

TREBALL FI DE GRAU

**SÍNTESI I CHARACTERITZACIÓ DE NOUS
CRISTALLS LÍQUIDS COLUMNARS BASATS EN
CROMÒFORS.**

Maria Pau Garcia Moll

Grau de Química

Facultat de Ciències

Any Acadèmic 2019-20

SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS CRISTALLS LÍQUIDS COLUMNARS BASATS EN CROMÒFORS.

Maria Pau Garcia Moll

Treball de Fi de Grau

Facultat de: Ciències

Universitat de les Illes Balears

Any acadèmic 2019-20

Paraules clau del treball:

Cristalls líquids, autoassemblatge, isoindi, naftalens diimida

Nom del tutor / la tutora del treball: Bartolomé Soberats Reus

Autoritz la Universitat a incloure aquest treball en el repositori institucional per consultar-lo en accés obert i difondre'l en línia, amb finalitats exclusivament acadèmiques i d'investigació

Autor/a		Tutor/a	
Sí	No	Sí	No
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

ÍNDEX

1. Introducció	6
1.1. Cristalls líquids	6
1.2. Cristalls líquids discòtics	8
1.3. Agregats J i H	10
1.4. Organització de molècules en cristalls líquids columnars.	11
1.5. Altres colorants d'interès per a la preparació de cristalls líquids.	12
2. Objectius	15
3. Disseny molecular	16
3.1. Disseny molecular de nous cristalls líquids basats en isoindi	16
3.2. Disseny molecular de nous cristalls líquids basats en naftalens diimides	18
4. Resultats i discussió	20
4.1. Cristalls líquids derivats d'isoindi	
4.1.1. Síntesis del compost 6	20
4.2. Cristalls líquids derivats de NDI	
4.2.1. Síntesis dels compostos 14 i 15	22
5. Conclusions	30
6. Part Experimental	31

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Cristalls líquids

Els cristalls líquids exhibeixen fases intermèdies entre els sòlids cristal·lins i les fases líquides, que flueixen com a líquids però encara posseint algunes propietats físiques característiques dels cristalls. Els materials que presenten fases tan inusuals sovint reben el nom de mesògens, i les fases en les quals poden existir són anomenades mesofases. Els cristalls líquids més coneguts i estudiats són els termotròpics, polimèrics i liotròpics. En funció de la temperatura, dels constituents, de la concentració, o dels substituents els cristalls líquids existeixen en diferents mesofases (nemàtiques, colestèriques, esmèctiques, etc.) amb diferents organitzacions.¹

1.1.1. Estructura química i propietats

La Figura 1 mostra l'estructura química d'un cristall líquid nemàtic.¹ Aquests contenen dues cadenes perifèriques R i R', dos o més anells aromàtics A i A', connectats per grups funcional X.

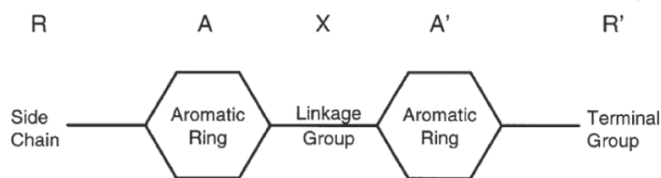


Figura 1. Estructura molecular d'un cristall líquid comú.

Exemples de cadenes laterals (R) i grups terminals (R') són alquils (C_nH_{2n+1}), alcoxi ($C_nH_{2n+1}O$), i altres com aciloxil, alquilcarbonat, alcoxicarbonil, i grups nitro o cianur. Els grups pont entre anells aromàtics (X) poden consistir en enllaços simples o enllaços dobles; estilbè, èster, acetilè, etc. La majoria dels cristalls líquids són derivats del benzè, la resta inclouen els heterocíclics, organometàl·lics, esterols, i algunes sals orgàniques o àcids grassos. Les propietats físiques i òptiques dels cristalls líquids depenen de l'estructura molecular, mentre que la seva estabilitat química ve definida per l'enllaç central. En aquest sentit, els cristalls líquids d'azometina solen ser força inestables, compostos amb èster, azo i azoxi són més estables però bastant susceptibles als canvis d'humitat i temperatura, o a la radiació ultraviolada. Els cristalls líquids amb els dos anells aromàtics units directament per un enllaç simple són els més estables.¹

1.1.2. Classificació dels cristalls líquids: liotròpics, polimèrics i termotròpics

LIOTRÒPICS.

Aquest tipus de cristalls líquids s'obtenen quan un material, amb una estructura molecular adequada, és dissolt (en certes concentracions) en un dissolvent. Els cristalls líquids liotròpics més comuns són aquells formats per aigua i una molècula amfipàtica com sabons, detergents o lípids. En aquests, la variable més important que controla l'existència de la fase líquid cristal·lina és la quantitat de dissolvent (o concentració). Hi ha diverses fases observades als sistemes aigua-molècula amfipàtica on la composició i temperatura són variades; algunes apareixen com a micel·les esfèriques i altres posseeixen estructures ordenades amb una, dues o tres dimensions. Els cristalls líquids liotròpics tenen interès en biologia.¹

¹ I.-C. Khoo, B. E. A. Saleh, *Liquid Crystals*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey United States, 2007.

POLIMÈRICS.

Hi ha tres tipus comuns de cristalls líquids polimèrics caracteritzats per diferents graus de flexibilitat. Tipus vinil (Fig. 2a) és el més flexible, el polímer Dupont Kevlar (Fig. 2b) que és semirígid, i la cadena polipeptídica (Fig. 2c) que és la més rígida.

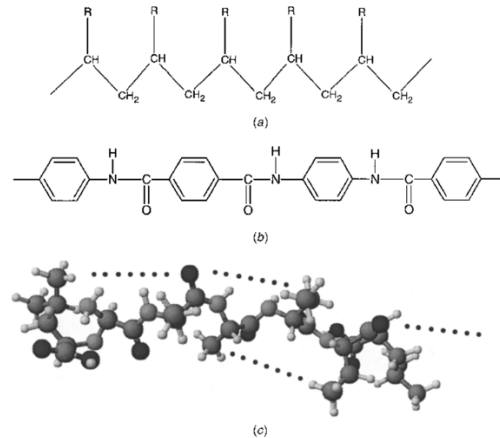


Figura 2. Estructura de tres tipus de cristalls líquids polimèrics: (a) vinil, (b) Dupont Kevlar, (c) cadena polipeptídica.¹

En general, els cristalls líquids polimèrics estan caracteritzats per una major viscositat que els monòmers corresponents, i tenen aplicacions en emmagatzematge òptic o en la fabricació de teixits.

TERMOTRÒPICS.

Aquest tipus de cristalls líquids exhibeixen diferents fases líquid cristal·lines en funció de la temperatura. Els cristalls líquids termotròpics poden formar diferents fases com per exemple: nemàtiques, colestèriques, esmèctiques, columnars, etc.

La figura 3a mostra la disposició col·lectiva d'un cristall líquid tipus nemàtic, on les molècules estan posicionades de forma aleatòria, com en els líquids. No obstant, aquestes molècules estan direccionalment correlacionades, és a dir, estan alineades en una direcció general definida per el vector "n". Els colestèrics s'assemblen als cristalls líquids nemàtics en totes les propietats físiques menys en que les molècules d'aquests tendeixen a alinear-se de forma helicoidal, com es mostra a la figura 3b. Són obtinguts afegint una molècula quiral a un cristall líquid nemàtic.

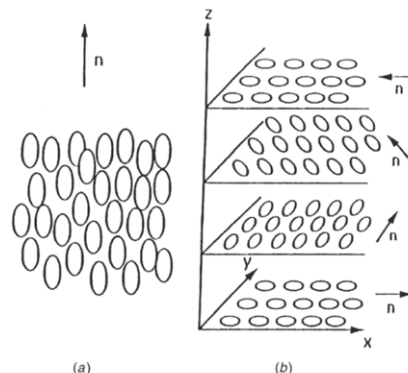


Figura 3. Alineacions moleculars dels cristalls líquids: (a) nemàtics (b) colestèrics.¹

Els cristalls líquids esmèctics, a diferència dels nemàtics, tenen ordre posicional, és a dir, la posició de les molècules està correlacionat amb un patró ordenat. Hi ha algunes subclassificacions del tipus esmèctic d'acord amb els enllaços posicionals i direccionals de la molècula.¹

1.1.3. Classificació dels cristalls líquids segons l'estructura molecular: Calamítics i Discòtics

Les molècules de cristalls líquids són, habitualment, tipus "vareta" (rod-like), on un eix molecular es molt més llarg que els altres dos. Aquest tipus són coneguts com a calamítics. A la figura 4 es presenta un exemple representatiu de molècula que forma cristalls líquids calamítics.

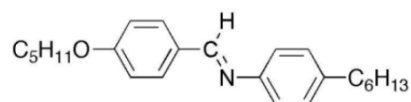


Figura 4. Molècula que forma cristalls líquids calamítics.²

Les molècules en forma de "disc" (disk-like), és a dir, amb un eix molecular molt més curt que els altres dos, també poden formar cristalls líquids, que són coneguts com a discòtics. En aquests també és essencial la rigidesa central de la molècula i, per aquest motiu, el nucli està basat habitualment en benzens, trifenilens o derivats, amb sis o vuit cadenes laterals. A la figura 5 es mostra un exemple representatiu de molècula que forma cristalls líquids discòtics.²

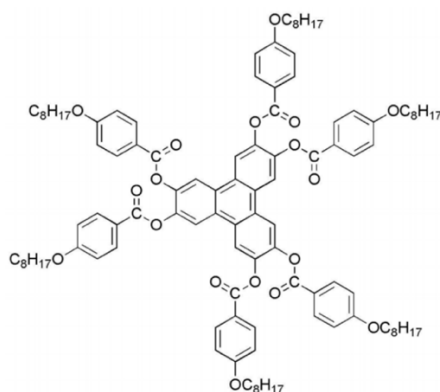


Figura 5. Molècula que forma cristalls líquids discòtics.²

Tant els cristalls líquids calamítics com els discòtics poden donar lloc a cristalls líquids termotròpics o liotròpics.

1.2. Cristalls líquids discòtics

Els cristalls líquids calamítics (rod-like) han estat àmpliament estudiats i han contribuït molt al desenvolupament d'aparells electrònics, com per exemple les pantalles LCD, on són els components principals. En canvi, els homòlegs discòtics (disk-like), llevat d'algunes aplicacions com a pel·lícules de compensació òptica per a pantalles o sensors de gas, encara són objecte d'estudi.³

² P. J. Collings, J. W. Goodby, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, 2nd Edition, Taylor & Francis Group, LLC, **1947**.

³ S. Sergeev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1902-1929.

1.2.1. Apilament columnar

L'apilament dels mesògens en forma de disc en columnes mono dimensionals (1D) és fonamental per a les fases més comuns dels cristalls líquids discòtics. Els mesògens amb els seus nuclis rígids i relativament plans s'autoorganitzen en columnes que exhibeixen només ordre posicional. Això és causat per l'empaquetatge estèric i les interaccions π - π entre els nuclis. Com a resultat de l'alta entropia i el desordre de les cadenes alifàtiques flexibles en la perifèria, es dificulta la formació d'un cristall tridimensional. L'apilament columnar també condueix a la nanosegregació entre les parts rígides centrals i les cadenes flexibles laterals.⁴

Existeixen diferents tipus d'apilament: columnes ordenades (Figura 6a) on els nuclis són equidistants mentre que les cues d'alquil flexibles segueixen desordenades, i columnes desordenades (Figura 6b) amb un apilament irregular dels discs. Totes aquestes columnes no presenten un ordre transicional-1D i, per tant, poden ser considerades com a fluids-1D.⁴

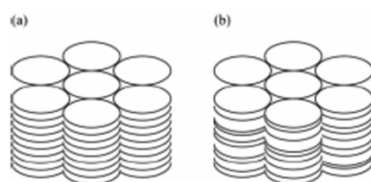


Figura 6. Diferent tipus d'apilament: (a) columnes ordenades, (b) columnes desordenades.⁴

1.2.2. Mesofases dels cristalls líquids discòtics

Com s'ha comentat anteriorment, els cristalls líquids discòtics poden ser termotròpics o liotròpics i, a la vegada, poden formar diferents fases. Les **fases nemàtiques** són les més simples i tan sols compten amb ordre d'orientació de llarg abast. Per als cristalls líquids discòtics es coneixen diferents tipus de fases nemàtiques: nemàtica discòtica, nemàtica quiral o colestèrica, nemàtica columnar i nemàtica lateral.

