



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Cristales líquidos discóticos a partir de trifenilenos**

*Autor: Alberto Milla del Olmo*

*Tutor: Manuel Bardají Luna*



# Resumen

## **Resumen:**

Este trabajo consiste en una iniciación en el mundo de la química organometálica y en concreto en el mundo de los cristales líquidos. Para ello se llevó a cabo la síntesis y caracterización de productos de partida, que posteriormente serían empleados en ensayos para la síntesis de nuevos cristales líquidos. Los cristales líquidos que se pretenden sintetizar se enmarcan dentro de la familia de los cristales líquidos discóticos, por lo que se debe partir de un núcleo que produzca este tipo de cristales. El núcleo seleccionado en este trabajo es el trifenileno, que debido a su simetría y propiedades genera cristales líquidos discóticos de interés en la actualidad.

## **Abstract:**

This work consists of an initiation into the world of organometallic chemistry and specifically in the world of liquid crystals. It was carried out the synthesis and characterization of starting products, which subsequently would be used in assays for the synthesis of new liquid crystals. Liquid crystals that seek to synthesize are part of the family of the discotic liquid crystals, so it must be based on a core that produces this type of crystals. The core selected in this work is the triphenylene, which because of its symmetry and properties, generates discotic liquid crystals of interest today.



# ABREVIATURAS

AcO Acetato

Bu Butilo

DMF N,N-dimetilformamida

DMSO Dimetilsulfóxido

Dppe 1,2-bis(difenilfosfino)etano

Et Etilo

IR Infrarrojo

Me Metilo

g Gramo

<sup>i</sup>Pr Sal de imidazolio

mg Miligramo

ml Mililitro

mmol Milimol

Ph Fenilo

TBAF Fluoruro de tetrabutilamonio

<sup>t</sup>Bu Terc-butilo

THF Tetrahidrofurano

TMS Trimetilsilano

## **Abreviaturas empleadas en RMN**

RMN Resonancia magnético nuclear

$\delta$  Desplazamiento químico

Hz Hertzios

*J* Constante de acoplamiento

*ppm* Partes por millón

*RMN de <sup>1</sup>H* Resonancia magnética nuclear de protón

*RMN de <sup>31</sup>P* Resonancia magnética nuclear de fósforo

s Singlete

d Doblete

t Triplete

m Multiplete



# ÍNDICE

## RESUMEN

## ABREVIATURAS

<b>1.INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....</b>	<b>13</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>15</b>
<b>5.CONCLUSIONES .....</b>	<b>47</b>
<b>6.PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>49</b>
<b>7.BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>63</b>

## LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

## ANEXO

Anexo 1. Espectros de Infrarrojo.....	73
Anexo 2. Espectros de RMN.....	79





# 1. Introducción

Los cristales líquidos (*mesógenos* o *mesomorfos*) son aquellas sustancias que, bajo determinadas condiciones, presentan un comportamiento estructural entre el estado sólido y el líquido. Estas fases intermedias son lo que se denominan *mesofases* y poseen características tanto del estado sólido (anisotropía en sus propiedades físicas) como del estado líquido (son fluidas).<sup>1</sup>

El que se produzca o no este comportamiento depende de las interacciones intermoleculares en la mesofase. Las fuerzas que mantienen unidas las moléculas son de tipo dipolo-dipolo débiles y también de dispersión. Cuando estas interacciones son muy fuertes o muy débiles, el carácter de cristal líquido desaparece.

En 1888, el botánico austriaco, Friedrich Reinitzer, durante sus investigaciones con fines industriales sobre las reacciones del benzoato de colesterilo, se dio cuenta de que a 145,5°C esta sustancia no cambiaba a un líquido claro, sino a un fluido turbio.<sup>2</sup> Y al calentarlo a 178,5°C se tornaba a líquido claro. Así demostró que esta sustancia tenía dos puntos de fusión. Un año después, en 1889, el físico alemán Otto Lehmann descubrió que, en la fase opaca, el benzoato de colesterilo presentaba zonas de estructura molecular cristalina. Fue éste quien los denominó «cristales líquidos».

