



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Cristales líquidos basados en complejos metálicos

Autor:

Jesús García de la Viuda

Tutor:

Dr. Silverio Coco Cea

ÍNDICE

1.	RESUMEN.	1
	ABSTRACT.....	2
2.	INTRODUCCIÓN.....	3
2.1.	Cristales líquidos.....	3
2.1.1.	Tipos de mesofases.	5
2.1.2.	Caracterización de las mesofases.....	10
2.2.	Metalomesógenos.....	12
3.	OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.	14
4.	PARTE EXPERIMENTAL.	19
4.1.	Técnicas e instrumentos empleados en el estudio de los complejos.	19
4.1.1.	Espectroscopía infrarroja.	19
4.1.2.	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.	19
4.1.3.	Microscopía óptica.	19
4.1.4.	Calorimetría diferencial de barrido.	20
4.2.	Preparación de ligandos y productos de partida.	21
4.2.1.	Preparación de 4-bifenilparatoluensulfonato.....	21
4.2.2.	Preparación de 4-nitro-4'-bifenilparatoluensulfonato.....	21
4.2.3.	Preparación de 4-hidroxi-4'-nitrobifenilo.	22
4.2.4.	Preparación de 4-alcoxi-4'-nitrobifenil derivados ($O_2N-C_6H_4C_6H_4-R'-p$) ($R'=OCH_3,$ OC_2H_5). 22	
4.2.5.	Preparación de 4-alcoxi-4'-bifenilformamida ($OHCNH-C_6H_4C_6H_4-R'-p$) ($R'=OCH_3,$ OC_2H_5). 23	
4.2.6.	Preparación de 4-isociano-4'-alcoxi-bifenilos [$CN-C_6H_4C_6H_4-R'$] ($R'=OCH_3,$ OC_2H_5).....	23
4.2.7.	Preparación de 4-bifenilisocianuro.	24
4.2.8.	Preparación de 1-alcoxi-2,3,5,6-tetrafluorobenceno.....	24

4.3. Preparación de los complejos.	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
5.1. Síntesis de los ligandos y productos de partida	28
5.2. Síntesis y caracterización de los complejos.....	31
5.3. Propiedades mesógenas.....	33
6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.	39
7. BIBLIOGRAFÍA.	40

1. RESUMEN.

En este trabajo se describe la síntesis y caracterización de tres bifenilisocinauros del tipo [CN-C₆H₄C₆H₄-R'-p] (R' = H, OCH₃, OC₂H₅), así como cinco nuevos tetrafluorofenilisocianuro derivados de oro (I) de estequiometría [Au[(C₆F₄-R-p)(CN-C₆H₄C₆H₄-R'-p)] (R= OCH₃ R'= H; R= OC₂H₅ R'=H; R= OCH₃ R'= OC₂H₅; R= OC₂H₅ R'= OCH₃; R= OC₂H₅ R'= OC₂H₅).

Todos ellos muestran comportamiento de cristal líquido excepto los derivados de bifenilisocianuro. Todos los compuestos mesógenos muestran una mesofase nemática caracterizada por microscopía de luz polarizada y calorimetría diferencial de barrido.

Es importante resaltar que en contra de los modelos clásicos de cristales líquidos, la aparición del comportamiento mesógeno en este sistema no está asociada a la presencia de largos sustituyentes en el sistema, sino a la presencia de un sustituyente alcoxílico en el ligando isocianuro.

ABSTRACT.

In this report, three biphenyl isocyanides of the type $[\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}'\text{-p}]$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$) have been synthesized and characterized, as well as five new tetrafluorophenyl gold(I) complexes of stoichiometry $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-R-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}'\text{-p})]$ ($\text{R} = \text{OCH}_3, \text{R}' = \text{H}, \text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5, \text{R}' = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$)

All of them show liquid crystal behavior except derivatives of biphenylisocyanide. All the mesomorphic materials display a nematic mesophase, which has been characterized by Polarized Optical Microscopy and Differential Scanning Calorimetry.

It is worth noting that, in contrast to the classical liquid crystals, in this system the appearance of mesomorphism is not induced by long flexible chains, but by the presence of an alkoxy substituent in the isocyanide ligand.

2. INTRODUCCIÓN.

2.1. Cristales líquidos.

El continuo desarrollo de nuevas tecnologías reclama materiales con mejores propiedades. Esto ha provocado que el estudio de nuevos materiales sea uno de los campos de investigación científica más activos actualmente. Un ejemplo de ellos lo constituyen los cristales líquidos, como consecuencia de sus numerosas aplicaciones.^{1,2} No solo como componentes en las muy conocidas pantallas de cristal líquido (LCD) sino también en dispositivos termoópticos o electroópticos,^{3,4} detectores piroeléctricos, nuevos dispositivos de impresión, pigmentos con reflectividad selectiva e incluso su uso como materiales luminiscentes.⁵

Se definen como cristales líquidos aquellos compuestos que en determinadas condiciones presentan un comportamiento intermedio entre el sólido cristalino ordenado y el líquido desordenado o isótropo, este comportamiento se denomina mesomorfismo y las diferentes fases de cristal líquido reciben el nombre de mesofases.⁶ Este tipo de materiales, en dichas condiciones, son líquidos que poseen cierta ordenación a nivel molecular. Esto hace que combinen la fluidez típica de los líquidos con propiedades características del estado sólido cristalino, tales como anisotropía óptica y electrónica. (Fig. 2.1). Para combinar en un mismo sistema estas propiedades aparentemente antagónicas, es necesario utilizar moléculas estructuralmente muy anisótropas, habitualmente con forma de varilla o con forma de disco.

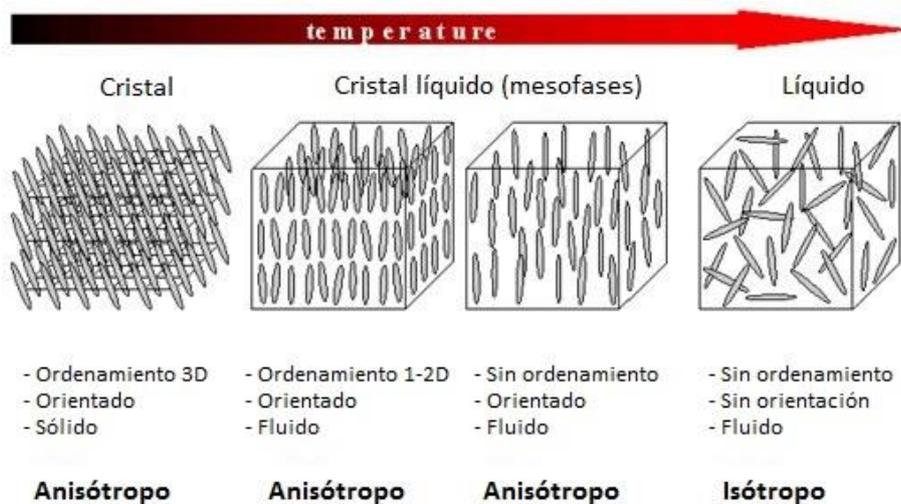


Fig 2.1. Diferentes estados de la materia con el orden molecular que presentan.

Los cristales líquidos se pueden clasificar en dos grandes grupos, según el procedimiento empleado para producir las mesofases:

- Liótropos: son aquellos cuyo mesomorfismo se produce al disolver un compuesto en unas condiciones determinadas de concentración y temperatura en un disolvente adecuado. Normalmente son compuestos iónicos.
- Termótropos: son aquellos cuyo mesomorfismo aparece al variar exclusivamente la temperatura, al calentar un sólido cristalino o al enfriar un líquido isótropo.

Si un compuesto muestra ambos comportamientos, se denomina cristal líquido anfótropo. Existe un gran número de compuestos anfótropos.

Los cristales líquidos termótropos presentan dos temperaturas características. Al ir calentando el material se llega a una temperatura en la que se pasa del estado sólido a la mesofase, se trata del *punto de fusión*. A partir de esta temperatura van apareciendo una o varias mesofases hasta llegar a una temperatura en la que el comportamiento de cristal líquido desaparece y se obtiene un líquido isótropo, esta temperatura es el denominado *punto de aclaramiento*.

Los cristales líquidos termótrópos ocupan una posición relevante en aplicaciones tecnológicas, mientras que los cristales líquidos liótrópos juegan un papel importante en sistemas vivos y normalmente son compuestos iónicos. Ambos tipos juegan un papel importante en química supramolecular.⁶

En los compuestos mesógenos, las fuerzas que determinan el empaquetamiento molecular son esencialmente las mismas que actúan en estado sólido. No obstante, solo algunas moléculas muestran comportamiento de cristal líquido, porque deben existir unas fuerzas moleculares adecuadas.

2.1.1. Tipos de mesofases.

Dependiendo de su estructura molecular, los cristales líquidos termótrópos se pueden clasificar en varios grupos, los tres de los más significativos son calamíticos (rod-like), discóticos (disc-like) y banana-(banana-like) (Fig 2.2).

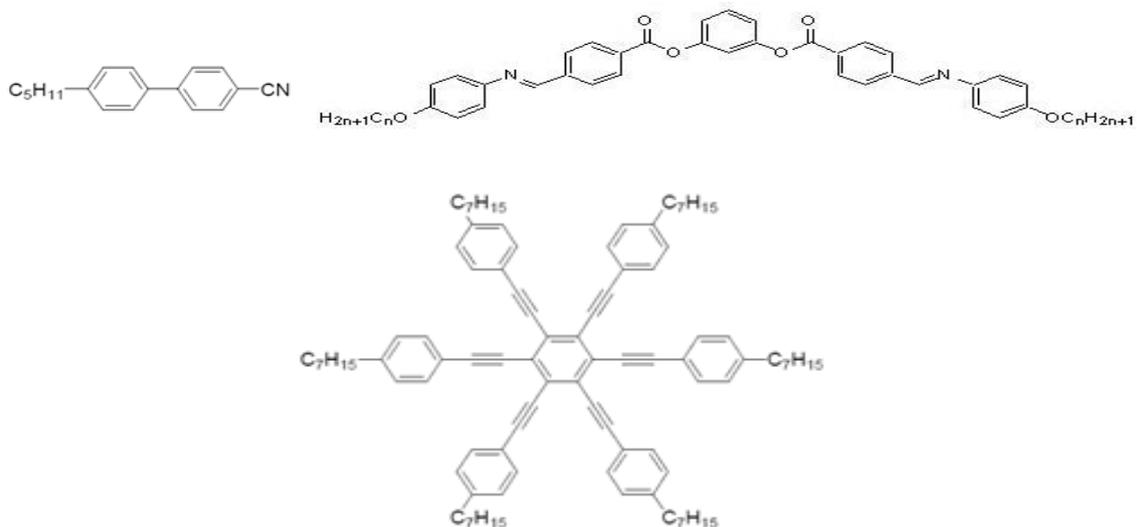
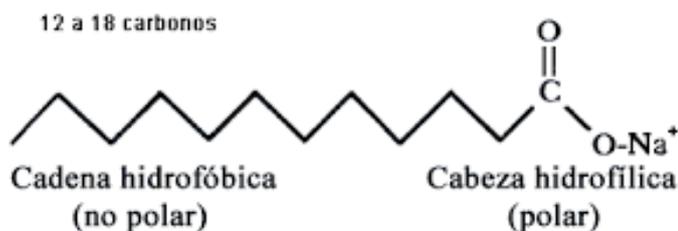


Fig. 2.2. Ejemplo de cristales líquidos de tipo calamítico, banana y discótico, respectivamente.

