

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA I**



**TESIS DOCTORAL**

**Materiales moleculares líquido cristalinos: comportamiento de fase y luminiscente de compuestos de coordinación basados en ligandos  $\beta$ -dicetona funcionalizados. Cristales líquidos iónicos. Conductividad**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

**María Jesús Pastor Alcañiz**

DIRECTORES

**Mercedes Cano Esquivel**  
**José Antonio Campo Santillana**

Madrid, 2018







**Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I**

**MATERIALES MOLECULARES LÍQUIDO CRISTALINOS:  
COMPORTAMIENTO DE FASE Y LUMINISCENTE DE  
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN BASADOS EN LIGANDOS  $\beta$ -  
DICETONA FUNCIONALIZADOS.  
CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS. CONDUCTIVIDAD**

MEMORIA DE INVESTIGACIÓN PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR POR LA  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID PRESENTADA POR

**María Jesús Pastor Alcañiz**

Directores:

Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel  
Dr. D. José Antonio Campo Santillana

**Madrid, 2017**





**Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I**

**MATERIALES MOLECULARES LÍQUIDO CRISTALINOS:  
COMPORTAMIENTO DE FASE Y LUMINISCENTE DE  
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN BASADOS EN LIGANDOS  $\beta$ -  
DICETONA FUNCIONALIZADOS.  
CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS. CONDUCTIVIDAD**

Memoria de investigación para optar al grado de doctor por la Universidad Complutense de Madrid presentada por Dña. María Jesús Pastor Alcañiz bajo la dirección de la Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel y el Dr. D. José Antonio Campo Santillana

Fdo. María Jesús Pastor Alcañiz

Fdo. Dra. Mercedes Cano Esquivel

Fdo. Dr. José Antonio Campo Santillana

**Madrid, 2017**



*A mis padres y a mi hermano*

*A Jose*



*“Queda prohibido no sonreír a los problemas,  
no luchar por lo que quieres,  
abandonarlo todo por miedo,  
no convertir en realidad tus sueños.”*

**Pablo Neruda**

*“El único lugar donde el éxito  
viene antes que el trabajo  
es en el diccionario”*

**Donald Kendall**



## **AGRADECIMIENTOS**

A lo largo de estos años, son muchas las personas e instituciones que han participado en este trabajo y a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han prestado de forma desinteresada. En primer lugar quiero agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad por su apoyo financiero, a través de una beca FPI (CTQ2011-25172), para la elaboración de este trabajo de investigación.

Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi agradecimiento a Mercedes Cano y José Antonio Campo, directores de esta tesis doctoral, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido durante estos años, tanto en el plano profesional como personal. Gracias por haber confiado en mí.

Quisiera dar las gracias a dos personas que, sin ser compañeras del día a día en el laboratorio pero sí miembros de nuestro grupo de investigación, han sido importantes para mí en estos años y lo seguirán siendo. A Charo Criado por ser como es, por estar siempre pendiente de todo, por las charlas que manteníamos las tardes que venía al laboratorio o al despacho que hemos compartido estos últimos meses así como por sus continuos detalles. A Paloma Ovejero, mujer trabajadora y un ejemplo a seguir. Por desgracia, no pude trabajar durante mucho tiempo a su lado porque pronto emprendió otro camino, pero el poco tiempo que coincidimos me demostró lo mucho que le gustaba la química y la investigación. Agradecerle su ayuda en el principio de mi andadura y también después a pesar de no compartir ya el mismo trabajo.

Gracias a los profesores y compañeros del departamento de Química Inorgánica I, por su ayuda en todo lo que he necesitado y su acogida cuando llegué al grupo de investigación. En especial a los de la segunda planta, Reyes, Emilio, M<sup>a</sup> Feli, Ana, M<sup>a</sup> Carmen, Ángel, Marina, Aurea, Rodri, Jose Luis, Santi, David y Carlos Otero, con los que he convivido durante estos cuatro años y que me han demostrado su apoyo e interés, sobre todo en esta última etapa tan difícil de escritura.

A los profesores Dr. Emilio Morán y Dr. José María Calbet por aceptarme en el Departamento de Química Inorgánica y en el Programa de Doctorado de Química Avanzada, respectivamente.

A todas las personas de los Centros de Ayuda a la Investigación (CAIs) de la Universidad Complutense, sin ellos no habría sido posible la realización de la caracterización estructural de los compuestos de este trabajo de investigación. Gracias a Elena, Lola y Ángel del Centro de Resonancia Magnética Nuclear, siempre dispuestos a ayudar y solucionar cualquier duda que me surgía. A Pilar y María José del Centro de Microanálisis Elemental. A Fernando Conde del Centro de Difracción de Rayos X, de la Facultad de Farmacia, por su amabilidad, eficiencia, simpatía y por conseguir medir muestras donde casi no se veía sólido en el vial o eran muy pegajosas... (¡tu peor pesadilla ya ha terminado la tesis!). A Cristina, Estefanía y Nour del CAI de Masas por haberme enseñado a interpretar los espectros de MALDI y querer ayudarme en las dificultades encontradas sobre todo al final de mi tesis. A Charo Torres, de la sección de monocristal, por su empeño en la selección de los cristales que he obtenido durante mi trabajo y la resolución de sus estructuras.

Al Prof. Dr. Santiago Romano, por ser la primera persona que me acogió en su laboratorio para la realización del proyecto de fin de carrera y del que aprendí muchas cosas en los comienzos de mi etapa investigadora.

No puedo olvidarme del Prof. Dr. Luis Sánchez con el que no he tenido la suerte de trabajar codo con codo pero que me ha guiado, ayudado y aconsejado desde que le conocí en 4º de carrera y hasta el día de hoy. No tengo palabras suficientes de agradecimiento para él y sólo espero que esta etapa que termino no suponga un final de nuestro vínculo a través de la química.

Quisiera dar las gracias también al Dr. Rainer Schmidt por permitirme colaborar con él para así ampliar mis conocimientos sobre física. He aprendido mucho sobre conductividad y ha sido un placer poder trabajar con alguien como él que lleva años en la investigación y que ha estado en Universidades de diferentes países con lo que conlleva el haber vivido tantas experiencias.

Igualmente agradecer al Prof. Dr. Carlos Lodeiro y a Adrián de la Universidad Nova de Lisboa por sus medidas y ayuda en la caracterización fotofísica sobre los compuestos estudiados durante mi tesis.

Al Prof. Dr. Duncan W. Bruce por su recibimiento en la Universidad de York para la realización de mi estancia doctoral.

Agradecerle también al Prof. Dr. Silverio Coco por su amabilidad durante el día que pasé en la Universidad de Valladolid y haberme ayudado en la identificación de las texturas de mis compuestos líquido cristalinos.

A todos los compañeros con los que he coincidido realizando nuestras tesis: Julia, Paco, Dani, Isa, Irma, Alberto Azor, Ángel, Aschraf, Maider, Álvaro, Alberto y Jesús. Todos sabemos que la investigación no es un camino fácil y más en la química que hay tantos altos y bajos, pero con gente así es mucho más fácil de sobrellevar.

Por otro lado a los chicos de proyecto que han pasado por nuestro laboratorio, a los que ha sido un placer ayudar y compartir horas de trabajo, como Soraya, Isabel, Víctor, Rubén, Marina, Marta y Guille.

A Nacho, la primera persona que conocí cuando llegué a este laboratorio en el verano de 2013... y parece que fue ayer. Desde el primer día, estuvo dispuesto a ayudarme y a enseñarme todo cuanto necesitara, por lo que siempre le estaré agradecida. Después de un tiempo, pasó a ser más que un compañero de trabajo y de cigarrillos en las escaleras. Ahora somos amigos que no se ven ni hablan muy a menudo pero sabemos que nos tenemos el uno al otro para lo que necesitemos. Y cómo no acordarme de Cristián, “el chico de grado”. A pesar de lo pesada que he sido diciéndole que es de grado, lo bueno que es el Cholo para que se leyera su libro, de utilizar su sitio mientras estaba de estancia para poner cosas del Atleti, de hacer que me acompañara cada día a fumar ya hiciera frío o calor, de regañarle porque llegaba tarde y tantas cosas más, ha sido un compañero como pocos hay. Agradecerle por las medidas de mis compuestos que hizo en Lisboa y por enseñarme prácticamente todo lo que sé de luminiscencia y también mucho de conductividad, pero sobre todo por haberme aguantado (sobre todo en esta recta final) y por todos los momentos de risas que hemos pasado. Y por último dar las gracias a mi Lore, una gran amiga, mi media naranja. Si me pongo a recordar todo lo vivido con ella, no tendría suficientes palabras para expresar lo que ha significado y significa en mi vida, casi como una hermana. Porque, como sucede en el matrimonio y con las amigas de verdad, ha estado en lo bueno y en lo malo y hemos llorado y reído juntas. Es una persona luchadora, trabajadora incansable (porque *el esfuerzo no se negocia*), que tiene las palabras adecuadas en el momento justo y siempre con sus detalles para sacarte una sonrisa. Sin ella, esto no habría sido lo mismo y sé que nos queda mucho por vivir juntas (iremos *partido a partido*). Gracias por todo.

A Isa y Laura, mis primeras “compis” de Universidad. Nos conocimos aquel 1 de octubre de 2003 y desde entonces, hayamos estado más cerca o más lejos, me han apoyado siempre. Gracias por todos los momentos compartidos, por haber estado a mi lado en los días buenos y no tan buenos, por las largas charlas, los viajes, las risas... por haberme aguantado estos últimos meses que han sido tan duros.

A las “Fátimas” (Fátima García y Fátima Aparicio), mis amigas orgánicas, un ejemplo a seguir por su dedicación a la investigación y de las que he aprendido mucho. Gracias por haberme animado y apoyado durante todos estos años, por vuestros consejos, por todos los momentos especiales y de “chocobajón” que hemos vivido.

A la gente de la Universidad de Ciudad Real, mis mancheg@s María, Cova, Txiqui, Cristina, Dani, Alberto, Fernando y Antonio, de los que guardo muy buenos recuerdos (muchos “ratejos”) y que han seguido a mi lado, animándonos mutuamente, a pesar de la distancia. Gracias también a Gema, Alicia y Jose: el destino hizo que después de Ciudad Real nuestros caminos se volvieran a cruzar en York y gracias a ellos mi estancia fue mucho más sencilla porque encontré un gran apoyo y unos buenos amigos.

Por otro lado quisiera agradecer a todos mis amig@s no químicos que han vivido conmigo la realización de esta tesis doctoral, con sus altos y bajos, escuchándome siempre que lo he necesitado: Bárbara, Javi, Yana, Estrella, Eloy, Bea, Rafa, María, Pablo, Mabel y Tuti. Gracias por el apoyo, cariño y amistad.

A mis “chaquis” y hojas tardías pero perennes, Sara y Marta, porque los cientos de kilómetros que nos separan no impiden que las haya sentido muy cerca en todo momento. Y a Pablo, el navarrico, porque siempre ha demostrado gran un interés por mi trabajo, leyéndose incluso mis publicaciones.

Gracias a mi amiga Isika porque en estos últimos meses tan duros para mí no ha pasado un solo día en que no recibiera una llamada o mensaje de ánimo y, aunque a veces ella también necesitaba que yo le preguntara por algo, nunca lo ha dicho y ha perdonado mi mala cabeza. Agradecerle por todo, no sólo por esta última etapa, sino por estar siempre, por ser como es, porque sabe hacer que los días malos lo sean menos. En definitiva, agradecerle por ofrecerme su amistad de manera incondicional. Y por supuesto gracias a Emilio, un gran amigo que siempre ha sabido sacarme una sonrisa.

Gracias a mi hermano y sobre todo a mis padres, sin ellos no habría llegado donde estoy ni a ser lo que soy. Recuerdo el primer año de carrera cuando dije que esto era demasiado para mí y que no podría con ello. Ellos no dudaron nunca y me animaron a continuar y así en tantos otros momentos de mi vida. Gracias por apoyarme en cada decisión importante que he tomado pero sobre todo por no dejar que me rinda nunca. Gracias por haberme hecho creer cada día que podía lograrlo, este trabajo va por vosotros. Os quiero!!!

Finalmente a Jose, mi compañero de vida, por hacerme feliz cada día de estos 11 años que llevamos compartiendo, por estar a mi lado de manera incondicional, en los buenos y malos momentos, animándome siempre a continuar. Gracias por aguantarme y por quererme tanto. Sin tu ayuda, paciencia y cariño no lo habría conseguido. Te quiero!!!







# ÍNDICE

<b>ABSTRACT.....</b>	<b>1</b>
• <b>Abstract.....</b>	<b>3</b>
• <b>Resumen.....</b>	<b>7</b>
• <b>Publicaciones.....</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Cristales líquidos.....</b>	<b>17</b>
1.1.1 Aspectos conceptuales.....	17
1.1.2 Historia y clasificación.....	17
1.1.3 Cristales líquidos termotrópicos. Clasificación.....	18
1.1.4 Técnicas de caracterización de los cristales líquidos termotrópicos.....	22
<b>1.2 Metalomesógenos.....</b>	<b>23</b>
<b>1.3 Cristales líquidos luminiscentes.....</b>	<b>24</b>
1.3.1 Metalomesógenos luminiscentes.....	25
1.3.2 Luminiscencia. Aspectos básicos.....	26
<b>1.4 Cristales líquidos iónicos.....</b>	<b>27</b>
1.4.1 Conductividad en ILCs.....	31
<b>1.5 Bibliografía.....</b>	<b>32</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>41</b>
<b>3. LIGANDOS <math>\beta</math>-DICETONA Y COMPLEJOS DICETONATO DE <math>\text{BF}_2</math> Y BISDICETONATO DE <math>\text{Cu(II)}</math>.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Introducción, antecedentes y objetivos.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 Compuestos <math>\beta</math>-dicetona alquinoxifenil sustituidos di- y tetracatenares.....</b>	<b>55</b>

3.2.1 Compuestos dicatenares 1-(4-alquiloxifenil)-3-(4-alquiloxifenil)-propano-1,3-diona, $D_{1,1}(n/m)$ .....	55
3.2.2 Compuestos tetracatenares 1-(3,5-dialquiloxifenil)-3-(3,5-dialquiloxifenil)-propano-1,3-diona, $D_{2,2}(n/m)$ .....	57
3.2.2.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos del tipo $D_{2,2}(n/m)$ por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja.....	58
3.2.2.2 Estudio térmico.....	61
<b>3.3 Complejos de difluoroboro con ligandos tetracatenares <math>\beta</math>-dicetonato 3,5-dialquiloxifenil sustituidos, <math>[BF_2]D_{2,2}(n/m)</math>.....</b>	<b>63</b>
3.3.1 Introducción, antecedentes y objetivos.....	63
3.3.2 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos de tipo $[BF_2]D_{2,2}(n/m)$ por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja.....	65
3.3.3 Estudio térmico.....	69
3.3.4 Estudio fotofísico de los complejos $[BF_2]D_{2,2}(n/m)$ .....	71
<b>3.4 Complejos bisdicetonato de Cu(II) con ligandos <math>\beta</math>-dicetonato di- y tetracatenares, <math>CuD_{2,2}(n/m)</math>.....</b>	<b>74</b>
3.4.1 Introducción, antecedentes y objetivos.....	74
3.4.2 Complejos bis-1-(3,5-dialquiloxifenil)-3-(3,5-dialquiloxifenil)-propano-1,3-dionato de cobre(II), $CuD_{2,2}(n/m)$ .....	76
3.4.2.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos de tipo $CuD_{2,2}(n/m)$ mediante espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas y magnetismo .....	76
3.4.2.2 Estudio térmico.....	79

3.4.3	Complejos bis-1-(4-alkiloxifenil)-3-(4-alkiloxifenil)-propano-1,3-dionato de cobre(II), $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ .....	81
3.4.3.1	Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos de tipo $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ mediante espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas y magnetismo.....	81
3.4.3.2	Estudio térmico y determinación del comportamiento cristal líquido.....	85
<b>3.5</b>	<b>Aspectos relevantes.....</b>	<b>92</b>
<b>3.6</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>93</b>
<b>4.</b>	<b>COMPLEJOS BASADOS EN LIGANDOS PIRIDIL-<math>\beta</math>-DICETONA MONO Y DICATENARES.....</b>	<b>97</b>
<b>4.1</b>	<b>Introducción, antecedentes y objetivos.....</b>	<b>99</b>
<b>4.2</b>	<b>Ligandos 2-piridil-<math>\beta</math>-dicetona mono/dicatenares (<math>L_{1a}/L_{1b}</math>) y 4-piridil-<math>\beta</math>-dicetona mono/dicatenares (<math>L_{2a}/L_{2b}</math>).....</b>	<b>105</b>
4.2.1	Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja.....	105
4.2.2	Estructuras cristalinas de los ligandos $L_{1a}$ 16 y $L_{1b}$ 12.....	112
4.2.3	Estudio térmico y determinación del comportamiento cristal líquido.....	120
4.2.4	Estudio fotofísico de los ligandos $L_{1b}$ , $L_{2a}$ y $L_{2b}$ .....	128
4.2.4.1	Caracterización fotofísica.....	128
4.2.4.2	Estudio de la capacidad sensora frente a iones metálicos.....	131
<b>4.3</b>	<b>Complejos de <math>\text{ZnCl}_2</math> con ligandos piridil-<math>\beta</math>-dicetona.....</b>	<b>135</b>
4.3.1	Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos por espectroscopías de resonancia magnética nuclear, infrarroja y espectrometría de masas.....	135
4.3.2	Estructura cristalina del compuesto $[\text{ZnCl}_2L_{1a}1]_2$ .....	142

4.3.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento cristal líquido.....	145
4.3.4 Estudio fotofísico de los complejos.....	153
<b>4.4 Complejos de PdCl<sub>2</sub> con ligandos piridil-β-dicetona.....</b>	<b>157</b>
4.4.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos por espectroscopías de resonancia magnética nuclear, infrarroja y espectrometría de masas.....	157
4.4.2 Estructura cristalina del compuesto PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 12) <sub>2</sub> .....	163
4.4.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento cristal líquido.....	165
<b>4.5 Complejos de Cu(II) con ligandos piridil-β-dicetona.....</b>	<b>174</b>
4.5.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos por espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas. Estudio magnético.....	174
4.5.2 Estudio térmico y determinación del comportamiento cristal líquido.....	183
<b>4.6 Aspectos relevantes.....</b>	<b>189</b>
<b>4.7 Bibliografía.....</b>	<b>192</b>
<b>5. CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS BASADOS EN SALES DE DICETONIL PIRIDINIO .....</b>	<b>197</b>
<b>5.1 Introducción, antecedentes y objetivos.....</b>	<b>199</b>
<b>5.2 Estudio sintético y caracterización estructural.....</b>	<b>202</b>
<b>5.3 Estructura cristalina del compuesto ReO<sub>4</sub>-12.....</b>	<b>210</b>
<b>5.4 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino.....</b>	<b>212</b>
<b>5.5 Estudio fotofísico.....</b>	<b>223</b>
5.5.1 Caracterización fotofísica.....	223
5.5.2 Estudio de la capacidad sensora frente a iones metálicos.....	227
<b>5.6 Conductividad y propiedades dieléctricas.....</b>	<b>228</b>
<b>5.7 Aspectos relevantes.....</b>	<b>232</b>

<b>5.8 Bibliografía.....</b>	<b>233</b>
<b>6. CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS BASADOS EN SALES DE PIRAZOLIO.....</b>	<b>237</b>
6.1 Introducción, antecedentes y objetivos.....	239
6.2 Estudio sintético y caracterización estructural.....	242
6.3 Estructura cristalina del compuesto $\text{ReO}_4\text{-4,4}$ .....	249
6.4 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino.....	254
6.5 Conductividad y propiedades dieléctricas.....	265
6.6 Aspectos relevantes.....	270
6.7 Bibliografía.....	271
<b>7. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>273</b>
7.1 Técnicas de caracterización.....	275
7.1.1 Técnicas generales de caracterización.....	275
7.1.2 Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades líquido-cristalinas.....	277
7.1.3 Técnicas de caracterización de las propiedades luminiscentes.....	277
7.1.4 Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades dieléctricas....	278
7.2 Preparación y caracterización de los compuestos.....	279
7.2.1 Preparación y caracterización de los compuestos 1-(3,5-dialquinoxifenil)-3-(3,5-dialquinoxifenil) propano-1,3-diona, $D_{2,2}(n/m)$ (1 – 6).....	279
7.2.2 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $[\text{BF}_2]_{2,2}(n/m)$ (7 – 12).....	282

7.2.3 Preparación y caracterización de los complejos de tipo $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$ (13 – 14).....	284
7.2.4 Preparación y caracterización de los complejos de tipo $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ (15 – 24).....	284
7.2.5 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $L_{1a}$ (25 – 28)...	286
7.2.6 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $L_{2a}$ (29 – 32)....	286
7.2.7 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $L_{1b}$ (33 – 36)...	288
7.2.8 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $L_{2b}$ (37 – 40)...	290
7.2.9 Preparación y caracterización de los complejos $[\text{ZnCl}_2L_{1a}]_2$ (41 – 44)....	292
7.2.10 Preparación y caracterización de los complejos $\text{ZnCl}_2(L_{2a})_2$ (45 - 48)...	293
7.2.11 Preparación y caracterización de los complejos $[\text{ZnCl}_2L_{1b}]_2$ (49 – 52)...	294
7.2.12 Preparación y caracterización de los complejos $\text{ZnCl}_2(L_{2b})_2$ (53 – 56)...	295
7.2.13 Preparación y caracterización de los complejos $\text{PdCl}_2(L_{1a})_2$ (57 – 60)...	297
7.2.14 Preparación y caracterización de los complejos $\text{PdCl}_2(L_{2a})_2$ (61 – 64)...	298
7.2.15 Preparación y caracterización de los complejos $\text{PdCl}_2(L_{1b})_2$ (65 – 68)...	299
7.2.16 Preparación y caracterización de los complejos $\text{PdCl}_2(L_{2b})_2$ (69 – 72)...	300
7.2.17 Preparación y caracterización de los complejos $\text{Cu}(L^*_{1a})_2$ (73 – 76).....	302
7.2.18 Preparación y caracterización de los complejos $\text{CuCl}_2(L_{2a})_2$ (77 – 80)...	303
7.2.19 Preparación y caracterización de los complejos $\text{Cu}(L^*_{1b})_2$ (81 – 84)...	304
7.2.20 Preparación y caracterización de los complejos $\text{Cu}(L^*_{2b})_2$ (85 – 88)...	305
7.2.21 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo $[\text{HOO}^{\text{R}(n)\text{pyH}}][\text{A}]$ ( $\text{A} = \text{BF}_4^-$ , $\text{ReO}_4^-$ , $\text{OTf}$ , $\text{NO}_3^-$ ) (89 – 104).....	306
7.2.22 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo $[\text{HOO}^{\text{R}(n)\text{pyH}}]_2[\text{CuCl}_4]$ (105 – 106).....	311
7.2.23 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}][\text{Cl}]$ (107 – 111).....	311

7.2.24 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo [H <sub>2</sub> Pz <sup>R(n)R(m)</sup> ][BF <sub>4</sub> ], [H <sub>2</sub> Pz <sup>R(n)R(m)</sup> ][ReO <sub>4</sub> ], [H <sub>2</sub> Pz <sup>R(n)R(m)</sup> ][OTf] y [H <sub>2</sub> Pz <sup>R(n)R(m)</sup> ][PTS] (112 – 129).....	313
<b>7.3 Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas resueltas por difracción de rayos X de monocristal.....</b>	<b>318</b>
<b>7.4 Bibliografía.....</b>	<b>322</b>
<b>8. CONCLUSIONS.....</b>	<b>323</b>
• <b>Conclusions.....</b>	<b>325</b>
• <b>Conclusiones.....</b>	<b>331</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>339</b>
<b>Listado de abreviaturas y símbolos.....</b>	<b>341</b>
<b>Relación de compuestos descritos en el trabajo.....</b>	<b>342</b>



# **ABSTRACT**



## ABSTRACT

There is currently a great interest for the consecution of molecular materials with additional functionalities for their application in emerging technologies. In particular, materials exhibiting liquid crystal properties are of great importance, because they occur in many fields of daily life, both technological such as television screens, computers, calculators and watches, or others as in detergents, cosmetics or thermometers. In this context of applicability, luminescent liquid crystals, which combine mesomorphic and photophysical properties, are very attractive for optoelectronic applications, where they are used as a light source in liquid crystal devices (LCDs) and in three-dimensional image systems, among others. On the other hand, ionic liquid crystals are also interesting due to their simple structure constituted by cations and anions, and the combination of the characteristic mesomorphic and ionic properties of the liquid crystals and ionic liquids, respectively, which give them interesting features for applications in molecular electronics, batteries, solar cells or solvents in chemical reactions,

By considering these aspects, the main objectives of this research work are focused on the consecution of new molecular materials with liquid crystal properties that also combine other additional functionalities. So, luminescent metalomesogens and ionic liquid crystals, which are based on coordination compounds or organic/inorganic hybrid species, respectively, are the materials studied in this work. The influence of different factors that contribute to a suitable molecular design to obtain mesomorphic and luminescent properties is analyzed in the first case, whereas in the second one it is considered the influence of the constituent parts of the salt in the mesomorphic properties and in the conductivity. The design of novel species with optimized liquid crystal behaviour, which have additional properties as luminescence or conductivity, constitutes one of the current research challenges.

Firstly, we propose the analysis of the influence that the position and different length of flexible alkyl chains located in the periphery of the 1,3-diaryl- $\beta$ -diketonate ligands have on the mesomorphic and luminescent behaviour of  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -diketonate compounds. The new derivatives containing alkyloxy chains located at the 3 and 5 positions of the benzene rings were luminescent but they do not exhibit mesomorphism.

It is also proposed to establish the effect that the length and number of chains located on the periphery on 1,3-diaryl- $\beta$ -diketonate ligands has on the liquid crystal properties of

bis( $\beta$ -diketonate)copper(II) complexes for achieving discotic mesophases. The results indicate a greater influence of the position of the alkyl chains than of the number. Thus, the new complexes supporting dicatenar ligands, with the chains located at the 4-position of the benzene ring, show liquid crystal properties, exhibiting lamellar columnar mesophases, at difference of the non-mesomorphic behaviour shown by the related derivatives containing tetracatenar ligands (with the chains located at the 3- and 5-positions of the benzene ring).

As an extension, it has been also considered to modify the polarity and the number of coordinative positions in  $\beta$ -diketone ligands by introducing a pyridine substituent at the 1(3)-position and maintaining alkyl chain/s on the phenyl substituent located at the 3(1)-position. So, several variables have been analyzed, such as the position of the N atom on the pyridine ring and the presence of one or two peripheral alkyl chains supported on an alkyloxyphenyl substituent on the diketone. All new  $\beta$ -diketones are luminescent and have sensorial activity towards  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions. However, only the dicatenar diketones show mesomorphic behaviour, exhibiting lamellar columnar mesophases. Their coordination has been analyzed to different metallic fragments such as  $ZnCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $CuCl_2$ . This study has allowed obtaining compounds with the ligand to be coordinated in different forms: neutral as N-monodentate or N,O-bidentate, and anionic as O,O-bidentate diketonate. The mesomorphic properties of the new complexes are clearly depending on the metal and ligand used (number of chains in the periphery and to a lesser extent the position of the nitrogen atom).

A second objective of the thesis is a contribution to the knowledge of new ionic liquid crystal materials, with a particular interest in determining, not only their structural characteristics and mesomorphic behaviour, but also in providing new perspectives of application through the study of their conductivity. In this sense, two types of ionic salts have been synthesized and characterized: the first one containing  $\beta$ -diketonilpyridinium cations and the second with pyrazolium cations. Both types of salts have been isolated with anions of different shape and nature, which have been chosen for analyzing their influence on the mesomorphism and ionic conductivity. In general terms, they exhibit smectic mesophases and the melting temperatures are clearly dependent on the counterion (within each series with the same cation). The study of the conductivity in selected examples reveals that the ionic transport within the material exponentially increases by the presence of a mesophase.

Finally, it is highlighted the strategically design of new  $\beta$ -diketone ligands to optimize the mesomorphic and / or luminescent properties, both in the derivatives themselves and in compounds obtained from their coordination to different metal fragments. In addition, the design of new ionic liquid crystals derived from organic diketonylpyridinium or pyrazolium cations and anions of different nature has contributed to achieve melting temperatures of 80 ° C in some cases and also ionic conductivity in the mesophase. In conclusion, the work presented herein constitutes an interesting contribution to the knowledge of luminescent metallomesogens and ionic liquid crystals.



## **RESUMEN**



## **RESUMEN**

Hay actualmente un gran interés en la consecución de materiales moleculares, con funcionalidades añadidas para su aplicación en tecnologías emergentes. En particular, los materiales líquido-cristalinos son de gran importancia debido a que están presentes en multitud de campos de la vida cotidiana, tecnológicos como pantallas de televisión, ordenadores, calculadoras y relojes, o en otros tan dispares como detergentes, cosméticos o termómetros de temperatura. En este contexto de aplicabilidad, los cristales líquidos luminiscentes, que combinan propiedades mesomórficas y fotofísicas, resultan muy atractivos, ya que pueden utilizarse para aplicaciones optoelectrónicas, por ejemplo, como fuente de luz en dispositivos cristal líquido (LCDs) y en sistemas de imágenes tridimensionales, entre otras. Por otra parte, los cristales líquidos iónicos son también interesantes debido a su sencilla estructura, compuestos de cationes y aniones, y a la combinación de las propiedades mesogénicas, de los cristales líquidos, e iónicas, de los líquidos iónicos, lo que les confiere características útiles para distintas aplicaciones en electrónica molecular, baterías, células solares o como disolventes en reacciones químicas, materiales electrocrómicos, etc. El diseño de nuevas especies con propiedades optimizadas cristal líquido y que presenten otras adicionales como luminiscencia, conductividad, etc., constituye uno de los retos actuales de investigación.

Bajo estas premisas, el objetivo principal desarrollado en este trabajo de investigación se ha dirigido a la obtención de nuevos materiales moleculares con propiedades cristal líquido que combinaran funcionalidades adicionales, como son los metalomesógenos luminiscentes o los cristales líquidos iónicos, basados en compuestos de coordinación o especies híbridas orgánicas/inorgánicas, respectivamente. En el primer caso, se trata de determinar la influencia de diferentes factores que contribuyan a un diseño molecular adecuado para obtener ambas funcionalidades, mientras que en el segundo tipo de compuestos se analiza la influencia que tienen las partes constituyentes de la sal en las propiedades mesomórficas y en la conductividad.

En base a resultados previos obtenidos en complejos  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato, de probada naturaleza líquido-cristalina y luminiscente, se evalúa la influencia que la posición y asimetría en longitud de las cadenas alquílicas flexibles situadas en la periferia de ligandos de tipo  $\beta$ -dicetona tienen en el comportamiento mesomórfico y luminiscente de este tipo de compuestos. Así, los nuevos complejos con cadenas alifáticas situadas en las posiciones 3

y 5 de los anillos bencénicos presentan comportamiento luminiscente aunque no exhiben mesomorfismo.

Se plantea también establecer la influencia de variables introducidas en ligandos  $\beta$ -dicetonato sobre las propiedades líquido-cristalinas de complejos bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II) a efectos de lograr mesofases discóticas. Los resultados obtenidos indican que la posición de las cadenas alifáticas en la periferia del ligando  $\beta$ -dicetonato es más determinante que el número de las mismas. Así, los nuevos compuestos del tipo bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II) conteniendo ligandos dicatenares, con las cadenas situadas en posición 4 de los anillos bencénicos sustituyentes, muestran comportamiento mesomórfico exhibiendo mesofases columnares lamelares, mientras que las especies relacionadas tetracatenares, con cadenas en posiciones 3 y 5 de los anillos bencénicos, no presentan propiedades cristal líquido.

Como extensión, se propone analizar el efecto que produce la modificación de diferentes variables en los ligandos  $\beta$ -dicetona en las propiedades mesomórficas de los mismos y de sus compuestos de coordinación. En este sentido, se considera la introducción de un sustituyente piridina en posición 1(3) de la  $\beta$ -dicetona, manteniendo cadena/s alquílica/s en el sustituyente fenilo en posición 3(1), con objeto de modificar la polaridad molecular así como añadir nuevas posiciones de coordinación. En concreto, se estudia la influencia de la posición del átomo de N en el anillo piridina y la presencia de una o dos cadenas alquílicas periféricas soportadas en un sustituyente alquinoxifenil de la dicetona. Todas las nuevas  $\beta$ -dicetonas son luminiscentes y presentan actividad sensora, evaluada frente a la adición de iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , independientemente de la posición del N piridínico y del número y longitud de cadenas alquílicas presentes en el sustituyente alquinoxifenil. Sin embargo, solamente las dicetonas dicatenares muestran comportamiento mesomórfico, exhibiendo mesofases columnares lamelares. Las reacciones de las especies piridil- $\beta$ -dicetonas frente a fragmentos metálicos como  $ZnCl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $CuCl_2$  dan lugar a compuestos con el ligando coordinado de diferente forma: neutra, como  $\beta$ -dicetona N-monodentada o N,O-bidentada, y aniónica como  $\beta$ -dicetonato O,O-bidentado. Las propiedades mesomórficas de los nuevos compuestos resultan ser claramente dependientes del metal y ligando utilizado, influyendo en este caso el número y longitud de las cadenas alquílicas existentes en la periferia y en menor medida la posición del átomo de N piridínico.

El segundo objetivo de la tesis constituye una contribución al conocimiento de nuevos materiales cristales líquidos iónicos, con especial interés en determinar, no solamente sus características estructurales y comportamiento mesomórfico, sino también aportar nuevas perspectivas de aplicación a través del estudio de su conductividad. En esta línea, se preparan y caracterizan dos tipos de sales iónicas: las primeras contienen cationes  $\beta$ -dicetonilpiridinio y las segundas cationes pirazolio. En ambos casos, se escogen aniones de distinta forma y naturaleza para analizar su influencia tanto en el mesomorfismo como en la conductividad iónica. En general, exhiben mesofases esmécticas, con temperaturas de fusión que son dependientes del contraión (dentro de cada serie con el mismo catión). El estudio de la conductividad, en ejemplos seleccionados, revela que la presencia de una mesofase aumenta de forma exponencial el transporte iónico dentro del material.

Por último, se destaca el diseño de nuevos ligandos  $\beta$ -dicetona para optimizar las propiedades mesomórficas y/o luminiscentes tanto en los propios derivados como en sus compuestos de coordinación. Se resalta también la obtención de cristales líquidos iónicos derivados de cationes orgánicos dicetonilpiridinio o pirazolio y aniones de diferente naturaleza, que muestran temperaturas de fusión de 80 °C en algunos casos y conductividad iónica en el estado cristal líquido. En conclusión, el trabajo presentado constituye un avance en el conocimiento de metalomesógenos luminiscentes y en cristales líquidos iónicos.



## PUBLICACIONES

### **Diketonylpyridinium Cations as a Support of New Ionic Liquid Crystals and Ion-Conductive Materials: Analysis of Counter-Ion Effects**

María Jesús Pastor, Cristián Cuerva, José A. Campo, Rainer Schmidt, María Rosario Torres and Mercedes Cano

*Materials* **2016**, *9*(5), 360

**Abstract:** Ionic liquid crystals (ILCs) allow the combination of the high ionic conductivity of ionic liquids (ILs) with the supramolecular organization of liquid crystals (LCs). ILCs salts were obtained by the assembly of long-chained diketonylpyridinium cations of the type  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}]^+$  and  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$  counter-ions. We have studied the thermal behavior of five series of compounds by differential scanning calorimetry (DSC) and hot stage polarized light optical microscopy (POM). All materials show thermotropic mesomorphism as well as crystalline polymorphism. X-ray diffraction of the  $[\text{HOO}^{\text{R}(12)\text{pyH}}][\text{ReO}_4^-]$  crystal reveals a layered structure with alternating polar and apolar sublayers. The mesophases also exhibit a lamellar arrangement detected by variable temperature powder X-ray diffraction. The  $\text{CuCl}_4^{2-}$  salts exhibit the best LC properties followed by the  $\text{ReO}_4^-$  ones due to low melting temperature and wide range of existence. The conductivity was probed for the mesophases in one species each from the  $\text{ReO}_4^-$ , and  $\text{CuCl}_4^{2-}$  families, and for the solid phase in one of the non-mesomorphic  $\text{Cl}^-$  salts. The highest ionic conductivity was found for the smectic mesophase of the  $\text{ReO}_4^-$  containing salt, whereas the solid phases of all salts were dominated by electronic contributions. The ionic conductivity may be favored by the mesophase lamellar structure.

### **4-Aryl-3,5-bis(arylethynyl)aryl-4H-1,2,4-triazoles: Multitasking Skeleton as a Self-Assembling Unit**

M. Jesús Pastor, Iván Torres, Cristina Cebrián, José Ramón Carrillo, Ángel Díaz-Ortiz, Emilio Matesanz, Julia Buendía, Fátima García, Joaquín Barberá, Pilar Prieto and Luis Sánchez

*Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1795

**Abstract:** The synthesis of a series of 4-aryl-3,5-bis(arylethynyl) aryl-4H-1,2,4-triazoles derivatives is reported and the influence exerted by peripheral substitution on the morphology of the aggregates generated from these 1,2,4-triazoles is investigated by SEM imaging. The presence of paraffinic side chains results in long fibrillar supramolecular structures, but unsubstituted triazoles self-assemble into thinner ribbons and needle-like aggregates. The crystals obtained from methoxy-substituted triazoles have been utilised to elaborate a model that helps to justify aggregation of the investigated 1,2,4-triazoles, in which the operation of arrays of C – H  $\cdots$   $\pi$  non-covalent interactions plays a significant role. The results presented herein demonstrate the ability of simple molecules to behave as multitasking scaffolds with different properties, depending on peripheral substitution. Thus, although 1,2,4-triazoles without long paraffinic side chains exhibit optical waveguiding behaviour, triazoles endowed with peripheral paraffinic side chains exhibit hexagonal columnar mesomorphism.

### **New pyrazolium salts as a support of ionic liquid crystals and ionic conductors**

María Jesús Pastor, Ignacio Sánchez, José A. Campo, Rainer Schmidt, María Rosario Torres and Mercedes Cano

*Materials* 2017, enviado para su publicación

### **Designing pyridyl-alkyloxyphenyl- $\beta$ -diketone Zn(II) complexes with liquid crystal and luminescence properties on the basis of lateral substitution and N-pyridyl position**

María Jesús Pastor, Cristián Cuerva, Adrián Fernández-Lodeiro, José A. Campo, , María Rosario Torres and Mercedes Cano

*Dyes Pigments* 2017, enviado para su publicación

**CAPÍTULO 1:**  
**INTRODUCCIÓN**



## 1.1 Cristales Líquidos

### 1.1.1 Aspectos conceptuales

El estado cristal líquido, o “*liquid crystal*” (LC) en la terminología inglesa, es un estado de la materia que tiene lugar entre el estado sólido y la fase líquida<sup>1</sup> y es por tanto también definido como mesofase, del griego “*mesos*” (intermedio). Los compuestos que presentan comportamiento LC o mesomórfico se denominan mesógenos. Grupos mesogénicos son fragmentos moleculares que pueden ser introducidos en una estructura para inducir comportamiento LC. Tales grupos contienen, a menudo, anillos aromáticos. En una mesofase, el alto orden característico de los sólidos cristalinos se pierde parcialmente, lo que da a las moléculas un cierto grado de movilidad y, por tanto, hace al material fluido o plástico. Recientemente, Tschierske ha definido el estado cristal líquido como un estado condensado de la materia en el cual existe orden orientacional y/o posicional a largo alcance en al menos una dirección, sin que las moléculas individuales presenten una posición fija<sup>2</sup>. El orden orientacional significa que las moléculas se alinean de forma cuasi-paralelas entre ellas para minimizar el volumen ocupado y maximizar las interacciones intermoleculares atractivas. Esto contrasta con el desorden orientacional y posicional del estado líquido (figura 1.1).

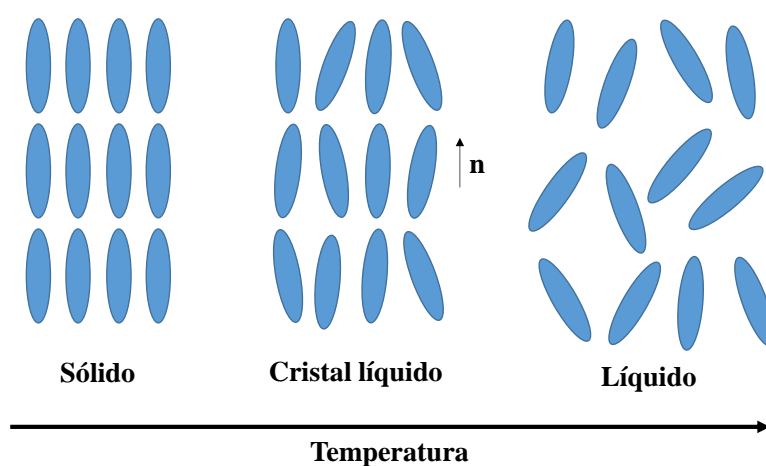


Figura 1.1. Relación de la fase líquido-cristalina con las fases sólida y líquida

### 1.1.2 Historia y clasificación

A finales del siglo XIX (1888), el botánico austriaco Friedrich Reinitzer descubrió el estado cristal líquido<sup>3</sup>. Al calentar una muestra de benzoato de colesterilo observó que, en primer lugar, aparecía un líquido turbio a 145 °C y, a continuación, un líquido transparente a 178 °C. Este hecho lo relacionó con la presencia de isómeros, que intentó separar, pero

sin éxito. Entonces decidió contactar con el Profesor Otto Lehmann, famoso investigador alemán en el estudio de cristales, al que le remitió la muestra para su estudio. Un año después, Lehmann definió al líquido turbio como un nuevo estado de agregación de la materia y lo designó con el nombre de cristal líquido.

Los cristales líquidos pueden clasificarse en termotrópicos y liotrópicos. En los primeros, la fase LC se obtiene por efecto de la temperatura, al calentar el sólido. A la temperatura de fusión ( $T_F$ ), el movimiento térmico de las moléculas aumenta hasta el punto de que el material pasa de la fase sólida a la mesofase. Esto puede suceder incluso por debajo de temperatura ambiente. El calentamiento sucesivo de la fase LC puede generar la formación de otras mesofases (polimorfismo líquido-cristalino) o la transformación en el líquido isótropo ( $T_C$ , temperatura de *clearing* o aclaramiento). Cuando la formación de la mesofase se detecta tanto en el enfriamiento como en el calentamiento, la fase es termodinámicamente estable y se denomina enantiotrópica. Sin embargo, si solo aparece en el enfriamiento, se llama monotrópica.

En cambio, los cristales líquidos liotrópicos se originan a partir de la adición de un disolvente a la fase sólida, el cual tiene un efecto destructivo en la red cristalina. Normalmente, los LC liotrópicos están constituidos por moléculas anfifílicas.

Existen compuestos que muestran ambos comportamientos, mesomorfismo termotrópico y liotrópico, que se denominan cristales líquidos anfotrópicos.

En el trabajo de esta tesis, se han estudiado compuestos LC termotrópicos por lo que a continuación se hace referencia a su clasificación dado que los términos que aparecen en ella serán comúnmente utilizados en el transcurso de esta memoria.

### 1.1.3 Cristales líquidos termotrópicos. Clasificación

Una clasificación muy común de los LCs termotrópicos se basa en la forma anisométrica de las moléculas mesogénicas constituyentes, aunque se debe destacar que los tipos de mesofases deberían, en principio, ser descritos y distinguidos por su simetría (la cual gobierna sus propiedades físicas) más que por la forma de los componentes individuales<sup>4</sup>.

Los cristales líquidos convencionales a menudo tienen forma de varilla/*rod-like* (mesógenos calamíticos) o de disco/*disk-like* (mesógenos discóticos). En ambos casos, las moléculas pueden ser descritas como cilindros, constituidos por una entidad rígida equipada con segmentos flexibles periféricos, con un alto grado de anisotropía estructural.

Además, ambos tipos de mesógenos son capaces de formar fases nemáticas, las cuales muestran únicamente orden orientacional. Por otro lado, cabe la posibilidad de que estos componentes sufran un apilamiento molecular, que lleva a la formación de capas o columnas. De este modo, se forman las mesofases esmécticas y columnares, respectivamente. Ambas presentan orden posicional a largo alcance en, al menos, una dirección, además de orden orientacional.

La formación de las mesofases líquido-cristalinas se origina gracias a la auto-organización de las moléculas mesogénicas, la cual está dirigida por diferentes tipos de interacciones intermoleculares. Al incrementar la temperatura, la movilidad molecular aumenta y, como consecuencia, las interacciones débiles se rompen mientras que las fuertes se mantienen. En este proceso de auto-organización, la nanosegregación (o microsegregación), causada por diferencias dentro de las moléculas mesomórficas, juega un papel muy importante<sup>5-13</sup>. Muchos mesógenos tienen una estructura molecular que consiste en, al menos, dos partes estructural y/o químicamente incompatibles. Un ejemplo es la incompatibilidad entre parte hidrofóbica e hidrofílica. Las regiones compatibles interactúan una con otra en la mesofase, mientras que los segmentos moleculares incompatibles se segregan en distintos sub-espacios, originando una segregación de la microfase<sup>9</sup>. Sin embargo, en las mesofases nemáticas, estas fuerzas conductoras no se aplican, sino que las fases son estabilizadas por fuerzas de dispersión anisotrópicas que resultan de la anisometría de las moléculas constituyentes, las cuales facilitan el denso empaquetamiento molecular.

Dependiendo del grado de diferencia química y/o estructural y de las dimensiones de los bloques moleculares constituyentes, la nanosegregación puede ocurrir dando lugar a agregados lamelares (mesofase esméctica, Sm) o columnares (mesofase columnar, Col).

En los últimos años, debido al interés de obtener nuevas estructuras y mejores propiedades, se han descubierto nuevas formas moleculares útiles para lograr mesofases LC. De esta forma, y bajo los mismos criterios de construcción utilizados en las convencionales mesofases lamelares y columnares, los nuevos sistemas incluyen mesógenos *bowlicos*<sup>14</sup> (con forma de cuenco), banana o *bênt-core*<sup>15</sup>, así como forma de T<sup>16</sup>, H<sup>17</sup>, U<sup>18</sup> o dendrítica<sup>19</sup>, entre otras. En muchos casos, sucede que las moléculas individuales no coinciden con estos criterios, pero son capaces de agregarse en unidades que sí los cumplan<sup>20-25</sup>.

- Mesógenos calamíticos

Los mesógenos calamíticos son moléculas de tipo varilla (*rod-like*) que poseen una determinada rigidez en su *core* central. Los grupos terminales se encuentran unidos a la parte central y son cadenas flexibles (responsables de la movilidad molecular en la mesofase) y grupos polares.

La **fase nemática (N)** es la menos ordenada y se forma cuando los mesógenos alinean su eje molecular primario a lo largo de una dirección común definida por un vector director  $n$  (figura 1.2a). Esto da lugar a un orden a largo alcance orientacional unidimensional con total simetría rotacional alrededor de  $n$ , pero sin ningún orden posicional/traslacional a largo alcance.

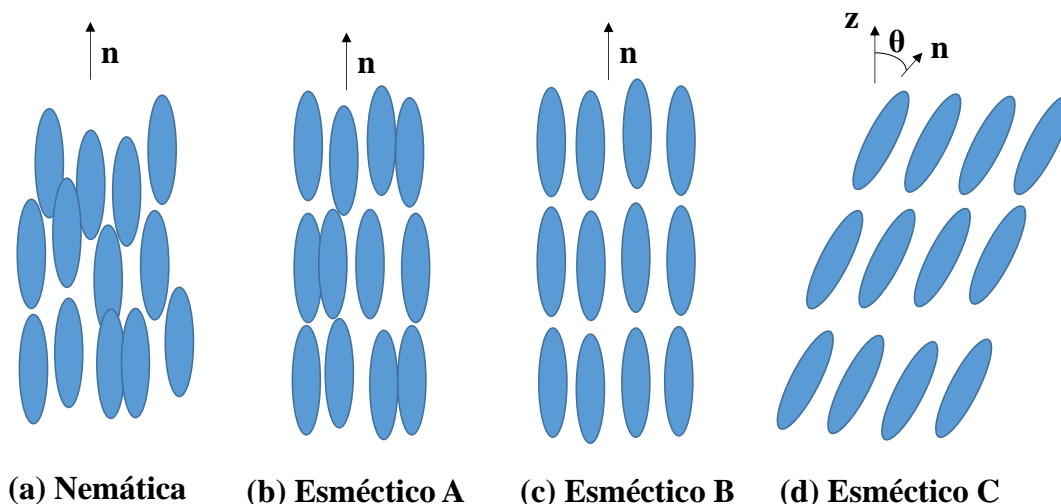
Las **mesofases esmécticas o lamelares (Sm)** se caracterizan por un empaquetamiento periódico unidimensional de capas formadas por moléculas LC o agregados supramoleculares, es decir, poseen un orden posicional a diferencia de las fases nemáticas. El espesor de las capas se denomina periodicidad de la capa  $d$ . La formación de las capas esmécticas está fuertemente dirigida por la nanosegregación<sup>10,13</sup>.

Existen distintos tipos de fases esmécticas (figura 1.2) que se diferencian en la orientación del vector director respecto a la dirección normal a las capas, así como por el orden posicional de la molécula dentro de éstas.

La mesofase esméctica A (SmA) (figura 1.2b) es la menos ordenada. Las moléculas de las capas se colocan paralelas entre sí y el vector director  $n$  es paralelo a la dirección normal de las capas.

En la fase esméctica C (SmC) (figura 1.2d), las moléculas están giradas un cierto ángulo, denominado *tilt* ( $\theta$ ), con respecto a la normal de las capas.

Una fase esméctica B (SmB) (figura 1.2c) tiene una menor entropía y mayor viscosidad que las mesofases SmA y SmC. Se parece a la fase SmA, pero muestra un orden adicional de las moléculas dentro de las capas esmécticas.



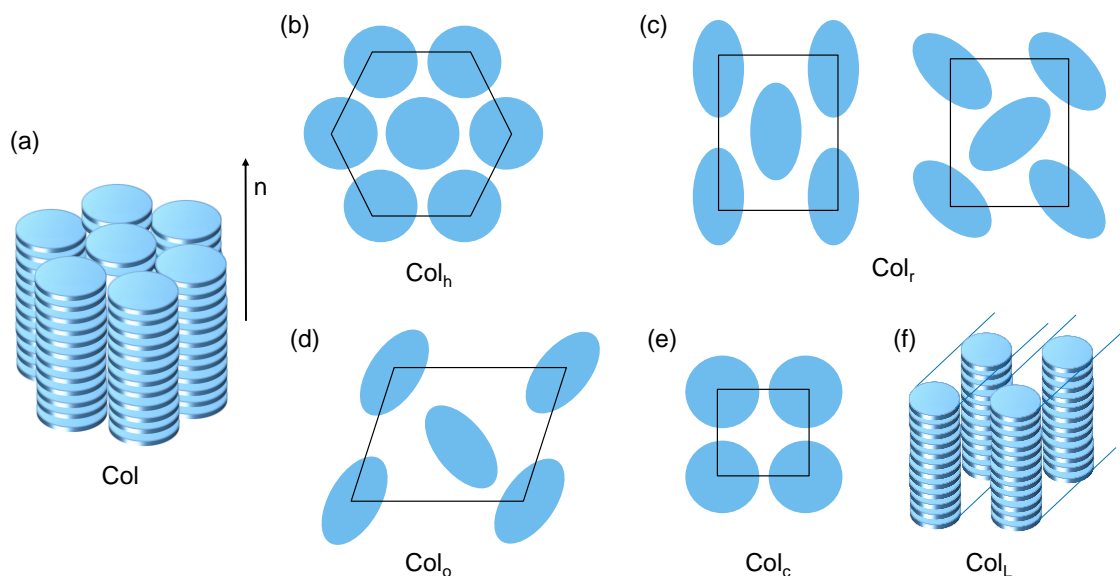
**Figura 1.2.** Representación de las principales fases de LC termotrópicas obtenidas a partir de moléculas tipo *rod-like*: nemática (a), esméctica A (b), esméctica B (c) y esméctica C (d)

- Mesógenos discóticos

Los mesógenos discóticos poseen una estructura molecular en forma de disco. En general, consisten en un *core* más o menos rígido (normalmente aromático) rodeado por al menos tres cadenas flexibles que componen la región “blanda”.

La misma estructura formada en los mesógenos calamíticos, con orden orientacional pero no posicional/translacional, puede darse en mesógenos discóticos, cuando alinean sus ejes cortos principales a lo largo del vector director  $n$  para producir la fase discótica nemática ( $N_D$ )<sup>26</sup>. También es posible que los mesógenos discóticos se apilen en columnas unidimensionales, las cuales tienden a alinearse paralelas entre sí. Las columnas se pueden formar por interacciones de transferencia de carga entre un electrodonador y un electroaceptor, o vía interacciones electrostáticas fuertes entre cationes y aniones. Si la diferencia entre las longitudes o volúmenes de las cadenas laterales es suficientemente grande, la disposición de las columnas en una red bidimensional se altera.

Los diferentes tipos de fases columnares (figura 1.3) se distinguen por la simetría de la red bidimensional, es decir, hexagonal, rectangular, oblicua o cuadrada, y por su orden intermolecular. Estas fases son difíciles de distinguir en el microscopio de luz polarizada, por lo que normalmente es necesario realizar estudios de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable para su identificación.



**Figura 1.3.** Representación esquemática de la organización molecular en mesofases columnares: columnar hexagonal (a) y (b), columnar rectangular (c), columnar oblicua (d), columnar cuadrada (e) y columnar lamelar (f)

### 1.1.4 Técnicas de caracterización de los cristales líquidos termotrópicos

Todas las técnicas utilizadas para la caracterización de los cristales líquidos termotrópicos son técnicas térmicas que permiten la detección de las transiciones de fase de los compuestos con la variación de la temperatura. Fundamentalmente son tres: microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés *differential scanning calorimetry*) y difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable.

La observación en el microscopio de las especies permite distinguir las texturas de las mesofases y explorar la naturaleza anisotrópica de los cristales líquidos, en particular su birrefringencia, cuando un haz de luz polarizada atraviesa la muestra líquido-cristalina<sup>27</sup>.

La técnica de calorimetría diferencial de barrido permite detectar el número de transiciones, la temperatura a la que ocurren y el valor de la magnitud termodinámica  $\Delta H$  asociada a dichos procesos<sup>28</sup>.

Finalmente, la difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable es de vital importancia para el conocimiento de las estructuras de las mesofases<sup>29</sup>. Debido a que se trata de materiales parcialmente ordenados, se puede extraer información sobre la separación intermolecular en la fase LC y del orden de las mesofases, a partir de los

difractogramas registrados a distintas temperaturas. La relación de espaciados de los picos de Bragg en la región de ángulos bajos revela la organización a largo alcance de la mesofase y permite comprender su naturaleza.

Se señala que ninguna de estas técnicas aisladamente permite la caracterización absoluta del mesomorfismo de un material, lo que se consigue, por tanto, de la información obtenida a partir de la aplicación conjunta de las mismas.

## 1.2. Metalomesógenos

Los primeros metalomesógenos descritos en la bibliografía datan de 1923, y fueron descubiertos por Vorländer<sup>30</sup>. Los metalomesógenos se definen como cristales líquidos que contienen metales<sup>31-40</sup> y son basados mayoritariamente en compuestos de coordinación. En estas especies, debido al tamaño del metal, tiene un número de coordinación alto o no posee la forma anisométrica requerida que, sin embargo, si se encuentra en complejos metálicos con geometría lineal o plano cuadrada, puede resultar difícil obtener propiedades líquido-cristalinas. A pesar de ello, existen diferentes formas de superar estos problemas, como el empleo de ligandos mesogénicos con elevada anisometría y un gran número de anillos aromáticos, aunque esto a menudo conduce a temperaturas de fusión altas. Otra posibilidad consiste en incrementar el número de cadenas alifáticas unidas a los ligandos coordinados al centro metálico, lo que conduce normalmente a la consecución de mesofases columnares.

Por otra parte, el hecho más significativo de los metalomesógenos es que combinan las propiedades características de los LC con las de los metales, como actividad redox, magnetismo o luminiscencia, entre otras<sup>41-47</sup>. Esto permite obtener materiales moleculares con diferentes funcionalidades útiles para distintas aplicaciones<sup>48-50</sup>.

Sin embargo, la mayor dificultad de estas especies deriva, en general, de las elevadas temperaturas de transición de fase que suelen mostrar, lo que conduce a la parcial o a veces total descomposición térmica y, consecuentemente, a su menor potencialidad en aplicaciones.

Con objeto de obtener especies más estables, se han buscado nuevas estrategias en el diseño molecular que permitan lograr cristales líquidos con propiedades adicionales y cuyo mesomorfismo se consiga a temperaturas adecuadas para su aplicación en dispositivos tecnológicos. Entre los diferentes elementos introducidos para lograr estos nuevos diseños,

se encuentran el uso de sistemas policatenares, la disminución de interacciones laterales, el aumento de la polarización molecular y la disminución de la simetría molecular<sup>51</sup>.

### 1.3. Cristales líquidos luminiscentes

Los cristales líquidos luminiscentes son unos materiales fascinantes que combinan las propiedades optofísicas y anisotrópicas, generando así un gran interés en múltiples aplicaciones<sup>52,53</sup>. En particular, conjugar las propiedades cristal líquido y luminiscentes en un mismo material, dando lugar a mesógenos intrínsecamente luminiscentes, constituye una notable aportación debido a que la auto-organización molecular en la mesofase puede explotarse para mejorar el rendimiento de los dispositivos en diferentes aplicaciones, por ejemplo en electroluminiscencia lineal polarizada<sup>54</sup>, entre otras.

La investigación de emisión polarizada basada en LCs luminiscentes resulta atractiva tanto para industrias como para la academia debido a sus múltiples posibles aplicaciones en optoelectrónica, por ejemplo como fuente de luz en dispositivos líquido-cristalinos (LCDs)<sup>55,56</sup>, en sistemas de imagen 3D<sup>57-59</sup> así como en el campo de la medicina<sup>58</sup>. Otro interés generado por estos materiales procede de su alta movilidad para el transporte de carga así como su capacidad para el desarrollo de capas libres de defectos<sup>60</sup>.

Dentro de las tecnologías basadas en el fenómeno de la electroluminiscencia es muy destacable el uso de luminóforos como componentes emisivos de diodos orgánicos emisores de luz (*organic light emitting diodes*, OLEDs)<sup>61-65</sup>. Estos dispositivos electroluminiscentes son capaces de convertir energía eléctrica en luz. Existe una gran variedad de materiales empleados en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes. Los primeros ejemplos estaban basados en la emisión fluorescente como fuente de energía; sin embargo, existen nuevas propuestas centradas en la implantación de luminóforos fosforescentes debido a la mejora de la eficiencia de los dispositivos gracias a la emisión a partir de estados triplete<sup>64,66,67</sup>. Así, el uso de cristales líquidos en dispositivos OLEDs como anfitrión en la capa emisiva, se ha planteado como guía en la orientación molecular de los huéspedes, constituyendo sistemas emisores anfitrión-huésped polarizados, los cuales presentan su emisión fundamentalmente en una dirección<sup>68-70</sup>. Por tanto, los materiales LC luminiscentes son una familia de materiales cuya investigación resulta muy atractiva para la construcción de OLEDs polarizados<sup>71-74</sup>.

Bajo estas consideraciones se puede establecer que los materiales moleculares LC luminiscentes ofrecen excelentes oportunidades en el desarrollo de las nuevas tecnologías.

### 1.3.1 Metalomesógenos luminiscentes

Como ya se ha mencionado, la presencia del centro metálico en los metalomesógenos permite añadir muchas de sus propiedades características, como magnéticas, espectroscópicas o redox a las típicas de los cristales líquidos<sup>33,34,40,75,76</sup>. Sin embargo, las altas temperaturas de transición de los metalomesógenos (superiores a 100 °C) y la baja estabilidad térmica a estas elevadas temperaturas, son los mayores inconvenientes que impiden el estudio de las propiedades físicas de estos materiales y, en definitiva, su aplicabilidad. En particular, es muy difícil observar emisión de luz (luminiscencia) a altas temperaturas, en las que se suele producir las organizaciones supramoleculares de las mesofases, debido a la fuerte tendencia de los estados excitados a desactivarse a través de transiciones no radiativas. Por lo tanto, la mayoría de los estudios de luminiscencia realizados en metalomesógenos, se han restringido a muestras en estado sólido o disueltas en disolventes orgánicos. Existen en la bibliografía estudios de luminiscencia en estado sólido o en disolución de metalomesógenos que contienen lantánido(III)<sup>77-80</sup>, paladio(II)<sup>81</sup>, platino(II)<sup>82,83</sup>, Ni(II)<sup>84</sup> y Au(I)<sup>85</sup>, entre otros.

Por tanto, nuevas estrategias son necesarias para lograr que la formación de las mesofases en metalomesógenos ocurra a temperaturas más bajas. A través del cuidadoso diseño de metalomesógenos, teniendo en cuenta las aportaciones y conocimientos desarrollados por distintos grupos de investigación, se ha conseguido la formación de complejos metálicos LC a temperaturas relativamente bajas e incluso a temperatura ambiente. Gracias a estos progresos, los estudios de luminiscencia en el estado cristal líquido de compuestos metalomesógenos han crecido en los últimos años.

A estos efectos se destaca que la elección del ligando para la formación de metalomesógenos juega un papel muy importante ya que la introducción de cambios, tanto en la forma molecular como en la polarización de la especie, resultan factores decisivos de estas especies<sup>51</sup>.

En este sentido, cabe destacar que uno de los tipos de ligandos más utilizados para la síntesis de metalomesógenos corresponde a las 1,3-diaril- $\beta$ -dicetonas, portadoras de cadenas alquílicas extensas en los grupos aromáticos<sup>78,86-99</sup>, las cuales son probadas como especies mesogénicas en sí mismas con temperaturas de fusión relativamente bajas<sup>91,92,100-</sup>

103

Se han descrito en la literatura una gran variedad de estructuras tanto calamíticas como discóticas generadas por la coordinación del centro metálico a ligandos de tipo  $\beta$ -dicetona con diferente número de cadenas flexibles laterales que modulan la forma global y que permiten lograr mesofases lamelares, esmécticas, nemáticas y/o columnares<sup>40,86-89,91,92</sup>.

Bajo estas premisas, consideramos necesario investigar los elementos que puedan influir en las propiedades mesomórficas en sistemas luminiscentes.

### 1.3.2 Luminiscencia. Aspectos básicos

La luminiscencia está basada en un proceso fotoquímico en el que una molécula absorbe radiación luminosa, pasa a un estado excitado y se desexcita por emisión de luz. La desactivación puede ocurrir a través de una transferencia de energía, radiativa o no radiativa, o mediante un proceso químico.

Por un lado, la transferencia no radiativa puede ocurrir a través de colisiones y, a su vez, generar dos tipos de procesos no radiativos: conversión interna, en la que la desactivación tiene lugar entre el término excitado y otro término de la misma multiplicidad de spin, y cruce entre sistemas, en el que los términos implicados tienen distinta multiplicidad de spin.

El fenómeno de fluorescencia se trata de una transferencia de energía mediante un proceso radiativo y consiste en una desactivación a través de emisión luminosa entre términos de la misma multiplicidad de spin. Cuando la desactivación se produce entre términos de diferente multiplicidad de spin, se denomina fosforescencia.

Ambos procesos fotofísicos, fluorescencia y fosforescencia, se pueden interpretar desde el punto de vista electrónico-orbital, como muestra el diagrama de Jablonski (figura 1.4).

La fluorescencia, al tratarse de un proceso entre estados de la misma multiplicidad, está permitido y es rápido. Sin embargo, la fosforescencia es un proceso más lento ya que tiene lugar entre estados de distinta multiplicidad de spin, lo cual no está permitido.

Cuando la molécula absorbe un fotón y se excita, existen distintos vías por las que puede desexcitarse: emisión fluorescente, fosforescente, conversión interna (vuelta al estado fundamental sin emisión de fluorescencia) o cruce entre sistemas seguido normalmente de emisión fosforescente. Todos estos procesos se muestran en la figura 1.4. Adicionalmente, en el estado excitado pueden competir dichos procesos de desexcitación con procesos

fotofísicos intermoleculares, como transferencia de protones, electrones, formación de excímeros, etc.

