



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Cristales líquidos fotosensibles**

*Autor: Silvia García Pérez*

*Tutor: Manuel Bardají Luna*

# RESUMEN

---

## RESUMEN:

Este trabajo consiste en una incursión en el mundo de la síntesis y caracterización de cristales líquidos. Se han preparado cristales líquidos discóticos basados en la molécula de trifenileno sustituida con 5 o 6 cadenas dodeciloxi. Adicionalmente, como sustituyente de la molécula principal se estudian diferentes azo compuestos.

Tras una revisión bibliográfica se han establecido varias rutas sintéticas para obtener los reactivos de partida, así como los nuevos trifenilenos conteniendo el grupo azo. Todos los compuestos han sido caracterizados por resonancia magnética nuclear (RMN). Ha sido estudiado el comportamiento frente a la luz ultravioleta de dos azo compuestos, poniendo de manifiesto isomerizaciones trans-cis y cis-trans muy rápidas.

Las propiedades de cristal líquido se han caracterizado mediante microscopia óptica polarizada y calorimetría diferencial de barrido.

## ABSTRACT:

This work consists of an incursion in the world of the synthesis and characterization of liquid crystals. Discotic liquid crystals based on the triphenylene molecule substituted with 5 or 6 dodecyloxy chains have been prepared. Additionally, as a substituent of the main molecule, different azo compounds are studied.

After a literature review several synthetic routes have been established to obtain the starting reagents, as well as the new triphenylenes containing the azo group. All compounds have been characterized by nuclear magnetic resonance (NMR). The behavior under ultraviolet light of two azo compounds has been studied, revealing very fast trans-cis and cis-trans isomerizations.

The liquid crystal properties have been characterized by polarized optical microscopy and differential scanning calorimetry.

# ABREVIATURAS.

---

- C: Cristal.
- DMF: N, N-dimetilformamida.
- DSC: Calorimetría diferencial de barrido.
- $\Delta H_f$ : Entalpía de fusión.
- g: Gramo.
- M: Molar.
- Min: Minuto.
- mg: Miligramo.
- mL: Mililitro.
- mmol: Milimol.
- POM: Microscopía óptica con polarizadores cruzados.
- TMS: Tetrametilsilano.
- °C: Grado centígrado.
- s: Segundo.
- $\lambda$ : Longitud de onda.

## ABREVIATURAS EMPLEADAS EN RMN.

- RMN: Resonancia magnética nuclear.
- RMN de  $^1\text{H}$ : Resonancia magnética nuclear de protón.
- $\delta$ : Desplazamiento químico.
- Hz: Hertzios.
- J: Constante de acoplamiento.
- ppm: Partes por millón.
- s: Singlete.
- d: Doblete.
- t: Triplete.
- m: Multiplete.
- br: Señal ancha (broad).

# ÍNDICE.

---

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	CRISTALES LÍQUIDOS. ....	1
1.1.1.	TIPOS DE CRISTALES LÍQUIDOS. ....	3
1.2.	EMPLEO DE DERIVADOS DE TRIFENILENO COMO CRISTALES LÍQUIDOS. ....	6
1.3.	EMPLEO DE AZO-COMPUESTOS COMO CRISTALES LÍQUIDOS.....	7
1.4.	TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS. ....	9
1.4.1.	MICROSCOPIO ÓPTICO DE LUZ POLARIZADA.....	9
1.4.2.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC). ....	11
2.	<b>OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.</b> ....	13
3.	<b>MATERIALES Y MÉTODOS.</b> .....	14
4.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	15
4.1.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL HEXAALCOXITRIFENILENO CON GRUPO AZO....	15
4.1.1.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL DERIVADO TRIFENILENO CON UN GRUPO FUNCIONAL AMINO.....	15
4.1.2.	FUNCIONALIZACIÓN DEL DERIVADO DE TRIFENILENO CON GRUPO AZO. ....	20
4.2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL TRIFENILENO DE 5 CADENAS Y GRUPO AZO EN UNA SEXTA CADENA.....	23
4.2.1.	SÍNTESIS DEL DERIVADO 2-HIDROXI-3,6,7,10,11-PENTAKIS(DODECILOXI)TRIFENILENO. ....	25
4.2.2.	SÍNTESIS DEL PRECURSOR CONTENIENDO EL GRUPO AZO.....	26
4.2.3.	ACOPLAMIENTO DEL DERIVADO CON EL GRUPO AZO, CON EL DERIVADO DE TRIFENILENO. ....	30
4.2.4.	PRUEBAS PARA LA OBTENCIÓN DEL ISOCIANURO.....	31
4.3.	CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE CRISTAL LÍQUIDO. ....	35
4.4.	ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS: EFECTO DE LA LUZ UV.....	41

5.	<b>CONCLUSIONES</b> .....	49
6.	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	50
6.1.	SÍNTESIS DEL DERIVADO DE TRIFENILENO CON UN GRUPO FUNCIONAL AMINO. ...	50
6.1.1.	Inserción de las cadenas hidrocarbonadas en el catecol.....	50
6.1.2.	Trimerización del catecol alquilado. ....	51
6.1.3.	Síntesis de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno. ....	52
6.1.4.	Síntesis de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno.....	53
6.1.5.	Pruebas para la funcionalización del compuesto 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno.....	54
6.1.6.	Síntesis de la sal amónica.....	55
6.2.	SÍNTESIS DEL TRIFENILENO DE 5 CADENAS Y GRUPO AZO EN UNA SEXTA CADENA.55	
•	Síntesis del derivado 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno.....	55
6.2.1.	Síntesis de 2-bromo-1,2,3-benzodioxaborol.....	55
6.2.2.	Síntesis de monohidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno a partir de 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno. ....	56
•	Síntesis del precursor que contiene el grupo funcional azo.....	57
6.2.3.	Síntesis de (E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol.....	57
6.2.4.	Síntesis de 1-(4-((10-bromodecil)oxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno. ....	58
6.2.5.	Acoplamiento del precursor con el grupo azo y el derivado de trifenileno. ....	60
6.2.6.	Pruebas para funcionalizar el compuesto <b>1</b> con un grupo isocianuro.....	62
7.	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	65
8.	<b>LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS</b> .....	67



# 1. INTRODUCCIÓN.

---

Los cristales líquidos son esenciales para nuestras vidas. Las membranas celulares de nuestro cuerpo se encuentran en un estado de cristal líquido, y también se utilizan en numerosos dispositivos que empleamos a diario, como son la televisión y la pantalla del ordenador. Como se comenta más adelante el estado de cristal líquido se encuentra entre el sólido y el líquido. La diferencia más notable de este estado respecto de los otros dos es que, en los cristales líquidos se combina el orden de los sólidos y la movilidad de los líquidos. Esto significa que este tipo de compuestos poseen propiedades anisotrópicas, propias de los sólidos, y fluidez, propia de líquidos. Estas cualidades permiten a este tipo de compuestos a cambiar su configuración cuando son sometidos a un determinado estímulo externo, como por ejemplo una fuerza mecánica, eléctrica o magnética, entre otras. Esta combinación de propiedades hace que este tipo de compuestos sean esenciales en diferentes aplicaciones tecnológicas, así como su necesidad para la funcionabilidad de los sistemas biológicos.<sup>1</sup>

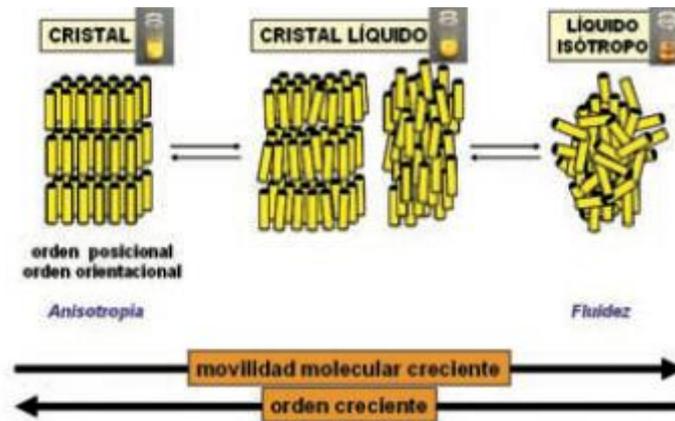
Hay muchas sustancias que dan lugar a cristales líquidos, en este TFG se van a tratar derivados de trifenileno junto con azo compuestos.

## 1.1. CRISTALES LÍQUIDOS.

El término cristal líquido hace referencia a un estado de agregación intermedio entre el sólido cristalino y el líquido amorfo.<sup>2</sup> De esta manera una sustancia que posea este estado de agregación posee propiedades de sólidos cristalinos (propiedades magnéticas, anisotropía óptica y eléctrica, orden de las moléculas en una dirección espacial, etc.) y de líquidos (fluidez, formación y coalescencia de gotitas).<sup>3</sup> Este tipo de compuestos se pueden denominar como “líquidos que poseen un orden orientacional”, esto quiere decir que además de poseer fluidez las moléculas adoptan una alineación paralela, para minimizar el volumen que las separa y de esa manera aumentar las interacciones atractivas intramoleculares.<sup>4</sup>

## Introducción

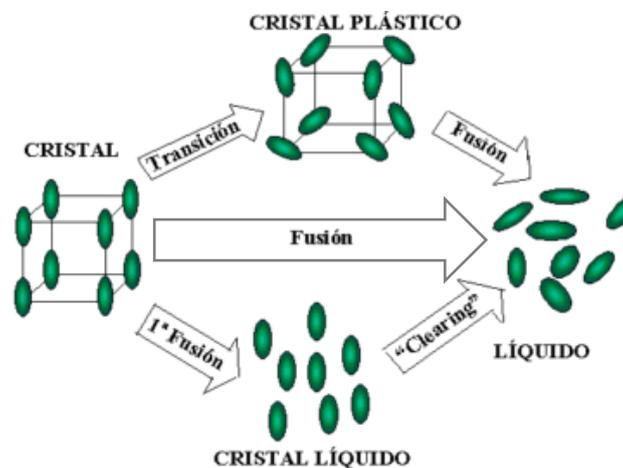
También se denomina a estos compuestos mesofase o estado mesoformo.



**Figura 1.** Diferencia en el orden de las moléculas de un cristal, cristal líquido y líquido isotrópico.

Al calentar una sustancia de estas características (dos órdenes) pueden ocurrir, como se puede observar en la *figura 2*, tres procesos diferentes al llegar a una cierta temperatura:

- I. Pierde simultáneamente tanto el orden orientacional como el posicional, pasando a un líquido ordinario (isotrópico) a la temperatura de fusión.
- II. Pierde totalmente el orden orientacional, conservando solo el posicional, pasando a una mesofase llamada cristal plástico (transición sólido-cristal plástico), pasando posteriormente a un líquido isotrópico (temperatura de fusión).
- III. Pierde total o parcialmente el orden posicional, pero conservando totalmente el orientacional (temperatura de fusión) y se obtiene una mesofase de cristal líquido, pasando posteriormente a líquido isotrópico (temperatura de isotropización, aclaramiento).



**Figura 2.** Variación de los órdenes orientacionales y posicionales en los cristales líquidos.

### 1.1.1. TIPOS DE CRISTALES LÍQUIDOS.

Los cristales líquidos se pueden clasificar en función de su método de obtención o en función de la estructura de las moléculas que lo conforman.

- EN FUNCIÓN DE SU MÉTODO DE OBTENCIÓN.

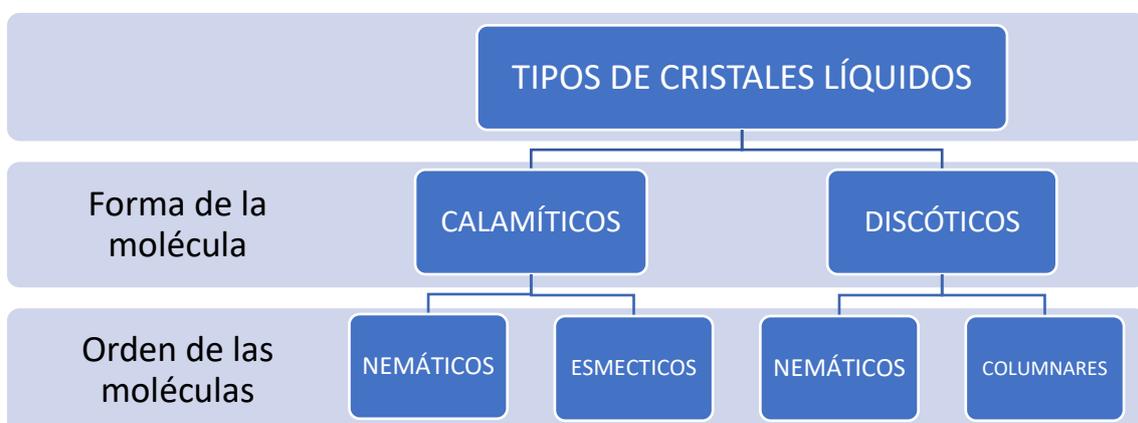
**TERMOTRÓPICOS:** Este tipo de cristales líquidos poseen una dependencia con la temperatura, de tal manera que sólo existen en determinados intervalos de temperatura. Algunos compuestos sólo se comportan como cristales líquidos al enfriar desde el líquido isotrópico, se les denomina monótropos. Otros compuestos se comportan como cristales líquidos tanto al calentar como al enfriar entre el punto de fusión y el de aclaramiento, se les denomina enantiótropos.

**LIOTRÓPICOS:** Los cristales líquidos se pueden obtener mediante la acción combinada de compuestos polares (anfifílicos) y determinados disolventes (por ejemplo, agua). Los compuestos existen en determinadas regiones dependiendo de la concentración y de la temperatura.

**ANFOTRÓPICOS:** Este tipo de cristales líquidos pueden obtenerse tanto de manera termotrópica como de manera liotrópica. Un ejemplo conocido de este tipo de compuestos son las sales alcalinas de larga cadena de ácidos alifáticos.<sup>5</sup>

- EN FUNCIÓN DE LA FORMA DE LAS MOLÉCULAS QUE LO CONFORMAN.

En este caso vamos a tener en cuenta la forma de las moléculas y su orden por lo que una posible clasificación de los compuestos más comunes sería la siguiente:

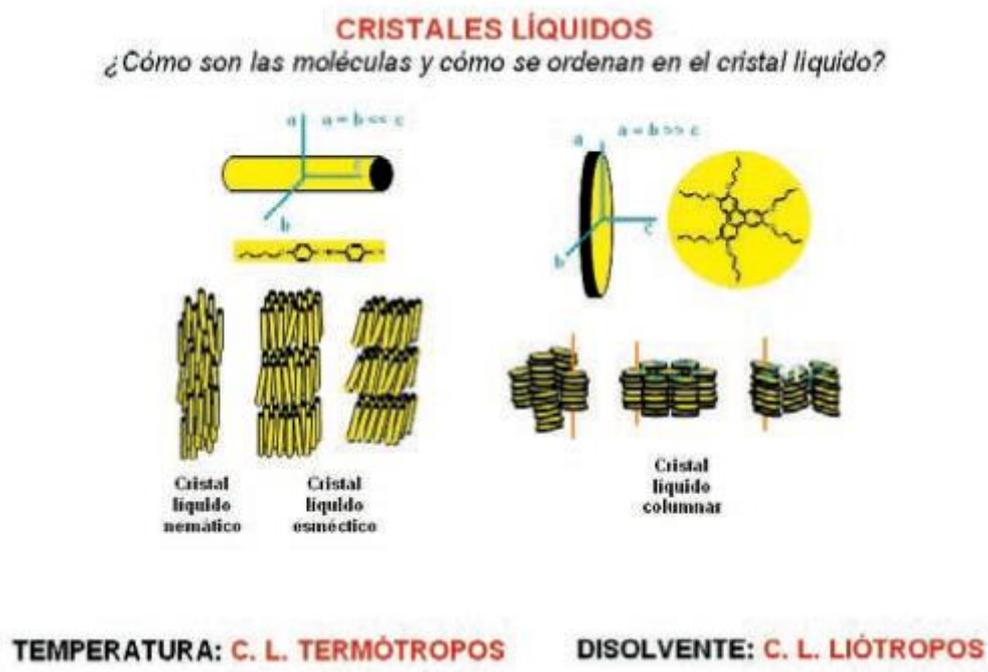


**TABLA 1.** Tipos de cristales líquidos.

## Introducción

La estructura de la mesofase se caracteriza por la forma de las moléculas, su conformación y su interacción intermolecular. Hay muchos tipos de moléculas que son compuestos mesógenos, es decir, compuestos que generan mesofase, pero los más empleados son los calamíticos y los discóticos.

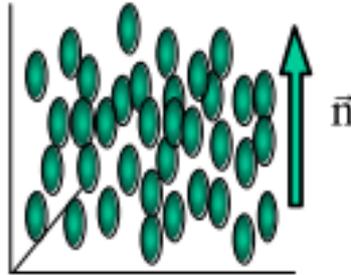
Los cristales líquidos calamíticos son aquellos que están formados por moléculas con forma de varilla, mientras que los cristales líquidos discóticos o columnares están formados por moléculas con forma de disco.



**Figura 3.** Diferencia entre el tipo de molécula y su ordenación en los cristales líquidos calamíticos y discóticos (de izquierda a derecha respectivamente).

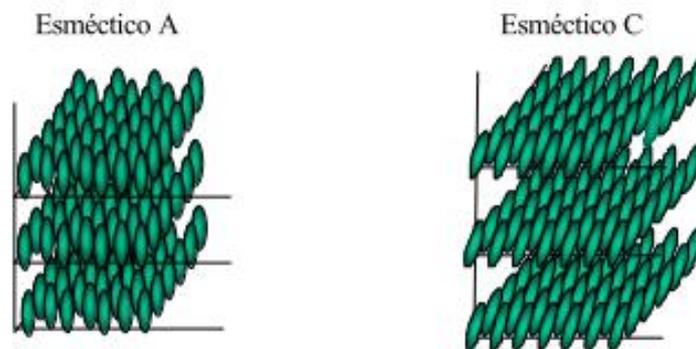
A su vez, los diferentes tipos de cristales líquidos se subdividen teniendo en cuenta la ordenación de las moléculas que lo conforman, de esta manera se puede hablar de cristales líquidos nemáticos, tanto para los cristales líquidos calamíticos como discóticos, esmécticos para los calamíticos, y columnares para los discóticos, entre otros.

**NEMÁTICOS:** En los cristales líquidos nemáticos, las moléculas se encuentran orientadas en una dirección caracterizada por un vector director, como se puede observar en la siguiente imagen:



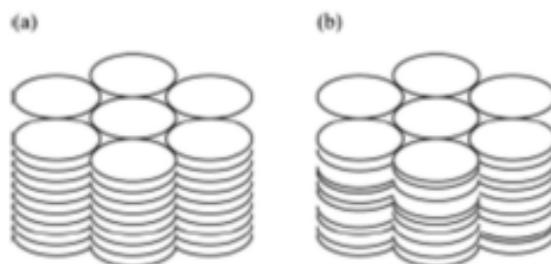
**Figura 4.** Orientación molecular en cristales líquidos nemáticos.

**ESMÉTTICOS:** En este tipo de compuestos se dan varias estructuras con moléculas ordenadas en capas, con el vector director perpendicular a ellas (esméticos A, B, y E), o formando un ángulo con ellas, llamado ángulo de inclinación (esméticos C, F, G, H, e I).



**Figura 5.** Orientación molecular en cristales líquidos esméticos.

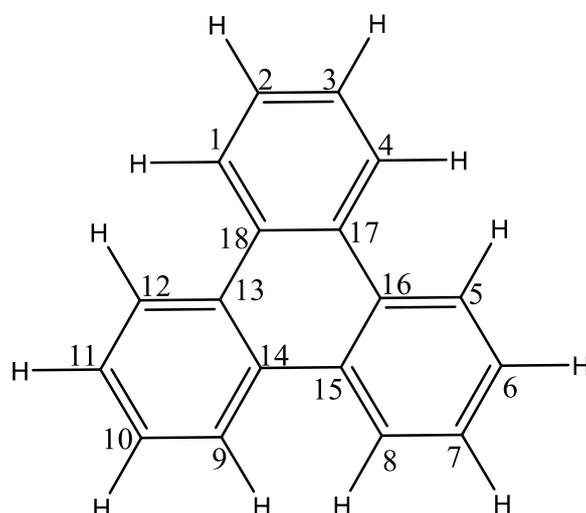
**COLUMNARES:** Se puede dar un empaquetamiento en una dimensión formando columnas. Las moléculas que se encuentran formando estas columnas poseen un corto alcance en cuanto a su orden posicional. Poseen cores (núcleo central del compuesto) rígidos que se autoorganizan en columnas. Esto es debido a un empaquetamiento estérico producido por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que se dan entre los cores. Hay dos tipos de empaquetamientos encontrados en este tipo de cristales líquidos uno en el cual hay un desorden columnar ya que hay un empaquetamiento irregular de los discos, y otro con orden columnar en el que los cores se encuentran equidistantes entre ellos y con los cores de los discos inclinados con respecto al eje columnar. <sup>6</sup>



**Figura 6.** Diferente empaquetamiento en los cristales líquidos columnares. a) Ordenado b) Desordenado.

## 1.2. EMPLEO DE DERIVADOS DE TRIFENILENO COMO CRISTALES LÍQUIDOS.

En este trabajo, la molécula que ejerce la función de core es el trifenileno. Este compuesto es un hidrocarburo policíclico aromático. Posee una deslocalización extendida, y es la especie más pequeña de una serie de hidrocarburos bencenoides que tiene la particularidad de presentar una conjugación extendida. Esta característica hace que estos compuestos posean una mayor estabilidad térmica, menor reactividad, y mayor diferencia de energía HOMO-LUMO que otros.



**Figura 7.** Molécula de trifenileno con numeración de sus posiciones.

El trifenileno, debido a su estructura, da lugar a cristales líquidos discóticos, y debido a la deslocalización de la densidad electrónica, favorece el empaquetamiento en columnas mediante la interacción  $\pi$  de las moléculas de trifenileno contiguas, además de que esta ordenación está también favorecida por su planaridad.

Las posiciones más fácilmente sustituibles son las 2,3,6,7,10 y 11. Debido a ello los derivados de trifenileno más estudiados son los hexasustituídos. Cuando estos derivados son completamente simétricos poseen puntos de fusión relativamente altos, lo que limita su empleo en determinadas aplicaciones. Por ello, el primer objetivo es disminuir los puntos de fusión para obtener mesofases a temperaturas más bajas, pero sin disminuir el intervalo de la mesofase. Esto se consigue modificando la longitud de las cadenas que se introducen como sustituyentes, en las posiciones anteriormente comentadas. Se puede también realizar el mismo efecto mediante el acoplamiento de grupos funcionales en las posiciones 1,4,5,8,9, o 12. Con estas estrategias se dificulta el empaquetamiento de la estructura cristalina para el estado sólido de tal modo que se reduce el punto de fusión del compuesto.<sup>7</sup>

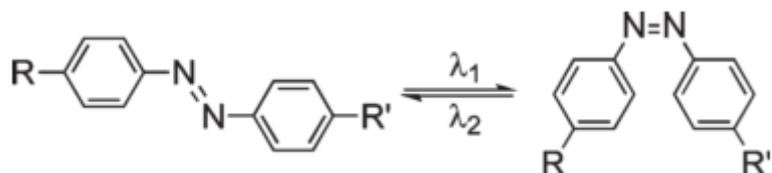
Los cristales líquidos discóticos fueron descubiertos en 1977. Su capacidad de apilamiento en columnas debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  los hacen muy buenos candidatos para actuar como compuestos electroópticos, como diodos emisores de luz, células orgánicas solares, y transistores orgánicos.

Inicialmente se estudiaron los trifenilenos simétricos, pero se descubrió que la introducción de un grupo polar puede evitar la cristalización, ampliar el rango de la mesofase, aumentar la temperatura de aclaramiento, y estabilizar la fase columnar. La fuerte polarización inducida por el grupo polar puede mejorar la separación de carga y mejorar la vida útil del dispositivo.<sup>8</sup>

### 1.3. EMPLEO DE AZO-COMPUESTOS COMO CRISTALES LÍQUIDOS.

Los derivados funcionalizados con el grupo azo, son cromóforos típicos y han sido utilizados desde hace mucho tiempo como colorantes, tanto en la industria alimenticia como en la industria textil. Por lo tanto, se trata de compuestos fuertemente coloreados.