La mesofase nemàtica discòtica (Figura 7a), està formada per molècules planes simples que posseeixen total llibertat de translació i orientació al voltant dels seus eixos curts principals. No obstant això, els seus eixos llargs estan orientats paral·lels a un pla general. També hi ha una variant quiral de la fase nemàtica discòtica coneguda com la fase colestèrica (Figura 7b) amb estructura helicoidal. La mesofase nemàtica columnar (Figura 7c) està formada per columnes com blocs de construcció. Les columnes s'organitzen paral·leles entre si i, per tant, exhibeixen un ordre posicional de curt abast i orientació de llarg abast. La fase nemàtica lateral (Figura 7d) està construïda d'agregats formats per múltiples mesògens discòtics.⁵

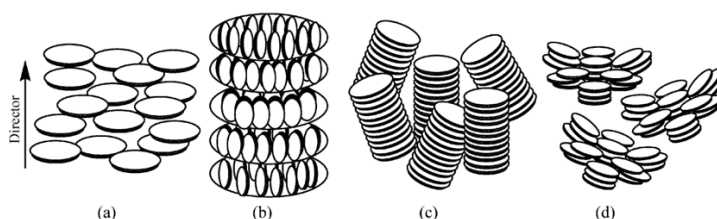


Figura 7. Diferents fases nemàtiques formades per cristalls líquids discòtics: (a) nemàtica discòtica, (b) colestèrica (nemàtica quiral), (c) nemàtica columnar, (d) nemàtica lateral.⁵

⁴ T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J. C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. Giesselmann, S. Laschat, *Chem. Rev.* **2015**, *116*, 1139-1241.

⁵ H. K. Bisoyi, S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 264-285.

En una **mesofase lamel·lar**, els mesògens s'ordenen en capes, com en les fases esmèctiques calamítiques.⁴ No obstant, la ordenació preferencial en els mesògens discòtics consisteix en la formació de columnes que s'ordenen en diferents **fases columnars**. En aquestes fases, les columnes s'ordenen en una xarxa 2D amb els eixos de la columna paral·lels entre si. Depenent de la geometria del empaquetament, es distingeixen les fases hexagonal (Col_h), rectangular (Col_r) o obliqua (Col_{ob}).

1.3. Agregats J i H

Les fases columnars es poden formar a partir de colorants (estructures π -conjugades) i aquests, a la vegada, es poden acoblar de diverses maneres donant lloc als agregats J i H, que presenten propietats diferents.

L'autoassociació en dissolució o a la interfície sòlid-líquid és un fenomen freqüent que es troba en la química dels colorants. Els agregats en solució presenten canvis en la banda d'absorció en comparació amb les espècies monomèriques. A partir dels canvis espectrals, s'han proposat diversos patrons d'agregació.⁶ Els agregats de colorant amb una banda d'absorció estreta que es desplaça cap a una longitud d'ona més llarga (desplaçada batocròmicament) respecte a la banda d'absorció de monòmers i una fluorescència gairebé ressonant s'anomenen **agregats J**. Els agregats amb bandes d'absorció que passen a longitud d'ona més curta (desplaçada hipocròmicament) respecte a la banda de monòmers, en canvi, s'anomenen **agregats H** i exhibeixen, en la majoria dels casos, fluorescència baixa o nul·la.⁷

La diferència entre aquests agregats està en la seva manera d'organitzar-se i d'interaccionar segons la seva posició relativa. Quan les molècules de colorant s'agreguen de manera paral·lela (apilament de pla a pla) es forma un dímer H (disposició tipus sandwich), però si ho fan en disposició de cap a cua (apilament d'extrem a extrem) es formaria un dímer J (Figura 8).

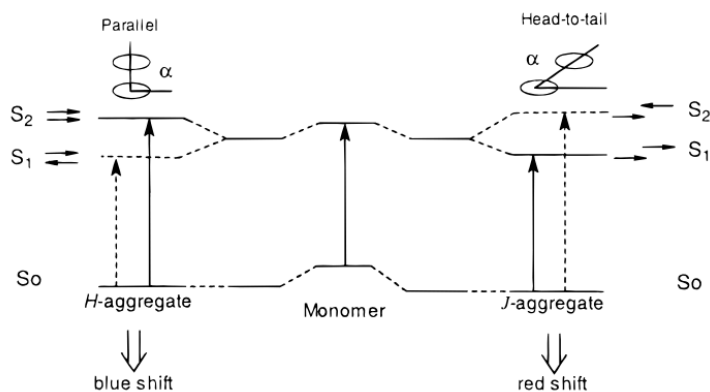


Figura 8. Relació entre la disposició del cromòfor i el desplaçament espectral basat en la teoria de l'excitó molecular.⁸

Segons la teoria del excitó molecular, quan dues molècules s'acosten, els seus orbitals moleculars s'acoblen formant un orbital nou (dels agregats) de diferent energia segons la geometria d'interacció. La taxa de desintegració radiativa és molt diferent per als agregats J i H. Els agregats H tenen transicions més energètiques que els agregats J.

⁶ H. Yao, K. Domoto, T. Isohashi, K. Kimura, *Langmuir*, **2005**, *21*, 1067-1073.

⁷ F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.

⁸ A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973-2012.

1.4. Organització de molècules en cristalls líquids columnars

Els cristalls líquids discòtics que poden autoassemblar-se en piles columnars unidimensionals ordenades en condicions normals formarien agregats del tipus H. Aquests materials són bons candidats per ser utilitzats com a materials de transport de càrrega en dispositius electrònics. La superposició intermolecular π -orbital dins de les piles proporciona propietats conductores als materials que presenten millor mobilitat electrònica que els materials amorfs.⁹

Els colorants de peril·le bisimida (PBI) i els seus derivats han demostrat ser uns materials molt interessants no només per les seves excel·lents propietats fotofísiques i optoelectròniques, sinó també per les seves propietats d'autoassemblatge. Exhibeixen una forta tendència a agregar-se a través d'interaccions π - π i, per tant, poden ser utilitzats per fabricar estructures supramoleculares en estat sòlid i en dissolució.¹⁰

Com passa amb la gran majoria de colorants, els cristalls líquids de PBI solen formar estructures columnars amb disposicions d'empaquetament que no són desitjades per a aplicacions fotòniques a causa de l'acoblament d'excitó de tipus H. No obstant, existeixen alguns PBIs que poden autoassemblar-se amb les superfícies π paral·leles a les columnes, donant lloc a acoblaments J que presentarien aptituds fotòniques (Figura 9).¹¹

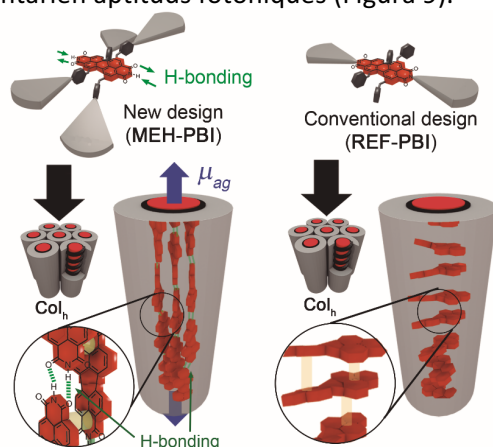


Figura 9. Acoblaments tipus J (esquerra) i tipus H (dreta) en cristalls líquids de PBIs.

En aquets casos les PBIs s'organitzen en estructures helicoidals que poden ser d'una, dues, tres o quatre bris permetent l'acoblament tipus J. Aquestes estructures s'aconsegueixen gràcies a variacions en el disseny molecular dels PBI fenoxi-dendronitzats de tetra-badia amb dos grups N-H en les posicions imida. L'autoassemblatge és impulsat per enllaços d'hidrogen, interaccions π - π desplaçades, nanosegregació i requisits estèrics dels blocs de construcció perifèrics.¹¹

⁹ Z. An, J. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580-2583.

¹⁰ F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, *14*, 1564-1579.

¹¹ S. Herbst, B. Soberats, P. Leowanawat, M. Stolte, M. Lehmann, F. Würthner, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2646.

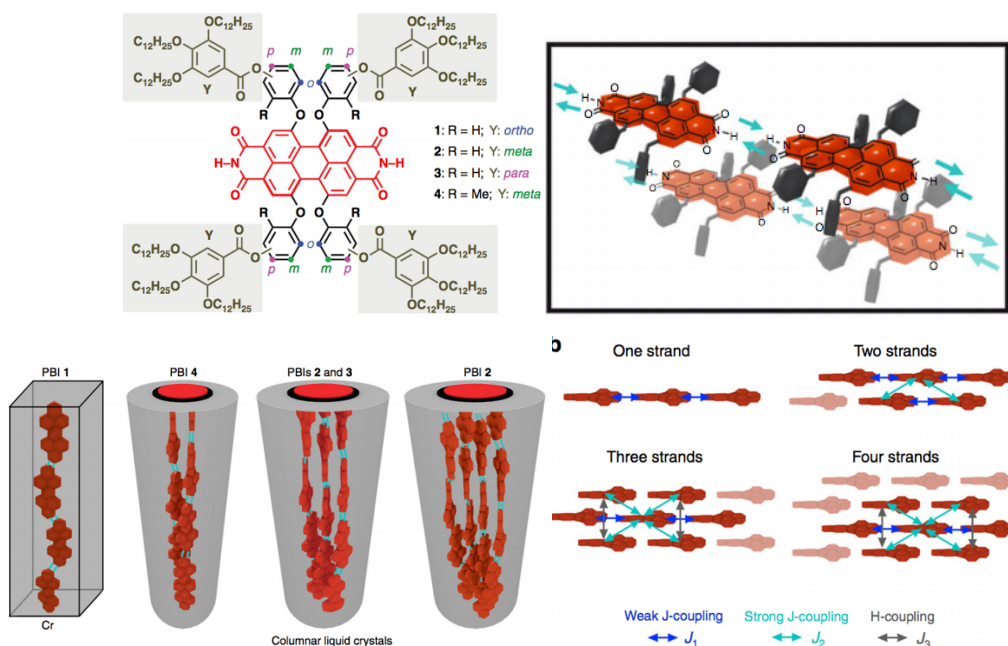


Figura 10. Disseny molecular i autoassemblatge dels compostos PBI 1-4.¹¹

La figura 10 mostra quatre compostos derivats de PBI que varien en la posició dels dendrons (Y), element clau que determina l'estructura d'emalatge respectiva, és a dir, la torsió dels perilens, el grau helicoïdal, i en conseqüència el nombre de bris, depenent del factor estèric.

