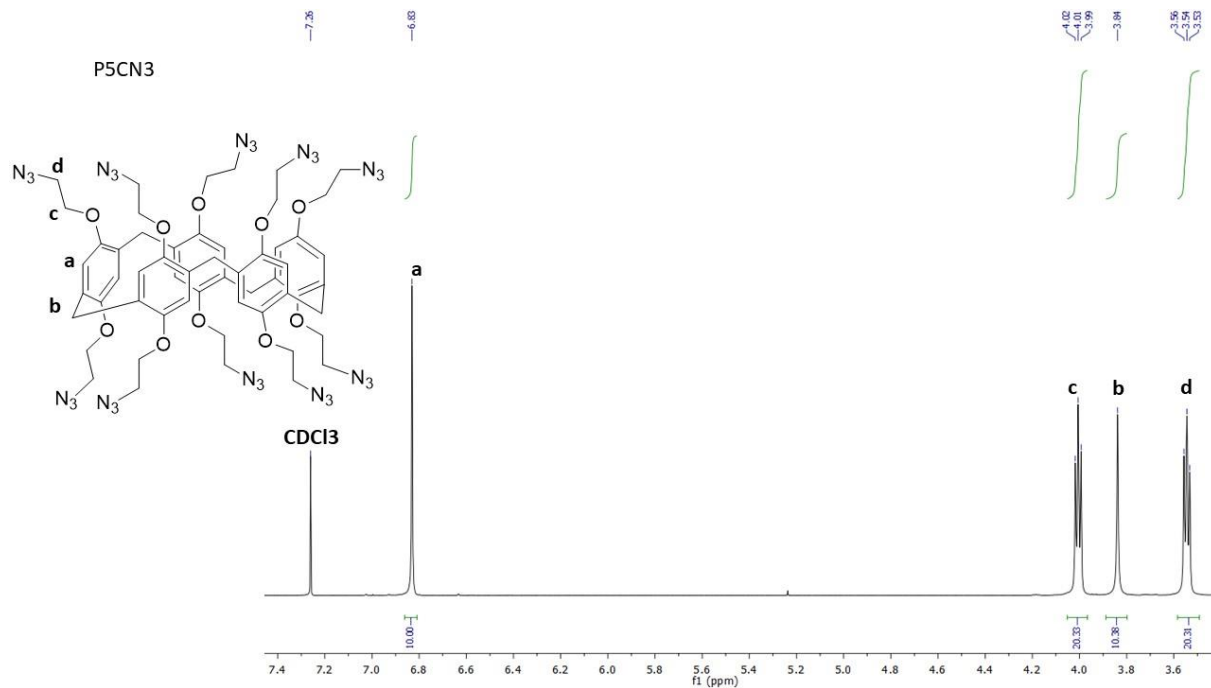


Figura 38: ¹H-RMN de P5CN₃

¹³C-RMN

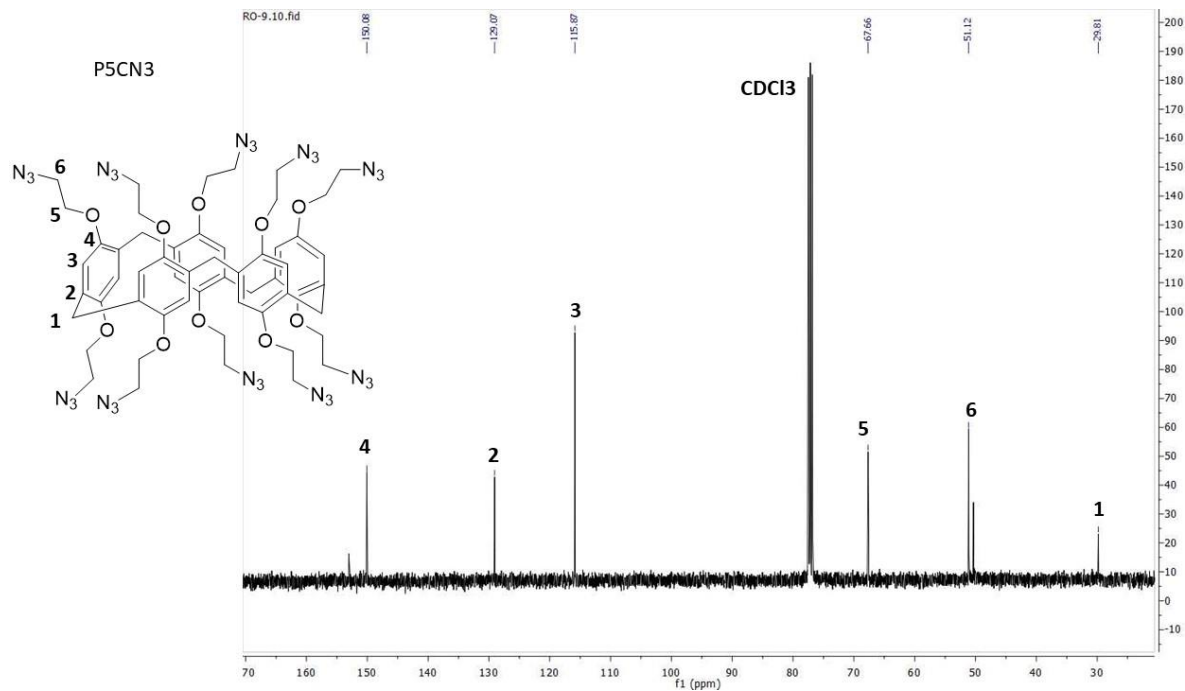


Figura 39: ¹³C-RMN de P5CN₃

P5CN

¹H-RMN

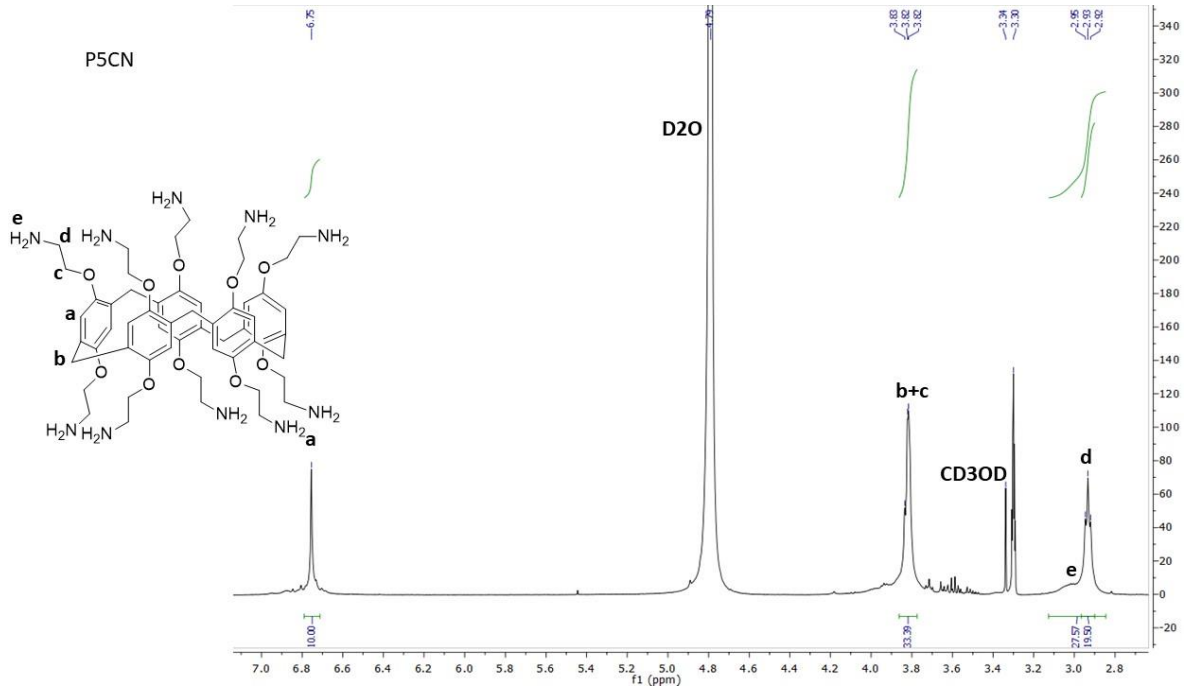


Figura 40: ¹H-RMN de P5CN

¹³C-RMN

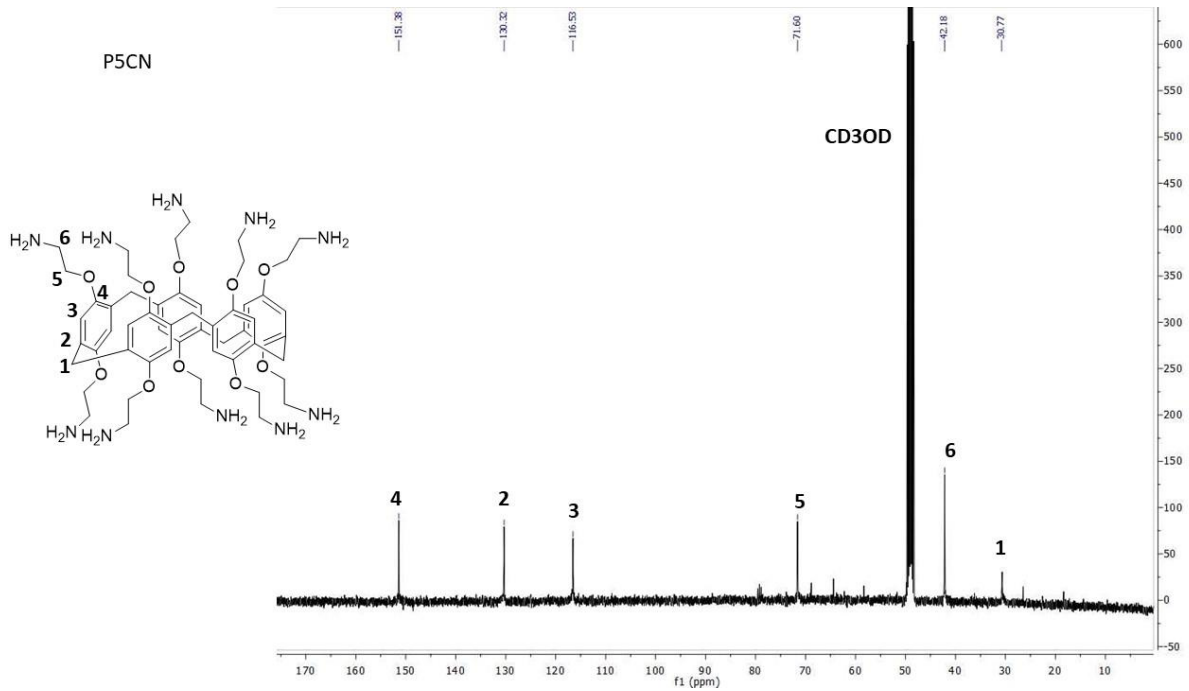


Figura 41: ¹³C-RMN de P5CN

P5CNC₁₁