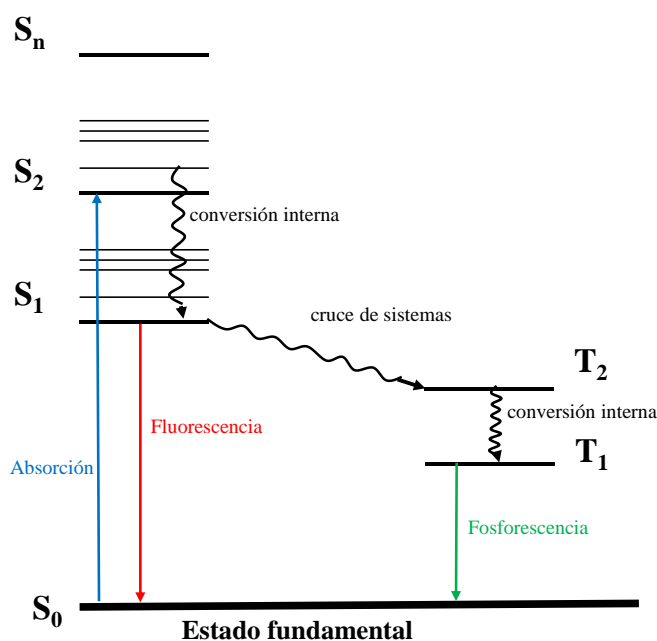


Figura 1.4. Diagrama de Jablonski

Existen diferentes parámetros físicos y químicos que pueden influir en las características fluorescentes de la molécula: pH del medio, presión, temperatura, viscosidad del disolvente, polaridad de la molécula, enlaces de H, etc.

Cabe destacar que la emisión fotoquímica de luz es siempre de menor frecuencia que la absorbida, diferencia que se denomina desplazamiento de Stokes.

Por otra parte, un parámetro importante es el rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\Phi_F$ , que representa la fracción de moléculas excitadas que vuelven al estado fundamental  $S_0$  mediante emisión fluorescente. El rendimiento cuántico se mide con referencia a un estándar mediante los métodos descritos por Demas y Crosby<sup>104</sup> y por Bridges<sup>105</sup>.

#### 1.4. Cristales líquidos iónicos

Mientras que la mayoría de los cristales líquidos son compuestos orgánicos neutros, existen también muchos cristales líquidos iónicos (ILCs) que implican cationes y aniones en su constitución. Los ILCs son materiales que combinan las características de los cristales líquidos (anisotropía de las propiedades físicas) y algunas de las propiedades de los líquidos iónicos (como la conductividad iónica, entre otras).

Desde 1980, han aparecido en la literatura numerosos estudios de varios tipos de ILCs termotrópicos<sup>106,107</sup>. En particular, sales que contienen cationes amonio, piridinio, bipyridinio, imidazolio, triazolío, pirazolío, pirrolidinio, o fosfonio, entre otros, han sido investigadas<sup>108-126</sup>. Debido a que la síntesis y sustitución de la parte catiónica de los ILCs es, generalmente, más sencilla que la parte aniónica, es bastante común clasificar los diferentes tipos de ILCs en función del catión.

Aunque inicialmente la mayoría de las investigaciones se centraron en sales de haluros (con aniones cloruro, bromuro o yoduro), desde los años 90 se han incorporado otros aniones perfluorados como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , OTf ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) y  $\text{NTf}_2$  ( $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ) como sustitutos de los mencionados haluros. Estos nuevos iones permiten disminuir el punto de fusión y la viscosidad de las sales iónicas, lo que ha sido atribuido a su mayor tamaño, deslocalización de la carga negativa y capacidad para formar enlaces de hidrógeno más débiles. Estos contraiones tienen diferentes formas (esférica, globular, lineal, etc.) y distintas capacidades coordinativas, representando una enorme fuente de variantes para modular las propiedades LC de las sales. La mayoría de los aniones que han sido empleados en ILCs tienen una sola carga, aunque también existen aniones portadores de más de una carga negativa como son los complejos de aniones metálicos del tipo  $[\text{MX}_4]^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Zn}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>127</sup>. En este último contexto, se ha analizado el comportamiento térmico de sales iónicas con el anión  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ )<sup>128</sup>. Por último, también se menciona el uso de aniones promesogénicos, portadores de cadenas alquílicas extensas, como el dodecilsulfato o relacionados<sup>106,107,129</sup>.

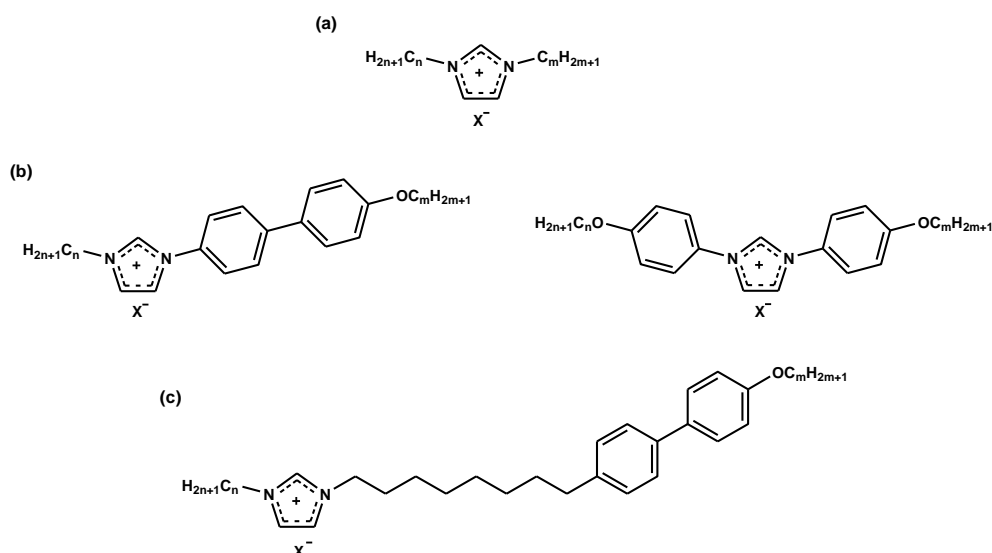
En las últimas dos décadas, se ha experimentado un gran aumento en la actividad investigadora de mesógenos iónicos, lo que ha contribuido al crecimiento del interés de estos materiales. Un ejemplo de ello es el hecho de que dos de las publicaciones más citadas sobre ILCs<sup>109,130</sup> pertenecen a grupos que son bien conocidos por sus investigaciones previas en líquidos iónicos y sus aplicaciones. Los líquidos iónicos (ILs) se definen como materiales formados por cationes y aniones, cuya temperatura de fusión es inferior a 100 °C y utilizados como disolventes<sup>131,132</sup>. El interés en ILs, particularmente aquéllos que funden a temperatura ambiente, se ha desarrollado a partir del hecho de que las sales fundidas apróticas tienen una presión de vapor extremadamente baja<sup>133</sup>, lo que les hace ser buenos candidatos para reemplazar a los disolventes orgánicos volátiles en síntesis orgánica.

Los líquidos iónicos han sido investigados además de como medio de reacción en síntesis orgánica, como disolventes para la inmovilización del metal de transición en catálisis bifásica, sustituyentes de la solución electrolítica en baterías, células solares, células de combustible o condensadores, lo que es debido a que la mayoría de los ILs son intrínsecamente conductores iónicos<sup>134,135</sup>, y también como disolventes para estudios de luminiscencia<sup>136,137</sup>, entre otras aplicaciones.

Los puntos de fusión de los ILs vienen determinados, principalmente, por las propiedades estructurales del catión, del anión y de las interacciones entre ellos. Así, se pueden obtener puntos de fusión más bajos por reducción de las fuerzas atractivas coulombicas entre los cationes y los aniones (por deslocalización de las cargas o incrementando la separación interiónica), por reducción de la simetría y aumento del tamaño de los iones, o mediante el uso de iones con una flexibilidad conformacional alta<sup>138,139</sup>, lo que permite alterar el estable empaquetamiento de los iones. Se han desarrollado algunos modelos que permiten predecir los puntos de fusión de los ILs, que se basan en cálculos mecano-cuánticos y relaciones cuantitativas propiedad-estructura<sup>140,141</sup>.

En este punto de la presentación, es necesario establecer las diferencias entre los términos “líquido iónico” y “cristal líquido iónico” matizando que el término “cristal líquido iónico” se otorga a un material que consiste en cationes y aniones, igual que los ILs, pero que muestra, al menos, una mesofase líquido-cristalina. Es decir, es un sinónimo de mesógeno iónico. La utilización de este término, ILCs, ha sido ampliado y puede ser empleado independientemente de la temperatura de fusión del material (no es necesario que sea inferior a 100 °C), viscosidad (la cual puede ser alta) o potencial uso como medio de reacción, si bien son especialmente favorables aquéllos que cumplen las características de los ILs.

Se puede hacer otra distinción entre (a) ILCs con cationes portadores de simples cadenas alquílicas (así son la mayoría de los compuestos investigados debido a su sencilla síntesis); (b) ILCs en los cuales se incorpora el fragmento cargado (por ejemplo, un catión imidazolio que es un grupo rígido polarizable) a la parte rígida del mesógeno; (c) ILCs con grupos mesogénicos convencionales unidos al catión orgánico mediante un espaciador flexible (figura 1.5).



**Figura 1.5.** Diferentes estructuras moleculares de ILCs

En relación a las características de las mesofases que presentan los ILCs, hay que mencionar que, en general, muestran una alta viscosidad. Frecuentemente, la viscosidad y el punto de fusión tienden a aumentar con el incremento de la carga de los iones debido a la presencia de interacciones electrostáticas más fuertes.

Por otra parte, se determina que las interacciones iónicas fuertes estabilizan mesofases lamelares debido a la nanosegregación de las partes no-iónicas y las partes iónicas fuertemente unidas, y la formación de capas “ricas” en iones.

Dentro de las mesofases lamelares, la de tipo SmA es la más observada en los ILCs. Por el contrario, la fase SmC es menos frecuente, al igual que la nemática (N). Adicionalmente, se han descrito nuevas fases que aparecen exclusivamente en ILCs, como la SmT, propia de mesógenos con cationes amonio y que se caracteriza por su distribución en capas tetragonales separadas por las colas alifáticas<sup>142,143</sup>, o la fase SmA<sub>2</sub> encontrada en sales de fosfonio y que presenta una estructura bicapa de cationes y aniones separados por una doble capa de grupos alquílicos.

Aparte de las fuerzas electrostáticas, existen otros factores que se deben tener en cuenta para entender el comportamiento mesomórfico de las sales anfifílicas, por ejemplo, las interacciones estéricas. En este contexto, dentro de los materiales híbridos orgánicos/inorgánicos, en el ensamblaje de los componentes iónicos, además de las interacciones electrostáticas predominantes, un valor añadido procede de considerar los distintos tipos de interacciones no covalentes (enlaces de H, interacciones de Van der

Waals, efectos de segregación, etc) que se pueden utilizar para controlar el mencionado proceso.

En el campo de los materiales híbridos orgánicos/inorgánicos y dentro de la química del estado sólido se ha reconocido el papel importante de la formación de enlaces de H de los haluros metálicos con especial énfasis en los enlaces M – Cl de aniones clorometalatos<sup>144-147</sup>, mientras que el uso de cationes orgánicos tipo piridinio o imidazolio, generalmente alquilsustituídos, ha constituido la aportación clave para la síntesis de líquidos iónicos<sup>148</sup>.

En conjunción con estos aspectos, y en la consecución de nuevos tipos de materiales ILCs, consideramos de interés la construcción de sales que por un lado tengan propiedades mesogénicas optimizadas pero que, a su vez, puedan incorporar rasgos interesantes de los materiales sólidos, como son las derivadas del uso de aniones tetrahalometalato probados favorables en la consecución de mesofases lamelares (M = Co, Ni)<sup>149</sup> o de lograr un rico mesomorfismo (M = Cu)<sup>150</sup>.

Extender la investigación a la síntesis de nuevas sales iónicas que contengan diferentes cationes y aniones clásicos inorgánicos o tetraclorocupratos, así como el estudio de sus propiedades tanto mesomórficas como conductoras, constituye una de las líneas prioritarias en el desarrollo de esta tesis.

### 1.4.1 Conductividad iónica en ILCs

Los dispositivos cristal líquido (LCDs) constituyen la aplicación más conocida de los cristales líquidos<sup>151,152</sup>. Los LCDs dependen de las propiedades moduladoras de la luz de los LCs y de la posibilidad de que las moléculas líquido-cristalinas sean orientadas por un campo eléctrico externo, ambos factores basados en su anisotropía óptica y dieléctrica, respectivamente.

Sin embargo, la utilización de ILCs en estos dispositivos LCDs es poco favorable ya que, debido a los fuertes campos eléctricos que se aplican, se puede producir separación de cargas e incluso procesos de oxidación o reducción en los componentes del ILC.

No obstante, los ILCs son candidatos muy prometedores para el diseño de materiales adaptables, nanoestructurados y conductores iónicos anisotrópicos de utilidad en electrónica molecular, baterías, pilas de combustible y condensadores<sup>153</sup>. En estos materiales, los iones actúan como portadores de carga<sup>154,155</sup> y la conductividad iónica depende de la dirección en la cual se mida debido a la organización estructural

anisotrópica. Las largas cadenas alquílicas que están presentes, generalmente, en la molécula mesogénica pueden actuar como capas aislantes para los canales conductores. Dependiendo del tipo de mesofase formada, se pueden obtener materiales nanoestructurados que sean conductores iónicos a largo alcance en una o dos dimensiones, a diferencia de la conducción electrónica  $\pi$ - $\pi$  en estructuras apiladas, la cual sólo puede tener lugar de forma efectiva en una determinada dirección<sup>156</sup>.

Se han desarrollado estrategias para obtener elevados valores de conductividad iónica en ILCs que presentan mesofases esmécticas<sup>157,158</sup>, columnares<sup>159-161</sup> y cúbicas<sup>159,161</sup>, basadas en una elección apropiada del catión y/o anión o por la adición de un líquido iónico y, en todo caso, dirigidas a determinar su posterior y diversa aplicabilidad tecnológica.

## 1.5 Bibliografía

1. Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W. *Handbook of Liquid Crystals. Vol. 2: Low Molecular Weight Liquid Crystals*; Wiley-VCH: Weinheim, **1998**.
2. Tschierske, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 8828.
3. Reinitzer, F. *Monatsch, Chem.* **1888**, 9, 421.
4. Davis, E. J.; Goodby, J. W. *Classification of Liquid Crystals According to Symmetry. In Handbook of Liquid Crystals. Vol. 1: Fundamentals of Liquid Crystals*, 2nd ed., **2014**; Vol. 1.
5. Goodby, J. W.; Saez, I. M.; Cowling, S. J.; Görtz, V.; Draper, M.; Hall, A. W.; Sia, S.; Cosquer, G.; Lee, S.-E.; Raynes, E. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 2754.
6. Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H.; Raynes, P. *Microsegregation in Polyphilic Calamitic, Disklike, and Bent-Core Mesogens. In Handbook of Liquid Crystals. Vol. 5: Non-Conventional Liquid Crystals*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.
7. Goodby, J. W.; Collings, P. J.; Kato, T.; Tschierske, C.; Gleeson, H.; Raynes, P. *Microsegregation in Liquid Crystalline Systems: Basic Concepts. In Handbook of Liquid Crystals. Vol. 5: Non-Conventional Liquid Crystals*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.

8. Goodby, J. W.; Mandle, R. J.; Cowling, S. J. *Israel Journal of Chemistry* **2012**, *52*, 863.
9. Tschierske, C. *Israel Journal Chemistry* **2012**, *52*, 935.
10. Tschierske, C. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1930.
11. Kato, T. Mizoshita, N. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2002**, *6*, 579.
12. Tschierske, C. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 2647.
13. Tschierske, C. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 1485.
14. Takezoe, H.; Kishikawa, K.; Gorecka, E. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 2412.
15. Reddy, R. A.; Tschierske, C. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 907.
16. Zuev, V. V. *Russian Journal of General Chemistry* **2007**, *77*, 1346.
17. Cocker, T. M.; Bachman, R. E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2004**, *408*, 1.
18. Lee, C. K.; Peng, H. H.; Lin, I. J. B. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 530.
19. Marcos, M.; Martin-Rapun, R.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1889.
20. Goodby, J. W., Collings, P. J., Kato, T., Tschierske, C., Gleeson, H., Raynes, P., *Handbook of Liquid Crystals. Vol. 4: Smectic and Columnar Liquid Crystals*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2014.
21. Kato, T.; Yasuda, T.; Kamikawa, Y.; Yoshio, M. *Chemical Communications* **2009**, 729.
22. Sergeev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1902.
23. Laschat, S. B., A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G. J., R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 4832.
24. Kumar, S. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 83.
25. Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pranama* **1977**, *9*, 471.
26. Bisoyi, H. K.; Kumar, S. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 264.
27. Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH: Germany, **2003**.
28. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5th ed.; McGraw Hill: Madrid, **1998**.
29. Seddon, J. M. *Structural Studies of Liquid Crystals by X-ray Diffraction, in: Handbook of Liquid Crystals*; VCH: Germany, **1998**.

30. Vorländer, D. *Z. Phys.Chem.* **1923**, *105*, 211.
31. Donnio, B. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *409*, 53.
32. Binnemans, K. *Lanthanidomesogens. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: Burlington, **2013**.
33. Piguet, C.; Bunzli, J.-C. G.; Donnio, B.; Guillon, D. *Chemical Communications* **2006**, 3755.
34. Binnemans, K.; Görller-Walrand, C. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 2303.
35. Donnio, B.; Guillon, D.; Deschenaux, R.; Bruce, D. W. *Metallomesogens. In Comprehensive Coordination Chemistry II*; Pergamon: Oxford, **2003**.
36. Donnio, B. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 371.
37. Giménez, R.; Lydon, D. P.; Serrano, J. L. *Current Opinion Solid State & Materials Science* **2002**, *6*, 527.
38. Donnio, B.; Bruce, D. W. *Metallomesogens. In Liquid Crystals II*; Springer: Berlin, Heidelberg, **1999**.
39. Neve, F. *Advance Materials* **1996**, *8*, 277.
40. Giroud-Godquin, A.-M.; Maitlis, P. M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*, 375.
41. Barberá, J.; Lantero, I.; Moyano, S.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, D. R. *Chemistry European Journal* **2010**, *16*, 14545.
42. Hui, J. K. H.; MacLachlan, M. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2363.
43. Hiroyuki, M.; Keita, K.; Nobuo, K. *Chemistry Letters* **2008**, *37*, 446.
44. Matsukizono, H.; Kuroiwa, K.; Kimizuka, N. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5622.
45. Lequerica, M. d. C.; Baena, M. J.; Espinet, P. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 2270.
46. Kume, S.; Kuroiwa, K.; Kimizuka, N. *Chemical Communications* **2006**, 2442.
47. Kuroiwa, K.; Shibata, T.; Takada, A.; Nemoto, N.; Kimizuka, N. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 2016.
48. Chico, R.; Castillejos, E.; Serp, P.; Coco, S.; Espinet, P. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 8654.
49. Dobbs, W.; Suisse, J.-M.; Douce, L.; Welter, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4179.
50. Taubert, A. *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 5494.

51. Serrano, J. L. *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*; VCH: New York, **1996**.
52. Fleischmann, E.-K.; Zentel, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 8810.
53. Yeh, P.; Gu, C. *Optics of Liquid Crystal Displays*; Willey, **2010**.
54. Prasad, P. N. *Introduction to Biophotonics*; Wiley, Hoboken: New Jersey, **2013**.
55. Lin, M. Y.; Chen, H. H.; Hsu, K. H.; Huang, Y. H.; Chen, Y. J.; Lin, H. Y.; Wu, Y. K.; Wang, L. A.; Wu, C. C.; Lee, S. C. *IEEE Photonics Technology Letters* **2013**, *25*, 1321.
56. Nguyen, T. D.; Ehrenfreund, E.; Vardeny, Z. V. *Synthetic Metals* **2013**, *173*, 16.
57. Park, B.; Hu, Y. H.; Lee, S. H.; Kim, Y. B. *Journal of the Korean Physical Society* **2011**, *59*, 341.
58. Liedtke, A.; O'Neill, M.; Wertmüller, A.; Kitney, S. P.; Kelly, S. M. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3579.
59. Pastoor, S.; Wöpking, M. *Displays* **1997**, *17*, 100.
60. Cogné-Laage, E.; Allemand, J.-F.; Ruel, O.; Baudin, J.-B.; Croquette, V.; Blanchard-Desce, M.; Jullien, L. *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 1445.
61. Reineke, S.; Thomschke, M.; Lüssem, B.; Leo, K. *Reviews of Modern Physics* **2013**, *85*, 1245.
62. Kitai, A. *Luminescent Materials and Applications*; Willey: New York, **2008**.
63. Chamorro, P.; Martín, J.; Martín, P.; Navas, L. M. *Fundamentos de la Tecnología OLED, Universidad de Valladolid: Valladolid, Spain, 2008*.
64. Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Wiley: New York, **2007**.
65. Rotman, S. R. *Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications*; Springer: Berlin-Heidelberg, Germany, **1996**.
66. Rao, Y.-L.; Wang, S. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 12263.
67. Chen, K.; Yang, C.-H.; Chi, Y.; Liu, C.-S.; Chang, C.-H.; Chen, C.-C.; Wu, C.-C.; Chung, M.-W.; Cheng, Y.-M.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 4315.
68. Liu, S.-H.; Lin, M.-S.; Chen, L.-Y.; Hong, Y.-H.; Tsai, C.-H.; Wu, C.-C.; Poloek, A.; Chi, Y.; Chen, C.-A.; Chen, S. H.; Hsu, H.-F. *Organic Electronics* **2011**, *12*, 15.
69. Campoy-Quiles, M.; Etchegoin, P. G.; Bradley, D. D. C. *Physical Review B* **2005**, *72*, 045209.

70. Chen, A. C. A.; Culligan, S. W.; Geng, Y.; Chen, S. H.; Klubek, K. P.; Vaeth, K. M.; Tang, C. W. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 783.
71. He, X.; Lin, J.-B.; Kan, W. H.; Dong, P.; Trudel, S.; Baumgartner, T. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 897.
72. Tuzimoto, P.; Santos, D. M. P. O.; Moreira, T. d. S.; Cristiano, R.; Bechtold, I. H.; Gallardo, H. *Liquid Crystals* **2014**, *41*, 1097.
73. Moyano, S.; Barberá, J.; Diosdado, B. E.; Serrano, J. L.; Elduque, A.; Giménez, R. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 3119.
74. Castelar, S.; Barberá, J.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J.-L.; Golemme, A.; Termine, R. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 7321.
75. Bruce, D. W. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1993**, 2983.
76. Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Solá, E. *Coordination Chemistry Reviews* **1992**, *117*, 215.
77. Cardinaels, T.; Ramaekers, J.; Nockemann, P.; Driesen, K.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Lei, S.; De Feyter, S.; Guillon, D.; Donnio, B.; Binnemans, K. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 1278.
78. Knyazev, A. A.; Galyametdinov, Y. G.; Goderis, B.; Driesen, K.; Goossens, K.; Görrler-Walrand, C.; Binnemans, K.; Cardinaels, T. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 756.
79. Cardinaels, T.; Driesen, K.; Parac-Vogt, T. N.; Heinrich, B.; Bourgoigne, C.; Guillon, D.; Donnio, B.; Binnemans, K. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 6589.
80. Nozary, H.; Piguet, C.; Tissot, P.; Bernardinelli, G.; Bünzli, J.-C. G.; Deschenaux, R.; Guillon, D. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12274.
81. Wen, C.-R.; Wang, Y.-J.; Wang, H.-C.; Sheu, H.-S.; Lee, G.-H.; Lai, C. K. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 1646.
82. Venkatesan, K.; Kouwer, P. H. J.; Yagi, S.; Muller, P.; Swager, T. M. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 400.
83. Damm, C.; Israel, G.; Hegmann, T.; Tschierske, C. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 1808.
84. Qi, M.-H.; Liu, G.-F. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 2479.
85. Coco, S.; Cordovilla, C.; Espinet, P.; Martín-Álvarez, J.; Muñoz, P. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 10180.
86. Marie, A.; Giroud, G.; Billard, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, *97*, 287.

87. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *130*, 249.
88. Giroud-Godquin, A. M.; Gauthier, M. M.; Sigaud, G.; Hardouin, F.; Achard, M. F. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1986**, *132*, 35.
89. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Takagi, A.; Ema, H.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1986**, *140*, 163.
90. Sakashita, H.; Nishitani, A.; Sumiya, Y.; Terauchi, H.; Ohta, K.; Yamamoto, I. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, *163*, 211.
91. Ohta, K.; Takenaka, O.; Hasebe, H.; Morizumi, Y.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1991**, *195*, 135.
92. Poelsma, S. N.; Servante, A. H.; Fanizzi, F. P.; Maitlis, P. M. *Liquid Crystals* **1994**, *16*, 675.
93. Lai, C. K.; Pan, H.-B.; Yang, L.-F.; Liu, K.-T. *Liquid Crystals* **2001**, *28*, 97.
94. Baena, M. J.; Espinet, P.; Ros, M. B.; Serrano, J. L.; Ezcurra, A. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1203.
95. Ohta, K.; Akimoto, H.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4*, 61.
96. Chien, C.-W.; Liu, K.-T.; Lai, C. K. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1588.
97. Dzhabarov, V. I.; Knyazev, A. A.; Strelkov, M. V.; Molostova, E. Y.; Schustov, V. A.; Haase, W.; Galyametdinov, Y. G. *Liquid Crystals* **2010**, *37*, 285.
98. Knyazev, A. A.; Molostova, E. Y.; Krupin, A. S.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Haase, W.; Galyametdinov, Y. G. *Liquid Crystals* **2013**, *40*, 857.
99. Romanova, K. A.; Datskevich, N. P.; Taidakov, I. V.; Vitukhnovskii, A. G.; Galyametdinov, Y. G. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *87*, 2108.
100. Sadashiva, B. K.; Ghode, A.; Rao, P. R. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1991**, *200*, 187.
101. Barberá, J.; Cativiela, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *Liquid Crystals* **1992**, *11*, 887.
102. Barberá, J.; Gimenez, R.; Serrano, J. L.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; Villalba, J.; Ledoux, I.; Zyss, J. *Liquid Crystals* **1997**, *22*, 265.
103. Knyazev, A. A.; Dzhabarov, V. I.; Lapaev, D. V.; Lobkov, V. S.; Haase, W.; Galyametdinov, Y. G. *Russian Journal of General Chemistry* **2010**, *80*, 756.

104. Crosby, G. A.; Demas, J. N. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 991.
105. Bridges, J. W. *In Standards in Fluorescence Spectroscopy*; Chapman and Hall: London, **1981**.
106. Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 4148.
107. Axenov, K. V.; Laschat, S. *Materials* **2011**, *4*, 206.
108. Ming Lee, K.; Kuan Lee, C.; J. B. Lin, I. *Chemical Communications* **1997**, 899.
109. D. Holbrey, J.; R. Seddon, K. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 2133.
110. Downard, A.; Earle, M. J.; Hardacre, C.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M.; Teat, S. J. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 43.
111. Getsis, A.; Mudring, A.-V. *Acta Crystallographica Section E* **2005**, *61*, o2945.
112. Dobbs, W.; Douce, L.; Allouche, L.; Louati, A.; Malbosc, F.; Welter, R. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 528.
113. Masafumi, Y.; Takahiro, I.; Harutoki, S.; Takayoshi, K.; Atsushi, H.; Tomohiro, M.; Hiroyuki, O.; Takashi, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, *80*, 1836.
114. Getsis, A.; Mudring, A. V. *Crystal Research and Technology* **2008**, *43*, 1187.
115. Kana, T.; Takuma, Y.; Takashi, K. *Chemistry Letters* **2008**, *37*, 1208.
116. Goossens, K.; Lava, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Driesen, K.; Görrler-Walrand, C.; Binnemans, K.; Cardinaels, T. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 656.
117. Lava, K.; Binnemans, K.; Cardinaels, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 9506.
118. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Cano, M. *Inorganic Chemistry Communications* **2009**, *12*, 214.
119. Luo, S.-C.; Sun, S.; Deorukhkar, A. R.; Lu, J.-T.; Bhattacharyya, A.; Lin, I. J. B. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1866.
120. Wang, X.; Vogel, C. S.; Heinemann, F. W.; Wasserscheid, P.; Meyer, K. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 1974.
121. Taguchi, S.; Ichikawa, T.; Kato, T.; Ohno, H. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5271.
122. Yang, M.; Mallick, B.; Mudring, A.-V. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 3068.
123. Stappert, K.; Unal, D.; Mallick, B.; Mudring, A.-V. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7976.

124. Pană, A.; Badea, F. L.; Iliș, M.; Staicu, T.; Micutz, M.; Pasuk, I.; Cîrcu, V. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1083*, 245.
125. Stappert, K.; Mudring, A. V. *RSC Advances* **2015**, *5*, 16886.
126. Pană, A.; Iliș, M.; Staicu, T.; Pasuk, I.; Cîrcu, V. *Liquid Crystals* **2016**, *43*, 381.
127. Neve, F.; Francescangeli, O.; Crispini, A. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *338*, 51.
128. Neve, F.; Crispini, A.; Francescangeli, O. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 1187.
129. Westphal, E.; Silva, D. H. d.; Molin, F.; Gallardo, H. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6442.
130. Gordon, C. M.; Holbrey, J. D.; Kennedy, A. R.; Seddon, K. R. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2627.
131. Wilkes, J. S. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 73.
132. Hallett, J. P.; Welton, T. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3508.
133. Yoshizawa, M.; Xu, W.; Angell, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15411.
134. Endres, F.; Zein El Abedin, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 2101.
135. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Grätzel, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 13280.
136. Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2592.
137. Nockemann, P.; Beurer, E.; Driesen, K.; Van Deun, R.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Binnemans, K. *Chemical Communications* **2005**, 4354.
138. Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguene, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingärtner, H. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13427.
139. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Nieuwenhuyzen, M.; Johnson, S.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. *Chemical Communications* **2003**, 1636.
140. López-Martin, I.; Burello, E.; Davey, P. N.; Seddon, K. R.; Rothenberg, G. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 690.
141. Preiss, U.; Bulut, S.; Krossing, I. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 11133.
142. Ohta, K.; Sugiyama, T.; Nogami, T. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 613.
143. Alami, E.; Levy, H.; Zana, R.; Weber, P.; Skoulios, A. *Liquid Crystals* **1993**, *13*, 201.
144. Mareque Rivas, J. C.; Brammer, L. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 4756.
145. L. Gillon, A.; Guy Orpen, A.; Starbuck, J.; Wang, X.-M.; Rodriguez-Martin, Y.; Ruiz-Perez, C. *Chemical Communications* **1999**, 2287.
146. Angeloni, A.; Orpen, A. G. *Chemical Communications* **2001**, 343.

147. Dolling, B.; Gillon, A. L.; Orpen, A. G.; Starbuck, J.; Wang, X.-M. *Chemical Communications* **2001**, 567.
148. Hitchcock, P. B.; Seddon, K. R.; Welton, T. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1993**, 2639.
149. Bowlas, C. J.; Bruce, D. W.; Seddon, K. R. *Chemical Communications* **1996**, 1625.
150. Neve, F.; Francescangeli, O.; Crispini, A.; Charmant, J. *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 2032.
151. Lee, S. H.; Bhattacharyya, S. S.; Jin, H. S.; Jeong, K.-U. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 11893.
152. Bremer, M.; Kirsch, P.; Klasen-Memmer, M.; Tarumi, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 8880.
153. Yoshio, M. K., T. Yoshio, M.; Kato, T. *Liquid Crystals as Ion Conductors. In Handbook of Liquid Crystals. Vol. 8: Applications of Liquid Crystals*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.
154. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat Mater* **2009**, *8*, 621.
155. Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, *451*, 652.
156. Kato, T. M., N. *Science* **2002**, *295*, 2414.
157. Xu, F.; Matsumoto, K.; Hagiwara, R. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 12970.
158. Sakuda, J.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Ohno, H.; Kato, T. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 4471.
159. Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Taguchi, S.; Kagimoto, J.; Ohno, H.; Kato, T. *Chemical Science* **2012**, *3*, 2001.
160. Yamashita, A.; Yoshio, M.; Shimizu, S.; Ichikawa, T.; Ohno, H.; Kato, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2015**, *53*, 366.
161. Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Hamasaki, A.; Taguchi, S.; Liu, F.; Zeng, X.-b.; Ungar, G.; Ohno, H.; Kato, T. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2634.

## **CAPÍTULO 2:**

### **OBJETIVOS GENERALES**



El trabajo presentado tiene como objetivo general contribuir al conocimiento y desarrollo de nuevos **materiales moleculares** de naturaleza **líquido-cristalina** con potenciales propiedades adicionales, a efectos de dar lugar a **funcionalidades añadidas**.

En particular, se ha centrado en el desarrollo de materiales bifuncionales de los tipos:

1. Metalomesógenos luminiscentes
2. Cristales líquidos iónicos, con especial incidencia en el análisis de su conductividad

Bajo esta premisa, se indican a continuación los objetivos específicos que se pretenden alcanzar en esta Tesis Doctoral, relacionados con cada uno de los dos aspectos mencionados.

### **1. Materiales moleculares metalomesogénicos y luminiscentes**

El primer objetivo del trabajo se dirige a **analizar factores** que contribuyan a establecer un **diseño molecular** adecuado para la consecución de materiales moleculares con **propiedades mesomórficas** y que, adicionalmente, puedan presentar propiedades **luminiscentes**. En particular, sobre la base de los resultados previos del grupo de investigación en el que se desarrolla este trabajo, se pretende analizar el papel que tienen ligandos tipo  $\beta$ -dicetona funcionalizados, en los que se introducirán distintas variables, con objeto de obtener los materiales mencionados a través de su coordinación a distintos aceptores electrónicos seleccionados como  $\text{BF}_2$  o  $\text{Cu(II)}$ .

En este sentido, el trabajo desarrollado ha implicado la consecución de los siguientes objetivos específicos:

*A) Preparación de **complejos** del tipo  **$\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato** seleccionados, dada la conocida intensa luminiscencia en especies relacionadas. Se plantea especialmente la utilización de ligandos **tetracatenares** del tipo 1,3-bis(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona, que deberían conducir a una **extensa ocupación espacial**, como elemento para evaluar el potencial mesomorfismo discótico de los nuevos complejos.*

Este objetivo se ha diseñado sobre la base de los resultados previos, que determinaron que el mesomorfismo y la luminiscencia de especies relacionadas ha requerido la presencia de cinco cadenas periféricas (distribuidas 2 y 3 cadenas en cada anillo aromático), contrariamente a la ausencia de comportamiento LC de aquéllos con cuatro cadenas asimétricamente distribuidas (1 y 3 en cada sustituyente fenilo).

En el trabajo actual se pretende valorar la influencia que el número de cadenas, asimetría en su longitud y posición y, por tanto, la densidad de las mismas, tiene en el comportamiento mesomórfico y luminiscente de los nuevos complejos objeto de estudio. Para ello, como se ha mencionado, se utilizarán nuevos ligandos tetracatenares 1,3-bis(3,5-dialquinoxifenil)- $\beta$ -dicetonato que soportan dos cadenas en posiciones 3 y 5 de los sustituyentes fenilo. Se analizarán los factores que favorecen las propiedades buscadas en estos complejos  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato así como los resultados en relación a los previos de las especies relacionadas.

La propuesta se centra en los siguientes puntos:

- **Síntesis, caracterización y estudio térmico** de nuevos compuestos de tipo **1,3-bis(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona** (tetracatenares).
- **Síntesis, caracterización y estudio del comportamiento de fase** de los compuestos obtenidos por coordinación de **ligandos  $\beta$ -dicetona tetracatenares** al fragmento **difluoruro de boro**.
- Evaluación del **comportamiento fotofísico** de dichos complejos.

**B)** Dentro de este objetivo *se planifica también establecer la influencia de variables introducidas en los ligandos  $\beta$ -dicetonato sobre las propiedades mesomórficas de compuestos tipo bis( $\beta$ -dicetonato)metal(II) de favorable geometría plano-cuadrada a efecto de lograr mesofases discóticas. El análisis, de nuevo, del número, asimetría y posición de las cadenas alquílicas será determinante para establecer la optimización de las propiedades que, de forma particular, se estudiarán en complejos del tipo bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II).*

Para ello se utilizarán ligandos 1,3-bis(alquinoxifenil)- $\beta$ -dicetona, di- o tetracatenares, que conducirán a especies de cuatro u ocho cadenas periféricas y, por tanto, con diferente ocupación espacial. De forma específica, los precursores  $\beta$ -dicetona que serán utilizados son: 1,3-bis(4-alquinoxifenil)propano-1,3-diona y 1,3-bis(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona.

Los objetivos específicos del trabajo implican el desarrollo de los siguientes aspectos:

- **Preparación y estudio** de las propiedades líquido-cristalinas de **complejos bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II)** a partir de los ligandos di- y tetracatenares mencionados.

- **Influencia del número, posición y longitud de cadenas alquílicas en el comportamiento mesomórfico.**

C) *Introducir variables en los ligandos  $\beta$ -dicetona que conlleven a posibles diferencias en su forma de coordinación, consecuentemente a distintas formas moleculares en sus complejos y, por tanto, a abrir un abanico de posibilidades de especies mesomórficas.*

La introducción de un **grupo piridina** en la posición 1(3) de los ligandos  $\beta$ -dicetona manteniendo sustituyentes tipo alquinoxifenil mono y dicatenares en posición 3(1), se utiliza como estrategia a efectos de **añadir posiciones de coordinación** adicionales a la vez de **modificar la polaridad molecular**.

Por otra parte, el grupo piridina puede contener el **átomo de N en distinta posición del anillo heterocíclico** y, consecuentemente, generar **diferentes formas de coordinación frente** a fragmentos metálicos  $MCl_2$ .

Por tanto, la obtención de complejos del tipo  $MCl_2(X\text{-piridil-}\beta\text{-dicetona})$  ( $X = 2, 4$ ), en los que se incluyen un amplio número de **variables en los ligandos y metales**, como **extensión y número** de las **cadenas alquílicas** y utilización del **grupo 2-piridilo o 4-piridilo** como sustituyente, y **metales de distinta** tendencia en su **geometría y entorno de coordinación**, ofrecen amplias oportunidades en relación a la consecución de nuevas especies metalomesogénicas.

Específicamente se desarrollarán los siguientes aspectos:

- **Síntesis y caracterización de nuevas especies  $\beta$ -dicetona mono y dicatenares** de los tipos 1-(4-piridil)-3-(4-alquinoxifenil)propano-1,3-diona y 1-(X-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona ( $X = 2$  o  $4$ ) para su coordinación posterior a distintos centros metálicos.

Análisis de su **comportamiento térmico y fotofísico**.

- **Preparación y estudio de complejos  $MCl_2\text{-}\beta\text{-dicetona}$** , con los ligandos antes indicados,  $M = Zn, Pd, Cu$ . Las distintas formas coordinativas que pueden presentar estos ligandos (N-, O-monodentada o N,O-, O,O-bidentada) así como las características geometrías de coordinación tetraédrica para los derivados de Zn(II) y planocuadrada para los de Pd(II) y también encontrada en Cu(II), han motivado la selección de estos compuestos metálicos que ofrecen múltiples opciones en la obtención de metalomesógenos.

- Las **propiedades fotofísicas** serán especialmente valoradas en los **complejos de Zn(II)**, dada la probada luminiscencia que han mostrado compuestos de coordinación de este ion metálico.

## 2. Cristales líquidos iónicos

En el diseño de materiales ILCs como materiales híbridos formados por dos componentes, catión orgánico / anión inorgánico, en los que el catión es responsable de las propiedades mesomórficas, se considera determinante la **selección de los componentes para el control de las organizaciones y funcionalidades**.

Relativo a las características del catión, investigaciones previas que incluyen cationes heterocíclicos portadores de cadenas alquílicas extensas han dado lugar a materiales esmectogénicos en la mayor parte de los casos.

Las moléculas esmectogénicas, están constituidas por dos partes ligeramente incompatibles: una consistente de cadenas flexibles y la otra portadora de un grupo polarizable, rígido y elongado o un grupo polar iónico, como ocurre en los jabones o en moléculas anfifílicas tipo alquilpiridinio. El ordenamiento esméctico es entonces atribuido al carácter anfifílico y, por tanto, relacionado a la repulsión efectiva de las partes moleculares y su segregación en distintas capas organizadas periódicamente en el espacio.

*Estamos ahora interesados en investigar nuevas clases de materiales ILCs esmectogénicos mediante la introducción de nuevos cationes orgánicos portadores de cadenas extensas y aniones inorgánicos clásicos o especies tetrahalometalato de probada incidencia en la formación de organizaciones lamelares tanto en estado sólido como en materiales LC.*

*Por otra parte, su posible aplicación como conductores iónicos implica la determinación de sus propiedades dieléctricas que en algunos materiales ILCs, previamente investigados, resultaron atractivas.*

La propuesta de investigación recoge los siguientes aspectos:

1. Utilizar como **cabeza catiónica** un grupo **piridinio** insertado como **sustituyente**, en nuestro caso **de una  $\beta$ -dicetona**, consecuentemente de polarizabilidad diferente a la de las especies descritas previamente de sistemas anfifílicos que contienen únicamente piridinio como parte catiónica.

2. Ampliar el rango de conocimiento de estos materiales ILCs a través de investigar la adecuación de **grupos pirazolio** como **cationes** de nuevas sales, lo cual se propone sobre la probada naturaleza esmectogénica de los pirazoles precursores.

En síntesis se trata de estudiar la influencia de las partes constituyentes de la sal iónica, tanto para combinar las repulsiones, dando lugar a distintos dominios de segregación, o para tener sus repulsiones mutuamente compensadas, conduciendo a sistemas no segregados completamente.

Los objetivos específicos del trabajo a desarrollar se describen en los siguientes puntos:

- Preparación y análisis del **comportamiento líquido cristalino** de **sales iónicas** obtenidas con **aniones** clásicos **inorgánicos** como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  o tetrahalometalatos como  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , y **cationes  $\beta$ -dicetonilpiridinio** obtenidos por cuaternización del N piridínico de los precursores piridil- $\beta$ -dicetona, portadores de sustituyentes alquiloxifenil de varias longitudes.
- Diseño, preparación y estudio de nuevas **especies ILCs** derivadas de **cationes pirazolio** obtenidas a través de la protonación de los heterociclos relacionados con sustitución simétrica y asimétrica. Evaluación de la influencia de la asimetría en la sustitución lateral sobre las propiedades mesomórficas.  
Estos cationes se combinarán con **aniones de características estéricas y electrónicas diferentes** a efectos de determinar su influencia en la modulación y consecución de mesomorfismo en las nuevas especies.
- **Determinación** de la naturaleza de ambos tipos de sales **como materiales ILCs**. **Influencia** de las características estéricas y electrónicas del **anión** y efectos de la **sustitución catiónica** en el **mesomorfismo, luminiscencia y conductividad** de las especies.
- Establecimiento de la posible **relación estructural** en la **fase sólida** y en la **mesofase**. Análisis de las interacciones responsables de las organizaciones lamelares.



**CAPÍTULO 3:**  
**LIGANDOS  $\beta$ -DICETONA Y COMPLEJOS**  
**DICETONATO DE  $\text{BF}_2$  Y BISDICETONATO DE**  
**Cu(II)**



### 3.1 Introducción, antecedentes y objetivos

Los compuestos de coordinación constituyen la categoría más amplia de los materiales metalomesogénicos desde que en el año 1977 se reportó el primer ejemplo correspondiente a la especie bis-(*p*-alquil-estiril-1,2-ditiolato)níquel(II)<sup>1</sup>.

Cabe señalar que dentro de la química de coordinación, los complejos de metales de transición con ligandos  $\beta$ -dicetonas han sido unos de los más ampliamente estudiados, lo que tal vez es debido a su fácil preparación, su conocida química y su rica variedad estructural<sup>2-5</sup>. En este contexto, se ha observado también su repercusión en el desarrollo de materiales metalomesogénicos.

Casi todos los tipos de mesofases comunes de los mesógenos orgánicos (lamelar, esméctica, nemática y columnar) han sido también encontradas en los sistemas metal- $\beta$ -dicetonato y, en general, relacionadas con las formas moleculares, que son a su vez dependientes de la geometría de coordinación del centro metálico y de la longitud de las cadenas laterales flexibles<sup>5,6,7</sup>.

Sin embargo, nuevos y más recientes estudios se han dirigido a determinar cómo otros efectos, como la asimetría molecular o la inclusión de grupos polares, entre otros, pueden contribuir en la variación del mesomorfismo<sup>7</sup>.

Por ejemplo, la presencia de grupos polares X en uno de los sustituyentes fenilo de la dicetona aumenta el mesomorfismo e incrementa las temperaturas de *clearing*. En este mismo sentido, complejos bis-dicetonato de  $\text{Cu(II)}$ , descritos por Swager<sup>7</sup>, han mostrado una mejora en el comportamiento líquido-cristalino desde monotrópico a enantiotrópico por la adición de grupos electroceptores en el entorno metálico.

Por otra parte, la asimetría de sustitución de cadenas también ha sido influyente en el mesomorfismo de las especies. En particular, en nuestro grupo de investigación, se ha determinado cómo en compuestos del tipo  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato, la inclusión de distinto grado de longitud de las cadenas en ligandos dicatenares 1,3-dialquinoxifenilsustituidos, fue el elemento requerido para inducir propiedades mesomórficas, mostrando mesofases de tipo *bênt-core*<sup>8</sup>. Dichos complejos exhibieron paralelamente una intensa emisión luminiscente. Sin embargo, la formación de mesofases discóticas columnares en compuestos relacionados, implicaron la necesaria presencia de cinco cadenas (2 y 3 en cada anillo

aromático sustituyente, respectivamente) en el entorno periférico del ligando, mientras que aquellos di- o tetracatenares no produjeron mesomorfismo<sup>9</sup>.

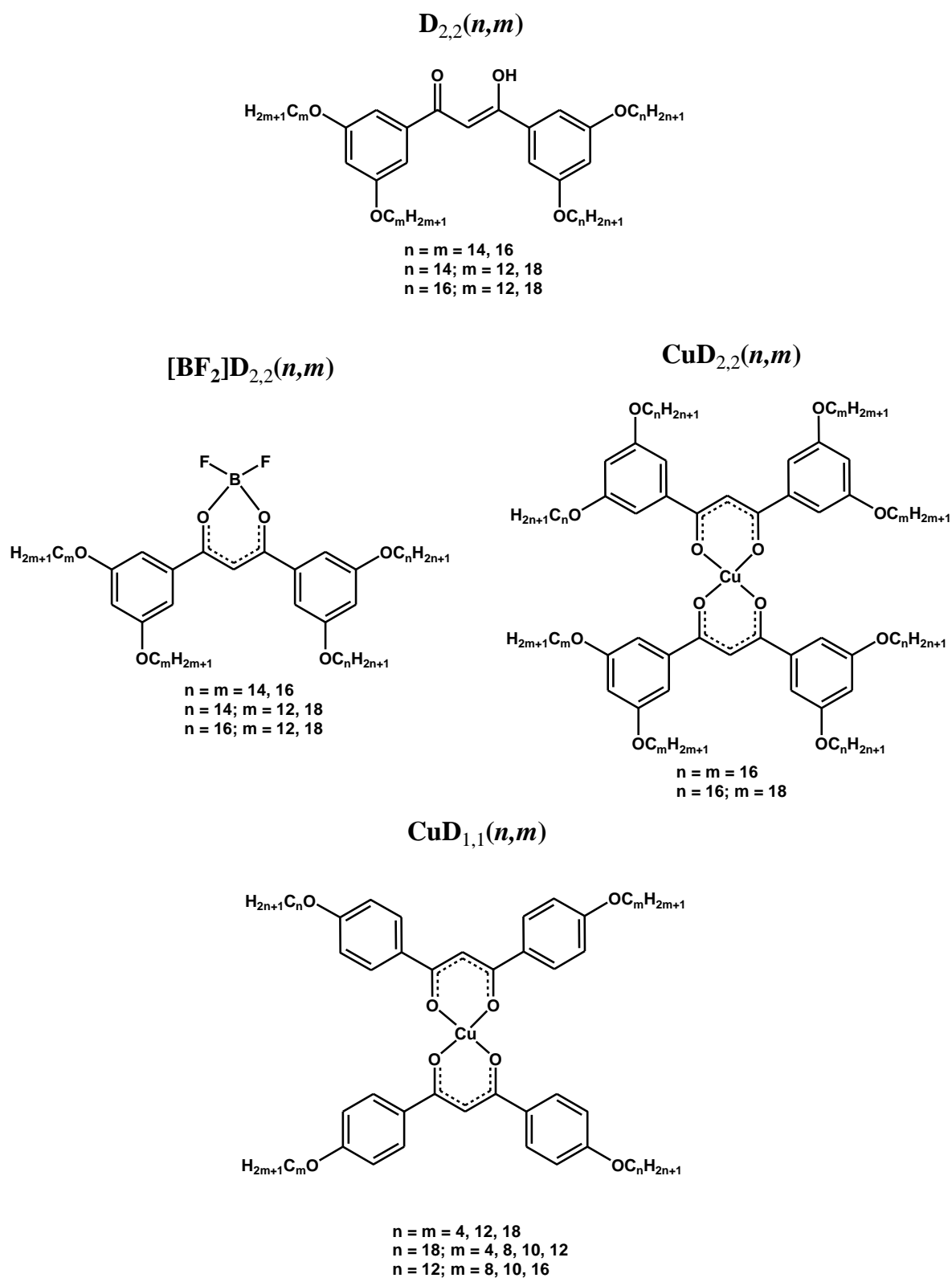
A pesar de la extensa investigación realizada en los últimos años en complejos metal- $\beta$ -dicetonato, no hemos encontrado una valoración sistemática del efecto del número y posición de las cadenas ni de la influencia de la asimetría de sustitución sobre el comportamiento LC.

Con objeto de continuar investigando en este tipo de sistemas la influencia de nuevos factores potencialmente moduladores de las propiedades mesomórficas, nuestro trabajo se decantó por el diseño y análisis de nuevos complejos con ligandos  $\beta$ -dicetonato modificados en su superficie en diferentes formas: (a) portadores de dos cadenas con simetría y asimetría en su longitud; (b) tetracatenares 1,3-dialquinoxifenilsustituidos, simétrica y asimétricamente, con la variante hasta ahora no utilizada de su inclusión en las posiciones *meta* de los anillos aromáticos.

La coordinación de estos diferentes tipos de ligandos a grupos  $\text{BF}_2$ , a efectos de lograr la característica luminiscencia, o a iones  $\text{Cu(II)}$  en la búsqueda de mesofases discóticas, constituye el objeto del estudio descrito en este capítulo. El comportamiento térmico y las transiciones de fase generadas serán comparados con las observadas en sistemas mesogénicos relacionados a efectos de establecer elementos guía en la búsqueda de la optimización de las propiedades deseadas.

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y estudio del comportamiento líquido-cristalino de los compuestos  $\beta$ -dicetona di- y tetracatenares, simétrica y asimétricamente sustituidas, y la de sus respectivos complejos con  $\text{BF}_2$  o  $\text{Cu(II)}$  ( $\text{D}_{2,2}(n/m)$ ,  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$ ,  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$  y  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ ) (figura 3.1).

La nomenclatura utilizada para estos compuestos es la siguiente: por un lado, la clave “D”, “[ $\text{BF}_2$ ]D” o “CuD”, corresponde a las  $\beta$ -dicetonas y a sus complejos de  $\text{BF}_2$  y  $\text{Cu}$ , respectivamente. Los subíndices hacen referencia al número de cadenas alquílicas presentes en cada anillo aromático. Por último, los números entre paréntesis están relacionados con el número de átomos de carbono de las cadenas alifáticas de cada anillo,  $n$  y  $m$ , respectivamente. Así, por ejemplo,  $\text{D}_{2,2}(16/18)$  significa 1-(3,5-dihexadeciloxifenil)-3-(3,5-dioctadeciloxifenil)propano-1,3-diona,  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/18)$  y  $\text{CuD}_{2,2}(16/18)$  son los complejos de los correspondientes dicetonatos frente al grupo  $\text{BF}_2$  y al ion metálico  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.



**Figura 3.1.** Compuestos descritos en este capítulo

Para un mejor seguimiento en la discusión de resultados, la tabla 3.1 recopila todos los compuestos incluidos en este capítulo, junto con la nomenclatura y numeración utilizada.

**Tabla 3.1.** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados en el capítulo 3

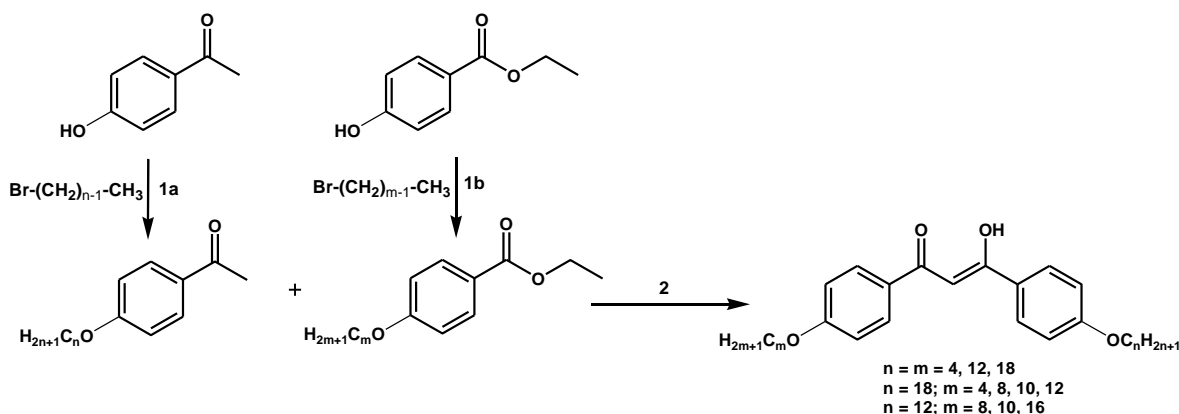
<b>n</b>	<b>m</b>	<b>Numeración</b>	<b>Nomenclatura</b>
14	14	1	$D_{2,2}(14/14)$
14	12	2	$D_{2,2}(14/12)$
14	18	3	$D_{2,2}(14/18)$
16	16	4	$D_{2,2}(16/16)$
16	12	5	$D_{2,2}(16/12)$
16	18	6	$D_{2,2}(16/18)$
14	14	7	$[BF_2]D_{2,2}(14/14)$
14	12	8	$[BF_2]D_{2,2}(14/12)$
14	18	9	$[BF_2]D_{2,2}(14/18)$
16	16	10	$[BF_2]D_{2,2}(16/16)$
16	12	11	$[BF_2]D_{2,2}(16/12)$
16	18	12	$[BF_2]D_{2,2}(16/18)$
16	16	13	$CuD_{2,2}(16/16)$
16	18	14	$CuD_{2,2}(16/18)$
4	4	15	$CuD_{1,1}(4/4)$
12	12	16	$CuD_{1,1}(12/12)$
18	18	17	$CuD_{1,1}(18/18)$
18	4	18	$CuD_{1,1}(18/4)$
18	8	19	$CuD_{1,1}(18/8)$
18	10	20	$CuD_{1,1}(18/10)$
18	12	21	$CuD_{1,1}(18/12)$
12	8	22	$CuD_{1,1}(12/8)$
12	10	23	$CuD_{1,1}(12/10)$
12	16	24	$CuD_{1,1}(12/16)$

### 3.2 Compuestos $\beta$ -dicetona alquiloifenil sustituidos di- y tetracatenares

En este primer apartado, se describe la síntesis, caracterización y estudio térmico de los ligandos del tipo  $\beta$ -dicetona di- y tetracatenares.

#### 3.2.1 Compuestos dicatenares 1-(4-alquiloifenil)-3-(4-alquiloifenil)propano-1,3-diona, $\text{D}_{1,1}(n/m)$

Aunque las  $\beta$ -dicetonas  $\text{D}_{1,1}(n/m)$  ( $n = m$  o  $n \neq m$ ) ya habían sido sintetizadas y caracterizadas previamente en nuestro grupo de investigación<sup>8,10</sup>, han sido de nuevo preparadas para su utilización como precursores de los complejos objeto de estudio del trabajo propuesto. Se incluyen aquí algunos de sus datos de caracterización que se consideran de interés a efectos comparativos con los de los nuevos complejos preparados ahora. Las dicetonas fueron obtenidas por el procedimiento descrito (esquema 3.1). Su caracterización por análisis elemental y espectroscopías IR y  $^1\text{H-RMN}$  confirma su formulación. Los datos concuerdan con los previamente reportados<sup>8,10,11</sup> y están de acuerdo con la formación mayoritaria de la forma enólica en estado sólido y en disolución.



Condiciones de reacción:

1a/1b) 1 eq. Br-R, 3 eq.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KI (cantidad catalítica), acetona, reflujo 72 h

2) i. NaH (exceso), dimetoxietano, reflujo 24 h; ii. HCl,  $\text{H}_2\text{O}$ , temperatura ambiente, 24 h

**Esquema 3.1.** Ruta de síntesis de los compuestos  $\text{D}_{1,1}(n/m)$

La síntesis implica una reacción de condensación de Claisen entre los correspondientes derivados 4-alquiloxiacetofenona y 4-alquiloxiacetato de etilo, previamente preparados por medio de una reacción de síntesis de Williamson<sup>12,13</sup>.

En la tabla 3.2 se recogen los datos de sus espectros IR correspondientes a las bandas de vibración más características que se utilizarán también para su comparación con las de sus compuestos de coordinación obtenidos por primera vez en este trabajo.

**Tabla 3.2.** Asignación de las vibraciones más características de las especies  $D_{1,1}(n/m)^{8,10,11}$

Frecuencias características / $\text{cm}^{-1}$						
n	m	v(OH)	v(CH) <sub>AHf</sub>		v(CO)	v(CC)
4	4	3220 d	2930 f	2860 f	1602 f	1587 mf
12	12	3200 d	2919 mf	2849 mf	1607 f <sup>a</sup>	
18	18	3200 d	2919 mf	2850 mf	1607 f <sup>a</sup>	
18	4	3379 d	2918 mf	2850 mf	1687 f	1608 mf
18	8	3382 d	2918 mf	2850 mf	1673 f	1606 mf
18	10	3378 d	2918 mf	2850 mf	1672 f	1606 mf
18	12	3383 d	2917 mf	2849 mf	1685 f	1607 mf
12	8	-	2919 mf	2852 mf	1670 f	1605 mf
12	10	3383 d	2920 mf	2851 mf	1686 f	1606 mf
12	16	3404 d	2918 mf	2850 mf	1673 f	1605 mf

<sup>a</sup> Banda ancha que engloba las dos vibraciones  
d: débil, f: fuerte, mf: muy fuerte

A este efecto, se indican también los datos correspondientes al estudio térmico de estas dicetonas dicatenares previamente descritas (tabla 3.3). Todas ellas, excepto  $D_{1,1}(4/4)$ , presentan un comportamiento mesomórfico enantiotrópico, mostrando mesofases SmC.

**Tabla 3.3.** Datos térmicos de los ligandos  $\text{D}_{1,1}(n/m)^{8,10,11}$ 

<b>n</b>	<b>m</b>	<b>Transición<sup>a</sup></b>	<b>T<sup>b</sup>/ °C</b>	<b><math>\Delta\text{H}/ \text{kJ/mol}</math></b>
<b>4</b>	<b>4</b>	Cr $\rightarrow$ I	92	41.8
<b>12</b>	<b>12</b>	Cr $\rightarrow$ SmC	76	9.9
		SmC $\rightarrow$ I	86	16.0
<b>18</b>	<b>18</b>	Cr $\rightarrow$ Cr' $\rightarrow$ Cr''	90-92	
		Cr'' $\rightarrow$ SmC	95	91.9 <sup>c</sup>
		SmC $\rightarrow$ I	130	<sup>d</sup>
<b>18</b>	<b>4</b>	Cr $\rightarrow$ Cr'	80	12.0
		Cr' $\rightarrow$ SmC	105	50.0
		SmC $\rightarrow$ I	116	1.2
<b>18</b>	<b>8</b>	Cr $\rightarrow$ Cr'	70	54.0
		Cr' $\rightarrow$ SmC	89	<sup>d</sup>
		SmC $\rightarrow$ I	112	<sup>d</sup>
<b>18</b>	<b>10</b>	Cr $\rightarrow$ Cr'	78	
		Cr' $\rightarrow$ SmC	81	50.0 <sup>c</sup>
		SmC $\rightarrow$ I	97	1.5
<b>18</b>	<b>12</b>	Cr $\rightarrow$ Cr'	74	21.0
		Cr' $\rightarrow$ Cr''	81	
		Cr'' $\rightarrow$ SmC	86	45.0 <sup>c</sup>
		SmC $\rightarrow$ I	118	<sup>d</sup>
<b>12</b>	<b>8</b>	Cr $\rightarrow$ Cr'	72	43.7
		Cr' $\rightarrow$ SmC	86	7.4
		SmC $\rightarrow$ N	116 <sup>c</sup>	2.8 <sup>c</sup>
		N $\rightarrow$ I		
<b>12</b>	<b>10</b>	Cr $\rightarrow$ Cr'	62	5.0
		Cr' $\rightarrow$ SmC	84	50.8
		SmC $\rightarrow$ N	116	2.7
		N $\rightarrow$ I	118	<sup>d</sup>
<b>12</b>	<b>16</b>	Cr $\rightarrow$ Cr'	71	6.0
		Cr' $\rightarrow$ Cr''	81	
		Cr'' $\rightarrow$ SmC	89	50.5 <sup>c</sup>
		SmC $\rightarrow$ I	119	3.7

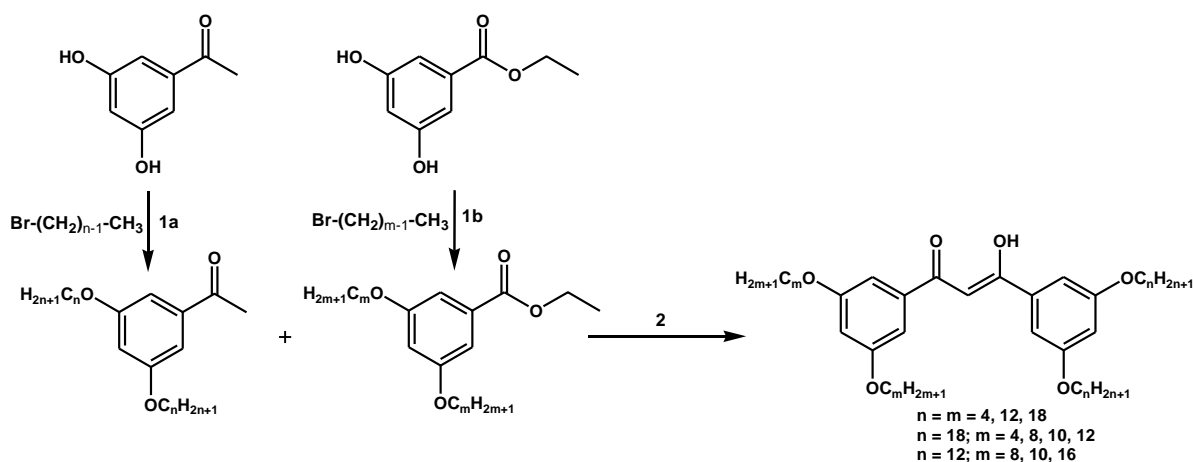
<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'': fases sólidas, SmC: mesofase esméctica C, N: mesofase nemática, I: líquido isotrópico, <sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC, <sup>c</sup> Procesos solapados  
<sup>d</sup> Temperatura determinada por MOP

### 3.2.2 Compuestos tetracatenares 1-(3,5-dialquiloxifenil)-3-(3,5-dialquiloxifenil)propano-1,3-diona, $\text{D}_{2,2}(n/m)$ ( $n = m, n \neq m$ )

En esta sección se describe la síntesis y caracterización de los nuevos ligandos  $\beta$ -dicetona tetracatenares en los que las cadenas periféricas ocupan las posiciones 3 y 5 (*meta*) de los anillos fenilo sustituyentes (esquema 3.2).

### 3.2.2.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos del tipo $D_{2,2}(n/m)$ por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

La síntesis de los nuevos compuestos  $D_{2,2}(n/m)$  se ha llevado a cabo adaptando el método descrito previamente en la bibliografía para compuestos análogos<sup>14</sup>. El procedimiento llevado a cabo es similar al ya mencionado y consiste en una reacción de condensación de Claisen entre los correspondientes precursores, 3,5-dialquiloxiacetofenona y 3,5-dialquiloxiacetato de etilo, previamente obtenidos a través de una reacción de alquilación de Williamson (esquema 3.2).



