



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Preparación y Estudio de Cristales Líquidos**

**Funcionales con Complejos Metálicos**

*Autor: Silvia Cobos Ceballos*

*Tutor/es: Silverio Coco Cea*



# INDICE

---

1. RESUMEN .....	4
ABSTRACT .....	5
1. INTRODUCCIÓN/ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	6
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO .....	16
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y POSIBILIDADES DE DESARROLLO: .....	18
1. Síntesis y caracterización de los complejos <i>cis</i> - y <i>trans</i> - [PtX <sub>2</sub> (CN <sup>2</sup> -Az) <sub>2</sub> ] .....	18
1.1 Preparación de 2-Isocianoazuleno. ....	18
1.2 Síntesis y caracterización de los complejos <i>cis</i> - y <i>trans</i> - [PtX <sub>2</sub> (CN <sup>2</sup> -Az) <sub>2</sub> ].....	19
2. Propuesta de desarrollo. ....	20
2.1 Síntesis de precursores y ligandos.....	20
2.2 Síntesis de tioleno complejos de platino.....	23
5. CONCLUSIONES .....	29
7. EXPERIMENTAL.....	30
<i>Síntesis de Anhidrido Acético-Fórmico.</i> ....	30
<i>Preparación de 2-Formamidoazuleno.</i> ....	30
<i>Preparación de 2-Isocianoazuleno.</i> ....	31
<i>Síntesis de cis-[diclorobisisocianoazulenoplatino(II)].</i> ....	31
<i>Síntesis de trans- [dicianobisisocianoazulenoplatino(II)].</i> ....	32
<i>Síntesis de trans-[diyodobisisocianoazulenoplatino(II)].</i> ....	32
<i>Preparación de 1,2-Bis(dodeciloxy)benceno.</i> ....	32
<i>Síntesis de 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno.</i> ....	33
8. ANEXO .....	34
9. BIBLIOGRAFÍA .....	40

# 1. RESUMEN

---

En este trabajo se describe la síntesis de 2-Isocianoazuleno a partir de 2-aminoazuleno y la preparación de los complejos de platino de estequiometría *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CN-Az)<sub>2</sub>] y *trans*-[PtX<sub>2</sub>(CN-Az)<sub>2</sub>] (X = I, CN). Además, se describe un proyecto que propone el desarrollo de nuevos cristales líquidos basados en isocianoazuleno complejos de platino con ligandos ditioleno que contienen fragmentos trifenileno. En el proyecto, también se propone la sustitución del ligando isocianoazuleno por otros ligandos neutros derivados de azuleno.

## ABSTRACT

---

In this report, the synthesis of 2-isocyanoazulene starting from 2-aminoazulene is described as well as the preparation of some platinum complexes of stoichiometry cis- [PtCl<sub>2</sub>(CN-Az)<sub>2</sub>] and trans-[PtX<sub>2</sub>(CN-Az)<sub>2</sub>]. (X: I, CN). In addition, a project proposing the development of new liquid crystals based on platinum isocyanoazulene complexes with dithiolene ligands bearing triphenylene fragments is described. In the project, the substitution of the isocyanoazulene ligand by other neutral azulene ligands is also proposed.

# 1. INTRODUCCIÓN/ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

---

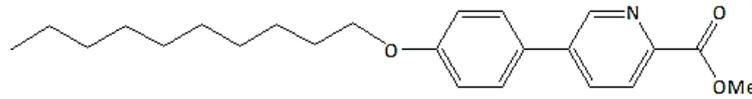
Los cristales líquidos constituyen un estado de agregación de la materia intermedio entre el sólido cristalino y el líquido; y se caracterizan por combinar propiedades típicas de los dos estados. Así, muestran anisotropía óptica y electrónica como los cristales y fluidez como los líquidos<sup>1</sup>. Son materiales interesantes debido a que exhiben propiedades asociadas a su propia naturaleza como la capacidad de orientarse dentro de campos eléctricos o magnéticos, o su respuesta a la luz, al calor.

Este comportamiento se describió por primera vez en 1888 por F. Reinitzer<sup>2</sup> y desde entonces su estudio ha constituido un importante campo de estudio como consecuencia de sus numerosas aplicaciones<sup>3-5</sup>, no solo como componentes en las muy conocidas pantallas de cristal líquido (LC)<sup>6</sup> sino también en dispositivos termoópticos o electroópticos, detectores piroeléctricos<sup>7,8</sup>, nuevos dispositivos de impresión, pigmentos con reflectividad selectiva e incluso su uso como materiales luminiscentes<sup>9</sup>. Otras aplicaciones importantes son la fabricación de placas solares orgánicas<sup>10</sup>, músculos artificiales<sup>11</sup>, motores accionados por luz<sup>12</sup>, sensores de gases<sup>13</sup> o sensores para bacterias y virus<sup>14</sup>.

El estado de cristal líquido (mesofase) 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, con la intensidad apropiada para dar lugar a una estructura supramolecular que cumpla las características básicas de este estado de agregación (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. Desde un punto de vista termodinámico, una mesofase, sólo se formará cuando la entalpía del proceso de autoasociación molecular, que depende de las interacciones intermoleculares, compense el desfavorable término entrópico ( $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ).

Los cristales líquidos conocidos son muy diversos y pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios. Sin embargo, la forma más utilizada es en función del método empleado para obtener las mesofases. De esta forma, se distinguen tres tipos de cristales líquidos:

a) Termótropos: Las fases de cristal líquido se consiguen al fundir un sólido cristalino o al enfriar un líquido isótropo. Es decir, variando exclusivamente la temperatura, un ejemplo se indica en la figura 1<sup>15</sup>. Si la mesofase se obtiene tanto al enfriar como al calentar el compuesto, se habla de materiales enantiótropos, mientras que, si solo se obtiene al enfriar, se habla de materiales monótropos.



**Figura 1**

b) Liótropos: se caracterizan porque la mesofase se obtiene en disoluciones del compuesto en un disolvente adecuado y bajo condiciones específicas de concentración y temperatura. En general, estos compuestos suelen ser moléculas anfifílicas, como jabones o lípidos (Figura 2).



**Figura 2**

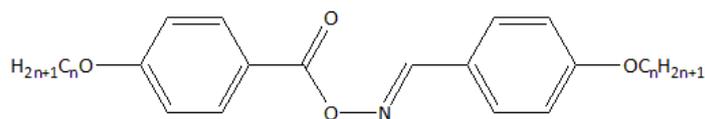
c) Anfótropos: son aquellos que presentan tanto comportamiento termótropo como liótropo<sup>16</sup>.

Es importante indicar que 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 termótropos ocupan una posición relevante en aplicaciones tecnológicas, mientras que los cristales líquidos liótropos juegan un papel importante en sistemas vivos. Ambos tipos juegan un papel importante en química supramolecular.

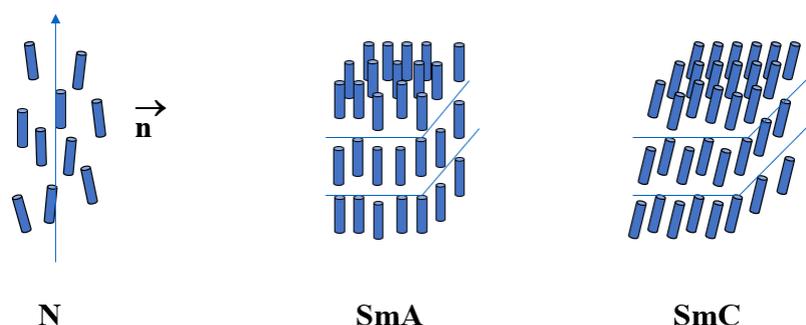
Considerando factores estructurales, en los cristales líquidos termótropos se pueden distinguir varios tipos básicos: calamíticos, banana y discóticos.

Los cristales líquidos calamíticos están formados por moléculas con forma de varilla, en las que la longitud de la molécula es significativamente mayor que su anchura. Suele tratarse de sistemas con dos o más anillos aromáticos unidos que poseen cadenas alquílicas terminales.



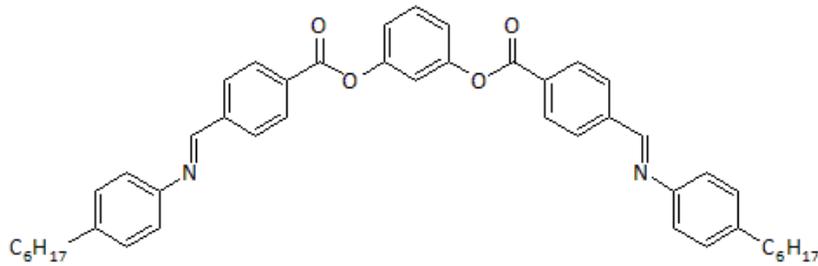
**Figura 3**

En general, estos compuestos exhiben mesofases de tipo nemático (N), donde las moléculas se disponen orientadas a lo largo de una dirección preferente; o esméctico, donde las moléculas se ordenan en capas (Figura 4). A su vez, dentro de las mesofases esmécticas se conocen varios tipos. Si las moléculas se disponen de forma paralela entre sí y perpendicular a las capas sin un orden particular dentro de ellas, la mesofase se denomina esméctica A (SmA); mientras que, si se encuentran inclinadas con un cierto ángulo respecto a la normal de las capas, la mesofase es una esméctica C (SmC). Con una ordenación en capas, pero mostrando mayor orden posicional dentro de las mismas, se encuentran otras mesofases esmécticas como SmB, SmI, SmF, etc.



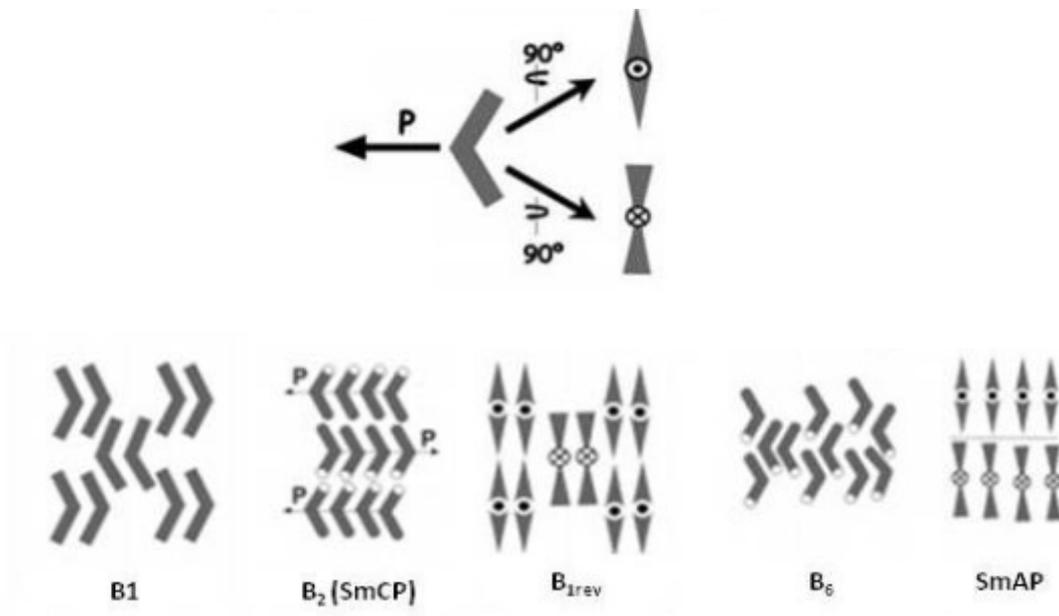
**Figura 4**

Los cristales líquidos banana están constituidos por moléculas con forma de varilla arqueada, que pueden dar lugar a mesofases con orden polar y quiralidad supramolecular, aunque las moléculas sean aquirales (Figura 5). En la actualidad se conocen 8 tipos diferentes de mesofases de este tipo, desde B1 a B8, 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.



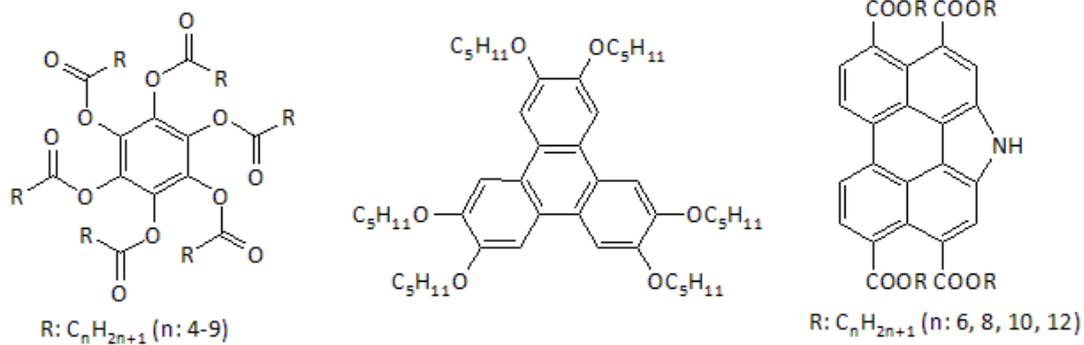
**Figura 5**

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 (Figura 6).



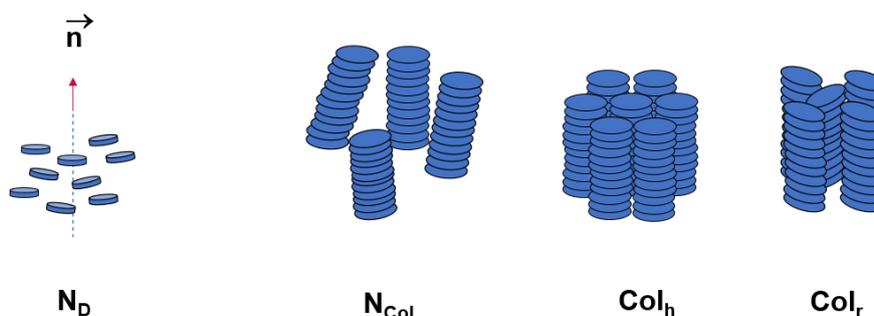
**Figura 6**

Los cristales líquidos discóticos están constituidos por moléculas en las que la anchura es significativamente mayor que la longitud. En general, se componen de un núcleo rígido central rodeado de una parte flexible (normalmente, cadenas hidrocarbonadas unidas al núcleo por diversos sustituyentes o grupos funcionales). Como parte central se suelen utilizar diferentes unidades, tales como benceno<sup>17</sup>, trifenileno<sup>18</sup>, perileno<sup>19</sup>, porfirina o ftalocianina, éteres corona, etc. (Figura 7).



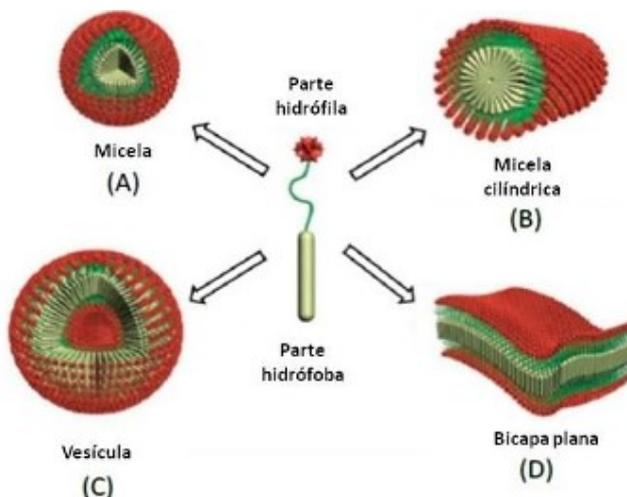
**Figura 7**

Aunque también pueden presentar mesofases nemáticas, el mesomorfismo de este último tipo de moléculas se debe principalmente a la capacidad para ordenarse en columnas mediante el apilamiento de sus núcleos centrales, dando mesofases columnares (Figura 8).



**Figura 8**

En los cristales líquidos liótropos, tanto la temperatura como el disolvente influyen en la aparición de mesofases liótrovas, 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 9.



**Figura 9**

No solo las moléculas orgánicas tienen comportamiento de cristal líquido, sino que también lo presentan diversos complejos metálicos, los denominados metalomesógenos<sup>20</sup>. Son materiales que han despertado un enorme interés debido a que pueden combinar las propiedades asociadas con los fragmentos metálicos, como color, magnetismo, luminiscencia, etc, con la fluidez y organización supramolecular de la mesofase. Además, facilitan la formación de nuevas estructuras, las cuales no pueden conseguirse con compuestos de naturaleza puramente orgánica. Existen ocasiones en las que los ligandos por sí solos no son mesógenos y donde el comportamiento de cristal líquido aparece únicamente gracias a la formación del complejo metálico. Se conoce una amplia variedad de complejos metálicos con una enorme diversidad de ligandos y de metales en distintos estados de oxidación, algunos ejemplos se recogen en la figura 10<sup>21-24</sup>.

