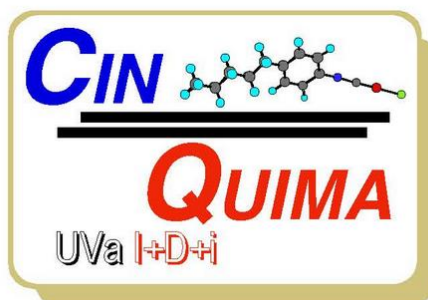


MÁSTER EN QUÍMICA SINTÉTICA E INDUSTRIAL

Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica



SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE CU(II) Y NI(II) CON DERIVADOS DE TRIFENILENO Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES MESÓGENAS Y ÓPTICAS

María Barcenilla Castellano

Tutor: Silverio Coco Cea

Valladolid 2016

1. INTRODUCCIÓN

La química supramolecular se ha desarrollado, casi desde sus inicios, como un árbol de múltiples ramas. Una de esas ramas es la de los cristales líquidos. Descubiertos por Reinitzer hace más de 125 años,¹ alcanzaron su máximo apogeo en las décadas de los 80 y 90 del siglo pasado como componentes principales de las célebres pantallas de cristal líquido (LCD),² y, aún hoy, constituyen uno de los campos más estudiados de la química supramolecular.

Los cristales líquidos se caracterizan por mostrar mesomorfismo, es decir, exhibir un comportamiento intermedio entre el sólido cristalino y el líquido isotrópico en determinadas condiciones.³ En dichas condiciones, los materiales combinan propiedades de ambos estados, comportándose como fluidos con cierta ordenación molecular y manteniendo algunas características propias del estado sólido cristalino, como la anisotropía electrónica u óptica.

Dicho comportamiento puede considerarse como el resultado de un proceso de autoasociación molecular que tiene lugar mediante interacciones débiles (dipolo-dipolo, enlaces de hidrógeno, fuerzas de dispersión...) entre moléculas,⁴ con la intensidad apropiada 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).

La aparición de estas dos propiedades aparentemente antagónicas en un mismo sistema, requiere moléculas en las que las interacciones intermoleculares sean mucho más intensas en unas direcciones que en otras, lo cual facilita la ordenación molecular en unas direcciones y la movilidad en otras.

Los cristales líquidos pueden dividirse en dos grandes grupos de acuerdo con el método utilizado para generar las fases de cristal líquido o mesofases:

a) Liótropos: Son aquellos en los que la mesofase se produce en disoluciones de compuesto en disolventes adecuados y en unas determinadas condiciones de concentración y temperatura.

b) Termótropos: Son aquellos en los que la mesofase se produce por calefacción de sólidos cristalinos o enfriamiento de líquidos isotrópicos (**Figura 1**). Cuando la mesofase aparece tanto al calentar como al enfriar, se dice que son materiales enantiótropos, mientras que si aparece sólo al enfriar, se denominan monótropos.

Se han descrito un gran número de cristales líquidos tanto termótropos como liótropos, y algunos de ellos exhiben ambos tipos de conductas denominándose cristales líquidos anfótropos. Los cristales líquidos termótropos ocupan un lugar relevante en el campo de materiales siendo generalmente compuestos covalentes, mientras que los liótropos son fundamentales en los sistemas vivos y normalmente son compuestos iónicos.

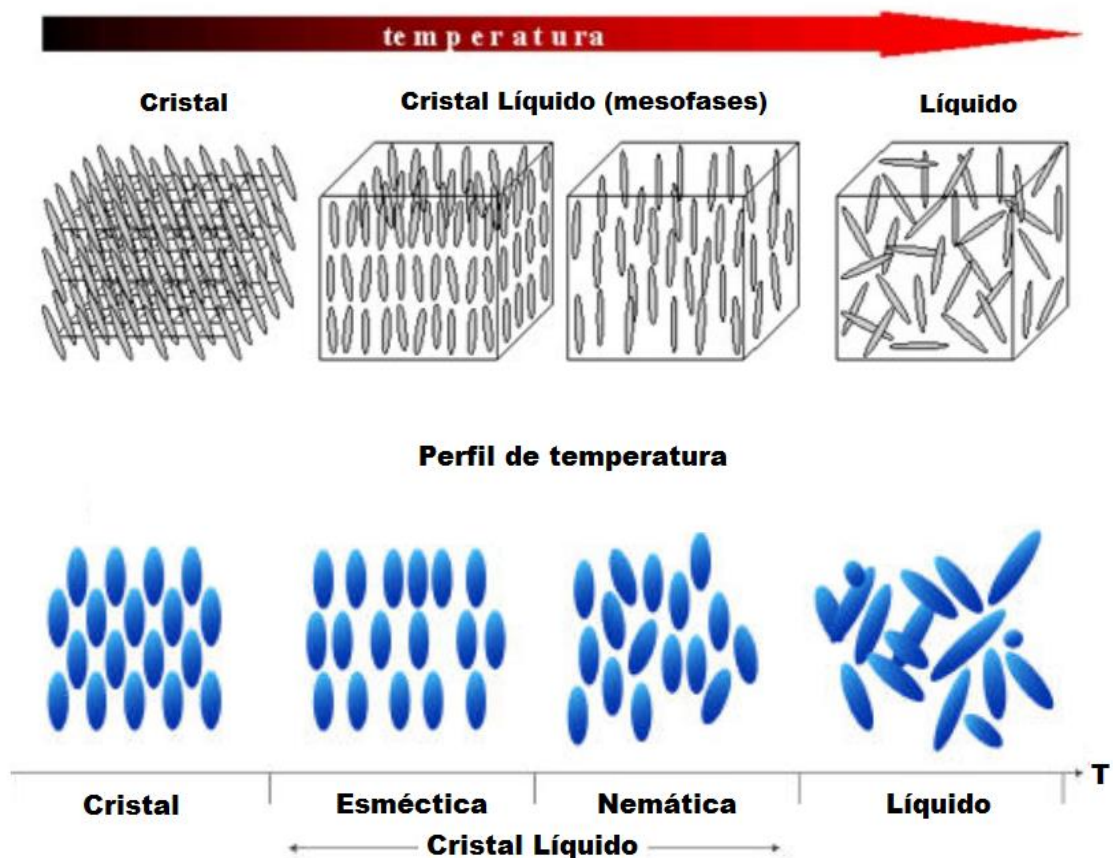


Figura 1. Representación gráfica del comportamiento de un cristal líquido termótropo al variar la temperatura.

