

COMPLEJOS SUPRAMOLECULARES CRISTAL LÍQUIDO FORMADOS POR MELAMINA Y ÁCIDOS PORTADORES DE TRIFENILENO

MARÍA GIL GRASA

Directoras: Raquel Giménez y Teresa Sierra

Trabajo de Fin de Grado (TFG) en Química

Curso 2016/17

Dpto. Química orgánica

Grupo de Cristales Líquidos y Polímeros

Universidad de Zaragoza

RESUMEN

En este trabajo se ha llevado a cabo la preparación de complejos supramoleculares que contienen trifenileno con el objetivo de obtener nuevos cristales líquidos semiconductores. Los complejos supramoleculares están formados por la interacción mediante enlaces de hidrógeno entre un ácido benzoico portador de trifenileno y un derivado de melamina en estequiometría 1:1, dando lugar a una estructura como la representada en la Figura 1. Se ha realizado una síntesis multietapa para obtener dos ácidos benzoicos portadores de trifenileno que difieren en la longitud de las cadenas alcoxílicas, siendo de 4 o 6 átomos de carbono.

El estudio de la formación de los enlaces de hidrógeno de los compuestos supramoleculares se ha realizado por resonancia magnética nuclear de protón y mediante espectroscopía infrarroja.

Las propiedades térmicas se han estudiado y caracterizado mediante microscopía óptica con luz polarizada que indica la posible formación de mesofases en el material y mediante calorimetría diferencial de barrido que confirma su existencia dando temperaturas y entalpías de las transiciones de fase. A partir de estos estudios se ha confirmado que los complejos formados tienen propiedades cristal líquido.

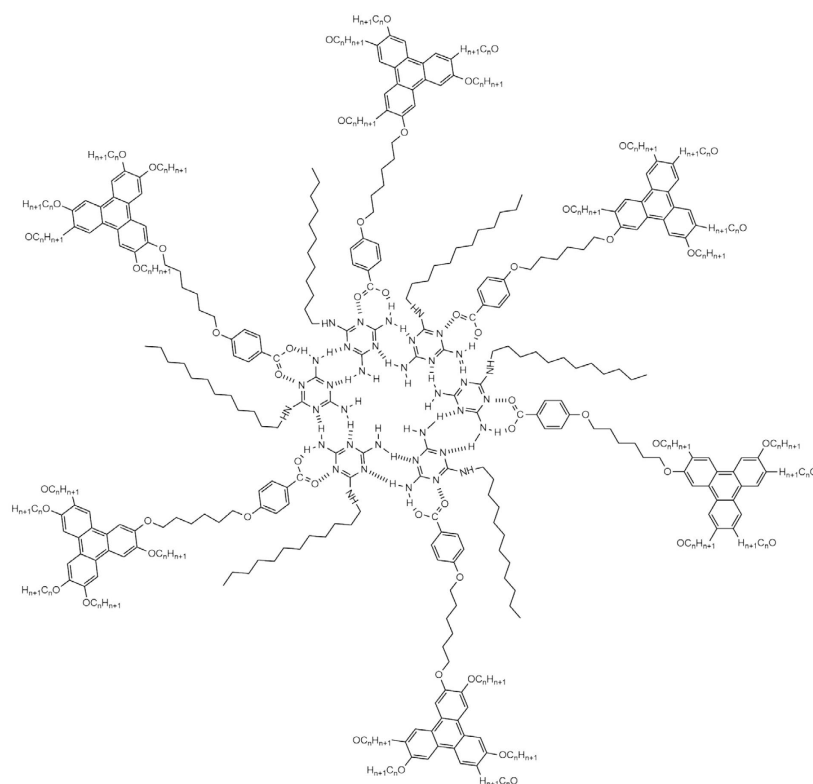


Figura 1 Complejos finales en estequiometría 1:1, siendo $n=4,6$

ABSTRACT

This work is about the synthesis of supramolecular complexes which contain triphenylene in order to obtain new semiconductor liquid crystals. Supramolecular complexes are formed by the interaction through hydrogen bonds between a benzoic acid carrying triphenylene and a melamine derivative in a ratio 1:1, giving place to a structure as the one represented in Figure 1. A multistep synthesis has been done to obtain two benzoic acids carriers of triphenylene that differ in the length of the alkoxy chains, from 4 or 6 carbon atoms.

The formation of hydrogen bonds in the supramolecular compounds has been studied by infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance.

The thermal properties have been studied and characterized by optical polarized optical microscopy, which indicates whether a mesophase is formed, and by differential scanning calorimetry, which confirms mesophase formation giving temperatures and enthalpies of the corresponding phase transitions. From these studies has been confirmed that the complexes have liquid crystal properties.

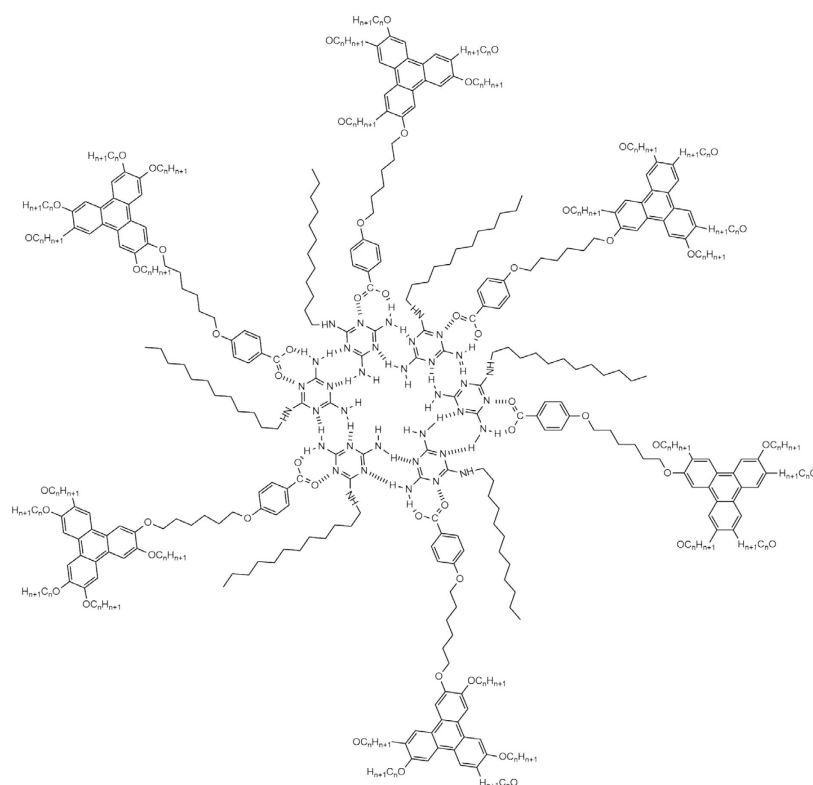


Figure 1: final complex in a ratio 1:1, where $n = 4, 6$

ABREVIATURAS

CCF	Cromatografía de capa fina
CL	Cristal Líquido
d	Doblete
DMF	N, N-dimetilformamida
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
IR	Espectroscopía infrarroja
m	Multiplete
M	N-dodecilmelamina o 2,4-diamino-6-dodecilamino-1,3,5-triazina
MOP	Microscopía óptica con luz polarizada
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
t	Triplete
TPC ₄	2,3,6,7,10,11-hexabutoxitrifeníleno
TPC ₆	2,3,6,7,10,11-hexahexiloxitrifeníleno
TPC ₁₀	2,3,6,7,10,11-hexadeciloxitrifeníleno
TTT	Tris[2,4,6-(1,2,3-triazol-4-il)]-1,3,5-triazina

ÍNDICE

1. Introducción	7
1.1 Cristales líquidos y aplicaciones	7
1.2 Cristales líquidos supramoleculares. Enlace de hidrógeno.	9
2. Antecedentes	9
3. Objetivos y planteamiento	12
4. Resultados y discusión	13
4.1 Esquema de síntesis.	13
4.2 Estudio de la formación de los enlaces de Hidrógeno	15
4.3 Propiedades térmicas	19
4.3.1. Estudio de las propiedades térmicas de los ácidos precursores	19
4.3.2. Estudio de las propiedades térmicas de los complejos finales	20
5. Parte experimental	23
5.1 Preparación de los compuestos 1 y 2	23
5.2 Preparación del compuesto 3	23
5.3 Preparación del compuesto 4	24
5.4 Preparación del compuesto 5	24
5.5 Preparación del compuesto 6	24
5.6 Preparación de los compuestos 7, 8, 9 y 10	25
5.7 Preparación de los complejos 11 y 12	25
6. Conclusiones	27
ANEXOS	28
ANEXO 1: TÉCNICAS E INSTRUMENTACIÓN	29
ANEXO 2: ESPECTROS	30

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Cristales líquidos y aplicaciones.

Los cristales líquidos (CL¹) son un tipo especial de agregación de la materia donde encontramos propiedades de la fase sólida y líquida. En un sólido cristalino las moléculas ocupan posiciones fijas y se orientan de manera específica unas respecto a otras, lo que produce que alguna de sus propiedades varíe en función de la dirección en la que se considere, lo que se denomina anisotropía. En un líquido, sin embargo, las moléculas están completamente desordenadas, lo que le confiere fluidez y es causante de la isotropía de sus propiedades (es decir, no depende de la dirección considerada). Así, un cristal líquido conjuga la facilidad de movimiento de los líquidos con la anisotropía de propiedades de los sólidos. Así por ejemplo, la anisotropía óptica es la causante de las diferentes texturas que se pueden observar en una capa delgada de cristal líquido al microscopio óptico entre polarizadores cruzados.

La fase cristal líquido puede aparecer por influencia del disolvente (CL liótropos) o por influencia de la temperatura (CL termótropos). Los CL termótropos, en los que se centra mi trabajo, suelen estar formados por moléculas con forma de varilla (CL Calamíticos) o moléculas con forma de disco (CL discóticos) como se puede ver en la figura 1.1.1. En este trabajo se han sintetizado específicamente estos últimos.

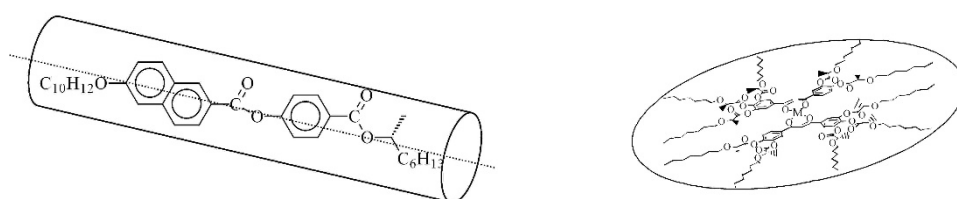


Figura 1.1.1: Ejemplo de CL calamítico y CL discótico

En función de las propiedades, los CL pueden utilizarse para diferentes aplicaciones. Entre ellas encontramos pantallas CL (CL Calamíticos), termómetros u otros sensores de temperatura-(aquellos que reflejan la luz de diferente color en función de la temperatura) o incluso en las industrias de detergentes y cosméticos (CL liótropos).

Los CL discóticos^{2,3} son capaces de empaquetarse espontáneamente en columnas dando lugar a las llamadas mesofases columnares que se distinguen en dos tipos principales: hexagonal (Col_h) y la rectangular (Col_r) (figura 1.1.2).

¹ J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, "Handbook of Liquid Crystals", Wiley-VCH, Weinheim, **2014**

² Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects, S. Kumar, Chem. Soc. Rev. **2006**, 35, 83-109

³ Kumar, S. Chemistry Of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, **2011**

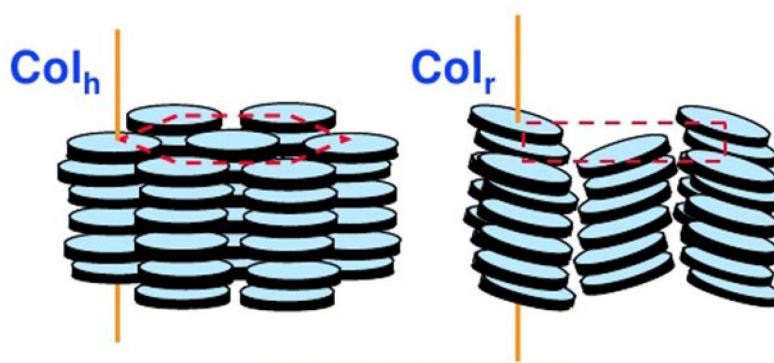


Figura 1.1.2: Geometrías típicas de las mesofases columnares, hexagonales (izquierda) y rectangulares (derecha)

Las mesofases columnares son estructuras unidimensionales de moléculas orgánicas π -conjugadas donde cada columna individual puede permitir el transporte unidimensional de carga a lo largo del eje columnar (figura 1.1.3), por lo que son adecuados para diseñar nuevos semiconductores orgánicos con una dirección preferente de transporte de carga⁴.

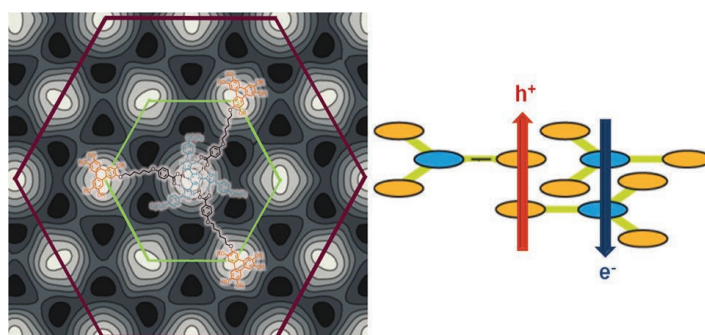


Figura 1.1.3: Ejemplo de fase columnar hexagonal y del movimiento de huecos y electrones

La mayoría de CL discóticos contienen centros aromáticos electro-dadores tales como trifenilenos, ftalocianinas o hexabenzocoronenos⁵, siendo los trifenilenos los más estudiados, y presentan una alta conductividad de huecos en fase columnar^{6,7}. Por otro lado, algunos CL discóticos electro-aceptores son derivados de azaheterociclos tales como los derivados de triazina o hexaazatrifenileno, y presentan movilidad de electrones. También es posible combinar en una misma entidad discótica unidades electro-dadoras y electro-aceptoras con el objeto de obtener transporte de huecos y electrones (transporte ambipolar) de forma coaxial (figura 1.1.3.derecha).

⁴ Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics, S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 4832-4887

⁵ Mathews, M.; Achalkumar, A. S.; Li, Q. In Anisotropic Nanomaterials: Preparation, Properties, and Applications; Li, Q., Ed.; Springer International Publishing: Cham, **2015**, 241-287

⁶ Osawa, T.; Kajitani, T.; Hashizume, D.; Ohsumi, H.; Sasaki, S.; Tataka, M.; Koizumi, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Fukushima, T.; Aida, T. Angew. Chem., Int. Ed. **2012**, 51, 7990-7993

⁷ Hirai, Y.; Monobe, H.; Mizoshita, N.; Moriyama, M.; Hanabusa, K.; Shimizu, Y.; Kato, T. Adv. Funct. Mater. **2008**, 18, 1668-1675

Una estrategia para conseguir estos sistemas ambipolares consiste en la unión covalente de fragmentos discóticos dadores (D) y aceptores (A) en diferentes arquitecturas como diadas A-D, triadas A-D-A o D-A-D, o en forma de estrella A-D_n o D-A_n (n>3). En general estas moléculas son complejas y difíciles de sintetizar y purificar. En este aspecto, otra estrategia más sencilla para obtener CL ambipolares es la unión supramolecular mediante enlace de hidrógeno de fragmentos D y A, y es la que se ha elegido para este trabajo.

1.2. Cristales líquidos supramoleculares. Enlace de hidrógeno

La química supramolecular es la química de los enlaces intermoleculares, cubriendo estructuras y funciones de las entidades formadas por asociación de dos o más especies químicas. Los compuestos formados mediante química supramolecular presentan enlaces no-covalentes. Aunque tradicionalmente los cristales líquidos se han preparado mediante síntesis covalente, los trabajos de Kato y Fréchet^{8,9,10} sobre complejos mesógenos formados mediante auto-ensamblado por interacciones no covalentes (concretamente, enlaces de hidrógeno), dejaron paso a la síntesis supramolecular de cristales líquidos^{11,12}.

El término “enlace de hidrógeno” fue propuesto en 1935 por Bernal y Huggins para describir las interacciones débiles entre moléculas que contienen grupos hidroxilo en la naturaleza^{13,14}. Esta interacción ocurre, como ya se ha mencionado, entre especies dadoras y especiesceptoras y un hidrógeno localizado entre ellas. Normalmente los enlaces de H unen átomos X e Y más electronegativos que el hidrógeno (siendo HX el dador e Y el aceptor). Se considera que los enlaces de hidrógeno con geometría lineal son más fuertes por lo que el requisito de direccionalidad lo hace selectivo a la hora de formar complejos, por lo que es la interacción responsable de un ensamblaje organizado y estable. En términos de energía, un enlace covalente es más fuerte que un enlace de hidrógeno (10-45 Kcal mol⁻¹), sin embargo, la síntesis de estos últimos es mucho más sencilla.

Por ello, la formación reversible de enlaces de hidrógeno ha sido ampliamente estudiada, con objeto de desarrollar nuevos materiales orgánicos con aplicaciones diversas.

2. ANTECEDENTES

Los antecedentes más próximos a este trabajo corresponden a dos trabajos previos realizados en el grupo de Cristales Líquidos de la Universidad de Zaragoza (CLIP).