En los años 30 el interés por los cristales líquidos decayó porque no se encontraban posibles usos tecnológicos para estas sustancias. En los 60 la atracción por los cristales líquidos vuelve a surgir y comienzan a emplearse como indicador de la temperatura, en termografía y medicina, para más tarde utilizarse también en moda y cosmética.

En la actualidad no solo forman parte de los dispositivos electrónicos, sino que también son esenciales para fabricar nuevos materiales, entre ellos fibras de muy alta resistencia pero a su vez muy ligeras (Kevlar). También se utilizan para construir ventanas inteligentes (se pueden cambiar de opacas a transparentes con solo presionar un interruptor), tienen aplicaciones como termómetros, termoindicadores, y también se pueden encontrar aplicaciones en otras áreas de la ciencia.

Los cristales líquidos tienen varias aplicaciones en distintos campos en la actualidad. Vamos a presentar los más relevantes.

### En medicina:

Los cristales líquidos tienen aplicación en las ciencias de la salud, gracias a sus propiedades y características, tanto físicas como químicas. Así son útiles en termometría oral y cutánea, ginecología, neurología, oncología y pediatría, entre otros.



Figura 1: Representación de un termómetro de cristal líquido

### En tecnología:

El rápido desarrollo de la tecnología visual ha acompañado a los avances informáticos, ya que sin dichas pantallas de visualización no podríamos beneficiarnos de las capacidades del ordenador. Así, las pantallas nos permiten visualizar la información que los ordenadores nos suministran. Pero, además de ser útiles en ordenadores, las pantallas se montan en otros dispositivos como equipos de audio, electrodomésticos y equipamiento del automóvil, entre otros. Las pantallas de cristal líquido han supuesto un papel fundamental en este desarrollo y parece que tomarán un papel aún más importante en el futuro. Los visualizadores pueden estar contruidos empleando diferentes tecnologías, entre otras, la LCD o la tecnología OLED.

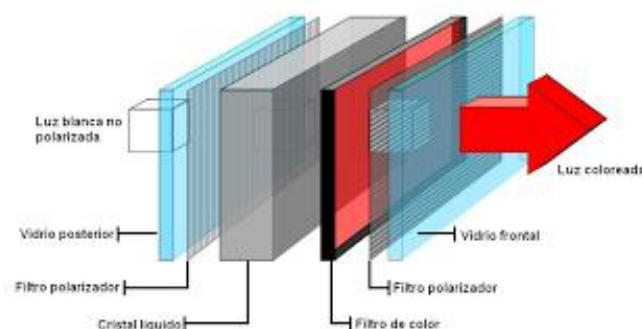


Figura 2: Esquema de los componentes de una pantalla de cristal líquido

### Otras aplicaciones:

Los cristales líquidos también se emplean en materiales fotovoltaicos (para simplificar los procesos y fijar las células solares de manera más eficiente respetando el medio ambiente); en materiales semiconductores para células solares (las células solares hechas de plástico conductor se distinguen de los fotovoltaicos orgánicos (OPV): no sólo son más baratos y luminosos, sino que también son más flexibles y versátiles que sus predecesores de silicio); y en materiales de seguridad e identificación (polímeros conductivos imprimibles para la fabricación de chips de RFID).

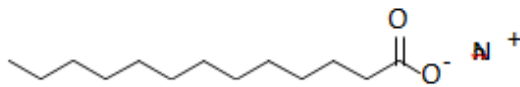


*Figura 3: Célula fotovoltaica fabricada con cristales líquidos*

Los cristales líquidos se pueden dividir en dos grupos, dependiendo del camino seguido para la obtención de las mesofases.