PBI 1 forma una fase cristal·lina, degut als efectes estèrics dels dendrons a les posicions orto, que impedeixen les interaccions π - π entre PBIs i condueixen a una organització de cadena simple unida per enllaços d'hidrogen $\text{NH}\cdots\text{CO}$. En canvi, PBI 1-4 formen fases líquid cristal·lines, amb diferent nombre de bris depenent del disseny molecular i amb els centres dels PBI orientats paral·lelament amb l'eix columnar.¹¹

1.5. Altres colorants d'interès per a la preparació de cristalls líquids

De tots els colorants que podrien formar cristalls líquids, les naftalens diimides (NDI) i els indis e isoindis són relativament fàcils de preparar i funcionalitzar, i per tant es poden utilitzar per desenvolupar diferents cristalls líquids.¹²

Les NDI són els homòlegs més petits de les rilen diimides (RDI), entre les quals les perilen bisimides (PBI, $n=1$, Figura 11) és la més utilitzada. NDI està composta per un nucli de naftalè que porta en les seves posicions α dos grups imida que retiren electrons, l'àtom de nitrogen dels quals pot ser funcionalitzat per grups alquil o aril R .¹³

¹² M. Al Kobaisi, S. V. Bhosale, K. Latham, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11685-11796.

¹³ S. L. Suraru, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7428-7448.

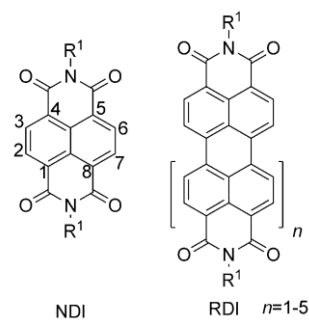


Figura 11. Estructura del NDI i RDI.¹³

A diferència dels PBI, que mostren propietats d'absorció excel·lents, les NDI que no tenen substituents en les posicions 2, 3, 6 i 7, presenten absorció en longituds d'ona menors.¹³ La funcionalització dels àtoms de nitrogen en les posicions imida de NDI ha portat a diverses aplicacions, per exemple, com sals d'anions radicals amb alta conductivitat, com a unitats electroquímiques fàcilment reductibles en fotosistemes artificials, o en estructures supramoleculares.¹³

Amb grups substituents donadors d'electrons al nucli de les NDI a les posicions 2, 3, 6 o 7 (Figura 12) aquests adquireixen una coloració característica.¹⁴ La capacitat dels NDI per canviar de color i les seves propietats redox són unes de les característiques que més atreuen l'atenció. La figura 12 il·lustra com disminueix el "bandgap" HOMO-LUMO mentre que les energies dels nivells HOMO i LUMO augmenten a mesura que s'incrementen els substituents donadors d'electrons al nucli de les NDI.¹⁴

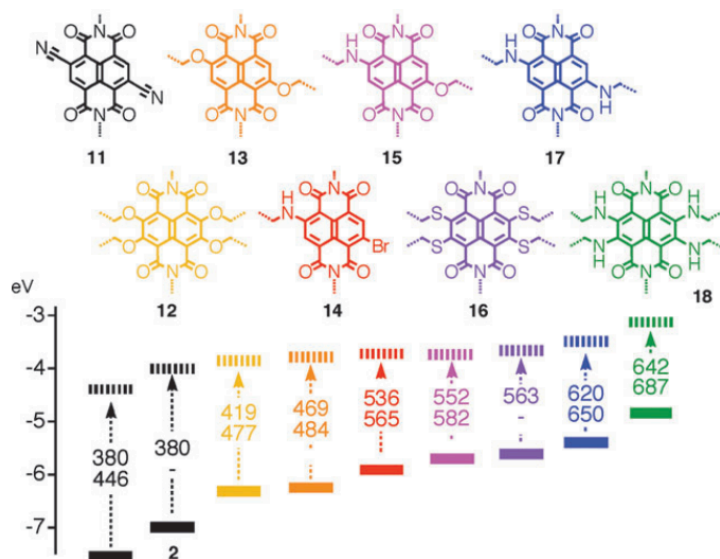


Figura 12. Representació esquemàtica de la influència dels substituents del nucli en els nivells d'energia dels orbitals HOMO-LUMO.¹⁴

¹⁴ N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4225-4237.

Per altre banda, pigments petits com per exemple l'indi i l'isoindi han estat utilitzat per sintetitzar molècules π -conjugades com a semiconductors OFET (transistors d'efecte de camp orgànic). Aquestes molècules es poder organitzar mitjançant un apilament intermolecular proper gràcies a la seva arquitectura coplanària i a les interaccions d'enllaç d'hidrogen degudes a la seva estructura lactama.¹⁵

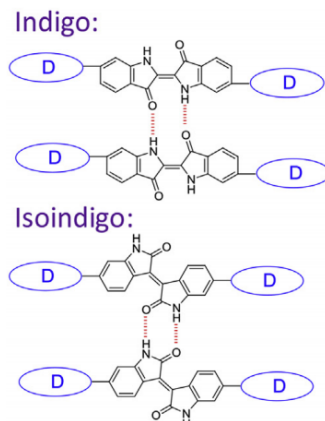


Figura 13. Autoasseblatge de les molècules d'indi i isoindi mitjançant enllaços d'hidrogen.¹⁵

El color d'un colorant en dissolució es caracteritza principalment per la longitud d'ona d'absorció màxima ($\lambda_{\text{màx.}}$), obtinguda experimentalment a partir de l'espectre d'absorció. Els valors de $\lambda_{\text{màx.}}$ per l'indi s'han establert al voltant de 603 nm (color blau), i per a l'isoindi 500 nm (color marró), longituds d'ona llargues per a molècules tan petites.

¹⁵ L. Chunchen, X. Wenzhan, X. Quifan, C. Ping, Y. Lei, H. Fei, C. Yong, *Dyes Pigm.*, **2016**, *125*, 54-63.

2. OBJECTIUS

Els objectius que es volen assolir per a aquest treball són els següents;

- Sintetitzar nous cristalls líquids basats en el colorant isoindi on les superfícies aromàtiques estiguin orientades paral·lelament a l'eix columnar.
- Preparar nous cristalls líquids basats en naftalens diimides funcionalitzades amb amines mesogèniques a les posicions 2 i 6.
- Caracteritzar els compostos sintetitzats mitjançant ^1H -RMN.

3. DISSENY MOLECULAR DE NOUS CRISTALLS LÍQUIDS COLUMNARS BASATS EN CROMÓFORS D'INTERÈS

Inicialment, es va proposar preparar nous cristalls líquids emprant isoindi i, en cas de no ser possible, s'utilitzarien naftalens diimides funcionalitzades amb grups butil i fenil a les posicions imídiques.

3.1. Disseny molecular de nous cristalls líquids derivats d'isoindi

Per tal d'assolir els objectius proposats en aquesta memòria, s'ha fet un disseny de la molècula de *cristall líquid* derivat de l'isoindi **6** (Figura 15).

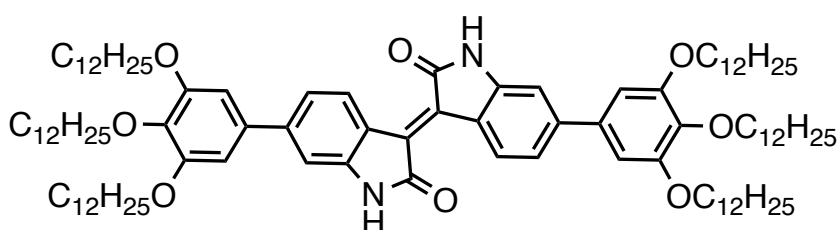


Figura 15. Estructura química del compost **6**.

Per a aquest compost es preveu que els grups NH lliures a les posicions lactama dirigeixin l'autoasseblatge mitjançant interaccions d'enllaç d'H (Figura 16). Aquets grups NH però, proporcionen una gran insolubilitat a la molècula. Per augmentar la solubilitat s'han introduït dos derivats de gal·lat funcionalitzats amb tres cadenes hidrocarbonades, estratègia utilitzada en altres treballs.¹⁶

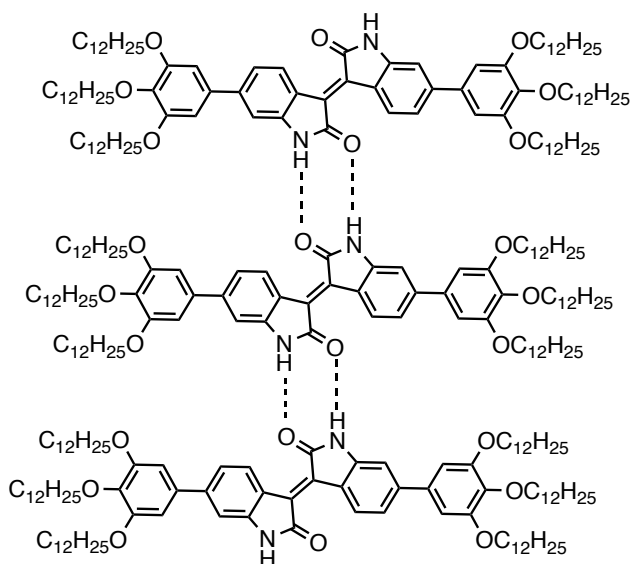
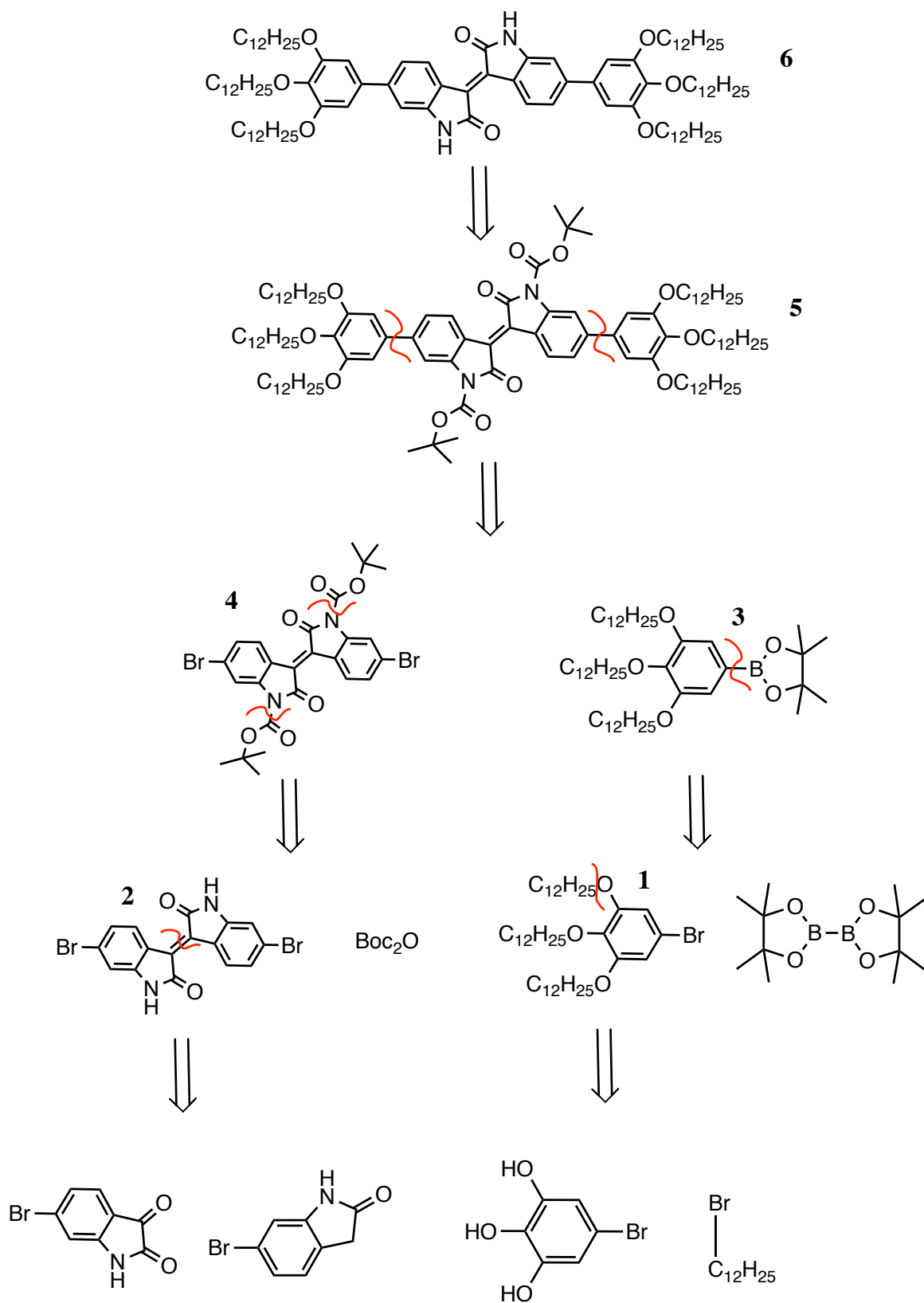


Figura 16. Autoasseblatge del compost **6**.