El interés por el grupo funcional azo dentro del campo de los nuevos materiales está relacionado con su foto-sensibilidad o como prefieren otros autores, con su capacidad para dar una foto-respuesta: el isómero *trans*, que es el termodinámicamente estable, se transforma en el isómero *cis* mediante la irradiación de los compuestos con luz UV, y la consiguiente retroisomerización tiene lugar por acción de la temperatura o la luz visible<sup>9,10</sup>:

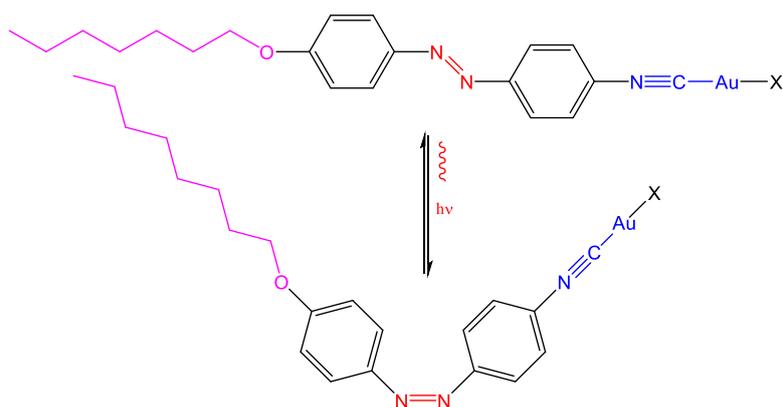


**Figura 8.** Isomerización trans/cis de derivados con un grupo funcional azo.

Por lo tanto, este fenómeno reversible consiste en irradiar al derivado con configuración trans con una longitud de onda correspondiente a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del mismo (alrededor de  $\lambda \approx 365$  nm) y transformarlo en el isómero cis; la transformación inversa puede ser provocada térmicamente o mediante la iluminación con luz visible alrededor de  $\lambda \approx 450$  nm. Se ha acuñado el concepto de interruptor molecular para este tipo de sistemas que mediante un impulso externo pueden variar entre dos estados diferentes.<sup>11</sup>

En el campo de los cristales líquidos permite variar sus propiedades mesógenas mediante la irradiación con luz UV. T. Ikeda demostró que películas finas de cristales líquidos con grupos funcionales azo mostraban una fase nemática (isómero *trans*), que es una de las mesofases interesantes para la fabricación de pantallas, y tras irradiar se obtenía un líquido isotrópico (isómero *cis*), con un tiempo de respuesta óptica de 20  $\mu$ s.<sup>12</sup>

La explicación es sencilla y se puede ver gráficamente en la siguiente figura:



**Figura 9.** Azo compuestos como cristales líquidos. Isomería cis/trans

El isómero *trans* presenta una geometría calamítica que favorece las interacciones necesarias para que aparezca la mesofase nemática, mientras que en el isómero *cis* (mayoritario tras irradiar) la estructura calamítica se pierde y no se puede formar la mesofase. Al realizar la

retroisomerización *cis*→*trans*, se vuelve a recuperar la estructura en forma de varilla haciendo posible la reaparición de la mesofase.

Se han desarrollado sistemas donde complejos metálicos de oro o paladio muestran esta capacidad de fotorrespuesta en disolución y también en la mesofase, pasando de un cristal líquido nemático o esméctico (isómero *trans*) a un líquido isotrópico (isómero *cis*) tras irradiar la muestra.<sup>13,14</sup>

## 1.4. TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

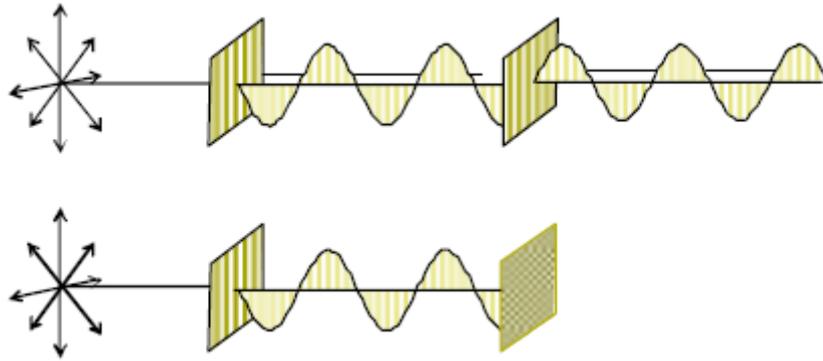
### 1.4.1. MICROSCOPIO ÓPTICO DE LUZ POLARIZADA.

Los cristales líquidos, como se ha comentado anteriormente, poseen una estructura con un grado de orden intermedio a nivel molecular entre los líquidos y los sólidos cristalinos. A diferencia de los líquidos ordinarios, en los cristales líquidos las moléculas o iones se disponen de manera relativamente ordenada, dando origen a un estado mesomórfico que posee un orden de largo alcance en lo que respecta a la orientación molecular y un orden parcial en lo referente a la posición de las moléculas.

Las fases de cristal líquido presentan el fenómeno de la birrefringencia o doble refracción, es decir, un rayo de luz incidente se divide en otros dos que están polarizados perpendicularmente entre sí. Este fenómeno es responsable de la imagen en un microscopio con luz polarizada a la que se denomina textura óptica, que se observa entre polarizadores cruzados.<sup>15</sup>

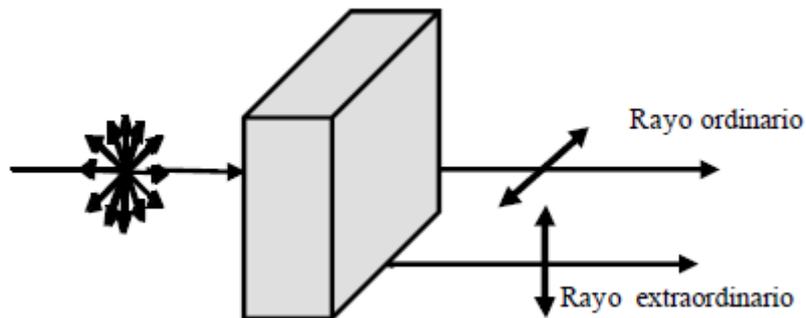
La luz blanca está formada por ondas que fluctúan en todos los planos que contiene a su línea de propagación. Existen materiales, llamados polarizadores, que tienen la propiedad de permitir el paso de la luz que vibra en un plano específico. La luz emergente recibe el nombre de luz polarizada. Si la luz polarizada incide sobre otro polarizador, sólo podrá atravesarlo en caso de que sus planos de polarización coincidan.

## Introducción



**Figura 10.** Diferencia en el paso de la luz cuando se disponen de dos polarizadores paralelos (arriba), respecto de cuando se disponen los polarizadores cruzados (abajo).

En estos tipos de materiales el rayo de luz incidente se desdobra en dos, uno llamado ordinario y otro llamado extraordinario, ambos polarizados en planos perpendiculares entre sí.

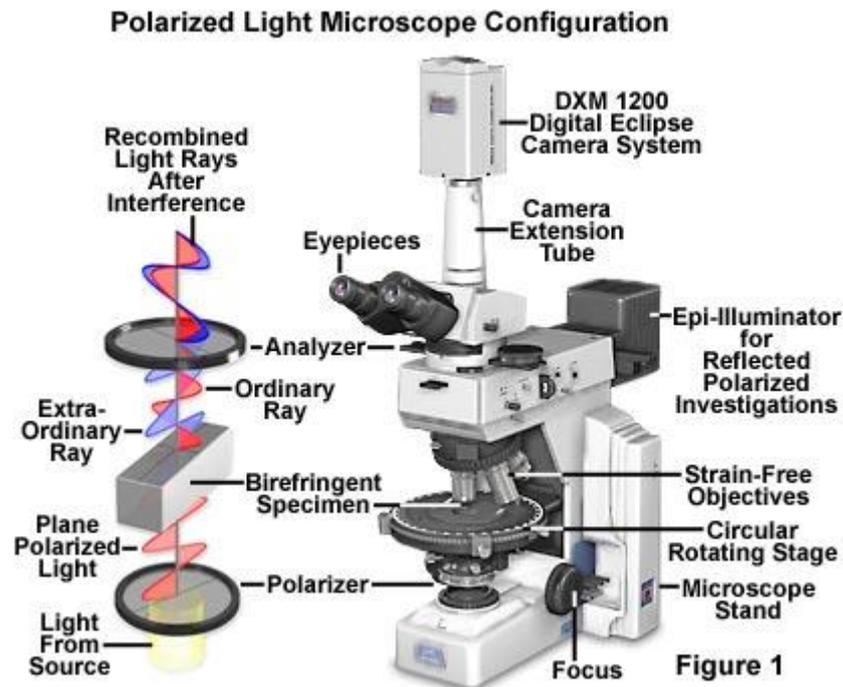


**Figura 11.** Fenómeno de la birrefringencia.

El microscopio de luz polarizada es un microscopio óptico ordinario al que se le incorporan dos polarizadores, entre los que se introduce la muestra de cristal líquido, normalmente preparada en forma de película fina, entre un "porta" y un "cubre" transparentes.

Generalmente, el microscopio lleva incorporado una platina, consistente en un horno con control de temperatura y con dos ventanas transparentes, en cuyo interior se encierra la preparación del cristal líquido.

Las partes del microscopio y el comportamiento de la luz al atravesar cada una de ellas, así como la muestra, se pueden observar en la siguiente imagen:



**Figura 12.** Partes de un microscopio de luz polarizada. <sup>16</sup>

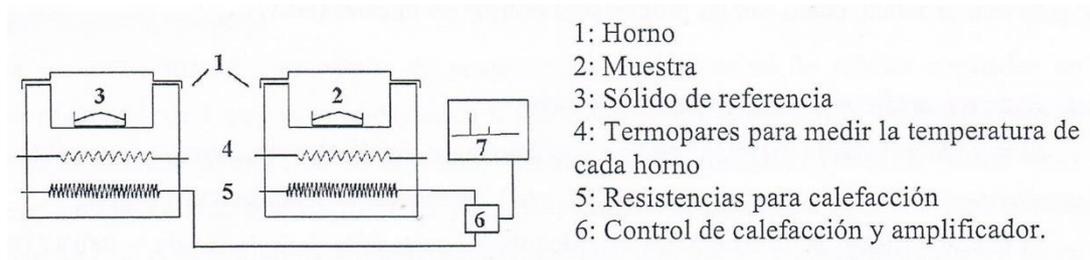
#### 1.4.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Este es un método de determinación no espectroscópico, es decir, no se basa en la interacción de la materia con radiación electromagnética. Es un método de determinación termoanalítico que se basa en determinar los diversos efectos que produce una variación de la temperatura sobre las sustancias objeto de medida.

En este caso se mide el efecto de la temperatura en fenómenos en los que no varía el peso de la muestra, p. ej: cambios de fase en los cristales líquidos. La muestra es sometida a un aporte continuo de calor y se mide su temperatura mediante un sistema de termopares conectados a la sustancia de estudio y a una sustancia de referencia, en nuestro caso se empleó una celdilla de aluminio vacía. La fuente de calor es independiente para cada sustancia, y lo que se mantiene constante es la temperatura. Para ello, en cada horno se mide la temperatura en cada instante y se hace variar la intensidad de corriente eléctrica que es necesario aplicar a cada horno para que el incremento de temperatura sea idéntico en los dos. Lo que se mide y se refleja en el diagrama es la diferencia de energía que se aplica a la muestra respecto de la que se aplica a la sustancia de referencia, ya que durante los cambios de fase de la sustancia de estudio ésta absorberá o emitirá calor en función de ellos, por lo que dependiendo de si el

## Introducción

proceso es exotérmico o endotérmico se necesitará menos o más energía para alcanzar la temperatura de la muestra.



**Figura 13.** Partes de un aparato de DSC.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

---

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

1. Preparación y caracterización del derivado del trifenileno conteniendo 6 cadenas alcoólicas C<sub>12</sub> 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno, y su funcionalización con un grupo azo en la séptima posición.
2. Preparación y caracterización del derivado del trifenileno conteniendo 5 cadenas alcoólicas C<sub>12</sub> y un grupo funcional azo en la sexta posición.
3. Estudio y caracterización de las propiedades como cristales líquidos de los compuestos precedentes.
4. Estudio del comportamiento bajo luz UV de los azo derivados precedentes.

Para llevar a cabo 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 estructural de los productos.
5. Caracterización de las propiedades como cristal líquido de los compuestos sintetizados.
6. Caracterización del comportamiento bajo luz UV de los compuestos sintetizados.
7. Redacción de la memoria y preparación de la presentación oral de la misma.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS.

---

Los distintos compuestos han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas: espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectroscopía ultravioleta-visible, microscopía óptica con luz polarizada y calorimetría diferencial de barrido.

Se han realizado espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y bidimensionales COSY empleando como disolvente cloroformo deuterado. Los espectros han sido registrados en el aparato Bruker AV-400 y Agilent 500. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal de tetrametilsilano (TMS) para  $^1\text{H}$ .

Los espectros de ultravioleta-visible se han realizado en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550. Las medidas se han llevado a cabo en disolución dentro de una cubeta de cuarzo de base cuadrada de 1 cm de lado. La irradiación se ha llevado a cabo con una lámpara UV de  $\lambda = 365 \text{ nm}$  ( $I = 8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).

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 de temperatura Mettler FP 90, y una cámara DF 450. EL barrido de las muestras se ha realizado por defecto a  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

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 (P.f.=  $156.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , y  $\Delta H_f = 28.45 \text{ J/g}$ ). Se ha tomado la temperatura de onset (tangente a la curva de la transición), como representativa de la temperatura exacta de dicha transición, debido a que no varía significativamente al variar las condiciones de barrido.

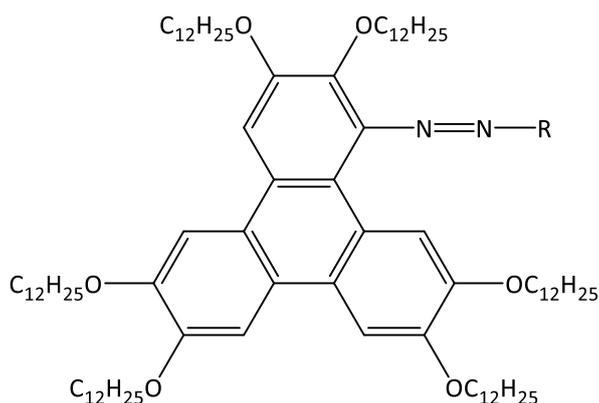
Los reactivos comerciales han sido utilizados sin necesidad de purificación o tratamiento previo. Los disolventes usados son los comerciales para síntesis, excepto cuando se trabaja en atmósfera protegida inerte, donde se usan disolventes secados previamente por el método adecuado o a través del armario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

Algunas reacciones se han llevado a cabo en atmósfera protegida, trabajando con líneas de vacío-gas inerte.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL HEXAALCOXITRIFENILENO CON GRUPO AZO.

En primera instancia se quiso obtener un grupo azo unido directamente a un derivado de trifenileno tal y como se puede observar en la siguiente figura:



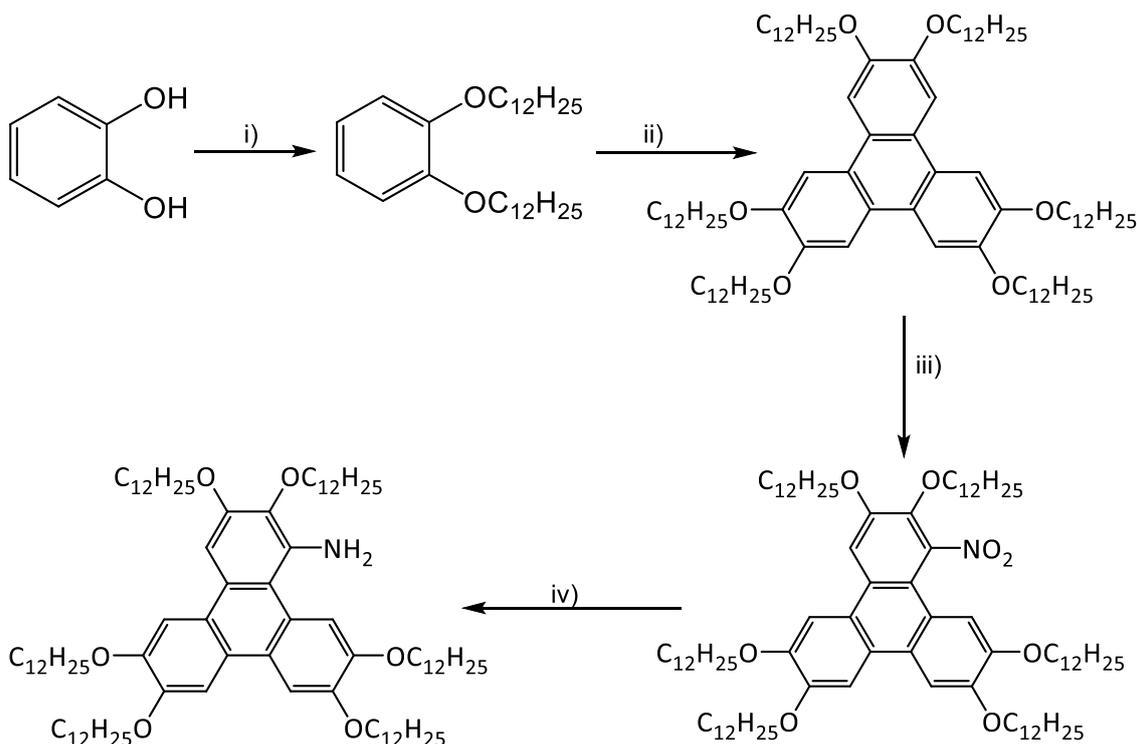
**Figura 14.** Hexaalcoxi trifenileno con grupo funcional azo.

El objetivo no es sólo obtener ese grupo azo, sino que se busca que el resto R posea a su vez otra funcionalización de tal manera que permita obtener un ligando útil para coordinar fragmentos metálicos. En concreto, se intentará situar un grupo funcional amino al final de la cadena del grupo azo por ser un precursor adecuado para obtener isocianuros.

#### 4.1.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL DERIVADO TRIFENILENO CON UN GRUPO FUNCIONAL AMINO.

Para obtener los nuevos compuestos azo, tenemos que sintetizar un precursor que ya es conocido: el correspondiente amino derivado. La ruta sintética que se siguió se puede observar en la siguiente figura:

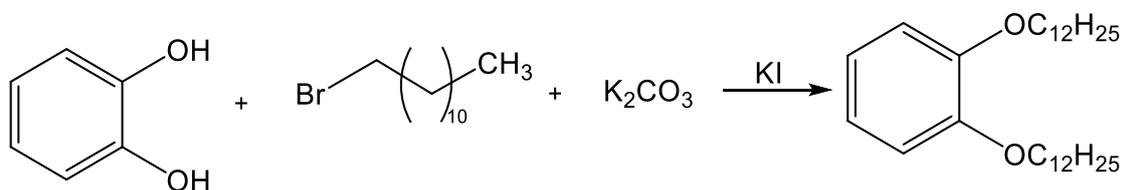
## Resultados y discusión



- i)  $\text{BrC}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KI, DMF.  
 ii)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  
 iii)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{AcOH}$ .  
 iv)  $\text{Sn}$ ,  $\text{AcOH}$ .

**Figura 15.** Ruta sintética seguida para la obtención del derivado de trifenileno con un grupo amino.

Para la obtención de estos compuestos lo primero que se realiza es la alquilación del catecol. La reacción que tuvo lugar se recoge a continuación:



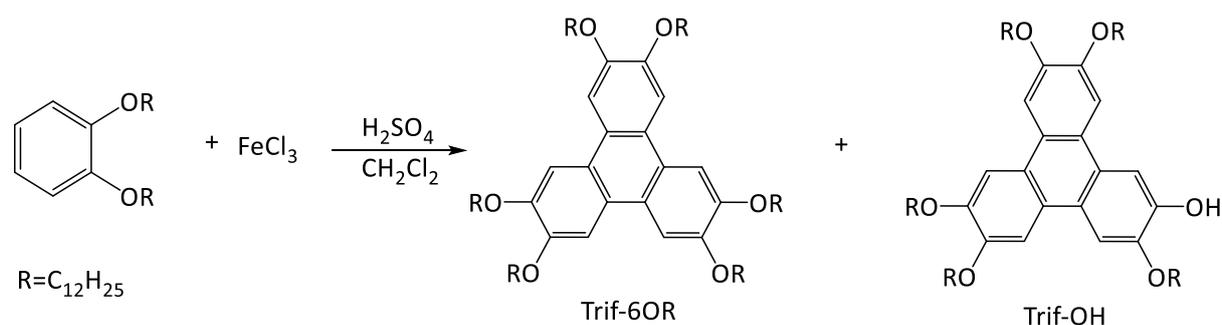
**Figura 16.** Reacción para la obtención del catecol alquilado.

Se trata de una reacción de sustitución nucleófila bimolecular  $\text{S}_{\text{N}}2$ , la cual transcurre mediante un mecanismo concertado en el que el paso de reactivos a productos tiene lugar a través de un único estado de transición. En este estado de transición se está formando a su vez el enlace C-O al mismo tiempo que se está rompiendo el enlace C-Br. La base, en nuestro caso el

carbonato potásico, se encarga de desprotonar los alcoholes del catecol de tal manera que éstos son los que actúan como especie nucleófila en la reacción. El yoduro potásico actúa como catalizador intercambiando el grupo yoduro por el grupo bromuro de la cadena hidrocarbonada que se quiere introducir en el catecol, ya que el grupo  $I^-$  es mejor grupo saliente que el grupo  $Br^-$ , de esta manera se favorece la reacción.

La reacción se siguió mediante cromatografía en capa fina, observando cómo se iba formando el producto. Se obtuvo el espectro RMN de  $^1H$  del producto aislado observándose cómo desaparecía la señal correspondiente a los metilenos enlazados al bromo (tripleto,  $\delta= 3.45$  ppm) y aparecía otra correspondiente a los metilenos unidos al O del catecol (tripleto,  $\delta= 4.22$  ppm).

Una vez alquilado el catecol se realizó la trimerización para obtener 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno y 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis (dodeciloxi)trifenileno:



**Figura 17.** Trimerización del catecol alquilado.

El cloruro de hierro (III) actúa como oxidante dando lugar a una reacción de acoplamiento oxidante. Se producirá una trimerización del 1,2-bisdodeciloibenceno 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 ( $\text{FeCl}_3$  en este caso) y un ácido prótico. La reacción tiene lugar en medio ácido por lo que es posible que se pueda hidrolizar una o varias de las cadenas del derivado de trifenileno hexaalquilado, dando lugar a una mezcla de productos. Mediante cromatografía en capa fina se observa que los productos se pueden separar mediante una cromatografía, empleando como fase estacionaria sílica gel y como fase móvil una mezcla hexano/tolueno 1:1.

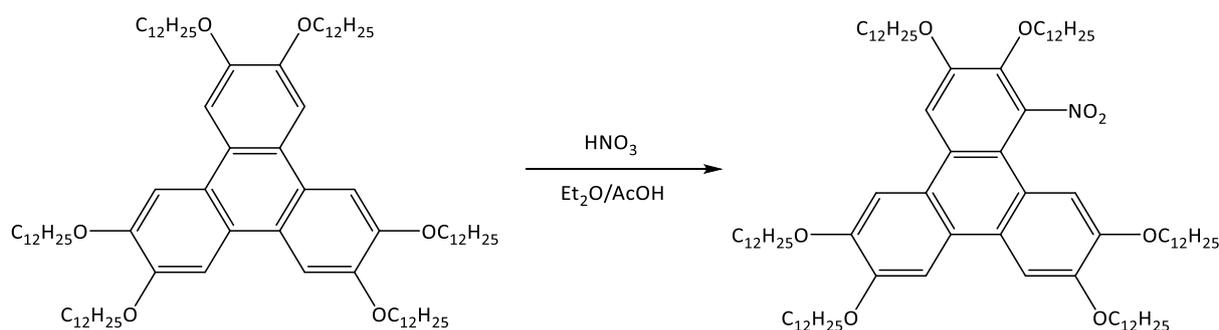
Los dos productos deseados son el 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno (denominado como Trif-6OR en la imagen de la reacción), y el monohidroxi-3,6,7,10,11-

## Resultados y discusión

pentakis(dodeciloxi)trifenileno (denominado como Trif-OH en la imagen de la reacción). Se hizo un estudio mediante RMN de  $^1\text{H}$  de ambos productos. La mayor diferencia entre ellos es que en el caso del Trif-6OR existe simetría química, por lo que los hidrógenos aromáticos se hacen químicamente equivalentes entre sí dando lugar a un singlete en el espectro que integra por 6, señal obtenida a un desplazamiento de 7.84 ppm; mientras que el compuesto Trif-OH debido a que una de las colas es diferente se pierde esa simetría química de los hidrógenos aromáticos dando lugar a un desdoblamiento de señales que se observan en el espectro como multiplete a un desplazamiento 7.77-7.96 ppm.

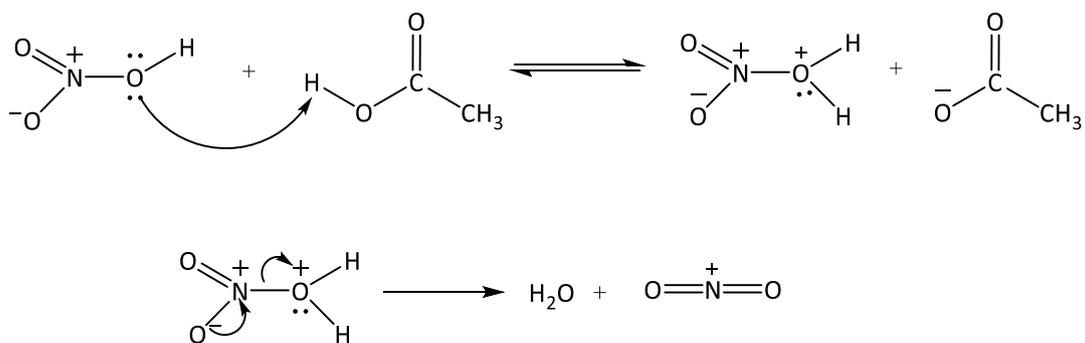
En nuestro caso se aislaron los dos productos ya que se van a utilizar ambos. Además de ellos se obtienen otros subproductos (Trif con cuatro cadenas y 2OH, con tres cadenas y 3 OH, etc.).