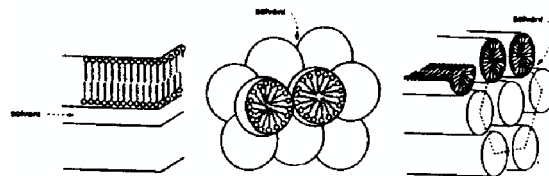
**Cristales Líquidos Liótropos:** El proceso a seguir es la mezcla del compuesto con un determinado disolvente, obteniéndose distintas mesofases en función de la composición disolvente-soluto y de la temperatura.

Los más comunes son de carácter iónico, con una parte polar y otra apolar. Un ejemplo sencillo serían los jabones, compuestos de carboxilatos alcalinos de cadena larga.



*Figura 4: Molécula Liótropa*

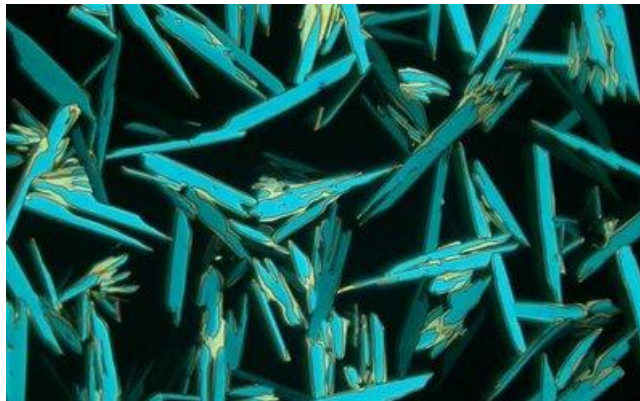
Dependiendo de la cantidad relativa de compuesto y disolvente, pueden darse diferentes tipos de fases, laminar, cúbica y hexagonal, que se diferencian en el empaquetamiento de las moléculas, aunque en todas ellas se agrupan las partes polares por un lado y las apolares por otro. Normalmente se tratará de agua como disolvente; en caso de un disolvente apolar, la situación sería la inversa.



*Figura 5: Representación de mesofases liótropas*

**Cristales Líquidos Termótropos:** Son compuestos en los que se llega al estado mesomorfo por calentamiento del cristal o bien por enfriamiento a partir del líquido isotrópico. Cuando una determinada fase aparece tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, se denomina *enantiótropa* (será termodinámicamente estable); en cambio, si sólo aparece en el enfriamiento, debido a la histéresis en el punto de cristalización, se denomina *monótropa*, siendo inestable desde el punto de vista termodinámico.

En los cristales líquidos Termótropos se definen dos puntos clave. El *punto de fusión* es la temperatura a la cual el cristal pasa del estado sólido a una fase fluída, el estado de cristal líquido. A partir de éste, aparecen sucesivamente una o varias mesofases hasta llegar al llamado *punto de aclaramiento*, en el que desaparece el comportamiento de cristal líquido y se obtiene un líquido isotrópico.



*Figura 6: Imagen de un cristal líquido al microscopio.*

Puesto que la geometría de las moléculas juega un importante papel en la formación de mesofases, puede hacerse una clasificación de estos cristales líquidos en función de la forma de la molécula.

En estos cristales líquidos se precisa de un núcleo central rígido (constituido por anillos aromáticos y/o enlaces múltiples) dando lugar a fenómenos de conjugación, y una parte flexible formada por cadenas alifáticas, cuya misión es aumentar la estabilidad térmica de la molécula mesógena.

## Moléculas Calamíticas

Son aquellas cuya forma se asemeja a una varilla (la componente axial es bastante mayor que las componentes radiales). El eje largo de la molécula, se denomina vector director.