El primero de ellos corresponde a la línea dedicada a la preparación de CL columnares ambipolares supramoleculares. Se ha demostrado que gracias a la capacidad del grupo TTT (electro-aceptor, en

⁸ T. Kato, J.M.J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 8533-8534

⁹ T. Kato, J. M. J. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, Chem. Mater, **1993**, 5, 1094-110

¹⁰ T. Kato, H. Kihara, U. Kumar, T. Uryu, J.M.J. Fréchet, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1994**, 33 No. 15/16, 1644-1645

¹¹ T. Kato and Y. Kamikawa in Handbook of Liquid Crystals, Wiley-VCH, **2014**, 5: 10: 11-28

¹² T. Kato, J. M. J. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, F. Kaneuchi, Chem. Mater, **1993**, 5, 1094-1100

¹³ J. D. Bernal, H. D. Megaw, Proc. R. Soc. London A. **1935**, 151, 384-420

¹⁴ M. L. Huggins, J. Org. Chem. **1936**, 1, 407-456

color azul) (figura 2.1) para formar enlaces de hidrógeno y dar lugar a mesofases columnares, se forman complejos supramoleculares entre un derivado de TTT y 3 ácidos carboxílicos portadores de trifenileno (electro-dador, en color naranja). El complejo supramolecular 1:3¹⁵ forma una fase columnar en la que se segregan de forma coaxial los dadores y aceptores (figura 1.1.3).

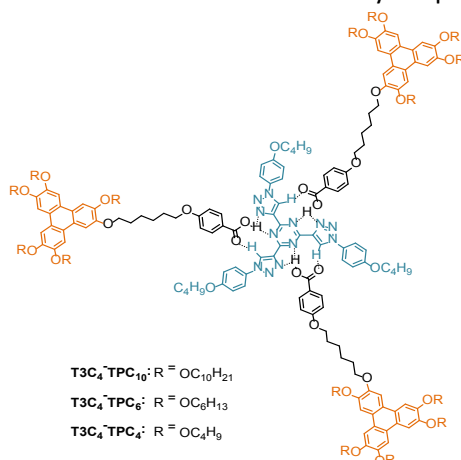


Figura 2.1: Complejo TTT con ácido portador de trifenileno

Con esto se consiguió un alto grado de organización que permite obtener movilidad de huecos y electrones (comportamiento ambipolar). Además, en este trabajo se observó la influencia significativa de la longitud de las cadenas alcoólicas del trifenileno en las propiedades mesomorfas y de transporte de carga.

En la búsqueda de otros sistemas que permitan preparar este tipo de materiales ambipolares utilizando estrategias sencillas de química supramolecular, se retomaron estudios previos realizados en el grupo, basados en complejos de 2,4-diamino-6-dodecilamino-1,3,5-triazina (**M**) y ácidos benzoicos¹⁶. **M** es un derivado de melamina que puede formar enlaces de hidrógeno con moléculas complementarias a través tanto de los átomos de nitrógeno del anillo como de los átomos de hidrógeno de los grupos amino. Se realizaron estudios con ácidos benzoicos con forma de V y **M**, consiguiendo obtener complejos en proporción 1:3¹⁷ (figura 2.2) y 1:1 con fases columnares muy organizadas. Además, los complejos 1:1 adoptaban una organización en forma de roseta formada por seis ácidos y seis melaminas. Estas supramoléculas forman una mesofase columnar hexagonal en la que los seis ciclos de triazinas se apilan en la columna y sus ácidos correspondientes, que junto a los otros dos ácidos de rosetas contiguas forman una subred hexagonal. Esto da lugar a una segregación entre **M** y ácidos que permite pensar en la posibilidad de utilizar este sistema para conseguir apilamientos segregados de unidades dadoras (ácidos portadores de trifenileno) y receptoras (ciclo de triazina). Con este estudio se comprobó que el compuesto **M** era capaz de autoensamblarse en rosetas, lo que favorecía la autoorganización en sistemas columnares.

¹⁵ B. Feringán, P. Romero, J.L. Serrano, C.L. Folcia, J. Etxebarria, J. Ortega, R. Termine, A. Golemme, R. Giménez and T. Sierra, J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 12511-12518

¹⁶ F. Vera, J. Barberá, P. Romero, J.L. Serrano, M.B. Ros and T. Sierra, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 4910-4914

¹⁷ F. Vera, R. M. Tejedor, P. Romero, J. Barberá, M. B. Ros, J.L. Serrano and T. Sierra, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1873-1877

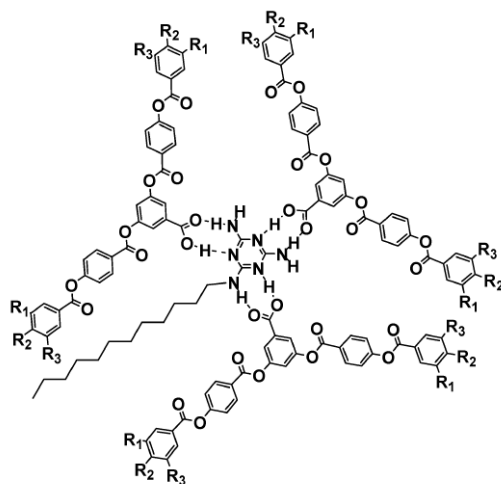


Figura 2.2: Estructura de complejos melamina-ácidos benzoicos con estequiometría 1:3 descritos previamente

Por ello se espera que para los complejos supramoleculares entre **M** y ácidos benzoicos derivados de trifenileno en proporción 1:1 exista la posibilidad de formación de rosetas, que podrían dar lugar a estructuras segregadas con propiedades semiconductoras.

La estructura planteada es la representada en la figura 2.3. En ella se ve como los núcleos derivados de melamina interaccionan por enlaces de hidrógeno formando una estructura en roseta que por apilamiento permitirá el transporte de carga.

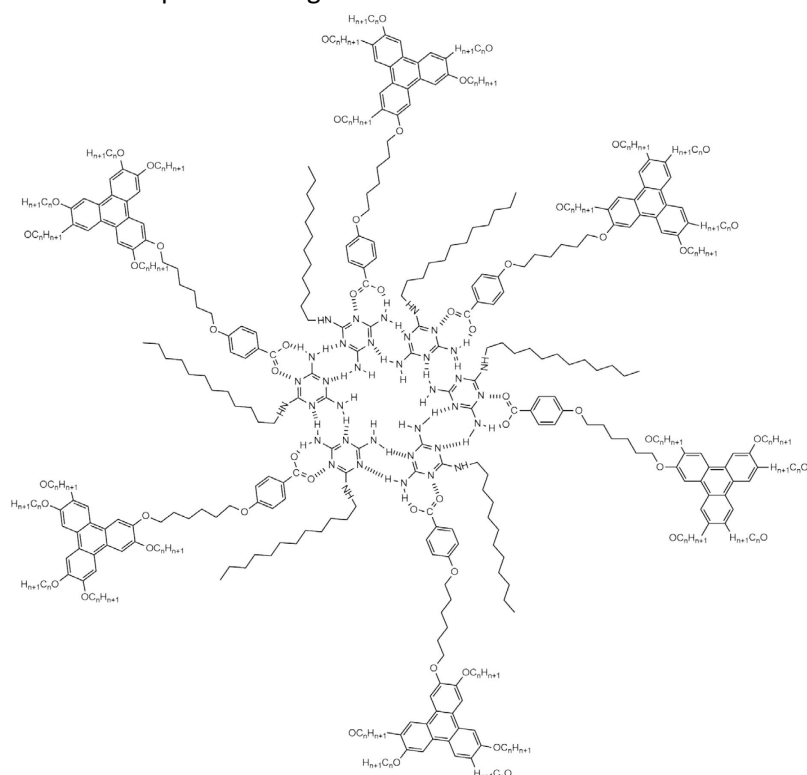


Figura 2.3: Estructura de la roseta esperada

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

Los objetivos de este trabajo se pueden dividir en dos grupos: objetivos experimentales y formativos y académicos.

Como objetivo experimental principal se propone la síntesis de complejos supramoleculares 1:1 entre el derivado de melamina, **M**, y dos ácidos portadores de trifenileno, **A-TPC₄** y **A-TPC₆** que varían en la longitud de la cadena para la obtención de cristales líquidos columnares semiconductores (figura 3.1).

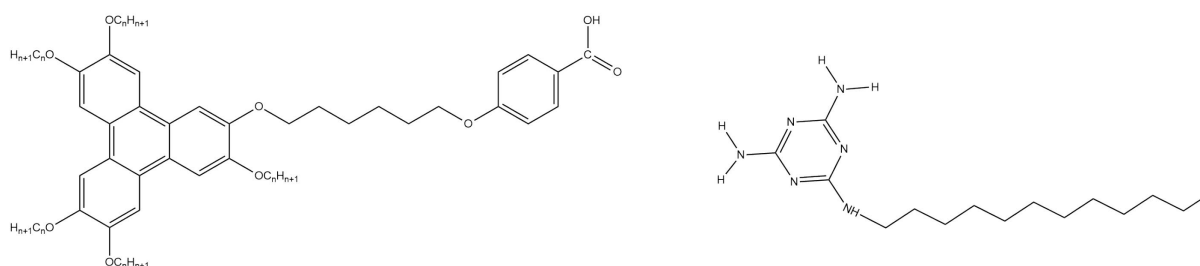


Figura 3.1: Estructuras de los ácidos finales **A-TPC_n** (siendo $n=4$ y 6), y de 2,4-diamino-6-dodecilamina-1,3,5-triazina (**M**)

Este objetivo principal podemos subdividirlo en diferentes puntos:

- Síntesis covalente de los ácidos portadores de trifenileno y del derivado de melamina, así como su caracterización por RMN, IR y espectrometría de masas.
- Preparación de los compuestos supramoleculares y estudio de la formación de enlaces de hidrógeno mediante RMN e IR.
- Estudio de las propiedades cristal líquido por técnicas de microscopía óptica y calorimetría.

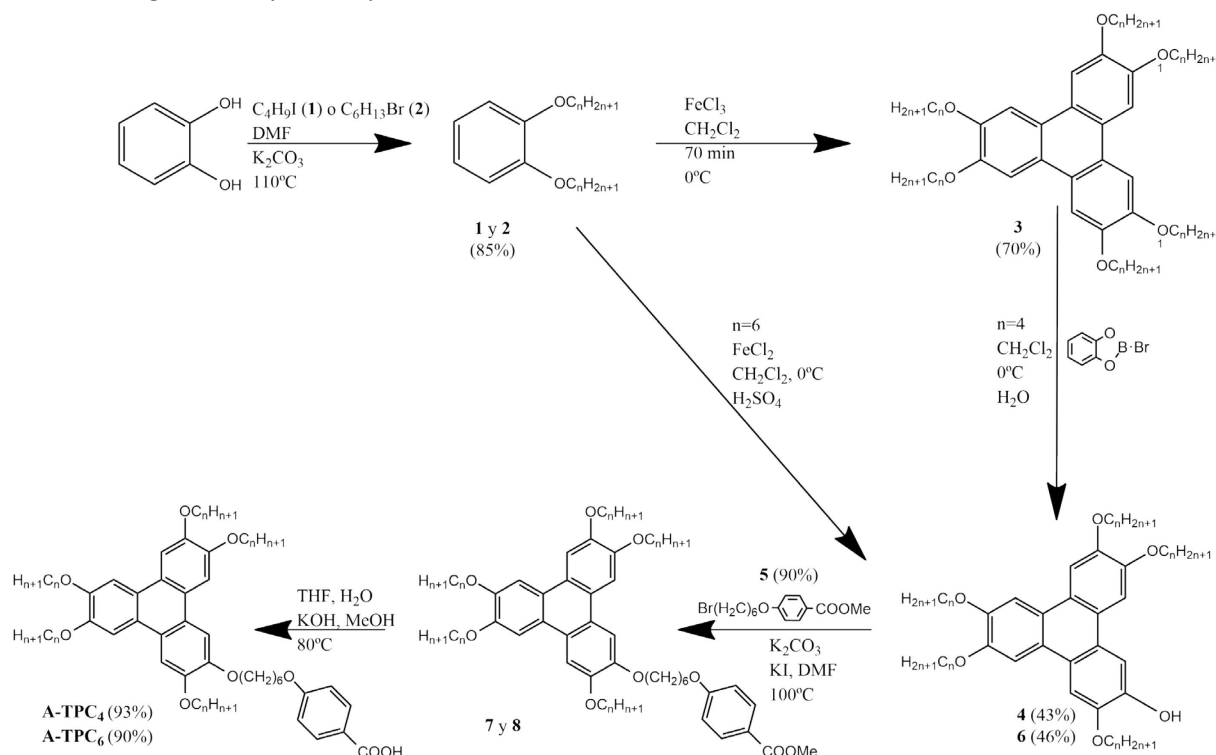
Por otro lado, al ser un trabajo realizado durante el último año académico del Grado de Química, podemos describir diferentes puntos que también deben ser alcanzados durante su realización:

- Aprendizaje de diferentes técnicas de trabajo en un laboratorio químico.
- Asentamiento de los conocimientos aprendidos a lo largo del Grado y su aplicación a casos experimentales: interpretación de técnicas de caracterización.
- Soltura en el manejo de fuentes bibliográficas y en la búsqueda de información científica.
- Capacidad de defensa del trabajo experimental propio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

4. 1. SÍNTESIS

A continuación se presenta un esquema general de la ruta sintética realizada para la obtención de los ácidos portadores de trifenileno. Los procedimientos experimentales y los datos de caracterización se han recogido en la parte experimental.



Esquema 4.1.1: Ruta sintética general, siendo los compuestos **1, 3, 4, 7 y A-TPC₄** para $n=4$, y los compuestos **2, 6, 8 y A-TPC₆** para $n=6$

Para la obtención de los compuestos **1 y 2** se lleva a cabo la esterificación del catecol mediante una reacción de Williamson, que permite introducir las cadenas tanto de 4 como de 6 átomos de carbono, utilizando 1-yodobutano o 1-bromohexano respectivamente y K_2CO_3 como base en butanona con ayuda de KI como catalizador de la reacción. Tras este paso se obtiene el compuesto **1** (1,2-dibutoxibenceno) y el compuesto **2** (1,2-dihexiloxi) benceno).

Estas reacciones presentaron rendimientos del 85 %

La obtención del compuesto **3** se lleva a cabo mediante la trimerización oxidativa del compuesto **1**. Para ello se emplea FeCl_3 en CH_2Cl_2 como medio oxidante. El rendimiento de esta reacción fue del 70%

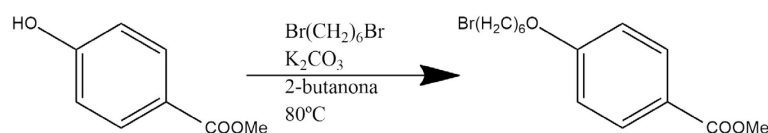
Para la obtención de trifenilenos monohidroxifuncionalizados (**4 y 6**) se llevaron a cabo dos procedimientos sintéticos diferentes. En primer lugar, para el compuesto **4**, se llevó a cabo la hidrólisis de uno de los enlaces éter del trifenileno hexaalcoxilado (compuesto **3**) con B-Bromocatecolborano, para dar lugar al producto deseado (monohidroxisustituido) según se había

descrito en la bibliografía¹⁸. Sin embargo se obtuvo baja conversión y una mezcla del producto deseado con otros en los que se había eliminado más de una cadena. Debido al bajo rendimiento, los largos tiempos de reacción y a la complicación de la purificación, se siguió un método sintético diferente para su obtención¹⁹.

Se realizó una ruta alternativa en la que directamente a partir de los compuestos **1** o **2** se produjo la ciclación oxidativa y la rotura de un enlace éter en un solo paso utilizando FeCl_3 en CH_2Cl_2 , añadiendo a la reacción unas gotas de H_2SO_4 . Esta reacción permite obtener el derivado monohidroxisustituido sin necesidad de aislar previamente el 2,3,6,7,10,11-hexaalcoxitrifenileno. A pesar de reducir las etapas de reacción, y los tiempos de reacción (1 o 2 horas frente a las 24 horas de obtención del compuesto anterior), se obtuvieron igualmente los productos en los que se había eliminado más de una cadena, y los rendimientos de las reacciones de obtención de los productos **4** y **6** fueron de un 43% y un 46% respectivamente.

Este segundo procedimiento sintético se repitió posteriormente para obtener mayor cantidad tanto del compuesto **4** como del compuesto **6**. En este caso se modificaron las condiciones de tiempo de reacción y cantidad de H_2SO_4 añadido, para intentar aumentar el rendimiento. Sin embargo esto no se consiguió y los rendimientos no fueron superiores al 46%

Para la obtención de los ácidos finales **A-TPC₄** y **A-TPC₆**, en primer lugar se llevó a cabo una reacción de Williamson partiendo del 4-hidroxibenzoato de metilo y 1,6-dibromohexano, para la obtención del espaciador (compuesto **5**) (esquema 4.1.2). Seguidamente, se prepararon los compuestos **7** y **8** a partir de una reacción de Williamson entre los compuestos **4** y **6** y el compuesto **5**, utilizando K_2CO_3 como base en DMF y KI como catalizador. Con objeto de optimizar la cantidad de producto final, los productos obtenidos en esta reacción no se purificaron, y se utilizaron directamente en la obtención de los ácidos finales. Finalmente, los compuestos finales se obtuvieron a partir de la desprotección de los ésteres, utilizando KOH como base en THF, H_2O y MeOH. Tras la purificación, los rendimientos de estas reacciones fueron muy altos, de un 93% y un 90% respectivamente

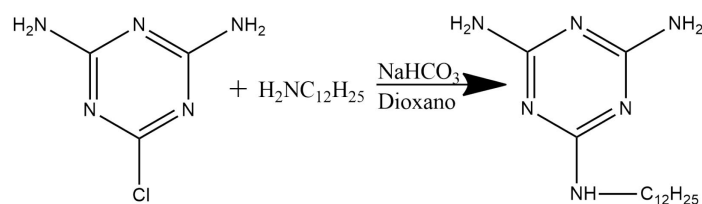


Esquema 4.1.2: Proceso de síntesis del compuesto **5**

El derivado de melamina **M** se preparó a partir de la 2,4-diamino-6-cloro-1,3,5-triazina mediante la sustitución nucleófila aromática de la amina primaria con la cadena de doce carbonos en el heterociclo (esquema 4.1.3). Es necesario añadir NaHCO_3 que actúe como base para neutralizar el HCl formado.