Posteriormente, se lleva a cabo la síntesis de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno a partir de 2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno mediante una nitración, la reacción de nitración es la siguiente:



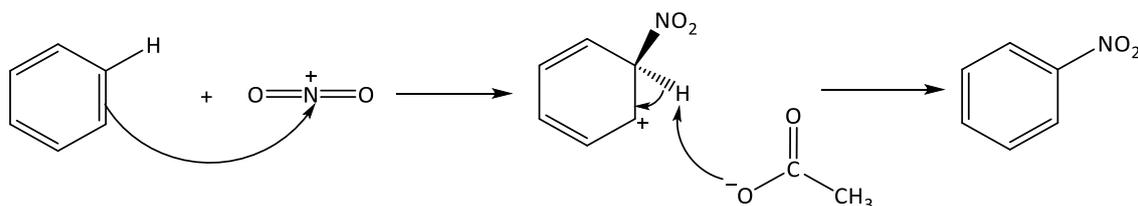
**Figura 18.** Reacción para la obtención de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno.

Los anillos aromáticos de seis eslabones se pueden nitrar con una mezcla de ácido nítrico y otro ácido, ya que esta mezcla es una fuente de cationes  $\text{NO}_2^+$ , que actúa como electrófilo en la reacción de sustitución electrofílica:



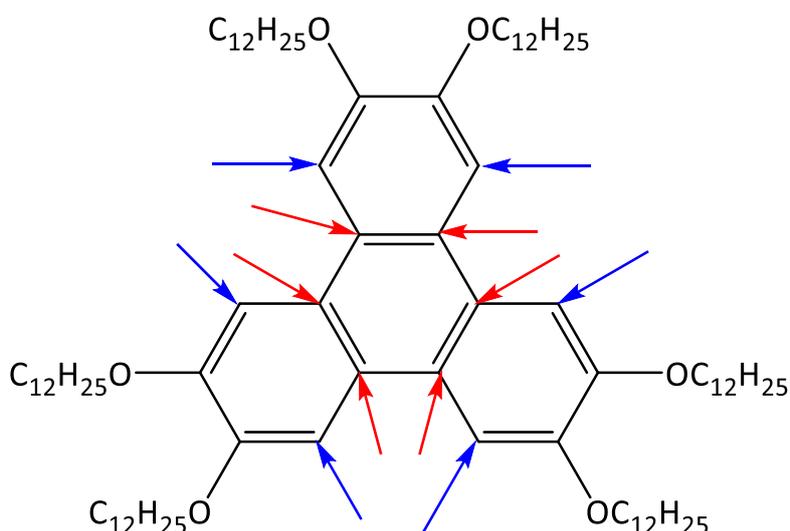
**Figura 19.** Mecanismo de obtención de los cationes  $\text{NO}_2^+$ .

La reacción del  $\text{NO}_2^+$  con el derivado aromático transcurre por el mecanismo general de las sustituciones electrófilas aromáticas:



**Figura 20.** Mecanismo general de la reacción de sustitución electrófila aromática.

El compuesto aromático que se obtiene posee cadenas alcoxi, este tipo de sustituyentes son activantes por lo que facilitan la entrada del nuevo sustituyente, en este caso el grupo nitro, en las posiciones orto y para.



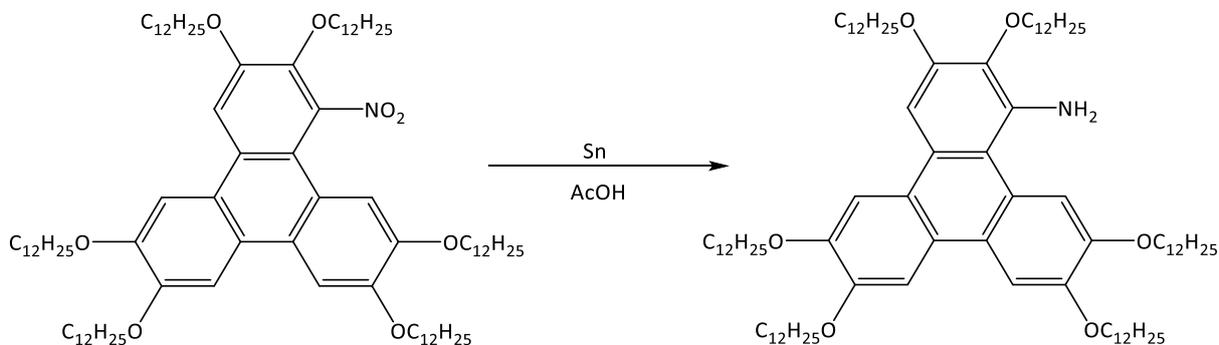
**Figura 21.** Posiciones *orto* (azul) y *para* (rojo) del hexaalcoxitrifeníleno.

Las posiciones *para* se encuentran ocupadas, por lo que el grupo nitro se introducirá en una de las posiciones *orto*. Como el compuesto es simétrico es indiferente en cuál de ellas se produzca la inserción ya que se obtendría el mismo producto en todos los casos.

Mediante la realización de un espectro RMN de  $^1\text{H}$  se observa que el compuesto posee alguna impureza por lo que se recristaliza para aumentar su pureza. El producto obtenido se caracteriza empleando la misma técnica. Debido a la introducción del nitro se pierde la simetría del compuesto, por lo que los 5 hidrógenos aromáticos no son equivalentes entre sí, por lo que ya no aparecen como singlete, sino como señales desdobladas a un desplazamiento de 7.77-7.80 ppm.

## Resultados y discusión

Finalmente, se lleva a cabo la síntesis de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno por reducción del 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno con estaño en ácido acético.

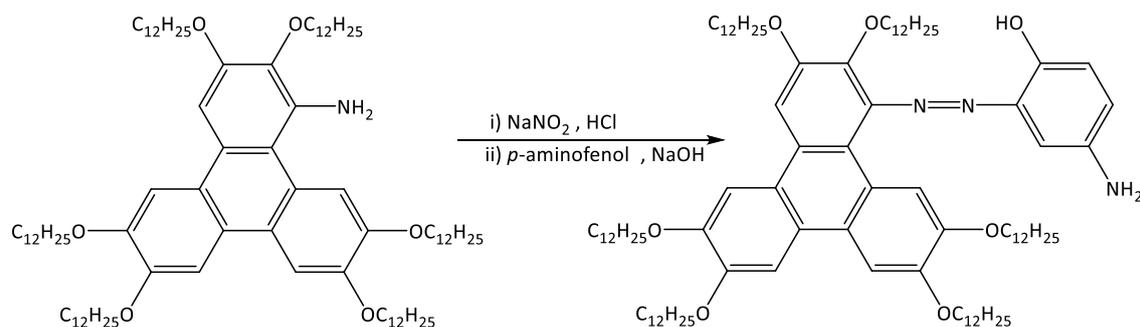


**Figura 22.** Obtención de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno.

Se trata de una reacción catalítica. Se hizo una cromatografía de capa fina del producto final y se observó que había una mezcla de compuestos, por lo que se purificó el compuesto mediante una cromatografía en columna, empleando como fase estacionaria sílica gel y como fase móvil hexano. Una vez obtenido el producto deseado se realizó un espectro RMN de <sup>1</sup>H del mismo observando cómo se movían las resonancias correspondientes a los hidrógenos aromáticos.

### 4.1.2. FUNCIONALIZACIÓN DEL DERIVADO DE TRIFENILENO CON GRUPO AZO.

Es conocido que las aminas primarias si son tratadas con nitrito sódico en medio ácido reaccionan dando lugar a sales de arenodiazonio, que normalmente son sólo estables a baja temperatura, las cuales pueden reaccionar con un anillo rico en electrones para obtener finalmente el azo compuesto. En nuestro caso, vamos a preparar la sal de diazonio a partir del 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno y procederemos a acoplarlo con *p*-aminofenol como amina. Como se comentó al principio de este apartado se busca la obtención posterior del isocianuro a partir de la amina. La reacción llevada a cabo se muestra a continuación:



**Figura 23.** Reacción de funcionalización del derivado de trifenileno con un grupo azo.

La reacción típica<sup>17</sup> emplea una disolución acuosa y el derivado de trifenileno inicial con cadenas carbonadas es altamente hidrófobo y por lo tanto insoluble o muy poco soluble en agua, alcoholes e incluso en acetona. De hecho, buena parte de los problemas que han surgido han estado relacionados con la baja solubilidad. Se hicieron pruebas empleando diferentes tipos de disolventes o mezclas como explicaremos a continuación.

El primer paso de la reacción para obtener la sal de diazonio es siempre añadir ácido clorhídrico para obtener la correspondiente sal de amonio, que podrá ser más soluble en disolvente polares que la amina inicial. De hecho, se calienta para mejorar la solubilidad, aunque posteriormente es obligatorio bajar la temperatura a 0 °C (lo que reduce todavía más la poca solubilidad) antes de añadir la disolución acuosa de nitrito de sodio, ya que estos compuestos tipo diazonio son sólo estables a temperaturas por debajo de 5°C.

#### PRUEBA 1: MEZCLA AGUA Y ACETONA.

Inicialmente se utilizó agua como disolvente, se puso baño de hielo y se observó que cuando la disolución había alcanzado los 5°C el reactivo estaba precipitado. Debido a ello se adicionaron unos pocos mililitros de acetona, y se observó como parte del reactivo se solubilizaba, pero no completamente. Se llevó la disolución a 0 °C y sobre la suspensión se adicionó la disolución acuosa de nitrito de sodio. Apenas se observan cambios en la tonalidad de la disolución. Este punto es importante porque los azos son grupos cromóforos y siempre son intensamente coloreados. Se dejó reaccionar un tiempo y posteriormente se adicionó el anillo activado y la disolución de NaOH para mantener la reacción en un pH en torno a 6.<sup>17</sup> Se dejó reaccionar y se filtró el sólido obtenido, con un rendimiento muy bajo. Se realizó un espectro RMN de <sup>1</sup>H y se determinó que no se había obtenido el producto deseado, pero

## Resultados y discusión

tampoco era el reactivo de partida, siendo el espectro complejo e implicando que había una mezcla de productos.

### **PRUEBA 2: ACETONA.**

Se utilizó acetona como disolvente inicial donde casi no se disuelve la amina, y el amonio obtenido tampoco se disuelve, se calienta la disolución con un decapador y se observa que se disuelve el derivado de trifenileno. Se puso la disolución en un baño de hielo, y cuando se encontraba cerca de los 5 °C el reactivo de partida precipita. Se baja la temperatura hasta los 0 °C y se continua la reacción con la suspensión. De nuevo no aparece el color característico del grupo azo, y se obtuvo un rendimiento muy bajo. Se hizo un espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , que mostró una mezcla de productos, que no coincidía con el compuesto de partida ni con el producto buscado. El espectro tampoco coincidía con el de la prueba 1.

### **PRUEBA 3: MEZCLA ACETONA Y DICLOROMETANO.**

Se intento realizar la reacción empezando con una mezcla acetona/diclorometano donde se disuelve mejor la amina inicial, pero al hacer el amonio no se consiguió tenerlo disuelto y la reacción acabó yendo mal como en los casos anteriores.

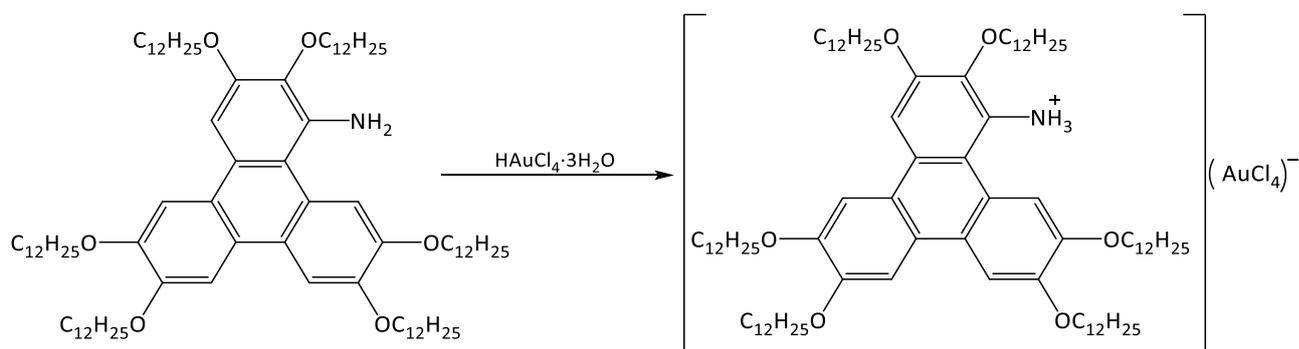
### **PRUEBA 4: DICLOROMETANO.**

Esta fue la única prueba en la cual tanto la amina como el amonio inicial no precipitaban y se tenía una disolución cuando la temperatura era de 0 °C. Se continuó con la adición de la disolución acuosa de nitrito de sodio, obteniéndose un sistema bifásico. No se obtuvo una disolución coloreada en ningún momento, y el producto final se caracterizó y resultó ser el reactivo de partida.

### **PRUEBA 5: OBTENCIÓN DE LA SAL AMÓNICA.**

Aprovechando que se había sintetizado el compuesto 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno, se probó a utilizar este mismo precursor y mediante una reacción ácido base, obtener una sal amónica conteniendo un fragmento metálico como contraión. Nos servirá para comparar las propiedades de cristal líquido de un compuesto neutro respecto de un compuesto iónico, que suelen ser muy diferentes. La primera elección fue la reacción con

ácido tetracloroaurico trihidratado que es comercial y era accesible en el laboratorio. Se procede mediante la siguiente reacción:



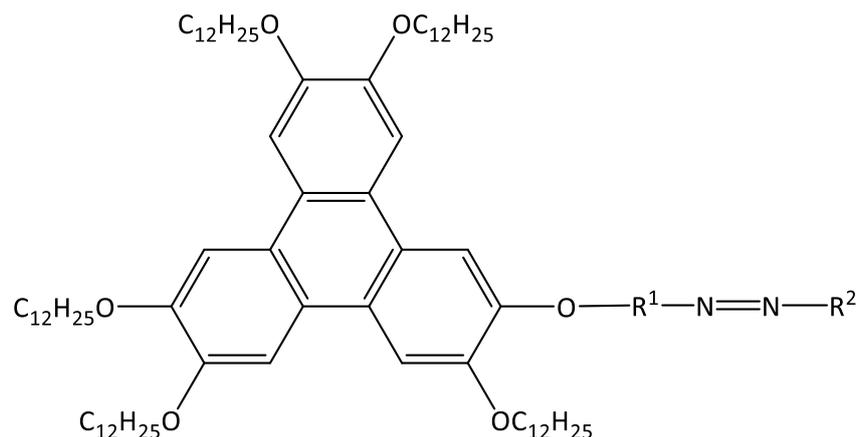
**Figura 24.** Reacción de obtención de la sal amónica.

Es una reacción ácido base, pero se obtiene una mezcla de productos, debido a que el compuesto de oro(III) es fuertemente oxidante, ya que el oro tiende a encontrarse como oro metálico. Se preveía mezcla de compuestos debido al color negro del compuesto obtenido, que es confirmado por el espectro RMN de <sup>1</sup>H obtenido.

## 4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL TRIFENILENO DE 5 CADENAS Y GRUPO AZO EN UNA SEXTA CADENA.

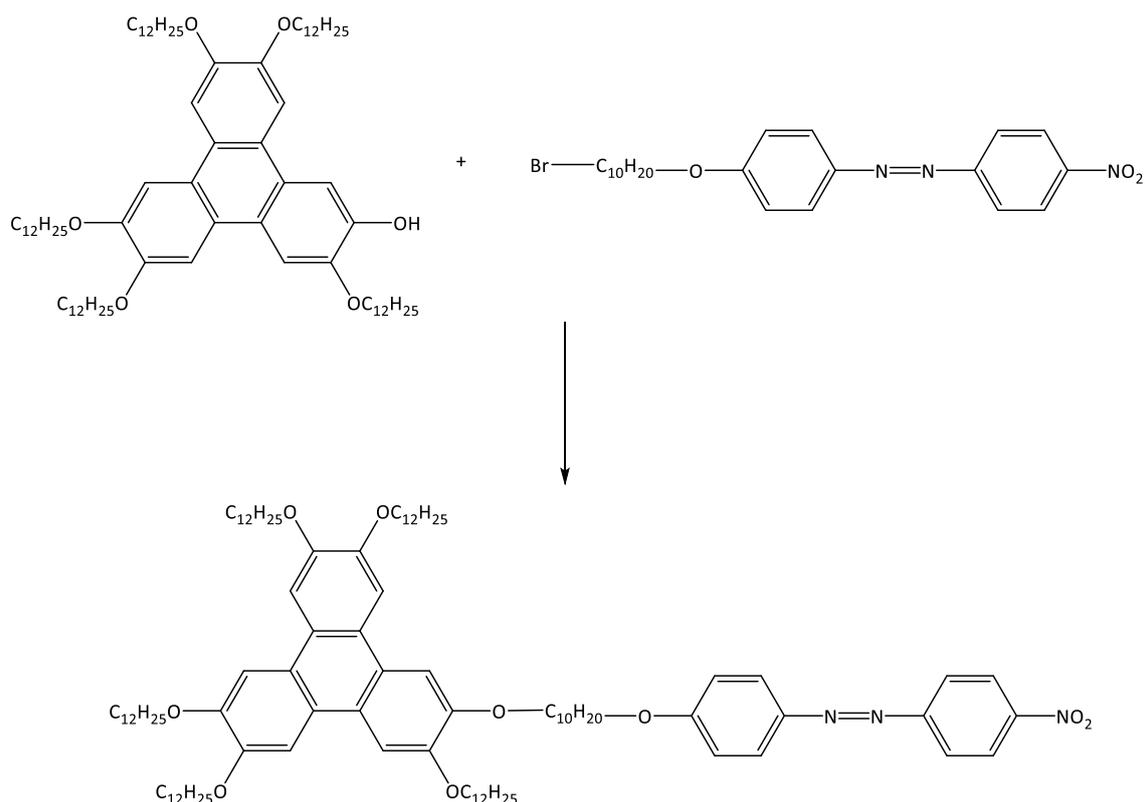
Tras los resultados anteriores, se buscó una vía diferente para acceder a este tipo de compuestos. Como debido a problemas de solubilidad no se pudo obtener de manera directa el grupo azo en el derivado amino del trifenileno, y además esa posición séptima del trifenileno tiene algunos problemas estéricos, se buscó una estrategia alternativa utilizando un precursor del tipo pentaalcoxitrifenileno. Se va a preparar por un lado el 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno y por otro lado un azo derivado, para acoplarlos posteriormente y obtener un compuesto como el que se recoge en la figura:

## Resultados y discusión



**Figura 25.** Derivado pentaalcoxitrifeníleno con un azo derivado en la sexta posición.

Además, el azo debe de estar funcionalizado (en su cadena  $R^2$ ) para permitir obtener grupo funcional capaz de actuar como ligando para unirlo a un fragmento metálico. La reacción de entrada va a ser:



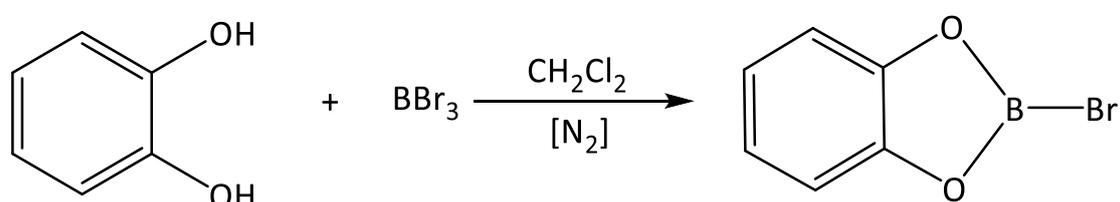
**Figura 26.** Acoplamiento del derivado de trifeníleno con el azo derivado.

Los dos compuestos de partida están descritos en la literatura<sup>18,7</sup>, aunque no lo está el producto que queremos obtener. Además, el grupo nitro nos va a permitir obtener un amino por reducción. De nuevo a partir del amino se puede obtener un isocianuro.

#### 4.2.1. SÍNTESIS DEL DERIVADO 2-HIDROXI-3,6,7,10,11-PENTAKIS(DODECILOXI)TRIFENILENO.

En la reacción de trimerización que hemos visto precedentemente, se obtuvo, de manera mayoritaria el compuesto hexaalquilado, mientras que el compuesto pentaalquilado estaba en menor cantidad, aunque puro tras la correspondiente cromatografía. Alternativamente, se ha descrito que se puede obtener este compuesto mediante la ruptura selectiva de una cadena alcoxílica del 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno por reacción con un derivado de boro.<sup>8</sup>

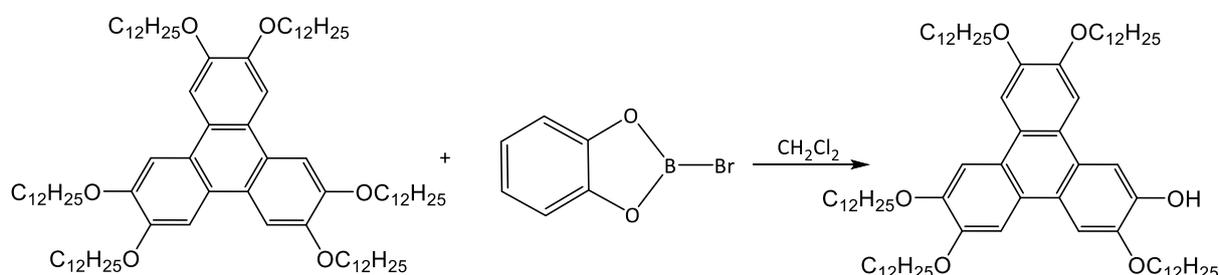
La reacción que se realizó para obtener el derivado de boro fue la siguiente:



**Figura 27.** Reacción de obtención del derivado de boro.

El tribromuro de boro reacciona con compuestos que posean protones lábiles, en nuestro caso el catecol posee dos grupos OH con protones lábiles, por lo que de esta reacción se obtiene 2-bromo-1,2,3-benzodioxaborol (también conocido como *B*-Bromocatecolborano) como un sólido blanco que se purifica por sublimación.<sup>19</sup> Esta reacción debe llevarse a cabo cuidadosamente en atmósfera inerte.

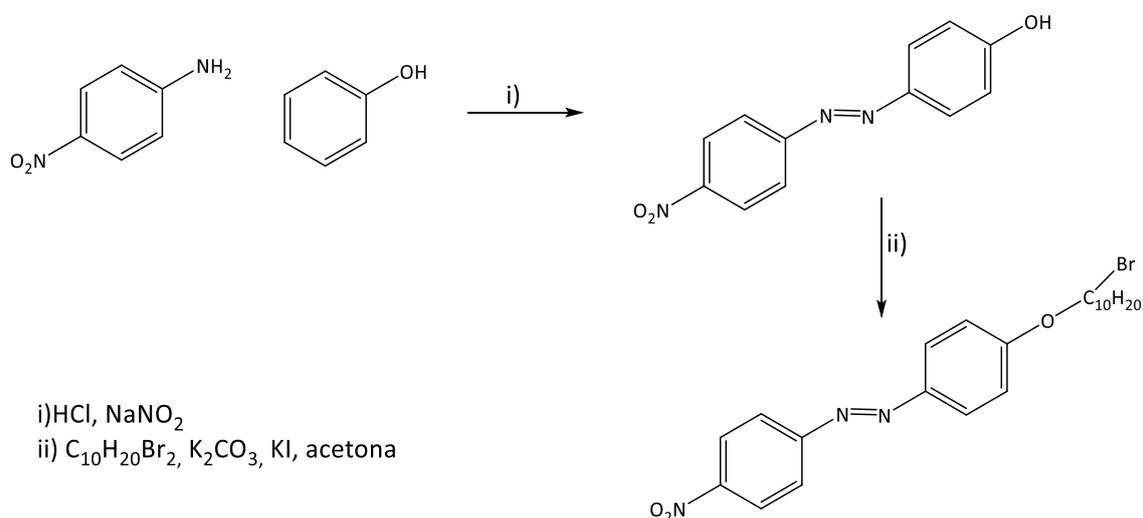
Este derivado de boro se hizo reaccionar con 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno en diclorometano a temperatura ambiente, produciendo la ruptura de un grupo éter y obteniéndose el correspondiente 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno:



**Figura 28.** Obtención de 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno a partir de 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno.

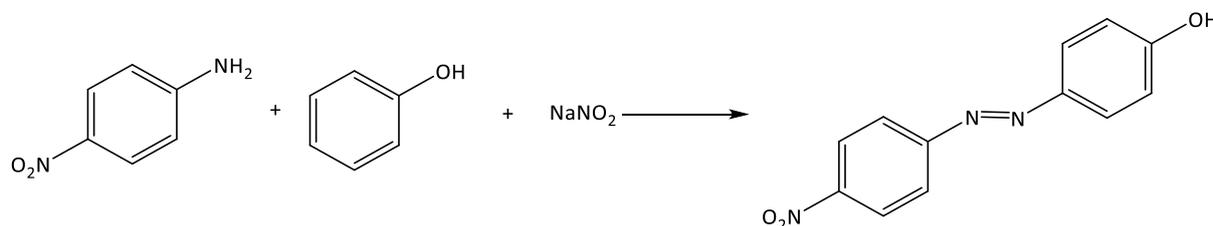
#### 4.2.2. SÍNTESIS DEL PRECURSOR CONTENIENDO EL GRUPO AZO.