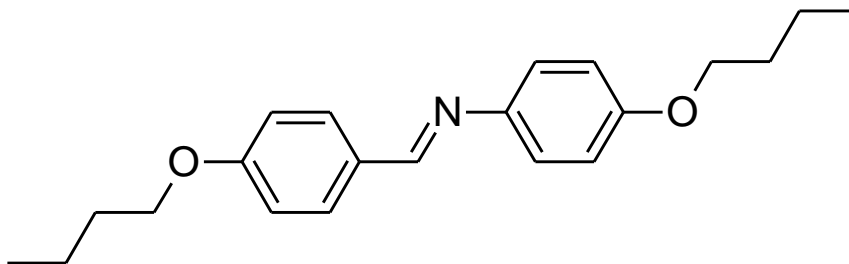


Figura 7: Molécula calamítica

Las mesofases que generan este tipo de compuestos son las siguientes:

**Nemática:** Es la fase de mayor desorden y por lo tanto se dará a temperaturas más altas, justo antes de líquido isotrópico. Es una mesofase muy fluída y se representa con la letra N. En ella, las moléculas tienden, en promedio, a alinearse paralelamente entre sí y respecto a un dirección media que vendrá dada por el vector director.

**Esmécticas:** Son una serie de mesofases más ordenadas que la nemática. La característica común de este tipo de mesofases es que las moléculas se encuentran distribuidas en capas, pudiendo tener una ordenación bidimensional ( $S_A$  y  $S_C$ ) o tridimensional ( $S_B$  y  $S_G$ ).

Estas mesofases bidimensionales también son fluídas, aunque menos que la nemática y pueden estructurarse con las moléculas paralelas entre sí y perpendiculares a las capas ( $S_A$ ,  $S_B$ ), o inclinadas ( $S_C$  y  $S_G$ ).

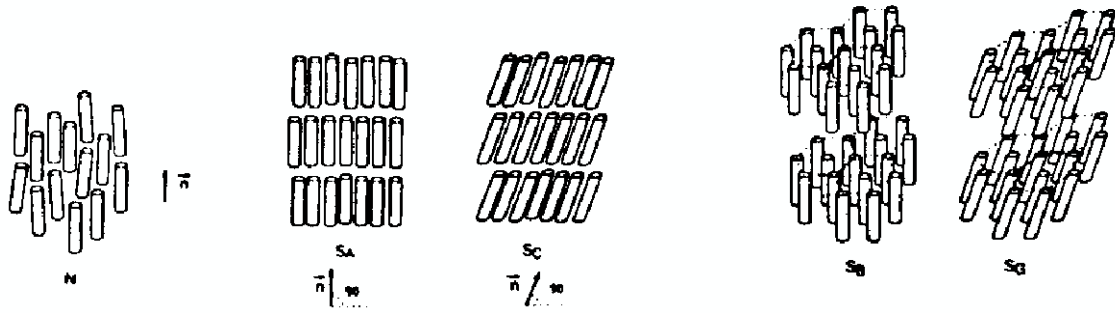
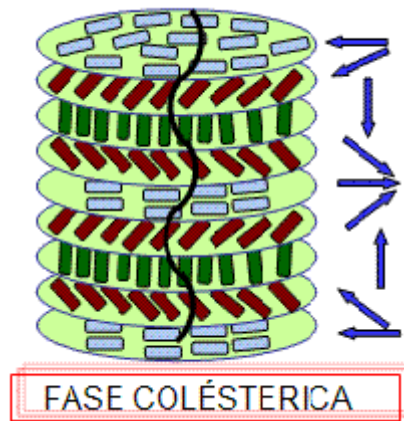


Figura 8: Mesofases nemática y esméctica de una molécula calamítica

Estas estructuras de las mesofases, tal como se encuentran dibujadas, se refieren a la posición de las moléculas en un instante determinado, ya que en realidad, las moléculas se encuentran en continuo movimiento. Teniendo en cuenta el diferente grado de ordenación de cada mesofase es claro que, en condiciones de equilibrio, siempre aparecerán en una secuencia determinada, aunque sólo algunas mesofases aparezcan en un compuesto particular, aumentando el desorden a medida que aumenta la temperatura.