Condiciones de reacción:

1a/1b) 1 eq. Br-R, 3 eq.  $K_2CO_3$ , KI (cantidad catalítica), acetona, reflujo 72 h

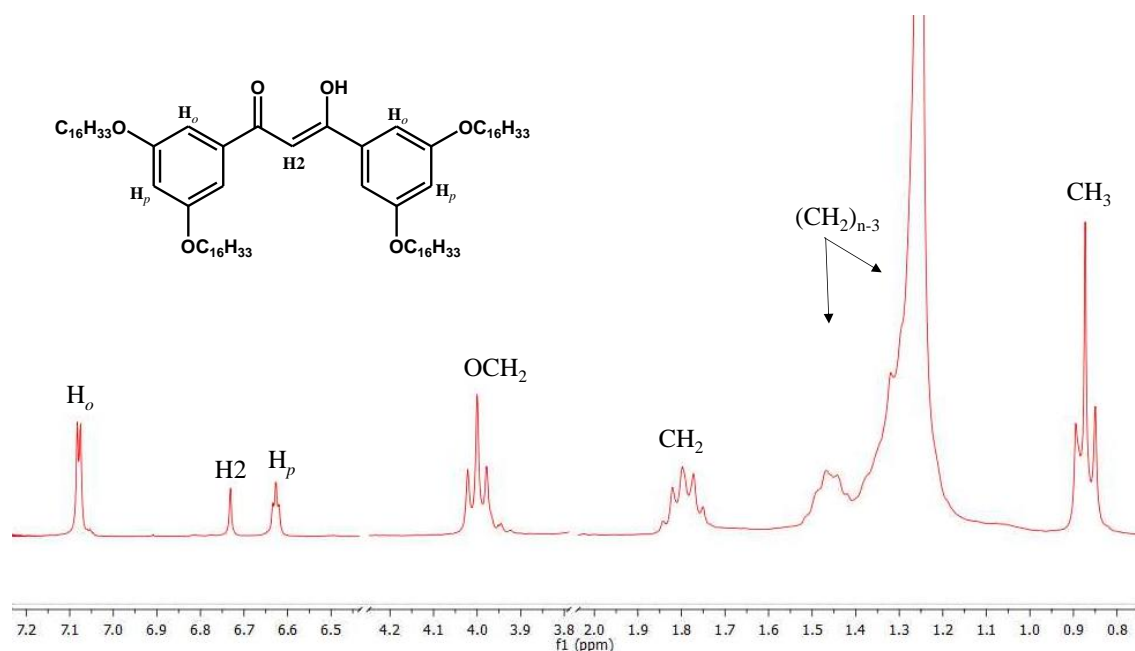
2) i. NaH (exceso), reflujo 24 h. ii.  $H_2O$ , HCl, extracción con éter. iii. Cromatografía en columna hexano/éter (11:1)

**Esquema 3.2.** Ruta de síntesis de los compuestos  $D_{2,2}(n/m)$

Todas las especies fueron aisladas como sólidos de color beige, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos comunes. Las nuevas dicetonas fueron caracterizadas por análisis elemental y espectroscopías IR y  $^1H$ -RMN.

#### Espectroscopía $^1H$ -RMN

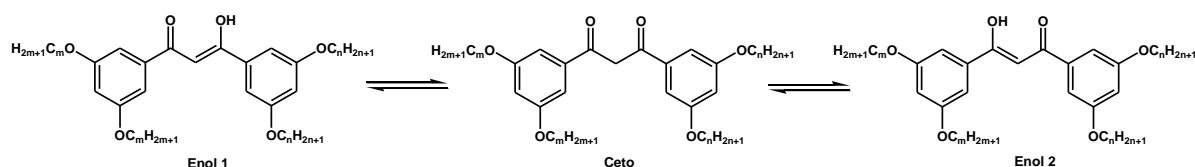
Los espectros de  $^1H$ -RMN, registrados a temperatura ambiente en disolución de  $CDCl_3$ , muestran las señales correspondientes a los protones de los grupos constituyentes del ligando (figura 3.2). El patrón observado es similar para todos los compuestos, sin diferencias significativas que dependan de las longitudes de las cadenas alquílicas (tabla 3.4).



**Figura 3.2.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN a temperatura ambiente de  $\text{D}_{2,2}(16/16)$  (**4**) en disolución de  $\text{CDCl}_3$

En todos los casos se observa un singlete a 6.73 ppm, correspondiente al protón H2 del carbono central del *core* dicetona en su forma enólica, y una señal ancha a 16.8 ppm del grupo OH, confirmando la presencia del tautómero enólico. Se debe señalar que no es apreciable la señal correspondiente al grupo  $\text{CH}_2$  de la forma cetónica, por lo que dicha forma tautomérica se encuentra en una proporción muy pequeña. Por otra parte, aunque en el equilibrio cetoenólico existen dos formas enólicas en las dicetonas asimétricas (figura 3.3), el rápido intercambio entre ellas en relación a la escala de tiempo de RMN hace que no se puedan distinguir, observando por tanto señales promedio de ambas formas.

Las señales correspondientes a los protones *orto* y *para* de los anillos aromáticos aparecen en su región característica,  $\sim 7.08$  y  $\sim 6.63$  ppm respectivamente.



**Figura 3.3.** Equilibrio cetoenólico en los ligandos  $\text{D}_{2,2}(n/m)$

**Tabla 3.4.** Datos de  $^1\text{H-RMN}$  de los compuestos **1 – 6** a 25 °C

Compuesto	OH	H <sub>o</sub>	H <sub>p</sub>	H <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>D<sub>2,2</sub>(14/14)</b> (1)	16.8 a	7.08 a	6.63 a	6.73 s	4.00 t <sup>3</sup> J = 6.3	1.80 m	1.26 a	0.87 t <sup>3</sup> J = 6.7
<b>D<sub>2,2</sub>(14/12)</b> (2)	16.8 a	7.08 d <sup>4</sup> J = 2.0	6.63 t <sup>4</sup> J = 1.9	6.73 s	4.00 t <sup>3</sup> J = 6.6	1.80 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.8
<b>D<sub>2,2</sub>(14/18)</b> (3)	16.9 a	7.09 d <sup>4</sup> J = 1.7	6.64 a	6.74 s	4.01 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.81 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.8
<b>D<sub>2,2</sub>(16/16)</b> (4)	16.8 a	7.08 d <sup>4</sup> J = 2.4	6.63 t <sup>4</sup> J = 2.0	6.73 s	4.00 t <sup>3</sup> J = 6.3	1.80 m	1.25 a	0.87 t <sup>3</sup> J = 6.9
<b>D<sub>2,2</sub>(16/12)</b> (5)	16.8 a	7.08 d <sup>4</sup> J = 2.0	6.62 t <sup>4</sup> J = 1.7	6.73 s	4.00 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.79 m	1.25 a	0.87 t <sup>3</sup> J = 6.8
<b>D<sub>2,2</sub>(16/18)</b> (6)	-	7.07 a	6.62 a	6.73 s	4.00 t <sup>3</sup> J = 6.2	1.79 m	1.25 a	0.87 t <sup>3</sup> J = 6.7

$\delta$  en ppm,  $J$  en Hz.  
 s: simplete, d: doblete, t: triplete, m: multiplete, a: ancha

## Espectroscopía IR

Los espectros IR de los compuestos  $D_{2,2}(n/m)$ , registrados en estado sólido entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , muestran las principales bandas de absorción correspondiente al *core* dicetona y a los sustituyentes alquiloifenilo. La tabla 3.5 recoge la asignación y los valores de dichas frecuencias.

**Tabla 3.5.** Asignación de las bandas IR de los compuestos  $D_{2,2}(n/m)$ 

Compuesto	Frecuencias características / $\text{cm}^{-1}$			$\gamma(\text{CH})$
	$\nu(\text{CH})_{\text{Alif}}$	$\nu(\text{CO} + \text{CC})$		
<b>D<sub>2,2</sub>(14/14)</b>	2921mf	2852f	1601a	794m
<b>D<sub>2,2</sub>(14/12)</b>	2920mf	2850f	1591a	788m
<b>D<sub>2,2</sub>(14/18)</b>	2918mf	2850f	1592a	792m
<b>D<sub>2,2</sub>(16/16)</b>	2917mf	2850f	1593a	786m
<b>D<sub>2,2</sub>(16/12)</b>	2919mf	2851f	1591a	787m
<b>D<sub>2,2</sub>(16/18)</b>	2916mf	2849f	1593a	786m

mf: muy fuerte; f: fuerte, m: media, a: ancha

Las bandas muy intensas en la región  $2920 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  son debidas a las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  de las cadenas alifáticas y su intensidad aumenta conforme se incrementa el número de átomos de carbono de las cadenas. En torno a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda muy ancha y poco estructurada que engloba las vibraciones  $\nu(\text{CO})$  y  $\nu(\text{CC})$ .

Cabe destacar que no se observó, en ningún caso, la banda a  $\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración  $\nu(\text{OH})$  de la forma enólica de la  $\beta$ -dicetona, lo que es atribuido generalmente a la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno. Sin embargo, el hecho de no observar tampoco la frecuencia de vibración  $\nu(\text{CO})$  a aproximadamente  $1720 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la forma cetónica de la dicetona y, contrariamente, la aparición de una banda a  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu(\text{CO})$ , permite considerar de nuevo la presencia mayoritaria de la forma enólica en estado sólido en estas especies.

### **3.2.2.2 Estudio térmico**

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento térmico de las dicetonas  $\text{D}_{2,2}(n/m)$  mediante microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

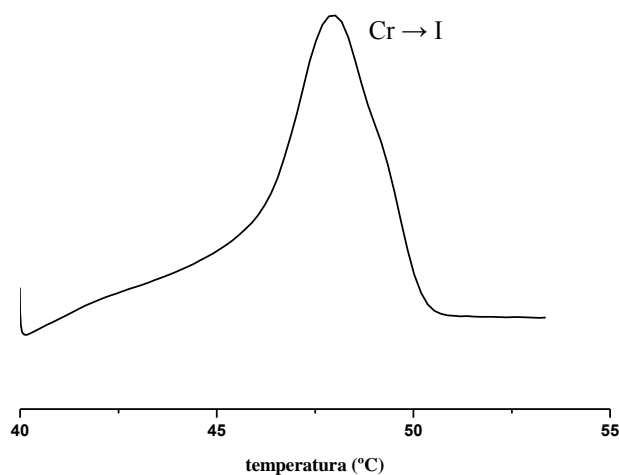
Los resultados indicaron que ninguna de las dicetonas estudiadas presentaron propiedades mesomórficas. Las observaciones realizadas por MOP muestran la fusión directa del sólido al líquido isotrópico a temperaturas relativamente bajas ( $33 - 56 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (tabla 3.6).

Los termogramas de DSC son coherentes con este comportamiento, mostrando un único pico correspondiente al proceso endotérmico sólido-líquido isotrópico (figura 3.4).

**Tabla 3.6.** Datos térmicos de los ligandos  $\text{D}_{2,2}(n/m)$

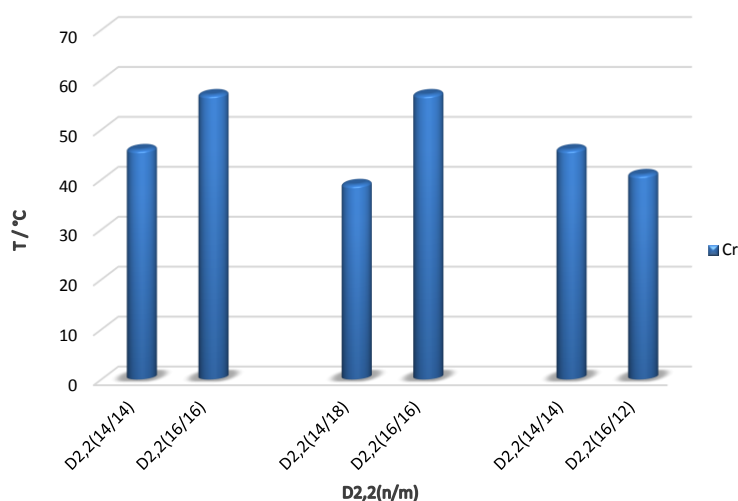
<b>Compuesto</b>	<b>Transición<sup>a</sup></b>	<b>T<sup>b</sup> / °C</b>	<b><math>\Delta\text{H}/\text{kJ mol}^{-1}</math></b>
$\text{D}_{2,2}(14/14)$	Cr $\rightarrow$ I	48	77.2
$\text{D}_{2,2}(14/12)$	Cr $\rightarrow$ I	33 <sup>c</sup>	
$\text{D}_{2,2}(14/18)$	Cr $\rightarrow$ I	39 <sup>c</sup>	
$\text{D}_{2,2}(16/16)$	Cr $\rightarrow$ I	56	7.8
$\text{D}_{2,2}(16/12)$	Cr $\rightarrow$ I	41 <sup>c</sup>	
$\text{D}_{2,2}(16/18)$	Cr $\rightarrow$ I	45	86.4

<sup>a</sup> Cr: fase sólida, I: líquido isotrópico  
<sup>b</sup> Temperatura del pico por DSC, <sup>c</sup> Temperatura determinada por MOP



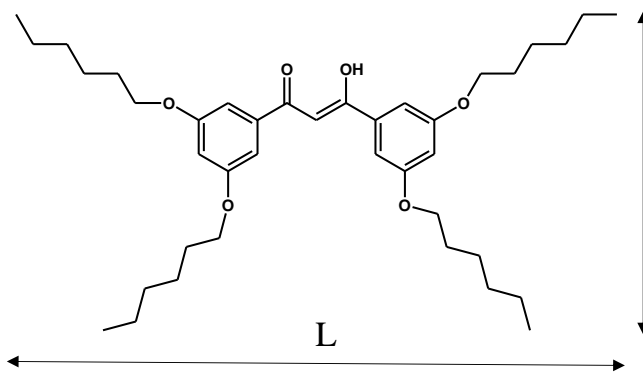
**Figura 3.4.** Termograma de DSC del compuesto  $D_{2,2}(14/14)$  (1)

Como hecho a destacar, se observa que las temperaturas de fusión son, en general, menores cuanto menor es el número de átomos de carbono de las cadenas alquílicas (figura 3.5), si bien la asimetría en la longitud de las mismas, incluidas en los dos grupos fenilo sustituyentes en 1 y 3, conlleva a una disminución más significativa. En consecuencia, las especies asimétricas presentan menores temperaturas de fusión que las simétricas y en ambos casos, las mayores longitudes de cadena originan el efecto contrario. El resultado de la variación parece ser, por tanto, consecuencia de ambos efectos.



**Figura 3.5.** Representación las temperaturas de fusión de los compuestos  $D_{2,2}(n/m)$

Por tanto se deduce que, al considerar en estos compuestos la longitud molecular global (L) producida por la suma de las dos cadenas en posiciones equivalentes, la mayor anisometría de forma largo/ancho (figura 3.6), que debería implicar, en principio, mayores interacciones intercadena, es compensada parcialmente con la asimetría molecular, produciendo peor empaquetamiento y menores temperaturas de fusión.



**Figura 3.6.** Esquema de los compuestos estudiados que muestra la longitud molecular (L) y la anisometría de forma largo/ancho

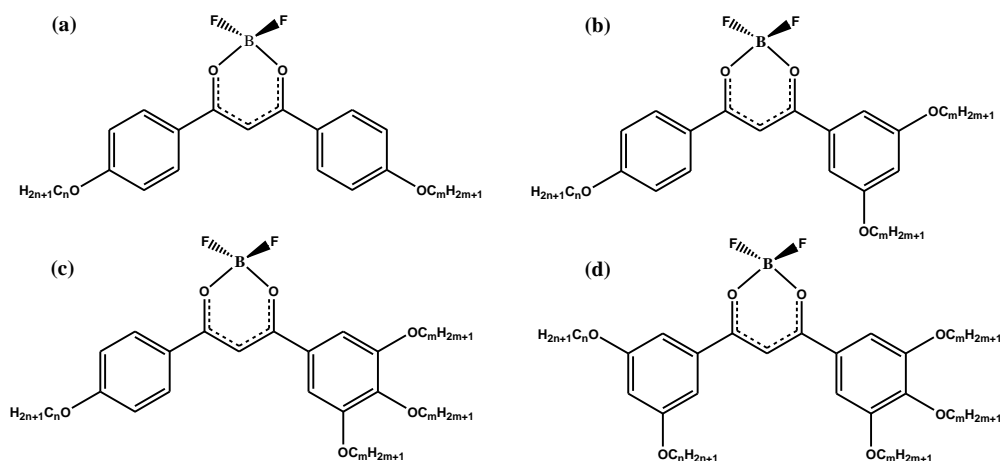
### 3.3 Complejos de difluoruro de boro con ligandos tetracatenares $\beta$ -dicetonato 3,5-dialquinoxifenil sustituidos, $[\text{BF}_2]_{2,2}(n/m)$

#### 3.3.1 Introducción, antecedentes y objetivos

En el contexto de los materiales moleculares altamente luminiscentes, los complejos de tipo  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato han atraído el interés de investigadores debido a sus interesantes propiedades, como intensa emisión en la región del azul con rendimiento cuántico prácticamente igual a 1<sup>15-22</sup>, elevado desplazamiento de Stokes<sup>23</sup> o estabilidad frente a la hidrólisis<sup>19</sup>, lo que ha permitido su aplicación en células solares<sup>24-27</sup>, materiales para óptica no lineal<sup>28</sup> o diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)<sup>29</sup>, entre otras. Además, los compuestos de este tipo portadores de sustituyentes aromáticos tienen una menor longitud de onda de absorción, debido a sus transiciones  $\pi - \pi^*$ , que sus homólogos relacionados con ligandos N,N-dadores del tipo BODIPY<sup>30</sup> (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) y, por tanto, se puede considerar que algunas de estas moléculas son potencialmente útiles como sondas fluorescentes eficientes para la absorción de dos fotones<sup>19</sup>.

Por otra parte, se ha descrito recientemente que, a través de la introducción de sustituyentes seleccionados en los ligandos  $\beta$ -dicetona, sus compuestos de coordinación con el grupo  $\text{BF}_2$  resultan ser materiales líquido-cristalinos y, por tanto, bifuncionales. Relativo a este tipo de especies, hay que señalar que se han descrito en nuestro grupo de investigación complejos  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato con ligandos mono<sup>8,10</sup> y poli-alquinoxifenil<sup>9</sup> sustituidos (figura 3.7), en los cuales se observó que existe una dependencia del número, posición y longitud de las cadenas alquílicas tanto en las propiedades mesomórficas como en las luminiscentes. De todos ellos, sólo los compuestos dicatenares asimétricamente sustituidos, con cadenas

de diferente longitud (figura 3.7a), y aquéllos que poseen cinco cadenas periféricas (2 y 3, respectivamente, en los anillos aromáticos presentes en las posiciones 1 y 3 de la dicetona) (figura 3.7d), presentaron comportamiento cristal líquido. En el primer caso, las mesofases observadas fueron de tipo *bênt-core* mientras que los segundos exhibieron mesofases columnares.



**Figura 3.7.** Compuestos  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato estudiados previamente

Hay que destacar que, dentro de los materiales cristales líquidos luminiscentes, aquéllos que presentan mesofases de naturaleza columnar<sup>31</sup>, debido a sus propiedades electrónicas<sup>32-34</sup> y característicos ensamblajes<sup>35</sup>, son interesantes para múltiples aplicaciones, en particular, en la fabricación de OLEDs como constituyentes de la capa emisora<sup>33</sup>.

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, en el trabajo actual se planteó investigar la influencia que, a través de su coordinación al fragmento  $\text{BF}_2$ , nuevos ligandos  $\beta$ -dicetona tetrasustituídos, portadores de dos cadenas alquiloxi en cada uno de los grupos fenilo sustituyentes, (2,2) iguales o distintas (figura 3.8), deberían ejercer en la posible inducción de mesomorfismo columnar así como en las propiedades emisivas.

En estos nuevos complejos de boro, la presencia de las dos cadenas alquílicas en posición *meta* de cada uno de los grupos fenilo del ligando  $\beta$ -dicetona supone, en principio, una mayor ocupación espacial que la de los análogos tetrasustituídos (1 y 3 cadenas) (figura 3.7c) y menor que la de los pentasustituídos (2 y 3 cadenas) (figura 3.7d), recordando que los primeros no fueron materiales LC contrariamente al mesomorfismo columnar exhibido por los segundos<sup>9</sup>. Por tanto, se abren como nuevas opciones a determinar en el potencial comportamiento LC de nuevos complejos tetracatenares (figura 3.8), la utilización de la longitud, simetría y posición de las cadenas.

Por otra parte, la disminución de la sustitución alquílica en estos complejos tetracatenares (2,2) debería también influir en el sentido de aumentar la emisión luminiscente en relación con los pentacatenares (2,3) y, por tanto, mejorar su funcionalidad<sup>9</sup>.

En consecuencia el trabajo planteado conlleva la preparación, caracterización y estudio de nuevos complejos tetracatenares de tipo  $\text{BF}_2(\text{OO}^{\text{R}(n)2}\text{R}^{\text{(m)2}})$ ,  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$  (figura 3.8), con sustitución simétrica o asimétrica relativa a la longitud de las cadenas alquílicas.

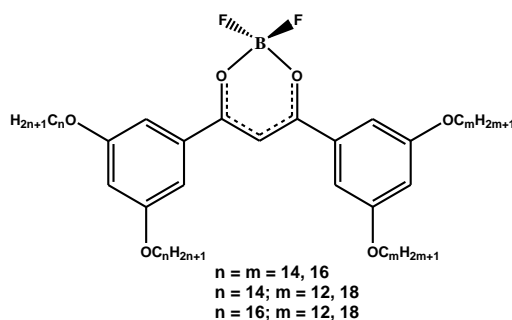
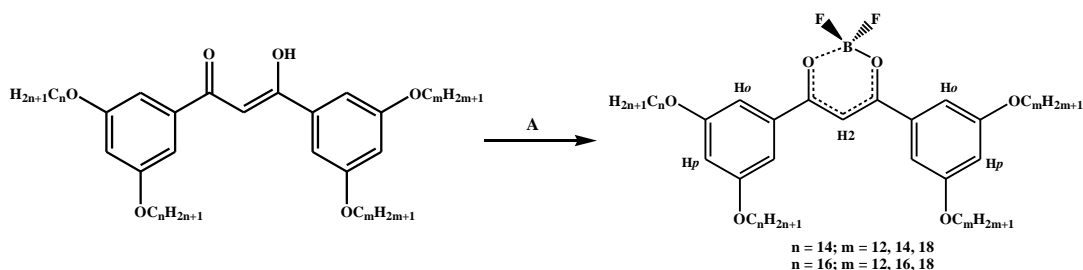


Figura 3.8. Complejos descritos en este capítulo

### 3.3.2 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos de tipo $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$

Los nuevos complejos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$  se han sintetizado de acuerdo con el procedimiento similar al descrito para otros complejos relacionados<sup>8</sup>, por reacción de las  $\beta$ -dicetonas, preparadas según se describe en el apartado 3.2.2, con  $\text{HBF}_4$  (esquema 3.3). Los compuestos se purifican por cromatografía en columna en gel de sílice, empleando diclorometano como eluyente, y se recrystalizan en una mezcla diclorometano/metanol dando lugar a sólidos amarillos, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos comunes.



A) 1.1 eq.  $\text{NaH}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (exceso), diclorometano, temperatura ambiente, 48 h

Esquema 3.3. Ruta de síntesis de los complejos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$

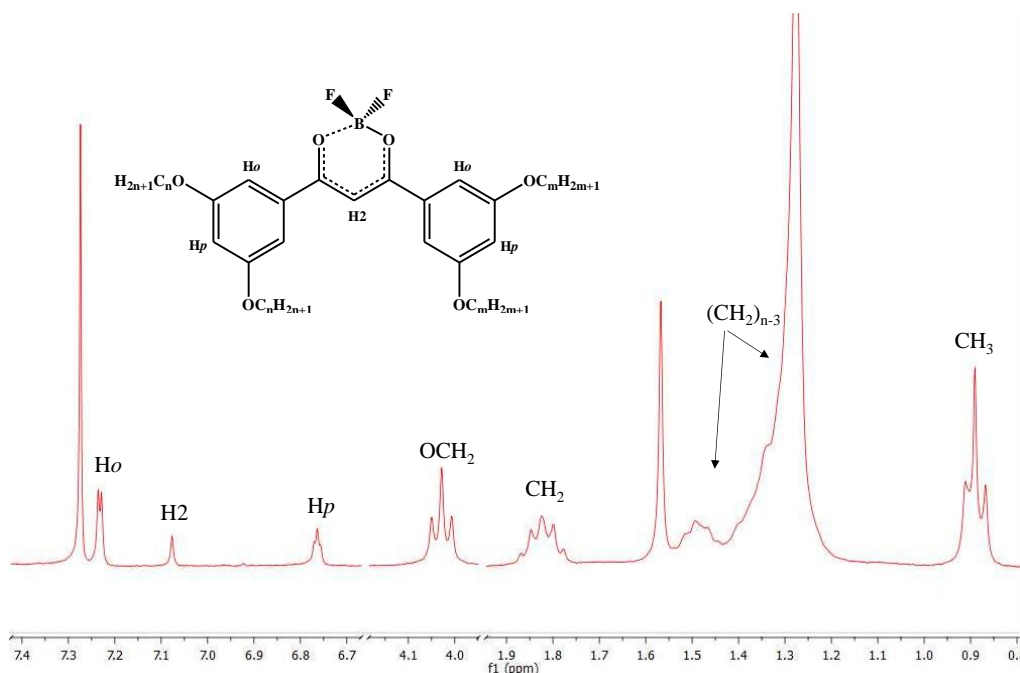
Todos los complejos fueron caracterizados por análisis elemental (tabla 7.2, capítulo 7) y espectroscopías IR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{19}\text{F}$ -RMN.

### Espectroscopías $^1\text{H}$ -RMN y $^{19}\text{F}$ -RMN

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{19}\text{F}$ -RMN de los nuevos compuestos fueron registrados en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN muestran las señales correspondientes a los ligandos  $\beta$ -dicetona en su forma enolato, manteniendo el patrón de señales semejante en todos los derivados. No se observan diferencias significativas en los desplazamientos químicos, independientemente de la longitud y asimetría de las cadenas (tabla 3.7).

La figura 3.9 muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de uno de los complejos, como ejemplo representativo de la serie.

Las señales aromáticas de los protones *orto* y *para* del grupo fenilo aparecen a  $\sim 7.20$  y  $6.75$  ppm respectivamente. La presencia de una única señal para estos protones en los compuestos con cadenas de diferente longitud (complejos **8**, **9**, **11**, **12**), implica que se tratan de señales promedio. Estas resonancias se encuentran más desapantalladas que sus homólogos en los ligandos libres, lo que sugiere una fuerte coordinación al fragmento  $\text{BF}_2$  debido al aporte de densidad de carga hacia éste<sup>22</sup>.



**Figura 3.9.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del complejo  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/12)$  (**8**) a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$

Tabla 3.7. Señales <sup>1</sup>H-RMN y <sup>19</sup>F-RMN de los complejos [BF<sub>2</sub>]D<sub>2,2</sub>(n/m)

Compuesto	<sup>1</sup> H							<sup>19</sup> F
	H <sub>o</sub>	H <sub>p</sub>	H2	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub>	CH <sub>3</sub>	BF <sub>2</sub>
[BF <sub>2</sub> ]D <sub>2,2</sub> (14/14) (7)	7.21 d <sup>4</sup> J = 2.1	6.75 t <sup>4</sup> J = 2.1	7.06 s	4.01 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.81 m	1.26 a	0.87 t <sup>3</sup> J = 6.9	-139.6
[BF <sub>2</sub> ]D <sub>2,2</sub> (14/12) (8)	7.21 d <sup>4</sup> J = 2.1	6.75 t <sup>4</sup> J = 2.0	7.06 s	4.01 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.81 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.9	-139.6
[BF <sub>2</sub> ]D <sub>2,2</sub> (14/18) (9)	7.22 d <sup>4</sup> J = 2.0	6.75 t <sup>4</sup> J = 2.0	7.06 s	4.01 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.81 m	1.25 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.9	-139.6
[BF <sub>2</sub> ]D <sub>2,2</sub> (16/16) (10)	7.22 d <sup>4</sup> J = 2.0	6.75 t <sup>4</sup> J = 2.0	7.06 s	4.01 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.81 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.9	-139.6
[BF <sub>2</sub> ]D <sub>2,2</sub> (16/12) (11)	7.21 d <sup>4</sup> J = 1.9	6.75 t <sup>4</sup> J = 1.9	7.06 s	4.01 t <sup>3</sup> J = 6.4	1.81 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.9	-139.6
[BF <sub>2</sub> ]D <sub>2,2</sub> (16/18) (12)	7.22 d <sup>4</sup> J = 2.0	6.75 t <sup>4</sup> J = 2.0	7.06 s	4.01 t <sup>3</sup> J = 6.4	1.81 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.8	-139.6

δ en ppm, J en Hz.  
s: singlete, d: doblete, t: triplete, m: multiplete, a: ancha

Adicionalmente, la ausencia de la señal a ~16.8 ppm correspondiente al OH de la forma enólica de la β-dicetona y el desplazamiento a campos más bajos de la señal H2 (~7.06 ppm) respecto al ligando libre (6.73 ppm), están de acuerdo con la coordinación del ligando en forma enolato.

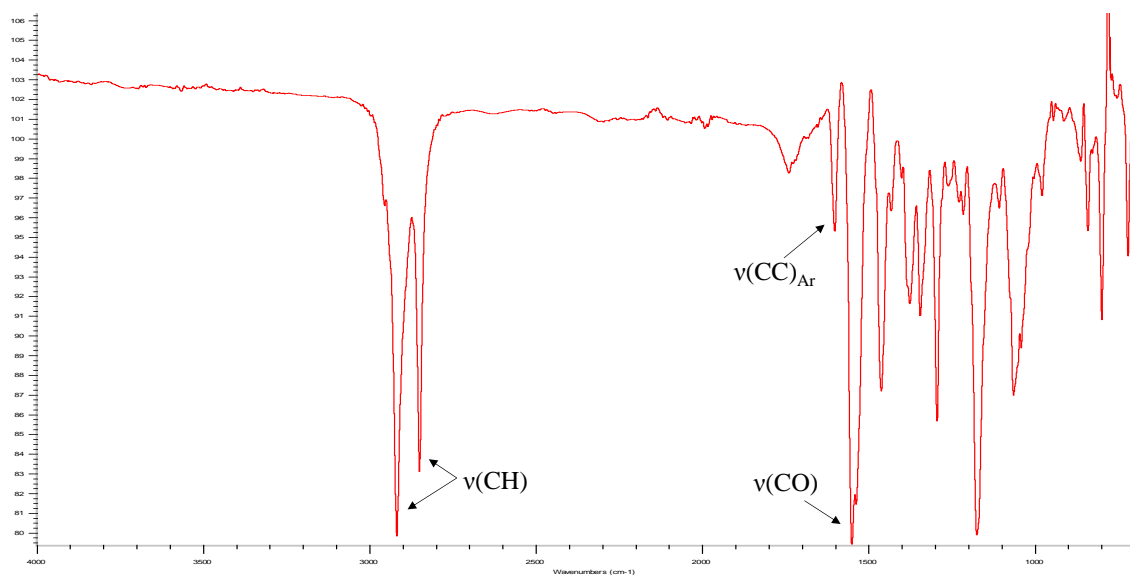
Por otra parte, todos los espectros de <sup>19</sup>F-RMN de los derivados muestran una única señal a -139.6 ppm (figura 3.10) que exhibe dos líneas agudas, con una relación de intensidades 1:4, de acuerdo con la abundancia natural de los isótopos del boro <sup>10</sup>B y <sup>11</sup>B. Además, la presencia de esta única señal indica la equivalencia de los dos átomos de flúor presentes en la molécula.



**Figura 3.10.** Espectro <sup>19</sup>F-RMN del complejo [BF<sub>2</sub>]<sub>2,2</sub>(14/12) (**8**) a temperatura ambiente en CDCl<sub>3</sub>

### Espectroscopía IR

Los espectros IR, registrados en estado sólido entre 4000 y 650 cm<sup>-1</sup>, presentan un patrón de bandas semejante, exhibiendo las bandas de vibración correspondientes a los enlaces del grupo enolato y de los sustituyentes dialquiloifenilo. La tabla 3.8 recoge los valores de las bandas más importantes y su asignación para los compuestos de esta familia. La figura 3.11 muestra el espectro IR registrado para el compuesto [BF<sub>2</sub>]<sub>2,2</sub>(16/16), como ejemplo representativo.



**Figura 3.11.** Espectro IR del compuesto [BF<sub>2</sub>]<sub>2,2</sub>(16/16) (**10**) registrado en estado sólido

**Tabla 3.8.** Asignación de las bandas IR más características de los complejos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$ 

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	$\nu(\text{CH})_{\text{Alif}}$	$\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{BO})$	$\nu(\text{BF})$	
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/14)$ (7)	2919mf	2850f	1601m	1551mf	1377m	1065f
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/12)$ (8)	2921mf	2853f	1601m	1556mf	1378m	1065f
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/18)$ (9)	2917mf	2850f	1605m	1547mf	1372m	1054f
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/16)$ (10)	2919mf	2851f	1602m	1551mf	1377m	1065f
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/12)$ (11)	2918mf	2850f	1607m	1548mf	1370m	1061f
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/18)$ (12)	2918mf	2850f	1605m	1549mf	1375m	1055f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media

La ausencia de vibraciones  $\nu(\text{OH})$ , así como la presencia de una banda atribuida a la vibración de tensión  $\nu(\text{BO})$  a  $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ , confirma la coordinación del ligando en su forma enolato<sup>36</sup>. Adicionalmente, la vibración  $\nu(\text{CO})$  se encuentra desplazada batocrómicamente ( $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ) con respecto al ligando libre, de acuerdo con la coordinación al fragmento  $\text{BF}_2$ . La vibración  $\nu(\text{BF})$  a  $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$  es indicativa de la presencia del fragmento  $\text{BF}_2$ .

Las bandas muy intensas que aparecen a 2920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{CH})$  de las cadenas alquílicas, completan la lista de absorciones principales de los complejos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$ .

### 3.3.3 Estudio térmico

El comportamiento térmico de los nuevos compuestos ha sido evaluado por microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

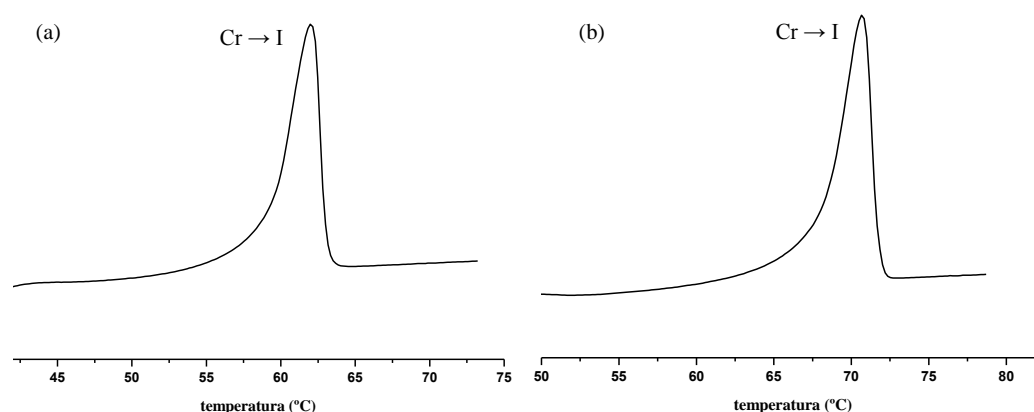
Ninguno de los compuestos del tipo  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$  presentó comportamiento líquido-cristalino. Las observaciones, realizadas por MOP, revelaron la fusión directa de la fase sólida al líquido isotrópico. Las temperaturas de fusión se encuentran en el intervalo 39 – 68 °C (tabla 3.9), semejante al observado en especies análogas con una y dos (figura 3.7a) o una y tres cadenas alquílicas (figura 3.7c)<sup>9</sup>. Los termogramas de DSC muestran en el

calentamiento un solo pico endotérmico asociado a dicho proceso de fusión (figura 3.12). En el enfriamiento no se logró registrar el pico correspondiente a la cristalización en ningún caso debido a las propias limitaciones del equipo, pero el proceso fue observado por MOP, en algunas especies, a temperaturas inferiores a 45 °C.

**Tabla 3.9.** Transiciones de fase de los compuestos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$  determinadas por MOP y DSC

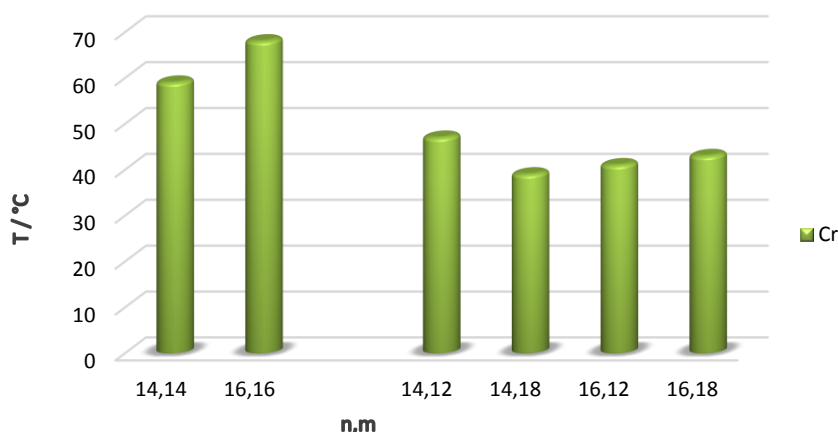
Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> (°C)	$\Delta\text{H}$ (kJ/mol)
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/14)$ (7)	Cr → I	59	84.9
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/12)$ (8)	Cr → I	47	56.1
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/18)$ (9)	Cr → I	39 <sup>c</sup>	
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/16)$ (10)	Cr → I	68	94.9
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/12)$ (11)	Cr → I	41 <sup>c</sup>	
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/18)$ (12)	Cr → I	43 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Cr: fase sólida, I: líquido isotrópico  
<sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC. <sup>c</sup> Determinada por MOP



**Figura 3.12.** Termogramas de DSC de los compuestos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/14)$  (7) (a) y  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(16/16)$  (10) (b)

En términos generales, las temperaturas de fusión son mayores que las de los ligandos libres, si bien los valores observados en los complejos guardan de nuevo la misma variación. Así, al comparar los resultados en los compuestos con cadenas alquílicas de igual longitud ( $n = m = 14$  ó  $16$ ), se observa que la temperatura de fusión aumenta al incrementar el número de átomos de carbono de la cadena (figura 3.13), lo que indica una mayor estabilidad en el sólido para los compuestos con mayores longitudes, en acuerdo con un aumento de las interacciones de Van der Waals. Sin embargo, la introducción de asimetría en la longitud de las cadenas provoca una desestabilización de la fase sólida, alcanzando menores puntos de fusión (figura 3.13).



**Figura 3.13.** Diagrama de barras que representa las temperaturas de fusión de los complejos del tipo  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$

La ausencia de mesomorfismo sugiere que la doble sustitución en los grupos fenilo no representa un factor favorable a efectos de lograr mesomorfismo discótico, lo que se atribuye a la insuficiente ocupación espacial así como a una inapropiada forma molecular. Por otra parte, representa un inconveniente para inducir propiedades mesomórficas relacionadas a mesógenos calamíticos a pesar de la asimetría impuesta en la sustitución periférica, a diferencia de las encontradas en derivados asimétricamente sustituidos con una sola cadena en cada sustituyente<sup>8</sup>.

### 3.3.4 Estudio fotofísico de los complejos $[\text{BF}_2]_{2,2}(n/m)$

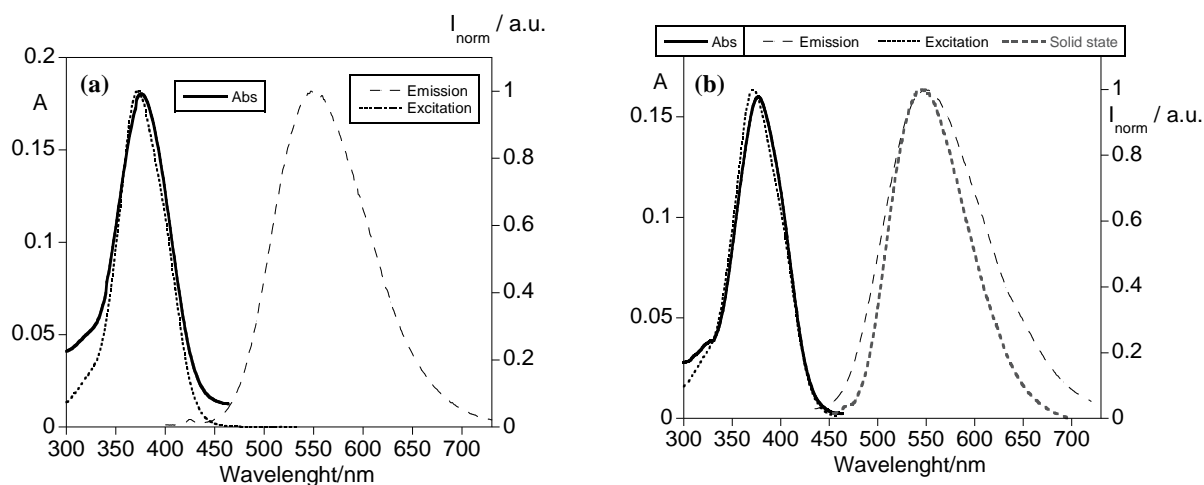
Se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades fotoluminiscentes, en estado sólido y en disolución, de los compuestos del tipo  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$  realizado en las especies  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/14)$  (**7**) y  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/12)$  (**8**), como prototipos de los derivados simétricos y asimétricos. Los datos obtenidos del estudio fotofísico se recogen en la tabla 3.10.

**Tabla 3.10.** Caracterización fotofísica de los complejos en disolución de diclorometano y en estado sólido

Compuesto <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}, b} / \text{nm}$	$\epsilon^c / 10^4$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{disol}, b} / \text{nm}$	$\Delta\lambda^d / \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}^e$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{sólido}, b} / \text{nm}$
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/14)$ ( <b>7</b> )	374	2.2	549	175	0.009	-
$[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/12)$ ( <b>8</b> )	376	1.9	550	174	0.007	545
$[\text{BF}_2]\text{D}_{1,3}(16/16)^f$	418	5.4	506	88	0.29	475

<sup>a</sup> Concentración  $2 \times 10^{-6} \text{M}$ . <sup>b</sup> Error estimado:  $\pm 1 \text{ nm}$ . <sup>c</sup> Coeficiente de absorptividad molar en  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$   
<sup>d</sup> Desplazamiento de Stokes. <sup>e</sup> Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado utilizando como patrón una disolución de *acridine yellow* ( $\Phi_{\text{F}} = 0.47$ ); error estimado:  $\pm 5\%$ . <sup>f</sup> Ref. 9

Ambos compuestos presentan emisión fotoluminiscente en la región del verde. El patrón de los espectros de absorción, excitación y emisión en disolución de diclorometano es semejante (figura 3.14).



**Figura 3.14.** Espectros de absorción y espectros normalizados de excitación y emisión en disolución  $10^{-6}$  M en diclorometano de los compuestos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/14)$  (**7**) (a) y  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/12)$  (**8**) (b). Representado también en (b) el espectro de emisión en estado sólido a temperatura ambiente

### Caracterización en disolución

En primer lugar, es de señalar que los espectros de absorción y excitación en ambos compuestos fueron coincidentes, por lo que se descarta la presencia de impurezas fotoquímicas en las muestras. Además, la posición de las bandas de absorción y emisión no parece depender de la sustitución simétrica o asimétrica en la longitud de las cadenas alquílicas.

Los espectros de absorción en disolución de diclorometano exhiben una banda ancha e intensa centrada a aproximadamente 375 nm (tabla 3.10), característica de las transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$  de los ligandos  $\beta$ -dicetonato<sup>22,37-39</sup>. Esta banda se encuentra desplazada a menores longitudes de onda respecto a la observada en los compuestos análogos con asimetría en el número de cadenas<sup>9</sup> (tabla 3.10) (figura 3.15b). Sin embargo, un desplazamiento batocrómico respecto a esos sistemas asimétricos se muestra en la banda ancha que aparece a  $\sim 550$  nm (tabla 3.10). Este hecho puede relacionarse con un cierto mayor efecto electrodonante en el caso de los compuestos simétricamente sustituidos (2,2).

Los valores de los rendimientos cuánticos de fluorescencia fueron notablemente bajos en relación a los de los complejos con ligandos dicatenares, pero comparables a los mostrados en el caso de las especies policaténares con cadenas alquílicas distribuidas de forma asimétrica<sup>9</sup> (tabla 3.10).

Los bajos valores de eficiencia fluorescente se pueden atribuir a la presencia de un elevado número de cadenas alquílicas (figura 3.15a) que constituyen un impedimento estérico para conseguir la planaridad molecular, dificultando la movilidad de los electrones  $\pi$  y consecuentemente la eficiencia de fluorescencia disminuye<sup>40</sup>. Adicionalmente, la presencia de un mayor número de cadenas flexibles, en comparación a lo observado en las especies dicatenares, puede producir un incremento de los procesos de decaimiento no radiativos que conduce a una disminución de dicha eficacia fluorescente<sup>41</sup>.

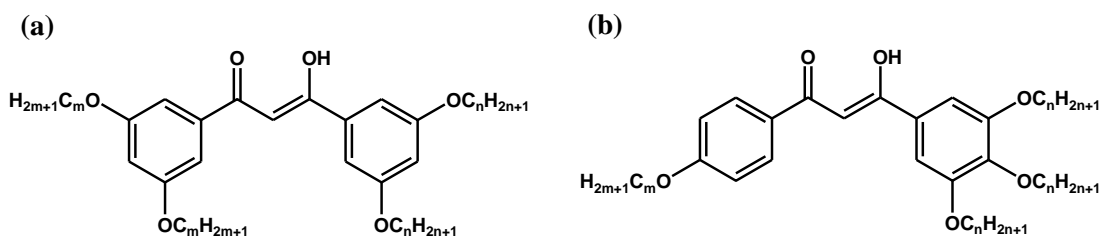


Figura 3.15. Estructura de los compuestos  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$  (a) y  $[\text{BF}_2]\text{D}_{1,3}(n/m)$  (b)

### Caracterización es estado sólido

El espectro de emisión en estado sólido registrado para el compuesto  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(14/12)$  (**8**) exhibe un patrón similar al obtenido en disolución, mostrando una banda ancha centrada a 545 nm y desplazada ligeramente hacia el azul con respecto a la observada en el segundo caso. Esta variación conlleva a una cierta información estructural en acuerdo con lo siguiente: se ha establecido como hecho general en el comportamiento luminescente de distintas especies, que la transición desde el estado excitado de menor energía al estado fundamental, para los sistemas que presentan una amplia planaridad, origina un desplazamiento hipsocrómico<sup>9,40</sup>. Por tanto, y de acuerdo con el resultado experimental observado, se puede sugerir que los compuestos aquí estudiados, del tipo  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$ , deben presentar una estructura más plana en estado sólido que en disolución.

### 3.4 Complejos bis(dicetonato)Cu(II) con ligandos $\beta$ -dicetonato di- y tetracatenares

#### 3.4.1 Introducción, antecedentes y objetivos

La dificultad de entender y controlar el comportamiento de fase de los metalomesógenos constituye un obstáculo para la utilización de las propiedades singulares que presentan estos materiales.

Siguiendo la línea de investigación del grupo, en el que se ha realizado este trabajo de tesis, basada en el diseño y estudio de materiales LC, nuestro interés se centró en aportar nuevos elementos de conocimiento sobre los factores que controlan el comportamiento de metalomesógenos columnares seleccionando para este propósito las especies metal- $\beta$ -dicetonato.

Los compuestos de coordinación metal- $\beta$ -dicetonato se encuentran entre los más conocidos y sus propiedades han sido investigadas en muchos casos<sup>5,12,42-47</sup>. El grupo  $\beta$ -dicetona presenta un fuerte momento dipolar que se mantiene en muchos de sus complejos. Este grupo polar puede ayudar a incrementar la anisotropía de polarizabilidad molecular y consecuentemente favorecer el comportamiento mesomórfico. Por ello, no es de extrañar que se hayan obtenido metalomesógenos de distintos metales de transición con estos ligandos  $\beta$ -dicetona<sup>48-51</sup>.

Los primeros trabajos de complejos bis( $\beta$ -dicetonato)metal, que son materiales líquido-cristalinos con mesofases columnares, fueron publicados por Giroud-Godquin<sup>52</sup> e implicaron a especies formadas por ligandos  $\beta$ -dicetonato tetracatenares e iones metálicos Cu(II) (figura 3.16a). Investigaciones posteriores con derivados octacatenares (figura 3.16b) determinaron que el aumento del número de cadenas así como la simetría o asimetría en la longitud de las mismas, conllevaba a variaciones en las temperaturas de fusión<sup>53</sup>.

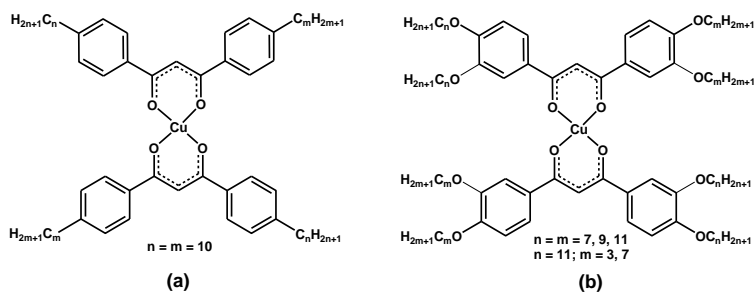
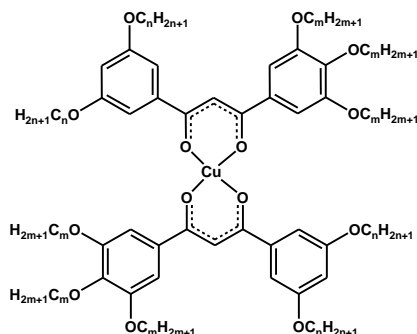


Figura 3.16. Compuestos descritos previamente<sup>52,53</sup>

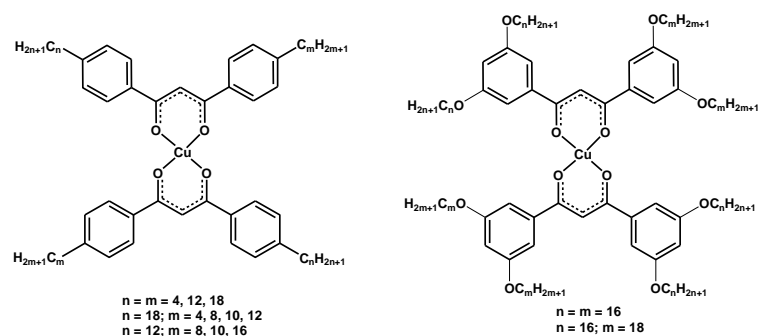
A partir de entonces, otros trabajos han sido publicados concernientes con este tipo de especies columnares. En particular, Swager *et al.* determinaron el mesomorfismo discótico de especies de Cu portadoras de 10 cadenas, 5 de cada ligando  $\beta$ -dicetonato, distribuidas asimétricamente, 2 y 3 respectivamente<sup>6</sup> (figura 3.17). Las mesofases discóticas rectangulares ( $D_r$ ), que aparecen en un margen de temperaturas de 70 a 120 °C, evolucionan posteriormente a discóticas hexagonales ( $D_h$ ) a temperaturas en el rango de 115 – 140 °C.



**Figura 3.17.** Compuestos descritos previamente<sup>6</sup>

Ante esta panorámica, nuestro interés se centró en realizar un estudio sistemático que recogiera el potencial mesomorfismo de especies bis- $\beta$ -dicetonato de  $\text{Cu(II)}$  con la utilización de ligandos di- y tetracatenares, simétricos y asimétricos respecto a la longitud de las cadenas (figura 3.18). Particularmente, en los tetracatenares se consideraron aquellas dicetonas portadoras de los grupos alquiloxi en las dos posiciones *meta* (3 y 5) de los anillos fenilo sustituyentes, a diferencia de los sustituidos en 3 y 4, usados en especies previamente investigadas<sup>5</sup>.

La propuesta se dirige al reconocimiento de la influencia de la sustitución periférica en la potencialidad de lograr metalomesógenos discóticos con especial interés en alcanzar temperaturas de fusión más bajas y establecer la influencia de la densidad ocupacional en la estructura molecular sobre el mesomorfismo discótico.

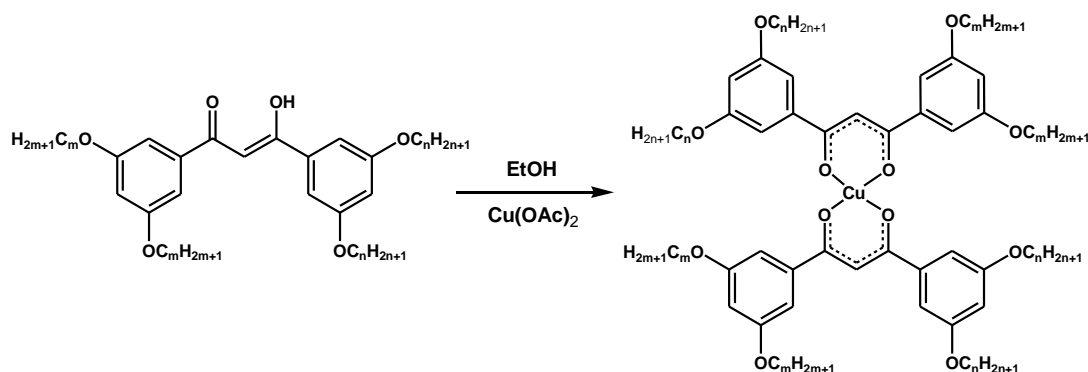


**Figura 3.18.** Compuestos estudiados en este capítulo ( $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$  y  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$ )

### 3.4.2 Complejos bis(1-(3,5-dialquiloxifenil)-3-(3,5-dialquiloxifenil)propano-1,3-dionato)cobre(II), $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$ ( $n = m, n \neq m$ )

#### 3.4.2.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$ mediante espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas. Estudio magnético

Los nuevos complejos del tipo  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$  se han obtenido siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía para compuestos relacionados<sup>5</sup> (esquema 3.4), a partir de la  $\beta$ -dicetona correspondiente (apartado 3.2.2) y  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  en etanol.



Esquema 3.4. Ruta de síntesis de los complejos  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$

Los complejos fueron aislados como sólidos verdes, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos comunes. En todo caso fueron caracterizados por microanálisis elemental y espectroscopía IR. Adicionalmente también se realizó un estudio por espectrometría de masas MALDI-TOF y un estudio magnético para un ejemplo representativo.

#### Espectroscopía IR

Se han registrado los espectros IR en estado sólido de los complejos  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$  en la región comprendida entre  $4000$  y  $650\text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos se muestran las bandas características del *core* dicetona, desplazadas con respecto a las del ligando libre, así como las vibraciones propias de los sustituyentes alquiloifenilo (tabla 3.11). La figura 3.19 muestra un ejemplo de los espectros IR obtenidos en estado sólido para estos complejos.

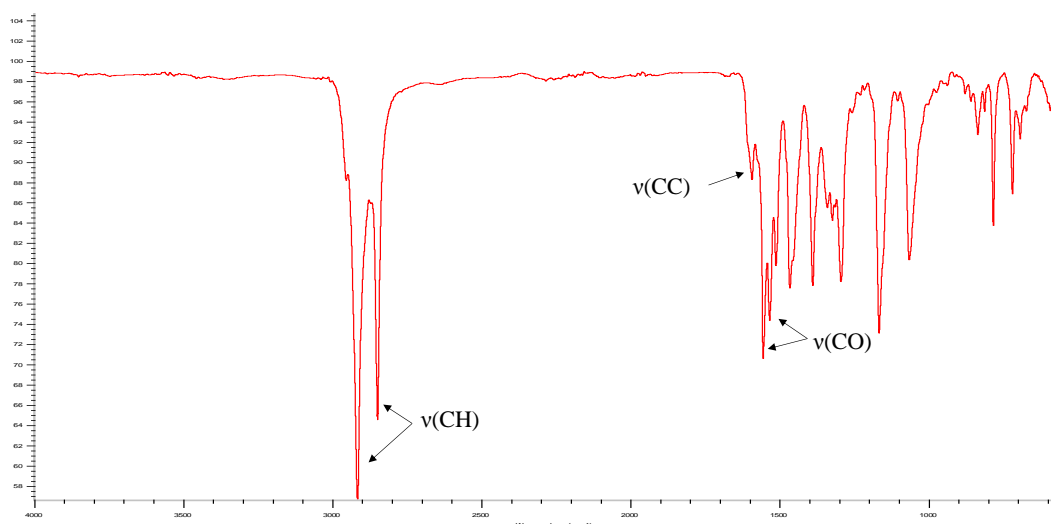
En primer lugar, se destacan dos bandas intensas a  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  de las cadenas alquílicas que no muestran significativas variaciones en función de la longitud de las cadenas.

**Tabla 3.11.** Asignación de las bandas más características de los espectros IR de los complejos  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$ 

n	m	Frecuencias características / $\text{cm}^{-1}$				
		$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CO})$
16	16	2917 mf	2850 f	1594 m	1556 f	1534 f
16	18	2919 mf	2851 f	1597 m	1555 f	1536 f

m: media; f: fuerte; mf: muy fuerte

Las bandas asociadas a las vibraciones  $\nu(\text{CC})$  y  $\nu(\text{CO})$  aparecen a  $\sim 1595$  y  $\sim 1555 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, encontrándose desplazadas a frecuencias más bajas con respecto a la dicetona libre, debido a la coordinación del ligando en la forma enolato. De nuevo, y en apoyo a la mencionada forma coordinativa del ligando, no se observa la banda  $\nu(\text{OH})$  de la dicetona libre en su forma enólica.

**Figura 3.19.** Espectro IR registrado en estado sólido para el compuesto  $\text{CuD}_{2,2}(16/16)$  (**13**)

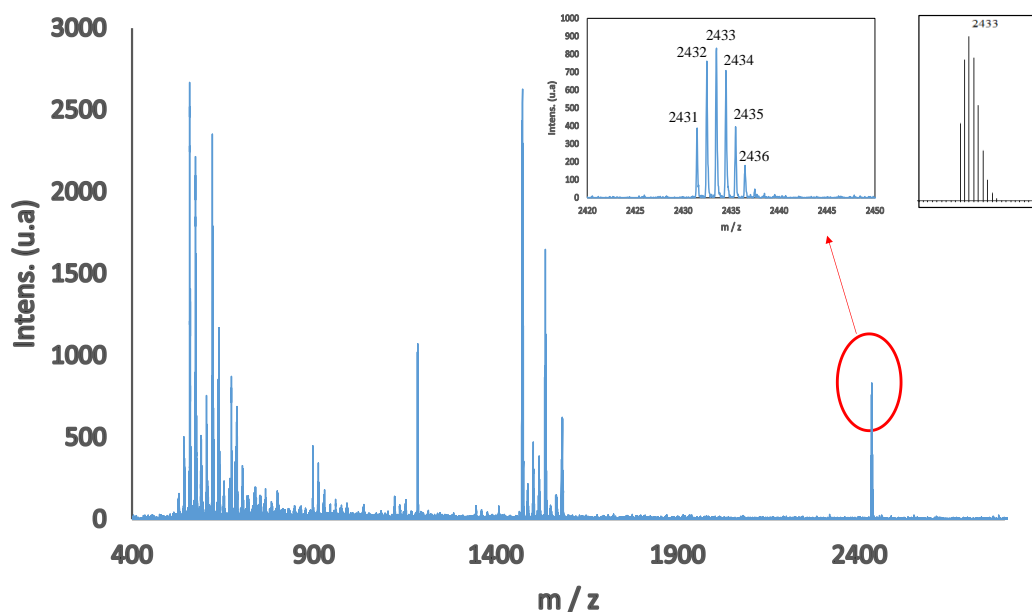
### Espectrometría de masas

Los reiterados intentos para obtener cristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina fueron infructuosos. Por tanto, a efectos de lograr nuevas aportaciones sobre el conocimiento de la estructura molecular de los complejos, se llevó a cabo un estudio de espectro de masas del compuesto  $\text{CuD}_{2,2}(16/16)$  (**13**) tomado como ejemplo representativo.

El estudio se realizó por espectrometría de masas MALDI-TOF, utilizando ditranol como matriz.

El espectro (figura 3.20) muestra el pico asociado al ion molecular  $[\text{M}]^+$  a  $m/z$  2433, en acuerdo con la presencia de una entidad mononuclear de  $\text{Cu(II)}$  con dos ligandos

$\beta$ -dicetonato. Los *insets* de la figura 3.20 presentan la distribución isotópica real y experimental del ion molecular para el complejo  $\text{CuD}_{2,2}(16/16)$ . Adicionalmente, se observa también un pico a  $m/z$  1185 asociado al ion  $[\text{D}_{2,2}(16/16)]^+$ , que responde a la presencia del ligando.



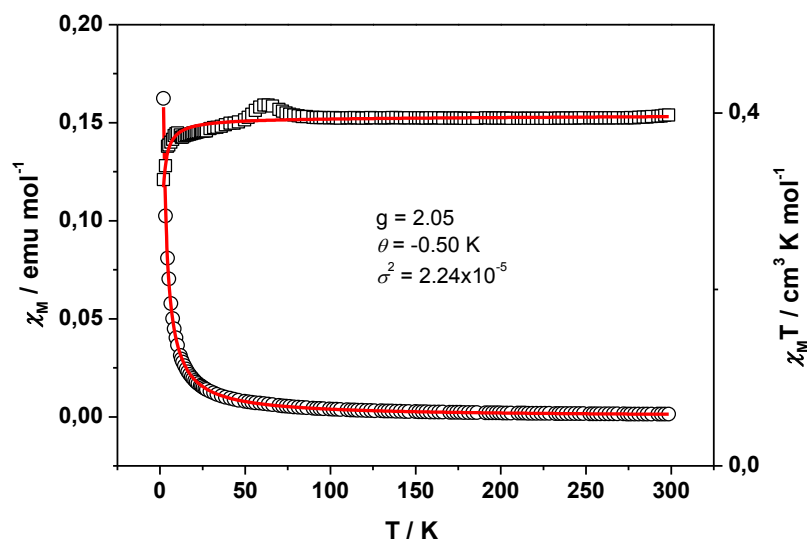
**Figura 3.20.** Espectro de masas obtenido para la especie  $\text{CuD}_{2,2}(16/16)$  (**13**). Los *insets* muestran la distribución experimental (izqda.) y teórica (drcha.) para el ion molecular  $[\text{M}]^+$

### Comportamiento magnético

Se ha medido la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) en el intervalo de temperatura de 2 a 300 K para el compuesto  $\text{CuD}_{2,2}(16/18)$  (**14**), elegido como ejemplo representativo de la familia. Como se observa en la figura 3.21, el valor de la susceptibilidad aumenta al disminuir la temperatura, de acuerdo a la ley de Curie. El valor de  $\chi T$  a temperatura ambiente,  $0.40 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ , es consistente con la presencia de un espín aislado  $S = 1/2$ , coherente con compuestos mononucleares de  $\text{Cu(II)}$ <sup>45,54,55</sup>.

Los datos han sido ajustados de acuerdo a la ley de Curie-Weiss en la que se ha introducido un término asociado al paramagnetismo independiente con la temperatura. Los valores obtenidos en el mejor ajuste son  $g = 2.05$  y  $\theta = -0.50 \text{ K}$ , siendo el valor del TIP prácticamente nulo.

La calidad del ajuste ( $\sigma^2 = 2.24 \cdot 10^{-5}$ ) indica la buena correlación entre los datos experimentales y calculados.



**Figura 3.21.** Variación de la susceptibilidad molar ( $\chi_M$ ) ( $\circ$ ) y  $\chi_M T$  ( $\square$ ) frente a la temperatura del compuesto **14**

### 3.4.2.2 Estudio térmico

El estudio térmico de los nuevos compuestos se ha llevado a cabo mediante las técnicas habituales de MOP y DSC.

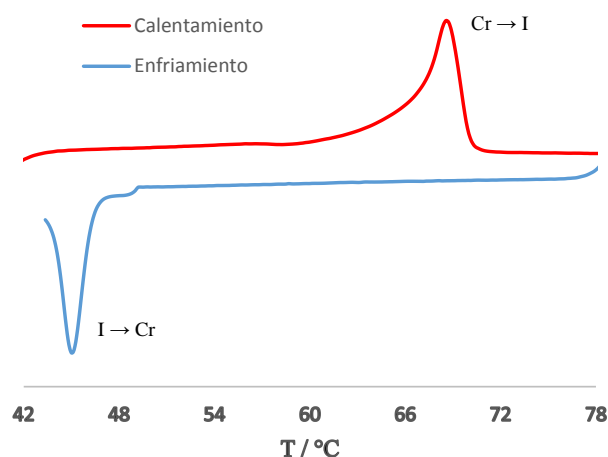
Desafortunadamente, los datos obtenidos por ambas técnicas revelaron que ninguno de los complejos  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$  presentó comportamiento mesomórfico, mostrando la fusión directa de los compuestos desde el estado sólido al líquido isotrópico. La tabla 3.12 recopila las temperaturas de fusión encontradas para estos complejos.

**Tabla 3.12.** Datos térmicos y termodinámicos de los compuestos  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	$\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup>
<b>CuD<sub>2,2</sub>(16/16)</b> (13)	Cr → I	66	138.5
	I → Cr	46	-115.3
<b>CuD<sub>2,2</sub>(16/18)</b> (14)	Cr → I	68 <sup>c</sup>	145.1
	I → Cr	39 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup> Cr: fase sólida, I: líquido isotrópico  
<sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC, <sup>c</sup> Temperatura del pico por DSC, <sup>d</sup> Detectada por MOP

Coherente con dicho comportamiento, los termogramas de DSC muestran un solo pico endotérmico correspondiente al proceso de fusión ( $T \sim 60 - 70$  °C). En particular, en el compuesto **13**, se puede observar en el enfriamiento un pico exotérmico asociado a la solidificación (figura 3.22), mientras que la temperatura de este proceso para el compuesto **14**, que ocurre a  $\sim 39$  °C, fue sólo detectada por MOP dadas las características del equipo.