¹H-RMN

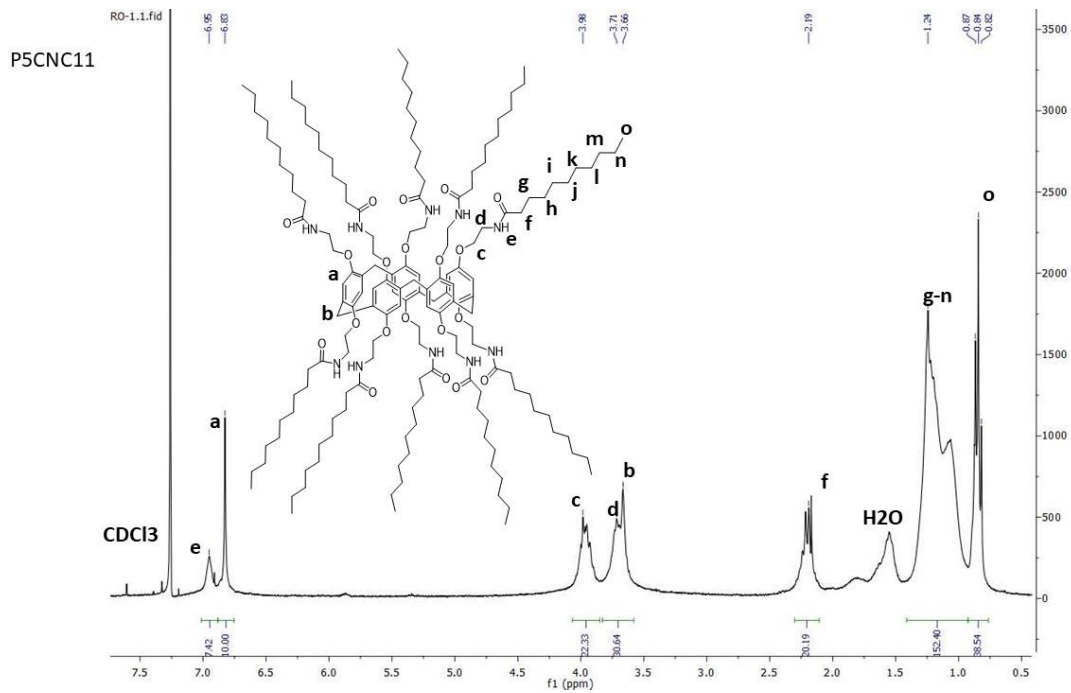


Figura 42: ¹H-RMN de P5CNC₁₁

¹³C-RMN

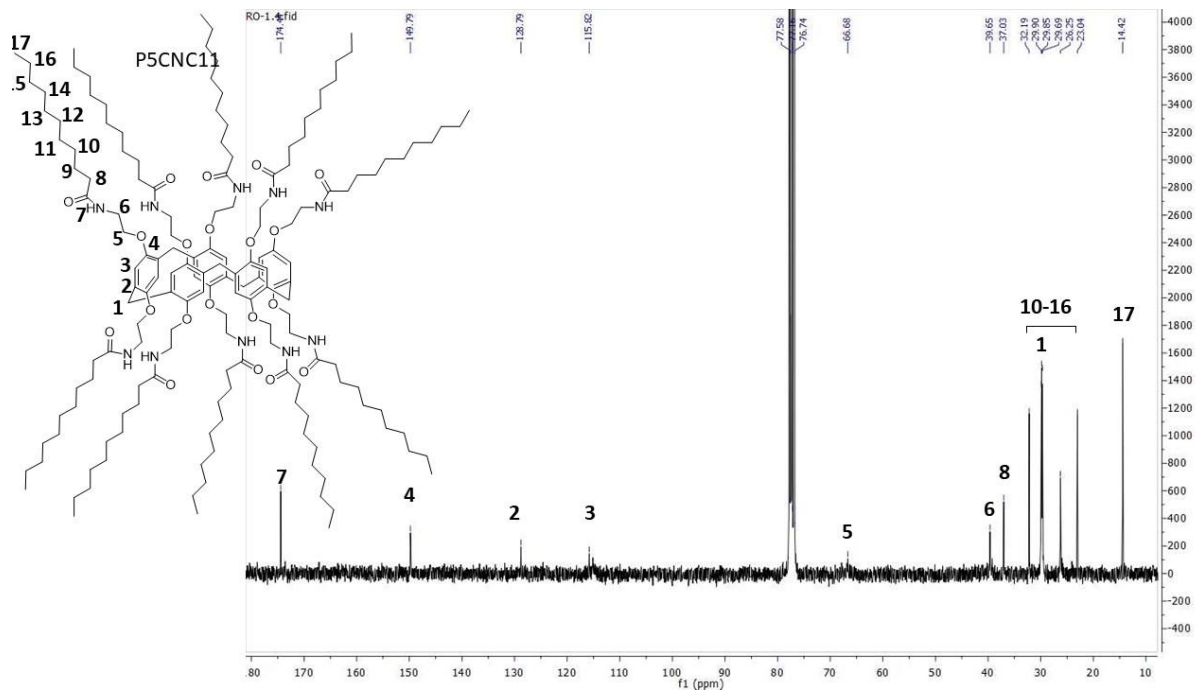


Figura 43: ¹³C-RMN de P5CNC₁₁

DSC

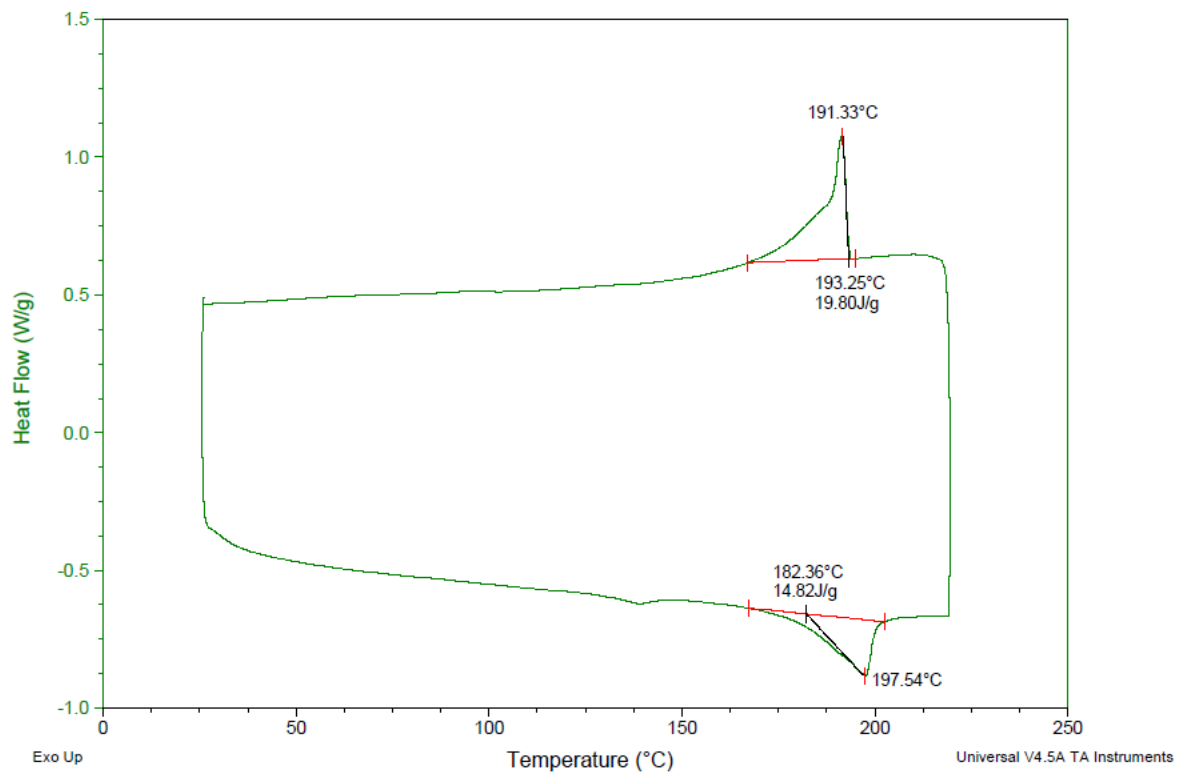


Figura 44: DSC de P5CNC₁₁

TGA

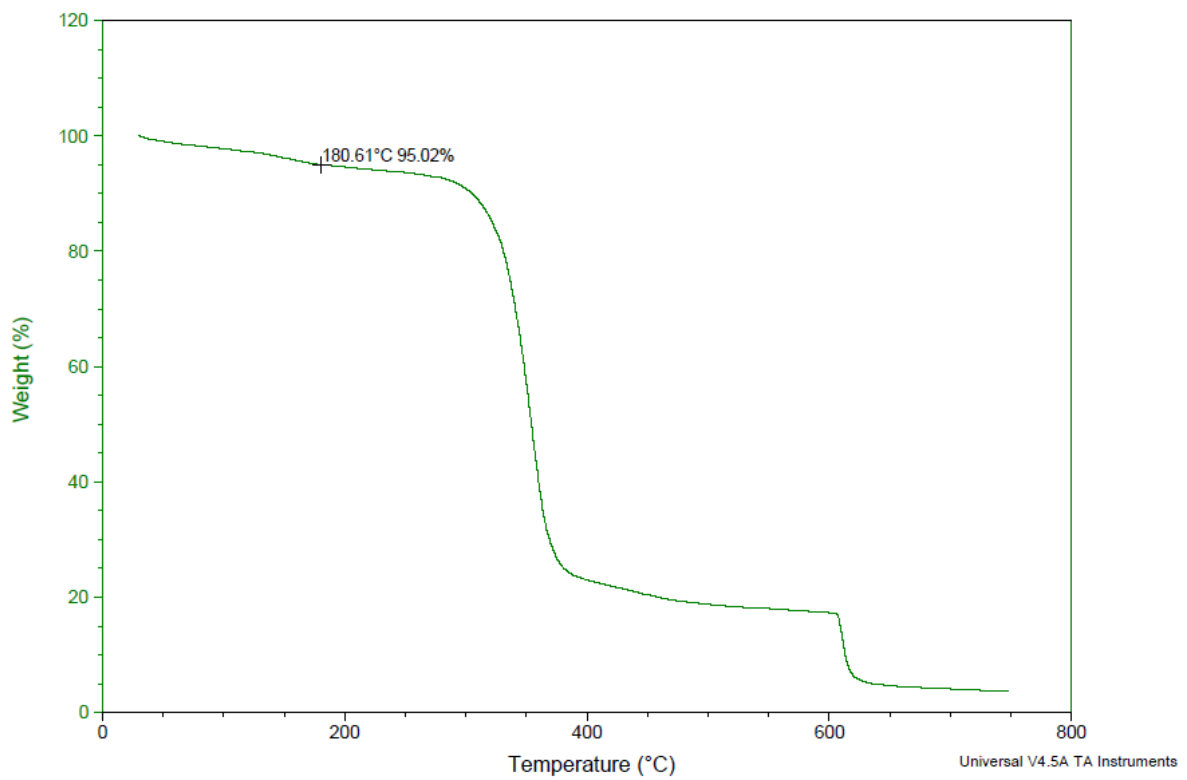
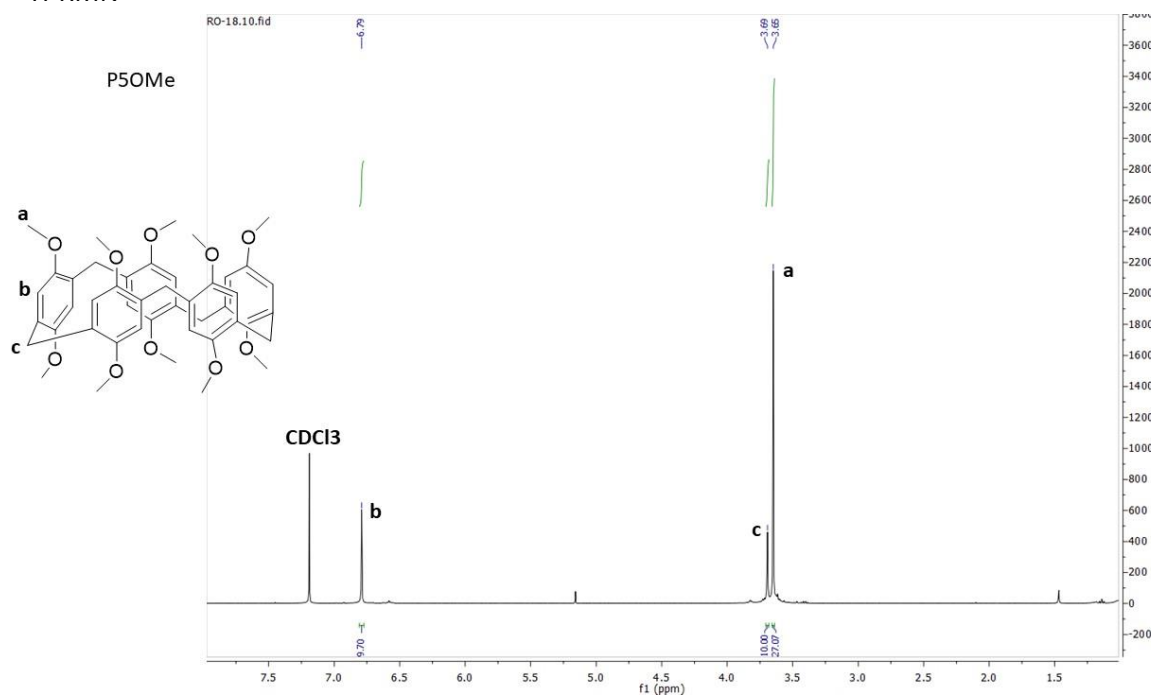