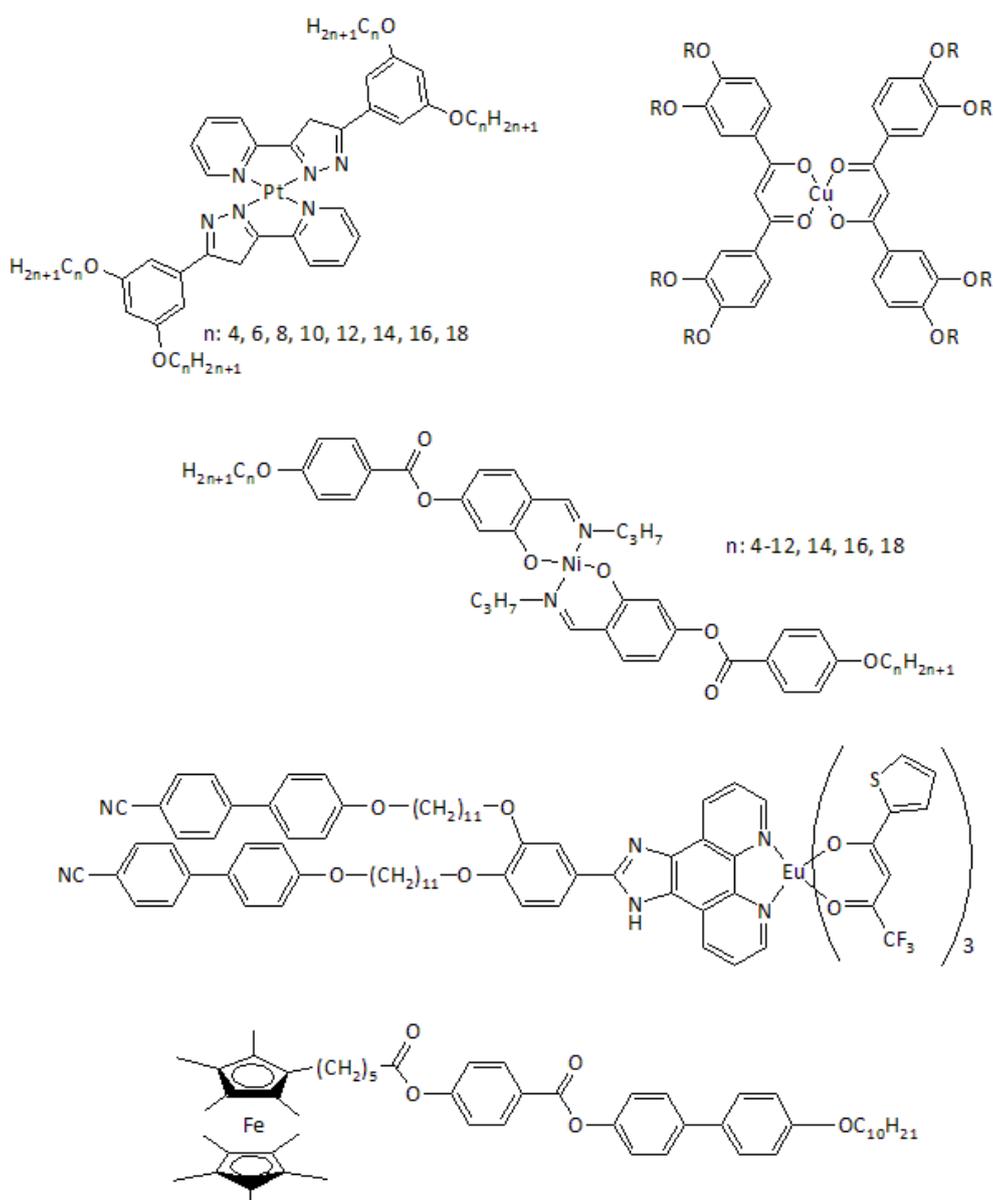
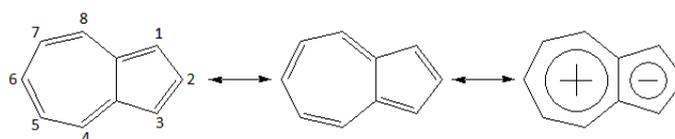


Figura 10

Por otro lado, en los últimos años hay un gran interés en la utilización de agregados supramoleculares que contienen colorantes para obtener materiales supramoleculares con propiedades ópticas interesantes en aplicaciones como fotorreceptores electrofotográficos, elementos fotovoltaicos<sup>25,26</sup> o polarizadores<sup>27,28</sup>.

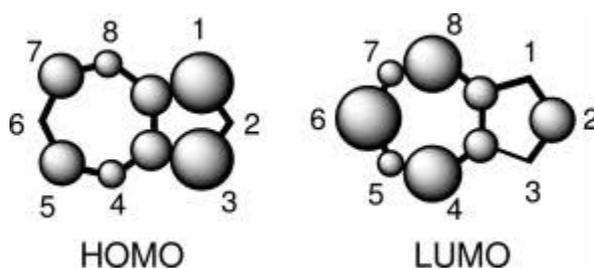
Entre la gran diversidad de colorantes, uno especialmente interesante lo constituyen los derivados de azuleno. Se trata de un hidrocarburo aromático no bencenoide que exhibe una intensa coloración azul tanto en estado sólido como en disolución. Se encuentra en cantidades muy pequeñas en algunos aceites esenciales<sup>29</sup> y este hecho hizo que su química no se desarrollase hasta que se consiguió un método efectivo de síntesis en los años 50<sup>30</sup>.

La deslocalización por resonancia del azuleno genera un anillo de siete miembros deficiente en electrones y un anillo de cinco miembros rico en densidad electrónica (Figura 11) provocando que esta molécula tenga un momento dipolar elevado de 1,08 D.



**Figura 11**

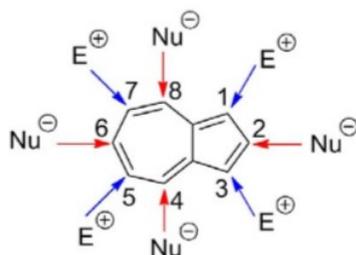
Su intensa coloración se debe al pequeño gap energético entre el estado fundamental ( $S_0$ ) y el primer estado excitado ( $S_1$ ) que es una consecuencia de que los orbitales HOMO y LUMO están localizados en regiones distintas del espacio, como se muestra en la figura 12, disminuyendo notablemente la repulsión electrónica entre ellos.



**Figura 12**

Por lo tanto, la energía de esta transición y por consiguiente el color del compuesto, depende de los sustituyentes y su posición en el sistema; de esta forma, el 2-Aminoazuleno es de color rojo intenso mientras que el 2-Isocianoazuleno es de color azul oscuro.

El ser un hidrocarburo no alternante conlleva además que la densidad de carga de las distintas posiciones de los anillos sea heterogénea y como consecuencia sus 8 posiciones no se comportan igual frente al ataque de un nucleófilo/electrófilo (Figura 13).

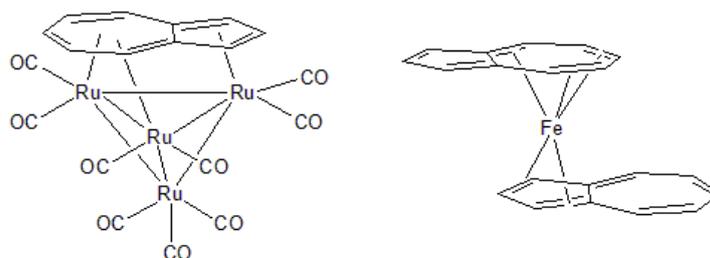


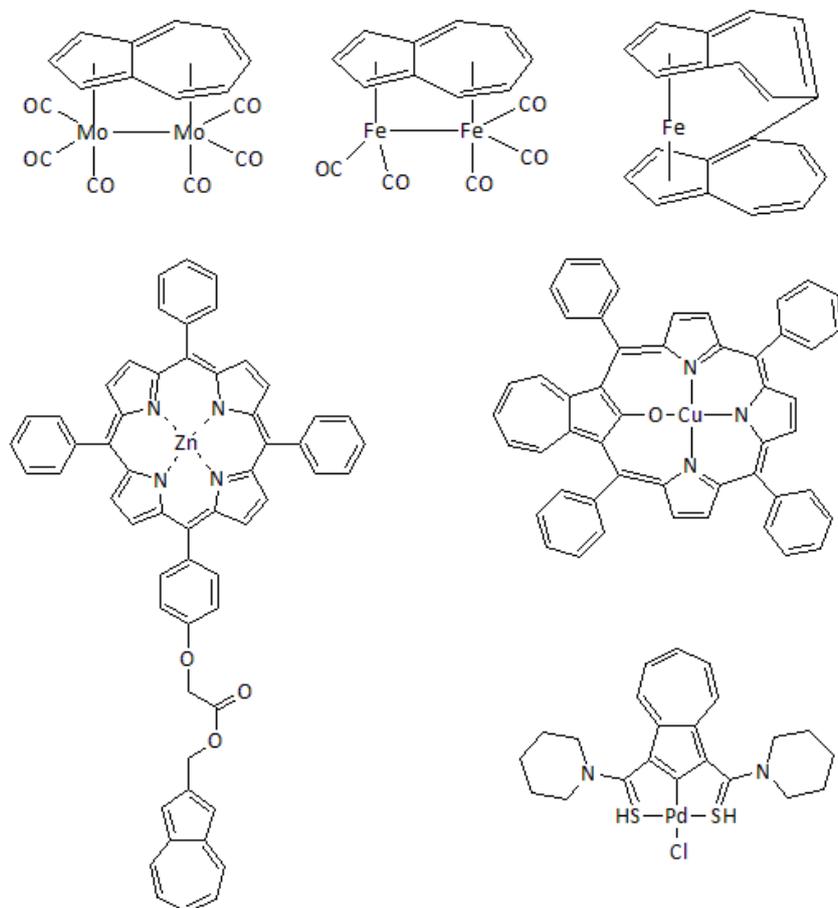
**Figura 13**

Todo ello, hace que el azuleno sea un sistema atractivo para la construcción de materiales orgánicos avanzados<sup>31</sup>, incluyendo polímeros conductores<sup>32-34</sup>, materiales para óptica no lineal<sup>35,36</sup>, sensores moleculares<sup>37-39</sup>, materiales para optoelectrónica<sup>31,40-42</sup> y cristales líquidos<sup>43-48</sup>.

Algunos Azulenos sustituidos tienen interés en el campo de la medicina por sus propiedades antiinflamatorias<sup>49</sup>, anticancerígenas<sup>50,51</sup> y retrovirales<sup>52</sup> o incluso como fármaco contra la diabetes<sup>53</sup>. También tiene aplicaciones en la industria cosmética<sup>54</sup> como acondicionador para la piel.

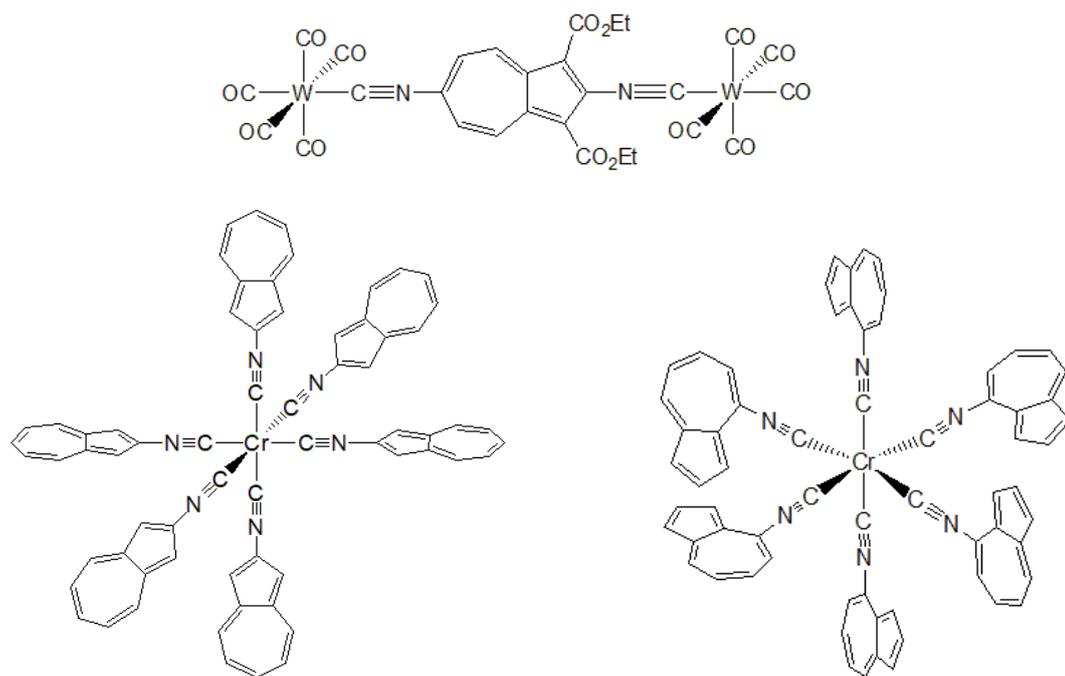
El control de las propiedades de estos sistemas, así como sus aplicaciones, dependen de un diseño racional que permita la modulación de las propiedades del sistema a través de patrones de sustitución en los anillos del Azuleno<sup>55-59</sup>. Aunque se conocen bien los efectos de introducir diferentes tipos de sustituyentes orgánicos en el núcleo de azuleno, el número de derivados con sustituyentes de tipo organometálico es mucho menor<sup>60-67</sup>. La mayor parte de ellos son complejos en los que el fragmento de azuleno presenta una coordinación hapto o multi-hapto a centros metálicos con número de coordinación bajo, sistemas organometálicos y de coordinación derivados de porfirinas (Figura 14).



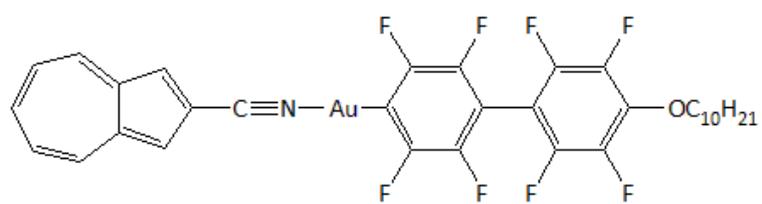


**Figura 14**

Una estrategia sencilla y útil para modular las propiedades de los sistemas de azuleno utilizando sintones metálicos, es la funcionalización del núcleo de azuleno con grupos de coordinación que pueden actuar como ligandos para la formación de complejos metálicos. En este sentido, los isocianuros son ligandos versátiles que forman complejos organometálicos estables con la mayoría de los metales de transición<sup>68,69</sup>. Los complejos con isocianuros tienen una gran importancia en catálisis<sup>70</sup>, medicina diagnóstica<sup>71</sup> y ciencia de los materiales<sup>72,73</sup>, incluyendo cristales líquidos<sup>74</sup>. Sin embargo, sorprendentemente, el gran potencial de este tipo de complejos apenas se ha explotado para modular las propiedades de los sistemas de azuleno<sup>75</sup>. Aunque se conocen algunos isocianuro derivados de azuleno, sus correspondientes complejos metálicos son escasos<sup>68,69</sup>. Prácticamente son hexaquisisocianoazuleno de Cromo y Wolframio del tipo recogido en la Figura 15<sup>75,76</sup>. Muy recientemente nuestro grupo ha descrito una familia de complejos con Oro<sup>77</sup>, que muestran comportamiento mesógeno, de los que no había precedentes descritos (Figura 16).



**Figura 15**



**Figura 16**

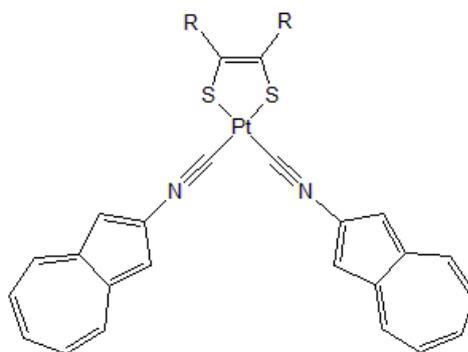
## 2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

---

Como se ha comentado en la introducción, la química de complejos metálicos derivados de azuleno está muy poco explorada y es curioso que a pesar de conocerse cinco monoisocianoazulenos y su gran potencial para modular las propiedades del sistema a través del fragmento metálico, su química se reduzca prácticamente a derivados de Cr y W en bajos estados de oxidación. Recientemente nuestro grupo ha descrito una serie de 2-isociano complejos de oro(I) del tipo  $[AuX(CNR)]$  (X = halógeno, fluorofenilo; CNR: 2-isocianoazuleno) entre los que se encuentran los primeros de cristales líquidos basados en complejo organometálicos derivados de azuleno.

Partiendo de estas premisas y como una extensión del trabajo que se realiza en nuestro grupo de investigación sobre cristales líquidos, decidimos preparar complejos metálicos de platino(II) con 2-isocianoazuleno, con el objetivo no sólo de modificar las propiedades del sistema, sino también de explorar las posibilidades de estos complejos organometálicos para preparar cristales líquidos funcionales, de los que no se conocen ejemplos en la bibliografía.

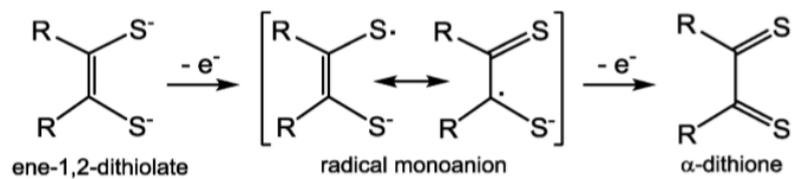
Para ello, se han elegido ditioleno complejos del tipo *cis*- $[Pt(S-S)(CN-Az^2)_2]$ , como los recogidos en la figura 17.