**Figura 3.22.** Diagrama de DSC del compuesto  $\text{Cu}_{2,2}(16/16)$

Al comparar las temperaturas de fusión de los dos complejos estudiados, no se observan diferencias significativas entre ambas, lo que sugiere que el factor de la simetría o asimetría en la longitud de las cadenas alquílicas no es significativo en la estabilización del sólido y por tanto en la temperatura de fusión, lo que es lógico dada la pequeña diferencia en longitud de las mismas.

Sin embargo, la naturaleza no mesomórfica de las especies estudiadas requiere una explicación. En estos compuestos, bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II), la presencia de las ocho cadenas periféricas situadas en las posiciones *meta* de los anillos fenilo del *core* dicetona, no conllevan a la esperada influencia en el mesomorfismo columnar producido por una cierta elevada densidad de cadenas. Por tanto, es posible considerar que sea la densidad de ocupación espacial el efecto determinante que consigue la auto-organización discótica columnar, la cual disminuye si las cadenas sustituyentes se encuentran en las posiciones *meta*, abriendo por tanto huecos espaciales. Por otra parte, esta disposición de las cadenas parece impedir la posibilidad de posicionar las moléculas en capas, a diferencia de los análogos tetracatenares (posiciones 3 y 4, figura 3.16b)<sup>5</sup>.

Aunque en principio este resultado parece sugerir que la menor densidad ocupacional, producida por las cadenas en posiciones 3,5 (relativa a aquellas en 3,4), es responsable de la ausencia de mesomorfismo, no es descartable que sea también la necesidad de la posición *para* una posición preferente en relación al mesomorfismo.

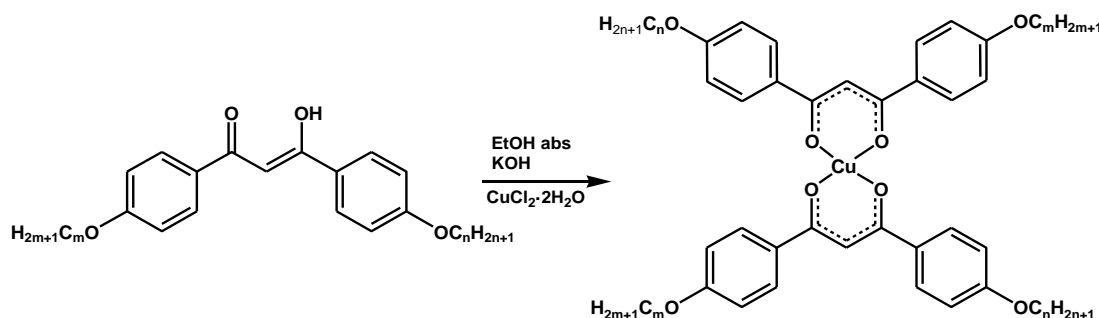
Dado que las especies relacionadas, portadoras de sustituyentes policatenares en las posiciones 3,4,5 o 3,4<sup>6</sup>, habían mostrado comportamiento LC, se postula comprobar el efecto de dicha sustitución (*para*, 4) en especies dicatenares, tanto simétricas como asimétricas.

En consecuencia, se prepararon y estudiaron nuevos complejos con  $\beta$ -dicetonas donde  $n = m = 4, 12, 18$ , así como relacionados con un variado grado de asimetría.

### 3.4.3 Complejos bis(1-(4-alquiloifenil)-3-(4-alquiloifenil)propano-1,3-dionato)cobre(II), $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$

#### 3.4.3.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ mediante espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas. Estudio magnético

La síntesis de los complejos  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$  se lleva a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura<sup>5</sup> por reacción de las correspondientes  $\beta$ -dicetonas (ver apartado 3.2.1) y  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en etanol (esquema 3.5).



Esquema 3.5. Ruta de síntesis de los complejos  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$

Los nuevos complejos de cobre fueron aislados como sólidos verdes, estables a temperatura ambiente, solubles en disolventes orgánicos comunes como cloroformo, y caracterizadas por las técnicas habituales de microanálisis elemental y espectroscopía infrarroja (IR). Adicionalmente, el compuesto  $\text{CuD}_{1,1}(12/12)$  (**16**) se ha caracterizado también por espectrometría de masas MALDI-TOF y se ha estudiado su comportamiento magnético.

#### Espectroscopía IR

Los espectros IR, registrados en estado sólido en la región de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ , muestran las bandas características del ligando  $\beta$ -dicetonato. En la tabla 3.13 se recogen los valores de las vibraciones más significativas y su asignación para todos los compuestos de  $\text{Cu(II)}$  obtenidos. La figura 3.23 presenta el espectro IR obtenido para la especie  $\text{CuD}_{1,1}(18/12)$  (**21**), a modo de ejemplo representativo.

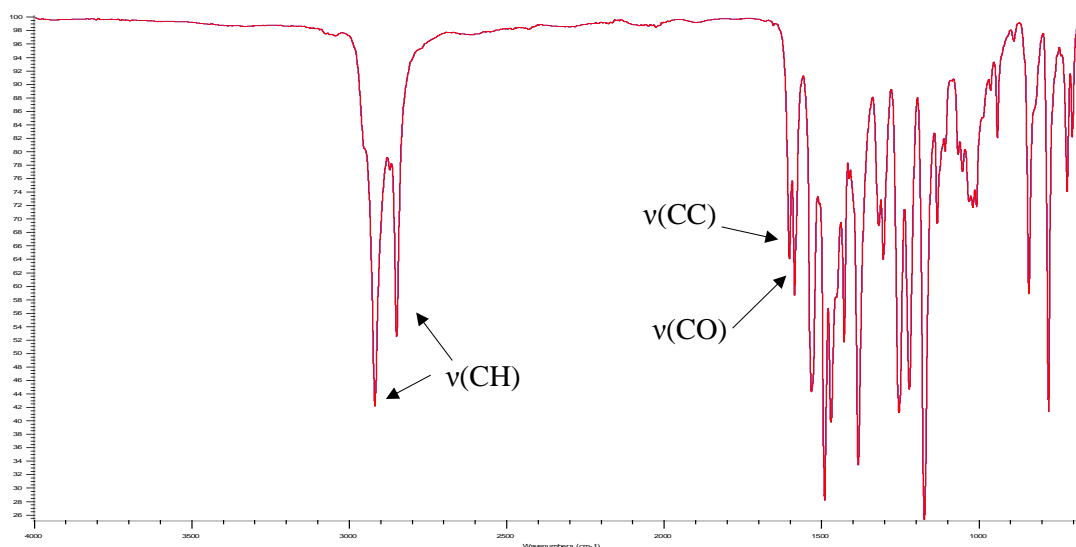
**Tabla 3.13.** Asignación de las vibraciones más características de los compuestos  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ 

Frecuencias características / $\text{cm}^{-1}$					
n	m	v(CH)		v(CC)	v(CO)
4	4	2957 m	2872 m	1602 f	1586 f
12	12	2917 f	2850 f	1601 f	1586 f
18	18	2919 mf	2850 mf	1602 f	1586 f
18	4	2917 f	2850 f	1602 f	1586 f
18	8	2919 mf	2850 mf	1602 f	1586 f
18	10	2918 mf	2849 mf	1602 f	1586 f
18	12	2918 mf	2850 mf	1602 f	1585 f
12	8	2920 f	2851 f	1602 f	1586 f
12	10	2918 f	2850 f	1601 f	1586 f
12	16	2918 mf	2849 mf	1602 f	1586 f

d: débil; m: media; f: fuerte; mf: muy fuerte

Las frecuencias a las que se observan las bandas en todos los casos muestran valores similares, independientemente de la longitud de las cadenas alifáticas. La presencia del ligando  $\beta$ -dicetonato se manifiesta en la banda que se observa a  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración  $\nu(\text{CO})$ . Dicha frecuencia está desplazada a menores valores que la mostrada en el espectro de los ligandos libres en los que aparece a  $\sim 1670 \text{ cm}^{-1}$ , lo que se relaciona con la presencia de la  $\beta$ -dicetona en su forma deprotonada que implica una disminución de la fortaleza del enlace CO y consecuente, por tanto, con su coordinación como  $\beta$ -dicetonato. Adicionalmente, y en apoyo del anterior resultado, no se observa la vibración  $\nu(\text{OH})$  característica del tautómero enólico. La tensión  $\nu(\text{CC})$  se puede asignar a la banda de vibración que se muestra a  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ .

Es de señalar también las vibraciones correspondientes a las tensiones C-H de las cadenas alifáticas en su región característica ( $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ ). Al igual que en las dicetonas libres, estas bandas incrementan en intensidad a media que aumenta la longitud de las cadenas sustituyentes.



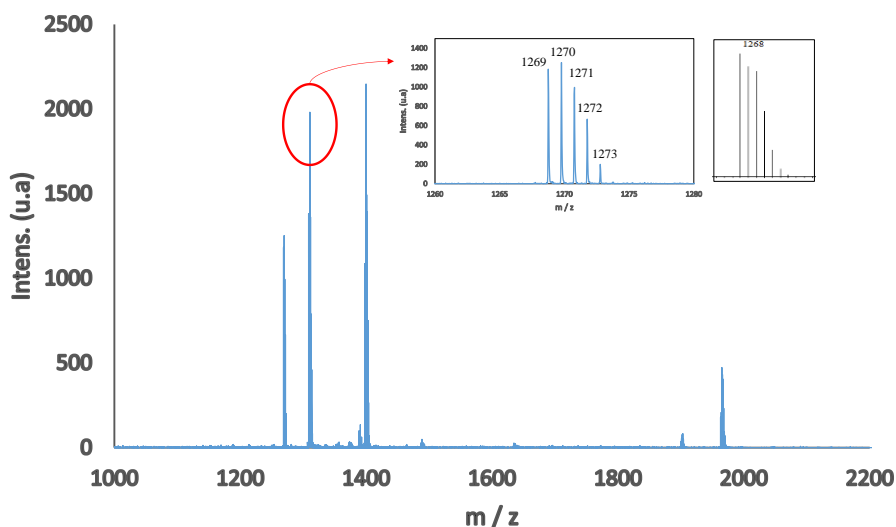
**Figura 3.23.** Espectro IR del compuesto  $\text{CuD}_{1,1}(18/12)$  (**21**) en la región  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$

### Espectrometría de masas

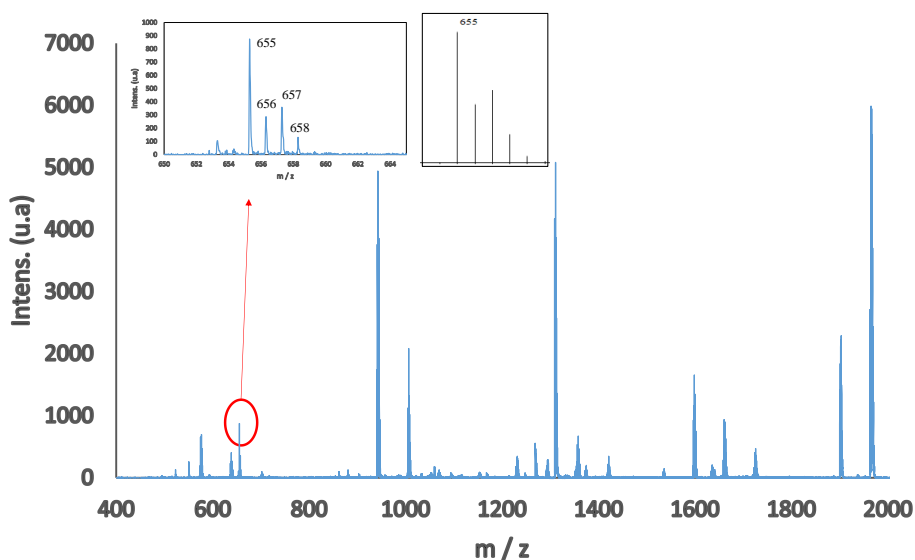
Ante la imposibilidad de lograr cristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina de los mismos, a pesar de repetidos intentos de cristalización, se consideró de utilidad recoger nuevas informaciones sobre la estructura molecular mediante el estudio de sus espectros de masas. En particular, éste se llevó a cabo para el compuesto **16**, tomado como ejemplo representativo de la familia. El espectro de masas fue realizado por la técnica MALDI/TOF utilizando DCTB o ditranol como matriz. En el espectro (figura 3.24), registrado en DCTB, se pudo observar el pico correspondiente al ion molecular asociado con Na,  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , que aparece a  $m/z$  de 1270. En el *inset* de la figura 3.24 se presenta la distribución isotópica obtenida para dicho ion así como la teórica.

En el caso de utilizar ditranol como matriz, no aparece el mencionado pico molecular pero se observa uno a  $m/z$  de 655 que corresponde al ion  $[\text{CuD}_{1,1}(12/12)]^+$ , relacionado con la pérdida de un ligando  $\beta$ -dicetonato (figura 3.25).

Por último se destaca que, independientemente de la matriz utilizada, se observan picos a una relación  $m/z$  superior al ion molecular, lo que se atribuye a asociaciones dentro de la matriz.



**Figura 3.24.** Espectro de masas registrado para la especie  $\text{CuD}_{1,1}(12/12)$  (**16**). El *inset* muestra la distribución isotópica experimental (izqda.) y teórica (drcha.) del pico  $[\text{M} + \text{Na}]^+$



**Figura 3.25.** Espectro de masas del compuesto  $\text{CuD}_{1,1}(12/12)$ . El *inset* muestra la distribución experimental (drcha.) y teórica (izqda.) para el fragmento  $[\text{CuD}_{1,1}(12/12)]^+$

### Comportamiento magnético

Se ha realizado el estudio del comportamiento magnético del derivado  $\text{CuD}_{1,1}(12/12)$  (**16**) como ejemplo de la familia de compuestos de  $\text{Cu(II)}$  obtenidos. A partir de los datos experimentales se observa que este compuesto sigue la ley de Curie-Weiss con un momento magnético de 1.80 MB ( $g = 2.08$ ). Este valor se encuentra en el rango esperado para un ion  $\text{Cu(II)}$  ( $S = 1/2$ ) con espines aislados<sup>45,54,55</sup>.

### **3.4.3.2 Estudio térmico y determinación del comportamiento cristal líquido**

Los compuestos  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$  fueron estudiados por microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y, adicionalmente, por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable en casos seleccionados.

#### **MOP**

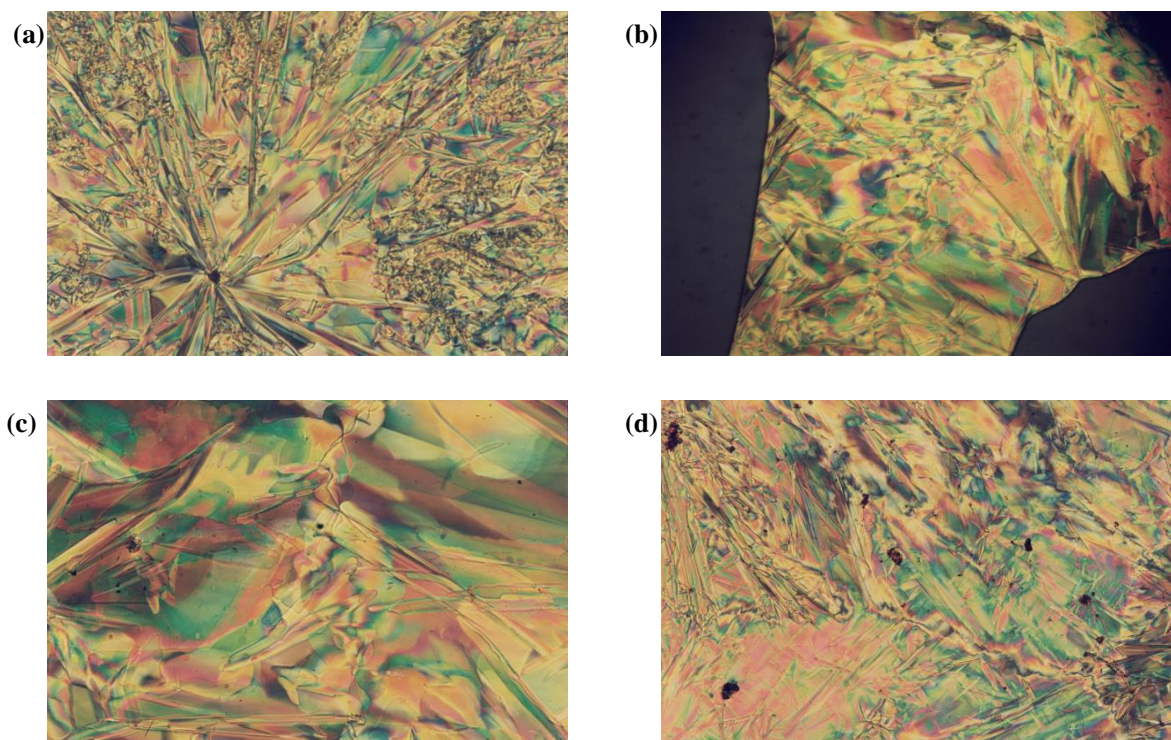
La observación por MOP de los derivados  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$  permite confirmar la naturaleza cristal líquido de los mismos.

Las muestras se calentaron hasta la formación del líquido isotrópico y después se enfriaron hasta temperatura ambiente. Sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento mostraron ser repetitivos. Todas las especies presentan un comportamiento mesomórfico enantiotrópico, indicativo de la estabilidad de las mesofases formadas. Estas fueron caracterizadas como discóticas columnares lamelares ( $\text{Col}_L$ ) en función de las típicas texturas observadas<sup>3,56,57</sup>. Este tipo de mesofase presenta una alta viscosidad, que se evidencia claramente al microscopio. Además presentan una intensa birrefringencia junto con la aparente movilidad respecto a la fase sólida.

En la figura 3.26 se presentan las microfotografías, de las distintas especies obtenidas, que muestran las típicas texturas estriadas y de tipo “*star-burnst*” características para este tipo de mesofase<sup>3</sup>.

En el calentamiento, los distintos sólidos cristalinos, se transforman en una fase líquido-cristalina a temperaturas de fusión que varían significativamente dependiendo de las longitudes de las cadenas y asimetría de la sustitución.

En términos generales, fue notorio que las menores temperaturas de fusión se alcanzaron en los compuestos con mayores longitudes y baja asimetría.



**Figura 3.26.** Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases Col<sub>L</sub> de los compuestos:

CuD<sub>1,1</sub>(18/10) (**20**) a 129 °C en el enfriamiento (a); CuD<sub>1,1</sub>(12/16) (**24**) a 132 °C en el enfriamiento (b) y (c);  
CuD<sub>1,1</sub>(18/4) (**18**) a 115 °C en el enfriamiento (d)

## DSC

Se registraron los termogramas de DSC de los compuestos de Cu(II), en sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento, y los datos obtenidos fueron coherentes con las observaciones por MOP. En la tabla 3.14 se recogen los valores de las temperaturas de transición de fase y las entalpías asociadas a las mismas, establecidos por DSC.

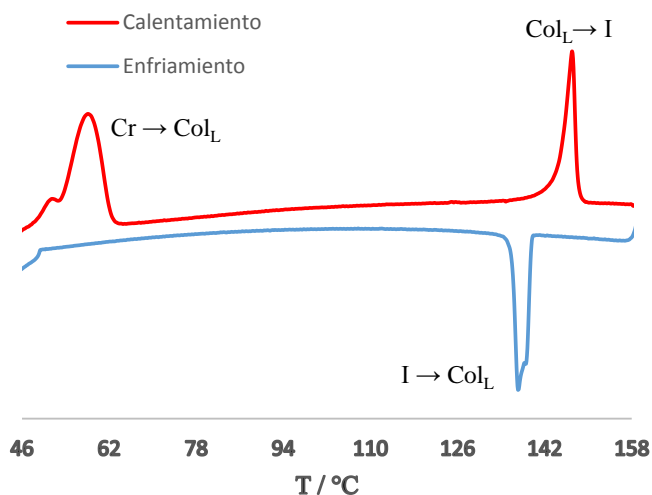
En el calentamiento, todos los termogramas presentan dos picos relacionados con los procesos endotérmicos correspondientes a las transiciones sólido-mesofase y mesofase-líquido isotrópico. En el enfriamiento, se observa un solo pico exotérmico correspondiente a la formación de la mesofase. La detección de la mesofase tanto en el calentamiento como en el enfriamiento es indicativo de su estabilidad y confirma el comportamiento mesomórfico enantiotrópico. Cabe destacar que, a excepción del complejo con mayor longitud de las cadenas CuD<sub>1,1</sub>(18/18) (**17**), no se observa el pico correspondiente al proceso de solidificación en el enfriamiento, lo que puede atribuirse a un efecto de velocidad, la cual es muy lenta, e impide visualizar el pico de esta transición de fase. Consistente con ello, la textura de la mesofase se mantiene hasta temperaturas inferiores a la que debería aparecer la fase sólida, según se había detectado por MOP.

**Tabla 3.14.** Datos térmicos y termodinámicos de las especies  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ 

n	m	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	$\Delta\text{H}/$ kJ/mol	n	m	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	$\Delta\text{H}/$ kJ/mol
4	4 <sup>d</sup>	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	185	16.7	18	4	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	73	60.7
		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	210	33.4			Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	129	28.6
		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	190	-50.2			I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	126	-28.6
12	12	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	74	117.2	18	8	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	62	69.9
		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	152	44.9			Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	146	40.4
		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	150	-41.2			I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	142	-39.1
18	18	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	73	101.4	18	10	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	58	76.1
		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	127	41.2			Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	142	32.6
		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	125	-41.2			I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	136	-35.3
		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	~48	<sup>c</sup>					
12	8	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	53	43.1	18	12	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	83	69.4
		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	162	38.6			Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	127	26.9
		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	159	-39.7			I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	127	-26.9
12	10	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	51	53.6					
		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	150	35.7					
		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	147	-33.4					
12	16	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	52	86.9					
		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	144	39.4					
		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	140	-43.5					

<sup>a</sup> Cr: sólido, Col<sub>L</sub>: mesofase columnar lamelar, I: líquido isotrópico<sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC; <sup>c</sup> No se puede determinar debido al límite de detección del equipo de DSC<sup>d</sup> Ref. 45

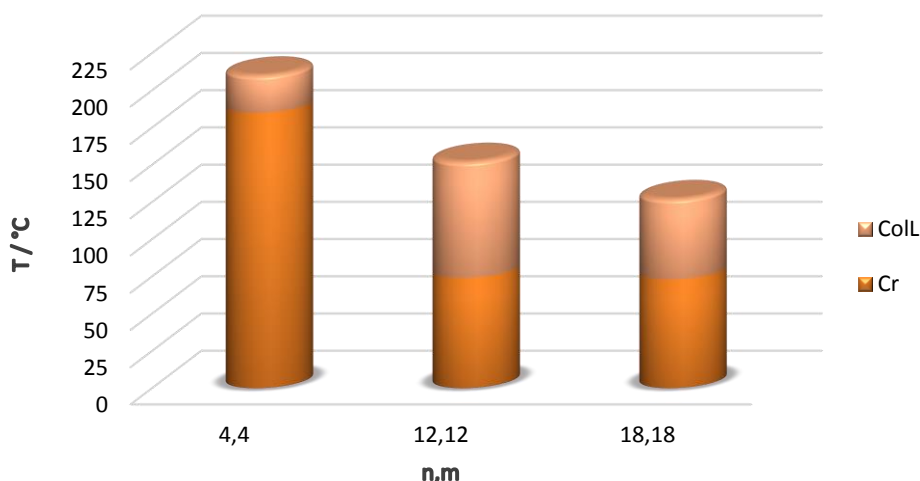
La figura 3.27 representa el termograma del complejo **24** como ejemplo representativo.

**Figura 3.27.** Termograma de DSC del compuesto  $\text{CuD}_{1,1}(12/16)$  (**24**)

### Estudio térmico comparativo

A efectos de evaluar la influencia de los distintos factores estructurales, longitudes de cadenas alquílicas en los sustituyentes fenilo y asimetría en los mismos, incluidos en los complejos bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II), se ha realizado un análisis comparativo de los datos obtenidos del estudio térmico.

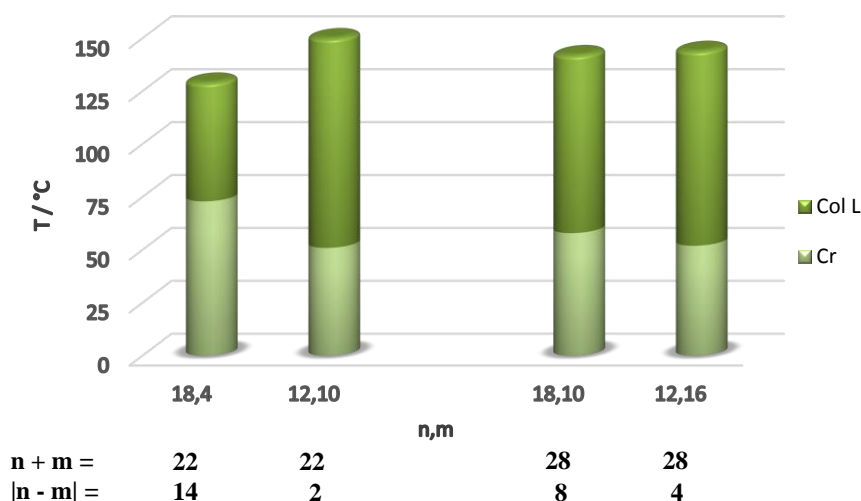
Considerando, en primer lugar, los compuestos con sustitución simétrica (con el mismo número de átomos de carbono en las cadenas sustituyentes de los dos grupos aromáticos del ligando), se observa que la temperatura de fusión disminuye bruscamente al pasar de 8 a 24 átomos de carbono de la longitud global L, considerando ésta como la suma de las dos cadenas en las posiciones *para* ( $L = n + m$ ), y es prácticamente constante para los derivados de 24 y 36 átomos de carbono (tabla 3.14). Sin embargo, la temperatura de *clearing* disminuye con el aumento de la longitud de las cadenas. De esta forma, el compuesto con un número intermedio de átomos de carbono, **23**, presenta las mejores propiedades mesomórficas, exhibiendo el mayor rango de estabilidad de la mesofase (figura 3.28). La variación de las temperaturas de fusión se puede atribuir a la existencia de un empaquetamiento más efectivo en el sólido en las especies de cadenas más cortas. Por otra parte, la disminución de la temperatura de *clearing* al incrementar la longitud molecular, se puede asociar al efecto producido por la mayor movilidad de las cadenas alquílicas flexibles, que resulta competitivo con el esperado incremento de las fuerzas de Van der Waals.



**Figura 3.28.** Representación de los intervalos de estabilidad de las distintas fases de los compuestos simétricos de  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$  en el calentamiento

Por otro lado, al comparar los datos de las temperaturas de transición de fase de las especies simétricas y asimétricas, con L semejantes, se observa que la asimetría conlleva a un descenso en las temperaturas de fusión.

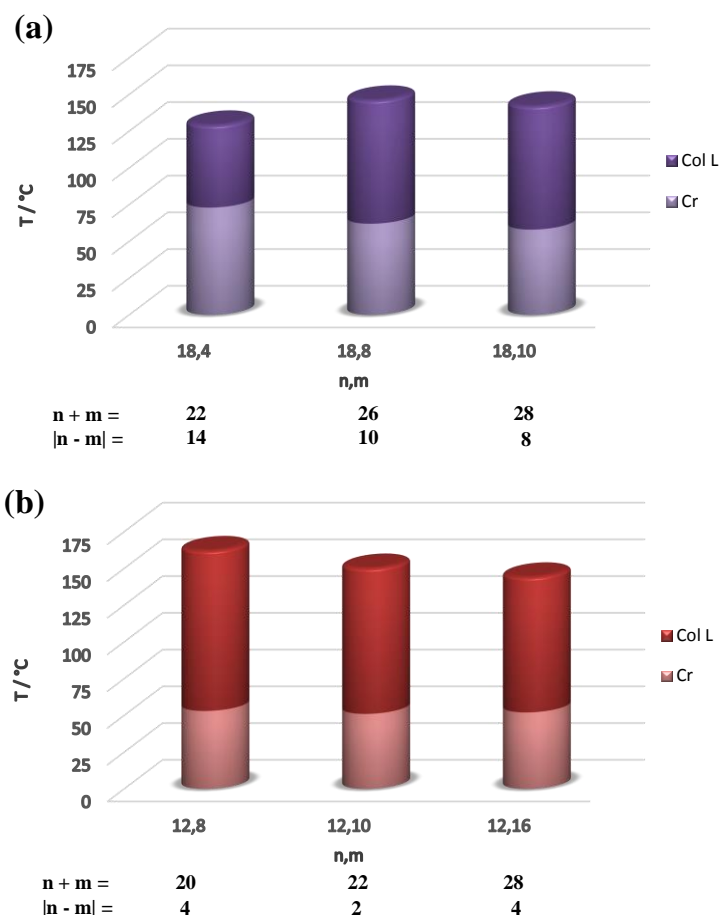
Por el contrario, en las especies asimétricas en las que la suma de las longitudes de las cadenas es la misma, las temperaturas de fusión disminuyen cuanto menor es el grado de asimetría, es decir, menor es la diferencia del número de átomos de carbono entre cadenas ( $|n - m|$ ), si bien este efecto es poco significativo en compuestos que presentan mayor longitud global L (figura 3.29).



**Figura 3.29.** Representación de los intervalos de estabilidad de las distintas fases de los compuestos asimétricos de  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$  en el calentamiento

Por otra parte y de manera general, se puede determinar que en los complejos asimétricos, al aumentar la longitud de las cadenas y disminuir el grado de asimetría, la mesofase se forma a una temperatura más baja (figura 3.30).

En resumen, los resultados nos indican que, en general, la introducción de asimetría es un factor importante para la mejora de las propiedades mesomórficas. Sin embargo, en las especies asimétricas, la longitud global determinada por la de las dos cadenas y la diferencia entre ellas, son factores que se deben valorar para optimizar las propiedades mesomórficas. Teniendo en cuenta ambos factores, las mejores propiedades fueron encontradas en el compuesto  $\text{CuD}_{1,1}(12/10)$  (**23**) ( $n + m = 22$  y  $|n - m| = 2$ ), que presenta una temperatura de fusión de aproximadamente  $50\text{ }^\circ\text{C}$  con un margen de existencia de la mesofase de  $\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.30.** Representación de los intervalos de estabilidad de las distintas fases de los compuestos asimétricos  $\text{CuD}_{1,1}(18/m)$  (a) y  $\text{CuD}_{1,1}(12/m)$  (b)

### Difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Se ha realizado un estudio por difracción de rayos-X a temperatura variable en la zona de ángulos bajos a efectos de identificar el tipo de orden columnar en las fases LC. Como en casos anteriores, se llevó a cabo el estudio en ejemplos representativos de las familias de los derivados simétricos (16) y asimétricos (21). La tabla 3.15 muestra los datos obtenidos en este estudio que implican los correspondientes a medidas de espaciados  $d$ , índices de Miller y constantes de red.

**Tabla 3.15.** Resultados del estudio de rayos X a ángulos bajos de los compuestos **16** y **21**

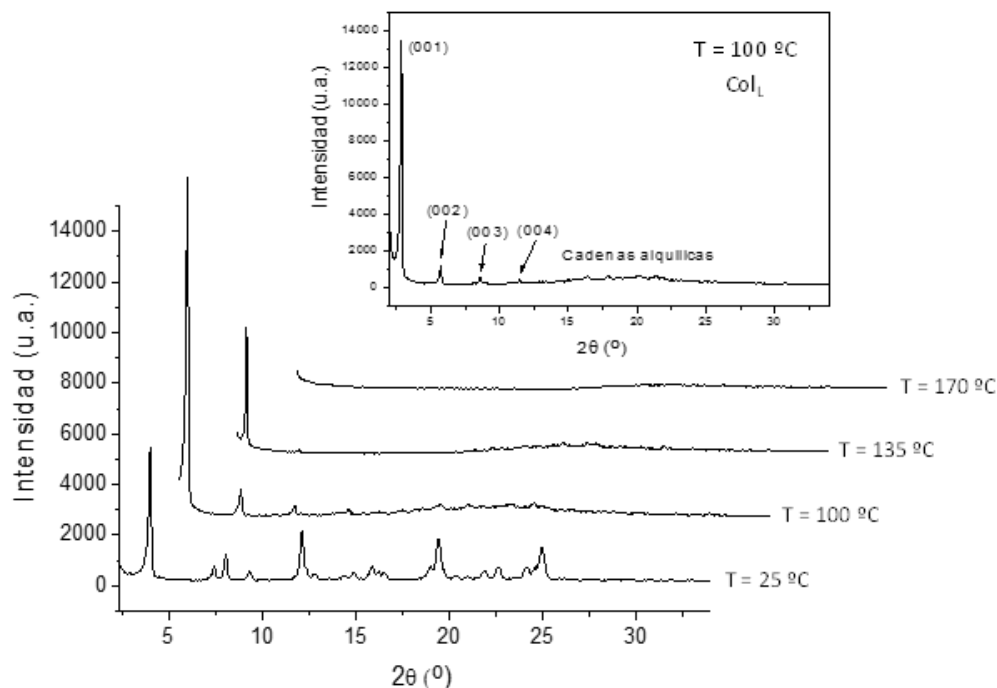
Compuesto	T/°C	$2\theta/^\circ$	$d_{\text{obs}}^1/\text{Å}$	$d_{\text{cal}}^1/\text{Å}$	$[hkl]^2$	Parámetro de red /Å	
<b>CuD<sub>1,1</sub>(12/12)</b> <b>(16)</b>	100	2.8	30.9	30.9	(001)	$c = 30.9$	
		5.7	15.5	15.4	(002)		
		8.6	10.3	10.3	(003)		
		11.5	7.7	7.7	(004)		
	135	2.8	31.0	31.0	(001)	$c = 31.0$	
		5.6	15.7	15.5	(002)		
<b>CuD<sub>1,1</sub>(18/12)</b> <b>(21)</b>	100	2.5	34.7	34.7	(001)	$c = 34.7$	
		5.0	17.7	17.4	(002)		
		7.5	11.8	11.6	(003)		
	135	2.5	34.9	34.9	(001)	$c = 34.9$	
		5.0	17.8	17.5	(002)		
		7.5	11.9	11.6	(003)		

<sup>1</sup> $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados de difracción observados y calculados; <sup>2</sup> $[hkl]$  son los índices de Miller de las reflexiones

Los difractogramas en ambos casos fueron registrados desde temperatura ambiente hasta la temperatura de *clearing* pasando por distintas temperaturas a las que las mesofases habían sido observadas. En la figura 3.31 se muestran algunos de éstos, correspondientes al compuesto  $\text{CuD}_{1,1}(12/12)$  (**16**). Es de interés observar cómo tiene lugar la desaparición del orden de la fase sólida (25 °C) al alcanzar la temperatura de la mesofase (100 °C). En este caso, el difractograma presenta cuatro picos bien definidos con una relación 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 correspondientes a las reflexiones (001), (002), (003) y (004) características de una mesofase lamelar (figura 3.31).

Se debe indicar que, junto a estas reflexiones, se observa también una señal ancha (*halo*) característica de la fusión de las cadenas alquílicas. Este efecto es bien conocido dado que las cadenas adoptan diferentes conformaciones en el estado LC. El orden de éstas, denominado *liquid-like*, genera por tanto un *halo* ancho y difuso que aparece a ángulos medios ( $\sim 20^\circ$ ).

Este patrón se mantiene a las diferentes temperaturas en que se ha registrado los difractogramas, hasta llegar a la temperatura del líquido en el que desaparece, como es de esperar, toda señal correspondiente al orden. Sin embargo, al incrementar la temperatura, el espaciado  $d$  aumenta muy ligeramente (tabla 3.15). Este aumento se puede relacionar con la mayor movilidad de las cadenas al incrementar la temperatura, lo que puede provocar un ligero incremento en la separación entre los planos.



**Figura 3.31.** Difractogramas del compuesto  $\text{CuD}_{1,1}(12/12)$  (**16**) en el calentamiento

Teniendo en cuenta la forma molecular tipo de disco de estos compuestos, la fase cristal líquido se puede asignar a una mesofase discótica columnar lamelar ( $\text{Col}_L$ ), de forma análoga a la establecida en metalomesógenos relacionados<sup>58,59</sup>. La disposición de las cadenas sobre el *core* discótico determina la organización en capas en este tipo de mesofases.

### 3.5 Aspectos relevantes

- ❖ Se han sintetizado y caracterizado nuevos compuestos  $\beta$ -dicetona tetracatenares, simétrica o asimétricamente sustituidos, del tipo 1-(3,5-dialquinoxifenil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona en los que las cadenas periféricas flexibles ocupan las posiciones *meta* de los sustituyentes fenilo en posiciones 1,3 de la dicetona. Su coordinación al fragmento  $\text{BF}_2$  o a  $\text{Cu(II)}$  conlleva a la formación de dos nuevas series de complejos,  $[\text{BF}_2]\text{D}_{2,2}(n/m)$  y  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$ , que fueron luminiscentes en el primer caso, pero que no presentaron mesomorfismo.
- ❖ Por el contrario, nuevos complejos de  $\text{Cu(II)}$  con dicetonas dicatenares,  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ , mostraron mesomorfismo enantiotrópico, exhibiendo mesofases discóticas lamelares independientemente de la longitud de las cadenas y de la asimetría, logrando la optimización mesomórfica en la especie  $\text{CuD}_{1,1}(12/10)$  (**23**).

- ❖ Se establece, por tanto, que el requerimiento de la posición *para* de las cadenas alquiloxi en el anillo de fenilo, parece ser determinante a efectos de lograr mesomorfismo columnar.

### 3.6 Bibliografía

1. Giroud, A. M.; Mueller-westewoff, U. T. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1977**, *41*, 11.
2. Serrette, A. G.; Lai, C. K.; Swager, T. M. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 2252.
3. Liu, Y.; Liu, C.; Cui, L.; Fan, Z.; Xie, P.; Zhang, R. *Liquid Crystals* **2000**, *27*, 5.
4. Jiang, J. Q.; Shen, Z. R.; Lu, J.; Fu, P. F.; Lin, Y.; Tang, H. D.; Gu, H. W.; Sun, J.; Xie, P.; Zhang, R. B. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1534.
5. Poelsma, S. N.; Servante, A. H.; Fanizzi, F. P.; Maitlis, P. M. *Liquid Crystals* **1994**, *16*, 675.
6. Zheng, H.; Lai, C. K.; Swager, T. M. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 2067.
7. Zheng, H.; Xu, B.; Swager, T. M. *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 907.
8. Sánchez, I.; Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Cano, M.; Lodeiro, C. *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 2937.
9. Sánchez, I.; Núñez, C.; Campo, J. A.; Torres, M. R.; Cano, M.; Lodeiro, C. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 9653.
10. Sánchez, I.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Cano, M.; Oliveira, E. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *381*, 124.
11. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Takagi, A.; Ema, H.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1986**, *140*, 163.
12. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *130*, 249.
13. Strzelecka, H.; Jallabert, C.; Veber, M.; Malthete, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, *156*, 347.
14. Barberá, J.; Catiuela, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *Liquid Crystals* **1992**, *11*, 887.
15. Wang, D.-J.; Kang, Y.-F.; Xu, B.-P.; Zheng, J.; Wei, X.-H. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, *104*, 419.
16. Wang, D.-J.; Xu, B.-P.; Wei, X.-H.; Zheng, J. *Journal of Fluorine Chemistry* **2012**, *140*, 49.

17. Nagai, A.; Kokado, K.; Nagata, Y.; Arita, M.; Chujo, Y. *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 8605.
18. Ono, K.; Yoshikawa, K.; Tsuji, Y.; Yamaguchi, H.; Uozumi, R.; Tomura, M.; Taga, K.; Saito, K. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9354.
19. Cogné-Laage, E.; Allemand, J.-F.; Ruel, O.; Baudin, J.-B.; Croquette, V.; Blanchard-Desce, M.; Jullien, L. *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 1445.
20. Chow, Y. L.; Cheng, X.; Johansson, C. I. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1991**, *57*, 247.
21. Karasev, V. E. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1985**, *30*, 1290.
22. Brown, N. M. D.; Bladon, P. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1969**, 526.
23. Zhou, Y.; Xiao, Y.; Chi, S.; Qian, X. *Organic Letters* **2008**, *10*, 633.
24. Li, L.; Kang, S. W.; Harden, J.; Sun, Q.; Zhou, X.; Dai, L.; Jakli, A.; Kumar, S.; Li, Q. *Liquid Crystals* **2008**, *35*, 233.
25. Xiao, S.; Myers, M.; Miao, Q.; Sanaur, S.; Pang, K.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7390.
26. Nelson, J. *Science* **2001**, *293*, 1059.
27. Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 1586.
28. Kammler, R.; Bourhill, G.; Jin, Y.; Brauchle, C.; Gorlitz, G.; Hartmann, H. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 945.
29. Hassheider, T.; Benning, S. A.; Kitzerow, H.-S.; Achard M.-F. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2060.
30. Loudet, A.; Burgess, K. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4891.
31. Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, *9*, 471.
32. Dambal, H. K.; Yelamaggad, C. V. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 186.
33. Achalkumar, A. S.; Yelamaggad, C. V. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53*, 7108.
34. Venkatesan, K.; Kouwer, P. H. J.; Yagi, S.; Muller, P.; Swager, T. M. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 400.
35. Yelamaggad, C. V.; Achalkumar, A. S. *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 7071.
36. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2009**.
37. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Oliveira, E.; Pedras, B.; Lodeiro, C.; Cano, M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1255.

38. Lavallee, R. J.; Palmer, B. J.; Billing, R.; Hennig, H.; Ferraudi, G.; Kutal, C. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5552.
39. Lewis, F. D.; Salvi, G. D.; Kanis, D. R.; Ratner, M. A. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 1251.
40. Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Crispin, X.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1289.
41. Rohatgi-Mukerjee, K. K. *Fundamentals of Photochemistry*; Wiley Eastern Limited: Jadavpu University, Calcuta, **1992**.
42. Giroud-Godquin, A.-M.; Maitlis, P. M. *Angewandte Chemie International Edition* **1991**, *30*, 375.
43. Ohta, K.; Takenaka, O.; Hasebe, H.; Morizumi, Y.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1991**, *195*, 135.
44. Hudson, S. A.; Maitlis, P. M. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 861.
45. Campo, J. A.; Cano, M.; Heras, J. V.; Lagunas, M. C.; Perles, J.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Helvetica Chimica Acta* **2001**, *84*, 2316.
46. Lai, C. K.; Pan, H.-B.; Yang, L.-F.; Liu, K.-T. *Liquid Crystals* **2001**, *28*, 97.
47. Lee, C. K.; Ling, M. J.; Lin, I. J. B. *Dalton Transactions* **2003**, 4731.
48. Morale, F.; Date, R. W.; Guillon, D.; Bruce, D. W.; Finn, R. L.; Wilson, C.; Blake, A. J.; Schröder, M.; Donnio, B. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 2484.
49. Giménez, R.; Manrique, A. B.; Uriel, S.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *Chemical Communications* **2004**, 2064.
50. Cavero, E.; Uriel, S.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11608.
51. Morale, F.; Finn, R. L.; Collinson, S. R.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Bruce, D. W.; Guillon, D.; Donnio, B.; Schroder, M. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 297.
52. Giroud-Godquin, A. M.; Billard, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1981**, *66*, 147.
53. Giroud-Godquin, A. M.; Gauthier, M. M.; Sigaud, G.; Hardouin, F.; Achard, M. F. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1986**, *132*, 35.
54. Albertin, G.; Bordignon, E.; Orío, A. A. *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 1411.
55. Blake, A. B.; Chipperfield, J. R.; Clark, S.; Nelson, P. G. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1991**, 1159.
56. Yang, X.; Lu, Q.; Dong, S.; Liu, D.; Zhu, S.; Wu, F.; Zhang, R. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 6726.

57. Dierking, I. *Textures of liquid crystals*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
58. Giroud-Godquin, A. M.; Billard, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, 97, 287.
59. Cuerva, C.; Campo, J. A.; Ovejero, P.; Torres, M. R.; Cano, M. *Dalton Transactions* **2014**, 43, 8849.

**CAPÍTULO 4:**  
**COMPLEJOS BASADOS EN LIGANDOS**  
**PIRIDIL- $\beta$ -DICETONA MONO Y**  
**DICATENARES**



## 4.1 Introducción, antecedentes y objetivos

Los metalomesógenos (cristales líquidos que contienen metales) son mayoritariamente basados en compuestos de coordinación y sus propiedades mesomórficas pueden ser moduladas en función del metal, del entorno de coordinación y de los ligandos presentes.

En este contexto, se menciona que ligandos tipo  $\beta$ -dicetona son de los más utilizados en la obtención de metalomesógenos en los que se encuentran generalmente coordinados en su forma deprotonada como  $\beta$ -dicetonatos<sup>1-10</sup>. En estos sistemas, se ha observado que la forma molecular global juega un papel importante en el mesomorfismo, lo que puede ser controlado mediante la variación del metal y el número, posición y longitud de las cadenas laterales en el ligando. También ha sido ampliamente estudiado el efecto que produce sobre el mesomorfismo la introducción de grupos polares en el *core* de la  $\beta$ -dicetona, tanto en los propios ligandos libres como en los derivados metálicos relacionados. Los resultados recogidos permiten establecer que un aumento de la interacción dipolar, como consecuencia de la introducción de grupos polares, contribuye a una mejora de las propiedades mesomórficas. Este hecho se puede explicar atendiendo a que la presencia de sustituyentes polares en el *core* de la  $\beta$ -dicetona, que es rico en electrones especialmente al considerar su forma aniónica, debe originar un cambio en la polaridad, y por tanto en las interacciones intermoleculares responsables de la estabilización de la fase cristal líquido.

Por otra parte, como ya se ha mencionado, se encuentran en la bibliografía un elevado número de ejemplos de metalomesógenos basados en ligandos  $\beta$ -dicetonato, como son de los tipos bis( $\beta$ -dicetonato)metal(II)<sup>6,11-15</sup> o tris o tetrakis( $\beta$ -dicetonato)Ln(III) (Ln = lantánido), entre otras<sup>16-21</sup>. En los primeros se ha observado, de forma mayoritaria, la presencia de mesofases discóticas debido a la forma molecular adoptada por estos complejos, si bien también se han encontrado en alguna ocasión mesofases esmécticas<sup>22,23</sup>.

Sin embargo, son escasos los estudios que impliquen la utilización de ligandos  $\beta$ -dicetona en su forma neutra así como aquellos que presentan funcionalización con grupos que modifiquen la polarización molecular y que, a su vez, presenten posiciones de coordinación adicionales. La introducción de estos grupos abre, por tanto, un amplio abanico de posibles formas coordinativas del ligando, que no tienen por qué implicar la habitualmente observada como  $\beta$ -dicetonato y que consecuentemente pueden conducir a diferentes formas moleculares, cuya investigación en relación al mesomorfismo resulta atractiva.

En consecuencia nos planteamos, como primer objetivo, conocer el efecto que producen diferentes modificaciones introducidas en especies piridil- $\beta$ -dicetona en el comportamiento mesomórfico y luminiscente, particularmente en determinar la incidencia de la posición del átomo de N del sustituyente piridina así como el número y posición de las cadenas alquílicas presentes en el anillo fenilo.

Un segundo objetivo se dirige a la obtención de nuevos metalomesógenos utilizando los ligandos piridil- $\beta$ -dicetona mencionados. La presencia del átomo de N del sustituyente piridina en diferente posición relativa a su unión a la dicetona puede dar lugar a distintas formas de coordinación como son N-monodentada o N,O-bidentada, así como O,O-bidentada a partir de la forma deprotonada. Consecuentemente, son posibles distintas formas y estereoquímicas moleculares, cuya influencia en las potenciales propiedades líquido-cristalinas puede ser determinante.

Los centros metálicos que se proponen para este estudio son Zn(II), Pd(II) y Cu(II), elegidos por su conocida tendencia a generar especies metalomesogénicas mediante su coordinación a ligandos adecuados<sup>24-32</sup>. En concreto se propone la utilización de los correspondientes cloruros, ZnCl<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> y CuCl<sub>2</sub>. La presencia de ligandos cloro puede también favorecer la formación de puentes, pudiéndose, por tanto, obtener especies diméricas o incluso poliméricas. El interés de esta selección metálica deriva del amplio número de compuestos conocidos de estos metales que exhibieron propiedades cristal líquido. Otros motivos que justifican su elección radican en las propiedades luminiscentes que manifiestan determinados derivados de Zn(II), lo que ha repercutido en su aplicación en LEDs y sensores<sup>33-36</sup>, o en las propiedades magnéticas interesantes que presentan los derivados de Cu(II)<sup>37</sup>. Por otra parte, los derivados de Pd(II), con configuración d<sup>8</sup>, tienden a adoptar una geometría plano-cuadrada, que contrariamente no es tan favorecida en el caso de los otros dos centros metálicos indicados.

Relativo al comportamiento líquido-cristalino de especies de Zn(II), Pd(II) y Cu(II) se mencionan los siguientes aspectos.

Los metalomesógenos de Zn(II) descritos en la literatura han mostrado diferentes geometrías de coordinación como plano-cuadrada con ligandos tipo porfirina<sup>38,39</sup> o bipirámide trigonal con ligandos N,N,N-dadores<sup>40</sup>. Sin embargo, aunque el entorno tetraédrico, que es el usualmente encontrado en Zn(II), parecía ser un inconveniente para lograr mesomorfismo<sup>31,34,36,41</sup>, ha sido probado que no siempre constituye un impedimento

y son ya varios los metalomesógenos de Zn(II) encontrados con esta geometría<sup>26,28,31,32,42</sup>, lo cual evidentemente depende de la flexibilidad que le otorgue el ligando para acomodar más fácilmente el metal a un entorno distorsionado hacia la planaridad. Adicionalmente, es de resaltar también el carácter emisivo que presentan ciertos derivados de Zn(II), lo que ha contribuido a lograr, en ocasiones, materiales moleculares bifuncionales con propiedades mesomórficas y luminiscentes<sup>28,43</sup>.

Por otra parte, los materiales líquido-cristalinos basados en Pd(II) han presentado también una gran atención. Entre los factores que han contribuido a este desarrollo, se menciona la geometría plano-cuadrada que tienden a adoptar, lo que suele contribuir a una estabilización de la fase cristal líquido, así como su relativa facilidad de preparación. Además, en algunos de estos ejemplos, se ha encontrado comportamiento mesomórfico esméctico o columnar, determinado, en ocasiones, por la presencia de interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno o Pd  $\cdots$  Pd, entre otras<sup>8,25,40,44-47</sup>. La coordinación de ligandos N-dadores a Pd(II) para la obtención de propiedades cristal líquido también es ampliamente conocida en especies ciclometaladas derivadas de bases de Schiff<sup>48</sup>.

En complejos de CuX<sub>2</sub>, se ha observado una cierta tendencia a la geometría plano-cuadrada<sup>13,26,29</sup>, aunque es muy habitual el entorno tetraédrico alrededor del Cu(II). La posibilidad mencionada de formar puentes con átomos de halógeno ha dado lugar a la existencia de metalomesógenos de Cu(II) de naturaleza dimérica, e incluso a polímeros de coordinación, siendo encontrada esta última situación en especies con ligandos piridina funcionalizados<sup>49</sup>.

Finalmente y en términos generales, se destaca que se ha podido observar un mayor desarrollo de complejos metalomesogénicos de Pd(II) y Cu(II) con ligandos  $\beta$ -dicetona en relación a la de los derivados de Zn(II).

En base a todos estos antecedentes, explorar nuevas opciones de compuestos de coordinación de estos metales con ligandos piridil- $\beta$ -dicetona funcionalizados constituye un nuevo reto en la búsqueda de materiales metalomesogénicos potencialmente bifuncionales.

De forma específica, los objetivos que se plantean en este trabajo se centran en dos aspectos:

**A.** Estudio del comportamiento mesomórfico de nuevas alquinoxifenil- $\beta$ -dicetonas que contengan también un grupo piridilo como sustituyente en las que se analizará los efectos que producen en el mesomorfismo:

1. La posición del átomo de nitrógeno del grupo piridilo (2-piridilo o 4-piridilo)
2. Número y longitud de las cadenas presentes en la periferia molecular.

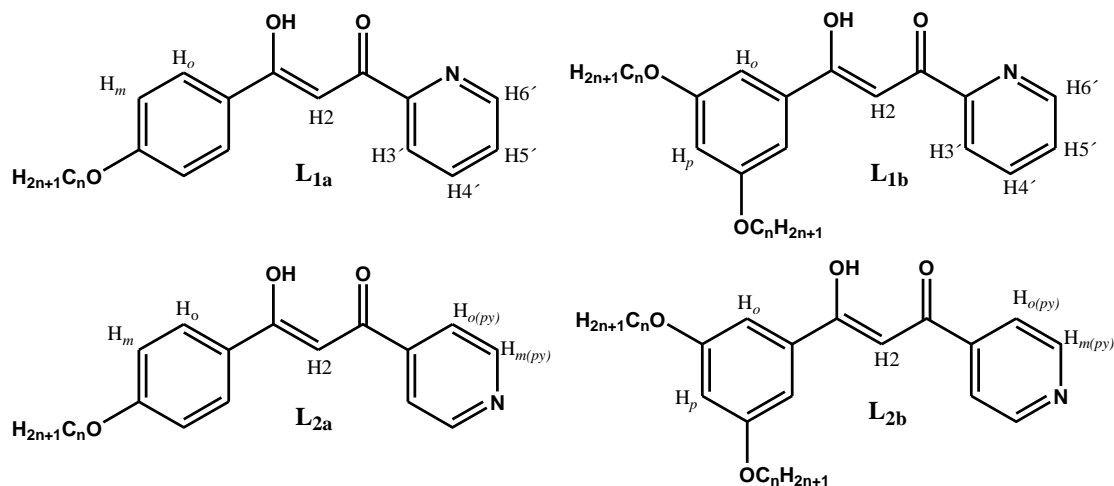
En concreto se propone el análisis del mesomorfismo y propiedades fotofísicas de las especies 1-(X-piridil)-3-(4-alquinoxifenil)propano-1,3-diona (X = 2,  $L_{1a}$ ; X = 4,  $L_{2a}$ ) y 1-(X-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona (X = 2,  $L_{1b}$ ; X = 4,  $L_{2b}$ ). Se debe indicar que las especies  $L_{1a}$  ya se han descrito previamente en el grupo de investigación<sup>8</sup> y se incluyen en esta tesis a efectos comparativos.

3. Tras el análisis de su potencial naturaleza emisiva y sobre la base de la capacidad de coordinación de los ligandos, se propone también la realización de un estudio de la actividad sensorial frente a diferentes centros metálicos.

**B.** Preparación y estudio del comportamiento mesomórfico y luminiscente de compuestos de coordinación de Zn(II), Pd(II) y Cu(II) obtenidos a partir de los ligandos antes mencionados lo que conlleva al desarrollo de los siguientes aspectos:

1. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos obtenidos por reacción de los ligandos  $\beta$ -dicetona mencionados frente a especies  $MCl_2$  (M = Zn, Pd, Cu). Análisis de la forma coordinativa del ligando y estructura molecular.
2. Estudio del comportamiento térmico, y análisis comparativo en función de las diferentes variables introducidas en los ligandos (posición del átomo de nitrógeno piridínico, y número y longitud de las cadenas alquílicas en la periferia).
3. Estudio del comportamiento fotofísico y del efecto sensor de los nuevos derivados de Zn(II).

Para un mejor seguimiento de la discusión de los resultados que se desarrollan en este capítulo, se incluyen ahora, de forma esquemática, una descriptiva de los ligandos que han sido preparados, estudiados y utilizados como soporte de los nuevos complejos. En la figura 4.1 se recoge la formulación de los distintos tipos de ligandos piridil- $\beta$ -dicetonas, y en la tabla 4.1 la numeración y nomenclatura asignada a cada uno de los compuestos descritos. Se incluye en ambos casos la información correspondiente a las especies  $L_{1a}$  a efectos comparativos.



**Figura 4.1.** Representación esquemática de los cuatro tipos de ligandos ( $n = 12, 14, 16, 18$ ). Se indica la nomenclatura utilizada en  $^1\text{H-RMN}$

Se menciona también que el término  $L^*$  será utilizado cuando se haga referencia a la forma deprotonada de los correspondientes ligandos piridil- $\beta$ -dicetona.

**Tabla 4.1.** Numeración y nomenclatura de todos los compuestos de cada familia

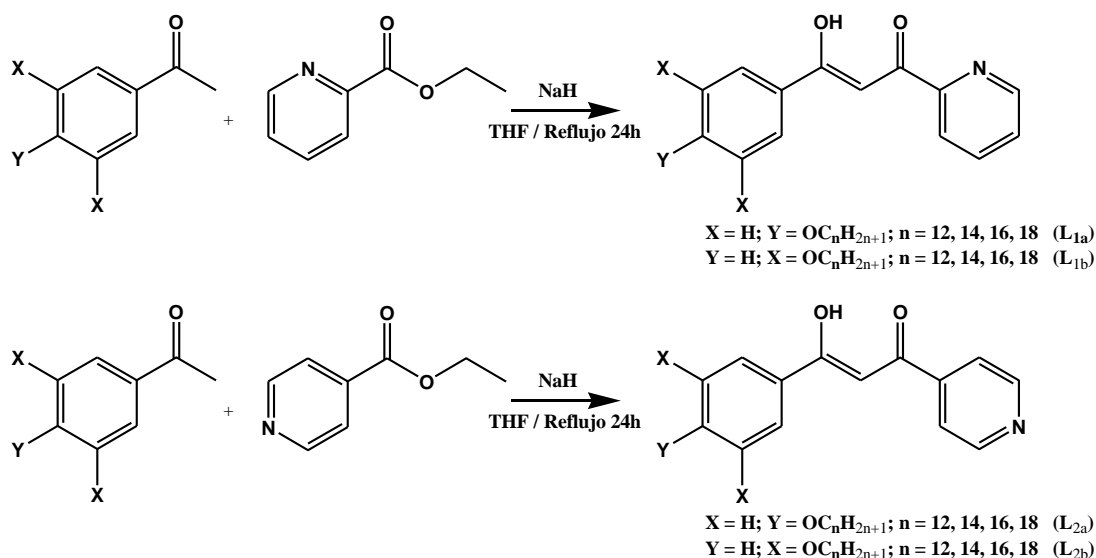
Familia	n	Numeración	Nomenclatura	Familia	n	Numeración	Nomenclatura
<b>L<sub>1a</sub></b> <sup>a</sup>	12	25	L <sub>1a</sub> 12	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub></b>	12	57	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	26	L <sub>1a</sub> 14		14	58	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	27	L <sub>1a</sub> 16		16	59	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	28	L <sub>1a</sub> 18		18	60	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 18) <sub>2</sub>
<b>L<sub>2a</sub></b>	12	29	L <sub>2a</sub> 12	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub></b>	12	61	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	30	L <sub>2a</sub> 14		14	62	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	31	L <sub>2a</sub> 16		16	63	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	32	L <sub>2a</sub> 18		18	64	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 18) <sub>2</sub>
<b>L<sub>1b</sub></b>	12	33	L <sub>1b</sub> 12	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub></b>	12	65	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	34	L <sub>1b</sub> 14		14	66	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	35	L <sub>1b</sub> 16		16	67	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	36	L <sub>1b</sub> 18		18	68	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 18) <sub>2</sub>
<b>L<sub>2b</sub></b>	12	37	L <sub>2b</sub> 12	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub></b>	12	69	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	38	L <sub>2b</sub> 14		14	70	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	39	L <sub>2b</sub> 16		16	71	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	40	L <sub>2b</sub> 18		18	72	PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 18) <sub>2</sub>
<b>[ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1a</sub>]<sub>2</sub></b>	12	41	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1a</sub> 12] <sub>2</sub>	<b>Cu(L*<sub>1a</sub>)<sub>2</sub></b>	12	73	Cu(L* <sub>1a</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	42	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1a</sub> 14] <sub>2</sub>		14	74	Cu(L* <sub>1a</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	43	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1a</sub> 16] <sub>2</sub>		16	75	Cu(L* <sub>1a</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	44	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1a</sub> 18] <sub>2</sub>		18	76	Cu(L* <sub>1a</sub> 18) <sub>2</sub>
<b>ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub></b>	12	45	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 12) <sub>2</sub>	<b>CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub></b>	12	77	CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	46	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 14) <sub>2</sub>		14	78	CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	47	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 16) <sub>2</sub>		16	79	CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	48	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 18) <sub>2</sub>		18	80	CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 18) <sub>2</sub>
<b>[ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1b</sub>]<sub>2</sub></b>	12	49	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 12] <sub>2</sub>	<b>Cu(L*<sub>1b</sub>)<sub>2</sub></b>	12	81	Cu(L* <sub>1b</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	50	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 14] <sub>2</sub>		14	82	Cu(L* <sub>1b</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	51	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 16] <sub>2</sub>		16	83	Cu(L* <sub>1b</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	52	[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 18] <sub>2</sub>		18	84	Cu(L* <sub>1b</sub> 18) <sub>2</sub>
<b>ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub></b>	12	53	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 12) <sub>2</sub>	<b>Cu(L*<sub>2b</sub>)<sub>2</sub></b>	12	85	Cu(L* <sub>2b</sub> 12) <sub>2</sub>
	14	54	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 14) <sub>2</sub>		14	86	Cu(L* <sub>2b</sub> 14) <sub>2</sub>
	16	55	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 16) <sub>2</sub>		16	87	Cu(L* <sub>2b</sub> 16) <sub>2</sub>
	18	56	ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 18) <sub>2</sub>		18	88	Cu(L* <sub>2b</sub> 18) <sub>2</sub>

<sup>a</sup> Ref. 8

## 4.2 Ligandos 2-piridil-β-dicetona mono/dicatenares ( $L_{1a}/L_{1b}$ ) y 4-piridil-β-dicetona mono/dicatenares ( $L_{2a}/L_{2b}$ )

### 4.2.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos por espectroscopías de resonancia magnética nuclear e infrarroja

Los compuestos de los tipos 1-(4-piridil)-3-(4-alquiloifenil)propano-1,3-diona ( $L_{2a}$ ) y 1-(X-piridil)-3-(3,5-dialquiloifenil)propano-1,3-diona ( $X = 2, 4; L_{1b}, L_{2b}$ ) se han preparado siguiendo un procedimiento análogo al utilizado para los ligandos  $L_{1a}$  descritos previamente en nuestro grupo de investigación<sup>8</sup> (esquema 4.1).



**Esquema 4.1.** Ruta de síntesis de los ligandos del tipo  $L_{1a}$ ,  $L_{1b}$ ,  $L_{2a}$  y  $L_{2b}$

La síntesis consiste en la reacción de condensación de Claisen entre la correspondiente acetofenona alquilsustituida, con extensión variable de las cadenas ( $n = 12 - 18$ ), y picolinato ó isonicotinato de etilo, para  $L_1$  y  $L_2$  respectivamente, en presencia de un exceso de hidruro sódico (esquema 4.1). Las nuevas especies fueron aisladas como sólidos amarillos/marrones, estables a temperatura ambiente. Los derivados monocatenares ( $L_{1a}$  y  $L_{2a}$ ) son parcialmente solubles en disolventes orgánicos comunes, si bien la solubilidad aumenta en los dicatenares ( $L_{1b}$  y  $L_{2b}$ ).