¹⁸ S. Kumar, M. Manickam, Synthesis **1998**, 1119-1121

¹⁹ E. Beltrán, M. Garzoni, B. Feringán, A. Vancheri, J. Barberá, J. L., Serrano, G. M. Pavan, R. Giménez and T. Sierra, Chemical Communications **2015**, 51, 1811-1814



Esquema 4.1.3: Proceso de síntesis del núcleo derivado de melamina

Para la obtención de los productos finales **C1** y **C2**, se disuelven los compuestos **A-TPC₄** y **A-TPC₆** en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ destilado junto con el compuesto **M** en estequiometría 1:1, y se deja en agitación hasta que el disolvente se ha evaporado. Posteriormente la mezcla se introduce en un desecador a 120°C durante 24 horas.

4.2 Estudio de la formación de los enlaces de Hidrógeno

Los complejos se forman, como ya se ha comentado, por enlaces de hidrógeno entre el compuesto (**M**) y los ácidos (**A-TPC₄** y **A-TPC₆**). Para confirmar que estos enlaces se formaron se realizó el análisis por ¹H-RMN en CD₂Cl₂ y mediante espectroscopía infrarroja (IR)

En trabajos similares^{20,21}, se describieron desplazamientos y cambios en la forma de las señales de los protones del **M** al formarse el complejo, debido a la formación de enlaces de hidrógeno (como se puede ver en la Figura 4.2.1)

En la figura 4.2.1 y 4.2.2 se muestran los espectros de ¹H-RMN del núcleo de melamina **M**, el ácido **A-TPC₄** y el complejo **C1**.

En el espectro de **A-TPC₄** (azul) podemos encontrar las señales característicos de dicho compuesto: A 8 y 6.95 ppm encontramos dos señales que integran por 4 protones en total correspondientes al anillo aromático que presenta el grupo carboxílico en sistema para, a 7.99 ppm encontramos un singlete que integra por 6 protones correspondiente a los protones del trifenileno, dos tripletes en 4.23 y 4.08 ppm corresponden a los protones unidos a Oxígeno (OCH₂) mientras que los picos situados más a la derecha en el espectro corresponden a los CH₂ (tanto de las cadenas como del espaciador) y a los grupos metilo finales.

En el espectro de **M** (rojo) podemos encontrar: una señal ancha en torno a 5 ppm correspondiente a los 5 protones de los enlaces N-H del anillo, un triplete en 3.25 ppm correspondiente al grupo CH₂ unido al NH del anillo, dos multipletes en 1.5 y 1.25 correspondientes al grupo CH₂ (unido al grupo anterior) y al resto de CH₂ de la cadena respectivamente, y por último un triplete correspondiente al grupo metilo terminal.

Por ello, en el espectro correspondiente a **C1** (verde) podemos encontrar evidencias de que el complejo final se ha formado correctamente: los cinco protones N-H de la melamina, una vez formado el complejo, se resuelven en tres tipos de señales distintas que aparecen desplazadas al estar involucradas en los enlaces de hidrógeno. De esta forma, en el espectro del complejo se observa un triplete a 5.6 ppm que integra por un protón correspondiente al N-H del grupo dodecilamino (**Hc**), un singlete a 5.4 ppm que integra por dos protones que entran a formar parte de

²⁰ J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, J. Am. Chem. Soc., **2006**, 128, 4487-4492

²¹ L. Puig Fernández, "Derivados supramoleculares de melamina: Organizaciones columnares helicoidales basadas en enlaces de hidrógeno", Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza- ICMA, 2005

los enlaces de hidrógeno (**Ha**) y por último una señal ancha en 2.6 ppm correspondiente a los protones restantes (**Hb**) menos asociados. En el caso de esta última señal, la integración resulta de más de dos protones (diez protones), ya que los RMN no se realizaron en condiciones anhidras.

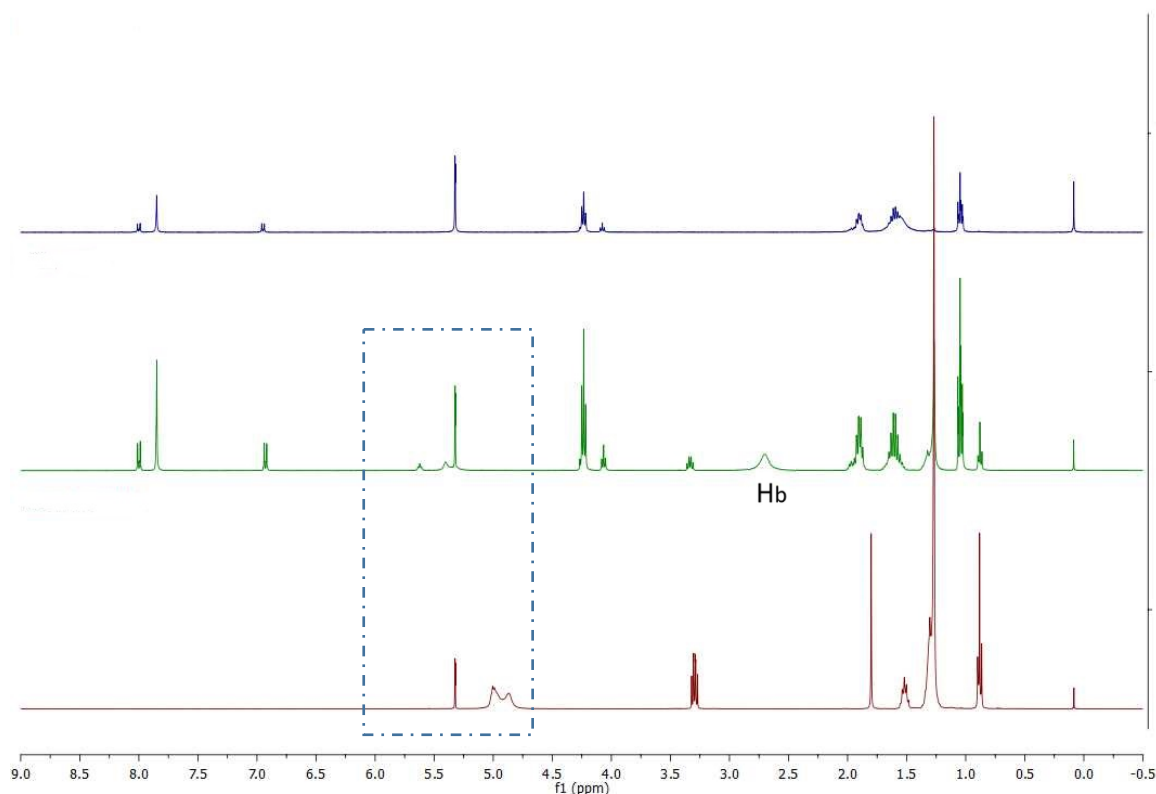


Figura 4.2.1: Espectro de ^1H -RMN de **A-TPC₄** (azul), complejo **C1** (verde) y núcleo derivado de melamina (rojo)

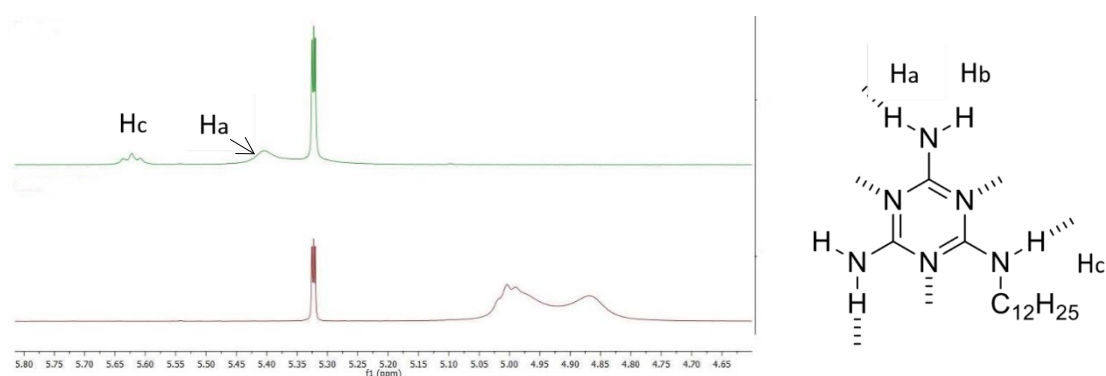


Figura 4.2.2: Espectro ampliado en la zona de los protones de la melamina (rojo) y **C1** (verde)

Realizando el mismo estudio para el ácido **A-TPC₆**, el núcleo **M** y la mezcla **C2**, encontramos resultados similares (figura 4.2.3).

En el espectro de **A-TPC₆** encontramos los picos característicos: dos multipletes en 7.99 y 6.85 ppm que integran por los 4 protones del anillo aromático portador del grupo ácido, un singlete en 7.84 ppm que integra por los 6 protones del trifenileno, dos triplete en 4.22 y 4.07 ppm correspondientes

a los H unidos a Oxígeno (OCH_2), los picos situados entre 1.94 y 0.94 ppm corresponden a los CH_2 (tanto de las cadenas como del espaciador) y a los grupo metilo finales.

En lo que respecta al espectro de **C2**, los 5 protones de la melamina quedan resueltos también en tres tipos de señales diferentes, donde **Hc** (protón del NH del grupo dodecilamino) aparece como un triplete a 5.65 ppm, los protones que forman parte de los enlaces de hidrógeno (**Ha**) aparecen como un singlete en 5.43 ppm y el resto de protones menos asociados (**Hb**) aparecen como una señal ancha situada a 3.04 ppm. Al igual que en la mezcla anterior, dicha señal debería integrar por dos protones únicamente, sin embargo, al no estar en condiciones anhidras, la interacción con agua produce un aumento de la integración (ocho protones en este caso).

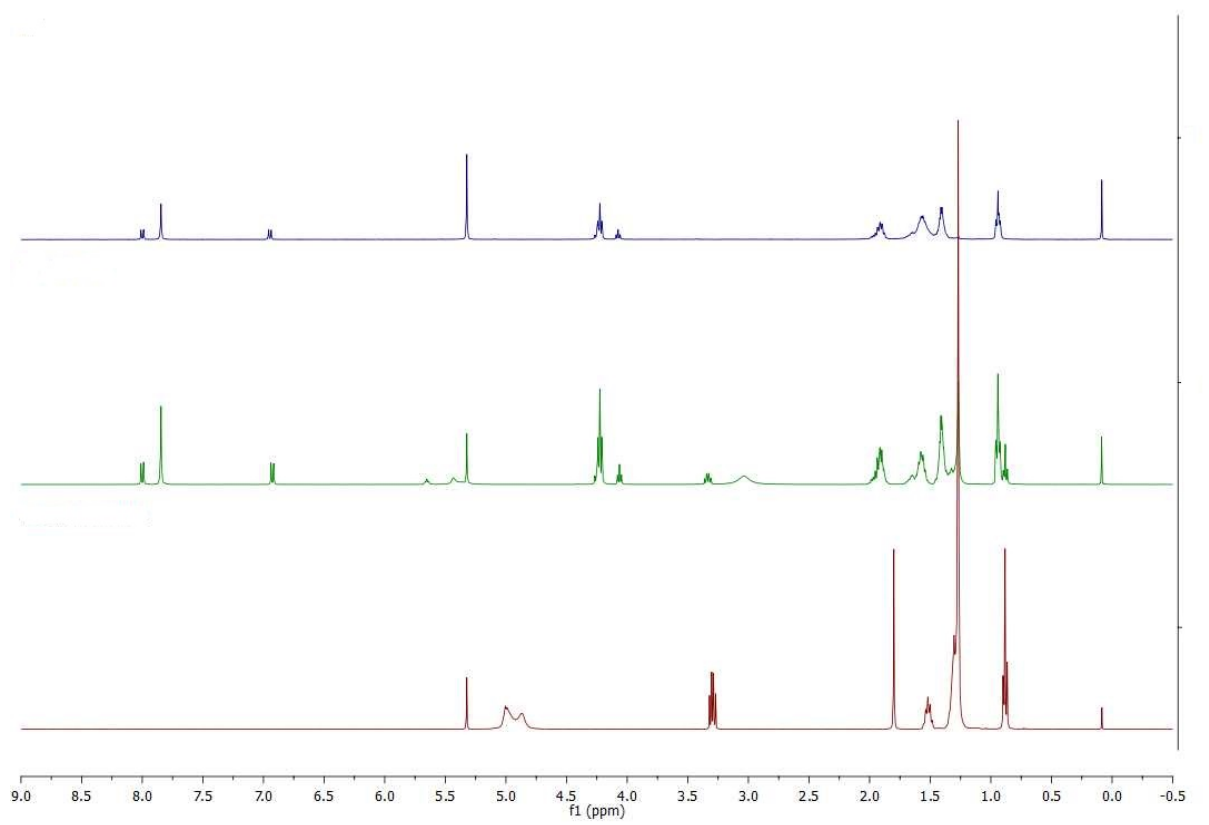


Figura 4.2.3: Espectro de ^1H -RMN de **A-TPC₆** (azul), complejo **C2** (verde) y núcleo derivado de melamina (rojo)

De los espectros anteriores, cabe destacar que en ambos casos se observa el desapantallamiento de ciertos protones NH de **M**, lo que confirma la formación de enlace de hidrógeno entre los componentes de la mezcla.

Por otro lado, se realizaron estudios mediante IR en pastillas de KBr a temperatura ambiente.

En la figura 4.2.5 se presenta el espectro de IR comparativo para **A-TPC₄**, **M** y **C1**. Para **A-TPC₄** (azul) podemos encontrar las bandas características de un ácido carboxílico a 1716 y 1688 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión $\text{C}=\text{O}$. La banda a 1688 cm^{-1} se ha asignado a la formación de dímeros por los enlaces de hidrógeno entre los oxígenos del carbonilo y el H del OH (figura 4.2.4). Las bandas aparecen a números de onda menores a los de un ácido no asociado por el debilitamiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ debido a los enlaces de H. Además, se observa una banda muy ancha entre 2500 y 3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo OH.

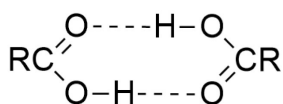


Figura 4.2.4: dímeros formados por enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos

En el espectro del compuesto **M** (rojo) podemos encontrar las bandas características de una amina primaria: entre 3000 y 3400 cm^{-1} encontramos dos bandas anchas e intensas correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces N-H y en 1667 y 1638 cm^{-1} encontramos dos picos agudos, así como una banda intensa entre 1558 y 1542 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación N-H. En el espectro de la mezcla podemos encontrar cambios en las bandas características de cada componente que confirman que existe interacción entre ellos.

En el espectro de **C1** (verde) podemos observar un cambio en la región correspondiente a la zona de vibración de tensión N-H, encontrando bandas anchas centradas a 3332 y 3159 cm^{-1} . En esta misma zona se observa la desaparición del pico agudo de la amina situado a 3416 cm^{-1} . En lo que respecta a la banda del grupo OH se observa que desaparece: por encima de 3000 cm^{-1} queda reemplazada por las bandas de los enlaces N-H, mientras que por debajo se observa una clara disminución de la intensidad. La zona de 1700-1650 cm^{-1} cambia apareciendo ancha solapando la vibración de tensión de C=O y de deformación N-H.

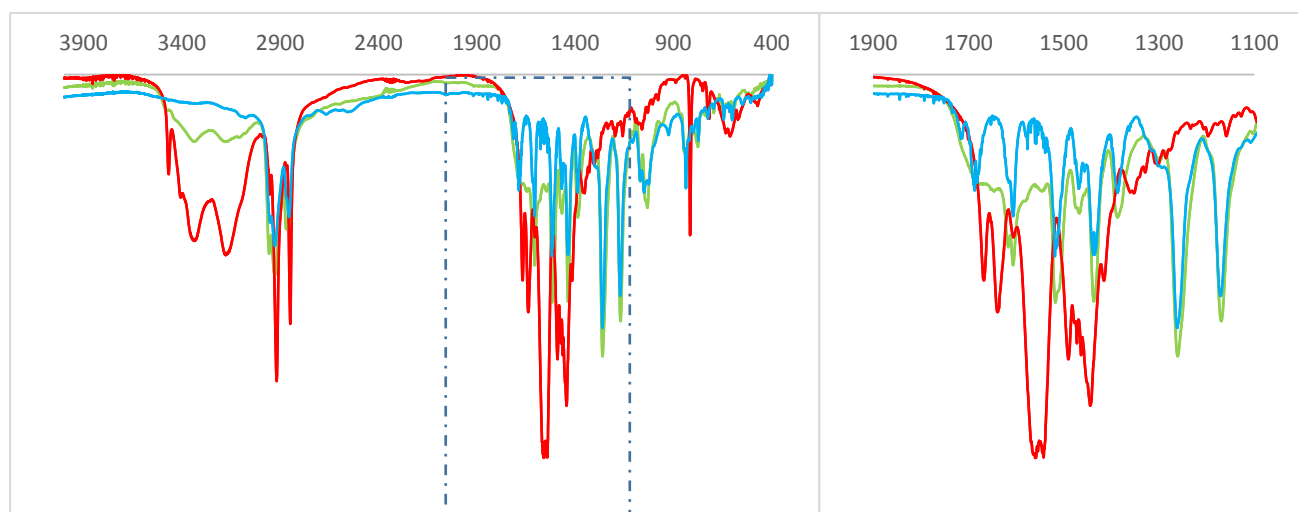


Figura 3.2.5: Espectro IR comparativo entre A-TPC₄ (azul, complejo C1 (verde) y núcleo de melamina (rojo) y ampliación de la zona entre 1900 y 1100 cm^{-1}

Realizando el mismo estudio para **A-TPC₆**, **M** y **C2**, obtenemos un espectro similar con las mismas bandas características.

