



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

Compuestos de oro con trifenileno

Autor: Carlos Torrecilla Muñoz

Tutor: Manuel Bardají Luna

RESUMEN

Resumen:

En este trabajo se hace una incursión en el mundo de los cristales líquidos y en particular en los que se derivan del trifenileno. También se trabaja en Química Supramolecular concretamente en macrociclos aza-corona equipados con cadenas alcoólicas.

Tras una revisión bibliográfica, se establecen varias estrategias posibles para sintetizar y caracterizar los compuestos de partida. La caracterización de todos los derivados llevados a cabo en estas síntesis se ha realizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN) y en algunos casos mediante infrarrojo.

Se han preparado tres nuevos carbenos de oro(I) con propiedades mesógenas. El comportamiento como cristal líquido se ha caracterizado por microscopía óptica polarizada (POM) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), estudiándose la morfología y propiedades térmicas de las nuevas mesofases formadas.

Abstract:

In this work a small foray into the world of liquid crystals has been done and specifically in triphenylene derivatives. Aza-crown compounds equipped with alkoxy chains are studied, in the field of Supramolecular Chemistry.

To this end, through a literature review, several possible strategies are established for the synthesis and characterization of starting materials. The characterization of these derivatives has been carried out by spectroscopic techniques such as infrared (in some cases) and nuclear magnetic resonance (NMR).

Three new gold(I) carbenes with mesogenic properties have been prepared. The liquid crystal behavior has been characterized by Polarized Optical Microscopy (POM) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), in order to study the morphology and thermal properties of the new mesophases formed.

ABREVIATURAS

ΔH Entalpía

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

DMF: N,N-dimetilformamida

IR Infrarrojo

KJ kilojulios

ml mililitros

POM Microscopía óptica de luz polarizada

THF Tetrahidrofurano

tht Tetrahidrotiofeno

TMS: Tetrametilsilano

TLC Cromatografía en capa fina

Abreviaturas empleadas en RMN

COSY (CORrelation Spectroscopy) espectroscopía de correlación

d doblete

MHz Megahertzios

m multiplete

ppm partes por millón

q cuartete

RMN Resonancia magnética nuclear

s singulete

t triplete

δ desplazamiento químico

ÍNDICE

ÍNDICE

RESUMEN

ABREVIATURAS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 CRISTALES LÍQUIDOS	1
1.2 EL TRIFENILENO COMO CRISTAL LÍQUIDO	3
1.3 CARBENOS DE ORO	6
1.4 ÉTERES CORONA.....	7
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
3.1 Síntesis y caracterización estructural de compuestos	15
3.1.1 Síntesis de derivados del 4-hidroxibifenil-4-carbonitrilo	15
3.1.2 Síntesis de derivados del trifenileno	22
3.1.3 Síntesis de carbenos de Au a partir de 1-isociano-2,3,6,7,10,11 hexa(dodeciloxi)trifenileno	30
3.2 Estudio de las propiedades térmicas como cristal líquido.....	36
4. CONCLUSIONES	43
5. PARTE EXPERIMENTAL	45
5.1 Síntesis de derivados del 4-hidroxibifenil-4-carbonitrilo	44
5.1.1 Síntesis de 4'-(10-bromodeciloxi)bifenil-4-carbonitrilo	44
5.1.2 Síntesis de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo-oxobifenil) benzoato de metilo	44
5.1.3 Síntesis de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico.....	45
5.1.4 Síntesis del cloruro de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil)benzoilo y adición sobre 4,13-diaza-18-corona-6-éter	46
5.2 SÍNTESIS DE DERIVADOS DEL TRIFENILENO	47
5.2.1 Síntesis de 2,3,5,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno	47
5.2.2 Síntesis de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno.....	47
5.2.3 Síntesis de 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno	48

5.2.4 Síntesis de 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno	49
5.2.5 Síntesis de [AuCl(tht)]	49
5.2.6 Síntesis del [AuCl(CNR)] (CNR = 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno)	50
5.3 Síntesis de carbenos derivados del trifenileno	51
5.3.1 Síntesis de [AuCl(C-(NMeH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno	51
5.3.2 Síntesis de [AuCl(C-(N ^t BuH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno	52
5.3.3 Síntesis de [AuCl(C-(NHeptilH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno..	53
5.4 Prueba: reacción de AuCl(C-(NMeH)NHR)] + AgSbF ₆	53
6. BIBLIOGRAFÍA.....	56
LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS	58
ANEXO	
Anexo 1. Calorimetría diferencial de barrido.....	61

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CRISTALES LÍQUIDOS

Los cristales líquidos son sustancias que, bajo unas determinadas condiciones, tienen un comportamiento que se encuentra estructuralmente entre los de estados sólido y líquido. Otra forma de llamarlos es *mesógenos* o *mesomorfos*.

Las fases intermedias de un cristal líquido se llaman mesofases y tienen características tanto del estado sólido, fundamentalmente anisotropía y un cierto orden, como del estado líquido, especialmente la fluidez.

Para que un compuesto origine una mesofase, lo más frecuente es que en su estructura tenga un núcleo central rígido ("core"), usualmente constituido por anillos aromáticos y/o enlaces múltiples (dando lugar a conjugación), y de una parte flexible formada por cadenas alifáticas cuya función es aumentar la estabilidad térmica.

La clasificación de los cristales líquidos puede hacerse en función de dos criterios:

- 1- En función del camino que se sigue para obtener la mesofase:
 - Termótrapos: aparece la mesofase por efecto de la temperatura.
 - Liótrapos: la mesofase aparece debido a la dispersión del compuesto en un disolvente.
 - Anfífilos: se alcanza la mesofase por cualquiera de las dos vías anteriores.

- 2- En función de la forma de la molécula:
 - Calamíticas: la forma de la molécula se asemeja a una varilla (dimensión axial mayor que dimensión radial).

Como éstas tiene una forma molecular diferente, el empaquetamiento en fase condensada también lo tendrá, pudiendo presentar diferentes estructuras:

- Nemática: mesofase más fluida y desordenada. Todas las moléculas están orientadas direccionalmente y no hay ordenación por capas.

- Esmética: presenta ordenación según la dirección y en capas.
- Discóticas: tienen forma de disco (dimensión radial mayor que la axial)

Al igual que en el caso anterior presenta diferentes estructuras:

- Nemática.
- Columnar: moléculas ordenadas en columnas y cada columna ordenada de forma paralela con otra y de forma periódica.

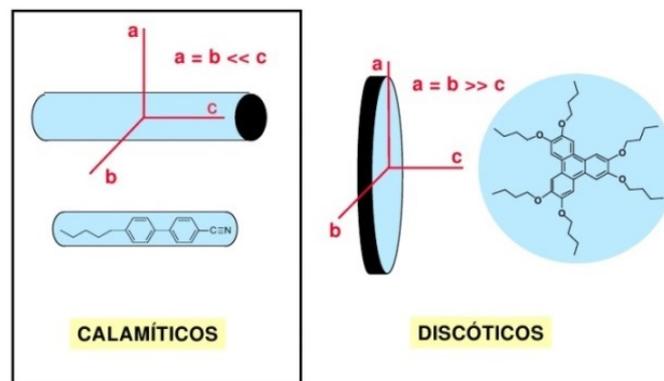


Figura 1: Clasificación en función de la forma de la molécula

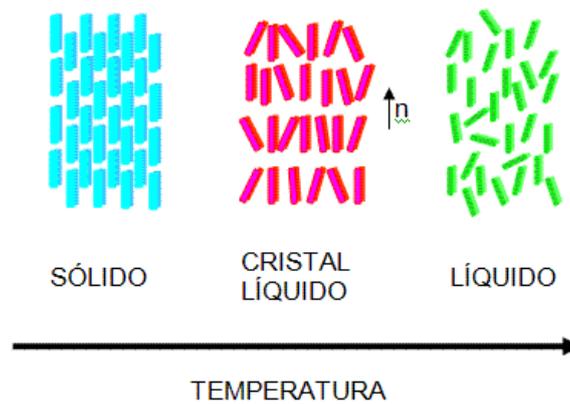


Figura 2: Ordenamiento en función del estado

Cuando a estos compuestos, inicialmente puramente orgánicos, se les introduce un metal se forma un *metalomesógeno*.

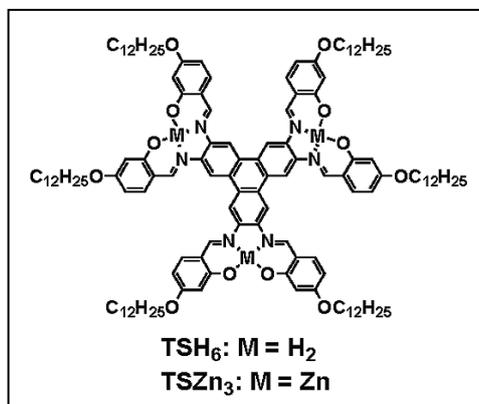


Figura 3: Compuesto discótico derivado del trifenileno

Éstos han supuesto una apertura a un nuevo campo de moléculas que, cuando se introduce el metal, pueden llevar asociadas propiedades diferentes como magnetismo, conductividad, etc. en el cristal líquido^{1 2}. Además, como estos centros metálicos son ricos en densidad electrónica, aumenta la intensidad de las interacciones intermoleculares responsables de la formación de las mesofases.

En ocasiones, las propiedades de cristal líquido sólo aparecen cuando se forma el complejo metálico ya que el ligando, por sí solo, no las tiene.

1.2 EL TRIFENILENO COMO CRISTAL LÍQUIDO

El trifenileno es un hidrocarburo policíclico que también se denomina isocriseno, 1,2,3,4-dibenzonaftaleno. Presenta una conjugación extendida lo cual hace que tenga una mayor estabilidad térmica, menor reactividad y mayor diferencia HOMO-LUMO que otros.³

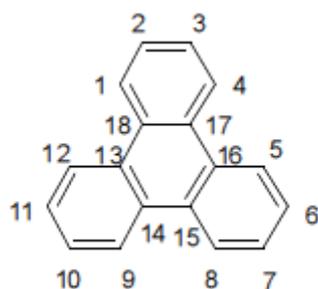


Figura 4: Numeración del trifenileno

El trifenileno ha cobrado gran importancia en el campo de los cristales líquidos ya que puede actuar como núcleo central ⁴.

De hecho es capaz de formar cristales líquidos, principalmente gracias a su capacidad para ordenarse en columnas por apilamiento dando lugar a mesofases columnares⁵

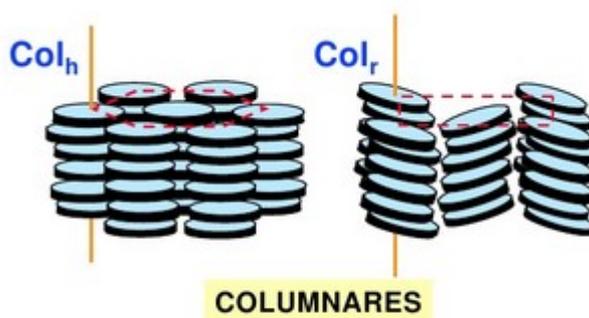


Figura 5: Estructura columnar

El interés de estas mesofases se debe a las propiedades que presentan siendo una de las más importante la conductividad eléctrica que, para el caso del trifenileno, es muy pequeña. Sin embargo, ésta se puede aumentar intercalando moléculas receptoras de densidad electrónica entre moléculas de trifenileno (que serán dadoras) o empleando dopantes como el AlCl_3 ⁶

La incorporación de diferentes sustituyentes en el sistema aromático permite modificar sus propiedades mesógenas⁷.

Los trifenilenos hexasustituídos simétricos con los cuales se ha trabajado, muestran puntos de fusión relativamente altos lo cual limita su uso en según qué aplicaciones. Para reducir

este punto de fusión, se cambiará la longitud de las cadenas o se incorporarán grupos funcionales en las posiciones 1, 4, 5, 8, 9 o 12 del trifenileno.

Haciendo esto último se podrá romper la simetría de la molécula debido al impedimento estérico que supone. Esta distorsión en el plano, tendrá consecuencias en las propiedades térmicas y electrónicas del sistema^{8 9 10}. Esto es lo que se hace en el caso de este trabajo, ya que se introducirá un grupo isocianuro en la posición 1 del trifenileno pudiendo éste actuar como ligando frente a metales.

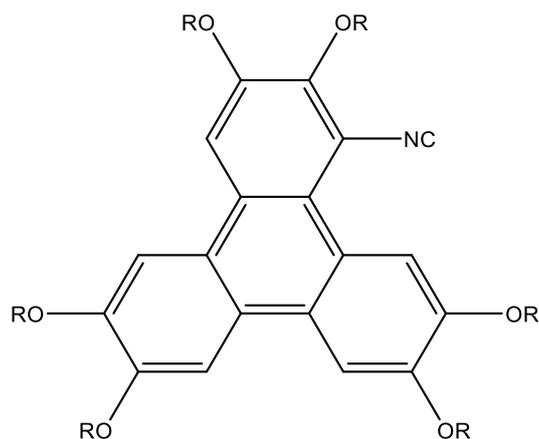


Figura 6: Trifenileno hexasustituído con grupo isocianuro en posición 1

Otra posibilidad es la formación de dímeros y oligómeros de trifenileno unidos por diferentes grupos conectores como el de la figura siguiente^{11 12}

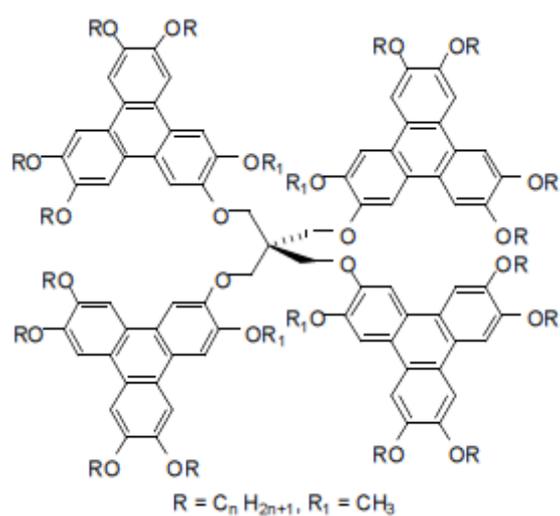


Figura 7: Oligómero de trifenileno

La posibilidad de que un metal (centro rico en densidad electrónica) esté unido, puede estabilizar la mesofase y disminuir la temperatura de fusión.

En este grupo ya se han estudiado complejos de metales con el trifenileno. Se ha comprobado que en función del metal y el impedimento, podrá dar cristal líquido o no. Un ejemplo es el complejo dinuclear de oro, que se vuelve coplanar y presenta mesofase mientras que en el caso de la derecha, los dos isocianuros están en trans no pudiendo colocarse coplanares impidiendo la formación de una estructura mesógena¹³

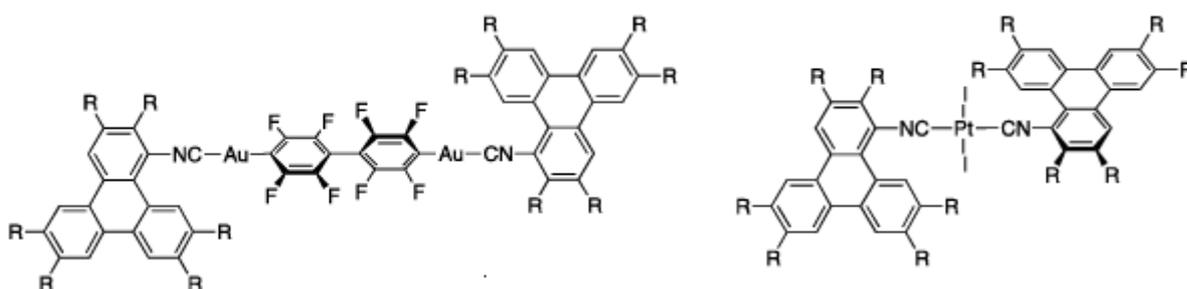


Figura 8: Metalomesógenos de trifenileno

1.3 CARBENOS DE ORO

Los carbenos son especies en los que el átomo de carbono posee seis electrones en la banda de valencia dos de los cuales son no enlazantes. Son grupos poco estables y suelen unirse a metales para aumentar su estabilidad y poderse aislar.

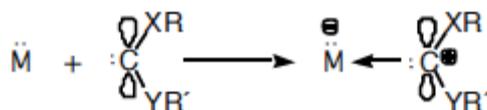


Figura 9: Ejemplo de carbeno

Habrán diferentes vías para la obtención de carbenos. Una de ellas, para que se han descrito muchos ejemplos, es tratar complejos metálicos con grupos isocianuro coordinados con reactivos nucleófilos.¹⁴

Esta metodología ha sido desarrollada en complejos de oro (I) para diseñar nuevos sistemas activos en catálisis, más en concreto, como alternativa a los carbenos herocíclicos de oro (I) usados ampliamente durante la última década^{15 16}.