Para obtener este derivado se va a seguir el siguiente esquema reactivo:



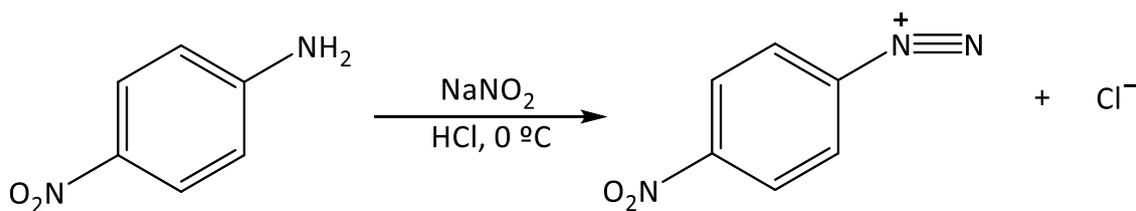
**Figura 29.** Esquema reactivo para la obtención del precursor que contiene el grupo azo.

Primero se obtuvo el grupo azo mediante el acoplamiento de 4-nitrobenenoamina y fenol, la reacción que tuvo lugar fue la siguiente:



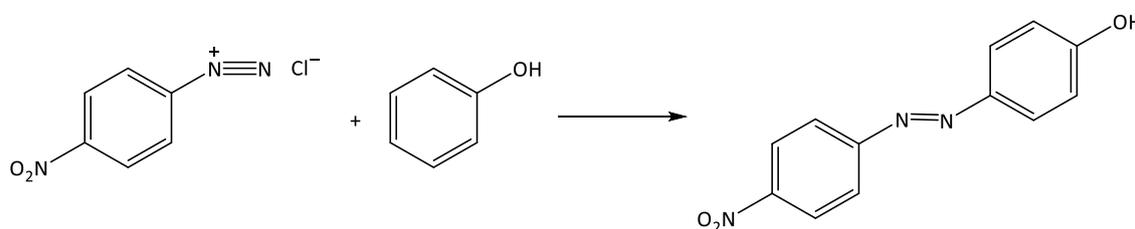
**Figura 30.** Obtención del grupo azo.

Se parte de los compuestos comerciales 4-nitrobenenoamina y fenol. Primero se hace reaccionar la 4-nitrobenenoamina con una disolución de nitrito sódico en medio ácido. La amina que se utiliza es una amina aromática primaria, y este tipo de aminas reaccionan con nitrito sódico en medio ácido y a 0 °C para obtener las sales de arenodiazonio, estables a bajas temperaturas y en solución. Esta reacción se denomina diazoación.<sup>20</sup>



**Figura 31.** Reacción de diazoación.

Las sales de arenodiazonio experimentan reacciones de acoplamiento con anillos aromáticos fuertemente activados dando lugar a azocompuestos. Se produce una reacción de sustitución electrófila aromática, comentada anteriormente, donde el ion diazonio, con carga positiva, es el electrófilo, que reacciona con un anillo rico en electrones, como puede ser un fenol, para producir el azocompuesto:



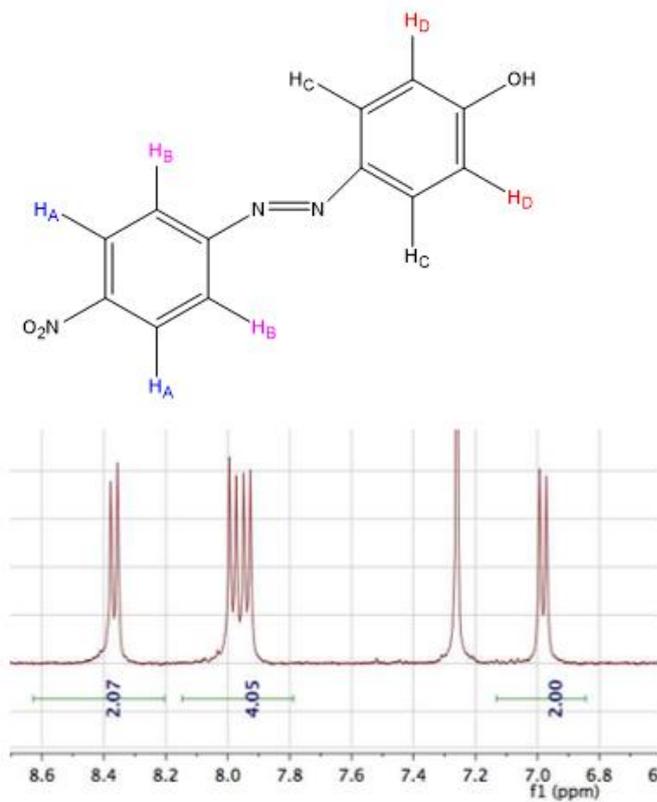
**Figura 32.** Reacción de acoplamiento de la sal de diazonio con fenol.

Por lo general, la reacción se produce en la posición *para* con respecto al grupo activante, pero si ésta se encuentra ocupada la sustitución tiene lugar en la posición orto. Se aísla el compuesto como un sólido intensamente coloreado de color naranja. En disolución tiene un color amarillo-anaranjado.

Este compuesto se caracteriza mediante RMN de  $^1\text{H}$  obteniendo las señales correspondientes a los diferentes hidrógenos aromáticos con un desplazamiento 6.97-8.38 ppm en forma de cuatro dobletes debido a la presencia de dos sistemas de espín AA'XX' (uno para cada fenilo).

La asignación de los hidrógenos se realizó mediante la realización de COSY y con la ayuda de la determinación del desplazamiento de protón que realiza el programa ChemDraw.

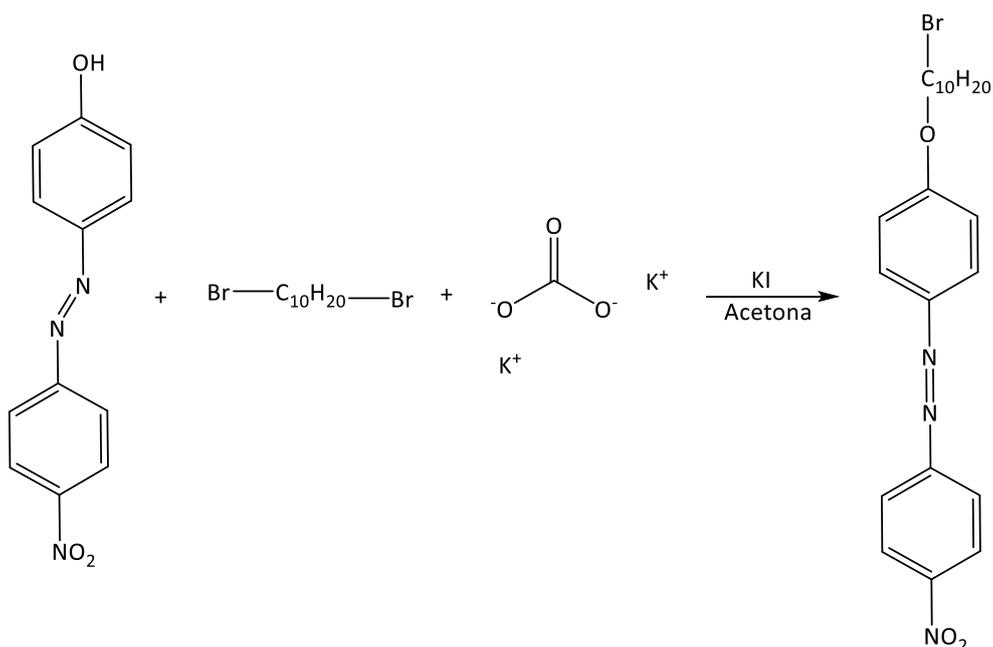
## Resultados y discusión



Los H<sub>A</sub> se corresponden con el doblete que aparece a un desplazamiento de 8.37 ppm. Los H<sub>B</sub> se corresponden con el doblete que aparece a un desplazamiento de 7.97 ppm. Los H<sub>C</sub> se corresponden con el par de dobletes que aparecen a un desplazamiento de 7.96 ppm, y los H<sub>D</sub> se corresponden con el doblete a 6.98 ppm.

**Figura 33.** Asignación de los hidrógenos correspondientes al sistema AA'XX' del precursor con azo.

Una vez obtenido este compuesto se procedió a realizar la alquilación de éste en presencia de carbonato potásico como base, yoduro de potasio como catalizador, y la cadena que se introdujo fue dibromodecano. Como disolvente se empleó acetona:



**Figura 34.** Alquilación del precursor con el grupo azo.

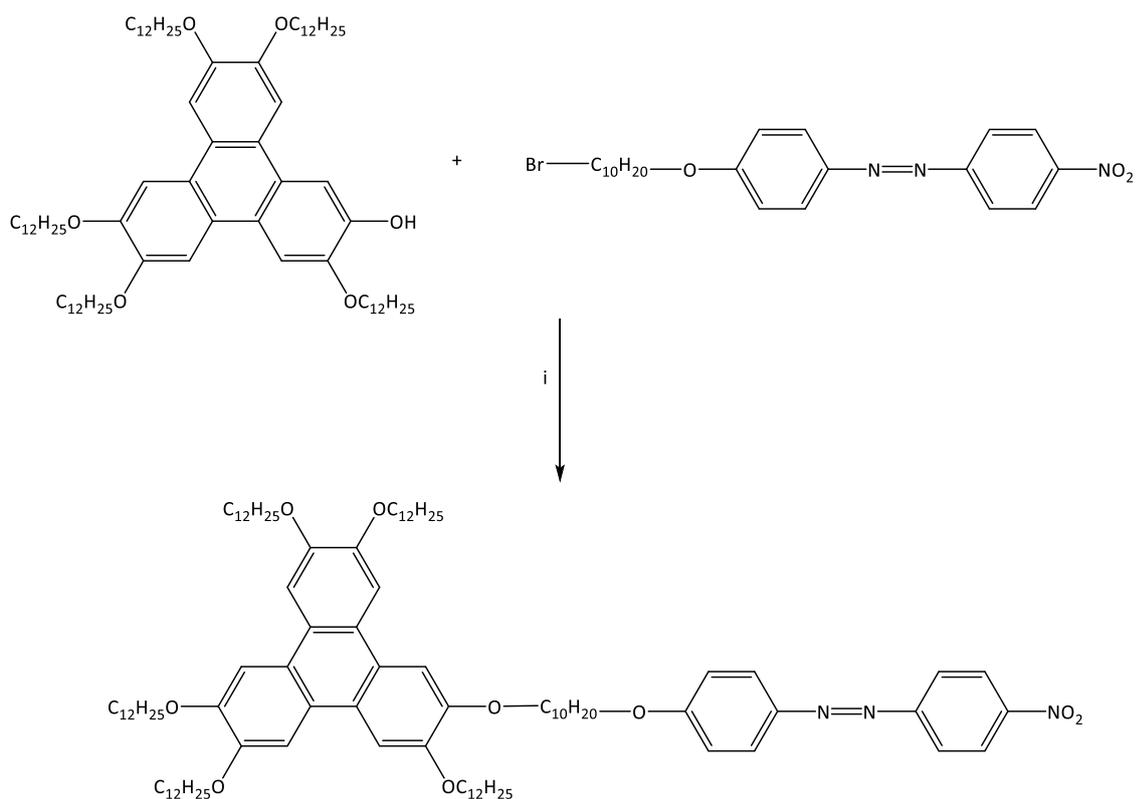
Esta es una reacción S<sub>N</sub>2 que ha sido explicada anteriormente. El exceso de carbonato que se añade se elimina evaporando la disolución para eliminar todo el disolvente empleado y redisolviendo el sólido obtenido en diclorometano ya que estas sales no son solubles en disolventes orgánicos. Posteriormente, se obtiene el compuesto con alguna impureza, ya que se observa mezcla en cromatografía de capa fina, por lo que se recristaliza con pentano, de tal manera que se obtiene el compuesto deseado puro. Se trata de un sólido de color naranja intenso.

Este compuesto se caracteriza mediante RMN de <sup>1</sup>H donde se observan los cuatro dobletes debido a la presencia de dos sistemas de espín AA'XX', aparecen al mismo desplazamiento que en el caso del compuesto anterior.

Además, desaparece la señal correspondiente al OH del compuesto de partida y se observan dos tripletes con la misma integral correspondientes al metileno unido al oxígeno a 4.07 ppm y al unido a bromo a 3.41 ppm. Adicionalmente se observan las resonancias correspondientes a la cadena hidrocarbonada.

### 4.2.3. ACOPLAMIENTO DEL DERIVADO CON EL GRUPO AZO, CON EL DERIVADO DE TRIFENILENO.

Una vez obtenidos los dos precursores se realiza su acoplamiento para obtener el correspondiente pentakis(dodeciloxi)trifenileno funcionalizado con un grupo azo al final de una sexta cadena hidrocarbonada. La reacción se realizó en butanona a reflujo y se añadió carbonato potásico como base para desprotonar el OH que actúa como nucleófilo en la reacción S<sub>N</sub>2 que tiene lugar:



i= K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, butanona.

**Figura 35.** Reacción de acoplamiento del derivado de trifenileno con el derivado que posee el grupo azo.

En esta reacción es importante el empleo de un alto exceso de la cola bromada (en nuestro caso relación molar 1:7) para ayudar a que la reacción sea completa, considerando que el derivado de trifenileno inicial no es muy soluble en butanona.

Se sigue la reacción mediante cromatografía de capa fina, de tal manera que se da por concluida cuando no aparece señal del derivado de trifenileno en la disolución final. Como se ha empleado un exceso de la cola y ésta se encuentra en disolución junto con el producto

deseado se realiza una cromatografía en columna para separar ambos compuestos. Como fase estacionaria se utiliza sílica gel y como fase móvil inicialmente se utiliza una mezcla hexano/diclorometano 2:1 hasta obtener todas las fracciones correspondientes a la cola bromada, y posteriormente se utiliza una mezcla de los mismos disolventes, pero en relación 1:1 hasta obtener todo el producto.

Una vez aislado el producto se caracterizó mediante RMN de  $^1\text{H}$ , cabe destacar que la señal correspondiente al  $\text{CH}_2$  unido directamente al Br, que aparece a un desplazamiento de 3.41 ppm ya no aparece en nuestro producto. Se observa, además, que la señal correspondiente al grupo OH que aparecía a un desplazamiento de 5.90 ppm no aparece en el espectro del producto. Ambas características indican que se ha producido el acoplamiento. Adicionalmente se observa en la zona de aromáticos un singlete a 7.83 ppm debido a los 6 hidrógenos del trifenileno, así como 4 dobletes que integran por 2 hidrógenos cada uno, correspondientes a los sistemas de espín AA'XX' de los fenilos de la cadena del azo y con desplazamientos químicos similares.

Se obtiene un sólido naranja intenso, cuyo espectro UV-Vis muestra una intensa absorción centrada a 380 nm, característica del grupo funcional azo.

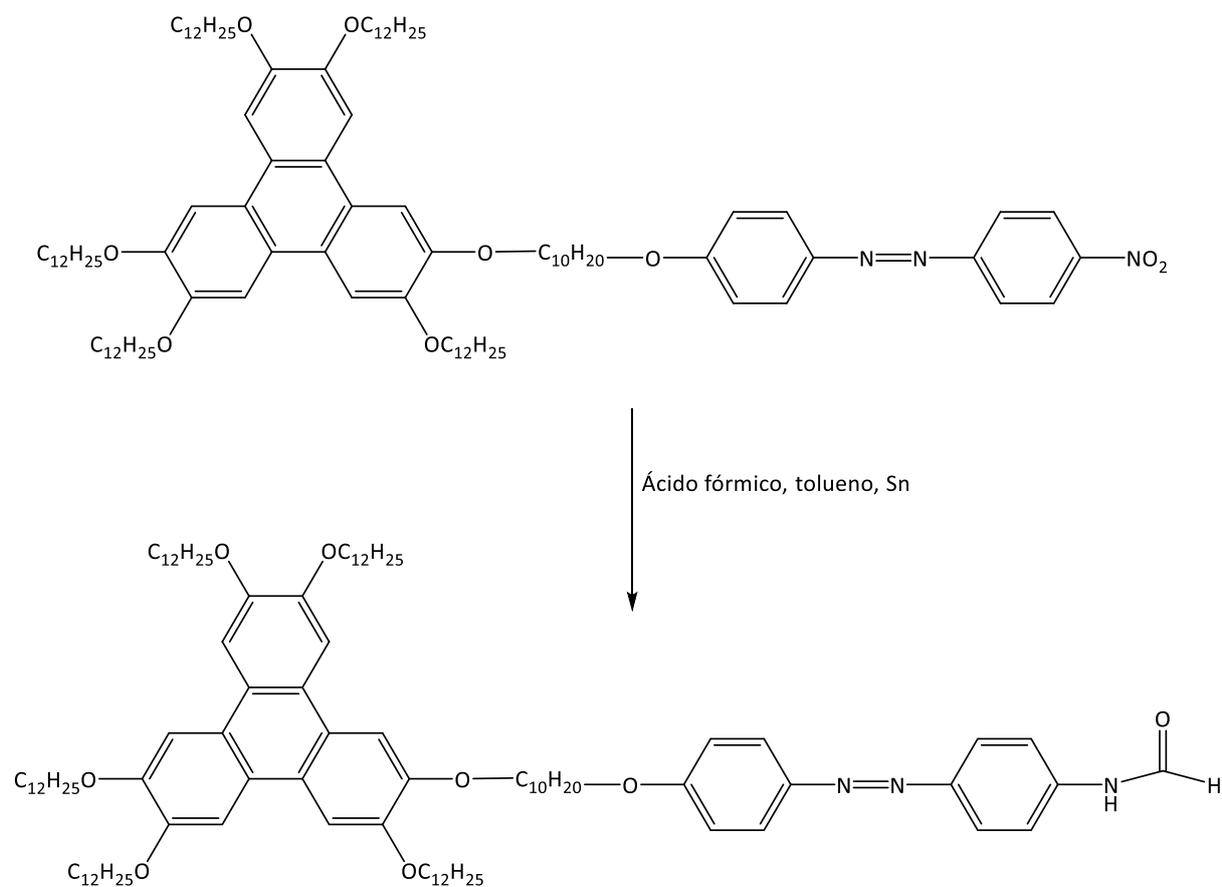
#### 4.2.4. PRUEBAS PARA LA OBTENCIÓN DEL ISOCIANURO.

Como se comentó anteriormente, el producto final deseado es el isocianuro para poder emplearlo como ligando para fragmentos metálicos. Se realizaron varias pruebas para la obtención de este compuesto, pero sin buenos resultados en ninguna de ellas.

##### **PRUEBA 1: REDUCCIÓN Y FORMILACIÓN.**

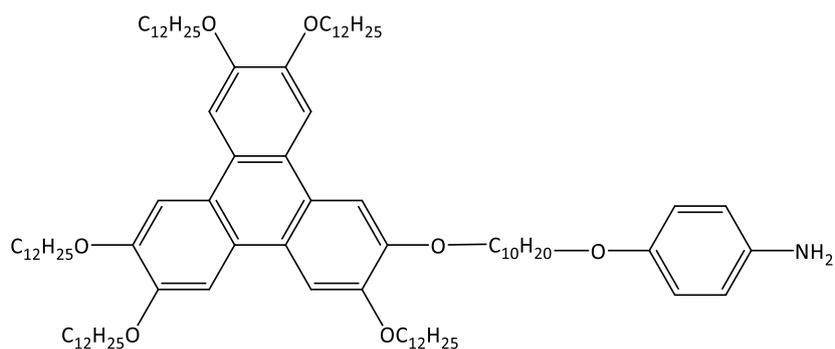
Lo primero que se intentó fue la reducción con estaño y la posterior formilación del nitro compuesto anterior con ácido fórmico en tolueno a reflujo. Es una reacción conocida para el nitro derivado análogo, pero sin la presencia del grupo azo y que se realiza de una sola vez. La formamida obtenida será el precursor adecuado para obtener el correspondiente isocianuro por deshidratación. La reacción que se realizó fue la siguiente:

## Resultados y discusión



**Figura 36.** Reacción de reducción y formilación.

Se observó que cuando había pasado el tiempo de reacción, la reacción había perdido color, lo cual fue llamativo ya que, como se ha comentado con anterioridad, los compuestos que poseen grupos funcionales azo son muy coloreados, y por lo tanto cuando se encuentran en disolución también. Se planteó la posibilidad de que se hubiera roto el azo. En la literatura<sup>7</sup> estaba descrito el posible compuesto que se habría formado el cual se puede observar en la siguiente figura:

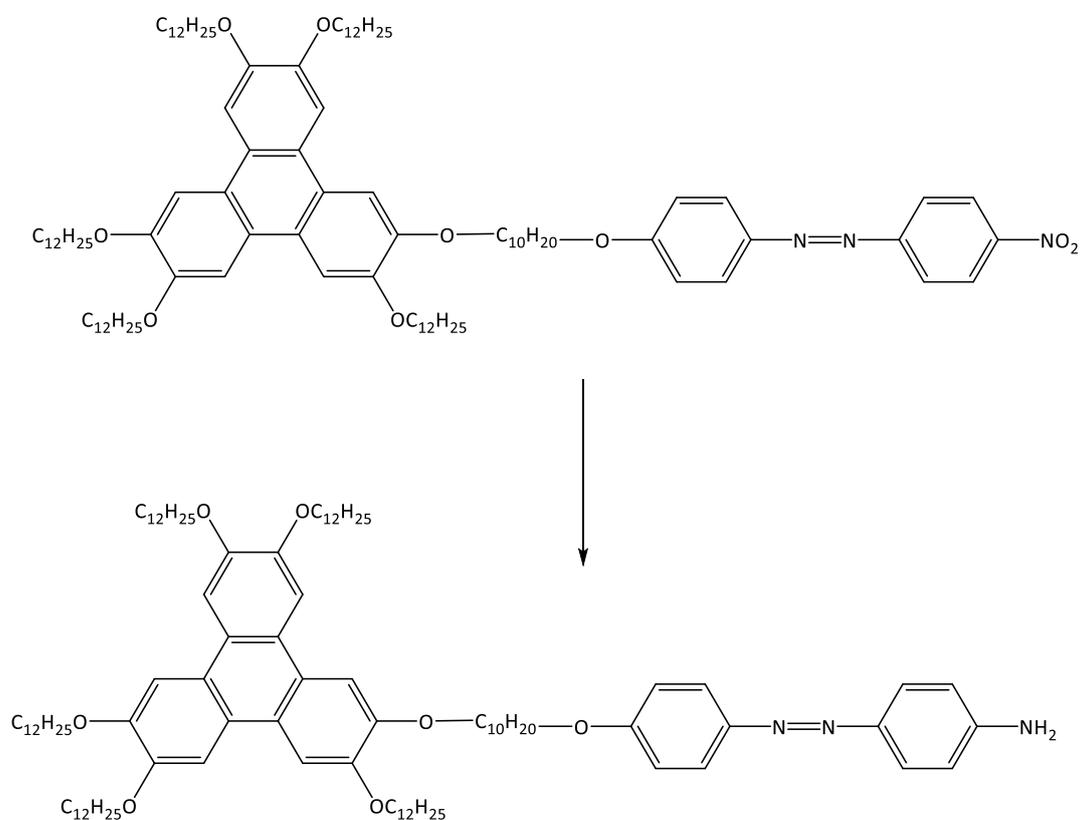


**Figura 37.** Compuesto obtenido en la reacción de reducción y formilación.

Se comparó el espectro RMN de  $^1\text{H}$  de este compuesto y del compuesto que se había obtenido en la reacción realizada y ambos coincidían, por lo que efectivamente se había roto el azo.

### PRUEBA 2: REDUCCIÓN A LA AMINA.

Como no se pudo obtener de manera directa la amina, se pensó reducir primero el nitro a la amina y posteriormente realizar la formilación sobre ella. La reacción que se quería llevar a cabo es la siguiente:



**Figura 38.** Reacción de reducción del nitro a la amina.

## Resultados y discusión

- EMPLEO DE CLORURO DE ESTAÑO COMO AGENTE REDUCTOR.

En este caso se preparó una disolución del nitroderivado, y se añadió cloruro de estaño como agente reductor empleando como disolvente etanol. Se dejó reaccionar y se observó que se obtenía una disolución de color muy claro, por lo que se supuso que se había roto el compuesto por el azo como en el caso de la formilación. Se caracterizó empleando RMN de  $^1\text{H}$  y se observó que no aparecían los dobletes típicos de los hidrógenos aromáticos a un desplazamiento de 8 ppm.

Por lo tanto, se determinó que tanto el estaño metálico como el cloruro de estaño no se podían emplear para hacer reducciones selectivas del grupo nitro cuando en el mismo compuesto hay un grupo funcional azo.<sup>21</sup>

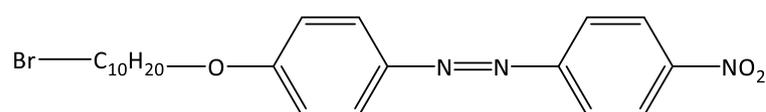
- EMPLEO DE SULFURO DE SODIO COMO AGENTE REDUCTOR.

Se buscaron otros tipos de agentes reductores usados en la bibliografía y se encontró que uno de ellos es el sulfuro de sodio. La reacción tiene lugar empleando como disolvente agua, o bien una mezcla agua/etanol. En este caso como en las pruebas de obtención del azo directamente en la posición séptima del hexaalcoxitrifenilo, tenemos el mismo problema de la solubilidad, debido como en el caso anterior a que el compuesto es muy hidrófobo debido a las cadenas hidrocarbonadas, lo que le hace prácticamente insoluble en disoluciones acuosas.