¹⁶ B. Soberats, M. Hecht, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10771-10774.

L'esquema retrosintètic per preparar el compost **6** es presenta a continuació:



Esquema 1. Esquema retrosintètic per a la síntesis del compost **6**.

3.2. Disseny molecular de cristalls líquids derivats de NDI

A continuació es presenta el disseny molecular de dos *cristalls líquids* derivats de NDI. En el cas del compost **14** les posicions imídiques del NDI estan funcionalitzades amb grups butil, mentre que en el composts **15** s'ha funcionalitzat amb grups fenil. En els dos casos les posicions naftalèniques dels NDI estan funcionalitzades amb grups 3,4,5-trisdodeciloxibenzilamina, conferint solubilitat en dissolvents orgànics i propietats líquido-cristal·lines.

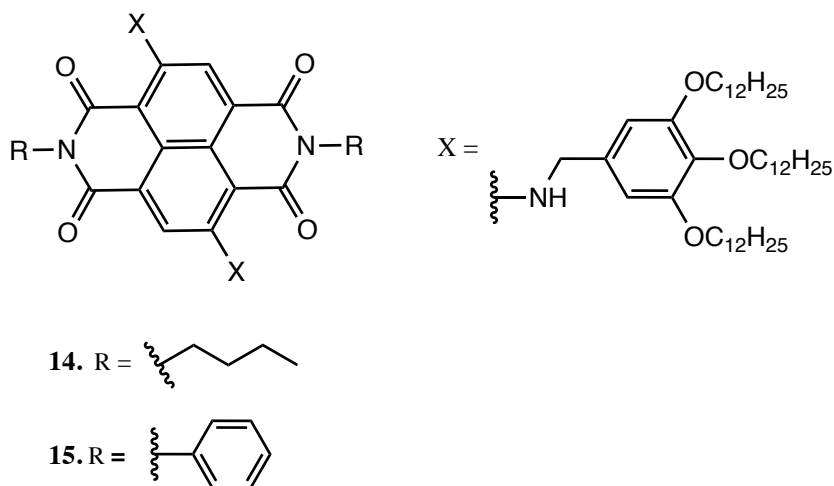
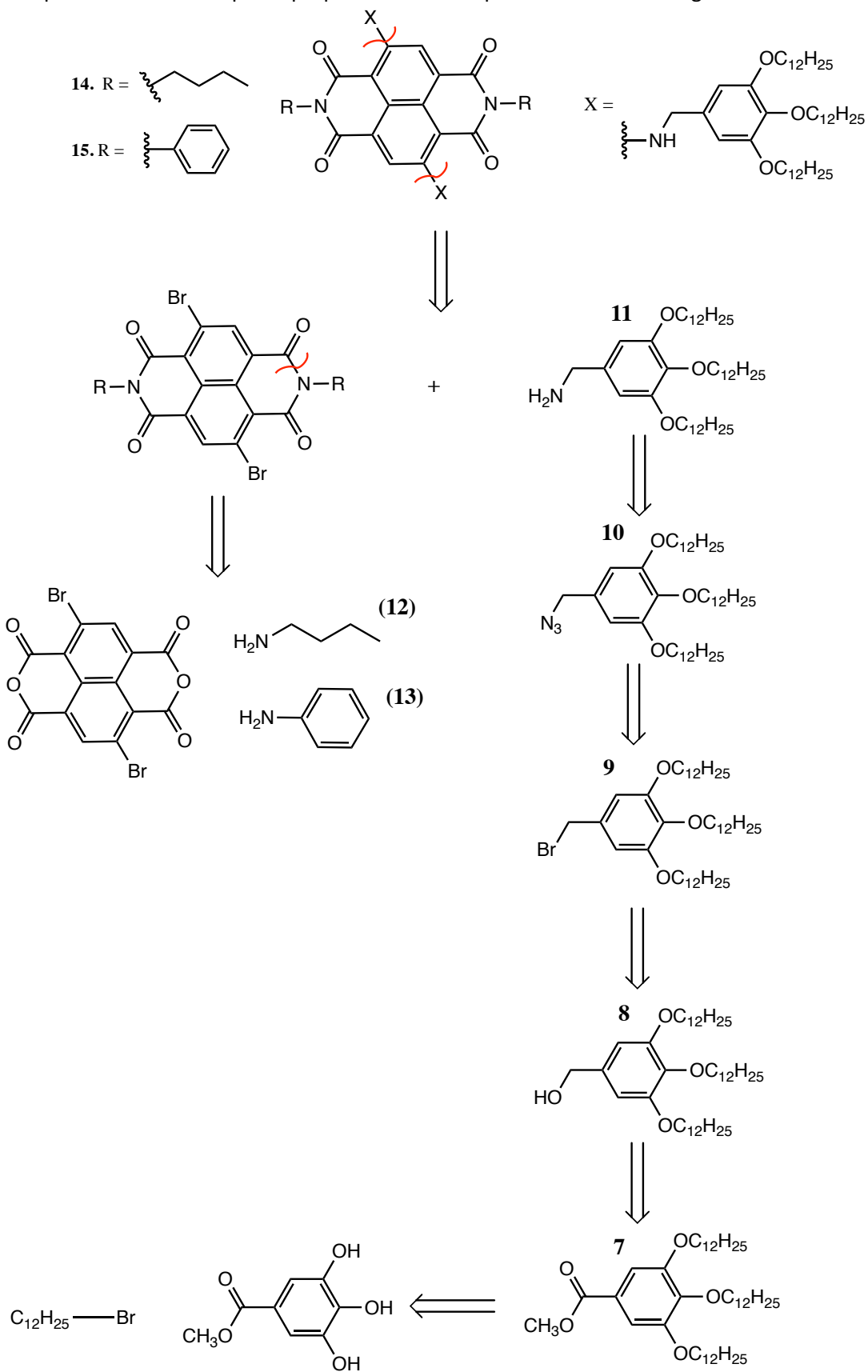


Figura 17. Estructura química dels compostos **13** i **14**

Per a la síntesis d'aquests compostos s'han funcionalitzat NDIs amb grups butil i fenil preparats a partir de butilamina i anilina, respectivament. Les posicions 2 i 6 del cos de la NDI s'han funcionalitzat amb amines benzíliques derivades del gal·lat de metil a les posicions 2,6 naftalèniques provocant una disminució del bandgap HOMO-LUMO i, per tant, s'esperaria que els compostos presentin coloració blava.¹⁴ Per a aquesta molècula l'autoassemblatge està dirigit per interaccions π - π entre els nuclis aromàtics. S'ha de emfatitzar que fins ara no s'han descrit molts cristalls líquids basats en NDI, i en tots aquests, els grups que donen propietats líquido-cristal·lines estan inserits a les posicions imida.¹² En aquest treball s'ha volgut estudiar què passa si aquests dendrons es posen a les posicions 2,6 naftalèniques.

L'esquema retrosintètic per la preparació dels compostos **14** i **15** és el següent:



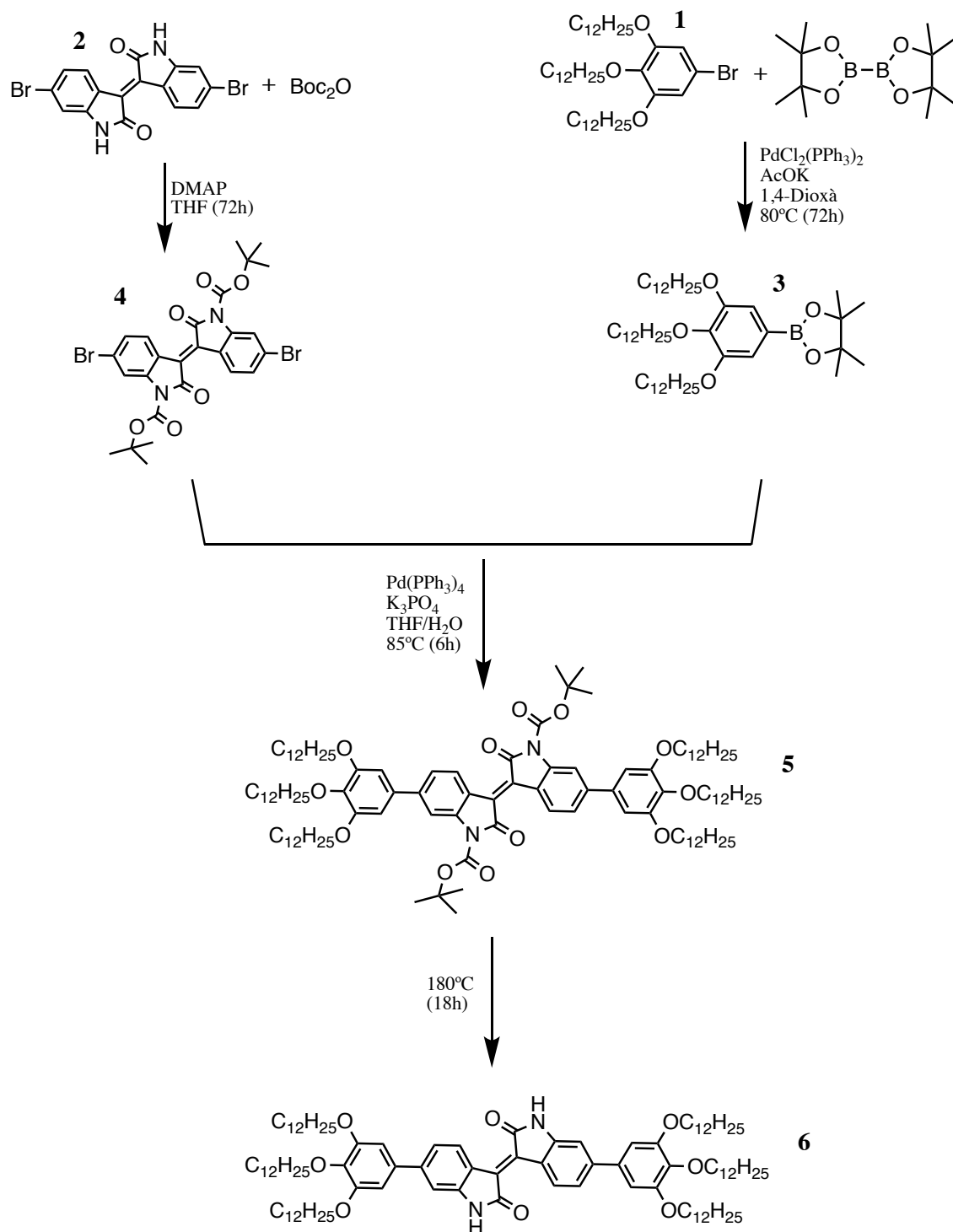
Esquema 2. Esquema retrosintètic per a la síntesis dels compostos **14** i **15**.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1. Cristalls líquids derivats d'isoindi

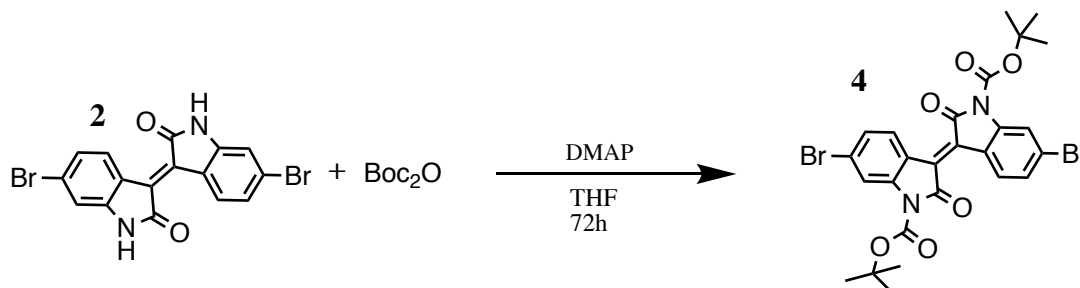
4.1.1. Síntesis del compost 6

Per a l'obtenció d'aquest derivat d'isoindi s'ha proposat l'esquema presentat a continuació:



Esquema 3. Síntesis per a l'obtenció del compost 6.

