

Síntesis de dendrímeros con propiedades de transporte de carga. Estudio estructural mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Trabajo Fin de Grado (TFG)
GRADO EN QUÍMICA
Grupo Cristales Líquidos y Polímeros
Dpto. Química Orgánica
Universidad de Zaragoza
Curso 2016/2017

Ana Magaña Gómez

Directora: M. Pilar Romero Soria



Resumen

El objetivo de este trabajo es la síntesis de nuevos complejos supramoleculares basados en dendrones de uracilo que formen triples puentes de hidrógeno con derivados de melamina. Éstos han sido previamente estudiados en el grupo presentando buenas propiedades mesógenas y de transporte de carga.

Los compuestos se han caracterizado y se ha determinado la formación de los complejos mediante técnicas de determinación espectroscópica (RMN, IR, MS) haciendo hincapié en las de resonancia magnética nuclear.

En uno de los dos complejos se ha conseguido calcular la constante de asociación mediante experimentos de valoración ^1H -RMN.

Se ha estudiado la estabilidad de las especies por análisis termogravimétrico (TGA). Las propiedades mesomorfas se han estudiado por microscopio óptico con luz polarizada (MOP) y platina calefactora y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

ABSTRACT

The aim of this work is the synthesis of new supramolecular complexes based on uracil dendrons that form triple hydrogen bonds with melamine derivatives. These have been previously studied in the group showing good mesogenic and charge mobility properties.

The compounds have been characterized and the formation of the complexes has been determined by spectroscopic determination techniques (NMR, IR, MS) putting emphasis on nuclear magnetic resonance.

In one of the two complexes, it has been possible to calculate the association constant by ^1H -NMR titration experiments.

The stability of the species has been studied by thermogravimetric analysis (TGA). The mesomorphic properties have been studied by optical microscopy with polarized light (MOP) and heating plate and differential scanning calorimetry (DSC).

ABREVIATURAS

CCF	Cromatografía de capa fina
CD ₂ Cl ₂	Diclorometano deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DMSO	Dimetilsulfóxido como disolvente para reacción
DOSY	Espectroscopia de difusión ordenada de RMN (Diffusion-ordered spectroscopy)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EDC·HCl	Hidrocioruro de N-(3-Dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida hidrocioruro
IR	Espectroscopía infrarroja
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HSQC	<i>Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy</i>
MOP	Microscopio óptico con luz polarizada y platina calefactora
MS	Espectrometría de masas
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
RMN	Resonancia magnética nuclear
TGA	Análisis Termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
UV-VIS	Espectroscopía Ultravioleta-Visible
δ	Desplazamiento químico (ppm)
λ	Longitud de onda (nm)
ν	Número de onda (cm ⁻¹)

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Química supramolecular	1
1.2. Dendrímeros.....	2
1.3. Dendrímeros Cristal Líquido	2
2. ANTECEDENTES	3
3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO	5
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	6
4.1 Síntesis.....	6
4.2. Caracterización por Espectroscopía Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear y UV.....	7
4.2.1. Espectroscopía Infrarroja	8
4.2.2. Resonancia Magnética Nuclear	9
4.2.3. UV	18
4.3. Propiedades térmicas.....	19
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
5.1 Preparación de compuesto 8 (Esquema 1)	20
5.2 Preparación del compuesto 14 (Esquema 2)	22
5.3 Preparación de complejos (Esquemas 3 y 4).....	23
6. Conclusiones.....	24
7. Referencias.....	25
ANEXOS	26
1. Espectros del compuesto 3	i
2. Espectros del compuesto 4	iii
3. Espectros del compuesto 6	iv
4. Espectros del compuesto 8	vi
5. Espectros del compuesto 11	ix
6. Espectro del compuesto 12.....	xii
7. Espectros del compuesto 14	xiii
8. Espectros del complejo 15	xvi
9. Espectros del complejo 17	xxi

1. INTRODUCCIÓN

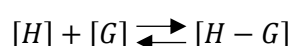
1.1. Química supramolecular

La química supramolecular ha evolucionado durante las últimas tres décadas en un campo de investigación extraordinariamente dinámico e interdisciplinario, aportando importantes desarrollos en áreas como la biología, la física, la ciencia de los materiales y la ingeniería.

Las aplicaciones incluyen reconocimiento molecular, intercambio iónico, unión y encapsulación selectiva, desarrollo de receptores y sensores, catálisis, estrategias de administración de fármacos, biomiméticos y dispositivos electrónicos y mecánicos a escala nanométrica. El término supramolecular, introducido por Lehn, hace referencia a agregados moleculares ordenados unidos por fuerzas intermoleculares no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, interacciones de tipo π , fuerzas electrostáticas y van der Waals, efectos hidrófobos o incluso enlaces metal - ligando. Estos sistemas supramoleculares a menudo se autoensamblan espontáneamente debido a que los precursores presentan sitios de reconocimiento complementarios. Este proceso de autoensamblaje implica equilibrios termodinámicos. Este aspecto es importante porque los procesos controlados cinéticamente normalmente conducen a mezclas. La reversibilidad de estos procesos también genera agregados bastante dinámicos propensos a dar reacciones de intercambio entre las moléculas de partida.¹

La estabilidad termodinámica de un complejo anfitrión-huésped (Host-Guest) en un disolvente a una temperatura dada se mide mediante el cálculo de la constante de asociación, K . El cálculo de la misma es el método principal para evaluar la afinidad del complejo en disolución y, por lo tanto, es de importancia fundamental en química supramolecular. Estrictamente la constante de unión es adimensional, pero por lo general se calcula de forma aproximada mediante concentraciones y, por consiguiente, tiene unidades de M^{-1} para un complejo 1: 1.

La constante de asociación es meramente la constante de equilibrio para la reacción mostrada en la siguiente ecuación:



$$K = \frac{[H - G]}{[H][G]}$$

Es posible obtener una amplia variedad de estructuras discretas complejas, grandes y ordenadas a partir de precursores relativamente simples, usualmente moléculas orgánicas dadoras y receptoras de enlaces de hidrógeno o componentes de metal y ligandos.

Los enlaces de hidrógeno, en los que se centra el presente trabajo, se forman entre átomos negativos electrostáticamente, más comúnmente los heteroátomos como el oxígeno y el nitrógeno con pares de electrones libres, que actúan como grupos de aceptores de puentes de hidrógeno y átomos de hidrógeno ácidos electrostáticamente positivos también generalmente unidos a heteroátomos como oxígeno y nitrógeno que actúan como grupos dadores de enlaces de hidrógeno. Este enlace se puede considerar en una primera aproximación como una interacción electrostática entre dos dipolos.

Para la investigación de la estructura y el comportamiento estos sistemas supramoleculares se emplea con frecuencia en la literatura la espectroscopia de RMN.²

1.2. Dendrímeros

Los dendrímeros son macromoléculas muy ramificadas que se diferencian de la mayoría de polímeros sintéticos en que tienden a mostrar una polidispersidad menor y una mayor solubilidad en disolventes orgánicos. Además, presentan una menor viscosidad y temperaturas de transición inferiores en comparación a los polímeros lineales análogos.

El interés de estos compuestos se debe a sus especiales características estructurales, que les proporcionan propiedades únicas. Los dendrímeros se pueden obtener por métodos iterativos divergentes o convergentes, pero existe una estrategia alternativa que se basa en química supramolecular, que permite la preparación de dendrímeros por un proceso de autoensamblaje basado en interacciones no covalentes, como la química de coordinación al metal, enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas.

Además, cuando los dendrímeros se funcionalizan con unidades promesógenas pueden auto-organizarse en fases de cristal líquido. Los dendrímeros cristal líquido representan una opción atractiva para el diseño de materiales funcionales que retengan propiedades inherentes de los dendrímeros y proporcionen materiales bien organizados que sean capaces de responder a estímulos externos.

1.3. Dendrímeros Cristal Líquido

Un cristal líquido se define como un estado de agregación de la materia intermedio entre el estado sólido y el estado líquido puesto que comparte propiedades de ambos.

La principal característica que una fase mesomorfa o mesofase comparte con las fases cristalinas es el orden orientacional respecto de un vector director y, en ciertas mesofases más ordenadas, un cierto orden posicional, mientras que con los líquidos comparte la fluidez. La anisotropía combinada con una cierta fluidez es la causa fundamental del interés de los cristales líquidos.

Los dendrímeros cristales líquidos, también llamados *dendromesógenos*, combinan en la misma molécula una estructura dendrítica y propiedades mesomorfas. Los dendrímeros muestran grandes ventajas para que se pueda modular su organización supramolecular y así poder relacionar la estructura de los dendrímeros con su capacidad para autoensamblarse como cristal líquido.^{3,4}

La clasificación más común de los dendrímeros cristales líquidos se realiza haciendo referencia al origen de su mesomorfismo:

- Dendrímeros cristales líquidos con unidades mesógenas convencionales en su estructura:
 - Dendrímeros cristales líquidos de cadena lateral
 - Dendrímeros cristales líquidos de cadena principal
- Dendrímeros cristales líquidos sin unidades mesógenas: la mesofase se consigue por segregación de las distintas regiones moleculares.

2. ANTECEDENTES

En el grupo de cristales líquidos del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (UZ-CSIC) se han realizado una gran variedad de trabajos con este tipo de moléculas. Algunos de estos estudios previos que se van a tener en cuenta a la hora de plantear las bases de este *Trabajo Fin de Grado* son los siguientes:

- **Dendrímeros supramoleculares con núcleo de triazina y ácidos carboxílicos funcionales como dendrones**⁶

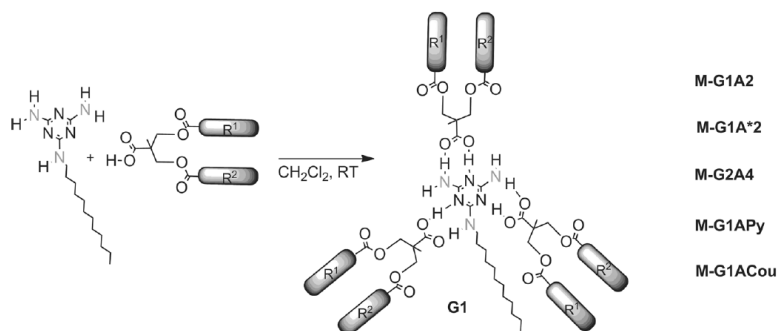


Figura 2.1: Complejo supramolecular con dendrones de ácido carboxílico y núcleo de triazina

Todos estos complejos sintetizados presentaban propiedades mesógenas. Además, se han hecho medidas de conductividad en colaboración con un grupo de la universidad de Calabria y se comprobó que eran materiales con capacidad de transporte de carga.⁵

- **Dendrímeros supramoleculares con núcleo de porfirina y ácidos carboxílicos funcionales como dendrones**⁷:

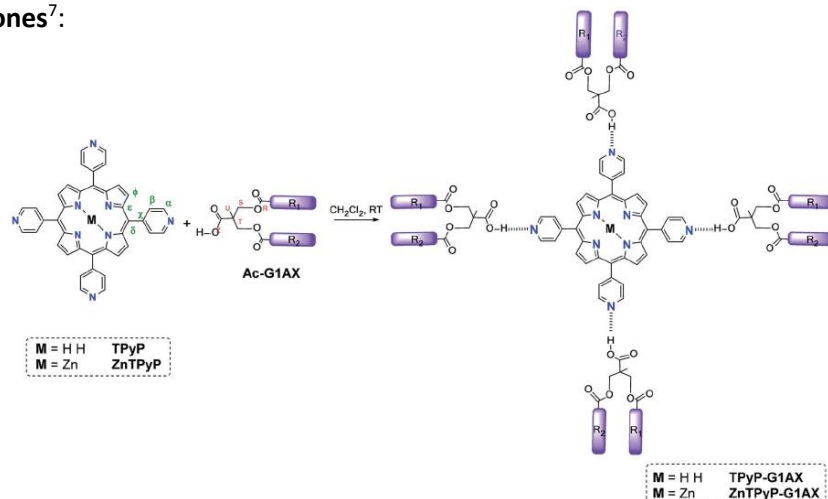


Figura 2.2: Complejo supramolecular con dendrones de ácido carboxílico y núcleo porfirínico

En este estudio se prepararon dendrímeros en los que la interacción entre el dendrón y el núcleo de porfirina se establecía mediante un enlace de hidrógeno. Algunos complejos presentaban

comportamiento mesógeno a temperatura ambiente, si bien la estabilidad térmica no era muy alta pues tras varios ciclos de calentamiento los dendrones se iban segregando.⁶

Debido a esta observación en las prácticas realizadas en verano en el grupo se propuso trabajar modificando la estructura del núcleo de manera que la formación del dendrímero pudiera darse a través de dos puentes de hidrógeno.