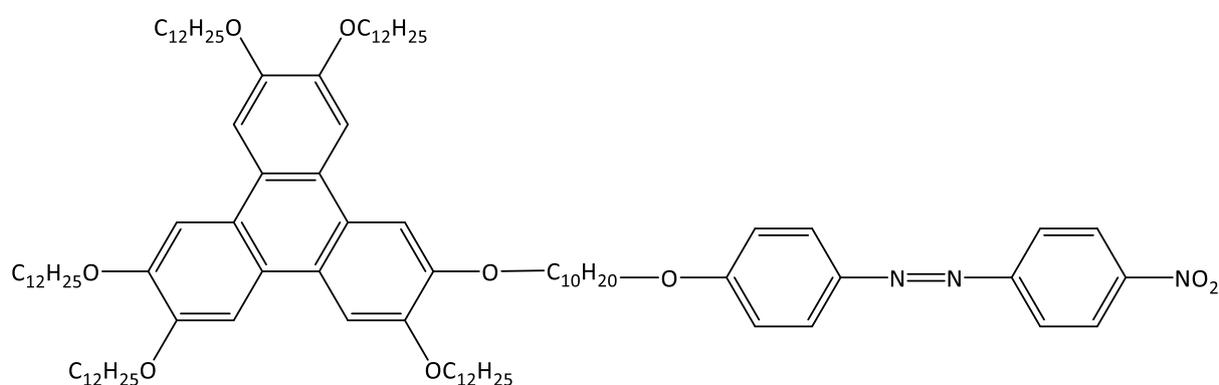
En cualquier caso, se hicieron pruebas con mezclas agua/etanol y mezclas con dioxano. Pero las reacciones no procedían adecuadamente y se obtenían mezclas conteniendo el producto inicial o bien se rompía el compuesto por el grupo funcional azo.

### 4.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE CRISTAL LÍQUIDO.

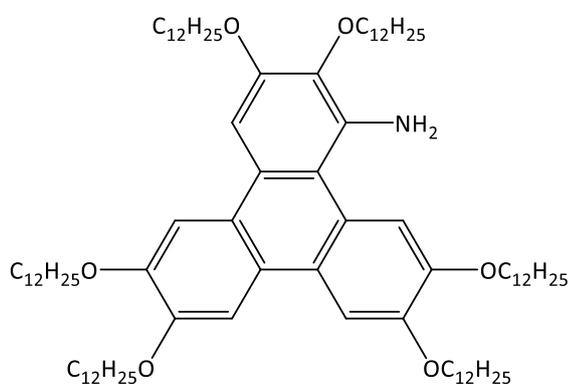
Las propiedades de cristal líquido fueron investigadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica polarizada (POM). Se han estudiado los derivados que se recogen en la figura siguiente.



COMPUESTO 1.



COMPUESTO 2.



COMPUESTO 3.

**Figura 39.** Compuestos de los que se ha estudiado sus propiedades de cristal líquido.

Una búsqueda bibliográfica nos ha servido para conocer que los compuestos **1** y **3** han sido descritos, pero no hemos encontrado su caracterización como cristal líquido. El compuesto **2** no está descrito previamente. Los datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos estudiados se recogen en la siguiente tabla:

COMPUESTO	TRANSICIÓN <sup>a</sup>	TEMPERATURA <sup>a</sup> (°C)	ENTALPIA <sup>a</sup> (J/g)
1	Cr-Cr'	50.7	3.85
	Cr-S <sub>A</sub>	74.7	48.13
	S <sub>A</sub> -I	100 <sup>b</sup>	-
2	Cr-Cr'	47.7	0.95
	Cr' -I	59.7	40.33
3	Cr-M	44.8	40.64
	M -I	120 <sup>b</sup>	-

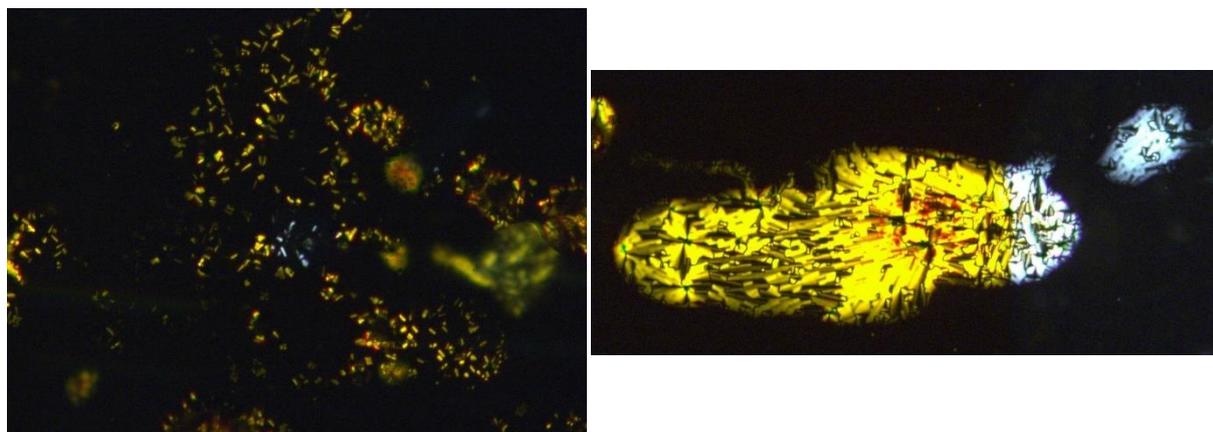
**TABLA 2.** Datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos.

<sup>a</sup>Datos onset en el primer calentamiento. Cr, Cr': cristal; S<sub>A</sub>: mesofase esméctica A; M: mesofase sin asignar; I: líquido isotrópico. <sup>b</sup>Dato obtenido con el microscopio óptico.

En primer lugar, se observaron por el microscopio con luz polarizada los tres compuestos. El compuesto **2** a temperatura ambiente se trata de un sólido que funde pronto a unos 60 °C y no presenta propiedades de birrefringencia, es decir que se observa todo negro lo que es característico de un fluido isotrópico. Por lo que no se comporta como cristal líquido.

El compuesto **1**, al contrario, funde a una temperatura en torno a los 75 °C, y observando el compuesto con polarizadores cruzados se observa el fenómeno de la birrefringencia, por lo que se determinó que es cristal líquido. En torno a los 100 °C se encuentra la temperatura de aclaramiento ya que el líquido anterior se vuelve más fluido y no se observa birrefringencia (se vuelve todo negro), lo que es característico de un fluido isotrópico. Al enfriar se observa la aparición de la mesofase como una textura en forma de bastoncillos con zonas homeótropas (negras) que es característica de mesofase de tipo esméctica A. A temperaturas menores se observa algún ventilador o abanico, igualmente una textura habitual de la mesofase esméctica A.

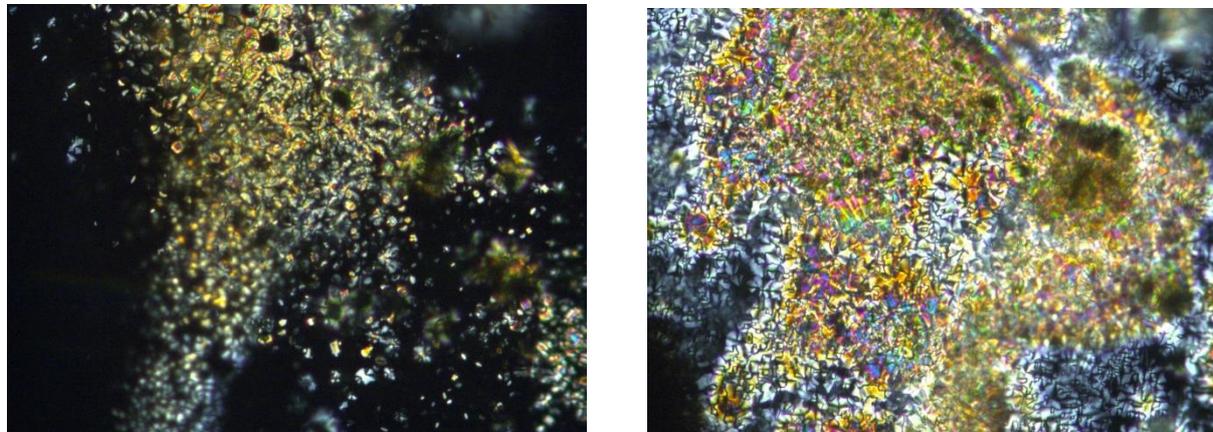
A continuación, se pueden observar microfotografías del compuesto a diferentes temperaturas:



**Figura 40.** Microfotografías del compuesto **1** a 92 °C (izquierda) y a 66 °C (derecha) enfriando desde el líquido isotrópico.

El compuesto **3** funde en torno a los 45 °C, y observando el líquido con polarizadores cruzados se observa birrefringencia, por lo que se determinó que es cristal líquido. En torno a los 120 °C se observa todo el compuesto como líquido isotrópico.

A continuación, se muestran microfotografías de este compuesto a diferentes temperaturas:

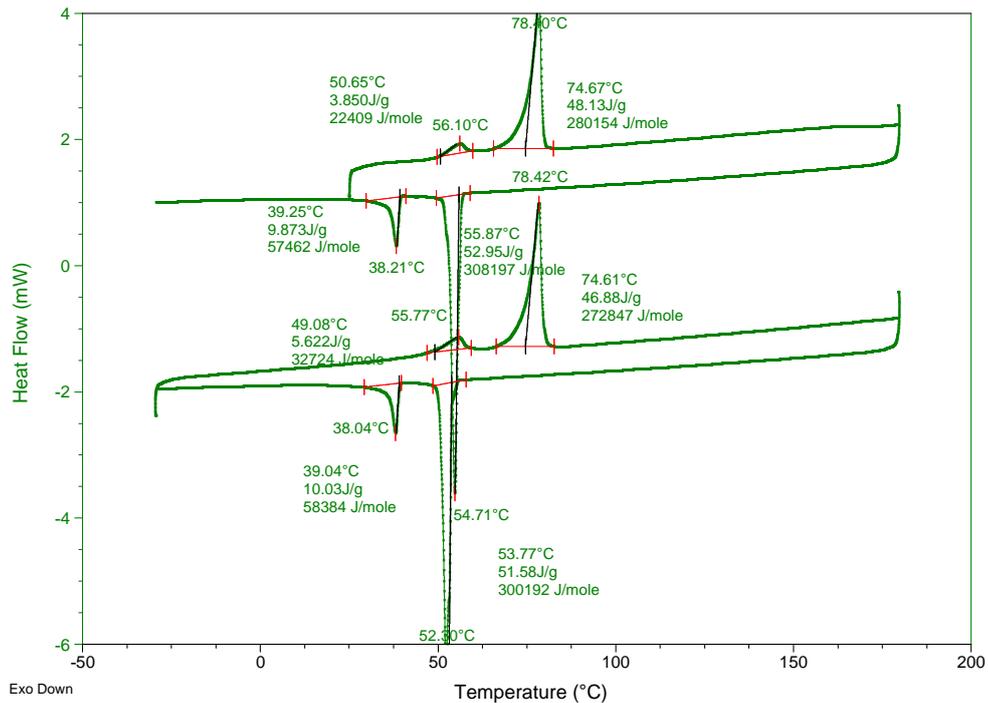


**Figura 41.** Microfotografías del compuesto **3** a 99 °C (izquierda) y a 53 °C (derecha), enfriando desde líquido isotrópico.

## Resultados y discusión

Las medidas mediante DSC del compuesto **1** se llevaron a cabo a 5, 10 y 20 °C/min, porque se observa el punto de fusión tras una transición polimórfica más pequeña pero no se llega a detectar el punto de aclaramiento, que es clave para confirmar el comportamiento como cristal líquido. Por eso el punto aclaramiento tenemos que darlo solamente con microscopía.

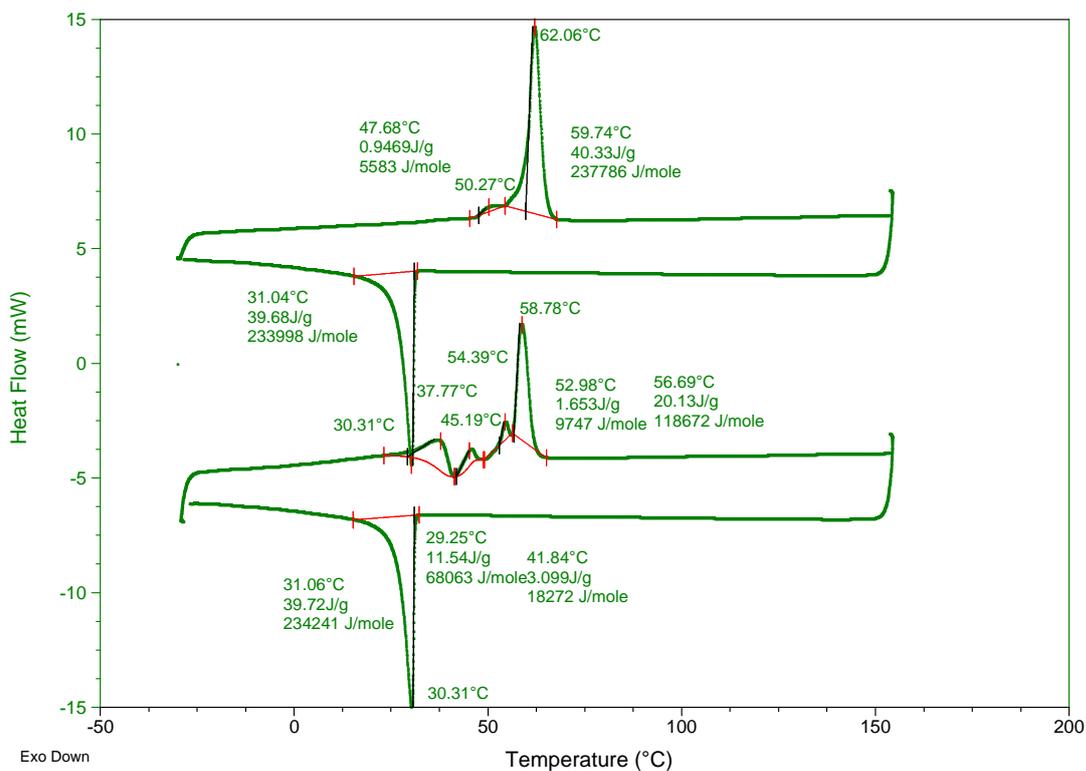
En la figura siguiente se recoge el resultado obtenido.



**Figura 42.** DSC del compuesto **1** a 5 °C/min.

Igualmente, la medida mediante DSC del compuesto **2** a 10 °C/min nos marca su temperatura de fusión y la energía implicada, ya que en este caso y como se comprobó por microscopía óptica no es cristal líquido sino que funde directamente para dar lugar a un líquido isotrópico.

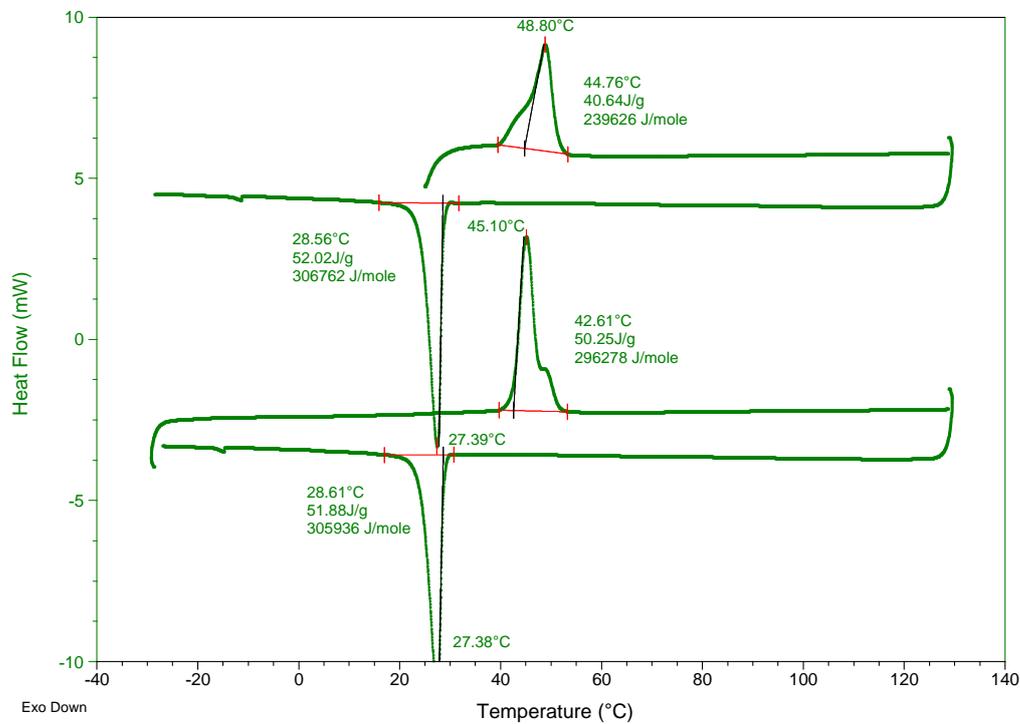
En la siguiente figura se recogen las curvas obtenidas.



**Figura 43.** DSC del compuesto **2** a 10 °C/min.

## Resultados y discusión

Las medidas mediante DSC del compuesto **3** se llevaron a cabo a 10 °C/min, observándose de nuevo solamente el punto de fusión pero no se llega a detectar el punto de aclaramiento. En la figura siguiente se recoge el resultado obtenido.



**Figura 44.** DSC del compuesto **3** a 10 °C/min.

Como se acaba de comentar el derivado **2** no es cristal líquido mientras que el derivado **3** muestra una mesofase durante aproximadamente 75 °C. La formación de la mesofase está controlada por el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  del core trifenileno para dar lugar a columnas y las interacciones débiles de las 6 cadenas alrededor. La experiencia previa es que los compuestos con 6 cadenas iguales tienen intervalos de mesofase mucho más amplios y controlados por el séptimo sustituyente. Por el contrario los sistemas con 5 colas iguales y una diferentes tienen intervalos de existencia de la mesofase mucho menores, y en ocasiones no son cristales líquidos, como en nuestro compuesto.<sup>7</sup> En todo caso se trata de mesofases columnares, para una asignación segura es necesario realizar estudios de difracción de rayos X en la mesofase usando la técnica SAXS Small-angle X-ray scattering, que se realiza en colaboración con expertos en esta técnica, en concreto con el grupo del profesor Bertrand Donnio de la Universidad de Estrasburgo (Francia).

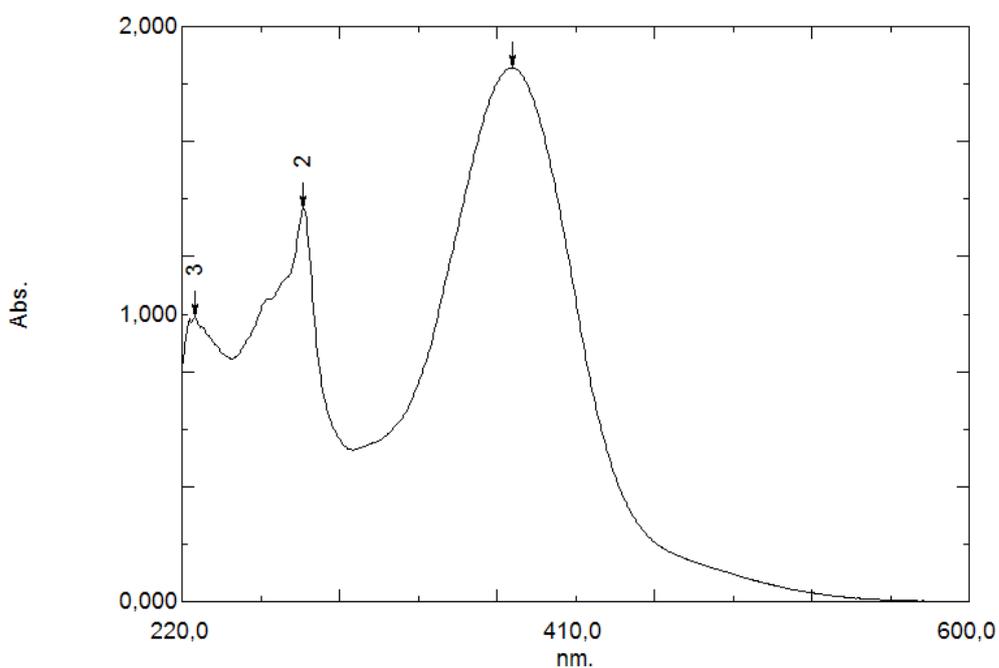
Por el contrario el derivado **1** se comporta como un cristal líquido, ya que se observan texturas coloreadas y fluidas al apretar, características de los cristales líquidos. Por la forma de la

molécula es razonable pensar que es un cristal líquido calamítico y por las imágenes obtenidas por microscopía que sea una esméctica A, que existe en un intervalo de 25 °C.

#### 4.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS: EFECTO DE LA LUZ UV.

La isomerización cis-trans ha sido estudiada mediante la irradiación de luz UV en del derivado con el grupo azo (compuesto **1**) y el trifenileno con el grupo azo acoplado (compuesto **2**) en disolución de diclorometano  $1.04 \times 10^{-4}$  M y  $1.29 \times 10^{-4}$  M, respectivamente. El primero se trata de un sólido viscoso de color rojo que en disolución tiene color amarillo-anaranjado, mientras que el segundo es un sólido de color naranja con la misma tonalidad en disolución.

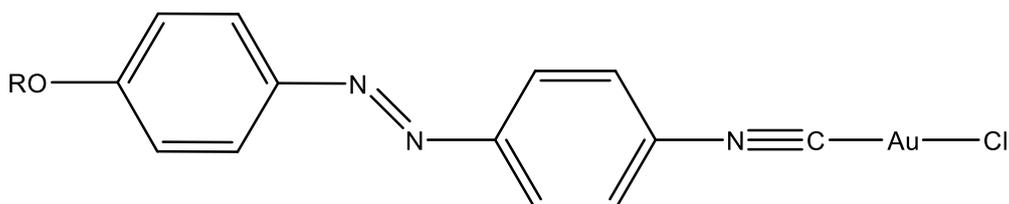
Para empezar, se registró su espectro de absorción entre 220 y 600 nm. En los dos espectros se observa con claridad y elevada intensidad la banda de absorción más característica del grupo azo: la banda asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  alrededor de 380 nm. El derivado con trifenileno presenta una absorción más compleja en el UV, debido a la presencia de este anillo poli aromático. En la *figura 45* se recoge el espectro para el monómero-azo. El otro espectro y los coeficientes de extinción molar se recogen en la parte experimental.



**Figura 45.** Espectro UV-Vis del compuesto **1** en disolución de diclorometano  $10^{-4}$ M.

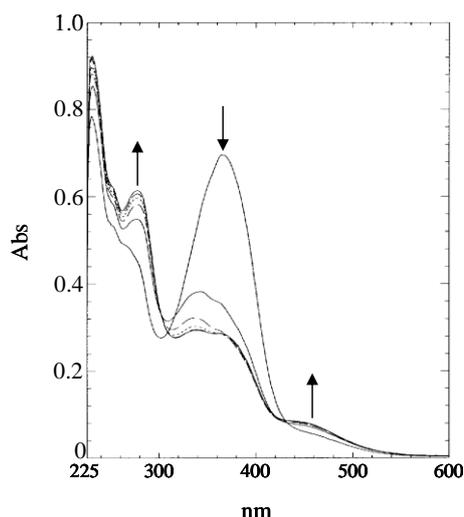
## Resultados y discusión

Para poder observar el comportamiento de los compuestos ante la irradiación de luz UV, se irradian con una lámpara de UV a  $\lambda = 365 \text{ nm}$  ( $I = 8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y se registran sus espectros cada 60 s entre 220 y 600 nm. Se van a comparar los resultados obtenidos con los obtenidos previamente en el grupo de investigación para el compuesto Y que se recoge en la *figura 46*, como representante típico de lo que se encontró para esta familia de compuestos.



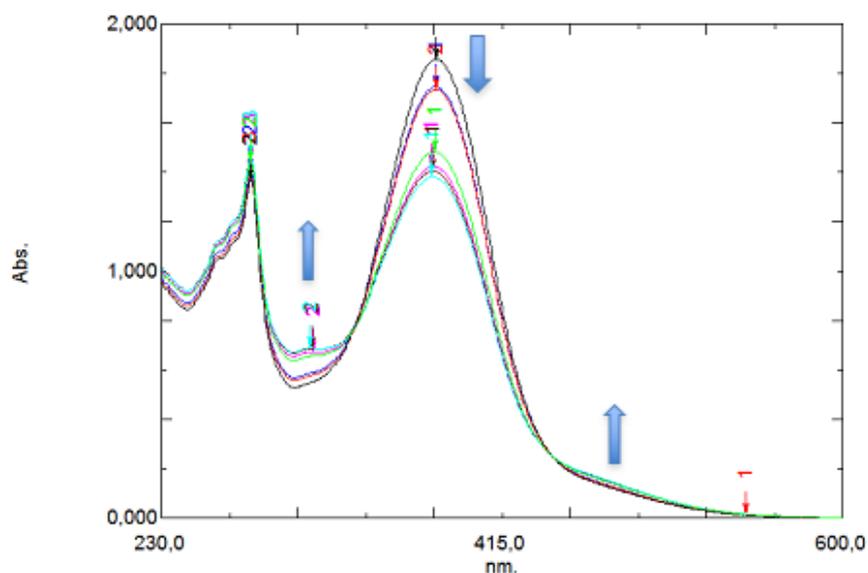
**Figura 46.** Representante típico de los compuestos con grupo azo.