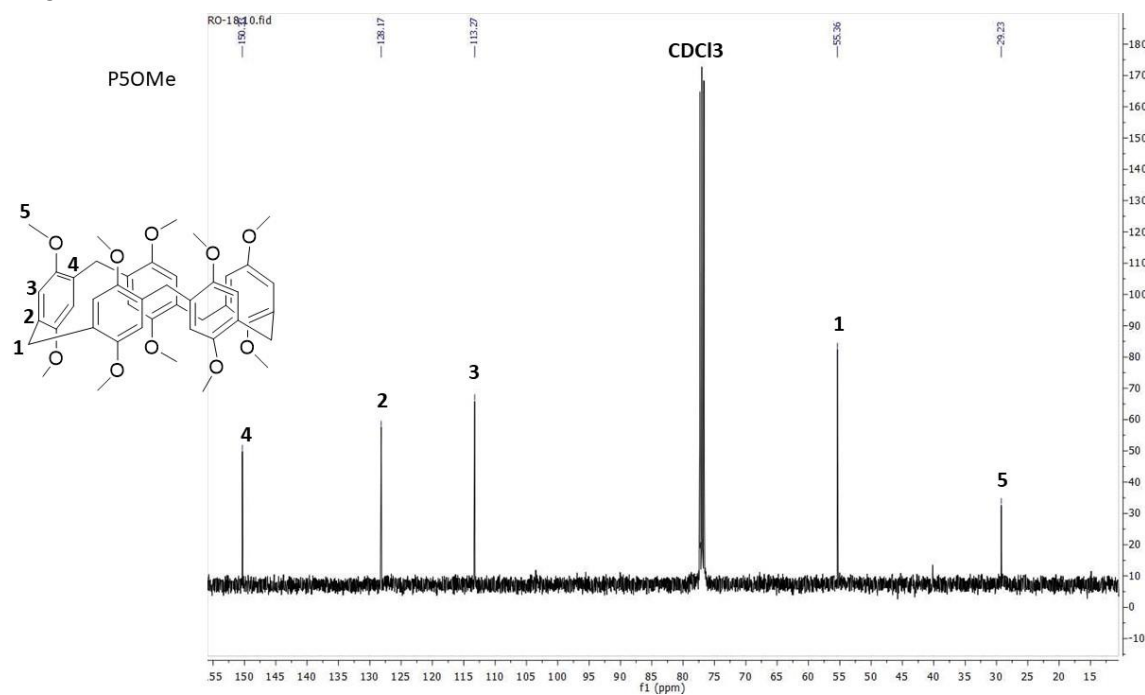
Figura 45: TGA de P5CNC₁₁

P5OMe

¹H-RMN



¹³C-RMN



P5OH

¹H-RMN

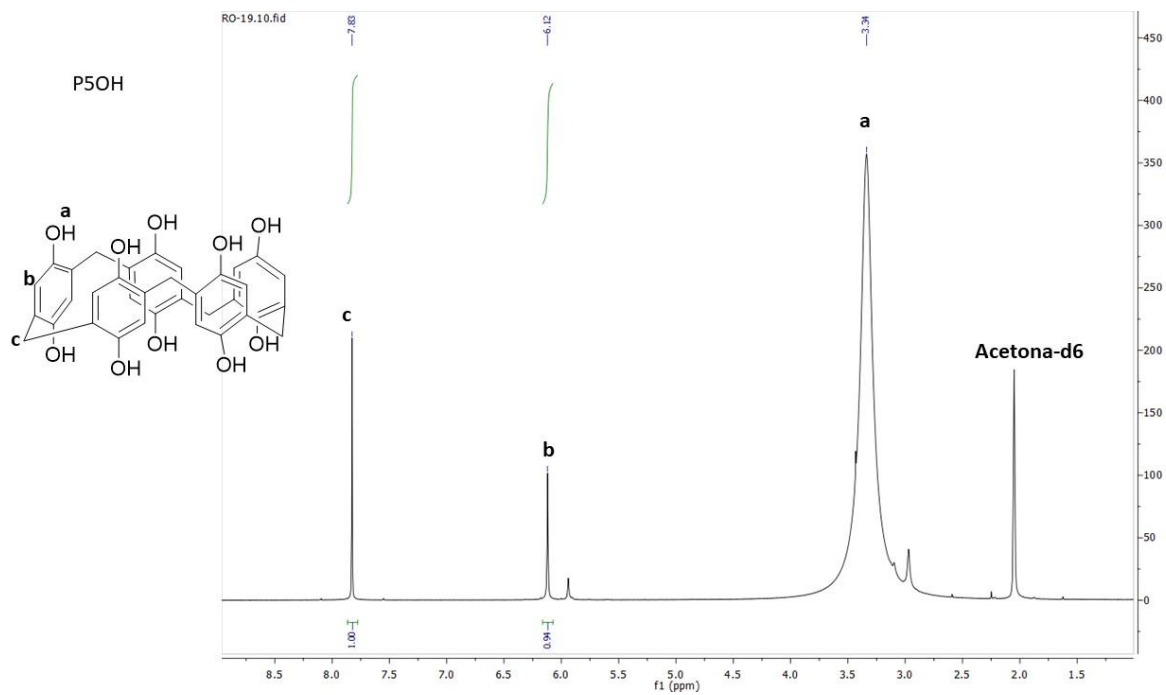


Figura 48: ¹H-RMN de P5OH

¹³C-RMN

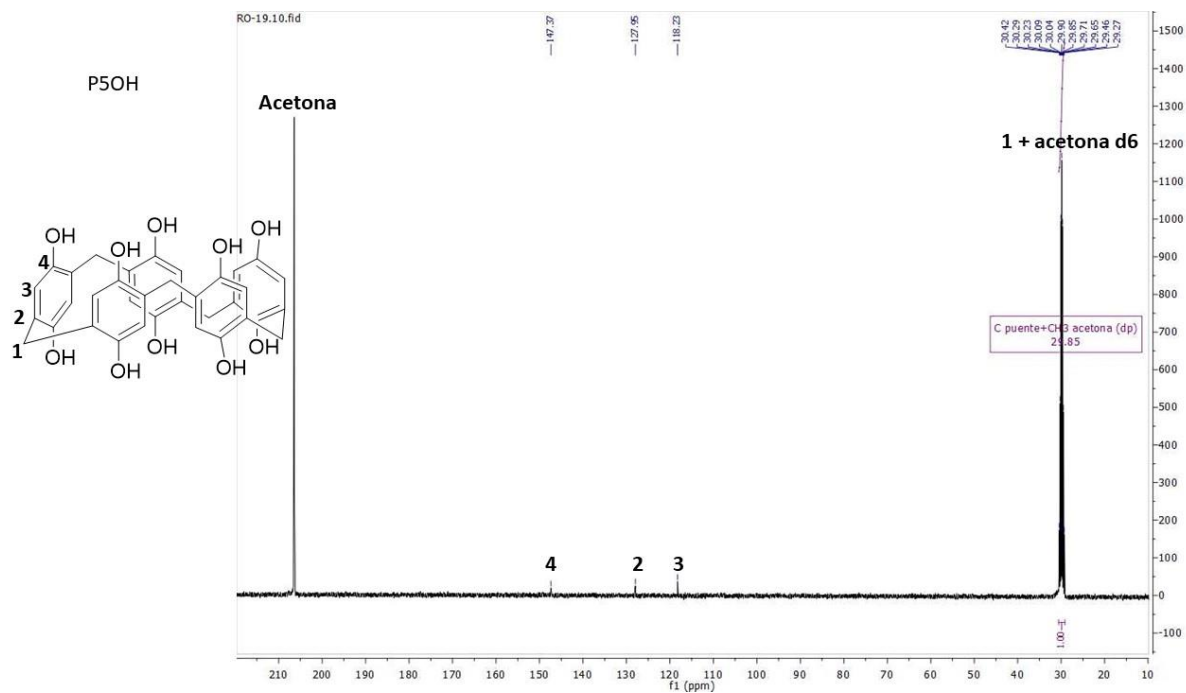


Figura 49: ¹³C-RMN de P5OH

P5OC₁₁

¹H-RMN

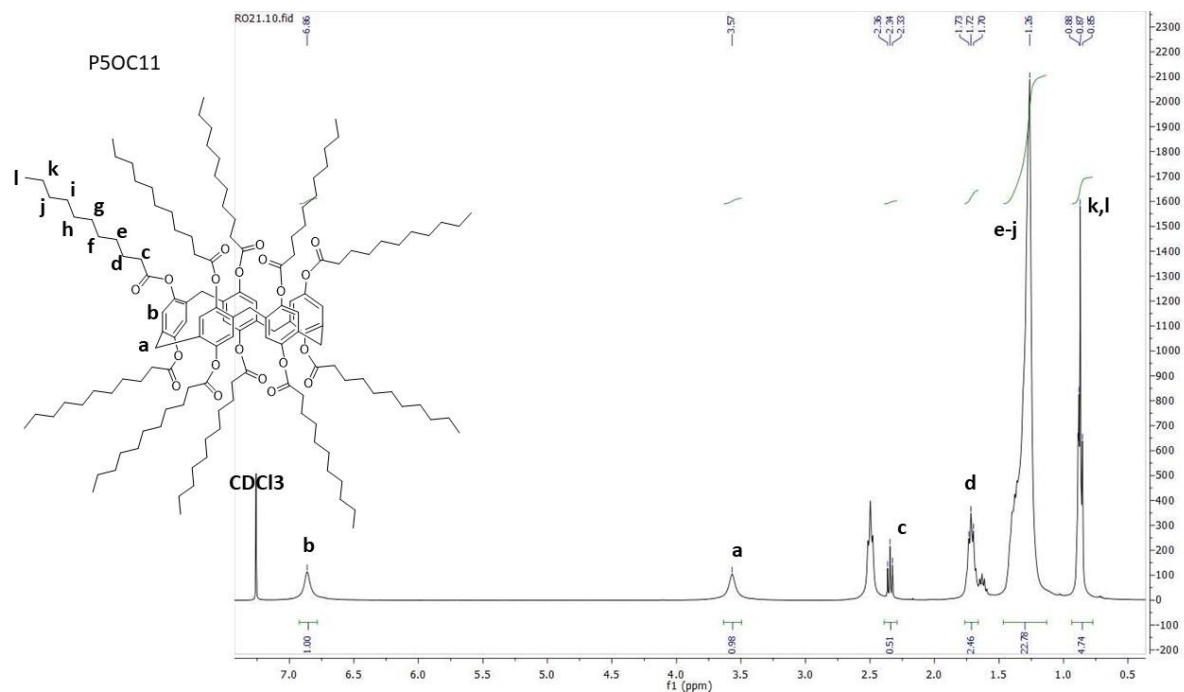


Figura 50: ¹H-RMN de P5OC₁₁