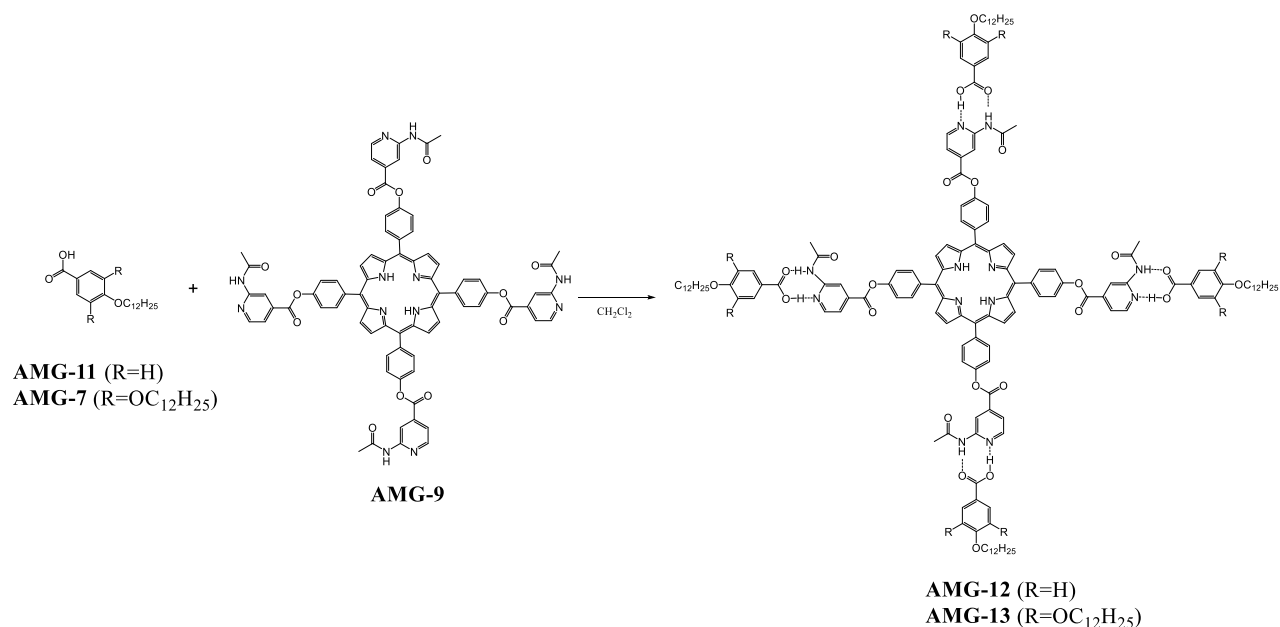


Figura 2.3: Esquema general de los compuestos finales sintetizados en prácticas

En esta experiencia no se observó la formación de mesofase para estos complejos.

Sin embargo, y pese a una laboriosa síntesis de la porfirina precursora, no se observó la formación de mesofase para estos complejos.

Estudios preliminares a este TFG se encaminaron al diseño de dendrímeros por formación de complejos entre el núcleo de porfirina con otro grupo amida adicional y la incorporación de uracilo al dendrón: así la formación de enlaces por triples puentes de H aumentaría su estabilidad favoreciendo su comportamiento como cristal líquido.

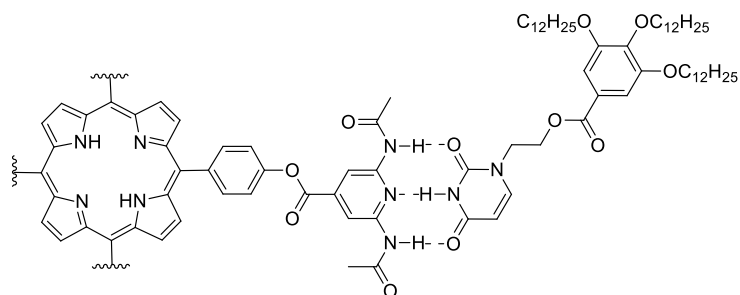


Figura 2.4: Esquema general de la formación de dendrímeros por puentes triples de Hidrógeno

Sin embargo, las etapas iniciales de síntesis del núcleo porfirínico resultaron de gran complejidad consiguiendo rendimientos muy bajos por lo que se optó por una reestructuración de los objetivos.

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

Se plantea el diseño del *Trabajo de Fin de Grado* con la síntesis de complejos supramoleculares basados en la unión mediante tres puentes de hidrógeno entre un dendrón de uracilo y derivados de melamina que, previamente, han dado buenos resultados en el grupo:

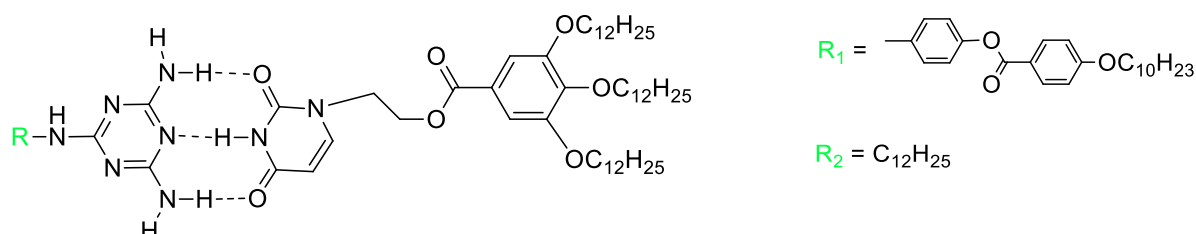


Figura 3.1: Esquema general de los compuestos finales sintetizados

Para poder cumplir el objetivo propuesto en este trabajo se desarrollarán los siguientes puntos:

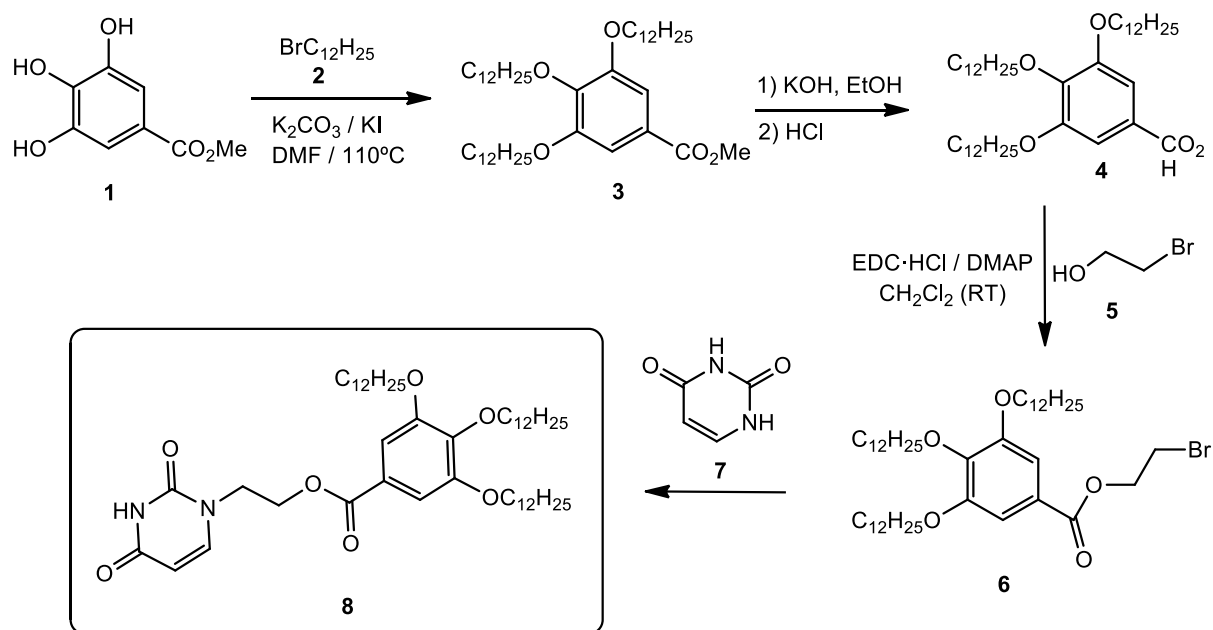
- Síntesis y caracterización química de los dendrones y los complejos supramoleculares.
- Determinación estructural mediante RMN.
- Realización de valoraciones mediante ¹H-RMN para calcular constantes de asociación.
- Estudio del comportamiento mesógeno de los dendrones y dendrímeros supramoleculares.