**Figura 17**

La elección de este tipo de compuestos se debe a que son sistemas estables, que en estado cristalino, sus propiedades electrónicas, ópticas, redox, etc, han sido objeto de estudio durante las últimas décadas, y son materiales útiles<sup>78</sup> para su uso en dispositivos para almacenar información, como sensores o en el campo de las energías renovables. Sin embargo, su introducción en el campo de los materiales blandos (cristales líquidos o geles) está mucho menos desarrollado<sup>79</sup>. Además, se trata de sistemas muy versátiles debido a que los ditiolenos son ligandos no inocentes que pueden ser oxidados hasta su forma  $\alpha$ -ditiolona pasando por una especie mononegativa radicalaria (Figura 18). Estas oxidaciones/reducciones

son reversibles y persisten cuando el ligando está unido a un metal y es bien conocido que forman complejos diamagnéticos estables con metales de transición con configuración  $d^8$ .



**Figura 18**

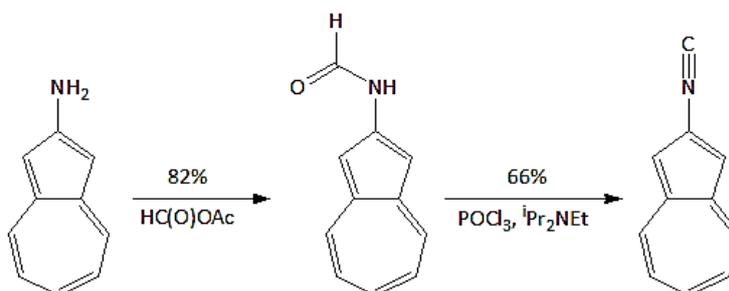
### 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y POSIBILIDADES DE DESARROLLO:

---

#### 1. Síntesis y caracterización de los complejos cis- y trans- [PtX<sub>2</sub>(CN<sup>2-</sup>Az)<sub>2</sub>]

##### 1.1 Preparación de 2-Isocianoazuleno.

El 2-isocianoazuleno se ha preparado a partir de 2-Aminoazuleno en dos pasos según la ruta sintética descrita previamente<sup>76</sup> y recogida en el esquema 4.1. La primera etapa consiste en la formilación de 2-aminoazuleno con anhídrido acético-fórmico para formar 2-formamidoazuleno. A continuación, la deshidratación de la formamida con oxiclورو de fósforo en presencia de etildiisopropilamina conduce al isocianuro. Las dos reacciones son muy rápidas y se completan en 10 minutos. Los cambios de color que se producen son muy notables. La amina es de color rojo oscuro muy intenso, la formamida morado oscuro; y el isocianuro azul intenso.



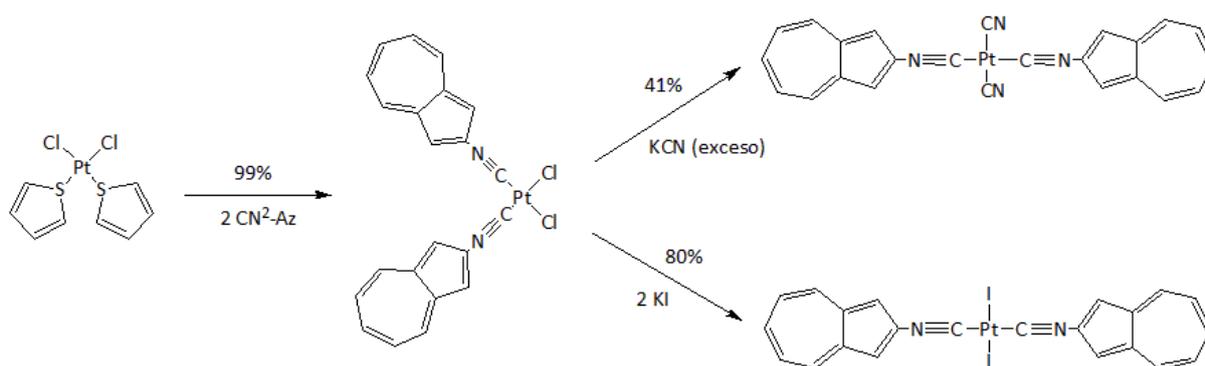
**Esquema 4.1**

Como cabía esperar en el espectro de infrarrojo se observa la banda correspondiente a la frecuencia de vibración CN a 2118 cm<sup>-1</sup>, característica del grupo isocianuro.

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H muestra el patrón típico del fragmento de azuleno, así se observan los H<sup>4,8</sup> como un doblete a 8.34 ppm, el H<sup>6</sup> como un triplete a 7.70 ppm, los H<sup>5,7</sup> como un triplete a 7.31 ppm y los H<sup>1,3</sup> como un singlete a 7.28 ppm.

## 1.2 Síntesis y caracterización de los complejos *cis*- y *trans*- [PtX<sub>2</sub>(CN<sup>2</sup>-Az)<sub>2</sub>]

La síntesis del complejo clorado *cis* de Platino se realizó mediante una reacción de sustitución directa de ligandos a partir del precursor metálico [PtCl<sub>2</sub>(tht)<sub>2</sub>] y 2-Isocianoazuleno. La reacción tiene lugar en diclorometano a temperatura ambiente. El complejo final es un sólido de color verde oscuro soluble en diclorometano y parcialmente soluble en tetrahidrofurano. Además, con el propósito de realizar su caracterización estructural, también se han preparado los yodo y ciano derivados. Se han obtenido por una reacción de intercambio de halógeno entre el complejo *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CN-Az)<sub>2</sub>], preparado *in situ*, con la correspondiente sal potásica correspondiente. En el caso del yodocomplejo se utiliza una cantidad estequiométrica de yoduro potásico en una mezcla de tetrahidrofurano, acetona y diclorometano en proporciones 3/1/1 mientras que para el ciano derivado es necesario utilizar un exceso de cianuro potásico en tetrahidrofurano. Las dos reacciones tienen lugar a 25°C. (Esquema 4.2). Los complejos se aíslan como sólidos fuertemente coloreados, el yodo complejo de color gris oscuro y el complejo de cianuro marrón, muy poco solubles en los disolventes habituales.



**Esquema 4.2**

Los espectros de IR muestran las bandas típicas del enlace C≡N coordinado al metal que aparecen como mínimo unos 70 cm<sup>-1</sup> por encima de la frecuencia del ligando isocianuro libre, como consecuencia de la coordinación<sup>80,81</sup>.

Este efecto se debe a que el par electrónico que dona el isocianuro se encuentra principalmente localizado en un orbital antienlazante centrado en el átomo de carbono. La disposición *cis* o *trans* de los ligandos coordinados puede distinguirse por el número de bandas de tensión C≡N que aparecen en los espectros de infrarrojo. Los complejos *cis* pertenecen al grupo puntual de simetría C<sub>2v</sub> y exhiben 2 bandas ν(C≡N) activas en IR, mientras que los complejos *trans* pertenecen al grupo puntual de simetría D<sub>2h</sub> y muestran una única banda ν(C≡N). En la Tabla 1 se recogen los resultados obtenidos. Los ligandos cloro tienen una disposición *cis* en el cloro complejos; mientras que en los yodo y ciano complejos, los ligandos

yodo y cianuro tienen una disposición *trans*. En el espectro del ciano complejo no se observa la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  característica del grupo ciano, probablemente debido a que se encuentra solapada con la del grupo isocianuro.

**Tabla 4.1**

	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})/\text{cm}^{-1}$
<b>Libre</b>	2118 f
<b>cis-[PtCl<sub>2</sub>(CN<sup>2</sup>Az)<sub>2</sub>]</b>	2222 m, 2198 f
<b>trans-[Pt(CN)<sub>2</sub>(CN<sup>2</sup>Az)<sub>2</sub>]</b>	2195 f
<b>trans-[PtI<sub>2</sub>(CN<sup>2</sup>Az)<sub>2</sub>]</b>	2185 f

## 2. Propuesta de desarrollo.

### 2.1 Síntesis de precursores y ligandos.

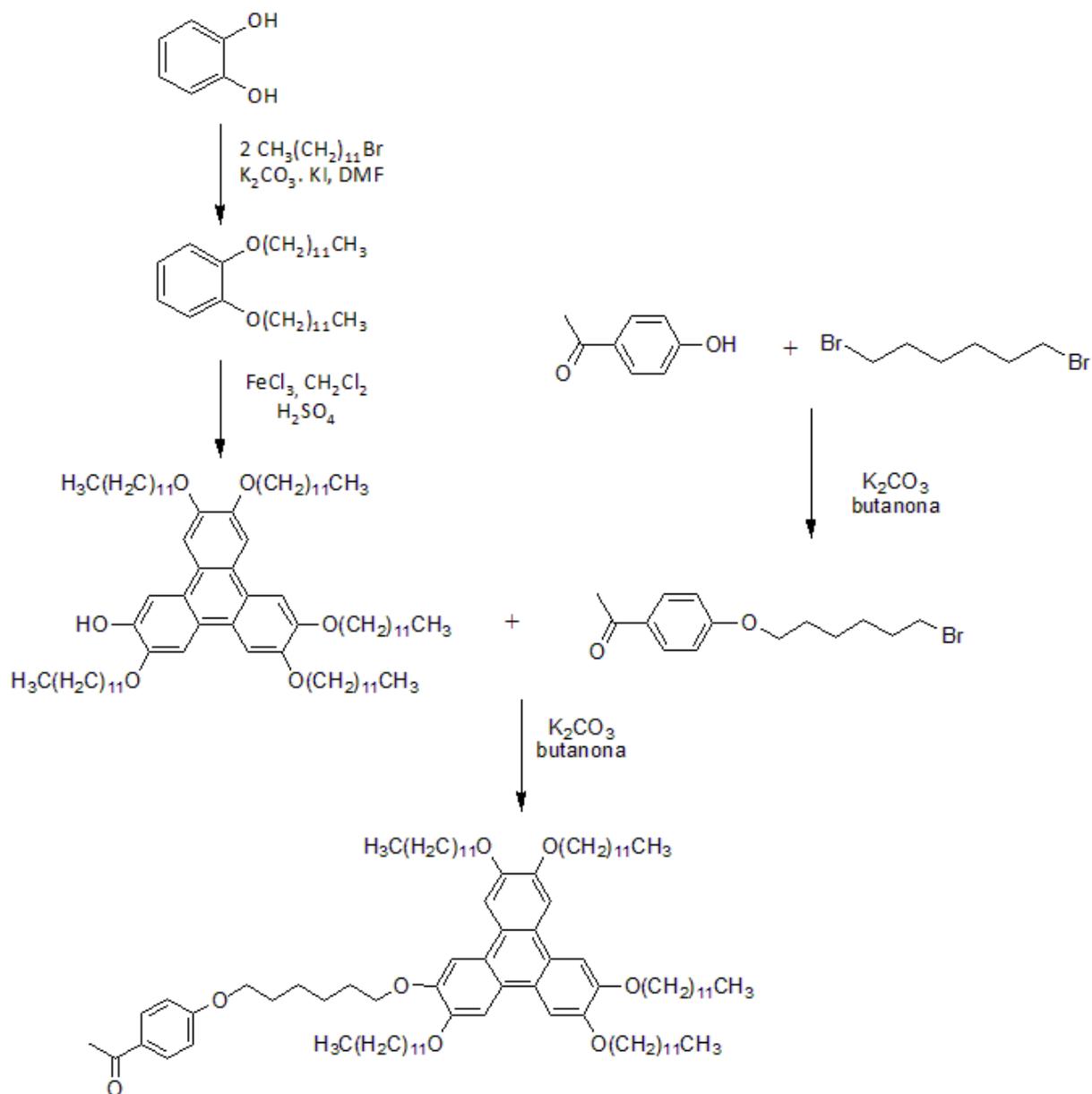
De acuerdo con los objetivos planteados, a continuación se propone el plan que se habría desarrollado si este trabajo hubiese podido continuarse en condiciones normales.

Para conseguir comportamiento de cristal líquido, es necesario introducir, como ya se ha mencionado anteriormente, sustituyentes con cadenas largas y para ello se han elegido ditiolenos sustituidos. Aunque las posibilidades de funcionalización de un grupo ditioleno son muchas, nos vamos a centrar en la incorporación de uno o varios grupos trifenileno en el sistema con el objetivo de conseguir cristales líquidos columnares. Los cristales líquidos discóticos que dan lugar a mesofase columnares son materiales especialmente interesantes debido a las propiedades que pueden presentar, por ejemplo, conductividad eléctrica a lo largo del apilamiento columnar, que no aparecen en otras mesofases. Entre los cristales líquidos columnares más estudiados están los derivados de trifenileno.

El diseño de los ditiolenos derivados de trifenileno se realizaría partiendo de la correspondiente acetofenona sustituida, utilizando procedimientos de síntesis orgánica clásica como se recoge los esquemas 4.4, 4.5 y 4.7.

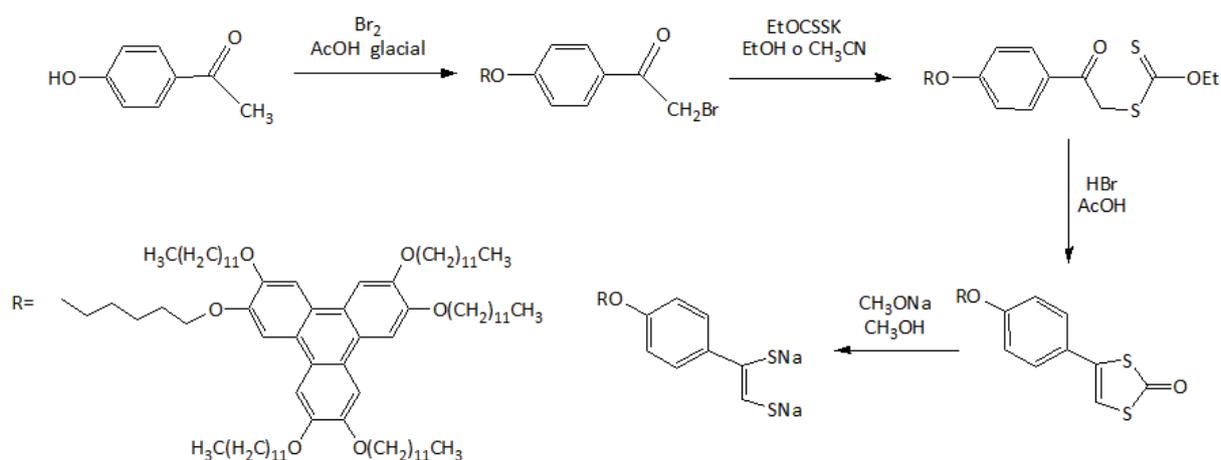
En primer lugar nos planteamos la síntesis de 2-(6-(4-acetofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno. Ésta se llevaría a cabo por reacción de 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno, preparado por reacción de ciclación oxidante de 1,2-Bis(dodeciloxi)benceno<sup>82</sup>, y 4-(6-bromohexiloxi)benzoato de metilo, preparado a su vez por

reacción de 4-hidroxiacetofenona y 1,6-dibromohexano (esquema 4.3). En este trabajo se ha realizado la síntesis completa de 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno.



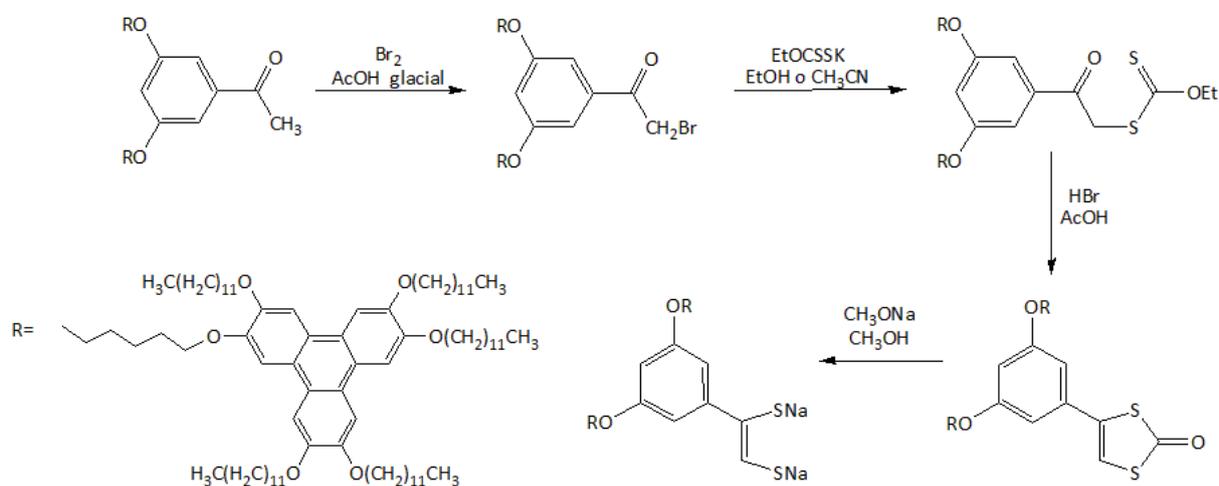
**Esquema 4.3**

Aunque el ditioleno derivado de trifenileno no ha sido descrito anteriormente, su síntesis a partir de la acetofenona se plantea en tres etapas de acuerdo con los antecedentes bibliográficos<sup>83</sup>. En primer lugar se trata 2-(6-(4-acetofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxy)trifenileno con bromo en ácido acético para obtener el bromoacetil derivado. Éste por tratamiento con etilxantato potásico y posterior ciclación por reacción con bromuro de hidrógeno en medio ácido genera el ditiocarbonato que finalmente por tratamiento con metóxido sódico daría lugar al ditiolato buscado (esquema 4.4).