¹³C-RMN

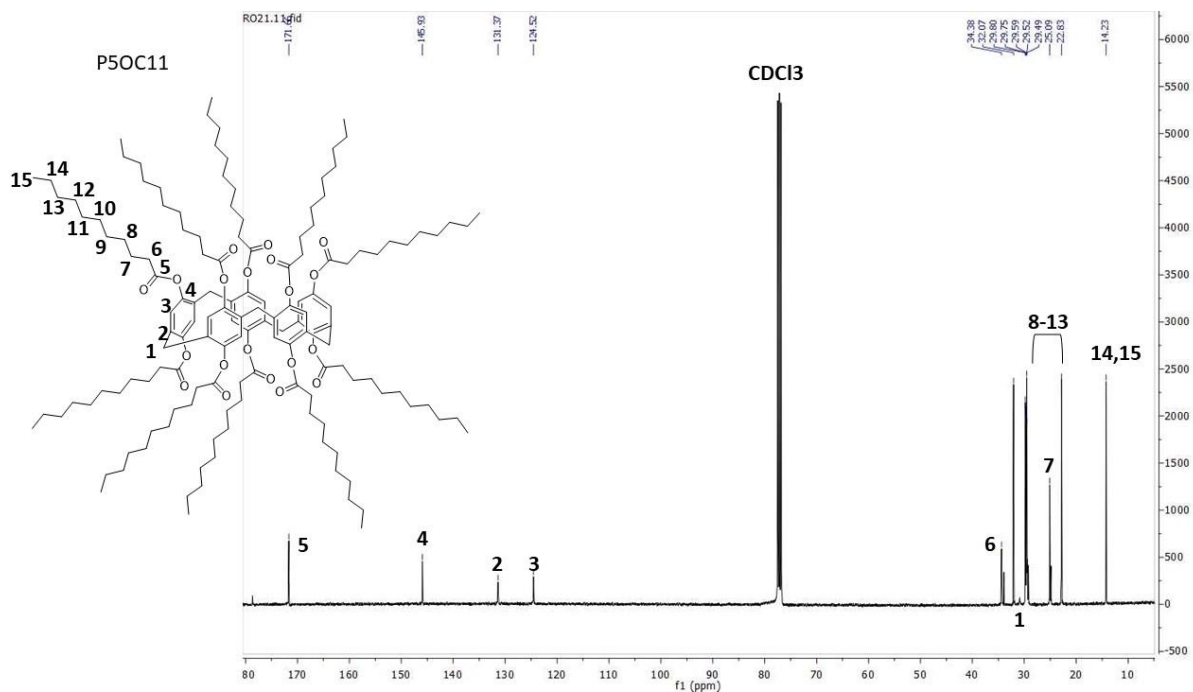


Figura 51: ¹³C-RMN de P5OC₁₁

DSC

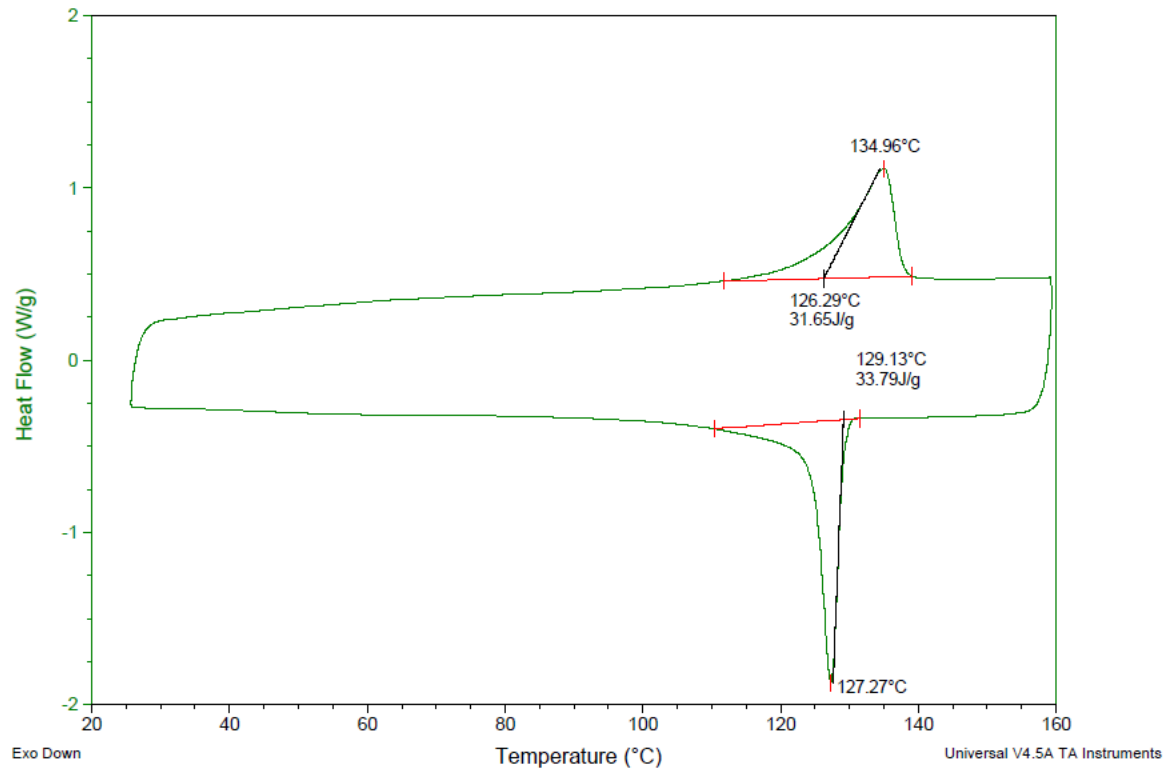


Figura 52: DSC de P5OC₁₁

TGA

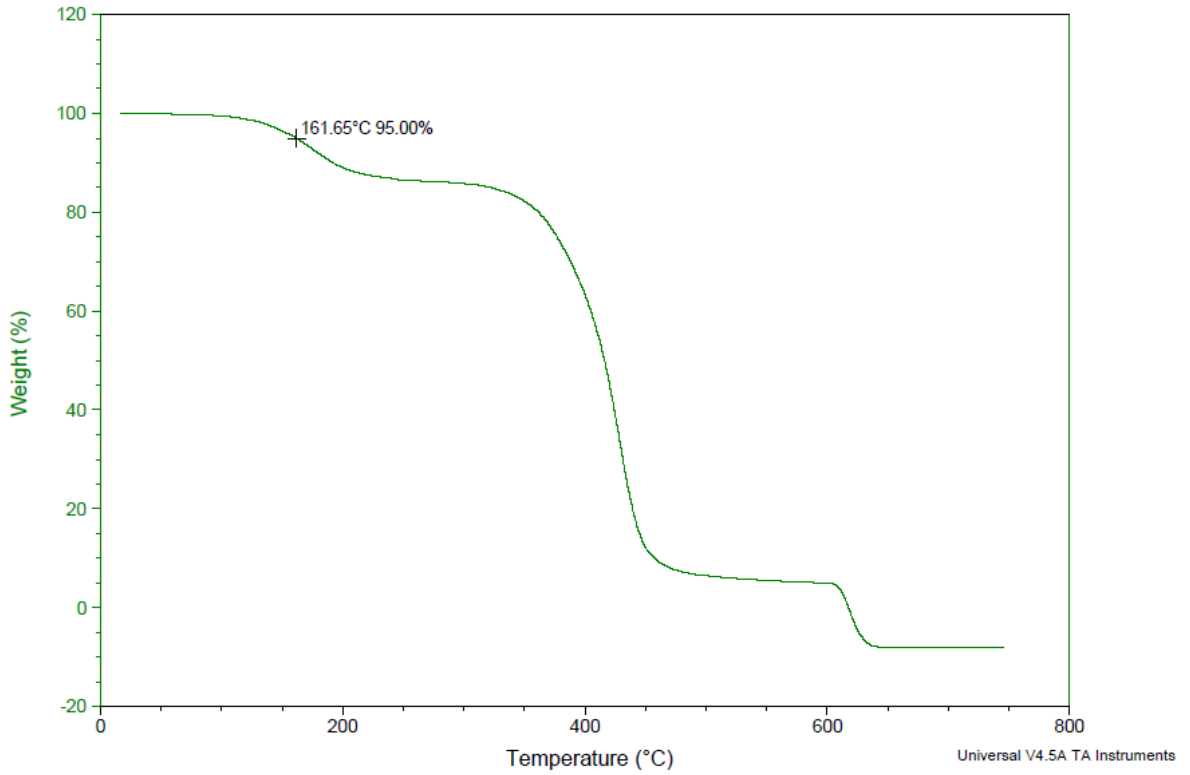


Figura 53: TGA de P5OC₁₁

P5OC₁₁ + NA

¹H-RMN

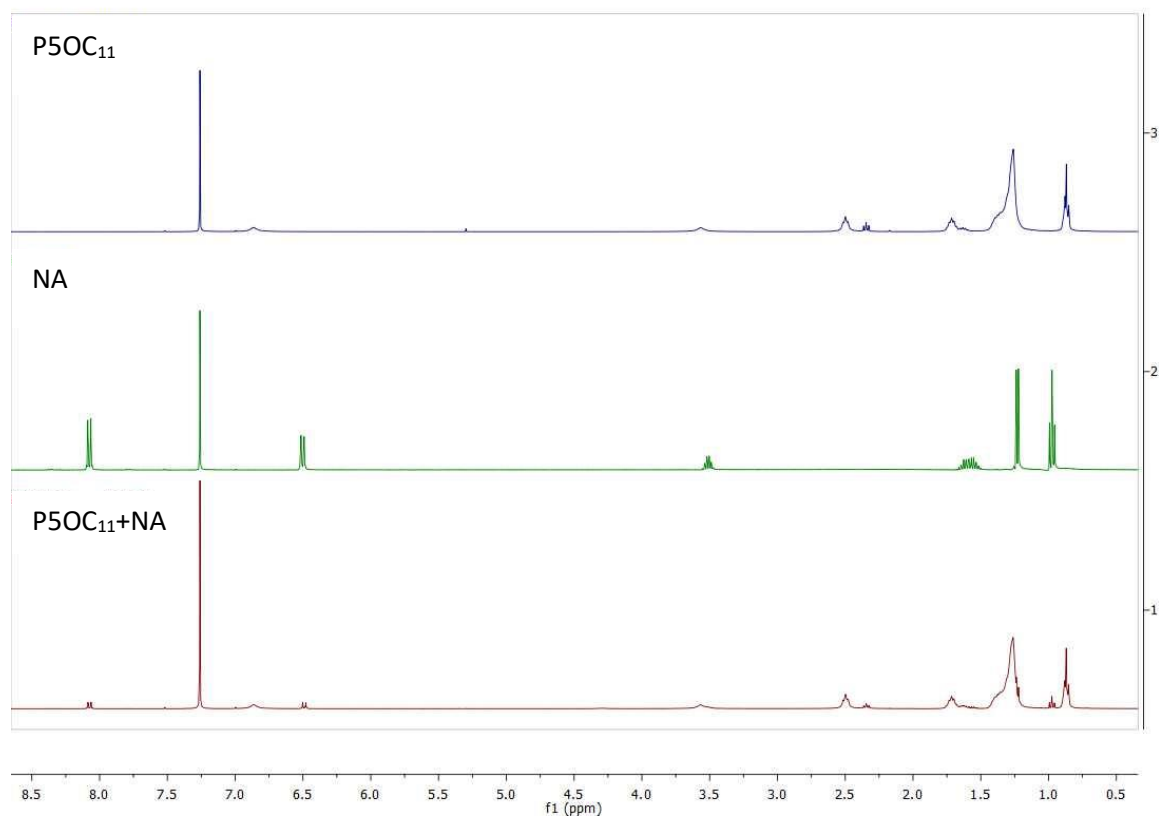


Figura 54: ¹H-RMN de P5OC₁₁+NA

IR