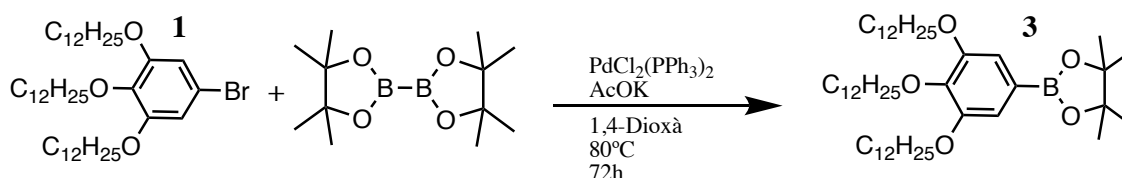
Per a l'obtenció final del compost **6** s'han de preparar de manera paral·lela els composts **3** i **4**. En primera instància, es va preparar el derivat de isondi **4** a partir del 6,6'-dibromisondi. En aquest pas es va realitzar una protecció de les amides del compost **2** (6,6'-dibromisondi) amb di-terbutil di-carbonat (Boc_2O) en tetrahidrofurà (THF) anhidre (esquema 4). Metodologia prèviament descrita.¹⁷



Esquema 4. Síntesis del compost (4).

Per a la preparació del compost **4**, es va dissoldre el compost **2** en THF i, posteriorment, es va addicionar 4-dimetilaminopiridina (DMAP) que actua com a catalitzador activant el Boc_2O , que dissolt en THF va ser afegit gota a gota. La reacció es va deixar amb agitació 72 hores, i tapat amb paper de plata, ja que el compost és fotosensible. Passat aquest temps es va rotaevaporar el dissolvent per obtenir el precipitat de color morat que va ser llavors dispersat en hexà, en el qual es insoluble, per eliminar impureses. Finalment es va filtrar i rentar amb hexà i es va deixar eixugar amb la bomba de buit.

Per altra banda, per a la preparació el compost **3** es va dur a terme una borilació de Miyaura entre el 5-bromo-1,2,3-tridodecilbenzè **1** i el bis(pinacol)diborat en 1,4-dioxà prèviament desgasificat amb argó durant 30 minuts.¹⁸ Es va utilitzar com a catalitzador de pal·ladi el $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i base forta de Lewis l'acetat de potassi (AcOK) per a l'acceleració de la transmetilació. Passades 72h en agitació a 80°C i un cop refredada a temperatura ambient, a la mescla de reacció es van afegir 200 mL d'aigua destil·lada i es van dur a terme quatre extraccions amb 50mL de CHCl_3 . Posteriorment es va realitzar una columna cromatogràfica de sílica (5% EtOAc/n-hexà).



Esquema 5. Síntesis del compost 3.

Lamentablement, no es va obtenir el producte **3** mitjançant aquest procediment, que es va repetir dues vegades. Per aquest motiu, i considerant la poca disponibilitat del producte de partida **1**, es va abandonar la síntesi d'aquests composts. Els motius que poden explicar perquè no ha sortit bé aquesta reacció són una mala desgasificació del 1,4-dioxà o un possible mal estat del bis(pinacol)diborat o catalitzador de pal·ladi (II) utilitzats.

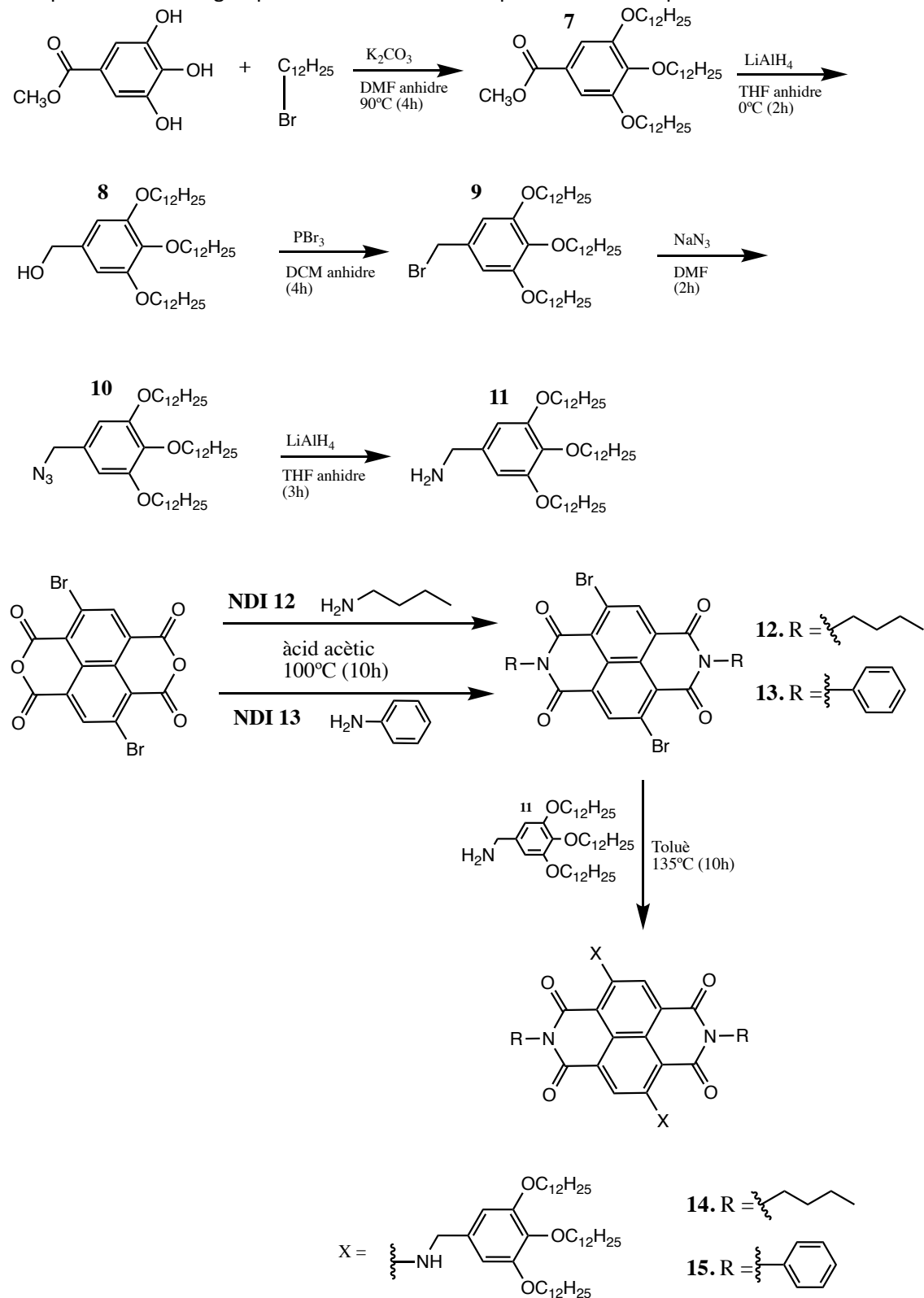
¹⁷ J. Lee, A. R. Han, J. Hong, J. H. Seo, J. H. Oh, C. Yang, *Adv. Func. Mater.*, **2012**, 22, 4128-4138.

¹⁸ H. Maeda, K. Chigusa, T. Sakurai, K. Ohta, S. Uemura, S. Seki, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9224-9233.

4.2. Cristalls líquids derivats de NDI

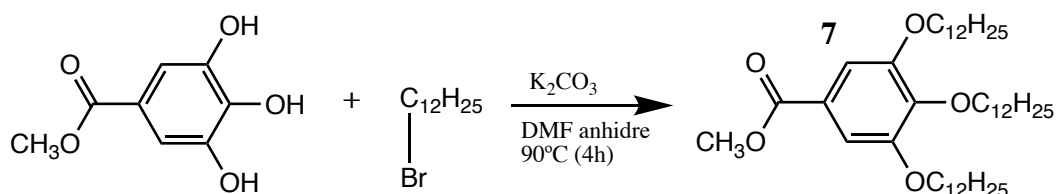
4.2.1. Síntesis dels compostos 14 i 15

L'esquema sintètic següent per a l'obtenció dels compostos **14** i **15** es presenta a continuació:



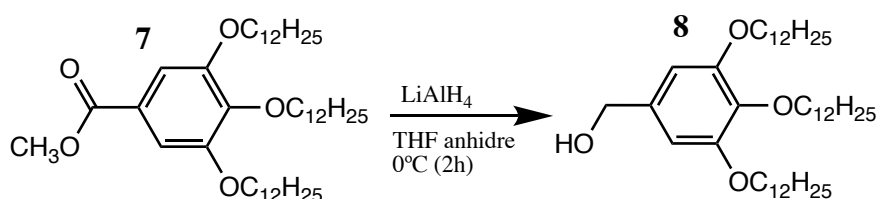
Esquema 6. Síntesis per a l'obtenció del compostos **14** i **15**.

Per a la preparació dels compostos **14** i **15**, es va començar amb la preparació de la benzilamina **11**. En un primer pas, per a l'obtenció del compost **7** es va dur a terme una eterificació triple del 3,4,5-trihidroxibenzoat de metil (gal·lat de metil) utilitzant 1-bromdodecà i carbonat potàssic en dimetilformamida (DMF) anhidre. La mescla de reacció es va deixar en agitació, sota atmosfera inert i a una temperatura de 90°C durant 4 hores. Posteriorment, la mescla de reacció es va deixar refredar fins a temperatura ambient i, a continuació, es va afegir aigua a la mescla de reacció i es va extreure el producte amb acetat d'etil.¹⁹ El cru de reacció va ser recristallitzat dos cops en acetona abans d'obtenir el producte pur, tal com es va poder confirmar mitjançant l'espectre de ¹H-RMN.



Esquema 7. Síntesis del compost **7**.

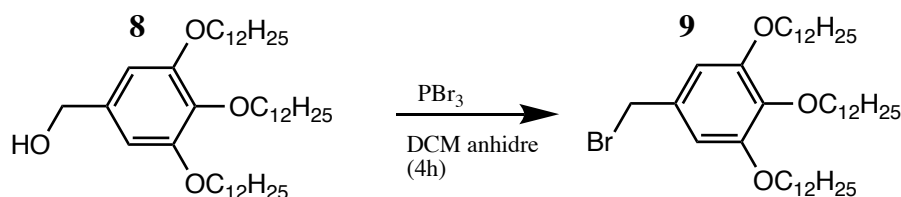
La síntesis del compost **8** es va realitzar mitjançant una reducció del grup èster del compost **7** amb hidrur de liti i alumini en THF anhidre. Es va dissoldre el derivat tridodeciloixibenzè **7** en THF i es va afegir lentament l'hidrur de liti i alumini mentre la reacció estava en agitació. Al ser una reducció amb hidrur es desprèn gas hidrogen per tant la reacció es va dur a terme a la campana d'extracció, utilitzant THF anhidre (per evitar el contacte de l'hidrur amb H₂O). Passades dues hores es va neutralitzar l'excés de l'hidrur que no havia reaccionat utilitzant acetona, metanol i aigua àcida.¹⁹ La correcta obtenció del compost **8** es va comprovar mitjançant espectroscòpia de RMN de protó.



