



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Cristales Líquidos basados en Complejos Metálicos

Autor: Estela de Domingo de la Rubia

Tutor: Dr. Silverio Coco Cea

Agradecimientos

*A mis padres y a mi hermano por el cariño
y apoyo brindado en todo momento.*

*A la memoria de mi abuela por su amor
incondicional y por creer siempre en mí.*

Índice

Índice	1
Abreviaturas.....	5
Introducción.....	7
Compuestos mesógenos o cristales líquidos	9
Metalomesógenos	14
Comportamiento mesógeno de mezclas.....	17
Mezclas metalomesógenas	22
Resumen	25
Objetivos y Planteamiento	29
Parte Experimental.....	33
Técnicas e instrumentos empleados para la caracterización de los compuestos y el estudio de sus propiedades mesógenas.....	35
1. Espectroscopía infrarroja.	35
2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	35
3. Microscopía óptica.	36
4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	36
5. Espectroscopía de luminiscencia.....	36
Preparación de ligandos y productos de partida	37
1. Preparación de 1,2- didodeciloibenceno.	37
2. Preparación de cloruro de hierro(III) anhidro.	37
3. Preparación de 2,3,6,7,10,11-hexadodeciloitriifenileno.....	38
4. Preparación de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloitriifenileno.....	39
5. Preparación de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloitriifenileno.....	39
6. Preparación de 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloitriifenileno.	40
7. Preparación de 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloitriifenileno.....	40
8. Preparación de ácido tetracloroaurico.	41
9. Preparación de cloro(tetrahidrotiofeno)oro(I).....	41
Preparación de complejos	42
Preparación de mezclas.....	42
Resultados Obtenidos	43
Listado de tablas y figuras	47
Bibliografía.....	49

MEMORIA

Abreviaturas

RMN: Resonancia magnética nuclear.

IR: Infrarrojo.

UV/Vis: Ultravioleta/visible.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido.

CL: Cristal líquido.

A continuación se muestran los símbolos utilizados en el diagrama de fases, así como la correspondiente transición a la que hacen referencia.

○	$C' \text{ --- } I$	□	$Col_h + C' \text{ --- } Col_h$
×	$C'' \text{ --- } Col_h$	●	$Col_h + C' \text{ --- } I$
◇	$C' + C'' \text{ --- } Col_h + C'$	△	$Col_h \text{ --- } I$

Se han omitido las transiciones cristal-cristal, para ofrecer una mejor lectura del diagrama.

En las tablas donde aparecen reflejados los datos ópticos, térmicos y termodinámicos de las distintas mezclas, se ha empleado la siguiente terminología:

- a C: cristal
- Col_h : columnar hexagonal
- I: líquido isótropo
- b Datos referidos al segundo ciclo de calentamiento del DSC. Como dato de la temperatura de transición se aporta el *onset*.
- c Datos obtenidos del microscopio óptico.

Introducción

Compuestos mesógenos o cristales líquidos

El estudio de nuevos materiales ocupa un lugar importante en las investigaciones científicas actuales, debido a que la sociedad continuamente demanda nuevos materiales con unas propiedades específicas nuevas o mejoradas.

Un ejemplo especialmente interesante lo constituyen los cristales líquidos, con sus múltiples aplicaciones; las cuales no sólo abarcan las conocidas pantallas de cristal líquido, sino que se extienden hasta otros campos como dispositivos termoópticos, detectores piroeléctricos, etc.¹

Estos materiales mesógenos se caracterizan por mostrar mesomorfismo, que es un comportamiento intermedio entre sólido cristalino y líquido desordenado en determinadas condiciones.² Estos materiales, en esas condiciones, combinan propiedades de ambos estados y, así, se comportan como fluidos con cierta ordenación molecular y conservan algunas características propias del estado sólido cristalino, tales como la anisotropía óptica y electrónica.

Dicho comportamiento está basado en un proceso de autoasociación molecular mediante interacciones débiles (dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, fuerzas de dispersión) entre las moléculas, con una intensidad adecuada para dar lugar a una estructura supramolecular que cumple las características de cristal líquido (cierta ordenación molecular para conseguir anisotropía y movilidad molecular para tener fluidez). Para conseguir estas dos propiedades, aparentemente antagónicas, se necesitan moléculas cuyas interacciones intermoleculares sean más intensas en una dirección que en otra, y así inducir ordenación en ciertas direcciones y facilitar la movilidad molecular en otras; es decir, se necesitan formas moleculares anisótropas.

Existen dos grandes grupos de cristales líquidos en función del procedimiento empleado para producir las mesofases:

1. **Termótropos:** aquéllos en los que la mesofase aparece por calefacción de un sólido cristalino o por enfriamiento de un líquido isotrópico (**Figura 1**). A menudo, las mesofases se producen tanto en el calentamiento como en el enfriamiento (materiales enantiótropos), pero a veces éstas sólo aparecen en el enfriamiento (materiales monótropos).

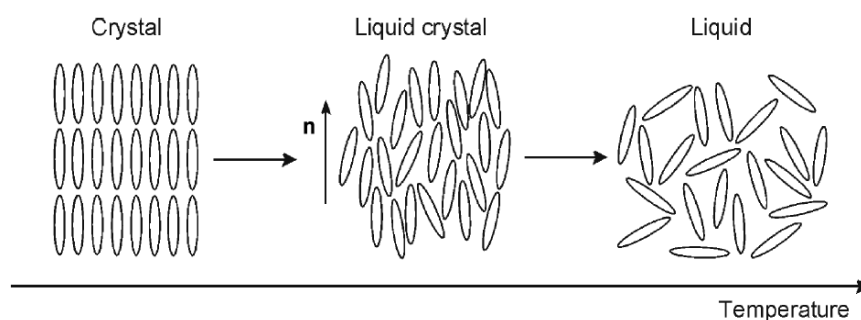


Figura 1. Representación esquemática del comportamiento de un CL termótropo.³

2. **Liótropos:** aquéllos en los que la mesofase aparece en disoluciones del compuesto en disolventes adecuados y en unas determinadas condiciones de concentración y temperatura. En general, estos mesógenos suelen ser moléculas anfifílicas (poseen en su estructura regiones hidrofóbicas e hidrofílicas) (**Figura 2**).

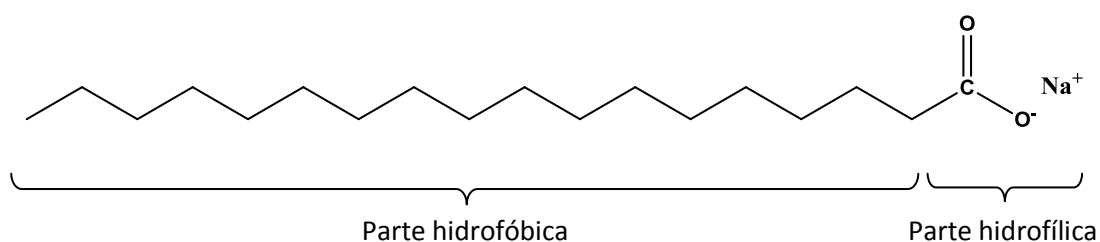


Figura 2. Ejemplo de un CL liótropo, estearato de sodio.

