

Capítulo 6: Cristales líquidos

6-1- INTRODUCCIÓN

La mayoría de los materiales sólidos dan lugar a líquidos isótropos directamente al fundirse. Sin embargo, en algunos casos, se forman una o más fases intermedias, denominadas mesofases, donde el material tiene una estructura ordenada y al mismo tiempo la movilidad propia de un líquido. Los compuestos que tienen esta característica se denominan cristales líquidos (o mesógenos).

El comportamiento de un compuesto como cristal líquido fue descrito por primera vez por Reinitzer a finales del siglo XIX. Se puede decir que se trata de un fenómeno supramolecular que se basa en la existencia de interacciones débiles entre las moléculas del tipo dipolo-dipolo o fuerzas de dispersión. Para que estas interacciones sean suficientemente importantes, generalmente es necesario que las moléculas tengan formas anisótropas, lo que da lugar a un empaquetamiento eficaz. De este modo, estas interacciones son suficientemente fuertes para mantener las asociaciones entre moléculas en una orientación preferente, sin pérdida de libertad para moverse, teniendo en cuenta que no se encuentran unidas por enlaces covalentes. Los complejos con comportamiento de cristal líquido suelen ser típicamente moléculas grandes y alargadas. Esta forma alargada hace que las moléculas se coloquen paralelamente, pero al mismo tiempo, con la libertad de poder desplazarse las unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes.

Los cristales líquidos son anisótropos dada su ordenación. Los materiales anisótropos tienen propiedades que dependen de la dirección en que se miden. La viscosidad de estos compuestos es menor en la dirección paralela a las moléculas. Estas moléculas grandes y alargadas necesitan menos energía para deslizarse unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes que para moverse lateralmente.

Los materiales isótropos son materiales cuyas propiedades no dependen de la dirección en que se miden. Por ejemplo, los líquidos normales son isótropos: sus viscosidades son las mismas en cualquier dirección. Los cristales líquidos se convierten en líquidos isótropos cuando se calientan por encima de una temperatura característica, ya que entonces las moléculas tienen la suficiente energía para superar las atracciones que restringen su movimiento.

Los cristales líquidos se pueden dividir en tres clases, según la disposición de sus moléculas: los que dan lugar a una fase nemática, a una fase esméctica o a una fase colestérica.

En la fase nemática (N) las moléculas están situadas en la misma dirección, pero algunas de ellas de forma no totalmente paralela, sino con una cierta desviación (**figura 6-1 (A)**).

En la fase esméctica (S) las moléculas se encuentran alineadas y formando capas (**figura 6-1 (B)**).

En la fase colestérica (C) las moléculas forman capas parecidas a las de la fase esméctica, pero con la diferencia que las moléculas de las capas vecinas se disponen con ángulos diferentes, dando al cristal líquido una disposición helicoidal (**figura 6-1 (C)**).

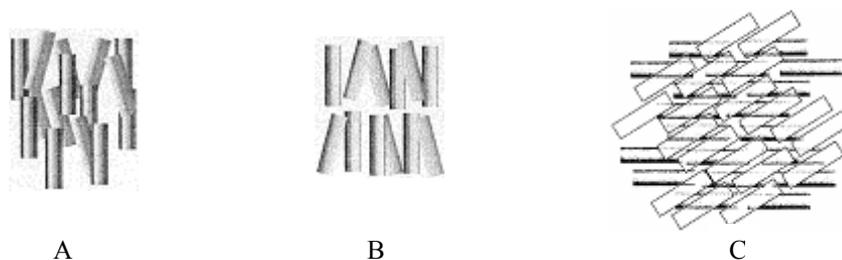


Figura 6-1: Representación esquemática de la distribución molecular en las mesofases del tipo Nemática (A), Esméctica (B) y Colestérica (C).

Los cristales líquidos se pueden clasificar también según su modo de preparación. Así, aquellos que se forman por fusión de la fase sólida, se denominan cristales líquidos termotrópicos y pueden mostrar diferentes temperaturas de transición entre fases: transiciones cristal-cristal, punto de fusión (desde el sólido a la primera mesofase), mesofase-mesofase (cuando existen diferentes mesofases) y punto de aclaramiento (de la última mesofase al líquido isótropo)¹. En general, estas transiciones se observan tanto al calentar la muestra como al enfriarla (transiciones enantiotrópicas), pero en algunos casos sólo se observan al enfriar (transiciones monotrópicas).

Los cristales líquidos liotrópicos son aquellos que se forman al destruir la red cristalina del compuesto por adición de un disolvente. Estos compuestos presentan mesofases que dependen de la temperatura y de la concentración².

Cabe destacar que las diferentes mesofases existentes, se asocian con texturas características cuando se observa la muestra con el microscopio óptico entre polarizadores cruzados, a causa de la diferente distribución molecular ordenada que poseen. En la **figura 6-2**, se muestra la textura de un compuesto con comportamiento de cristal líquido que presenta una fase esméctica del tipo A (SmA) al enfriar la muestra después de haber llegado a la temperatura en que el compuesto se encuentra como líquido isotrópico:



Figura 6-2: Textura observada al microscopio óptico de un compuesto con comportamiento de cristal líquido que presenta una mesofase SmA al enfriar el líquido isotrópico.

Así pues, la microscopía óptica es la principal técnica para identificar el tipo de mesofase que presenta un compuesto con comportamiento de cristal líquido. Una técnica complementaria es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual se utiliza también para medir las temperaturas y las entalpías de transición.

Desde el descubrimiento del primer compuesto con comportamiento de cristal líquido y hasta hace pocos años, la mayoría de los compuestos con estas características eran moléculas puramente orgánicas. En los últimos años, sin embargo, los cristales líquidos que contienen átomos metálicos han sido también objeto de investigación y desarrollo. Estos compuestos reciben el nombre de metalomesógenos.

Los primeros metalomesógenos descritos en la bibliografía datan de 1923, y fueron descubiertos por Vorländer³. Estos complejos son derivados bis(aril)mercúricos (**Figura 6-3**) y destacan por ser de los pocos compuestos con comportamiento de cristal líquido que contienen enlaces σ (M-C).

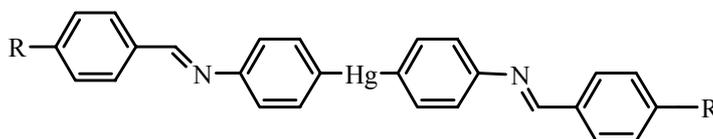


Figura 6-3: Primeros metalomesógenos descritos en la literatura por Vorländer en 1923.

La mayoría de los metalomesógenos descritos en la bibliografía no contienen enlaces σ (M-C)⁴, probablemente debido a la baja estabilidad de los compuestos que contienen estos enlaces a temperaturas elevadas y, por tanto, a la falta de la estabilidad para actuar como metalomesógenos termotrópicos. Aun así, existen algunos metalomesógenos formados por compuestos organometálicos, como por ejemplo un amplio grupo de derivados ciclopaladados⁵, algunos derivados del ferroceno⁶ y algunos complejos de platino y paladio que contienen olefinas⁷ o grupos acetileno⁸. La característica común de todos ellos es que contienen cadenas alifáticas largas.