Para el compuesto Y puede observarse en la *figura 47* como las bandas de absorción asignadas a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\Phi \rightarrow \Phi^*$  del grupo azo aumentan de intensidad, mientras que la banda asignada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  disminuye en intensidad. Esto es debido a la isomerización que tiene lugar entre los isómeros trans (más estable) y cis. El grado máximo de fotoisomerización se alcanza a los 240 s. Como se ha comentado anteriormente, en los compuestos que contienen al grupo funcional azo el más estable trans se interconvierte en el cis mediante irradiación con luz UV, y éste vuelve lentamente al trans por vía térmica, lo que puede ser acelerado por irradiación con luz visible. Después de detener la irradiación se observa cómo se van recuperando las absorciones iniciales, correspondientes al isómero trans. La conversión total de cis a trans, manteniendo la muestra a oscuras no se llega a producir hasta cuatro días después, mediante una vía térmica. Este es el comportamiento típico que habíamos observado en nuestros trabajos previos con oro o paladio.

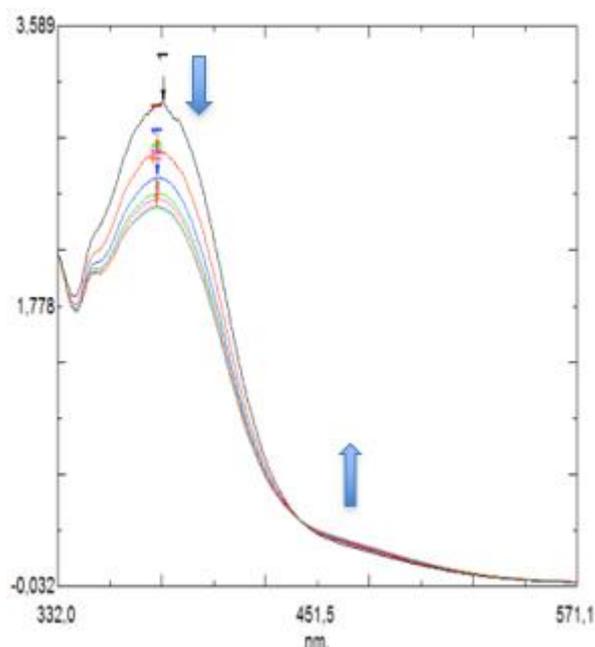


**Figura 47.** Espectro de absorción de Y (línea sólida más intensa).

Por el contrario, si observamos las *figuras 48 y 49* vemos que el comportamiento del compuesto **1** y del compuesto **2** es diferente. Cualitativamente es igual, se produce una disminución de la intensidad de la banda a 380 nm y un pequeño aumento de la intensidad de las bandas a 290 y 430 nm. El descenso en la intensidad de la absorción del azo en configuración trans es comparativamente muy pequeña y casi no avanza con el tiempo de irradiación. Además la retroisomerización al derivado trans inicial es muy rápida, en unos minutos recupera parte de la poca intensidad perdida.

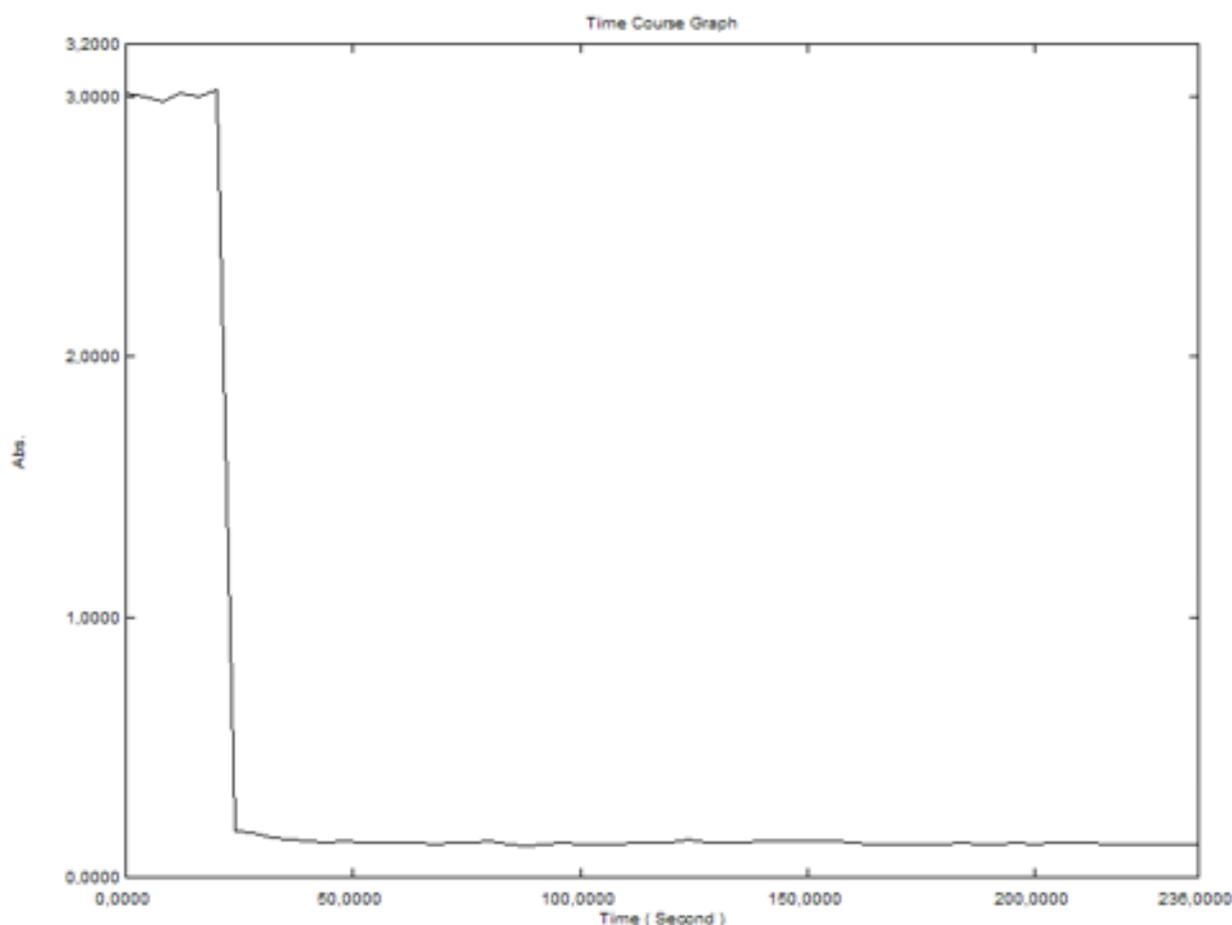


**Figura 48.** Espectro de absorción del compuesto **1** (línea sólida más intensa); el resto de los espectros que aparecen en la imagen son registrados cada 60 s bajo irradiación.



**Figura 49.** Espectro de absorción del compuesto **2** (línea sólida más intensa), el resto de los espectros registrados cada 60 s bajo irradiación.

Para aclarar la cuestión se llevaron a cabo medidas de absorción con experimentos diferentes. Se utilizó la función de cinética del equipo que consiste en fijar una longitud de onda y seguir su evolución a lo largo del tiempo. En nuestro caso se eligió la longitud de onda de 380 nm característica del grupo azo y la que más debe de cambiar al sufrir una irradiación, con 60 medidas cada 4 segundos. El resultado para el compuesto 2 se recoge en la *figura 50*. Como observamos en la figura la absorbancia cae instantáneamente de 3 a 0.18 en cuanto se enciende la lámpara UV para irradiar a los 20s de estar midiendo. Posteriormente la absorbancia sólo baja hasta 0.13 en los 216 s restantes. Por lo tanto la isomerización trans a cis, sucede y es muy rápida. El resultado para el compuesto **1** es similar al que se muestra aquí.

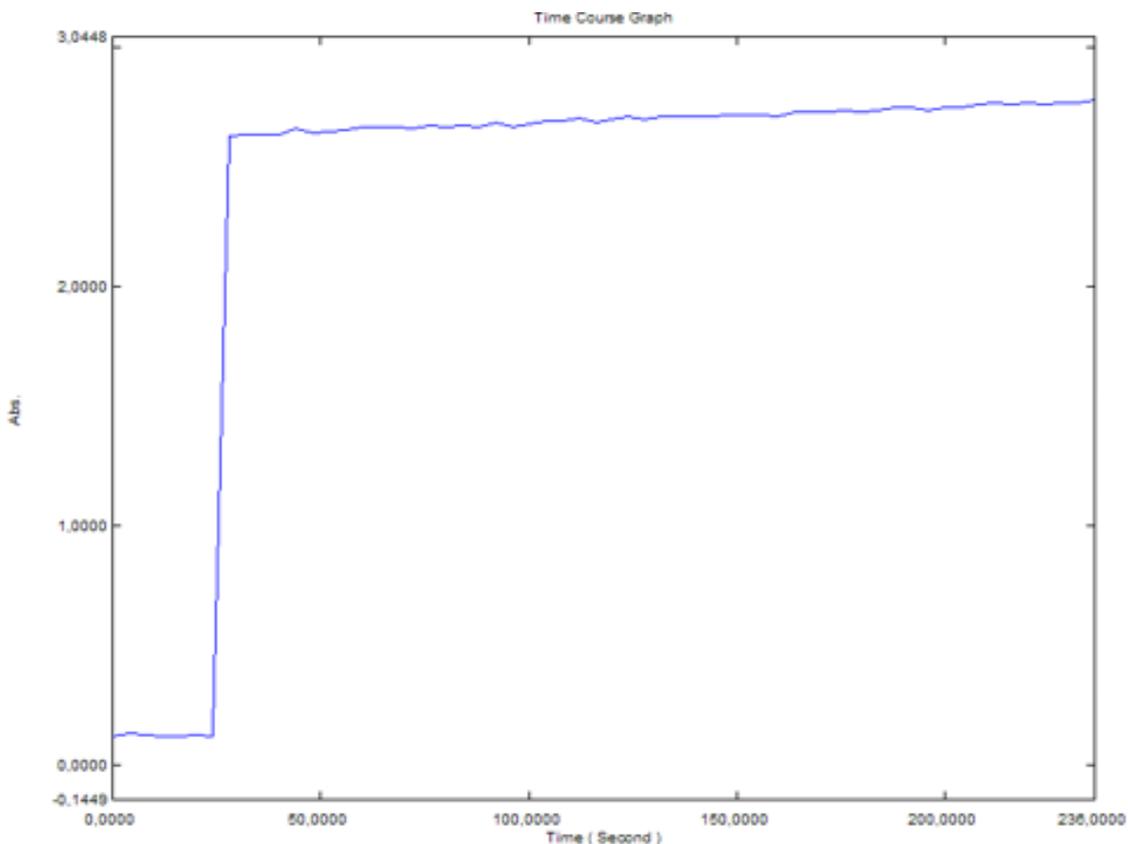


**Figura 50.** Variación de la absorbancia a 380 nm medida cada 4s para el compuesto **2**. Desde los 20 s se irradia con luz UV de forma continua.

Después hemos realizado el mismo experimento pero empezando con la muestra bajo irradiación, y a los 20s se deja de irradiar, lo que se recoge en la *figura 51*. Se observa cómo se recupera instantáneamente la absorbancia de 0.12 a 2.63 en cuanto cesa la irradiación UV, incluso estando en la oscuridad. La absorbancia sube hasta 2.80 durante los 216s restantes. Se trata siempre de la muestra con la misma concentración, lo que implica que la retroisomerización cis a trans es también instantánea, aunque no llega a recuperarse del todo (pero casi; la absorbancia inicial es 3 antes de empezar a irradiar). Repitiendo el experimento pero alargando su duración hasta los 10 minutos, prácticamente se recupera la intensidad inicial. De nuevo la muestra con el compuesto **1** se comporta de forma similar. Este comportamiento es claramente diferente del observado por nosotros en trabajos anteriores, donde la retroisomerización cis a trans era lenta o muy lenta. Esta retroisomerización rápida explica nuestros primeros experimentos: al irradiar 60s pero luego medir sin irradiar, se

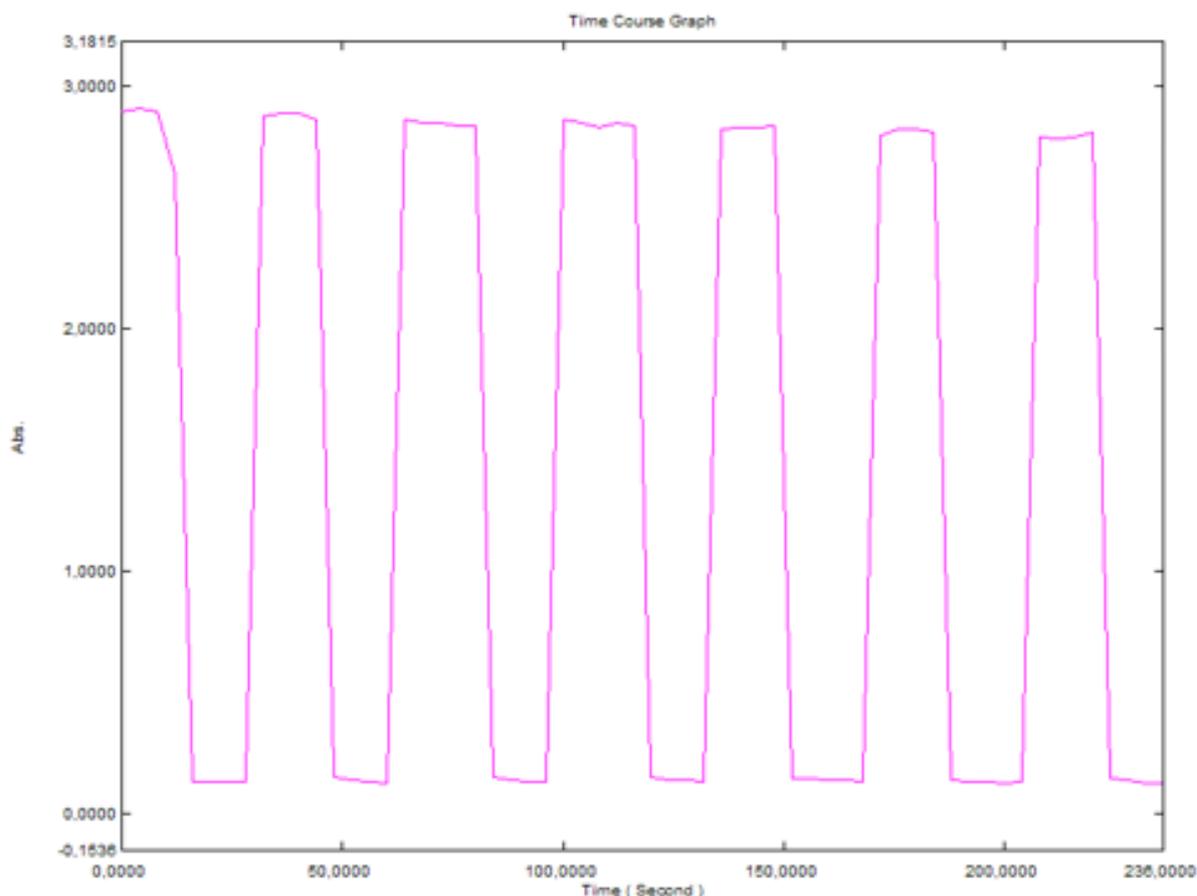
## Resultados y discusión

recupera la mayor parte del trans; aparentemente, la isomerización trans-cis casi no se producía, pero la realidad es que es muy rápida pero también la isomerización cis-trans.



**Figura 51.** Variación de la absorbancia a 380 nm medida cada 4s para el compuesto **2**. Muestra bajo irradiación sólo durante los primeros 20 s.

Finalmente se recoge en la *figura 52* el mismo experimento pero encendiendo y apagando la lámpara UV de irradiar cada 16 s. Observamos como la absorbancia baja mientras se irradia y sube cuando no se irradia, instantáneamente durante todo el periodo. La absorbancia cae hasta 0.12-0.15 por la isomerización trans-cis, y se recupera hasta 2.79-2.87 por la retroisomerización instantánea cis-trans (inicial es 2.89). Un resultado análogo se obtiene para el compuesto **1**.



**Figura 52.** Variación de la absorbancia a 380 nm medida cada 4s para el compuesto **2**. Se irradia la muestra a partir de los 16 s (la absorbancia cae), se irradia de forma continua por 16 s y luego se apaga la lámpara durante 16 s (la absorbancia se recupera) y así repetidamente.

Una búsqueda bibliográfica nos ha servido para conocer que el compuesto **1** ha sido descrito hace mucho tiempo (cita de su síntesis en 1993 pero fue descrito previamente), pero no hemos encontrado su caracterización como cristal líquido, ni el estudio de su comportamiento con irradiación UV. Aunque ha sido estudiado formando parte de polímeros del tipo PEI (PolyEthylene Imines) como grupo lateral: en este caso los correspondientes polímeros muestran una retroisomerización más rápida de lo habitual, aunque no tan rápida como en nuestro caso. Esta isomerización cis-trans rápida se asocia a tener el grupo azo en trans un grupo dador en para pero un grupo fuertemente electro-aceptor en para en el otro anillo.<sup>22</sup>

Un hecho similar ha sido encontrado por Ikeda en polímeros de tipo cristal líquido, y también se atribuyó a la presencia de alcoxi (como dador) en para y en la otra posición un grupo ciano (como aceptor). En su caso se estudia en la mesofase (no en disolución diluida) y la isomerización trans-cis tarda 10 s y la retroisomerización en la oscuridad 43 s.<sup>12</sup>



## 5. CONCLUSIONES.

---

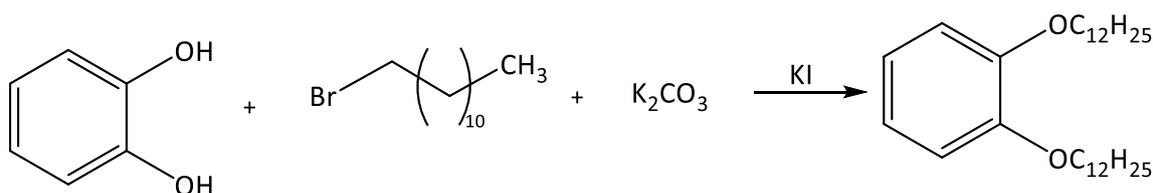
1. Se ha preparado y caracterizado el derivado 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno. Las reacciones para transformar el grupo amino en azo a través de sales de diazonio no han tenido éxito, previsiblemente por la falta de solubilidad. La síntesis de tetracloroaurato(III) del amonio correspondiente tampoco ha funcionado correctamente.
2. Se ha preparado y caracterizado un nuevo derivado del trifenileno que tiene 5 cadenas dodeciloxi y un grupo azo en una sexta cadena deciloxi, que también posee un grupo nitro terminal por acoplamiento de 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno y el correspondiente bromo derivado con un grupo azo.
3. Las reacciones de reducción selectiva del nitro para obtener un amino o formil derivado como paso previo a obtener un isocianuro, han producido reacciones laterales indeseadas.
4. El compuesto **2** (azo trifenileno) no es cristal líquido, funde directamente a 60 °C para dar un líquido naranja isótropo. Por el contrario el derivado **1** (cadena sencilla nitroazo) presenta una mesofase esméctica A en el intervalo 74.7- 100 °C. El compuesto 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno presenta una mesofase columnar en el intervalo 44.8-120 °C.
5. El nuevo compuesto **2** es fuertemente coloreado y en disolución se ve afectado por la luz UV, isomerizando instantáneamente del trans al cis. Curiosamente, la retroisomerización cis-trans es también casi instantánea. Este comportamiento procede de la cadena alcoxílica conteniendo el grupo azo y con un nitro terminal. De hecho un comportamiento similar se observa para el precursor de esa cadena.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL.

---

### 6.1. SÍNTESIS DEL DERIVADO DE TRIFENILENO CON UN GRUPO FUNCIONAL AMINO.

#### 6.1.1. Inserción de las cadenas hidrocarbonadas en el catecol.

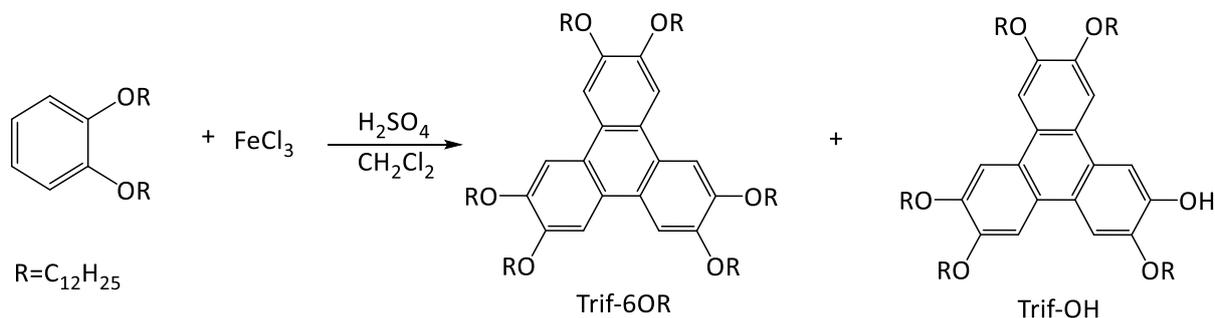


En un matraz se depositan 10.06 g (91.36 mmol) de catecol, 46.42 g (186.25 mmol) de bromododecano, 49.98 g (361.62 mmol) de carbonato potásico y una “punta de espátula” de yoduro potásico que actúa como catalizador. Además, se adicionan 300 mL de DMF. La mezcla se pone a reflujo durante 6h a una temperatura de 164 °C. Pasado ese tiempo se obtiene una disolución de color negro. Se adicionan 200 mL de agua destilada en el matraz, y a continuación se realiza una extracción líquido-líquido empleando hexano (3 x 50 mL). Se recogen todas las fases orgánicas y se eliminan las posibles trazas de agua con sulfato de magnesio anhidro. A continuación, se elimina el disolvente mediante evaporación obteniéndose un residuo de color marrón oscuro. Sobre ese residuo se adicionan 100 mL de acetona y se enfría a -18 °C, posteriormente se filtra, obteniendo un sólido marrón, el cual se lava varias veces con acetona fría hasta obtener un sólido blanco.

Rendimiento: 25.47 g (93.3%).

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.87 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36-1.26 (m, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 4.22 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 6.88 (br, 4H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

## 6.1.2. Trimerización del catecol alquilado.



En un matraz de dos bocas se depositan 21.18 g (130.56 mmol) de tricloruro de hierro anhidro. A continuación, se genera atmósfera inerte con nitrógeno mediante una línea doble de vacío-nitrógeno. Se añaden 130 mL de diclorometano seco, y posteriormente se coloca el matraz en un baño de hielo. Se adicionan 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado en la disolución y posteriormente se añaden 19.11 g (42.77 mmol) de 1,2-bis(dodeciloxi)benceno. Se obtiene una disolución de color verde, la cual se deja bajo agitación 1 hora y media. Pasado ese tiempo se tiene preparada una disolución de 200 mL de metanol frío en un vaso de precipitados. Se añade la disolución de color verdoso del matraz en el vaso de precipitados, obteniéndose una disolución de color amarillo y se observa la presencia de un precipitado de la misma tonalidad. La mezcla se deja en agitación durante una hora. Pasado ese tiempo se filtra el precipitado y se lava varias veces con metanol frío. Finalmente se obtienen 13.05 g de un sólido verdoso. Posteriormente se purifica el compuesto mediante cromatografía, ya que se obtienen varios productos, 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno (denominado como Trif-6OR en la imagen de la reacción), monohidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno (denominado como Trif-OH en la imagen de la reacción), entre otros. Para la columna se emplean 7g de la mezcla de compuestos, empleando como fase móvil una mezcla hexano/tolueno 1:1, y como fase estacionaria sílica gel. La primera fracción que se obtiene se corresponde con el producto hexaalquilado, la segunda fracción se corresponde con el producto pentaalquilado. Se secan ambas fracciones.