A su vez, dentro de los cristales líquidos *termótropos*, se pueden distinguir varios tipos considerando factores estructurales:

- **Calamíticos:** están formados por moléculas que poseen forma de varilla (rod-like), es decir, la longitud de la molécula es significativamente mayor que la anchura de la misma.
- **Discóticos:** los generan moléculas que poseen forma de disco (disk-like), es decir, la anchura de la molécula es significativamente mayor que la longitud de la misma.
- **Policatenares:** se trata de una situación intermedia entre las dos anteriores.
- **Banana:** están constituidos por moléculas que poseen forma de varilla doblada (bent-core o banana-like). Dichas moléculas conducen a mesofases con quiralidad, a pesar de que el mesógeno sea aquiral.²

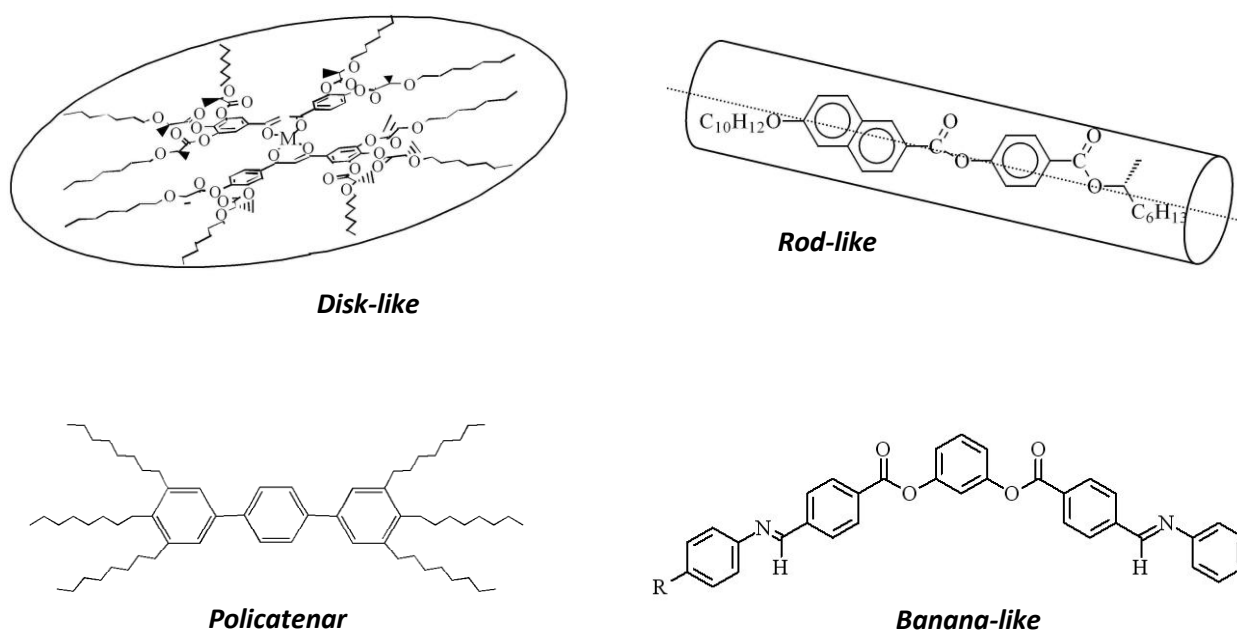


Figura 3. Ejemplos de los diferentes tipos de cristales líquidos termótropos.

Las diferentes formas moleculares condicionan el tipo de autoasociación molecular y, en definitiva, la estructura final de la fase de cristal líquido (mesofase). Así, las *mesofases calamíticas* se dividen a su vez en:

- ***Nemática (N)***: se caracteriza por una distribución espacial molecular, en la cual los ejes principales de las moléculas están alineados en promedio hacia una dirección dada, definida por un vector director n .
- ***Esméctica (Sm)***: se caracteriza por una ordenación molecular en capas, en las que existe una orientación paralela del eje principal de las moléculas definido por el vector director n .

Aunque existen muchas mesofases de tipo esméctico, a continuación sólo se describen dos de las más comunes. Si las capas se disponen de forma perpendicular al vector director, entonces se trata de una mesofase *esméctica A (SmA)*; mientras que si dichas capas se encuentran inclinadas con respecto al vector director, se trata de una mesofase *esméctica C (SmC)* (**Figura 4**).

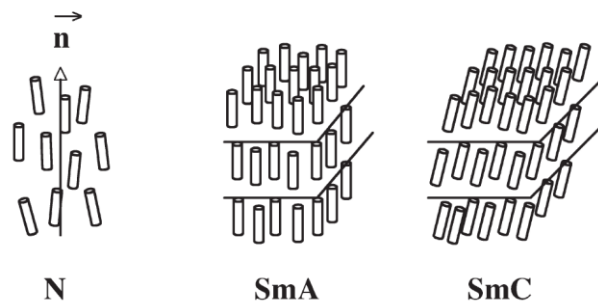


Figura 4. Representación esquemática del comportamiento molecular de los tipos de mesofase calamítica. Un cilindro representa una molécula.⁴

En cuanto a las *mesofases discóticas* se dividen a su vez en dos grandes grupos:

- *Nemática (N_D)*: se caracteriza por tener una estructura similar a la mesofase nemática calamítica, pero constituida por unidades con forma de disco.
- *Columnar (Col)*: se caracteriza por el apilamiento de las moléculas en una disposición columnar. Dependiendo de la disposición de las columnas, se diferencian diferentes tipos de mesofases columnares. Algunas de ellas son *nemática columnar (N_{Col})*, *columnar hexagonal (Col_h)* y *columnar rectangular (Col_r)* (**Figura 5**).

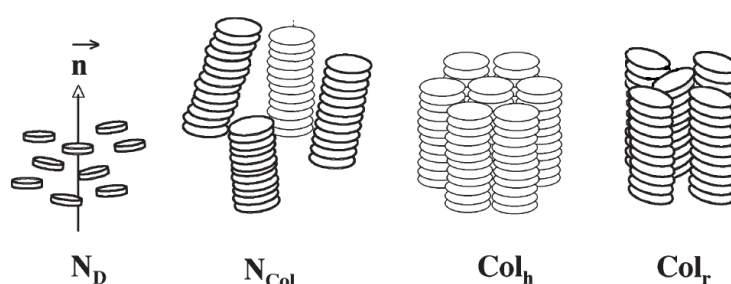


Figura 5: Representación esquemática del comportamiento molecular de los tipos de mesofase discótica. Un disco representa una molécula.⁴

Por último, los cristales líquidos *liótropos* también se pueden clasificar considerando el orden posicional que existe en la mesofase. Dos de las más habituales son las siguientes:

- **Lamelar:** se trata de mesofases con una estructura similar a la de la esméctica A, donde las capas constituidas por especies anfifílicas están separadas por capas de disolvente.
- **Columnar:** se caracteriza por estar formada por columnas de unidades anfifílicas que están rodeadas por disolvente.

Metalomesógenos

El comportamiento de un compuesto como cristal líquido fue descrito por primera vez por Reinitzer en 1888, cuando observó que el benzoato de colesterilo tenía “dos puntos de fusión”⁵.

En 1923, fue descrito por Vorländer⁶ el primer metalomesógeno, cristal líquido que contiene en su estructura uno o más centros metálicos.

Desde entonces, el número y tipos de cristales líquidos descritos han crecido de forma espectacular. Sin embargo, la mayor parte de ellos están constituidos por moléculas de naturaleza puramente orgánica.

En la actualidad, los metalomesógenos constituyen una temática de trabajo bien definida en el área de cristales líquidos, que ha despertado un gran interés y está teniendo un gran desarrollo debido a las diferentes propiedades que aparecen en el material como consecuencia de la presencia del centro metálico.

Algunas de estas propiedades son las siguientes:

1. Propiedades ópticas:

- **Elevada birrefringencia o doble refracción:** la introducción de un centro metálico en estos sistemas hace que la birrefringencia pueda aumentar debido a la alta densidad electrónica que posee el metal.
- **Desarrollo de color:** la introducción de metales de transición en estos sistemas facilita el desarrollo de color, que puede modularse en función del metal empleado y de sus ligandos. El color puede variar en función de las transiciones d-d en el centro metálico y, además, existe la posibilidad de conseguir variaciones a través de procesos de transferencia de carga (del metal al ligando o del ligando al metal).

- **Luminiscencia:** el estudio de esta propiedad en metalomesógenos es aún reciente, pero ya se han estudiado compuestos que de oro(I) que presentan fotoluminiscencia en la mesofase.^{7,8}

También se conocen compuestos mesógenos derivados de lantánidos que son luminiscentes. El color de luz emitida depende del ion lantánido que contenga la estructura de cristal líquido, por ejemplo, Eu^{3+} emite luz roja, Tb^{3+} , luz verde, Sm^{3+} , luz naranja y Tm^{3+} , luz azul.

2. Propiedades eléctricas:

- **Comportamiento semiconductor:** ésta es una propiedad interesante y muy buscada en cristales líquidos. Un ejemplo de metalomesógenos lo constituyen complejos de lantánidos con ftalocianinas que presentan mesofases columnares con comportamiento de semiconductor a lo largo de las columnas. Este comportamiento abre la posibilidad de obtener cables eléctricos a nivel molecular, donde el apilamiento de los fragmentos metálicos generaría la parte conductora y las cadenas hidrocarbonadas que rodean el “core” molecular serían la capa aislante.⁹
- **Ferroelectricidad:** este fenómeno consiste en la retención de la polarización eléctrica del material cuando el campo eléctrico externo aplicado se ha retirado. Dos ejemplos interesantes de metalomesógenos ferroeléctricos son aquéllos que presentan una fase esméctica C quiral, y los que presentan una mesofase columnar con las moléculas quirales inclinadas con respecto al eje de la columna. ¡Error! Marcador no definido.