En 1986, se describió la preparación de compuestos metalomesógenos de Pt(II) y Pd(II) con ligandos monodentados (en muchos casos nitrilos)⁹. Estos complejos, sin embargo, eran térmicamente muy inestables, inconveniente que muestran generalmente los que contienen ligandos nitrilo. A pesar de que los ligandos isonitrilo dan lugar a compuestos con átomos metálicos con una estabilidad térmica muy elevada, no habían sido muy utilizados para la síntesis de metalomesógenos hasta hace una década

aproximadamente, cuando Kaharu y Takahashi describieron los productos mesógenos de Pt(II) y de Pd(II) *trans*-[MI₂(CN-C₆H₄-R-*p*)₂] (R = -O-CO-C₆H₄-O-C_nH_{2n+1}-*p*¹⁰, -COO-C₆H₄-OC_nH_{2n+1}-*p*¹⁰, CN-C₆H₄-C₆H₄-O-C_nH_{2n+1}-*p*¹¹).

En la bibliografía, se encuentran descritos muy pocos complejos metalomesógenos con átomos de oro en su estructura¹². Entre ellos, destacan los compuestos del tipo [Au(C≡C-C₆H₄-C_mH_{2m+1}-*p*)(C≡N-C₆H₄-X-*p*)] (X = H, OC_nH_{2n+1}; n = 2, 4, 6, 8, 10; m = 6, 8, 10, 12)¹³ o del tipo [Au(C₆F₄OC_mH_{2m+1})(C≡NC₆H₄O(O)CC₆H₄OC_nH_{2n+1})] (m = 4, 8; n = 4, 6, 8, 10)¹⁴. Estas especies contienen dos grupos funcionales unidos al oro (I), un grupo isonitrilo y, un grupo acetileno o un fluoroarilo. Todos los derivados tetrafluorofenil oro (I) son cristales altamente estables, incluso en el estado isotrópico¹⁴.

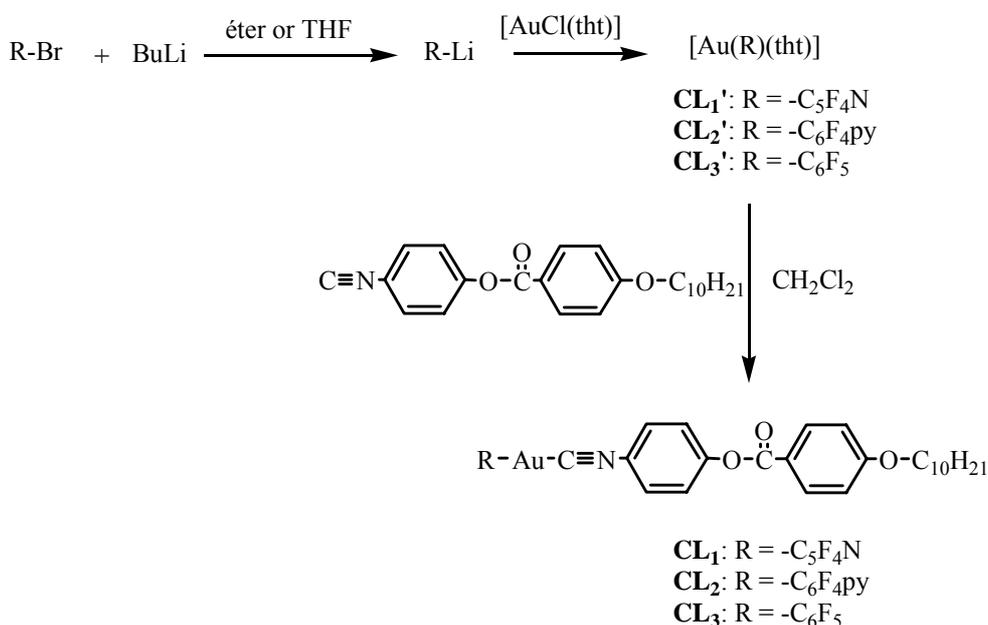
Teniendo en cuenta la experiencia adquirida durante la realización de esta tesis en la síntesis de compuestos de Au(I) con fluoroarilos orgánicos, se consideró interesante abordar la síntesis de compuestos organometálicos de oro (I) unidos por una parte a un grupo fluoroarilo o una piridina fluorada y por otra a un isonitrilo con una cadena carbonada larga, para ensayar su capacidad para comportarse como cristales líquidos.

6-2- SÍNTESIS DE CRISTALES LÍQUIDOS A PARTIR DE COMPUESTOS FLUOROARÍLICOS DE ORO (I)

Los complejos de oro (I) que contienen un ligando aromático fluorado y un isonitrilo, forman parte de los pocos metalomesógenos basados en moléculas que contienen enlaces M-C de tipo σ. Estos compuestos, en lugar de estar formados por dos ligandos aniónicos, como el compuesto de mercurio descrito como primer metalomesógeno, combinan un ligando neutro (isonitrilo) con un aniónico (arilo aromático fluorado). El interés suscitado por los cristales líquidos con subestructuras aromáticas fluoradas es elevado, debido a que la fluoración de los convencionales cristales líquidos orgánicos produce un cambio importante en las temperaturas de fusión, viscosidad, anisotropía dieléctrica y estabilidad de la mesofase. Sin embargo en

la bibliografía se encuentra un número muy limitado de metalomesógenos con ligandos fluorados¹⁴⁻²².

En este trabajo, los ligandos fluorados (R) utilizados en la síntesis de estos productos han sido: R = -C₅F₄N, -C₆F₄py y -C₆F₅, y para la formación de los hipotéticos cristales líquidos de oro, se ha seguido el método de síntesis que se muestra a continuación (**esquema 6-1**).



Esquema 6-1: Reacciones de obtención de los compuestos de Au(I) con posible comportamiento de cristal líquido.

Estas reacciones se llevan a cabo en dos etapas, la primera de las cuales consiste en la síntesis de los compuestos de oro (I) del tipo [AuR(tht)] siguiendo el método descrito por Usón y col.²³ utilizado, por ejemplo, para la síntesis del compuesto [AuC₆F₅(tht)]²³. En la segunda etapa, el ligando lábil tht es fácilmente sustituido por el ligando isonitrilo CN-C₆H₄-O-CO-C₆H₄-O-C₁₀H₂₁.

Así, se preparó el derivado lítico RLi a -78°C en éter (THF para L₁) y se le añadió la cantidad equimolar del precursor [AuCl(tht)] a la misma temperatura. Después de una hora de agitación, se dejó que la solución de reacción alcanzara los 15°C, e

inmediatamente después, la mezcla se filtró para evitar la descomposición del compuesto de Au. Para separar los compuestos deseados, se procedió a concentrar la solución filtrada y se añadió hexano. En general, estos compuestos se obtienen con rendimientos moderados ($\approx 40\%$), excepto el CL_3' que se obtiene con rendimiento alto (98%).