El uso de carbenos de oro (I) ha demostrado propiedades excepcionales como catalizador, como se ha dicho anteriormente, y habrá que destacar las reacciones catalizadas con oro en las que se produce un reordenamiento del esqueleto y la ciclación de eninos como por ejemplo el que se muestra en la *figura 10*:

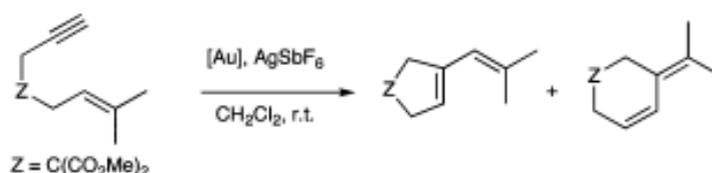


Figura 10: Ciclación de eninos por presencia de Au

Este trabajo se centrará en la síntesis de carbenos de oro (I) que presenten un comportamiento como el de los cristales líquidos. Para ello, se sintetizarán aminocarbenos de oro (I) utilizando como sustituyentes aminas primarias para ver qué efecto tienen los diferentes requerimientos espaciales de éstas. Habrá que tener en cuenta que la presencia de grupos N-H podría dar lugar a enlaces de hidrógeno que podrían mejorar la ordenación y por tanto favorecer el comportamiento como cristal líquido de estos compuestos.

Se ha elegido como sustituyentes del isocianuro el trifenileno por sus múltiples propiedades previamente descritas.

1.4 ÉTERES CORONA

Los éteres corona o poliéteres macrocíclicos destacan por su capacidad de formar complejos con iones metálicos. Esto hace que exista una disciplina de estudio denominada Química Supramolecular.

Se les llama éteres por la presencia de enlaces –C-O-C- y corona porque puede disponerse sobre el ión metálico como si de una corona sobre una cabeza se tratara. Sin embargo, en la mayoría de ocasiones, el ión quedará incluido dentro de la cavidad bidimensional.

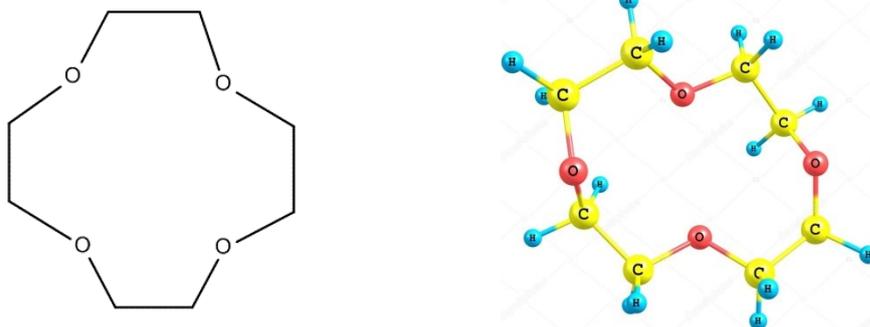


Figura 11: Ejemplo de éter corona en dos y tres dimensiones

Se les podrá definir como compuestos macrocíclicos que presentan en su estructura átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Éstos actúan como dadores de electrones.

En cuanto a la nomenclatura de los éteres corona puede realizarse de dos formas, una sistemática y otra vinculada a su creador (Charles Pedersen). La sistemática incluirá el número y posición de heteroátomos en el anillo y se nombra el macrociclo como si fuese un cicloalcano. La de Pedersen por su parte, indica al principio los grupos funcionales exteriores al poliéter seguido del número de eslabones del ciclo y a continuación la palabra corona junto con el número de heteroátomos que componen el macrociclo. Esta última será la que se utilizará habitualmente.

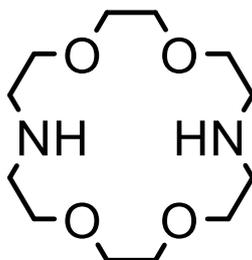


Figura 12: Nomenclatura tipo Pedersen del 4,13-diaza- 18-corona- 6-éter.

Habrán diferentes tipos de éteres corona:

- Criptandos: compuestos multicíclicos con átomos de O, N y/o S, que tienen una tercera cadena que hace que pase a tres dimensiones.

- Esferandos: contienen anillos aromáticos los cuales se alternan por encima y por debajo del plano formando una esfera. Alta rigidez y ordenamiento octaédrico
- Cavitandos: constituidos por anillos aromáticos enlazados entre sí por grupos metileno que le dan una mayor flexibilidad a la estructura. Pueden albergar en su cavidad hidrofóbica moléculas orgánicas de naturaleza semejante y voluminosa

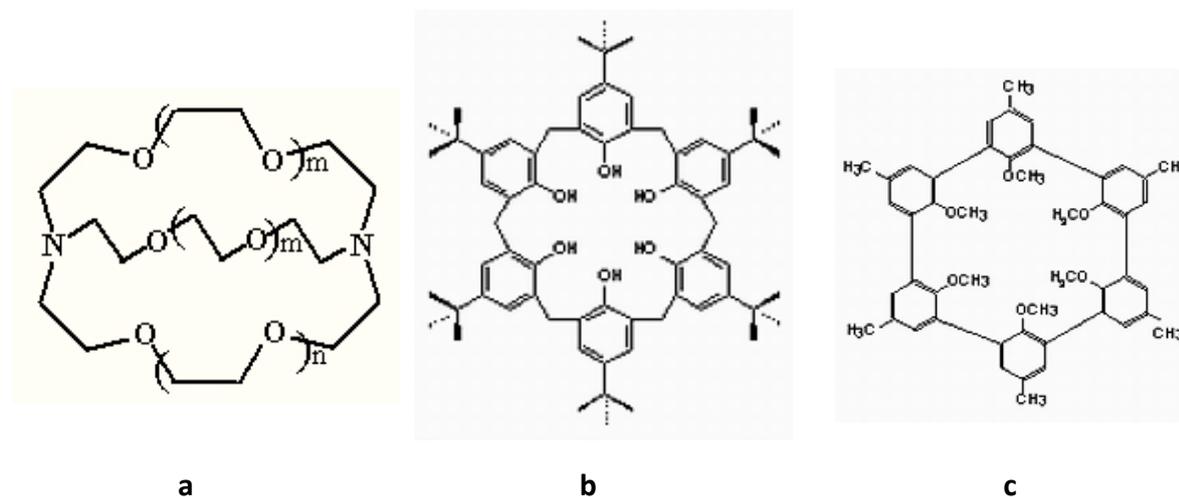


Figura 13: Tipos de éteres corona: a) Criptando; b) Esferando; c) Cavitando

La estabilidad de estos éteres corona dependerá de varios factores como la cavidad del macrociclo, el tamaño relativo del catión, número y tipo de átomos dadores, sustituyentes del ligando, naturaleza del disolvente y el contra-ión.

Con metales alcalinos se formarán enlaces iónicos dipolares mientras que con los metales de transición se forman enlaces de carácter covalente que irá aumentando cuanto más a la derecha esté situado el metal en la tabla periódica.

Otro tipo de compuestos corona serán los aza-éter corona. Es el que se utilizará a lo largo de este trabajo. Su estructura se basa en la sustitución de uno o dos átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno¹⁷.

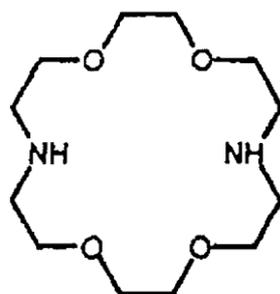


Figura 14: Ejemplo de diaza éter corona

El motivo de esta sustitución es porque así muestran una mayor afinidad frente a metales de transición debido a que son más blandos mientras que los que tienen átomos de oxígeno prefieren alcalinos o alcalinotérreos.

La combinación de los macrociclos y su capacidad para atrapar un metal junto con sustituyentes mesógenos, de acceso a compuestos con propiedades de cristales líquidos.

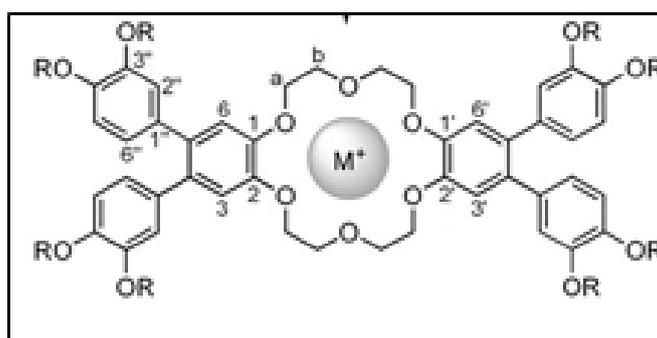


Figura 15: Complejo metálico de 18-corona-6-éter

Recientemente han sido publicados una serie de artículos hablando sobre materiales denominados *clustomesógenos*^{18 19}. Son cristales líquidos que incorporan clústers metálicos sin perder sus propiedades mesógenas combinando las propiedades de los clústers y el ordenamiento de un cristal líquido.

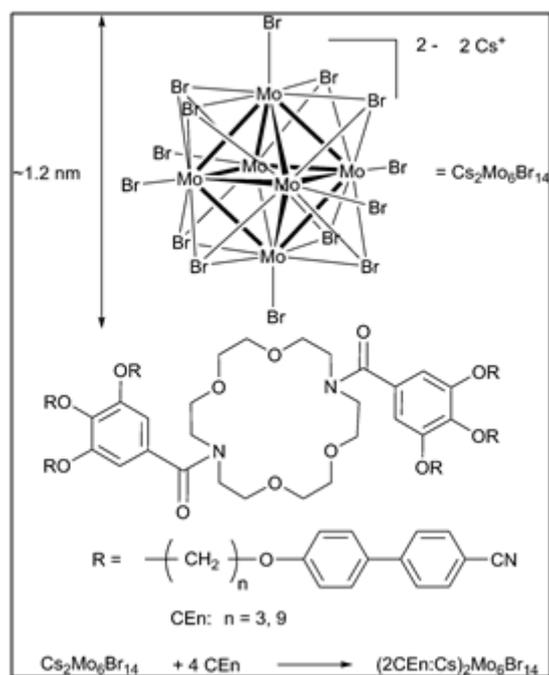


Figura 16: Clustrosógeno

Cabe destacar que los trifenilenos sustituidos con éteres corona que, como ya se ha mencionado, pueden formar complejos supramoleculares con determinados cationes podrían tener una amplia gama de aplicaciones combinando las propiedades de ambos²⁰

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Los objetivos del presente Trabajo Fin de Grado son los siguientes:

1. Preparación y caracterización de un derivado del macrociclo 4,13-diaza-18-corona-6-éter conteniendo un grupo 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil)benzoilo en cada uno de los dos nitrógenos.
2. Preparación y caracterización del derivado del trifenileno conteniendo 5 cadenas alcoxílicas C₁₂ y un grupo funcional isocianuro en la séptima posición: 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno.
3. Preparación y caracterización del cloro complejo de oro (I) derivado del isocianuro anterior.
4. Estudio de la preparación y caracterización de nuevos carbenos acíclicos de oro(I) a partir del complejo anterior.
5. Estudio de la estabilidad de los posibles catalizadores obtenidos a partir de dichos carbenos.
6. Estudio y caracterización de las propiedades como cristales líquidos de los carbenos de oro precedentes.

Para conseguir estos objetivos se ha llevado a cabo el siguiente plan de trabajo:

1. Búsqueda y lectura de documentación bibliográfica sobre el tema de trabajo asignado.
2. Síntesis y caracterización de todos los productos iniciales, siguiendo protocolos establecidos y optimizándolos si fuera necesario, incluyendo el trabajo en atmósfera inerte.
3. Purificación de los diferentes compuestos a través de columnas cromatográficas.
4. Estudio de nuevas reacciones y de las condiciones para su optimización, así como la caracterización de los productos.
5. Caracterización de las propiedades como cristal líquido de los compuestos sintetizados.
6. Redacción de la memoria y preparación de la presentación oral de la misma.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización estructural de compuestos

3.1.1 Síntesis de derivados del 4-hidroxibifenil-4-carbonitrilo

El interés de estos derivados se halla en la síntesis de macrociclos que formen una plantilla con propiedades de cristal líquido, que será adecuado para formar macrociclos catiónicos habiendo atrapado un ión metálico.

El tamaño de la cavidad del macrociclo será uno de los factores que determinan la estabilidad del ión metálico en el macrociclo. Los valores de los diámetros se recogen en la tabla I:

Tabla I. Diámetro (Å) de la cavidad de éteres corona

m	12	15	18
n	4	5	6
d [Å]	1,2-1,5	1,7-2,2	2,6-3,2

Otro factor importante es el que se refiere a los heteroátomos presentes en el macrociclo, ya que unos tienen cierta afinidad por metales de transición, mientras que otros lo tienen por alcalinos o alcalinotérreos.

Los aza-éter-corona como el que se utiliza, puede albergar tanto cationes alcalinos y alcalinotérreos como cationes de metales de transición mientras que los éteres corona con solo átomos de oxígeno, favorecen a los cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos. Esto se debe, como ya se ha mencionado anteriormente, a que el oxígeno es más duro que el nitrógeno y por ende tendrá mayor afinidad.

El compuesto objetivo al que se quiere llegar tras la síntesis de los derivados que se describen en el esquema de síntesis que se muestra posteriormente, será el macrociclo éter corona resultante de sustituir sobre 4,13-diaza- 18-corona- 6-éter.

Este aza-éter corona que se muestra en la *figura 17* será adecuado para cationes relativamente grandes como el K^+ .

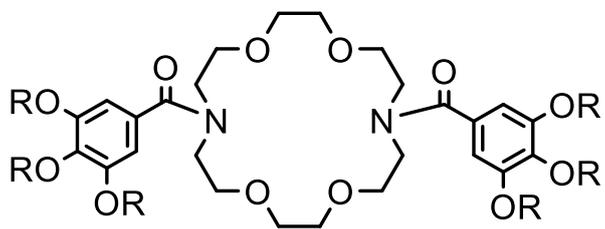


Figura 17: Aza-éter corona sustituido

Posee seis cadenas iguales alrededor del macrociclo organizadas en dos grupos de tres tratándose de una cadena alquílica de diez átomos de carbono terminadas en un grupo cianobifenilo que es rígido.

El esquema que se ha seguido hasta llegar a este compuesto es el siguiente:

Síntesis de 4'-(10-bromodeciloxi)bifenil-4-carbonitrilo**(1)**

La síntesis de 4'-(10-bromodeciloxi)bifenil-4-carbonitrilo **1**, ha sido realizada a partir del 4-hidroxibifenil-4-carbonitrilo, a través de una alquilación del grupo hidroxilo con bromodecano en medio básico. Se utiliza un gran exceso del 1,10-dibromodecano para favorecer que se forme el derivado monosustituído y no el disustituído. El producto se obtiene mezclado con este gran exceso del dibromodecano y con pequeñas cantidades del derivado disustituído. El producto obtenido es purificado mediante una recristalización en metanol y posteriormente mediante una columna de sílice eluyendo hexano/diclorometano en relación 1:1. Hay que tener en cuenta que el compuesto **1** deseado, es el primero en salir de la columna, pudiendo aumentarse la polaridad del eluyente una vez se haya separado.

La alquilación se da a través de una sustitución nucleófila S_N2 como se recoge en la figura y que implica el ataque nucleófilo del alcóxido, obtenido por desprotonación con carbonato, sobre el carbono electrófilo del enlace C-Br.

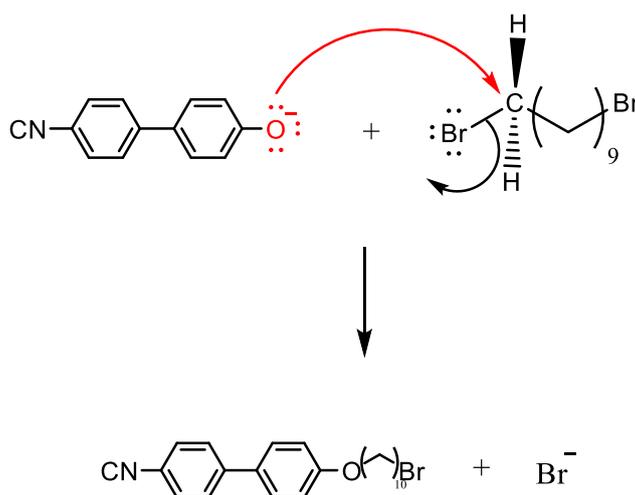


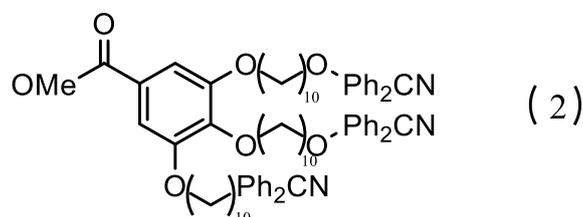
Figura 18: Mecanismo de S_N2

Este compuesto se ha caracterizado mediante un espectro de RMN de 1H donde aparecen como señales más características el triplete que sale a 4.00 ppm correspondiente al hidrógeno del $O-CH_2$ y triplete a 3.42 ppm del $Br-CH_2$, que integran ambos por dos hidrógenos, comprobándose que no queda derivado dibromado inicial o dialquilado. Además de estos, salen los 8 hidrógenos aromáticos del bifenilo y el resto de la cadena alifática.