3. Propiedades magnéticas:

- **Cristales líquidos paramagnéticos:** posibilidad de obtener cristales líquidos paramagnéticos y ferromagnéticos debido a la presencia de electrones desemparejados en los átomos metálicos.

Además, se debe indicar que, aunque las geometrías más frecuentes de los compuestos de coordinación que dan lugar a compuestos mesógenos son la lineal y la planocuadrada, se conoce una amplia variedad de metalomesógenos basados en complejos con diversas geometrías y estequiometrías.^{10,11,12} Por lo tanto, con complejos metálicos se abre la posibilidad de acceder a una ruta de síntesis para la obtención de cristales líquidos de baja simetría y, así, conseguir estructuras que no serían posibles con compuestos orgánicos, lo cual podría derivar en la aparición de cristales líquidos con nuevas propiedades.

En cuanto a los ligandos utilizados para la preparación de metalomesógenos, son muy diversos. Se conocen ligandos que pueden ser cristales líquidos por ellos mismos, y este comportamiento se mantiene al coordinarse al metal; o ligandos no mesógenos, pero que al coordinarse al metal aparece comportamiento mesógeno en el complejo.

Se han descrito metalomesógenos que contienen dos o más centros metálicos en su estructura y se denominan *metalomesógenos mixtos M-M'*. Esto es importante para distinguirlos de las mezclas metalomesógenas.

Comportamiento mesógeno de mezclas

Como se ha comentado en los apartados anteriores, el desarrollo y la investigación de cristales líquidos tienen una gran importancia debido a la combinación de orden y movilidad en un mismo material. Esta combinación de propiedades hace que tengan un elevado éxito en múltiples aplicaciones tecnológicas.

Sin embargo, en general, los materiales en estado puro no poseen el conjunto de características requeridas para una determinada aplicación. Debido a ello, en gran parte de las aplicaciones se utilizan mezclas mesógenas. Es importante resaltar que para preparar mezclas mesógenas no es necesario que los componentes sean necesariamente cristales líquidos.

Por ello, el estudio y desarrollo de mezclas de cristales líquidos con propiedades nuevas o mejoradas constituye un gran campo de trabajo e investigación. Un aspecto básico y fundamental, para llevar a cabo el diseño y preparación de estas mezclas, de forma racional, es el conocimiento de los factores que determinan el comportamiento del material.

Tanto es así, que ya en el año 1904, Kock publicó un estudio de una mezcla binaria de cristales líquidos, en la cual ambos compuestos eran mesógenos en su estado puro.¹³ Desde entonces se han sucedido numerosos estudios sobre el tema, y en la actualidad tiene una relevancia considerable.

Cuando se realiza una mezcla de dos compuestos para dar lugar a un material resultante con propiedades mesógenas, se pueden dar los siguientes casos:

1. Mezcla de dos compuestos con propiedades mesógenas:

El estudio de este tipo de mezclas normalmente supone que dichas mezclas se comportan como disoluciones ideales, lo que facilita la relación entre la temperatura de fusión y la composición (**Figura 6**).

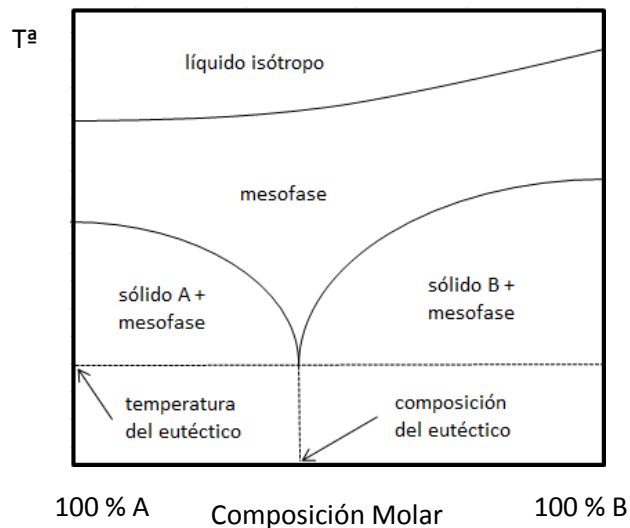


Figura 6. Diagrama de fases típico de una mezcla ideal.

En el diagrama se puede observar la existencia de un punto eutéctico. La determinación de la temperatura y composición de dicho punto proporciona la temperatura de transición más baja a la cual el material se encuentra completamente en estado mesógeno.

En la literatura, existen varios ejemplos de estudios de mezclas de este tipo.^{14,15}

Uno de ellos, es el estudio realizado por Refaat I. Nessim¹⁴, en el cual se observa el comportamiento de varias mezclas binarias de compuestos derivados de 4-(4'-azofenil sustituido) fenil-4''-alcoxibenzoatos y 4-(4'-carboxifenil sustituido) fenil-4''-alcoxibenzoatos. Todos los derivados presentan mesogenia en estado puro.

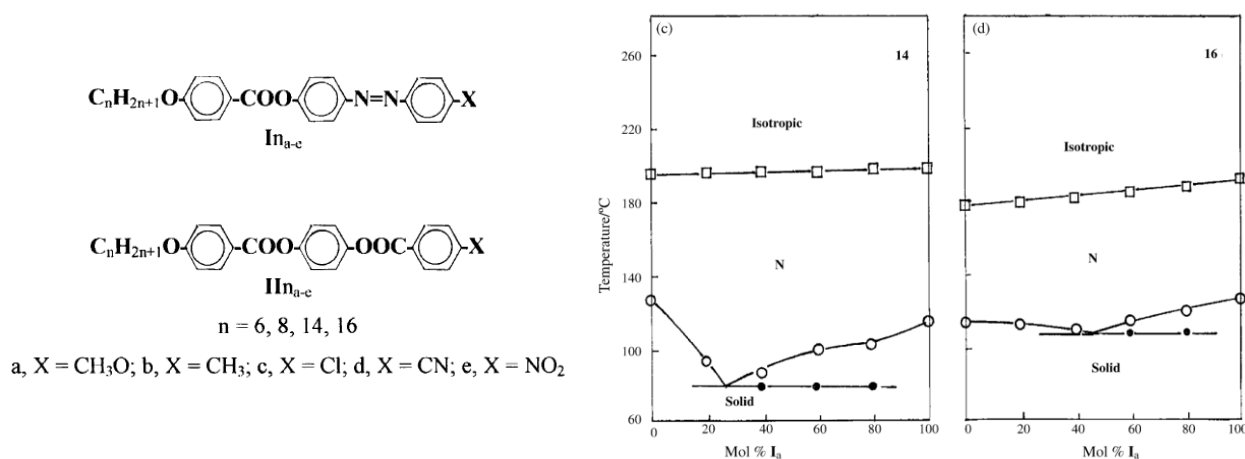


Figura 7. Compuestos mesógenos utilizados en las mezclas y diagrama de fases para el sistema I_a/II_a : (c) $n=14$ y (d) $n=16$.¹⁴

2. Mezcla de un compuesto mesógeno y otro que no presenta mesogenia:

Si en una mezcla binaria, uno de los compuestos no presenta propiedades mesógenas pero tiene una configuración estructural similar a la del componente mesógeno, es probable que ocurra un fenómeno de *inducción de mesogenia*. En este caso, lo más común es observar que los puntos de transición de mesofase a líquido isotrópico siguen la tendencia de una línea recta. Esto permite determinar por extrapolación la temperatura de *transición virtual* del compuesto no mesógeno, es decir, la temperatura a la cual presentaría comportamiento de cristal líquido si fuese posible enfriarlo hasta tal temperatura sin que antes cristalizase.