También habrá que considerar los objetivos de naturaleza formativa que se persiguen en la realización de este Trabajo de Fin de Grado como asignatura obligatoria del 4º curso del grado de Química:

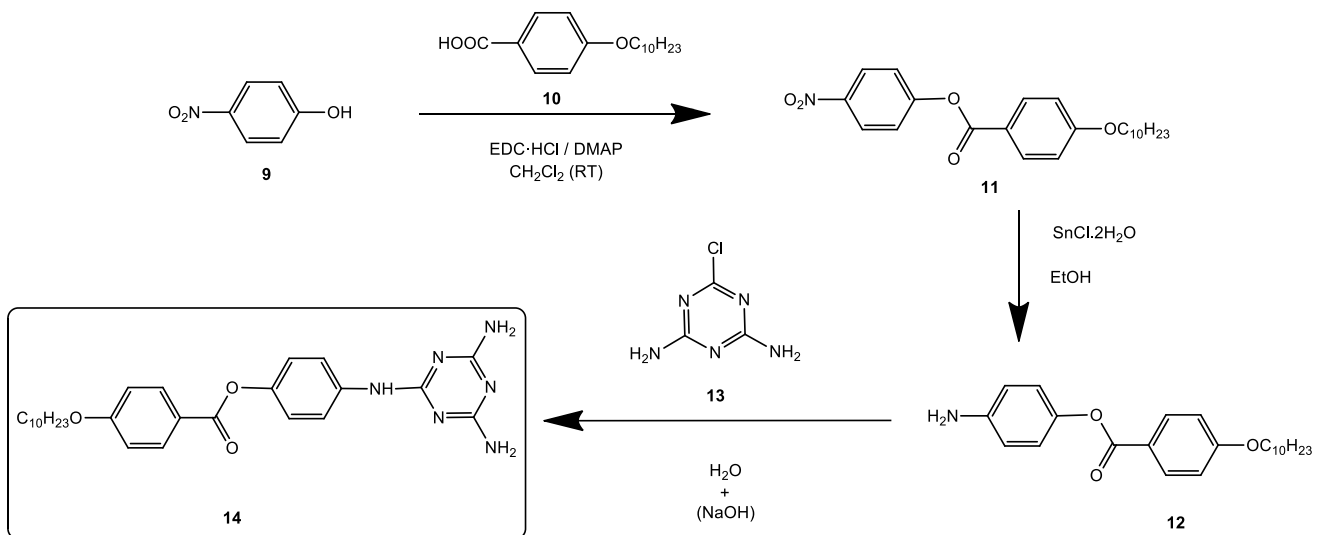
- Aprendizaje de las técnicas de trabajo fundamentales en un laboratorio de química orgánica.
- Interpretación de resultados experimentales obtenidos a través de las técnicas de caracterización habituales para compuestos orgánicos.
- Manejo de las fuentes bibliográficas, destacando la búsqueda y el procesado de información científica en las principales revistas internacionales del ámbito de la química.
- Presentación y defensa de trabajos científicos razonando los resultados obtenidos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

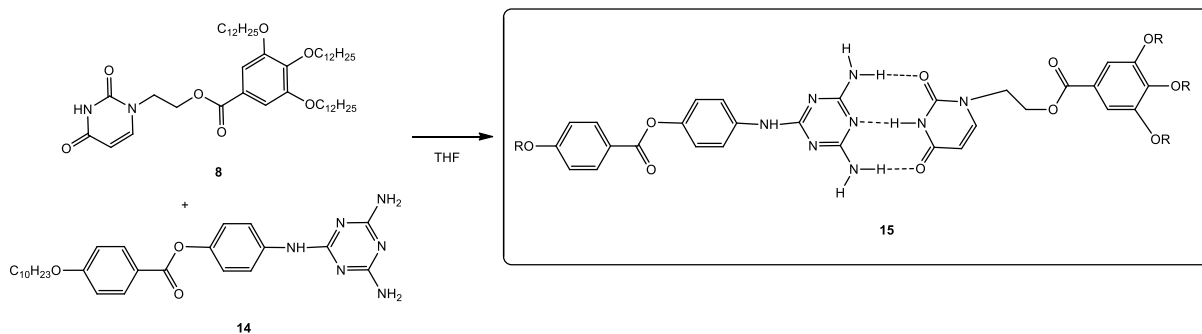
4.1 Síntesis



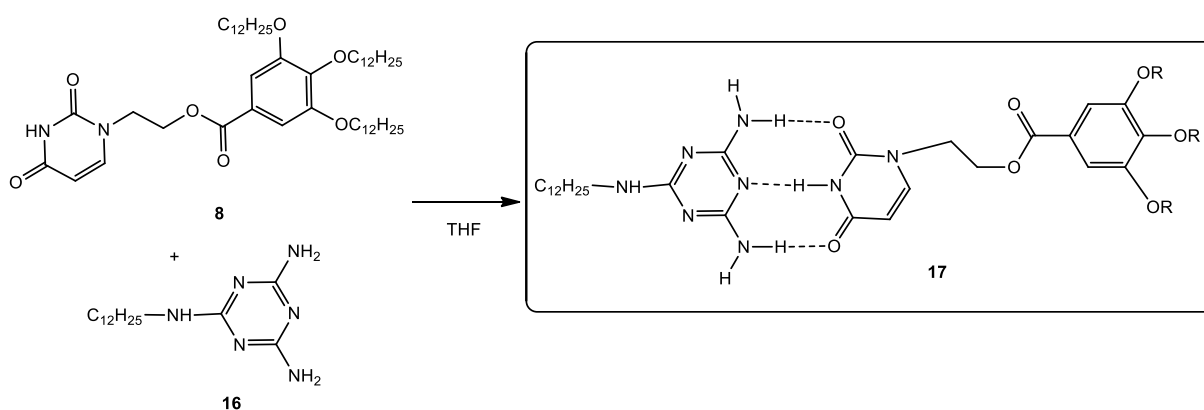
Esquema 1



Esquema 2



Esquema 3



Esquema 4

4.2. Caracterización por Espectroscopía Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear y UV

Se han realizado los estudios de los diferentes compuestos sintetizados mediante técnicas características de un laboratorio de química orgánica pudiendo confirmar así que las reacciones que se han llevado a cabo han conducido a los productos deseados y que éstos se han obtenido puros. En el Anexo se encuentran los espectros correspondientes de IR y de RMN (de ^1H y ^{13}C) y EM a excepción del compuesto 12 que no ha sido aislado, pero se caracteriza en el bruto de reacción mediante $^1\text{HRMN}$.

Algunas de las observaciones más interesantes que se han detectado se exponen a continuación.

4.2.1. Espectroscopía Infrarroja

Se realiza la caracterización de todos los compuestos y complejos sintetizados por Espectroscopía Infrarroja. Los espectros quedan recogidos en el Anexo.

A continuación, en las figuras 4.2.1 y 4.2.2 se muestran los espectros de infrarrojo comparativos de los complejos formados junto con los de sus precursores:

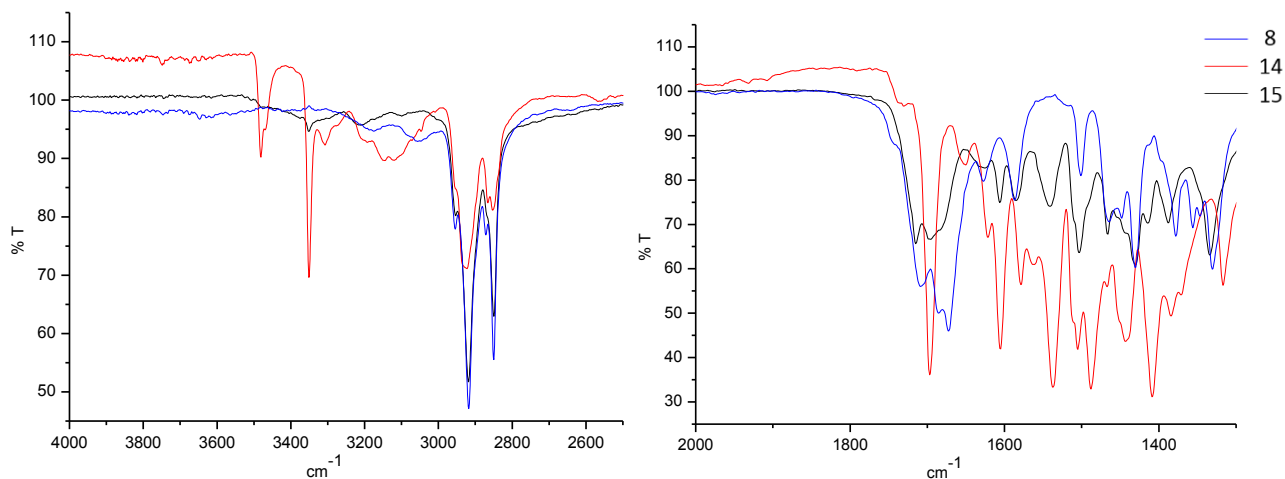


Figura 4.2.1: Espectro IR del complejo 15

En la formación del complejo **15** se puede destacar la desaparición de una de las dos bandas de la amina primaria que observábamos en el compuesto **14**. Este hecho es consecuente con la formación de puentes de hidrógeno entre el derivado de melamina y el dendrón de uracilo, perdiendo la amina su carácter primario. Por otro lado, se observa una modificación de la banda del carbonilo debido a la complejación si bien no es muy clara debido a que también aparece a esta frecuencia la banda del carbonilo del éster del dendrón.

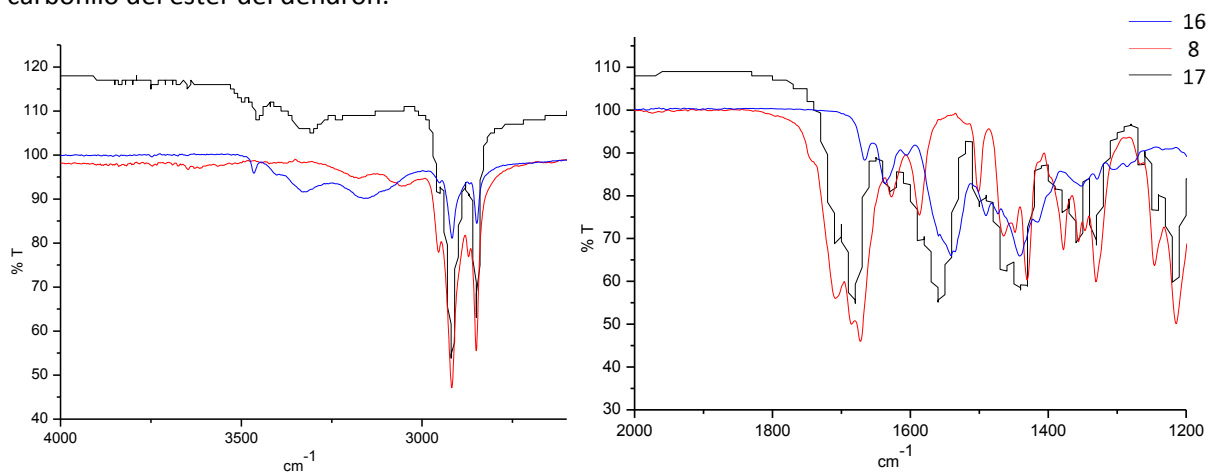


Figura 4.2.2: Espectro IR del complejo 17

Los cambios que se manifiestan en el espectro del complejo frente a la de los precursores son esencialmente iguales que para la formación del complejo **15**, sin embargo, en este caso las bandas características de los grupos amino no están tan definidas.

4.2.2. Resonancia Magnética Nuclear

Se han caracterizado todos los productos de las reacciones llevadas a cabo mediante ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, HSQC, HMBC, asignación por COSY y en algunos casos con NOESY.

Se muestran en las figuras 4.2.3 y 4.2.4 casos concretos de los compuestos **8** y **14** en los que se destacan las correlaciones más significativas. Los espectros HSQC permiten establecer la correlación entre un protón y un carbono a un enlace y los espectros HMBC a 3 o más enlaces. Con este último es posible asignar las señales propias de los carbonos cuaternarios.