Síntesis de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo-oxobifenil) benzoato de metilo (2)

La síntesis del 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo-oxobifenil) benzoato de metilo **2**, ha sido realizada por alquilación de los 3 grupos hidroxilo del 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo con la cantidad estequiométrica de 4'-(10-bromoalkyloxy)bifenil-4-carbonitrilo en medio básico. La reacción se deja a reflujo en acetonitrilo durante tres días. El sólido obtenido se caracteriza con el espectro de RMN de ^1H y una capa fina, comprobándose que el producto no está completamente puro. Se purifica con columna cromatográfica de sílice eluyendo con hexano/diclorometano en relación 1:3.

Este compuesto final obtenido se caracteriza a través de su espectro de RMN de ^1H . El hecho más relevante es la desaparición del triplete a 3.42 ppm, que nos demuestra que ha reaccionado todo el $\text{CH}_2\text{-Br}$ y que sólo se observa un multiplete a 4.00 ppm que integra por 12H que corresponde a $\text{CH}_2\text{-O}$. Como son 3 unidades de **1** las que se incorporan al compuesto **2**, se ven los 24H de los bifenilos, doce de ellos como un multiplete complejo a 7.69 ppm, otros 6H aparecen a 7.52 ppm y finalmente 6H a 6.97 ppm. También se observan los 2 hidrógenos aromáticos como un singlete a 7.25 ppm y el metilo del grupo éster como un singlete a 3.88 ppm. Finalmente se observan el resto de los hidrógenos de las cadenas carbonadas.

**Síntesis de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico (3)**

La síntesis de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico **3** se llevará a cabo mediante una hidrólisis del grupo éster del 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo-oxobifenil) benzoato de metilo en una mezcla THF/etanol. Esto se hará a través de una hidrólisis básica o saponificación con un gran exceso de hidróxido de sodio. Se produce el ataque nucleófilo del grupo hidróxido sobre el carbono electrófilo del grupo éster dando lugar al ácido y al grupo metoxi.

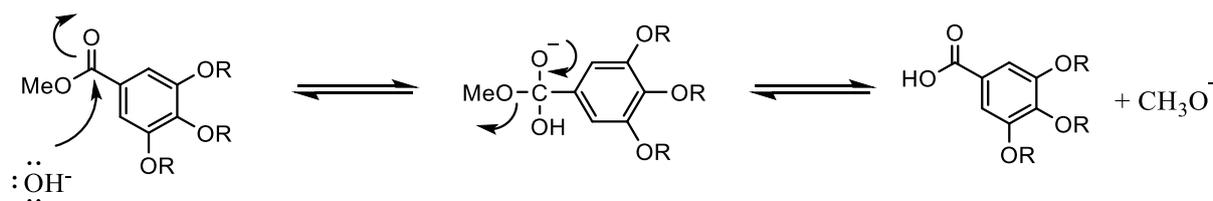


Figura 19: Mecanismo de reacción en la formación del 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico

La reacción se detiene tras 3h y media, se eliminan los disolventes y el residuo obtenido se lava con abundante agua para arrastrar el exceso de hidróxido de sodio. El sólido blanco final se caracteriza por RMN de ^1H saliendo las mismas señales que para **2** con ligeras variaciones, excepto que ha desaparecido el singlete a 3.88 ppm del metilo del grupo éster, lo que nos confirma que la hidrólisis se ha producido correctamente.

Síntesis de cloruro de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil)benzoilo (4)

La síntesis del cloruro de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil)benzoilo **4** se hará a partir de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico disuelto en diclorometano al que se le añade un ligero exceso de cloruro de oxalilo en una disolución de diclorometano, y 3 gotas de DMF en un matraz de dos bocas bajo atmósfera de nitrógeno. La dimetilformamida será importante ya que es un disolvente polar facilitando la reacción $\text{S}_{\text{N}}2$. La reacción se deja 3 h a reflujo, se elimina el disolvente y se deja secando a vacío con la bomba durante toda la noche para eliminar todos los restos de cloruro de oxalilo.

Seguidamente se añade este cloruro de ácido sobre una disolución de 4,13-diaza-18-corona-6-éter en THF seco en relación molar 2:1, en presencia de trietilamina, trabajando en atmósfera protegida de nitrógeno. El cloruro de ácido ataca a los dos grupos aza previamente desprotonados por la trietilamina formándose dos enlaces N-C y desprendiéndose HCl que se encontrará en forma de trietilamonio.

El compuesto sale impurificado por lo que se realiza una columna cromatográfica de sílice utilizando como eluyente diclorometano/metanol en proporción 4:1. El orden de elución será la salida de la impureza o impurezas en primer lugar y por último el producto deseado.

La reacción, tras columnarla, dio lugar a muy bajos rendimientos. El espectro de RMN demuestra el acoplamiento del macrociclo con los dos grupos aromáticos con tres cadenas alcoxílicas cada uno. La señal que más cambia es el singlete correspondiente a los 4 hidrógenos aromáticos de los anillos trisustituídos: se mueven a 6.57 ppm desde 7.25 ppm. Adicionalmente se observan con ligeros cambios de desplazamiento químico las señales correspondientes a los bifenilos, las cadenas alcoxílicas y el macrociclo. En este último se pueden distinguir las señales de N-CH₂ de las señales de O-CH₂ donde a su vez hay dos tipos ligeramente diferentes (los que están en beta al N, en azul y los que no, en rojo) como se observa en el esquema siguiente:

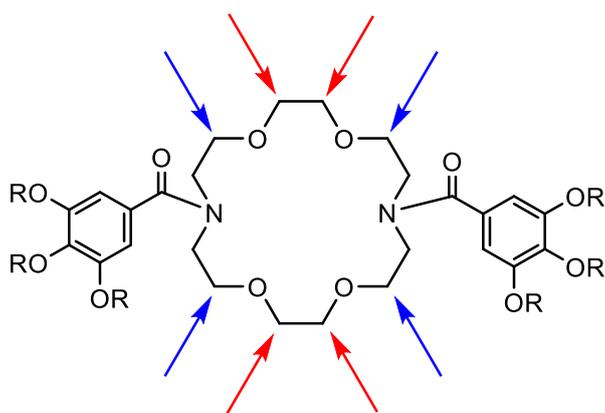


Figura 20: Diferentes tipos de H en el macrociclo 4,13-diaza-18-corona-6-éter sustituido

En cuanto a las señales del bifenilo, serán las correspondientes a los 4 pseudo-dobletes que aparecerán en el espectro como se muestra en las figuras 22 y 23. Es un sistema de segundo orden AA'XX'

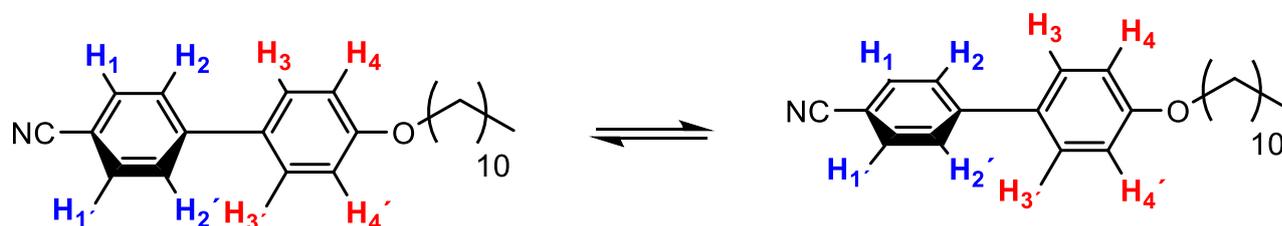


Figura 21: Diferentes tipos de H en el bifenilo de las colas

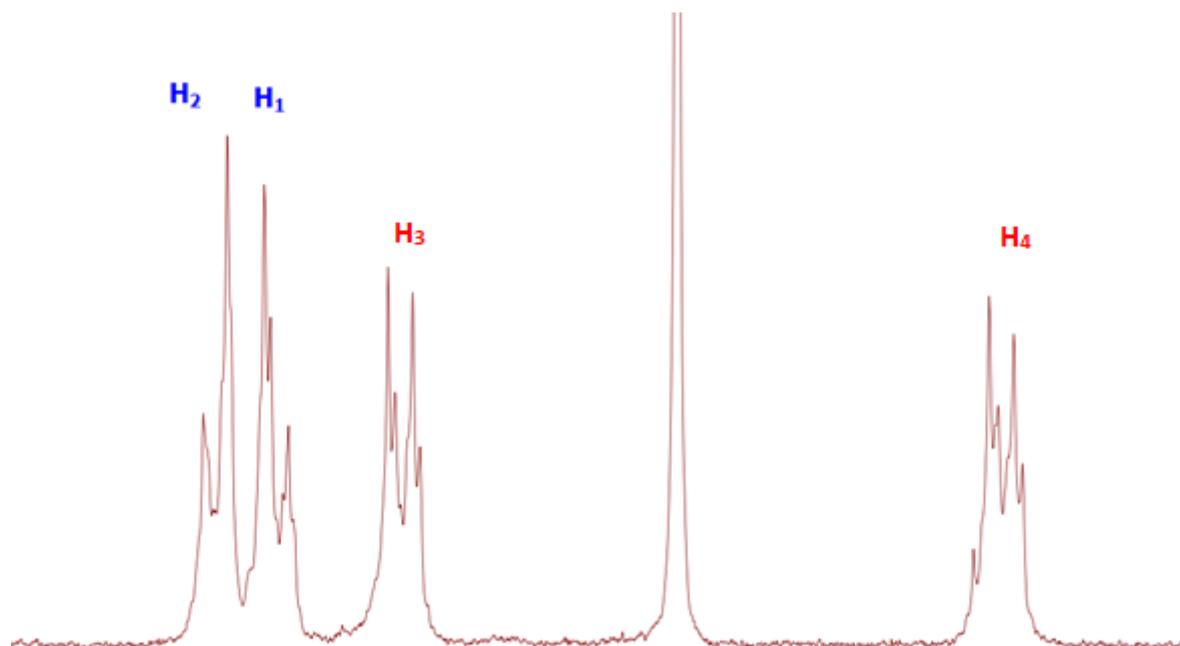


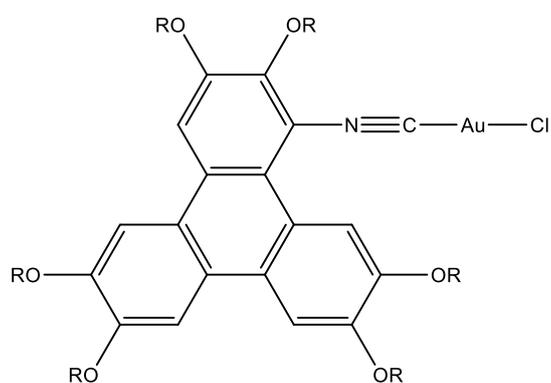
Figura 22: señales correspondientes a los H del bifenilo en RMN de ^1H

La asignación de las señales a los diferentes sistemas de espín se ha realizado mediante un COSY. Éste nos permite diferenciar las señales que corresponden a los protones del mismo anillo aromático. También se ha utilizado el cálculo aproximado que da el programa ChemBioDraw.

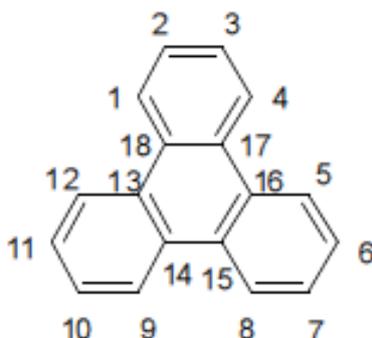
3.1.2 Síntesis de derivados del trifenileno

Síntesis de derivados del 1,2-bisdodeciloxibenceno

El compuesto objetivo en esta ruta sintética será el $[\text{AuCl}(\text{CNR})]$ (CNR = 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno)



El trifenileno ofrece una amplia gama de posibilidades para el diseño de cristales líquidos funcionales.



Sin embargo, el número de metalomesógenos que lo incorporan es pequeño por lo que se propone preparar metalomesógenos basados en complejos metálicos derivados del trifenileno. Más en concreto, se funcionalizará el trifenileno hexasustituído en la posición 1 con un grupo isocianuro que será capaz de actuar como ligando frente a metales como el oro, la plata y el platino, tal y como se recoge en la introducción de esta Memoria.

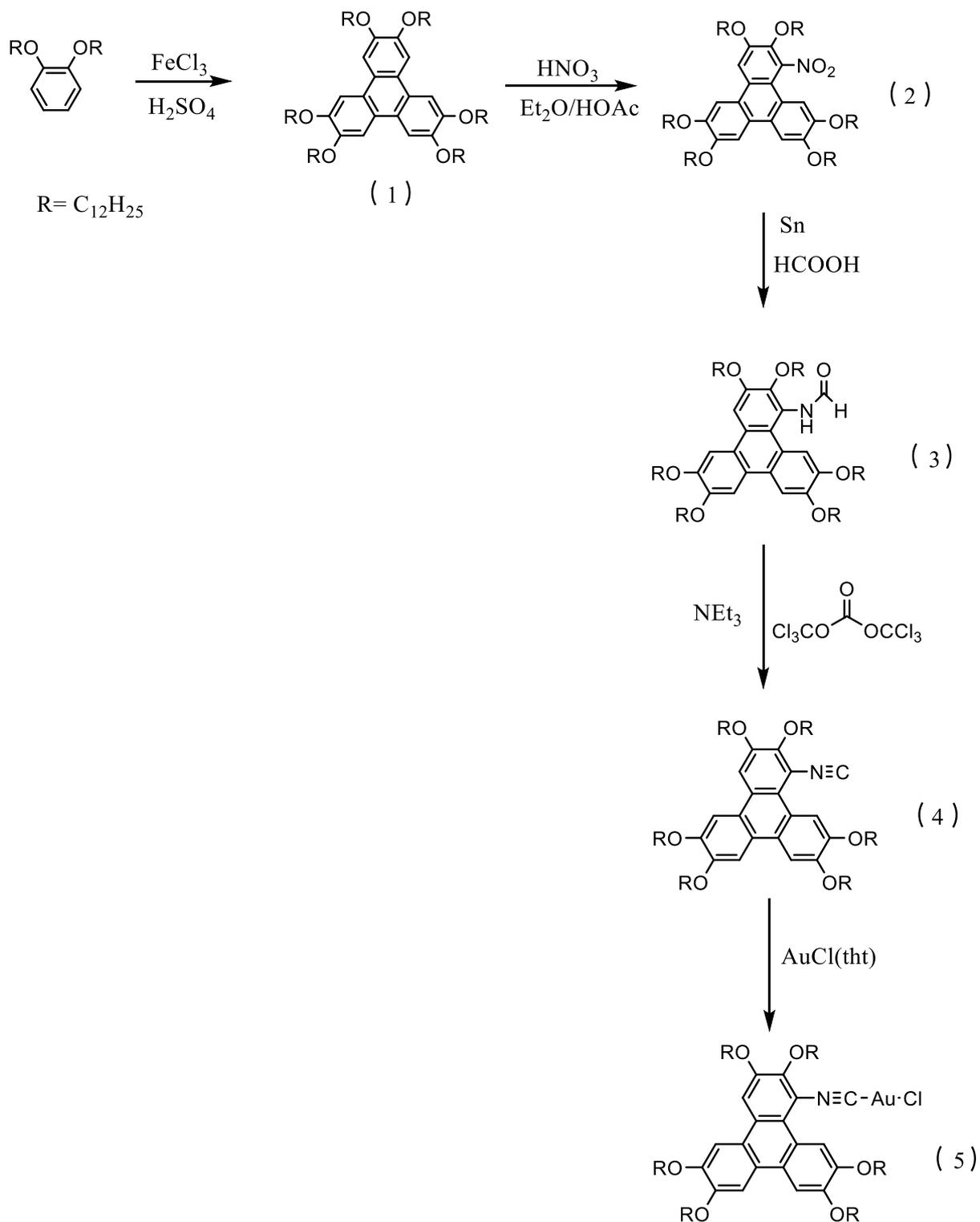
Hay que tener en cuenta para el estudio de sus propiedades, que el isocianuro libre ya es cristal líquido. Además y como sucede en ocasiones, al preparar el metalomesógeno de oro se mejoran claramente las propiedades de cristal líquido: ahora es mesógeno a temperatura ambiente y el intervalo de existencia de la mesofase es mucho mayor.