Estos compuestos (CL_1' , CL_2' y CL_3') se han caracterizado mediante IR y análisis elemental. Los espectros de IR muestran las bandas correspondientes a los diferentes grupos aromáticos fluorados utilizados.

A continuación, los compuestos de oro (I) se hicieron reaccionar con el isonitrilo $\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21}$, el cual contiene una cadena carbonada larga en posición terminal, en cantidades equimolares y en CH_2Cl_2 durante una hora aproximadamente. A continuación, se filtró la solución, se concentró a la mitad y se añadió hexano para completar la precipitación del sólido deseado. Los productos se obtuvieron con rendimientos moderados ($\approx 40\%$), excepto CL_3 , que se obtuvo con un rendimiento del 70%, muy probablemente debido a la alta estabilidad en solución del derivado pentafluorado de oro (I) preparado (CL_3')²³.

Los productos obtenidos se han caracterizado mediante IR, RMN de ^1H y ^{19}F , espectrometría de masas (FAB(+)) y análisis elemental.

En los espectros de IR se observa una banda en la región $2216\text{-}2221\text{ cm}^{-1}$, que corresponde al triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ del ligando isonitrilo, desplazada unos 100 cm^{-1} hacia números de onda mayores respecto al ligando libre (2124 cm^{-1}), de forma análoga a lo que se observa en otros compuestos similares descritos en la bibliografía^{24,25}. Este desplazamiento se debe tanto a la donación de tipo σ del par de electrones libre del carbono situados en el orbital $7a_1$ hacia el átomo de oro^{26,27}, como a la retrodonación de tipo π desde el orbital $5d$ del oro hacia los orbitales π^* del ligando²⁸. Cada compuesto muestra en el espectro de IR las bandas correspondientes a los grupos fluoroarílicos: $1629, 1448, 1206, 923\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_5\text{F}_4\text{N}$ in CL_1); $1448, 947, 824\text{ cm}^{-1}$ (C_6F_4 in CL_2); $1510, 1067, 958, 801\text{ cm}^{-1}$ (C_6F_5 in CL_3).

Los espectros de masas (FAB en el modo positivo) presentan una señal intensa que corresponde al pico molecular del complejo protonado ($[\text{CL}_1\cdot\text{H}]^+$, $[\text{CL}_2\cdot\text{H}]^+$, $[\text{CL}_3\cdot\text{H}]^+$).

Los espectros de RMN de ^1H de **CL**₁ y **CL**₃ muestran que los hidrógenos aromáticos de los ligandos isonitrilo aparecen como cuatro dobletes (sistema AA'XX') en el intervalo de 8,12-6,99 ppm con una constante aparente de 8,7-8,9 Hz. Sin embargo, para el compuesto **CL**₂ los mismos hidrógenos dan lugar a cuatro multipletes en la misma zona. En todos los casos, el primer grupo metileno de la cadena alifática del grupo isonitrilo se obtiene como triplete centrado a 4,05 ppm. El resto de los hidrógenos de la cadena aparecen entre 1,83 y 0,88 ppm.

Los hidrógenos del grupo piridina del compuesto **CL**₂ aparecen como dos pseudo dobletes a 8,71 ppm ($\text{H}_{\alpha\text{-py}}$) y 7,40 ppm ($\text{H}_{\beta\text{-py}}$), con una constante de acoplamiento aparente de 5,5 Hz.

Los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **CL**₁ y **CL**₂ son muy similares. En ambos casos, se observan dos tipos de señales correspondientes a dos tipos de átomos de flúor. Las señales para el compuesto **CL**₁, que corresponden a un sistema de spin AA'XX', aparecen a -98,5 y -124,0 ppm y se asignan a los F_{orto} y F_{meta} respecto al átomo de oro respectivamente. Para el **CL**₂, las señales -118,9 y -147,1 ppm corresponden a un sistema más complejo, ya que los átomos de flúor *meta* respecto al oro presentan un acoplamiento adicional con los hidrógenos aromáticos del anillo piridina, y se asignan a los F_{orto} y a F_{meta} respecto al átomo de oro respectivamente. Para el compuesto **CL**₃, hay tres tipos de señales que corresponden a los tres tipos de átomos de flúor, a -118,5, -159,9 y -164,9 ppm que se asignan a los F_{orto} , F_{para} y F_{meta} respecto al átomo de oro, respectivamente. Estos últimos valores son similares a los encontrados para otros compuestos que contienen el grupo C_6F_5 ²⁵.

A modo de ejemplo se muestra en la **figura 6-4** el espectro de RMN de ^1H correspondiente al compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_4\text{py})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$ (**CL**₂).

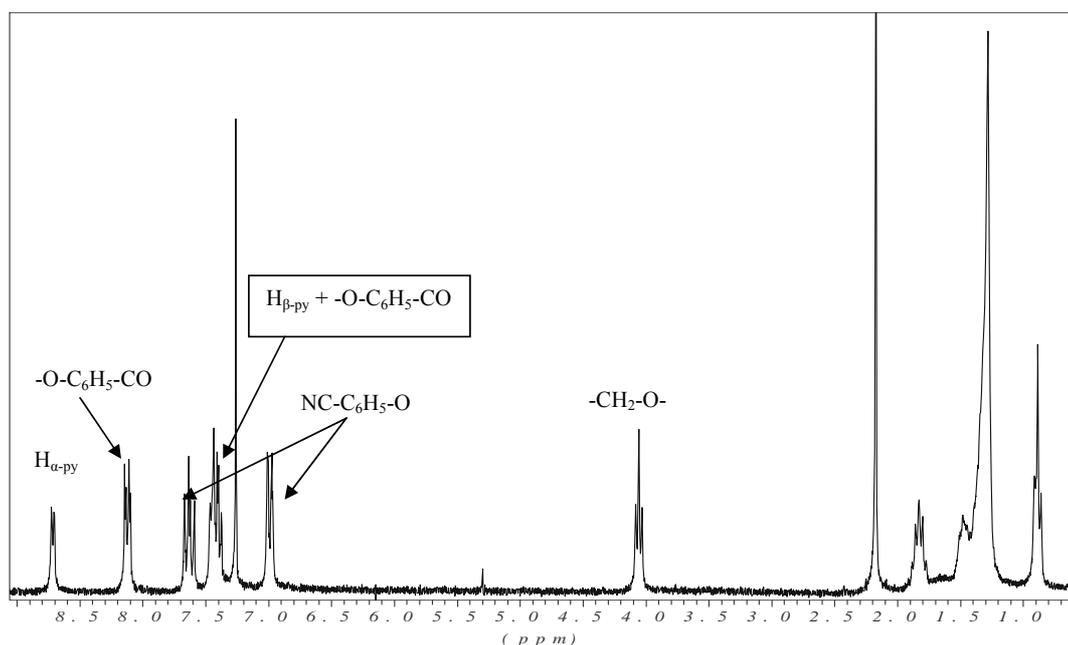


Figura 6-4: Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_4\text{py})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{O})\text{CC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$ en CDCl_3