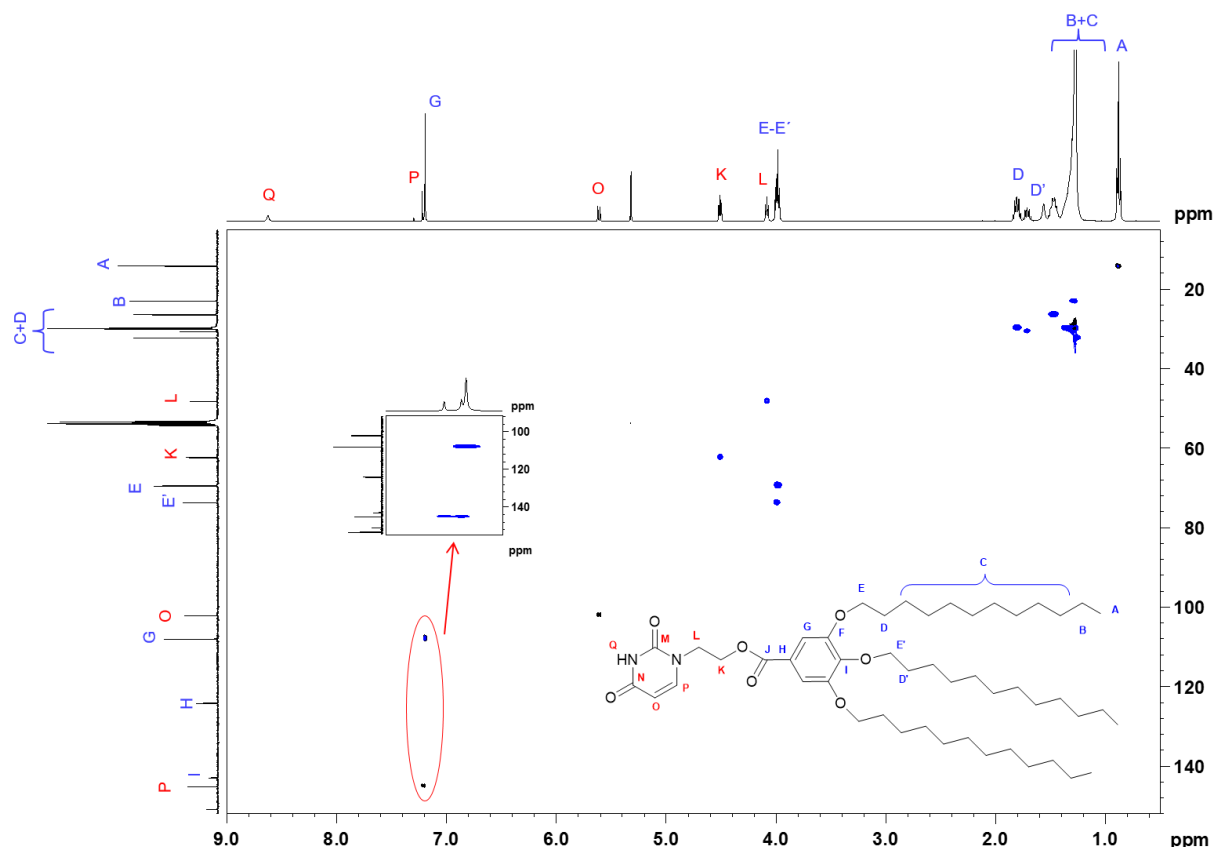


Figura 4.2.3: Espectro HSQC en CD_2Cl_2 del compuesto **8**

Así, las asignaciones de los carbonos carbonílicos del ciclo de uracilo se deducen de las correlaciones a tres enlaces respecto a los protones H_L y H_P tal como se observa en la figura 4.2.4. También se puede asignar el carbono carbonílico del grupo éster que correlaciona con el H_G a tres enlaces.