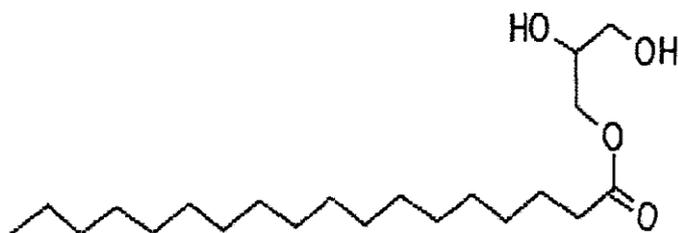
En los casos de tipo calamítico y discótico, las moléculas se pueden representar como cilindros de gran anisotropía. Las moléculas calamíticas tienen una estructura cuya componente axial es mayor que la radial, mientras que los compuestos discóticos muestran una estructura cuya componente radial es mayor que la axial. Los compuestos de tipo banana también muestran estructura cuya componente axial es mayor que la radial, sin embargo, no se puede representar como un cilindro recto sino como un cilindro doblado con forma de plátano y de ahí su peculiar denominación.

Mediante el uso de estos modelos teóricos sencillos se han podido explicar las transiciones de fase de la gran mayoría de compuestos mesógenos. Además, en la mayor parte de ellos se distingue a nivel molecular un núcleo central rígido, generalmente aromático, y largas cadenas alquílicas o alcoxicas flexibles en los extremos. (Fig. 2.2).

Los cristales líquidos liótropos también se pueden describir mediante un modelo teórico simple. Estos compuestos poseen carácter anfifílico característico de compuestos tensoactivos que consiste en una cabeza polar (que interacciona con disolventes polares) y una o varias cadenas alifáticas (que interacciona con disolventes no polares) (Fig 2.3).



Estearato sódico.



Monoestearato glicérico.

Fig. 2.3. Ejemplos de compuestos Liótropos.

Cada una de las estructuras que se acaban de describir, condiciona de forma diferente la auto asociación molecular, generando diferentes tipos de mesofases. Así, los cristales líquidos calamíticos dan mesofases calamíticas, los discóticos discóticas, los de tipo banana mesofases banana y los liótropos liótropos.

2.1.1.1. Mesofases calamíticas.

Los cristales líquidos calamíticos pueden presentar principalmente dos tipos de mesofases, la mesofase nemática (N) y mesofases esmécticas o lamelares (S).

La mesofase nemática es aquella cuya ordenación molecular es mono dimensional y en ella, las moléculas están ordenadas a lo largo de una dirección preferente dada por un vector director (Fig. 2.4).⁷

Las mesofases esmécticas son aquellas cuya ordenación molecular es bidimensional ya que en ellas las moléculas están alineadas con el vector director n , pero también se encuentran formando capas. Dependiendo de la ordenación molecular en las capas, se distinguen diferentes mesofases esmécticas. Si las capas son perpendiculares a n , se trata de una mesofase esméctica A (S_mA) (Fig. 2.4), pero si las capas están inclinadas respecto a n se trata de una mesofase esméctica C (S_mC) (Fig. 2.4). Estos dos tipos de mesofases esmécticas son las menos ordenadas, aunque son las más comunes y como presentan una alta movilidad a nivel molecular también se les denomina mesofases fluidas.

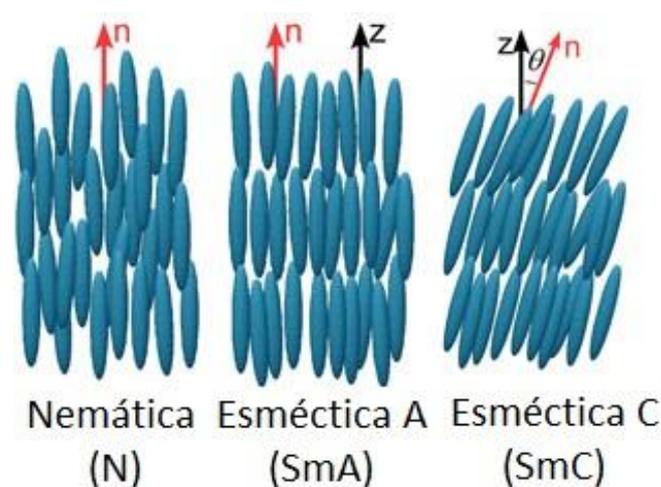


Fig 2.4. Representación de los tres tipos de mesofases calamíticas más habituales.

En el caso de que las moléculas que forman mesofases calamíticas sean quirales, se originan nuevas estructuras de fases con diferentes propiedades y aplicaciones debido a que poseen una simetría muy reducida. En este grupo se encuentran las fases colestéricas, que corresponden con mesofases nemáticas quirales en las que el vector director permanece localmente nemático pero gira en el espacio alrededor de un eje perpendicular formando una hélice. También existen las fases esmécticas helicoidales S_mA^* y S_mC^* .

2.1.1.2. Mesofases discóticas.

Las mesofases discóticas, a su vez, se clasifican en dos grupos: la nemática discótica y las mesofases columnares. La fase nemática discótica es similar a la nemática calamítica, mientras que las columnares se caracterizan porque las moléculas se apilan en columnas. Dependiendo de la distribución columnar aparecen diferentes mesofases columnares, algunas de ellas se representan en la figura 2.5.

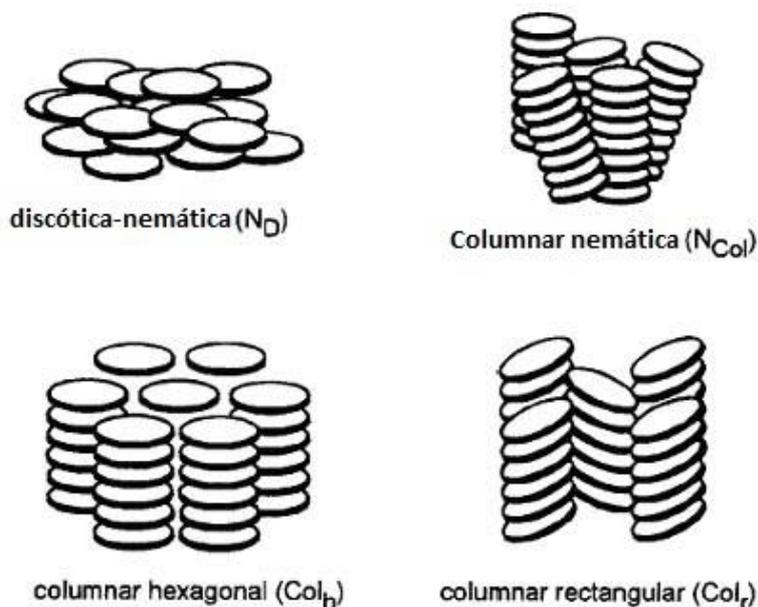


Fig. 2.5. Representaciones esquemáticas de los tipos más habituales de mesofases discóticas.

2.1.1.3. Mesofases banana.

A las mesofases de tipo banana se las bautizó así en 1996 debido a que provienen de moléculas con forma de cilindro doblado por el centro del eje longitudinal. Estos cristales líquidos han despertado un gran interés debido a que moléculas de tipo banana pueden dar lugar a mesofases con orden polar y quiralidad supramolecular a pesar de ser aquirales.⁸

En la actualidad se conocen 8 diferentes tipos de mesofases de este tipo, desde B_1 a B_8 , según la secuencia en la que se descubrieron. Además, algunas de ellas muestran subfases, por lo que estas fases representan en realidad familias de fases relacionadas.

Algunas consisten en estructuras en capas similares a las esmécticas, pero con orden polar que se identifican como Sm. Dos ejemplos de estas mesofases son SmAP, en ella las moléculas están ordenadas de manera perpendicular respecto al plano de las capas y SmCP, en la que las moléculas están inclinadas respecto al plano de las capas, estas estructuras se representan en la figura 2.6.

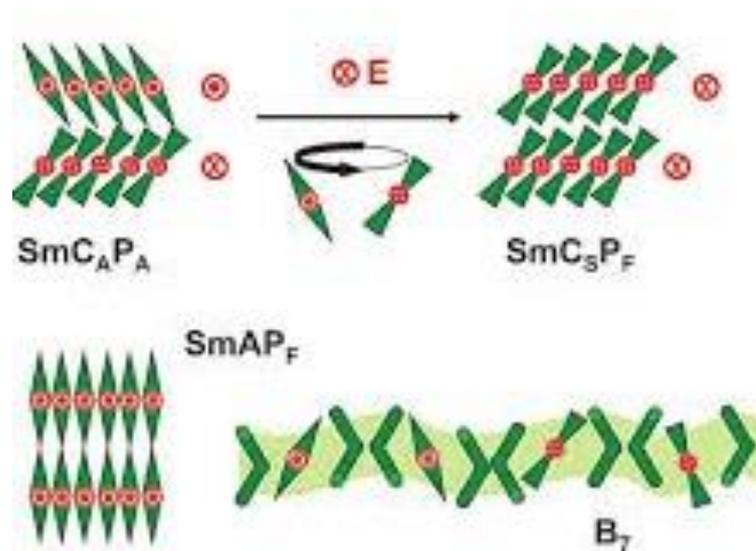


Fig. 2.6. Representaciones esquemáticas de los tipos más habituales de mesofases de tipo banana, junto con su ordenamiento ferroeléctrico.

2.1.1.4. Mesofases liótropas.

Tanto la temperatura como el disolvente influyen en la aparición de mesofases liótropas, así como el número de componentes de la disolución y la concentración. Son estructuras micelares y algunas de las más comunes se muestran en la figura 2.8.

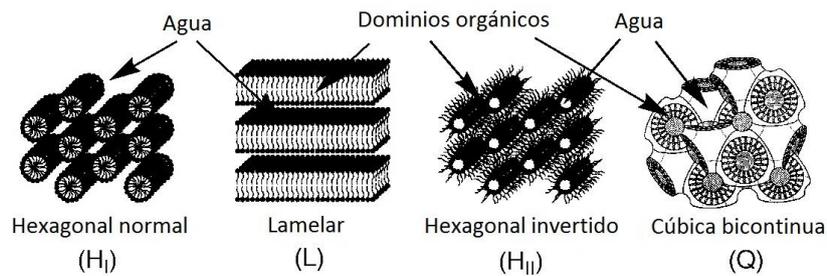


Fig 2.8. Algunos tipos de mesofases liótropas.