## Parte experimental

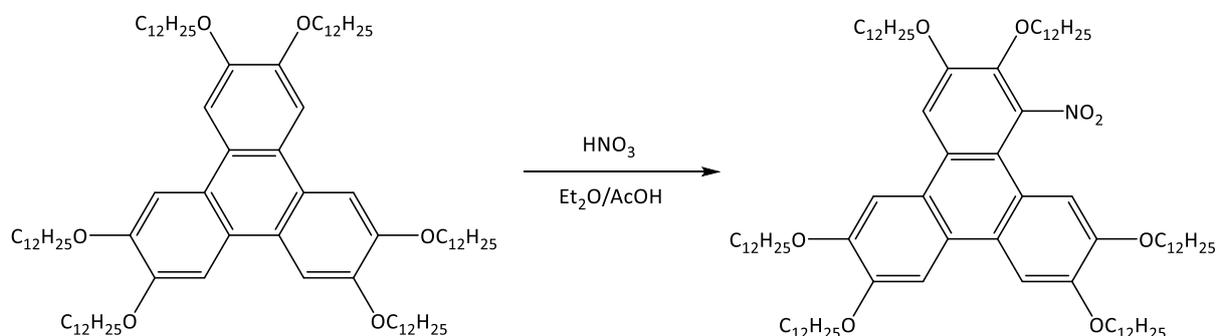
Rendimiento Trif-6OR: Se obtuvieron 4.30 g de un sólido blanco (16.94 %)

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.27-1.57 (m, 108H,  $\text{CH}_2$ ), 1.93 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.00$  Hz, 12H  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 4.23 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 12H,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 7.84 (s, 6H,  $-\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

Rendimiento Trif-OH: Se obtuvieron 1.07g de un sólido marrón. (5.52 %)

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.06$  Hz, 15H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.27-1.29 (br, 80H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.43 (br, 10H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ), 1.89-1.98 (br, 10H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 4.21 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 8H,  $\text{O-CH}_2$ ), 4.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 2H,  $\text{O-CH}_2$ ), 5.90 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 7.77-7.96 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

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

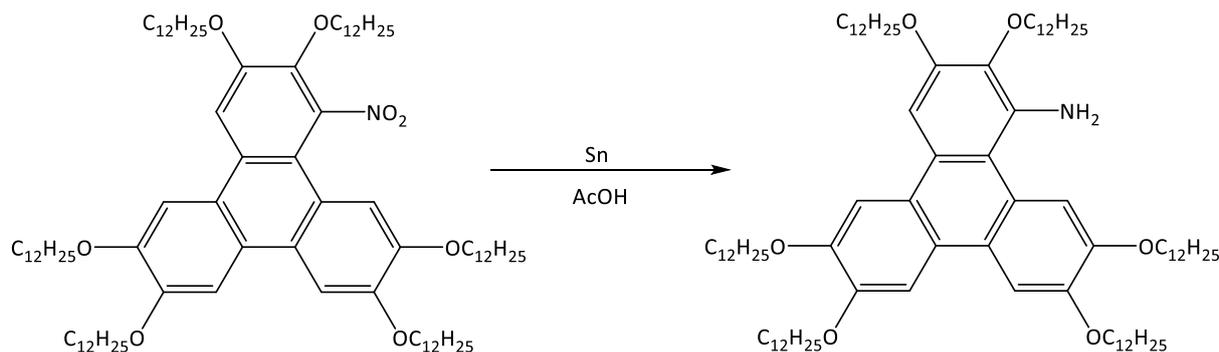


En un matraz de una boca se añaden 75 mL de  $\text{Et}_2\text{O}$  y 22 mL de ácido acético (96%), a continuación, se añaden 2.18g (1.64 mmol) de 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno. A temperatura ambiente el sólido no se solubiliza, por lo que se calienta un poco con un decapador hasta que se ha disuelto completamente. Cuando se ha disuelto todo el sólido se obtiene una disolución de color amarillo claro. Después se añaden 2 mL de ácido nítrico. Al añadirlo se observa un cambio de la tonalidad de la disolución a color verde oscuro. Se deja la reacción en agitación 30min. Transcurridos aproximadamente 15 min, la disolución ha adquirido una tonalidad marrón rojiza. Como la disolución no desprende gases no es necesario el uso de un borboteador. Pasados los 30 min, se añaden 70 mL de agua destilada y se realiza una extracción líquido-líquido, y se decanta la fase etérea. Esa misma fase se lava varias veces (2 x 50mL) con una disolución acuosa saturada de carbonato potásico. Se seca la fase orgánica obteniendo un sólido negro. Ese sólido se disuelve en la mínima cantidad de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se recrystaliza en etanol, obteniendo finalmente 1.61g de un sólido de color marrón oscuro.

Rendimiento: 1.61 g (52.82%)

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.83 (m, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.55 (m, 108H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79-1.96 (m, 12H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ), 4.06-4.25 (m, 12H,  $\text{CH}_2-\text{O}$ ), 7.77-7.80 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

#### 6.1.4. Síntesis de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno.

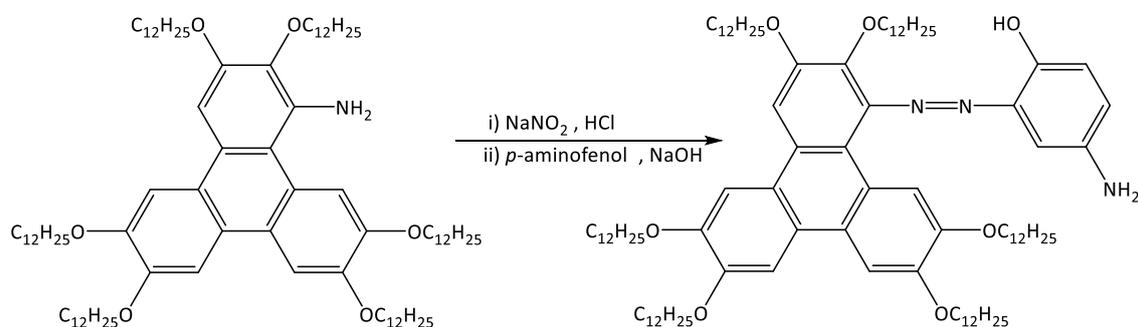


Se prepara una suspensión de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno (1.61g, 1.18 mmol) en 80.5 mL de ácido acético glacial y posteriormente se añade 1.01g (0.85 mmol) de estaño en polvo. La disolución se pone en agitación y a reflujo durante 12h. Pasado ese tiempo se quita la agitación y se observa que la disolución ha adquirido una tonalidad naranja y en el fondo se encuentra el estaño en polvo. A continuación se añaden 200 mL de agua y se realiza una extracción líquido-líquido con diclorometano (2 x 100 mL). Se seca la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y a continuación se evapora el disolvente a sequedad. Se realiza una purificación del compuesto realizando una separación cromatográfica utilizando hexano como fase móvil y sílica gel como fase estacionaria. Se obtienen 1.05 g de un sólido marrón.

Rendimiento: 1.05 g (65.95%)

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.88 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 18H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.26-1.30 (br, 96H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.36-1.41 (br, 12H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.89-1.95 (m, 12H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 4.13-4.22 (m, 12H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 7.41 (s, 1H,  $-\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 10.9$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.81 (s, 1H,  $-\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 8.72 (s, 1H,  $-\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

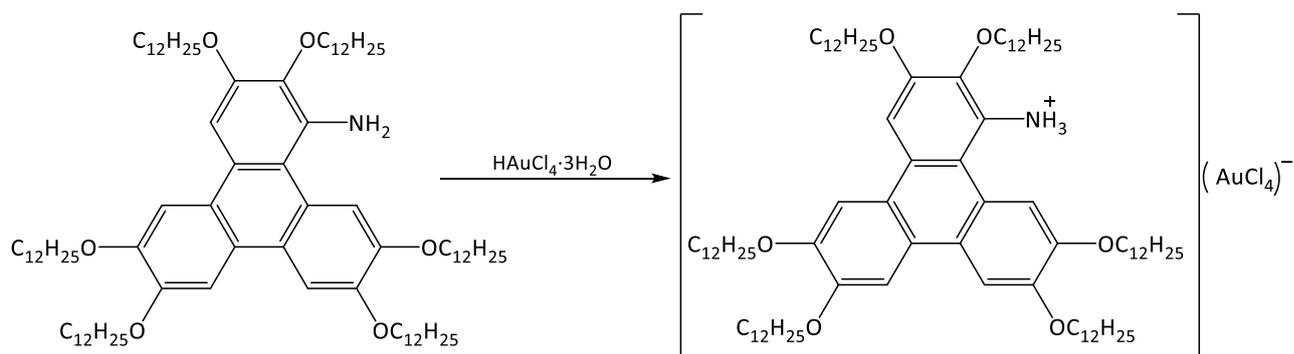
### 6.1.5. Pruebas para la funcionalización del compuesto 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno.



Se toman 0.050 g (0.04 mmol) del derivado de trifenileno y se depositan en un matraz. A continuación, se añade el disolvente o mezcla de disolventes<sup>1</sup>. Posteriormente se adicionan en el mismo matraz 3·10<sup>-3</sup> mL de ácido clorhídrico al 37%. Se pone la disolución en un baño de hielo, y cuándo ésta ha alcanzado una temperatura de 0 °C se procede a la adición de la disolución de nitrito sódico, obtenida mediante disolución de 3·10<sup>-3</sup>g (0.04 mmol) en la mínima cantidad de agua, y también se adiciona 1 mL de una disolución de hidróxido sódico del 0.02 M. Se deja la reacción en agitación 2h. Pasado ese tiempo se observa que no ha tenido lugar la reacción esperada.

<sup>1</sup> En el apartado de *Resultados y conclusiones* se ha explicado detalladamente los disolventes o mezclas de ellos empleados en las diferentes pruebas, en este apartado lo describo de manera más genérica ya que en todas las pruebas se emplearon cantidades similares de todos los reactivos y el procedimiento es el mismo.

### 6.1.6. Síntesis de la sal amónica.

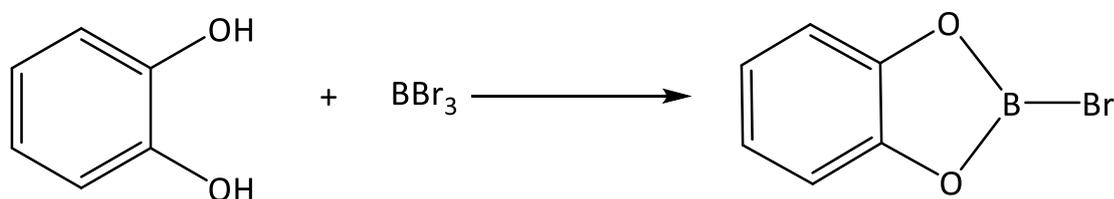


Se depositan en un matraz 0.07 g (0.052 mmol) de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno y 0.02 g (0.06 mmol) de ácido tetracloroaúrico trihidratado. A continuación, se añaden unos mililitros de diclorometano y se deja 1 hora en agitación. Pasado ese tiempo se evapora el disolvente y se obtiene un sólido de color negro.

## 6.2. SÍNTESIS DEL TRIFENILENO DE 5 CADENAS Y GRUPO AZO EN UNA SEXTA CADENA.

- Síntesis del derivado 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno.

### 6.2.1. Síntesis de 2-bromo-1,2,3-benzodioxaborol.



En un matraz de dos bocas se prepara una suspensión de 5.02 g (45.59 mmol) de catecol en 30 mL de diclorometano seco bajo atmósfera inerte. Se pone el matraz en un baño de hielo. A continuación, se añade gota a gota mediante el empleo de un embudo de adición, una disolución de 5.00 mL (51.89 mmol) de tribromuro de boro en 10 mL de diclorometano seco. Tener en cuenta que este compuesto es muy reactivo y se desprenden gases de la reacción,

## Parte experimental

por lo que hay que liberar la presión mediante un borboteador. Una vez adicionado, se observa que la disolución del matraz tiene un color ámbar, y se quita el baño de hielo dejando el matraz a temperatura ambiente. Posteriormente se evapora el diclorometano hasta sequedad y posteriormente se sublima el compuesto empleando un dedo frio. Se obtiene un sólido blanco que se queda depositado en el dedo frio.

Rendimiento: 4.00g (44.13%).

### 6.2.2. Síntesis de monohidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno a partir de 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno.



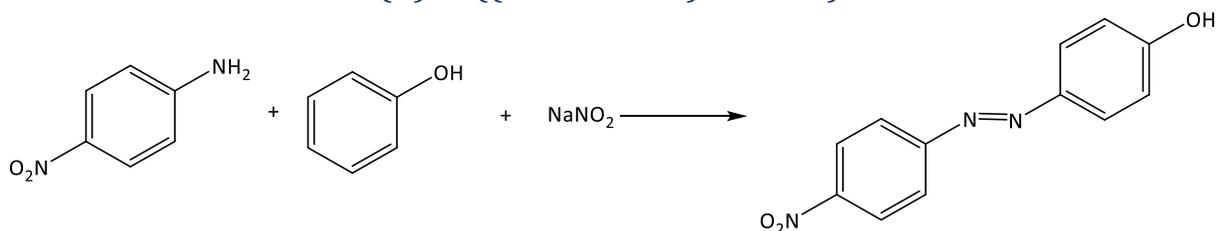
Se depositan 3.38g (2.98 mmol) de 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno en un matraz, los cuales se disuelven en 30 mL de diclorometano. La disolución se coloca en un baño de hielo y sobre ella se añade, gota a gota, con ayuda de un embudo de adición, una disolución de 1g (5.03 mmol) de 2-bromo-1,2,3-benzodioxaborol en 5mL de diclorometano. Se observa que al ir adicionando el derivado de boro la disolución del matraz se va oscureciendo. Se deja en agitación durante 24h. Pasado ese tiempo se obtiene una disolución de color negro en la cual, mediante TLC, se observa que hay mezcla de productos. Se añade agua destilada sobre la disolución observándose como comienza a precipitar un sólido de color marrón en la fase orgánica. Se decantan ambas fases y la fase orgánica se seca con sulfato de magnesio anhidro. Posteriormente se seca la fase orgánica y se obtiene un residuo de color oscuro. Se realiza una purificación en columna para separar el producto deseado de los subproductos y las impurezas. Como fase estacionaria se emplea sílica gel, y como fase móvil se emplea una mezcla hexano/tolueno 1:1.

Rendimiento: 0.78 g (22.45 %)

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.06$  Hz, 15H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.27-1.29 (br, 80H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.43 (br, 10H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 1.89-1.98 (br, 10H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 4.21 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 8H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 4.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6$  Hz, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 5.90 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 7.77-7.96 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

- Síntesis del precursor que contiene el grupo funcional azo.

### 6.2.3. Síntesis de (E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol.



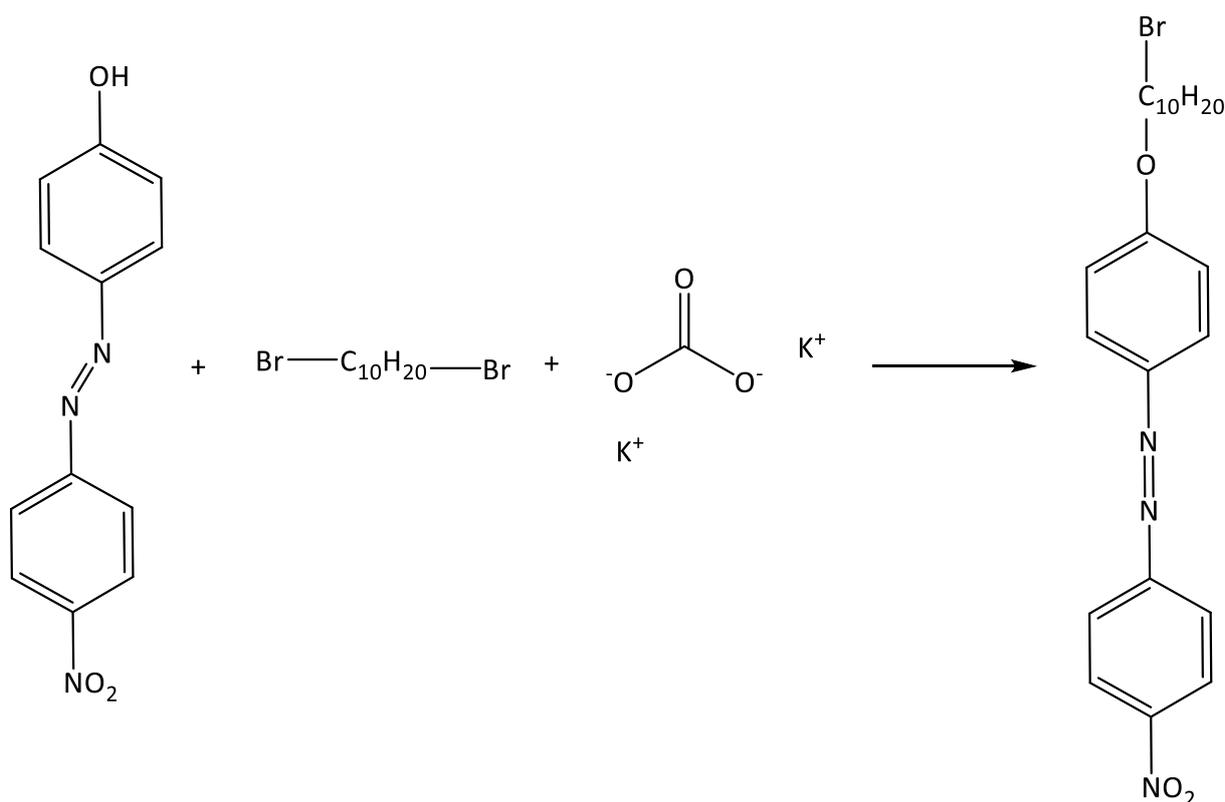
Se disuelven 10.05g (72.83 mmol) de 4-nitrobenzenoamina en 50 mL de agua y se añaden 63mL (754.41 mmol) de ácido clorhídrico al 37%, obteniéndose una disolución de color verde intenso. Se pone la disolución en un baño de hielo y se enfría hasta alcanzar los 0 °C. Una vez alcanzada esta temperatura sobre la disolución se añaden gota a gota una disolución de nitrito sódico, preparada disolviendo 7.71g (111.74 mmol) de nitrito sódico en 20mL de agua. Una vez se ha añadido toda la disolución de nitrito se observa que la disolución del matraz ha adquirido una tonalidad de color naranja oscuro. Se deja la mezcla en agitación durante 15min. Pasado ese tiempo, se adiciona gota a gota una disolución de fenol e hidróxido sódico en MeOH/H<sub>2</sub>O 2:1, obtenida disolviendo 15g (375.03 mmol) de hidróxido sódico en 20 mL de agua y posteriormente añadiendo 6.64g (71.40 mmol) de fenol junto con 40 mL de metanol. Al adicionar esta disolución se observa que en el matraz se está formando un sólido de color naranja. Una vez adicionada toda la disolución se observa que en el matraz hay una disolución de color marrón junto con un precipitado de color naranja. Se deja la mezcla en agitación durante 25 min. Pasado ese tiempo se filtra el sólido y se lava con agua. El sólido naranja obtenido se recristaliza en una mezcla EtOH/H<sub>2</sub>O 1:3, y después de filtra.

## Parte experimental

Rendimiento: 7.48 g (42.05%).

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.58 (br, 1H, -OH), 6.98 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.95 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.97 d (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 8.37 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

### 6.2.4. Síntesis de 1-(4-((10-bromodecil)oxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno.



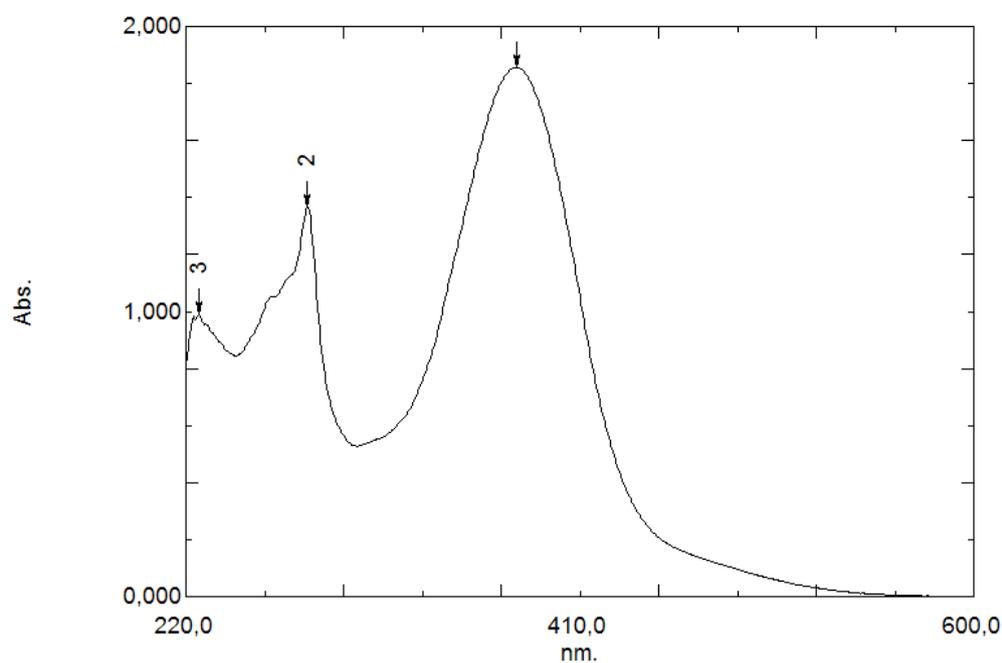
En un matraz se depositan 7.02g (23.55 mmol) de dibromodecano, 5.55g (39.64 mmol) de carbonato potásico y 5.10g (20.93 mmol) del azo compuesto. Todo ello se disuelve en 50 mL de acetona y se añade una punta de espátula de yoduro potásico a modo de catalizador. Se deja la mezcla en agitación durante 48h a una temperatura de 75 °C. Pasado ese tiempo se obtiene una disolución de color naranja intenso con un sólido oscuro en ella. Se evapora el disolvente llevando a sequedad la disolución, y el sólido marrón obtenido se disuelve en diclorometano. Posteriormente se filtra ya que posee un sólido correspondiente al carbonato que se ha añadido en exceso. Una vez filtrado se concentra la disolución en el rotavapor y se añade pentano poco a poco para formar dos fases. Cuando se han añadido 30 mL de pentano se observa que empieza a precipitar un sólido naranja. Se deja la mezcla en el congelador (-

18°C) durante 12h. Pasado ese tiempo se filtra la disolución, obteniendo 1.29g de un sólido naranja correspondiente al producto deseado.

Rendimiento: 1.29 g (13.30%)

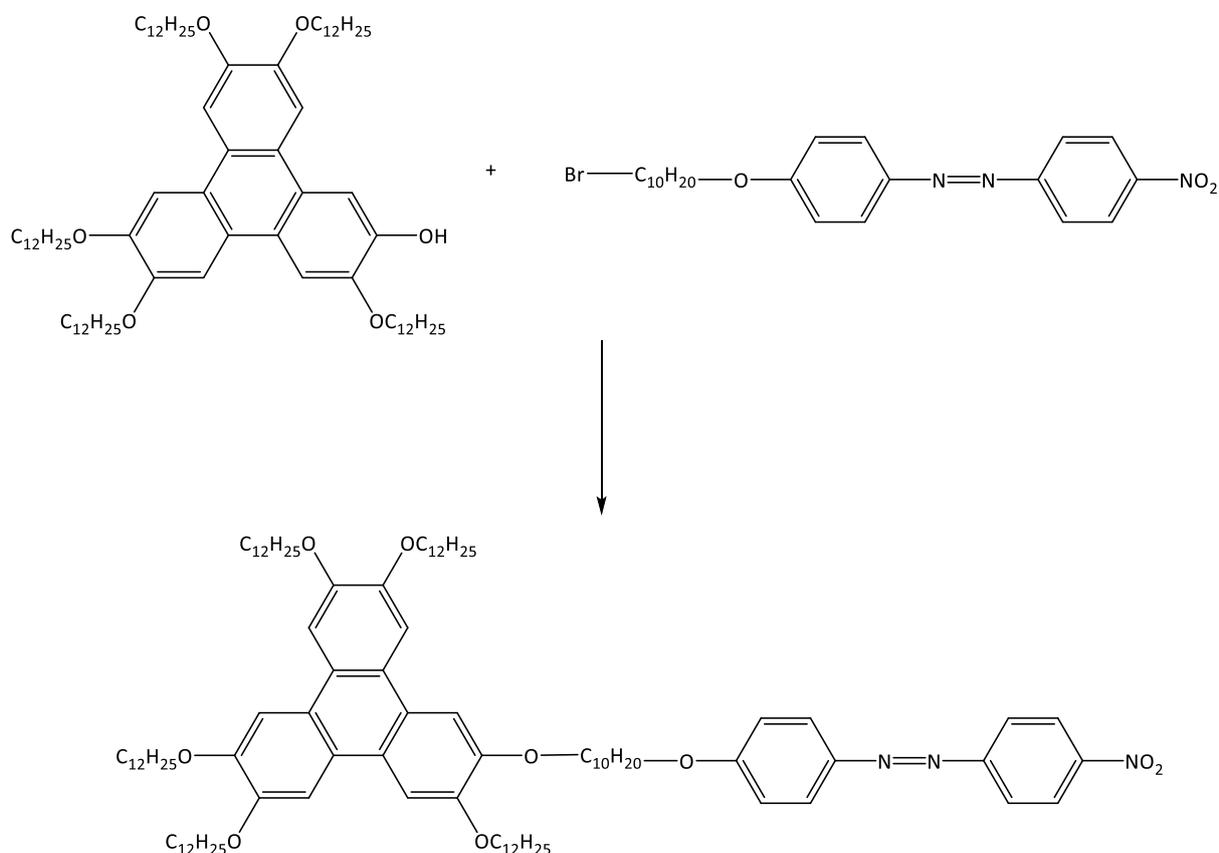
RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.32-1.37 (m, 12H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.85 (ddt,  $^3J_{\text{HH}}=7.4\text{Hz}$ , 4H,  $-\text{CH}_2$ ), 3.41 (t,  $^3J_{\text{HH}}=6.8\text{Hz}$ , 2H,  $-\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 4.07 (t,  $^3J_{\text{HH}}=6.5\text{Hz}$ , 2H,  $\text{O-CH}_2$ ), 7.03 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.95 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ) y 7.97 d (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 8.36 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9.0\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

UV-vis en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (nm;  $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 380 (17846), 279 (13144), 226 (9518).