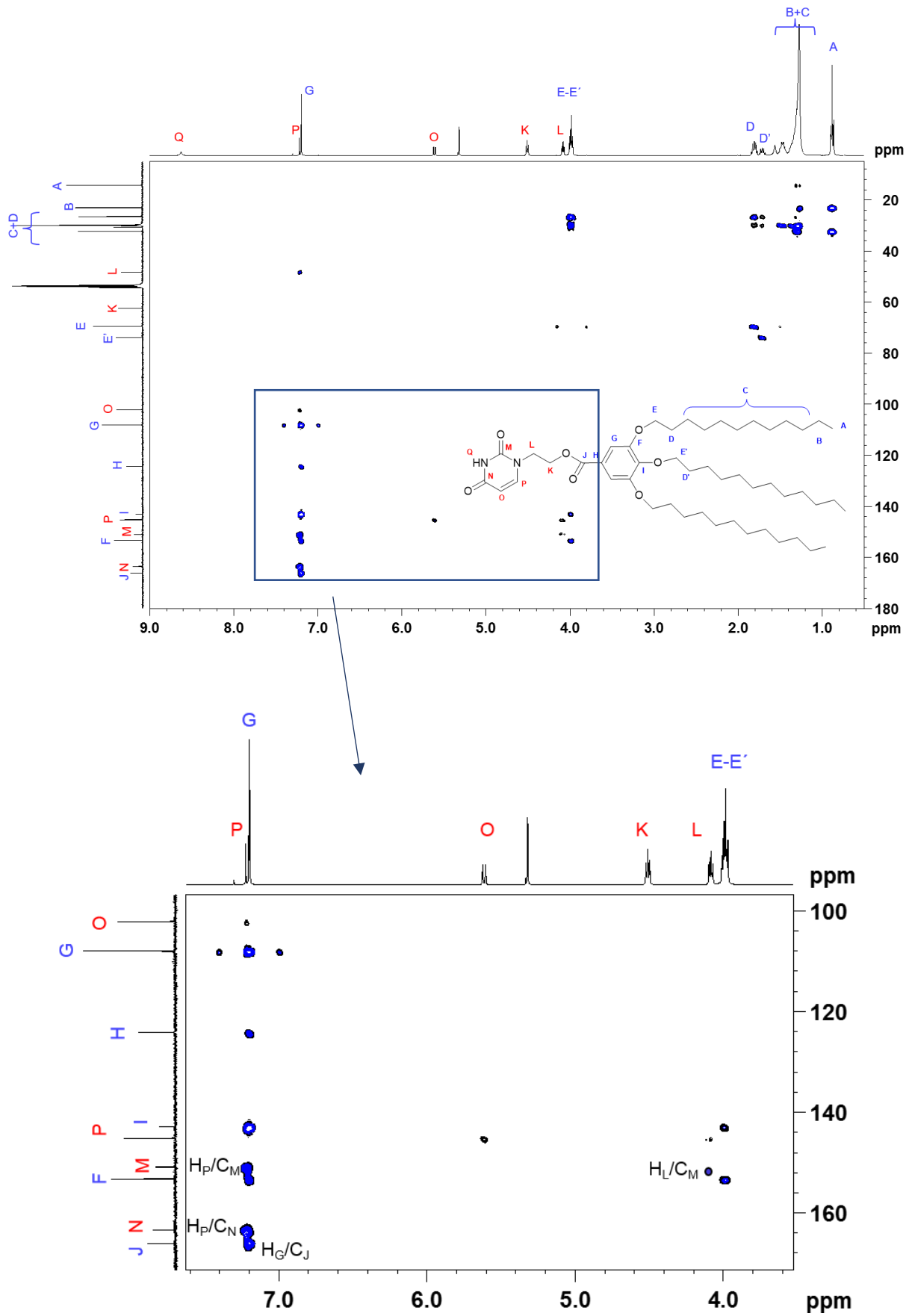


Figura 4.2.4: Espectro HMBC en CD_2Cl_2 del compuesto 8

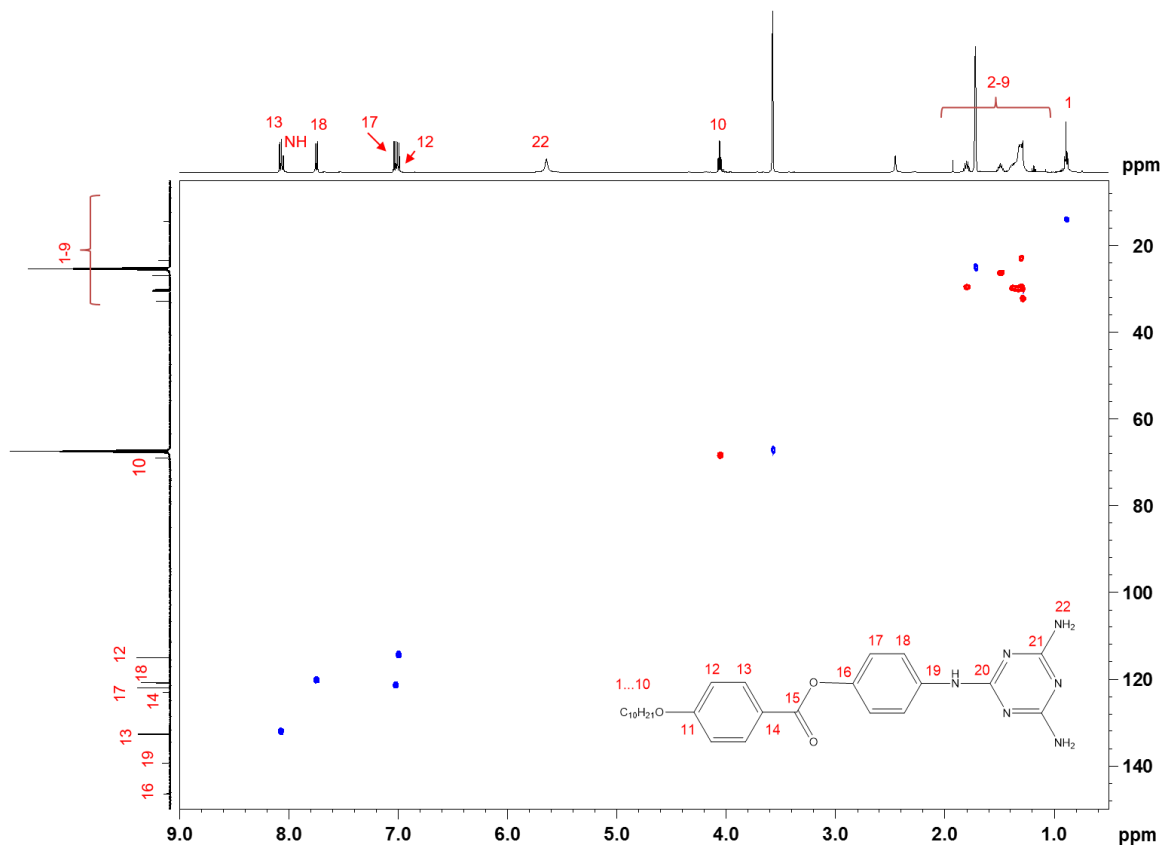


Figura 4.2.5: Espectro HSQC en THF-d^8 del compuesto 14

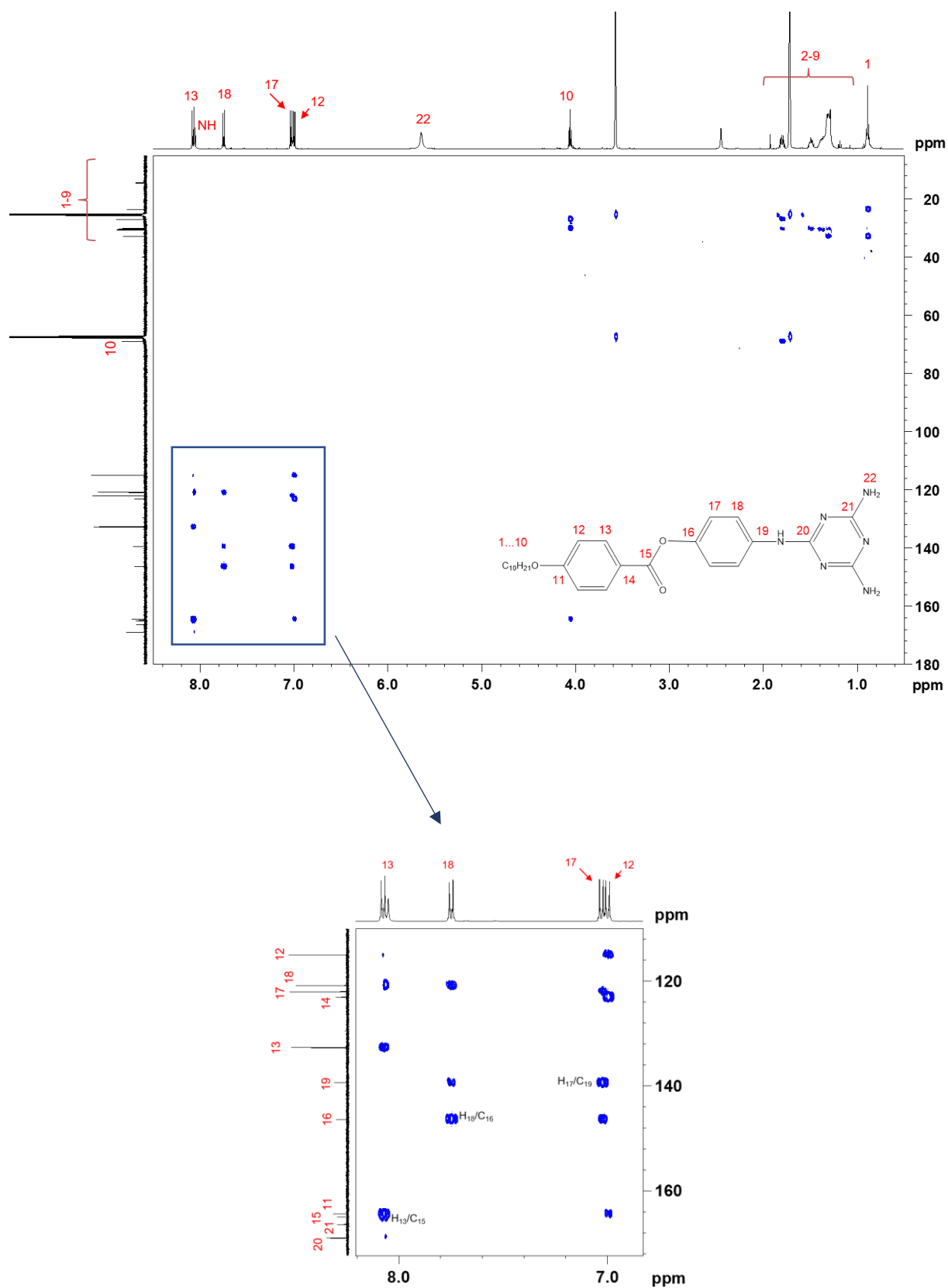


Figura 4.2.6: Espectro HMBC en THF- d_8 del compuesto 14

• Estudio del complejo 15

La formación de los complejos en disolución se pueden deducir del estudio comparativo de los espectros de protón y carbono del complejo y sus precursores.

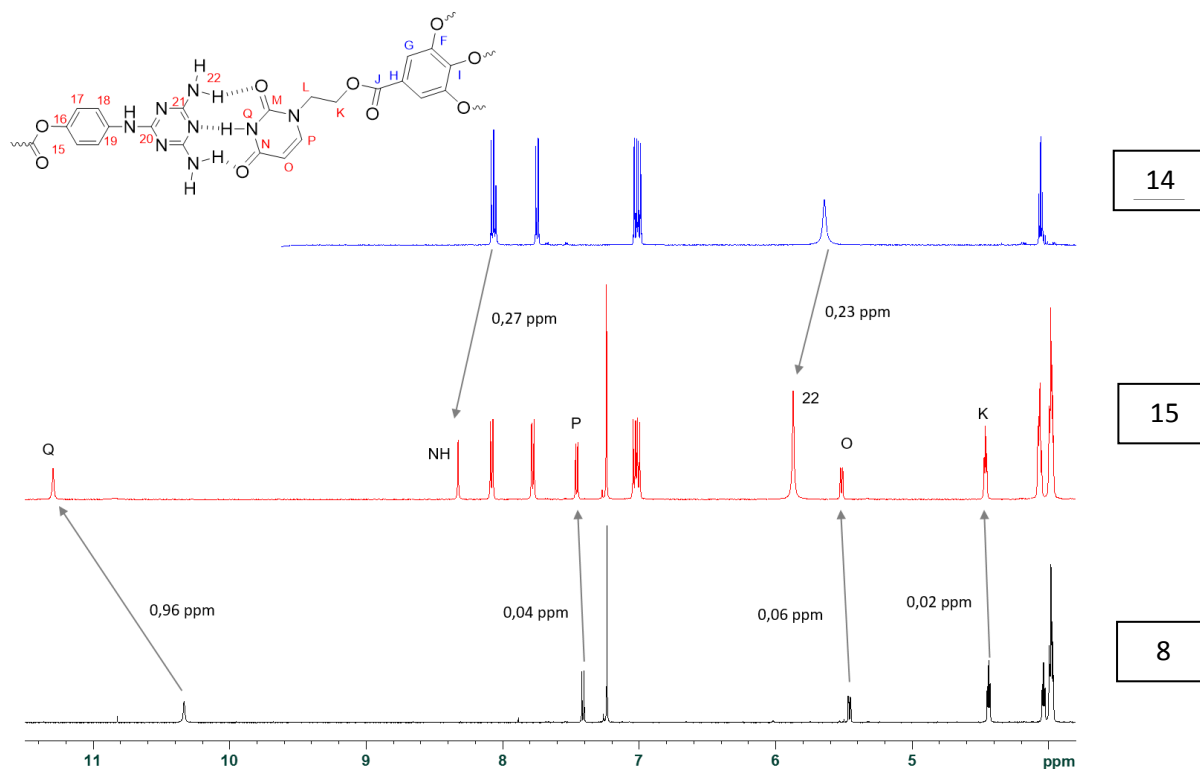


Figura 4.2.7: Espectro ^1H -RMN en THF-d_8 del complejo 15

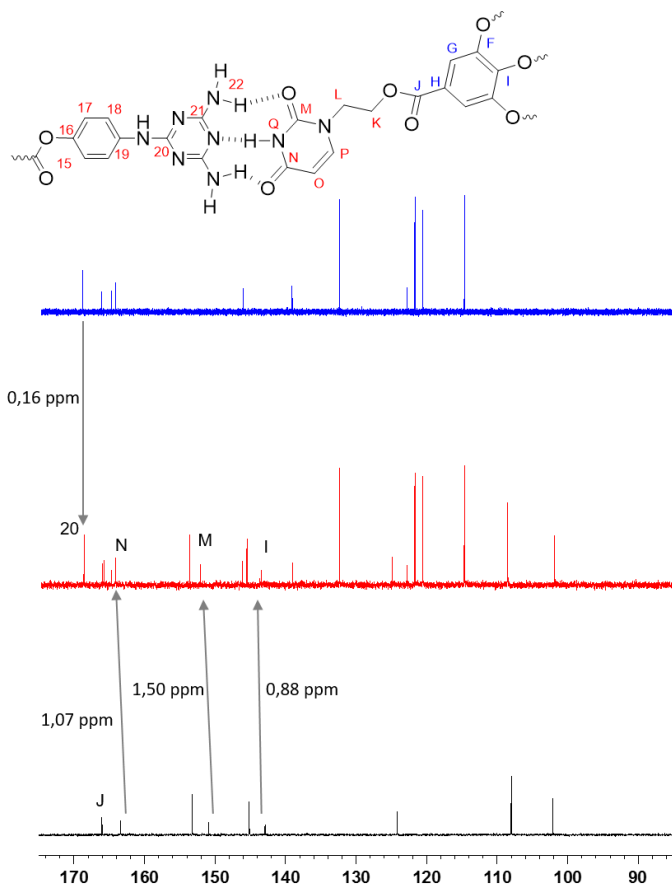
En el gráfico anterior se observa como, tras la formación del complejo, hay algunas señales que cambian su desplazamiento con respecto a la de los precursores libres.

Entre ellas se puede destacar el desplazamiento de 0.96 ppm del H de la amina del uracilo así como un movimiento hacia campos más bajos de los protones de las aminas terminales del derivado de melamina. Los protones del anillo de uracilo también sufren cierto desapantallamiento.

Si estudiamos el espectro ^{13}C -RMN también se resaltan algunas modificaciones indicadas en la figura 4.2.8.

Es de destacar los desplazamientos de los carbonos carbonílicos del uracilo de 1.07 y 1.50 ppm.

Pese a que el espectro del compuesto 8 está realizado en CDCl_2 y los demás en THF podemos afirmar que los cambios son suficientemente significativos aun teniendo en cuenta el efecto del disolvente.



14

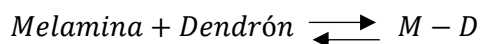
15

8

Figura 4.2.8: Espectro ^{13}C -RMN en THF-d_8 del complejo 15

Una vez comprobada la formación de los complejos tanto en disolución como en fase sólida se procede a realizar los espectros de valoración para poder obtener **constantes de asociación**. Para ello se preparan disoluciones con concentraciones crecientes del compuesto **14** de 0 a 36.9 mM y una concentración del dendrón de 14.8 mM que se mantiene constante y se observa la variación del desplazamiento que sufren las señales con respecto a los compuestos libres.

Con los resultados obtenidos tras la valoración en THF que se resumen en la **Tabla 1** en los Anexos podemos comprobar que se ajusta a la formación de un complejo [1:1] en disolución considerando el equilibrio:



Se puede calcular por tanto la constante de asociación de formación del complejo en función de los desplazamientos químicos y un ajuste no lineal de los datos

$$K_a = \frac{[M - D]}{[M] \cdot [D]} = \frac{[M - D]}{([M]_0 - [M - D]) \cdot ([D]_0 - [M - D])}$$

que expresada en función del desplazamiento químico:

$$\delta_{obs} = \frac{\Delta\delta_{m\acute{a}x}}{[D]_0} \left(\frac{1}{2} [D]_0 + [M]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{2} \left([D]_0 + [M]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [D]_0 [M]_0}$$

El valor que se obtiene para $K_a = 57,40 \pm 15,18 \text{ M}^{-1}$ si bien presenta un gran error. Habría que realizar, al menos, otros dos estudios de valoración para minimizarlo. Esta constante de asociación es débil en comparación con otras constantes descritas para este tipo de compuestos en CDCl_2 ya que se realiza en un disolvente más polar.