6-3- ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO COMO CRISTALES LIQUIDOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

Se ha estudiado el posible comportamiento como cristales líquidos de los compuestos CL_1 - CL_3 . Para saber si un compuesto tiene esta propiedad, se procede a realizar una primera experiencia utilizando un microscopio que contiene una naveta calefactora donde se introduce una pequeña cantidad de la muestra en un portasustancias. La muestra se observa al microscopio óptico entre polarizadores cruzados y se calienta lentamente a la vez que se observan al microscopio las variaciones que experimenta su textura. Cuando la estructura de la muestra tiene una disposición total o parcialmente ordenada, se puede observar su textura al microscopio óptico. Esto se produce cuando el compuesto se encuentra en estado sólido o cuando es un cristal líquido. Se puede diferenciar fácilmente entre uno y otro porque cuando la muestra se comporta como cristal líquido se observa un aumento de su fluidez, hecho

que se puede verificar presionando suavemente la muestra con unas pinzas u objeto fino.

Al llegar a la fase líquida, el compuesto es totalmente isótropo. Sus moléculas se orientan en el mismo plano de la polarización de la luz y, al no dispersarla, sólo se observa una mancha negra en el microscopio.

Así pues, mediante la observación del compuesto al microscopio, se puede saber si este se comporta o no como cristal líquido. La textura óptica observada se asocia directamente con un tipo de mesofase para el compuesto estudiado.

Con el fin de caracterizar totalmente un compuesto con comportamiento de cristal líquido, es preciso el uso de la calorimetría diferencial de barrido, como técnica complementaria. Esta pone de manifiesto las diferentes transiciones entre fases que tienen lugar al calentar la muestra y mide el valor de $\Delta H/g$ en las diferentes transiciones.

Para llevar a cabo esta experiencia, es necesaria una cantidad muy pequeña de muestra (entre 2 y 4 mg) de modo que se utiliza una microbalanza para determinar el peso exacto, ya que el valor de entalpía medido se referencia al peso del compuesto.

Las muestras se pesan en unas cápsulas de aluminio, se tapan y se sellan con una prensa. Estas cápsulas se introducen en el calorímetro, que se encuentra bajo atmósfera de nitrógeno seco, y la experiencia se puede poner en marcha.

Una vez introducida la muestra en el calorímetro el procedimiento a seguir es un proceso de calentamiento, uno de enfriamiento y un segundo proceso de calentamiento. Esto se debe a que al preparar la cápsula es muy difícil que el sólido se encuentre igualmente repartido en toda la superficie. Así, si se realiza el primer proceso de calentamiento hasta la fusión de la muestra, esta se distribuye homogéneamente por toda la cápsula y en el segundo proceso de calentamiento, se obtiene la temperatura exacta de transición entre fases. En el caso de que el compuesto estudiado no sea demasiado estable a altas temperaturas y se descomponga, la temperatura que se da es la correspondiente al primer calentamiento, pero se tiene que indicar, para tener en cuenta que el valor real no es el mismo.

Cabe destacar que el isonitrilo libre presenta mesofases esméctica A y nemática en el rango de 68-84°C²⁹.

6-3-1- Estudio realizado para el compuesto CL₁

Como ya se ha indicado, en primer lugar se observa la muestra al microscopio. Seguidamente, se coloca en un portasustancias una pequeña cantidad de compuesto y se introduce en una naveta, donde se calienta lentamente la muestra. La velocidad de calentamiento es de 10°C/min. Se procede a observar los cambios producidos en su textura al aumentar la temperatura.

Es importante que el proceso de observación en el microscopio se complemente presionando suavemente sobre la muestra con una pinza para observar cualquier pequeño cambio en la textura, lo que facilita la identificación de la mesofase del metalomesógeno.

Así pues, se observa que a 25°C el compuesto CL₁ se encuentra en forma cristalina. Al aumentar la temperatura a 90°C, la muestra comienza a reblandecerse, a 100°C se encuentra totalmente fluida, pero con una cierta ordenación de sus moléculas, lo que permite dispersar la luz polarizada y por lo tanto observar la muestra al microscopio. A continuación y al aumentar la temperatura se observa que a partir de 101°C la muestra comienza a pasar a líquido isótropo (imagen oscura de la muestra). Este compuesto no se descompone, y por lo tanto, se pueden observar mejor los cambios de textura a la hora de enfriarse. En la **figura 6-5** se puede observar el inicio de la formación de la mesofase SmA (textura “*fan shaped*”) con zonas homeótropas, al enfriar el líquido isótropo a 95°C.

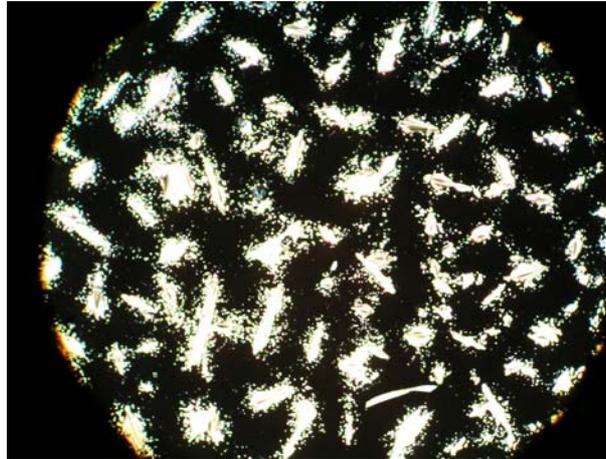


Figura 6-5: Textura observada por el microscopio óptico (x100) para el compuesto CL_1 y obtenida al enfriar el líquido isotrópico a $95^\circ C$

La **figura 6-6** muestra claramente la textura “*fan-shaped*” típica de dicha fase al enfriar el líquido isotrópico a $90^\circ C$. De esta manera se puede afirmar que el compuesto CL_1 se comporta como cristal líquido y que a esta última temperatura se ha producido totalmente la transición del líquido isotrópico a cristal líquido.

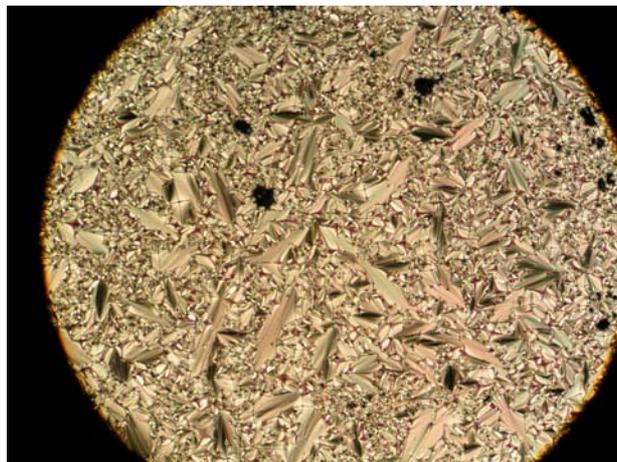


Figura 6-6: Textura observada al microscopio óptico (x100) para el compuesto CL_1 y obtenida al enfriar el líquido isotrópico a $90^\circ C$

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite completar el estudio. Los resultados obtenidos en los dos procesos de calentamiento y el de enfriamiento, se muestran en la **figura 6-7**.