Teniendo en cuenta factores estructurales, los cristales líquidos termótropos se pueden clasificar en diferentes grupos:

- **Calamíticos:** Generados 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.
- **Banana:** Formados por moléculas que poseen forma de varilla doblada (bent-core o banana-like). Éstas permiten obtener mesofases con orden polar y quiralidad supramolecular a pesar de que las moléculas discretas no lo sean.⁵⁻⁸
- **Discóticos:** Constituidos por moléculas que poseen forma de disco (disk-like), es decir se trata de estructuras moleculares cilíndricas muy anisótropas donde la componente radial es significativamente mayor que la longitudinal.
- **Fasmídicos:** Se trata de una situación intermedia entre discóticos y calamíticos.

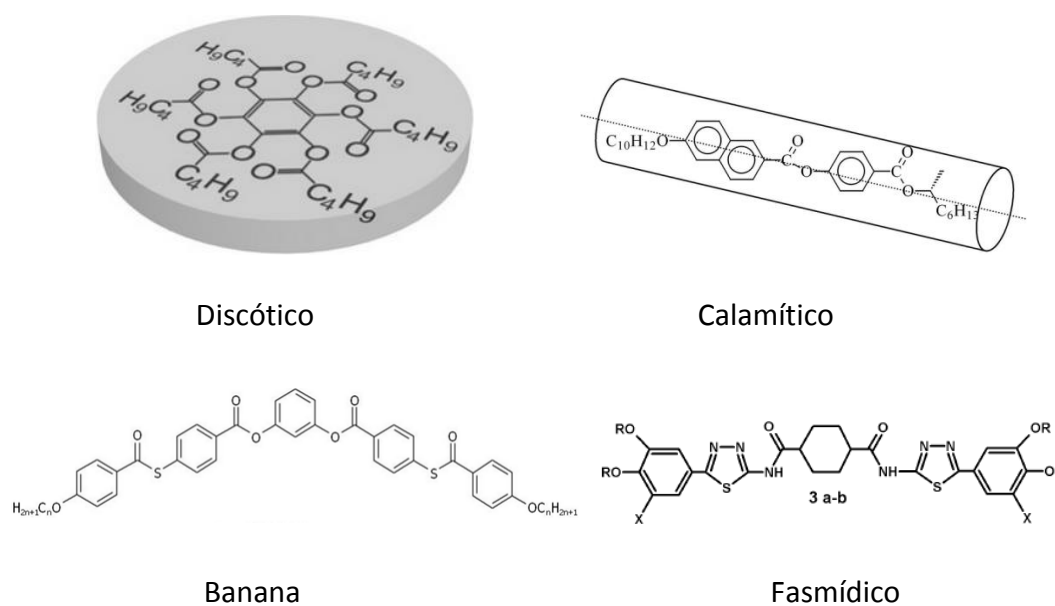


Figura 2. Representación de los distintos tipos de cristales líquidos termótropos.

Los cristales líquidos liótropos se pueden describir también con un modelo simple. Estas moléculas poseen normalmente el carácter anfifílico típico de compuestos con

propiedades tensoactivas, consistente en una cabeza polar (capaz de interactuar con disolventes polares) y una o varias cadenas alifáticas (**Figura 3**).

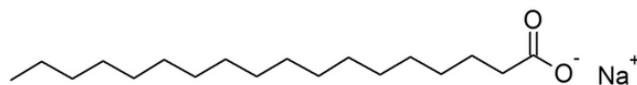


Figura 3. Esterato sódico del ácido octadecanoico.

Los tipos moleculares básicos que se acaban de describir condicionan la forma de autoasociación entre las unidades que los forman, y, en definitiva, la estructura final de la fase de cristal líquido (mesofase), dando lugar a mesofases calamíticas, discóticas o liótropas.

Las mesofases *calamíticas*, a su vez clasifican en:

- ***Mesofases Esmécticas (Sm)***: Se caracterizan por una ordenación de las moléculas en capas, en las que existe una orientación paralela del eje principal de las moléculas definido por el vector director n .

Existen muchas mesofases de tipo esméctico. A continuación se describen dos de las más comunes (**Figura 4**). Si las capas se disponen de forma perpendicular al vector director y no hay ningún tipo de ordenación en las capas, 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)*.
- ***Mesofase Nemática (N)***: Se caracteriza por una distribución molecular, en la cual los ejes principales de las moléculas están alineados en promedio hacia una dirección dada, definida por un vector director n (**Figura 4**).

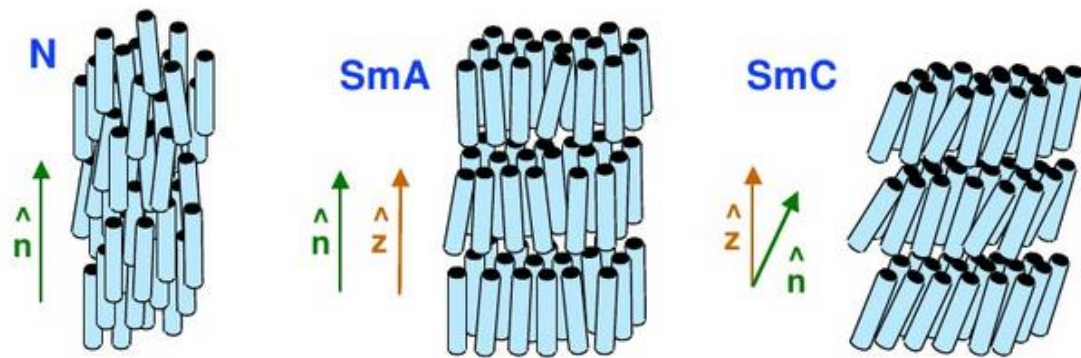


Figura 4. Representación esquemática de una mesofase esméctica A, una esméctica C y una mesofase nemática. (Cada cilindro representa una molécula).

Las mesofases *discóticas*, se subdividen en dos tipos (**Figura 5**):

- Nemática discótica (N_D): Presenta una estructura similar a la nemática calamítica, pero constituida por unidades en forma de disco.
- Mesofases Columnares (Col): Se caracterizan por el apilamiento de las moléculas en columnas. En función de la disposición de las columnas, se distinguen diversos tipos de mesofases columnares entre los que se encuentran la nemática columnar (N_{Col}), columnar hexagonal (Col_h) y columnar rectangular (Col_r).