Tabla II. Propiedades térmicas de 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno y [AuCl(CNR)]
(CNR = 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno)

Compuesto	Transición	Temperatura (°C)	ΔH (KJ/mol)
trif12-NC	Cristal → Columnar hexagonal	37	58.7
	Columnar hexagonal → líquido isotrópico	130	8.6
AuCl(CN-trif₁₂)	Cristal → Columnar hexagonal	4.8	29.8
	Columnar hexagonal I → líquido isotrópico	220	10.9

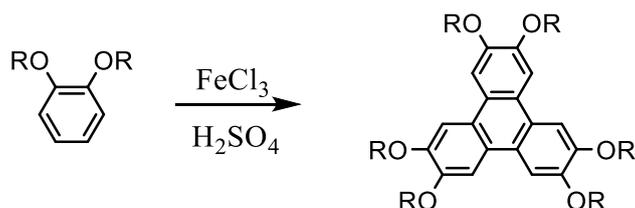
Para ello se sigue el esquema que se muestra en la figura. Primero se sintetiza el trifenileno a partir del 1,2-bisdodeciloxibenceno como se muestra y a continuación se funcionaliza la posición 1 hasta llegar al isocianuro. Con este producto formado, se podrá formar el complejo de oro (I) deseado.

El esquema que se sigue en esta síntesis de derivados del 1,2-bisdodeciloxibenceno es el siguiente:



Síntesis del 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (1)

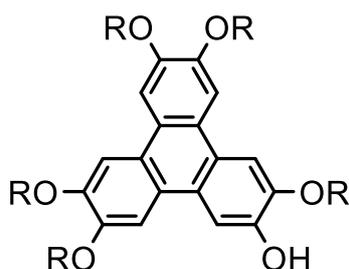
La síntesis del 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno **1** se lleva a cabo a partir del catecol 1,2-bisdodeciloxibenceno sobre una suspensión de FeCl_3 en medio ácido. Se producirá una trimerización del 1,2-bisdodeciloxibenceno a través de 3 reacciones de Scholl consecutivas. La reacción de Scholl es una reacción de acoplamiento entre dos compuestos de areno con la ayuda de un ácido de Lewis (FeCl_3 en este caso) y un ácido prótico como se muestra:



Reacción de Scholl

Figura 23: Reacción de Scholl

Esta trimerización para homólogos mayores no será útil ya que dará bajos rendimientos. Además del 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno, dará varios compuestos similares ya que cuando el resto **R** es más largo de 3 carbonos presenta isomorfismo, siendo el mayoritario el que se muestra a continuación:



Por tanto habrá que realizar una columna de separación cromatográfica en la que se utilizará como fase estacionaria sílice y como fase móvil una mezcla tolueno/hexano en relación 1:1. En nuestro caso el compuesto deseado es el descrito, pero en otros casos podrá ser el que tomamos como impureza por lo que se separan y se guardan.

Este compuesto se caracteriza por espectro de RMN de ^1H . Las señales más características serán las de los hidrógenos que aparecen en la parte aromática, más concretamente a 6.83 se muestra una señal que integra por los 6H aromáticos, ya que son equivalentes.

Síntesis de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (2)

La síntesis de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno **2** a partir de 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno se llevará a cabo mediante una nitración. El grupo nitro se introducirá solo en la posición 1 por motivos electrónicos.

Se dará una sustitución electrófila aromática:

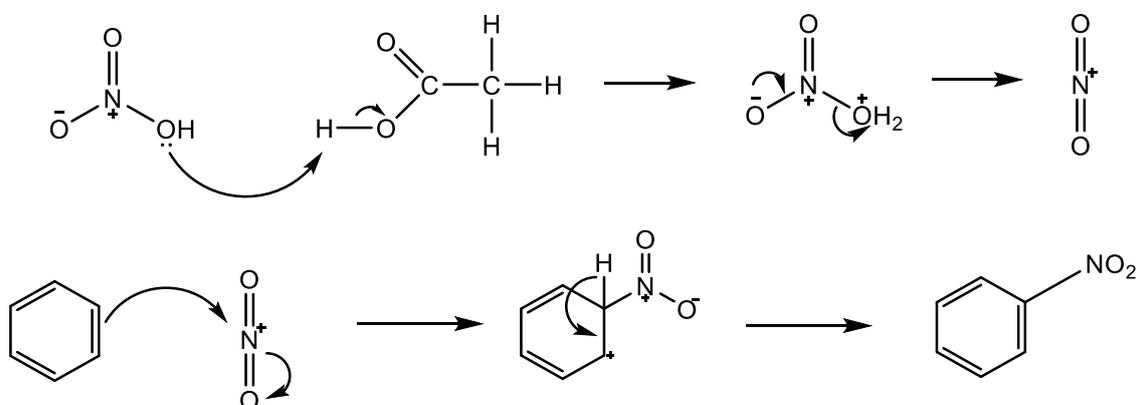


Figura 24: Mecanismo de sustitución electrófila aromática

Al producto se le realiza un espectro de RMN de ^1H viéndose además del producto algunas impurezas por lo que se purifica con columna cromatográfica utilizando como fase móvil hexano/éter en proporción 4:1.

Este producto sin las impurezas se caracteriza por un espectro de RMN de ^1H . Al introducirse el grupo nitro, las señales que deben salir en la zona aromática serán 5 debido a que son inequivalentes, las correspondientes a los 5 hidrógenos aromáticos. Se habrán desplazado a un mayor desplazamiento.

Síntesis de 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (3)

La síntesis de 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno **3** se lleva a cabo con la adición de Sn al nitroderivado previamente sintetizado en una mezcla tolueno/ácido fórmico. Esta es una reacción compleja. De hecho se puede hacer en dos partes si nos

interesa aislar la amina. En nuestro caso se produce en primer lugar la reducción del grupo nitro con el estaño dando lugar a la amina correspondiente y a continuación se formula ésta con ácido fórmico, todo en el mismo matraz de reacción y sin aislar la amina.

Se toma la fase orgánica y se lava con agua. Después se filtra sobre $MgSO_4$ y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido blanco que es el producto buscado.

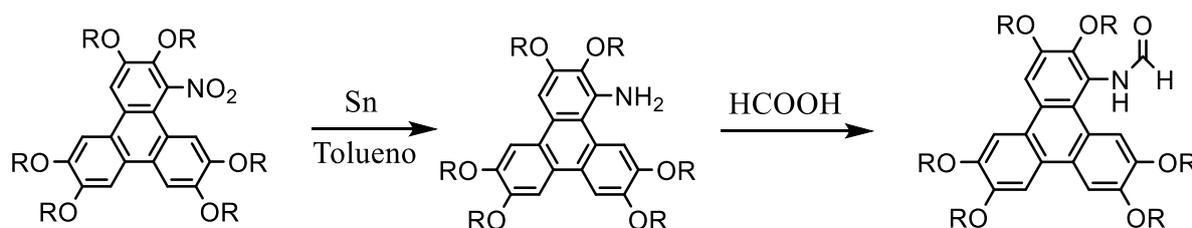


Figura 25: Esquema de síntesis que se lleva a cabo en un solo paso

Será muy importante añadir cierto exceso de Sn para asegurar la total reducción del grupo nitro y así conseguir un alto rendimiento.

Este compuesto se caracteriza por RMN de 1H siendo las señales características el singlete que aparece a 8.41 ppm que corresponderá al hidrógeno del grupo CHO y a 7.44 ppm el hidrógeno del grupo NH. Los hidrógenos aromáticos aparecen como 5 singletes debido a la inequivalencia y se han desplazado ligeramente a un mayor desplazamiento químico con respecto al espectro del producto **3**.

Síntesis de 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (4)

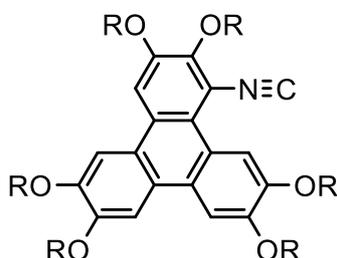
La síntesis del 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno **4** se llevará a cabo mediante una deshidratación del 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno con trifosgeno (o bis(tricloro-metil)carbonato), que actuará de agente deshidratante, y en presencia de trietilamina que será utilizada como base. Éste método es una variación del método Ugi²¹.

El método original permite sintetizar isonitrilos a partir de formamidas procedentes de aminas primarias utilizando como agente deshidratante el fosgeno y como base una amina terciaria.

En el espectro de RMN de 1H en la zona aromática pueden verse 5 singletes

correspondientes a los 5 protones inequivalentes que hay en la molécula al igual que para **2**, **3** y están a un mayor desplazamiento, entre 7.78 y 9 ppm.

El espectro de infrarrojo del ligando isocianuro muestra una banda intensa característica de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ a 2109 cm^{-1} .



Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$

Dado que los complejos de oro (I) como el utilizado poseen comportamiento de cristal líquido, tendrán importancia en la ciencia de los materiales. El $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ se sintetiza a partir de oro metálico que se oxida con agua regia disolviéndose para formar el denominado ácido tetracloroaúrico²². Tenemos una disolución hidroalcohólica de este compuesto sobre la que añadimos gota a gota el ligando el tht (tetrahidrotiofeno). La reacción es autoindicadora: la disolución naranja pasa a dar un sólido amarillo con una disolución amarilla y al añadir cada gota de tht se pone roja y luego desaparece el color. Cuando la reacción ha terminado, el tht no produce color rojo y el sólido está completamente blanco. La reacción que se produce es la siguiente:

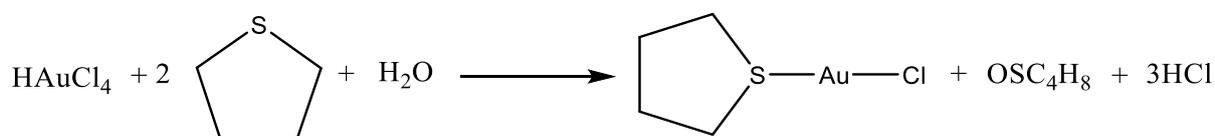


Figura 26: Síntesis del $\text{AuCl}(\text{tht})$

El sólido blanco obtenido se lava abundantemente con etanol, hexano y pentano.

Las aguas madres se atacan con lejía y se guardan en una botella de residuos especial ya que el tht tiene un olor muy desagradable (es el aditivo que se usa en el gas natural).

Síntesis del [AuCl(CNR)] (CNR = 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno) (5)

La síntesis de este derivado se ha obtenido mediante sustitución del tht por el isocianuro trifenilénico en diclorometano. Tras eliminar el disolvente se aísla como un sólido blanco.

El espectro de infrarrojo del ligando isocianuro muestra una banda intensa característica de $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ a 2202 cm^{-1} . Se observa la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ desplazada entre 93 cm^{-1} hacia mayor frecuencia por el efecto de la coordinación al metal.^{76,78} Este incremento de la frecuencia de tensión del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ con la coordinación a un fragmento de oro(I), se debe al efecto neto de la donación σ del par solitario antienlazante del carbono al metal, y la retrodonación π desde los orbitales d del metal a los orbitales π^* del isocianuro.

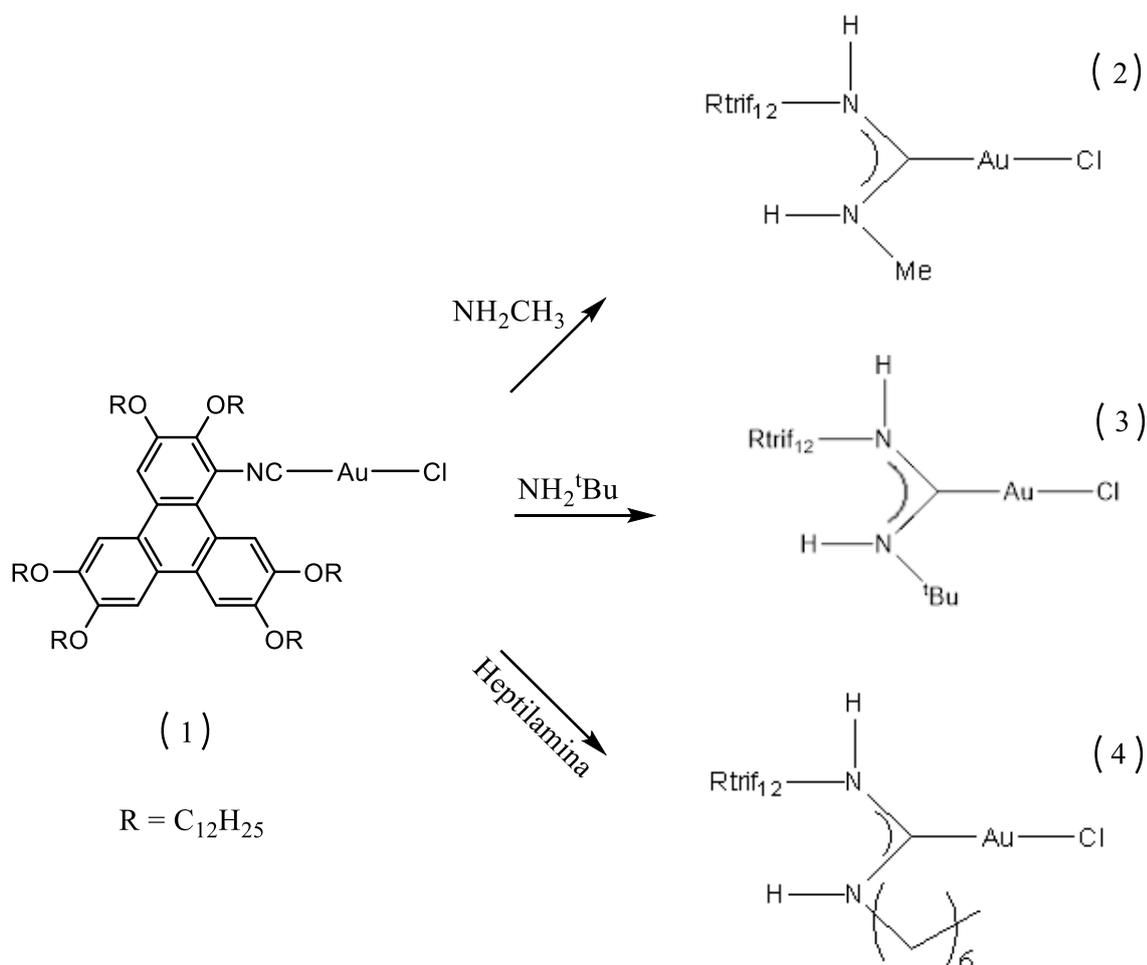
En el espectro de RMN de ^1H en la zona aromática pueden verse 5 singletes correspondientes a los 5 protones inequivalentes que hay en la molécula entre 7.75 y 8.32 ppm.

El [AuCl(CNR)] será el precursor de los diferentes carbenos que se muestran en el siguiente apartado.

3.1.3 Síntesis de carbenos de Au a partir de 1-isociano-2,3,6,7,10,11 hexa(dodeciloxi)trifenileno

El objetivo de la síntesis de estos aminocarbenos, será obtener carbenos de Au (I) que presenten un comportamiento similar al de los cristales líquidos. Para ello, se introducirán diferentes aminas primarias a través de la ruta que se muestra en el siguiente esquema.

Hay que destacar que el producto de partida será el que resulte de la reacción del isocianuro trifenilénico, explicado anteriormente, con un complejo de oro con tht **1**



Síntesis de $AuCl(C-(NMeH)NHR)$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (2)

La síntesis de $AuCl(C-(NMeH)NHR)$ se hace a partir de **1** con metilamina en diclorometano.

Esta amina, de las tres que se introducen para sintetizar carbenos, es la que menor impedimento tiene. Esto se refleja en la rapidez en la que ocurre la reacción añadiendo cantidades estequiométricas.

El seguimiento de esta reacción se podrá hacer por capa fina ya que el producto de partida brilla amarillo mientras que el carbeno final brilla azul con luz de 365 nm. Además, el color de la disolución cambiará de amarillo a incoloro.

Otra forma de comprobar si la reacción se ha producido o no, es a través de un espectro de IR observando el comportamiento (desaparición) de la banda isocianuro.

En cuanto al espectro RMN de 1H habrá que destacar aquellas señales que nos aseguren que el producto obtenido es el buscado. Éstas serán la señal $NH-CH_3$ que aparece como un

cuadruplete a 6.28 ppm e integra por 1, la señal del NH que sale como un singlete a 7.78 ppm y el metilo de la amina que es un doblete 3.08 ppm. Además los 5 hidrógenos aromáticos que aparecen de forma similar a todos los compuestos anteriormente mencionados entre 7.77 y 8.41 ppm. Finalmente se observan las señales correspondientes a las cadenas alcoxílicas del trifenileno.