## Parte experimental

### 6.2.5. Acoplamiento del precursor con el grupo azo y el derivado de trifenileno.



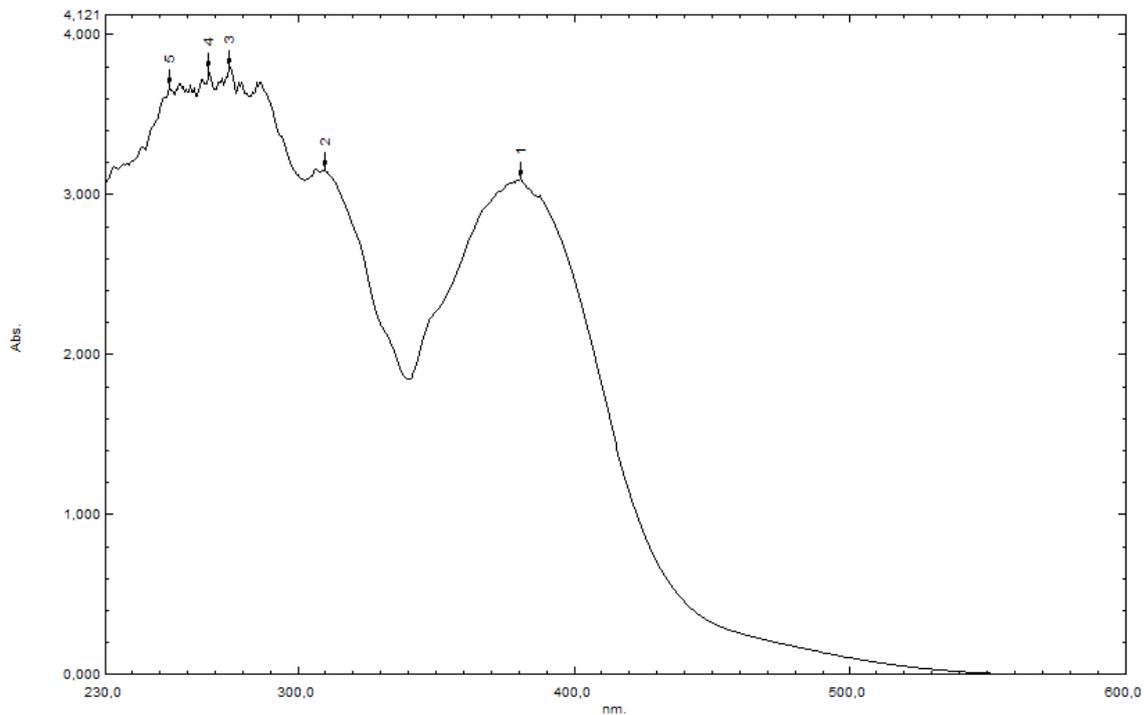
Sobre un matraz de dos bocas se depositan 0.22g (0.19 mmol) de monohidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno, 0.70g (1.51 mmol) de 1-(4-((10-bromodecil)oxi)fenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno, y 0.17g (1.23 mmol) de carbonato potásico. Se genera atmósfera inerte. Posteriormente se añaden 20 mL de butanona. Se deja en agitación 12h a una temperatura de 100 °C. Pasado ese tiempo se obtiene una disolución de color marrón. La disolución se lava con 25mL de agua y posteriormente se realiza una extracción líquido-líquido con diclorometano (4 x 10mL). La fase orgánica se separa, se seca con sulfato magnésico anhidro, y se evapora el disolvente en el rotavapor, obteniendo un sólido viscoso de color negro que indica mezcla de compuestos. Se realiza una purificación en columna, empleando como fase estacionaria sílica gel y como fase móvil un gradiente hexano/diclorometano, comenzando con una relación 2:1, posteriormente una relación 1:1, y para finalizar se emplea únicamente diclorometano. Se obtuvieron dos fracciones la primera correspondiente al reactivo bromado que se había introducido en exceso y la segunda correspondiente al producto deseado

(compuesto **1**). Se secan ambas fracciones obteniendo en ambos casos un sólido de color naranja.

Rendimiento: 0.22g (41.10%)

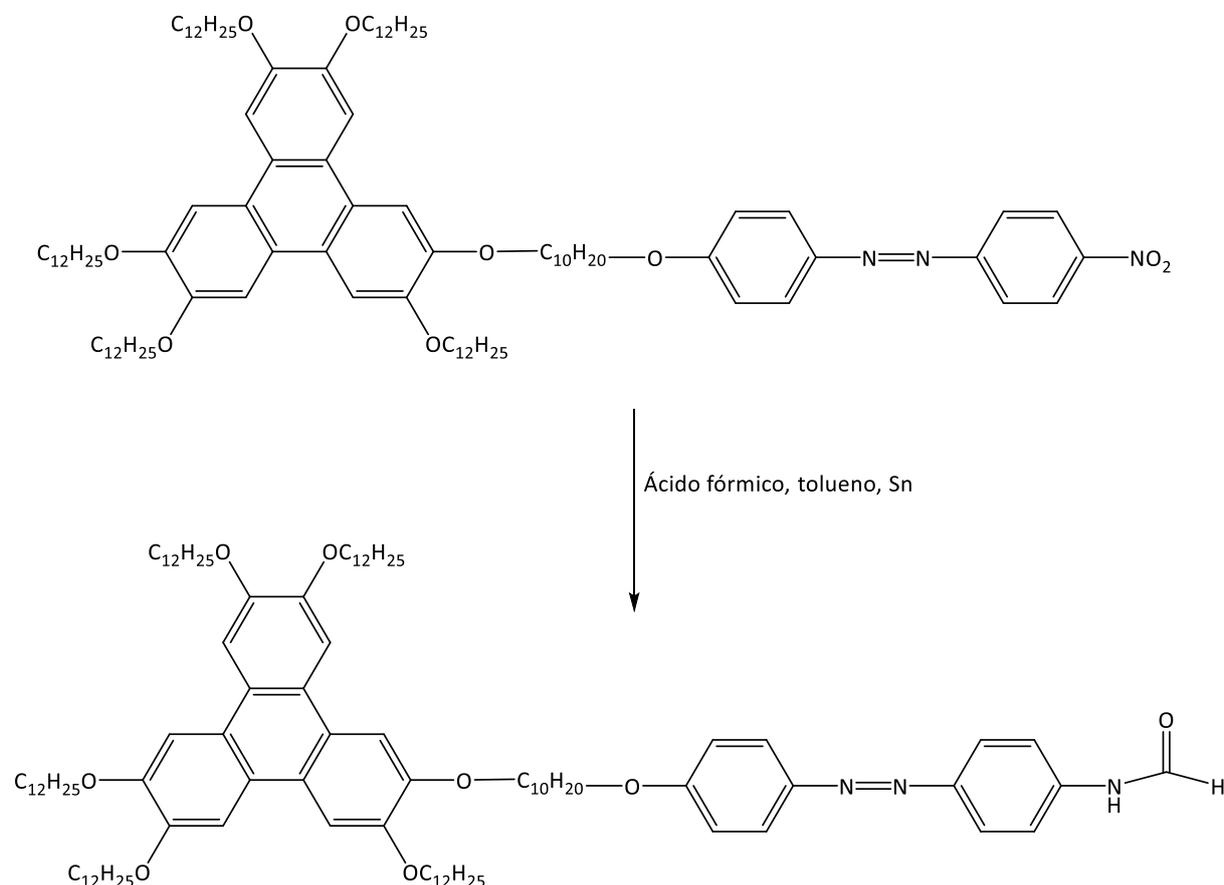
RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.89 (t,  $^3J_{\text{HH}}=6.8$  Hz, 15H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.28-1.33 (m, 90H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.57-1.59 (m, 12H,  $-\text{CH}_2$ ), 1.90-1.92 (m, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 1.95-1.97 (m, 12H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 4.04 (t,  $^3J_{\text{HH}}=6.5$  Hz, 2H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 4.22 (t,  $^3J_{\text{HH}}=6.8$  Hz, 12H,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ), 7.01 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.83 (br, 6H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.95 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 7.97 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ), 8.35 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{AR}}$ ).

UV-vis en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (nm;  $\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 381 (23922), 310 (24409), 275 (29385), 268 (29214), 253 (28394).



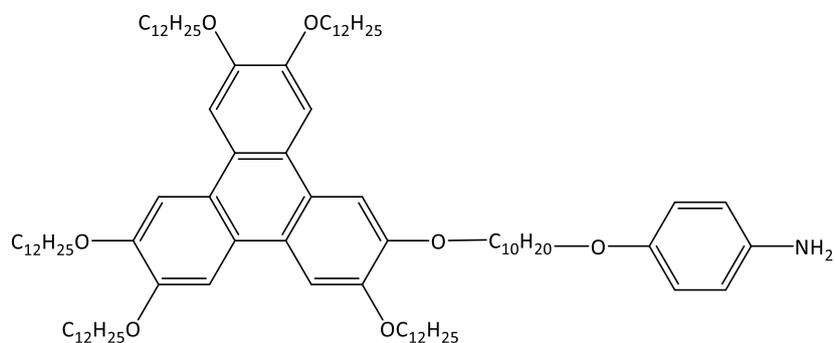
### 6.2.6. Pruebas para funcionalizar el compuesto **1** con un grupo isocianuro.

#### PRUEBA 1: REDUCCIÓN Y FORMILACIÓN.

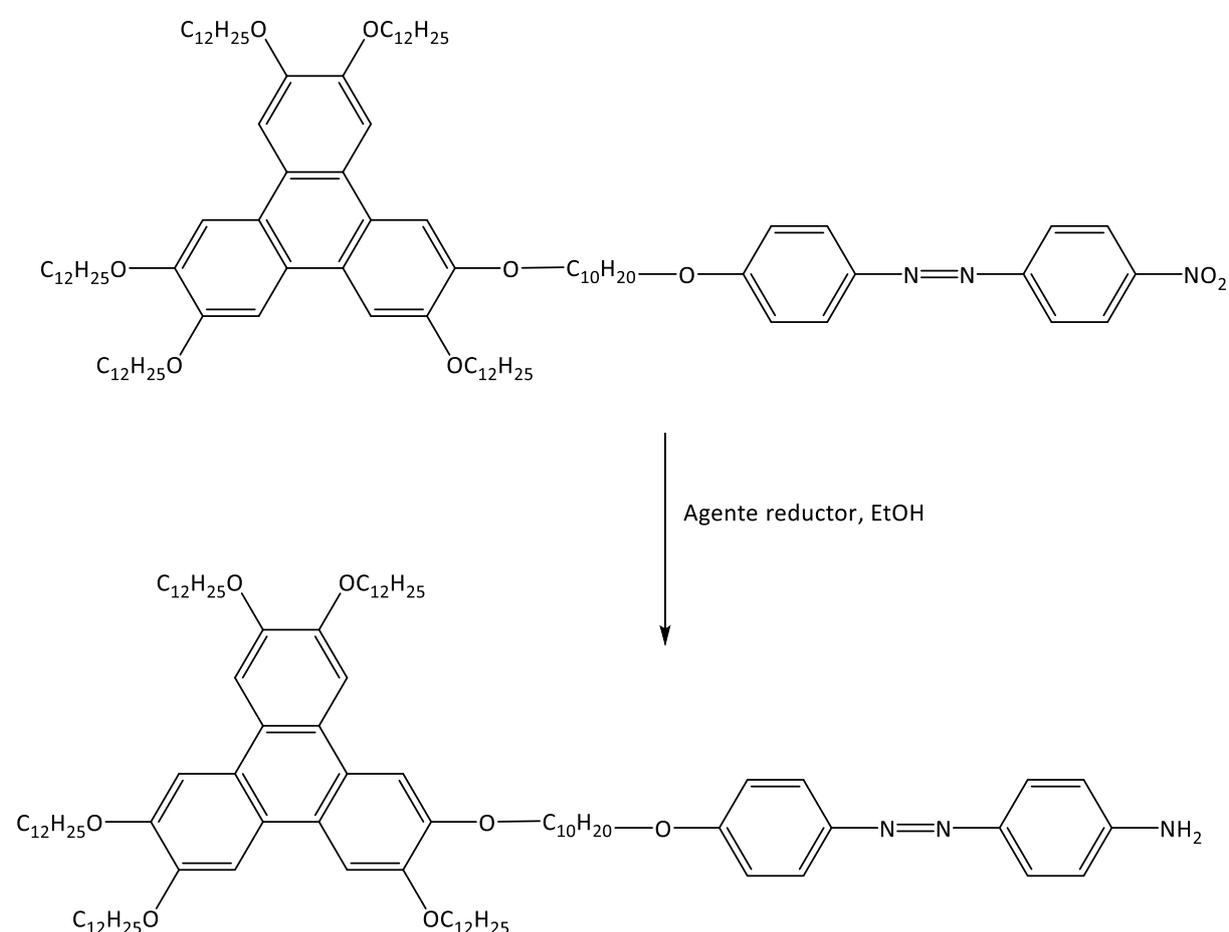


En un matraz se depositan 0.12 g (0.08 mmol) del compuesto **1**, 0.37g (3.11 mmol) de estaño en polvo, 20 mL de tolueno a modo de disolvente y 24 mL (636.11 mmol) de ácido fórmico. Se deja la mezcla en agitación durante 3h a una temperatura de 130 °C. Pasado ese tiempo se tiene una disolución de color claro con un sólido blanco en suspensión. Se deja reposar la mezcla y se extrae la fase del tolueno. Esta fase se lava con agua (2 x 30mL), se recogen las fases orgánicas y se secan con sulfato de magnesio anhidro. Posteriormente se evapora el disolvente en el rotavapor obteniendo 0.13g de un sólido amarillo claro. La pérdida de color indica que previsiblemente se haya roto el compuesto por el grupo azo, ya que, generalmente, la mayor parte de los compuestos que poseen este grupo funcional se caracterizan por poseer una coloración intensa. Como se ha comentado en el apartado de *Resultados y discusión* el estaño ha reducido el azo a un grupo amino, de tal manera que el compuesto que se obtuvo

en la reacción es el 4-((10-((3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenilen-2-yl)oxi)decil)oxi)anilina.



### PRUEBA 2: REDUCCIÓN A LA AMINA.



### EMPLEANDO CLORURO DE ESTAÑO COMO AGENTE REDUCTOR:

Se depositan 0.10 g (0.06 mmol) del compuesto **1** y 0.04 g (0.21 mmol) de cloruro de estaño en un matraz, a continuación, se añaden unos mililitros de etanol y se deja la mezcla a reflujo a una temperatura de 80 °C durante 12h. Pasado ese tiempo, se tiene una disolución de color

## Parte experimental

naranja. Se evapora el disolvente en el rotavapor. El residuo obtenido se lava en una disolución de hidrogeno carbonato sódico. Posteriormente se realiza una extracción líquido-líquido con diclorometano. Se juntan las fases orgánicas y se secan con sulfato de magnesio anhidro. Se evapora el diclorometano en el rotavapor y se obtiene un sólido de color naranja claro. A través del RMN de  $^1\text{H}$  obtenido del compuesto se puede afirmar que se ha roto por el azo, como en el caso anterior.

### EMPLEANDO SULFURO DE SODIO NONAHIDRATADO.

Se depositan 0.77 g (0.50 mmol) del compuesto **1** en un matraz y se disuelven empleando etanol. Se disuelven 9.32 g (38.80 mmol) de sulfuro de sodio nonahidratado en agua y se añade la disolución acuosa en el matraz. La mezcla de color naranja se deja en agitación a 80 °C durante 6h. Pasado ese tiempo se observa que en la disolución se ha formado un sólido de color naranja oscuro. Se filtra el sólido y se lava. Se caracteriza mediante RMN de  $^1\text{H}$  y se observa que no es el compuesto inicial ni el compuesto esperado.

## 7. BIBLIOGRAFÍA.

---

1. Tschierske, C. & Photinos, D. J. Biaxial nematic phases. *J. Mater. Chem.* **20**, 4263 (2010).
2. Chandrasekhar, S. (Sivaramakrishna). *Liquid crystals*. (Cambridge University Press, 1992).
3. Andrienko, D. Introduction to liquid crystals. *J. Mol. Liq.* 1–32 (2018). doi:10.1016/j.molliq.2018.01.175
4. Tschierske, C. Development of structural complexity by liquid-crystal self-assembly. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 8828–8878 (2013).
5. Bahadur, B. *Liquid crystals : applications and uses*. (World scientific, 1990).
6. Wöhrle, T. *et al.* Discotic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **116**, 1139–1241 (2016).
7. Chico, R. Tesis Doctoral. (Universidad de Valladolid, 2013).
8. Zhang, W. *et al.* 2D Organic Superlattice Promoted via Combined Action of  $\pi$ - $\pi$  Stacking and Dipole-Dipole Interaction in Discotic Liquid Crystals. *J. Phys. Chem. B* **121**, 7519–7525 (2017).
9. Z.F. Liu, K. Hashimoto, A. F. Photoelectrochemical information storage using an azobenzene derivative. *Nature* **347**, 658 (1990).
10. I. Willner, S. Rubin, A. R. Photoregulation of papain activity through anchoring photochromic azo groups to the enzyme backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3321 (1991).
11. J. García-Amorós, D. V. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. *Beilstein J. Org. Chem.* **8**, 1003 (2012).
12. T. Ikeda, O. T. Optical switching and image storage by means of azobenzene liquid-crystal films. *Science (80-. )*. **268**, 1873 (1995).
13. J. Arias, M. Bardají, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, J. Etxebarria. Azo isocyanide gold(II) liquid crystals, highly birefringent and photosensitive in the mesophase. *Inorg. Chem.*

## Bibliografía

- 48**, 6205–6210 (2009).
14. M. J. Baena, P. Espinet, C. L. Folcia, J. Ortega, J. E. Photoisomerizable Metallomesogens and Soft Crystals Based on Orthopalladated Complexes. **49**, 8904–8913 (2010).
  15. Chávez, G., Parra, I., Luzardo, M., Bravo, B. & Márquez, N. Caracterización de cristales líquidos por microscopía óptica en sistemas surfactante polietoxilado-alcano-agua. *Quim. Nova* **36**, 1343–1347 (2013).
  16. Polarized Light Microscopy - Soft-Matter. Available at: [http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Polarized\\_Light\\_Microscopy](http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Polarized_Light_Microscopy).
  17. P. J. Naik, D. V. P. and P. S. D. Pelagia Research Library. *Der Chem. Sin.* **4**, 68–72 (2013).
  18. Imrie, C. T., Karasz, F. E. & Attard, G. S. Comparison of the Mesogenic Properties of Monomeric, Dimeric, and Side-Chain Polymeric Liquid Crystals. *Macromolecules* **26**, 545–550 (1993).
  19. Sharpe, A. G. *Química inorgánica*. (Reverté, 1988).
  20. McMurry, J., Rodríguez Pedroza, M. del C., Trujillo Chávez, G. & Lanto Arriola, M. A. *Química orgánica*. (Cengage Learning, 2012).
  21. Ogboji, L., Esezobor, O., Khan, M. & Ogbajilgoli, J. Synthesis of 4,4'-dihydroxyazobenzene and 4'-Dihydroxyphenylazo-2-naphthol from Diazotised aniline and Anthocyanins from *Delonix regia* flower. *Chem. Sci. Int. J.* **20**, 1–5 (2017).
  22. Kamruzzaman, M., Kuwahara, Y., Ogata, T., Ujiie, S. & Kurihara, S. Synthesis, characterization and thermal and photo alignment behavior of polyethylene imines having butyl substituent azobenzene side chain group. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **550**, 134–148 (2011).

## 8. LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS.

---

### FIGURAS:

<i>Figura 1.</i> Diferencia en el orden de las moléculas de un cristal, cristal líquido y líquido isotrópico. .....	2
<i>Figura 2.</i> Variación de los órdenes orientacionales y posicionales en los cristales líquidos. ...	2
<i>Figura 3.</i> Diferencia entre el tipo de molécula y su ordenación en los cristales líquidos calamíticos y discóticos (de izquierda a derecha respectivamente).....	4
<i>Figura 4.</i> Orientación molecular en cristales líquidos nemáticos. ....	5
<i>Figura 5.</i> Orientación molecular en cristales líquidos esmécticos.....	5
<i>Figura 6.</i> Diferente empaquetamiento en los cristales líquidos columnares. a) Ordenado b) Desordenado. ....	6
<i>Figura 7.</i> Molécula de trifenileno con numeración de sus posiciones. ....	6
<i>Figura 8.</i> Isomerización trans/cis de derivados con un grupo funcional azo.....	8
<i>Figura 9.</i> Azo compuestos como cristales líquidos. Isomería cis/trans .....	8
<i>Figura 10.</i> Diferencia en el paso de la luz cuando se disponen de dos polarizadores paralelos (arriba), respecto de cuando se disponen los polarizadores cruzados (abajo). ....	10
<i>Figura 11.</i> Fenómeno de la birrefringencia.....	10
<i>Figura 12.</i> Partes de un microscopio de luz polarizada. <sup>19</sup> .....	11
<i>Figura 13.</i> Partes de un aparato de DSC. ....	12
<i>Figura 14.</i> Hexaalcoxi trifenileno con grupo funcional azo.....	15
<i>Figura 15.</i> Ruta sintética seguida para la obtención del derivado de trifenileno con un grupo amino.....	16
<i>Figura 16.</i> Reacción para la obtención del catecol alquilado.....	16
<i>Figura 17.</i> Trimerización del catecol alquilado. ....	17
<i>Figura 18.</i> Reacción para la obtención de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno. .....	18
<i>Figura 19.</i> Mecanismo de obtención de los cationes NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	18
<i>Figura 20.</i> Mecanismo general de la reacción de sustitución electrófila aromática. ....	19
<i>Figura 21.</i> Posiciones <i>orto</i> (azul) y <i>para</i> (rojo) del hexaalcoxitrifenileno. ....	19

## Listado de figuras y tablas

<i>Figura 22.</i> Obtención de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexa(dodeciloxi)trifenileno.....	20
<i>Figura 23.</i> Reacción de funcionalización del derivado de trifenileno con un grupo azo.....	21
<i>Figura 24.</i> Reacción de obtención de la sal amónica.....	23
<i>Figura 25.</i> Derivado pentaalcoxitrifenileno con un azo derivado en la sexta posición.....	24
<i>Figura 26.</i> Acoplamiento del derivado de trifenileno con el azo derivado.....	24
<i>Figura 27.</i> Reacción de obtención del derivado de boro.....	25
<i>Figura 28.</i> Obtención de 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno a partir de 2,3,6,7,10,11-hexakis(dodeciloxi)trifenileno.....	25
<i>Figura 29.</i> Esquema reactivo para la obtención del precursor que contiene el grupo azo....	26
<i>Figura 30.</i> Obtención del grupo azo.....	26
<i>Figura 31.</i> Reacción de diazoción.....	27
<i>Figura 32.</i> Reacción de acoplamiento de la sal de diazonio con fenol.....	27
<i>Figura 33.</i> Asignación de los hidrógenos correspondientes al sistema AA'XX' del precursor con azo.....	28
<i>Figura 34.</i> Alquilación del precursor con el grupo azo.....	29
<i>Figura 35.</i> Reacción de acoplamiento del derivado de trifenileno con el derivado que posee el grupo azo.....	30
<i>Figura 36.</i> Reacción de reducción y formilación.....	32
<i>Figura 37.</i> Compuesto obtenido en la reacción de reducción y formilación.....	33
<i>Figura 38.</i> Reacción de reducción del nitro a la amina.....	33
<i>Figura 39.</i> Compuestos de los que se ha estudiado sus propiedades de cristal líquido.....	35
<i>Figura 40.</i> Microfotografías del compuesto 1 a 92 °C (izquierda) y a 66 °C (derecha) enfriando desde el líquido isotrópico.....	37
<i>Figura 41.</i> Microfotografías del compuesto 3 a 99 °C (izquierda) y a 53 °C (derecha), enfriando desde líquido isotrópico.....	37
<i>Figura 42.</i> DSC del compuesto 1 a 5 °C/min.....	38
<i>Figura 43.</i> DSC del compuesto 2 a 10 °C/min.....	39
<i>Figura 44.</i> DSC del compuesto 3 a 10 °C/min.....	40
<i>Figura 45.</i> Espectro UV-Vis del compuesto 1 en disolución de diclorometano 10 <sup>-4</sup> M.....	41
<i>Figura 46.</i> Representante típico de los compuestos con grupo azo.....	42
<i>Figura 47.</i> Espectro de absorción de Y (línea sólida más intensa).....	43

*Figura 48.* Espectro de absorción del compuesto 1 (línea sólida más intensa); el resto de espectros que aparecen en la imagen son registrados cada 60 s bajo irradiación. .... 43

*Figura 49.* Espectro de absorción del compuesto 2 (línea sólida más intensa), el resto de espectros registrados cada 60 s bajo irradiación..... 44

*Figura 50.* Variación de la absorbancia a 380 nm medida cada 4s para el compuesto 2. Desde los 20 s se irradia con luz UV de forma continua. .... 45

*Figura 51.* Variación de la absorbancia a 380 nm medida cada 4s para el compuesto 2. Muestra bajo irradiación sólo durante los primeros 20 s..... 46

*Figura 52.* Variación de la absorbancia a 380 nm medida cada 4s para el compuesto 2. Se irradia la muestra a partir de los 16 s (la absorbancia cae), se irradia de forma continua por 16 s y luego se apaga la lámpara durante 16 s (la absorbancia se recupera) y así..... 47

**TABLAS:**

TABLA 1. Tipos de cristales líquidos. .... 3

TABLA 2. Datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos. <sup>a</sup>Datos onset en el primer calentamiento. Cr, Cr': cristal; SA: mesofase esméctica A; M: mesofase sin asignar; I: líquido isótropo. <sup>b</sup>Dato obtenido con el microscopio óptico. .... 36