**Esquema 4.4**

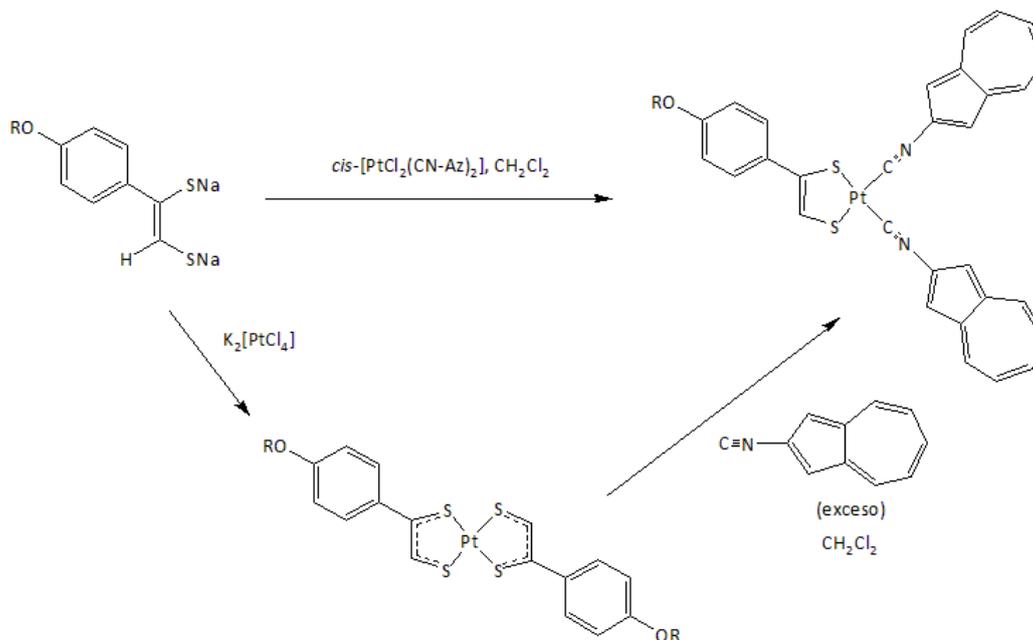
De forma totalmente análoga se pueden introducir dos o incluso tres sustituyentes trifenileno sobre ligando ditioleno. Se pueden contemplar las posibilidades de introducir dos sustituyentes en las posiciones 3 y 5 o 3 y 4 o tres en las posiciones 3,4,5 del anillo bencílico del ligando ditioleno. En estos casos se partiría de 3,5- o 3,4-dihidroxiacetofenona y 3,4,5 trihidroxiacetofenona respectivamente (en el esquema 4.5 se recoge el primer caso como ejemplo).



**Esquema 4.5**

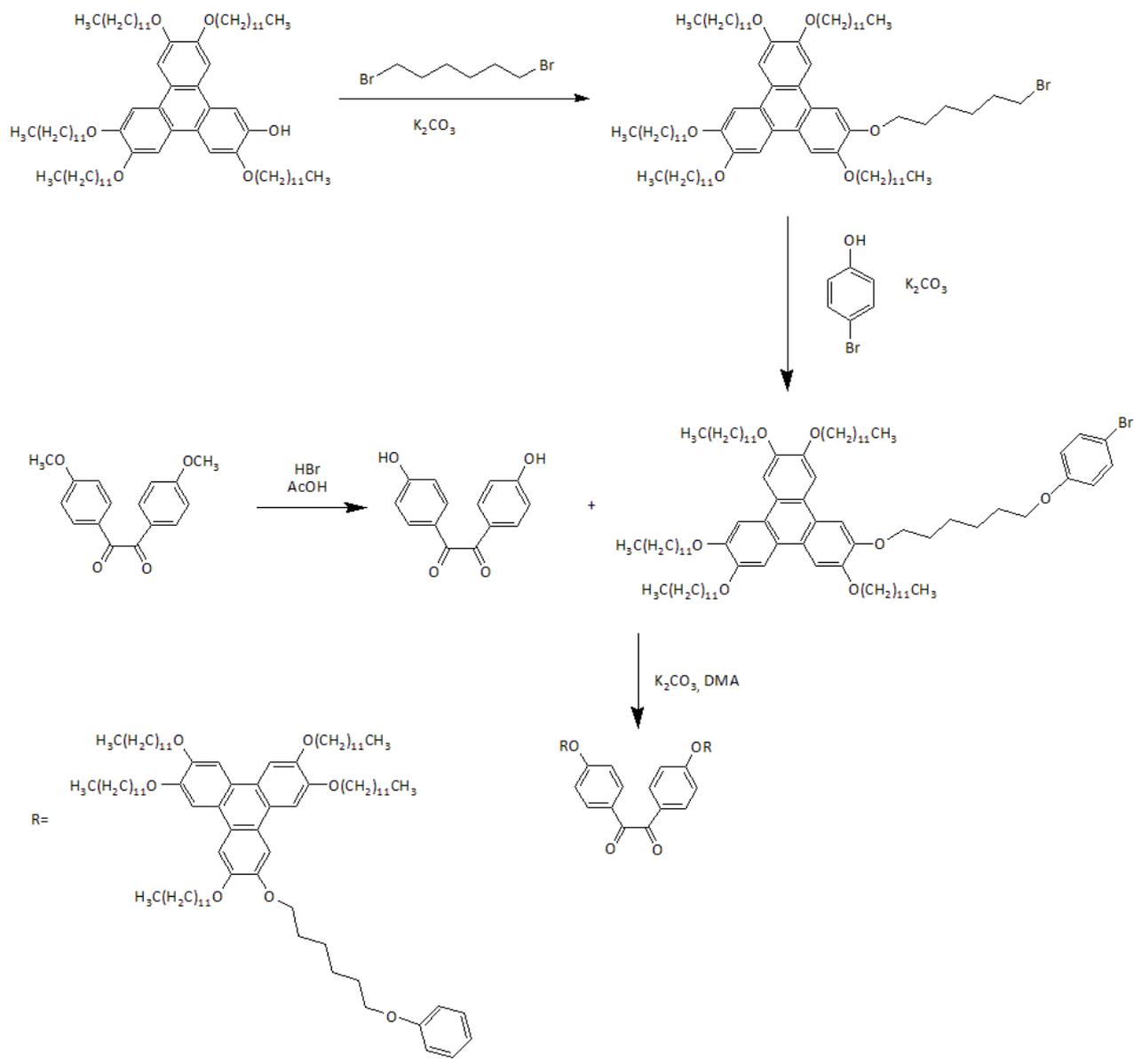
## 2.2 Síntesis de tioleno complejos de platino

La síntesis de los bis-isociano complejos de platino se podría abordar utilizando dos estrategias distintas. Por un lado, por reacción del ditiolenato sódico con el complejo cis-diclorobisisocianoazuleno preparado y discutido anteriormente (Esquema 4.1), o bien por reacción del bis-ditiolenato complejo con exceso de isocianoazuleno<sup>84</sup> (esquema 4.6).

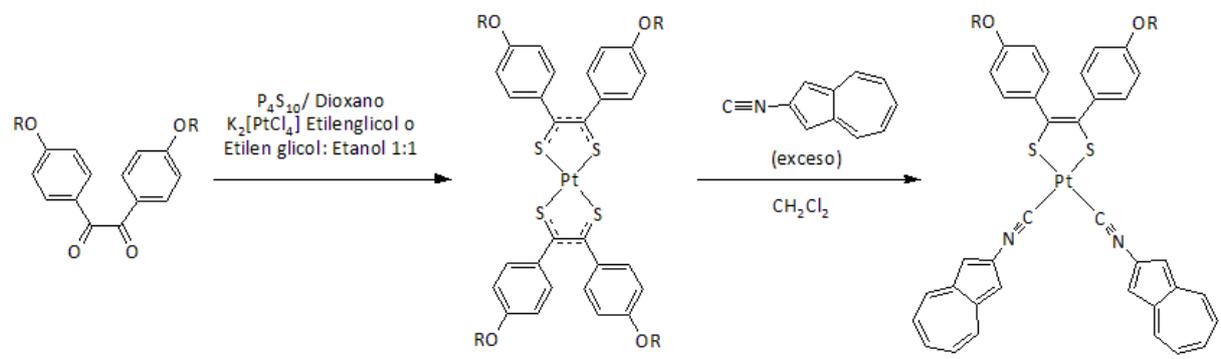


Esquema 4.6

Con una estrategia diferente, también es posible preparar derivados disustituidos del tipo  $[\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2]^{2-}$ <sup>85-87</sup>. En este caso la ruta sintética es distinta. Se partiría de 1,2-bis(4-metoxifenil)-1,2-etanodiona que por tratamiento con Bromuro de Hidrógeno en ácido acético generaría 1,2-Bis(4-hidroxifenil)-1,2-etanodiona. La siguiente etapa consistiría en la formación de los correspondientes éteres por reacción con carbonato potásico y 2-(6-(4-bromofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11pentakis(dodeciloxi)trifenileno como se indica en el esquema 4.7. A continuación, la reacción con pentasulfuro de fósforo y  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  daría directamente el complejo bis(ditioleno)platino. Finalmente, el complejo bis(isociano)ditioleno se obtiene obtendría mediante una reacción de sustitución (Esquema 4.8).

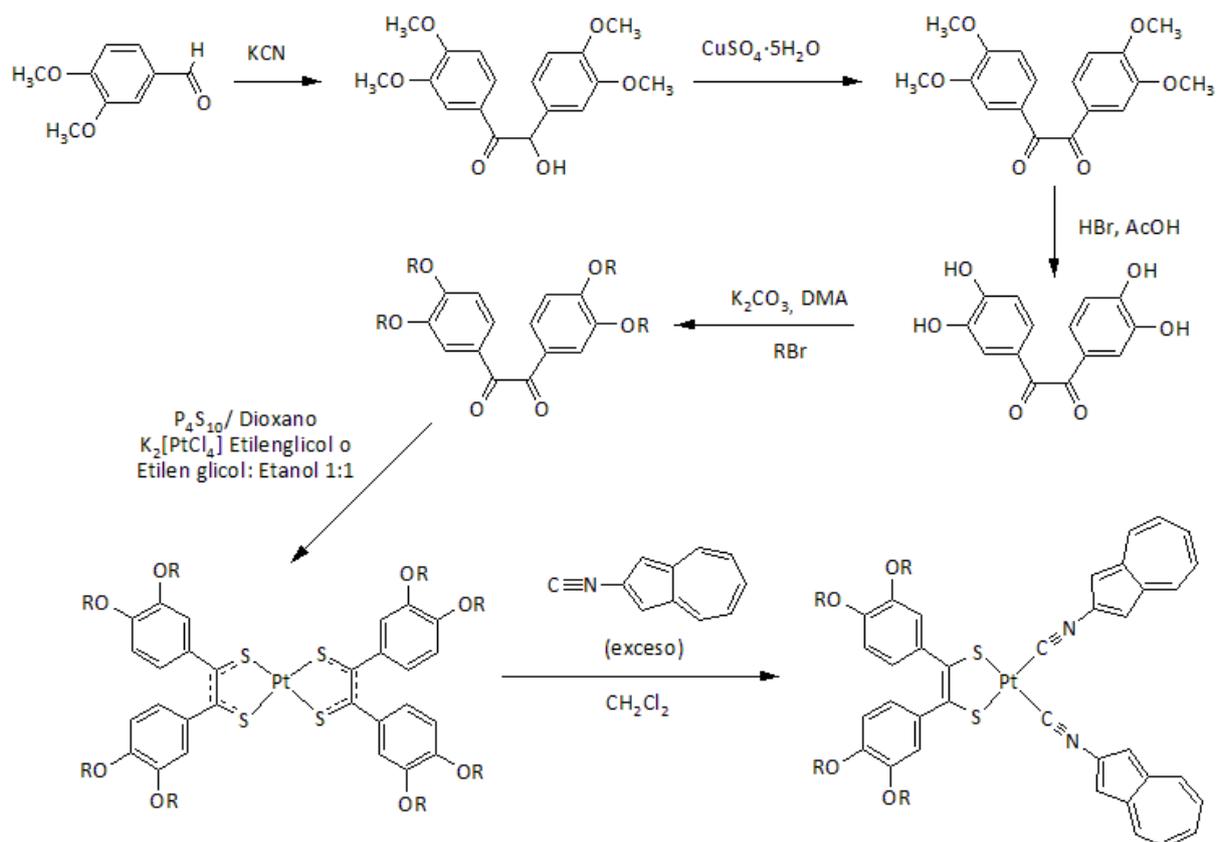


Esquema 4.7



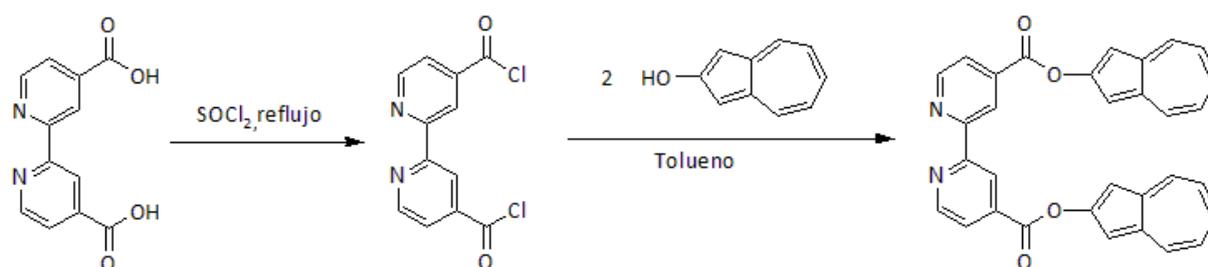
Esquema 4.8

De forma comparable al caso anterior pueden sintetizarse otros derivados al introducir dos o incluso tres sustituyentes trifenileno sobre los anillos bencénicos del ligando ditioleno. Al igual que en los ditiolenos anteriormente descritos en los esquemas 4.4 y 4.5 se pueden contemplar las posibilidades de introducir dos sustituyentes en las posiciones 3 y 5 o 3 y 4 o tres en las posiciones 3,4,5 del anillo bencílico del ligando ditioleno. En estos casos se partiría de 3,5- o 3,4-dimetoxibenzaldehído y 3,4,5 trimetoxibenzaldehído respectivamente (en el esquema 4.9 se recoge un caso como ejemplo)



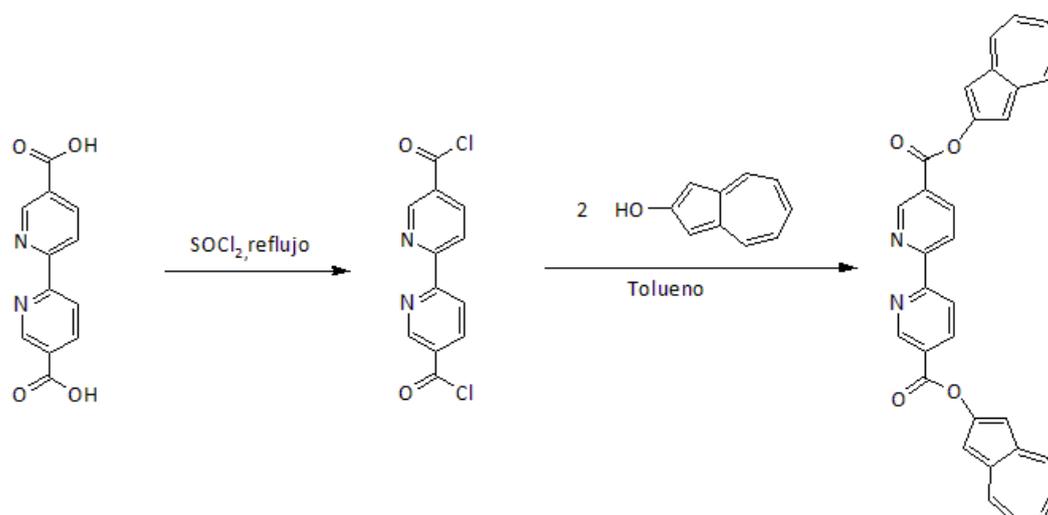
**Esquema 4.9**

Por otro lado se pueden sintetizar sistemas similares utilizando otros ligandos neutros como por ejemplo bipyridinas sustituidas con un grupo azuleno del tipo de las que se recogen en el esquema 4.10. A día de hoy no se han descrito bipyridinas sustituidas con grupos azuleno con grupos funcionales como forma de unión por lo que las síntesis planteadas se han diseñado de acuerdo a los antecedentes bibliográficos disponibles<sup>88,89</sup>. En primer lugar, se partiría del ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico que por tratamiento con cloruro de tionilo generaría el cloruro de ácido. La siguiente etapa consistiría en la esterificación de dicloruro de ácido con 2-hidroxiazuleno.