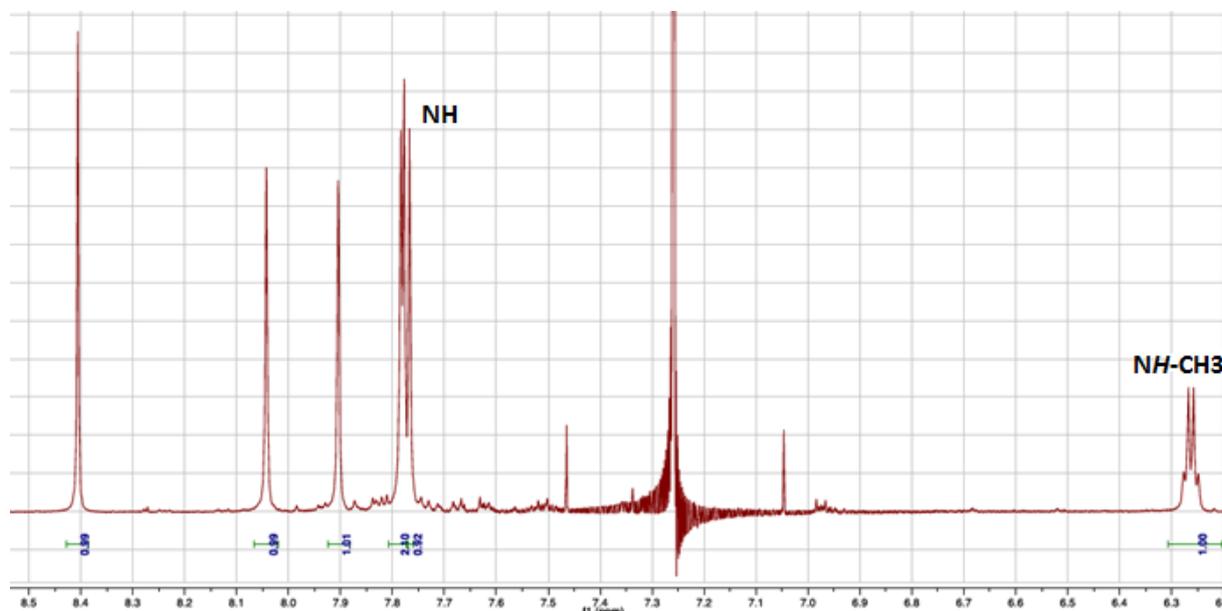
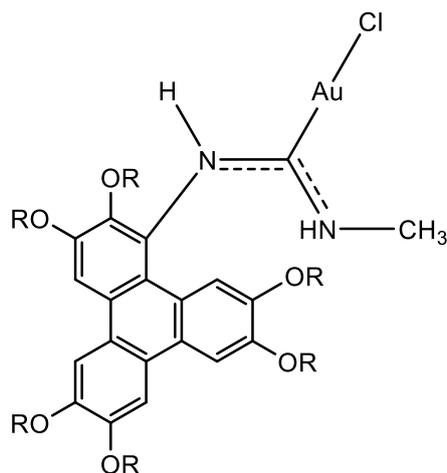


Figura 27: $\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})$ $\text{R} = 2,3,6,7,10,11$ -hexa(dodeciloxi)trifenileno y sus señales más significativas del espectro de RMN de ^1H

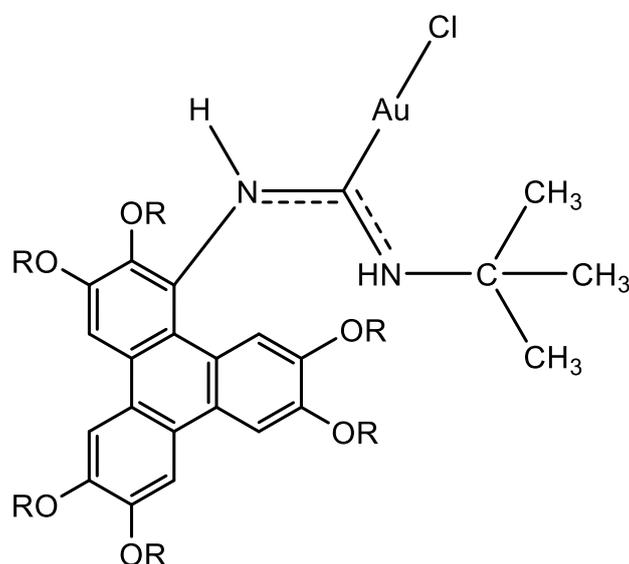
Síntesis de [AuCl(C-(N^tBuH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (3)

La síntesis de [AuCl(C-(N^tBuH)NHR)] se lleva cabo partiendo de **1** con butilamina en diclorometano.

La amina que se utiliza en este caso (NH₂^tBu) es la más voluminosa por lo que a priori es la que mayor problemas nos puede dar a la hora de llevarse a cabo la reacción. Esta predicción se cumple ya que hay que añadir un fuerte exceso de la amina e incluso forzar la reacción mediante un poco de calefacción, pero finalmente se logra sintetizar el producto buscado.

En este caso, no se puede seguir por capa fina porque el producto inicial y final no se distinguen con la lámpara. Para saber cuándo parar la reacción hay que comprobar que la banda de CN en el espectro de IR ha desaparecido y después caracterizarlo por RMN de ¹H.

El espectro de RMN muestra las señales más características de este producto a 6.52 ppm para el hidrógeno del NH^tBu y a 7.79 ppm para el hidrógeno del NH. Además de estas dos señales aparece un singlete a 1.20 ppm del tert-butilo, los 5 hidrógenos aromáticos inequivalentes (entre 7.77 y 8.31 ppm), así como las señales correspondientes a las cadenas alcoxílicas del trifenileno.



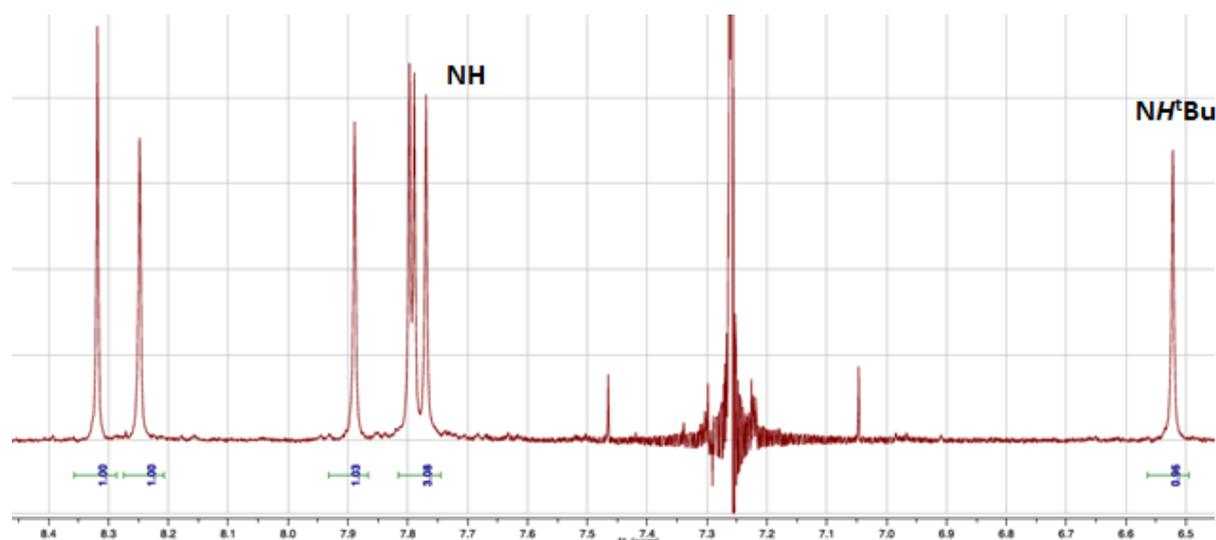


Figura 28: $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{N}^t\text{BuH})\text{NHR})]$ $\text{R} = 2,3,6,7,10,11$ -hexa(dodeciloxi)trifenileno y sus señales más significativas del espectro de RMN de ^1H

Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NHeptilH})\text{NHR})]$ $\text{R} = 2,3,6,7,10,11$ -hexa(dodeciloxi)trifenileno (4)

Finalmente se realiza la síntesis de $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NHeptilH})\text{NHR})]$ por reacción de **1** con heptilamina en diclorometano.

Esta amina presenta menores problemas estéricos que la NH_2^tBu ya que es menos voluminosa, aunque tiene una mayor longitud de la cadena lo que podría generar alguna dificultad con las cadenas del trifenileno, como se observa en el esquema X:..

En este caso debido al peor aspecto del RMN porque está algo sucio y no hemos conseguido purificar el producto totalmente. Las señales más características son a 6.32 ppm un triplete del hidrógeno del NH -heptil y a 7.77 ppm un singlete del NH . La señal correspondiente al N-CH_2 se observa como una señal ancha a 4.05 ppm. Como en los casos anteriores además aparecerán los 5 hidrógenos aromáticos en su zona correspondiente (entre 8.41 y 7.76 ppm), así como las señales correspondientes a las cadenas alcoxílicas del trifenileno.

El producto se recristaliza en acetona.

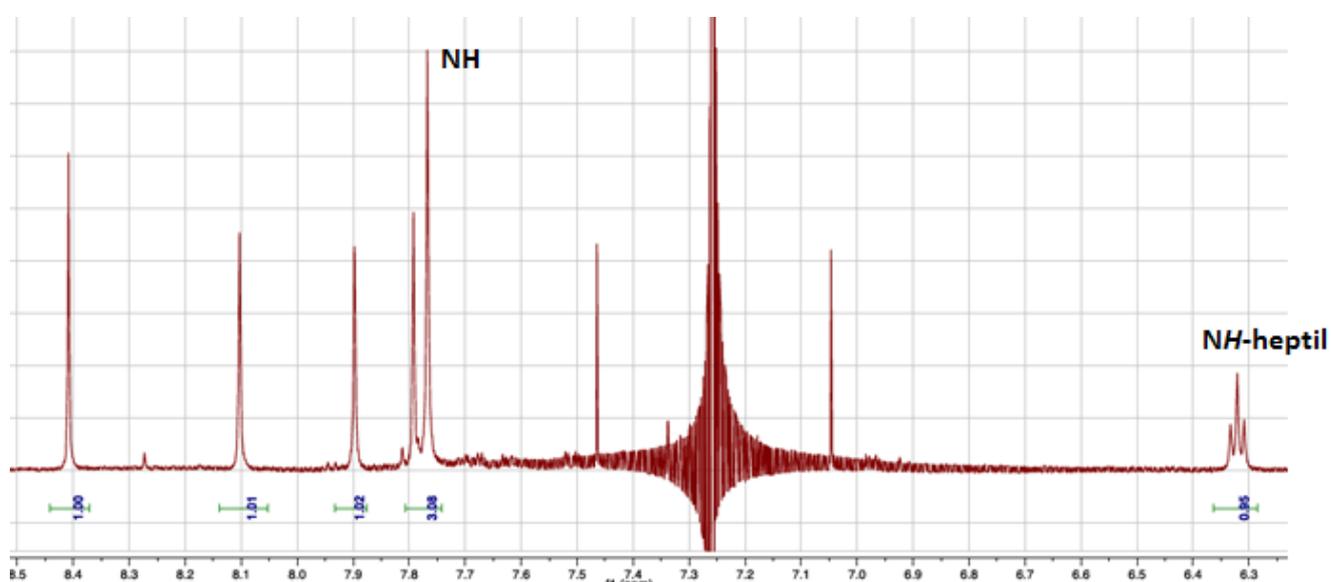
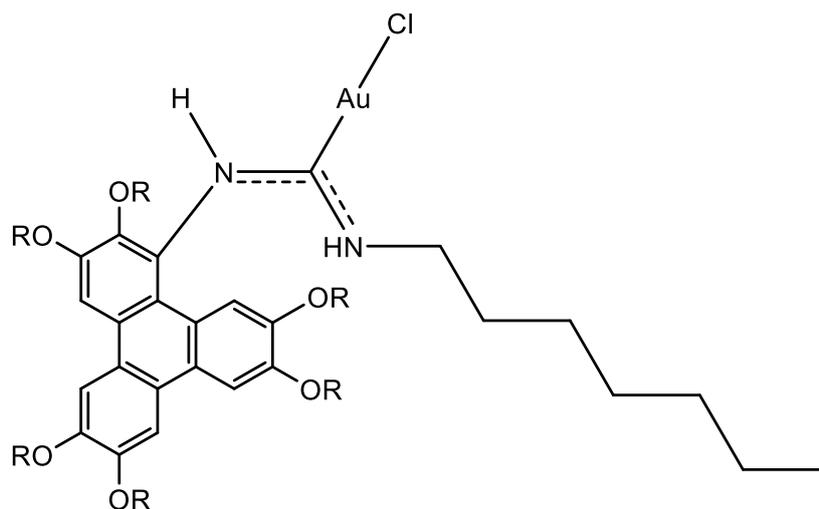


Figura 29: $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NHheptil})\text{NHR})]$ $\text{R} = 2,3,6,7,10,11$ -hexa(dodeciloxi)trifenileno y sus señales más significativas del espectro de RMN de ^1H

Prueba 1: reacción de $\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR}) + \text{AgSbF}_6$

En esta prueba se hace reaccionar el carbeno $\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})$ ($\text{R} = 2,3,6,7,10,11$ -hexa(dodeciloxi)trifenileno) con una sal de plata con el fin de crear una vacante en el complejo de oro y que precipite AgCl . Para ello, sobre una suspensión del aminocarbeno en CH_2Cl_2 , se adiciona la plata en forma de AgSbF_6 disuelta en el mismo disolvente. Habrá que sonicar la plata para que se disuelva. El anión hexafluoroantimoniato no es coordinante por lo que nos garantiza que el oro(I) tiene una vacante. Se filtra sobre Kieselgur y se elimina el

disolvente. Obviamente este compuesto no será muy estable y el resultado observado es que el espectro de RMN es terriblemente complejo con una gran cantidad de señales en la zona aromática. Esta ha sido una prueba para ver la estabilidad de la especie catalíticamente activa. El paso siguiente hubiera sido hacer reacciones de catálisis, por ejemplo con eninos, preparando el catalizador *in situ* como se ha comentado en la introducción.

3.2 Estudio de las propiedades térmicas como cristal líquido

La caracterización como cristal líquido se realiza midiendo el DSC y observando a través del microscopio óptico con luz polarizada. Los datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos estudiados se recogen en la Tabla III.

La técnica denominada POM en inglés, consta de un microscopio óptico al que se le han añadido dos polarizadores que dejan pasar únicamente la luz que vibra en un único plano (luz polarizada). Esta luz produce en el campo del microscopio claridad u oscuridad según estén paralelos o cruzados.

Tabla III. Datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos sintetizados.

Comp	Transición	Temperatura (°C)	Entalpía (KJ/mol)
2	C-M	-3.3 ^b	16.6 ^b
	M-I	160 ^a	2.6 ^a
3	C-M	-13.5 ^b	13.2 ^b
	M-I	83 ^b	1.1 ^b
4	C-M	56.6 ^a	11.1 ^a
	M-M'	154.8 ^a	2.6 ^a
	M'-I	175.4 ^a	5.1 ^a

^aDatos onset en el primer calentamiento. C: cristal; M y M': mesofases sin asignar; I: líquido isotrópico. ^bDatos de temperatura media en el segundo calentamiento.

Además, al observarlos con los polarizadores cruzados, se comprueba que se trata de cristales líquidos, ya que se observan texturas coloreadas y fluidas al apretar, que son características de los cristales líquidos columnares. Incluso para el derivado **3** con terc-butil se observa la formación de pequeños ventiladores de cuatro hojas. Estas texturas son

compatibles con mesofases columnares habituales para los derivados de trifenileno con colas alcoólicas, aunque no son exclusivas de las mismas. No podemos asegurar qué mesofase específica es: la más típica es columnar hexagonal, pero se han descrito nemáticas y columnares rectangulares en algunas ocasiones para este sistema con trifenileno. En las *figuras 30, 31 y 32* se muestran algunas de las microfotografías obtenidas.

Para una asignación segura de la mesofase es necesario realizar estudios de difracción de rayos X en la mesofase (usando la técnica SAXS Small-angle X-ray scattering), que nuestro grupo realiza en colaboración con expertos en esta técnica y que todavía no han podido llevarse a cabo. Por esta razón los datos obtenidos por POM y DSC de nuestros compuestos no son suficientes para asegurar de qué mesofase se trata.

La formación de la mesofase está controlada por el apilamiento del trifenileno de 6 cadenas: las temperaturas de fusión y aclaramiento cambian claramente respecto al derivado inicial. El intervalo de existencia de la mesofase es todavía muy amplio, tanto para **2** (163.3°C) como para **3** (96.5 °C), y para el compuesto **4** (118 °C).

Como es lógico el carbeno con metilamina, el menos voluminoso, es el que tiene el intervalo de existencia de mesofase más amplio y más próximo al producto inicial (que era un cristal líquido muy bueno). La introducción de la voluminosa terc-butilamina, claramente reduce el intervalo de existencia de la mesofase, ya que este resto muy próximo al “core” reduce mucho la estabilidad de la mesofase. Un caso intermedio en este sentido sería el derivado obtenido a partir de la heptilamina.