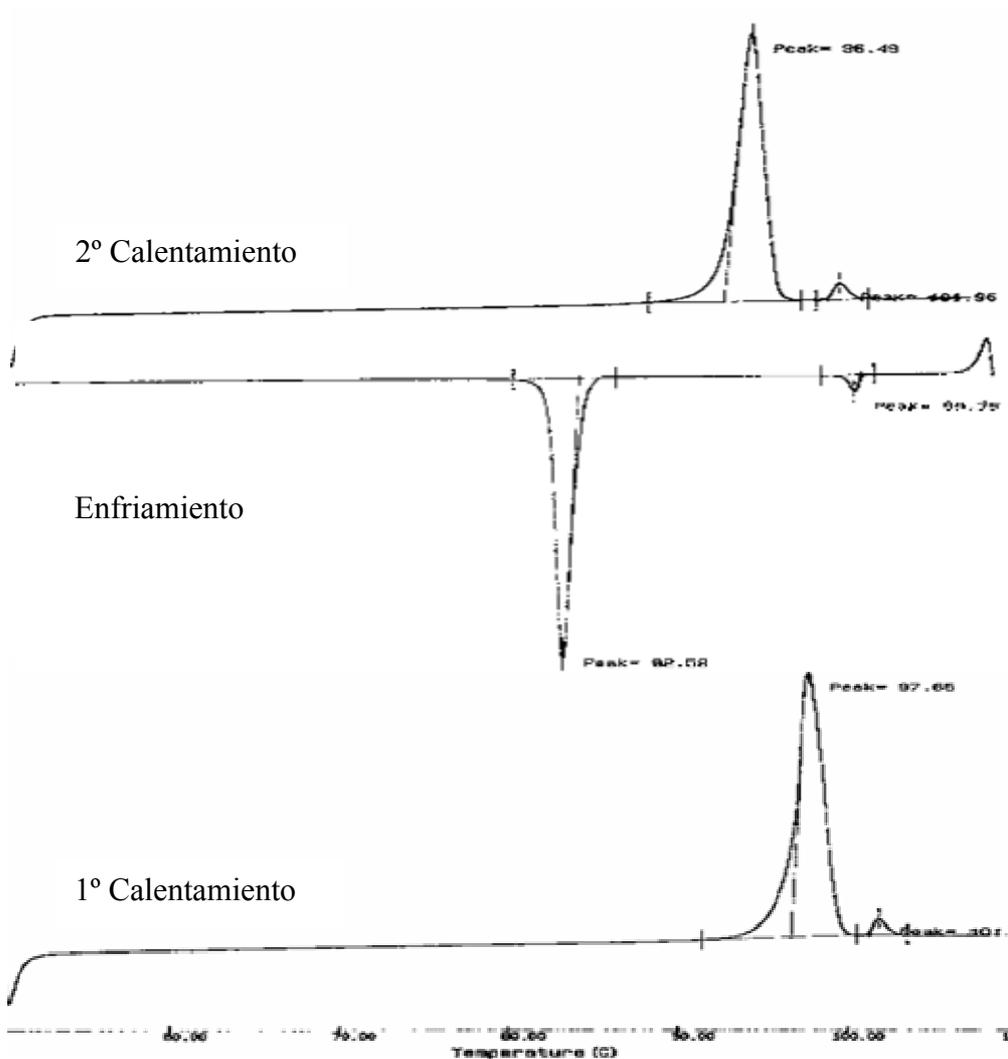


Figura 6-7: Análisis del compuesto CL₁ mediante DSC.

Se aprecia que el primer proceso de calentamiento da lugar a una transición a 96°C y una segunda a 101°C aproximadamente. La primera banda observada, de gran intensidad, corresponde a una transición que tiene asociado un valor de entalpía de 72

J/g y se trata probablemente de una transición entre la fase cristalina y la fase fluida SmA. Para la segunda transición, se observa una banda de intensidad baja, con un valor bajo de entalpía. Es la transición entre la mesofase SmA y el líquido isótropo. En el proceso de enfriamiento, se observan las mismas transiciones que en el proceso de calentamiento, pero los valores de temperatura a los que se producen las transiciones son inferiores. Cabe destacar que el valor de ΔH obtenido para la transición mesofase SmA-cristal (-65 J/g) es más pequeño que en el proceso de calentamiento (72 J/g), lo cual concuerda con el hecho de que una vez la muestra se encuentra distribuida de forma totalmente homogénea, cuesta menos enfriarla para dar lugar a la transición entre fases. Una vez la muestra vuelve a la fase cristalina, se procede al segundo calentamiento. En este proceso se encuentran las mismas transiciones pero con valores inferiores de temperatura y entalpía que corresponden a los valores reales de las transiciones, ya que se parte de una muestra más homogénea.

6-3-2- Estudio realizado para el compuesto CL₂

Mediante el microscopio se observa que a 25°C, el compuesto se encuentra en la fase cristalina. Al aumentar la temperatura a 93°C, el complejo comienza a presentar fluidez. A 120°C se observan zonas homeótropas y estructura filamentosa (**figura 6-8**). Esta textura se conserva hasta 185°C sin que la muestra descomponga. Las zonas homeótropas son zonas oscuras, que corresponden a moléculas que se encuentran orientadas en la dirección de la luz y por tanto, no cambian su plano de polarización. Cuando toda la muestra da lugar a una zona homeótropa, la muestra se encuentra en forma de líquido isótropo.

Al presionar suavemente sobre la muestra se observa una zona homeótropa (**figura 6-8 (2)**), que al reorganizarse da lugar a unos filamentos denominados comúnmente estelas oleosas (**figura 6-8 (1)**). De esta manera se puede afirmar que el compuesto CL₂ se comporta como cristal líquido y que a 170°C se ha producido totalmente la transición del cristal a la mesofase. Este comportamiento se asocia a la fase esméctica A.