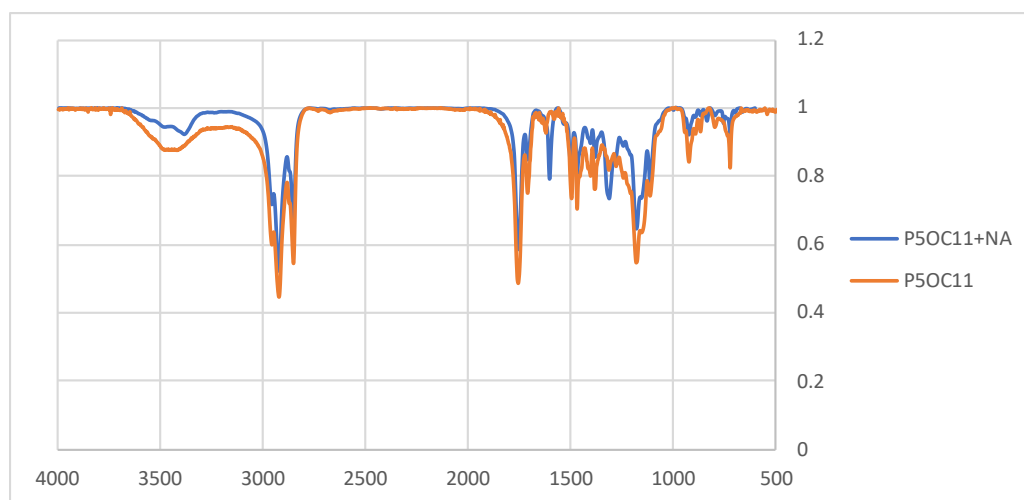


Figura 55: IR de P5OC₁₁+NA

Espectro de masas

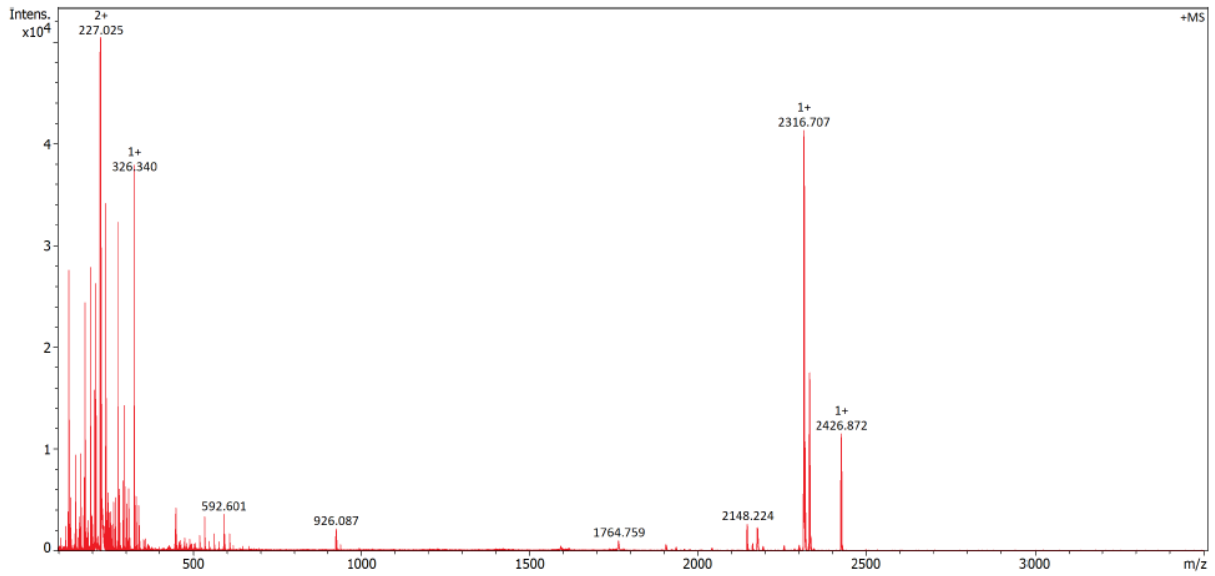


Figura 56: Masas de P5OC₁₁+NA

DSC

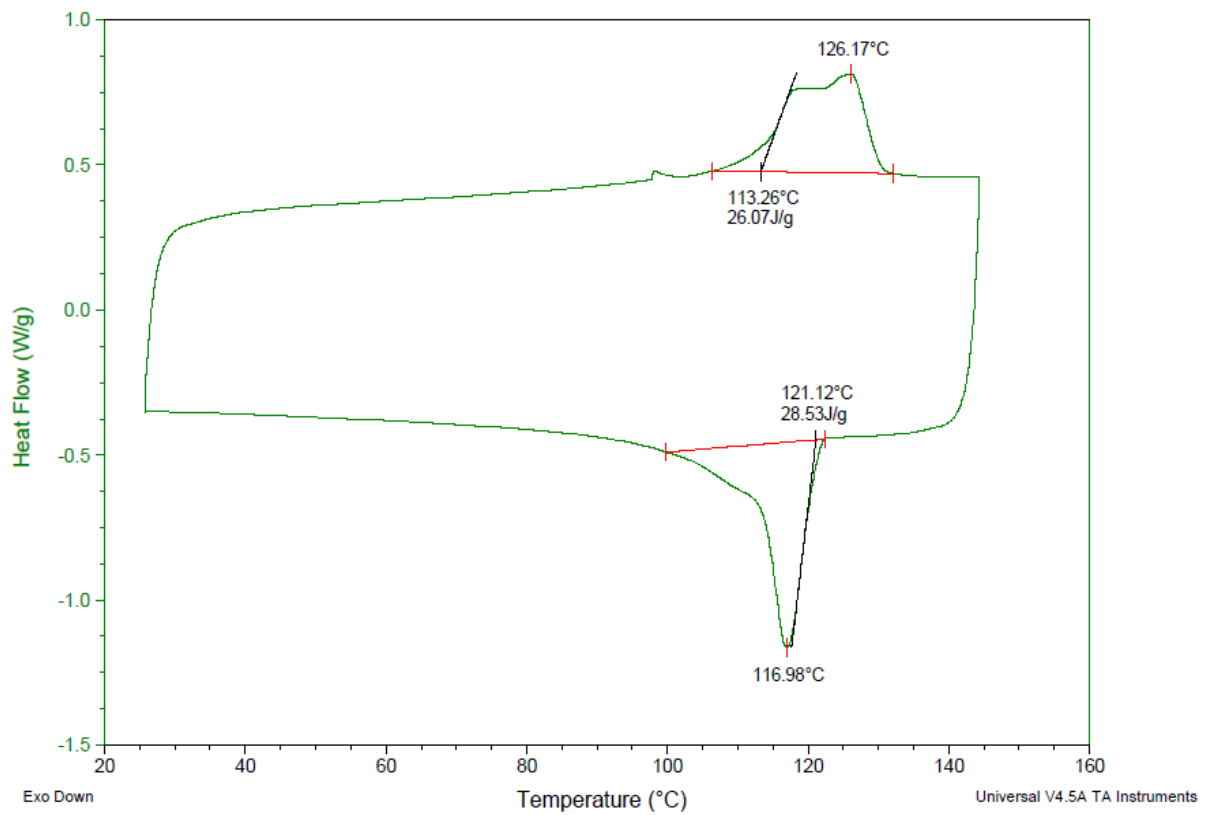


Figura 57: DSC de P5OC₁₁+NA

TGA

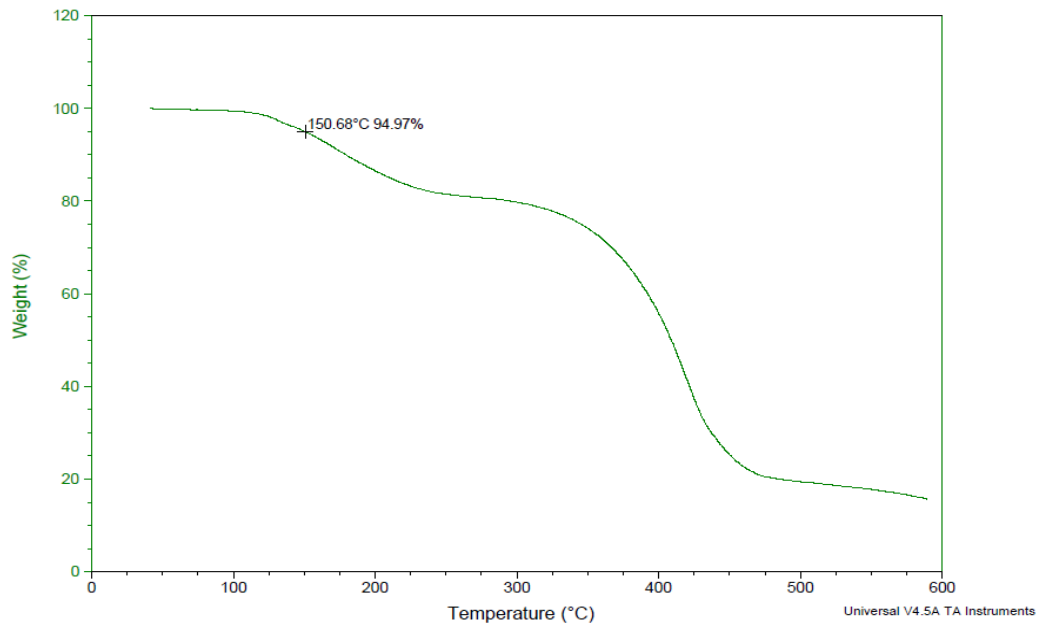


Figura 58: TGA de P5OC₁₁+NA

P5OC₁₁ + AA

¹H-RMN

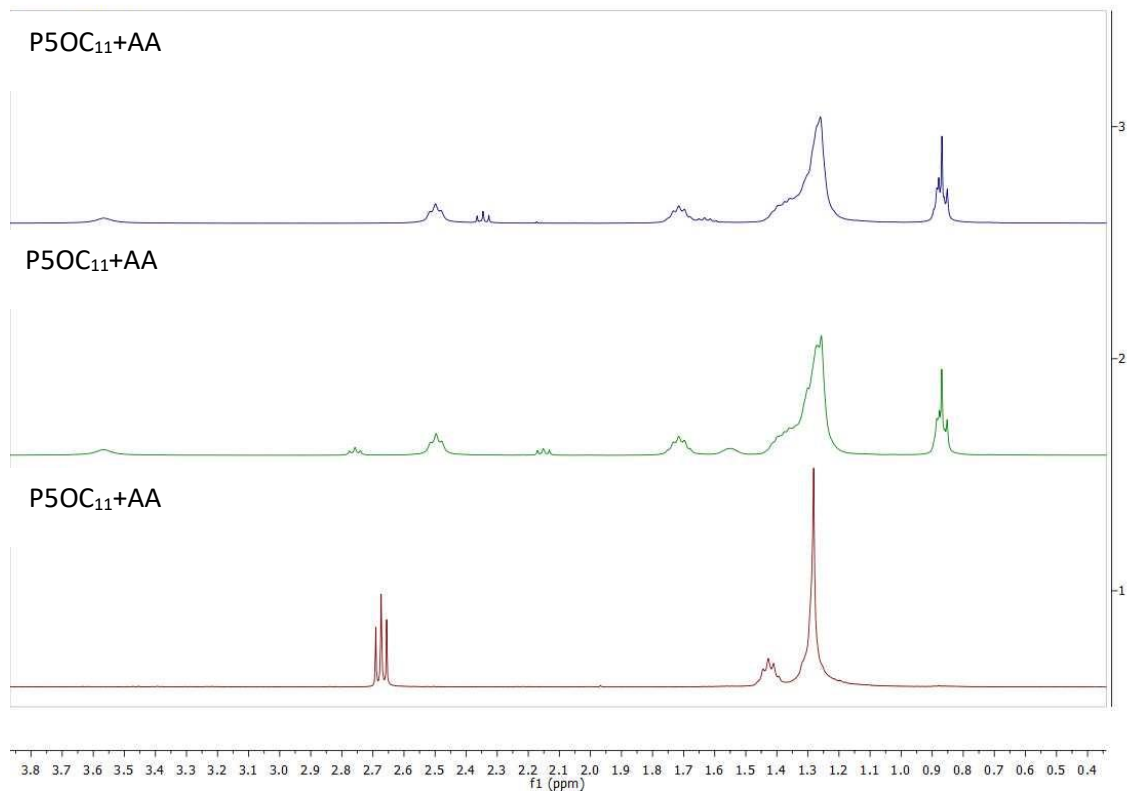