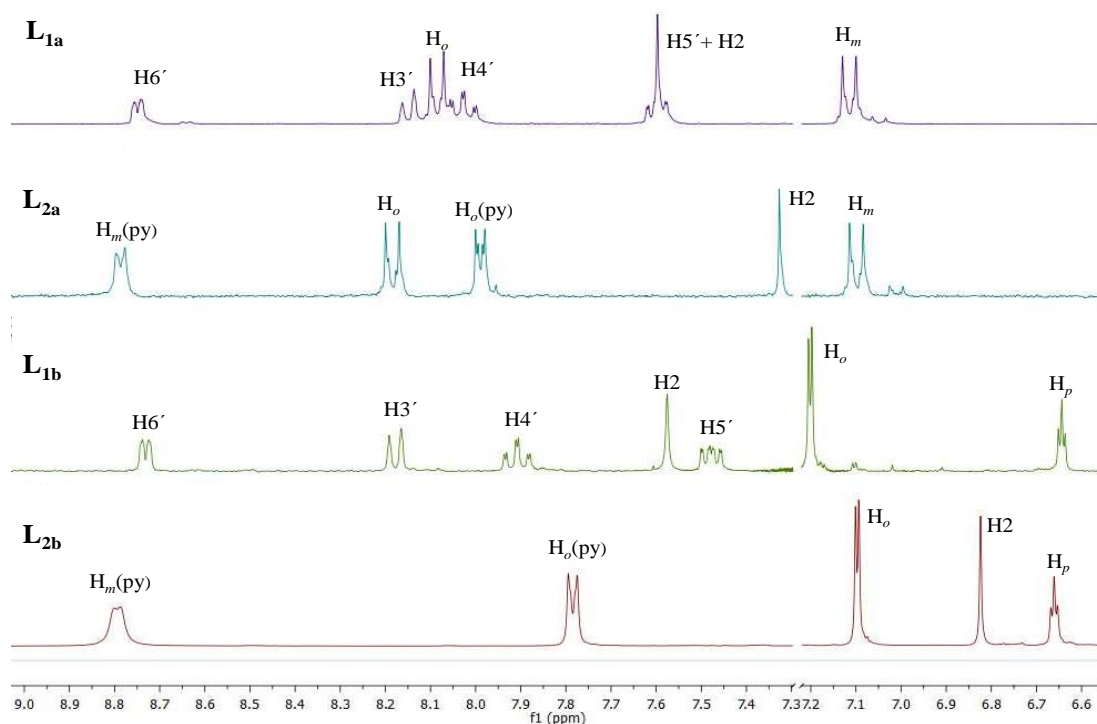
Las especies precursoras requeridas de tipo 4-alquiloxiacetofenona ó 3,5-dialquiloxiacetofenona se obtienen a través de una reacción de alquilación de Williamson<sup>12,50</sup> como ya se ha descrito (apartado 3.2.1).

Los nuevos compuestos fueron caracterizados mediante microanálisis elemental y técnicas espectroscópicas (IR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN). En todos los casos los resultados están de acuerdo con las fórmulas esperadas (apartados 7.2.6, 7.2.7 y 7.2.8, capítulo 7).

### Espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN fueron registrados a temperatura ambiente en disolución de  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  ó  $\text{CDCl}_3$ . Todas las especies muestran un patrón semejante, con señales bien definidas correspondientes a todos los protones, sin observar diferencias significativas que dependan de la longitud de la cadena alquílica (apartados 7.2.6, 7.2.7 y 7.2.8, capítulo 7).

La figura 4.2 presenta el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de un ejemplo representativo de cada familia de compuestos ( $n = 14$ ) en la región aromática.



**Figura 4.2.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN a temperatura ambiente en disolución de  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  para  $\text{L}_{1a}$  y  $\text{L}_{2a}$  (especies monocatenares) y en  $\text{CDCl}_3$  para  $\text{L}_{1b}$  y  $\text{L}_{2b}$  (especies dicatenares). La nomenclatura utilizada está indicada en la figura 4.1

La tabla 4.2 recoge la asignación de los desplazamientos químicos para los compuestos con 14 átomos de carbono en las cadenas alquílicas.

**Tabla 4.2.** Datos de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos **26**, **30**, **34** y **38** a 25 °C

Compuesto <sup>a</sup>	OH	H2	H6'	H5'	H4'	H3'	H <sub>o(nv)</sub>	H <sub>m(nv)</sub>
<b>L<sub>1a</sub>14</b> <sup>b</sup> (26)	15.3 a	7.55 s	8.72 d <sup>3</sup> J = 4.4	7.45 m	7.89 m	8.16 d <sup>3</sup> J = 6.0	-	-
<b>L<sub>2a</sub>14</b> (30)	16.9 a	7.32 s	-	-	-	-	8.00 d <sup>3</sup> J = 6.1	8.79 d <sup>3</sup> J = 6.0
<b>L<sub>1b</sub>14</b> (34)	16.5 a	7.52 s	8.73 d <sup>3</sup> J = 4.8	7.47 ddd <sup>3</sup> J = 7.8 <sup>3</sup> J = 7.8 <sup>4</sup> J = 1.1	7.90 ddd <sup>3</sup> J = 7.8 <sup>3</sup> J = 7.8 <sup>4</sup> J = 1.7	8.18 d <sup>3</sup> J = 7.8	-	-
<b>L<sub>2b</sub>14</b> (38)	16.5 a	6.82 s	-	-	-	-	7.77 d <sup>3</sup> J = 5.9	8.79 d <sup>3</sup> J = 6.0

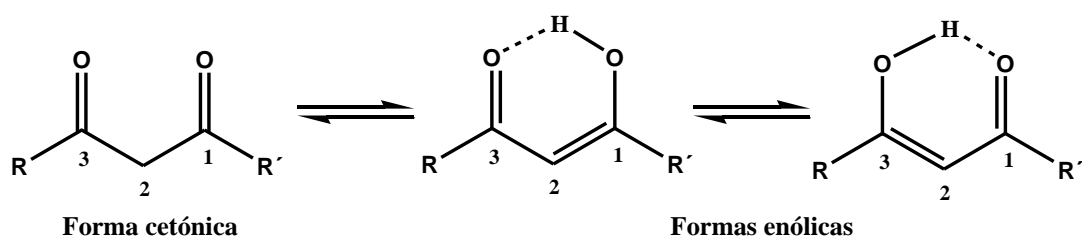
  

Compuesto	H <sub>o</sub>	H <sub>m</sub>	H <sub>p</sub>	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>L<sub>1a</sub>14</b> <sup>a</sup> (26)	8.06 d <sup>3</sup> J = 8.8	6.96 d <sup>3</sup> J = 8.8	-	4.04 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.81 m	1.27 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.6
<b>L<sub>2a</sub>14</b> (30)	8.19 d <sup>3</sup> J = 8.9	7.10 d <sup>3</sup> J = 9.0	-	4.14 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.82 m	1.28 a	0.87 t <sup>3</sup> J = 6.8
<b>L<sub>1b</sub>14</b> (34)	7.18 d <sup>3</sup> J = 2.2	-	6.64 t <sup>3</sup> J = 2.2	4.00 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.79 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 7.0
<b>L<sub>2b</sub>14</b> (38)	7.10 d <sup>3</sup> J = 2.2	-	6.66 t <sup>3</sup> J = 2.2	4.00 t <sup>3</sup> J = 6.5	1.80 m	1.26 a	0.88 t <sup>3</sup> J = 6.9

$\delta$  en ppm,  $J$  en Hz.  
s: singlete, d: doblete, ddd: doblete de doblete de dobletes, t: triplete, m: multiplete, a: ancha  
<sup>a</sup> Compuestos L<sub>a</sub> disueltos en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, compuestos L<sub>b</sub> disueltos en CDCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup> Ref. 8

Es bien conocido que las  $\beta$ -dicetonas presentan normalmente un equilibrio entre las formas enólica y cetónica (figura 4.3). En estos compuestos, la presencia de un singlete a ~6.80 - 7.55 ppm asignado al protón CH del carbono central del *core* dicetona (H2), junto con una señal ancha a ~16.5 ppm del protón del grupo hidroxilo, indican que la forma enólica corresponde al isómero mayoritario. La observación en algunos casos de un singlete de intensidad débil a ~4.5 ppm es indicativo de la presencia de la forma cetónica. A partir de las integrales de los protones CH de la forma enólica y CH<sub>2</sub> de la forma cetónica, se deduce que al menos el 95% corresponde a la forma enólica, dentro del equilibrio ceto-enólico existente.

Dada la asimetría del compuesto, son posibles dos formas enólicas. Sin embargo, el rápido equilibrio entre ellas hace que solamente se observen señales promedio de ambas.



**Figura 4.3.** Equilibrio ceto-enólico en compuestos β-dicarbonílicos asimétricos

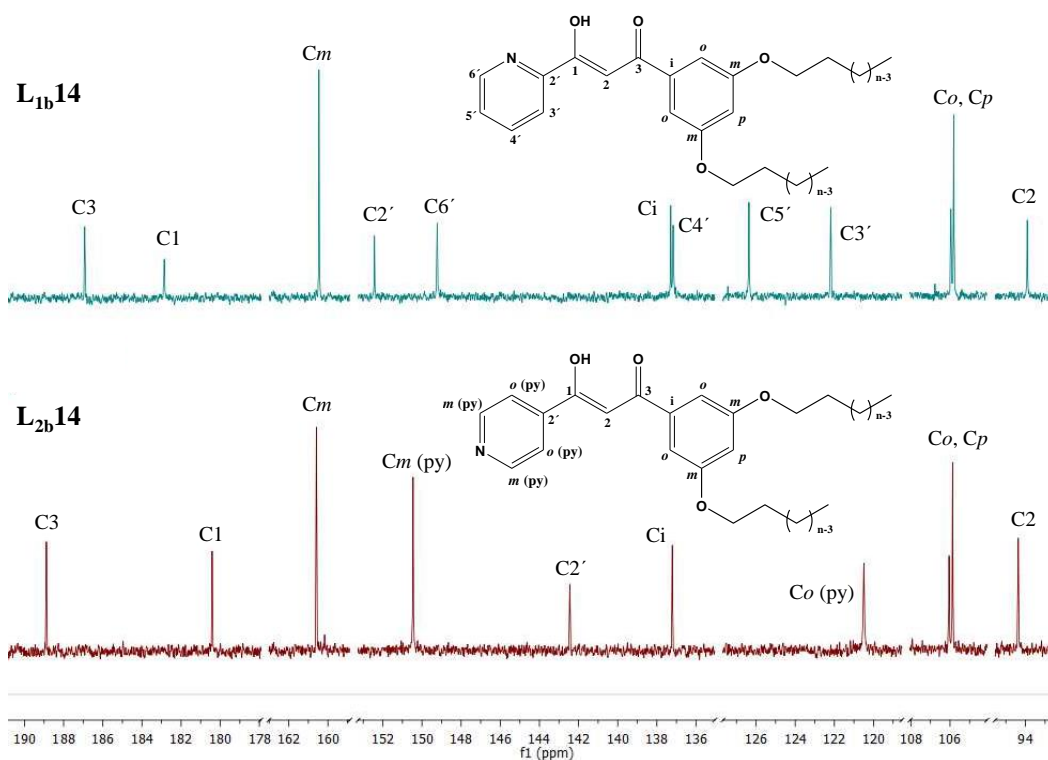
Cabe destacar que la señal relativa al protón H2 del *core* dicetona se apantalla en los compuestos L<sub>2</sub> con respecto a sus homólogos L<sub>1</sub>, especialmente observado en los compuestos dicatenares (figura 4.2), lo cual es coherente con la posición del átomo de N en el grupo piridilo.

Por otro lado, en los ligandos del tipo L<sub>2</sub>, los dos dobletes aromáticos que aparecen a aproximadamente 7.75 - 8.00 y 8.79 ppm se asignan a los protones *orto* y *meta*, del anillo piridina, respectivamente. Los protones aromáticos del grupo fenilo varían su posición y multiplicidad en función del número de cadenas sustituyentes en el anillo. Así, en los compuestos monocatenares, se observan dos dobletes bien definidos a 8.19 y 7.10 ppm correspondientes a los protones *orto* y *meta* respectivamente. En los ligandos con dos cadenas alquílicas, el espectro muestra un doblete a 7.10 ppm asignado a los protones *orto* y un triplete a 6.66 ppm de los protones *para*.

En el caso de los derivados L<sub>1</sub>, los espectros muestran señales bien definidas asignadas a los protones de la piridina H6', H5', H4' y H3', cuyos desplazamientos químicos no varían significativamente por la sustitución mono o dicatenar del anillo bencénico (figura 4.2). Los protones H3' y H6', a aproximadamente 8.16 y 8.72 ppm, aparecen más desapantallados que el resto, como dobletes bien definidos. Las señales asignadas a los protones H4' y H5', se observan como dobletes de dobletes de dobletes, aunque en algunos casos la resolución es peor apareciendo incluso como multiplete. Por otra parte, igual que sucedía para los protones del grupo fenilo en los ligandos L<sub>2</sub>, la posición y multiplicidad de estos protones, depende de la sustitución del anillo aromático. En el caso de los derivados L<sub>1a</sub> (monocatenares), los protones *orto* y *meta* aparecen como dos dobletes a ~8.06 y 6.96 ppm respectivamente, y en los compuestos L<sub>1b</sub> (dicatenares), se observan dos señales, un doblete a ~7.18 ppm (H<sub>o</sub>) y un triplete a ~6.64 ppm (H<sub>p</sub>).

## Espectroscopía $^{13}\text{C}$ -RMN

Con objeto de completar la caracterización de estas especies en disolución, se ha realizado un estudio por  $^{13}\text{C}$ -RMN. Sin embargo, la baja solubilidad de los compuestos  $L_a$  ha impedido obtener los espectros con una resolución adecuada. Por dicho motivo, solamente se han registrado espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  para las familias  $L_b$ . Para realizar una asignación precisa de las señales, se han utilizado también las técnicas DEPT, HMQC y HMBC. La figura 4.4 muestra el espectro de las especies  $L_{1b}14$  y  $L_{2b}14$  como ejemplos representativos de cada familia. Las tablas 4.3 y 4.4 recogen los valores de los desplazamientos químicos de los carbonos presentes en dichas especies. Todos los compuestos presentan dos zonas claramente diferenciadas: una corresponde a los carbonos del *core* de la β-dicetona y de los sustituyentes piridilo y fenilo (190 – 90 ppm) y otra es característica de las cadenas alquílicas extensas (70 – 10 ppm). El patrón de señales es semejante para todas las especies de cada familia, lo que indica que no hay influencia al variar la longitud de la cadena alifática (apartados 7.2.7 y 7.2.8, capítulo 7).



**Figura 4.4.** Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los compuestos  $L_{1b}14$  (**34**) (arriba) y  $L_{2b}14$  (**38**) (abajo) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  en la región 90 – 190 ppm

En ambas familias de compuestos, las dos señales que aparecen a desplazamientos químicos más altos, son asignadas a los carbonos cuaternarios del *core* de la  $\beta$ -dicetona, que se relacionan con la posición del átomo de N-piridínico. Así, los compuestos L<sub>1b</sub> presentan un mayor desapantallamiento para el carbono C1 (~6 ppm), y al mismo tiempo un apantallamiento de igual magnitud para el C3. Adicionalmente, la presencia de la forma enólica como tautómero mayoritario en disolución, se pone de manifiesto por la señal que aparece en torno a 94 ppm, característica del grupo C(2)H central. Por otra parte, no existe influencia del anillo piridina en los desplazamientos químicos del grupo alquiloifenilo.

**Tabla 4.3.** Asignación de las señales de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la zona aromática para el compuesto L<sub>1b</sub>14 en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\delta$ / ppm)												
n	Dicetona			Piridina					$\text{C}_6\text{H}_3$			
	C3	C2	C1	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'	C <sub>i</sub>	C <sub>o</sub>	C <sub>m</sub>	C <sub>p</sub>
14	183.1	93.9	186.8	152.5	122.1	137.0	126.3	149.3	137.3	105.8	160.5	105.9

**Tabla 4.4.** Asignación de las señales de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la zona aromática para la especie L<sub>2b</sub>14 en  $\text{CDCl}_3$  a 25 °C

$^{13}\text{C}$ -RMN ( $\delta$ / ppm)											
n	Dicetona			Piridina			$\text{C}_6\text{H}_3$				
	C3	C2	C1	C2'	C <sub>o</sub> (py)	C <sub>m</sub> (py)	C <sub>i</sub>	C <sub>o</sub>	C <sub>m</sub>	C <sub>p</sub>	
14	188.9	94.4	180.4	142.4	120.5	150.5	137.2	106.0	160.6	105.9	

La asignación completa se ha realizado mediante la adquisición de espectros de resonancia magnética nuclear bidimensionales: HMQC y HMBC. Las relaciones observadas a partir del espectro HMBC entre los carbonos y protones a tres enlaces permite la asignación inequívoca de todas las señales. A modo de ejemplo, como muestra la figura 4.5 para L<sub>2b</sub>14, la relación observada entre los protones H<sub>m(py)</sub> y el carbono que aparece a 142.4 ppm permite asignar a éste como el C2'. Mediante la correlación entre los protones H<sub>o(py)</sub> y la señal a 180.4 ppm, se puede establecer la señal correspondiente al carbono C1. La asignación del carbono C3 se confirma mediante la relación entre los protones *orto* del anillo de fenilo (H<sub>o</sub>) y la señal a 188.9 ppm. Relaciones observadas para el protón 2 (H<sub>2</sub>) permite confirmar que la señal a 137.2 ppm es el C<sub>i</sub>.

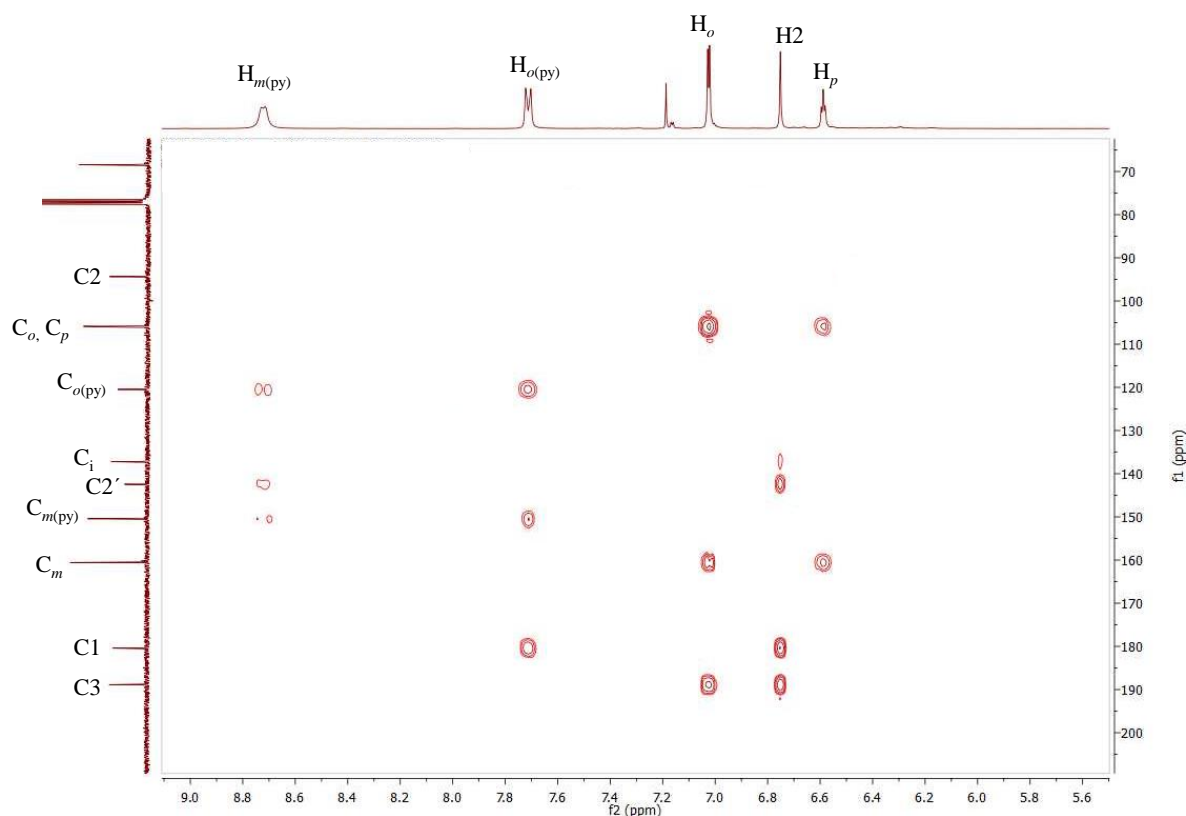


Figura 4.5. Espectro HMBC-2D del compuesto  $L_{2b}14$  (**38**)

## Espectroscopía IR

Los espectros IR en estado sólido de todos los compuestos registrados en la región de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ , muestran tanto las bandas características del grupo  $\beta$ -dicetona como las correspondientes a los sustituyentes aromáticos.

En la tabla 4.5 se recoge la asignación relacionada en un ejemplo representativo de cada familia, particularizado para  $n = 14$  (compuestos **26**, **30**, **34** y **38**).

Tabla 4.5. Asignación de las bandas IR de los compuestos **26**, **30**, **34** y **38**

Compuesto	Frecuencias características / $\text{cm}^{-1}$					
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})_{\text{alif}}$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	$\gamma(\text{CH})$	
$L_{1a}14^a$ ( <b>26</b> )	3389d	2921mf	2849f	1602mf	1538f	785f
$L_{2a}14$ ( <b>30</b> )	3424d	2918mf	2850f	1601f	1584f	789f
$L_{1b}14$ ( <b>34</b> )	-	2916mf	2849f	1606h	1579f	780f
$L_{2b}14$ ( <b>38</b> )	-	2917mf	2850f	1605h	1591f	781f

<sup>a</sup> Ref. 8

d: débil, f: fuerte, mf: muy fuerte, h: hombro de la banda CC + CN

La presencia de la forma enólica se pone de manifiesto por la aparición de dos bandas: una en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  asignada a la frecuencia de vibración  $\nu(\text{OH})$  y otra a  $1600\text{ cm}^{-1}$  relacionada con  $\nu(\text{CO})$ <sup>51</sup>. Se debe indicar, en primer lugar, que no ha sido posible asignar con exactitud la vibración  $\nu(\text{OH})$  en todos los compuestos, ya que normalmente se observa como una banda débil quedando en ocasiones englobada dentro de la línea base del espectro.

La frecuencia de vibración  $\nu(\text{CO})$  aparece como banda bien definida para las especies monocatenares, mientras que para las especies dicatenares se observa, generalmente, como un hombro de la banda más energética correspondiente a las vibraciones  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$ . Su posición sugiere que el tautómero enólico es la forma predominante en estado sólido, como también ocurre en disolución, ya que la vibración  $\nu(\text{CO})$  correspondiente a la forma cetónica debería aparecer a valores superiores a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con el mayor carácter de doble enlace en este tautómero<sup>51</sup>.

Las bandas anchas e intensas en la región de  $1590 - 1540\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a la combinación de las vibraciones de tensión de los enlaces aromáticos,  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$ .

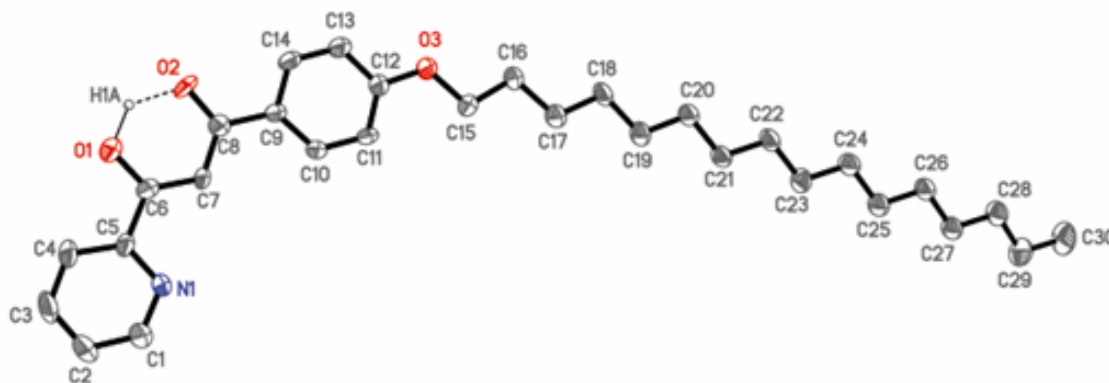
Las cadenas alifáticas son visibles por las bandas muy intensas en la región  $2920 - 2850\text{ cm}^{-1}$  asociadas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{CH})$ , antisimétrica y simétrica, que aumentan su intensidad al incrementar la longitud de dichas cadenas.

Adicionalmente, una banda fuerte a  $780\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración de deformación fuera del plano  $\gamma(\text{CH})$  de los anillos aromáticos.

## 4.2.2 Estructuras cristalinas de los compuestos **L<sub>1a</sub>16** y **L<sub>1b</sub>12**

### - Estructura cristalina del compuesto **L<sub>1a</sub>16** (27)

Cristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina de la especie **L<sub>1a</sub>16** fueron crecidos de una disolución de diclorometano. La estructura molecular del compuesto se muestra en la figura 4.6 y la tabla 4.6 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. Este compuesto cristalizó en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (datos celdilla unidad: tabla 7.25, capítulo 7).



**Figura 4.6.** Representación ORTEP de  $L_{1a16}$  (**27**) al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto H1A, se han omitido por claridad.

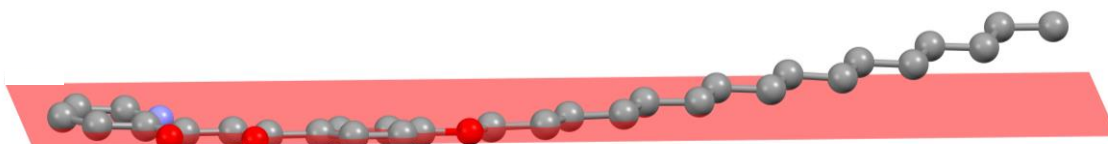
El átomo de nitrógeno del anillo piridínico se sitúa en posición *trans* respecto al átomo O1 de la  $\beta$ -dicetona (ángulo de torsión  $N1 - C5 - C6 - O1 = 177.9(3)^\circ$ ), para minimizar las repulsiones interelectrónicas entre ambos átomos.

El compuesto cristaliza en su forma enólica, ya sugerida en estado sólido por espectroscopia IR, y que constituye también el tautómero predominante en disolución (apartado 4.2.1). El átomo de hidrógeno del grupo enol se encuentra localizado entre los dos átomos de oxígeno del grupo  $\beta$ -dicetona a través de un enlace de hidrógeno asimétrico ( $d(O1 \cdots O2) = 2.463(3) \text{ \AA}$ ;  $\angle(O1 - H1A \cdots O2) = 129.6^\circ$ ). Esto se refleja en las distancias C – O, siendo la que implica al átomo de oxígeno que enlaza al hidrógeno (grupo enol;  $d(C6 - O1) = 1.311(4) \text{ \AA}$ ) más larga que la correspondiente al átomo de oxígeno del grupo ceto ( $d(C8 - O2) = 1.275(4) \text{ \AA}$ ).

Las distancias y ángulos de enlace en el grupo dicetona y de los anillos piridínico y bencénico se encuentran en el rango esperado, evidenciando una deslocalización  $\pi$ . Los dos sustituyentes aromáticos, localizados en las posiciones 1 y 3 de la dicetona, son prácticamente coplanares con el plano del anillo central  $C8 - C7 - C6 - O1 - H1A - O2$ . Así, los ángulos diedros entre este plano y los anillos piridínico y bencénico son  $5.6(2)$  y  $4.9(2)^\circ$ , respectivamente, siendo el ángulo diedro entre los dos anillos aromáticos de  $8.7(2)^\circ$ .

Las distancias y ángulos de enlace dentro de la cadena alifática son coherentes con enlaces C – C sencillos ( $d(\text{C} - \text{C})_{\text{media}} = 1.515 \text{ \AA}$ ;  $\langle(\text{C} - \text{C} - \text{C})_{\text{media}} = 114.2^\circ$ ). Esta cadena se desvía ligeramente del plano del anillo bencénico (ángulo de  $77(1)^\circ$  entre la normal al anillo y la línea que une los átomos de carbono inicial y final de la cadena).

Por tanto, el *core* molecular presenta una alta planaridad con la cadena alifática desviándose del plano molecular (figura 4.7).

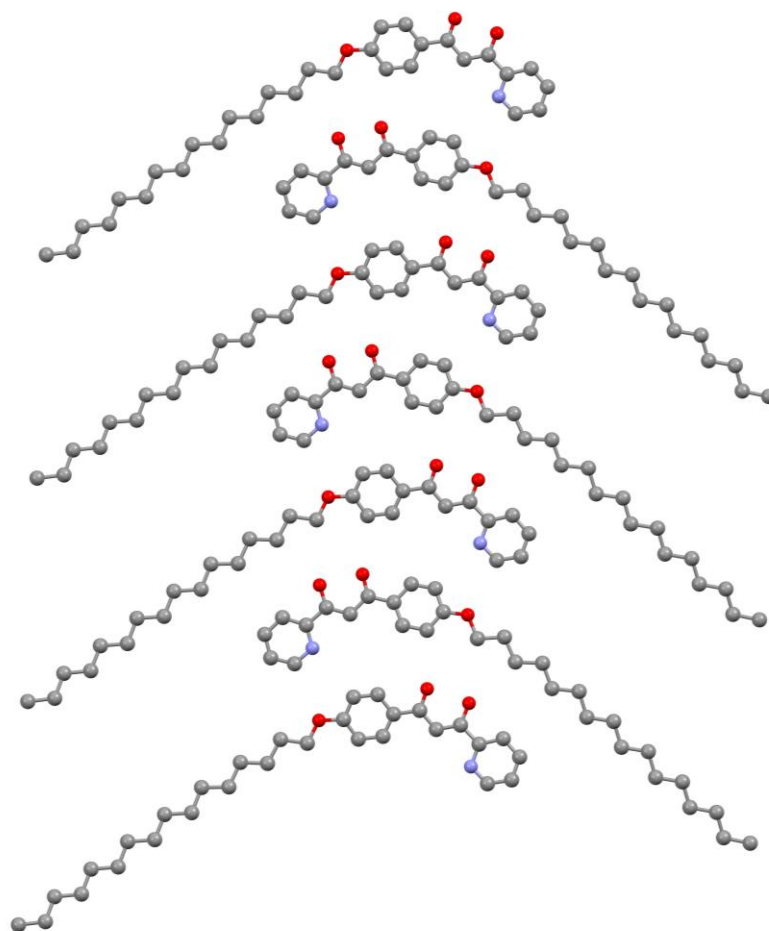


**Figura 4.7.** Estructura molecular de  $L_{1a}16$  mostrando el plano definido del *core* central, y la desviación de la cadena alifática a dicho plano

**Tabla 4.6.** Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos seleccionados ( $^\circ$ ) del compuesto 1-(2-piridil)-3-(4-hexadeciloxifenil)propano-1,3-diona ( $L_{1a}16$ ).

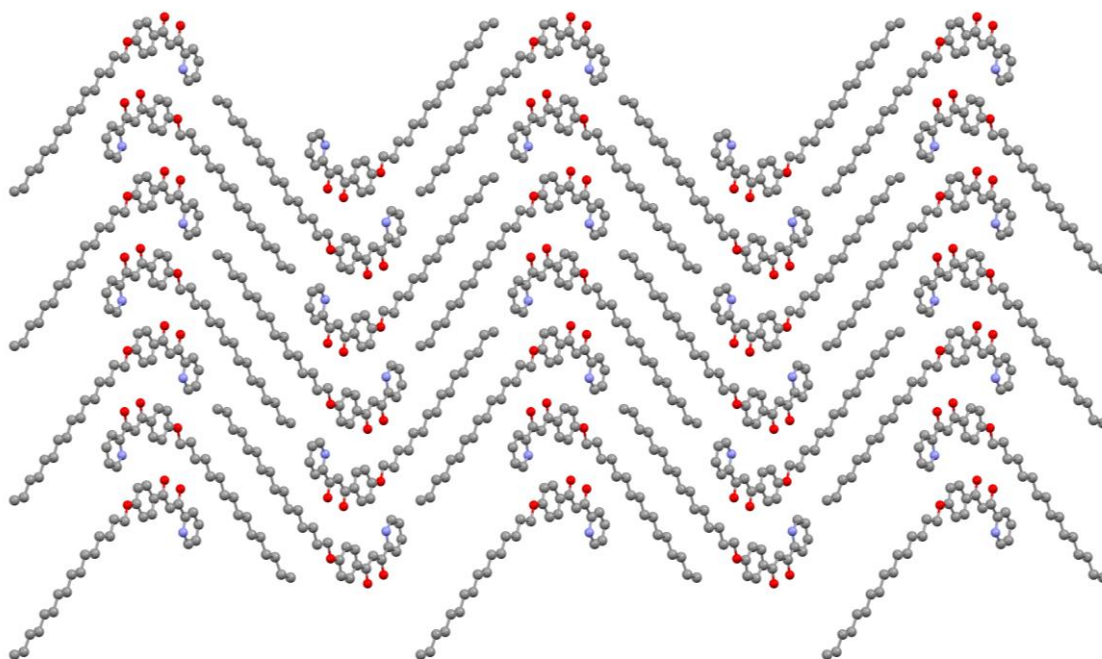
C6–O1	1.311(4)	O1–C6–C7	121.7(4)
C8–O2	1.275(4)	O1–C6–C5	114.8(4)
C6–C7	1.375(4)	C6–C7–C8	120.1(3)
C7–C8	1.410(4)	O2–C8–C7	120.4(3)
C5–C6	1.486(4)	O2–C8–C9	117.3(4)
N1–C1	1.334(4)	C5–C6–C7	123.4(4)
N1–C5	1.332(4)	C7–C8–C9	122.3(4)
C1–C2	1.371(5)		
C2–C3	1.354(5)		
C3–C4	1.373(5)		
C4–C5	1.389(4)		

Cada molécula interacciona con moléculas vecinas a través de enlaces de hidrógeno débiles implicando al átomo de oxígeno cetónico y un átomo de carbono del anillo bencénico ( $d(\text{C}11 \cdots \text{O}2) = 3.29(1) \text{ \AA}$ ;  $\langle(\text{C}11 - \text{H}11 \cdots \text{O}2) = 150.8^\circ$ ; operación de simetría:  $2 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ ). Esta interacción se ve reforzada por otros enlaces de hidrógeno más débiles C – H  $\cdots$  Z (Z = O, N), que implican al oxígeno O3 de la cadena y al nitrógeno piridínico N1 ( $d(\text{C} \cdots \text{Z}) \approx 3.5 \text{ \AA}$ ;  $\langle(\text{C} - \text{H} \cdots \text{Z}) \approx 170^\circ$ ). Las moléculas vecinas se sitúan con una orientación cabeza-cola, generando columnas que se propagan a lo largo del eje *b* en las que se observa una distribución *herringbone* (figura 4.8).



**Figura 4.8.** Columnas generadas por enlaces de hidrógeno débiles C–H $\cdots$ Z (Z = O, N) a lo largo del eje *b*

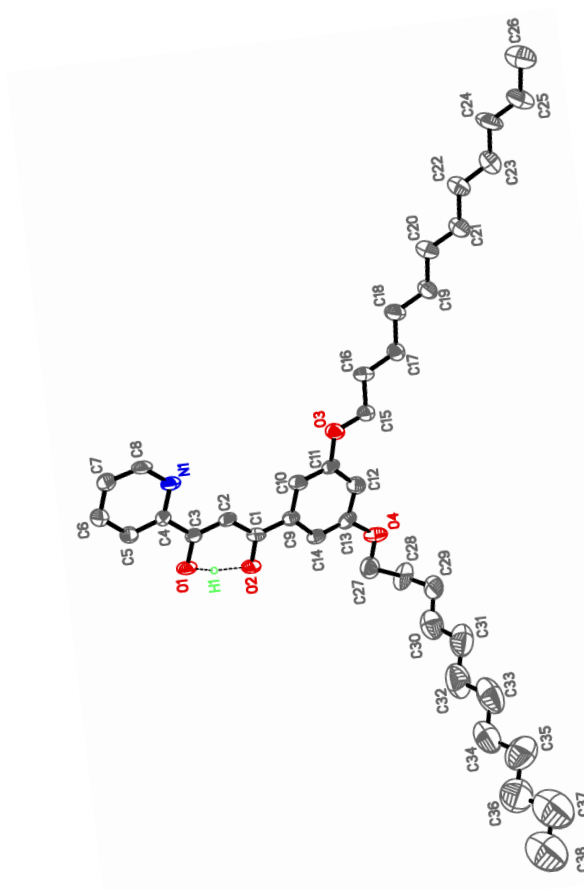
Las columnas vecinas se encuentran invertidas entre sí, facilitando una extensa interpenetración de las cadenas alifáticas, en la que los carbonos terminales se aproximan a los átomos de C2 de anillos piridínicos de las columnas vecinas. De esta forma se pueden describir láminas, que se encuentran giradas aproximadamente 32° respecto al plano *bc*, formadas por columnas invertidas con un alto grado de interpenetración (figura 4.9)



**Figura 4.9.** Láminas en el plano *bc*, con las moléculas giradas respecto a dicho plano.

#### - Estructura cristalina del ligando **L<sub>1b</sub>12 (33)**

Se obtuvieron cristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina a partir de las aguas madres a 4 °C. La estructura molecular del compuesto se muestra en la figura 4.10 y las distancias y ángulos de enlace más representativos se recogen en la tabla 4.7 (datos celdilla unidad: tabla 7.26, capítulo 7). El compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P(-1).



**Figura 4.10.** Representación ORTEP del ligando L<sub>12</sub> al 40% de probabilidad. Los átomos de H, excepto H1, se omiten por claridad

El compuesto se presenta en su forma enólica con el protón localizado en una posición casi simétrica entre los dos átomos de oxígeno a través de un enlace de hidrógeno ( $d(\text{O1}\cdots\text{O2}) = 2.530(5) \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{O1-H1}\cdots\text{O2}) = 139.4^\circ$ ). Como consecuencia, las distancias C – O son prácticamente iguales e indicativas de un carácter intermedio entre enlace doble y sencillo. Los ángulos de enlace en el *core* central son coherentes con hibridación  $sp^2$  de los átomos de C. El anillo piridínico se sitúa de forma que el átomo de N se encuentre lo más alejado del átomo de O del *core*  $\beta$ -dicetona (ángulo de torsión  $\text{O1} - \text{C3} - \text{C4} - \text{N1} = 178.9(5)^\circ$ ) con objeto de minimizar las repulsiones interelectrónicas.

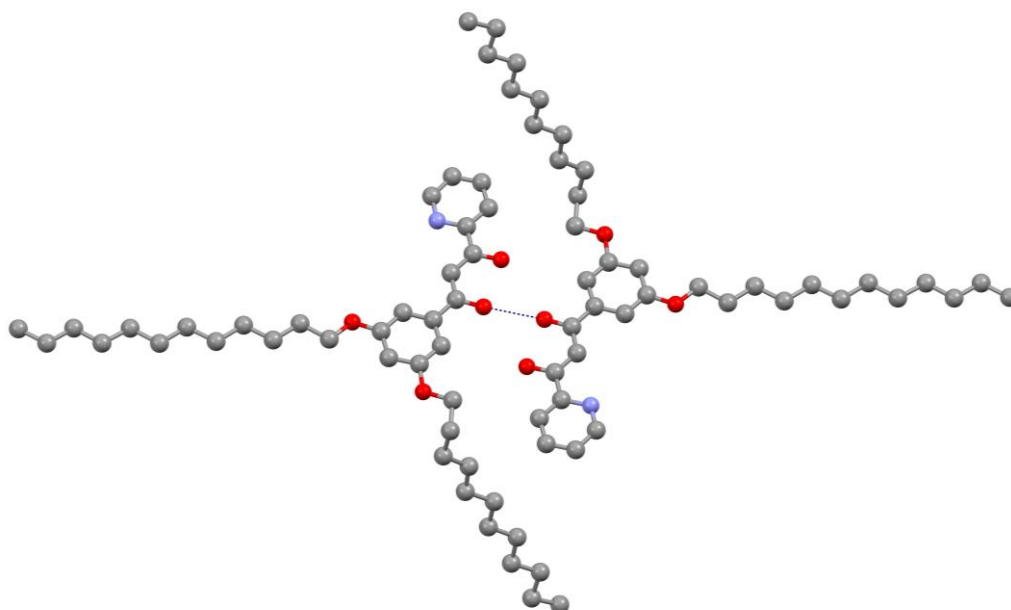
Por otro lado, las distancias de enlace en los grupos dicetona, piridilo y fenilo evidencian un sistema  $\pi$  deslocalizado. Los dos sustituyentes aromáticos se sitúan en posiciones 1 y 3 del grupo dicetona, generando un *core* central prácticamente plano, como se deduce a partir de los ángulos diedros formados entre los planos del anillo central  $\text{C1} - \text{C2} - \text{C3} - \text{O1} - \text{H1} - \text{O2}$  y los anillos piridilo y fenilo de  $4.3(1)$  y  $1.8(1)^\circ$ , respectivamente.

**Tabla 4.7.** Principales distancias (Å) y ángulos (°) del compuesto [L<sub>1b</sub>12]

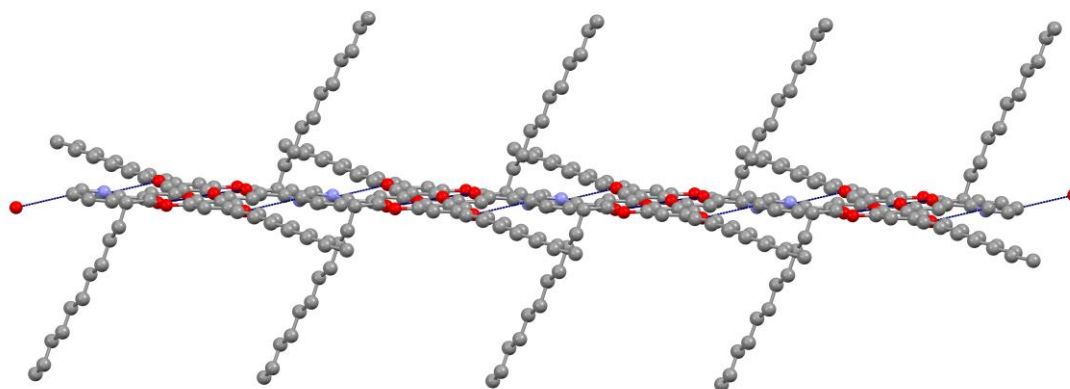
<b>C1 – C2</b>	1.403 (6)	<b>O2 – C1 – C2</b>	117.2 (6)
<b>C2 – C3</b>	1.369 (6)	<b>O2 – C1 – C9</b>	117.4 (6)
<b>C1 – O2</b>	1.294 (6)	<b>C2 – C1 – C9</b>	125.4 (6)
<b>C3 – O1</b>	1.297 (5)	<b>C3 – C2 – C1</b>	124.3 (6)
<b>C3 – C4</b>	1.474 (7)	<b>O1 – C3 – C2</b>	121.9 (6)
<b>C4 – C5</b>	1.351 (6)	<b>C2 – C3 – C4</b>	122.1 (6)
<b>C5 – C6</b>	1.390 (6)	<b>O1 – C3 – C4</b>	115.8 (6)
<b>C6 – C7</b>	1.370 (7)		
<b>C7 – C8</b>	1.349 (6)		
<b>C4 – N1</b>	1.362 (6)		
<b>C8 – N1</b>	1.349 (6)		

Las cadenas laterales del sustituyente muestran las distancias C – C características de enlaces sencillos. Una de las cadenas se sitúa prácticamente en el plano del *core*, presentando una desviación de 8.2(1)° respecto al plano del anillo bencénico, mientras que la otra se encuentra girada 67.3(1)°.

Cada molécula se relaciona con su vecina a través de interacciones O ... O de 2.85(1) Å, generando dímeros (figura 4.11). A su vez, dímeros vecinos interaccionan entre sí a través de enlaces de hidrógeno débiles C – H ... O ( $d(\text{C7} \cdots \text{O3}) = 3.51(1) \text{ Å}$ ,  $\angle(\text{C7} - \text{H7} \cdots \text{O3}) = 157.1^\circ$ ), dando lugar a cadenas que se propagan en la dirección (-1 1 1) (figura 4.12).

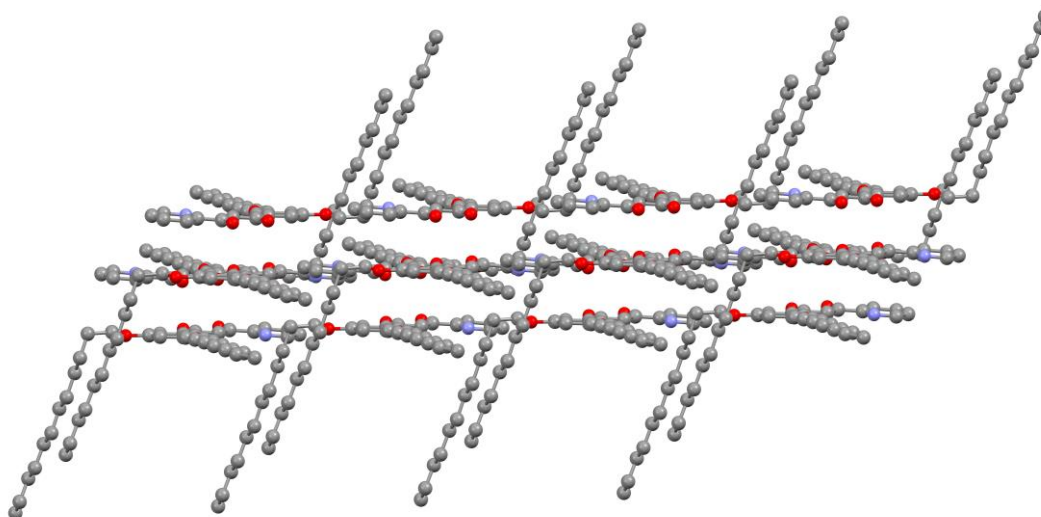


**Figura 4.11.** Dímero generado por interacciones O  $\cdots$  O



**Figura 4.12.** Cadena molecular generada a través de enlaces de hidrógeno C – H  $\cdots$  O

Por último, las cadenas vecinas se sitúan prácticamente paralelas entre sí, dando lugar a interacciones  $\pi \cdots \pi$  laterales en las que participa el *core* de la  $\beta$ -dicetona y los anillos de los grupos piridilo y fenilo, generando una red 2D (figura 4.13).



**Figura 4.13.** Red 2D formada por interacciones  $\pi \cdots \pi$

Alternativamente, la organización supramolecular puede ser también entendida como debida a un apilamiento de moléculas consideradas formalmente discóticas en base a la forma del *core* molecular.

### 4.2.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

El estudio térmico de los compuestos  $L_{1a}$ ,  $L_{1b}$ ,  $L_{2a}$  y  $L_{2b}$  se ha llevado a cabo mediante las técnicas de microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) y, en ejemplos representativos de cada familia, por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable.

#### MOP

Los derivados monocatenares  $L_{2a}$  no presentan comportamiento mesomórfico, análogamente a lo ya encontrado para  $L_{1a}$ <sup>8</sup>. Por tanto, la diferente posición del átomo de N (X-piridilo; X =2, 4) en el anillo de piridina no parece contribuir a alcanzar el ordenamiento supramolecular adecuado para mostrar mesomorfismo. La observación por MOP muestra, en ambos casos, la fusión directa desde el sólido al líquido isotrópico (tabla 4.8).

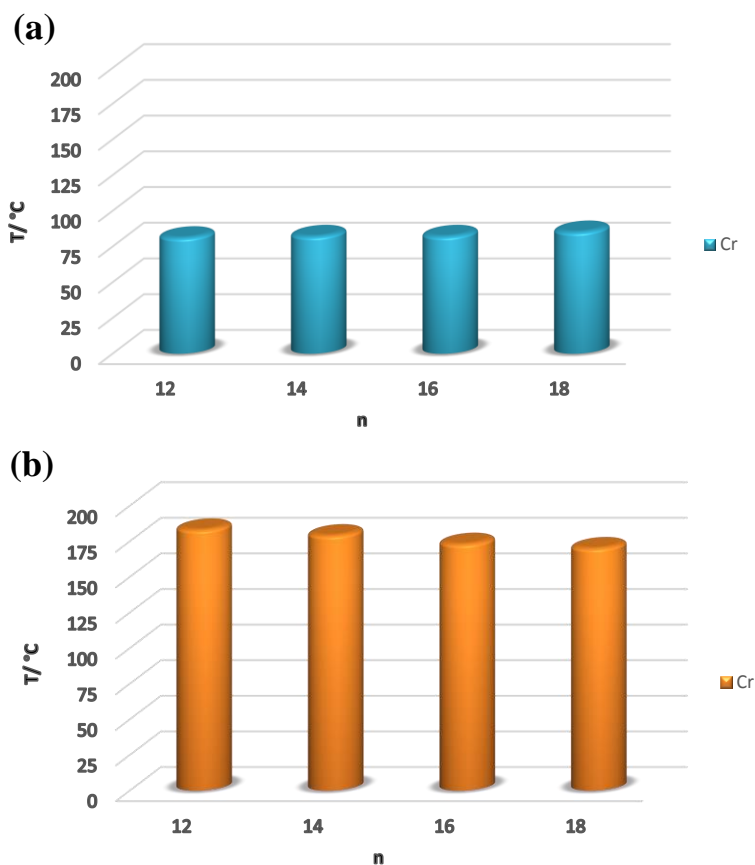
Sin embargo, es de destacar que las temperaturas de fusión fueron notablemente superiores para los derivados  $L_{2a}$  en relación con las de los análogos  $L_{1a}$  (figura 4.14), lo que indica que el grupo sustituyente piridilo tiene una clara influencia en las fuerzas intermoleculares. Para explicar este hecho, es posible sugerir que, en  $L_{1a}$ , la posición del N respecto al *core*  $\beta$ -dicetona debe dificultar las interacciones intermoleculares que impliquen a dicho átomo de N, relacionado con la posición cercana al grupo  $\beta$ -dicetona. Estas interacciones, sin embargo, deben estar más favorecidas en  $L_{2a}$  lo que se relaciona, por tanto, con las mayores temperaturas de fusión encontradas en estas especies. Adicionalmente, mientras que en  $L_{1a}$  la longitud de la cadena no afecta significativamente, su efecto en  $L_{2a}$  fue más evidente. La disminución de la temperatura de fusión con el aumento de la longitud en  $L_{2a}$  se puede relacionar con la mayor movilidad en las cadenas por el aumento de la temperatura, que provoque mayores repulsiones intermoleculares y por tanto una menor estabilidad de la fase sólida.

La estructura en estado sólido, obtenida por difracción de rayos X de monocristal para  $L_{1a}16$ , nos indica un empaquetamiento derivado de interacciones débiles C – H – Z (Z = N, O), con las cadenas desviadas del plano del *core* molecular. El aumento de la temperatura produce la ruptura de dichas interacciones sin que se mantengan o queden otras que estabilicen la organización supramolecular de la mesofase.

**Tabla 4.8.** Transiciones de fase de los compuestos  $L_{1a}$  y  $L_{2a}$

Compuesto <sup>a</sup>	Transición <sup>b</sup>	T <sup>c</sup> / °C ( $\Delta H/kJ mol^{-1}$ )	Compuesto	Transición <sup>b</sup>	T <sup>d</sup> / °C
<b>L<sub>1a</sub>12</b> (25)	Cr → I	81 (53.5)	<b>L<sub>2a</sub>12</b> (29)	Cr → I	183
<b>L<sub>1a</sub>14</b> (26)	Cr → I	82 (59.7)	<b>L<sub>2a</sub>14</b> (30)	Cr → I	179
<b>L<sub>1a</sub>16</b> (27)	Cr → I	82 (53.8)	<b>L<sub>2a</sub>16</b> (31)	Cr → I	173
<b>L<sub>1a</sub>18</b> (28)	Cr → I	85 (26.4)	<b>L<sub>2a</sub>18</b> (32)	Cr → I	170

<sup>a</sup> Datos extraídos de la bibliografía<sup>8</sup>  
<sup>b</sup> Cr: fase sólida, I: líquido isotrópico; <sup>c</sup> Temperatura del onset por DSC; <sup>d</sup> Temperatura determinada por MOP



**Figura 4.14.** Representación de las temperaturas de fusión de los compuestos  $L_{1a}$  (a) y  $L_{2a}$  (b)

A diferencia de las especies monocatenares, los derivados dicatenares  $L_b$ , presentan comportamiento cristal líquido enantiotrópico, mostrando mesofases columnares.

La tabla 4.9 recopila las temperaturas de transición de fase junto con sus correspondientes entalpías, para cada uno de los derivados de ambas series.

La observación por MOP de texturas que mostraron birrefringencia (figura 4.15), junto con una cierta movilidad, confirma la formación de mesofases. Estudios de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable, que se comentarán posteriormente, permitieron identificar las mesofases como tipo columnar lamelar.

Todos los compuestos presentan temperaturas de fusión relativamente bajas (40 – 50 °C), lo cual protagoniza un resultado de interés para posibles aplicaciones de estos materiales. No obstante, la transición mesofase-isótropo se observa a temperaturas cercanas a la fusión, lo que determina rangos de estabilidad muy pequeños.

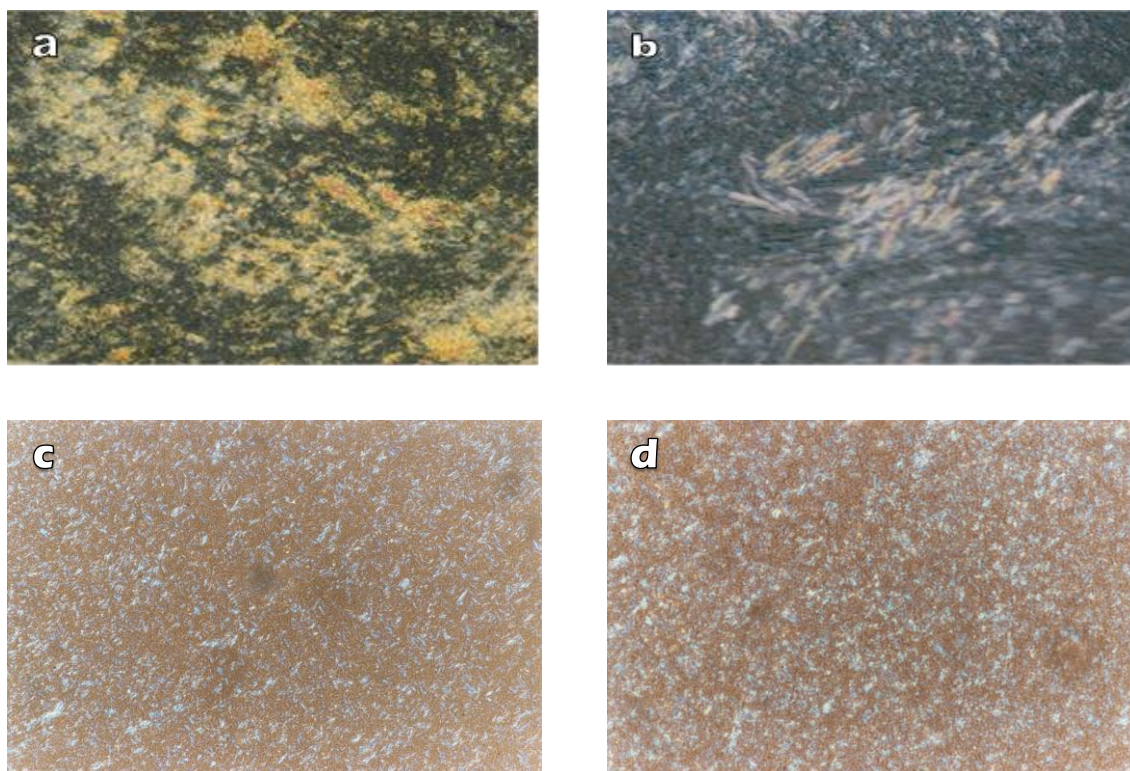
**Tabla 4.9.** Transiciones de fase de los compuestos  $L_{1b}$  y  $L_{2b}$  determinadas por MOP y DSC

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	$T^b / ^\circ\text{C}$ ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ )	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	$T^b / ^\circ\text{C}$ ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ )
<b>L<sub>1b</sub>12</b> (33)	Cr $\rightarrow$ I	50	<b>L<sub>2b</sub>12</b> (37)	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	47
	I $\rightarrow$ Cr	35		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	57 <sup>c</sup>
				I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	51
				Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	35
<b>L<sub>1b</sub>14</b> (34)	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	44	<b>L<sub>2b</sub>14</b> (38)	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	43
	Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	47 <sup>c</sup>		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	56 <sup>c</sup>
	I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	35		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	51
	Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	27		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	33
<b>L<sub>1b</sub>16</b> (35)	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	49	<b>L<sub>2b</sub>16</b> (39)	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	45
	Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	53 <sup>c</sup>		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	58 <sup>c</sup>
	I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	35		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	53
	Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	30		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	38
<b>L<sub>1b</sub>18</b> (36)	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	44	<b>L<sub>2b</sub>18</b> (40)	Cr $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	48
	Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	54 <sup>c</sup>		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ I	61 <sup>c</sup>
	I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	36		I $\rightarrow$ Col <sub>L</sub>	56
	Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	30		Col <sub>L</sub> $\rightarrow$ Cr	34

<sup>a</sup> Cr: fase sólida, Col<sub>L</sub>: mesofase columnar lamelar, I: líquido isotrópico  
<sup>b</sup> Temperatura determinada por MOP; <sup>c</sup> Temperatura del onset por DSC  
<sup>d</sup> Entalpía total de las dos transiciones de fase (procesos solapados)

Durante el enfriamiento, las transiciones no se observaron con claridad en ninguna de las familias debido a que la formación de la mesofase ocurre de forma muy lenta. Sin embargo, la movilidad mostrada a algunas temperaturas a partir del líquido isotrópico fue indicativa de la formación de la mesofase. La aparición de una fase sin apenas movilidad, a temperaturas próximas a la ambiente, permitió identificar la transición mesofase-sólido.

Como se ha mencionado, los procesos fueron lentos, por lo que las temperaturas dadas en la tabla por MOP para el enfriamiento se basan en las observaciones ópticas, fundamentalmente por cambio de movilidad, y tienen, por tanto, un valor aproximado.

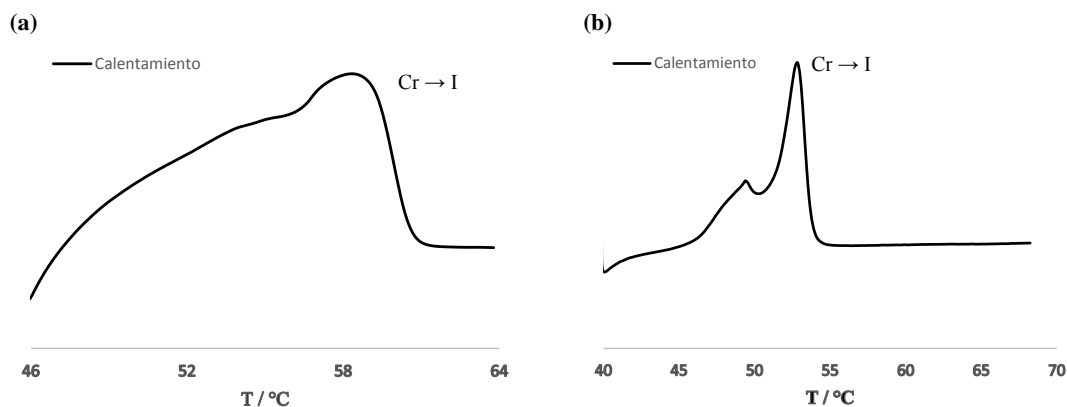


**Figura 4.15.** Microfotografías que muestran la textura observada por MOP del ligando L<sub>1b</sub>14 en el calentamiento a 44 °C (a) y 45 °C (b) y del ligando L<sub>2b</sub>14 en el enfriamiento a 36 °C (c) y 35 °C (d)

## DSC

El estudio del comportamiento térmico por DSC corroboró las observaciones del MOP en el calentamiento. Sin embargo, no fue posible confirmar las temperaturas de las transiciones observadas en el enfriamiento, debido a las limitaciones del equipo.

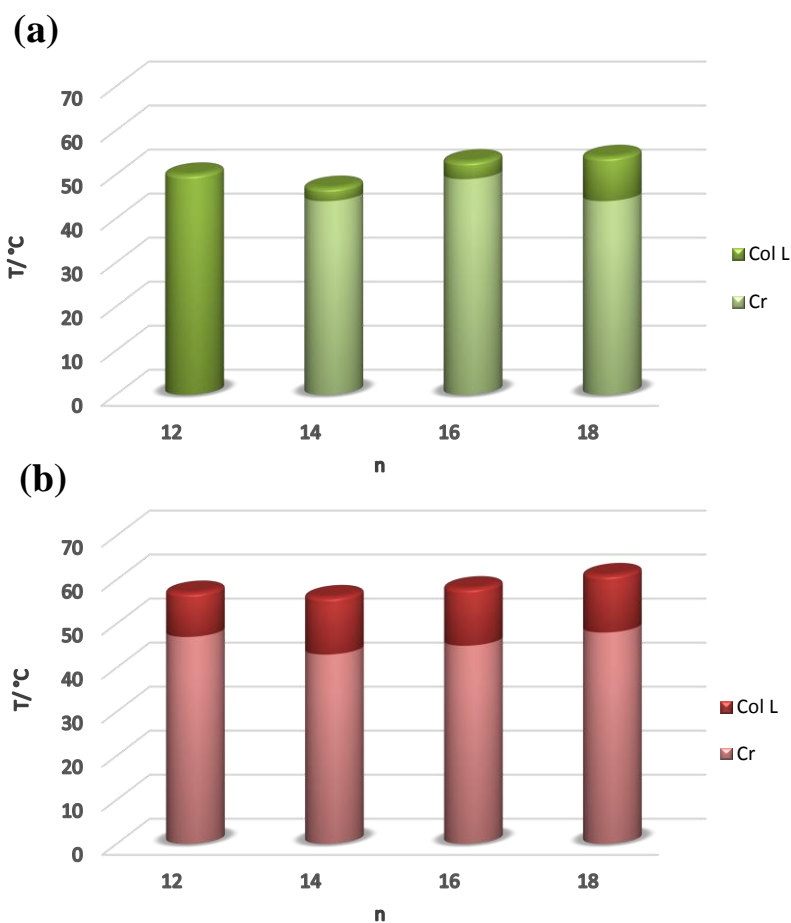
En general, los termogramas de las especies L<sub>1b</sub> y L<sub>2b</sub> muestran en el calentamiento un solo pico ancho y asimétrico, a veces con la presencia de un hombro, lo que sugiere que engloba los dos procesos, fusión y *clearing* (figura 4.16). Adicionalmente, el alto valor de entalpía es coherente con la anterior propuesta.



**Figura 4.16.** Termogramas de DSC de los ligandos (a) L<sub>1b</sub>16 (35) y (b) L<sub>2b</sub>16 (39)

En la figura 4.17 se incluye una representación gráfica a través de un modelo de barras en la que se recogen las temperaturas de transición de fase así como el intervalo de existencia de la mesofases para los compuestos de cada familia ( $L_{1b}$  o  $L_{2b}$ ) en función de la longitud de la cadena alifática. Se debe destacar en primer lugar las temperaturas de fusión relativamente bajas observadas para estas familias de compuestos (43 – 49 °C), lo que refleja una menor estabilidad de la fase sólida en comparación con las especies monocatenares. Por otra parte, el rango de existencia de la mesofase es muy estrecho para ambas familias (3 – 13 °C).

Comparando las dos familias, se observa una ligera mejora en las especies  $L_{2b}$  respecto a las  $L_{1b}$ . Así, todos los compuestos de la serie  $L_{2b}$  presentan mesomorfismo mientras que para los  $L_{1b}$  se requieren cadenas mayores de 12 átomos de carbono. Adicionalmente, se observan mayores rangos de estabilidad de la mesofase, 10 – 12 °C para  $L_{2b}$ , frente a 3 – 10 °C para  $L_{1b}$ .



**Figura 4.17.** Diagramas de barras con los intervalos de existencia de las mesofases Col<sub>L</sub> de los compuestos  $L_{1b}$  (a) y  $L_{2b}$  (b)

**Difracción de rayos X a temperatura variable y ángulos bajos (sDRX)**

Dada la dificultad de asignar la mesofase formada en base a las observaciones por MOP, se llevó a cabo un estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable para los compuestos de 14 y 16 átomos de carbono de cada familia (tabla 4.10).