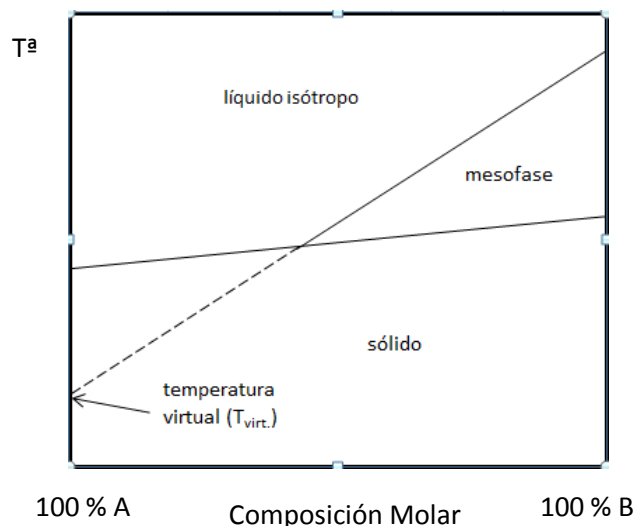


Figura 8. Diagrama de fases típico de una mezcla de un compuesto mesógeno (B) con un no mesógeno (A). Se muestra la temperatura virtual de A.

En la literatura, existen varios ejemplos de estudios de mezclas de este tipo.^{16,17,18,19}

Uno de ellos, es el estudio realizado por J. P. Schroeder y Dorothy. C. Schroeder,¹⁸ en el cual se observa el comportamiento de varias mezclas binarias del compuesto 4,4'-di-*n*-hexiloxiazoxybeceno (cristal líquido) y derivados de 4-(4-nitrobencilidenoamino) benceno *para*-sustituido (no mesógeno).

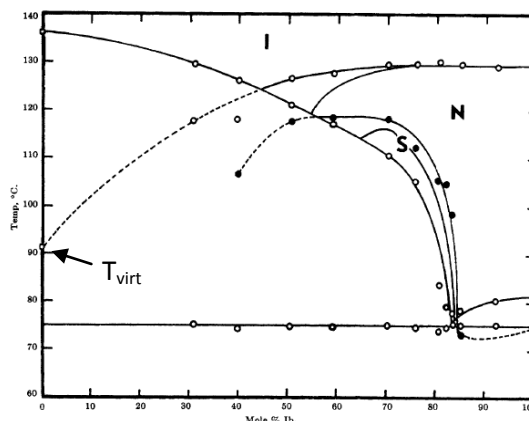
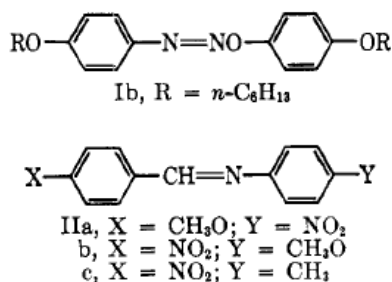


Figura 9. Compuestos utilizados en las mezclas y diagrama de fases para el sistema I_b/II_b.

En el diagrama de fases está marcada la temperatura virtual del compuesto no mesógeno, obtenida por extrapolación aunque la transición de mesofase a líquido isotrópico no sea exactamente una línea recta.

3. Mezcla de dos compuestos no mesógenos:

En este tipo de mezclas en las cuales ninguno de los dos compuestos tiene propiedades de cristal líquido, también puede observarse el fenómeno de *inducción de mesofase*.

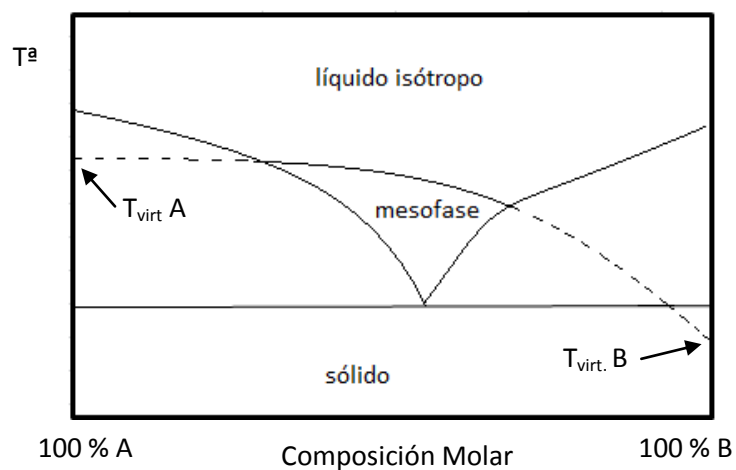


Figura 10. Diagrama de fases posible de una mezcla de dos compuestos no mesógenos que dan lugar a un cristal líquido. Se muestra la temperatura virtual de A y de B.²⁰

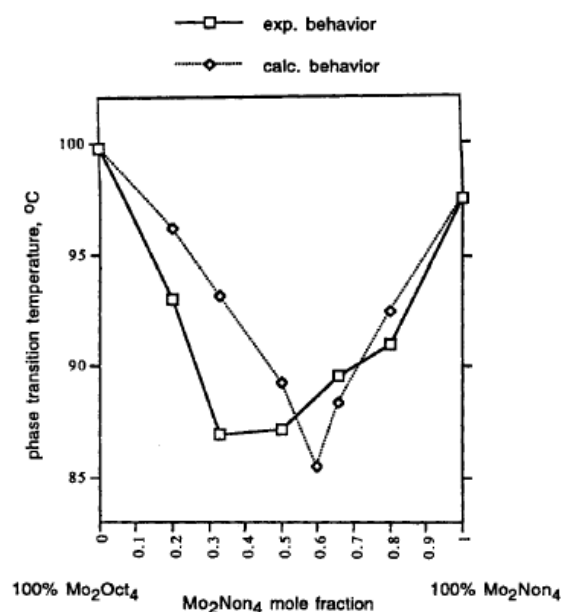
Mezclas metalomesógenas

La mayoría de los estudios realizados sobre mezclas de cristales líquidos se han llevado a cabo en compuestos de naturaleza puramente orgánica. En principio, los mismos principios son aplicables a las mezclas de complejos metálicos para conseguir comportamiento de cristal líquido, aunque el estudio de estas mezclas es bastante reducido.

La escasez de este tipo de estudios sobre mezclas metalomesógenas se debe principalmente a dos motivos. El primero de ellos es la falta de estudio y desarrollo, hasta hace sólo unas décadas, de cristales líquidos que contienen centros metálicos en su estructura. El segundo motivo, y no por ello menos importante, es el problema que ocasiona la mezcla de varios complejos, ya que se pueden producir intercambios de ligandos entre los centros metálicos, produciendo mezclas difíciles de estudiar.

Uno de los primeros estudios descritos sobre mezclas de metalomesógenos se refiere a la mezcla de *n*-alcanoatos y perfluoro-*n*-alcanoatos de dimolibdeno.²¹ En él se realizan diferentes mezclas binarias de compuestos que difieren entre sí en la longitud de la cadena alquílica del ligando y en el tipo de cadena. En todos los casos estudiados, se encuentra una desviación del comportamiento experimental con respecto al comportamiento teórico esperado, debido a un intercambio de ligandos.

Figura 11. Diagrama de fases de una mezcla binaria de $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)_4$, donde $n=6$ (Oct) y $n=7$ (Non). Sólo se muestra la transición cristal-mesofase.²¹



Otro estudio interesante sobre este tema, describe el comportamiento termotrópico de mezclas binarias de complejos de cobre y oro del tipo $[MX(CNR)]$, donde X es un ligando aniónico y R es un grupo *p*-alcoxiaril.²² En este estudio, se pretende que el intercambio de ligandos que pueda producirse entre los complejos, no forme nuevos complejos. Para ello, se hace que los dos complejos de partida sólo difieran en un parámetro estructural, ya sea el metal, el ligando aniónico o la longitud de la cadena R; de tal manera, que si se produjese intercambio de ligandos, los complejos resultantes fuesen los mismos que los de partida.