Figura 59: ¹H-RMN de P5OC₁₁+AA

IR

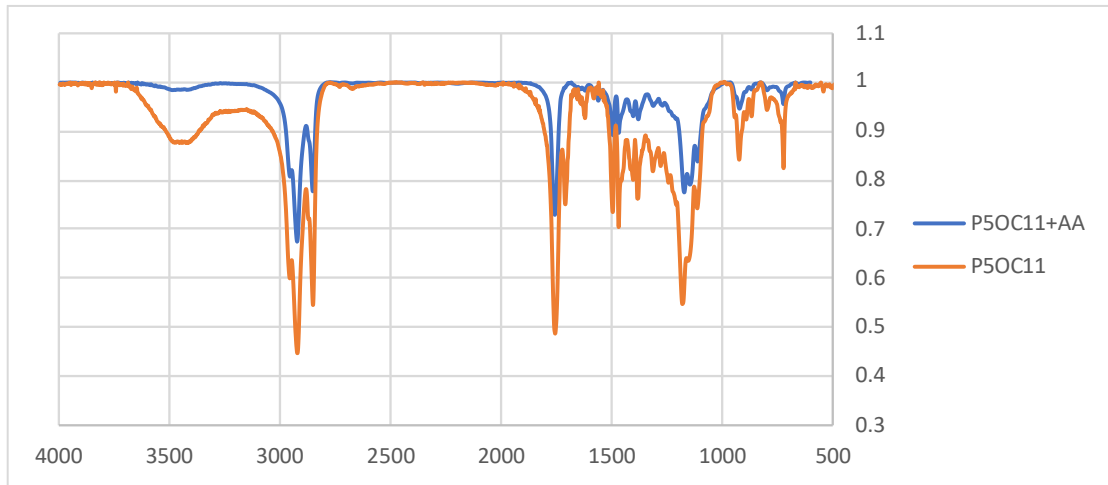


Figura 60: IR de P5OC₁₁+AA

DSC

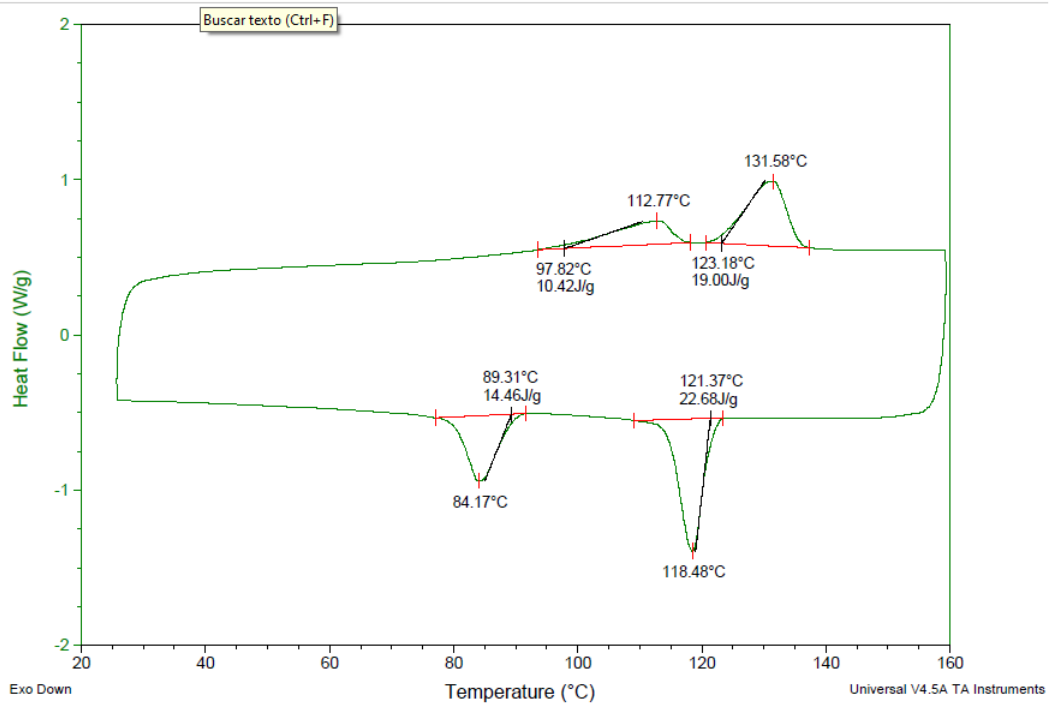


Figura 61: DSC de P5OC₁₁+AA

TGA

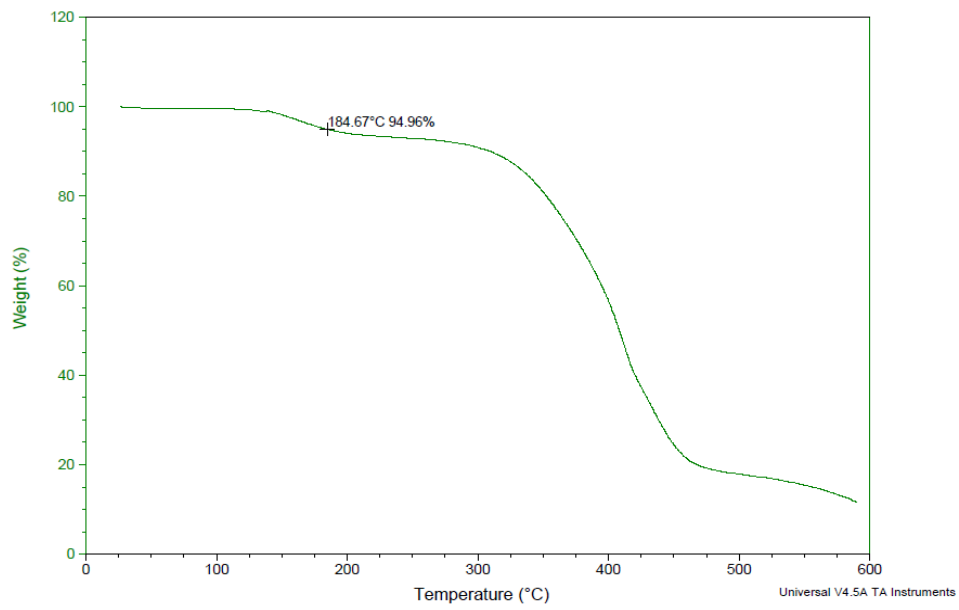


Figura 62: TGA de P5OC₁₁+AA

P5OC₁₁ + NBr

¹H-RMN

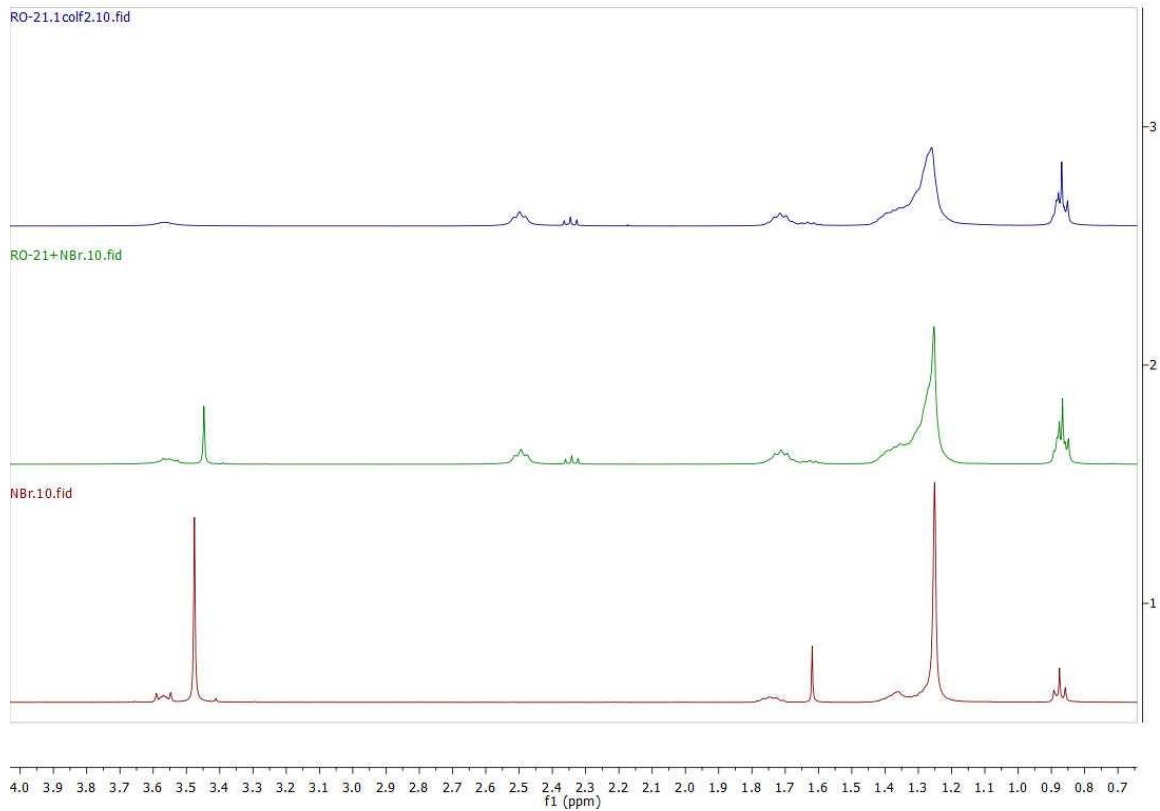