Así, para el complejo resultante **C2** (verde) encontramos dos bandas características de la amina en 3333 y 3170 cm^{-1} , de menor intensidad por la afectación de los enlaces N-H y la desaparición del pico agudo observado en **M**. Las bandas correspondientes al enlace C=O aparecen en la región de 1700-1650 cm^{-1} de forma diferente solapadas con las bandas de deformación N-H de la melamina. Las bandas correspondientes a los grupos aromáticos entre 1517 y 1170 cm^{-1} se aprecian con claridad solapados con el espectro del ácido. El espectro comparativo se puede ver en la figura 4.2.6.

Para todos los espectros, las bandas situadas en torno a 2900 cm^{-1} corresponden a la vibración de tensión de los enlaces C-H de las cadenas.

Por lo tanto, los espectros IR de las muestras también muestran cambios en las regiones de vibración de los grupos funcionales N-H, O-H y C=O involucrados en el enlace de hidrógeno.

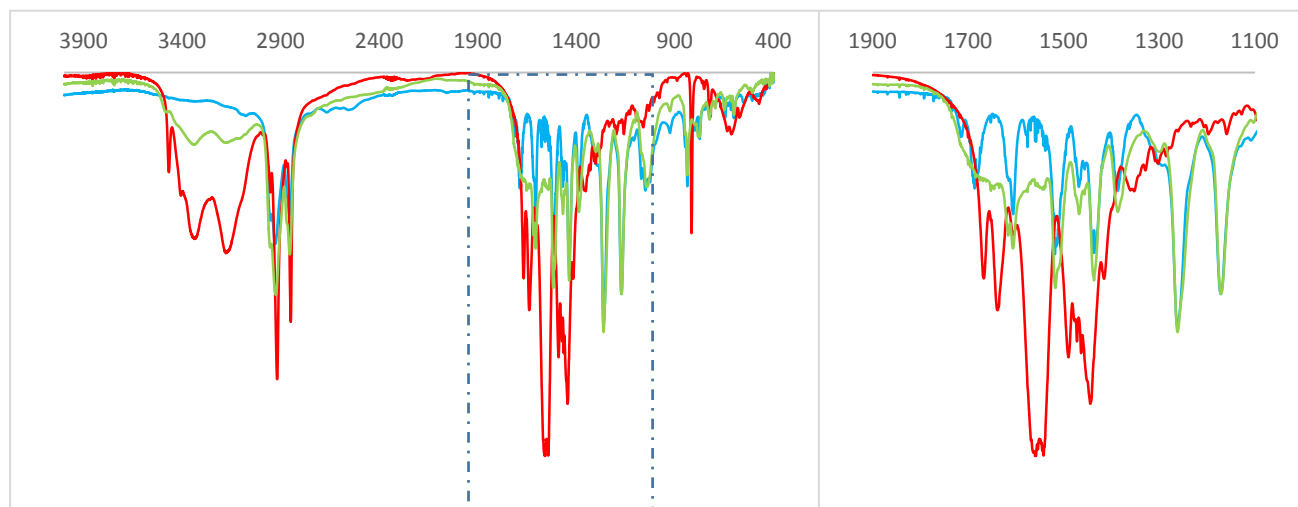


Figura 4.2.6: Espectro IR comparativo entre **A-TPC₆** (azul), complejo **C2** (verde) y núcleo de melamina (rojo) y ampliación de la zona entre 1900 y 1100 cm⁻¹

4.3 Propiedades térmicas

Mediante microscopía óptica de luz polarizada (POM) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), se han estudiado las propiedades térmicas de los precursores (**M**, **A-TPC₄** y **A-TPC₆**) y de los complejos finales (**C1** y **C2**).

4.3.1. Estudio de las propiedades térmicas de los ácidos precursores:

De acuerdo a las observaciones al microscopio óptico entre polarizadores cruzados y los termogramas obtenidos por DSC, comprobamos que ninguno de los ácidos precursores presenta comportamiento cristal líquido. El núcleo de melamina, por el contrario, presenta una fase lamelar monótrópica identificada como esméctica A (SmA). En la tabla 4.3.1.1 se presentan las propiedades térmicas, siendo Cr=Estado Cristalino, I=Estado líquido Isótropo y SmA=Mesofase esméctica A.

Tabla 4.3.1.1: Propiedades térmicas de los ácidos precursores y el núcleo **M** (temperaturas expresadas en °C en el onset y entalpías en kJ/mol) correspondientes al 1^{er} ciclo de calentamiento-enfriamiento.

Compuesto	Propiedades térmicas
M	Cr 103 [15.4] I I 39 [0.4] SmA
A-TPC₄	Cr 92 [44.8] I I 27 [1.8] Cr'
A-TPC₆	Cr 67 [47.1] I I 47 [9.8] Cr'

Ambos compuestos se presentan a temperatura ambiente de forma cristalina. Al calentar **A-TPC₄**, el compuesto funde y pasa directamente al estado isótropo a una temperatura de 92°C. Al enfriar, el compuesto no presenta mesofase si no que recrystaliza lentamente (con una entalpía mucho menor a la presentada en el calentamiento) hasta llegar a un estado cristalino diferente al de partida.

Para el ácido **A-TPC₆** sucede de forma similar: al calentar, pasa directamente a estado isotrópico a 67°C y al enfriar se obtiene un estado cristalino diferente al original. Esto se ha comprobado en estudios previos mediante difracción de rayos X.²⁰

En la siguiente imagen se presentan los termogramas de ambos compuestos.

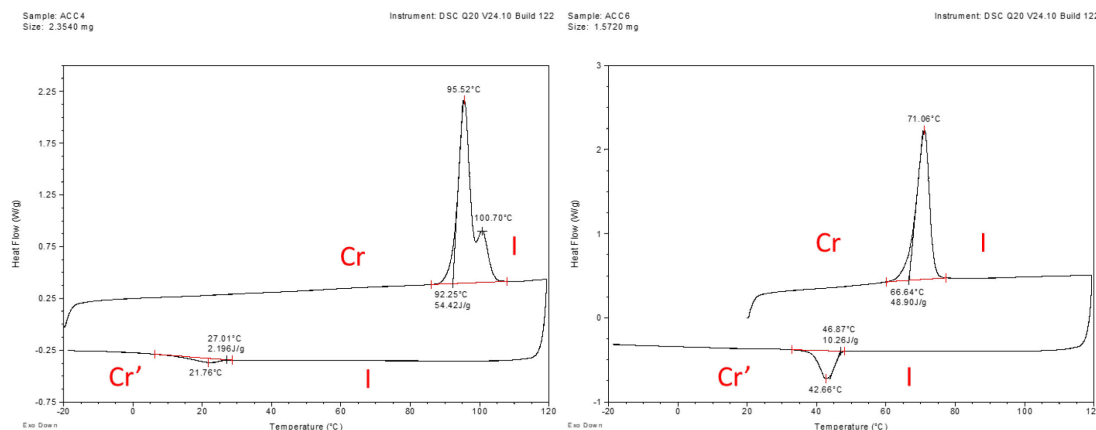


Figura 4.3.1.2: Termogramas obtenidos en el primer ciclo de calentamiento para **A-TPC₄** (izquierda) y **A-TPC₆** (derecha)

4.3.2. Estudio de las propiedades térmicas de los complejos finales

En el estudio de **C1** mediante POM se observa que a temperatura ambiente es un sólido cristalino. Al calentar funde sobre 90°C pasando a estado de líquido isotrópico. En el posterior enfriamiento no se observó con claridad un cambio de fase debido a la formación de texturas oscuras.

En los termogramas obtenidos por DSC se observaron varias transiciones de fase. En la tabla 4.3.2.2 se presentan las propiedades térmicas y en la figura 4.3.3.3 se presentan los termogramas de los dos ciclos de calentamiento-enfriamiento. En el termograma de DSC se puede observar una transición con onset a 81°C que corresponde al paso de sólido a líquido isotrópico. Durante el primer enfriamiento, presenta una transición sobre 84°C a una mesofase columnar. La entalpía de esta transición es menor que la de fusión, y rápidamente presenta otra transición a 65°C que se debe probablemente a que la muestra cristaliza en un cristalino diferente al de partida. Durante el segundo calentamiento, se observan estas dos transiciones y el segundo enfriamiento es similar al primero.

Del estudio por POM del complejo **C2** se observa que a temperatura ambiente es cristalino y funde a líquido isotrópico a 87°C. Durante el enfriamiento posterior se observa la aparición de una textura que sugiere la formación de una mesofase de tipo columnar a 74°C, que conforme se enfría se vuelve más viscosa hasta transformarse en una textura más birrefringente (figura 4.3.2.1). En la imagen de la derecha, se observa que al manipular la muestra, ésta cristaliza parcialmente dando lugar a una textura diferente mucho más birrefringente.

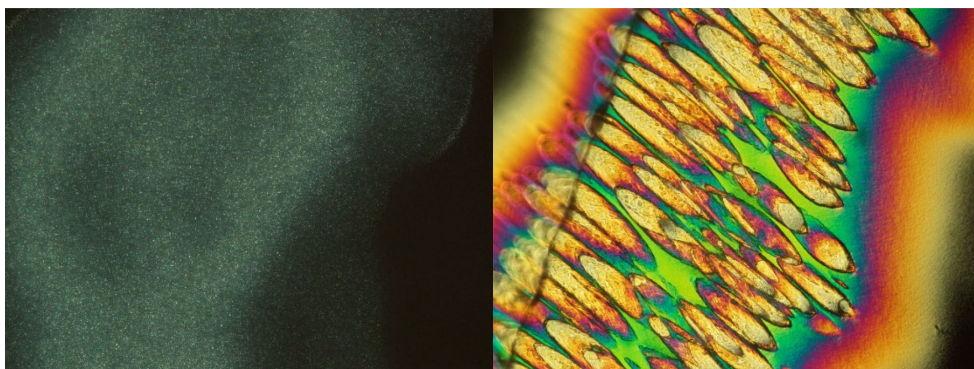


Figura 4.3.2.1. Imágenes tomadas con MOP donde se observan las transiciones del complejo **C2** durante el 2º enfriamiento a 10°C/min, x20 a 89°C (izquierda) y 60°C (derecha)

Tabla 4.3.2.2: Propiedades térmicas de los complejos (temperaturas expresadas en °C en el onset y entalpías en kJ/mol)

Compuesto		Propiedades térmicas
C1	1 ^{er} calentamiento	Cr 81 [199.2] I
	1 ^{er} enfriamiento	I 85 [7.9] Col 65 [69.9] Cr'
	2º calentamiento	Cr' 70 [130] Col 89 I
	2º enfriamiento	I 85 [8.4] Col 65 [69.7] Cr'
C2	1 ^{er} calentamiento	Cr 87 [234.8] I
	1 ^{er} enfriamiento	I 74 [3.7] Col 36 [6.9] Cr
	2º calentamiento	Cr 85 [234.8] I
	2º enfriamiento	I 74 [3.7] Col 36 [6.9] Cr

En el termograma de DSC de **C2** se observa en el primer calentamiento una transición a 87°C que corresponde a la fusión del sólido para alcanzar el estado de líquido isotrópico. Durante el primer enfriamiento, presenta una transición a una mesofase columnar, con una entalpía muy pequeña, que a diferencia del complejo anterior, no cristaliza completamente durante el enfriamiento, sino que presenta un estado cristalino parcial. Sin embargo, al comenzar el segundo calentamiento, se produce la recrystalización completa alcanzando el estado cristalino de partida, que rápidamente sufre una transición al estado isotrópico, a una temperatura ligeramente inferior a la del primer calentamiento (85°C). De nuevo al enfriar, presenta una transición a una mesofase columnar a 74°C. Gracias a los datos obtenidos, se puede afirmar que la mezcla **C2** es un cristal líquido monótropo, cuya mesofase aparece solo durante el enfriamiento.

En la figura 4.3.3.3 se presentan los termogramas de los dos ciclos de calentamiento-enfriamiento para ambos complejos.

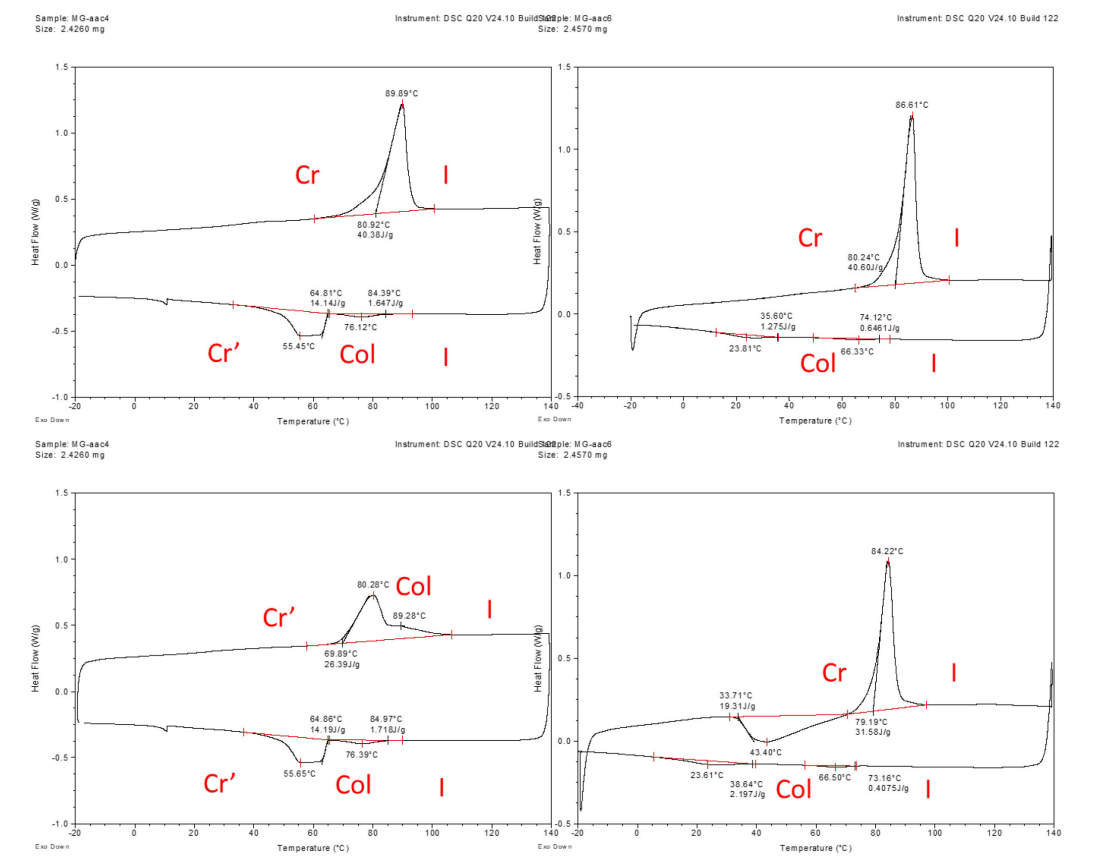


Figura 4.3.2.3: Termogramas obtenidos para el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento (arriba) y el segundo ciclo (abajo) para los complejos **C1** (izquierda) y **C2** (derecha)

La confirmación y la asignación de las fases cristal líquido observadas se realizarán mediante la técnica de difracción de Rayos X en la mesofase. Por el momento no se tienen datos que confirmen la asignación de estas fases a fases cristal líquido de tipo columnar.

En el Anexo 2, apartado 13, se puede ver el termograma obtenido para el compuesto **3**, obtenido en la ruta de síntesis y que está descrito en la bibliografía como cristal líquido columnar. En el termograma se observa la transición a la mesofase columnar, que puede servir de comparativa para los termogramas obtenidos tanto para los ácidos como para los complejos finales.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Preparación de los compuestos 1 y 2

A un matraz de dos bocas seco se añade catecol (6.4 g, 58.1 mmol), DMF (110 ml), K_2CO_3 (48.1 g, 349.09 mmol) y finalmente el halogenuro de alquilo (116.2 mmol), siendo utilizado el derivado de Iodo para el compuesto **1** (21.4 g) y el derivado de Bromo para el compuesto **2** (19.1 g). La reacción se purga con argón y se calienta en baño de silicona a 110°C durante 24 horas. La reacción se sigue por CCF en hexano/ CH_2Cl_2 (8:2). Una vez comprobado que no queda reactivo de partida se deja enfriar a temperatura ambiente. La reacción se vierte sobre 250 ml de H_2O y se realizan 3 extracciones con 100 ml de hexano. Las fases orgánicas se juntan y se lavan NaOH (100ml, 5%), se secan con $MgSO_4$ anhidro y se evapora en el rotavapor. Finalmente se realiza una purificación en columna cromatográfica sobre gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano/ CH_2Cl_2 (9:1).

Compuesto **1** (n=4):

1H -RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2) δ : 6.89 (m, 4H, ArH), 4.00 (t, 4H, OCH_2), 1.84-1.77 (q, 4H, CH_2), 1.55-1.48 (m, 4H, CH_2), 0.98 (t, 6H, CH_3)

^{13}C -RMN (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 150.7, 150.7, 120.9, 120.9, 120.2, 120.2, 68.7, 68.7, 31.8, 31.8, 19, 19, 14.1, 14.1

Compuesto **2** (n=6):

1H -RMN (400.13 MHz, CD_2Cl_2) δ : 6.89 (m, 4H, ArH), 3.99 (t, 4H, OCH_2), 1.85-1.78 (q, 4H, CH_2), 1.43 (m, 4H, CH_2), 1.35-1.33 (m, 8H, CH_2), 0.90 (t, 6H, CH_3)

^{13}C -RMN (100 MHz, CD_2Cl_2) δ 150.7, 150.7, 120.9, 120.9, 120.2, 120.2, 69, 69, 31.8, 31.8, 29.6, 29.6, 25.6, 25.6, 22.7, 22.7, 14.1, 14.1

Rendimiento: 85%

5.2 Preparación del compuesto 3

A un matraz de dos bocas seco, purgado con argón y en baño de hielo, se añade el compuesto **1** (7 g, 31.3 mmol) disuelto en CH_2Cl_2 seco (50ml). Después se añade $FeCl_3$ (16.7 g, 93.9mmol). La reacción se agita en baño de hielo durante 70 min siguiéndola por CCF en hexano/ $AcOEt$ (9:1). Transcurrido ese tiempo la reacción se vierte sobre 150 ml de MeOH frío, con precaución debido al HCl desprendido. Una vez enfriada en la nevera, el sólido resultante se filtra y se lava con MeOH frío. Finalmente se realiza una purificación en columna cromatográfica sobre gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano/ CH_2Cl_2 (1:1), seguida de recrystalizaciones consecutivas en hexano y EtOH.