Esquema 8. Síntesis del compost **8**.

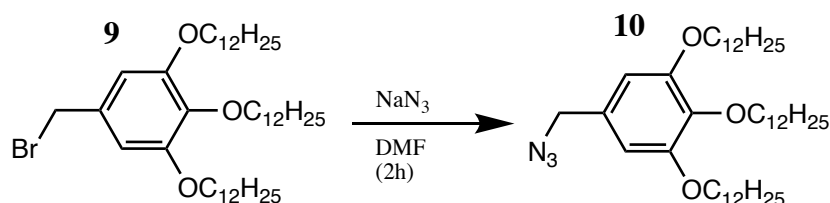
A continuació es va procedir a la preparació del compost **9** mitjançant la bromació del compost **8** utilitzant PBr₃ en diclorometà (DCM) anhidre. Per separat, es va dissoldre el compost **8** i el PBr₃ en DCM, es varen mesclar a una temperatura de 0 °C i es va seguir la evolució de la reacció per capa fina. Per aquest pas es va tenir en compte que el PBr₃ s'hidrolitza amb H₂O, per aquest motiu es va utilitzar DCM anhidre i la reacció es va realitzar en atmosfera inert connectant el flasc de reacció amb un globus amb argó. Al cap de dues hores es va veure, mitjançant cromatografia de capa fina, que s'havia consumit tot el producte de partida i per tant es va procedir a neutralitzar l'excés de PBr₃ utilitzant una dissolució de carbonat de potassi saturada. Per finalitzar, es va rentar la fase orgànica amb una dissolució de NaCl saturada (Brine) i es va assecar amb sulfat de magnesi (MgSO₄). Després la fracció orgànica es va filtrar i rotaevaporar obtenint un cru de reacció que es va recristallitzar en acetona. La obtenció del producte **9** es va comprovar mitjançant ¹H-RMN.¹⁹

¹⁹ B. E. Partridge, L. Wang, D. Sahoo, J. T. Olsen, P. Leowanawat, C. Roche, H. Ferreira, K. J. Reilly, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, R. Graf, H. W. Spiess, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15761-15766.



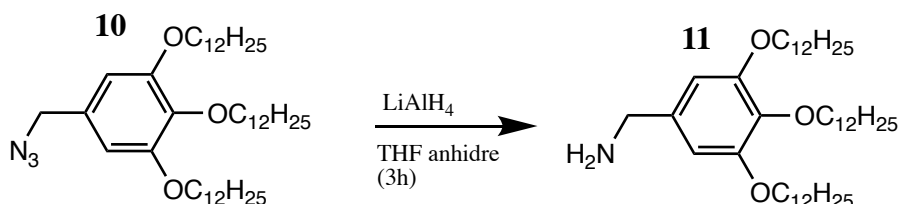
Esquema 9. Síntesis del compost 9.

Per a la síntesis del compost **10** es va realitzar una substitució nucleòfila (S_N2) utilitzant azida de sodi en DMF. Es va mesclar el compost **9** amb azida de sodi (NaN_3) en DMF i la reacció es va deixar amb agitació durant 2 hores. El segon pas va ser afegir aigua destil·lada i el producte es va extreure amb èter. Després es va assecar amb Na_2SO_4 anhidre i finalment es va rotaevaporar i eixugar amb la bomba de buit. Per comprovar la correcta obtenció del compost **10** es va caracteritzar mitjançant $^1\text{H-RNM}$.¹⁹



Esquema 10. Síntesis del compost 10.

Per a l'obtenció del compost **11** es va fer una reducció del grup azida del compost **10**. Es va dissoldre l'hidrur (LiAlH_4) en THF i es va posar en un bany de aigua-gel amb agitació. Després es va afegir gota a gota el compost **10** prèviament dissolt en THF, i la mescla es va deixar en agitació durant 3 hores. Després es varen afegir 2 mL de H_2O / 2 mL NaOH 1M / 2 mL H_2O i es va filtrar amb celita. Per acabar es va rotaevaporar i recristal·litzar en acetona. Per comprovar la correcta obtenció del compost **11** es va caracteritzar mitjançant $^1\text{H-RMN}$.¹⁹

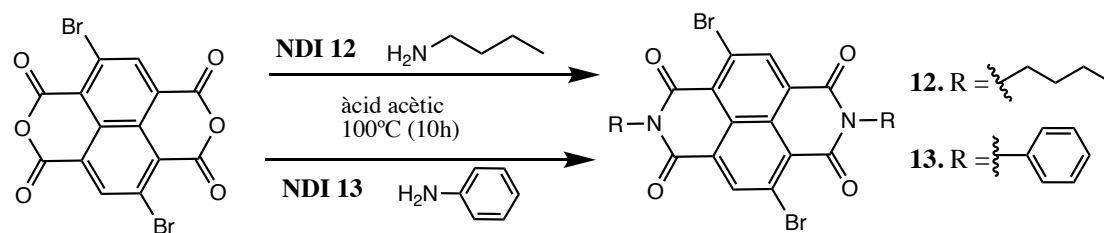


Esquema 11. Síntesis del compost 11.

Per altra banda, els derivats **NDI 12** i **NDI 13** es van preparar mitjançant una substitució nucleòfila a partir del 2,6-dibromonaftalè-1,4,5,8-tetracarboxílic dianhídrid. Es va mesclar aquest compost amb la corresponent amina (n-butilamina en el cas de **NDI 12**²⁰ i anilina en el cas de **NDI 13**²¹) emprant àcid acètic com a dissolvent. La reacció es va deixar en agitació i reflux ($T=100^\circ\text{C}$) tot el vespre. Un cop passat aquest temps, es va filtrar i rentar amb aigua. Es varen analitzar els productes mitjançant $^1\text{H-RMN}$. Per una banda el compost **12** es va obtenir pur, mentre que per al compost **13** es va necessitar repetir el procés de neteja amb aigua ja que presentava restes d'àcid acètic.

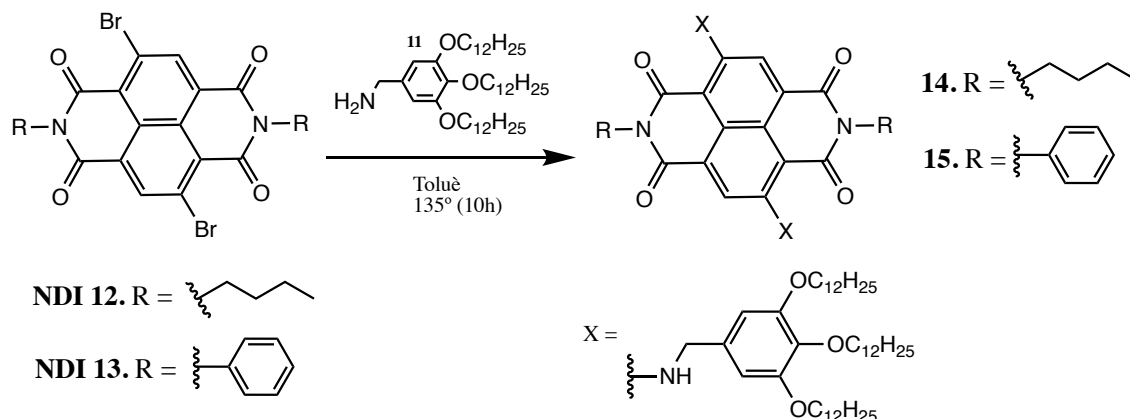
²⁰ L. Xinyu, Z. Weihong, X. Yongshu, L. Xin, G. Yuan, L. Fuyou, T. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8355-8364.

²¹ S. Chopin, F. Chaignon, E. Blart, F. Odobel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4139-4146.



Esquema 12. Síntesis del compostos **12** i **13**.

Per a l'obtenció dels compostos finals **14** i **15** es va dur a terme una substitució nucleòfila aromàtica (S_NA) amb l'amina **11** i els compostos **NDI 12** i **NDI 13**, respectivament.²²



Esquema 13. Síntesis del compostos finals **14** i **15**.

En concret es va fer reaccionar els compostos **NDI 12** i **NDI 13** amb 3 equivalents del compost **11** per tal de obtenir el producte di substituït. Aquesta reacció es va dur a terme en toluè, es va deixar amb agitació i es va encaletir a reflux ($T = 135^{\circ}\text{C}$) tot el vespre. Després es va fer precipitar amb acetona i es va filtrar. A continuació, es varen realitzar capes fines dels respectius crus de reacció del **NDI 12** i del **NDI 13** emprant plaques de sílica en diferents mescleres de n-hexà / diclorometà. El següent esquema mostra el patró obtingut en les cromatografies de capa fina.

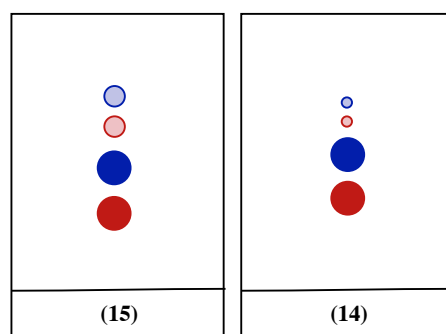


Figura 18. Capes fines sobre sílice gel amb hexà/diclorometà (90:10) per als compostos **14** i **15**.

Gràcies a les capes fines es va detectar la presència de quatre productes per cada cru de reacció dos de blaus y dos de vermells, mentre que en cap moment es va observar el producte de partida que seria de color taronja. Tenint en compte la informació publicada sobre els diferents patrons de substitució de NDIs¹⁴ es va estimar que els productes de coloració blava correspondrien a productes di substituïts mentre que el vermells serien mono substituïts. En principi, es va assumir que el nostre producte era la segona taca blava, que es un producte majoritari en el cru de reacció. Abans de procedir a la separació dels productes es varen realitzar unes proves

²² D. Kumar, K. R. Justin Thomas, C-P. Lee, K-C. Ho, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 779-785.

addicionals per comprovar si algun dels productes observats es formen per la protonació de les amines en contacte amb sílica (medi de les capes fines), que presenta caràcter àcid. Per intentar resoldre aquest problema es va fer un estudi de cromatografia de capa fina sobre alúmina neutra (enlloc de sílica-gel) amb el compost **15** utilitzant n-hexà/diclorometà.

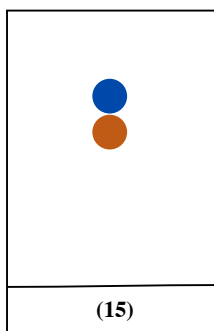


Figura 19. Capa fina sobre alúmina gel amb hexà/diclorometà (50:50) per al compost **15**.

Aquests experiments van mostrar la presència només de dos productes un de blau i un de vermell, per tant, es va decidir realitzar la columna cromatogràfica sobre alúmina neutra utilitzant n-hexà i variant la proporció de diclorometà fins a un 50-60% (v/v). No obstant, aquest procés no va conduir a cap fracció pura del producte, degut a la seva descomposició.

Per al compost **14** es va realitzar un estudi previ de $^1\text{H-NMR}$ per confirmar la presència dels productes mono i di substituït observats a la cromatografia de capa fina. L'espectre $^1\text{H-NMR}$ suggereix la presència de més d'un producte i després d'assignar els senyals vàrem suposar que eren els productes mono i di substituïts, per tant, va ser necessari realitzar una purificació del cru mitjançant columna cromatogràfica per separar-los.