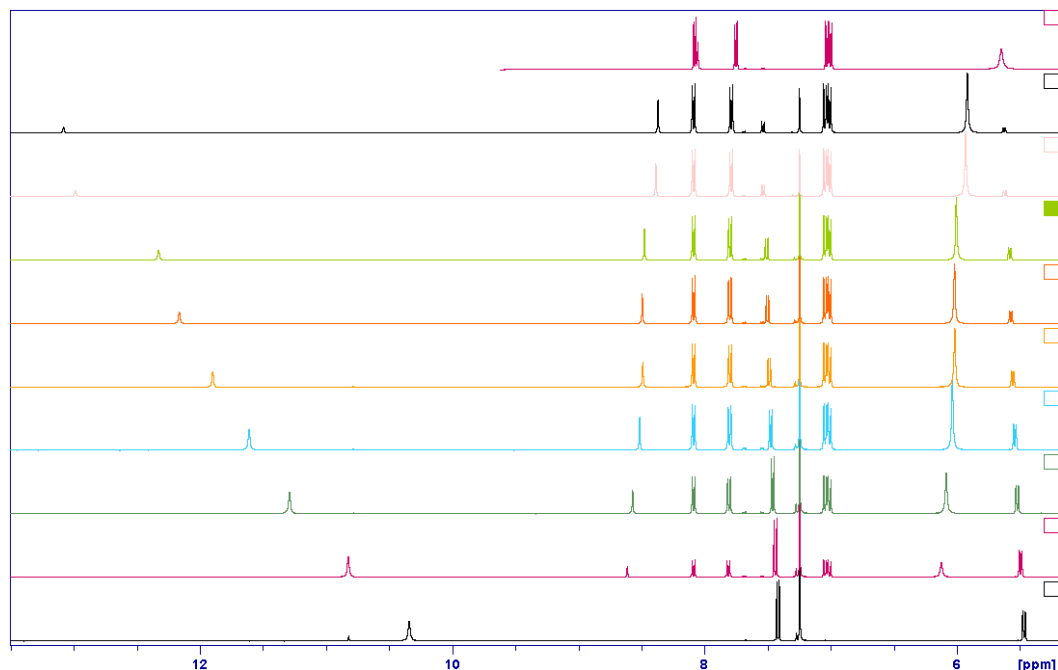


Figura 4.2.9: Espectros ^1H -RMN para la valoración del complejo 15 en THF-d_8

- **Estudio del complejo 17**

Se realiza también una comparación entre los espectros de resonancia magnética del complejo 17 frente a los propios del derivado de melamina (**16**) y del dendrón (**8**) podemos observar como, debido a la formación del complejo **17**, los desplazamientos característicos de los protones de cada molécula varían sustancialmente.

Los mayores desplazamientos observados en la figura 4.2.10 son el protón del NH del grupo uracilo, que se desplaza 4.95 ppm y los desplazamientos de los protones de los distintos grupos amino del derivado de melamina.

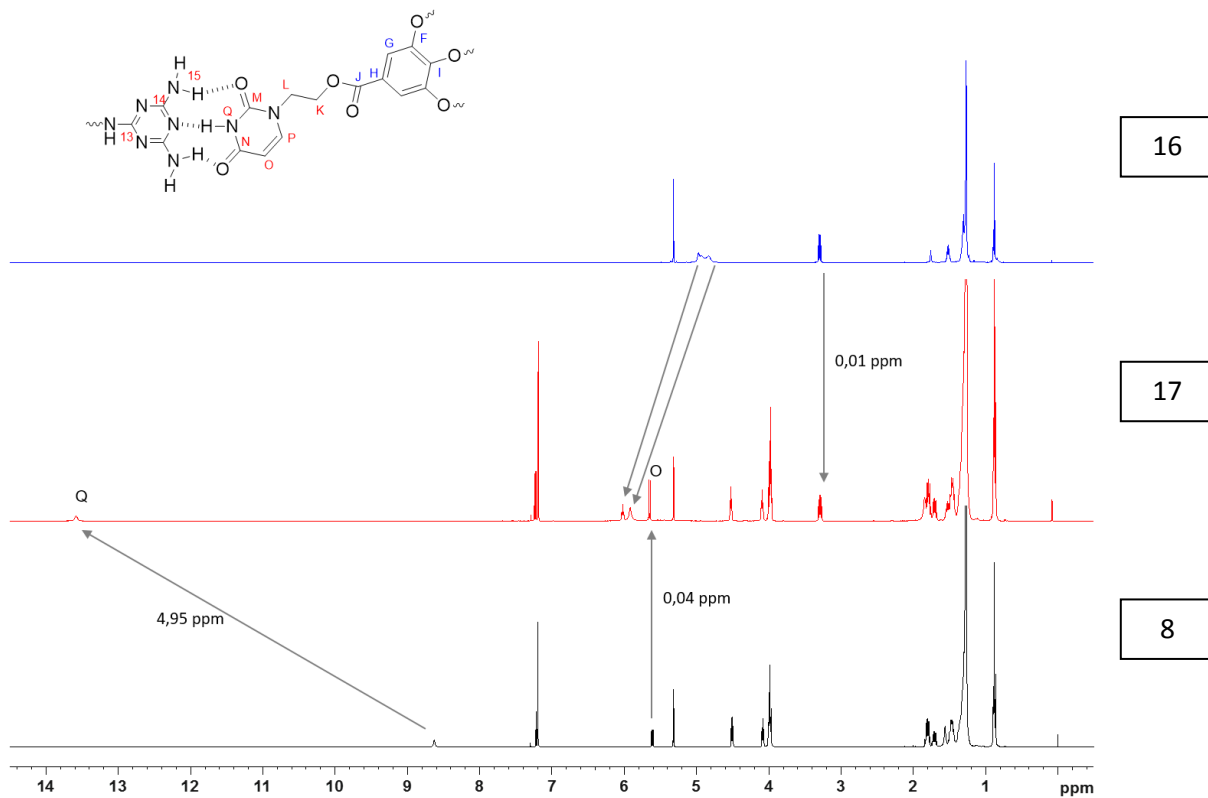


Figura 4.2.10: Espectro ^1H -RMN en CD_2Cl_2 del complejo 17

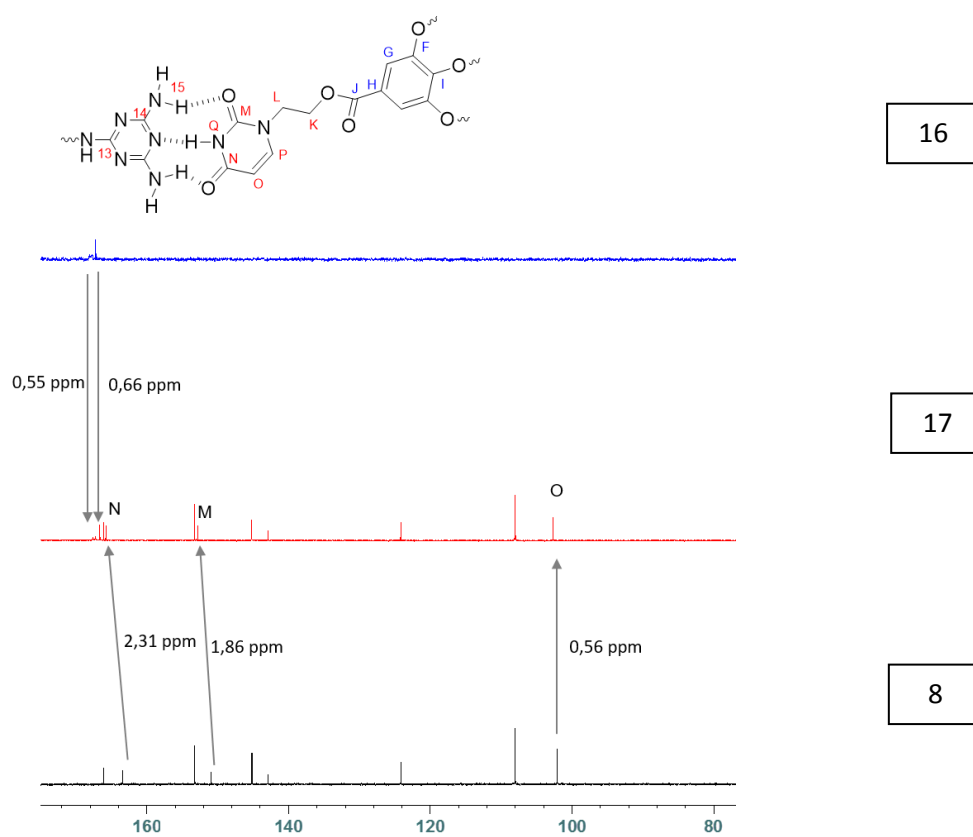


Figura 2.4.11: Espectro ^{13}C -RMN en CD_2Cl_2 del complejo 17

En el gráfico comparativo de la figura 2.4.11 se puede observar de nuevo que los desplazamientos más significativos son los de los carbonos carbonílicos del grupo uracilo. También se modifican los desplazamientos de los carbonos del ciclo de melamina.

Se lleva a cabo una valoración preparando disoluciones con concentraciones crecientes del compuesto 16 de 0 a 68.9 mM manteniendo constante la concentración del dendrón a 17.2 mM. Se observan diferentes desplazamientos de la señal del protón del uracilo tras la formación del complejo en función de la concentración de melamina con respecto a la del dendrón (**8**) libre.

Por otro lado, también podemos observar una variación en el desplazamiento en el que aparece el triplete correspondiente al NH unido al CH₂ unido hacia campos más altos. Ver figura 4.2.12.

El estudio se recoge en la **Tabla 2** que se recoge en el anexo.