Rendimiento: 70 %

1H -RMN (400.13 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.84 (s, 6H, ArH), 4.24 (t, 12H, OCH_2), 1.95-1.89 (m, 12H, CH_2), 1.63-1.56 (m, 12H, CH_2), 1.04 (t, 18H, CH_3)

5.3 Preparación del compuesto 4²²

Para esta reacción se requieren 2 Schlenk secos, línea de vacío y una cánula. Antes y después de cada adición se realizan 3 ciclos vacío/argón. En uno de los Schlenk se añade el compuesto **3** (2g, 3.03 mmol) disuelto en CH₂Cl₂ anhidro (40 ml). En el otro Schlenk, enfriado en baño de hielo, se añade bromocatecolborano (2-bromo-1, 3,2-benzodioxaborole) (0.6 g, 3.03 mmol) y se disuelven en CH₂Cl₂ anhidro (6 ml) para obtener una disolución 0.5 M. Una vez disuelto todo se pasa lentamente la disolución de bromocatecolborano mediante una cánula al Schlenk que contiene el compuesto **3**. Tras varios ciclos de vacío-argón, la reacción se deja en agitación en baño de hielo 48 horas, siguiéndola por CCF en hexano/AcOEt (9:1). Una vez comprobado que el producto final es el mayoritario, se vierte la reacción sobre 100 ml de H₂O fría y se realizan 3 extracciones con CH₂Cl₂. Las fases orgánicas se juntan, se secan con MgSO₄ y se evaporan en rotavapor. Finalmente se realiza una purificación en columna cromatográfica sobre gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano/AcOEt (15:1).

Rendimiento: 43%

¹H-RMN (400.13 MHz, CDCl₃): 7.73 (m, 6H, ArH), 5.20 (s, 1H, OH), 4.13 (m, 10H, OCH₂), 1.84 (m, 10H, CH₂), 1.46-1.30 (m, 10H, CH₂), 0.84 (t, 15H, CH₃)

5.4 Preparación del compuesto 5

A un matraz de 250 ml se añade 4-hidroxibenzoato de metilo (4.81 g, 31.7 mmol) disuelto en 2-butanona (200 ml). A la mezcla anterior se añade K₂CO₃ (13.56 g, 98.27 mmol) y por último 1,6-dibromohexano (15.85 g, 64.98 mmol). La reacción se calienta a 80°C en baño de silicona a reflujo durante 24 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, se vierte la reacción sobre H₂O y se realizan 3 extracciones con CH₂Cl₂. Las fases orgánicas se secan con MgSO₄ se evaporan en rotavapor. Finalmente se realiza una purificación en columna cromatográfica sobre gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano/AcOEt (10:1), seguido de purificación por recristalización en hexano y EtOH.

Rendimiento: 90%

¹H-RMN (400.13 MHz, CD₂Cl₂) **5**: 7.98 (m, 2H, ArH), 6.90 (m, 2H, ArH), 4.0.2 (t, 2H, OCH₂), 3.88 (s, 3H, OCH₃), 3.35 (t, 2H, CH₂Br), 1.92-1.82 (m, 4H, CH₂), 1.51-1.47 (m, 2H, CH₂), 1.07-1.04 (m, 2H, CH₂)

5.5 Preparación del compuesto 6

A un matraz de dos bocas se añade el compuesto **2** (5 g, 17.98 mmol) disuelto en CH₂Cl₂ (200 ml). A la mezcla anterior se le adiciona H₂SO₄ (2 gotas) y por último FeCl₃ (8.95g, 55.21 mmol). La reacción se deja en agitación en baño de hielo. Una vez comprobado que el producto final es el mayoritario, se vierte el crudo de reacción sobre 80 ml de MeOH. Tras enfriar en nevera el sólido obtenido se filtra y se lava con MeOH frío. Finalmente se realiza una purificación en columna cromatográfica

²² S. Kumar, M. Manickam, Synthesis, **1998**, 1119-1121

sobre gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano/AcOEt (30:1) de la que se pudo recuperar TPC₆, que se utilizó posteriormente para la obtención del compuesto **6**.

El segundo procedimiento sintético para el compuesto **6** es idéntico al utilizado para la obtención del compuesto **4**. En uno de los Schlenk se añade el TPC₆ (5g, 2.41 mmol) recuperado del primer método sintético, disuelto en CH₂Cl₂ anhidro (40 ml). En el otro Schlenk, enfriado en baño de hielo, se añade el bromocatecolborano (2-bromo-1, 3,2-benzodioxaborole) (0.42 g, 2.41 mmol) y se disuelven en CH₂Cl₂ anhidro (4.8 ml) para obtener una disolución 0.5 M. Una vez disuelto todo se pasa lentamente la disolución de bromocatecolborano mediante una cánula al Schlenk que contiene el TPC₆. Tras varios ciclos de vacío-argón, la reacción se deja en agitación en baño de hielo 48 horas, siguiéndola por CCF en hexano/AcOEt (9:1). Una vez comprobado que el producto final es el mayoritario, se vierte la reacción sobre 100 ml de H₂O fría y se realizan 3 extracciones con CH₂Cl₂. Las fases orgánicas se juntan, se secan con MgSO₄ y se evaporan en rotavapor. Finalmente se realiza una purificación en columna cromatográfica sobre gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla de hexano/AcOEt (15:1).

Rendimiento: 46%

¹H-RMN (400.13 MHz, CDCl₃) TPC₆ δ: 7.83 (s, 6H, ArH), 4.23 (t, 12H, OCH₂), 1.95-1.92 (m, 14H, CH₂), 1.41-1.39 (m, 34H, CH₂), 0.93 (t, 18H, CH₃)

¹H-RMN (400.13 MHz, CDCl₃) TPC₆OH δ: 7.96 (s, 1H, ArH), 7.82 (m, 3H, ArH), 7.77 (s, 2H, ArH), 5.90 (s, 1H, OH), 4.31-4.19 (m, 10H, OCH₂), 1.95-1.92 (m, 10H, CH₂), 1.41-1.39 (m, 30H, CH₂), 0.94 (t, 15H, CH₃)

5.6 Preparación de los compuestos **7** y **8**

Para la preparación del compuesto **7** se añade a un matraz de dos bocas el compuesto **4** (400 mg, 0.66 mmol) disuelto en DMF (25 ml). A la mezcla de reacción se añade K₂CO₃ (547.31 mg, 3.96 mmol) y KI (32.86 mg, 0.198 mmol). La mezcla de reacción se calienta en baño de silicona a 100 °C y se añade el compuesto **5** (130.27 mg, 0.794mmol). La reacción se agita a 100°C durante 24 horas. Pasado ese tiempo y tras comprobar por CCF que no queda reactivo de partida la reacción se vierte sobre H₂O (x ml) y se realizan extracciones con hexano/AcOEt (1:1) (3 x 100 ml). Las fases orgánicas se lavan con NaCl saturado, se secan con MgSO₄ y se evaporan en rotavapor. El residuo obtenido se utilizó para el paso siguiente.

Se procede de igual forma para la preparación del compuesto **8** siendo las cantidades empleadas: compuesto **6** (600 mg, 0.806 mmol), K₂CO₃ (668.38mg, 4.83 mmol), KI (40.13 mg, 0.24 mmol) y compuesto **5** (159.5 mg, 0.967 mmol).

5.7 Preparación de los compuestos **A-TPC₄** y **A-TPC₆**

Para la obtención del ácido final **A-TPC₄** se disuelve el compuesto **7** en THF y se añade KOH disuelto en MeOH. La reacción se calienta a reflujo durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo y tras comprobar por CCF que no queda producto de partida se deja enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vierte sobre H₂O enfriada en baño de hielo, se acidifica con HCl 2M y se deja

en agitación durante 4-5 horas. El sólido obtenido se filtra en placa con lavados de MeOH. Finalmente se realiza una purificación en columna cromatográfica en gel de sílice con una mezcla de hexano/AcOEt (9:1) como eluyente, seguido de una recristalización en ácido acético glacial y un lavado con MeOH.

Rendimiento: 93%

¹H-RMN (400.13 MHz, CD₂Cl₂) δ : 8.00 (m, 2H, ArH), 7.99 (s, 6H, ArH), 6.95 (m, 2H, ArH), 4.23 (t, 12H, OCH₂), 4.07 (t, 2H, OCH₂), 1.91-1.61 (m, 14H, CH₂), 1.59-1.56 (m, 14H, CH₂), 1.05 (t, 15H, CH₃)

HR-MS (MALDI+, ditranol): 847.4794 [M+Na]⁺ (calculado 847.4756).

¹³C-RMN (100 MHz, CD₂Cl₂) δ 172.21, 164.37, 149.65, 149.62, 149.54, 132.79 (x2), 124.03, 123.99, 123.96, 123.94, 121.67, 114.77 (x2), 107.66, 107.57, 107.51, 69.98, 69.84, 69.80, 69.75, 68.83, 54.54, 54.27, 54.00, 53.73, 53.46, 32.13, 30.28, 30.03, 29.69, 26.96, 26.41, 19.97, 14.33

IR (KBr, cm⁻¹): 2930 (Csp³-H), 2855 (Csp³-H), 1716 (C=O), 1688 (C=O), 1518 (arC-C), 1468 (arC-C), 1438 (arC-C), 1262 (C-O), 1170 (C-O)

Se procede de igual forma para la síntesis de **A-TPC₆** a partir del compuesto **8**.

Rendimiento: 90%

¹H-RMN (400.13 MHz, CD₂Cl₂) δ : 7.99 (m, 2H, ArH), 7.84 (s, 6H, ArH), 6.95 (m, 2H, ArH), 4.22 (t, 12H, OCH₂), 4.07 (t, 2H, OCH₂), 1.94-1.89 (m, 14H, CH₂), 1.42-1.39 (m, 34H, CH₂), 0.94 (t, 15H, CH₃)

HR-MS (MALDI+, ditranol): 987.6334 [M+Na]⁺ (calculado 987.6321)

IR (KBr, cm⁻¹): 2922 (Csp³-H), 2855 (Csp³-H), 1698 (C=O), 1665 (C=O), 1516 (arC-C), 1462 (arC-C), 1428 (arC-C), 1260 (C-O), 1169 (C-O)

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 172.33, 164.38, 149.66, 149.63, 149.55, 132.8 (x2), 124.06, 124.01, 123.96, 121.90 (x2), 114.77 (x2), 107.69, 107.61, 107.54, 70.18, 70.13, 70.08, 69.98, 68.83, 54.54, 54.27, 54.00, 53.73, 53.46, 32.31, 30.09, 29.71, 26.48, 26.43, 23.29, 14.45

6. CONCLUSIONES

Se han obtenido dos complejos supramoleculares mediante enlaces de hidrógeno entre un núcleo derivado de melamina y dos ácidos carboxílicos portadores de trifenileno, que difieren entre sí en el número de carbonos de las cadenas que sustituyen al trifenileno (siendo éstas de 4 y 6 átomos de carbono).

Mediante el estudio por resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) y espectroscopía infrarroja (IR) se ha confirmado la formación de los enlaces de hidrógeno, y con ello la obtención de complejos supramoleculares.

Gracias a la observación por microscopía óptica de luz polarizada (POM) y a los termogramas obtenidos mediante DSC, se puede afirmar que ambos complejos supramoleculares (C1 y C2) poseen propiedades cristal líquido y presentan una serie de mesofases que aparecen en los tratamientos térmicos realizados. Las transiciones de fase sugeridas se ven reflejadas en las temperaturas y las variaciones entálpicas recogidas mediante DSC.

ANEXOS

ANEXO 1: TÉCNICAS E INSTRUMENTACIÓN

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Para los estudios realizados se utilizó un espectrómetro Bruker AV-400. Los experimentos realizados se han llevado a cabo mayoritariamente en CD_2Cl_2 y en algunas ocasiones en CDCl_3 .

ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR)

Para los estudios realizados se utilizó un equipo Nicolet Avatar 380, con muestras preparadas en pastillas de KBr con una concentración aproximada de los compuestos del 1%.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Se realizaron experimentos MALDI+, utilizando un espectrómetro Microflex con ditranol como matriz.

MICROSCOPIO ÓPTICO DE LUZ POLARIZADA (POM)

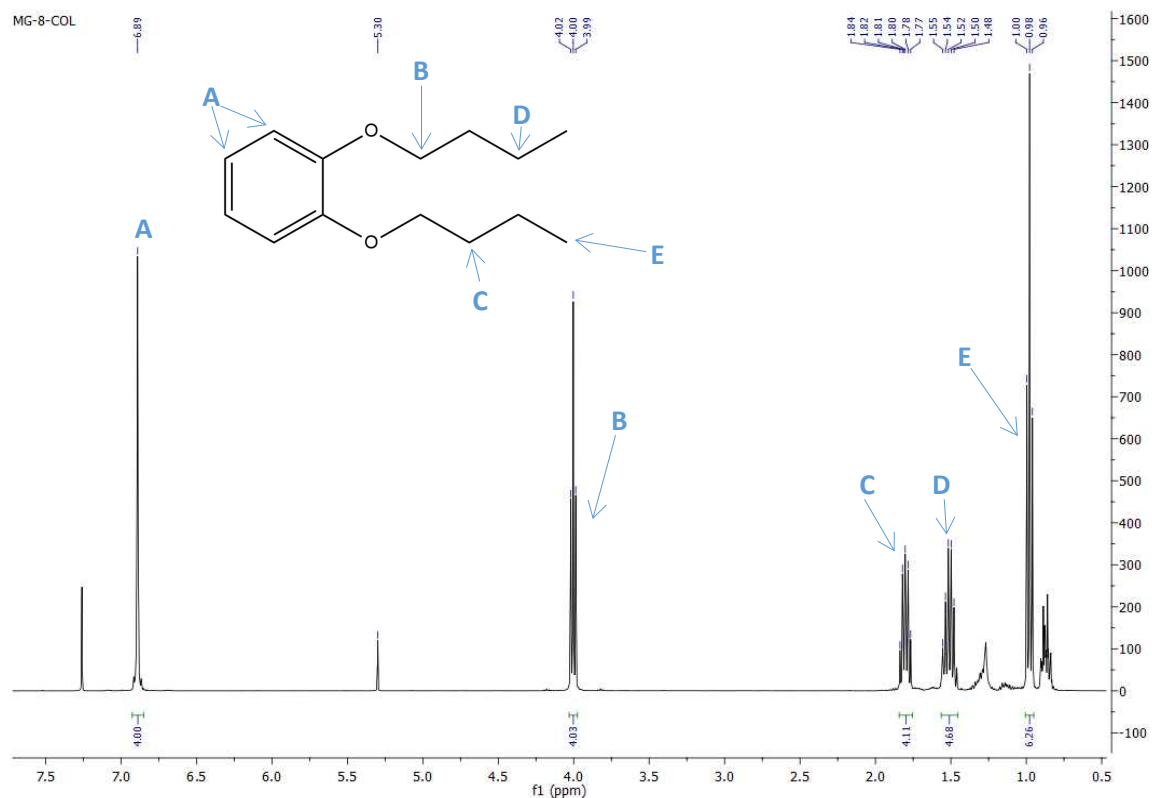
Para la observación de las mesofases de los compuestos se utilizó un microscopio óptico con luz polarizada Olympus BH-2 con platina calefactora Linkam THMS 600 y con un controlador de temperatura Linkam TMS 94. Para la toma de las fotografías el sistema está conectado a una cámara digital Olympus DP-12.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

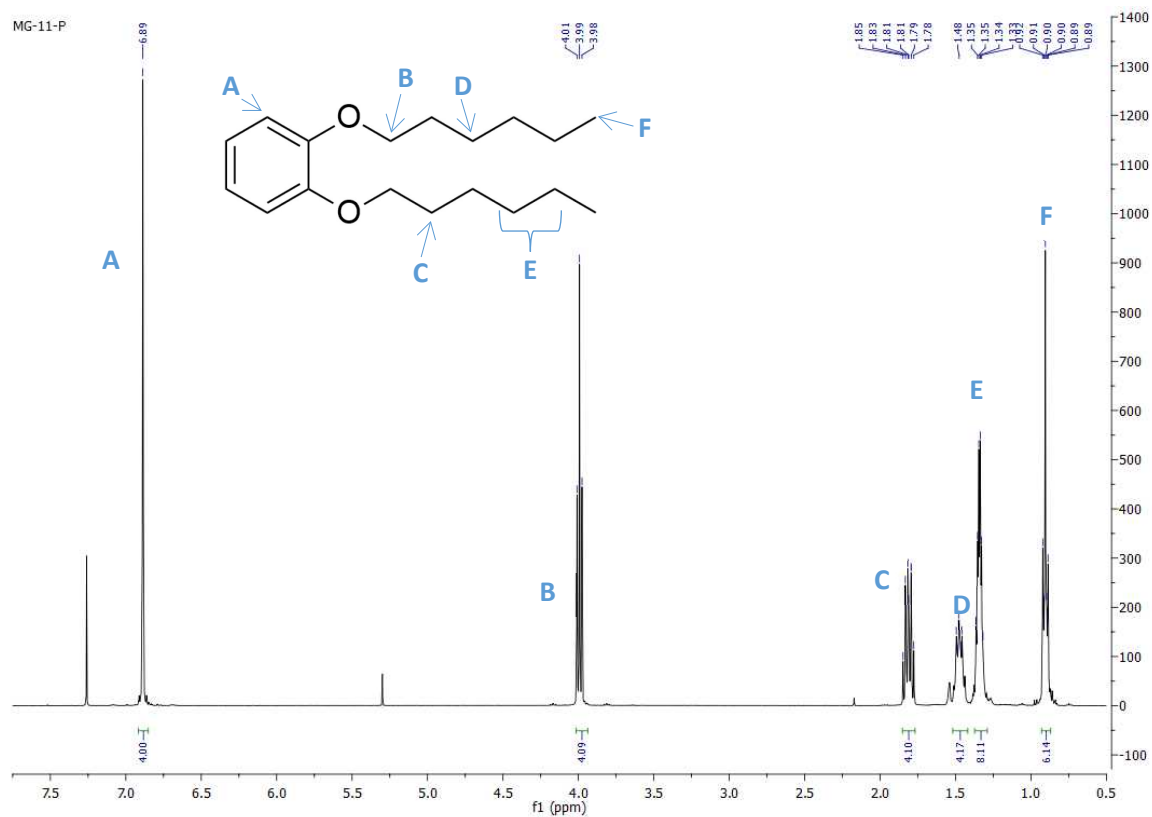
Para los estudios realizados se utilizó un equipo TA instrument Q20 empleando cápsulas de aluminio selladas donde se introduce el material. Se registraron los termogramas a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y las temperaturas de transición se han tomado en el onset de los picos