Es decir, si estamos calentando, nunca podremos observar una fase  $S_A$  o  $S_C$  entre una nemática y el líquido isótropo, o si enfriamos desde el líquido isótropo no podemos observar  $S_C$  antes que  $S_A$ , en condiciones de equilibrio.

**Colestérica:** la fase colestérica denominada así porque fue observada por primera vez en derivados del colesterol es una mesofase que presenta quiralidad. Sólo las moléculas quirales pueden dar lugar a esta clase de fases.



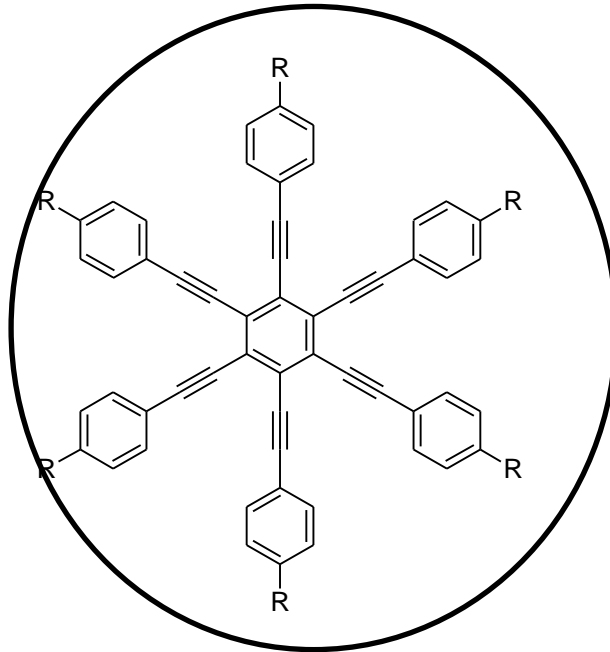
*Figura 9: Representación de una mesofase colestérica*

En la fase colestérica las moléculas forman capas parecidas a las de la fase esméctica, pero con la diferencia que las moléculas de las capas vecinas se disponen con ángulos diferentes, dando al cristal líquido una disposición helicoidal.



## Moléculas Discóticas

En estos compuestos, las moléculas tienen forma de disco, y por tanto sus componentes radiales son mayores que la axial, por lo que se dan tipos de empaquetamiento diferentes y mesofases distintas. Los primeros se obtuvieron por el grupo de Chandrasekhar en 1977.

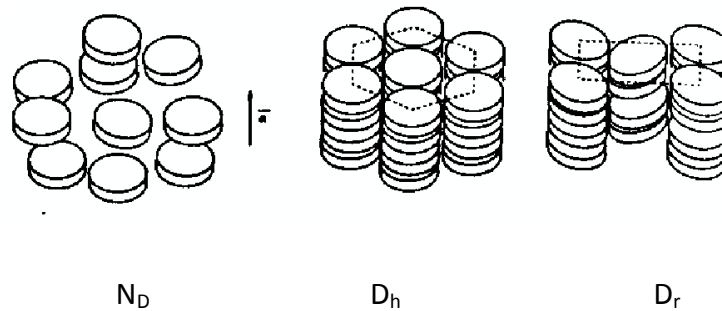


*Figura 10: Representación de un cristal líquido discótico*

Los tipos de mesofases a que dan lugar estas moléculas son:

**Nemática Discótica:** Tienen un ordenamiento mínimo. Sus componentes axiales se orientan con una tendencia a alinearse entre sí, siendo la media de esas direcciones la definida por el vector director  $n$ . Se representa por  $N_D$ .

**Fases columnares:** Se representan genéricamente con la letra D. Pueden ser ordenadas o desordenadas a lo largo de la componente axial, apilándose en columnas que a su vez pueden empaquetarse hexagonalmente ( $D_h$ ), de forma rectangular ( $D_r$ ) u oblicua.