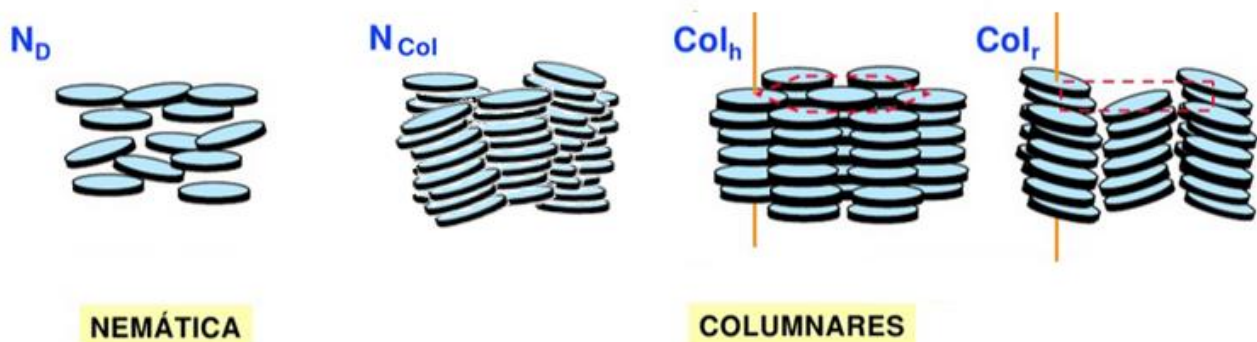


Figura 5. Representación de los tipos de mesofases discóticas.

Mesofases *liótropas*. Como se ha comentado, los cristales líquidos liótropos están constituidas por especies de naturaleza anfifílica y forman mesofases micelares. Tres de las más habituales se muestran a continuación en la **Figura 6**.

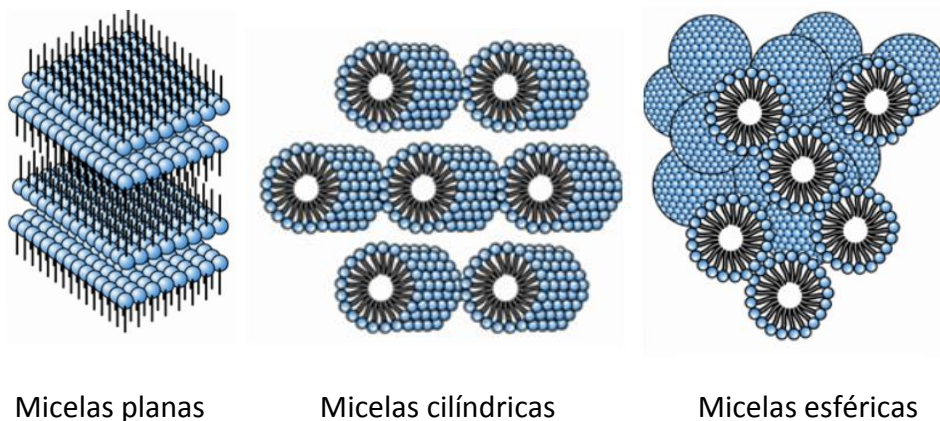


Figura 6. Representación esquemática de algunas mesofases liótropas

Un aspecto de interés en tecnología electrónica es la búsqueda de dispositivos de bajo coste con componentes flexibles y fácilmente procesables, que presenten unas determinadas propiedades. Entre los distintos materiales relacionados con esta temática, los cristales líquidos discóticos que dan lugar a mesofases columnares son especialmente interesantes, debido a que pueden presentar propiedades que no aparecen en otro tipo de mesofases, por ejemplo, conductividad eléctrica o luminiscencia asociada a la estructura columnar.⁹⁻¹⁴

Hay descritos diversos sistemas que presentan mesofases columnares, entre los que destacan derivados de hexabenzocoroneno, ftalocianinas, perilenos diimida, trifenilenos y truxenos, entre otras especies (**Figura 7**). De todos ellos, los derivados de trifenileno son uno de los tipos más estudiados, y constituyen un ejemplo clásico de mesofases semiconductoras orgánicas.^{15,16}

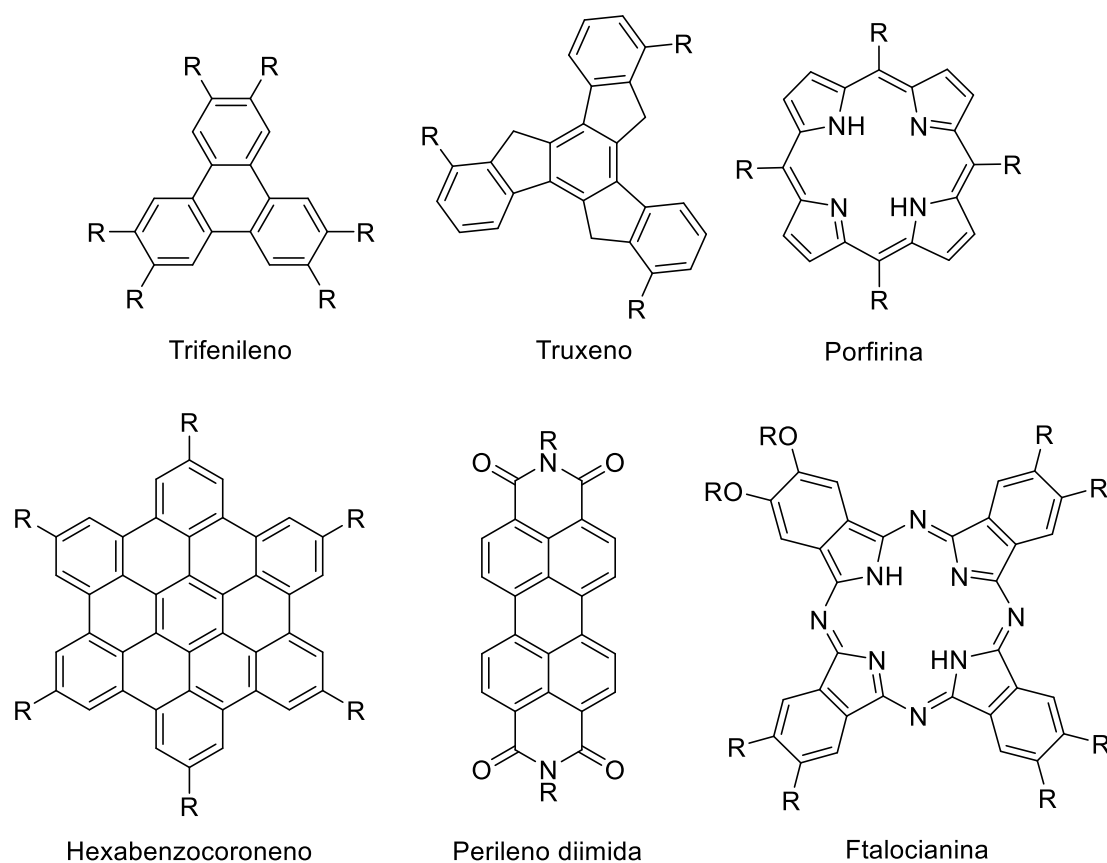


Figura 7. Estructura química de algunos sistemas discóticos que dan lugar a mesofases columnares