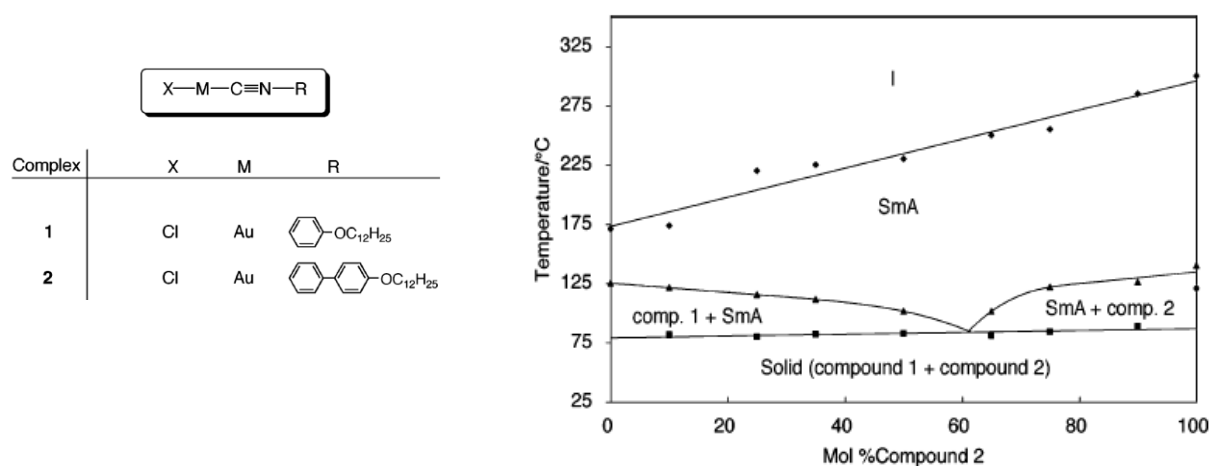


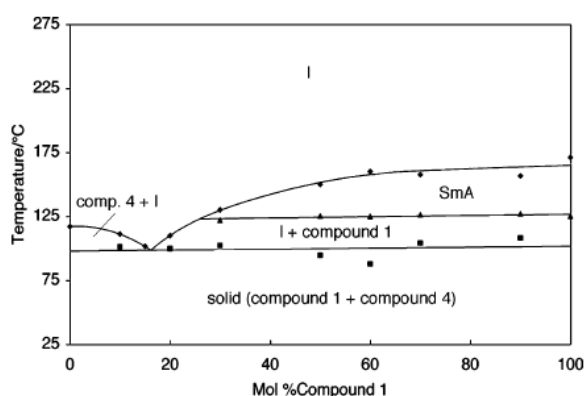
Figura 12. Complejos de oro y cobre utilizados en el estudio y diagrama de fases del sistema $[AuCl(CNC_6H_4OC_{12}H_{25})]$ (1) + $[AuCl(CNC_6H_4C_6H_4OC_{12}H_{25})]$ (2).²²

Uno de los casos estudiados se recoge en el diagrama de fases de la **Figura 12**, donde se ha estudiado la mezcla de dos metalomesógenos que difieren en el número de anillos aromáticos en el sistema. Se observa cómo se trata de un sistema eutéctico de dos metalomesógenos comentado anteriormente y recogido en la **Figura 6**.

Las mezclas mesógenas de dos complejos que contienen cada uno un centro metálico distinto se denominan *aleaciones moleculares de líquidos cristalinos*, para distinguirlo de moléculas mesógenas heterometálicas.

Este fenómeno fue descrito en el estudio de la mezcla de los compuestos $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-OC}_{12}\text{H}_{25})]$ y $[\text{CuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-OC}_{12}\text{H}_{25})]$ ²², que sólo difieren en el centro metálico.

Figura 13. Diagrama de fases del sistema $[\text{AuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-OC}_{12}\text{H}_{25})]$ + $[\text{CuCl}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-OC}_{12}\text{H}_{25})]$ ²².



Otros estudios sobre mezclas de dos compuestos metalomesógenos pueden encontrarse en la literatura.^{23,24}

También se ha investigado el efecto de mezclar un metalomesógeno con un compuesto orgánico no mesógeno²⁵, como se recoge en la **Figura 14**.

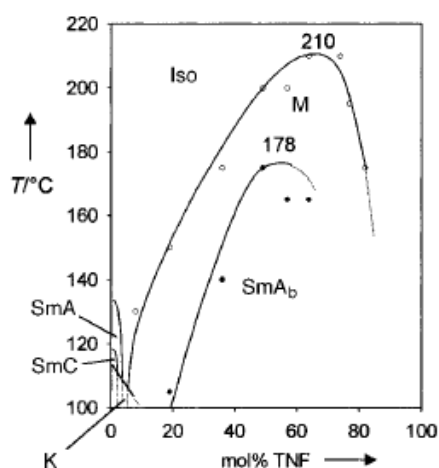
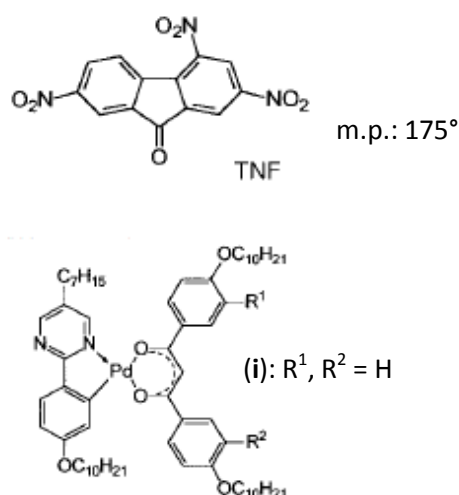


Figura 14. Diagrama de fases binario simplificado para el sistema complejo ortometalado de paladio (i)/TNF.²⁵

Resumen

El trabajo aborda el estudio del comportamiento mesógeno de mezclas binarias que contienen complejos del tipo $[MCl(CNR)]$ (M = metal de transición; R = arilo funcionalizado). Los sistemas estudiados son mezclas de pares de compuestos que difieren únicamente en un parámetro estructural para evitar la formación de otras especies por intercambio de ligandos.

Los casos estudiados son los siguientes:

a) Mezcla de dos complejos del tipo $[MCl(CNR)]$, donde uno de ellos es mesógeno, y el otro no presenta mesogenia. Ambos compuestos difieren exclusivamente en el ligando CNR. Se obtiene una mesofase columnar hexagonal a temperatura ambiente.

b) Sistema $[MCl(CNR)]$ (compuesto mesógeno) + $[MCl(CNR)]$ (compuesto no mesógeno). Ambos complejos sólo difieren en la naturaleza de su centro metálico. Se ha construido el diagrama de fases, que corresponde con el de un sistema eutéctico en el que aparece una mesofase columnar hexagonal. En esta mesofase, los dos complejos metálicos son miscibles, es decir, se trata de una *aleación molecular cristal líquido*.

c) Obtención de comportamiento mesógeno partiendo de dos componentes que no presentan mesogenia, $[MCl(CNR)]$ (compuesto no mesógeno) y 1-bromododecano.

Summary

The mesomorphic behavior of binary mixtures of complexes of the type $[MCl(CNR)]$ (M = transition metal; R = functionalized aryl group) have been studied. The systems examined are mixtures of the pairs of complexes such that new compounds cannot be formed in the mixture by ligand rearrangement.

These include the following cases:

a) A mixture of two complexes of the type $[MCl(CNR)]$, where one of them is mesogenic and the other one is non-mesogenic. Both of compounds differ only in CNR ligand. The mixture displays a hexagonal columnar mesophase at room temperature.

b) System $[MCl(CNR)]$ (mesogenic compound) + $[MCl(CNR)]$ (non-mesogenic compound). Both complexes differ only in metal atom. Its phase diagram corresponds to that of a eutectic system in which a hexagonal columnar mesophase appears. Thus, in this system, an homogeneous ordered mobile phase appears, in which the two metal complexes are miscible, so it is a "liquid crystalline molecular alloys"

c) Mesomorphic behavior has also been obtained from two non-mesogenic components, $[MCl(CNR)]$ (non-mesogenic compound) and 1-bromododecane.

Objetivos y Planteamiento

Como se ha descrito anteriormente, el estudio y desarrollo de materiales mesógenos se han visto incrementados debido a la incorporación de los mismos en numerosas nuevas tecnologías. Los nuevos productos se fabrican con un fin concreto, y para ello deben poseer unas propiedades específicas; las cuales deben ser aportadas por el cristal líquido.

Un aspecto importante en la investigación de materiales mesógenos consiste en comprender la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades de dicho cristal líquido, con el fin de que éste presente las propiedades que se requieren en el mismo.

En general, las características requeridas en un producto no las posee un único cristal líquido, por lo que se deben utilizar cristales líquidos multicomponentes; es decir, no se usan sustancias puras, sino que se utilizan mezclas de dos o más componentes, donde casi siempre uno de ellos es un compuesto mesógeno.

Normalmente, en la preparación de mezclas multicomponentes se busca la participación de un compuesto que posea la propiedad que se requiere en el cristal líquido resultante, con el fin de que dicho compuesto pueda inducir la presencia de dicha propiedad en la mezcla mesógena.