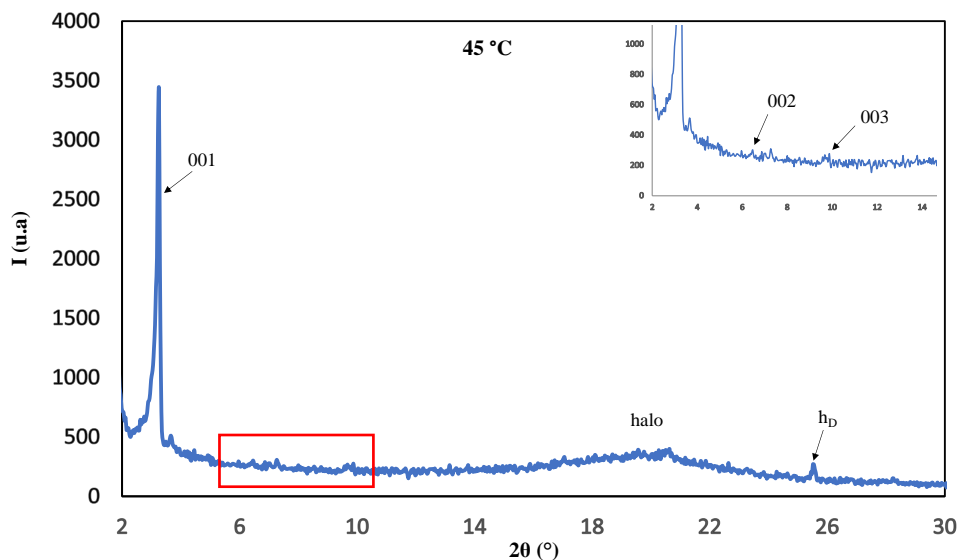
**Tabla 4.10.** Resultados de difracción de rayos X de los compuestos seleccionados

Compuesto	T / °C	$2\theta$ °	$d_{\text{obs}}^1/\text{Å}$	$d_{\text{cal}}^1/\text{Å}$	$[hkl]^2$	Parámetro de red /Å
<b>L<sub>1b</sub>14 (34)</b>	45	3.2	27.2	27.2	(001)	$c = 27.2$
		6.3	13.4	13.6	(002)	
		9.9	8.9	9.1	(003)	
		20.5	4.3	–	halo	
		25.5	3.5	–	$h_D$	
<b>L<sub>1b</sub>16 (35)</b>	49	3.1	28.5	28.5	(001)	$c = 28.5$
		6.1	14.4	14.2	(002)	
		9.1	9.7	9.5	(003)	
		20.2	4.4	–	halo	
		25.5	3.5	–	$h_D$	
<b>L<sub>2b</sub>14 (38)</b>	54	4.2	20.9	20.9	(001)	$c = 20.9$
		8.5	10.4	10.4	(002)	
		12.7	7.0	7.0	(003)	
		19.8	4.5	–	halo	
		25.5	3.5	–	$h_D$	
<b>L<sub>2b</sub>16 (39)</b>	56	3.8	23.5	23.5	(001)	$c = 23.5$
		7.5	11.7	11.7	(002)	
		11.3	7.8	7.8	(003)	
		20.7	4.3	–	halo	
		25.8	3.4	–	$h_D$	

<sup>1</sup>  $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados de difracción observados y calculados; <sup>2</sup>  $[hkl]$  son los índices de Miller de las reflexiones.

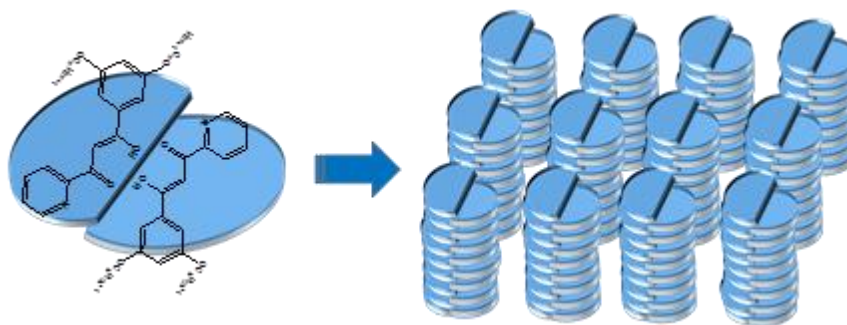
El patrón de rayos X obtenido es semejante para todos los compuestos (figura 4.18). Los difractogramas muestran una serie de tres picos en la región de ángulos bajos con una relación de espaciados 1 : 1/2 : 1/3, que se indexan a las reflexiones (001), (002) y (003) de una estructura lamelar.

Adicionalmente, el halo ancho en la región de ángulos medios, con un espaciado de aproximadamente 4.3 Å, se relaciona con la movilidad de las cadenas alquílicas en la mesofase. La presencia de un máximo a aproximadamente  $2\theta = 25^\circ$ , con un valor de espaciado de 3.5 Å ( $h_D$ ), se atribuye a la existencia de un ordenamiento columnar a través de interacciones  $\pi - \pi$  entre unidades mesogénicas, tal como se ha descrito en la literatura<sup>46</sup>. Este espaciado ( $h_D$ ) responde a la distancia intracolumnar encontrada entre unidades discóticas en la mesofase y confirma la distribución columnar.



**Figura 4.18.** Difractograma de rayos X del ligando L<sub>1b</sub>14 (**34**) a 45 °C en el calentamiento

Por tanto, en base a los datos mencionados, es posible sugerir la existencia de mesofases discóticas columnares lamelares. Se considera que esta mesofase se genera a partir de unidades discóticas producidas mediante interacción de dos unidades hemidiscóticas, que se apilan en la mesofase en la distribución lamelar como la representada en la figura 4.19. Paralelamente, se podrían relacionar estos resultados con la estructura encontrada en estado sólido para L<sub>1b</sub>12, que se describe como una red 2D formada por interacciones laterales  $\pi - \pi$  de carácter débil (figura 4.13). El aumento de temperatura debe provocar un ligero desplazamiento de unidades hemidiscóticas contribuyendo a facilitar dichas interacciones. Al mismo tiempo, las cadenas deben situarse en el mismo plano favoreciendo la organización supramolecular de una especie discótica. Sin embargo, el carácter débil mostrado por ellas hace también que un posterior aumento de temperatura aporte la energía necesaria para romperlas generando el líquido isotrópico.



**Figura 4.19.** Representación esquemática de los hemidiscos que forman los discos y las mesofases columnares lamelares

Por otra parte, se observa que los espaciados interlaminares aumentan ligeramente al incrementar el número de átomos de carbono de la cadena.

Se puede concluir, por tanto, que la inclusión del grupo polar 4-piridilo en  $\beta$ -dicetonas monocatenares no permite lograr comportamiento mesomórfico análogamente a lo observado para los derivados 2-piridil- $\beta$ -dicetona monocatenares. Sin embargo, la introducción de más cadenas sustituyentes conlleva a especies discóticas que se organizan en el estado LC a través de la formación de mesofases columnares lamelares.

#### 4.2.4 Estudio fotofísico de los ligandos $L_{1b}$ , $L_{2a}$ y $L_{2b}$

##### 4.2.4.1 Caracterización fotofísica

Se ha realizado un estudio comparativo del comportamiento luminiscente para estas familias de compuestos. Por ello, se han evaluado las propiedades fotoluminiscentes de los tres nuevos ligandos sintetizados y se han tomado los datos de  $L_{1a}$  de la bibliografía<sup>52</sup>. El objetivo de este estudio ha sido determinar la influencia del número de cadenas alquílicas presentes en las  $\beta$ -dicetonas así como la posición del átomo de N piridínico.

Los datos obtenidos del estudio fotofísico realizado para un compuesto representativo ( $n = 12$ ) de cada familia de ligandos, se recogen en la tabla 4.11.

**Tabla 4.11.** Caracterización fotofísica de compuestos representativos en estado sólido y en disolución de diclorometano  $10^{-5}$  M para  $L_{1a}$ ,  $L_{1b}$  y  $\sim 10^{-6}$  M para  $L_{2a}$ ,  $L_{2b}$

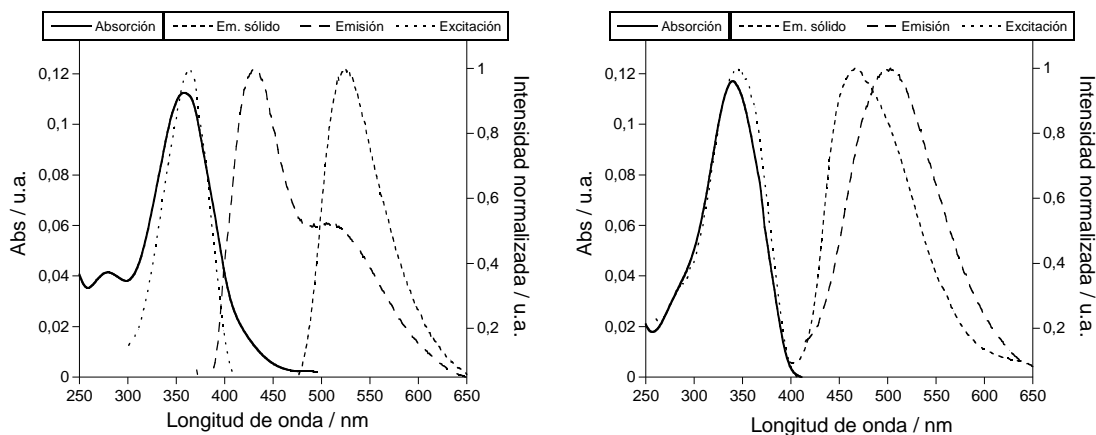
Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} \text{ disol}^a$ / nm	$\epsilon/10^4{}^b$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} \text{ disol}^a$ / nm	$\Delta\lambda^c$ / nm	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} \text{ sólido}^a$ / nm	$\Phi_F^d$
$L_{1a}12^e$ (25)	354	2.2	426	72	463	0.013
$L_{1b}12$ (33)	341	1.4	474	133	457	<0.001
$L_{2a}12$ (29)	358	1.8	431,510	73	525	0.001
$L_{2b}12$ (37)	339	1.8	503	164	466	0.001

<sup>a</sup> Error estimado:  $\pm 1$  nm. <sup>b</sup> Coeficiente de absorptividad molar en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>c</sup>  $\Delta\lambda$ : desplazamiento de Stokes;

<sup>d</sup> Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado usando una disolución de *sulfato de quinina* en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1M) como patrón ( $\Phi_F = 0.54$ ), error estimado:  $\pm 5\%$ . <sup>e</sup> Ref. 52

En todos los casos, el patrón de los espectros de absorción, excitación y emisión en disolución de diclorometano y en estado sólido fue semejante. El compuesto L<sub>2a</sub>12 presenta un segundo máximo en la banda de emisión en disolución, que puede relacionarse con la formación de interacciones intermoleculares entre anillos aromáticos.

La figura 4.20 muestra los espectros obtenidos para los compuestos L<sub>2a</sub>12 y L<sub>2b</sub>12, como ejemplos representativos de compuestos mono y dicatenares, respectivamente.



**Figura 4.20.** Espectro de absorción y espectros normalizados de excitación y emisión en disolución  $6.35 \cdot 10^{-6}$  M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y emisión en estado sólido a temperatura ambiente del compuesto L<sub>2a</sub>12 (**29**) ( $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm) (izqda.) y L<sub>2b</sub>12 (**37**) ( $\lambda_{\text{exc}} = 346$  nm) (drcha.)

### Caracterización en disolución

Los espectros de absorción de los compuestos seleccionados, registrados en disolución de diclorometano  $1.00 \cdot 10^{-5}$  M (para L<sub>1b</sub>12) o  $6.35 \cdot 10^{-6}$  M (para L<sub>2a</sub>12 y L<sub>2b</sub>12), exhiben una banda ancha e intensa centrada a aproximadamente 340 – 360 nm ( $\epsilon = 1.4 - 2.2 \times 10^4$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) (tabla 4.11), característica de las transiciones  $\pi - \pi^*$  de los ligandos  $\beta$ -dicetona<sup>53,54</sup>. Se destaca que esta banda de absorción no presenta diferencias significativas entre especies portadoras del mismo número de cadenas (L<sub>1a</sub> y L<sub>2a</sub> o L<sub>1b</sub> y L<sub>2b</sub>), independientemente de la posición del N piridínico. Sin embargo, se debe señalar el pequeño desplazamiento hipsocrómico al aumentar el número de cadenas alquílicas laterales. En todos los casos, los espectros de absorción y excitación fueron coincidentes, por lo que se descarta la presencia de impurezas en las muestras.

Por otro lado, los espectros de fluorescencia muestran una banda ancha con un máximo centrado entre 426 - 503 nm (tabla 4.11), cuya posición parece depender, otra vez, del número de cadenas alquílicas. La observación de la banda a mayores longitudes de onda para los derivados con dos cadenas periféricas se relaciona con un aumento del efecto electrodonante producido por el mayor número de éstas. Esta influencia se deduce también de los desplazamientos de Stokes, siendo de  $\sim 70 \text{ cm}^{-1}$  para las especies monocatenares y del orden de  $130 - 160 \text{ cm}^{-1}$  para las dicatenares.

Por otra parte, la posición del átomo de N tiene una cierta influencia en la banda de emisión. Así, para los derivados monocatenares que contienen el grupo 4-piridilo se observa que la banda aparece con un desdoblamiento. En el caso de las especies dicatenares se muestra un desplazamiento batocrómico en los derivados con grupo 4-piridilo respecto a los análogos con 2-piridilo.

### **Caracterización en estado sólido**

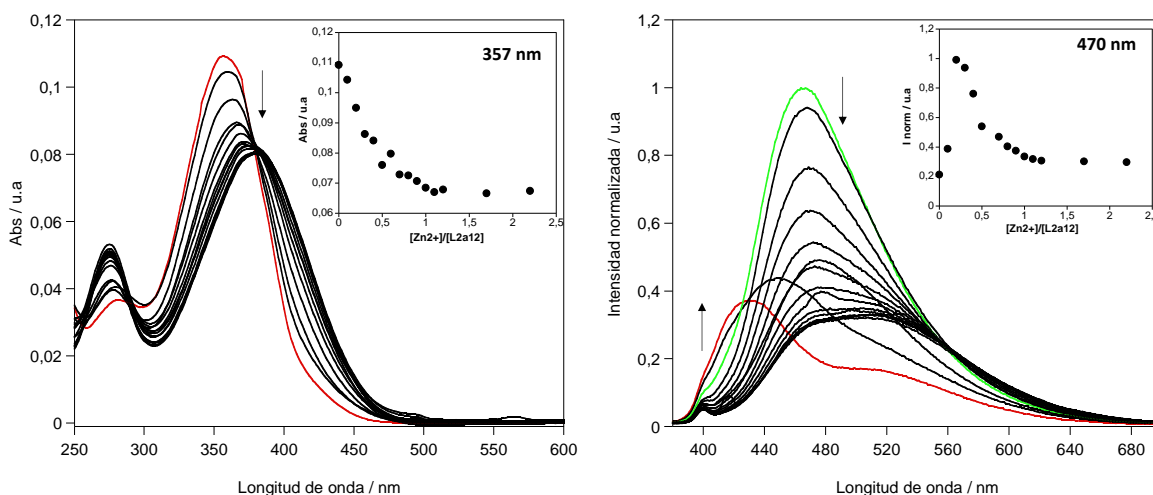
Los espectros de emisión registrados en estado sólido exhiben un patrón similar al de los observados en disolución y consisten en una banda ancha centrada en el rango 457 - 525 nm (tabla 4.11 y figura 4.20). Cabe destacar que ésta se encuentra desplazada hipsocrómicamente respecto a la observada en disolución para los compuestos dicatenares ( $L_{1b}12$  y  $L_{2b}12$ ) mientras que se desplaza hacia el rojo para las especies que contienen una única cadena alquílica ( $L_{1a}12$  y  $L_{2a}12$ ). Este hecho puede estar relacionado con una mayor planaridad de la estructura de los compuestos monocatenares en estado sólido que en disolución ya que, en general, la transición desde el estado excitado de menor energía al nivel fundamental conlleva un desplazamiento hipsocrómico en los sistemas con mayor planaridad. Sin embargo, el desplazamiento hacia el azul observado para las especies dicatenares nos hace pensar que no solamente la planaridad debe ser el factor a controlar para explicar este hecho. Así, estudios teóricos también han sugerido otros factores que influyen en el comportamiento fotofísico como puede ser el número de unidades que interaccionan y la distancia a la que se encuentran dichas unidades<sup>55</sup>. Además, se debe considerar que la estructura del compuesto  $L_{1b}12$  indica que una de las cadenas se sitúa perpendicular al plano del *core* molecular. La combinación de todos estos factores puede provocar el desplazamiento hipsocrómico observado para las especies dicatenares.

#### 4.2.4.2 Estudio de la capacidad sensora frente a iones metálicos

Las especies piridil- $\beta$ -dicetona estudiadas presentan grupos carbonilo y átomos de N que pueden actuar como coordinantes a iones metálicos externos y por tanto ser útiles para la detección de determinados iones, especialmente aquellos tóxicos y/o contaminantes.

Con el fin de evaluar la potencial capacidad quimiosensora de estos compuestos, se ha realizado un estudio frente a iones metálicos,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , para las especies  $\text{L}_{2a}12$  (**29**) y  $\text{L}_{2b}12$  (**37**), como ejemplos representativos de los compuestos mono y dicatenares. Se ha llevado a cabo mediante la determinación de la variación de la absorción y emisión en disolución de diclorometano ( $6.35 \cdot 10^{-6}$  M) por adición de cantidades crecientes de los mencionados cationes en acetonitrilo ( $10^{-3}$  M).

Para el compuesto  $\text{L}_{2a}12$  (**29**), la adición de cantidades crecientes de  $\text{Zn}^{2+}$ , produce un descenso del máximo de absorción centrado a 357 nm, a la vez que un desplazamiento hacia el rojo ( $\sim 375$  nm) (figura 4.21). Se destaca que la posición e intensidad de la banda llega a un punto que no se modifica por adiciones sucesivas lo que ocurre a partir de 1 equivalente de  $\text{Zn}^{2+}$  (*inset* figura 4.21a).



**Figura 4.21.** Valoración espectrofotométrica (a) y espectrofluorimétrica (b) del compuesto  $\text{L}_{2a}12$  (**29**) en disolución de diclorometano, por adición de cantidades crecientes de  $\text{Zn}^{2+}$  en acetonitrilo. El inset (a) muestra la absorbancia a 357 nm y el inset (b) la intensidad normalizada de emisión a 470 nm

$$(\lambda_{\text{exc}} = 357 \text{ nm}, 6.35 \cdot 10^{-6} \text{ M}, 295 \text{ K})$$

Al mismo tiempo, la emisión fluorescente presenta un comportamiento singular. La intensidad de la banda a ~430 nm incrementa inicialmente hasta alcanzar un máximo tras la adición de 0.3 eq. de  $\text{Zn}^{2+}$ , y posteriormente disminuye su intensidad sin que se produzca el *quenching* total. El *inset* de la figura 4.21b muestra que la intensidad de la banda se estabiliza a partir de la adición de 1 eq. de  $\text{Zn}^{2+}$ . Adicionalmente, se observa un desplazamiento hacia el rojo de la banda de emisión (~90 nm), además de un ensanchamiento de la misma.

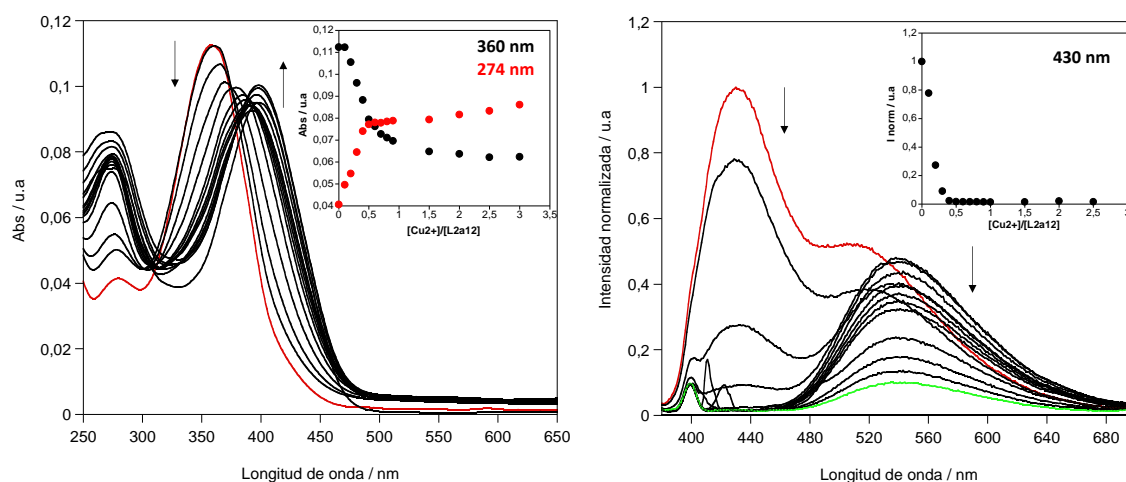
En este punto se indica que la interacción de  $\text{Zn}^{2+}$  (capa electrónica de valencia completa) con un fluoróforo que contenga N y/o O como átomos dadores, suele inducir un aumento de la fluorescencia por quelación (“*chelation enhancement of the fluorescence*” CHEF). Sin embargo, en nuestro caso no se ha observado tal aumento, que contrariamente si se produce en la especie relacionada monocatenar  $\text{L}_{1a}12^{52}$ , lo cual puede relacionarse por la diferente posición del átomo de N. En ambos casos, debe existir una competencia coordinativa entre los átomos de N y O presentes. No obstante, la proximidad de los mismos en los ligandos  $\text{L}_{1a}$  puede favorecer la coordinación N,O-bidentada que, sin embargo, no es posible en las especies  $\text{L}_{2a}$  donde debe existir una competencia coordinativa N-monodentada y O,O-bidentada que dificulta la estabilización de la especie formada, y por tanto provoca esta variación anómala de la emisión por adición de  $\text{Zn}^{2+}$ .

La adición de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{L}_{2a}12$  (**29**) conduce a la formación de una nueva banda centrada a ~410 nm, a través del desplazamiento de la banda inicial a 358 nm con la formación de un punto isobéptico. El valor de la absorbancia se estabiliza tras la adición de aproximadamente 1.5 eq. de  $\text{Cu}^{2+}$  (*inset* figura 4.22 de la absorbancia).

Se debe indicar que, a diferencia de iones como el  $\text{Zn}^{2+}$  con capa de valencia completa, los cationes que tienen los orbitales d parcialmente ocupados como el  $\text{Cu}^{2+}$  producen generalmente un decrecimiento en la intensidad fluorescente, efecto CHEQ (“*chelation enhancement of the quenching*”) al interaccionar con fluoróforos N,O-dadores.

La emisión fluorescente en la valoración de  $\text{L}_{2a}$  con  $\text{Cu}^{2+}$  muestra un decrecimiento en la intensidad de la banda a 430 nm de acuerdo al esperado efecto CHEQ, produciéndose el *quenching* total tras la adición de 0.5 eq. Al mismo tiempo, se observa una nueva banda a mayores longitudes de onda (~540 nm) debida a la complejación del  $\text{Cu}^{2+}$  al ligando  $\text{L}_{2a}$ . La intensidad de esta nueva banda va disminuyendo con adiciones sucesivas de  $\text{Cu}^{2+}$ .

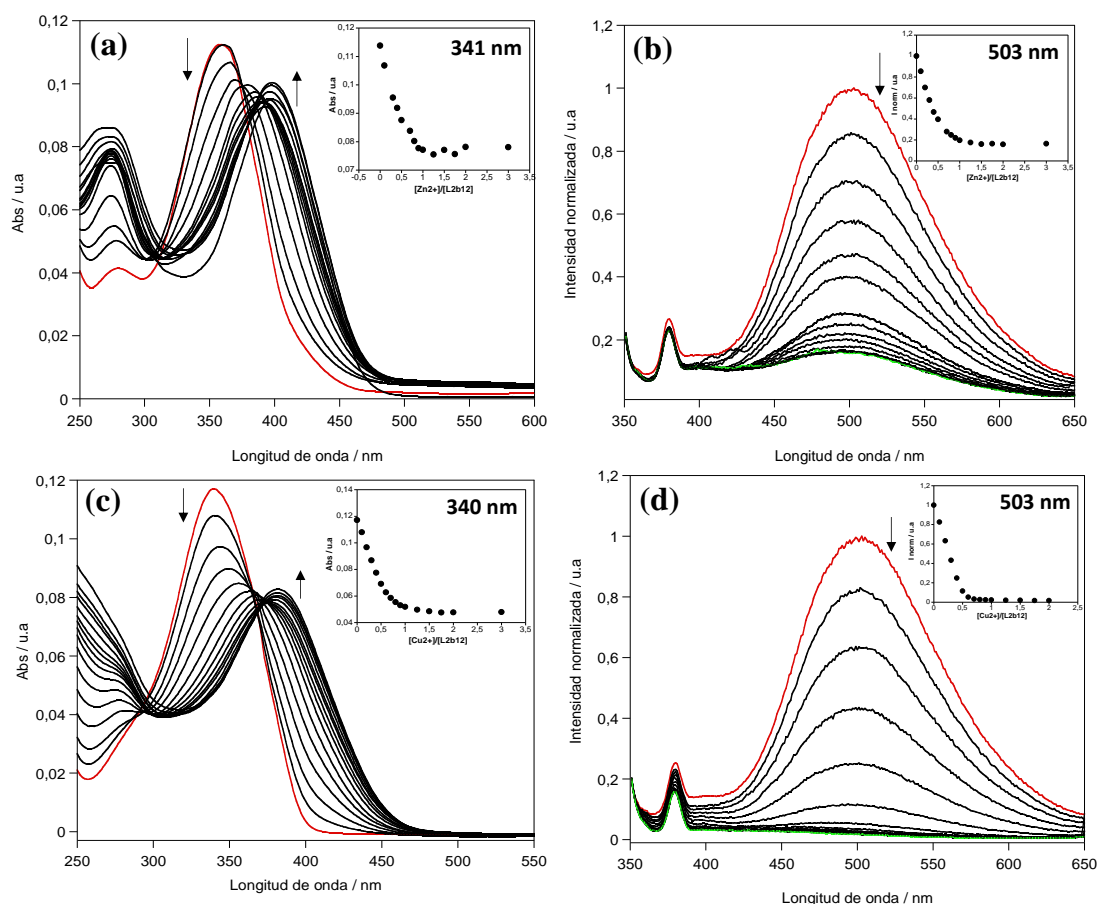
Si se compara el efecto de las cadenas en la emisión fluorescente tras la valoración de  $\text{Cu}^{2+}$  se observa un comportamiento análogo.



**Figura 4.22.** Valoración espectrofotométrica (a) y espectrofluorimétrica (b) del compuesto  $\text{L}_{2a}12$  (**29**) en disolución de diclorometano, por adición de cantidades crecientes de  $\text{Cu}^{2+}$  en acetonitrilo. El inset (a) muestra la absorbancia a 274 nm y 360 nm y el inset (b) la intensidad normalizada de emisión a 430 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ ,  $6.35 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , 295 K)

Por otra parte, las valoraciones del compuesto  $\text{L}_{2b}12$  (**37**) con  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , muestran un comportamiento similar entre ellos. Así, los espectros de absorción presentan una disminución de la banda centrada a 340 nm y se desplaza hacia el rojo ( $\sim 410 \text{ nm}$  para  $\text{Zn}^{2+}$  y  $390 \text{ nm}$  para  $\text{Cu}^{2+}$ ). Esto provoca la aparición de un punto isobéptico que puede indicar la ausencia de reacciones secundarias durante el rango de tiempo considerado y, por tanto, que la estequiometría de la reacción permanece invariable.

A continuación, los espectros de emisión fluorescente muestran una disminución en la intensidad de la banda con el incremento de la cantidad añadida de ion metálico. Esto está de acuerdo con el esperado efecto CHEQ para  $\text{Cu}^{2+}$ , pero sin embargo muestra la tendencia menos habitualmente vista para  $\text{Zn}^{2+}$ .



**Figura 4.23.** Valoraciones espectrofotométricas (a), (c) y espectrofluorimétricas (b), (d) del compuesto  $L_{2b}12$  (37) en disolución de diclorometano, por adición de cantidades crecientes de  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , respectivamente, en acetonitrilo. Los insets (a) y (c) muestran la absorbancia a 341 y 340 nm y los insets (b), (d) la intensidad normalizada de emisión a 503 nm ( $\lambda_{exc} = 340$  nm,  $6.35 \cdot 10^{-6}$  M, 295 K)

Es de destacar que el *quenching* completo se alcanza tras la adición de 0.5 eq de  $Cu^{2+}$ . En cambio, este no se produce totalmente para  $Zn^{2+}$  estabilizándose en una intensidad relativa de 0.1 tras la adición de 1 eq. de  $Zn^{2+}$ .

Por último, en la figura 4.24 se muestra una fotografía en la que se puede observar la naturaleza emisiva en disolución que presenta el compuesto  $L_{2a}12$  (29) bajo luz UV ( $\lambda_{exc} = 365$  nm) al adicionar sucesivas cantidades del ion metálico  $Zn^{2+}$ .



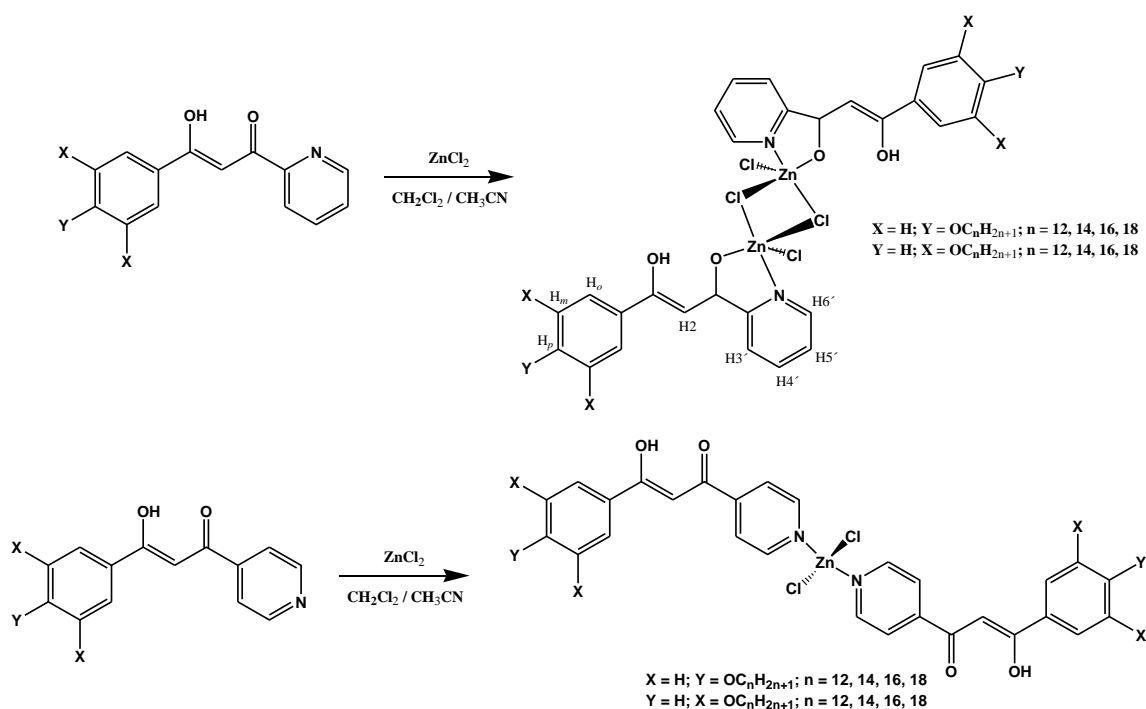
**Figura 4.25.** Disoluciones del compuesto  $L_{1a}12$  tras la adición de 0, 0.3, 0.5 y 1 eq. (de izqda. a drcha.) de iones  $Zn^{2+}$  bajo luz UV a 365nm

### 4.3 Complejos de $ZnCl_2$ con ligandos piridil- $\beta$ -dicetona

#### 4.3.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos de $Zn(II)$

Nuevos complejos de  $Zn(II)$  fueron obtenidos por reacción de los correspondientes ligandos ( $L_1$  o  $L_2$ ) con  $ZnCl_2$  en estequiometría 1:1 (esquema 4.2). Es de resaltar que aunque se utiliza dicha estequiometría de reacción 1:1, los complejos obtenidos con los ligandos  $L_2$ , responden a una fórmula que presenta una relación 2:1 (L:M) por lo que estas reacciones fueron posteriormente optimizadas para dicha estequiometría de reacción. Los complejos fueron aislados como sólidos amarillos y estables a temperatura ambiente. Con excepción de los derivados de la familia  $L_{1a}$ , que mostraron una gran insolubilidad, el resto de los compuestos presentan la suficiente solubilidad en disolventes orgánicos comunes para realizar su caracterización en disolución. Las diferentes pruebas de solubilidad para las especies con ligandos  $L_{1a}$  muestran que en algunos disolventes, como DMSO, donde parecía que eran solubles, se producía la ruptura de los enlaces  $Zn$  – ligando dicetona observando por  $^1H$ -RMN las señales del ligando libre. Todos han sido caracterizados por análisis elemental y espectroscopía IR, mientras que la caracterización por  $^1H$ -RMN se restringió a aquellas especies solubles. Adicionalmente, un ejemplo representativo de cada familia de compuestos ha sido analizado por espectrometría de masas MALDI-TOF.

En todos los casos, los ligandos  $\beta$ -dicetona se coordinan en su forma enólica y por tanto neutra, con una naturaleza N,O-bidentada o N-monodentada para los ligandos  $L_1$  y  $L_2$  respectivamente, lo que se comenta específicamente en la discusión.



**Esquema 4.2.** Síntesis de los complejos  $[ZnCl_2L_1]_2$  y  $ZnCl_2(L_2)_2$ . Se encuentra indicada la numeración utilizada en la asignación por RMN.

## Espectroscopía IR

Los espectros IR registrados en estado sólido de los nuevos complejos muestran las bandas características del ligando  $\beta$ -dicetona a frecuencias más bajas respecto a las del ligando libre debido a su coordinación al centro metálico (tabla 4.13). La observación de una débil banda a  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración  $\nu(OH)$ , confirma que el ligando piridil- $\beta$ -dicetona se encuentra en forma neutra.

Dada la naturaleza neutra del ligando, la vibración  $\nu(CO)$  se asigna a la banda intensa que aparece a  $1580 - 1590\text{ cm}^{-1}$ . Esta vibración aparece desplazada entre  $10 - 30\text{ cm}^{-1}$ , a valores más bajos en relación al ligando libre. Es de señalar que los derivados  $ZnCl_2(L_2)_2$  presentan esta vibración a frecuencias ligeramente mayores que las observadas para  $[ZnCl_2L_1]_2$ , lo cual puede atribuirse a una diferente forma coordinativa del metal al ligando. La preferencia del centro  $Zn(II)$  a ligandos N-dadores frente a O-dadores sugiere una coordinación N-monodentada en los compuestos  $ZnCl_2(L_2)_2$ , mientras que en los derivados  $[ZnCl_2L_1]_2$  se favorece la coordinación N,O-bidentada por la proximidad de los

átomos en el ligando  $\beta$ -dicetona. La coordinación N-monodentada provoca que exista un menor desplazamiento de carga en el enlace CO y por tanto que la frecuencia sea mayor. La vibración  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$  se asocia con la banda que aparece a  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ , también desplazada a menores frecuencias respecto al ligando precursor.

Por último, la banda asignada a la vibración de deformación  $\gamma(\text{CH})$  aparece a  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ , ligeramente a menores frecuencias que en el ligando libre y cuya intensidad aumenta con el incremento de la longitud de las cadenas.

Las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  asociadas a las cadenas alquílicas aparecen en la región esperada, incrementando su intensidad a medida que aumenta la longitud de las mismas.

**Tabla 4.13.** Asignación de las bandas IR de los compuestos **42**, **50**, **46** y **54**

Compuesto	$\nu(\text{CH})_{\text{alif}}$		$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	$\gamma(\text{CH})$
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}\mathbf{14}]_2$ ( <b>42</b> )	2920f	2849m	1580mf	1567mf	791f
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}\mathbf{14}]_2$ ( <b>50</b> )	2919mf	2853f	1579mf	1510mf	781mf
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}\mathbf{14})_2$ ( <b>46</b> )	2918f	2851m	1599mf	1549f	792m
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{14})_2$ ( <b>54</b> )	2920mf	2852f	1590f	1550f	787f

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

### Espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN

Como ya se ha mencionado, la alta insolubilidad mostrada por los compuestos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  en disolventes orgánicos, ha impedido obtener los espectros  $^1\text{H}$ -RMN. Los compuestos del resto de las familias, han podido ser caracterizados en disolución, utilizando en cada caso el disolvente en el que presentan una solubilidad aceptable para su estudio.

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  y de las especies  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}]_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente, muestran las señales correspondientes a los protones de los grupos dicetona y piridina así como las de los sustituyentes alquinoxifenilo, desplazadas con respecto a las del ligando libre. La tabla 4.12 muestra los datos obtenidos por  $^1\text{H}$ -RMN para el caso del derivado con 14 átomos de

carbono, como ejemplo representativo de cada familia de compuestos. Con fines comparativos se incluyen también en la tabla 4.12 datos de  $^1\text{H}$ -RMN de los ligandos libres.

**Tabla 4.12.** Datos de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos **50**, **46** y **54** a 25 °C

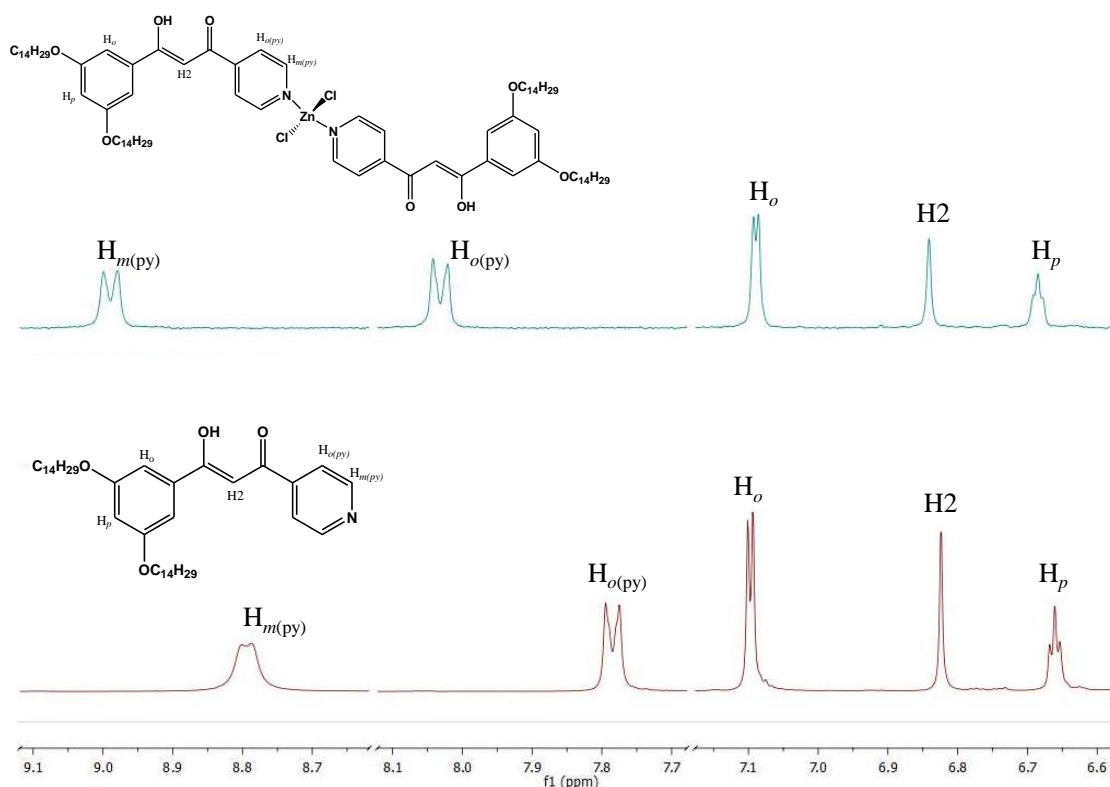
Compuesto (Disolvente)	OH	H2	H6'	H5'	H4'	H3'	H <sub>m(py)</sub>	H <sub>o(py)</sub>	H <sub>o</sub>	H <sub>m</sub>	H <sub>p</sub>
<b>L<sub>1b</sub>14 (34)</b> (CDCl <sub>3</sub> )	16.5a	7.52s	8.72 d <sup>3</sup> J=4.8	7.45 ddd <sup>3</sup> J=7.8 <sup>3</sup> J=7.8 <sup>4</sup> J=1.1	7.87 ddd <sup>3</sup> J=7.8 <sup>3</sup> J=7.8 <sup>4</sup> J=1.7	8.16 d <sup>3</sup> J=7.8	-	-	7.18d <sup>4</sup> J=2.2	-	6.64t <sup>4</sup> J=2.2
<b>L<sub>2a</sub>14 (30)</b> (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	16.9a	7.32s	-	-	-	-	8.79d <sup>3</sup> J=6.0	8.00d <sup>3</sup> J=6.1	8.19d <sup>3</sup> J=8.9	7.10d <sup>3</sup> J=9.0	-
<b>L<sub>2b</sub>14 (38)</b> (CDCl <sub>3</sub> )	16.5a	6.82s	-	-	-	-	8.79d <sup>3</sup> J=6.0	7.77d <sup>3</sup> J=5.9	7.10d <sup>4</sup> J=2.2	-	6.66t <sup>4</sup> J=2.2
<b>[ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1b</sub>14]<sub>2</sub></b> ( <b>50</b> ) (CDCl <sub>3</sub> )	15.6a	6.68s	8.91d <sup>3</sup> J=4.9	7.68m	8.21m	8.21m	-	-	7.09d <sup>4</sup> J=2.2	-	6.63t <sup>4</sup> J=2.2
<b>ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>14)<sub>2</sub></b> ( <b>46</b> ) (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	-	7.47s	-	-	-	-	9.04d <sup>3</sup> J=6.5	8.36d <sup>3</sup> J=6.5	8.20d <sup>3</sup> J=8.9	7.12d <sup>3</sup> J=9.0	-
<b>ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>14)<sub>2</sub></b> ( <b>54</b> ) (CDCl <sub>3</sub> )	16.3a	6.84s	-	-	-	-	8.99d <sup>3</sup> J=6.0	8.03d <sup>3</sup> J=6.3	7.09d <sup>4</sup> J=2.0	-	6.68t <sup>4</sup> J=1.9

s: singlete, d: doblete, ddd: doblete de doblete de dobletes, t: triplete, a: ancha

En primer lugar, la señal correspondiente al protón del grupo OH se observa en las especies con ligandos L<sub>b</sub>, mientras que no se muestra para ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>. Sin embargo, la limitada solubilidad que presentan estos últimos compuestos hace que no logre su observación a pesar de emplear largos tiempos de acumulación. La presencia del grupo OH detectada por IR, y confirmada en algunos casos por  $^1\text{H}$ -RMN, evidencia que el ligando se encuentra coordinado en su forma neutra.

Para las especies [ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1b</sub>]<sub>2</sub>, se muestra que la señal correspondiente al protón H2 se desplaza notablemente a campos más altos (~0.8 ppm) con respecto a la del ligando libre mientras que las señales de los protones del anillo piridínico se presentan a mayores desplazamientos (entre 0.1 y 0.5 ppm). Sin embargo, las señales del anillo bencénico presentan un desplazamiento por coordinación prácticamente despreciable (0.1 y 0 ppm para H<sub>o</sub> y H<sub>p</sub> respectivamente). Los desplazamientos observados pueden sugerir que la coordinación N,O-bidentada, propuesta en estado sólido, se mantiene en disolución y, por tanto, la mayor modificación aparece en aquellos protones más próximos a los átomos dadores.

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los complejos  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  muestran un comportamiento similar (figura 4.26). Las señales de los protones del grupo piridina ( $\text{H}_{o(\text{py})}$  y  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ) se desplazan a campos más bajos ( $\sim 0.2 - 0.3$  ppm) mientras que el resto de señales, correspondientes al *core* dicetona y al grupo 4-alkiloxifenil o 3,5-dialquiloxifenil, no se ven prácticamente modificadas por efecto de la coordinación. El desplazamiento por coordinación observado en los protones del anillo piridínico sugiere que el ligando se encuentra coordinado de forma monodentado a través del átomo de N piridínico, lo cual ya ha sido propuesto en estado sólido a partir de los espectros IR.



**Figura 4.26.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b,14})_2$  (54) (arriba) y  $\text{L}_{2b,14}$  (38) (abajo) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente

### Espectrometría de masas MALDI-TOF

Con objeto de confirmar la fórmula molecular propuesta para los nuevos complejos, se ha llevado a cabo un estudio por espectrometría de masas MALDI-TOF, empleando ditranol como matriz, en un ejemplo representativo de cada familia ( $n = 12$ ). Los picos observados en cada caso están en acuerdo con las formulaciones propuestas, aunque no siempre haya sido posible detectar el ion molecular.

El espectro, en modo positivo, del compuesto  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}12]_2$  (**41**) no muestra el ion molecular. Sin embargo, se puede considerar la naturaleza dimérica de la especie por la observación de picos asociados a ella, entre los que se destaca aquel a  $m/z$  762 atribuido al ion  $[\text{M} - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25} - 3\text{H}]^+$ . También se detecta un pico atribuido a la unidad monomérica  $[\text{ZnClL}_{1a}12]^+$  a  $m/z$  de 515. Sin embargo, es de destacar que, en modo negativo, si pudo ser observado un pico a  $m/z$  de 1136 asignado al ion  $[\text{M} + \text{K}]^-$ , con una distribución consistente con la teórica. Los resultados mencionados están de acuerdo con la formulación dimérica de la especie, lo cual es también apoyado por la resolución de la estructura cristalina para el derivado que contiene el grupo 4-metoxifenil como sustituyente, que se comentará posteriormente.

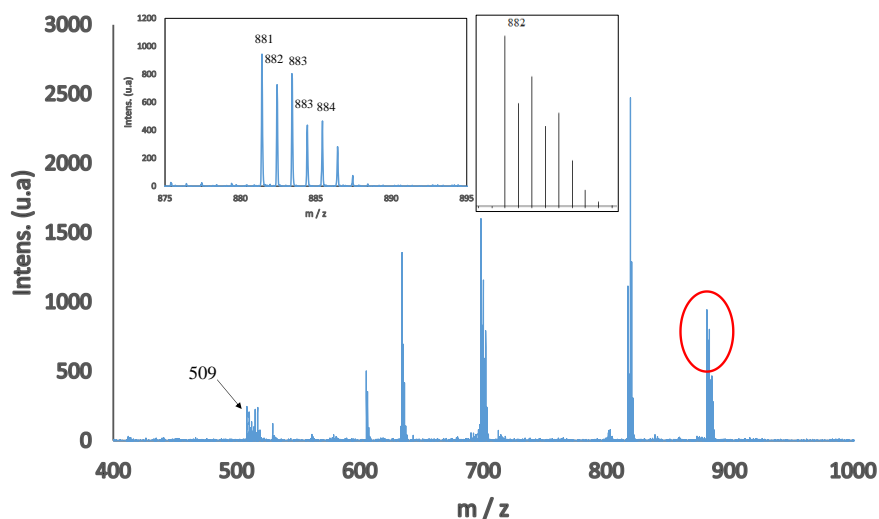
Para el compuesto  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}12]_2$  (**49**) no pudo ser detectado el pico correspondiente al ion molecular. El pico más intenso que muestra el espectro de masas de esta especie, en modo negativo, aparece a  $m/z$  de 729, que corresponde al fragmento  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}12]^-$ . Sin embargo, se detectaron también otros picos relacionados a fragmentos correspondientes a la especie molecular dimérica. Se destaca, entre ellos, el pico a  $m/z$  de 1256 relacionado con el fragmento  $[\text{M} - \text{Cl} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}]^-$ .

Se debe indicar que para estas especies se ha detectado algún pico por encima del valor de  $m/z$  correspondiente al ion molecular, atribuidos a asociaciones dentro de la matriz.

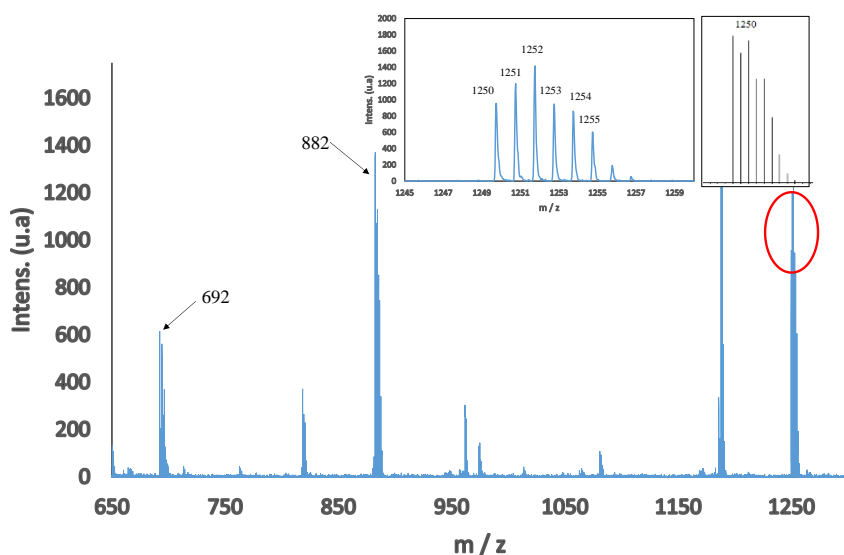
Los espectros de los complejos que contienen el grupo 4-piridilo,  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  (**45**) y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$  (**53**) (figuras 4.27 y 4.28), presentaron resultados análogos independientemente de la presencia de una o dos cadenas alquílicas. En ambos casos se observa un pico asociado al ion  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$  a  $m/z$  881 y 1252 respectivamente. Se debe señalar que es muy habitual no detectar el pico molecular en especies que tienen halógenos coordinados y ver el correspondiente pico asociado a la pérdida de dichos ligandos.

Para ambos compuestos se detectan picos a valores de  $m/z$  que responden a los ligandos. Así, la señal a  $m/z$  de 412 y 529 se asocian a los iones  $[\text{L}_{2a}]^+$  y  $[\text{L}_{2b}]^+$ , respectivamente en los mencionados espectros.

Para el compuesto  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$  se observa, adicionalmente, (figura 4.28) una secuencia de picos derivados de la fragmentación de las cadenas alquiloifenil:  $m/z$  882  $[\text{M} - 2\text{Cl} - 2\text{OR}]^+$ , 692  $[\text{M} - 2\text{Cl} - 3\text{OR}]^+$ . Sin embargo, esta fragmentación no se detecta en la especie  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  (figura 4.27), para la que una de las señales observadas a  $m/z$  inferiores al ion molecular se puede atribuir al ion  $[\text{ZnClL}_{2a}12]^+$  ( $m/z$  a 509).



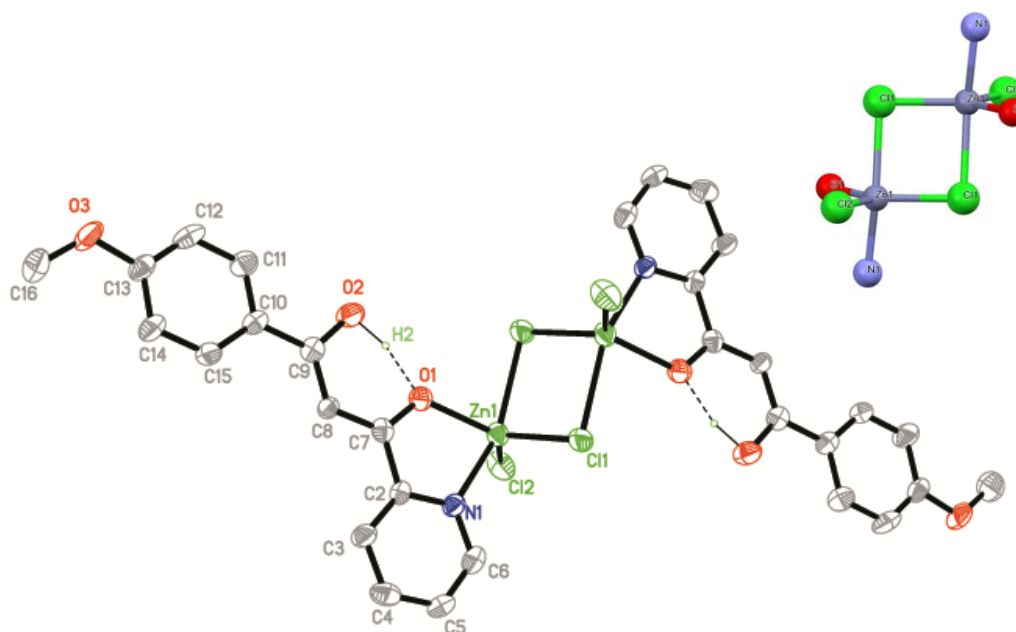
**Figura 4.27.** Espectro de masas del compuesto  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  (**45**). Los *insets* muestran la distribución experimental (izqda.) y teórica (drcha.) para el pico del ion  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$



**Figura 4.28.** Espectro de masas del compuesto  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$  (**53**). Los *insets* muestran la distribución experimental (izqda.) y teórica (drcha.) para el pico del ion  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$

### 4.3.2 Estructura cristalina del compuesto $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}\mathbf{1}]_2$

Se han realizado reiterados intentos para obtener cristales adecuados de los nuevos complejos con sustituyentes de cadena larga, que resultaron infructuosos. Por dicho motivo, se preparó y caracterizó un compuesto de esta familia portador del grupo metoxifenil, del cual si fue viable lograr cristales adecuados para la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico grupo espacial  $P2_1/c$  (datos de la celdilla unidad: tabla 7.27, capítulo7). En la figura 4.29 se muestra una representación ORTEP de la estructura y la tabla 4.14 recoge las principales distancias y ángulos de enlace encontrados. La especie es dimérica, con la unidad asimétrica definida por un monómero  $[\text{ZnCl}_2(\text{L}_{1a}\mathbf{1})]$ , generándose el dímero por simetría.



**Figura 4.29.** Estructura molecular del compuesto  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}\mathbf{1}]_2$  con un 45% de probabilidad. Los átomos de H, excepto H2, han sido omitidos por claridad. El *inset* muestra el entorno de coordinación de los centros metálicos

Los átomos de zinc se encuentran en un entorno de bipirámide trigonal distorsionada, formado por un ligando  $\beta$ -dicetona N,O-bidentado, un ligando cloruro terminal y dos ligandos cloruro puente (*inset* figura 4.29). En esta situación, los átomos de Zn se sitúan a una distancia de  $3.49(1)$  Å. La mayor distorsión del entorno viene impuesta por el ángulo de mordedura (*bite*) del ligando  $\beta$ -dicetona, que actúa de forma bidentada por el átomo de nitrógeno del grupo piridilo y el átomo de oxígeno del grupo cetónico ( $76.1(2)^\circ$ ).

Las distancias Zn-heteroátomo se encuentran en los rangos encontrados habitualmente<sup>30,31,56-58</sup>. Es de resaltar que los enlaces Zn-Cl<sub>puente</sub> no son simétricos, como reflejan las correspondientes distancias (tabla 4.14).

La unión del átomo de Zn al ligando bidentado piridil- $\beta$ -dicetona forma la base de un metalociclo plano de cinco miembros, Zn-O1-C7-C2-N1 (máxima desviación de 0.01(1) Å para el átomo C2).

El ligando  $\beta$ -dicetona se encuentra coordinado manteniendo su forma enólica, lo cual se refleja en las distancias C-O ( $d(\text{O2-C9}) = 1.326(8)$  Å;  $d(\text{O1-C7}) = 1.285(8)$  Å). El átomo de hidrógeno enólico participa en un enlace de hidrógeno intramolecular implicando a los dos átomos de oxígeno de la dicetona ( $d(\text{O1} \cdots \text{O2}) = 2.513(7)$  Å;  $\angle(\text{O2} - \text{H2} \cdots \text{O1}) = 163.2^\circ$ ), generando un plano formado por los átomos O1-C7-C8-C9-O2-H2 que define el *core* de la dicetona (máxima desviación de 0.02(1) Å para el átomo O2).

El *core* de la  $\beta$ -dicetona es prácticamente coplanar con los anillos piridina y bencénico, así como también con el metalociclo que forma con el metal (ángulos diedros varían entre 0.4 y 1.8°). Con esta consideración, el plano definido por la dicetona se encuentra girado 58.2(1)° respecto al plano ZnCl1Cl1'Zn'.

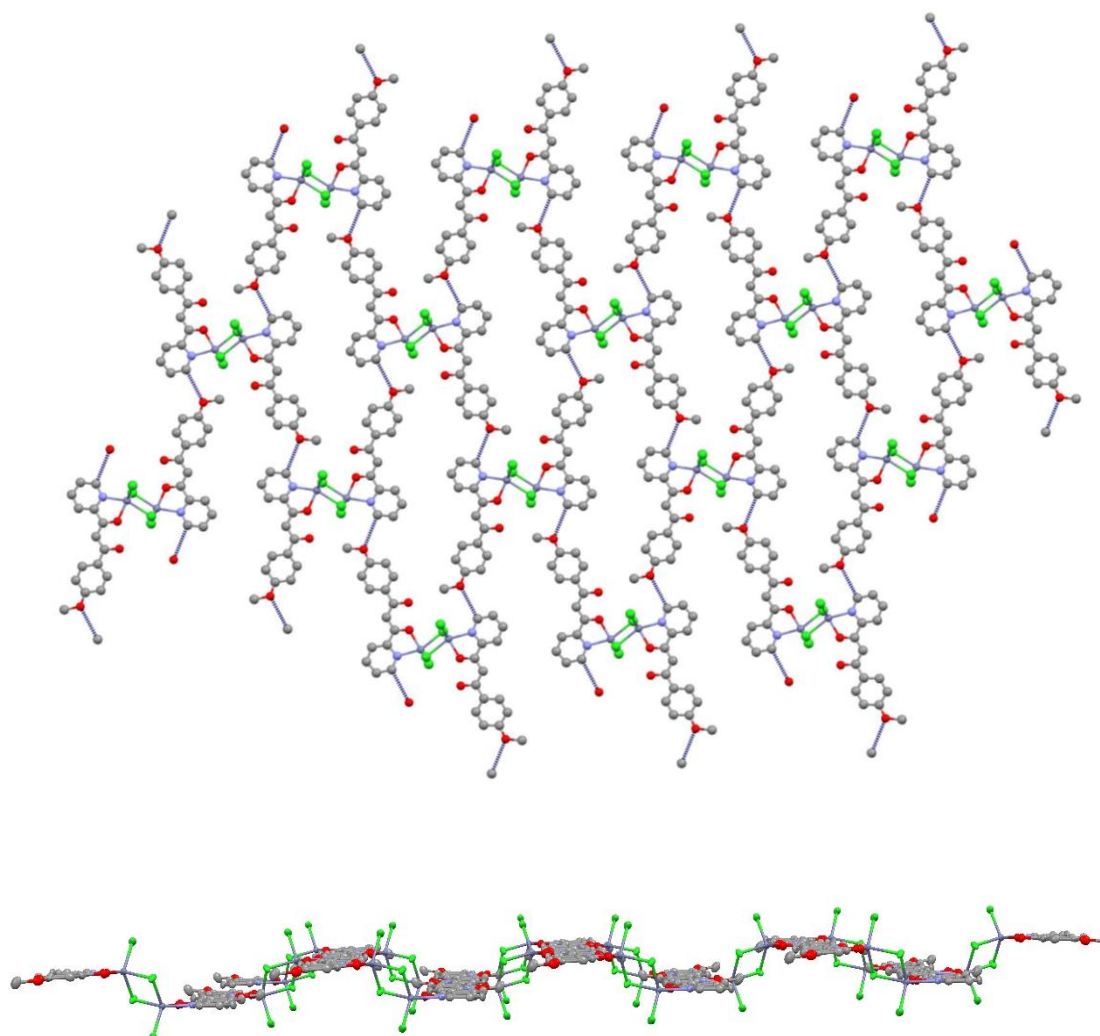
Cada dímero interacciona con cuatro moléculas vecinas a través de enlaces de H débiles del tipo C - H  $\cdots$  O ( $d(\text{C6} \cdots \text{O3}) = 3.40(1)$  Å;  $\angle(\text{C6} - \text{H6} \cdots \text{O3}) = 161.3^\circ$ ; operación de simetría:  $x+1, -y+1/2, z+1/2+1$ ) dando lugar a láminas dobles. Las láminas forman un ángulo de 18° con el plano (1 0 -1). En esta distribución, los ligandos cloro puente se sitúan entre las capas y los ligandos cloro terminales apuntan hacia afuera. Las cadenas alifáticas se sitúan en el plano de cada capa que constituye la lámina doble, lo que provocaría un cierto grado de interpenetración.

No se observan otras interacciones significativas. El empaquetamiento molecular se puede definir, por tanto, como una distribución laminar con interpenetración de cadenas dentro de cada capa donde se puede observar una segregación entre las partes inorgánica (Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) y orgánica (especie  $\beta$ -dicetona) (figuras 4.30a y b).

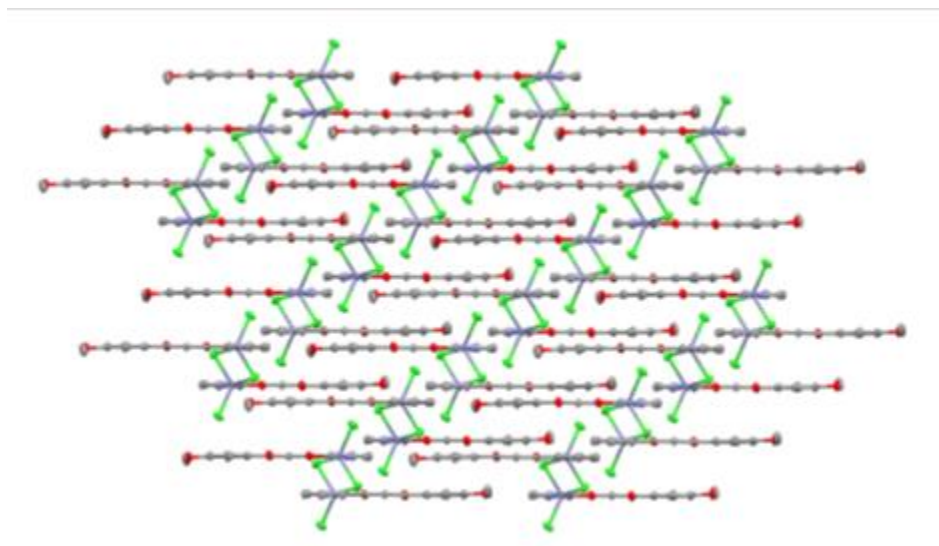
**Tabla 4.14.** Principales distancias (Å) y ángulos (°) del compuesto  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}1]_2$

Zn – O1	2.059(5)	O1 – Zn – N1	76.1(2)
Zn – N1	2.144(6)	O1 – Zn – C11	123.3(2)
Zn – C11	2.305(2)	O1 – Zn – C12	117.6(2)
Zn – C12	2.233(2)	O1 – Zn – C11' <sup>a</sup>	82.2(2)
Zn – C11' <sup>a</sup>	2.540(2)	N1 – Zn – C11	94.6(2)
		N1 – Zn – C12	100.9(2)
		N1 – Zn – C11' <sup>a</sup>	155.5(2)
		C11 – Zn – C12	119.2(1)
		C11 – Zn – C11' <sup>a</sup>	87.9(1)
		C12 – Zn – C11' <sup>a</sup>	99.2(1)

<sup>a</sup> Operación de simetría ('):  $-x + 1, -y, -z + 1$



**Figura 4.30a.** Vista del empaquetamiento laminar en el plano  $bc$  (arriba). Detalle de la doble lámina (abajo)



**Figura 4.30b.** Empaquetamiento molecular, mostrando la segregación entre las partes inorgánicas y orgánicas

### 4.3.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

El estudio térmico de las nuevas familias de complejos de Zn(II) se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y, para ejemplos representativos, difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable.

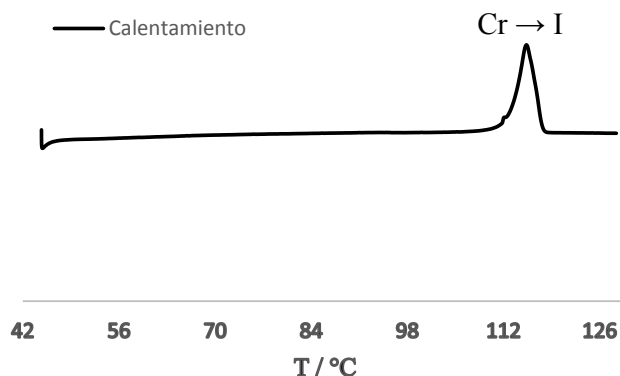
Las tablas 4.15 y 4.16 recogen las temperaturas de las transiciones de fase de todos los compuestos y las entalpías asociadas a dichas transiciones en los casos en que fueron determinadas.