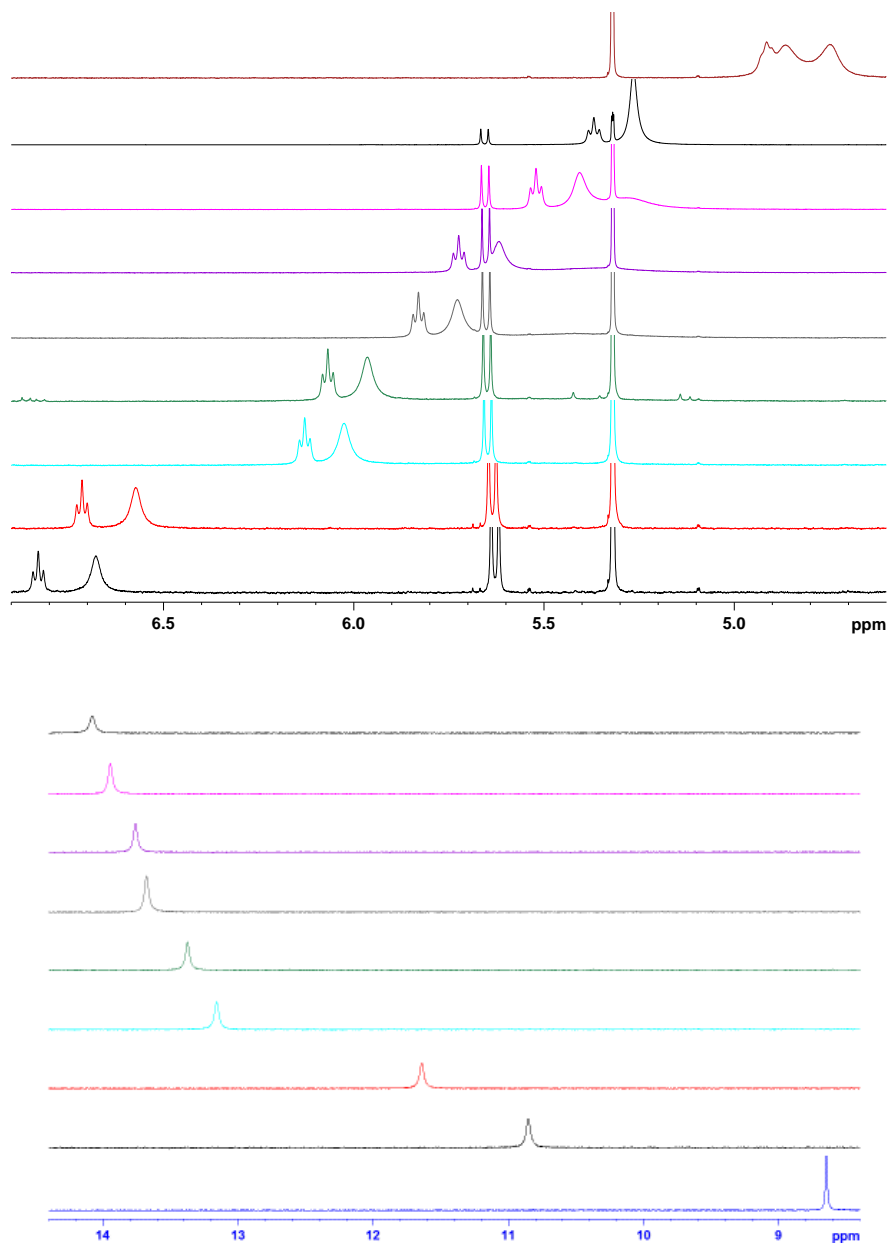


Figura 4.2.12: Espectros ¹H-RMN para la valoración del complejo 17 en CD₂Cl₂

Mediante ajustes no lineales de los datos se comprueba que no se ajusta al modelo que se había observado en otros estudios previamente realizados en el grupo en el que se establecía un complejo [1:1]. La representación de los datos parece indicar que existe un fenómeno cooperativo. Hay que tener en cuenta que el uracilo puede dimerizar en disolución.

Estudios realizados con la melamina⁷ demostraron que la constante de asociación de la misma era despreciable frente a la de la formación del complejo. Sin embargo, habrá que hacer un cálculo de la constante de asociación del dendrón de uracilo para modificar las ecuaciones de formación del complejo.

4.2.3. UV

En las figuras 4.2.13 y 4.2.14 se muestran los espectros comparativos de absorción de los complejos **15** y **17** respecto a sus precursores.

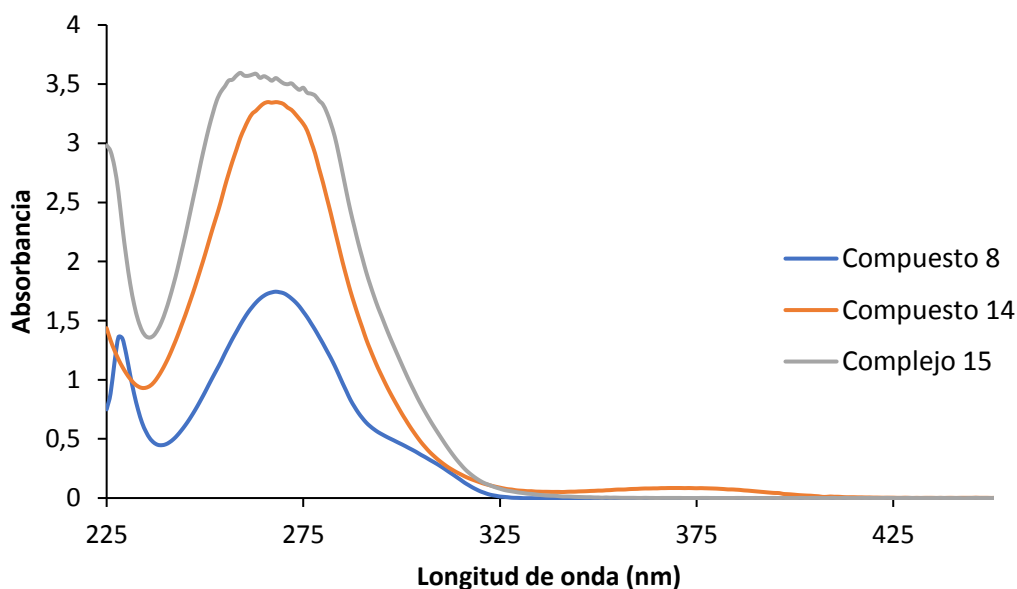


Figura 4.2.13: Espectro UV del complejo 15

Los máximos de absorción que presenta el compuesto 8 se encuentran a 229 y 268 nm (Abs= 1.745) y el del compuesto 14 a 266 nm (Abs= 3.348). Sin embargo, los máximos de absorción para el complejo formado tras la mezcla de los compuestos anteriores aparecen a una longitud de onda de 225 y 259 nm (Abs= 3.595).

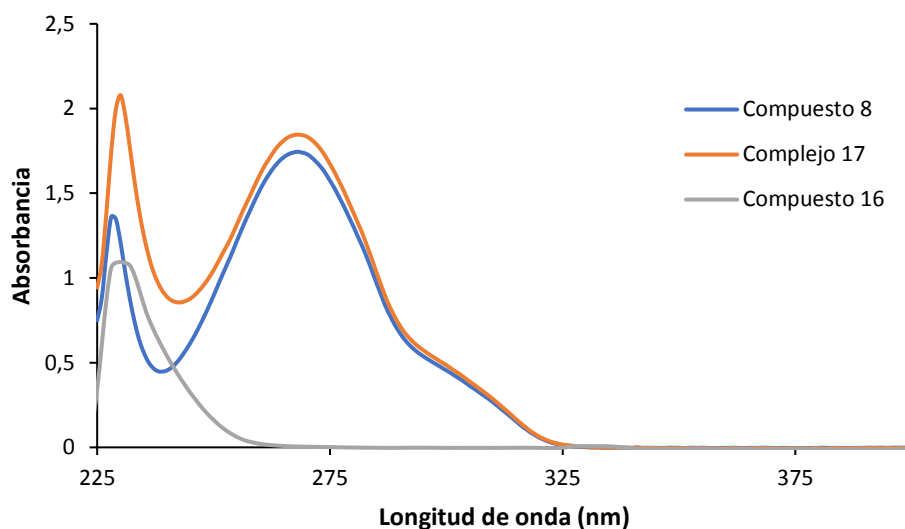


Figura 4.2.14: Espectro UV del complejo 17

En este estudio comparativo de absorción cabe destacar que el derivado de melamina (16) presenta un máximo de melamina a 232 nm (Abs= 1.075) mientras que el complejo formado muestra máximos a 230 (Abs= 2.079) y a 268 nm (Abs =1.846).

4.3. Propiedades térmicas

Se han realizado estudios del comportamiento térmico y mesógeno de los principales compuestos sintetizados. En los anexos podemos encontrar **análisis termogravimétricos (TGA)** que nos muestran el grado de estabilidad térmica de los compuestos. La temperatura que se muestra en las curvas es aquella a partir de la que se pierde un 5% de muestra siendo todos ellos estables por debajo de 230°C.

También se incorporan estudios de **DSC**. Se realizan 3 ciclos de calentamiento-enfriamiento para cada compuesto recogiendo solo el segundo ciclo. Se han calculado las entalpías de transición de fase.

Se han observado los productos finales al microscopio (**MOP**). En ellas se coloca la muestra sobre una platina calefactora y con los polarizadores cruzados se va observando el cambio de fase.

De los estudios de MOP y DSC se ha llegado a la conclusión de que los compuestos **8** y **14** así como el complejo **17** muestran comportamiento cristal líquido, si bien las texturas no son muy claras y se precisaría de estudios de difracción de rayos X en la mesofase. Sin embargo, debido a la complejidad del comportamiento térmico de la mesofase no se indican el tipo de transición de fase.

Por otro lado, el complejo **15** presenta un comportamiento anómalo. El estudio de los ciclos en el DSC no es repetitivo. Probablemente se produce la ruptura y formación de puentes de hidrógeno durante el proceso. No se puede concluir que presenta el mismo comportamiento que el resto de productos puesto que muestra procesos de cristalización fría durante el proceso de calentamiento.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Preparación de compuesto 8 (Esquema 1)

- **Síntesis de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de metilo (3). Reacción de Williamson.**

Se adicionan en un matraz de dos bocas de 250 ml 10 gramos (54.35 mmol) de galato de metilo (**1**) y se disuelve en unos 100 ml de DMF. Se añade carbonato de potasio anhidro (22.5 g; 163 mmol) y una punta de espátula de ioduro potásico. La mezcla se agita vigorosamente y se calienta a 110°C bajo atmósfera de Ar. Conforme va aumentando la temperatura se va añadiendo lentamente con una jeringa 1-bromo-n-dodecano (**2**) (45 ml; 190.2 mmol). Se sigue la reacción por CCF. Transcurridas 24 horas y una vez comprobado que no queda reactivo, se deja enfriar a temperatura ambiente. Se vierte la reacción sobre unos 200 ml de agua en baño de hielo. Se realizan 3 extracciones (140, 80 y 40 ml) con hexano/acetato de etilo (9:1). Se lava la fase orgánica con NaOH (5%) y 2x NaCl saturado. Se seca con MgSO₄ anhidro. El sólido resultante tras la evaporación se recristaliza dos veces en EtOH.

Se purifica por cromatografía de columna a presión sobre gel de sílice utilizando hexano/acetato de etilo (1:1) como eluyente.

Rdto: 40%

IR, ν (cm⁻¹): 2916, 2848 (C-H), 1715 (C=O), 1219 (C-O)

¹H-RMN (400.13 MHz, CDCl₃) δ : 7.25 (s, 2H), 4.01 (m, 6H), 3.89 (s, 3H), 1.85 – 1.66 (m, 6H), 1.52 – 1.17 (m, 54H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 9H)

¹³C-RMN (100.61 MHz, CDCl₃) δ : 166.94, 152.84, 142.41, 124.67, 108.03, 73.49, 69.19, 52.07, 31.94, 30.35, 29.76, 29.74, 29.71, 29.67, 29.65, 29.58, 29.41, 29.38, 29.33, 26.10, 26.08, 22.70, 14.11.

- **Síntesis del ácido 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoico (4). Desprotección del éster metílico.**

En un matraz de 100 ml incorporamos el éster metílico (**3**) (4 gramos; 5,80 mmol) y se disuelven en 25 ml de etanol. La reacción se lleva a reflujo. Disolvemos KOH (1,63 gramos; 29,02 mmol) en 5 ml de agua y se adiciona esta disolución gota a gota a la reacción. Se sigue la reacción por CCF. Transcurrida una hora y media se observa que la reacción ha finalizado.

Se adiciona la mezcla sobre unos 100 ml de agua sobre baño de hielo. Se acidifica con HCl hasta pH = 2. El precipitado obtenido se filtra en placa y se lava con agua fría. El producto se seca en la estufa a vacío.

Rdto: 82%

IR, ν (cm⁻¹): 2917, 2848 (C-H), 1692 (C=O), 1219 (C-O)

¹H-RMN (400.13 MHz, CDCl₃) δ : 7.30 (s, 2H), 4.02 (m, 6H), 1.94 – 1.64 (m, 6H), 1.28 (m, 54H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 9H).