**Esquema 4.10**

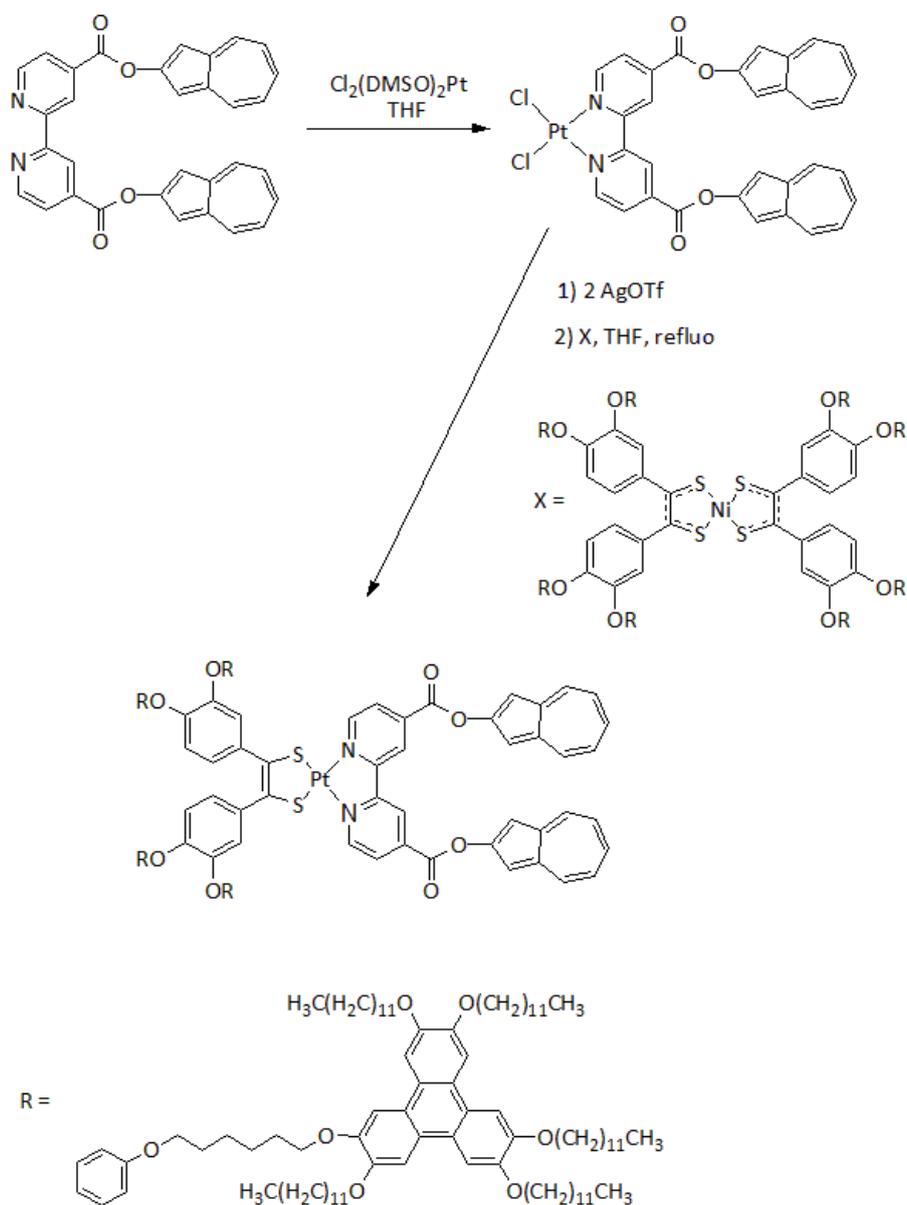
De forma análoga a la síntesis del derivado de biperidina sustituido en las posiciones 4, 4' se puede ampliar esta familia de ligandos con biperidinas sustituidas en otras posiciones. Un ejemplo sería utilizar el ácido 2,2'-biperidina-5,5'-dicarboxílico. (Esquema 4.11).



**Esquema 4.11**

La ruta de síntesis de los ditioeleno platino complejos de biperidina es completamente distinta a la descrita para los complejos con isocianuro. De acuerdo con la bibliografía, una biperidina no desplaza a un ligando ditioleno coordinado a platino (II), por lo que la ruta sintética aplicada en los casos anteriores con 2-isocianoazuleno probablemente no conduzca a los complejos propuestos. Si esto ocurriera, se aplicaría una ruta sintética alternativa. Se partiría del complejo diclorobiperidina de platino (II) obtenido por reacción de la biperidina sustituida con diclorobisdimetilsulfóxido platino (II). A continuación el biperidilcomplejo se haría reaccionar con triflato de plata (I) y posteriormente con un complejo ditioleno de níquel<sup>90</sup>. Se produce un intercambio de ligandos y así se obtendrían los correspondientes complejos mixtos ditioleno biperidina platino (II). Algunos ejemplos se recogen en el esquema 4.12. Hay que indicar que complejos de este tipo con biperidinas con largas cadenas hidrocarbonadas como

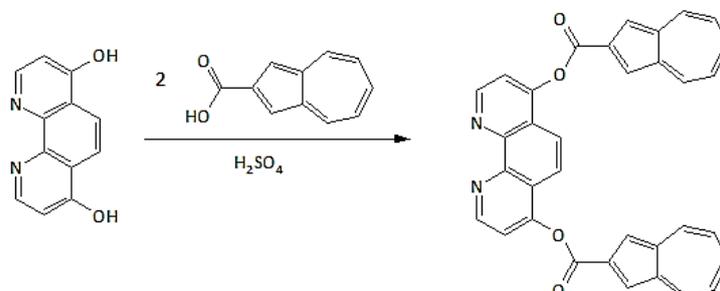
sustituyentes, han sido ya caracterizados y se conoce su comportamiento como cristales líquidos<sup>79</sup>.



**Esquema 4.12**

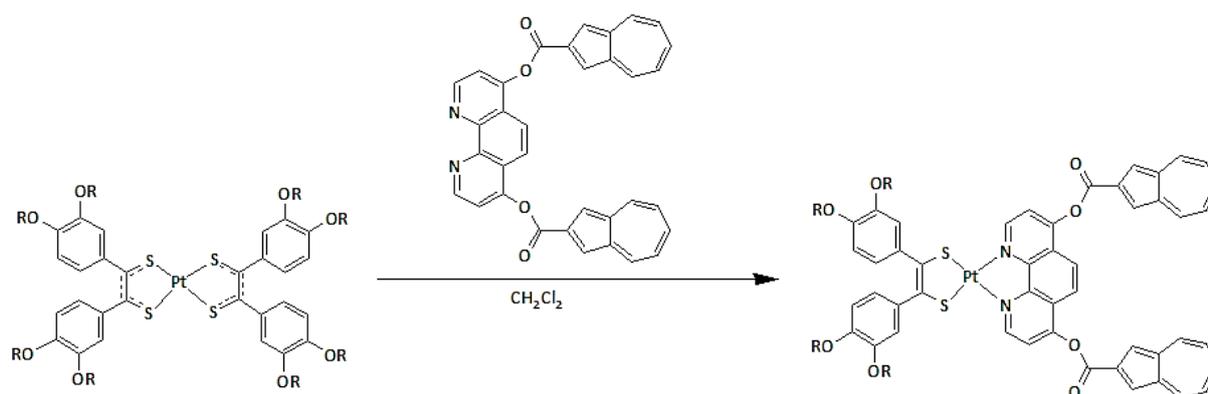
Las posibilidades de desarrollo de estos sistemas son muchas y siguiendo una estrategia similar a la propuesta para los bipyridil derivados también se podría extender el estudio a derivados de fenantrolina sustituidos. Esta propuesta se basa en que se conoce una gran cantidad de metales de transición que forman complejos estables con la 1,10-Fenantrolina, entre los que se encuentran materiales luminiscentes<sup>91-93</sup> y también una amplia variedad de cristales líquidos<sup>94-96</sup>.

El diseño de fenantrolinas sustituidas con azuleno, al igual que ocurría con las bipyridinas, no ha sido descrito, por lo que su preparación se realizaría empleando procedimientos de síntesis orgánica clásica a partir de 4,7-dihidroxi-1,10-fenantrolina y ácido-2-azulencarboxílico como, se recoge en el esquema 4.13.



**Esquema 4.13**

Los ditioleno platino derivados con fenantrolina se prepararían por sustitución directa de un ligando ditioleno por la fenantrolina correspondiente según se describe en la bibliografía<sup>84</sup>. Uno de los posibles ejemplos se recoge en el esquema 4.14.



**Esquema 4.14**

## 5. CONCLUSIONES

---

Como resumen, el proyecto propuesto contempla el diseño de nuevos cristales líquidos basados en complejos de platino con ditiolenos conteniendo grupos trifenileno, en los que se puedan combinar propiedades típicas de los cristales líquidos columnares, como conducción eléctrica a lo largo del apilamiento columnar, con propiedades asociadas al fragmento metálico. Por ejemplo, propiedades ópticas y redox derivadas del grupo ditiolenoplatino, y propiedades relacionadas con el colorante azuleno.

Además, con las modificaciones planteadas, se pretende estudiar la influencia sobre las propiedades el sistema del número de trifenilenos, así como la naturaleza de los ligandos auxiliares (isocianuros, bipyridinas y fenantrolinas). Esto permitiría profundizar en el conocimiento de las relaciones estructura-propiedades en estos sistemas, que es en un aspecto fundamental en química de materiales.

## 7. EXPERIMENTAL

---

Los compuestos sintetizados han sido caracterizados por espectroscopía infrarroja y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

### - Espectroscopía Infrarroja.

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

### - Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Los espectros RMN de  $^1\text{H}$  se han realizado en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente. El equipo utilizado fue un Varian 500. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón, tomando como referencia interna el tetrametilsilano. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en todos los casos en hertzios (Hz).

### *Síntesis de Anhídrido Acético-Fórmico.*

Bajo atmósfera de nitrógeno se mezclan 25,47 g (0.375 mmol) de Formiato Sódico con 40 mL de éter dietílico anhidro. Una vez disperso el sólido se añaden gota a gota 22,0 mL (0.310 mmol) de cloruro de acetilo. La mezcla de reacción se agita y se mantiene termostatada (23-27  $^{\circ}\text{C}$ ) durante 5.5 h. Transcurrido ese tiempo, se filtra la disolución bajo atmósfera de nitrógeno y se lava el sólido con 50 mL de éter dietílico anhidro. Se reúnen los extractos etéreos y se elimina el disolvente por destilación a presión reducida (28 mmHg, 30  $^{\circ}\text{C}$ ). El compuesto se obtiene como un líquido incoloro (17.2 g, Rdto: 63%).  $^1\text{H}$  RMN (neto con capilar de acetona- $6\text{D}$ ):  $\delta_1$ : 2.12 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta_2$ : 8,99 (s, 1H, CHO). El anhídrido acético-fórmico obtenido, como habitualmente ocurre, está impurificado con pequeñas cantidades de: anhídrido acético (2.20 ppm), ácido fórmico (8.5 ppm) y anhídrido fórmico (8.85 ppm).

### *Preparación de 2-Formamidoazuleno.*

A una disolución de 0.8919 g (6.269 mmol) de 2-aminoazuleno en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se añaden 3.2 mL (40.61 mmol) de Anhídrido Acético-Fórmico. La disolución se agita durante 10 minutos a 20 $^{\circ}\text{C}$ . Esta cambia su color desde un rojo intenso a violeta. La reacción se vierte sobre 130 mL de agua destilada y se separa la fase orgánica. La fase acuosa restante se extrae con (3 x 5 mL) de diclorometano. Las fases orgánicas reunidas se lavan con 100 mL de agua. De la fase

orgánica, después de tratarla con sulfato magnésico anhidro se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose 0.87 g del compuesto que se aísla en forma de sólido violeta (Rto: 81,58%).  $^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$  =  $\delta_1$ : 7,14 (s),  $\delta_2$ : 7.22 (t,  $^3\text{J}=9.8$  Hz),  $\delta_3$ : 7.42 (s),  $\delta_4$ : 7.49 (t,  $^3\text{J}=9.7$  Hz),  $\delta_5$ : 7.50 (t,  $^3\text{J}=9.8$  Hz),  $\delta_6$ : 8.15 (d,  $^3\text{J}=9.8$  Hz),  $\delta_7$ : 8.23 (d,  $^3\text{J}=9.8$  Hz),  $\delta_8$ : 8.42 (s),  $\delta_9$ : 9.15 (d,  $^3\text{J}=9.7$  Hz),  $\delta_{10}$ : 10.83 (d,  $^3\text{J}=9.8$  Hz).

### *Preparación de 2-Isocianoazuleno.*

Sobre una disolución formada por 0.87 g (5.081 mmol) de 2-formamidoazuleno en 30 mL de diclorometano seco se añaden bajo nitrógeno 3.15 mL (18.20 mmol) de  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ . A continuación, se añaden gota a gota 0.46 mL (4.95 mmol) de  $\text{POCl}_3$ . La disolución se agita enérgicamente durante 10 minutos a  $20^\circ\text{C}$ . Transcurrido ese tiempo, la mezcla de reacción se vierte sobre 100 mL de disolución de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  al 10%. Se decanta la fase orgánica y la fase acuosa se extrae 2 veces con 25 mL diclorometano. Las fases orgánicas reunidas se lavan dos veces con 13 mL de agua, se secan con sulfato magnésico anhidro y se filtran. Se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido azul oscuro que se purificó en una columna de sílica utilizando diclorometano/hexano 2:1 como eluyente.

El compuesto se aísla como un sólido azul oscuro (0.5124 g, Rto: 65,83%).  $^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$  =  $\delta_1$ : 7.28 (s, 2H, H<sup>1,3</sup>),  $\delta_2$ : 7.31 (t, 2H,  $^3\text{J}=9.8$ , H<sup>5,7</sup>),  $\delta_3$ : 7.70 (t, 1H,  $^3\text{J}=9.8$  Hz, H<sup>6</sup>),  $\delta_4$ : 8.34 (d, 2H,  $^3\text{J}=9.8$  Hz, H<sup>4,8</sup>). IR:  $\nu_{\text{CN}}$  2118  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Síntesis de cis-[diclorobisisocianoazulenoplatino(II)].*

A una disolución de 0.1010 g (0.288 mmol) de [diclorobis(tetrahidrotiofeno)platino(II)] en 30 mL de diclorometano se añaden 0.0611 g (0.476 mmol) de 2-isocianoazuleno. La disolución resultante de color azul oscuro se agita enérgicamente durante 15 minutos a temperatura ambiente. Concluido ese tiempo se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido verde azulado oscuro (0.1282 g, Rdto = 99.1%).  $^1\text{H RMN (CDCl}_3\text{)}$ :  $\delta_1$ : 7,39 (t, 2H,  $^3\text{J} = 9,8$  Hz, H<sup>5,7</sup>),  $\delta_2$ : 7,47 (s, 2H, H<sup>1,3</sup>),  $\delta_3$ : 7,80 (t, 1H,  $^3\text{J} = 9,8$  Hz, H<sup>6</sup>),  $\delta_4$ : 8,44 (d, 2H,  $^3\text{J} = 9,8$  Hz, H<sup>4,8</sup>). IR=  $\nu_{\text{C=N}}$  2222  $\text{cm}^{-1}$  y 2198  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Síntesis de trans- [dicianobisisocianoazulenoplatino(II)].*

A una disolución de 0,1002 g (0,226 mmol) de [diclorobis(tetrahidrotiofeno)platino(II)] en 30 mL de THF se añaden 0,0583 g (0,454 mmol) de 2-Isocianoazuleno y se agita enérgicamente durante 15 minutos. Sobre la disolución anterior se añaden 0,0888 g de cianuro potásico (1,364 mmol) y se agita durante 16 horas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el compuesto se extrae en diclorometano (3 x 10 mL). El sólido de color marrón oscuro obtenido después de eliminar el disolvente se lava con Hexano y se seca (0,0518 g, Rto: 41,41%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_1$  7,38 (t, 2H,  $^3\text{J} = 9,8$  Hz,  $\text{H}^{5,7}$ ),  $\delta_2$  7,46 (s, 2H,  $\text{H}^{1,3}$ ),  $\delta_3$  7,79 (d,t, 1H,  $^3\text{J}_t = 9,89$  y  $^3\text{J}_d = 4,97$  Hz,  $\text{H}^6$ ),  $\delta_4$  8,42 (d, 2H,  $^3\text{J} = 9,66$  Hz,  $\text{H}^{4,8}$ ). IR:  $\nu_{\text{CN}} 2195 \text{ cm}^{-1}$ .

### *Síntesis de trans-[diyodobisisocianoazulenoplatino(II)].*

Se adicionan 0,0902 g (0,543 mmol) de KI a una disolución de 0,126 g (0,220 mmol) de cis-[diclorobisisocianoazulenoplatino(II)] en 24 mL de THF, 8 mL de acetona y 8 mL de diclorometano (3:1:1) y la mezcla se agita durante 22 horas. Se elimina el disolvente a vacío y el compuesto se extrae en diclorometano (3 x 10 mL). El sólido marrón obtenido se lava con hexano y se seca (0,1330 g, Rto: 80%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_1$  7,37 (t, 2H,  $^3\text{J} = 9,8$  Hz,  $\text{H}^{5,7}$ ),  $\delta_2$  7,47 (s, 2H,  $\text{H}^{1,3}$ ),  $\delta_3$  7,70 (t, 1H,  $^3\text{J} = 10,0$  Hz,  $\text{H}^6$ ),  $\delta_4$  8,39 (d, 2H,  $^3\text{J} = 9,8$  Hz,  $\text{H}^{4,8}$ ). IR:  $\nu_{\text{CN}} 2185 \text{ cm}^{-1}$ .