ANEXO 2: ESPECTROS

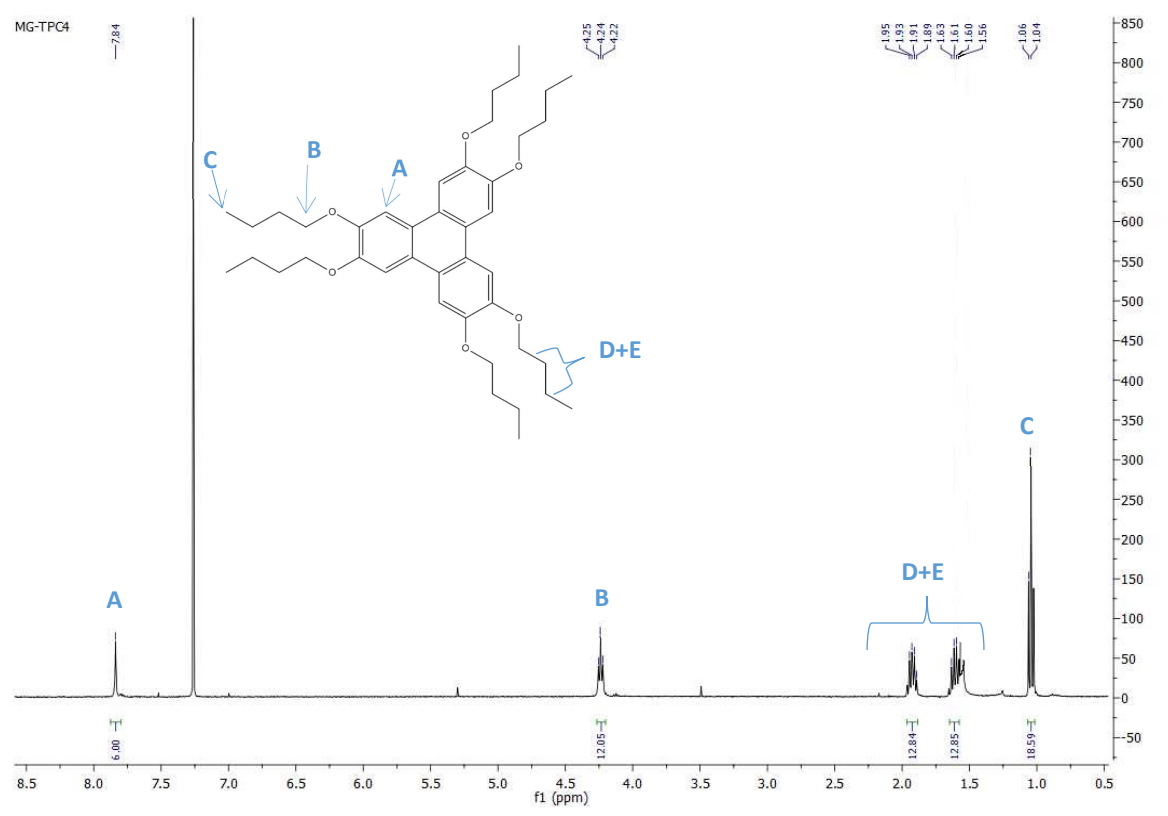
1. Espectro del compuesto 1



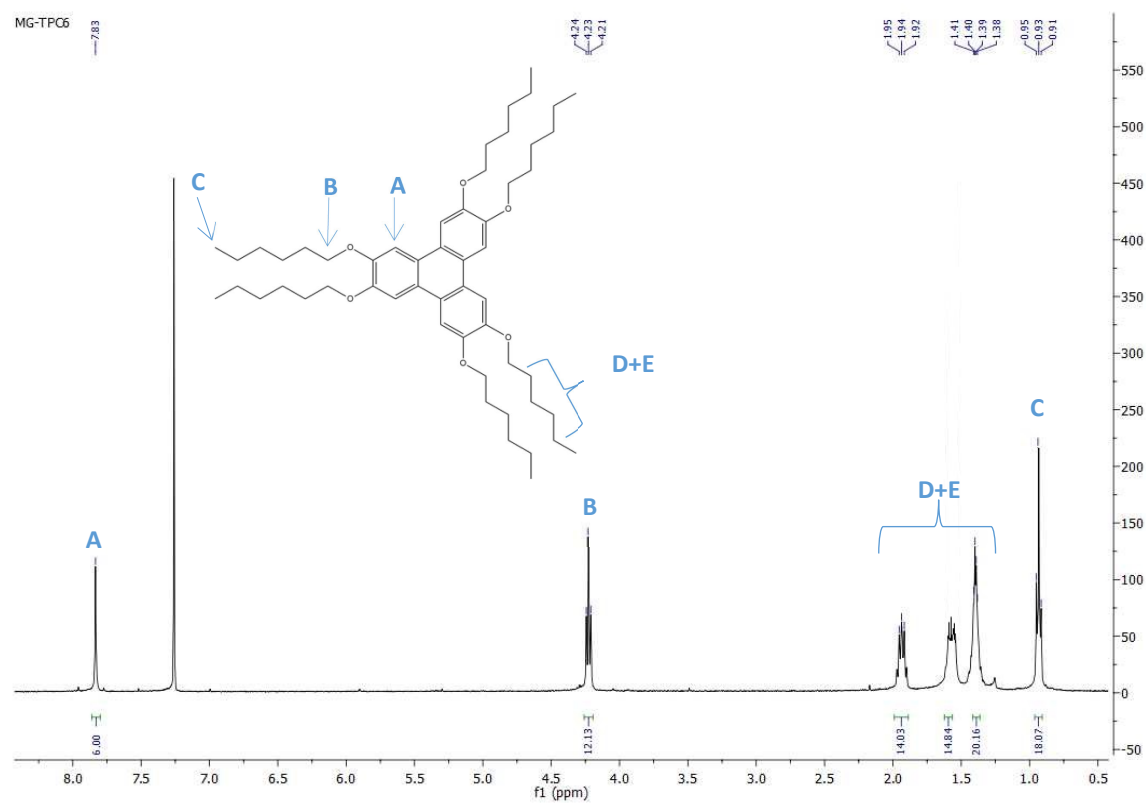
2. Espectro del compuesto 2



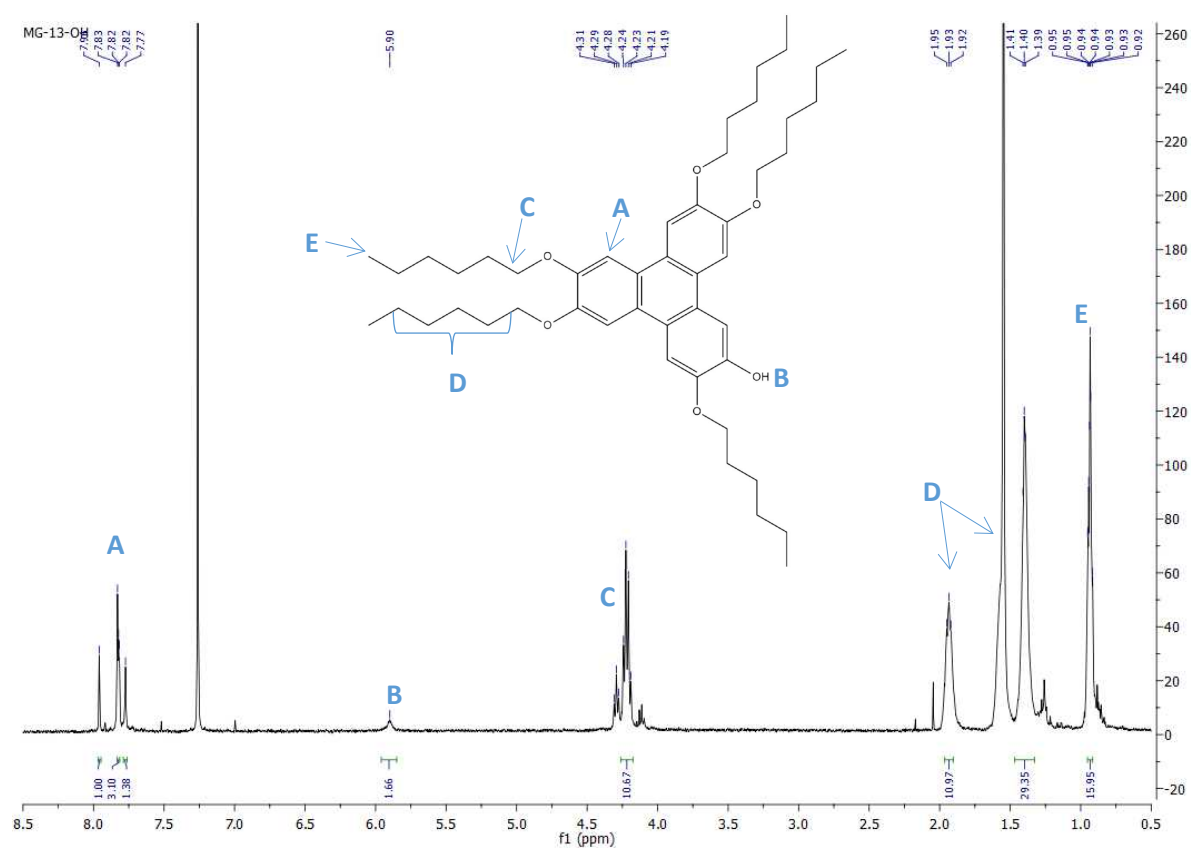
3. Espectro del compuesto 3



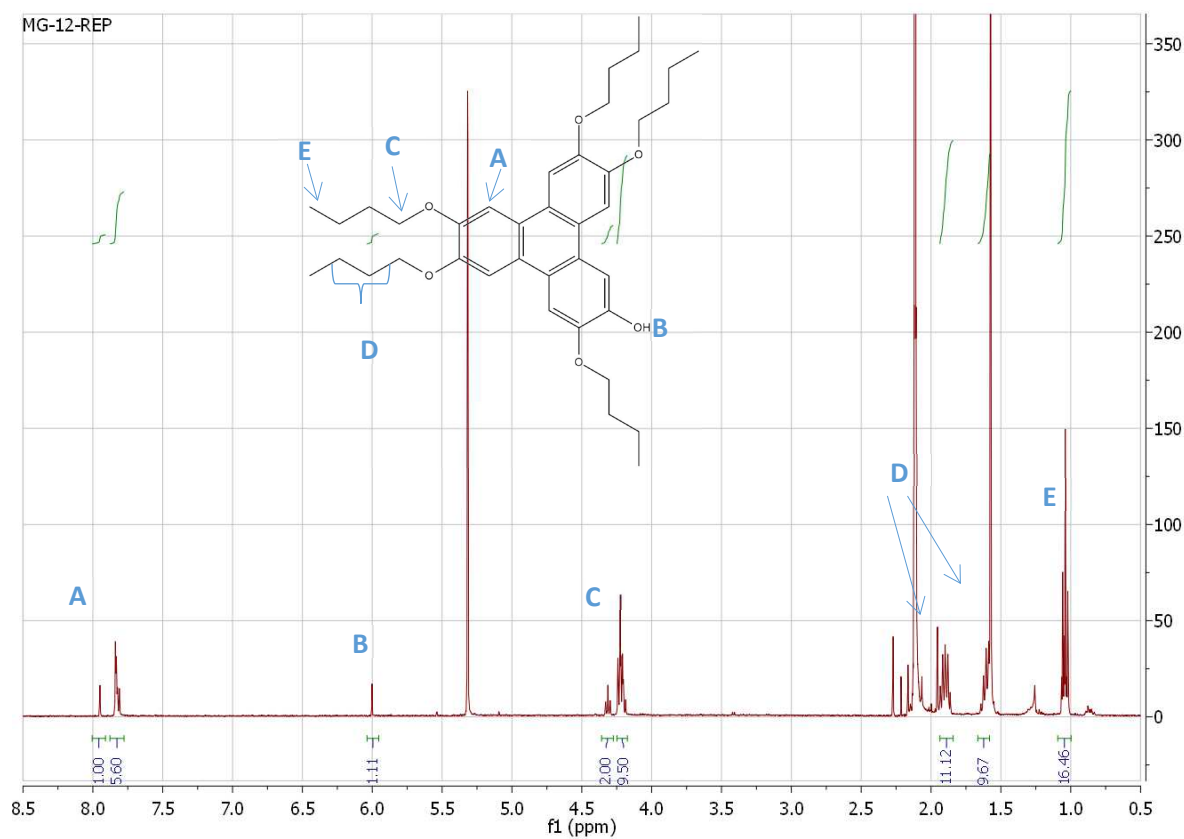
4. Espectro de TPC₆



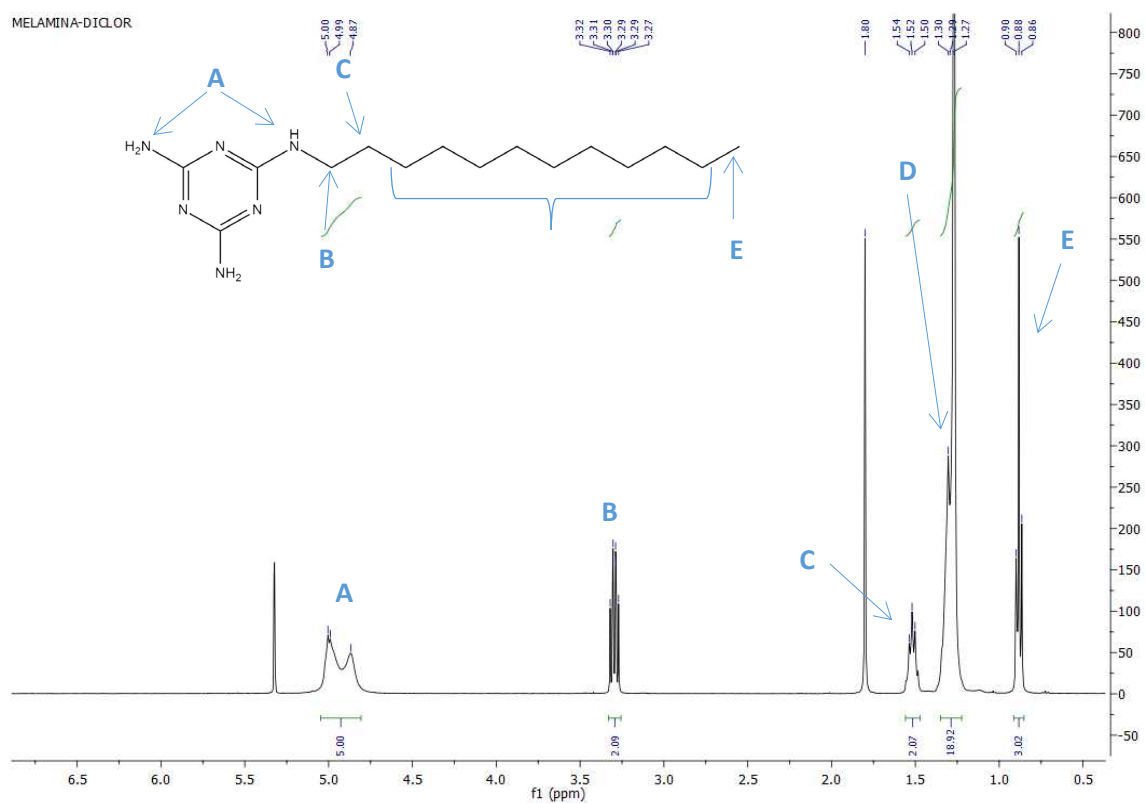
5. Espectro de 6



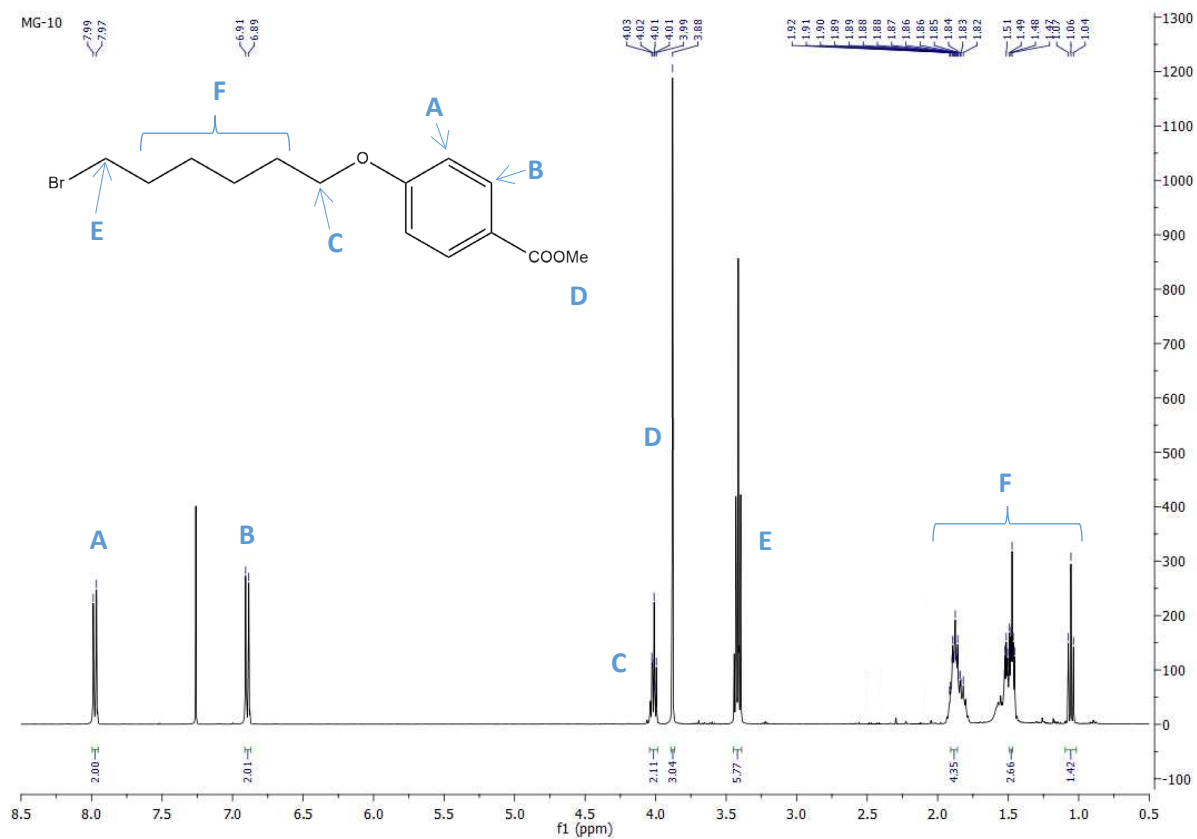
6. Espectro de 4