**Tabla 4.15.** Transiciones de fase de los complejos  $\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>c</sup> / °C ( $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ )
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}\mathbf{12}]_2$ (49)	Cr $\rightarrow$ I	232	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{12})_2$ (53)	Cr $\rightarrow$ I	104 (35.3)
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}\mathbf{14}]_2$ (50)	Cr $\rightarrow$ I	222	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{14})_2$ (54)	Cr $\rightarrow$ I	88 (13.2)
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}\mathbf{16}]_2$ (51)	Cr $\rightarrow$ I	216	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{16})_2$ (55)	Cr $\rightarrow$ I	113 (107.5)
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}\mathbf{18}]_2$ (52)	Cr $\rightarrow$ I	213	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{18})_2$ (56)	Cr $\rightarrow$ I	111 (90.3)

<sup>a</sup> Cr: fase sólida, I: líquido isotrópico; <sup>b</sup> Temperatura por MOP; <sup>c</sup> Temperatura del onset por DSC

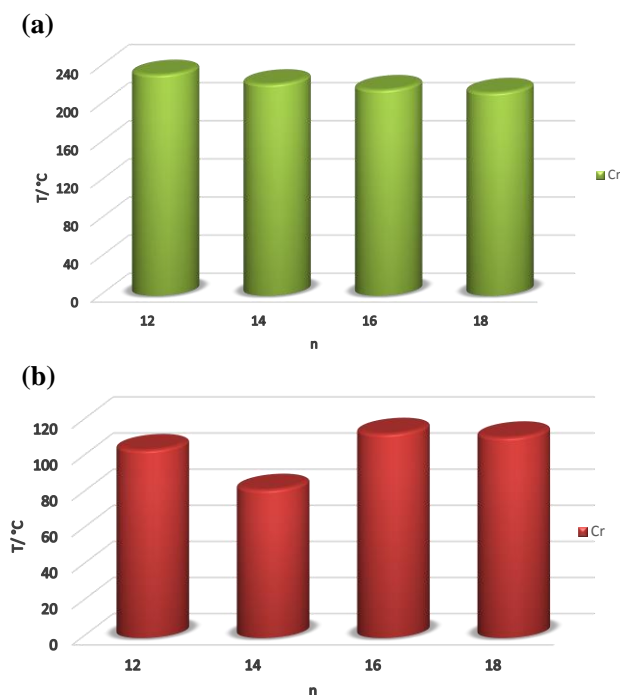
Los **complejos de Zn(II) con los ligandos  $L_{1b}$  y  $L_{2b}$**  ( $[ZnCl_2L_{1b}]_2$  y  $ZnCl_2(L_{2b})_2$ ) no presentaron mesomorfismo, independientemente de la naturaleza monomérica o dimérica del complejo. Así, por MOP se observa únicamente el proceso de fusión directa del sólido al líquido (tabla 4.15) y, consistente con este comportamiento, los termogramas de DSC muestran únicamente un pico endotérmico asociado a dicho proceso (figura 4.31).



**Figura 4.31.** Termograma de DSC del compuesto  $ZnCl_2L_{2b}16$  (55)

Al comparar las temperaturas de fusión de los complejos de ambas series (figura 4.32), se observa que son inferiores en aquellas que contienen el ligando  $L_{2b}$ , hecho que sugiere que la posición del N y por tanto, la diferente coordinación al centro metálico, es determinante en el empaquetamiento cristalino, resultando éste más favorable en los complejos  $ZnCl_2L_{1b}$ . La presencia de dos ligandos  $L_{2b}$  coordinados de forma monodentada, en un entorno tetraédrico del Zn(II), debe implicar efectos estéricos que conducen a una mayor desestabilización de la fase sólida y, por tanto, menor temperatura de fusión.

Por otra parte, se observa también que la temperatura de fusión disminuye ligeramente al aumentar la longitud de las cadenas, aunque esta variación no sigue una tendencia regular en los complejos  $ZnCl_2(L_{2b})_2$ . La ausencia de mesomorfismo para estos derivados con ligandos dicatenares se relaciona con el hecho de no lograr la ocupación espacial suficiente para ser discóticos ni la adecuación de la forma molecular para ser calamíticos.

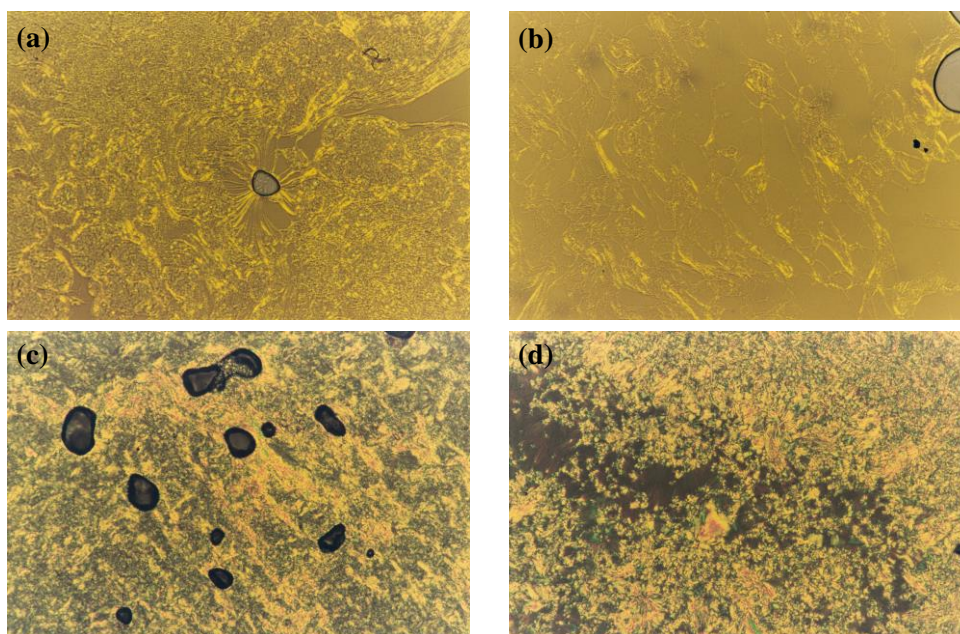


**Figura 4.32.** Representación de las temperaturas de fusión de las especies  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}]_2$  (a) y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  (b)

Los **complejos de Zn(II) con ligandos  $\text{L}_{1a}$  y  $\text{L}_{2a}$ ,  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$**  fueron caracterizados como LC mostrando comportamiento enantiotrópico. En la tabla 4.16 se recogen las temperaturas de transición de fase junto con los datos termodinámicos para todos los compuestos de estas familias.

Las observaciones por MOP permitieron identificar en todos los casos las mesofases formadas como SmA de acuerdo con la presencia de estelas oleaginosas, características de la misma, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento (figura 4.33).

Los compuestos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  presentan un comportamiento especial tras el proceso de fusión. Así, al aumentar ligeramente la temperatura, se observó pérdida de movilidad de la mesofase lo que podría relacionarse con la formación de una mesofase más ordenada o bien la solidificación de la mesofase inicial. Posteriormente, a temperaturas superiores, esta nueva fase experimenta la transformación al líquido isotrópico. Sin embargo, durante el enfriamiento solamente se observa la formación de una mesofase, no detectando procesos adicionales. En el segundo ciclo de calentamiento/enfriamiento aparecen los mismos procesos detectados en el primer ciclo, lo que indica la estabilidad térmica de los compuestos y que este peculiar comportamiento observado es reproducible.



**Figura 4.33.** Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases SmA de  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}14]_2$  (**42**) a 174 °C en el enfriamiento (a),  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}16]_2$  (**43**) a 155 °C en el enfriamiento (b),  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  (**45**) a 155 °C en el calentamiento (c),  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}14)_2$  (**46**) a 148 °C en el enfriamiento (d)

**Tabla 4.16.** Transiciones de fase de los complejos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$

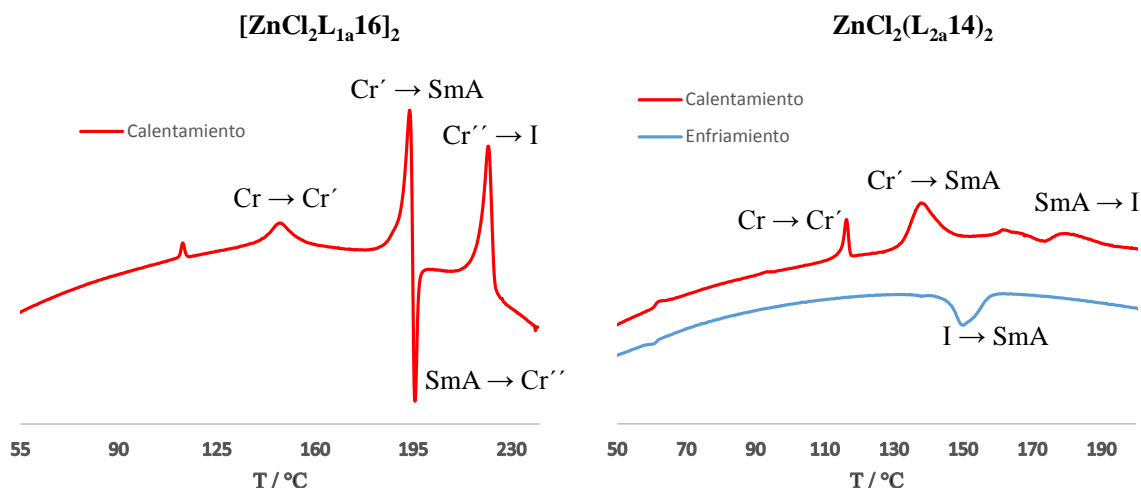
Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C (ΔH/kJ mol <sup>-1</sup> )	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C (ΔH/kJ mol <sup>-1</sup> )
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}12]_2$ ( <b>41</b> )	Cr → Cr'	147 (8.1)	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$ ( <b>45</b> )	Cr → Cr'	128 (2.9)
	Cr' → SmA	202 (33.6)		Cr' → SmA	145 (27.7)
	SmA → Cr''	205 (-15.3)		SmA → I	177 (6.7)
	Cr'' → I	222 (34.7)		I → SmA	170 (-0.8)
	I → SmA	217 <sup>c</sup>		SmA → Cr	153 (-19.2)
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}14]_2$ ( <b>42</b> )	Cr → Cr'	79 (1.2)	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}14)_2$ ( <b>46</b> )	Cr → Cr'	115 (6.0)
	Cr' → Cr''	142 (7.3)		Cr' → SmA	132 (30.1)
	Cr'' → SmA	197 (34.1)		SmA → I	175 (7.0)
	SmA → Cr'''	201 (-15.8)		I → SmA	158 (-20.2)
	Cr''' → I	220 (37.8)		SmA → Cr	143 <sup>c</sup>
I → SmA	215 <sup>c</sup>				
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}16]_2$ ( <b>43</b> )	Cr → Cr'	141 (7.0)	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}16)_2$ ( <b>47</b> )	Cr → Cr'	104 (16.0)
	Cr' → SmA	190 (21.5)		Cr' → Cr''	118 (5.5)
	SmA → Cr''	196 (-9.9)		Cr'' → SmA	134 (13.4)
	Cr'' → I	218 (29.9)		SmA → I	177 (17.3)
	I → SmA	210 <sup>c</sup>		I → SmA	159 (-22.4)
			SmA → Cr	143 (-2.8)	
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}18]_2$ ( <b>44</b> )	Cr → Cr'	137 (11.8)	$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}18)_2$ ( <b>48</b> )	Cr → Cr'	101
	Cr' → SmA	185 (28.4)		Cr' → Cr''	110 (23.6) <sup>d</sup>
	SmA → Cr''	185 (-11.6)		Cr'' → SmA	129 (11.3)
	Cr'' → I	216 (30.6)		SmA → I	178 (4.3)
	I → SmA	210 <sup>c</sup>		I → SmA	151 (-17.6)
			SmA → Cr	140 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'': fases sólidas, SmA: mesofase esméctica A, I: líquido isotrópico

<sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC; <sup>c</sup> Temperatura determinada por MOP; <sup>d</sup> Entalpía de los dos procesos

Los termogramas de DSC de ambos tipos de compuestos fueron coherentes con las observaciones por MOP. Así, para los complejos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$ , se observa la transformación sólido-mesofase tras una o dos transiciones previas sólido-sólido. Después de la fusión, se distingue un pico exotérmico, coherente con la reducción de movilidad observada en MOP, atribuida a la formación de una mesofase más ordenada o bien de solidificación. A aproximadamente 220 °C se origina el líquido isotrópico (figura 4.34 izqda.). En el proceso de enfriamiento, no se muestran picos asociados al proceso de formación de la mesofase, sí percibida por MOP. La velocidad de formación de la mesofase debe ser tan lenta que no permite la detección en el termograma. En un segundo ciclo de calentamiento se observa el mismo comportamiento con excepción de las transiciones sólido-sólido, lo que confirma que las transformaciones líquido-mesofase y mesofase-sólido en el enfriamiento se producen aunque no sean detectadas por DSC.

Los termogramas registrados para los compuestos  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  muestran, en el calentamiento, picos endotérmicos asociados a los procesos sólido-sólido, sólido-mesofase y mesofase-líquido. Es de señalar también la aparición de una o dos transiciones sólido-sólido previas a la temperatura de fusión, que ponen de manifiesto la existencia de polimorfismo cristalino. En el ciclo de enfriamiento, se detecta claramente el pico exotérmico asociado con la formación de la mesofase (figura 4.34 drcha.). Sin embargo, el proceso de solidificación no se muestra con nitidez en todos los casos, apareciendo en ocasiones como un pico poco intenso (valor de  $\Delta H$  muy pequeño). La detección por MOP de este proceso permitió observar que el sólido mantenía una textura semejante a la mesofase, viendo únicamente una reducción de la movilidad al ejercer una presión mecánica sobre la muestra. Esta observación, junto con el hecho de que el proceso generalmente es lento, hace que el valor de la entalpía sea pequeño o no se observe.

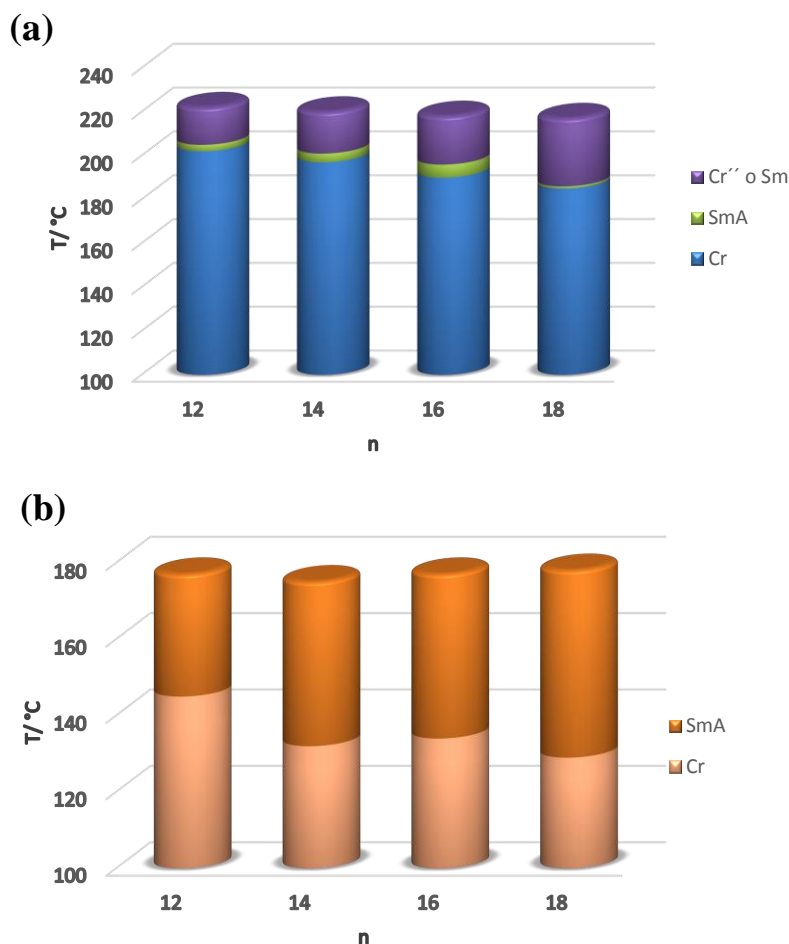


**Figura 4.34.** Termogramas de DSC de las especies  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}16]_2$  (**43**) y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}14)_2$  (**46**)

Al comparar los resultados obtenidos para los derivados de las dos familias,  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$ , se determina que las temperaturas de fusión son menores, una vez más, en el caso de los complejos que contienen el ligando  $\text{L}_{2a}$  (4-piridilo) lo que sugiere un empaquetamiento menos efectivo en el sólido que el de las especies diméricas con ligandos N,O-coordinados  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$ . En ambas familias la temperatura de fusión disminuye al aumentar el número de átomos de la cadena alquílica, debido probablemente a la mayor facilidad para alcanzar la mesofase. Sin embargo, las temperaturas de *clearing* en  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$ , no se ven prácticamente afectadas por esa variación. En consecuencia, las mejores propiedades LC se encuentran en el compuesto  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}18)_2$  (**48**) (figura 4.35b).

En las especies  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  tomando la temperatura de transformación al isótropo desde la fase (ordenada) producida a partir de la mesofase inicialmente formada, se determina que ésta disminuye con el incremento de la longitud de la cadena alquílica. En consecuencia, el rango de existencia de la mesofase SmA, claramente caracterizada, es mucho más estrecho para el compuesto con cadena de 18 átomos de carbono (figura 4.35a).

En resumen, es claro el efecto de la geometría molecular de los dos tipos de compuestos en el comportamiento mesomórfico, siendo preferentemente seleccionados los del tipo monomérico a efectos de propiedades LC.



**Figura 4.35.** Representación de los intervalos de existencia de la fase sólida y de la mesofase SmA de los compuestos  $[ZnCl_2L_{1a}]_2$  (a) y  $ZnCl_2(L_{2a})_2$  (b)

### Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Un ejemplo representativo de cada familia de compuestos que mostraron comportamiento mesomórfico, fue estudiado por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable, utilizada como técnica complementaria con objeto de confirmar la caracterización de las mesofases. Los resultados de este estudio se incluyen en la tabla 4.17.

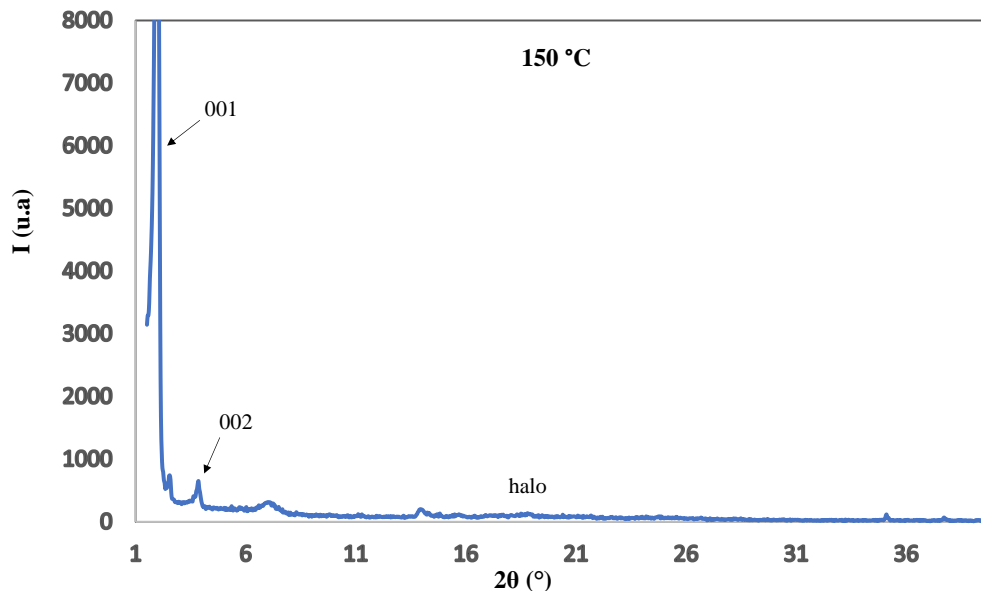
Los difractogramas de  $[ZnCl_2L_{1a}16]_2$  y  $ZnCl_2(L_{2a}16)_2$ , registrados a temperaturas en las que se había probado la existencia de la mesofase, muestran dos picos de difracción en la región de ángulos bajos con una relación de espaciados 1 : 1/2, que se indexan a las reflexiones (001) y (002) respectivamente, de una mesofase esméctica. Se observa también un halo ancho en la región de ángulos medios, a  $\sim 4.5 \text{ \AA}$ , correspondiente al movimiento fluido de las cadenas alquílicas en el estado cristal líquido (figura 4.36).

**Tabla 4.17.** Datos obtenidos del estudio por difracción de rayos X a temperatura variable para los compuestos **43** y **47**

Compuesto	T / °C	2θ °	$d_{\text{obs}}^1 / \text{Å}$	$d_{\text{cal}}^1 / \text{Å}$	[hkl] <sup>2</sup>	Parámetro de red / Å
[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1a</sub> 16] <sub>2</sub> (43)	195	2.0	43.7	43.7	(001)	c = 43.7
		3.9	22.5	21.9	(002)	
		19.8	4.5	–	halo	
ZnCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 16) <sub>2</sub> (47)	150	2.0	44.8	44.8	(001)	c = 44.8
		3.8	22.9	22.4	(002)	
		18.8	4.7	–	halo	

<sup>1</sup>  $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados de difracción observados y calculados; <sup>2</sup> [hkl] son los índices de Miller índices de las reflexiones.

Sin embargo, se debe señalar que estos difractogramas para la especie [ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1a</sub>16]<sub>2</sub> implican cierta complejidad. Como se ha indicado a través del estudio por MOP y DSC, la mesofase formada se transforma casi instantáneamente en una fase más ordenada, lo que se manifiesta en los difractogramas de rayos X. No obstante, entre los picos observados se pueden asignar las reflexiones correspondientes a la estructura lamelar indicada. El análisis del resto de picos encontrados no permitió su asignación, claramente, por lo que el proceso exotérmico detectado por DSC podría ser relacionado con la solidificación de la mesofase inicialmente formada.



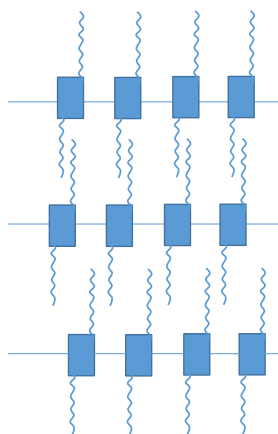
**Figura 4.36.** Difractograma de rayos X del complejo ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>16)<sub>2</sub> (**47**) a 150 °C en el calentamiento

Teniendo en cuenta los valores de los espaciados interlaminares, y a efectos de determinar cómo se disponen las moléculas en las mesofases SmA de los compuestos investigados, establecimos de forma cualitativa el valor de las longitudes moleculares. Así, en base a la estructura de rayos X del compuesto  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}1]_2$  (figura 4.29), se puede hacer una estimación de la longitud total de las moléculas.

Considerando una estructura semejante para  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}16]_2$  y la situación ideal para las cadenas ( $d(\text{C} - \text{C}) = 1.51 \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{C} - \text{C} - \text{C}) = 109.5^\circ$ ), se estima que, para esta especie, la longitud total es de  $\sim 65 \text{ \AA}$ .

Un cálculo semejante para  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}16)_2$ , pero en este caso considerando una distorsión hacia la planaridad, da lugar a un valor de longitud de  $\sim 68 \text{ \AA}$ .

El espaciado interlaminar encontrado en la mesofase en ambas especies es de  $\sim 44 \text{ \AA}$ , inferior a las correspondientes longitudes moleculares, lo que se sugiere que debe existir un alto grado de interpenetración de las cadenas en la organización supramolecular como se muestra esquemáticamente en la figura 4.37.



**Figura 4.37.** Representación esquemática del ordenamiento supramolecular propuesto en la mesofase para los derivados  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$

#### 4.3.4 Estudio fotofísico de los complejos

Con objeto de evaluar las propiedades luminiscentes de los complejos de Zn(II) obtenidos a partir de cada tipo de ligando, se realizó la caracterización fotofísica de un ejemplo representativo de cada familia, excepto en el caso del derivado de  $\text{L}_{1a}$  debido a su insolubilidad en disolventes orgánicos, como se ha comentado anteriormente.

Se registraron los espectros de absorción, excitación y emisión en disolución de diclorometano (*ca.*  $10^{-5} - 10^{-6}$  M) a 298 K de los compuestos con 12 átomos de carbono en las cadenas alquílicas, y los espectros de emisión en estado sólido. Los rendimientos cuánticos de luminiscencia se han determinado utilizando una disolución de sulfato de quinina en ácido sulfúrico (0.1 M). Los datos obtenidos se recogen en la tabla 4.18.

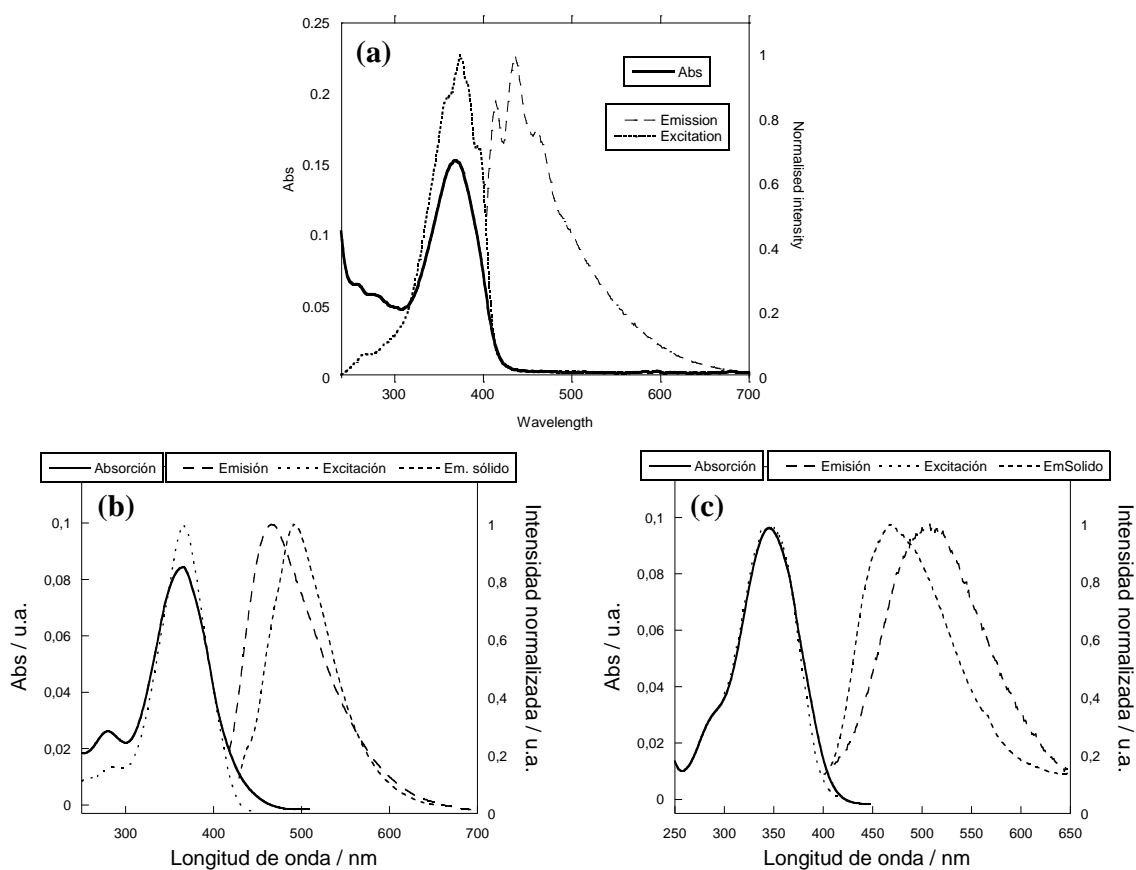
**Tabla 4.18.** Caracterización fotofísica de compuestos representativos en estado sólido y en disolución de diclorometano  $10^{-5}$  M para  $\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}16$  y  $\sim 10^{-6}$  M para  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} \text{ disol}^a$ / nm	$\epsilon/10^4{}^b$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} \text{ disol}^a$ / nm	$\Delta\lambda^c$ / nm	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} \text{ sólido}^a$ / nm	$\Phi_F^d$
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}16]_2$ (51)	369	1.5	413,435,459	45	-	<0.001
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$ (45)	363	3.1	467	104	492	0.004
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$ (53)	345	2.5	508	163	468	<0.001

<sup>a</sup> Error estimado:  $\pm 1$  nm. <sup>b</sup> Coeficiente de absorptividad molar en  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>c</sup>  $\Delta\lambda$ : desplazamiento de Stokes; <sup>d</sup> Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado usando una disolución de *sulfato de quinina* en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1M) como patrón ( $\Phi_F = 0.54$ ), error estimado:  $\pm 5\%$

Los resultados evidenciaron la naturaleza fotoluminiscente de los nuevos complejos de Zn(II). Las coincidencias existentes entre los espectros de absorción y excitación en todos los casos confirma la ausencia de impurezas emisivas.

Los espectros de absorción, excitación, emisión en disolución de diclorometano y en estado sólido muestran el mismo patrón en los compuestos que contienen el ligando 4-piridil- $\beta$ -dicetona (figuras 4.38b y 4.38c). Sin embargo, éste es diferente para el de la especie  $\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}16$ , que contiene ligando 2-piridil- $\beta$ -dicetona en disolución de diclorometano (figura 4.38a) y, adicionalmente, no presentó emisión en estado sólido.



**Figura 4.38.** Espectros de absorción, excitación y emisión en disolución de diclorometano a temperatura ambiente de los compuestos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}16]_2$  (**51**) (a),  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  (**45**) (b) y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$  (**53**) (c).

Se muestra también el espectro en estado sólido para los compuestos **45** (b) y **53** (c)

### Caracterización en disolución

Los espectros de absorción de todos los complejos, registrados en disolución de diclorometano, exhiben una banda ancha centrada en el rango 345 – 370 nm con coeficientes de absorptividad molar de  $1.5 - 3.1 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (tabla 4.18, figura 4.38), característica de las transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$  de los ligandos  $\beta$ -dicetona<sup>53,54</sup>. Dicha banda se encuentra desplazada hacia el rojo comparada con la de los correspondientes ligandos libres, siendo este desplazamiento batocrómico mayor para los derivados con 2-piridil- $\beta$ -dicetona (~30 nm) respecto a las que contienen 4-piridil- $\beta$ -dicetona (~5 nm). Tras la excitación para los compuestos  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$ , se observa una banda de emisión ancha con un máximo a 467 y 508 nm respectivamente, desplazadas a mayores longitudes de onda en comparación al ligando libre. Esta banda puede presentar este desplazamiento como consecuencia de la coordinación al centro metálico.

El espectro de fluorescencia del derivado  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}16]_2$  (**51**) muestra una banda estructurada con tres máximos, desplazados hacia menores longitudes de onda respecto a la especie precursora en la que sólo se observa un máximo (tabla 4.11). Las características de esta banda estructurada puede estar relacionada con la estructura dimérica del compuesto y, por tanto, que las transiciones involucradas impliquen a los centros metálicos y/o ligandos cloruro.

Los valores del rendimiento cuántico son pequeños y se mantienen o aumentan respecto a los ligandos precursores. Sin embargo, particularmente importante es el incremento mostrado en las especies  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  (**45**), en los que es cuatro veces mayor que en el ligando libre. El mayor valor del rendimiento cuántico del compuesto mencionado, respecto al de los otros dos complejos (tabla 4.18), se puede relacionar con un aumento de la planaridad molecular y por tanto una mayor movilidad de los electrones en el sistema<sup>59</sup>, lo que sugiere que la distorsión tetraédrica de este compuesto debe estar más favorecida que en la especie análoga  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$  (**53**).

#### Caracterización en estado sólido

Se estudiaron también las propiedades fotofísicas de los complejos en estado sólido con objeto de poder establecer su influencia en el comportamiento de fluorescencia.

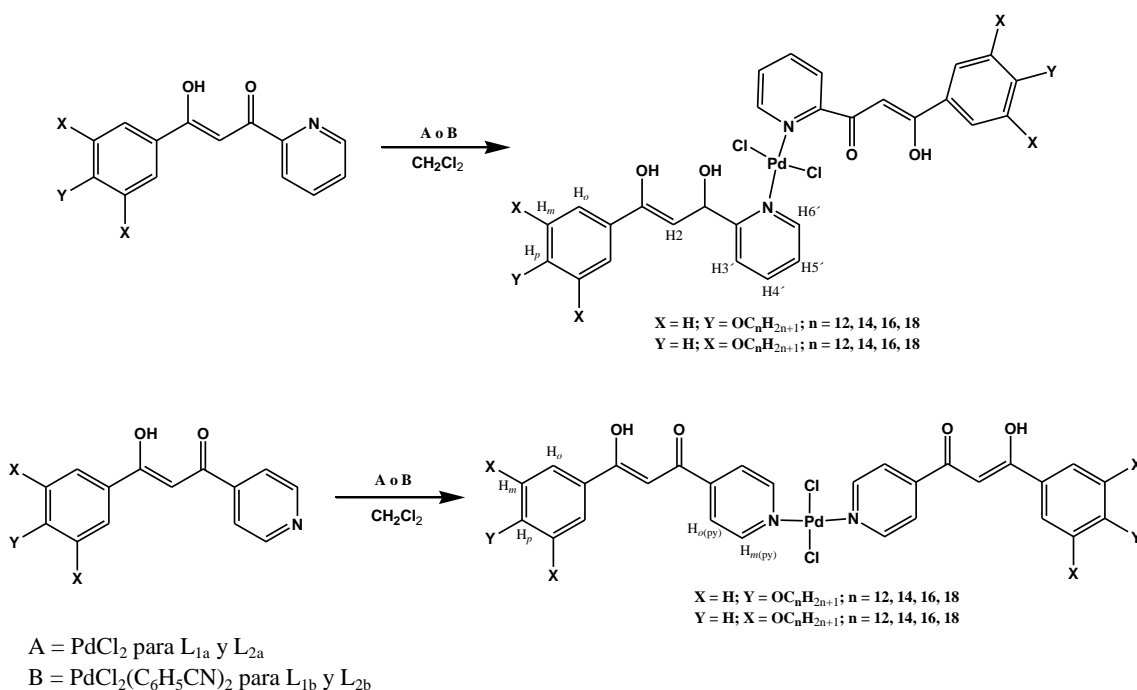
Es de señalar que, mientras el compuesto  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}16]_2$  no presentó emisión luminiscente en estado sólido, los espectros de las especies que contienen el grupo 4-piridilo,  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$ , mostraron una banda ancha centrada a 492 y 468 respectivamente, desplazada hacia el rojo en el primer caso y hacia el azul en el segundo respecto al ligando libre. El desplazamiento batocrómico observado en el primer caso se puede relacionar, de nuevo, con un incremento de la planaridad, lo cual parece no estar favorecido con la presencia del ligandos dicatenares.

## 4.4 Complejos de PdCl<sub>2</sub> con ligandos piridil-β-dicetona

### 4.4.1 Estudio sintético y caracterización estructural de complejos de Pd(II)

La síntesis de los nuevos complejos de Pd(II) se ha llevado a cabo por reacción del correspondiente ligando β-dicetona L<sub>1</sub> o L<sub>2</sub> (ver apartado 4.2), y PdCl<sub>2</sub> en estequiometría 2:1 y diclorometano como disolvente (esquema 4.3). Todos los complejos fueron aislados como sólidos amarillos y estables a temperatura ambiente. Los derivados con ligandos L<sub>b</sub> son solubles en disolventes orgánicos comunes mientras que las especies con L<sub>a</sub> (monocatenares) mostraron una solubilidad muy baja en cualquier disolvente.

Los compuestos fueron caracterizados mediante microanálisis elemental, espectroscopía IR y espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN para los derivados que fueron solubles. Además, se ha analizado un ejemplo representativo de cada familia por espectrometría de masas MALDI-TOF.



**Figura 4.3.** Ruta de síntesis de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>. Se incluye la nomenclatura utilizada en <sup>1</sup>H-RMN

### Espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN

Como se ha indicado previamente, no se ha podido realizar la caracterización de los derivados con los ligandos L<sub>a</sub> por espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN debido a la baja solubilidad mostrada por los mismos en todos los disolventes. Por otra parte, los espectros de <sup>1</sup>H-RMN

en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente de los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b})_2$  y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  mostraron señales bien definidas correspondientes a los protones alifáticos y aromáticos de acuerdo con la fórmula molecular propuesta.

En la tabla 4.19 se indica la asignación de las señales observadas para los compuestos con 14 átomos de carbono de cada familia como ejemplos representativos. Se incluyen los datos relativos a los ligandos piridil- $\beta$ -dicetona a efectos comparativos.

**Tabla 4.19.** Señales observadas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos **34**, **38**, **66** y **70** en disolución de  $\text{CDCl}_3$

Compuesto	OH	H2	H6'	H5'	H4'	H3'	H <sub>m(pv)</sub>	H <sub>o(pv)</sub>	H <sub>o</sub>	H <sub>m</sub>	H <sub>p</sub>
<b>L<sub>1b</sub>14 (34)</b>	16.5a	7.52s	8.72 d <sup>3</sup> J=4.8	7.45 ddd <sup>3</sup> J=7.8 <sup>3</sup> J=4.8 <sup>4</sup> J=1.1	7.87 ddd <sup>3</sup> J=7.8 <sup>3</sup> J=7.8 <sup>4</sup> J=1.7	8.16 d <sup>3</sup> J=7.8	-	-	7.18d <sup>4</sup> J=2.2	-	6.64t <sup>4</sup> J=2.2
<b>L<sub>2b</sub>14 (38)</b>	16.5a	6.82s	-	-	-	-	8.79d <sup>3</sup> J=6.0	7.77d <sup>3</sup> J=5.9	7.10d <sup>4</sup> J=2.2	-	6.66t <sup>4</sup> J=2.2
<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>14)<sub>2</sub> (66)</b>	15.9a	8.92s	8.66d <sup>3</sup> J=5.5	7.10m	7.85m	7.85m	-	-	7.45d <sup>4</sup> J=2.1	-	6.68t <sup>4</sup> J=2.0
<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>14)<sub>2</sub> (70)</b>	16.3a	6.81s	-	-	-	-	9.00d <sup>3</sup> J=6.8	7.82d <sup>3</sup> J=6.8	7.09d <sup>4</sup> J=2.1	-	6.68t <sup>4</sup> J=2.1

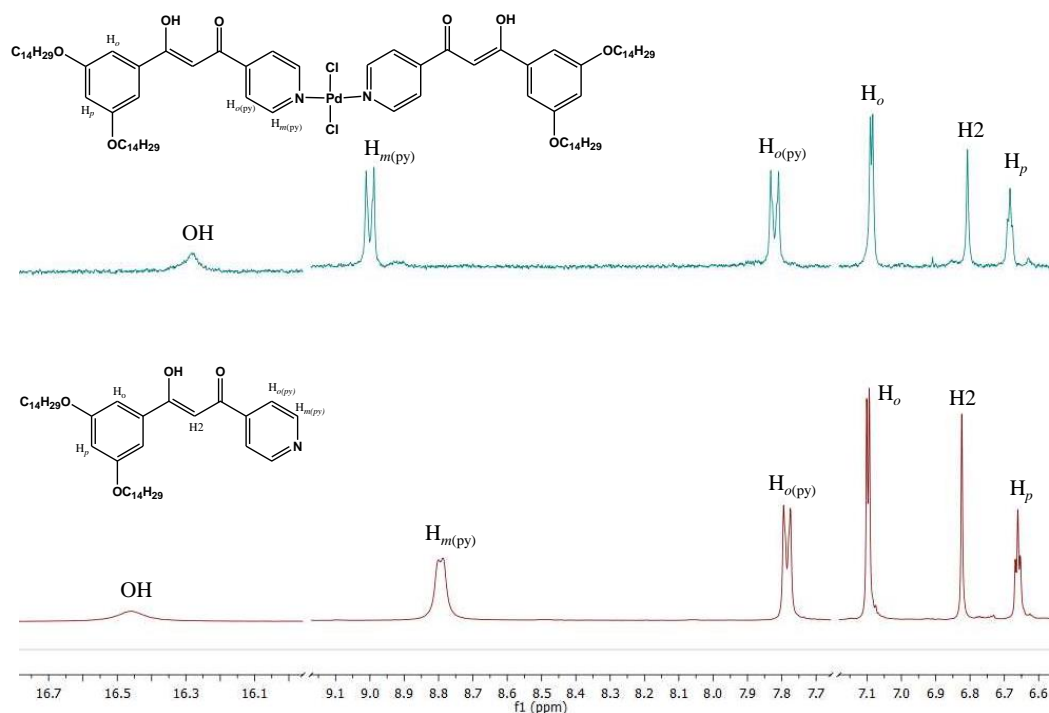
s: singlete, d: doblete, ddd: doblete de doblete de dobletes, t: triplete, a: ancha, m: multiplete

Es de destacar, en primer lugar, la señal que aparece a aproximadamente 16.0 ppm que es consistente con la presencia de grupos OH en el ligando coordinado. Ello significa una naturaleza neutra en el ligando  $\beta$ -dicetona, el cual se coordina al centro metálico manteniendo la estructura del tautómero enólico. De acuerdo con ello, se muestra en todos los casos una señal claramente asignada al protón CH de dicha forma tautomérica. En base a esto, los mayores desplazamientos respecto al ligando libre se observan para los protones del anillo piridínico, lo cual se relaciona con una menor densidad electrónica sobre el átomo de N como consecuencia de su coordinación al centro metálico.

Para los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b})_2$  se observa que las señales correspondientes a los protones piridínicos aparecen a campos más altos respecto al ligando libre, mostrando un desplazamiento por coordinación de  $\sim 0.3$  ppm para los protones H5' y H3'. Los protones *orto* del anillo bencénico también se desplazan 0.25 ppm; en este caso a campos más bajos, mientras que no hay variación significativa en los protones *para*.

Por otra parte, los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  presentan también las variaciones más significativas en el anillo piridínico, con desplazamientos de 0.05 y 0.2 ppm a campos más bajos para los protones  $\text{H}_o$  y  $\text{H}_m$  respectivamente. Sin embargo, se debe resaltar la modificación observada en el protón  $\text{H}_2$  del *core*  $\beta$ -dicetona, aunque la coordinación sea monodentada. En este sentido, los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b})_2$  presentan un desplazamiento de  $\sim 1.5$  ppm de este protón, mientras que es prácticamente nulo para los derivados con los ligandos  $\text{L}_{2b}$ . De nuevo, parece evidente que la posición del átomo de N coordinante ejerce un importante efecto sobre el desplazamiento químico del átomo  $\text{H}_2$ . La mayor proximidad del átomo de N en los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b})_2$  provoca la modificación observada respecto al ligando libre, que no se detecta en el caso de los derivados con el ligando  $\text{L}_{2b}$  dada su mayor separación del  $\text{H}_2$ . Este dato demuestra, por tanto, que la posición del átomo de N tiene una importante influencia en los desplazamientos químicos observados.

La figura 4.39 muestra los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de la especie  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}14)_2$  y su correspondiente ligando libre, como ejemplos representativos, con el fin de reflejar de manera más clara los desplazamientos mencionados en las señales aromáticas.



**Figura 4.39.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}14)_2$  (**70**) (arriba) y  $\text{L}_{2b}14$  (**38**) (abajo) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$

## Espectroscopía IR

Los espectros IR en estado sólido de todos los complejos fueron registrados en la región de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . En todos los casos se muestran las bandas características asociadas al *core* dicetona, a los sustituyentes aromáticos y los grupos alifáticos, desplazadas generalmente a menores frecuencias respecto a las encontradas en el ligando libre correspondiente (ver apartado 4.21). La tabla 4.20 recopila las frecuencias observadas así como su asignación, para un derivado seleccionado de cada familia de complejos, como ejemplo representativo.

**Tabla 4.20.** Asignación de las bandas IR de los compuestos 58, 66, 62, 70

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )				$\gamma(\text{CH})$
	$\nu(\text{CH})_{\text{alif}}$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$		
<b><math>\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}\mathbf{14})_2</math> (58)</b>	2917mf	2849f	1601f	1549a	783mf
<b><math>\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}\mathbf{14})_2</math> (66)</b>	2925mf	2848f	1610h	1558f	788m
<b><math>\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a}\mathbf{14})_2</math> (62)</b>	2918mf	2850f	1590mf	1546f	794mf
<b><math>\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{14})_2</math> (70)</b>	2920mf	2851f	1589a	1540a	797f

mf: muy fuerte, f:fuerte, m:media, d:débil, a:ancha, h:hombro

Como hecho significativo, se señala que las bandas debidas a las vibraciones de tensión asociadas a los enlaces CO del grupo dicetona aparecen a frecuencias de  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , ligeramente desplazadas a valores más bajos que los ligandos libres. La posición de estas bandas sugiere que se debe mantener la misma naturaleza del grupo  $\beta$ -dicetona en el compuesto formado que en el ligando libre, ya que se encuentra a frecuencias similares a las observadas en éste, en el que existe enlace de H intramolecular implicando al átomo de H enólico. La pequeña variación observada se puede atribuir, por tanto, a la modificación de la densidad electrónica producida por la coordinación del ligando a través del átomo de N piridínico.

Así mismo, la vibración a  $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ , asociada a la combinación  $\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$ , aparece ligeramente desplazada a menores frecuencias respecto al ligando.

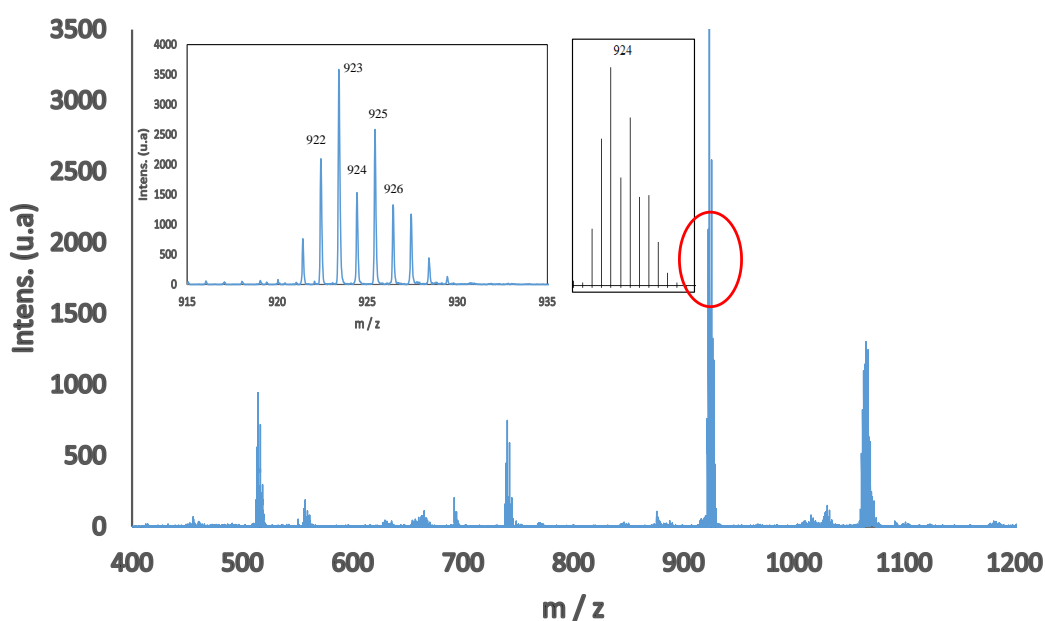
En la región 2930 – 2850  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas intensas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  de las cadenas alifáticas, cuya intensidad aumenta conforme lo hace la longitud de la cadena.

### Espectrometría de masas MALDI-TOF

Se ha realizado un estudio por espectrometría de masas de los nuevos compuestos de estas familias. Para ello se ha elegido, al menos, un compuesto de cada serie. Se ha representado el espectro de masas en modo positivo y/o negativo en función de la resolución observada.

En general, fue detectado el pico correspondiente al fragmento  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$  como el más indicativo de las especies moleculares, coherente con las observaciones habituales relacionadas con la pérdida de dos átomos de cloro.

Para la familia  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  se han analizado los compuestos que soportan cadenas de 12 y 14 átomos de carbono en el sustituyente alquinoxifenil. Los espectros de ambos compuestos muestran el pico asociado al fragmento  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$  a  $m/z$  de 923 y 979 respectivamente. En la figura 4.40 se muestra el espectro de masas obtenido para el compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a12})_2$  como ejemplo representativo. Para el compuesto de 14 átomos de carbono se pueden asignar también los picos a  $m/z$  de 545 y 439 a los fragmentos  $[\text{PdL}_{1a14}]^+$  y  $[\text{L}_{1a14}]^+$  respectivamente.

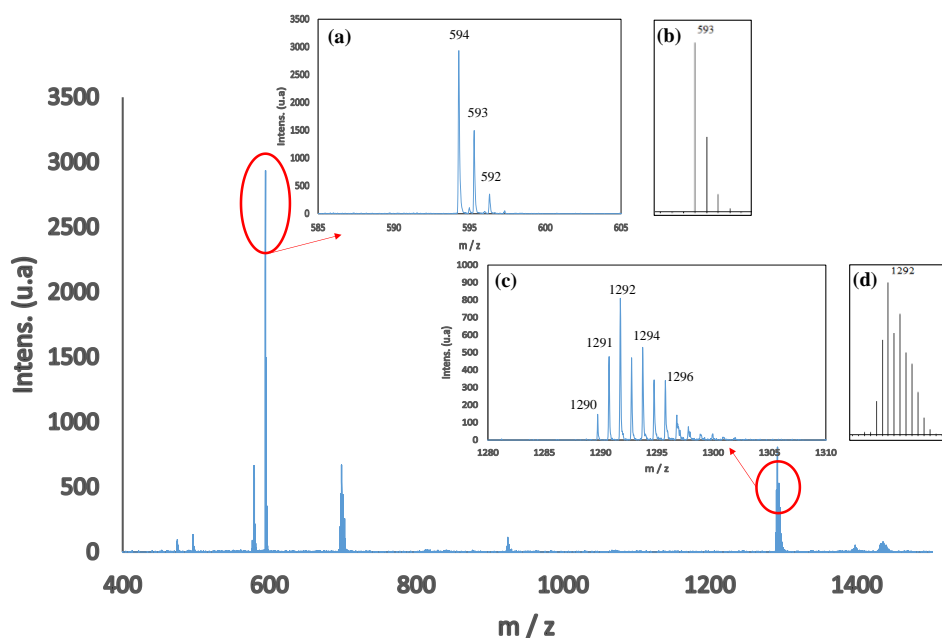


**Figura 4.40.** Espectro de masas del complejo  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a12})_2$  (**57**). Los *insets* muestran la distribución experimental (izqda.) y teórica (drcha.) del pico  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$

La especie relacionada de la fórmula  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a}12)_2$  presenta a  $m/z$  de 955 el pico asociado al ion molecular así como a  $m/z$  de 914 el correspondiente a la pérdida de los ligandos cloruro, tanto en modo positivo  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$  como negativo  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^-$ .

Es de señalar también que los espectros de masas de los compuestos de estas familias resultaron muy complejos, con picos por encima de la relación  $m/z$  asociada al ion molecular, relacionados posiblemente con fragmentos de nuclearidad mayor que 1. Así, como ejemplo, se ha detectado la señal asociada al fragmento  $[\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}]$  para los tres compuestos mencionados. La presencia de estos picos puede deberse a asociaciones dentro de la matriz o tal vez a la presencia de estructuras poliméricas. No obstante, la resolución de la estructura cristalina del compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}12)_2$  de la familia  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$ , que se comentará posteriormente, evidenció una naturaleza monomérica. Los puntos de fusión observados para las especies de dichas familias parecen estar también de nuevo en acuerdo con una naturaleza monomérica.

El espectro de masas del compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}12)_2$  muestra un pico a  $m/z$  de 1292 asociado al ion  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$  como representativo de la estructura del mismo. Se observa también el pico del ion asociado al ligando libre a  $m/z$  de 594 (figura 4.41).



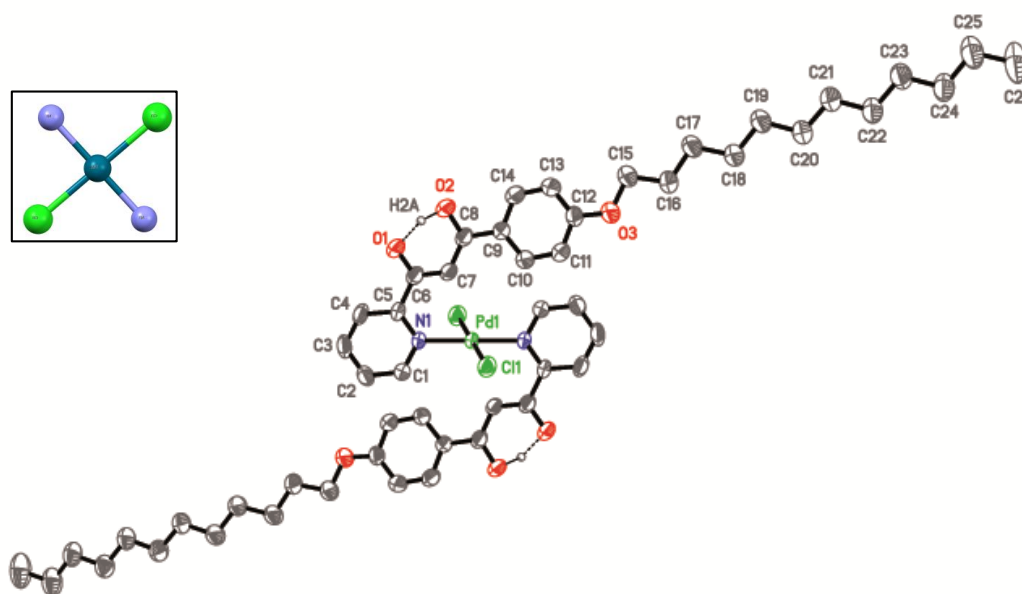
**Figura 4.41.** Espectro de masas del complejo  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}12)_2$  (**65**). Los *insets* muestran la distribución experimental (a), (c) y teórica (b), (d) de los picos  $[\text{L}_{1b}12]^+$  y  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$  respectivamente

Por otra parte, el pico más característico observado para el compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$  en modo negativo aparece a  $m/z$  de 1349 asignado al ion  $[\text{M} - \text{CH}_3]^-$ , así como otro a  $m/z$  de 1312 asociado con la pérdida de un ligando cloruro,  $[\text{M} - \text{Cl} - \text{CH}_3]^-$ .

#### 4.4.2 Estructura cristalina del complejo $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}12)_2$ (57)

Tras reiterados intentos de cristalización de todas las especies de Pd(II), se obtuvieron cristales adecuados de la especie  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}12)_2$  para la resolución de su estructura cristalina por difracción de rayos-X de monocristal.

El compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P(-1) (datos celdilla unidad: tabla 7.28, capítulo 7). La unidad asimétrica está constituida por media molécula, con el átomo de paladio localizado en el centro de inversión, y, por tanto, generándose la otra mitad por simetría. Una representación de la estructura se recoge en la figura 4.42, y los datos estructurales más significativos de distancias y ángulos de enlace se presentan en la tabla 4.21.



**Figura 4.42.** Representación ORTEP de  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}12)_2$  al 50%. Los átomos de H se han omitido por claridad, excepto H2A. En el *inset* se representa el entorno de coordinación del átomo de paladio

**Tabla 4.21.** Principales distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) del compuesto  $[\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}12)]_2$  (57)

Pd – Cl1	2.307(2)	Cl1 – Pd – N1	91.7(1)
Pd – N1	2.028(2)	Cl1 – Pd – Cl1' <sup>a</sup>	88.3(1)
		N1 – Pd – N1' <sup>a</sup>	180.0

<sup>a</sup> Operación de simetría ( $^\circ$ ):  $-x + 3, -y + 1, -z + 1$

El átomo de paladio está en un entorno plano-cuadrado definido por dos átomos de cloro y otros dos de nitrógeno procedentes de dos ligandos 2-piridil- $\beta$ -dicetona coordinados de forma monodentada, en una disposición *trans*. Las distancias Pd – N y Pd – Cl se encuentran en los rangos encontrados en otros ejemplos<sup>60-64</sup>. Se observa una pequeña desviación en los ángulos de enlace respecto a la idealidad (tabla 4.21).

Los ligandos L<sub>1a</sub> se encuentran en forma enólica con el átomo de hidrógeno implicado en un enlace de hidrógeno intramolecular ( $d(\text{O2} \cdots \text{O1}) = 2.485 \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{O2} - \text{H2A} \cdots \text{O1}) = 159.1^\circ$ ), generando el plano O1 – C6 – C7 – C8 – O2 – H2A que define el *core* de la dicetona. Las distancias C – C y C – O son coherentes con una deslocalización electrónica  $\pi$  entre los átomos implicados en el *core*. Adicionalmente las distancias C – O están de acuerdo con la presencia del enlace de dicho enlace de hidrógeno ( $d(\text{C6} - \text{O1}) = 1.283(3) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{C8} - \text{O2}) = 1.307(3) \text{ \AA}$ ).

El *core* de la dicetona se sitúa casi coplanar con el anillo bencénico del sustituyente alquinoxifenil (ángulo diedro de  $5.5(1)^\circ$ ). Sin embargo, se desvía respecto al anillo piridínico (ángulo diedro de  $24.4(1)^\circ$ ), para minimizar las repulsiones interligando con el ligando cloruro situado en posición *cis*. Por esta razón, también el anillo piridínico se encuentra girado  $78.4(1)^\circ$  respecto al plano de coordinación del Pd definido por los átomos Cl1N1Cl1'N1'.

Las distancias y ángulos de enlace dentro de la cadena alifática son coherentes con enlaces C – C sencillos ( $d(\text{C} - \text{C})_{\text{media}} = 1.51 \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{C} - \text{C} - \text{C})_{\text{media}} = 114.2^\circ$ ). Esta cadena se sitúa en el plano del anillo bencénico que la contiene.

Un resultado interesante emerge al considerar la geometría molecular total. Así la molécula presenta una forma alargada, con una longitud de aproximadamente  $45 \text{ \AA}$  frente a  $8 \text{ \AA}$  de anchura.

El empaquetamiento molecular presenta tanto características columnares como laminares (figura 4.43), sin contactos intermoleculares significativos. Las columnas pueden ser descritas a lo largo del eje *a*, y las láminas están paralelas al plano *ab*. En esta distribución la distancia Pd  $\cdots$  Pd más corta de  $7.8 \text{ \AA}$ , correspondiente al eje *a*, excluye cualquier interacción metal-metal. Dentro de las láminas, las cadenas alifáticas se encuentran dirigidas hacia las de capas vecinas, pero sin presentar interpenetración.

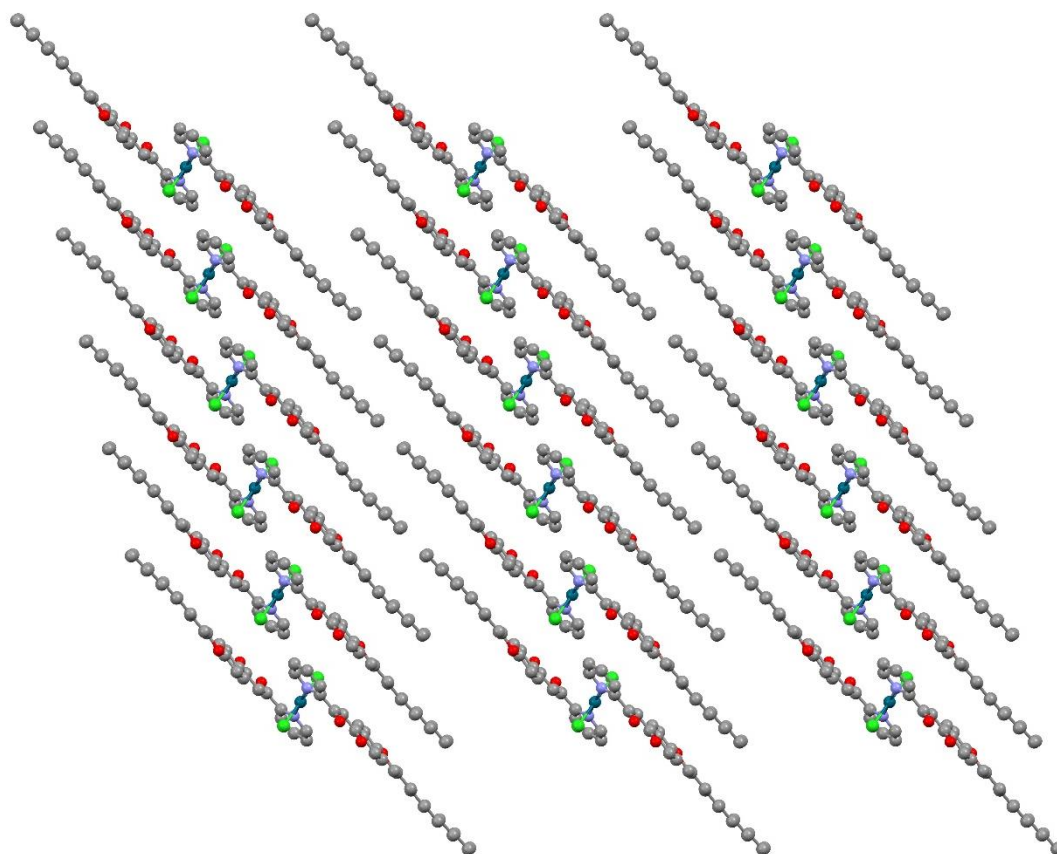


Figura 4.43. Empaquetamiento molecular en el plano  $ac$

#### 4.4.3 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

El comportamiento térmico de todos los nuevos complejos ha sido evaluado mediante las técnicas habituales de microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y, para ejemplos representativos, difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable. Las temperaturas de transición de fase junto con sus correspondientes entalpías se recogen en las tablas 4.22 y 4.23.

##### Complejos $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$ y $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a})_2$

Ninguno de los complejos de los tipos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a})_2$ , ambos conteniendo ligandos monocatenares, mostraron comportamiento cristal líquido. La observación de todos ellos por MOP reveló la fusión directa del sólido al líquido isotrópico, mostrando descomposición a temperaturas cercanas a la fusión. Dichas temperaturas se encuentran en el intervalo 150 – 180 °C para los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  y ~300 °C para  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  (tabla 4.22).

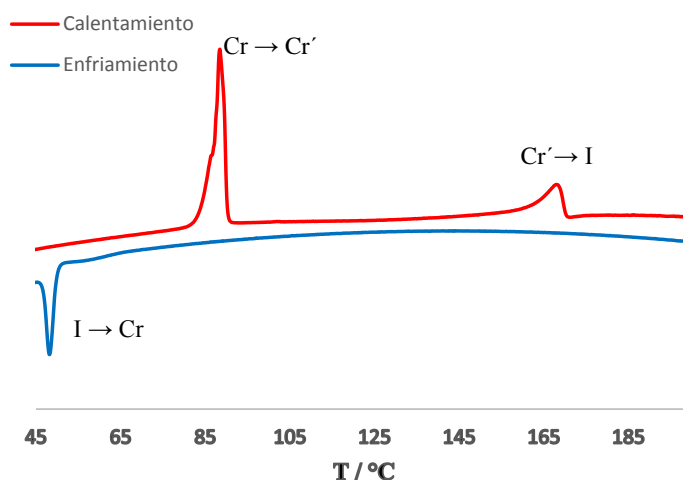
**Tabla 4.22.** Transiciones de fase de  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  determinadas por DSC y MOP

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C ( $\Delta\text{H}/\text{kJ mol}^{-1}$ )	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>c</sup> / °C
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}\mathbf{12})_2$ (57)	Cr → I <sup>d</sup>	178 (62.2)	$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a}\mathbf{12})_2$ (61)	Cr → I <sup>d</sup>	308
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}\mathbf{14})_2$ (58)	Cr → Cr' Cr' → I <sup>d</sup>	74 (10.9) 166 (54.2)	$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a}\mathbf{14})_2$ (62)	Cr → I <sup>d</sup>	306
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}\mathbf{16})_2$ (59)	Cr → Cr' Cr' → I <sup>d</sup>	87 (119.0) 162 (39.5)	$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a}\mathbf{16})_2$ (63)	Cr → I <sup>d</sup>	306
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}\mathbf{18})_2$ (60)	Cr → Cr' Cr' → I <sup>d</sup>	96 (4.4) 152 (37.9)	$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a}\mathbf{18})_2$ (64)	Cr → I <sup>d</sup>	304

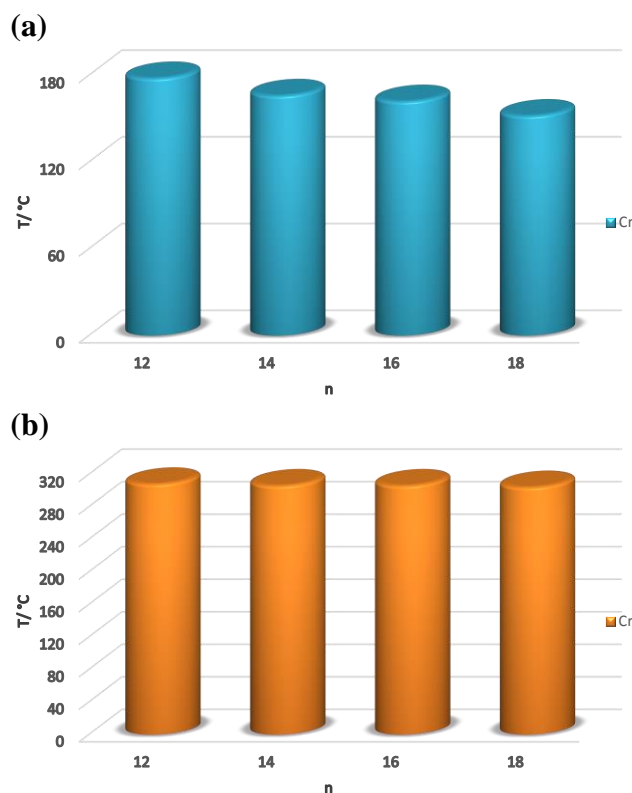
<sup>a</sup> Cr, Cr': fases sólidas, I: líquido isotrópico; <sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC; <sup>c</sup> Temperatura por MOP; <sup>d</sup> Descomposición

Los termogramas registrados para los derivados  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  son coherentes con la observación por MOP y presentan dos picos asociados con una transición sólido-sólido y con el proceso de fusión (figura 4.44). Debido a la descomposición mostrada no se pudieron detectar los procesos en el enfriamiento. Por otra parte, las altas temperaturas de fusión de los derivados de la familia  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  impidió que fueran detectadas por DSC debido a las limitaciones del equipo.