### *Preparación de 1,2-Bis(dodeciloxy)benceno.*

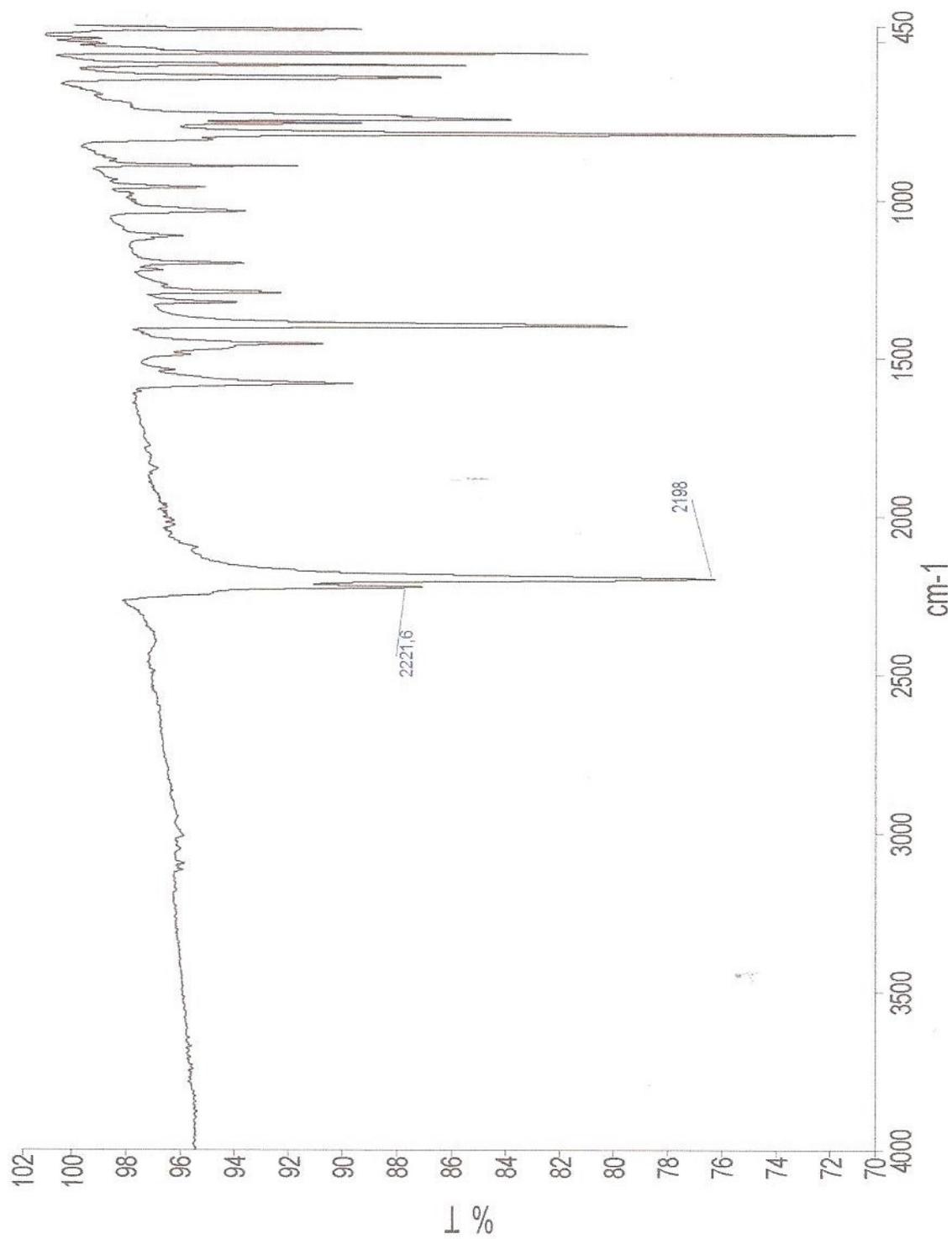
Una mezcla formada por 10,03 g (0,094 mol) de 1,2-bencenodiol (1,2-dihidroxibenceno), 300 mL de N,N-dimetilformamida, 50 mL de 1-bromododecano (0,2082 mol), 51,26 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,3709 mol) y la punta de una espátula de yoduro potásico se calienta a reflujo bajo nitrógeno durante 6 horas. La disolución se vuelve de color marrón con un sólido blanco en suspensión. A continuación, la mezcla se vierte en 250 mL de agua. Se añaden 150 mL de hexano y se separa la fase orgánica. La fase acuosa restante se extrae con hexano (2 x 75 mL). Las fases orgánicas reunidas se tratan con sulfato magnésico anhidro. El disolvente se elimina a presión reducida obteniendo un sólido blanco y un líquido marrón. Sobre esta mezcla se añaden 250 mL de acetona y se enfría a  $-10^\circ\text{C}$ . Se obtiene un sólido blanco que se recoge por filtración. Se lava con acetona fría y se seca primero por succión y después a vacío (33,85 g, Rdto: 81%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )=  $\delta_1$ : 0,88 (t, 6H, J: 6,85 Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta_2$ : 3,99 (t, 4H, J: 3,99 Hz, O- $\text{CH}_2$ -),  $\delta_3$  6,88 (s, 4H, ArH)

*Síntesis de 2-hidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxy)trifenileno.*

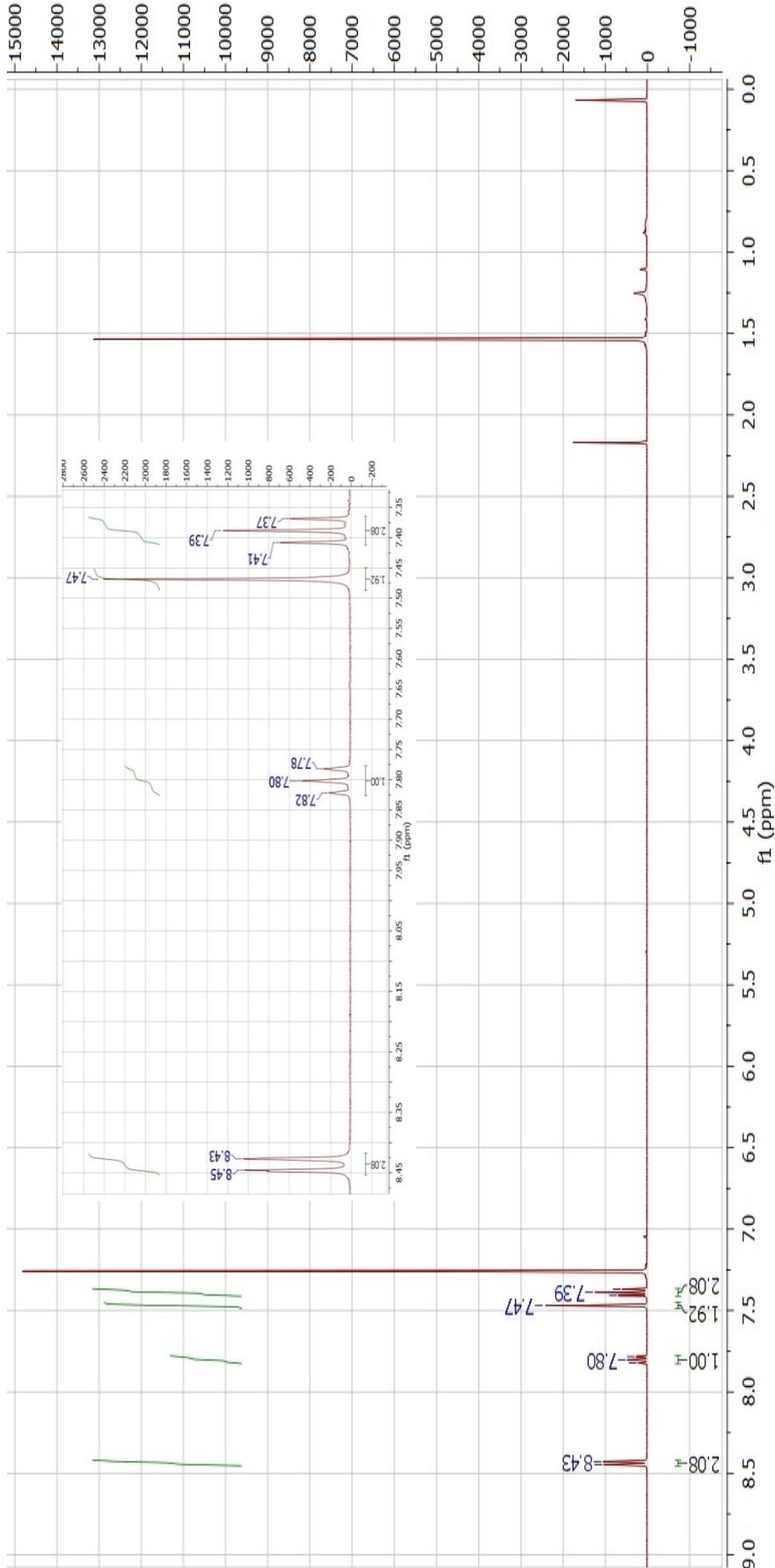
Sobre una mezcla de 34,55 g (0.2128 mmoles) de FeCl<sub>3</sub> anhidro y 220 mL de diclorometano seco en baño de hielo y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 31,71 g (0,071mmoles) de 1,2-bis(dodeciloxy)benceno y 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agita durante 20 minutos a esa temperatura y posteriormente se coloca en un baño de agua a 25°C durante 1h 20 min. La mezcla final, de color verde oscuro, se vierte sobre 350 mL de metanol frío y se agita durante 15 minutos. Transcurrido el tiempo se enfría a -10°C obteniéndose un sólido grisáceo que se recoge por filtración. Se lava con metanol frío y se seca primero por succión y después a vacío. El compuesto se purifica por cromatografía en columna de silicagel utilizando como eluyente una mezcla hexano/acetato de etilo 60:1 (2,34 g Rdto: 27%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.96 (s, 1H, ArH), 7.82 (m, 4H, ArH), 7.77 (s, 1H, ArH), 5.90 (s, 1H, OH), 4.30-4.19 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>), 1.93 (m, 10H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.55- 1.27 (m, 90H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, 15H, J = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>).

## 8. ANEXO

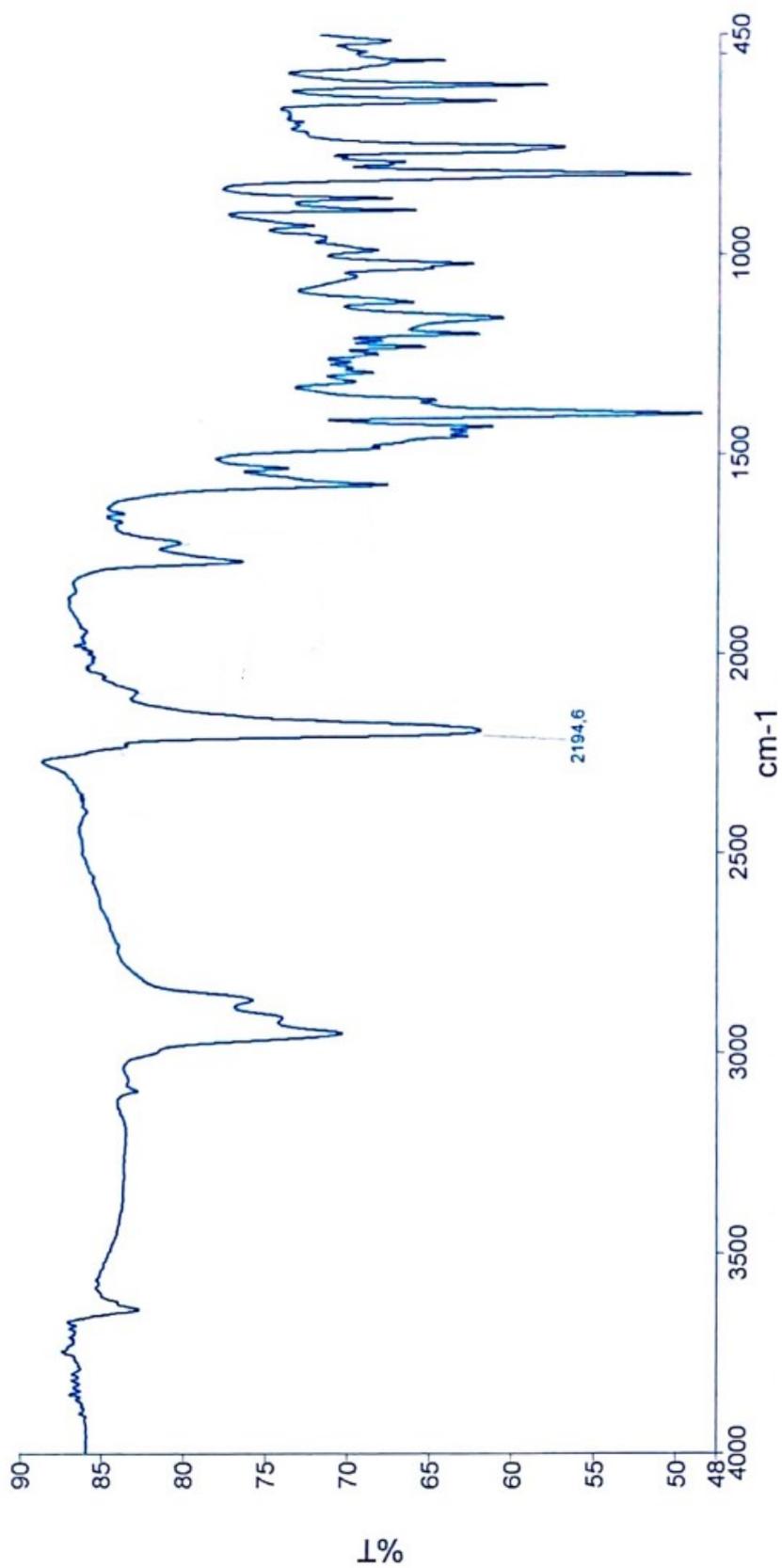
### *Espectro de IR de cis-[diclorobis(isociano)platino(II)]*



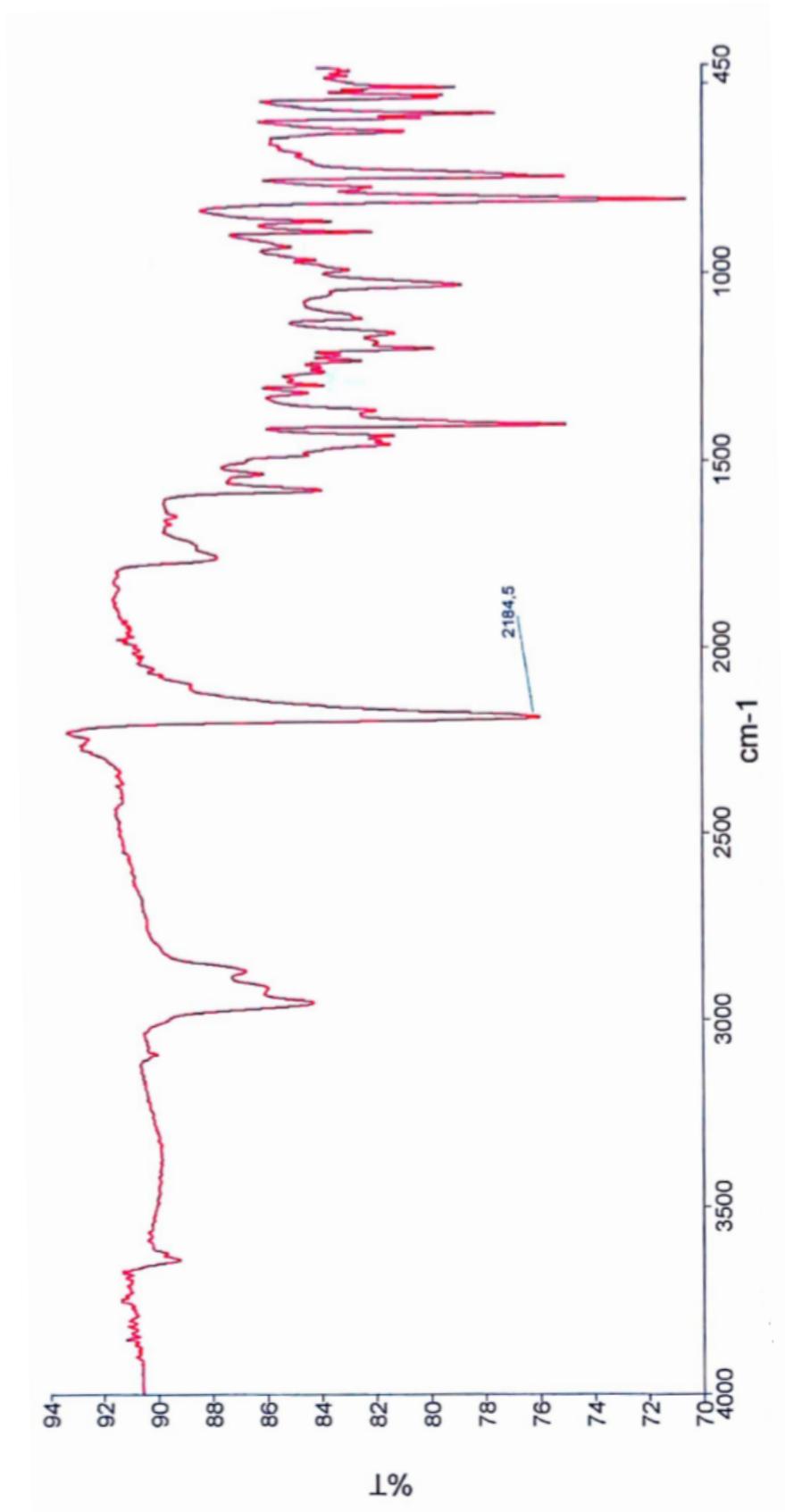
**Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de *cis*-[diclorobis(isociano)platino(II)]**