7. Espectro del compuesto M

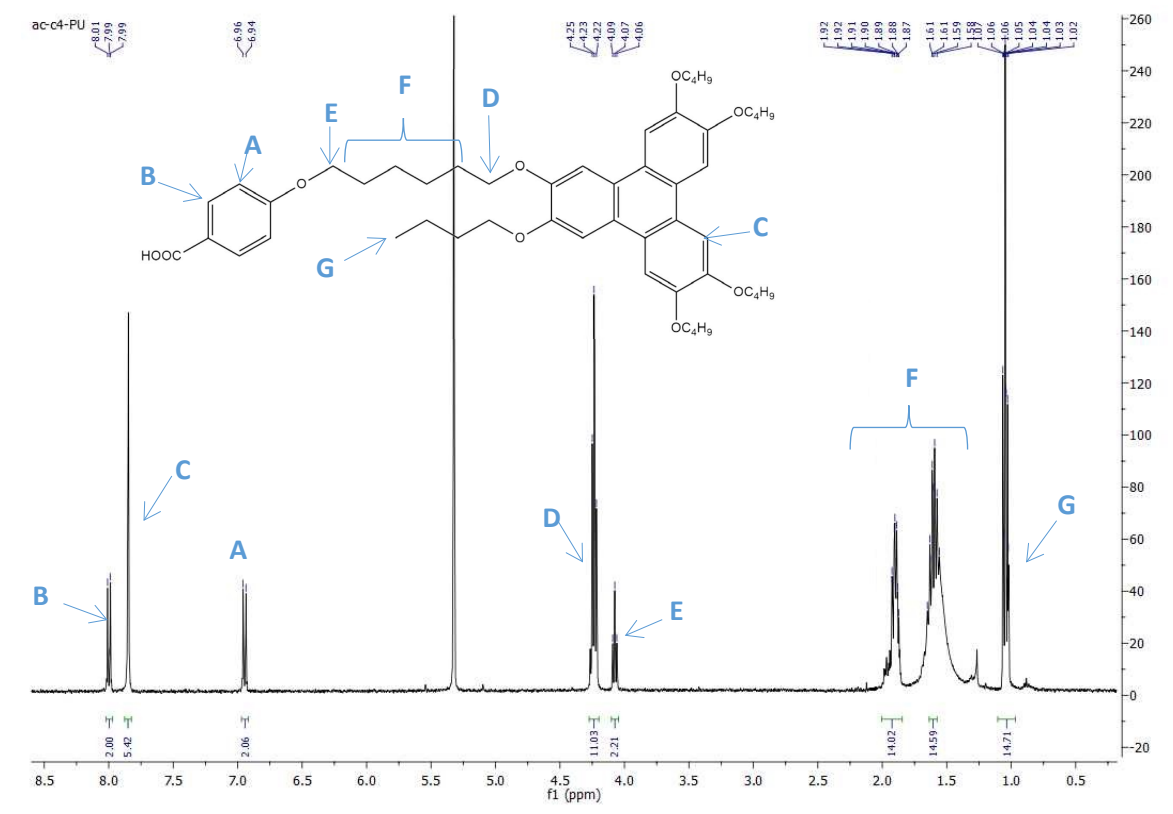


8. Espectro del compuesto 5:



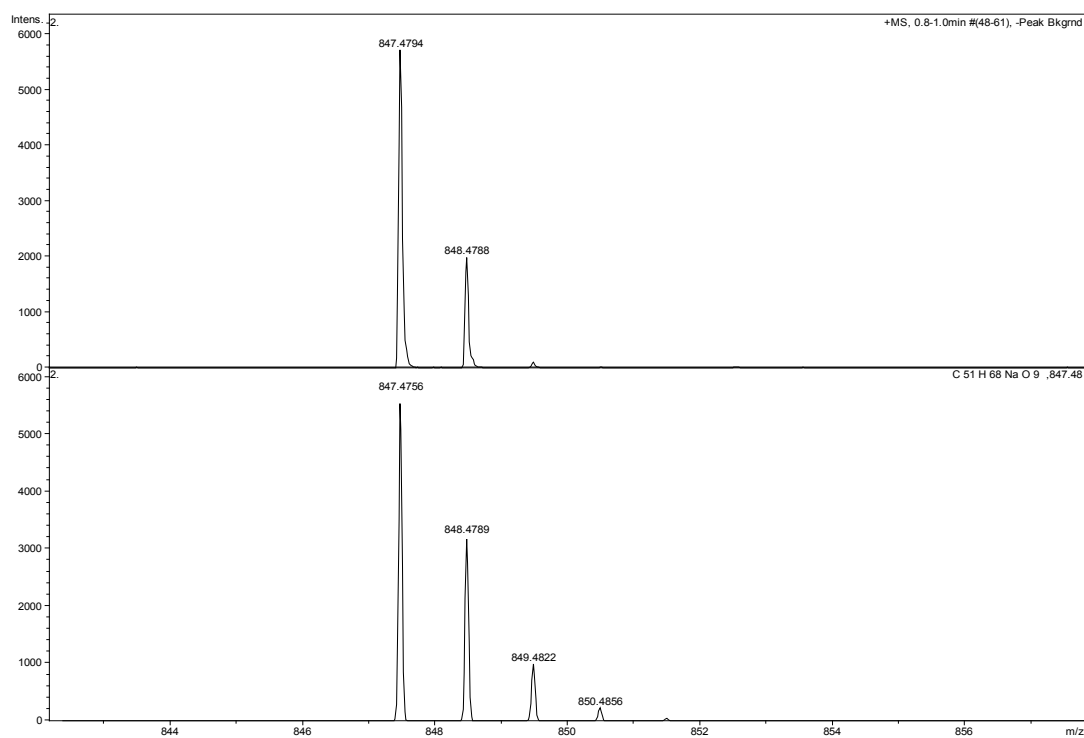
9. Espectros del compuesto A-TPC₄

¹HRMN:

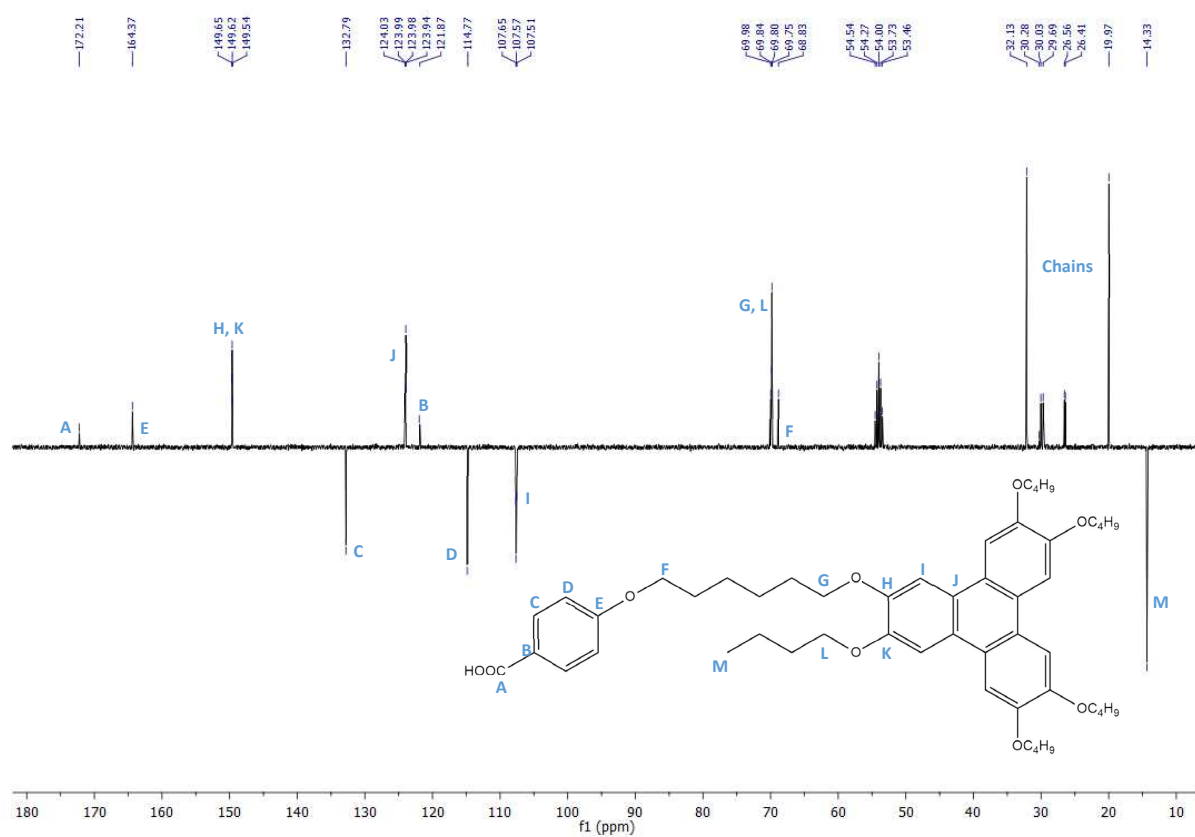


HR-MS:

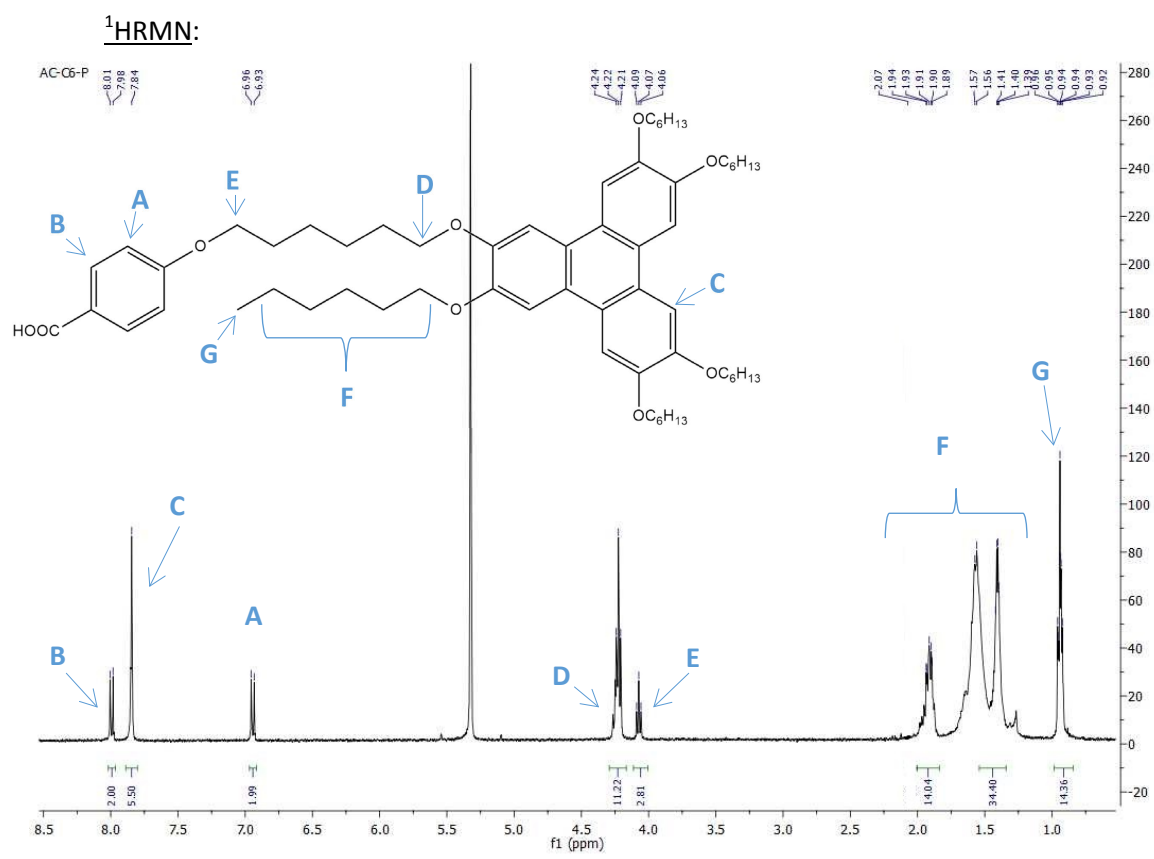
El espectro superior corresponde a las medidas obtenidas del producto, frente al espectro inferior donde se representa una simulación de lo que se esperaba obtener.