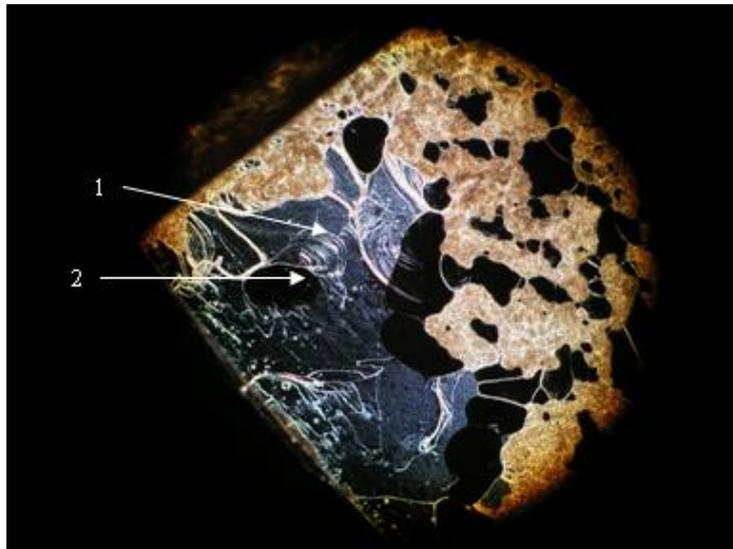


Figura 6-8: Textura observada al microscopio óptico (x100) para el compuesto **CL₂** y obtenida al calentar el cristal a 120°C

Al seguir calentando, se observa que a 215°C comienza a descomponerse el compuesto, pero no de forma masiva. Por tanto, en otro ensayo se procede a enfriar la mesofase antes de llegar a esta temperatura, y se observa que a 90°C se produce la cristalización.

Los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en los dos procesos de calentamiento y el de enfriamiento, se muestran en la **figura 6-9**.

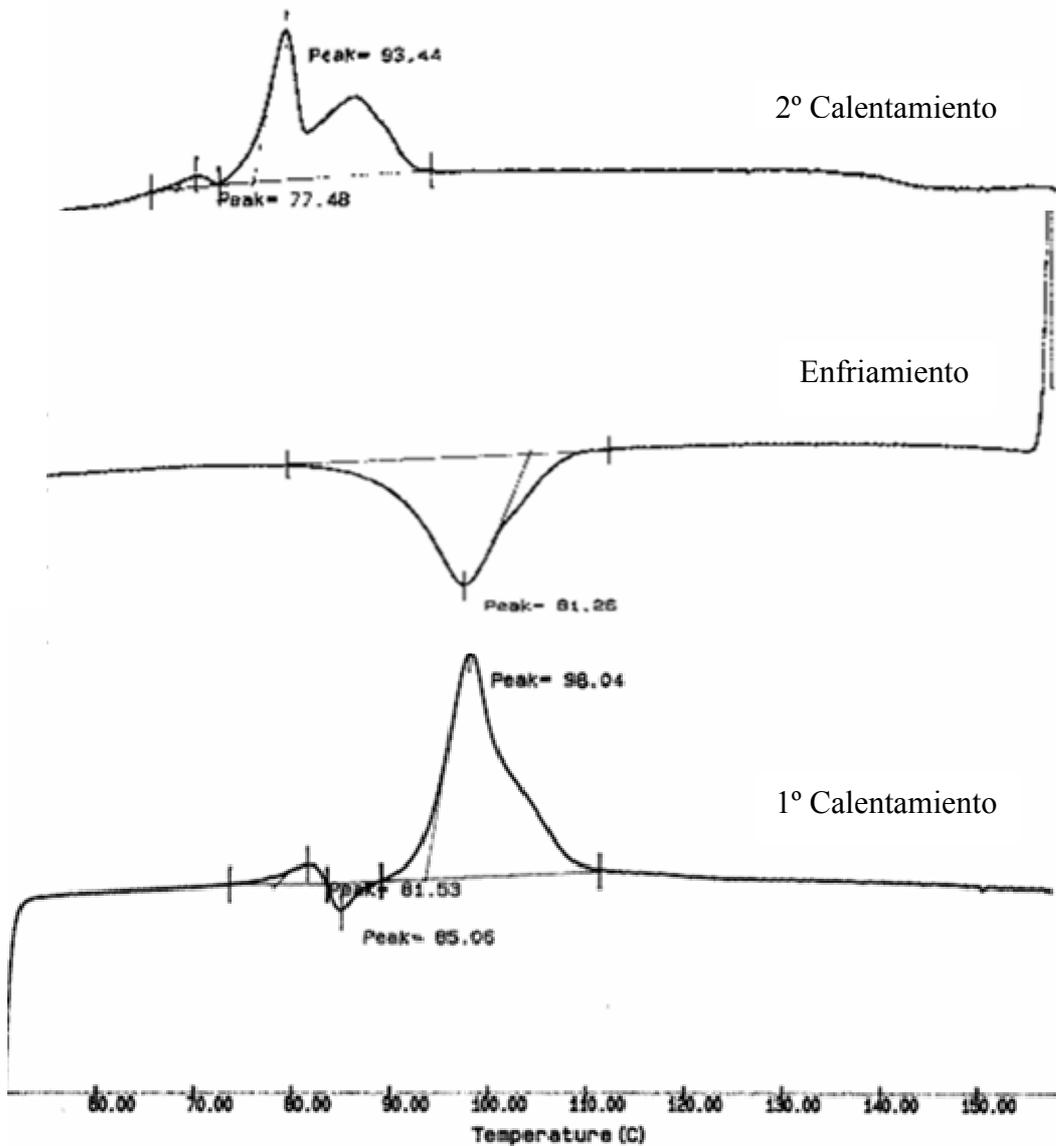


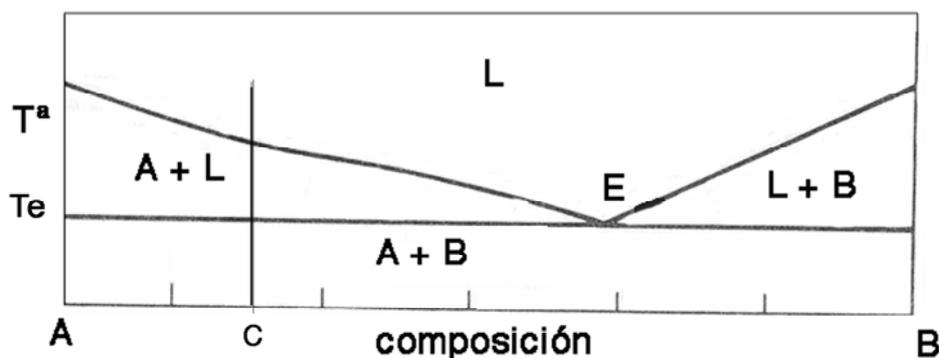
Figura 6-9: Análisis del compuesto CL₂ mediante DSC.

El primer proceso de calentamiento da lugar a una transición a 78°C, una segunda a 83°C y una tercera a 93°C aproximadamente. Las primeras bandas observadas, de intensidad pequeña, corresponden a unas transiciones que tienen asociado un valor bajo de entalpía (1,50 y -1,37 J/g), y que se pueden atribuir a transiciones cristal-cristal, en las que se produce una reorganización de las moléculas de la muestra entre dos o más fases cristalinas diferentes. Para la tercera transición, se

observa una banda ancha de intensidad elevada, con un valor de entalpía de 30,98 J/g, que supone la transición entre la última fase cristalina y la mesofase SmA. A temperaturas comprendidas entre 120°C y 185°C, se mantiene la mesofase esméctica A, pero a temperaturas más elevadas el compuesto comienza a descomponerse. Así, una vez se alcanza la mesofase, se inicia el proceso de enfriamiento, para evitar al máximo el proceso de descomposición. En el proceso de enfriamiento sólo se observa una banda ancha a 90°C que corresponde a la transición de la mesofase a la fase cristalina con un valor de entalpía de -25,4 J/g.