2.1.2. Caracterización de las mesofases.

Para caracterizar las mesofases se suelen utilizar varios procedimientos. Lo más característico es la textura que pueda presentar al ser observada en un microscopio óptico con luz polarizada equipado con una placa calefactora. Cada mesofase puede presentar una o varias texturas (Fig. 2.9, pág. 14) lo que permite en algunos casos identificarlas de manera inequívoca. En otras ocasiones, se necesita completar la caracterización mediante técnicas como difracción de rayos X, por ejemplo. Estos datos se complementan con los obtenidos mediante métodos calorimétricos que determinan las variables térmicas y termodinámicas asociadas a las transiciones de fase.

En la figura 2.9, se recogen algunas de las texturas típicas de las mesofases calamíticas más comunes,⁹ debido a que son el tipo de cristal líquido al que se refiere este trabajo.

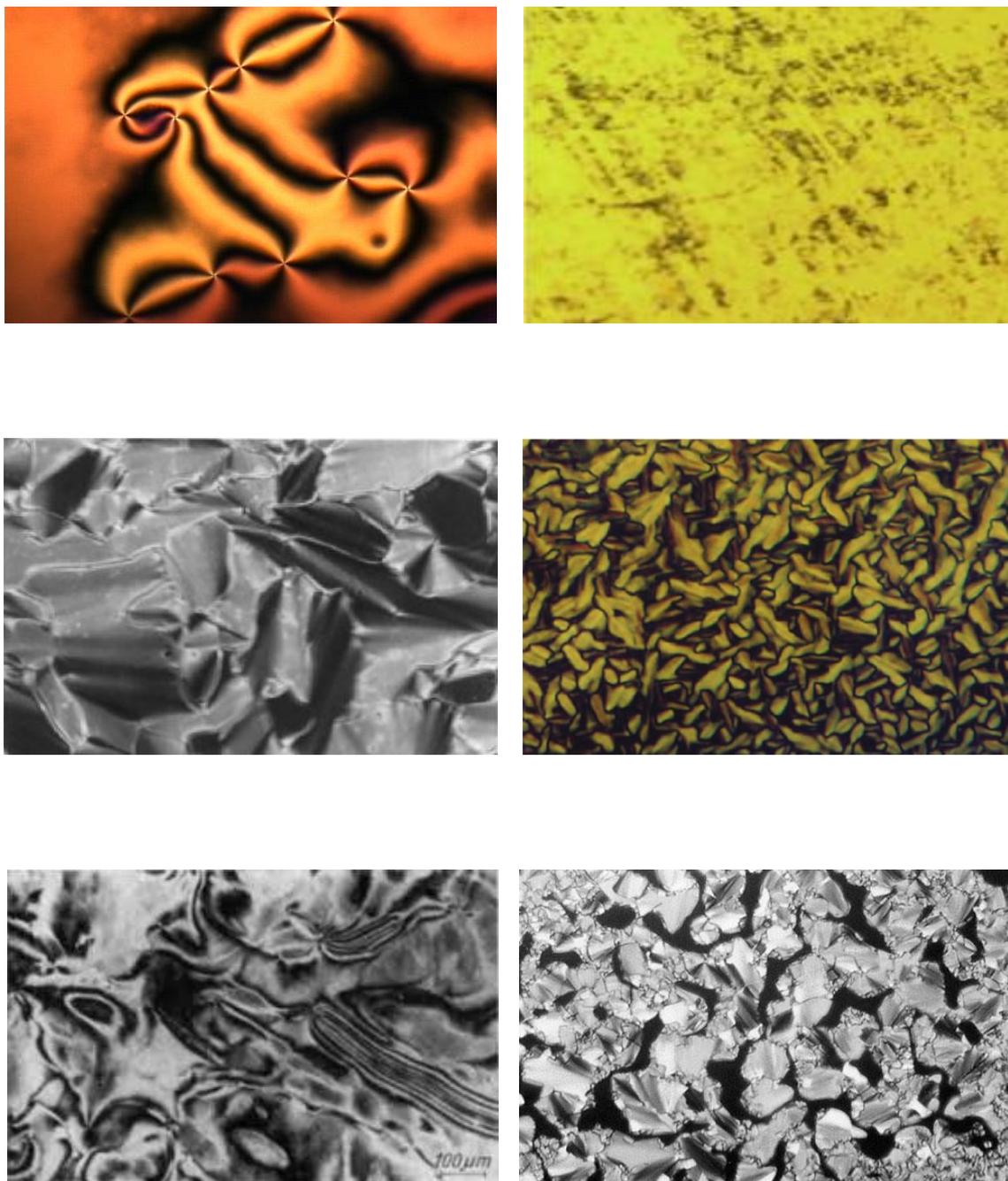


Fig. 2.9. Texturas típicas de algunas mesofases calamíticas. De izq. a dcha. y de arriba abajo. Mesofase nemática: textura “*schlieren*” y “*marbled*”; mesofase esméctica A: textura “*fan-shaped*” y “*polygonal*”; mesofase esméctica C: textura “*schlieren*” y textura “*broken fan-shaped*”

2.2. Metalomesógenos.

Los cristales líquidos basados en complejos metálicos se denominan metalomesógenos y ya en 1910 fueron sintetizados los primeros por Vorländer.¹⁰ En la actualidad se conocen muchos y su interés se debe a que la presencia del metal puede dar lugar a la aparición de propiedades, tales como:

- 1) Elevada birrefringencia y polarizabilidad del material debido a la alta densidad electrónica del metal.
- 2) Propiedades luminiscentes y/o desarrollo de color con metales de transición.
- 3) La posibilidad de obtener cristales líquidos de baja simetría o con estructuras que no serían posibles con sistemas puramente orgánicos, lo que puede derivar en nuevas propiedades.
- 4) Cristales líquidos paramagnéticos o ferromagnéticos por los posibles electrones desapareados en el átomo metálico.
- 5) Cambio en las propiedades físicas como viscosidad, conducción eléctrica, elasticidad... etc.

Aunque se conocen cristales líquidos basados en complejos metálicos con una gran diversidad estructural y de estequiometrías⁴, las geometrías más habituales son la lineal y la plano-cuadrada, principalmente con metales de configuración electrónica d^{10} , como pueden ser oro (I) o cobre (I).¹¹

Hay varios ejemplos de complejos mesógenos cuya estructura se desvía bastante de la lineal o plano cuadrada, como son, por ejemplo, las geometrías octaédricas de complejos con hierro, cromo, manganeso, molibdeno y wolframio con acetilacetonatos o triazociclononanos como ligandos.¹¹

Los ligandos más frecuentemente utilizados son de carácter orgánico que ya tengan características mesógenas o que las promuevan. Lógicamente se trata de compuestos que tengan uno o varios átomos que puedan actuar como ligandos, para obtener así las estructuras moleculares, de tipo calamítico, discótico o banana. Ejemplos de estos ligandos son estilbazoles, azoderivados, salicilaldiaminas, iminas, porfirinas, β -dicetonatos, nitrilos, ftalocianinas, isocianuros...etc.¹¹

También se pueden utilizar ligandos que no sean mesógenos pero que al coordinarse al metal promuevan la formación de una mesofase, estos ligandos se denominan promesógenos. Existen varios ligandos de este tipo: dienos sustituidos, isocianuros, carboxilatos, tiolatos, acetiluros, piridinas, aminas aromáticas y alifáticas...etc.

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO.

El continuo desarrollo de nuevas tecnologías requiere nuevos materiales que ofrezcan las propiedades requeridas, por este motivo, es crucial comprender qué influencia tiene la estructura molecular en las propiedades del material.

Como se ha comentado en la introducción, de forma general, para lograr un comportamiento mesógeno se requieren moléculas estructuralmente anisótropas. En el caso de cristales líquidos termótrópos, las más frecuentes son moléculas con forma de disco, banana (cilindro doblado) o cilindro recto.

Además, sus estructuras moleculares generalmente están constituidas por una parte rígida (anillos aromáticos), y una parte flexible constituida por largos sustituyentes en la periferia. Al aumentar la temperatura llega un momento en el que se mantiene la asociación de los “cores moleculares” pero se produce una fusión de las cadenas apareciendo el estado de cristal líquido.

Sin embargo, se conocen algunos ejemplos cuya estructura no se ajusta al modelo general y no contienen largos sustituyentes. En 1911, Vorländer, encontró que los carboxilatos de metales alcalinos: Ph_2AcONa , $(\text{CH}_3)_2\text{AcOK}$ y $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AcOK}$, cuya estructura se recoge en la figura 3.1, mostraban comportamiento de cristal líquido, aunque no tuvieran un núcleo central plano ni largas cadenas.¹²

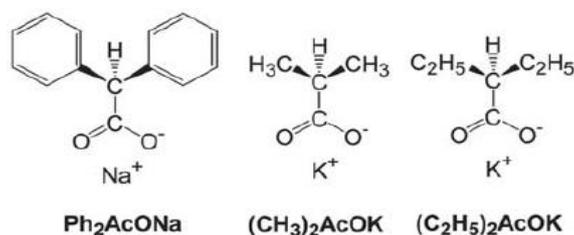


Figura 3.1. Diferentes compuestos con comportamiento de cristal líquido sintetizados por Vorländer.

Sin embargo, este tipo de cristales líquidos han estado olvidados durante 100 años.

En 1998, se describieron ejemplos de indenos que a pesar de no contener grupos flexibles muestran mesofases de tipo columnar hexagonal.¹³

Más recientemente, también se han preparado ftalocianinas de cobre¹⁴ y níquel (Figura 3.2),¹⁵ así como fenoxibenzoatos de terbio (Figura 3.3)¹⁶ que contienen grupos voluminosos en vez de largos sustituyentes y muestran comportamiento de cristal líquido.

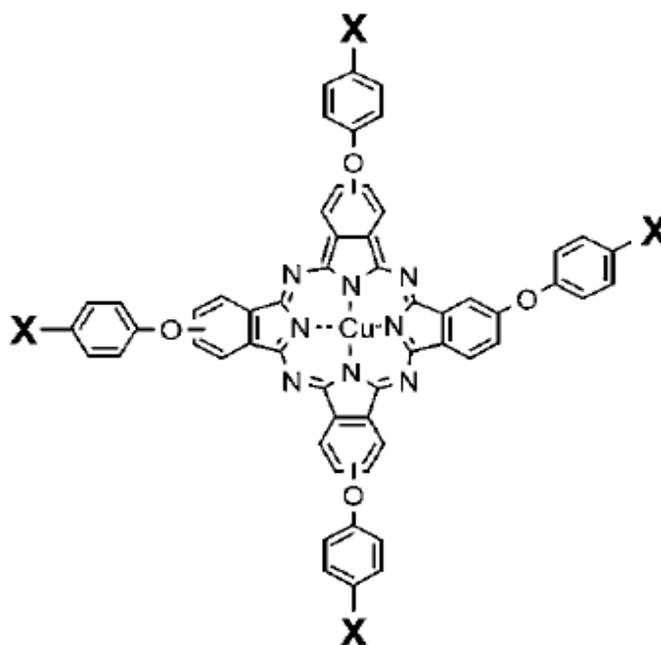


Figura 3.2. Ejemplo de estructura de cristal líquido basado en ftalocianina.