Las siguientes microfotografías corresponden a los carbenos mencionados anteriormente como **2, 3, y 4**. Se han realizado con la ayuda de un microscopio óptico y los carbenos se han calentado hasta observar un cambio de fase:

[AuCl(C-(NMeH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno

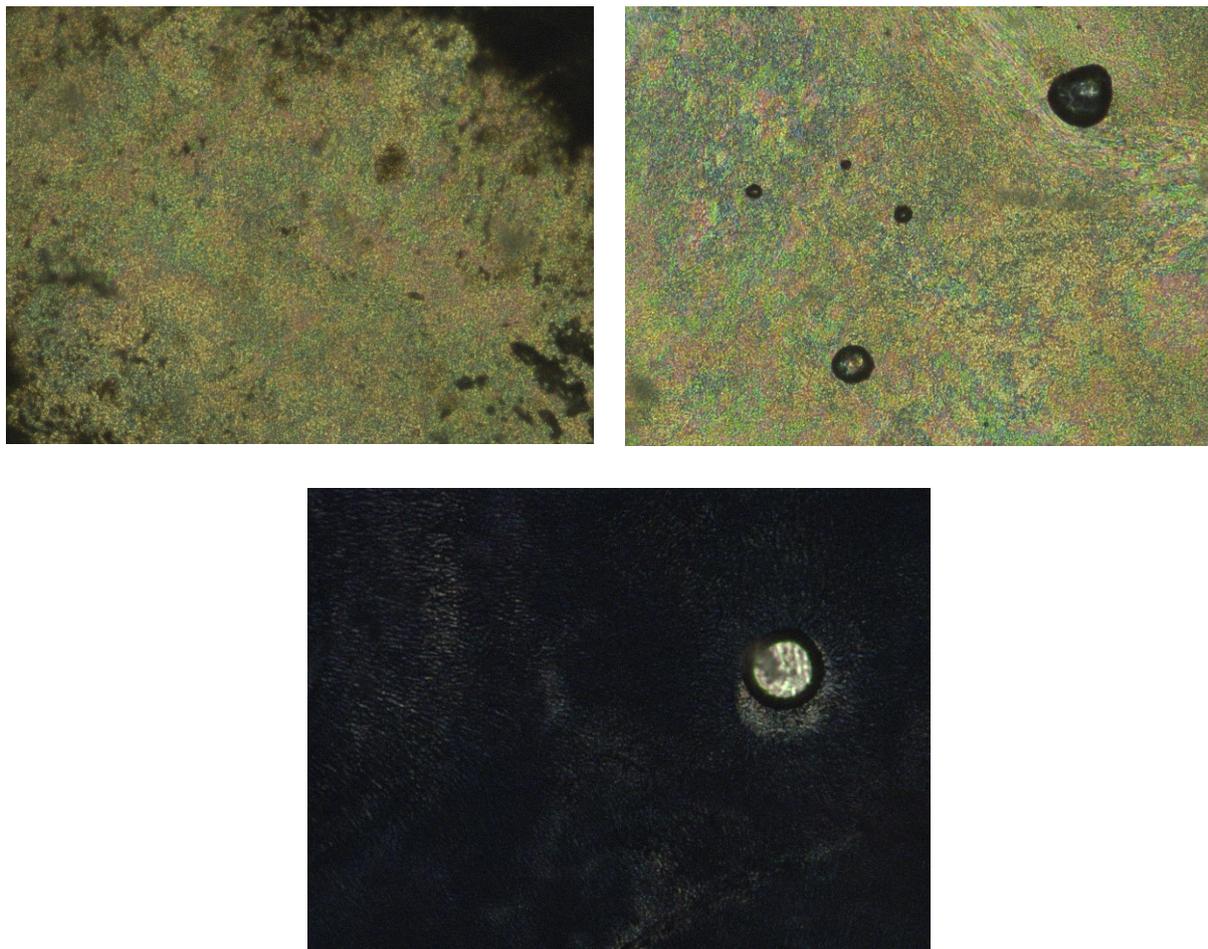


Figura 30: a) Calentamiento a 60°C, b) Calentamiento a 98°C, c) Enfriamiento a 138°C

Tras pasar totalmente a líquido isotrópico a casi 200 °C la mesofase se recupera, pero ahora se ve oscura porque hay algo de descomposición por la alta temperatura de aclaramiento.

[AuCl(C-(N^tBuH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno

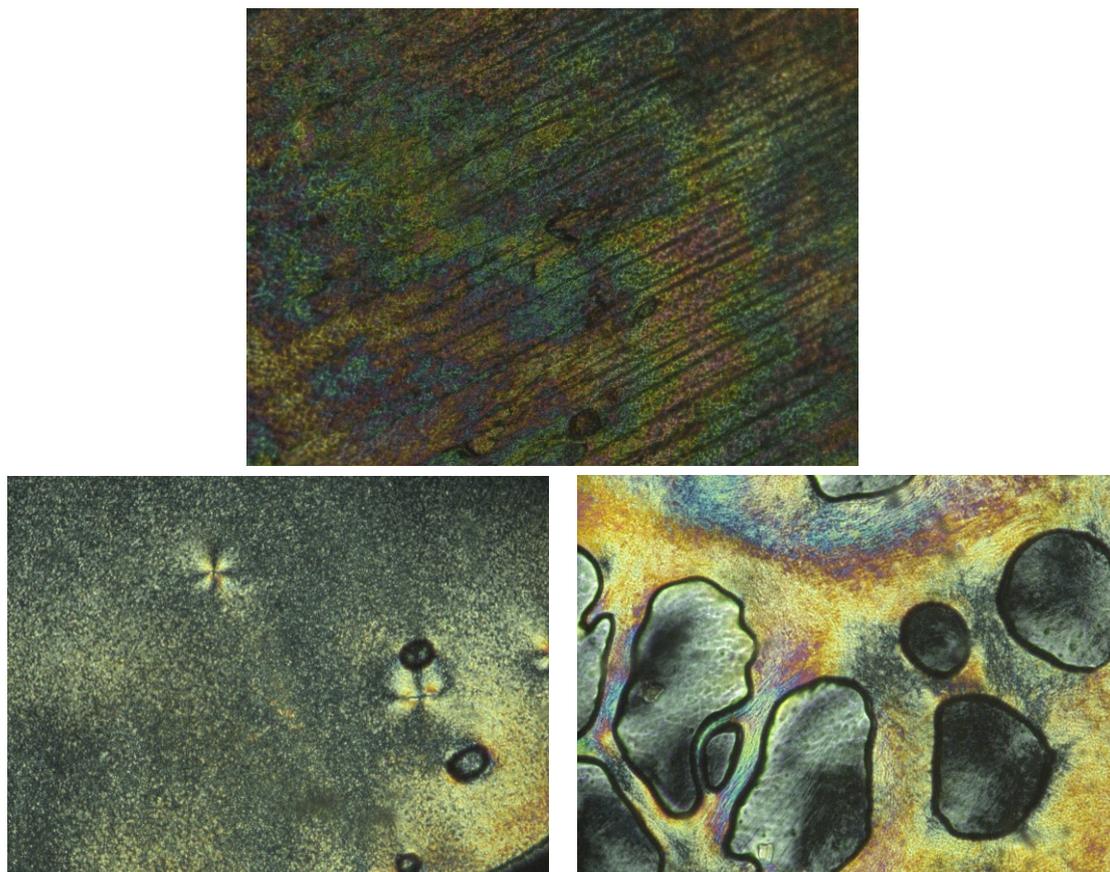


Figura 31: a) Temperatura ambiente, b) Enfriamiento a 35°C, c) Enfriamiento a 56°C

[AuCl(C-(NHeptilH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno

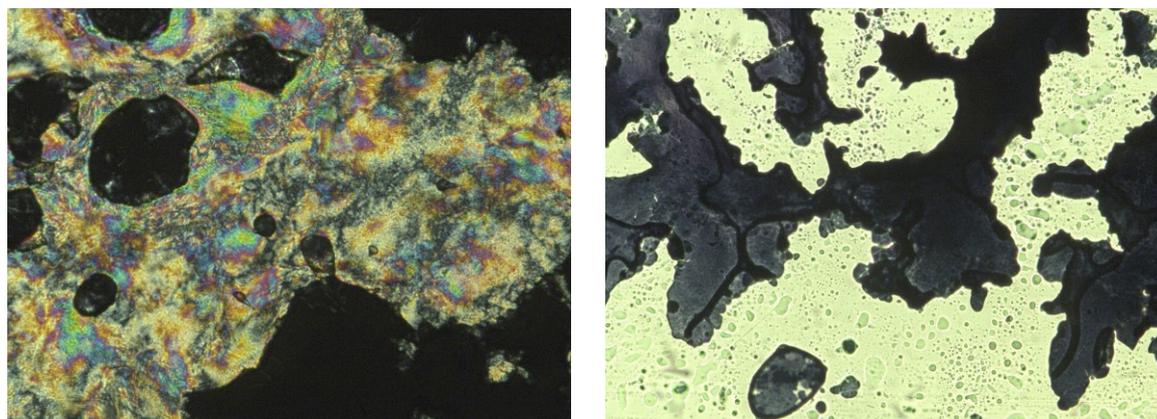


Figura 32: a) Calentamiento a 150°C, b) Enfriamiento a 155°C

La temperatura de aclaramiento que se observa (paso a líquido isotrópico) implica calentar a más de 180°C, observándose bastante descomposición como se observa en la microfotografía al enfriar desde líquido isotrópico.

4. CONCLUSIONES

1. Se ha preparado el derivado del macrociclo 4,13-diaza-18-corona-6-éter conteniendo un grupo 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil)benzoilo en cada uno de los dos nitrógenos. Sus datos espectroscópicos coinciden con los descritos en la literatura pero el rendimiento es bajo por problemas en la purificación final .
2. Se ha preparado y caracterizado el cloro complejo de oro(I) conteniendo el 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno.
3. Se ha conseguido preparar tres nuevos carbenos derivados del compuesto de oro(I) anterior por reacción con aminas primarias, en concreto con metilamina, tercbutilamina y n-heptilamina.
4. La reacción del $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})]$ $\text{R} = 2,3,6,7,10,11\text{-hexa(dodeciloxi)trifenileno}$ con sales de plata da lugar a la especie catalíticamente activa en proceso de ciclación de eninos pero es muy inestable y no hemos podido aislarla.
5. Los tres carbenos $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{N}^t\text{BuH})\text{NHR})]$, $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})]$, $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NHeptilH})\text{NHR})]$ ($\text{R} = 2,3,6,7,10,11\text{-hexa(dodeciloxi)trifenileno}$) son cristales líquidos que muestran temperaturas de fusión de -3.3 , -13.5 y 56.6 °C respectivamente, y temperaturas de aclaramiento de 160 , 83 y 175.4 °C.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Técnicas e instrumentos empleados para la caracterización de los compuestos y el estudio de sus propiedades.

Los distintos compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas: espectros de infrarrojo y espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Frontier (4000 - 200 cm^{-1}) equipado con un accesorio ATR (*“Attenuated total reflection”-reflexión total atenuada*) para la medida directa de sólidos.

Se han realizado espectros de RMN de ^1H empleando como disolvente cloroformo deuterado. Los espectros han sido registrados en aparato Bruker AV-400. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS).

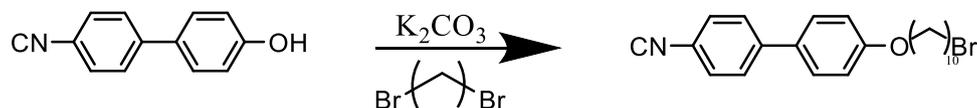
La identificación de las mesofases y sus temperaturas de transición se realizaron observando sus texturas en un microscopio óptico, con polarizadores cruzados, Leica DMRB provisto de una platina calefactora Mettler FP 82 HT equipada con un controlador Mettler FP 90, y una cámara DF 450. El barrido de las muestras se ha realizado a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El estudio de los parámetros térmicos y termodinámicos de los compuestos se han llevado a cabo por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un calorímetro Perkin Elmer DSC-7, utilizándose como patrón una muestra de indio.

Los reactivos comerciales han sido usados sin necesidad de purificación o tratamiento previo. Los disolventes usados son los comerciales para síntesis, excepto cuando se trabaja en atmósfera protegida inerte donde se usan disolventes secados previamente por el método adecuado o a través del armario SPS (*“Solvent Purification System”*).

5.1 Síntesis de derivados del 4-hidroxibifenil-4-carbonitrilo

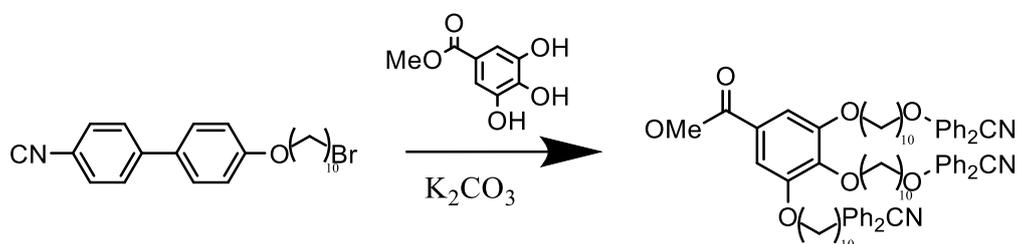
5.1.1 Síntesis de 4'-(10-bromodeciloxi)bifenil-4-carbonitrilo



En un matraz se pone el 4'-hidroxi-4-carbonitrilobifenilo (5.07 g, 0.026 mol) y se disuelve en 120mL de butan-2-ona y se añade K_2CO_3 (6.95 g, 0.0596 mol) y dibromodecano (25.0 g, 0.083 mol). La mezcla se calienta a reflujo durante toda la noche. Tras esto se enfría precipitando lentamente un sólido blanco que contiene nuestro producto. Lo separamos filtrando y lavando con butan-2-ona y posteriormente se recristaliza disolviéndolo en CH_2Cl_2 y añadiendo metanol a la disolución. El compuesto vuelve a precipitar manteniéndose el dibromo en exceso en la disolución. Como en el sólido tengo una mezcla del producto y el producto como dímero, la forma de separarlos será mediante una columna de sílice eluyendo hexano/diclorometano en relación 1/1. Una vez hecho, se elimina el disolvente con el rotavapor y se obtiene el producto como un sólido blanco.

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): 1.32-1.49 (12H, m, CH_2), 1.79-1.88 (4H, m, CH_2-CH_2-O), 3.42 (2H, t, CH_2-Br), 4.00 (2H,t, CH_2-O), 7.00 (2H, d, CH_{ar}), 7.53 (2H, d, CH_{ar}), 7.66 (4H, m, CH_{ar}).

5.1.2 Síntesis de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo-oxobifenil) benzoato de metilo

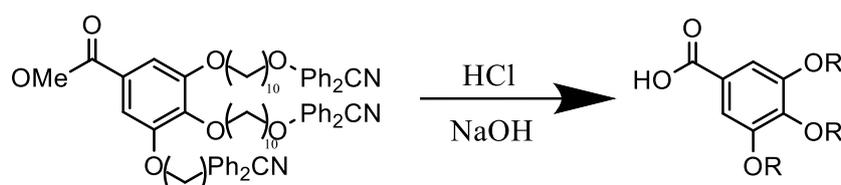


En un matraz de dos bocas se añade el 4'-(10-bromodeciloxi)bifenil-4-carbonitrilo (5.28 g, 0.013 mol) y se genera una atmósfera inerte de N_2 . Tras esto, se añade el 3,4,5-trihidroxibenzoato de metilo (0.660 g, 0.0036 mol) y se disuelve todo en 200 ml de CH_3CN y

la mezcla se calienta a reflujo durante 3 días. Posteriormente la mezcla se enfría, y se añaden 170 ml de agua, el producto se extrae del agua lavando 3 veces con 40 ml de CH_2Cl_2 . Esta fase orgánica se seca con MgSO_4 , se filtra y se lleva a sequedad con el rotavapor, obteniéndose un sólido blanco. Se purifica con columna cromatográfica de sílice eluyendo con hexano/diclorometano 3:1. Rendimiento: 2.56 g, 61%.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 1.32-1.55 (36H, m, CH_2), 1.72-1.85 (12H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.88 (3H, s, CH_3), 4.00 (12H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.98 (6H, m, CH_{bife}), 7.25 (2H, s, CH_{ar}), 7.52 (6H, d, CH_{bife}), 7.61-7.69 (12H, m, $-\text{CH}_{\text{bife}}$).