Una vez la muestra vuelve a la fase cristalina se procede al segundo calentamiento. En este proceso, se obtiene una transición entre dos fases cristalinas a 73,9°C ($\Delta H = 0,7$ J/g), otra más intensa y fina a 87,4°C y, una última ancha, a 95° aproximadamente. Estas dos últimas bandas se asocian a un proceso más complejo que la fusión (no se trata de un paso directo de sólido a cristal líquido). La complejidad de la transición se debe a que el paso de sólido a cristal líquido se produce a través de estados en las que coexisten sólido y cristal líquido. Por ello y por el aspecto de las bandas, se trata de la fusión de un sistema eutéctico. El primer pico correspondería a la temperatura eutéctica y el segundo a la transición entre la región de dos fases y la región de cristal líquido.

Todos estos datos experimentales cuadran bien con la hipótesis de que en estado sólido el complejo CL_2 pueda existir en dos formas cristalinas diferentes (dos fases distintas en estado sólido, A y B) y constituya un sistema eutéctico. A continuación se muestra el análisis de este supuesto sobre un diagrama de fases genérico.



Al calentar el sólido de composición genérica C, lo que ocurriría es lo siguiente: dado que se parte de un sólido constituido por dos fases A + B, cuando se sobrepasa la temperatura del eutéctico (T_e) se obtiene un sólido A y un líquido L. Este proceso ocurre a una temperatura dada T_e , y la transición en el DSC aparece relativamente estrecha. Al seguir subiendo la temperatura (dentro de la región de dos fases) seguimos teniendo sólido A + líquido L, pero además de la variación de la composición de L, la cantidad de líquido va a ir aumentando y la de sólido disminuyendo, hasta que tenemos todo como líquido cuando pasamos a la región líquida. Esta transformación se produce paulatinamente en un intervalo determinado de temperaturas y aparece en el DSC como una transición ancha.

Lo mismo ocurriría para cualquier composición comprendida entre E y B, con la diferencia que el sólido que aparecería en este caso sería B en vez de A.

En el punto E el sólido A+B pasaría directamente al líquido L con la misma composición que el sólido de partida y el proceso se produciría a la temperatura T_e de modo que, la transición en el DSC aparecería estrecha.

En la **tabla 6-1** se encuentran recogidos los datos de la transición completa (entalpías combinadas), considerando la entalpía de las dos bandas. En la bibliografía se ha descrito un sistema similar³⁰.

6-3-3- Estudio realizado para el compuesto CL_3

Al observar la muestra al microscopio, se detecta que a 25°C el compuesto se encuentra en la fase cristalina y que al aumentar la temperatura a 120°C, comienza a reblandecerse. A 150°C se obtiene un fluido con las mismas características descritas para CL_1 y CL_2 (estelas oleosas y zonas homeótropas) que muestran que el compuesto CL_3 presenta comportamiento de cristal líquido y que su mesofase es una esméctica A. Al seguir calentando, se observa que a 170°C la mesofase pasa a ser un líquido isotrópico. Este compuesto, al igual que CL_1 no se descompone y permite observar la mesofase cuando se enfría el líquido isotrópico (igual textura que en la **figura 6-6** de la página 184).

En la **figura 6-10**, se muestran los resultados del análisis de la muestra mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

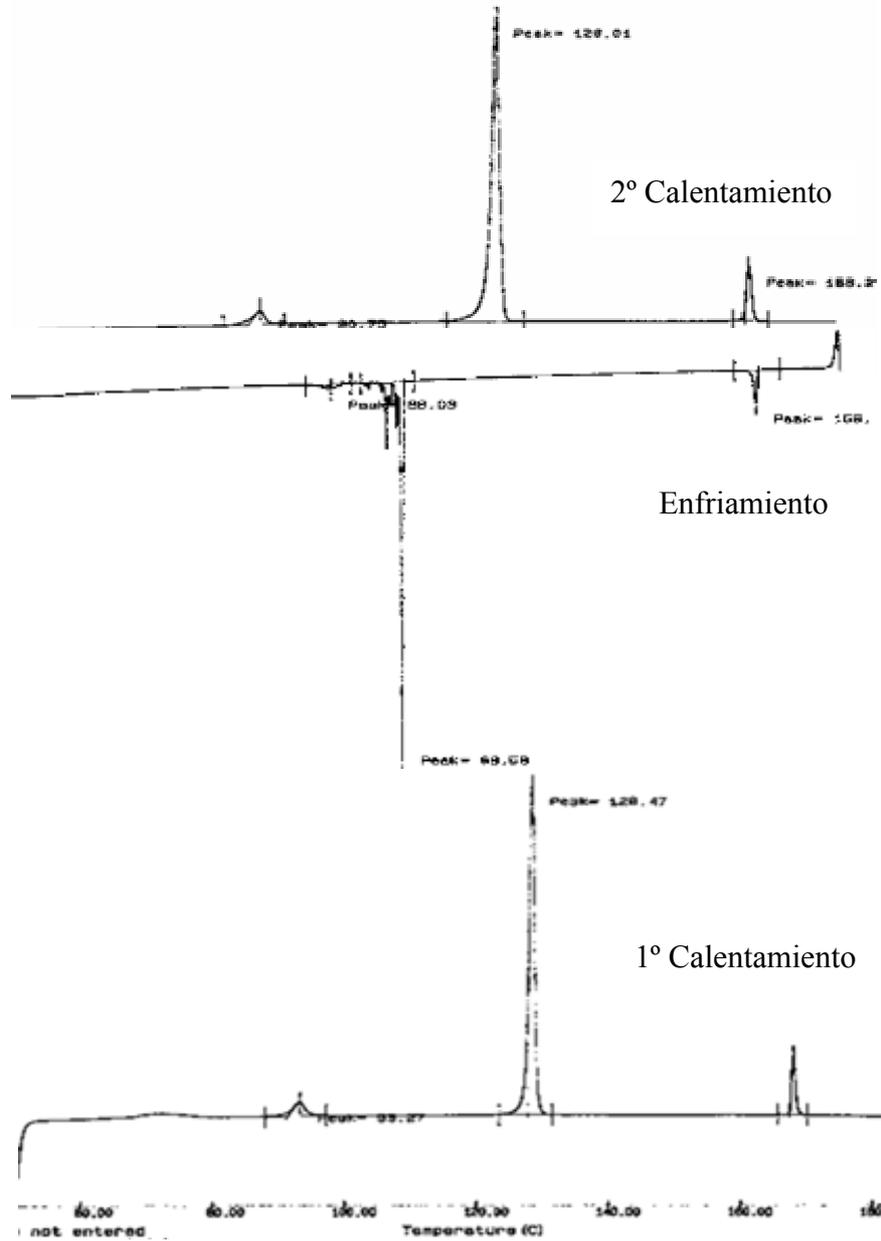


Figura 6-10: Análisis del compuesto CL₃ mediante DSC.