En el caso de los basados en derivados del ácido fenoxibenzoico, cuya estructura se recoge en la figura 3.3., el metal está en un entorno de coordinación octaédrico.

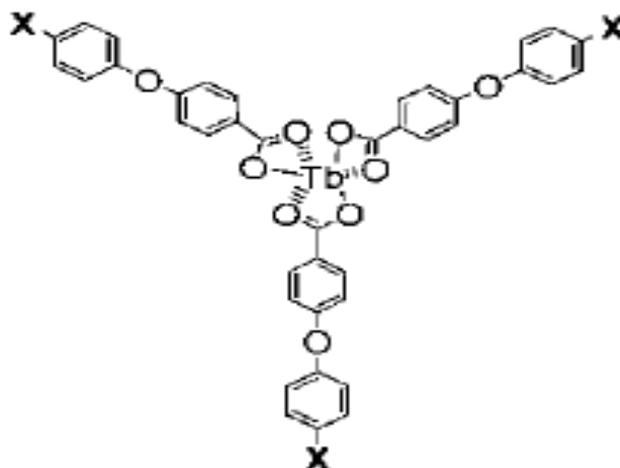


Figura 3.3. Ejemplo de estructura de cristal líquido basado en derivados del ácido fenoxibenzoico.

Estos últimos cristales líquidos se denominan *semillas voladoras* (“flying-seed like”) ya que la fluidez de la mesofase se forma por la rotación libre de los grupos voluminosos, como si fueran semillas de arce.

De la misma manera, muy recientemente, también se han descrito derivados tetrakis((trimetilsilil)etnil)pireno fluorescentes que forman mesofases columnares hexagonales (Figura 3.4).¹⁷

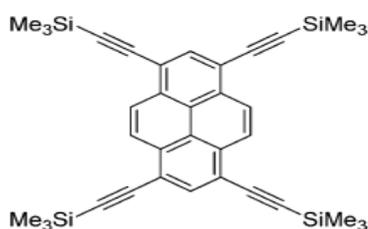


Figura 3.4. Ejemplo de estructura de cristal líquido basado en derivados tetrakis.

En todos estos casos se propone que el mesomorfismo se induce por la presencia de sustituyentes voluminosos que hacen que las interacciones entre los núcleos rígidos tengan la fortaleza suficiente para mantener la asociación, pero permitiendo una cierta movilidad molecular y así combinar la anisotropía y fluidez típicas de un cristal líquido. Racionalizar la síntesis de este tipo de cristales líquidos es un aspecto realmente importante, no sólo conceptualmente, sino también desde un punto de vista práctico, ya que la preparación de precursores con sustituyentes largos constituye una etapa larga y trabajosa en la síntesis de materiales mesógenos.

Por todo ello y tomando como base el trabajo realizado sobre las relaciones estructura/propiedades mesógenas en metalomesógenos por el grupo de investigación de cristales líquidos de la universidad de Valladolid durante los últimos años, en este trabajo se pretende preparar metalomesógenos sin utilizar cadenas largas con el objetivo de obtener materiales mesógenos con estructuras más simples de las habituales y más sencillos de preparar.

Para ello se ha elegido como sistema modelo tetrafluorofenilisocianoderivados de oro(I), como los recogidos en la figura 3.4.

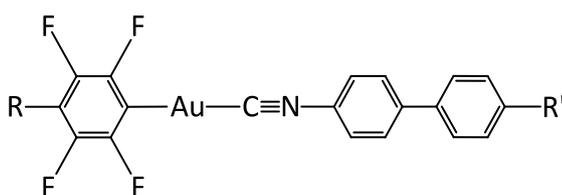


Fig. 3.4. Estructura de los cristales líquidos sintetizados en este trabajo.

Los motivos de la elección de este tipo de compuestos son:

- 1) Los fluoroarilderivados de oro(I) son muy estables.¹⁸
- 2) El oro(I) favorece la geometría lineal facilitando la obtención de cristales líquidos calamíticos.
- 3) La presencia del grupo bifenilo cuyo ángulo de torsión puede variar con la temperatura puede establecer interacciones intermoleculares con una intensidad menor que si fuese plano y facilitar la aparición de comportamiento de cristal líquido sin necesidad de largos sustituyentes en el sistema.
- 4) Permiten estudiar la influencia de la naturaleza de los sustituyentes en el comportamiento térmico del sistema.

4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. Técnicas e instrumentos empleados en el estudio de los complejos.

Los complejos obtenidos han sido caracterizados mediante la utilización de diferentes técnicas, tales como: espectroscopía infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Sus propiedades mesógenas han sido estudiadas mediante microscopía óptica y por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.1.1. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer Frontier que cubre el intervalo entre 4000 y 400 cm^{-1} . Todos ellos fueron obtenidos en estado sólido utilizando un equipo de reflectancia atenuada (ATR).

4.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros realizados han sido de ^1H y ^{19}F utilizando cloroformo deuterado como disolvente. El espectrofotómetro utilizado fue un Agilent 500 (499.73 Hz). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón, tomando como referencia interna el tetrametisilano para ^1H y CFCl_3 como referencia interna para ^{19}F . Las constantes de acoplamiento (J) se dan en todos los casos en hertzios (Hz).

4.1.3. Microscopía óptica.

La caracterización de las mesofases y la identificación de las temperaturas de transición aproximadas se realizaron observando los complejos en un microscopio Leica DM RB

equipado con una plaquina calefactora Mettler FP 82HT conectada con un procesador Mettler FP 90.

4.1.4. Calorimetría diferencial de barrido.

Mediante esta técnica se han calculado las temperaturas y parámetros termodinámicos de cada transición. El calorímetro utilizado es de marca TA DSC Q20, calibrado con indio como patrón (p.f.= 156.6°C, $\Delta H= 28,4$ J/g) y la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. Como temperatura de transición se da la temperatura de *onset* por ser la que menos fluctúa dependiendo de las condiciones. En todos los casos se dan los datos correspondientes al segundo calentamiento

4.2. Preparación de ligandos y productos de partida.

Todos los ligandos y productos de partida se han sintetizado siguiendo métodos conocidos con pequeñas modificaciones.

4.2.1. Preparación de 4-bifenilparatoluensulfonato.

A una disolución formada por 15,1g (88.7 mmol) de 4-fenilfenol en 500 mL de diclorometano, se añaden 19,3 g (101 mmol) de Cloruro de paratoluensulfonilo y 45 mL (287mmol) de trietilamina gota a gota. La disolución resultante se agita durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, la mezcla resultante se lava dos veces con 100 mL de una disolución acuosa de NaOH diluida (0,5 M) y dos veces con 100 mL de agua. La disolución obtenida se seca con sulfato de magnesio y se lleva hasta sequedad, obteniéndose un sólido cristalino amarillento que se lava dos veces con 50 mL de hexano. El producto se aísla como un sólido blanco que se seca primero por succión y después a vacío. (25,0 g, Rdto: 87%).

4.2.2. Preparación de 4-nitro-4'-bifenilparatoluensulfonato.

Sobre una mezcla formada por 40 mL (0,895mol) de ácido nítrico (37 %) y 50 mL de ácido acético glacial calentada a reflujo, se añaden 12,44 g (38 mmol) de 4-bifenilparatoluensulfonato y se deja a reflujo durante 24h. Tras comprobar por TLC utilizando diclorometano como fase móvil que la reacción ha terminado, la disolución rojiza obtenida se extrae con diclorometano (6 x 30 mL). La fase orgánica se lava dos veces con 50 mL de agua y se neutraliza con bicarbonato sódico hasta pH neutro. La disolución obtenida se seca con sulfato magnésico, se filtra y se lleva a sequedad obteniéndose el producto como un aceite amarillo. (13,5 g, Rdto: 95%).

4.2.3. Preparación de 4-hidroxi-4'-nitrobifenilo.

Sobre una disolución de 11,0 g (196 mmol) de hidróxido potásico en una mezcla formada por 130 mL de agua y 130 mL de etanol, se añaden 9,5 g (25,7 mmol) de 4-nitro-4'-bifenilparatoluensulfonato. La mezcla se deja a reflujo durante tres horas. Tras comprobar por TLC usando diclorometano como fase móvil que la reacción ha terminado. La disolución obtenida se acidifica con HCl (1 M) observándose un cambio de color de rojo vino a color marrón pardo. Tras dos días a temperatura ambiente, aparece el compuesto como un sólido marrón que se recoge por filtración y se lava con agua. Dicho sólido se purifica recristalizándolo dos veces en una mezcla diclorometano/hexano 10:1. El compuesto se aísla como un sólido de color amarillo. (2,5 g, Rdto: 45%). ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 8.27, δ_2 7.68, sistema de espín AA'BB' ($N_{1,2} = 8.3$ Hz), δ_3 7.54, δ_4 6.96, sistema de espín AA'BB' ($N_{3,4} = 8.6$ Hz).

4.2.4. Preparación de 4-alcoxi-4'-nitrobifenil derivados ($\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}'\text{-p}$) ($\text{R}' = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$).

Sobre una disolución de 0,6 g (2,8 mmol) de 4-hidroxi-4'-nitrobifenilo en 30 mL de butanona en atmósfera de nitrógeno, se añade yoduro de alquilo (12,5 mmol) y por último 0,58 g (4,19 mmol) de carbonato potásico sólido. La mezcla que se mantiene a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 16 horas. A continuación, se elimina el disolvente obteniéndose un sólido de color anaranjado que se purifica por cromatografía en columna de sílicagel (hexano/diclorometano 1:1). El compuesto se aísla como un sólido cristalino de color amarillo.

[$\text{O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3\text{-p}$]. (0,57 g, Rdto: 89%). ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 8.27, δ_2 7.69, sistema de espín AA'BB' ($N_{1,2} = 8.3$ Hz), δ_3 7.58, δ_4 7.02, sistema de espín AA'BB' ($N_{3,4} = 8.6$ Hz), 3.88 (s, O- CH_3).