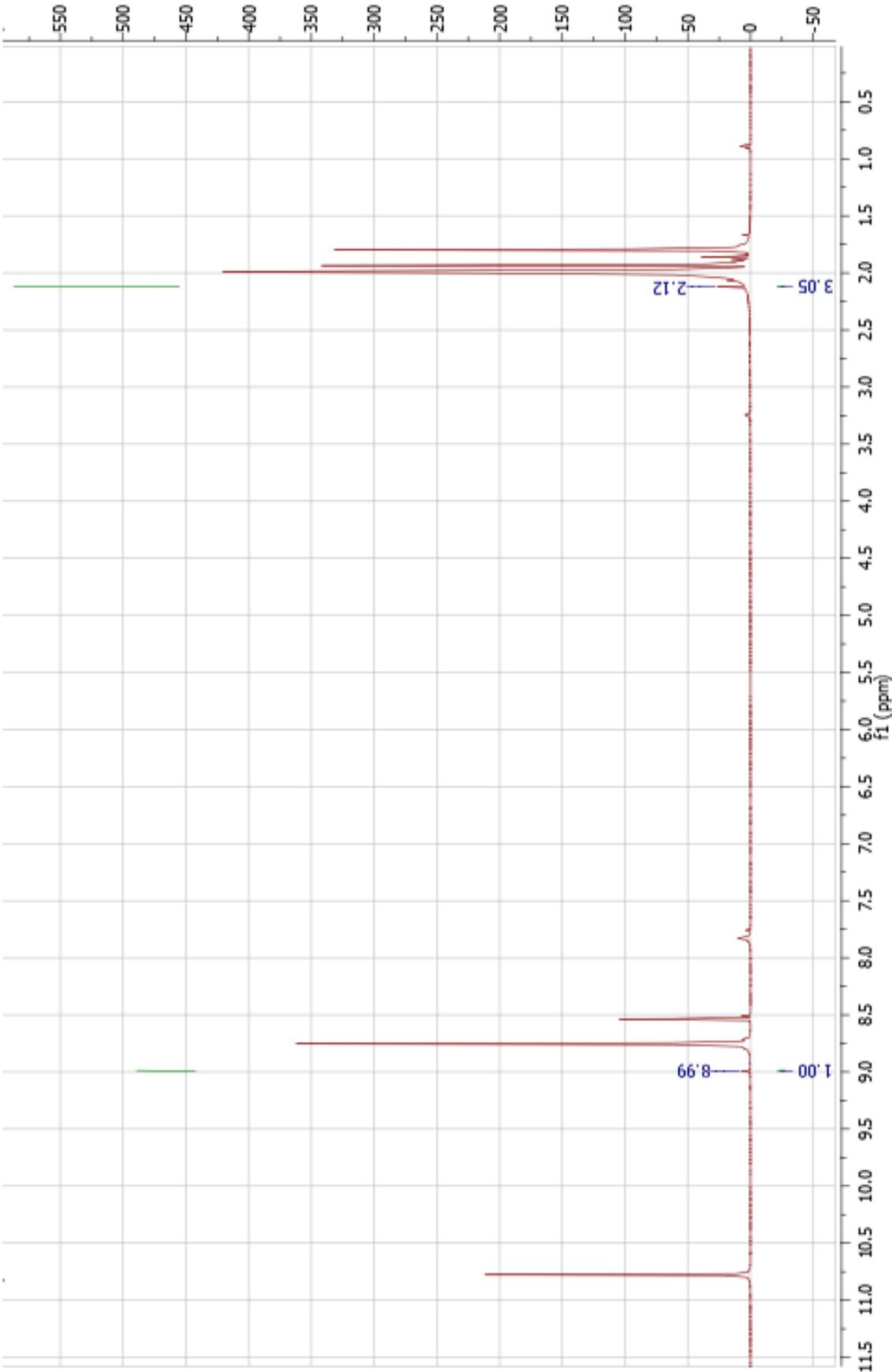
***Espectro de IR de trans-[dicianobis(isociano)platino(II)]***



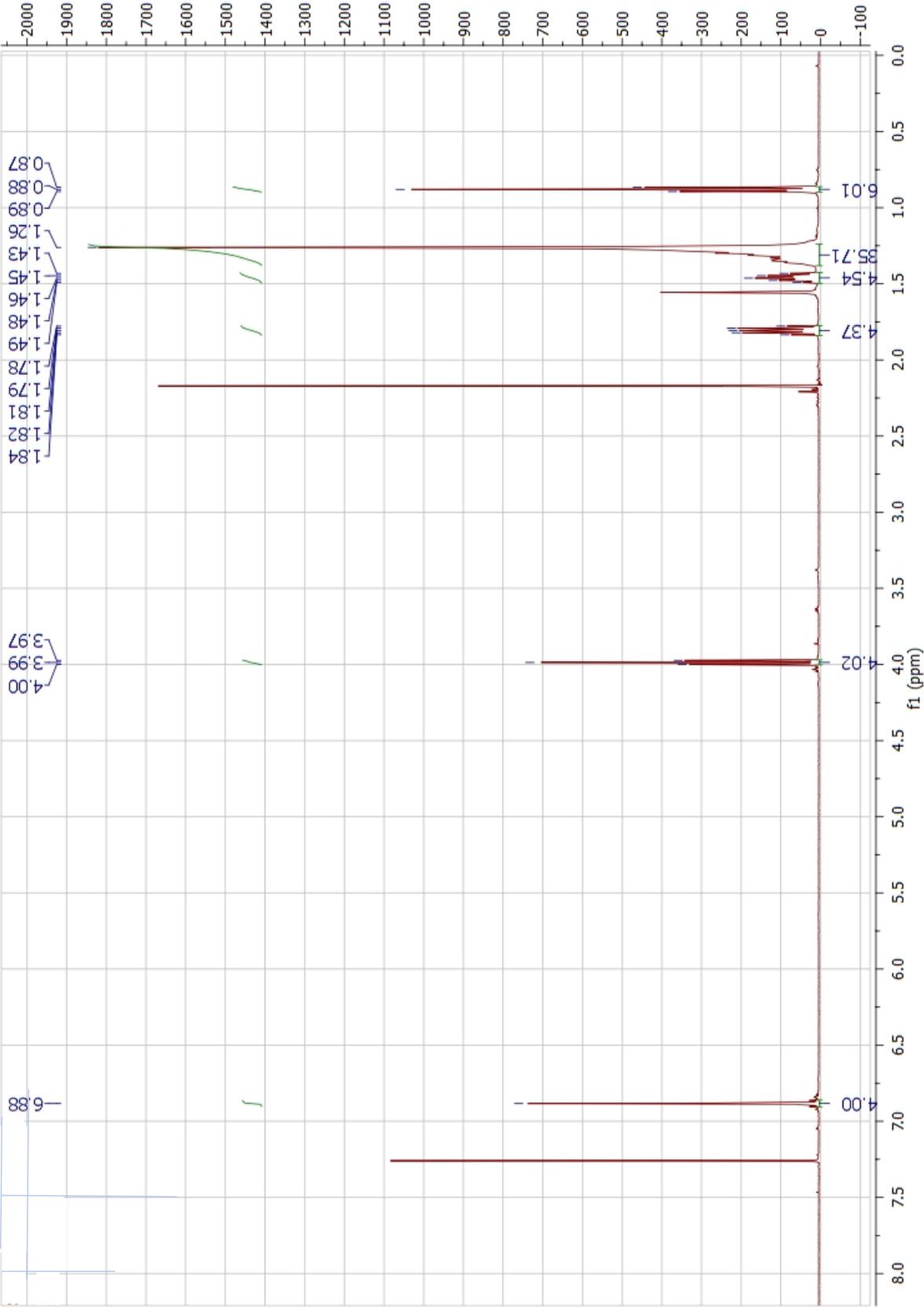
***Espectro de IR de trans-[diyodobis(isociano)platino(II)]***



**Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de Anhídrido Acético-Fórmico**



**Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de 1,2-Bis(dodeciloxy)benceno**



## 9. BIBLIOGRAFÍA

---

- (1) Andrienko, D. Introduction to Liquid Crystals. *J. Mol. Liq.* **2018**, *267*, 520–541. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.175>.
- (2) Reinitzer, F. Beiträge Zur Kenntniss Des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **1888**, *9* (1), 421–441. <https://doi.org/10.1007/BF01516710>.
- (3) Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6689–6735. <https://doi.org/10.1021/cr9002984>.
- (4) Meier, G.; Sackmann, E.; Grabmaier, J. G.; Grabmaier, J. G. Medical and Technical Applications of Liquid Crystals. In *Applications of Liquid Crystals*; 1975. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-80954-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-80954-5_3).
- (5) Meier, G.; Sackmann, E.; Grabmaier, J. G.; Sackmann, E. Scientific Applications of Liquid Crystals. In *Applications of Liquid Crystals*; 1975. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-80954-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-80954-5_2).
- (6) Müller, M. Crystals That Flow. Classic Papers from the History of Liquid Crystals. By Timothy J. Sluckin, David A. Dunmur, Horst Stegemeyer. *ChemPhysChem* **2005**, *6* (11), 2437–2437. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500186>.
- (7) Heilmeyer, G. H.; Zanoni, L. A. GUEST-HOST INTERACTIONS IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS. A NEW ELECTRO-OPTIC EFFECT. *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13* (3), 91–92. <https://doi.org/10.1063/1.1652529>.
- (8) Kaafarani, B. R. Discotic Liquid Crystals for Opto-Electronic Applications † ‡. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 378–396. <https://doi.org/10.1021/cm102117c>.
- (9) Bayón, R.; Coco, S.; Espinet, P. Gold Liquid Crystals Displaying Luminescence in the Mesophase and Short F··F Interactions in the Solid State. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11* (4), 1079–1085. <https://doi.org/10.1002/chem.200400829>.
- (10) Thiebaut, O.; Bock, H.; Grelet, E. Face-on Oriented Bilayer of Two Discotic Columnar Liquid Crystals for Organic Donor–Acceptor Heterojunction. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (20), 6886–6887. <https://doi.org/10.1021/ja1012596>.
- (11) Thomsen, D. L.; Keller, P.; Naciri, J.; Pink, R.; Jeon, H.; Shenoy, D.; Ratna, B. R. Liquid Crystal Elastomers with Mechanical Properties of a Muscle. *Macromolecules* **2001**, *34* (17), 5868–5875. <https://doi.org/10.1021/ma001639q>.
- (12) Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J.; Yu, Y.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47* (27), 4986–4988. <https://doi.org/10.1002/anie.200800760>.

- (13) Pschyklenk, L.; Wagner, T.; Lorenz, A.; Kaul, P. Optical Gas Sensing with Encapsulated Chiral-Nematic Liquid Crystals. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (5), 1925–1932. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00142>.
- (14) Sivakumar, S.; Wark, K. L.; Gupta, J. K.; Abbott, N. L.; Caruso, F. Liquid Crystal Emulsions as the Basis of Biological Sensors for the Optical Detection of Bacteria and Viruses. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (14), 2260–2265. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900399>.
- (15) Karanlık, G.; Ocak, H.; Bilgin Eran, B. New Pyridine Based Liquid Crystalline Esters with Different Terminal Chains. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1198*, 126930. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.126930>.
- (16) Tschierske, C. Amphotropic Liquid Crystals. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2002. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00083-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00083-3).
- (17) Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. Liquid Crystals of Disc-like Molecules. *Pramana* **1977**, *9* (5), 471–480. <https://doi.org/10.1007/BF02846252>.
- (18) Rego, J. A.; Kumar, S.; Ringsdorf, H. Synthesis and Characterization of Fluorescent, Low-Symmetry Triphenylene Discotic Liquid Crystals: Tailoring of Mesomorphic and Optical Properties. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (7), 1402–1409. <https://doi.org/10.1021/cm950582x>.
- (19) Gupta, R. K.; Sudhakar, A. A. Perylene-Based Liquid Crystals as Materials for Organic Electronics Applications. *Langmuir* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01081>.
- (20) Bruce, D. W.; Deschenaux, R.; Donnio, B.; Guillon, D. Metallomesogens. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Mingos, D. M. P., Crabtree, R. H. B. T.-C. O. C. I. I. I., Eds.; Elsevier: Oxford, 2007; pp 195–293. <https://doi.org/10.1016/B0-08-045047-4/00170-9>.
- (21) Wang, K. .; Huang, C. .; Xu, G. .; Zhou, Q. . Liquid-Crystalline Behaviors of Lanthanide Complexes Containing Hemicyanine. *Solid State Commun.* **1995**, *95* (4), 223–225. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00221-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00221-9).
- (22) Terazzi, E.; Bénech, J.-M.; Rivera, J.-P.; Bernardinelli, G.; Donnio, B.; Guillon, D.; Piguet, C. Metallomesogens with Extended Bent Tridentate Receptors: Columnar and Cubic Mesomorphism Tuned by the Size of the Lanthanide Metal Ions Electronic Supplementary Information (ESI) Available: Experimental Procedures and Characterization (Elemental Analyses, . *Dalt. Trans.* **2003**, No. 5, 769–772. <https://doi.org/10.1039/b211902a>.
- (23) Guerra, S.; Dutronc, T.; Terazzi, E.; Buchwalder, K.-L.; Guénée, L.; Deschenaux, R.; Eliseeva, S. V.; Petoud, S.; Piguet, C. Taking a Last Look at Lanthanidomesogens? The Use of Basic Thermodynamics for Programming the Temperature Domains of Existence of Luminescent Liquid Crystals. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *340*, 79–97. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.013>.

- (24) Hudson, S. A.; Maitlis, P. M. Calamitic Metallomesogens: Metal-Containing Liquid Crystals with Rodlike Shapes. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (3), 861–885. <https://doi.org/10.1021/cr00019a002>.
- (25) Tam-Chang, S.-W.; Seo, W.; Iverson, I. K.; Casey, S. M. Ionic Quaternarybis(Dicarboximide): A Novel Mesogen and Long-Wavelength Polarizing Material. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42* (8), 897–900. <https://doi.org/10.1002/anie.200390236>.
- (26) Tam-Chang, S.-W.; Seo, W.; Rove, K.; Casey, S. M. Molecularly Designed Chromonic Liquid Crystals for the Fabrication of Broad Spectrum Polarizing Materials. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (10), 1832–1834. <https://doi.org/10.1021/cm030128q>.
- (27) Bobrov, Y. A.; Ignatov, Y.; Shishkina, E. Y.; Park, M.; Alexey, V.; Mateo, S.; Examiner, P.; Richter, J.; Examiner, A.; Murray, J.; Application, F.; Data, P. United States Patent (19). **2000**, No. 19.
- (28) Peeters, E.; Lub, J.; Steenbakkens, J. A. M.; Broer, D. J. High-Contrast Thin-Film Polarizers by Photo-Crosslinking of Smectic Guest–Host Systems. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (18), 2412–2417. <https://doi.org/10.1002/adma.200600355>.
- (29) Sherndal, A. E. ON THE BLUE HYDROCARBON OCCURRING IN SOME ESSENTIAL OILS. [PRELIMINARY NOTE.]. *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, *37* (1), 167–171. <https://doi.org/10.1021/ja02270a016>.
- (30) Ziegler, K.; Hafner, K. Eine Rationelle Synthese Des Azulens. *Angew. Chemie* **1955**, *67* (11), 301–301. <https://doi.org/10.1002/ange.19550671103>.
- (31) Dong, J.-X.; Zhang, H.-L. Azulene-Based Organic Functional Molecules for Optoelectronics. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, *27* (8), 1097–1104. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2016.05.005>.
- (32) Porsch, M.; Sigl-Seifert, G.; Daub, J. Polyazulenes and Polybiazulenes: Chiroptical Switching and Electron Transfer Properties of Structurally Segmented Systems. *Adv. Mater.* **1997**, *9* (8), 635–639. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090809>.
- (33) Wang, F.; Lai, Y.-H. Conducting Azulene–Thiophene Copolymers with Intact Azulene Units in the Polymer Backbone. *Macromolecules* **2003**, *36* (3), 536–538. <https://doi.org/10.1021/ma025662i>.
- (34) Wang, F.; Lai, Y.-H.; Han, M. Y. Post-Coordination of Multinuclear Transitional Metal Clusters to Azulene-Based Polymers: A Novel Strategy for Tuning Properties in  $\pi$ -Conjugated Polymers. *Org. Lett.* **2003**, *5* (25), 4791–4794. <https://doi.org/10.1021/ol0357346>.
- (35) Lambert, C.; Nöll, G.; Zabel, M.; Hampel, F.; Schmäzlin, E.; Bräuchle, C.; Meerholz, K. Highly Substituted Azulene Dyes as Multifunctional NLO and Electron-Transfer Compounds. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9* (17), 4232–4239. <https://doi.org/10.1002/chem.200304923>.