L'espectre es presenta a continuació.

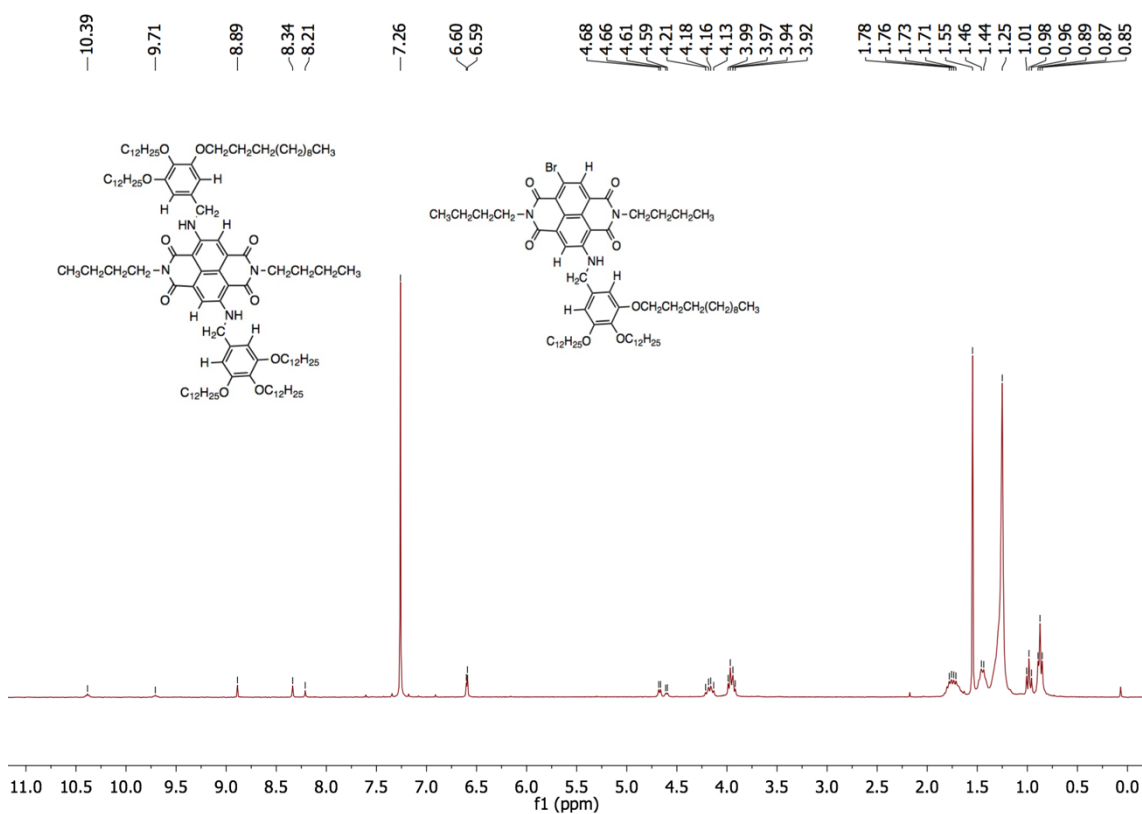
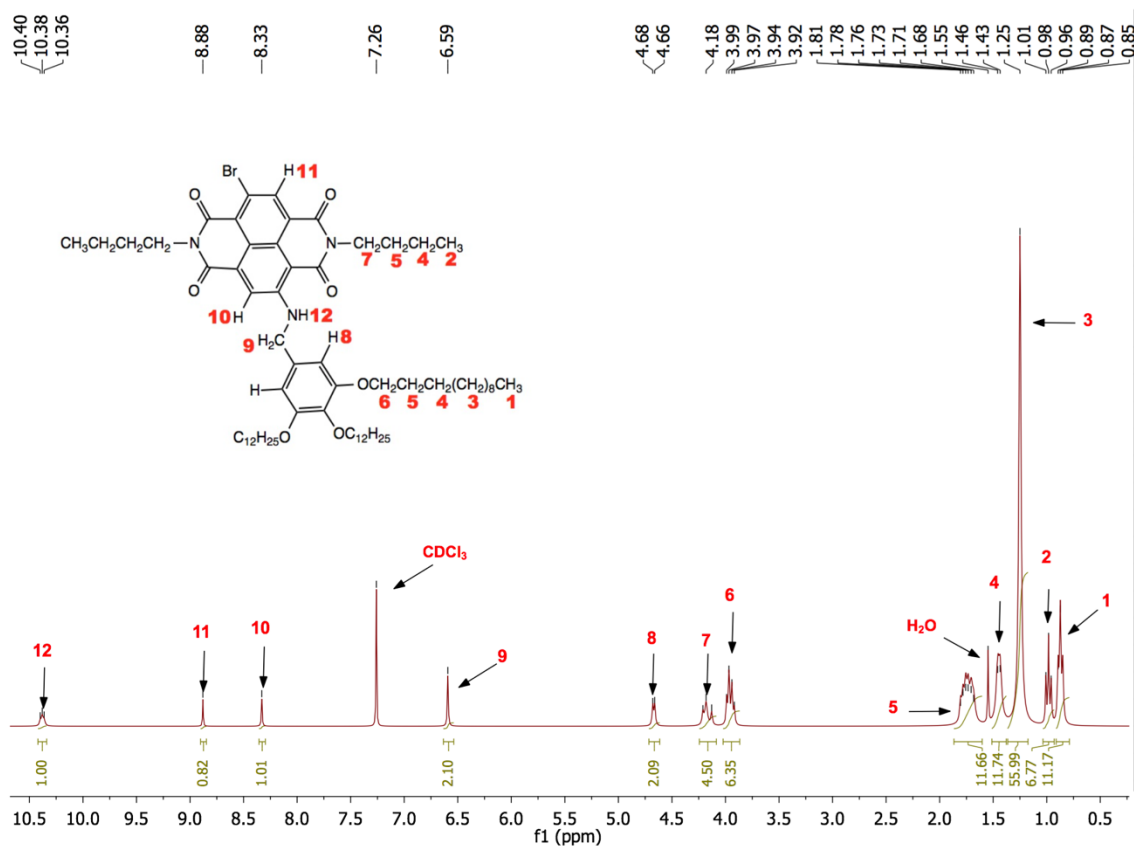


Figura 20. Espectre ¹H-RMN del producte **14**.

Les columnes cromatogràfiques per a la separació del compost **14** es varen dur a terme en sílica gel. En una primera instància es va utilitzar una mescla de n-hexà:diclorometà (90:10) com a mescla eluent, però no es va obtenir una separació òptima dels productes. En una segona columna cromatogràfica utilitzant n-hexà:acetat d'etil (80:20) es va aconseguir separar dues fraccions, una vermella i una blava. L'estudi d'aquestes fraccions es va fer mitjançant ¹H-RMN, utilitzant cloroform deuterat (CDCl₃) com a dissolvent, que es presenten a continuació.



A la figura 21 es mostra l'espectre obtingut de la fracció vermella, on s'observa l'assignació de cada senyal de protó de l'estructura del producte **12** amb una sola entrada de l'amina **11**. L'anàlisi de l'espectre mostra la relació de senyals i les integrals concorda amb el subproducte proposat, i per tant es confirma l'obtenció d'aquest producte pur.

L'altre fracció blava obtinguda després de la separació per columna presentava encara algunes petites impureses. La purificació d'aquest producte es va realitzar mitjançant una precipitació en acetona. L'espectre del producte obtingut després de la purificació es mostra a continuació.

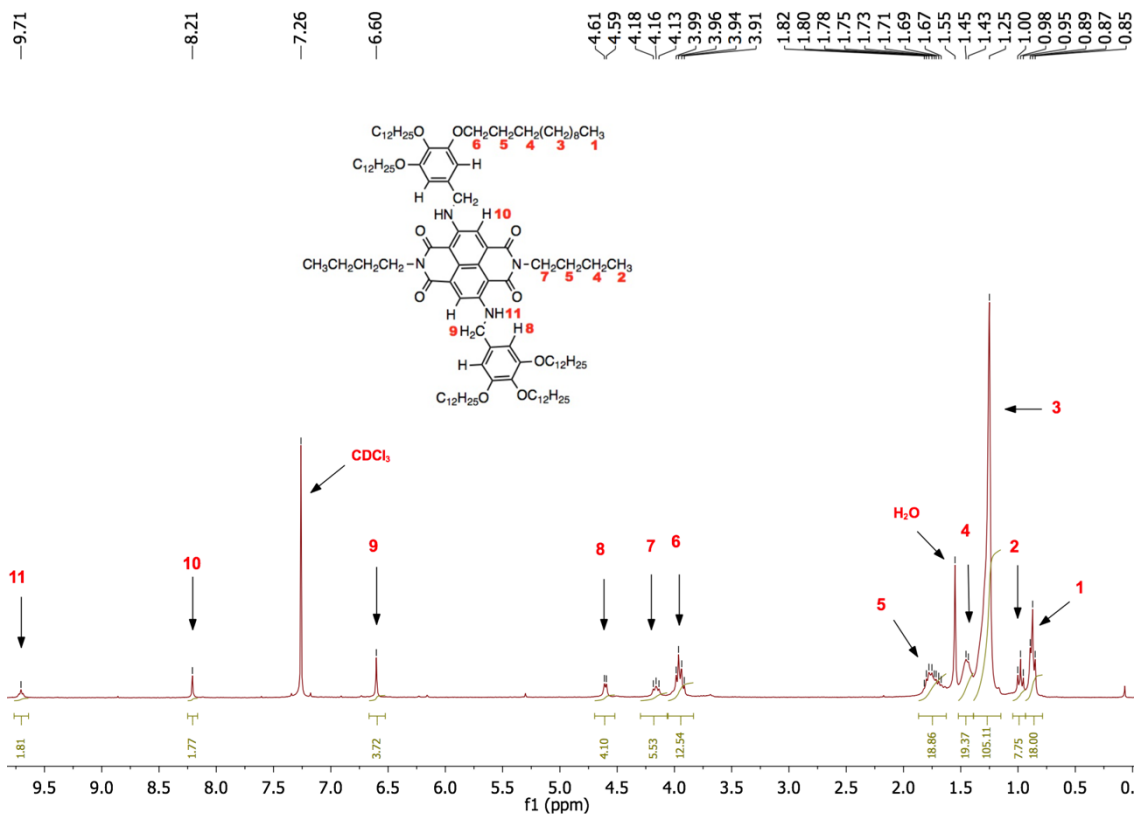


Figura 22. Espectre ^1H -RMN de la fracció blava recristal·litzada.

A la figura 22 es mostra l'espectre ^1H -RMN de la fracció blava després de ser purificada per precipitació en acetona. L'assignació dels pics concorda amb el producte **14** de substituït pur. El producte final presenta una textura de cera, que podria indicar que el compost preparat presentaria propietats líquido-cristal·lines. No obstant, aquests estudis no es van poder realitzar en aquest treball.

5. CONCLUSIONS

- Per a la realització d'aquest treball de fi de grau s'han dut a terme unes 11 reaccions (reduccions, boracions, substitucions nucleòfiles i substitucions nucleòfiles aromàtiques, proteccions amb BOC), on s'han aplicat diferents tècniques d'elaboració i separació de mescles de productes (precipitació, recristal·lització i columnes cromatogràfiques). A més s'han aplicat varies tècniques relacionades amb la manipulació de cromòfors sensibles a la exposició de la llum.
- La síntesis del compost **6** no es va poder dur a terme degut a que no es va poder aconseguir sintetitzar l'intermedi **3**, pas necessari per a la síntesis final.
- El compost **14**, derivat de **NDI 12**, es va obtenir com una mescla de productes mono i di substituïts, que es varen separar amb èxit aconseguint-los purs.
- S'espera que el producte **14** presenti propietats líquido-cristal·lines i per tant es podria utilitzar en un futur per preparar materials funcionals.