[NO₂-C₆H₄C₆H₄-OC₂H₅-p]. (0,54 g, Rdto: 79%). ¹H RMN (CDCl₃): δ₁ 8.29, δ₂ 7.69, sistema de espín AA'BB' (N_{1,2}= 8.3 Hz), δ₃ 7.58, δ₄ 7.01, sistema de espín AA'BB' (N_{3,4}= 8.6 Hz), 4.10 (q, J= 6.9 Hz, O-CH₂-), 1,45 (t, J=6.9 Hz, -CH₃).

4.2.5. Preparación de 4-alcoxi-4'-bifenilformamida (OHCNH-C₆H₄C₆H₄-R'-p) (R'=OCH₃, OC₂H₅).

Sobre una disolución de 4-nitro-4'-alcoxi-bifenilo (1,9 mmol) en 60 mL de tolueno se añaden 1,54 g (13,7 mmol) de estaño y ácido fórmico (60 mL). La mezcla se refluje durante 3 horas y posteriormente se lleva hasta sequedad a vacío. La formamida se extrae en diclorometano y se utiliza directamente sin posterior purificación.

4.2.6. Preparación de 4-isociano-4'-alcoxi-bifenilos [CN-C₆H₄C₆H₄-R'] (R'=OCH₃, OC₂H₅).

Sobre una disolución de 4-alcoxi-4'-bifenilformamida (1,45 mmol) y 0,45 mL (3,19 mmol) de trietilamina en 50 mL de diclorometano seco. Se añade gota a gota otra disolución de 0,16 g (0,53 mmol) de trifosgeno (bistriclorometilcarbonato) en 15 mL de diclorometano seco en atmósfera de N₂. La reacción se deja en agitación a temperatura ambiente durante 40 minutos. La disolución obtenida se trata con 40 mL de agua. Se recoge la fase orgánica y se elimina el disolvente a vacío obteniéndose un sólido blanquecino que se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (diclorometano/hexano, 5/1). El isocianuro se aísla como un sólido de color amarillo pálido.

CN-C₆H₄C₆H₄-OCH₃-p. (0,10 g, 35%). ν(C≡N) 2121 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃): δ₁ 7.56, δ₂ 7.41, sistema de espín AA'BB' (N_{1,2}= 8.3 Hz), δ₃ 7.50, δ₄ 6.99, sistema de espín AA'BB' (N_{3,4}= 8.6 Hz), 3.86 (s, O-CH₃).

CN-C₆H₄C₆H₄-OC₂H₅-p. (0,15 g, 46%). $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2125 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 7.56, δ_2 7.41, sistema de espín AA'BB' ($N_{1,2} = 8.3$ Hz), δ_3 7.49, δ_4 6.98, sistema de espín AA'BB' ($N_{3,4} = 8.6$ Hz), 4.08 (q, $J = 6.9$ Hz, O-CH₂-), 1,44 (t, $J = 6.9$ Hz, -CH₃)

4.2.7. Preparación de 4-bifenilisocianuro.

Sobre una disolución de 4-bifenilformamida (0,45 g; 2,28 mmol) (preparada por reacción de la amina con ácido fórmico) en 50 mL de diclorometano seco y 0,64 mL (4,56 mmol) de trietilamina también seca, se añade gota a gota una disolución de 0,22 g (0,76 mmol) de trifosgeno en 10 mL de diclorometano seco. La mezcla se deja en agitación en atmósfera de N₂ durante 40 minutos. Concluida la reacción, el disolvente se elimina a vacío, obteniéndose un sólido blanquecino que se purifica por cromatografía en columna de sílicagel eluyendo con una mezcla de diclorometano/hexano (5:1). La eliminación del disolvente en el rotavapor y posterior secado a vacío da lugar a 4-isociano-4'-bifenilo que se aísla como un sólido cristalino blanco. (0,3 g, Rdto: 75%). IR $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2119 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 7.61, δ_2 7.56, sistema de espín AA'BB' ($N_{1,2} = 8.3$ Hz), 7.44 sistema de espín AA'BB'C (m).

4.2.8. Preparación de 1-alcoxi-2,3,5,6-tetrafluorobenceno.

El procedimiento de síntesis empleado es el mismo para los dos sustituyentes alcoxílicos utilizados (R= OCH₃, OC₂H₅) por lo que a continuación se describe la síntesis de forma general.

Sobre una disolución de 3,18 g (19,15 mmol) de 2,3,5,6-tetrafluorofenol en 45 mL de butanona se añaden 4,0 g (28,7 mmol) de carbonato potásico y 1,8 mL (28,7 mmol) de yoduro de alquilo bajo atmósfera de N₂. La mezcla se calienta a reflujo y se sigue la reacción por TLC usando hexano como fase móvil. Tras un día a reflujo, se elimina el disolvente en el

rotavapor y el líquido amarillento que se obtiene se purifica por cromatografía usando una columna de sílicagel. La elución con hexano y su posterior eliminación en el rotavapor dan lugar a 1-alcoxi-2,3,5,6-tetrafluorobenceno como un líquido incoloro.

1-etoxi-2,3,5,6-tetrafluorobenceno: (2,5 g, 67%) ^1H RMN (CDCl_3): 6.76(m, $\text{C}_6\text{F}_4\text{-H}$), 4.30 (q, $\text{J}=6.9$ Hz $\text{-O-CH}_2\text{-}$), 1.42 (t, $\text{J}=6.9$ Hz, -CH_3).

1-metoxi-2,3,5,6-tetrafluorobenceno: El procedimiento es análogo pero debido a su alta volatilidad se separa del disolvente por destilación fraccionada. (0,8 g, 23%) ^1H RMN (CDCl_3): 6.76 (m, $\text{C}_6\text{F}_4\text{-H}$), 4.08 (s, -O-CH_3).

4.3. Preparación de los complejos.

Debido a que se utiliza un procedimiento de síntesis descrito y similar para todos los complejos,⁵ a continuación, se describe únicamente la síntesis de uno de ellos a modo de ejemplo.

Preparación de Au[(C₆F₄-OCH₃-p)(CN-C₆H₄C₆H₄-OC₂H₅-p)]

Sobre una disolución de 0,06 g (0,35 mmol) HC₆F₄-OCH₃-p en 40 mL de dietiléter seco, a una temperatura de -78°C, se añaden 0,35 mL de una disolución de n-butil-litio (1,0 M) en hexano bajo una estricta atmósfera de N₂.

La disolución se mantiene una hora en agitación manteniendo la temperatura a -78°C. A continuación, se añaden bajo nitrógeno 0,112 g (0,35 mmol) de [AuCl(tht)] sólido y se deja que la mezcla alcance la temperatura de 0°C, lo que ocurre transcurridas unas tres horas. Seguidamente se añaden 2 mL de dietiléter húmedo y se añaden 0,08 g (0,35 mmol) de CN-C₆H₄C₆H₄-OC₂H₅-p. Tras agitar la disolución durante media hora, esta se seca por evaporación a vacío y se obtiene un residuo aceitoso de color marrón oscuro. Dicho aceite se extrae con diclorometano añadiendo previamente una pequeña cantidad de sílicagel y se filtra al aire. Se obtiene una disolución amarilla a la que se le añade aproximadamente el mismo volumen de hexano y se concentra a vacío hasta que aparece un sólido. Este sólido se recristaliza dos veces en diclorometano/hexano. El compuesto se aísla como un sólido blanco que se seca a vacío (0,11 g, Rdto: 57%). IR ν (C≡N): 2210 cm⁻¹. ¹H RMN (CDCl₃): δ_1 7.58, δ_2 7.67, sistema de espín AA'BB' (N_{1,2}= 8.3 Hz), δ_3 7.52, δ_4 7.00, sistema de espín AA'BB' (N_{3,4}= 8.6 Hz), 4.10 (q, J= 6.9 Hz, -C₆H₄-O-CH₂-), 4.01 (s, -C₆F₄-O-CH₃-), 1,45 (t, J=6.9 Hz, -C₆H₄-O-CH₂-CH₃-). ¹⁹F RMN (CDCl₃): δ_1 -117.59, δ_2 -157.69, sistema de espín AA'BB' (N_{1,2}= 19.5 Hz).

Au[(C₆F₄-OCH₂CH₃-p)(CN-C₆H₄C₆H₅)]

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2209 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 7.73, δ_2 7.62, sistema de espín AA'BB' (N= 8.3 Hz), 7.51 sistema de espín AA'BB'C (m, N= 7.5 Hz), 4.23 (q, J= 6.9 Hz, -O-CH₂-), 1.39 (t, J=6.9 Hz, -CH₃). ^{19}F RMN (CDCl_3): δ_1 -117.74, δ_2 -157.69, sistema de espín AA'BB' (N_{1,2}= 19.5 Hz).

Au [(C₆F₄-OCH₃-p)(CN-C₆H₄C₆H₅)]

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2208 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 7.72, δ_2 7.62, sistema de espín AA'BB' (N= 8.3 Hz), 7.51, sistema de espín AA'BB'C (m, N= 7.5 Hz), 4.01 (s, -CH₃). ^{19}F RMN (CDCl_3): δ_1 -117.54, δ_2 -157.67, sistema de espín AA'BB' (N= 19.5 Hz).

Au[(C₆F₄-OCH₂CH₃-p)(CN-C₆H₄C₆H₄-OCH₃-p)]

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2208 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 7.67, δ_2 7.58, sistema de espín AA'BB' (N_{1,2}= 8.3 Hz), δ_3 7.53, δ_4 7.02, sistema de espín AA'BB' (N_{3,4}= 8.6 Hz), 4.22 (q, J= 6.9 Hz, C₆F₄-O-CH₂-), 3.87 (s, -C₆H₄-O-CH₃-), 1.39 (t, J=6.9 Hz, -C₆F₄-O-CH₂-CH₃-). ^{19}F RMN (CDCl_3): δ_1 -117.70, δ_2 -157.01, sistema de espín AA'BB' (N= 19.5 Hz).

Au[(C₆F₄-OCH₂CH₃-p)(CN-C₆H₄C₆H₄-OCH₂CH₃-p)]

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2204 cm^{-1} . ^1H RMN (CDCl_3): δ_1 7.67, δ_2 7.57, sistema de espín AA'BB' (N_{1,2}= 8.3 Hz), δ_3 7.53, δ_4 7.00, sistema de espín AA'BB' (N_{3,4}= 8.6 Hz), 4.22 (q, J= 6.9 Hz, C₆H₄-O-CH₂-), 4.10 (q, J= 7.5 Hz, C₆F₄-O-CH₂-), 1.45 (t, J= 6.9 Hz, -C₆H₄-O-CH₂-CH₃-), 1.39 (t, J=7.5 Hz, -C₆F₄-O-CH₂-CH₃-). ^{19}F RMN (CDCl_3): δ_1 -117.70, δ_2 -157.01, sistema de espín AA'BB' (N= 19.5 Hz).