- **Síntesis de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de 2-bromoetilo (6).**

Se adicionan a un matraz el ácido **(4)** (4 gramos; 5.92 mmol), la DMAP (0,36; 2.96 mmol) y el 2-bromoetanol (0.63 ml; 8.88 mmol) **(5)** en un matraz bajo atmósfera de Ar y se disuelven en unos 80 ml de CH₂Cl₂ seco. Se coloca la reacción en un baño de hielo y transcurridos unos minutos se añade EDC·HCl. Se retira el baño y se deja reaccionar a temperatura ambiente. Se sigue la reacción por CCF. Tras 24 horas se comprueba que la reacción ha concluido. Se realizan lavados con agua y NaCl. Se seca la fase orgánica con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente.

Se purifica mediante cromatografía de columna a presión sobre gel de sílice en gradiente comenzando en una polaridad hexano/acetato de etilo (19:1) y finalizando en (9:1).

Rdto: 45%

IR, ν (cm⁻¹): 2916, 2848 (C-H), 1706 (C=O), 1215 (C-O)

¹H-RMN (400.13 MHz, CDCl₃) δ : 7.27 (s, 2H), 4.60 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 4.02 (m, 6H), 3.63 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 1.98 – 1.69 (m, 6H), 1.52 – 1.16 (m, 54H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H).

¹³C-RMN (100.61 MHz, CDCl₃) δ : 165.94, 152.89, 142.78, 124.06, 108.21, 73.55, 69.23, 64.14, 31.95, 30.34, 29.77, 29.74, 29.72, 29.68, 29.66, 29.59, 29.42, 29.39, 29.31, 28.84, 26.10, 26.07, 22.71, 14.14

HRMS (ESI⁺) *m/z*: calculada para [C₄₅H₈₁BrO₅ Na]: 803.5160, encontrada: 803.5118 [M+Na]⁺

- **Síntesis de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoato de 2-(uracil-1-il)etilo (8).**

Se colocan en un matraz el bromuro **(6)** (2 gramos; 2.56 mmol), uracilo (0.86 gramos; 7.68 mmol) y carbonato de potasio anhidro (1.06 gramos; 7.68 mmol) y se disuelven en unos 100 ml de DMSO. Se deja la reacción durante 48 horas a 60°C con un tubo de cloruro de calcio. Se sigue mediante CCF.

Una vez finalizada se extrae el producto con CH₂Cl₂ adicionando NaCl para favorecer la separación de las fases. Se evapora el disolvente de la fracción orgánica.

Se lleva a cabo una purificación por cromatografía de columna a presión sobre gel de sílice empleando como eluyente hexano/acetato de etilo (1:1). Como en las fracciones obtenidas quedan trazas del compuesto disustituído se realiza otra purificación, esta vez en gradiente, partiendo de hexano/acetato (7:3) y terminando en (1:1).

Rdto: 37%

IR, ν (cm⁻¹): 2917, 2850 (C-H), 1708 (C=O), 1214 (C-O)

¹H-RMN (400.13 MHz, CD₂Cl₂) δ : 8.63 (s, 1H), 7.21 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.20 (s, 2H), 5.61 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.51 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 4.08 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 3.99 (m, 6H), 1.75 (m, 6H), 2.09 – 1.16 (m, 54H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H)

¹³C-RMN (101 MHz, CD₂Cl₂) δ : 166.04, 163.39, 153.25, 150.89, 145.15, 142.92, 124.17, 108.02, 102.12, 73.77, 69.46, 62.37, 48.26, 32.24, 30.64, 30.06, 30.04, 30.02, 30.00, 29.97, 29.95, 29.87, 29.74, 29.70, 29.68, 29.65, 26.43, 26.36, 23.00, 14.18.

HRMS (ESI⁺) *m/z*: calculada para [C₄₉H₈₄N₂O₇ Na]: 835.6171, encontrada: 835.6134 [M+Na]⁺

5.2 Preparación del compuesto 14 (Esquema 2)

- **Síntesis de 4-(deciloxi)benzoato de 4-nitrofenilo (11)**

Se incorporan en un matraz el p-nitrofenol (**9**) (1,50 gramos; 10.8 mmol), el ácido 4-(deciloxi)benzoico (**10**) (2 gramos; 7.18 mmol) y DMAP (0.44 gramos; 3.59 mmol) en atmósfera de Ar y se disuelven en CH₂Cl₂ seco. Se coloca la reacción en un baño de hielo y tras unos minutos se añade la EDC-HCl (2.07 gramos; 10.8 mmol). Se retira el baño y se deja reaccionar durante 24 horas. La reacción se sigue por CCF.

Se realiza una purificación con cromatografía de columna a presión sobre gel de sílice en gradiente, comenzando con todo hexano como eluyente y se va añadiendo acetato de etilo hasta terminar empleando hexano/acetato de etilo (9:1).

Rdto: 76%

IR, ν (cm⁻¹): 2953, 2915, 2847 (C-H), 1715 (C=O), 1588, 1388 (NO₂)

¹H-RMN (500.13 MHz, CDCl₃) δ : 8.33 – 8.30 (m, 2H), 8.15 – 8.11 (m, 2H), 7.42 – 7.39 (m, 2H), 6.99 (m, 2H), 4.06 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.87 – 1.78 (m, 2H), 1.64 – 1.12 (m, 14H), 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H).

¹³C-RMN (126 MHz, CDCl₃) δ : 192.60, 180.30, 164.12, 163.98, 162.08, 156.02, 145.32, 132.54, 125.24, 122.68, 120.47, 114.57, 68.49, 31.91, 29.56, 29.36, 29.32, 29.09, 25.99, 22.69, 14.11, 1.03.

H.R.M.S (ESI⁺) m/z: calculada para [C₂₃H₂₉NO₅ Na]: 422.1938, encontrada: 422.1948 [M+Na]⁺

- **Síntesis de 4-(deciloxi)benzoato de 4-aminofenilo (12)**

Para esta síntesis se adiciona a un matraz de dos bocas (**11**) (2 gramos; 5 mmol), SnCl₂·2H₂O (5.64 gramos; 25 mmol) y se disuelven en 20 ml de etanol. Se deja reaccionar durante 2 horas bajo atmósfera de Ar a reflujo.

Se retira la reacción y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se vierte sobre agua/hielo y se lleva a un pH = 7-8 añadiendo K₂CO₃ sólido. Posteriormente, se realizan extracciones con 2x100 ml de éter. Se lava con NaCl y se seca con MgSO₄ anhidro y se evapora el disolvente.

Se detectó la formación de la amina en el bruto de reacción. Se procedió a la síntesis de la siguiente reacción sin aislarlo.

- **Síntesis de 4-(deciloxi)benzoato de 4-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il)amino]fenilo (14)**

Se añaden a un matraz de dos bocas de 100 ml el R-NH₂ (**12**) (1.25 gramos; 5 mmol), 2-cloro-4,6-diamino-1,3,5-triazina (**13**) (0.75 gramos; 5 mmol) y se disuelven en 20 ml de agua. Se deja reaccionar durante 4 horas a reflujo siguiendo la reacción por CCF.

Una vez parada la reacción se adiciona NaOH y el precipitado resultante se filtra en una placa. Se lava el producto con agua caliente para eliminar posibles restos de R-Cl de partida y con EtOH frío.

Para purificarlo se lleva a cabo una cromatografía de columna comenzando en una polaridad acetato de etilo/diclorometano (3:1) terminando con todo acetato.

Rdto: 68%

IR, ν (cm⁻¹): 3481, 3350 (N-H), 2922, 2852 (C-H), 1697 (C=O)

¹H-RMN (500.13 MHz, THF-d⁸) δ : 8.08 (s, 1H), 8.24 – 8.01 (m, 2H), 7.82 – 7.65 (m, 2H), 7.15 – 6.86 (m, 2+2H), 5.65 (s, 4H), 4.22 – 3.96 (m, 2H), 1.88 – 1.75 (m, 2H), 1.59 – 1.25 (m, 14H), 1.01 – 0.83 (m, 3H)

¹³C-RMN (126 MHz, THF-d⁸) δ : 169.23, 166.62, 165.17, 164.60, 146.56, 139.60, 132.88, 123.26, 122.19, 121.03, 115.17, 69.17, 68.10, 33.03, 30.73, 30.70, 30.52, 30.45, 30.28, 27.12, 25.98, 23.72, 14.59.

HRMS (ESI⁺) m/z: calculada para [C₂₆H₃₅N₆O₃ Na]: 497.2765, encontrada: 497.2749 [M+Na]⁺

- **Síntesis de 2,4-diamino-6-dodecilamino-1,3,5-triazina (16)**

La síntesis y caracterización de este compuesto ya ha sido descrita en numerosos artículos del grupo.⁸

5.3 Preparación de complejos (Esquemas 3 y 4)

Para preparar los complejos se toman cantidades equimolares de las dos moléculas entre las que deseamos que se establezcan los enlaces de hidrógeno. Se introducen los sólidos en un tubo clip pequeño y en él se disuelven en la menor cantidad posible de THF. Se deja la mezcla en agitación durante unas horas hasta la evaporación total del disolvente.

Posteriormente, se realiza un tratamiento térmico en baño de arena hasta alcanzar la temperatura de paso a líquido isótropo.

6. Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado dos complejos empleando como dendrón un derivado de uracilo y dos derivados diferentes de melamina para estudiar sus constantes de asociación y su comportamiento como cristal líquido.

Las principales conclusiones de este trabajo son:

- En la síntesis, la formación del derivado de melamina presenta mucho mejores rendimientos que el dendrón de uracilo.
- Se realiza la caracterización de los principales compuestos mediante IR, MS centrándose en el RMN. A partir esta última se realizan valoraciones de los complejos formados pudiendo mostrar la formación de la especie [1:1] en uno de los casos.
- Al no tratarse de química covalente, compiten equilibrios. De este hecho podemos encontrar un ejemplo en la formación del complejo 17 en el que no ha sido posible determinar su constante de asociación por competencia con la formación de dímeros de uracilo.
- La estabilidad de los compuestos se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico resultado todos estables por debajo de 230°C.
- Además, se ha estudiado el comportamiento cristal líquido. En el estudio del comportamiento cristal líquido se puede concluir que solo tres de los cuatro compuestos observados presentan propiedades mesógenas, siendo las mejores las del dendrón de uracilo.
- En cuanto al enfoque pedagógico se puede concluir que se ha adquirido destreza tanto en el trabajo experimental del laboratorio y en la interpretación de los datos espectroscópicos.

7. Referencias

1. A. Pastor and E. Martínez-Viviente, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 2314–2345.
2. J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Wiley, Chichester; New York, **2000**.
3. I. García Garza. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2016**.
4. S. Castelar Ariza Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2013**.
5. M. Bucos, T. Sierra, A. Golemme, R. Termine, J. Barberá, R. Giménez, J. L. Serrano, P. Romero and M. Marcos, *Chem. - Eur. J.*, **2014**, 20, 10027–10037.
6. A. Concellón, M. Bucos, J. L. Serrano, P. Romero and M. Marcos, *RSC Adv*, **2016**, 6, 65179–65185.
7. F. Vera, J. Barberá, P. Romero, J. Serrano, M. B. Ros and T. Sierra, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 4910–4914.
8. J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J.L. Serrano, T. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4487-4492