6. PART EXPERIMENTAL

A continuació s'expliquen en detall els passos que s'han dut a terme per a la síntesis final dels derivats de NDI **14** i **15**.

- *Síntesis del 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoat de metil **7**:*

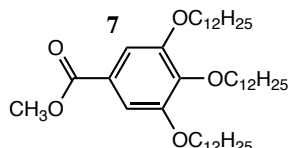


Figura 23. Estructura del compost **7**.

El compost s'ha sintetitzat seguint la metodologia prèviament descrita.¹⁹ Es mesclen, 21,7 g de 1-bromododecà (87 mmol), 4 g de gal·lat de metil (22 mmol), 15 g de carbonat de potassi (K₂CO₃) (108,5 mmol), en aquest ordre, amb 100 mL de DMF anhidre. La mescla de reacció s'agita sota atmosfera inert a 90 °C durant 4 hores. Es deixa refredar i s'afegeixen 100 mL d'aigua. El producte s'extreu amb acetat d'etil (4x30mL) i la fase orgànica es renta amb una dissolució NaCl saturada (3x30mL). La fase orgànica s'asseca amb Na₂SO₄ anhidre, es filtra i es concentra amb el rotavapor. El cru obtingut es recristal·litza amb acetona dues vegades, obtenint un sòlid blanc (11,38 g; 16,5 mmol; 76%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0,88 (t, 9H, CH₃), 1,20-1,26 (m, 48H, CH₂), 1,45 (m, 6H, CH₂), 1,71-1,76 (m, 2H, CH₂), 1,78-1,83 (m, 4H, CH₂), 3,89 (s, 3H, OCH₃), 3,99-4,04 (m, 6H, CH₂OAr), 7,25 (s, 2H, ArH).

- *Síntesis de 3,4,5-Tris(dodeciloxi)fenilmetil alcohol **8**:*

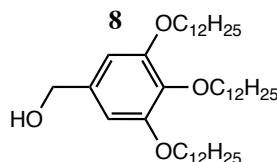


Figura 24. Estructura del compost **8**.

El compost s'ha sintetitzat seguint la metodologia prèviament descrita.¹⁹ S'afegeixen 1,38 g de LiAlH₄ (36 mmol) sobre una dissolució de 10 g del compost **7** (14,5 mmol) en 80 mL de THF anhidre a 0 °C. La mescla de reacció s'agita a temperatura ambient durant tres hores i es neutralitza la reacció afegint 5 mL de acetona, 5 mL de metanol i 5 mL de HCl 1M. La suspensió obtinguda es filtra amb celita i s'elimina el dissolvent mitjançant rotaevaporació. El cru obtingut es recristal·litza amb acetona. S'obté un sòlid blanc (4,08 g; 6,2 mmol; 43%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0,88 (t, 9H, CH₃), 1,26 (m, 54H, (CH₂)₉), 1,74-1,77 (m, 6H, CH₂), 3,95 (m, 6H, CH₂OAr), 4,59 (s, 2H, CH₂ benzílic), 6,56 (s, 2H, Ar-H).

- *Síntesis de 3,4,5-tris(dodeciloxi)fenilmetil bromur 9:*

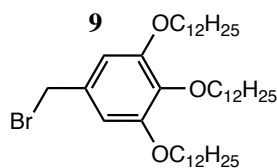


Figura 25. Estructura del compost 9.

El compost s'ha sintetitzat seguint la metodologia prèviament descrita.¹⁹ S'afegeix, gota a gota, una dissolució de 3,35 g de PBr_3 (12,4 mmol) en 20 mL de DCM anhidre, sobre una dissolució de 4,08 g de l'alcohol **8** (6,2 mmol) en 40 mL de DCM anhidre a 0 °C sota atmosfera inert. La mescla de reacció es deixa en agitació durant 4 hores. La mescla es renta amb una dissolució saturada de K_2CO_3 (4x30 mL), 40 mL de dissolució NaCl saturada i llavors la fase orgànica es tracta amb MgSO_4 . La dissolució obtinguda es filtra i es concentra amb el rotavapor i el cru resultant es recristal·litza amb acetona, obtenint un sòlid blanc (1,4 g; 2 mmol; 31%).

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0,88 (t, 9H, CH_3), 1,26-1,84 (m, 60H, $(\text{CH}_2)_{10}$), 3,91-3,98 (m, 6H, CH_2OAr), 4,43 (s, 2H, CH_2 benzílic), 6,57 (s, 2H, Ar-H).

- *Síntesis de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzonitril 10:*

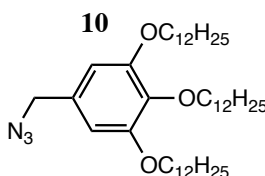


Figura 26. Estructura del compost 10.

Aquest compost s'ha sintetitzat seguint la metodologia prèviament descrita.¹⁹ Es mesclen 1,4 g del compost **9** (2 mmol) i 0,32 g d'azida sòdica (5 mmol) amb 20 mL de DMF. Es deixa en agitació i 80 °C durant 2 hores. La mescla s'aboca sobre 100 mL H_2O i es fan extraccions amb éter dietílic (4x30 mL). La fase orgànica s'asseca amb Na_2SO_4 anhidre i es concentra amb el rotavapor. S'obté un sòlid blanc (1,14 g; 1,7 mmol; 82,5%).

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0,88 (t, 9H, CH_3), 1,26-1,48 (m, 54H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1,60-1,82 (m, 6H, CH_2), 3,92-3,97 (m, 6H, CH_2OAr), 4,24 (s, 2H, CH_2 benzílic), 6,48 (s, 2H, Ar-H).

- *Síntesis de 3,4,5-tris(dodeciloxi)benzoamina 11:*

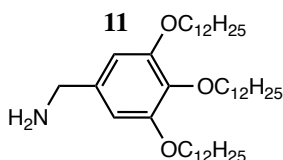


Figura 27. Estructura del compost 11.

Aquest compost s'ha sintetitzat seguint la metodologia prèviament descrita.¹⁹ S'afegeix gota a gota una dissolució de 1,14 g del compost **10** (1,7 mmol) en 10 mL de THF sobre una suspensió de 94 mg de LiAlH_4 (2,5 mmol) en 10 mL de THF a 0 °C. La mescla de reacció es deixa amb agitació 3 hores i s'afegeixen, amb aquest ordre, 2 mL H_2O , 2 mL NaOH 1M i 2 mL H_2O . La mescla obtinguda es filtra amb celita i es rotaevapora. El cru obtingut es recristal·litza amb acetona per obtenir un sòlid blanc (0,58 g; 0,88 mmol; 43%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0,88 (t, 9H, CH_3), 1,26 (m, 54H, CH_2), 1,76 (m, 6H, CH_2), 2,17 (s, 6H, CH_2OAr), 3,78 (s, 4H, CH_2 benzílic), 3,97 (m, 2H, Ar-H), 6,51 (s, 2H, NH_2).

- Síntesis dels derivats **NDI 12** i **NDI 13**:

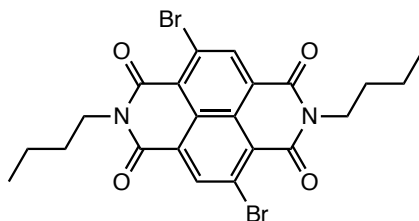


Figura 28. Estructura del compost **12**.

El compost **12** s'ha sintetitzat seguint la metodologia prèviament descrita.²⁰ Es dissol 100 mg de 2,6-dibromonaftalè-1,4,5,8-tetracarboxílic dianhídrid (0,25 mmol) i 0,1 mL de n-butilamina en 10 mL d'àcid acètic glacial. La mescla es deixa en agitació i s'encalenteix a reflux ($T = 100^\circ\text{C}$) durant 10 hores. Es deixa refredar a temperatura ambient i el precipitat es filtra, es renta amb aigua i s'eixuga al buit per obtenir un sòlid de color ataronjat (0,120 g; 0,22 mmol; 95%).

$^1\text{H NMR}$ **12** (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0,99 (t, 6H, CH_3), 1,25 (s, 4H, CH_2), 1,73 (m, 4H, CH_2), 4,20 (t, 4H, N- CH_2), 9 (s, 2H, Ar-H).

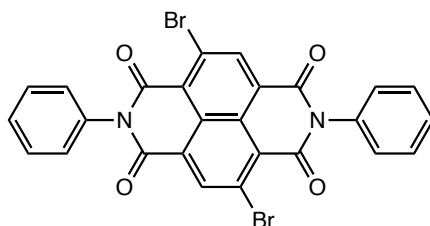


Figura 29. Estructura del compost **13**.

El compost **13** s'ha sintetitzat seguint la metodologia prèviament descrita.²¹ Es dissolen 100 mg de 2,6-dibromonaftalè-1,4,5,8-tetracarboxílic dianhídrid (0,25 mmol) i 0,091 mL d'anilina en 10 mL d'àcid acètic glacial. La mescla es deixa en agitació i s'encalenteix a reflux ($T = 100^\circ\text{C}$) durant 10 hores. Es deixa refredar a temperatura ambient i el precipitat es filtra, es renta amb aigua i s'eixuga al buit per obtenir un sòlid de color lila-bordeus (0,120 g; 0,21 mmol; 89%).

$^1\text{H NMR}$ **13** (DMSO, 300 MHz) δ : 7,45 (s, 2H, Ar-H fenil), 8,12 (s, 4H, Ar-H fenil), 8,62 (s, 4H, Ar-H fenil), 10,62 (s, 2H, Ar-H NDI).

- *Síntesis dels compost 14*

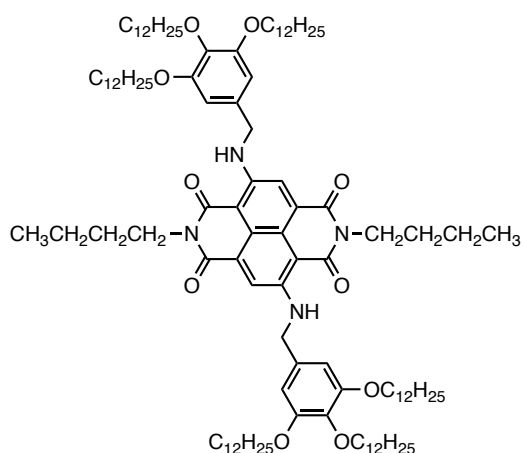


Figura 30. Estructura del compost final **14**.

Es dissolen 25 mg del compost **NDI 12** (0,047 mmol) i 123 mg del compost **11** (0,19 mmol) en 10 mL de toluè. La reacció es deixa en agitació i s'escalfa a reflux ($T = 135^{\circ}\text{C}$) durant 10 hores.²² S'eliminen les restes de dissolvent i el cru de reacció es purifica mitjançant columna cromatogràfica de sílica (hexà:EtOAc 2:8). El producte obtingut es precipita amb 15 mL de acetona i es filtra per finalment obtenir un sòlid blau (0,022 g; 0,013 mmol; 28%).

¹H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0,87 (t, 18H, CH_3), 0,98 (t, 9H, CH_3), 1,25 (s, 96H, $(\text{CH}_2)_8$), 1,45 (s, 16H, CH_2), 1,67-1,82 (m, 16H, CH_2), 3,96 (m, 12H, CH_2OAr), 4,16 (t, 4H, NCH_2), 4,59 (d, 4H, Ar-H amina benzílica), 6,6 (s, 4H, CH_2 benzílic), 8,21 (s, 2H, Ar-H NDI), 9,71 (s, 2H, NH).