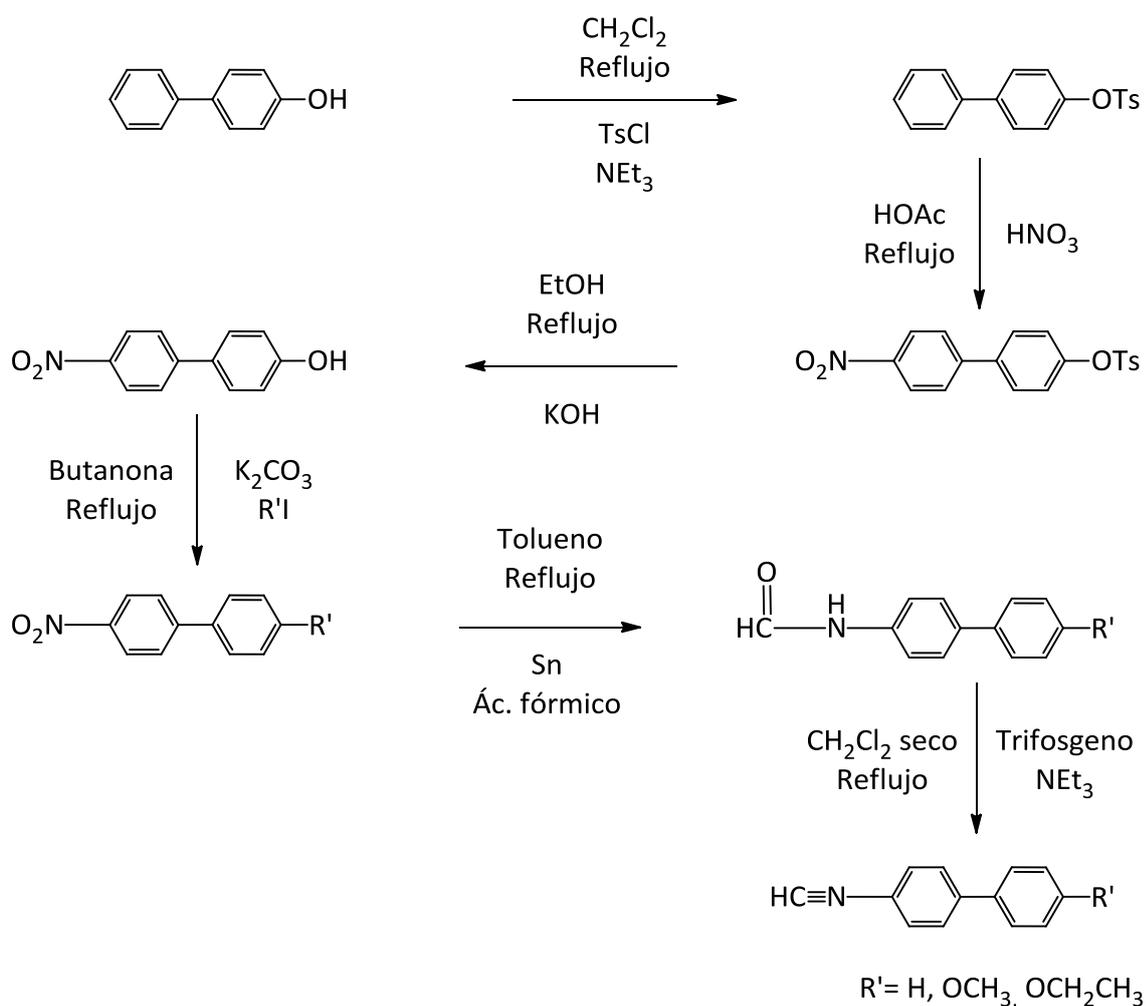
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. Síntesis de los ligandos y productos de partida

Los ligandos isocianuro se preparan a partir de 4-fenilfenol tal y como se recoge en el esquema 5.1.

El primer paso en la síntesis es la protección del grupo fenol del 4-fenilfenol por reacción con cloruro de paratoluensulfonilo. En segundo lugar, nitración del derivado tosilado por tratamiento con ácido nítrico, que por posterior tratamiento con hidróxido sódico se regenera el grupo hidróxilo dando lugar a 4-hidroxi-4'-nitrobifenilo. A continuación, reacción de este con el bromuro de alquilo correspondiente en presencia de carbonato potásico da lugar a los 4-alcoxi-4'-nitrobifenil derivados. Por último, la transformación del grupo nitro en isocianuro se realiza en dos etapas. Transformación del grupo nitro en formamida por tratamiento con estaño y ácido fórmico en tolueno a reflujo y finalmente la deshidratación de la formamida con bis-triclorometilcarbonato (trifosgeno) produciendo los correspondientes isocianuros.

Esquema 5.1.

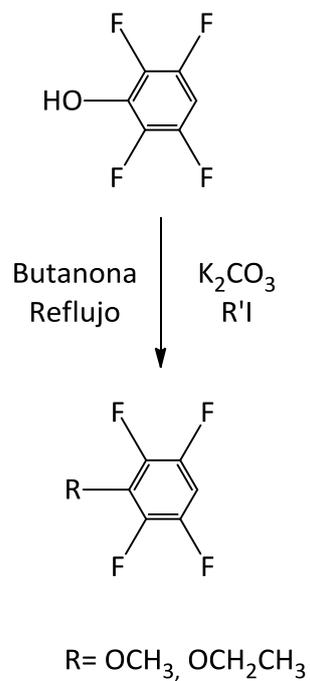


El bifenilisocianuro CN-C₆H₄-C₆H₅-p, se sintetiza de forma similar pero partiendo de la bifenilamina comercial.

Sus espectros de infrarrojo muestran una banda intensa en la región de 2120 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de tensión del grupo isocianuro que desciende en el orden CNC₆H₄C₆H₄OEt > CNC₆H₄C₆H₄OMe > CNC₆H₄C₆H₅, de acuerdo con la disminución del carácter dador de los sustituyentes OEt, OMe y H del grupo bifenilo. Sus espectros de RMN de ¹H son similares a los de los complejos de oro que se discuten después.

Los derivados tetrafluorofenilo se han preparado a partir de tetrafluorofenol, por reacción con el yoduro de alquilo correspondiente, siguiendo un procedimiento descrito según se recoge en el esquema 5.2. ⁵

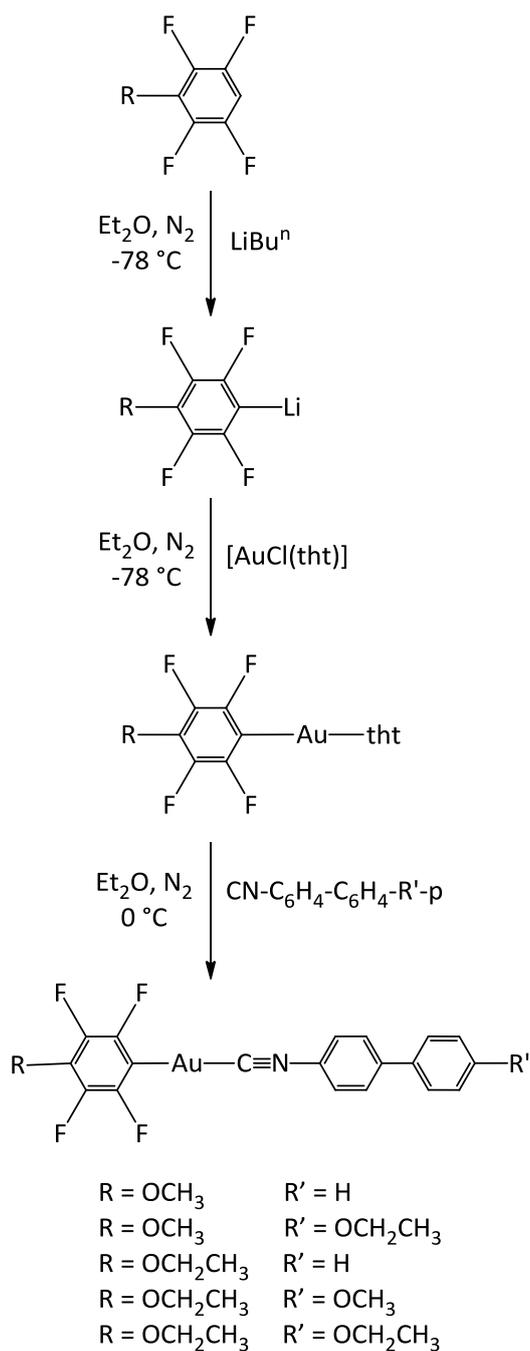
Esquema 5.2.



5.2. Síntesis y caracterización de los complejos.

Todos los complejos de oro preparados se han aislado como sólidos de color amarillo pálido y se han sintetizado de manera similar por reacción del precursor tetrafluorofeniltetrahidrotiofenoloro(I) con el isocianuro correspondiente, según se indica en el esquema 5.3.

Esquema 5.3.



Los espectros IR muestran una banda alrededor de 2210 cm^{-1} que corresponde a la frecuencia de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ del ligando isocianuro. Esta banda aparece a unos 90 cm^{-1} más alta que la del ligando isocianuro libre. Este desplazamiento a mayor número de ondas se debe a la variación de la densidad electrónica en el grupo isocianuro como consecuencia de la coordinación (donación σ del grupo isocianuro al átomo de oro y a la retrodonación π desde el orbital $5d$ del átomo de oro a orbitales π^* del ligando).

Los espectros de RMN de ^1H de estos complejos, como cabía esperar, presentan las resonancias correspondientes tanto a los protones de los anillos aromáticos presentes en las moléculas, como los de las cadenas alcoxílicas. Así, todos los 4-alcoxi-bifenilisocianuro complejos muestran cuatro pseudo dobletes entre $6,98\text{ ppm}$ y $7,67\text{ ppm}$ correspondientes al grupo bifenilo (estrictamente dos sistemas de espín $\text{AA}'\text{XX}'$), como se ha descrito para complejos similares de oro (I). Además, se observan dos cuartetos (singletes para los grupos metoxi) a $4,1$ y $3,9\text{ ppm}$, correspondientes a los protones de los grupos metileno en posición α de los sustituyentes alcoxílicos de los grupos tetrafluorofenilo y bifenilisocianuro. Por último, a aproximadamente a $1,4\text{ ppm}$ aparecen como triplete los grupos CH_3 de los sustituyentes etoxi.

En el caso de los complejos con bifenilisocianuro, los espectros de RMN de ^1H muestran dos pseudo dobletes a $7,72\text{ ppm}$ y $7,62\text{ ppm}$, y un multiplete en el intervalo $7,6$ - $7,4\text{ ppm}$ (estrictamente correspondientes a un sistema de espín $\text{AA}'\text{BB}'$ y otro $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$).

Los espectros RMN de ^{19}F de los complejos de oro muestran dos pseudo dobletes a alrededor de -117 y -157 ppm correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto* y *meta* respectivamente (sistema de espín $\text{AA}'\text{XX}'$).