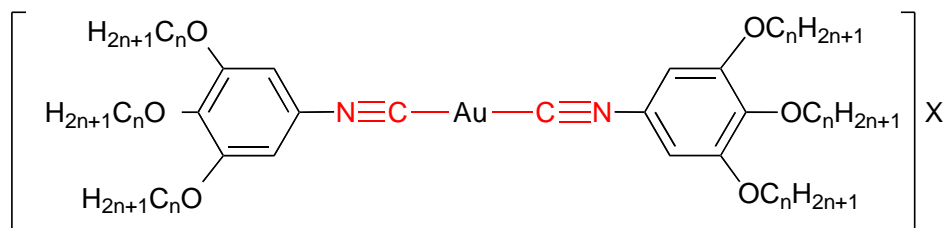
*Figura 11: Representación de las mesofases de un cristal líquido discótico*

### **Metalomesógenos**

Finalmente aunque durante décadas los cristales líquidos estudiados fueron de naturaleza exclusivamente orgánica, la introducción de metales en las moléculas dio lugar a un nuevo campo de estudio, los metalomesógenos.<sup>3</sup> Estos compuestos poseen diferencias con los cristales líquidos tradicionales entre las que se encuentran:

1. Aumento de la anisotropía eléctrica debido a la alta polarizabilidad de los núcleos metálicos.
2. Aparición del color debido a las transiciones que se dan con los orbitales “d” parcialmente llenos del metal.
3. Posibilidad de obtener cristales líquidos paramagnéticos (presencia de electrones desemparejados).
4. Con metales se aumenta la posibilidad de geometrías (más allá de la lineal, trigonal plana y tetraédrica que ofrece el carbono).
5. Se producen importantes cambios en las propiedades viscoelásticas.

6. Constituyen una nueva ruta de síntesis de cristales líquidos de baja simetría, ya que se ha demostrado que las propiedades mesógenas mejoran al disminuir la simetría.
7. La introducción de un metal puede convertir moléculas que no son mesógenas en cristales líquidos; en este caso los ligandos se denominan “promesógenos”.



*Figura 13: Representación de un metalomesógeno*

Como ejemplo dentro del grupo de cristales líquidos discóticos tenemos los derivados del trifenileno, en los que el trifenileno conforma el núcleo central de la estructura. Estos sistemas están adquiriendo importancia debido a sus potenciales aplicaciones en transportadores de carga unidimensionales, fotoconducción, electroluminiscencia, en células solares fotovoltaicas y en sensores de gases.<sup>4</sup> La simetría  $D_{3h}$  de la molécula de trifenileno genera interesantes propiedades electrónicas, es debido a esto que el trifenileno es una molécula muy empleada en la preparación de cristales líquidos discóticos.

Actualmente se agregan diferentes grupos funcionales al trifenileno con el objetivo de modificar las propiedades electrónicas de esta molécula. Por ejemplo se han añadido grupo alquino como grupos terminales. Además se ha llegado a la conclusión de que se deben emplear grupos conjugados para extender la densidad electrónica  $\pi$  del trifenileno.<sup>5</sup>

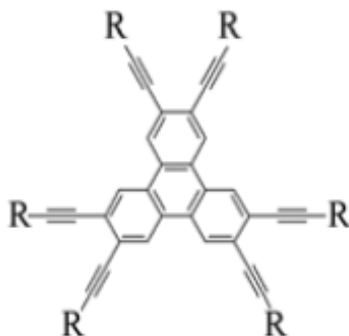


Figura 14: Molécula de trifenileno funcionalizada con seis grupos alquínico

En la actualidad se estudian las nuevas propiedades que introducen fragmentos metálicos en estos sistemas, con especial interés en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. En nuestro grupo de investigación, el GIR de Cristales Líquidos y Nuevos Materiales (CLiNuMat) de área de Química Inorgánica, se acaba de publicar un derivado del trifenileno con 5 cadenas alcoxi y una cadena terminada en una imina, que se recoge en la Figura 15. Este derivado no es cristal líquido pero origina cristales líquidos discóticos tras unir dos de estas especies a un complejo de paladio (II).<sup>6</sup>