Por otro lado, de forma general, la incorporación de metales de transición o de transición interna a los sistemas mesógenos, permite la obtención de cristales líquidos funcionales con propiedades interesantes asociadas al centro metálico como color, comportamiento magnético o propiedades redox. Esto amplía la diversidad de potenciales aplicaciones para dichos materiales.

En el caso de los trifenilenos, los metalomesógenos descritos basados en dicho sistema no son muy numerosos. Se conocen arenos de cromo (**Figura 8**), en los que el fragmento metálico se coordina exclusivamente a uno de los anillos periféricos del núcleo trifenilénico que muestran mesofases de tipo columnar o nemático dependiendo de la longitud de los sustituyentes;¹⁷ derivados con una unidad de ferroceno (**Figura 9**);¹⁸ derivados bisalquinilo de mercurio(II) (**Figura 10**);¹⁹ derivados de ftalocianinas de Zn (II) (**Figura 11**);²⁰ y sistemas similares de Cu (II) y Ni (II).²¹

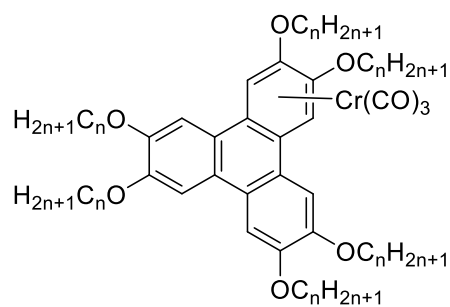


Figura 8. Metalomesógeno de cromo con derivados de trifenileno.

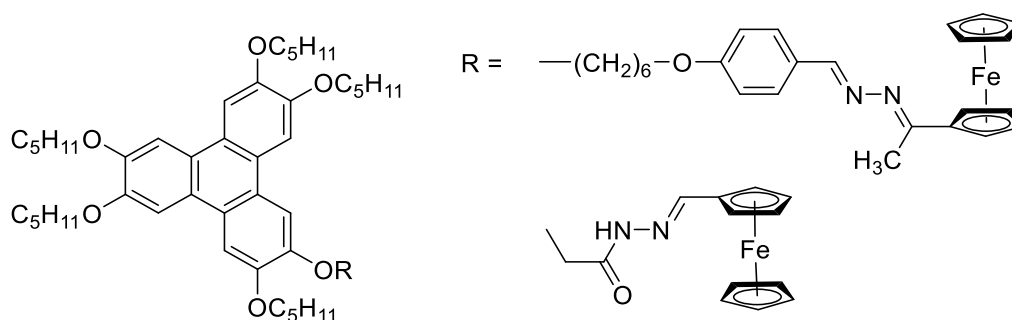


Figura 9. Metalomesógenos derivados de trifenileno con ferroceno.

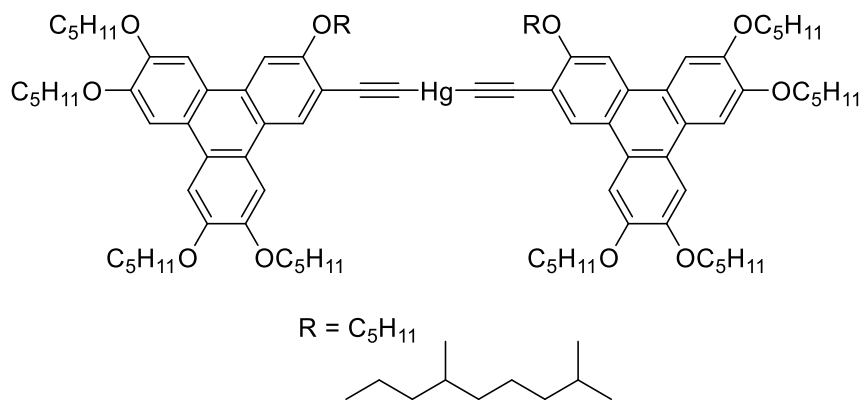


Figura 10. Complejos bisalquinilo de mercurio(II) derivados de trifenileno.

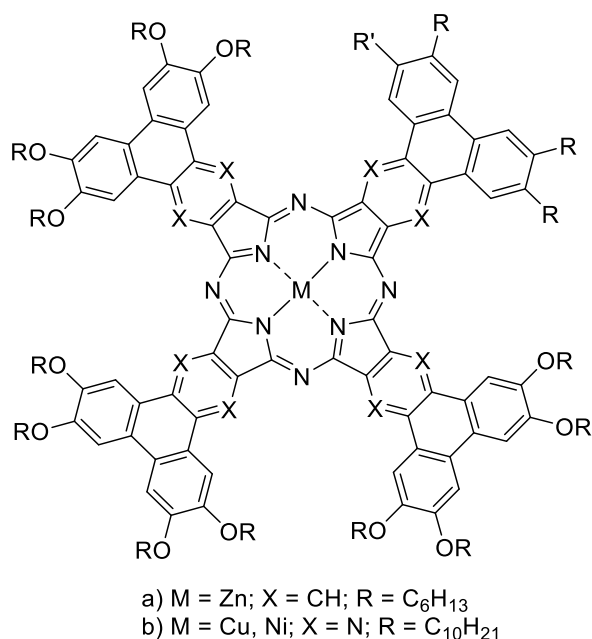


Figura 11. Derivados trifenilenoftalocianinas de a) Zn y b) Cu y Ni.