En el campo de los metalomesógenos, el estudio de estas mezclas incorpora algún problema adicional con respecto a las mezclas puramente orgánicas. En la mezcla de dos o más compuestos organometálicos existe una probabilidad elevada de que se produzcan reacciones de intercambio de ligandos entre los centros metálicos en la fase fundida, lo que daría lugar a mezclas multicomponentes complejas difícil de estudiar.

Para reducir este riesgo, una estrategia a seguir es centrarse en estudiar mezclas binarias de metalomesógenos, en las cuales ambas especies organometálicas sólo difieran en un parámetro estructural. De esa manera, aunque exista un intercambio de ligandos entre ambos centros metálicos, la naturaleza de los componentes de la mezcla se mantendrá y se evitarán los problemas derivados del intercambio de ligandos.

En este sentido, y aplicando estos criterios, se propone la preparación y estudio de tres mezclas distintas.

En primer lugar, una mezcla constituida por dos complejos organometálicos del tipo $[MCl(CNR)]$, que difieren sólo en el ligando CNR. Uno de los complejos es cristal líquido, mientras que el otro no presenta mesogenia. El objetivo de esta mezcla es la combinación de las propiedades mesógenas de uno de los compuestos con la alta luminiscencia del otro.

En segundo lugar, el sistema $[MCl(CNR)]$ (compuesto mesógeno) + $[MCl(CNR)]$ (compuesto no mesógeno), en el cual ambos complejos difieren únicamente en el centro metálico. El objetivo de esta mezcla es poder conseguir mesofases en las cuales los dos complejos metálicos sean miscibles y, así, obtener *aleaciones molecular cristal líquido*.

Por último, nos hemos propuesto analizar las posibilidades de conseguir comportamiento mesógeno utilizando una mezcla binaria de dos sustancias donde ninguna de ellas individualmente es cristal líquido. Se ha elegido el complejo organometálico $[MCl(CNR)]$ (compuesto no mesógeno) y 1-bromododecano, que es un líquido, con el objetivo de obtener cristales líquidos liótropos.

Parte Experimental

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

Los distintos compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas: análisis cuantitativo de C, H, N, espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se obtuvieron automáticamente mediante un microanalizador Perkin Elmer 2400 B, utilizando cápsulas de estaño y muestras entre 1 y 3 mg.

Las propiedades mesógenas de los mismos, así como las de las mezclas obtenidas, han sido estudiadas por microscopía óptica y por calorimetría diferencial de barrido.

1. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros de infrarrojo en estado sólido han sido obtenidos en un equipo Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier equipado con un accesorio de reflectancia atenuada (ATR). Los espectros en disolución, se han llevado a cabo en diclorometano utilizando una celda de CaF_2 , utilizando un aparato Perkin Elmer Spectrum BX.

2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Se han realizado espectros de RMN de ^1H (400 MHz y 500 MHz) empleando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3). Los espectros han sido registrados en espectrofotómetros AV-400 y Varian-500. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) utilizado como referencia externa. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en todos los casos en hertzios (Hz).

3. Microscopía óptica.

La identificación de mesofases y sus temperaturas de transición se ha realizado observando sus texturas en un microscopio óptico, con luz polarizada, Leica DMRB, provisto de una platina calefactora Mettler FP 82 HT equipada con un controlador Mettler FP 90.

4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica se ha utilizado para medir las temperaturas y parámetros termodinámicos de las transiciones. El calorímetro utilizado es un aparato Perkin Elmer DSC-7 (pesada de precisión en microbalanza Perkin Elmer), calibrado con indio como patrón (p.f. = 156.6 °C, $\Delta H = 28.4$ J/g) y H₂O. La velocidad de barrido ha sido de 10 °C/min. Como temperatura de la transición se aporta la temperatura de *onset* por ser la que menos fluctúa en función de las condiciones de trabajo. Las muestras se han sellado en cápsulas de aluminio.

5. Espectroscopía de luminiscencia.

Los espectros de luminiscencia se han realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS-55. Se han preparado pastillas de KBr con una pequeña porción de muestra, sobre las que, posteriormente, se han realizado las medidas de luminiscencia.

Preparación de ligandos y productos de partida

1. Preparación de 1,2- didodeciloibenceno.

Este compuesto se ha sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía.²⁶

Sobre una disolución de 7.42 g de catecol (67.5 mmol) en 200 ml de dimetilformamida (DMF) se añaden 35.5 ml (148.8 mmol) de 1-bromododecano, 37.12 g de K₂CO₃ sólido y una punta de espátula de KI, que actúa como catalizador de la reacción, bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calienta a reflujo durante 6 horas. Pasado ese tiempo, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente y se trata con 200 ml de agua. A continuación, se hacen tres extracciones con hexano (3 x 10 ml) y la disolución obtenida se seca con MgSO₄ anhidro, y después se filtra. La eliminación del disolvente en el rotavapor conduce a un sólido que se purifica por recristalización en acetona (100 ml) a -5°C. El sólido blanco obtenido se recoge por filtración, se lava con acetona fría y se seca, primero por succión y después a vacío. (23.49 g, Rdto.: 78 %).

¹H RMN (CDCl₃): δ_1 6.88 (s, 4H, aromáticos), δ_2 3.98 (t, 4H, $J_{2-3} = 6.65$ Hz, OCH₂), δ_3 1.80 (tt, 4H, $J_{2-3} = 6.70$ Hz $J_{3-4} = 7.10$ Hz, segundo metileno de las cadenas alcoílicas), δ_4 1.45 (tt, 4H, $J_{3-4} = 7.15$ Hz $J_{4-5} = 7.7$ Hz, tercer metileno de las cadenas alcoílicas), δ_5 1.35-1.20 (m, 32H, resto de metilenos de las cadenas alcoílicas), δ_6 0.87 (t, 6H, $J = 6.95$ Hz, CH₃).

2. Preparación de cloruro de hierro(III) anhidro.

Sobre un matraz equipado con refrigerante, que contiene 20.04 g de cloruro de hierro (III) hexahidratado triturado (74.1 mmol), se añaden lentamente 60 ml de cloruro de tionilo (SOCl₂) bajo atmósfera de nitrógeno. Se agita la mezcla a temperatura ambiente hasta que cesa el desprendimiento de gases y a continuación se calienta a reflujo durante 2 horas. Pasado ese tiempo, se elimina el disolvente a vacío y se obtiene el cloruro de hierro(III) anhidro como un sólido de color verde oscuro que se conserva en atmósfera nitrógeno. (11.16 g. Rdto.: 93 %).

3. Preparación de 2,3,6,7,10,11-hexadodeciloxitrifenileno.

Este compuesto se ha sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía.²⁷

Sobre una suspensión de 11.16 g de FeCl₃ (68.76 mmol) en 30 ml de diclorometano seco, bajo atmósfera de nitrógeno y a 0°C, se adicionan 5 gotas de H₂SO₄ del 98%. A continuación, se añaden 10.30 g de 1,2-didodecilo xibenceno (23.10 mmol) y se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 2 horas. Sobre la disolución obtenida se añaden lentamente 80 ml de metanol frío, precipitando un sólido color negro-grisáceo. La mezcla se concentra en el rotavapor hasta un volumen aproximado de 70 ml y se enfría a -5°C. A continuación, se recoge el sólido grisáceo resultante por filtración, se lava con metanol frío y se seca, primero por succión y después a vacío. Por cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente hexano/acetato de etilo (60/1), se obtiene una primera fracción del producto 2,3,6,7,10,11-hexadodecilo xitrifenileno (rf = 0.37), y una segunda fracción que contiene el compuesto 2-hidroxio-3,6,7,10,11-pentadodecilo xitrifenileno (rf = 0.30).

- El compuesto 2,3,6,7,10,11-hexadodecilo xitrifenileno, se aísla como un sólido color ocre (1.89 g, Rdto.: 19 %).

¹H RMN (CDCl₃): δ₁ 7.84 (s, 6H, aromáticos), δ₂ 4.23 (t, 12H, J₂₋₃ = 6.60 Hz, OCH₂), δ₃ 1.95 (tt, 12H, J₂₋₃ = 6.60 Hz J₃₋₄ = 7.55 Hz, segundo metileno de las cadenas alcoxílicas), δ₄ 1.62-1.24 (m, 108H, resto de metilenos de las cadenas alcoxílicas), δ₅ 0.89 (t, 18H, J = 6.95 Hz, CH₃).

- El compuesto 2-hidroxio-3,6,7,10,11-pentadodecilo xitrifenileno, se aísla como un sólido de color marrón grisáceo (2.15 g, Rdto.: 24 %).