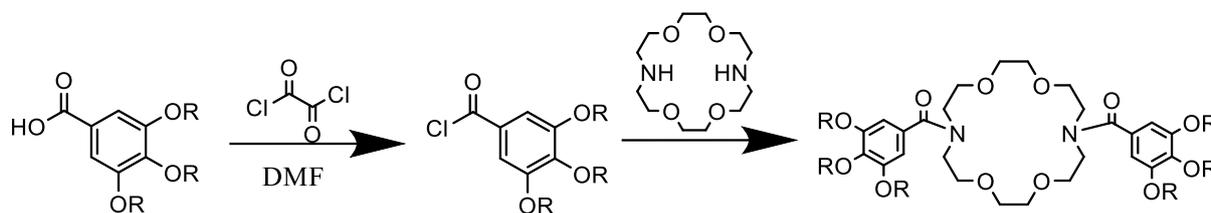
5.1.3 Síntesis de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico



En matraz de una boca se disuelven el 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil benzoato de metilo (2.56 g, 0.0022 mol) en 120 ml de una mezcla THF/EtOH (1:1). Tras esto se añade a la disolución NaOH en exceso (0.286 g, 0.0065 mol) y se calienta a reflujo durante 3h y media. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente y se elimina el disolvente con el rotavapor. A continuación, se disuelve el sólido en 150 ml de agua y se añade HCl 2M hasta $\text{pH}=1$ y se deja la noche en agitación. Finalmente el sólido blanco obtenido se filtra, se lava con agua y se seca. Rendimiento: 2.31 g, 91.29%

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 1.30-1.51 (36H, m, CH_2), 1.72-1.90 (12H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.89 (3H, s, CH_3), 4.00 (12H, m, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.98 (6H, m, CH_{bife}), 7.25 (2H, s, CH_{ar}), 7.54 (6H, d, CH_{bife}), 7.61-7.70 (12H, m, CH_{bife})

5.1.4 Síntesis del cloruro de 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil)benzoilo y adición sobre 4,13-diaza-18-corona-6-éter



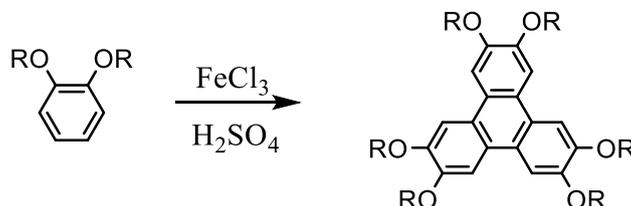
Esta reacción se hace en dos pasos:

1. El cloruro de ácido es obtenido en un matraz de 2 bocas al que se le añade 3,4,5-tris(4-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico (0.902 g, 0.77 mmol) y se genera una atmósfera inerte de N_2 . Este sólido se disuelve en 30 ml de CH_2Cl_2 seco y se añaden 3 gotas de DMF. Por último se añade el cloruro de oxalilo (0.63 ml, 0.77 mmol) y se calienta a reflujo durante 3h. Posteriormente se seca a vacío y se redissuelve el sólido obtenido 2 veces en 10 ml de CH_2Cl_2 seco bajo atmósfera inerte y finalmente se vuelve a secar a vacío, obteniendo el cloruro de ácido correspondiente.
2. En un matraz de 2 bocas se pone 4,13-diaza-18-corona-6-éter (0.100 g, 0.39 mmol), se monta un embudo de adición y se genera atmósfera inerte de N_2 . Se disuelve el sólido en 15 ml de THF seco y se añade trietilamina (0.159 ml, 1.14 mmol). La disolución se enfría a $0^\circ C$ y se adiciona el cloruro de ácido previamente preparado disuelto en 15 ml de THF seco y gota a gota desde el embudo de adición. Terminada la adición, se retira el baño de hielo y se deja toda la noche con agitación. Finalmente se elimina el disolvente y se recristaliza disolviéndolo en CH_2Cl_2 y precipitándolo en Et_2O . El sólido blanco obtenido se comprueba por capa fina que está impuro, por lo que se hace una filtración sobre sílice para eliminar las impurezas más polares. Rendimiento: 0.17 g, 18.56%.

1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): 1.21-1.46 (72H, m, CH_2), 1.71-1.81 (24H, m, CH_2-CH_2-O), 3.77 (brs, 8H, CH_2-N del macrociclo), 3.69-3.77 (m, 16H, CH_2-O del macrociclo), 3.93-4.01 (24H, m, CH_2-O), 6.57 (4H, s, CH_{ar}), 6.95-6.99 (12H, m, CH_{bife}), 7.51 (12H, d, CH_{bife}), 7.60-7.69 (24H, m, CH_{bife})

5.2 SÍNTESIS DE DERIVADOS DEL TRIFENILENO

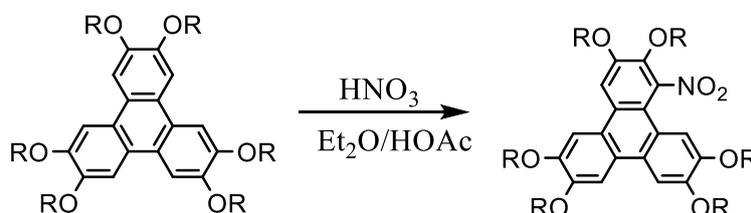
5.2.1 Síntesis de 2,3,5,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno



En matraz de 2 bocas se prepara una suspensión de FeCl_3 anhidro (17.43 g , 0.107 mol) en 180 ml de CH_2Cl_2 habiendo generado atmósfera inerte de N_2 . Se adicionan 6 gotas de H_2SO_4 y el 1,2-bisdodeciloxybenzeno (16.01 g, 0.036 mol) a continuación. Se coloca un baño de hielo durante 5 minutos por lo exotérmico de la reacción y se deja agitando durante 1 hora. Se concentra con ayuda del vacío y se precipita con 250 ml de MeOH frío. Se filtra quedando un sólido grisáceo. El sólido se recristaliza disolviendo en tolueno y precipitando con acetonitrilo. Se filtra y se seca el sólido blanco obtenido. Se realiza columna cromatográfica en sílice eluyendo con tolueno/hexano en relación 1/1, para separar los diferentes productos de las impurezas. Rendimiento: 5.27 g, 12%.

^1H NMR (400MHz CDCl_3): 0.89-0.86 (m, 18H,- CH_3), 1.55-1.27 (m, 108H, CH_2), 1.95-1.91 (m,12H,- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.24-4.21 (m,12H,- $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.83 (s,6H,- CH_{ar})

5.2.2 Síntesis de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno

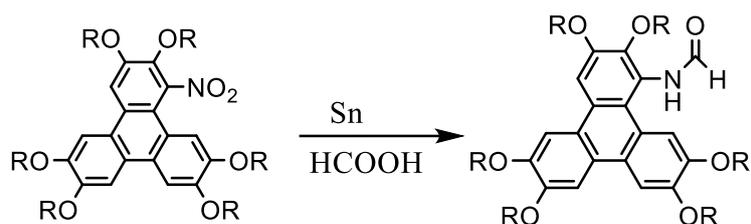


En un matraz de 1 boca se añaden 92.4 ml de Et_2O y 27.6 ml de ácido acético. A continuación se añade el 2,3,6,7,10,11 hexa(dodeciloxi)trifenileno (2.83 g, 2.12 mmol) y se calienta con un

decapador para facilitar que se disuelva. Posteriormente se añade HNO_3 al 63% (2.18 ml, 0.0488 mol) mientras se agita tornando la disolución a color verde oscuro. Se deja agitando con borboteador durante 30 minutos y se ve un cambio de color a marrón. La agitación se detiene, se añaden 70 ml de H_2O y se decanta la fase etérea. Se preparan 100 ml de una disolución de K_2CO_3 saturada y se utiliza para lavar la fase etérea con ella en dos fracciones de 50 ml. Finalmente se realiza una columna cromatográfica con sílice eluyendo con hexano/éter en relación 4/1, obteniéndose el producto como un sólido verdoso. Rendimiento: 2.16 g, 73.87%.

^1H NMR (400MHz CDCl_3): 0.90-0.81 (m, 18H, $-\text{CH}_3$), 1.57-1.26 (m, 108H, CH_2), 1.93-1.80 (m, 12H, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$), 4.27-4.06 (m, 12H, CH_2-O), 7.81-7.78 (m, 4H, CH_{ar})

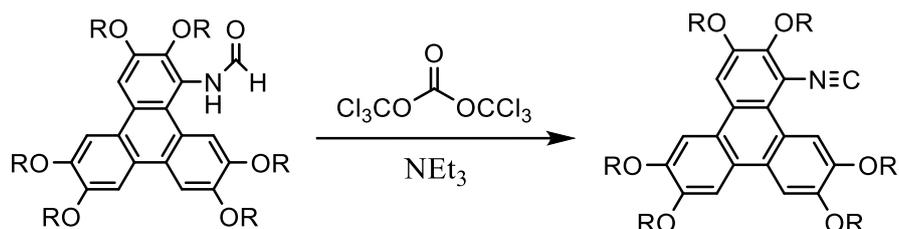
5.2.3 Síntesis de 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno



En matraz de una boca se disuelve el 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (2.16 g, 0.0016 mol) en 50 ml de tolueno. Una vez disuelto se añade el Sn (1.37 g, 0.012 mol) y el ácido fórmico (40 ml) y se pone a reflujo durante 3h y media. Se detiene el reflujo y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se añade más Sn (0.685 g, 0.0058 mol) y ácido fórmico (40 ml) y se pone a reflujo otras 2 horas para asegurar que todo el reactivo nitrado reaccione. A continuación se detiene el reflujo y se deja enfriar para posteriormente separar las dos fases formadas con embudo de decantación. La fase orgánica se lava con 2 fracciones de 15 ml de H_2O y la fase acuosa y el matraz con 20 ml de tolueno. La fase orgánica se seca con MgSO_4 anhidro y se filtra. La disolución resultante se lleva a sequedad y se recristaliza disolviendo en CH_2Cl_2 y precipitando en acetona. Rendimiento: 1.93 g, 90%

^1H NMR (400MHz CDCl_3): 0.88 (t, 18H, CH_3), 1.57-1.25 (m, 108H, CH_2), 1.93-1.80 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.22-4.02 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.44 (s, 1H, NH), 7.46 (s, 1H, NH), 7.77 (m, 4H, CH_{ar}), 8.33 (s, 1H, CH_{ar}), 8.38 (s, 1H, CHO), 8.41 (s, 1H, CHO).

5.2.4 Síntesis de 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno



Sobre una disolución de 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (1.50 g, 1.089 mmol) y trietilamina (0.42 ml, 3.006 mmol) en 40 ml de CH_2Cl_2 seco, bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se añade gota a gota una disolución de trifosgeno (0.1188 g, 0.405 mmol) en 5 ml de CH_2Cl_2 seco. La disolución se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y posteriormente se lava con 40 ml de H_2O . La fracción orgánica se separa, se seca con MgSO_4 anhidro y se filtra. Se elimina el disolvente en rotavapor y el residuo formado se pasa a través de columna cromatográfica (CH_2Cl_2 /hexano 1:1). El producto se aísla como un sólido de color grisáceo. Rendimiento: 0.86 g, 58.1%.

^1H NMR (400MHz CDCl_3): 0.84-0.89 (m, 18H, CH_3), 1.25-1.59 (m, 108H, CH_2), 1.91-1.96 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.19-4.29 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.78 (d, 4H, CH_{ar}), 7.83 (s, 1H, CH_{ar}), 7.91 (s, 1H, CH_{ar}), 9.00 (s, 1H, CH_{ar}).

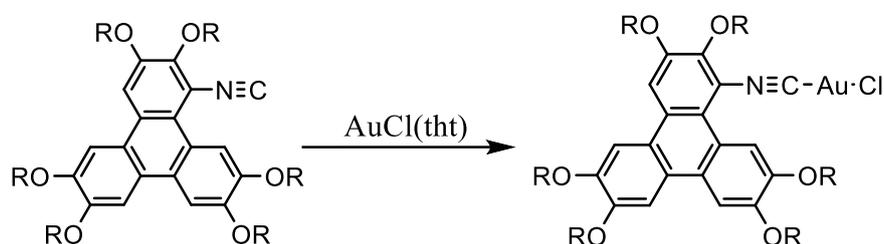
5.2.5 Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$

Primero se disuelve el oro y para ello en un vaso de precipitados se pone el oro (10.44 g, 0.053 mol) en forma de pepitas y a continuación se añaden 40 ml de HNO_3 y 120 ml de HCl (agua regia) y se calienta quedando una disolución naranja. Una vez disuelto se deja evaporar hasta que resten 50 ml y se añaden otros 20 ml de HCl repitiendo esta operación 3

veces. Se añade H₂O hasta 100 ml y se evapora hasta 50 ml el HCl restante. Por último se añaden 60 ml de EtOH en frío.

A continuación se pasa a adicionar el tht gota a gota mientras se agita viendo como la disolución torna a una pasta blanca. Se seguirá añadiendo tht hasta que la gota al caer en la disolución no se vuelva roja. Una vez hecho, se filtra lavando el sólido 2 veces con EtOH, 2 veces con hexano y 2 veces con pentano. Este producto no se caracteriza por RMN.

5.2.6 Síntesis del [AuCl(CNR)] (CNR = 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno)

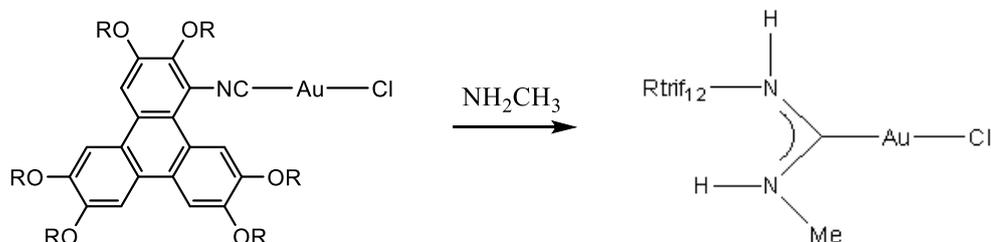


Sobre una disolución de [AuCl(tht)] (24.3 mg, 0.076 mmol) en 25 ml de CH₂Cl₂ se añade 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (103 mg, 0.076 mmol). Después de agitar a temperatura ambiente durante 40 minutos, se concentra con el rotavapor y se añade acetona para precipitar el producto. Se enfría a -20°C para dar lugar al correspondiente complejo que se obtiene como un sólido ligeramente amarillo. Rendimiento: 118.54 g, 98.16%.

¹H NMR (400MHz CDCl₃): 0.89 (t, 18H, CH₃), 1.60-1.25 (m, 108H, CH₂), 1.98-1.93 (m, 12H, CH₂-CH₂-O), 4.33-4.21 (m, 12H, CH₂-O), 7.75 (s, 1H, CH_{ar}), 7.78 (s, 1H, CH_{ar}), 7.82 (s, 1H, CH_{ar}), 8.01 (s, 1H, CH_{ar}), 8.32 (s, 1H, CH_{ar})

5.3 Síntesis de carbenos derivados del trifenileno

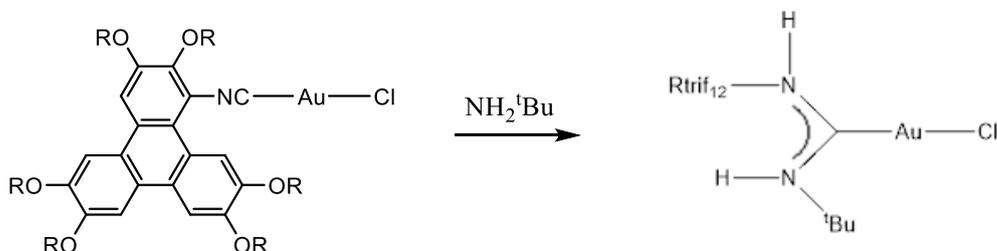
5.3.1 Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})]$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno



En un matraz de 2 bocas se prepara una disolución de $[\text{AuCl}(\text{CNR})]$ (80 mg, 0.050 mmol) en 8 ml de CH_2Cl_2 seco bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añade gota a gota la metilamina (2.25 μL , 0.050 mmol) mientras se agita. A los 10 minutos se verifica por capa fina que la reacción ha concluido. Se lleva a sequedad en el rotavapor obteniendo un sólido blanco. La banda CN ha desaparecido en el IR. Rendimiento: 73.6 mg, 90.3%.