También se han descrito complejos de Ag^+ con calixarenos enlazados a trifenilenos con comportamiento cristal líquido (**Figura 12**).²²

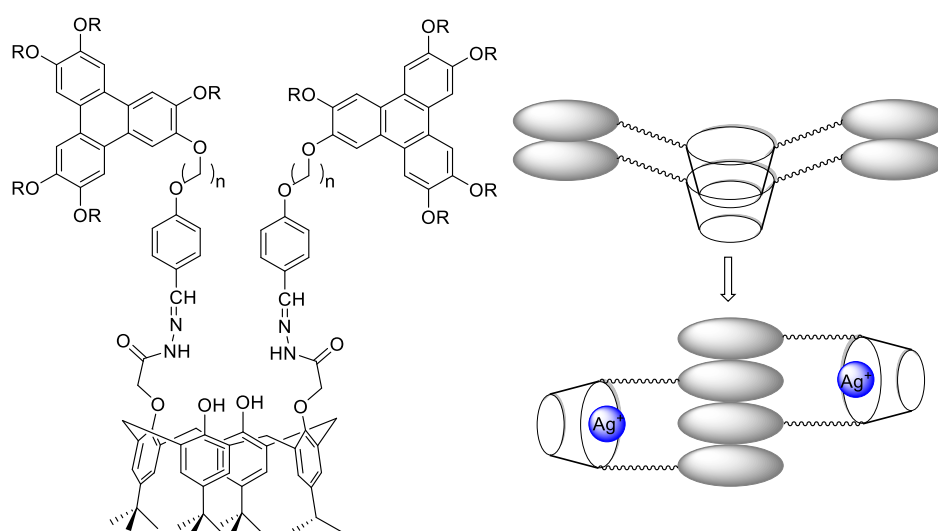


Figura 12. Metalomesógeno de Ag con ligando trifenileno-calix[4]areno.

Otro ejemplo lo constituyen los complejos de Pt basados en trifenileno con una estructura dador-aceptor, donde el núcleo trifenilénico actúa como grupo dador y el fragmento metálico como aceptor (**Figura 13**).²³ En estos casos, se observa que los compuestos muestran una mesofase columnar luminiscente con una emisión a 620 nm asociada a la existencia de interacciones Pt---Pt.

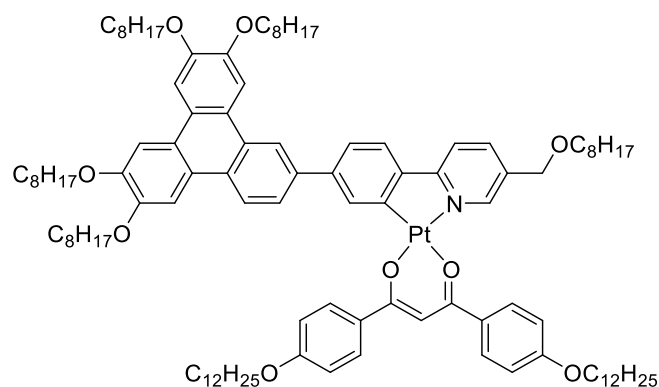


Figura 13. Metalomesógenos de Pt basados en trifenileno con estructura dador-aceptor.

Recientemente en nuestro grupo se han diseñado y sintetizado diferentes complejos metálicos derivados de trifenileno funcionalizado.^{24,25}

Entre ellos, se han preparado cristales líquidos basados en complejos mono y bimetalicos de paladio en los que coexisten dos tipos distintos de columnas. Unas están formadas por el apilamiento de unidades de trifenileno y otras están constituidas por la agrupación de los fragmentos metálicos.²⁶

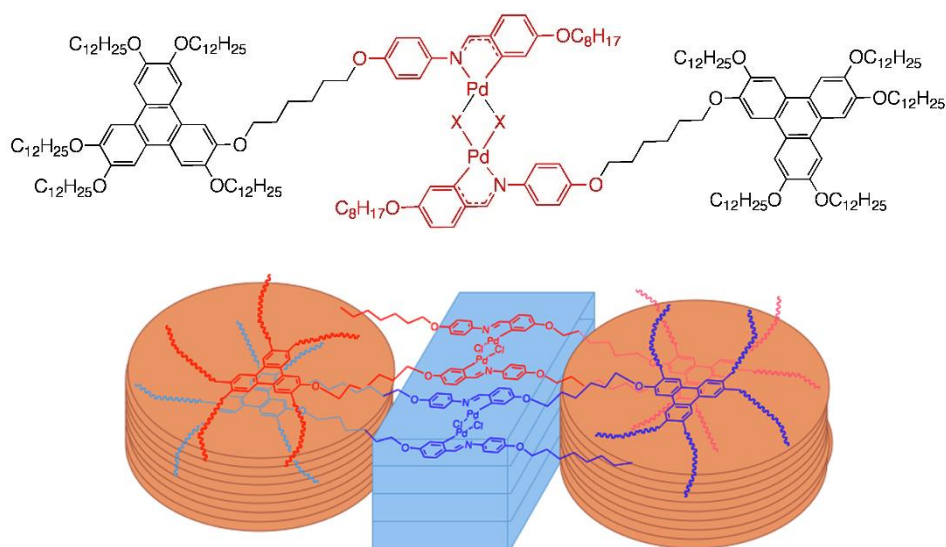


Figura 14. Representación del apilamiento

También se han preparado algunos complejos catiónicos mixtos benzoquinolato (bzq)-isocianuro de platino del tipo $[Pt(bzq)(CNC_6H_4O(CH_2)_6 - TriPh)_2]A^-, A^- = NO_3^-, BF_4^-$, que presentan mesofases columnares con una estructura original que

consiste en una columna central formada por la autoasociación de fragmentos benzoquinolato-platino rodeada por seis columnas de trifenilenos apilados que se disponen hexagonalmente (**Figura 15**). La columna central muestra interacciones Pt---Pt que son responsables de la luminiscencia y de la gran estabilización de estas mesofases.²⁷