- (36) Cristian, L.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Donnadieu, B.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Razus, A. C. Donating Strength of Azulene in Various Azulen-1-Yl-Substituted Cationic Dyes: Application in Nonlinear Optics. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (18), 3543–3551. <https://doi.org/10.1021/cm0492989>.
- (37) Salman, H.; Abraham, Y.; Tal, S.; Meltzman, S.; Kapon, M.; Tessler, N.; Speiser, S.; Eichen, Y. 1,3-Di(2-Pyrrolyl)Azulene: An Efficient Luminescent Probe for Fluoride. *European J. Org. Chem.* **2005**, *2005* (11), 2207–2212. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500012>.
- (38) López-Alled, C. M.; Sanchez-Fernandez, A.; Edler, K. J.; Sedgwick, A. C.; Bull, S. D.; McMullin, C. L.; Kociok-Köhn, G.; James, T. D.; Wenk, J.; Lewis, S. E. Azulene-Boronate Esters: Colorimetric Indicators for Fluoride in Drinking Water. *Chem. Commun.* **2017**. <https://doi.org/10.1039/c7cc07416f>.
- (39) Zhou, Y.; Zou, Q.; Qiu, J.; Wang, L.; Zhu, L. Rational Design of a Green-Light-Mediated Unimolecular Platform for Fast Switchable Acidic Sensing. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b03233>.
- (40) Rao, D.-L.; Sun, P.-L.; Qin, Y.; Zhang, P.; Guo, Z.-X. Facile Fabrication of 1,3-Diazaazulene Derivative Nanowires. *Mater. Lett.* **2017**, *205*, 182–185. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.075>.
- (41) Xin, H.; Gao, X. Application of Azulene in Constructing Organic Optoelectronic Materials: New Tricks for an Old Dog. *Chempluschem* **2017**, *82* (7), 945–956. <https://doi.org/10.1002/cplu.201700039>.
- (42) Xin, H.; Li, J.; Ge, C.; Yang, X.; Xue, T.; Gao, X. 6,6'-Diaryl-Substituted Biazulene Diimides for Solution-Processable High-Performance n-Type Organic Semiconductors. *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2* (5), 975–985. <https://doi.org/10.1039/C8QM00047F>.
- (43) Ito, S.; Inabe, H.; Morita, N.; Ohta, K.; Kitamura, T.; Imafuku, K. Synthesis of Poly(6-Azulenylethynyl)Benzene Derivatives as a Multielectron Redox System with Liquid Crystalline Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (6), 1669–1680. <https://doi.org/10.1021/ja0209262>.
- (44) Fabian, K. H. H.; Elwahy, A. H. M.; Hafner, K. Syntheses of Mono-, Di- and Triethynylazulenes. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41* (16), 2855–2858. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00308-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00308-7).
- (45) Nakagawa, K.; Yokoyama, T.; Toyota, K.; Morita, N.; Ito, S.; Tahata, S.; Ueda, M.; Kawakami, J.; Yokoyama, M.; Kanai, Y.; Ohta, K. Synthesis and Liquid Crystalline Behavior of Azulene-Based Liquid Crystals with 6-Hexadecyl Substituents on Each Azulene Ring. *Tetrahedron* **2010**, *66* (42), 8304–8312. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.08.012>.
- (46) Estdale, S. E.; Brettle, R.; Dunmur, D. A.; Marson, C. M. The Azulene Ring as a Structural Element in Liquid Crystals. *J. Mater. Chem.* **1997**. <https://doi.org/10.1039/a606139g>.

- (47) Brettle, R.; Dunmur, D. A.; Estdale, S.; Marson, C. M. Synthesis, Linear Dichroism and Mesogenic Properties of Substituted Azulenes. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3* (4), 327. <https://doi.org/10.1039/jm9930300327>.
- (48) Mori, A.; Yokoo, M.; Hashimoto, M.; Ujiie, S.; Diele, S.; Baumeister, U.; Tschierske, C. A Novel Biaxial Smectic Liquid Crystalline Phase Formed by Rodlike Molecules with a 1,3-Diazaazulene Skeleton. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (22), 6620–6621. <https://doi.org/10.1021/ja034569m>.
- (49) Rekka, E.; Chrysselis, M.; Siskou, I.; Kourounakis, A. Synthesis of New Azulene Derivatives and Study of Their Effect on Lipid Peroxidation and Lipoxygenase Activity. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*. **2002**, *50* (7), 904–907. <https://doi.org/10.1248/cpb.50.904>.
- (50) Wada, T.; Maruyama, R.; Irie, Y.; Hashimoto, M.; Wakabayashi, H.; Okudaira, N.; Uesawa, Y.; Kagaya, H.; Sakagami, H. In Vitro Anti-Tumor Activity of Azulene Amide Derivatives. *In Vivo (Brooklyn)*. **2018**, *32* (3). <https://doi.org/10.21873/invivo.11264>.
- (51) Ayaz, F.; Yuzer, A.; Ince, T.; Ince, M. Anti-Cancer and Anti-Inflammatory Activities of Bromo- and Cyano-Substituted Azulene Derivatives. *Inflammation* **2020**, *43* (3), 1009–1018. <https://doi.org/10.1007/s10753-020-01186-0>.
- (52) Peet, J.; Selyutina, A.; Bredihhin, A. Antiretroviral (HIV-1) Activity of Azulene Derivatives. *Bioorg. Med. Chem.* **2016**, *24* (8), 1653–1657. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.02.038>.
- (53) Ikegai, K.; Imamura, M.; Suzuki, T.; Nakanishi, K.; Murakami, T.; Kurosaki, E.; Noda, A.; Kobayashi, Y.; Yokota, M.; Koide, T.; Kosakai, K.; Ohkura, Y.; Takeuchi, M.; Tomiyama, H.; Ohta, M. Synthesis and Biological Evaluation of C-Glucosides with Azulene Rings as Selective SGLT2 Inhibitors for the Treatment of Type 2 Diabetes Mellitus: Discovery of YM543. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21* (13), 3934–3948. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2013.03.067>.
- (54) Wang, L.; Yan, J.; Fu, P. P.; Parekh, K. A.; Yu, H. Photomutagenicity of Cosmetic Ingredient Chemicals Azulene and Guaiazulene. *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* **2003**, *530* (1–2), 19–26. [https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(03\)00131-3](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(03)00131-3).
- (55) Tétreault, N.; Muthyala, R. S.; Liu, R. S. H.; Steer, R. P. Control of the Photophysical Properties of Polyatomic Molecules by Substitution and Solvation: The Second Excited Singlet State of Azulene. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (15), 2524–2531. <https://doi.org/10.1021/jp984407q>.
- (56) Liu, R. S. H.; Muthyala, R. S.; Wang, X.; Asato, A. E.; Wang, P.; Ye, C. Correlation of Substituent Effects and Energy Levels of the Two Lowest Excited States of the Azulenic Chromophore. *Org. Lett.* **2000**, *2* (3), 269–271. <https://doi.org/10.1021/ol990324w>.
- (57) El-Nahas, A. M.; Staykov, A.; Yoshizawa, K. Electrical Conductance and Diode-Like Behavior of Substituted Azulene. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (5), 2504–2511. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10339>.

- (58) Shevyakov, S. V.; Li, H.; Muthyala, R.; Asato, A. E.; Croney, J. C.; Jameson, D. M.; Liu, R. S. H. Orbital Control of the Color and Excited State Properties of Formylated and Fluorinated Derivatives of Azulene †. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (18), 3295–3299. <https://doi.org/10.1021/jp021605f>.
- (59) Yao, J.; Cai, Z.; Liu, Z.; Yu, C.; Luo, H.; Yang, Y.; Yang, S.; Zhang, G.; Zhang, D. Tuning the Semiconducting Behaviors of New Alternating Dithienyldiketopyrrolopyrrole–Azulene Conjugated Polymers by Varying the Linking Positions of Azulene. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 2039–2047. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00158>.
- (60) Lash, T. D. Out of the Blue! Azuliporphyrins and Related Carbaporphyrinoid Systems. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (3), 471–482. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00523>.
- (61) Kurotobi, K.; Osuka, A. Synthesis of m-Eso-Azulenylporphyrins. *Org. Lett.* **2005**, *7* (6), 1055–1058. <https://doi.org/10.1021/ol047336o>.
- (62) Colby, D. A.; Ferrence, G. M.; Lash, T. D. Oxidative Metalation of Azuliporphyrins with Copper(II) Salts: Formation of a Porphyrin Analogue System with a Unique Fully Conjugated Nonaromatic Azulene Subunit. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (11), 1346–1349. <https://doi.org/10.1002/anie.200353189>.
- (63) Lash, T. D.; Colby, D. A.; Graham, S. R.; Ferrence, G. M.; Szczepura, L. F. Organometallic Chemistry of Azuliporphyrins: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Structural Characterization of Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) Complexes of Azuliporphyrins †. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (22), 7326–7338. <https://doi.org/10.1021/ic030166b>.
- (64) Töfke, S.; Behrens, U. Azulene as Unusual  $\eta^6$ -Ligand and  $\text{As}\eta^6\text{:H4}$ -Bridge in Mo-Complexes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1987**, *26* (2), 147–148. <https://doi.org/10.1002/anie.198701471>.
- (65) Churchill, M. R.; Wormald, J. Crystal and Molecular Structure of Racemic Bis( $\pi$ -Azulene)Iron. *Inorg. Chem.* **1969**, *8* (4), 716–724. <https://doi.org/10.1021/ic50074a003>.
- (66) Cabeza, J. A.; del Río, I.; Fernández-Colinas, J. M.; García-Álvarez, P.; Miguel, D. Reactivity of Indene, Fluorene, Azulene, and Acenaphthylene with a Basal-Edge-Bridged Square-Pyramidal Hexaruthenium Dihydride. *Organometallics* **2007**, *26* (6), 1414–1423. <https://doi.org/10.1021/om061078c>.
- (67) Jamali, S.; Mousavi, N.; Bagherzadeh, M.; Kia, R.; Samouei, H. Stimuli-Responsive Emissive Behavior of 1- and 1,3-Connectivities in Azulene-Based Imine Ligands: Cycloplatination and Pt–I Dative Bond Formation. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (34), 11327–11334. <https://doi.org/10.1039/C7DT02359F>.
- (68) Weber, L. Homoleptic Isocyanide Metalates. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37* (11), 1515–1517. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980619\)37:11<1515::AID-ANIE1515>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980619)37:11<1515::AID-ANIE1515>3.0.CO;2-9).

- (69) Barybin, M. V.; Meyers, J. J.; Neal, B. M. Renaissance of Isocyanoarenes as Ligands in Low-Valent Organometallics. In *Isocyanide Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012; pp 493–529. <https://doi.org/10.1002/9783527652532.ch14>.
- (70) Tanabiki, M.; Tsuchiya, K.; Kumanomido, Y.; Matsubara, K.; Motoyama, Y.; Nagashima, H. Nickel(II) Isocyanide Complexes as Ethylene Polymerization Catalysts. *Organometallics* **2004**, *23* (16), 3976–3981. <https://doi.org/10.1021/om0498394>.
- (71) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E. Metal Isocyanide Complexes. In *Advances in Organometallic Chemistry*; 1983; pp 209–310. [https://doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60404-9](https://doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60404-9).
- (72) Chico, R.; de Domingo, E.; Domínguez, C.; Donnio, B.; Heinrich, B.; Termine, R.; Golemme, A.; Coco, S.; Espinet, P. High One-Dimensional Charge Mobility in Semiconducting Columnar Mesophases of Isocyano-Triphenylene Metal Complexes. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (17), 7587–7595. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02922>.
- (73) Conejo-Rodríguez, V.; Peñas-Defrutos, M. N.; Espinet, P. 4-Pyridylisocyanide Gold(i) and Gold(i)-plus-Silver(i) Luminescent and Mechanochromic Materials: The Silver Role. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (28), 10412–10416. <https://doi.org/10.1039/c9dt01618j>.
- (74) Bayón, R.; Coco, S.; Espinet, P. Twist-Grain Boundary Phase and Blue Phases in Isocyanide Gold(I) Complexes. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (8), 3515–3518. <https://doi.org/10.1021/cm020246y>.
- (75) Barybin, M. V. Nonbenzenoid Aromatic Isocyanides: New Coordination Building Blocks for Organometallic and Surface Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (11–12), 1240–1252. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.11.002>.
- (76) Robinson, R. E.; Holovics, T. C.; Deplazes, S. F.; Powell, D. R.; Lushington, G. H.; Thompson, W. H.; Barybin, M. V. Five Possible Isocyanoazulenes and Electron-Rich Complexes Thereof: A Quantitative Organometallic Approach for Probing Electronic Inhomogeneity of the Azulenic Framework. *Organometallics* **2005**, *24* (10), 2386–2397. <https://doi.org/10.1021/om0502180>.
- (77) de Domingo, E.; Barcenilla, M.; Martín-Alvarez, J. M.; Miguel, J. A.; Coco, S. The 2-Isocyanoazulene-Gold(I) Fragment as a Versatile Element for Organometallic Dyes and Liquid Crystals. *Dye. Pigment.* **2020**, *176* (December 2019), 108195. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108195>.
- (78) Giroud-Godquin, A. M. My 20years of Research in the Chemistry of Metal Containing Liquid Crystals. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1485–1499. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00081-2).
- (79) Camerel, F.; Fourmigué, M. (Photo)Thermal Stimulation of Functional Dithiolene Complexes in Soft Matter. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020* (6), 508–522. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901118>.

- (80) Crociani, B.; Boschi, T.; Belluco, U. Synthesis and Reactivity of Novel Palladium(II)-Isocyanide Complexes. *Inorg. Chem.* **1970**, *9* (9), 2021–2025. <https://doi.org/10.1021/ic50091a013>.
- (81) Kaharu, T.; Tanaka, T.; Sawada, M.; Takahashi, S. Liquid-Crystalline Palladium- and Platinum-Isonitrile Complexes: Synthesis, Mesomorphic Properties and Molecular Structure. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4* (6), 859–865. <https://doi.org/10.1039/JM9940400859>.
- (82) Tritto, E.; Chico, R.; Sanz-Enguita, G.; Folcia, C. L.; Ortega, J.; Coco, S.; Espinet, P. Alignment of Palladium Complexes into Columnar Liquid Crystals Driven by Peripheral Triphenylene Substituents. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (7), 3449–3455. <https://doi.org/10.1021/ic402886t>.
- (83) Marcos, M. Design and Synthesis of Low Molecular Weight Etallomesogens. *Met. Synth. Prop. Appl.* **2007**, 235–299. <https://doi.org/10.1002/9783527615094.ch6>.
- (84) Obanda, A.; Martinez, K.; Schmehl, R. H.; Mague, J. T.; Rubtsov, I. V.; Macmillan, S. N.; Lancaster, K. M.; Sproules, S.; Donahue, J. P. Expanding the Scope of Ligand Substitution from [M(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>)] (M = Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) to Afford New Heteroleptic Dithiolene Complexes. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (17), 10257–10267. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00971>.
- (85) Garreau-de Bonneval, B.; Moineau-Chane Ching, K. I.; Alary, F.; Bui, T.-T.; Valade, L. Neutral D<sub>8</sub> Metal Bis-Dithiolene Complexes: Synthesis, Electronic Properties and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (13–14), 1457–1467. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.019>.
- (86) Ohta, K.; Inagaki-Oka, Y.; Hasebe, H.; Yamamoto, I. Discotic Liquid Crystals of Transition Metal Complexes 25: Influence of the Central Metal on Columnar Mesomorphism and  $\pi$ -Acceptor Properties of the Octa-Alkoxy-Substituted Bis(Diphenyldithiolene)Metal Complexes. *Polyhedron* **2000**, *19* (3), 267–274. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00356-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00356-3).
- (87) Horie, H.; Takagi, A.; Hasebe, H.; Ozawa, T.; Ohta, K. Discotic Liquid Crystals of Transition Metal Complexes, 31: Establishment of Mesomorphism and Thermo-chromism of Bis[1,2-Bis(4-n-Alkoxyphenyl)Ethane-1,2-Dithiolene]Nickel Complexes. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (4), 1063–1071. <https://doi.org/10.1039/b007135h>.
- (88) Rowe, K. E.; Bruce, D. W. On the Design of High Co-Ordination Number Metal-Based Liquid Crystals: Mesomorphic Bipyridine Complexes of Rhenium(I). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, No. 20, 3913. <https://doi.org/10.1039/dt9960003913>.
- (89) Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G. Preparation and Photochemical Reactivity of Surfactant Ruthenium(II) Complexes in Monolayer Assemblies and at Water-Solid Interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**. <https://doi.org/10.1021/ja00457a010>.

- (90) Camerel, F.; Albert, G.; Barrière, F.; Lagrost, C.; Fourmigué, M.; Jeannin, O. Ambipolar Discotic Liquid Crystals Built Around Platinum Diimine-Dithiolene Cores. *Chem. – A Eur. J.* **2019**, *25* (22), 5719–5732. <https://doi.org/10.1002/chem.201806304>.
- (91) Sammes, P. G.; Yahioğlu, G. 1,10-Phenanthroline: A Versatile Ligand. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23* (5), 327. <https://doi.org/10.1039/cs9942300327>.
- (92) Accorsi, G.; Listorti, A.; Yoosaf, K.; Armaroli, N. 1,10-Phenanthrolines: Versatile Building Blocks for Luminescent Molecules, Materials and Metal Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (6), 1690. <https://doi.org/10.1039/b806408n>.
- (93) Dragonetti, C.; Falciola, L.; Mussini, P.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Sgamellotti, A.; Ramon, M.; Muccini, M. The Role of Substituents on Functionalized 1,10-Phenanthroline in Controlling the Emission Properties of Cationic Iridium(III) Complexes of Interest for Electroluminescent Devices. *Inorg. Chem.* **2007**. <https://doi.org/10.1021/ic700414z>.
- (94) Ziessel, R.; Pickaert, G.; Camerel, F.; Donnio, B.; Guillon, D.; Cesario, M.; Prangé, T. Tuning Organogels and Mesophases with Phenanthroline Ligands and Their Copper Complexes by Inter- to Intramolecular Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (39), 12403–12413. <https://doi.org/10.1021/ja047091a>.
- (95) Cardinaels, T.; Driesen, K.; Parac-Vogt, T. N.; Heinrich, B.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B.; Binnemans, K. Design of High Coordination Number Metallomesogens by Decoupling of the Complex-Forming and Mesogenic Groups: Nematic and Lamellar Columnar Mesophases. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (26), 6589–6598. <https://doi.org/10.1021/cm0513177>.
- (96) Camerel, F.; Strauch, P.; Antonietti, M.; Faul, C. F. J. Copper–Metallomesogen Structures Obtained by Ionic Self-Assembly (ISA): Molecular Electromechanical Switching Driven by Cooperativity. *Chem. – A Eur. J.* **2003**, *9* (16), 3764–3771. <https://doi.org/10.1002/chem.200204693>.