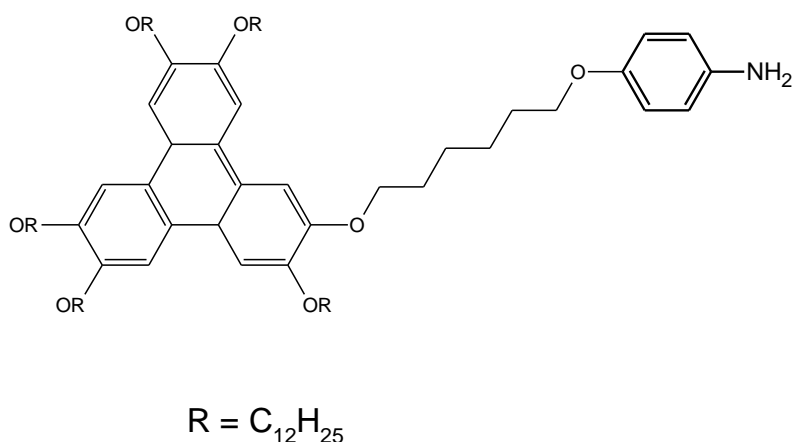


Figura 15. Molécula de trifenileno funcionalizada con una imina.



## 2. Objetivos y plan de trabajo

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

1. Preparación y caracterización de complejos de oro(I) de partida.
2. Preparación y caracterización de derivados del trifenileno conteniendo 6 funciones alquino como grupos terminales.
3. Estudiar la reactividad de los alquino del trifenileno frente a complejos de oro(I). Primero frente a derivados con fosfina y frente a isocianuros promesógenos. Estos últimos pueden ser cristales líquidos discóticos.
4. Preparación y caracterización de un nuevo trifenileno sustituido con 6 aminas conteniendo 12 cadenas alquílicas.
5. Caracterizar las propiedades de nuevos cristales líquidos discóticos.

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, incluyendo el trabajo en atmósfera inerte: compuestos de oro(I), ligando isocianuro promesógeno, y derivados hexaalquino trifenileno.
3. Estudio de nuevas reacciones y de las condiciones para llevarlas a cabo, entre los fragmentos de oro(I) y el trifenileno funcionalizado.
4. Síntesis y caracterización de un nuevo hexaamino trifenileno con 12 cadenas alquílicas y de sus precursores.
5. Caracterización de las propiedades físicas de los complejos sintetizados. En particular el comportamiento como cristal líquido discótico.
6. Redacción de la memoria y preparación de la presentación oral de la misma.



### 3. Materiales y métodos

Los reactivos comerciales han sido usados sin necesidad de purificación o tratamiento previo, salvo el carbonato potásico que fue sometido a secado a 80°C. 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 (N<sub>2</sub> o Ar) y técnicas Schlenk.

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

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

Se han realizado espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P empleando habitualmente como disolvente cloroformo deuterado, o acetona deuterada, según su solubilidad. Los espectros han sido registrados en aparatos Bruker AV-400 y Agilent 500. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) para <sup>1</sup>H, CCl<sub>3</sub>F para <sup>19</sup>F y ácido fosfórico para <sup>31</sup>P utilizados como referencia externa. Adicionalmente para protón se utiliza como referencia interna el pico residual del disolvente deuterado. Las constantes de acoplamiento (*J*) se dan en todos los casos en hertzios (Hz).

El estudio de los cristales mediante variación de temperatura para ver las propiedades de cristal líquido se manejó un microscopio Leica de luz polarizada, provisto de una pletina calefactora Mettler FP-82 con control de temperatura Mettler FP-90.