5.3. Propiedades mesógenas.

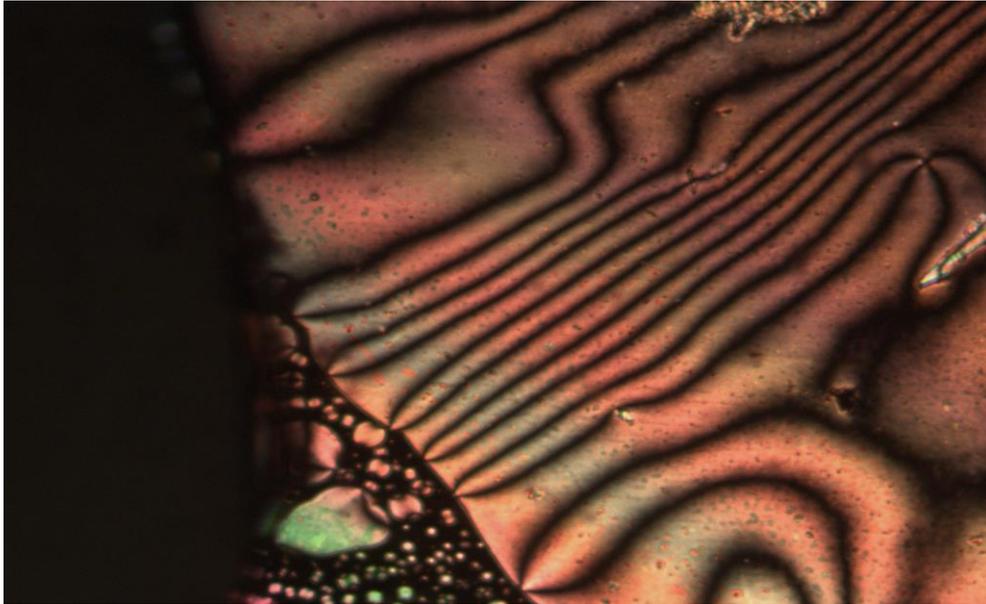
Se han sintetizado cinco complejos del tipo $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-R-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}'\text{-p})]$ de los cuales todos muestran comportamiento mesógeno de tipo enantiótopo, excepto los dos derivados de 4-bifenilisocianuro $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-R})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)]$. Su comportamiento mesógeno se resume en la tabla 5.1. y en el gráfico 5.2.

Tabla 5.1. Datos ópticos, térmicos y termodinámicos tanto de los ligandos como de los complejos $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-R-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}'\text{-p})]$. Se da la temperatura de “onset”.

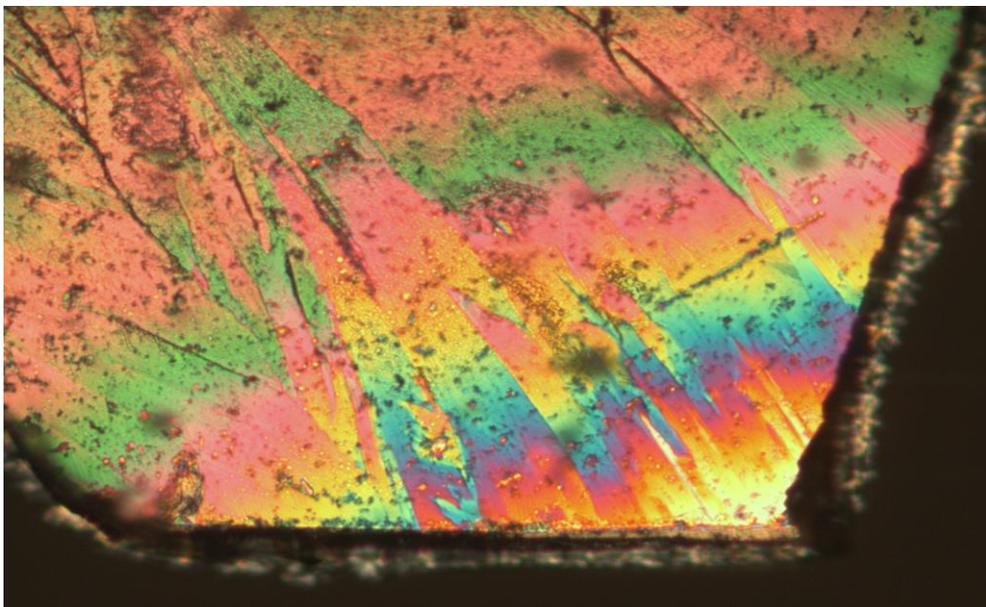
R	R'	Transición	Temperatura (°C)	ΔH (KJ/mol)
	H	C---I	79*	
	OMe	C---I	97*	
		I---N	90*	
		N---C	67*	
	OEt	C---I	90*	
		I---N	86*	
		N---C	61*	
OMe	H	C---I	185	29,5
OMe	OEt	C---N	147	25,5
		N---I	234	0,3
OEt	H	C---I	148	31,6
OEt	OMe	C---N	151	27,4
		N---I	237	0,3
OEt	OEt	C---N	152	31,7
		N---I	240	1,9

C: cristal, N: mesofase nemática, I: isotropo; *: datos de microscopio.

Todos ellos presentan una mesofase nemática que se ha identificado por sus típicas texturas “*marbled*” (Fotografía 5.3) y “*schlieren*” (Fotografías 5.1 y 5.4) observadas al microscopio óptico de luz polarizada.⁹



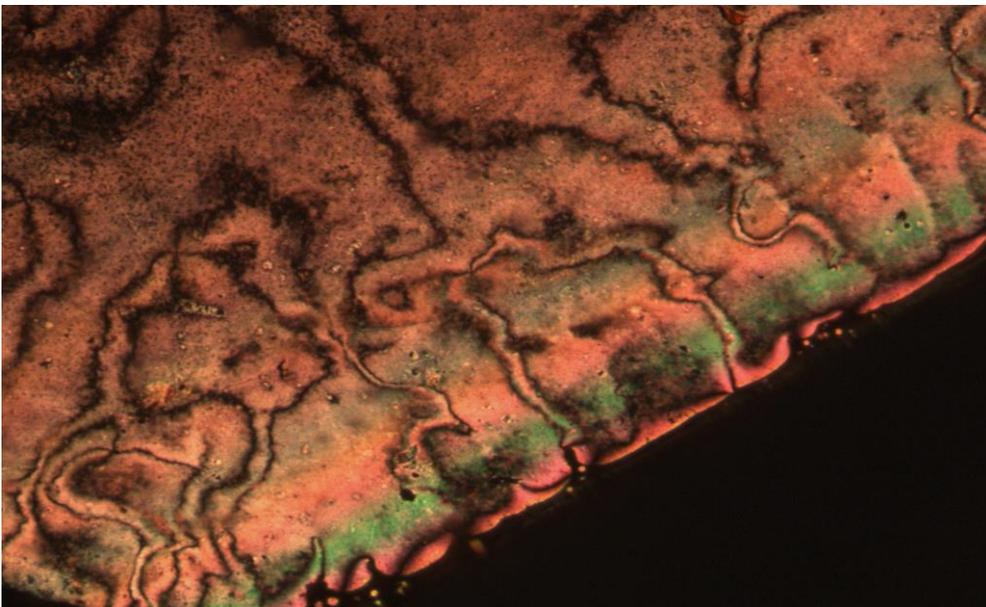
Fotografía 5.1. Textura “schlieren” en la mesofase nemática observada al microscopio (polarizadores cruzados x100) para el complejo: $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-OCH}_3\text{-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-OC}_2\text{H}_5\text{-p})]$ en el enfriamiento desde líquido isotrópico a 139°C .



Fotografía 5.2. Textura de la fase cristalina observada (polarizadores cruzados x100) para el complejo: $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-OCH}_3\text{-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)]$ en el enfriamiento desde líquido isotrópico a 120°C



Fotografía 5.3. Textura “marbled” en la mesofase nemática observada al microscopio (polarizadores cruzados x100) para el complejo: $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-OC}_2\text{H}_5\text{-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_5\text{-p})]$ en el calentamiento a 194°C .



Fotografía 5.4. Textura “schlieren” en la mesofase nemática observada al microscopio (polarizadores cruzados x100) para el complejo: $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-OC}_2\text{H}_5\text{-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_3\text{-p})]$ en el enfriamiento desde líquido isotrópico a 201°C .

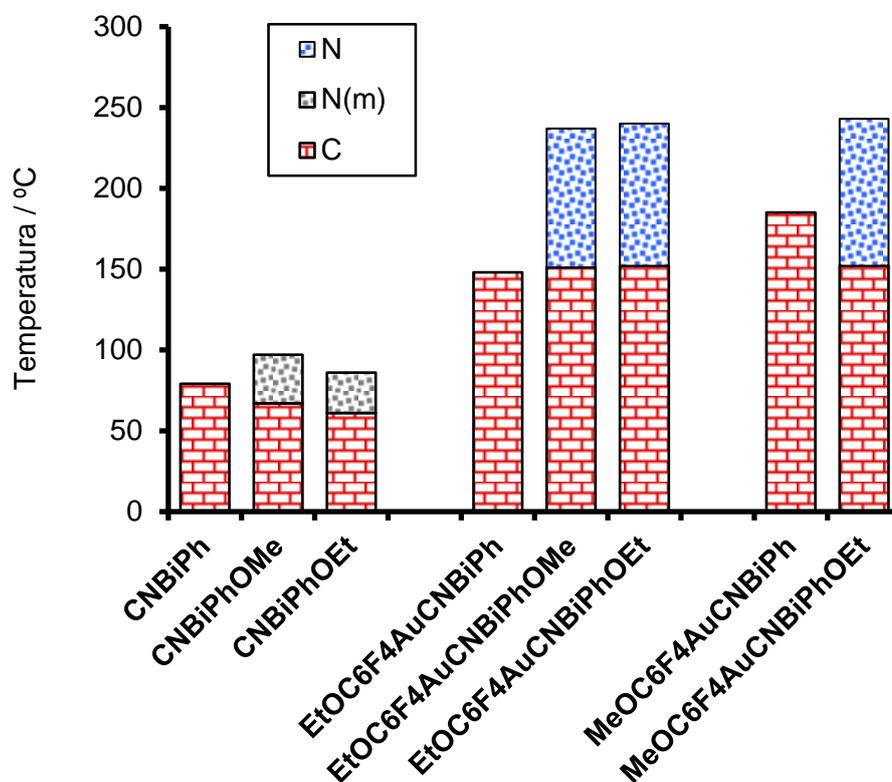
Aunque la mayor parte de los complejos metálicos preparados son cristales líquidos enantiótopos, los tres ligandos isocianuro utilizados, no lo son. Los dos alcoxibifenilisocianuros son cristales líquidos monótopos, mientras que el bifenilisocianuro se funde directamente a un líquido isotrópico y no muestra comportamiento mesógeno. Todo ello pone de manifiesto la importancia que tiene la presencia del centro metálico en el sistema para la obtención de comportamiento de cristal líquido enantiótopo.