^1H NMR (400MHz CDCl_3): 0.86-0.89 (m, 18H, CH_3), 1.58-1.25 (m, 108H, CH_2), 1.95-1.92 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.09 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{-N}$), 4.33-4.21 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.27 (q, 1H, NH-CH_3), 7.77 (s, 1H, CH_{ar}), 7.78 (s, 2H, NH y CH_{ar}), 7.90 (s, CH_{ar}), 8.04 (s, 1H, CH_{ar}), 8.41 (s, 1H, CH_{ar})

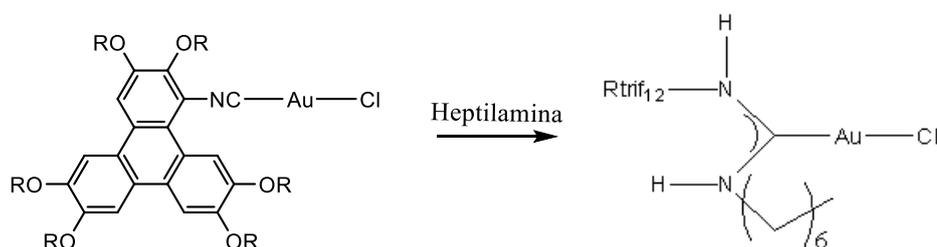
5.3.2 Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{N}^t\text{BuH})\text{NHR})]$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno



Sobre una disolución de $[\text{AuCl}(\text{CNR})]$ (80 mg, 0.050 mmol) en 10 ml de CH_2Cl_2 bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden gota a gota la *tert*-butilamina (5.28 μL , 0.050 mmol) mientras se agita. Como no se observan cambios de color en la disolución ni en la capa fina, se adiciona gota a gota *tert*-butilamina en gran exceso. Tras una hora y calentando ligeramente para forzar la reacción se ve un cambio en el color. Se hace IR y se ve que la banda CN ha desaparecido. Se lleva a sequedad en el rotavapor obteniendo un sólido blanco algo aceitoso. Rendimiento: 42.2 mg, 50.5%

^1H NMR (400MHz CDCl_3): 0.86-0.89 (m, 18H, $-\text{CH}_3$), 1.20 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-C}$), 1.58-1.25 (m, 108H, CH_2), 1.95-1.91 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.23-4.21 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.52 (s, 1H, NH^tBu), 7.77 (s, 1H, CH_{ar}), 7.79 (s, 1H, NH), 7.80 (s, 1H, CH_{ar}), 7.89 (s, 1H, CH_{ar}), 8.24 (s, 1H, CH_{ar}), 8.31 (s, 1H, CH_{ar})

5.3.3 Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NHeptilH})\text{NHR})]$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno



En matraz de 2 bocas se introduce $[\text{AuCl}(\text{CNR})]$ (80 mg, 0.050 mmol) y se disuelven en 10 ml de CH_2Cl_2 seco bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se adiciona la heptilamina (7.45 μL , 0.050 mL) y como tras 10 minutos agitando no se observa cambio en el color de la disolución, se adicionan 4 gotas con pipeta pasteur. Tras 15 minutos otras 3 gotas y 10 minutos después se observa un cambio de color de amarillo a incoloro. Se pasa a un vial y se elimina disolvente con rotavapor y se precipita con acetona. Se decanta todo el disolvente posible y se seca a vacío. Por último se recristaliza disolviendo con CH_2Cl_2 y precipitando con acetona. El sólido resultante es blanco-rosado. Rendimiento: 70.5 mg, 82.33%

^1H NMR (400MHz CDCl_3): 0.80-0.89 (m, 21H, CH_3), 1.57-1.22 (m, 118H, CH_2), 1.95-1.93 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 4.05 (brs, 2H, N- CH_2), 4.23-4.20 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6.32 (t, 1H, NH-heptil), 7.77 (s, 2H, CH_{ar} y NH), 7.79 (s, 1H, CH_{ar}), 7.90 (s, 1H, CH_{ar}), 8.10 (s, 1H, CH_{ar}), 8.41 (s, 1H, CH_{ar})

5.4 Prueba: reacción de $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})]$ + AgSbF_6

En matraz de 2 bocas se introduce la AgSbF_6 (9.8 mg, 0.029 mmol) que se secará a vacío y se disuelve en 1 ml de CH_2Cl_2 seco sonicando. A continuación se adiciona una disolución de $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})]$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno (46.0 mg, 0.029 mmol) en 5 ml de CH_2Cl_2 seco gota a gota viéndose un precipitado o turbidez blanquecina. Se mantiene la agitación durante 10 minutos y se filtra sobre Kieselgur el AgCl . Por último se seca a vacío.

6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M Martín-Alvarez, J. Barberá, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 691–696.
- ² L. Chen, K. Jangbae, I. Tomoya, H. Yoshihito, S. Akinori, S. Shu, I. Hyotcherl, J. Donglin, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 7287–7292.
- ³a) E. Clar, M. Zender, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1861. b) E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, 1972. c) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, London, 1964.
- ⁴S. 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.
- ⁵S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83-109.
- ⁶P. Etchegoin, *Phys. Rev. E*, 1997, **56**, 538-548.
- ⁷S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902-1929.
- ⁸N. Boden, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, *Liq. Crystals*, 1995, **18**, 673-676.
- ⁹K. Praefcke, A. Eckert, D. Blunk, *Liq. Crystals*, 1997, **22**, 113-119.
- ¹⁰O. V. Zemtsova, O. K. Syromyatnikova, L. N. Kotovich, O. B. Akopova, *J. Struct. Chem.*, 2001, **42**, 38-42.
- ¹¹J. L. Schulte, S. Laschat, V. Vill, E. Nishikawa, H. Finkelmann, M. Nimtz, *Eur. J. Org. Chem.*, 1998, 2499-2506.
- ¹²S. 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.
- ¹³R. Chico, C. Domínguez, B. Donnio, B. Heinrich, S. Coco, P. Espinet. *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 6984-6991.
- ¹⁴ (a) R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. García, B. J. Bergareche, *J. Organomet. Chem.* 1979, **173**, 349. (b) R. Usón, A. Laguna, P. Brun, M. Lagun, M. J. Abad, *J. Organomet. Chem.* 1981, **218**, 265. (c) J. E. Parks; A. L. J. Balch, *J. Organomet. Chem.* 1974, **71**, 453. (d) J. A. McCleverty, M. M. J. da Mota, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2571. (e) G. J. Minghetti, F. Bonati, G. Banditelli, *Inorg. Chem.* 1976, **15**, 1718. (f) F. Bonati, G. J. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* 1973, **59**, 403. (g) R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. García, B. Bergareche, P. Brun, *Inorg. Chim. Acta* 1978, **28**, 237.

- ¹⁵C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J. M. J. Martin-Alvarez, *Chem. Soc., Dalton Trans.* 2007, 5339–5345.
- ¹⁶C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J. M. J. Martin-Alvarez, *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 1616–1624.
- ¹⁷G. W. Gokel, *Monographs in Supramolecular Chemistry: Crown Ethers and Cryptands*, Cambridge; Series Editor; 1991.
- ¹⁸S. K. Nayak, M. Amela-Cortes, C. Roiland, S. Cordier and Y. Molard; *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3774-3777.
- ¹⁹Y. Molard, A. Ledneva, M. Amela-Cortes, V. Cîrcu, N. G. Naumov, C. Mériadec, F. Artzner, and S. Cordier; *Chem. Mater.* 2011, **23**, 5122–5130.
- ²⁰M. Kaller, C. Deck, A. Meister, G. Hause, A. Baro, S. Laschat, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 6326-6337.
- ²¹S. Coco, E. Espinet, P. Espinet, I. Palape, *Dalton Trans.*, 2007, 3267-3272.
- ²²R. Uson, A. Laguna, *Inorg. Synth.* 1989, **26**, 85-9

LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS

Tabla I. Diámetro (Å) de la cavidad de éteres corona

Tabla II. Propiedades térmicas de 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno y [AuCl(CNR)] (CNR = 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno)

Tabla III. Datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos sintetizados.

FIGURAS

Figura 1: Clasificación en función de la forma de la molécula

Figura 2: Ordenamiento en función del estado

Figura 3: Compuesto discótico derivado del trifenileno

Figura 4: Numeración del trifenileno

Figura 5: Estructura columnar

Figura 6: Trifenileno hexasustituído con grupo isocianuro en posición 1

Figura 7: Oligómero de trifenileno

Figura 8: Metalomesógenos de trifenileno

Figura 9: Ejemplo de carbeno

Figura 10: Ciclación de eninos por presencia de Au

Figura 11: Ejemplo de éter corona en dos y tres dimensiones

Figura 12: Nomenclatura tipo Pedersen del 4,13-diaza- 18-corona- 6-éter.

Figura 13: Tipos de éteres corona: a) Criptando; b) Esferando; c) Cavitando

Figura 14: Ejemplo de diaza éter corona

Figura 15: Complejo metálico de 18-corona-6-éter

Figura 16: Clustomesógeno

Figura 17: Aza-éter corona sustituido

Figura 18: Mecanismo de SN2

Figura 19: Mecanismo de reacción en la formación del 3,4,5-tris(4'-(deciloxi)-4-carbonitrilo oxobifenil) ácido benzoico

Figura 20: Diferentes tipos de H en el macrociclo 4,13-diaza-18-corona-6-éter sustituido

Figura 21: Diferentes tipos de H en el bifenilo de las colas

Figura 22: señales correspondientes a los H del bifenilo en RMN de ^1H

Figura 23: Reacción de Scholl

Figura 24: Mecanismo de sustitución electrófila aromática

Figura 25: Esquema de síntesis que se lleva a cabo en un solo paso

Figura 26: Síntesis del $\text{AuCl}(\text{tht})$

Figura 27: $\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NMeH})\text{NHR})$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno y sus señales más significativas del espectro de RMN de ^1H

Figura 28: $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NtBuH})\text{NHR})]$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno y sus señales más significativas del espectro de RMN de ^1H

Figura 29: $[\text{AuCl}(\text{C}-(\text{NHeptilH})\text{NHR})]$ R= 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno y sus señales más significativas del espectro de RMN de ^1H

Figura 30: a) Calentamiento a 60°C , b) Calentamiento a 98°C , c) Enfriamiento a 138°C

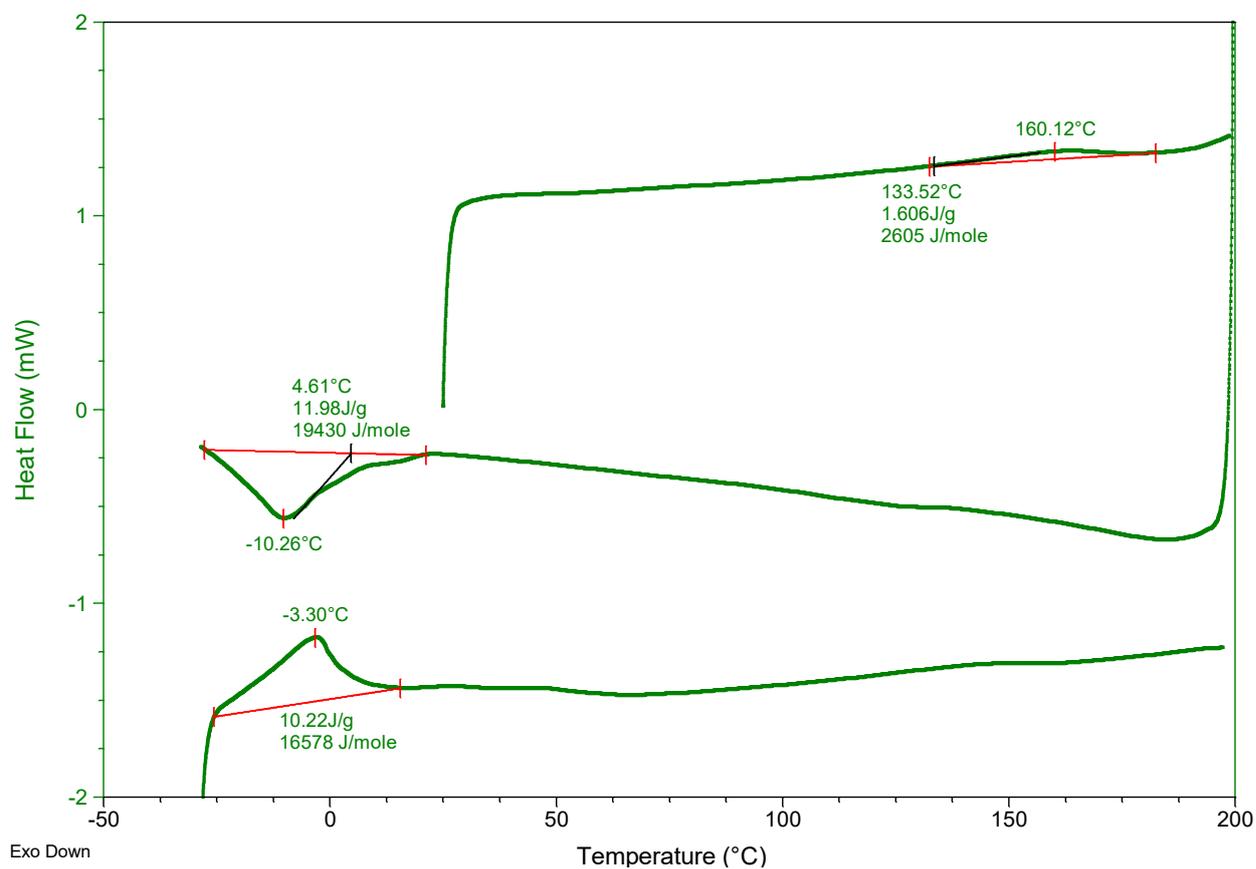
Figura 31: a) Temperatura ambiente, b) Enfriamiento a 35°C , c) Enfriamiento a 56°C

Figura 32: a) Calentamiento a 150°C , b) Enfriamiento a 155°C

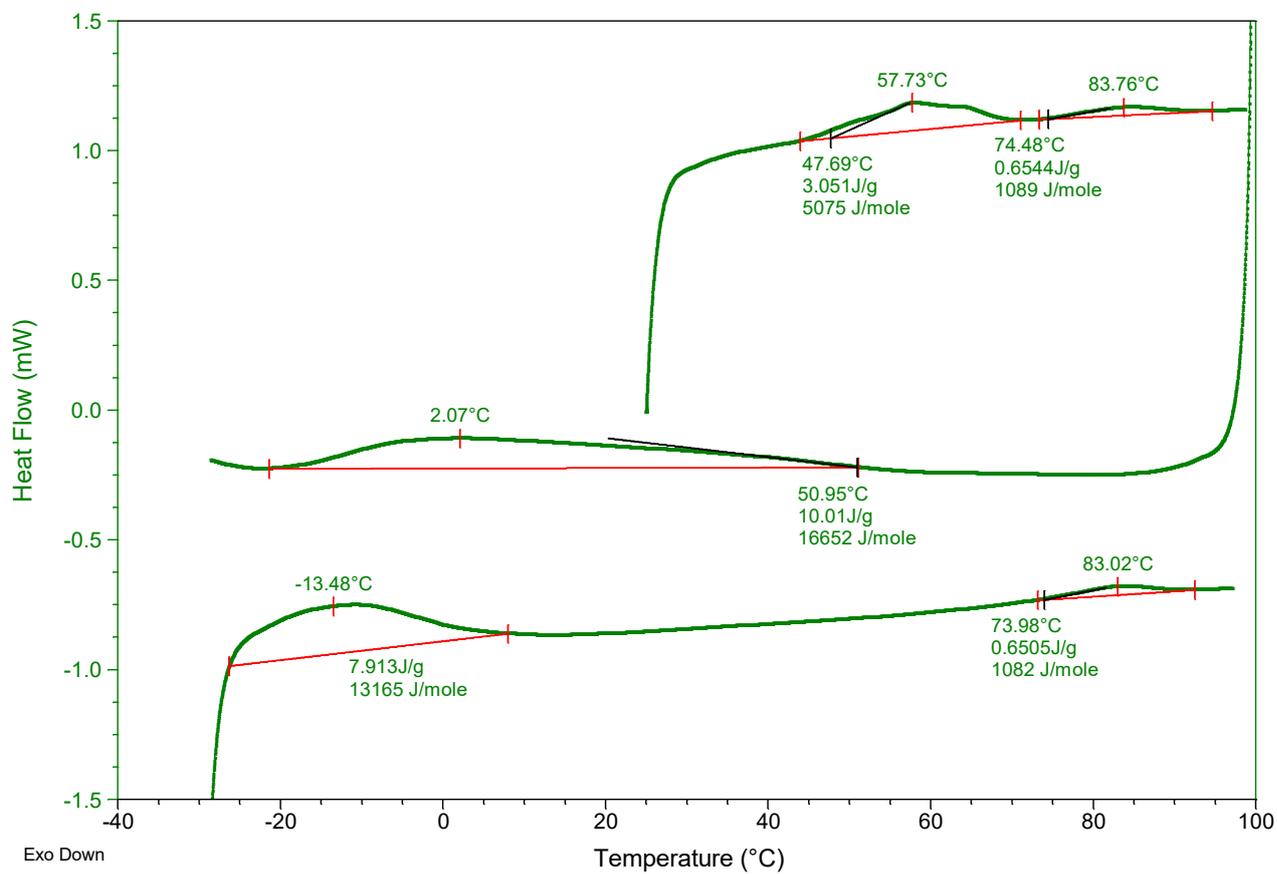
ANEXO

ANEXO 1: DATOS OBTENIDOS POR DSC

AuCl(C-(NMeH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11hexa(dodeciloxi)trifenileno



[AuCl(C-(NtBuH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11hexa(dodeciloxi)trifenileno



[AuCl(C-(NHeptilH)NHR)] R= 2,3,6,7,10,11hexa(dodeciloxi)trifenileno