Figura 63: ¹H-RMN de P5OC₁₁+NBr

IR

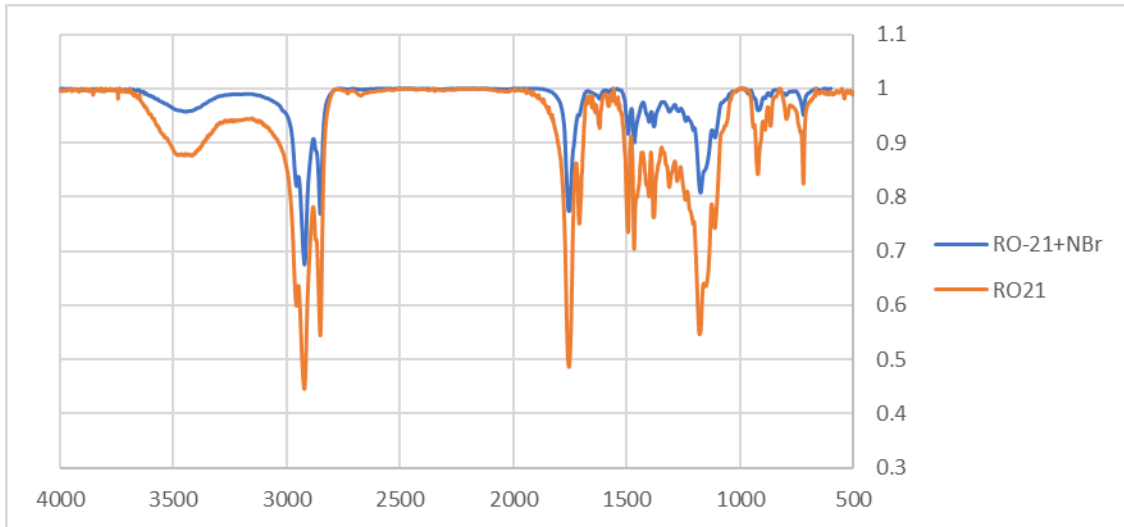


Figura 64: IR de P5OC₁₁+NBr

DSC

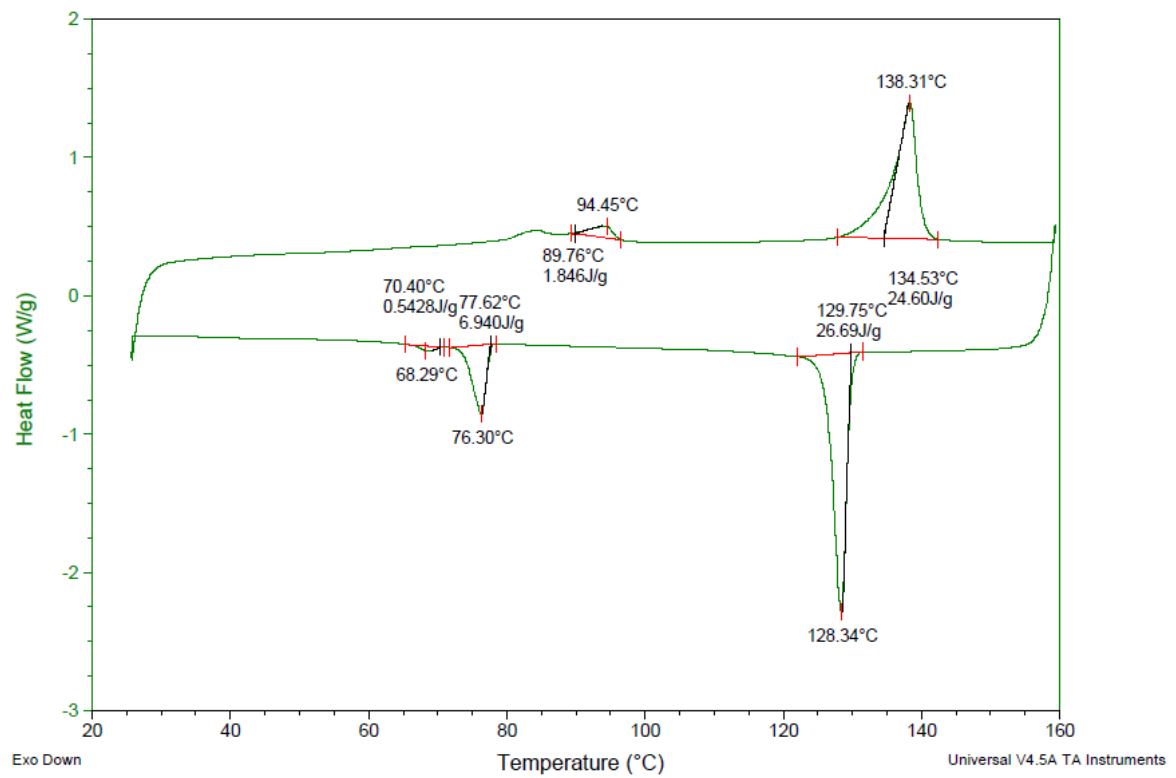


Figura 65: DSC de P5OC₁₁+NBr

TGA

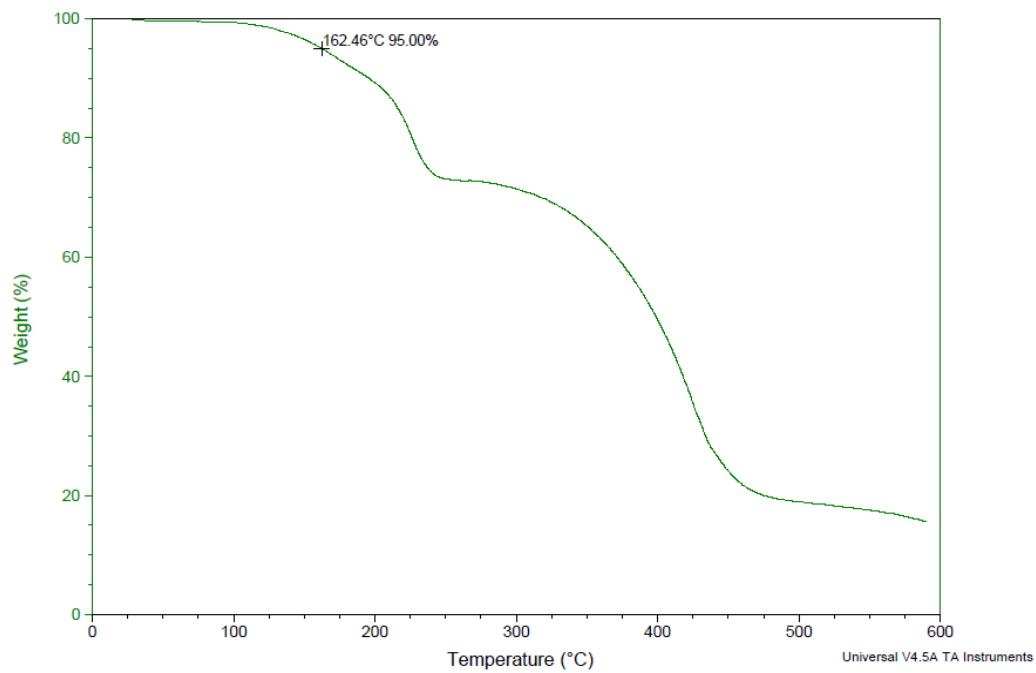


Figura 66: TGA de P5OC₁₁+NBr

P5OC₁₁ + BrBr

¹H-RMN

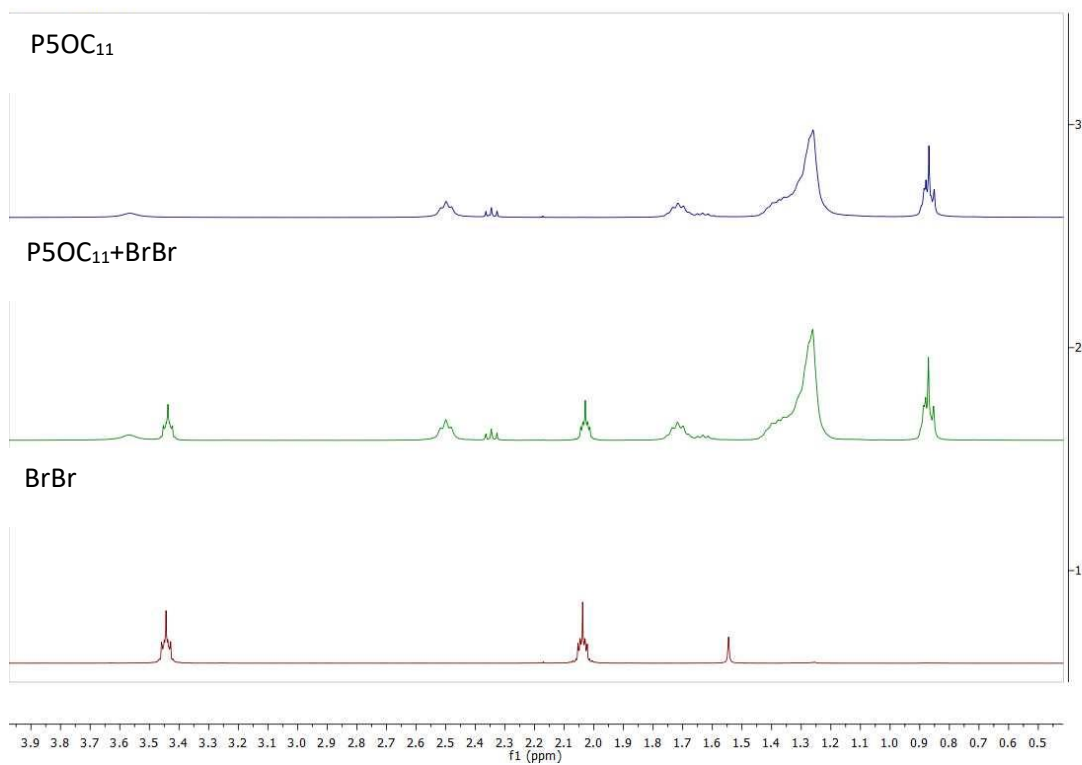