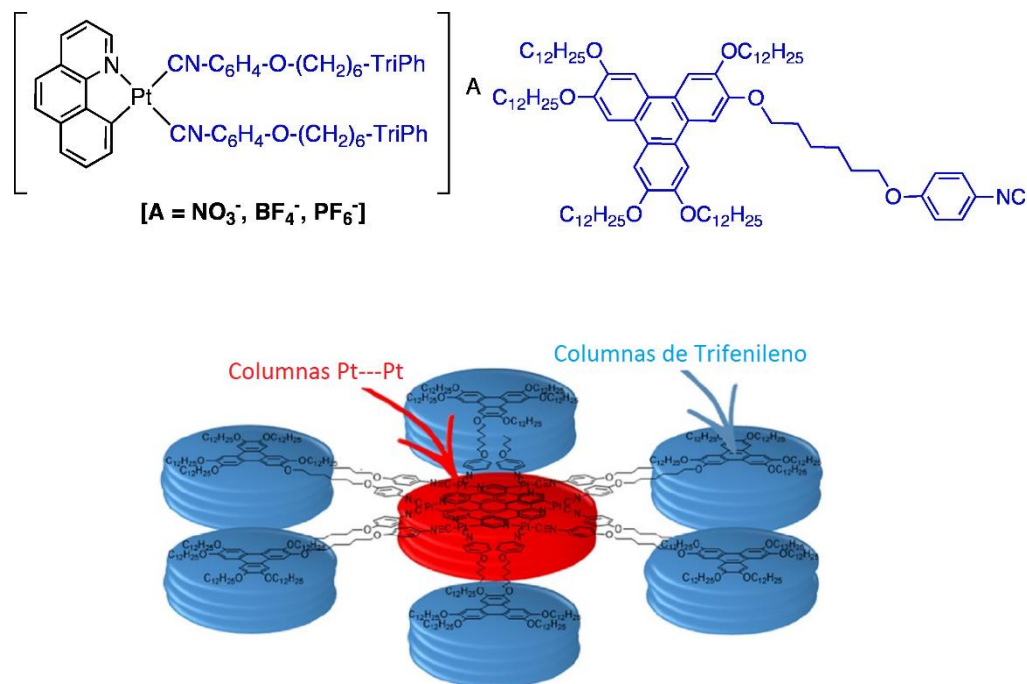


Figura 15. Representación del apilamiento y organización de las columnas

Por todo ello, éste es un sistema muy interesante que muestra mucho potencial en el campo de materiales semiconductores en estado cristal líquido, donde la conducción puede tener lugar a través de diferentes vías: a) a lo largo del apilamiento de los grupos orgánicos trifenileno; b) a lo largo de los fragmentos organometálicos benzoquinolinato-platino con interacciones Pt---Pt; y c) adicionalmente al tratarse de un sistema iónico también podría aparecer conducción iónica.

Además, se trata de sistemas que formalmente se les puede considerar similares a una estructura columnar polimérica que soporta diversos fragmentos metálicos, pero en un estado fluido cuya estructura está controlada por la temperatura (por encima de la temperatura de aclaramiento se pierde la organización supramolecular de la mesofase y por debajo se recupera).

Aunque el estudio estructural de este tipo de sistemas ya es de por sí de indudable interés, son más interesantes las posibilidades que ofrece de anclar diferentes fragmentos metálicos al apilamiento columnar, facilitando la incorporación al sistema de diversas propiedades relacionadas directamente con el metal utilizado: propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, estructurales, e incluso catalíticas.

De entre los diferentes materiales funcionales, los sistemas con comportamiento solvatocrómico o termocrómico son especialmente interesantes debido a sus múltiples aplicaciones entre las que destacan la determinación de la polaridad de líquidos iónicos, el desarrollo de quimio-sensores ópticos para analitos neutros, catiónicos y aniónicos, o su aplicación en la industria de pinturas y colorantes.

Se pueden diseñar a partir de materiales muy diversos como semiconductores,²⁸ cristales líquidos,^{29,30} o complejos metálicos. En complejos metálicos, el comportamiento termocrómico puede estar causado por diversos factores tales como un cambio en la geometría del centro metálico o un cambio de fase.³¹ Así, algunos ejemplos clásicos se encuentran en especies metálicas con una estructura plano cuadrada que al aumentar la temperatura se distorsiona tetraédricamente produciendo un cambio de color. El proceso es reversible al enfriar, pero este es un proceso que, dependiendo del sistema puede ser muy lento. Por ejemplo, la especie $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$ es verde a temperatura ambiente, al calentarla experimenta una transición de fase reversible en estado sólido, que se manifiesta con un cambio de color a amarillo. La transformación estructural que se produce consiste en que a temperatura ambiente, los cuatro átomos de cloro del tetraclorocuprato adoptan una geometría plano-cuadrada en torno al átomo de cobre. Al aumentar la temperatura, los enlaces de hidrógeno del tipo $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ que se establecen en la estructura se debilitan, provocando un cambio en la geometría, que pasa de plano cuadrada a tetraédrica distorsionada.^{32,33} Otros ejemplos se basan en sistemas análogos de níquel (II),³⁴ y también en N,N etiletilendiamina derivados de cobre (II).³⁵

En el caso de cristales líquidos, el comportamiento termocrómico es bien conocido y generalmente se basa en mesofases quirales. Entre sus aplicaciones, se

encuentra la fabricación de termómetros. Los casos de cristales líquidos termocrómicos basados en sistemas no quirales son escasos y corresponden principalmente a metalomesógenos.^{36–38} Entre ellos, se conocen complejos de Au (I) con alcoxi-fenil-isocianuros que muestran propiedades termocrómicas asociadas a cambios en la estructura de sus agregados (**Figura 16a**).³⁹ También se han descrito metalomesógenos termocrómicos basados en derivados de Ni (II) con dioximas (**Figura 16b**), que presentan además solvatocromismo.⁴⁰