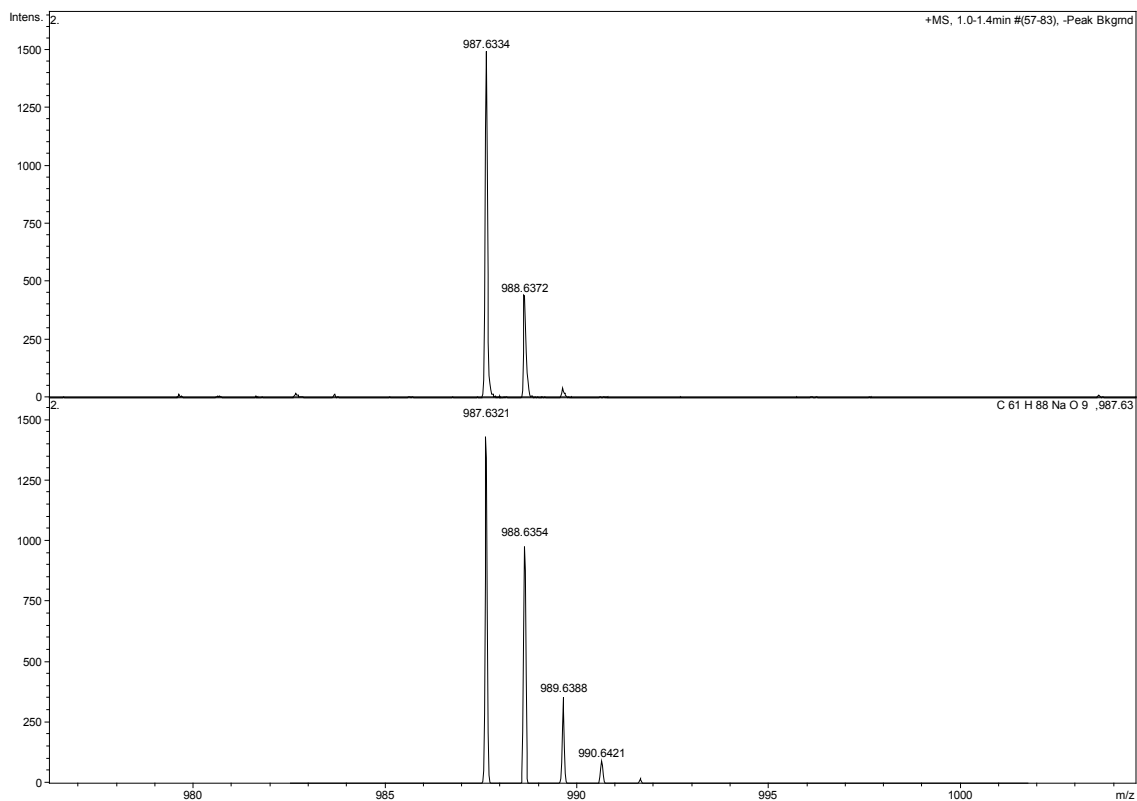
¹³CRMN



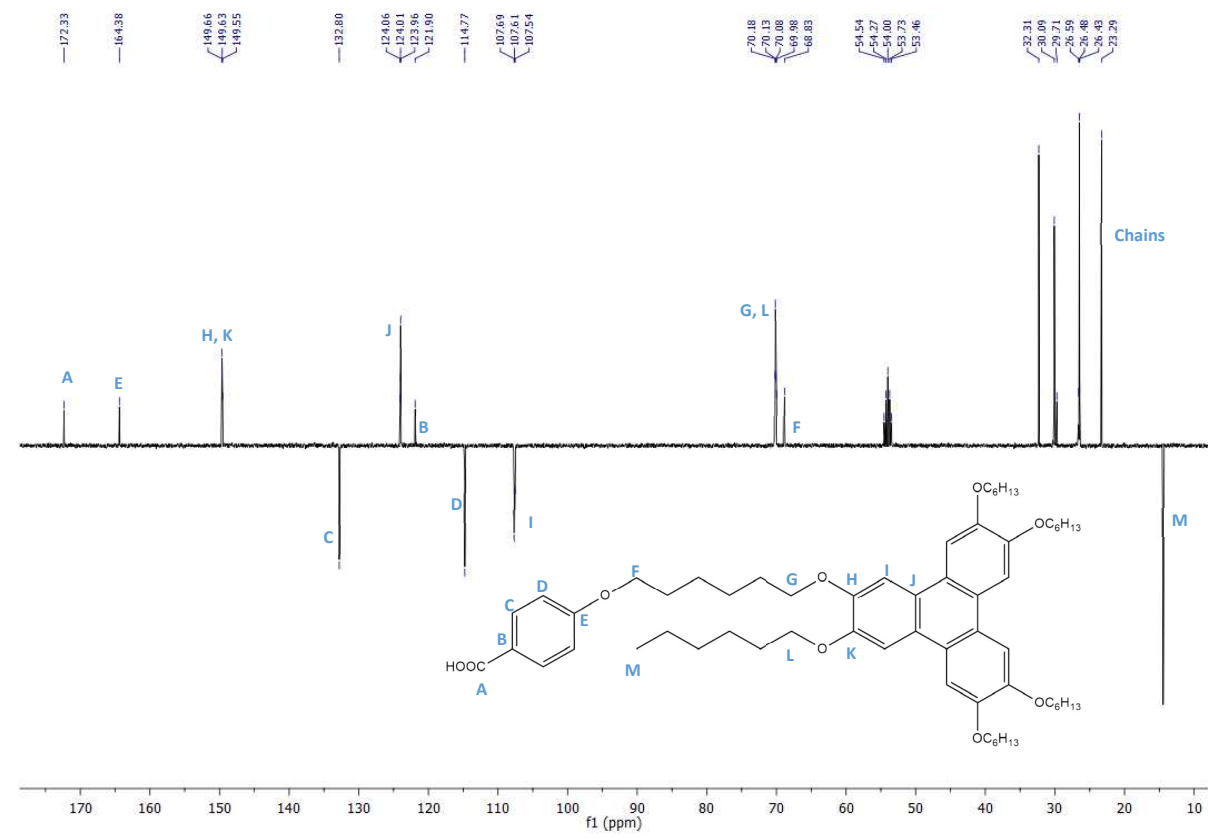
10. Espectros del compuesto A-TPC₆



HR-MS: El espectro superior corresponde a las medidas obtenidas del producto, frente al espectro inferior donde se representa una simulación de lo que se esperaba obtener.

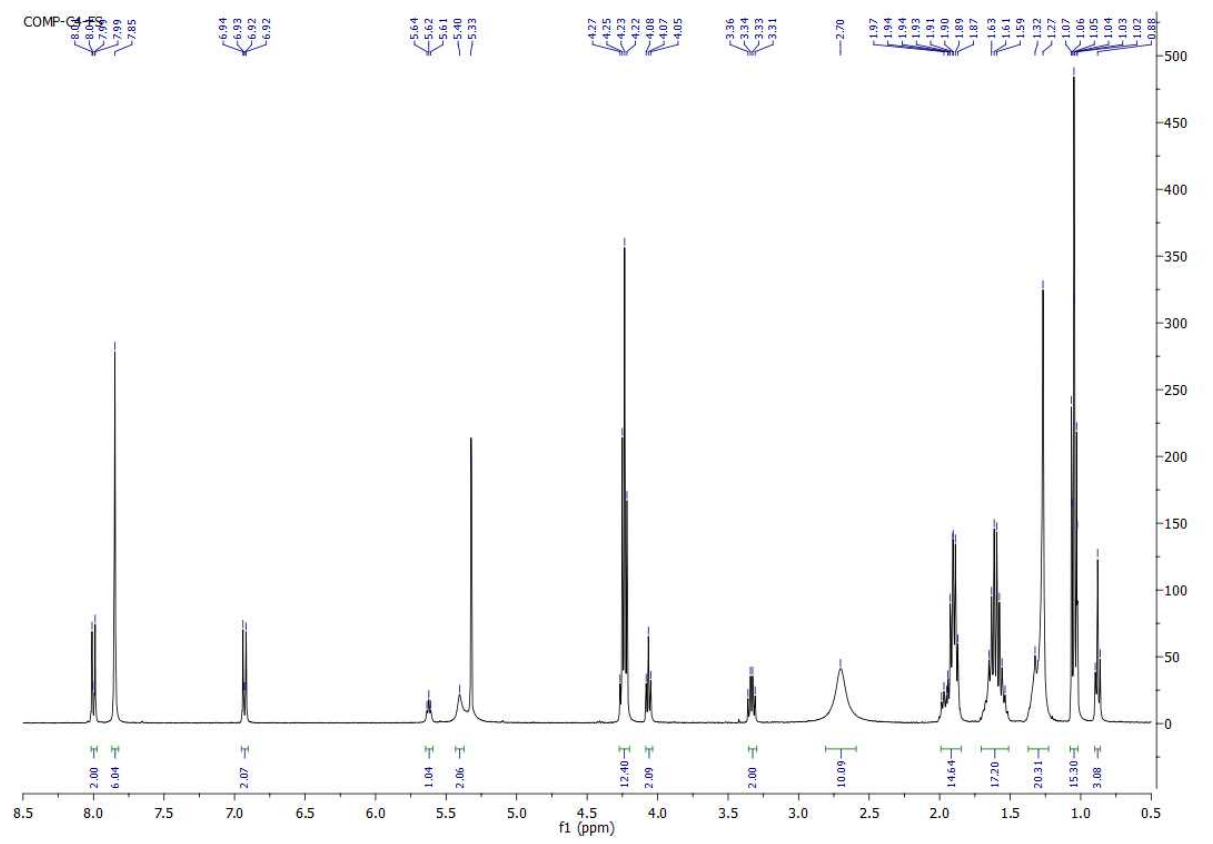


¹³CRMN:

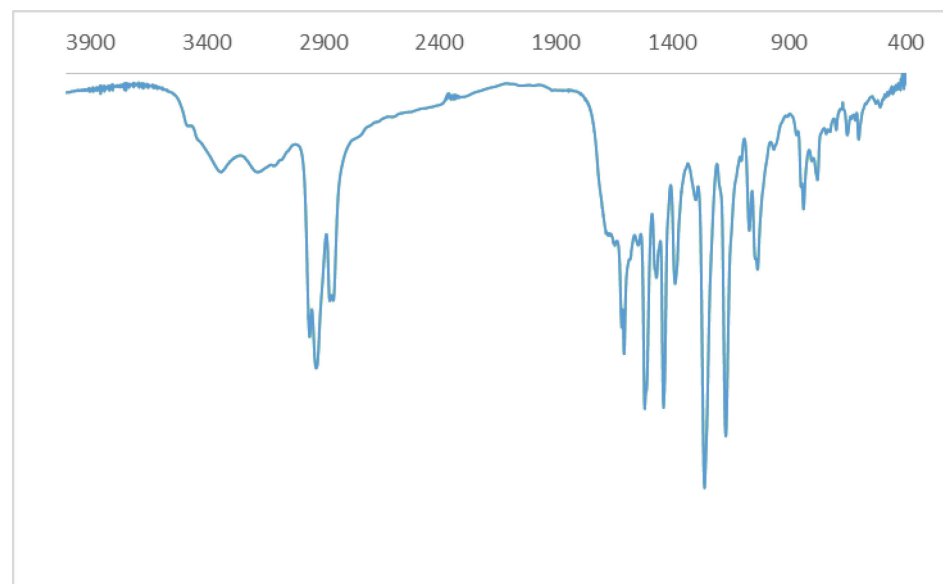


11. Espectros del compuesto C1

¹HRMN:

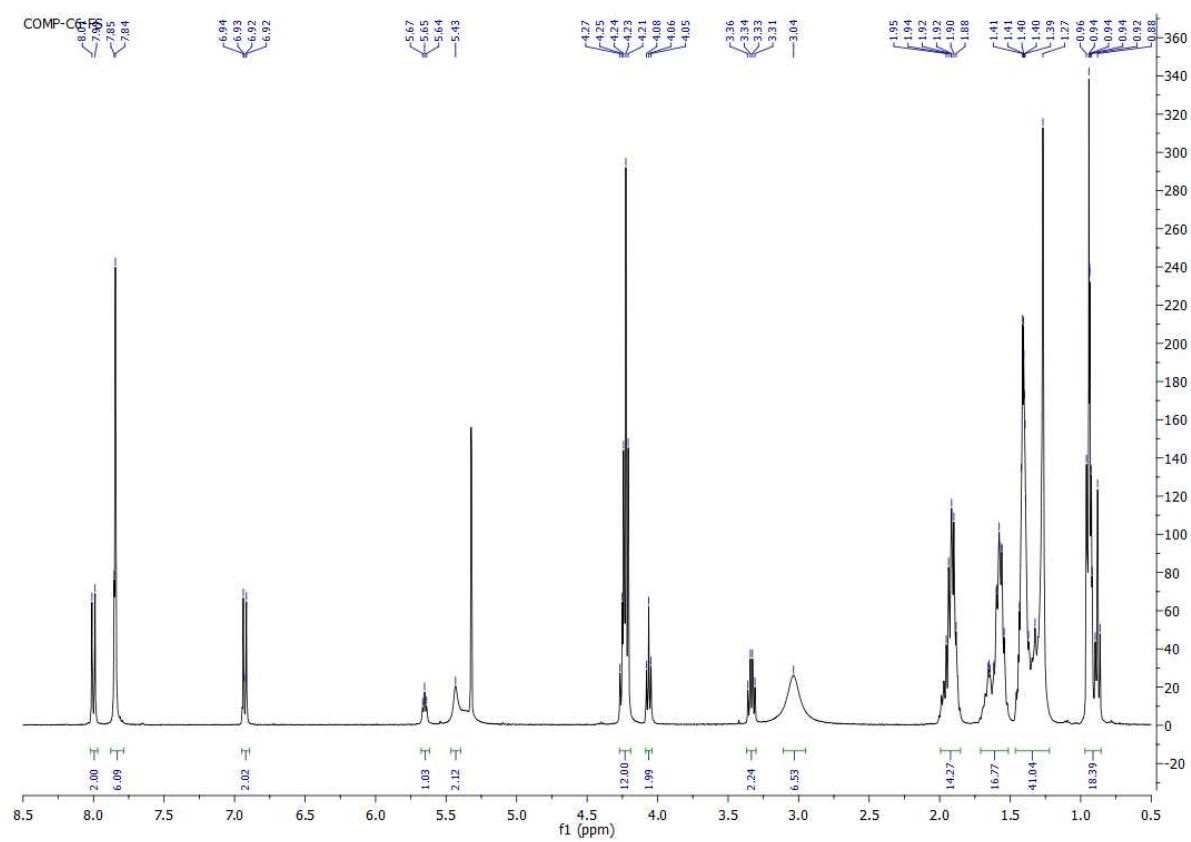


IR:

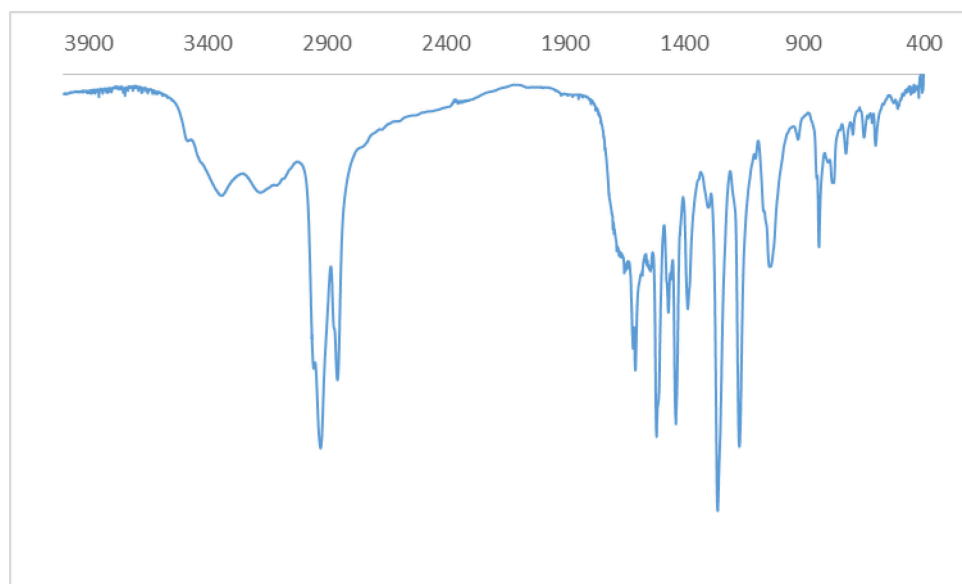


12. Espectros del compuesto C2

¹HRMN:



IR:



13. DSC e imágenes MOP del compuesto TPC₄

Tabla 7.1: Propiedades térmicas del compuesto TPC₄ (temperaturas expresadas en °C en el onset y entalpías en kJ/mol) correspondientes al 2º ciclo de calentamiento-enfriamiento

Compuesto	Propiedades térmicas
TPC ₄	Cr 88 [34.6] Col 145 [30.1] I I 143 [30.1] Col 78 [3.8] Cr

A temperatura ambiente TPC₄ se presenta como un producto cristalino. En su observación con POM muestra una textura birrefringente correspondiente a la existencia de mesofase. Al calentar, pasa a estado isotrópico en torno a 145°C y al enfriar se forma nuevamente la mesofase sobre 44°C. En el estudio por DSC de dicho compuesto se muestran dos picos que corresponden a dos transiciones de fase que se propone que estén relacionadas con la formación de dos tipos de mesofase. Mediante la observación al microscopio óptico se observan cambios de textura muy aparentes así como un ligero cambio de color, posiblemente relacionado con la transición entre dos mesofases diferentes.

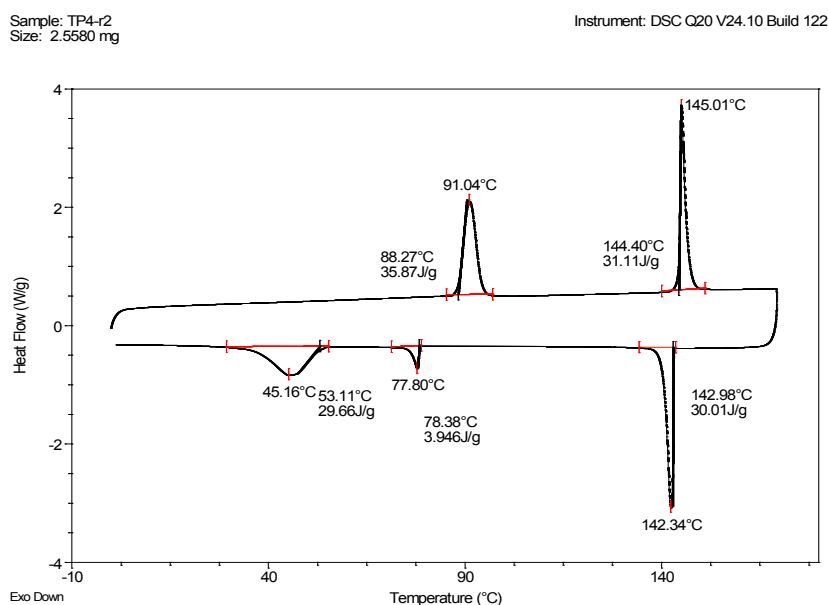


Figura 7.2: DSC de TPC₄, segundo ciclo, 10°C/min

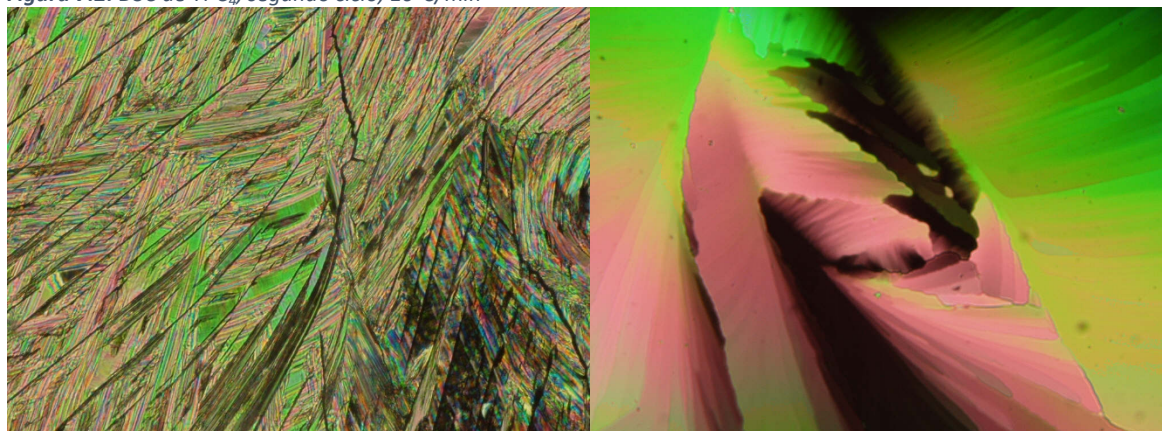


Figura 7.3: Imágenes tomadas con MOP donde se observa el cambio de tipo de mesofase durante el 2º enfriamiento a 10°C/min, x20 a 35°C (izquierda) y 143°C (derecha)