Figura 67: ¹H-RMN de P5OC₁₁+BrBr

IR

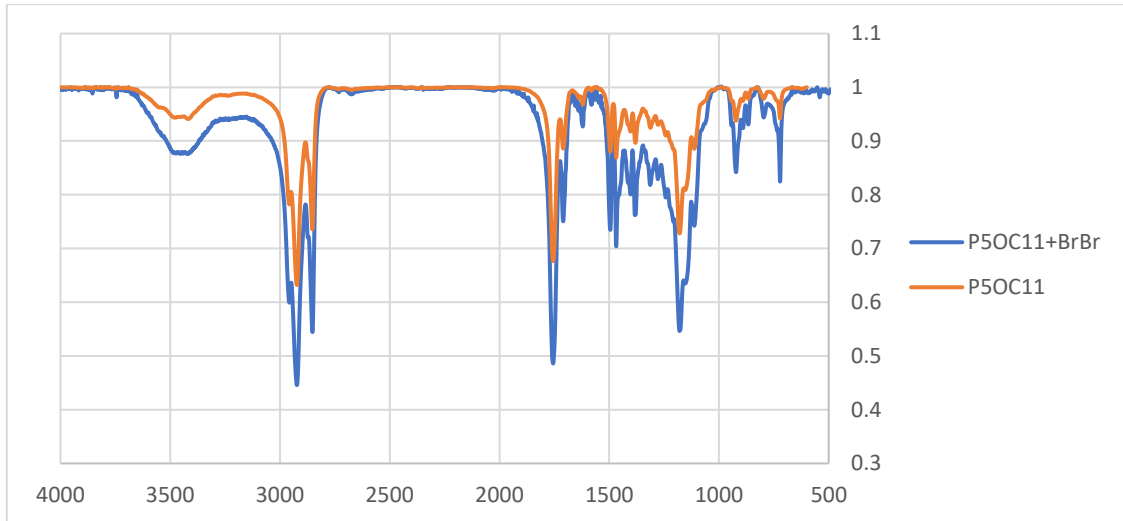


Figura 68: IR de P5OC₁₁+BrBr

Espectro de masas

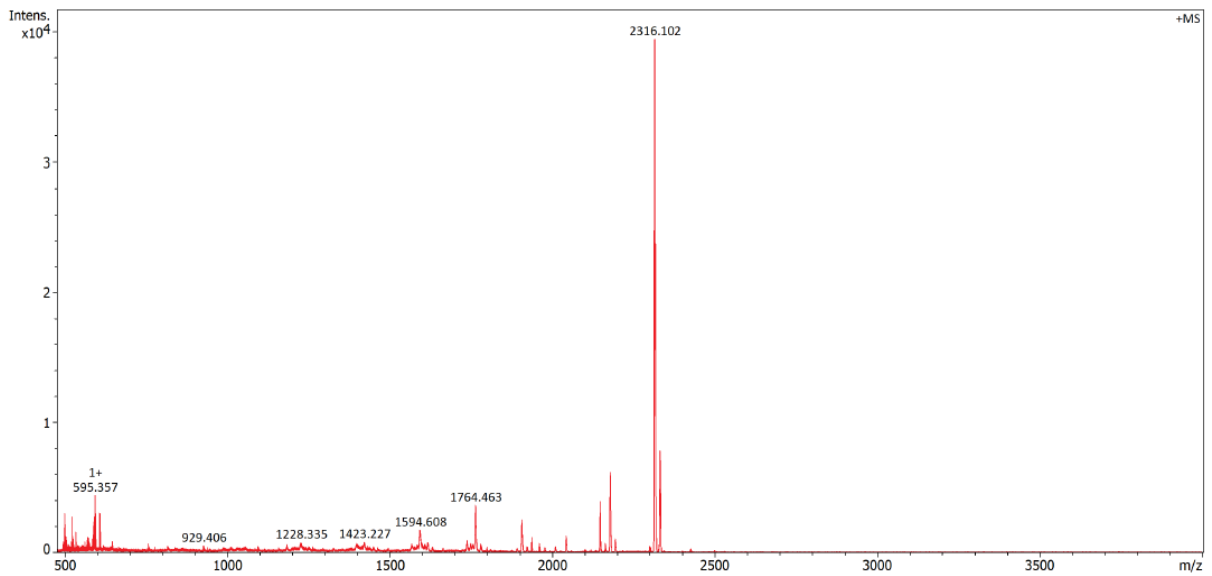


Figura 69: Masas de P5OC₁₁+BrBr

DSC

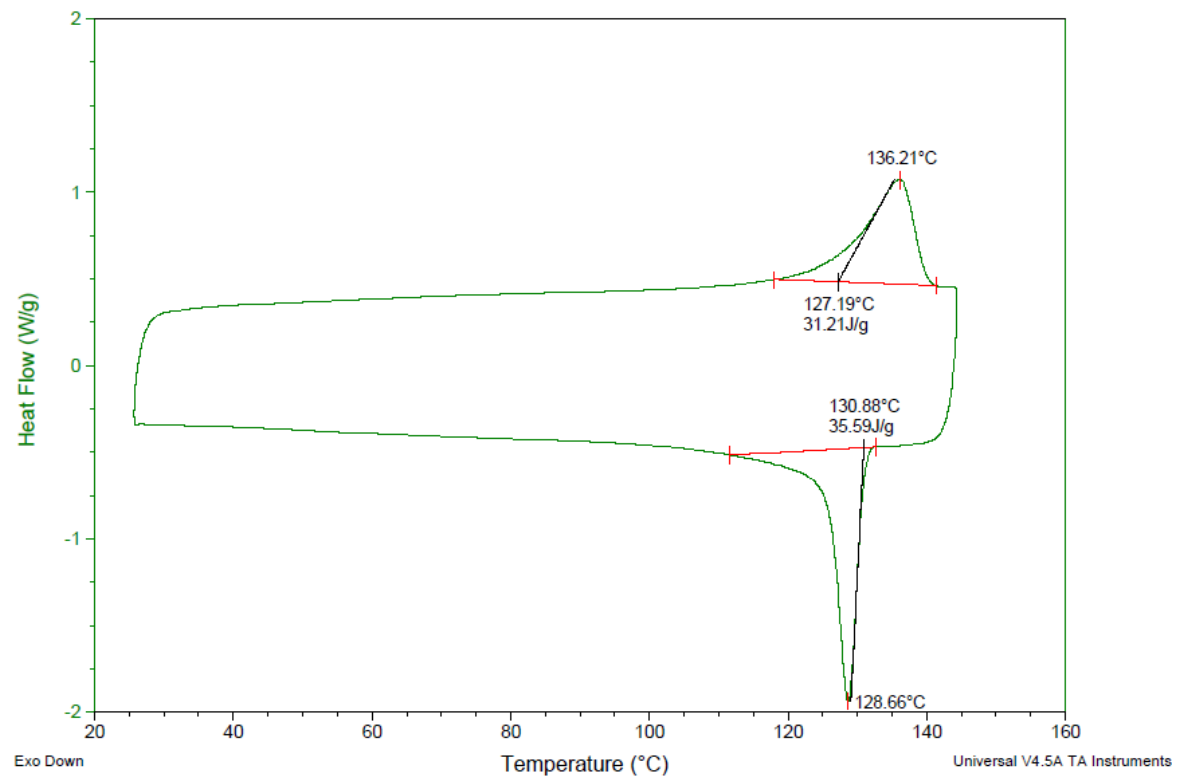


Figura 70: DSC de P5OC₁₁+BrBr

TGA

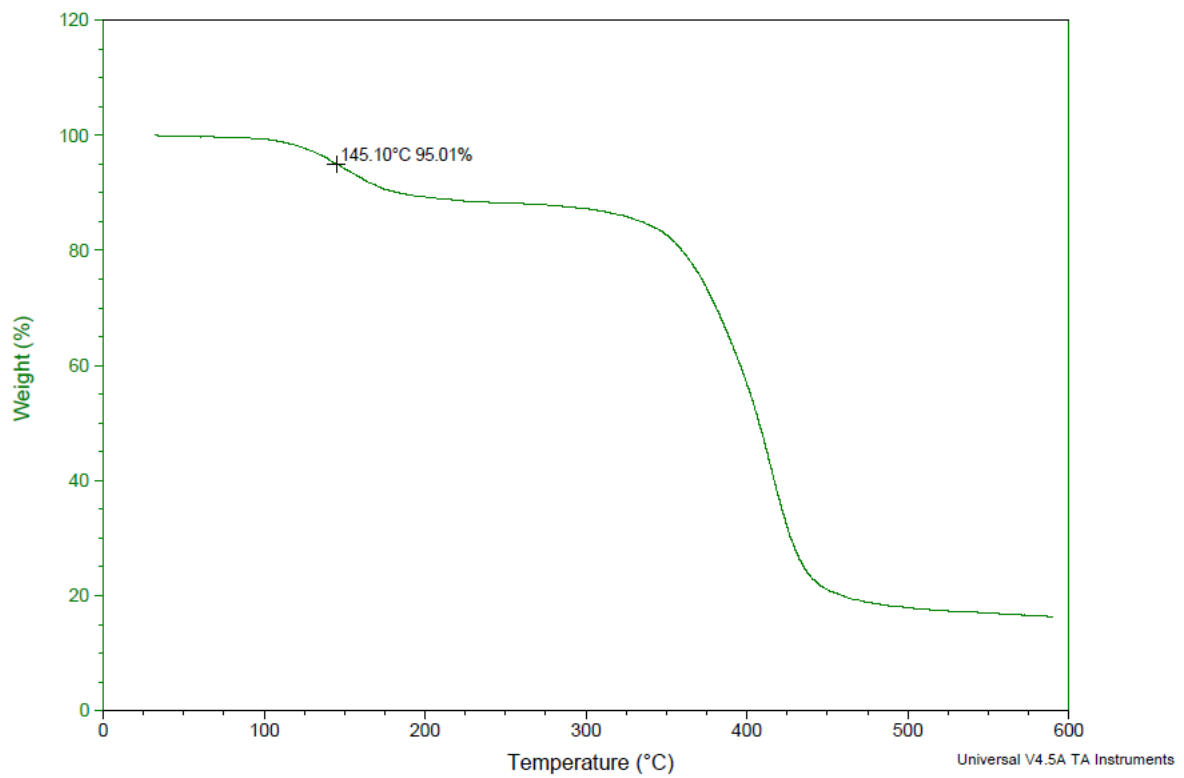


Figura 71: TGA de P5OC₁₁+BrBr