¹H RMN (CDCl₃): δ₁ 7.97 (s, 1H, aromático), δ₂ 7.84 (s, 2H, aromático), δ₃ 7.83 (s, 1H, aromático), δ₄ 7.82 (s, 1H, aromático), δ₅ 7.78 (s, 1H, aromático), δ₆ 4.30 (t, 2H, J = 6.45 Hz, OCH₂ en posición *orto*- respecto al grupo hidroxio), δ₇ 4.23 (t, 8H, J = 6.65 Hz, OCH₂ resto de cadenas alcoxílicas), δ₈ 2.01-1.90 (m, 10H, segundo metileno de las cinco cadenas alcoxílicas), δ₉ 1.64-1.21 (m, 90H, resto de metilenos de las cadenas alcoxílicas), δ₁₀ 1.80 (t, 15H, J = 6.65 Hz, CH₃).

4. Preparación de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexadeciloxitriifenileno.

Este compuesto se ha sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía.²⁸

Sobre una disolución de 3.05 g de 2,3,6,7,10,11-hexadeciloxitriifenileno (2.286 mmol) en 136 ml de una mezcla dietiléter/ácido acético (25:6), a una temperatura de 25°C, se añaden 3.31 ml de HNO₃, y se mantiene la agitación durante 20 minutos. La disolución obtenida se trata con agua destilada y con una disolución saturada de K₂CO₃, para neutralizar el HNO₃ sobrante. La fase orgánica resultante se seca con MgSO₄ anhidro y se filtra. La eliminación del disolvente en el rotavapor conduce a un sólido, que se purifica por cromatografía en columna de sílica gel. La elución con una mezcla hexano/éter (40:1) y posterior eliminación de dicho eluyente en el rotavapor da lugar a un sólido color naranja-amarillo. (2.49 g, Rdto.: 79 %).

¹H RMN (CDCl₃): δ₁ 7.93 (s, 1H, aromático), δ₂ 7.81 (s, 1H, aromático), δ₃ 7.80 (s, 1H, aromático), δ₄ 7.79 (s, 1H, aromático), δ₅ 7.50 (s, 1H, aromático), δ₆ 4.29-4.18 (m, 10H, OCH₂ de cinco de las cadenas alcoxílicas), δ₇ 4.09 (t, 2H, *J* = 5.2 Hz, OCH₂ en posición *meta*-respecto del grupo nitro), δ₈ 2.00-1.85 (m, 10H, segundo metileno de cinco cadenas alcoxílicas), δ₉ 1.84-1.76 (m, 2H, segundo metileno de la cadena alcoxílica en posición *meta*-respecto del grupo nitro), δ₁₀ 1.64-1.19 (m, 108H, resto de metilenos de las cadenas alcoxílicas), δ₁₁ 0.89 (t, 18H, *J* = 6.90 Hz, CH₃).

5. Preparación de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexadeciloxitriifenileno.

Este compuesto se ha sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía, con algunas modificaciones.²⁸

Sobre una suspensión de 3.79 g de 1-nitro-2,3,6,7,10,11-hexadeciloxitriifenileno (2.75 mmol) en 190 ml de ácido acético concentrado se añaden 2.40 g de estaño en polvo. La mezcla se calienta a reflujo durante 4 horas. Tras ese periodo, se deja que la mezcla tome temperatura ambiente. Se trata con 300 ml de agua destilada y se extrae el producto con diclorometano (3 x 100 ml). La disolución orgánica obtenida se seca con MgSO₄ anhidro, se

filtra y se lleva a sequedad por evaporación del disolvente en el rotavapor, obteniéndose un sólido de color ocre claro. (3.29 g, Rdto.: 89 %).

6. Preparación de 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloxitriifenileno.

Este compuesto se ha sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía.²⁸

Sobre una disolución de 3.29 g de 1-amino-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloxitriifenileno (2.44 mmol) en 82 ml de tolueno se añaden 41 ml de ácido fórmico y se coloca un aparato Dean-Stark. La mezcla se mantiene en agitación a reflujo durante una hora y media. Transcurrido ese tiempo, se añaden otros 41 ml de ácido fórmico y se mantiene en las mismas condiciones durante otra hora y media. A continuación, la disolución obtenida se enfría a temperatura ambiente y se elimina el disolvente en el rotavapor. El sólido resultante se recristaliza en diclorometano/acetona, obteniendo un sólido de color amarillo. (2.96 g, Rdto.: 88 %).

7. Preparación de 1-isociano-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloxitriifenileno.

Sobre una disolución de 2.96 g 1-formilamino-2,3,6,7,10,11-hexadodeciloxitriifenileno (2.15 mmol) y 0.84 ml trietilamina en 47 ml de diclorometano seco, bajo atmósfera de nitrógeno, se añade gota a gota una disolución de 0.241 g de trifosgeno disuelto en 19 ml de diclorometano seco. La disolución resultante se agita durante 1 hora a 25°C, y transcurrido ese tiempo se trata con 75 ml de agua destilada. La disolución orgánica obtenida se seca con MgSO₄ anhidro, y después se filtra. La eliminación del disolvente en el rotavapor conduce a un sólido, que se purifica por cromatografía en columna de sílica gel. La elución con una mezcla hexano/diclorometano (2:1) y posterior eliminación de dicho eluyente en el rotavapor da lugar a un sólido color amarillo claro. (2.39 g, Rdto.: 82 %).

¹H RMN (CDCl₃): δ₁ 9.02 (s, 1H, aromático), δ₂ 7.92 (s, 1H, aromático), δ₃ 7.84 (s, 1H, aromático), δ₄ 7.80 (s, 1H, aromático), δ₅ 7.79 (s, 1H, aromático), δ₆ 4.30-4.20 (m, 12H,

OCH₂), δ_7 1.98-1.92 (m, 12H, segundo metileno de las cadenas alcoxílicas), δ_8 1.61-1.26 (m, 108H, resto de metilenos de las cadenas alcoxílicas), δ_9 0.89 (t, 18H, $J = 6.75$ Hz, CH₃).

8. Preparación de ácido tetracloroaurico.

Sobre una disolución de 30 ml de agua regia se añaden 3.42 g de oro metálico, y se calienta hasta la oxidación completa del mismo. La disolución resultante se trata con HCl (3 x 10 ml) para desplazar al HNO₃, concentrando la disolución antes de cada adición, y seguidamente se repite el proceso con agua destilada (3 x 10 ml) para desplazar al HCl, obteniéndose finalmente una disolución concentrada de ácido tetracloroaurico en agua. (Rdto.: conjunto con la preparación de complejo cloro(tetrahidrotiofeno)oro(I)).

9. Preparación de cloro(tetrahidrotiofeno)oro(I).

Sobre una disolución de ácido tetracloroaurico en agua se adicionan 30 ml de etanol, y se coloca un embudo de adición compensada desde el que se añaden, gota a gota, 5.34 ml de tetrahidrotiofeno. La mezcla se agita durante 20 minutos. Transcurrido ese tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra, se lava con etanol frío y se seca. (2.78 g, Rdto.: 50 %).

Preparación de complejos

Todos los complejos utilizados en este trabajo han sido preparados de acuerdo con procedimientos previamente descritos: $[MCl(CNR)]^1$ (M = metal de transición; R = arilo funcionalizado)

Todos los datos y resultados experimentales, junto con sus correspondientes anexos, se encuentran incluidos en la versión en papel del Trabajo Fin de Grado.

Preparación de mezclas

Las mezclas estudiadas, en general, se han preparado de forma similar disolviendo en diclorometano los componentes puros en las proporciones molares elegidas y eliminando el disolvente bajo corriente de nitrógeno. Finalmente se secan a vacío.

Para el estudio de cada una de las mezclas preparadas se ha comenzado realizando una prueba de contacto. Los experimentos de contacto son pruebas habituales en el estudio preliminar de mezclas de cristales líquidos. Consisten en analizar por microscopía de luz polarizada preparaciones que están constituidas por dos muestras muy próximas entre sí, de cada uno de los componentes, que cuando se funden se ponen en contacto. En el caso de que no sean miscibles se observa una línea de inmiscibilidad que las separa y consecuentemente no son adecuadas para obtener una única fase de cristal líquido. Por el contrario, si son miscibles se generará un gradiente de concentraciones en la zona de contacto, y mediante su análisis se determina si en alguna región intermedia se observa la aparición de una textura que indique la presencia de una fase de cristal líquido.