En el segundo calentamiento se observan tres señales a 90,7 °C, 128,0 °C y 168,2 °C con unas ΔH de 2,5 J/g, 34,0 J/g y 4,1 J/g respectivamente. Dado el bajo valor de entalpía de la primera transición, esta se asocia a una transición entre dos fases cristalinas diferentes. La segunda transición, con un valor de entalpía mayor, se asocia

al paso entre la última fase cristalina y la mesofase SmA, mientras que la última transición corresponde a la transición entre la mesofase y el líquido isotrópico.

En la **tabla 6-1** se resumen los datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los diferentes compuestos sintetizados comparados con el clorocompuesto de referencia [AuCl(C≡NC₆H₄O(O)CC₆H₄OC₁₀H₂₁)] (**CL₀**)³¹.

Compuesto	Transición ^a	Temperatura (°C) ^b	ΔH ^b (KJ/mol)
CL₀	C---SmF	132,2	18,3
	SmF---SmA	152,3	2,1
	SmA---I(des)	270 ^c	^d
CL₁	C---SmA	94,7	49,7
	SmA---I	101,2	1,4
CL₂	C---C'	73,9	0,7
	C'---SmA	87,4	18,7 ^e
	SmA---I(des)	215,0 ^c	^d
CL₃	C---C'	88,8	1,8
	C'---SmA	126,9	24,6
	SmA---I	167,5	3,0

Tabla 6-1: Datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos [AuR(C≡NC₆H₄O(O)CC₆H₄OC₁₀H₂₁)] (R = -Cl (**CL₀**), -C₅F₄N (**CL₁**), -C₆F₄py (**CL₂**), -C₆F₅ (**CL₃**)). ^a C, cristal; Sm, esméctica; I, líquido isotrópico. ^b Datos correspondientes al segundo ciclo DSC partiendo del cristal. Las temperaturas corresponden al comienzo de la señal. ^c Datos microscópicos. ^d La descomposición impide la medida. ^e Entalpía combinada. des, descomposición.

La presencia de los grupos perfluoroarilos en **CL₁**, **CL₂** y **CL₃** produce una mayor anchura molecular (si se considera la molécula como un cilindro) que en el **CL₀**, lo que provoca interacciones intermoleculares laterales de menor intensidad. En consecuencia, **CL₁**, **CL₂** y **CL₃** muestran temperaturas de transición más bajas, rangos mesogénicos cortos, a la vez que la fase SmA se encuentra favorecida.

A partir de la variación de las polarizabilidades, las temperaturas de fusión deberían disminuir en el orden **CL₂ > CL₃ > CL₁**; sin embargo, la gradación observada experimentalmente es **CL₃ > CL₁ > CL₂**. Una explicación para esta variación se puede encontrar en el hecho de que en los ligandos 4-perfluorofenilpiridina, el anillo perfluorofenilo no se encuentra en el mismo plano que la piridina^{32,33}. Esta disposición puede causar una reducción de las interacciones intermoleculares, y por tanto, una disminución de las temperaturas de fusión.

6-4- BIBLIOGRAFÍA

- 1- J. W. Goddby, G. W. Gray, *Handbook of liquid Crystals*, VCH, Weinheim, **1999**.
- 2- P. Espinet, *Gold Bull.*, **1999**, 32, 127.
- 3- D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.*, **1923**, 105, 211.
- 4- a) A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 375. b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, 117, 215.
- 5- a) M. J. Baena, J. Barberá, P. Espinet, A. Ezcurra, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1899. b) M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, G. Heppke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1201. c) M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 711.
- 6- a) J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, C.-D. Poon, *Chem. Commun.*, **1988**, 1439. b) R. Deschenaux, J.-L. Marendaz, *Chem. Commun.*, **1991**, 909. c) R. Deschenaux, J. Santiago, *J. Mater. Chem.*, **1993**, 3, 219.
- 7- a) J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, N. J. S. Salt, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.*, **1990**, 229. b) J. P. Rourke, F. Fanizzi, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3009.
- 8- a) T. Kaharu, H. Matusubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 145. b) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *Chem. Commun.*, **1984**, 3.
- 9- D. W. Bruce, E. Lalinde, P. Styring, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.*, **1986**, 581.
- 10- T. Kaharu, S. Takahashi, *Chem. Lett.*, **1992**, 1515.
- 11- T. Kaharu, T. Tanaka, M. Sawada, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 859.
- 12- a) S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, A. M. Levelut, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 19. b) S. W. Zhang, R. Ishii, S. Takahashi, *Organometallics*, **1997**, 16, 1349.
- 13- P. Alejos, S. Coco, P. Espinet, *New. J. Chem.*, **1995**, 19, 799.
- 14- S. Coco, C. Fernández-Mayordomo, S. Falagán, P. Espinet, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 350, 366.
- 15- E. Campillos, M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 349.

- 16- D. W. Bruce, S. C. Davis, D. A. Dummur, S. A. Hudson, P. M. Maitlis, P. Styring, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1992**, 215, 1.
- 17- H. Adams, N. A. Bailey, D. W. Bruce, S. A. Hudson, J. R. Marsden, *Liq. Cryst.*, **1994**, 16, 643.
- 18- D. W. Bruce, S. A. Hudson, *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4, 479.
- 19- A. B. Blake, J. R. Chipperfield, W. Hussain, R. Paschke, E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1125.
- 20- S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, A. M. Levelut, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 19.
- 21- R. Bayón, S. Coco, P. Espinet, C. Fernández-Mayordomo, J. M. Martín-Álvarez, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2329.
- 22- M. A. Guillevic, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.*, **2000**, 27, 153.
- 23- R. Usón, A. Laguna, *Organomet. Synth.*, **1986**, 3, 322.
- 24- M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 441.
- 25- R. Bayón, S. Coco, P. Espinet, C. Fernández-Mayordomo, J. M. Martín-Álvarez, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2329.
- 26- A. C. Sarapu, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 247.
- 27- a) G. Jia, R. J. Puddephat, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Organometallics*, **1993**, 12, 263.
 b) G. Jia, N. C. Payne, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1993**, 12, 4771. c) G. Jia, R. J. Puddephat, J. D. Scout, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Organometallics*, **1993**, 12, 3565.
- 28- S. K. Chastain, W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3717.
- 29- T. Kaharu, R. Ishii, T. Adachi, T. Yoshida, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 687.
- 30- B. Ballesteros, S. Coco, P. Espinet, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 2062
- 31- M. Ferrer, M. Mounir, L. Rodríguez, O. Rossell, S. Coco, P. Gomez-Sal, A. Martín, *J. Organomet. Chem.*, en prensa.
- 32- E. C. Constable, B. Karinki, A. Mahmood, *Polyhedron*, **2003**, 22, 687.
- 33- M. Ferrer, M. Mounir, O. Rossell. Manuscrito en preparación.