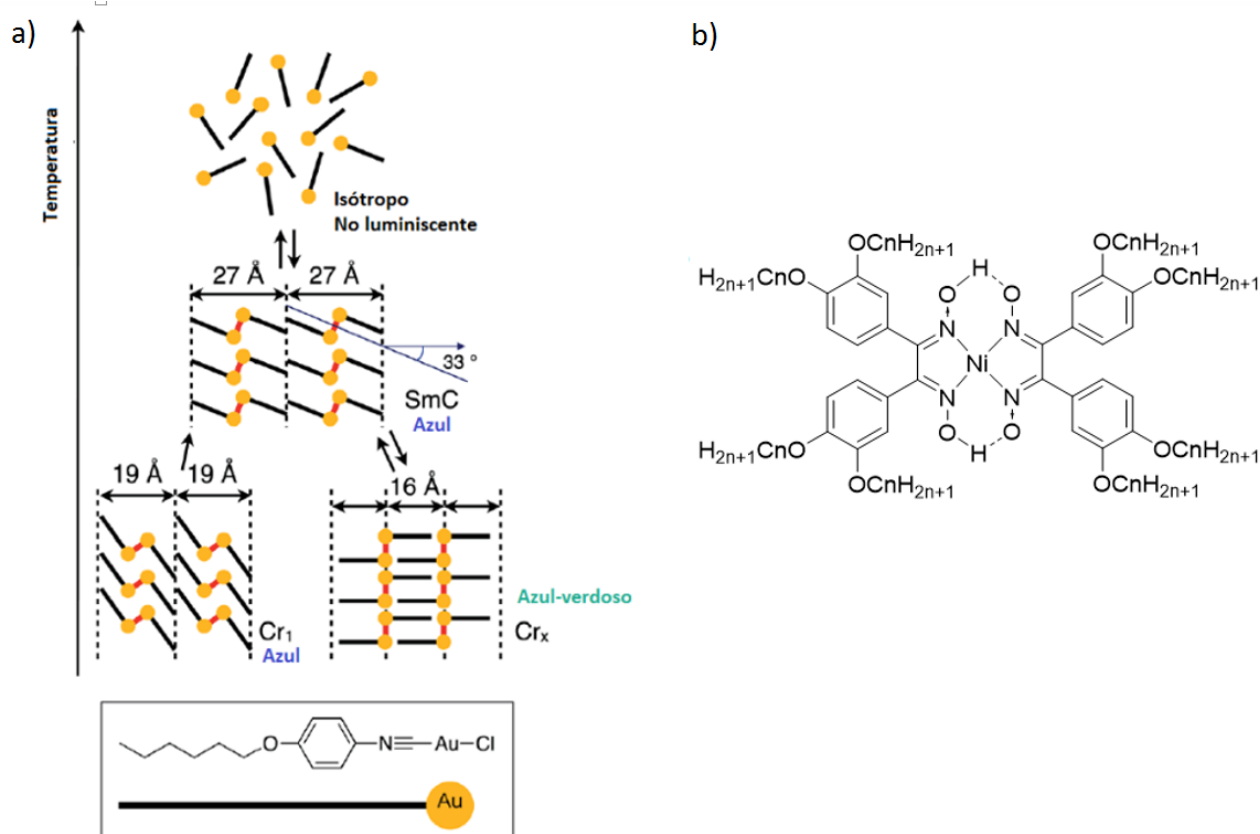


Figura 16. Ejemplos de metalomesógenos termocrómicos.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTOS

Por todo ello, nos interesamos en estudiar la posibilidad de preparar metalomesógenos funcionales combinando las propiedades típicas de un cristal líquido, como organización supramolecular y fluidez en la mesofase con las propias de un complejo metálico que pueda inducir termocromismo, pero sin necesidad de utilizar estructuras quirales.

Concretamente decidimos preparar derivados de trifenilenos funcionalizados con un grupo etilamonio y N,N-etilendiamino del tipo recogido en las **Figuras 17, 18 y 19**.

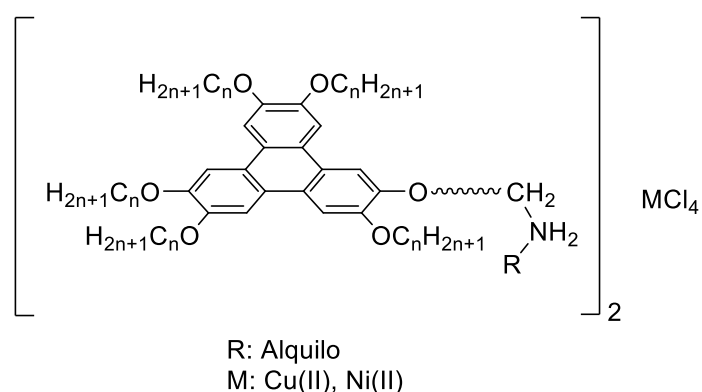


Figura 17. Sales amónicas derivadas de trifenileno

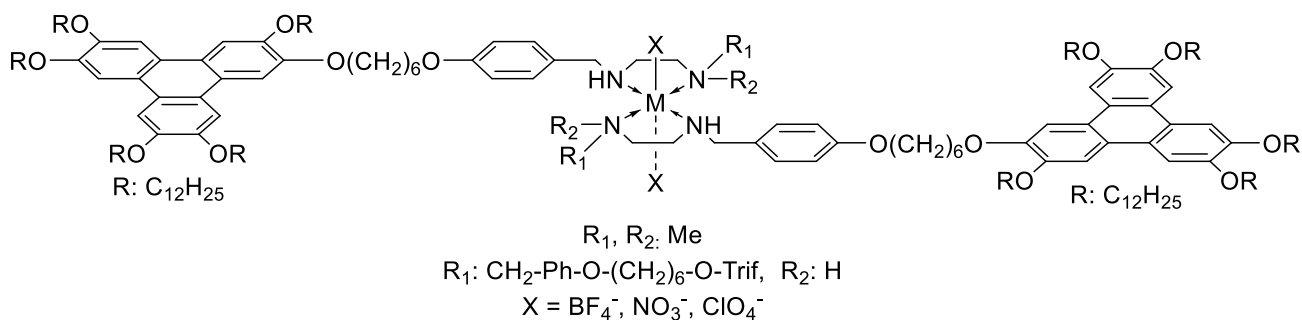


Figura 18. Estructura de los complejos de cobre (II) y níquel(I) derivados de trifenileno

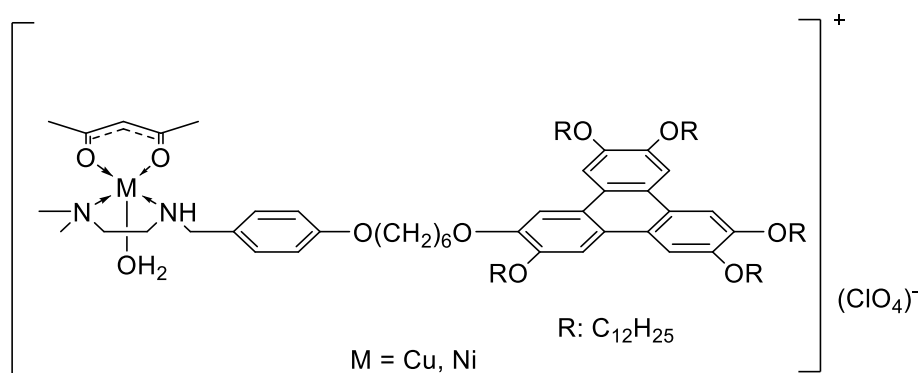


Figura 19. Estructura de los complejos mixtos [N,N-etilendiaminatrifenileno] acetilacetato de cobre (II) y níquel (II).