Además, hay que resaltar que todos los derivados de alcoxibifenilisocianuros, tanto los ligandos libres como los complejos de oro, son cristales líquidos mientras que los derivados de bifenilisocianuro no lo son. Por lo tanto, la aparición de comportamiento mesógeno en este sistema está asociada con la presencia de un sustituyente alcoílico en el ligando isocianuro. Aunque racionalizar este hecho no es sencillo, esta tendencia estará relacionada con la intensidad de las interacciones intermoleculares que se producen en cada caso y que determinan el proceso de auto-asociación molecular en la mesofase.

Comenzando con los ligandos, se observa que las temperaturas de aclaramiento, es decir el paso de la mesofase a líquido isotrópico, o temperatura de fusión para el caso de un compuesto no mesógeno, son mayores para los derivados alcoílicos que para los bifenilisocianuro complejos.

Formalmente, se les puede considerar como un isocianobifenilo [$\text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}$] ($\text{R} = \text{OEt}, \text{OMe}, \text{H}$) sustituido en la posición 4' con grupos con diferente carácter electrodonador y diferentes requerimientos de tipo estereo.¹⁹ Teniendo en cuenta, que la frecuencia de tensión del enlace CN del grupo isocianuro desciende en el orden $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OEt} > \text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OEtMe} > \text{CNC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$, de acuerdo con la disminución del carácter dador electrónico de los sustituyentes del grupo bifenilo, la polarizabilidad de la molécula a lo largo del eje mayor variará en el mismo orden y en definitiva las interacciones intermoleculares. De aquí que solo los derivados alcoílicos muestren comportamiento mesógeno, aunque sea monótopo y temperaturas de aclaramiento mayores que el bifenilisocianuro. El hecho que las temperaturas de transición del etoxi derivado sean ligeramente menores, probablemente se deba al mayor requerimiento estereo del grupo etoxi comparado con el metoxi.

Gráfico 5.2. Comportamiento térmico de los ligandos y de los complejos de oro.



El análisis del caso de los complejos es similar al de los ligandos, teniendo en cuenta que ahora el grupo aceptor de electrones es el grupo isocianuro coordinado al fragmento metálico. Por lo tanto, el carácter aceptor aumenta con la coordinación del isocianuro al grupo AuX y provoca un fuerte aumento en las interacciones intermoleculares, debido a que la polarizabilidad de la parte orgánica aumenta con la coordinación. Por ello las temperaturas de transición sufren un aumento importante al pasar de los isocianuros libres a los complejos (Gráfico 5.2).

Por lo tanto, es posible racionalizar de forma sencilla y simplificada la variación del comportamiento mesógeno encontrado en estos sistemas. Sin embargo, más importante es encontrar un modelo sencillo para explicar la aparición del propio comportamiento de cristal líquido.

Como se ha comentado, las estructuras moleculares de los cristales líquidos que podríamos llamar clásicos generalmente están constituidas por una parte rígida (anillos aromáticos), y una parte flexible constituida por largos sustituyentes en la periferia. Al aumentar la temperatura llega un momento en el que se mantiene la asociación de los “cores moleculares” pero se produce un desorden de los largos sustituyentes que se conoce como fusión de las cadenas y esa combinación de partes asociadas (“cores”) y zonas desordenadas (cadenas fundidas) es lo que da lugar a la aparición de un estado de cristal líquido.

Sin embargo, la aparición de una mesofase se puede analizar de forma más general como el resultado de un proceso de auto-asociación molecular en el que se genera una estructura en la que se combinan las dos propiedades que definen un cristal líquido, anisotropía (ordenación molecular) como los cristales y fluidez (movilidad molecular) como los líquidos.

Teniendo en cuenta que en un proceso de auto asociación molecular siempre se produce una disminución de entropía, la estructura supramolecular (en nuestro caso la mesofase) solo se formará cuando la magnitud de las interacciones intermoleculares atractivas compensen el desfavorable término entrópico del proceso ($|\Delta H| > |T\Delta S|$) para dar lugar a la disminución de la energía libre del sistema ($\Delta G < 0$). Por lo que se podrá obtener un cristal líquido siempre que se cumplan estas condiciones.²⁰ Aunque generalmente se consiguen con sistemas formados por una parte aromática con largos sustituyentes también es posible conseguirlo con otros sistemas.

En el sistema estudiado en este trabajo, los dos anillos aromáticos del grupo bifenilo no son coplanares.⁵ Muy probablemente esto es lo que hace que las interacciones intermoleculares que se establecen sean las adecuadas (ni muy intensas, ni muy débiles) para generar el estado de cristal líquido. De hecho, sólo aparece una mesofase de tipo nemático que es la más desordenada.

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

1. Se han sintetizado los bifenilsocianuros $[\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}'\text{-p}]$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{OMe}, \text{OEt}$) y sus tetrafluorofenil derivados de oro (I) con estequiometría: $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-R-p})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{-R}'\text{-p})]$ ($\text{R} = \text{OCH}_3 \text{ R}' = \text{H}; \text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5 \text{ R}' = \text{H}; \text{R} = \text{OCH}_3 \text{ R}' = \text{OC}_2\text{H}_5; \text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5 \text{ R}' = \text{OCH}_3; \text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5 \text{ R}' = \text{OC}_2\text{H}_5$).
2. Aunque la mayor parte de los complejos metálicos preparados son cristales líquidos enantiótopos, los tres ligandos isocianuro utilizados, no lo son. Los dos alcoxibifenilsocianuros son cristales líquidos monótopos, mientras que el bifenilsocianuro se funde directamente a un líquido isotrópico y no muestra comportamiento mesógeno.
3. De los complejos sintetizados todos muestran comportamiento mesógeno enantiótopo excepto los dos derivados de 4-bifenilsocianuro $\text{Au}[(\text{C}_6\text{F}_4\text{-R})(\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)]$.
4. Todos los compuestos con comportamiento de cristal líquido muestran una mesofase nemática.
5. Tras analizar la influencia de las propiedades estructurales en el comportamiento mesógeno se concluye que:
 - a. Todos los derivados de alcoxibifenilsocianuros, tanto los ligandos libres como los complejos de oro, son cristales líquidos mientras que los derivados de bifenilsocianuro no lo son. Por lo tanto, la aparición de comportamiento mesógeno en este sistema está asociada con la presencia de un sustituyente alcoxílico en el ligando isocianuro.
 - b. En el sistema estudiado en este trabajo, los dos anillos aromáticos del grupo bifenilo no son coplanares. Muy probablemente esto es lo que hace que las interacciones intermoleculares que se establecen sean las adecuadas (ni muy intensas, ni muy débiles) para generar el estado de cristal líquido. De hecho, sólo aparece una mesofase de tipo nemático que es la más desordenada.

7. BIBLIOGRAFÍA.

-
- ¹ Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6689–6735.
- ² B. Bahadur, *Liquid Crystal: Applications and Uses*, **1992**.
- ³ Heilmeyer, G. H. & Zanoni, L. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1968**, *13*, 91–92.
- ⁴⁴ Kaafarani, B. R. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 378–396.
- ⁵ Bayón, R., Coco, S. & Espinet, P. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 1079–1085.
- ⁶ a) G. W. Gray in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, G. W. Gray and P. A. Winsor, Eds. Ellis Horwood Publisher. Chichester, England, **1974**; Vol 1, p. 113. b) Peter J. Collings, *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press; Edición: 2nd Revised edition, **2001**. c) S. Kumar, *Chemistry of discotic liquid crystals*, CRC, Boca Raton, **2010**.
- ⁷ Gramsbergen, E. F., Longa, L. & de Jeu, *Phys. Rep.*, **1986**, *135*, 195–257.
- ⁸ a) C. Tschierske, G. Dantlgraber, *Pramana*, **2003**, *61*, 455-481; b) H. Takezoe, Y. Takanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, *45*, 597-625; c) R. A. Reddy, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 907-961; d) M. B Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente, C. L. Folcia, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 5093-5098; e) J. Etxeberria, M. B. Ros, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 2919-2926; f) W. Weissflog, H. N. S. Murthy, S. Diele, G. Pelzl, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2006**, *364*, 2657-2679.
- ⁹ Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*. **2003**, 527.
- ¹⁰ D. Vorländer, *Z. Phys., Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl*, **1923**, *105*, 211.
- ¹¹ a) J. L. Serrano, *Metallomesogens. Synthesis, Properties, and applications*, VCH, Weinheim, **1996**; b) Donnio, B.; Guillon, D.; Bruce, D. W.; Deschenaux, R. *Metallomesogens*. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III: From Fundamentals to Applications*; c) Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., **2006**; Vol. 12: Applications III: Functional Materials, Environmental and Biological Applications; O'Hare, D., Ed., Chapter 12.05, pp 195–294.
- ¹² D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, *43*, 3120–3125.
- ¹³ Joaquín Barberá, Oleg A. Rakitin, M. Blanca Ros, Tomás Torroba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 296-299.
- ¹⁴ a) N. Usol'tseva, V. Bykova, G. Ananjeva, N. Zharnikova, E. Kudrik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2004**, *411*, 1371–1378. b) N. Zharnikova, N. Usol'tseva, E. Kudrik and M. Theakkat, *J. Mater.*

Chem., **2009**, 19, 3161–3167. c) Miho Yoshioka, Kazuchika Ohta, Mikio Yasutake, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 13828–13839.

¹⁵ Ryutaro Yamaoka, Masahiro Funahashi, *ChemistrySelect*, **2017**, 2, 11934–11941

¹⁶ Ayaha Hachisuga, Miho Yoshioka, Kazuchika Ohta, Tomoyuki Itaya, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 5315–5321.

¹⁷ Feng Xu, Takanori Nishida, Kenta Shinohara, Lifeng Peng, Makoto Takezaki, Takahiro Kamada, Haruo Akashi, Hiromu Nakamura, Kouki Sugiyama, Kazuchika Ohta, Akihiro Orita, Junzo Otera, *Organometallics* **2017**, 36, 556–563.

¹⁸ a) Espinet, P. *Gold Bull.* **1999**, 32, 127–134. b) Silverio Coco, Pablo Espinet, *Gold Chemistry*, **2009**, chapter 8, Fabian Mohr (editor). Wiley-VCH, Weinheim.

¹⁹ Mohamed Benouazzane, Silverio Coco, Pablo Espinet, Jose M. Martin-Alvarez, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 441–445.

²⁰ Rubén Chico, Estela de Domingo, Cristina Domínguez, Bertrand Donnio, Benoît Heinrich, Roberto Termine, Attilio Golemme, Silverio Coco, Pablo Espinet, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 7587–7595.