Todos los datos y resultados experimentales, junto con sus correspondientes anexos, se encuentran incluidos en la versión en papel del Trabajo Fin de Grado.

***Resultados
Obtenidos***

Las propiedades mesomórficas de las mezclas se han estudiado por DSC y por microscopía de luz polarizada. A partir de estos datos se han construido los diagramas de fases. Las temperaturas correspondientes a las regiones de dos fases, corresponden al comienzo y terminación de las transiciones. La caracterización de las mesofases se ha llevado a cabo basándose en las texturas características observadas en el microscopio. Así, la mesofase columnar hexagonal, Col_h , que es la que presentan los sistemas estudiados, se caracteriza por elevada birrefringencia, áreas de extinción y dominios de tipo cónico focal.¹

Todos los datos y resultados experimentales, junto con sus correspondientes anexos, se encuentran incluidos en la versión en papel del Trabajo Fin de Grado.

Los resultados de forma resumida se recogen a continuación:

- Se han obtenido mesofases columnares hexagonales a temperatura ambiente en la mezcla de dos complejos del tipo $[MCl(CNR)]$ que difieren exclusivamente en el ligando CNR, y donde uno de ellos es cristal líquido mientras que el otro no presenta mesogenia.
- Se ha obtenido comportamiento mesógeno termótropeo en el sistema $[MCl(CNR)]$ (compuesto mesógeno) + $[MCl(CNR)]$ (compuesto no mesógeno), en el cual los componentes sólo difieren en el centro metálico. Se ha construido su diagrama de fases y corresponde con el de un sistema eutéctico en el que aparece una mesofase columnar hexagonal, en la que los dos complejos metálicos son miscibles, es decir, se trata de una *aleación molecular cristal líquido*.
- Se ha obtenido comportamiento mesógeno partiendo de dos componentes que no presentan mesogenia, $[MCl(CNR)]$ (no mesógeno) y 1-bromododecano. En este caso, se trata de comportamiento mesógeno liótropeo.

Listado de tablas y figuras

Figura 1. Representación esquemática del comportamiento de un CL termótropo.	10
Figura 2. Ejemplo de un CL liótropo, estearato de sodio.	10
Figura 3. Ejemplos de los diferentes tipos de cristales líquidos termótropos.	11
Figura 4. Representación esquemática del comportamiento molecular de los tipos de mesofase calamítica. Un cilindro representa una molécula. ⁴	12
Figura 5: Representación esquemática del comportamiento molecular de los tipos de mesofase discótica. Un disco representa una molécula.	13
Figura 6. Diagrama de fases típico de una mezcla ideal.	18
Figura 7. Compuestos mesógenos utilizados en las mezclas y diagrama de fases para el sistema I _a /II _a : (c) n=14 y (d) n=16. ¹⁴	19
Figura 8. Diagrama de fases típico de una mezcla de un compuesto mesógeno (B) con un no mesógeno (A). Se muestra la temperatura virtual de A.	20
Figura 9. Compuestos utilizados en las mezclas y diagrama de fases para el sistema I _b /II _b	20
Figura 10. Diagrama de fases posible de una mezcla de dos compuestos no mesógenos que dan lugar a un cristal líquido. Se muestra la temperatura virtual de A y de B.	21
Figura 11. Diagrama de fases de una mezcla binaria de Mo ₂ (O ₂ C(CH ₂) _n CH ₃) ₄ , donde n=6 (Oct) y n=7 (Non). Sólo se muestra la transición cristal-mesofase. ²¹	22
Figura 12. Complejos de oro y cobre utilizados en el estudio y diagrama de fases del sistema [AuCl(CNC ₆ H ₄ OC ₁₂ H ₂₅)] (1) + [AuCl(CNC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ OC ₁₂ H ₂₅)] (2). ²²	23
Figura 13. Diagrama de fases del sistema [AuCl(CNC ₆ H ₄ -OC ₁₂ H ₂₅)] + [CuCl(CNC ₆ H ₄ -OC ₁₂ H ₂₅)]. ²²	24
Figura 14. Diagrama de fases binario simplificado para el sistema complejo ortometalado de paladio (i)/TNF. ²⁵	24

Bibliografía

-
- ¹ Chico Robles, Rubén; “*Materiales Funcionales Nanoestructurados: Cristales Líquidos y Nanopartículas Metálicas*”, Tesis Doctoral, **2011**.
- ² Sandeep, Kumar; “*Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers*”, CRC Press, **2011**.
- ³ Koen, Binnemans; “*Molecular Materials*”, chapter “Physical Properties of Metallomesogens”, Bruce, Duncan W.; O’Hare, Dermot; Walton, Richard I.; Wiley, **2010**.
- ⁴ Coco, Silverio; Espinet, Pablo; “*Gold Chemistry. Highlights and Future Directions*”, chapter “Liquid Crystals Based on Gold Compounds”, Fabian, Mohr; Wiley, **2009**.
- ⁵ Reinitzer, Friedrich; *Monatshefte für Chemie*, **1888**, 9, 421-441.
- ⁶ Vorländer, D.; *Z. Phys. Chem.*, **1923**, 105, 211-254.
- ⁷ Bayón, Rocío; Coco, Silverio; Espinet, Pablo; *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1079-1085.
- ⁸ Coco, Silverio; Cordovilla, Carlos; Domínguez, Cristina; Espinet, Pablo; *Dalton Trans.*, **2008**, 6894-6900.
- ⁹ Simon, J.; Bassoul, P.; “*Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*”, John Wiley & Sons, Ltd, New York, **2000**.
- ¹⁰ Chisholm, Malcolm H.; *American Chemical Society*, **2000**, 33 (1), 53-61.
- ¹¹ Barberá, J.; Giménez, R.; Marcos, M.; Serrano, J.L.; Alonso, P.L.; Martínez, J.I.; *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 958-964.
- ¹² Binnemans, Koen; Lodewyckx, Katleen; Donnio, Bertrand; Guillon, Daniel; *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 1101-1105.
- ¹³ De Kock, A.C.; *Z. Phys. Chem.*, **1904**, 48, 129.
- ¹⁴ Nessim, Refaat I.; *Thermochimica Acta*, **2005**, 439, 142–150.
- ¹⁵ Nessim, Refaat I.; Mohamady, Sayed Z.; Shehab, Ola R.; Naoum, Magdi M.; *Thermochimica Acta*, **2006**, 449, 61–66.
- ¹⁶ Dave, J.S.; Dewar, J.S.; *Journal of the Chemical Society*, **1954**, 4616-4621.

- ¹⁷ Dave, J.S.; Dewar, J.S.; *Journal of the Chemical Society*, **1955**, 4305-4309.
- ¹⁸ Schroeder, J. P.; Schroeder, Dorothy. C.; *The Journal of Organic Chemistry*, **1968**, *33*, 591-597.
- ¹⁹ Dave, Jayrang S.; Mennon, Meera R.; Patel, Pratik R.; *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **2001**, *365*, 581-591.
- ²⁰ Kelker, H.; Hatz, R.; *"Handbook of Liquid Crystals"*, **1980**.
- ²¹ Baxter, David V.; Chisholm, Malcolm H.; Lynn, Matthew A.; Putilina, Elena F.; *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1758-1763.
- ²² Ballesteros, Beatriz; Coco, Silverio; Espinet, Pablo; *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 2062-2067.
- ²³ Lee, Ching Kuan; Peng, Hsiao Han; Lin, Ivan J. B.; *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 530-536.
- ²⁴ Allenbaugh, Rachel J.; Schauer, Cynthia K.; Josey, Amanda; Martin, James D.; Anokhin, Denis V.; Ivanov, Dimitri A.; *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 4517-4530.
- ²⁵ Hegmann, Torsten; Kain, Jens; Diele, Siegmund; Pelzl, Gerhard; Tschierske, Carsten; *Angew. Chem. Int.*, **2001**, *40*, 887-890.
- ²⁶ Bushby, R. J.; Boden, N; Kilner, C. A.; *Journal of Materials Chemistry*, **2003**, *13* (3), 470-474.
- ²⁷ Kapatsina, Elisabeth; Mateescu, Markus; Baro, Angelika; Frey, Wolfgang; Laschat, Sabine; *Helvetica Chimica Acta*, **2009**, *92*, 2024-2037.
- ²⁸ Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; *Liquid Crystals*, **1995**, *18* (4), 673-676.