La elección de este tipo de complejos se debe fundamentalmente a que:

- 1) Los derivados de trifenileno tienen tendencia a generar mesofases de tipo columnar.
- 2) Complejos similares descritos de Ni(II) y Cu(II) son estables y son ejemplos clásicos de sistemas termocrómicos.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

- Se han sintetizado una serie de complejos de Cu(II) y Ni(II) derivados de sales de amonio y N,N etilendiaminas derivados de trifenileno del tipo $[R_2-N-CH_2CH_2-NH-CH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_6-O-TriPh]$ y $[Et-NH_2-CH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_6-O-TriPh]^+$, así como complejos mixtos [N,N etilendiaminatrifenileno]-acetilacetato.
- Todos los compuestos preparados, tanto los ligandos o precursores de partida como los complejos metálicos, presentan comportamiento de cristal líquido termótrofo formando mesofases columnares en un amplio intervalo de temperaturas
- La introducción formal del centro metálico en la estructura de trifenileno, no afecta de forma significativa a las temperaturas de fusión, pero provoca un incremento importante en las temperaturas de aclaramiento.
- Todos los acetilacetato complejos obtenidos muestran comportamiento solvatocrómico.
- El derivado tetracloroniquelato, $[Et-NH_2-CH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_6-O-TriPh]_2[NiCl_4]$, muestra termocromismo en la mesofase asociado a un cambio estructural con la temperatura.

3. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Ermakov, S.; Beletskii, A.; Eismont, O.; Nikolaev, V. "Liquid Crystals in Biotribology: Synovial Joint Treatment", Springer, **2016**, 37–57.
- ² Bourzac, K. *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1* (2), 60–61.
- ³ Kumar, K.; "Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From Monomers to Polymers", CRC Press, **2011**.
- ⁴ Park, J. H.; Kim, K. H.; Park, Y. W.; Lagerwall, J. P. F.; Scalia, G. *Langmuir* **2015**, *31* (34), 9432–9440.
- ⁵ Choi, S. W.; Kang, S.; Takanishi, Y.; Ishikawa, K.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45* (39), 6503–6506.
- ⁶ Etxebarria, J.; Blanca Ros, M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (25), 2919.
- ⁷ Ros, M. B.; Serrano, J. L.; de la Fuente, M. R.; Folcia, C. L. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5093.
- ⁸ Weissflog, W.; Shreenivasa Murthy, H. N.; Diele, S.; Pelzl, G. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2006**, *364*, 2657–2679.
- ⁹ Chandrasekhar, S.; Balagurusamy, V. S. K. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2002**, *458*, 1783–1794.
- ¹⁰ Kumar, S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (1), 83–109.
- ¹¹ Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (4), 994–995.
- ¹² Fleischmann, E. K.; Zentel, R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (34), 8810–8827.
- ¹³ García-Frutos, E. M.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Gómez-Lor, B. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (19), 6831.
- ¹⁴ García-Frutos, E. M.; Pandey, U. K.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (32), 7399–7402.
- ¹⁵ Bushby, R. J.; Donovan, K. J.; Kreouzis, T.; Lozman, O. R. *Opto-Electron. Rev.* **2005**, *13* (4), 269–279.
- ¹⁶ Wang, B.; Gao, C.; Zhao, K.; Hu, P. *Front. Chem. China* **2009**, *4* (2), 177–185.
- ¹⁷ Schulte, J. L.; Laschat, S.; Schulte-Ladbeck, R.; von Arnim, V.; Schneider, A.; Finkelmann, H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 171–176.
- ¹⁸ Yang, F.; Zhang, L.; Xu, B.; Su, X.; Guo, H. *Soft Mater.* **2013**, *11* (3), 321–325.
- ¹⁹ Kumar, S.; Varshney, S. K. *Liq. Cryst.* **2001**, *28* (1), 161–163.
- ²⁰ Cammidge, A. N.; Gopee, H. *Chem. Commun.* **2002**, *44* (9), 966–967.
- ²¹ Mohr, B.; Wegner, G.; Ohta, K. *J. Chem. Soc. Commun.* **1995**, No. 10, 4–5.

- ²² Yang, F.; Bai, X.; Guo, H.; Li, C. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (5), 409–413.
- ²³ Shi, J.; Wang, Y.; Xiao, M.; Zhong, P.; Liu, Y.; Tan, H.; Zhu, M.; Zhu, W. *Tetrahedron* **2015**, *71* (3), 463–469.
- ²⁴ Chico Robles, R. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, **2011**.
- ²⁵ Tritto, E. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, **2015**.
- ²⁶ Tritto, E.; Chico, R.; Sanz-Enguita, G.; Folcia, C. L.; Ortega, J.; Coco, S.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (7), 3449–3455.
- ²⁷ Tritto, E.; Chico, R.; Ortega, J.; Folcia, C. L.; Etxebarria, J.; Coco, S.; Espinet, P. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (36), 9385–9392.
- ²⁸ Kiria, P.; Hyett, G.; Binionsa, R. *Adv. Mater. Lett.* **2010**, *1* (2), 86–105.
- ²⁹ Sage, I. *Liq. Cryst.* **2011**, *38* (11-12), 1551–1561.
- ³⁰ Bahadur, B., *Liquid Crystal: Applications and Uses*, World Scientific Publishing Co., vol. 3, **1992**.
- ³¹ Jesse H, D. *Chem. Rev.* **1987**, *87* (6), 649–657.
- ³² Choi, S.; Larrabee, J. A. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66* (9), 774.
- ³³ Oort, M. J. M. Van. *J. Chem. Educ.* **1982**, 1005.
- ³⁴ Ferraro, J. R.; Sherren, A. T. **1978**, *17* (9), 2498–2502.
- ³⁵ Noro, S.; Yanai, N.; Kitagawa, S.; Akutagawa, T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (16), 7360–7365.
- ³⁶ Esteruelas, M. Á.; Oro, L. A.; Sola, E.; Ros, B. M.; Serrano, J. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, *1*, 55–56.
- ³⁷ Seredyuk, M.; Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Reiman, S.; Galyametdinov, Y.; Haase, W.; Rentschler, E.; Gütllich, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (10), 2513–2519.
- ³⁸ Giménez, R.; Elduque, A.; López, J. A.; Barberá, J.; Caverro, E.; Lantero, I.; Oro, L. A.; Serrano, J. L. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (25), 10363–10370.
- ³⁹ Fujisawa, K.; Okuda, Y.; Izumi, Y.; Nagamatsu, A.; Rokusha, Y.; Sadaike, Y.; Tsutsumi, O. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (18), 3549–3555.
- ⁴⁰ Barbera, J. *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*, J. L. Serrano (ed), VCH, Weinheim, **1996**.