Se observa que los puntos de fusión disminuyen al aumentar la longitud de las cadenas aunque esta variación es casi imperceptible para  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a})_2$ . La menor estabilidad de la fase sólida al aumentar la longitud de la cadena se refleja también en una menor entalpía necesaria para el proceso de fusión.


**Figura 4.44.** Termograma de DSC del compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}\mathbf{16})_2$  (59)

Por otra parte, se observa que las temperaturas de fusión son menores para las especies con el grupo 2-piridilo ( $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$ ) que contienen el ligando N-coordinado (figura 4.45). La menor estabilidad de la fase sólida de estos derivados indica que las fuerzas intermoleculares son menores a las que mantienen a las moléculas unidas cuando los ligandos contienen el grupo 4-piridilo.

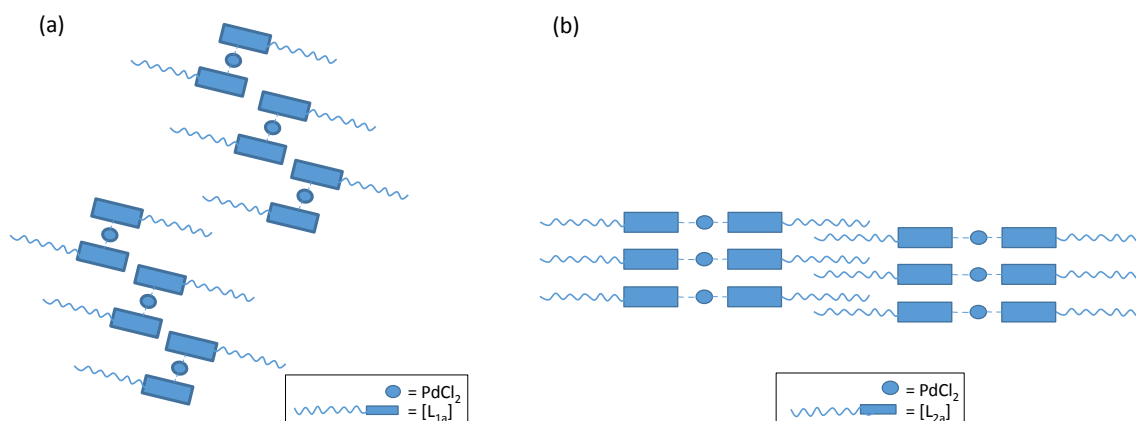


**Figura 4.45.** Representación de las temperaturas de fusión de los complejos de los tipos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  (a) y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  (b)

La resolución de la estructura cristalina del compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}12)_2$  permite visualizar una distribución columnar y laminar pero sin interacciones intermoleculares significativas, ni interpenetración de las cadenas alifáticas, como se presenta esquemáticamente en la figura 4.46a.

Por otra parte, es de suponer que los compuestos con el grupo 4-piridilo adopten la misma distribución *trans* que la encontrada en los derivados  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$ , ya observada también en las especies relacionadas descritas en la bibliografía<sup>8,65</sup>. Esto dará lugar a una forma molecular muy alargada (figura 4.46b), generando posiblemente una distribución supramolecular en la que puede existir interpenetración de cadenas e incluso favorecer algún tipo de interacción intermolecular, por ejemplo  $\pi - \pi$ , lo que explicaría que el punto de fusión encontrado en éstas sea mayor. Sin embargo, a pesar de encontrarse una

disposición adecuada para presentar propiedades líquido-cristalinas, como ya se ha contemplado en especies relacionadas, no se observa mesomorfismo, lo que indica, por tanto, que la relación anisométrica de estas moléculas calamíticas no debe ser suficiente para alcanzar la organización supramolecular del estado LC.



**Figura 4.46.** Representación esquemática del empaquetamiento para  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  (a) y sugerido para  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2$  (b)

### Complejos $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b})_2$ y $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b})_2$

A diferencia del comportamiento no mesomórfico de los complejos con ligandos monocatenares, la introducción de ligandos dicatenares indujo propiedades LC en los derivados de Pd(II), que fueron claramente dependientes de la longitud de las cadenas alquílicas. Así, solamente las especies con ligandos  $\text{L}_{1b}$  de cadenas intermedias muestran comportamiento mesomórfico, mientras que el único compuesto líquido-cristalino de la familia  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  es el que presenta la mayor longitud de las cadenas alifáticas. La tabla 4.23 recopila las temperaturas de transición de fase de los derivados de ambas series.

### MOP

Los compuestos **65**, **68**, **69**, **70** y **71** mostraron la fusión directa del sólido al líquido isótropo durante el calentamiento así como el proceso inverso de cristalización en el ciclo de enfriamiento.

Por otra parte, los compuestos **66**, **67** y **72** si se identifican como LC, presentando comportamiento mesomórfico enantiotrópico, establecido en base a la movilidad y brillo mostrados al formarse las mesofases. Sin embargo, no se pudo realizar una identificación absoluta de las mismas debido a que no se presentaron unas texturas claramente

representativas de un determinado tipo de mesofase (figura 4.47). Se debe indicar que el comportamiento fue repetitivo en los diferentes ciclos de calentamiento/enfriamiento realizados, indicativo de la estabilidad de las mesofases. En el ciclo de enfriamiento se detecta el proceso de solidificación desde la mesofase por la aparición de una fase sin fluidez, como se observó al ejercer una presión sobre ella.

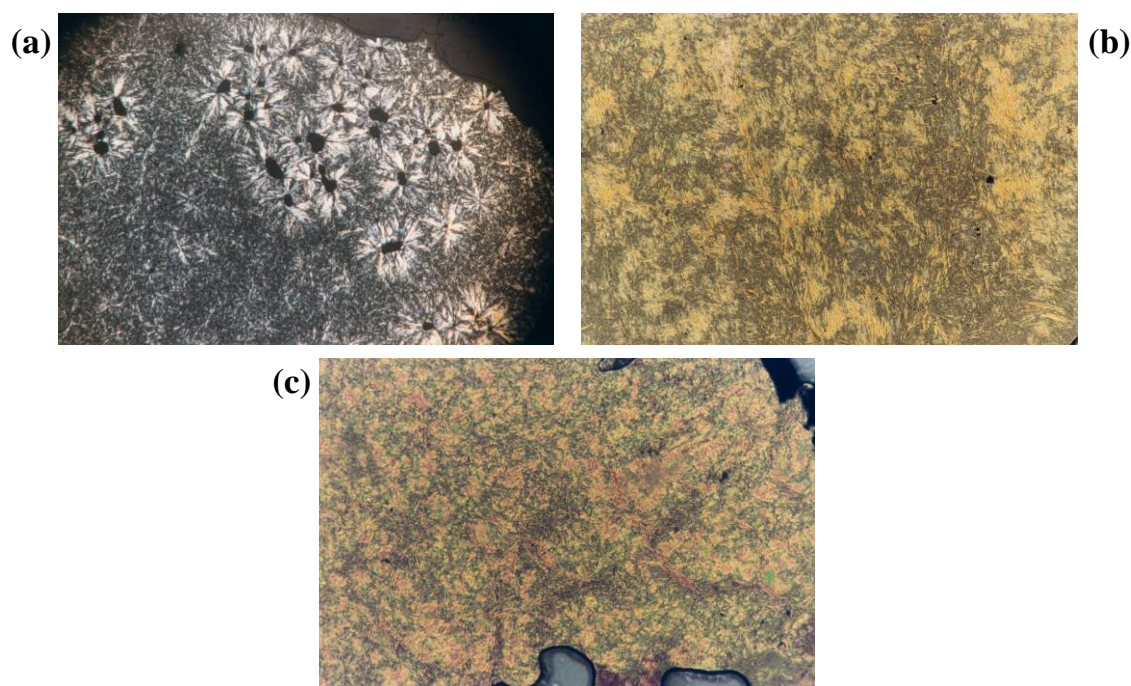
**Tabla 4.23.** Transiciones de fase de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub> y PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub> determinadas por DSC y MOP

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C ( $\Delta H/kJ mol^{-1}$ )	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C ( $\Delta H/kJ mol^{-1}$ )
<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>12)<sub>2</sub></b> <b>(65)</b>	Cr → Cr'	75 ] (86.2) <sup>c</sup>	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>12)<sub>2</sub></b> <b>(69)</b>	Cr → Cr'	103 (11.3)
	Cr' → Cr''	78 ]		Cr' → I	144 (47.4)
	Cr'' → I	120 (48.3)		I → Cr	126 (-45.9)
	I → Cr	106 (-48.5)			
<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>14)<sub>2</sub></b> <b>(66)</b>	Cr → Cr'	71 (26.2)	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>14)<sub>2</sub></b> <b>(70)</b>	Cr → I	136 (36.7)
	Cr' → Cr''	89 (5.2)		I → Cr	122 (-32.5)
	Cr' → Col <sub>L</sub>	99 (43.6)			
	Col <sub>L</sub> → I	116 (42.2)			
	I → Col <sub>L</sub>	104 (-45.1)			
	Col <sub>L</sub> → Cr	47 <sup>d</sup>			
<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>16)<sub>2</sub></b> <b>(67)</b>	Cr → Col <sub>L</sub>	97 (84.5)	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>16)<sub>2</sub></b> <b>(71)</b>	Cr → I	119 (41.7)
	Col <sub>L</sub> → I	109 (22.0)		I → Cr	109 (-31.7)
	I → Col <sub>L</sub>	100 (-33.7)			
	Col <sub>L</sub> → Cr	50 <sup>d</sup>			
<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>18)<sub>2</sub></b> <b>(68)</b>	Cr → Cr'	45 <sup>e</sup> (100.5)	<b>PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>18)<sub>2</sub></b> <b>(72)</b>	Cr → Col <sub>L</sub>	89 (18.2)
	Cr' → I	89 <sup>e</sup> (13.0)		Col <sub>L</sub> → I	105 (15.9)
		I → Col <sub>L</sub>		95 (-21.7)	
		Col <sub>L</sub> → Cr		73 (-2.0)	

<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'': fases sólidas, Col<sub>L</sub>: mesofase columnar lamelar, I: líquido isotrópico

<sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC; <sup>c</sup> Entalpía de los dos procesos; <sup>d</sup> Temperatura determinada por MOP;

<sup>e</sup> Temperatura del pico por DSC



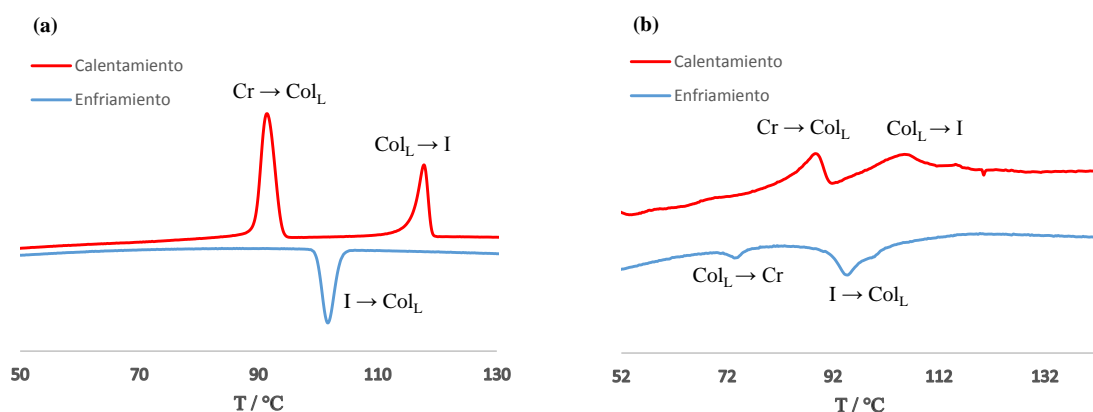
**Figura 4.47.** Micrografías bajo luz polarizada de  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}14)_2$  (**66**) a 87 °C en el enfriamiento (a),  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}16)_2$  (**67**) a 97 °C en el calentamiento (b) y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}18)_2$  (**72**) a 100 °C en el calentamiento (c)

## DSC

Los termogramas de estos compuestos,  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}14)_2$  (**66**),  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}16)_2$  (**67**) y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}18)_2$  (**72**), muestran dos picos endotérmicos en el calentamiento asociados a las transiciones sólido-mesofase y mesofase-líquido (figura 4.48). En particular, para el derivado  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}14)_2$  (**66**) se evidencia también que existe polimorfismo cristalino, lo que se deduce de la aparición de picos adicionales previos al proceso de fusión.

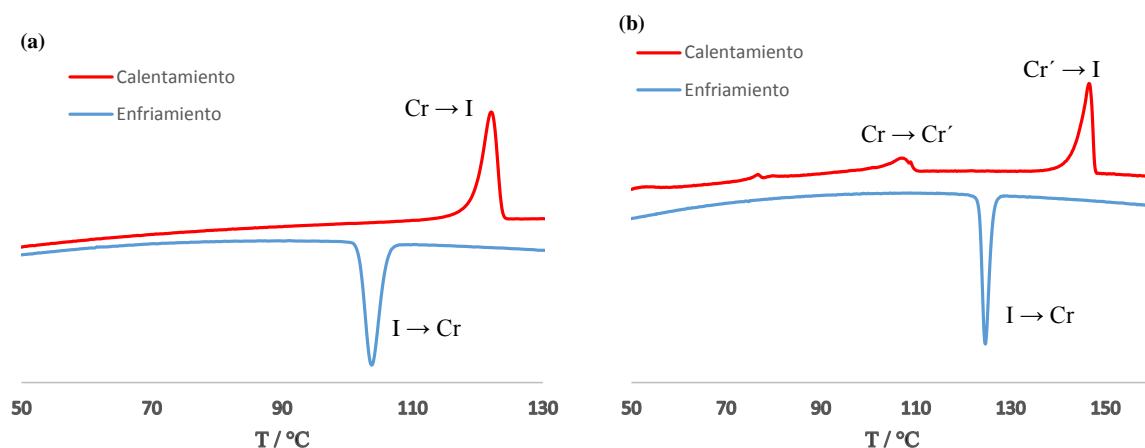
En el enfriamiento en los tres casos se presenta un único pico exotérmico relacionado con la transición líquido-mesofase. El proceso de solidificación no fue claramente detectado en todos los casos, bien por la temperatura a la que sucede, que se encuentra en el límite de detección del equipo utilizado (~50 °C), o que generalmente es un proceso muy lento. Solo en el caso del compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}18)_2$  fue observado en el termograma a temperaturas de 72 °C coincidente con lo observado por MOP (figura 4.48b).

El valor de a entalpía de la primera transformación que se muestra en el termograma de  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}16)_2$  (84.5 kJ/mol) es aproximadamente el doble del determinado para la fusión del compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}14)_2$  (43.6 kJ/mol) (tabla 4.23), lo que sugiere que pueden existir dos procesos solapados a temperaturas muy próximas, que impliquen una transformación sólido-sólido seguida de la correspondiente fusión.



**Figura 4.48.** Termogramas de DSC de los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}16)_2$  (67) (a) y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}18)_2$  (72) (b)

Por otra parte, el estudio por DSC de los compuestos que no presentan comportamiento mesomórfico confirma las observaciones realizadas por MOP. Así, únicamente se muestran los picos correspondientes a la fusión del sólido al líquido en el calentamiento y la correspondiente solidificación en el enfriamiento (figura 4.49). Además, algunos compuestos presentan de nuevo polimorfismo cristalino que se refleja en la aparición de transiciones sólido-sólido.



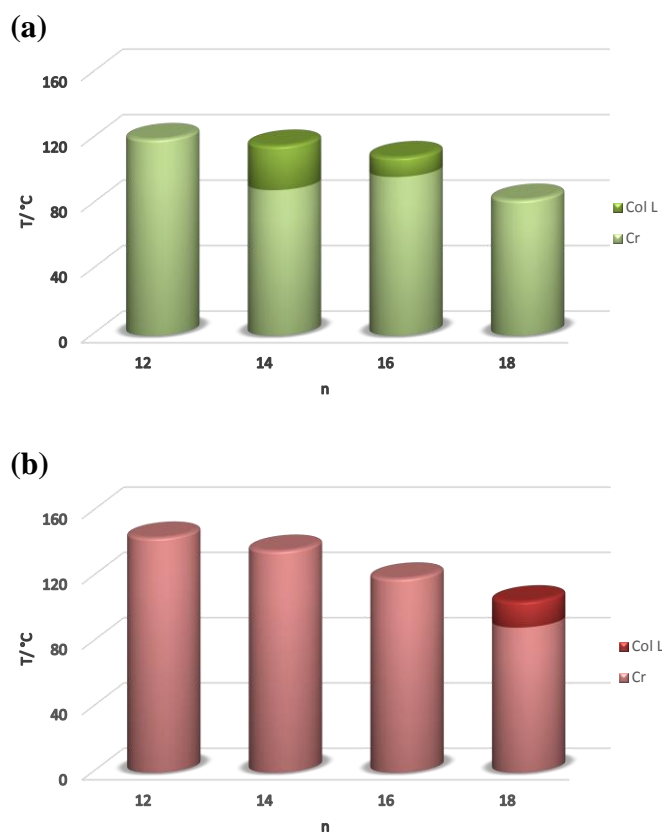
**Figura 4.49.** Termogramas de DSC de los compuestos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b}12)_2$  (65) (a) y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b}12)_2$  (69) (b)

### Estudio comparativo

Al comparar los datos térmicos de las dos familias de compuestos de Pd(II), en los que se encontraron especies LC, se determina que, independientemente del comportamiento mesomórfico, las temperaturas de fusión son ligeramente menores en los compuestos que contienen el ligando  $\text{L}_{1b}$ , hecho que ya se había mostrado en los derivados monocatenares mencionados anteriormente. Ambas familias presentan una tendencia similar en las temperaturas de fusión que disminuyen al aumentar la longitud de las cadenas alquílicas, lo que indica una menor estabilidad de la fase sólida (figura 4.50).

Paralelamente, en los compuestos del tipo  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b})_2$ , se observa también que las temperaturas de *clearing* disminuye ligeramente al aumentar la longitud de las cadenas alifáticas de 14 a 16 átomos de carbono, consecuentemente disminuye el rango de estabilidad de la mesofase.

Por tanto, los resultados obtenidos evidencian que la optimización de las respuestas LC se logran con los ligandos  $\text{L}_{1b}$  (2-piridilo) con cuatro cadenas de longitud intermedia (14 – 16 átomos de carbono). En consecuencia, de nuevo las características de las moléculas, que aunque en estos dos tipos de compuestos implican entornos plano-cuadrados en el metal con ligandos coordinados N-dadores, son diferentes en extensión ocupacional, lo que influye de forma significativa por lo que en éstas la longitud de cadena se refleja también de forma diferente.



**Figura 4.50.** Representación de las temperaturas de fusión e intervalos de existencia de las mesofases  $\text{Col}_L$  de los complejos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1b})_2$  (a) y  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  (b)

Es evidente que la consideración de una forma discótica es más favorecida con los ligandos  $\text{L}_1$  (2-piridilo) que  $\text{L}_2$  (4-piridilo) y en ambos casos dicatenares. El acoplamiento entre dos moléculas, posiblemente por interacciones  $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ , originaría formas discóticas que son susceptibles de organizarse de forma columnar en el estado LC.

### Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

La naturaleza de las mesofases observadas por MOP para aquellas especies que presentaron comportamiento cristal líquido, ha sido confirmada mediante estudios de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable. En la tabla 4.24 se recopilan los resultados obtenidos de este estudio.

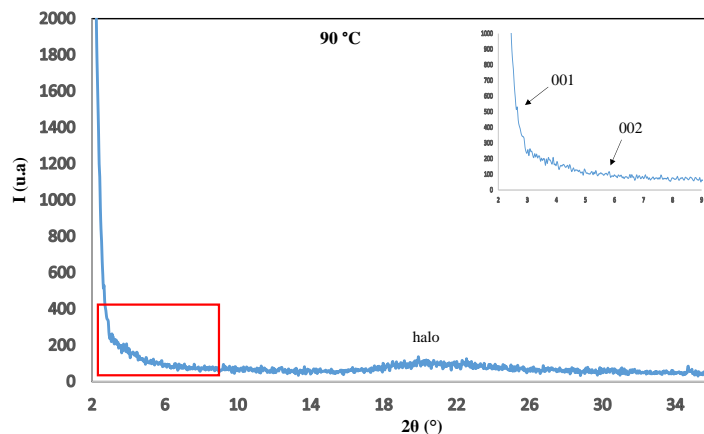
**Tabla 4.24.** Datos obtenidos del estudio por difracción de rayos X a temperatura variable para los compuestos **66** y **72**

Compuesto	T / °C	2 $\theta$ °	$d_{\text{obs}}^a/\text{Å}$	$d_{\text{cal}}^a/\text{Å}$	[ $hkl$ ] <sup>b</sup>	Parámetro de red /Å
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 14) <sub>2</sub> ( <b>66</b> )	95	2.7	32.9	32.9	(001)	$c = 32.9$
		5.2	16.9	16.5	(002)	
		7.9	11.1	11.0	(003)	
		20.4	4.3	-	halo	
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2b</sub> 18) <sub>2</sub> ( <b>72</b> )	90	2.9	30.5	30.5	(001)	$c = 30.5$
		5.7	15.5	15.3	(002)	
		19.8	4.1	-	halo	

<sup>a</sup>  $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados de difracción observados y calculados; <sup>b</sup> [ $hkl$ ] son los índices de Miller de las reflexiones.

Los difractogramas muestran en la región de ángulos bajos, a las temperaturas de probada existencia de la mesofase, dos o tres picos con una relación de espaciados 1 : 1/2 : 1/3, que se indexan a las reflexiones (001), (002) y (003) respectivamente, indicativas de una mesofase lamelar. Adicionalmente, el halo amplio en la región de ángulos medios a ~20 °, se asocia con el orden fluido de las cadenas alifáticas.

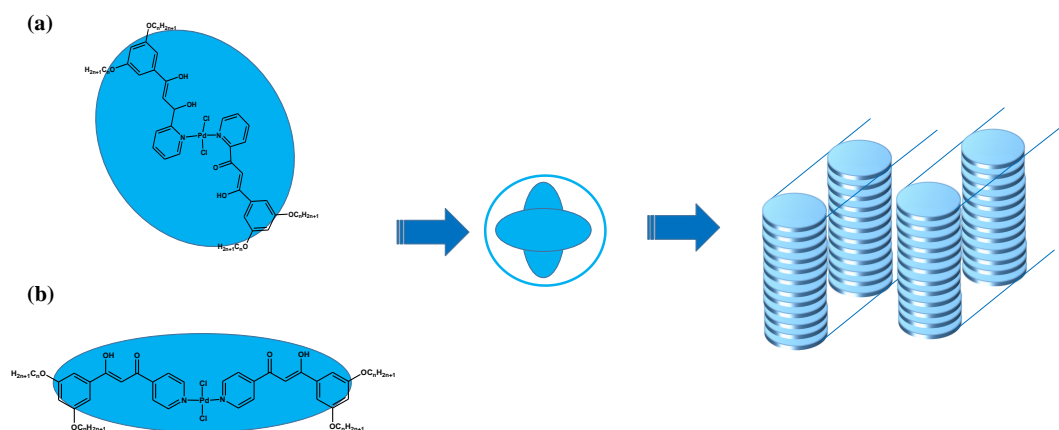
La figura 4.51 muestra, a modo de ejemplo representativo, el difractograma obtenido para el compuesto PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>18)<sub>2</sub> a la temperatura de existencia de la mesofase en el calentamiento.



**Figura 4.51.** Difractograma a 90 °C en el calentamiento del compuesto PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>18)<sub>2</sub>

Según se ha comentado, sobre la base de la geometría molecular que adoptan estos compuestos que soportan cuatro cadenas periféricas en los grupos benceno sustituyentes, es posible sugerir que la mesofase lamelar alcanzada se debe a una ordenación columnar de moléculas discóticas (figura 4.52). En esta disposición, moléculas vecinas podrían situarse de forma ortogonal y, a través de una potencial interacción Pd  $\cdots$  Pd, generen un disco con una alta ocupación espacial, lo que contribuye a la formación de la mesofase columnar lamelar. El mayor valor del espaciado encontrado en el derivado PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub>, ratifica que se debe a la posición del átomo de N en el grupo piridina que se coordina al metal.

El hecho de mostrar comportamiento mesomórfico solamente compuestos con un número grande de átomos de carbono se puede atribuir al efecto favorecedor producido por las fuerzas intermoleculares de Van der Waals.

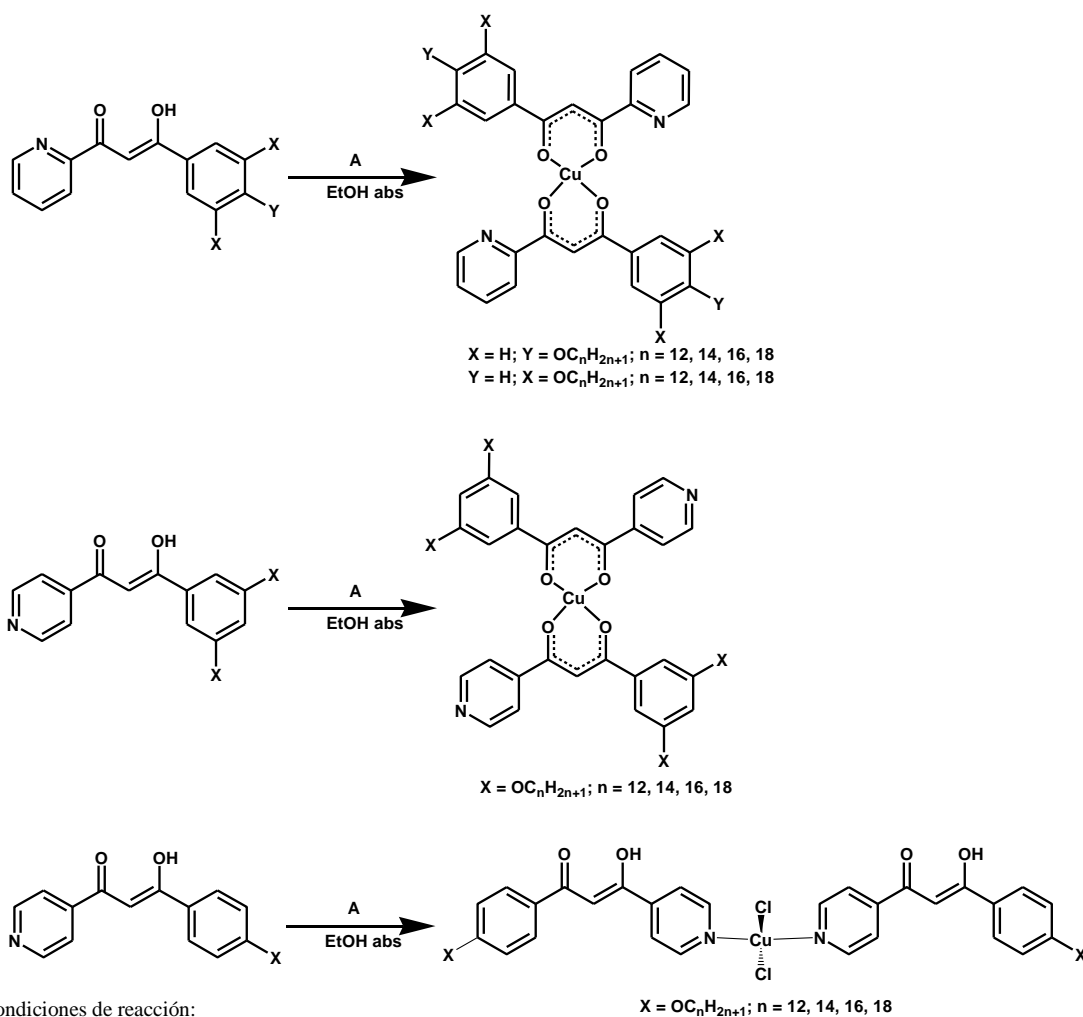


**Figura 4.52.** Representación esquemática de la formación de discos y posterior mesofase columnar lamelar a partir de pseudo-discos para los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub> (a) o hemidiscos para PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub> (b)

## 4.5 Complejos de Cobre(II) con ligandos piridil- $\beta$ -dicetona

### 4.5.1 Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos de Cu(II)

Nuevos derivados de Cu(II) se han obtenido por reacción de dicloruro de cobre(II) dihidratado con las especies piridil- $\beta$ -dicetona (apartado 4.21) a temperatura ambiente, en medio etanólico básico (esquema 4.4). La utilización del medio básico se propuso a efecto de deprotonar los ligandos y obtener especies bis(piridil- $\beta$ -dicetonato)cobre(II), lo cual fue logrado para las especies dicatenares y las monocatenares con el grupo 2-piridilo (L\* =  $\beta$ -dicetonato; L =  $\beta$ -dicetona).



Condiciones de reacción:

A) 0.5eq  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , KOH, EtOH abs, T. ambiente, 3 horas

**Esquema 4.4.** Ruta de síntesis de los complejos  $Cu(L^*_{1a})_2$ ,  $Cu(L^*_{1b})_2$ ,  $Cu(L^*_{2b})_2$  y  $CuCl_2(L_{2a})_2$

Sin embargo, hay que destacar que en el caso particular de utilizar los ligandos 1-(4-piridil)-3-(4-alkiloxifenil)propano-1,3-diona ( $L_{2a}$ ), los derivados obtenidos responden a una formulación  $[CuCl_2(L_{2a})_2]$  en los que el ligando β-dicetona se encuentra en su forma neutra (esquema 4.4).

Los compuestos aislados son sólidos de color verde, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos comunes como diclorometano. En todo caso fueron caracterizados por análisis elemental y espectroscopía IR. Adicionalmente, un ejemplo representativo de cada familia fue analizado por espectrometría de masas MALDI-TOF. También se ha realizado un estudio del comportamiento magnético de ejemplos representativos.

Los datos analíticos son coherentes con la formulación bis( $\beta$ -dicetonato)Cu(II) para las familias que contienen ligandos  $L_{1a}$ ,  $L_{1b}$  y  $L_{2b}$  y  $[\text{CuCl}_2(\beta\text{-dicetona})_2]$  para los compuestos de la familia con ligando  $L_{2a}$ .

### Espectroscopía IR

Los espectros IR en estado sólido de los nuevos compuestos se registraron en el rango de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas características del *core* dicetona así como las relacionadas con el sustituyente alquiloifenilo se muestran en sus regiones características ligeramente modificadas respecto al ligando libre por efecto de su coordinación. Se recoge en la tabla 4.25 la asignación de dichas bandas y su valor de frecuencia para un ejemplo representativo de cada familia.

**Tabla 4.25.** Asignación de las bandas IR de los compuestos **74**, **82**, **78**, **86**

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CH})_{\text{alif}}$	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	$\gamma(\text{CH})$	
$\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}\mathbf{14})_2$ (74)	-	2916f	2848f	1595f – 1542mf	786mf
$\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}\mathbf{14})_2$ (82)	-	2918mf	2850f	1590m – 1541mf	784f
$\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}\mathbf{14})_2$ (78)	3395d	2919mf	2851f	1590f – 1530mf	771f
$\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}\mathbf{14})_2$ (86)	-	2918mf	2849f	1598m – 1537mf	776mf

mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

Se debe destacar la presencia de una banda ancha y débil a  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración  $\nu(\text{OH})$ , en los compuestos  $[\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2]$  (figura 4.53), que no se detecta para el resto de derivados de las diferentes familias (figura 4.54). Este hecho está de acuerdo con la naturaleza neutra del ligando en su forma enólica en el primer caso, mientras que en el resto se relaciona con la coordinada en su forma aniónica como  $\beta$ -dicetonato en la que debe encontrarse.

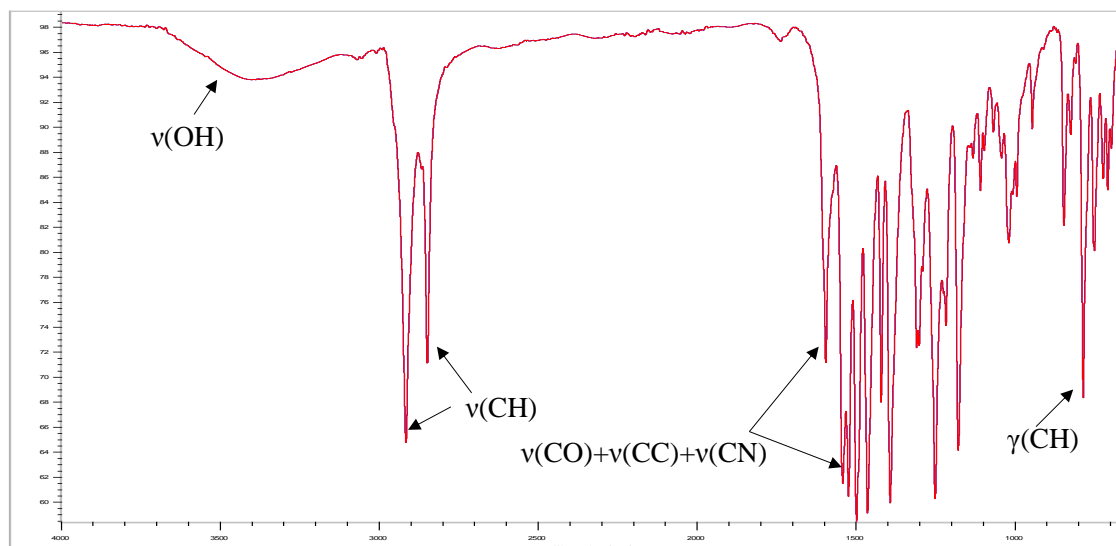


Figura 4.53. Espectro IR del compuesto  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}14)_2$  (78)

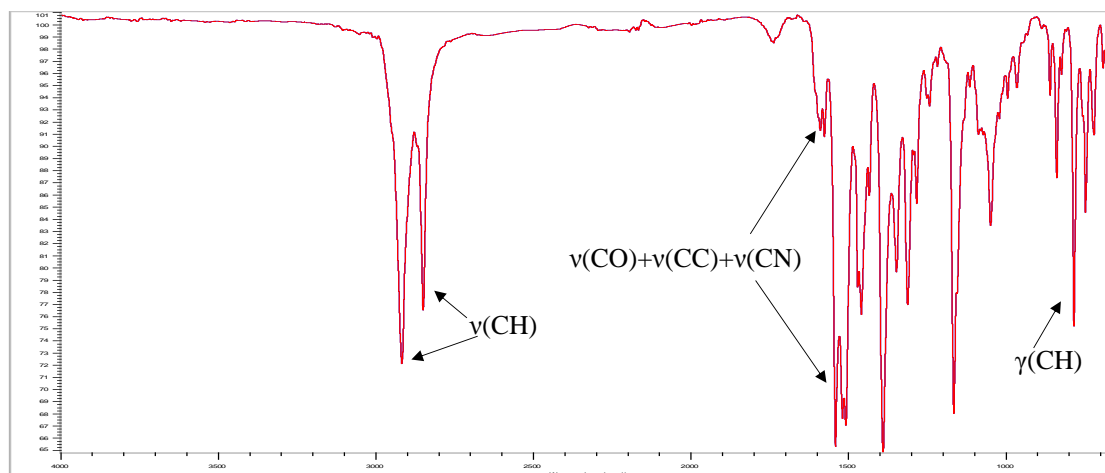


Figura 4.54. Espectro IR del compuesto  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}14)_2$  (82)

Conviene recordar en este punto que trabajos previos relativos a compuestos de coordinación con ligandos  $\beta$ -dicetonato se ha asignado la vibración  $\nu(\text{CO})$  a valores de frecuencia inferiores a la correspondiente  $\nu(\text{CC})$ , inversamente a la realizada en las dicetonas libres. Esto fue atribuido al debilitamiento de los enlaces C – O como consecuencia de su coordinación al centro metálico.

Existe una dificultad para asignar exactamente las vibraciones  $\nu(\text{CO})$  y  $\nu(\text{CC})$  del *core*  $\beta$ -dicetona, a las que hay que sumar, en los ejemplos estudiados, la correspondiente a la vibración  $\nu(\text{CN})$  del anillo piridina.

Sin embargo, en base a los datos anteriormente comentados, se sugiere que la vibración  $\nu(\text{CO})$  para los compuestos  $[\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2]$  puede corresponder a aquella que aparece a frecuencias de  $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con la naturaleza neutra del mismo. Por otra parte, para los derivados de las restantes familias en los que el ligando está coordinado en su forma aniónica, se supone que esta vibración se desplaza hacia frecuencias inferiores ( $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ ), como ya se ha descrito en especies relacionadas.

Se indica en la tabla 4.25 el rango en el que se observan para estos compuestos.

En todos los casos se muestran bandas intensas en la región  $2920 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  de las cadenas alifáticas y cuya intensidad aumenta al incrementar la longitud, como ya se ha mencionado para los complejos de  $\text{Zn(II)}$  y  $\text{Pd(II)}$ .

La presencia del sustituyente piridina y grupos aromáticos se manifiesta por la banda a  $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$  asignada a una deformación fuera del plano  $\gamma(\text{CH})$ . Es de destacar que la mayor variación observada en esta vibración respecto al ligando libre corresponde a las especies  $[\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2]$ , que se encuentra desplazada aproximadamente  $10 \text{ cm}^{-1}$  a valores más bajos. Este hecho es consistente con la coordinación monodentada del ligando al metal a través del N piridínico, manteniendo así la naturaleza neutra, lo cual está de acuerdo con la estequiometría 1:2 (M:L) determinada analíticamente.

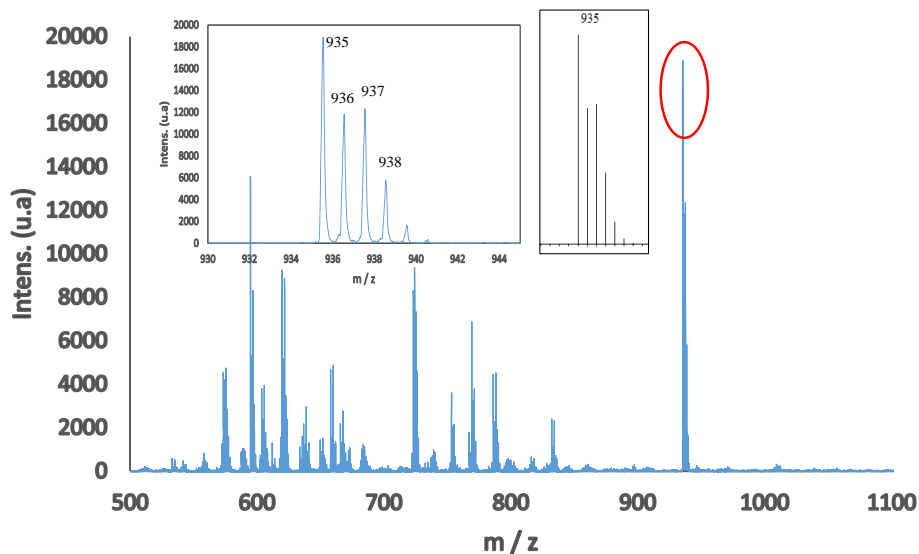
### **Espectrometría de masas MALDI-TOF**

Con objeto de complementar la caracterización de estos compuestos, se ha realizado un estudio por espectrometría de masas MALDI-TOF en especies prototipo de las distintas familias, utilizando ditranol como matriz.

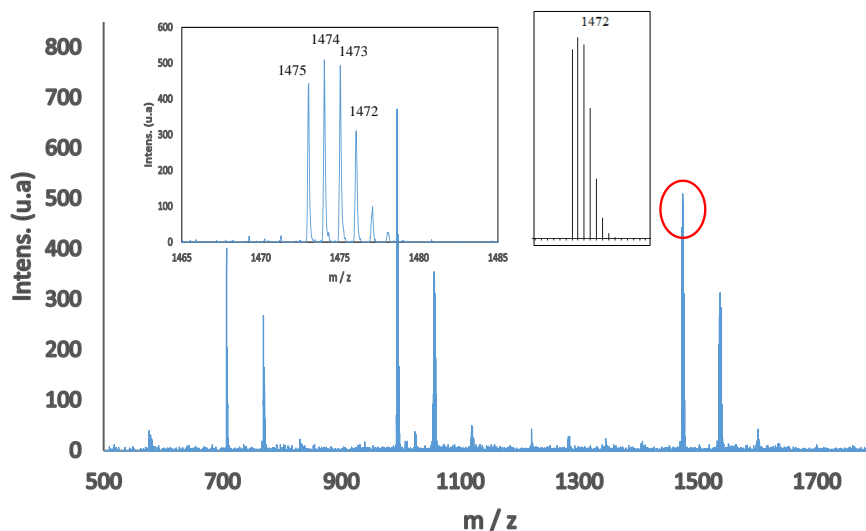
Los espectros de masas, en modo positivo, de las especies representativas  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}14)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}14)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}16)_2$  de las familias  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b})_2$  presentan el pico correspondiente al ion molecular, a  $m/z$  de 935, 1360 y 1474 respectivamente, de acuerdo a la formulación tipo bis( $\beta$ -dicetonato) $\text{Cu(II)}$  para estas especies.

Se observan también picos adicionales a menores valores de  $m/z$ , como ocurre en particular para el complejo  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}14)_2$  (figura 4.55), para el que el espectro muestra un pico a  $m/z$  499.5 correspondiente a la pérdida de un ligando ( $[\text{M} - \text{L}^*_{1a}14]^+$ ). Para las

especies con ligandos dicatenares,  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}14)_2$  y  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}16)_2$  (figura 4.56), se detectaron las señales asociadas al ion  $[\text{L}]^+$ , a  $m/z$  648 y 706.



**Figura 4.55.** Espectro de masas del compuesto  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}14)_2$  (**74**). Los *insets* muestran la distribución isotópica experimental (izqda.) y teórica (drcha.) del pico  $[\text{M}]^+$



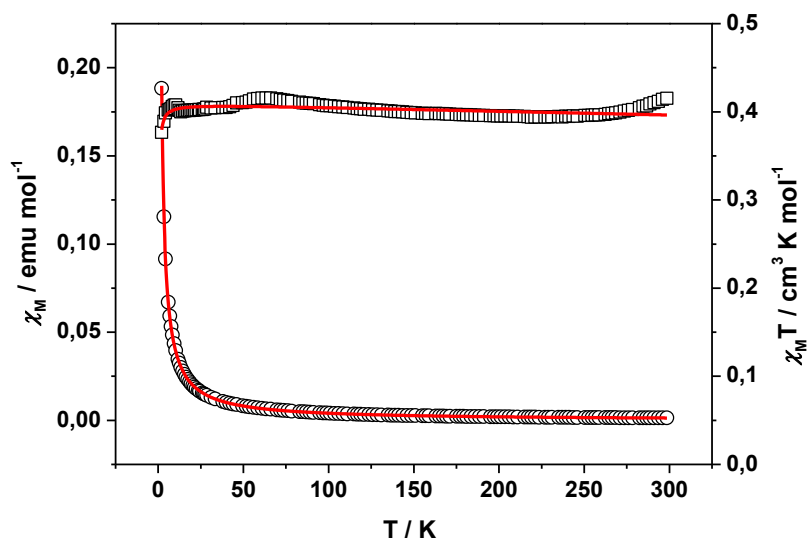
**Figura 4.56.** Espectro de masas del compuesto  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}16)_2$  (**87**). Los *insets* muestran la distribución isotópica experimental (izqda.) y teórica (drcha.) del pico  $[\text{M}]^+$

El compuesto  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}14)_2$  muestra un espectro de masas con picos que implican la presencia de átomos de cloro. En particular, se observa un pico a  $m/z$  de 1000, que corresponde al fragmento  $[\text{M} - 3\text{H}]^+$ . En el espectro realizado en modo negativo, se observan también picos de fragmentación del ion molecular, entre los que se pueden destacar los que aparecen a  $m/z$  de 935 y 724 asignados a los iones  $[\text{M} - \text{Cl}]^-$  y  $[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{OC}_{14}\text{H}_{29}]^-$  respectivamente.

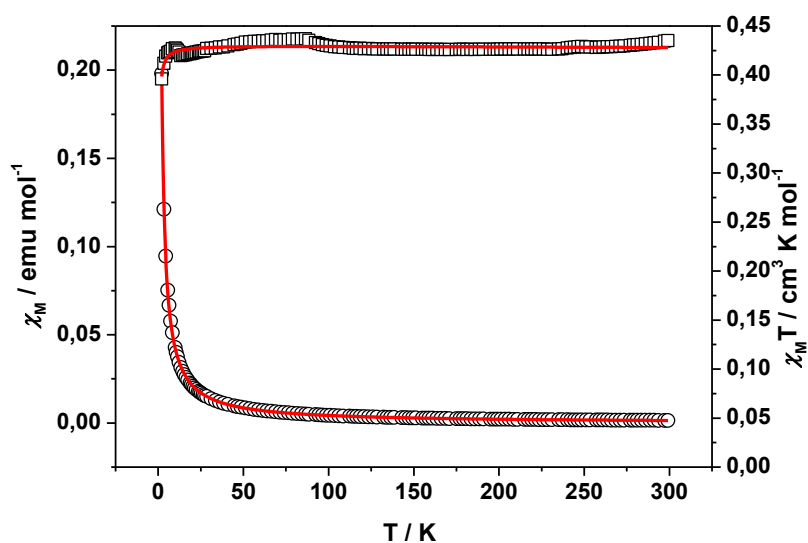
### Comportamiento magnético

Se ha medido la susceptibilidad magnética entre 2 y 300 K de los compuestos  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}14)_2$  y  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}16)_2$ , elegidos como ejemplos representativos de las familias de complejos bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II).

En las figuras 4.57 y 4.58 se representan la variación de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) y de  $\chi T$  frente a la temperatura para cada uno de los compuestos, respectivamente. En la tabla 4.26 se indican los parámetros obtenidos para el mejor ajuste, según se comentará posteriormente.



**Figura 4.57.** Variación de la susceptibilidad molar  $\chi_M$  ( $\circ$ ) y  $\chi_M T$  ( $\square$ ) frente a la temperatura del compuesto  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}16)_2$  (87)



**Figura 4.58.** Variación de la susceptibilidad molar  $\chi_M$  ( $\circ$ ) y  $\chi_M T$  ( $\square$ ) frente a la temperatura del compuesto  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}14)_2$  (74)

**Tabla 4.26.** Datos obtenidos de los ajustes

Compuesto	$g$	$\theta$ (K)	TIP (emu/mol)	$\sigma^2$
Cu(L* <sub>2b</sub> 16) <sub>2</sub> ( <b>87</b> )	2.09	-0.16	4.31 10 <sup>-5</sup>	2.90 10 <sup>-5</sup>
Cu(L* <sub>1a</sub> 14) <sub>2</sub> ( <b>74</b> )	2.14	-0.16	2.71 10 <sup>-6</sup>	1.25 10 <sup>-5</sup>

Como puede observarse, de acuerdo a la ley de Curie, la susceptibilidad magnética crece a medida que disminuye la temperatura. El valor de  $\chi T$  a temperatura ambiente es de  $\sim 0.40$  cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup>, coherente con la presencia de un espín aislado  $S = 1/2$  por molécula. Este valor se mantiene prácticamente constante en el rango de temperaturas estudiado.

Los datos han sido ajustados de acuerdo a la ley de Curie-Weiss, al que se le ha añadido un término adicional correspondiente al paramagnetismo independiente de la temperatura que es muy habitual en compuestos de Cu(II).

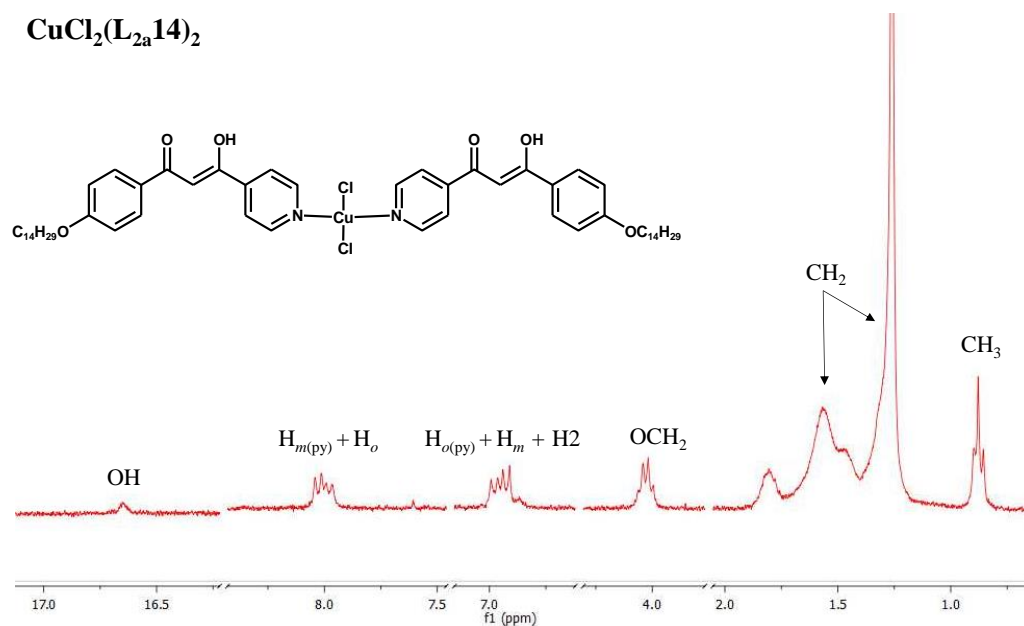
Los valores determinados para  $g$ ,  $\theta$  y TIP son similares a los encontrados en otros compuestos de Cu(II). La calidad del ajuste ( $\sigma^2$ ) indica el buen acuerdo entre los datos experimentales y calculados.

Los valores encontrados para el factor de Landé ( $g$ ) se encuentran en el rango 1.75 – 2.20 característico de compuestos mononucleares de Cu(II) en los que no influye la estereoquímica y es independiente de la temperatura, excepto a temperaturas extremadamente bajas ( $< 5$  K)<sup>66</sup>.

El análisis análogo de la susceptibilidad magnética para el compuesto CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>14)<sub>2</sub> muestra que la variación de  $\chi T$  frente a la temperatura sigue la tendencia esperada en el rango de 2 a 260 K, asociado con la presencia de un spin aislado  $S = 1/2$  por molécula. Sin embargo, a temperaturas superiores a 260 K, la componente diamagnética parece que domina frente a la contribución paramagnética del ion Cu(II).

A la vista de este resultado, se ha estudiado dicho compuesto por espectroscopía de <sup>1</sup>H-RMN. El espectro, registrado en disolución de CDCl<sub>3</sub>, a temperatura ambiente, muestra las resonancias debidas a todos los protones presentes en el compuesto en sus regiones características (figura 4.59).

La señal ancha que aparece a 16.6 ppm se atribuye al protón del grupo OH de la dicetona, lo que indica que dicho ligando se encuentra en su forma enólica. Los multipletes observados en la región aromática, centrados a ~8.00 y 6.95 ppm, se relacionan con los protones de los dos anillos aromáticos y del grupo CH de la dicetona. El primero de ellos (8.10 – 7.95 ppm) integra a 4H y se asocia con los protones *meta* del anillo piridina ( $H_{m(py)}$ ) y *orto* del grupo alquiloifenil ( $H_o$ ). El otro multiplete a (7.05 – 6.85 ppm) integra para 5H y se asigna a los otros cuatro protones aromáticos, ( $H_{o(py)}$  y  $H_m$ ), y al protón del grupo CH.



**Figura 4.59.** Espectro  $^1H$ -RMN del compuesto  $CuCl_2(L_{2a14})_2$  (**78**) registrado en disolución de  $CDCl_3$  a 298 K

Las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico aparecen desplazadas a campos más altos respecto al ligando libre, sin mostrar una variación significativa las asociadas al anillo del grupo alquiloifenil.

La observación de la resonancia debida al grupo OH así como la notable modificación en el desplazamiento químico de los protones del anillo piridínico, sugiere que el ligando 4-piridil- $\beta$ -dicetona se encuentra coordinado al centro metálico a través del N-piridínico y manteniendo su forma enólica neutra.

En la zona de campos altos (4 – 0.7 ppm) se muestra las resonancias asociadas a las cadenas alquílicas a los valores esperados en función de la naturaleza de los diferentes protones implicados.

## 4.5.2 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino

El comportamiento térmico de los nuevos complejos de cobre(II) se ha evaluado mediante las técnicas habituales ya mencionadas, microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable. Las temperaturas de transición de fase y sus correspondientes entalpías se recopilan en las tablas 4.27 y 4.28. El estudio se hace de forma comparativa en función de la estructura molecular encontrada para las diferentes familias.

### - Complejos $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a})_2$ , $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b})_2$ y $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b})_2$

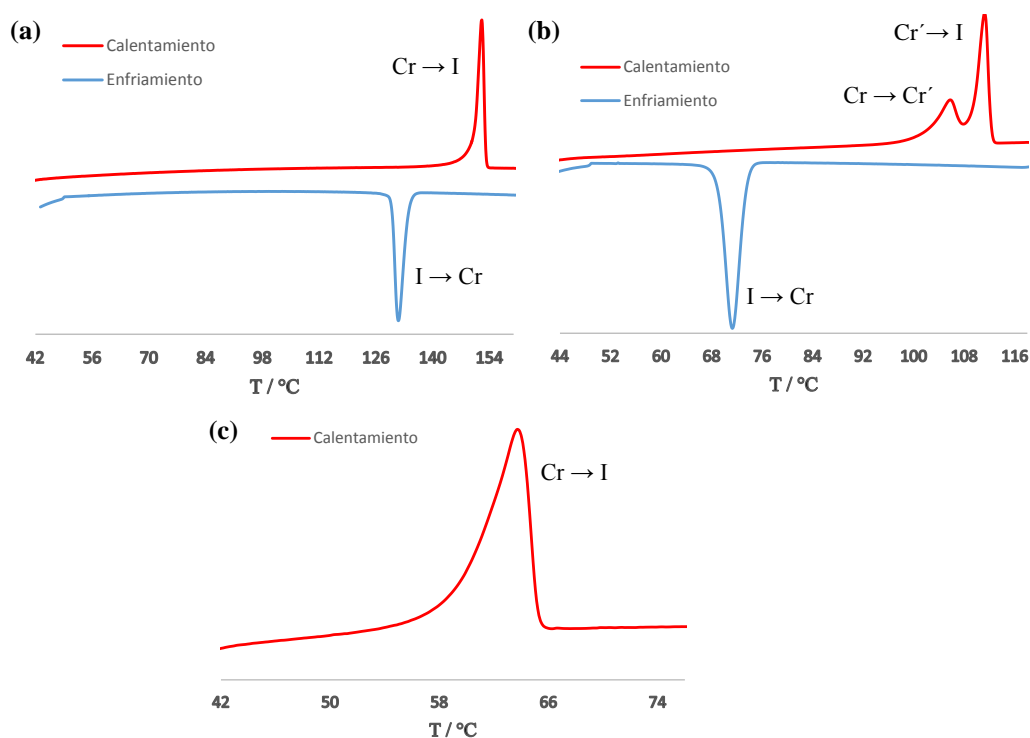
Los complejos del tipo  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b})_2$  y  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b})_2$  no presentan propiedades líquido-cristalinas. Los compuestos de las tres familias muestran únicamente el proceso de fusión al líquido isótropo, lo cual fue confirmado tanto por las observaciones por MOP como en los correspondientes termogramas de DSC. Señalar también que para la familia  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b})_2$  se detectaron por DSC transformaciones sólido-sólido antes del proceso de fusión.

**Tabla 4.27.** Transiciones de fase de los compuestos  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b})_2$  y  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b})_2$

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C ( $\Delta\text{H}/\text{kJ mol}^{-1}$ )	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C ( $\Delta\text{H}/\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}12)_2$ (73)	Cr $\rightarrow$ I	156 (97.5)	$\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}12)_2$ (81)	Cr $\rightarrow$ Cr'	105 ] (99.2)
	I $\rightarrow$ Cr	137 (-87.6)		Cr' $\rightarrow$ I	114 ]
				I $\rightarrow$ Cr	83 (-100.6)
$\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}14)_2$ (74)	Cr $\rightarrow$ I	150 (116.8)	$\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}14)_2$ (82)	Cr $\rightarrow$ Cr'	102 (11.8)
	I $\rightarrow$ Cr	134 (-112.8)		Cr' $\rightarrow$ I	112 (103.0)
				I $\rightarrow$ Cr	80 (-91.8)
$\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}16)_2$ (75)	Cr $\rightarrow$ I	139 (108.0)	$\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}16)_2$ (83)	Cr $\rightarrow$ Cr'	106 ] (101.5)
	I $\rightarrow$ Cr	114 (-67.5)		Cr' $\rightarrow$ I	111 ]
				I $\rightarrow$ Cr	78 (-105.9)
$\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}18)_2$ (76)	Cr $\rightarrow$ I	138 (117.4)	$\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}18)_2$ (84)	Cr $\rightarrow$ Cr'	103 ] (118.1)
	I $\rightarrow$ Cr	126 (-112.6)		Cr' $\rightarrow$ I	109 ]
				I $\rightarrow$ Cr	74 (-125.3)
$\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}12)_2$ (85)	Cr $\rightarrow$ I	80 (53.5)			
$\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}14)_2$ (86)	Cr $\rightarrow$ I	60 (104.0)			
$\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}16)_2$ (87)	Cr $\rightarrow$ I	46 (72.6)			
$\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}18)_2$ (88)	Cr $\rightarrow$ I	40 <sup>c</sup>			

<sup>a</sup> Cr, Cr': fases sólidas, I: líquido isotrópico; <sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC; <sup>c</sup> Valor de la entalpía no determinado con exactitud

Durante el enfriamiento, se observa por MOP la transformación líquido-sólido para todos los compuestos mientras que en los termogramas de DSC no se detecta la solidificación para los derivados  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b})_2$  (figura 4.60).

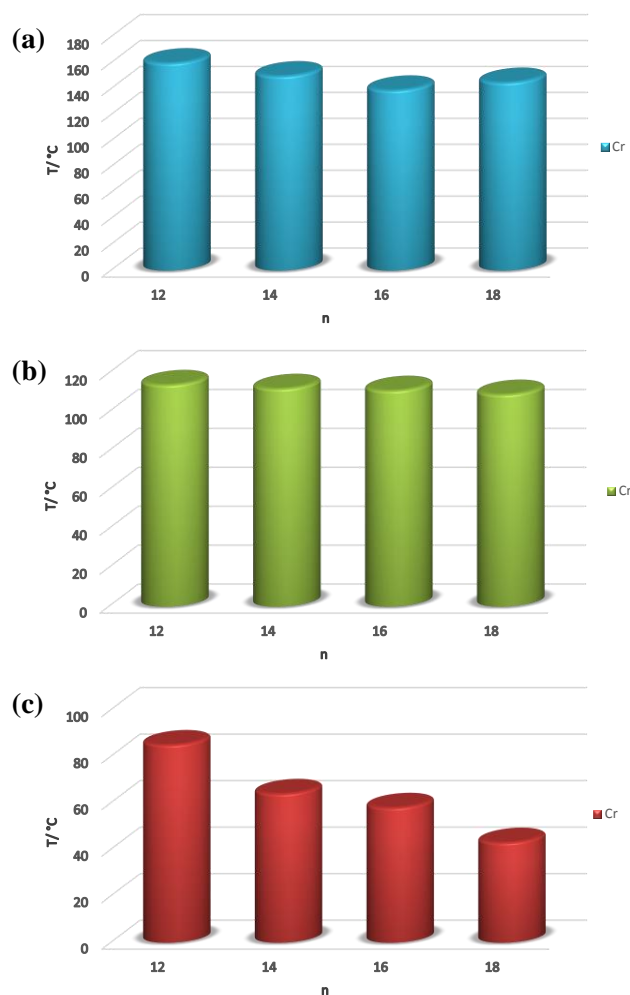


**Figura 4.60.** Termogramas de DSC de los complejos  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a}14)_2$  (**74**) (a),  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b}18)_2$  (**84**) (b) y  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b}14)_2$  (**86**) (c)

Se debe señalar que las temperaturas de fusión disminuyen al aumentar la longitud de las cadenas alifáticas, aunque este efecto es poco apreciable con los compuestos  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b})_2$  (figura 4.61). Esta variación se relaciona con un empaquetamiento menos efectivo cuanto mayor es el número de átomos de carbono que poseen las cadenas. También se observa que las menores temperaturas de fusión se encuentran en los derivados  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b})_2$ . En los compuestos con ligandos  $\text{L}^*_1$ , aquellos en que el ligando es dicatenar ( $\text{L}^*_{1b}$ ) presentan menores temperaturas de fusión (figura 4.61).

Es de suponer que en las especies bis( $\beta$ -dicetonato) mencionadas, el metal presenta una coordinación plano-cuadrada y, aunque se ha comprobado en muchos casos que esta geometría favorece la organización supramolecular de las mesofases<sup>2,14,67</sup>, estos nuevos complejos no presentaron propiedades LC.

La ausencia de mesomorfismo puede ser relacionada con la baja ocupación espacial que presentan estos compuestos de cara a la formación de especies discóticas o hemidiscóticas ya que sólo uno de los anillos presentes en el ligando  $\beta$ -dicetonato es portador de una o dos cadenas alquílicas mientras el otro es el anillo de piridina.



**Figura 4.61.** Representación de las temperaturas de fusión de los compuestos  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1a})_2$  (a),  $\text{Cu}(\text{L}^*_{1b})_2$  (b) y  $\text{Cu}(\text{L}^*_{2b})_2$  (c)

#### - Complejos $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2$

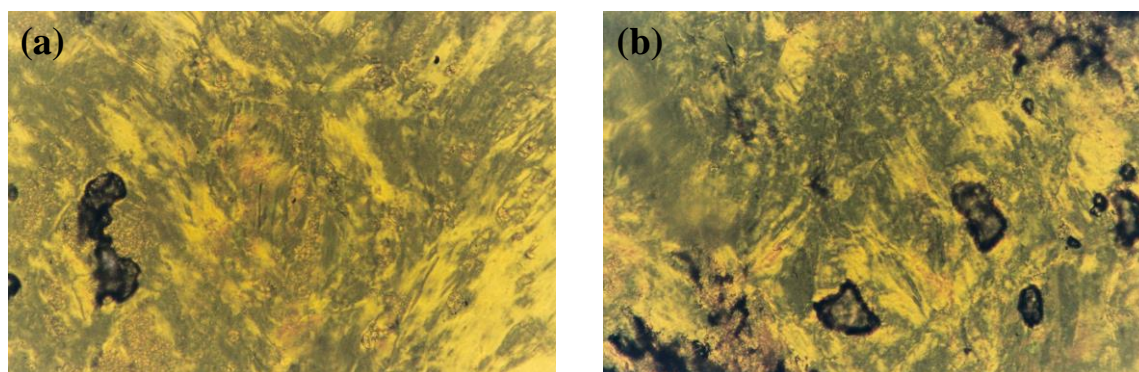
A diferencia de las especies bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II) anteriormente comentadas, todos los compuestos del tipo  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  exhiben comportamiento cristal líquido, presentando mesofases esmécticas (SmA). La tabla 4.28 recoge las temperaturas de transición de fase para todos los derivados de esta serie.

**Tabla 4.28.** Comportamiento térmico de los complejos  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  (**77** – **80**)

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	$\Delta H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a12})_2$ ( <b>77</b> )	Cr → SmA SmA → I	104 <sup>c</sup> 275 <sup>c,d</sup>	- -
$\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a14})_2$ ( <b>78</b> )	Cr → SmA SmA → I	93 250 <sup>c,d</sup>	10.7 -
$\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a16})_2$ ( <b>79</b> )	Cr → SmA SmA → I	80 235 <sup>c,d</sup>	12.7 -
$\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a18})_2$ ( <b>80</b> )	Cr → SmA SmA → I	76 223 <sup>c,d</sup>	8.2 -

<sup>a</sup> Cr: fase sólida, SmA: mesofase esméctica A, I: líquido isotrópico; <sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC; <sup>c</sup> Temperatura por MOP; <sup>d</sup> Descomposición

Las observaciones por **MOP**, durante el calentamiento, para los compuestos  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  revelan la formación de una mesofase a partir del sólido inicial, mostrando una textura de estelas oleaginosas y una alta movilidad típica de mesofases SmA (figura 4.62). A temperaturas superiores a la formación de la mesofase se empieza a observar descomposición, la cual es muy extensa a temperaturas mayores de 200 °C. La descomposición ha impedido detectar la formación de la mesofase en el enfriamiento.



**Figura 4.62.** Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases SmA de  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a14})_2$  (**78**) a 112 °C (a) y  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a18})_2$  (**80**) a 100 °C (b) en el calentamiento

El análisis de los termogramas obtenidos por **DSC** para estas especies corrobora las observaciones por MOP. Así, todos los complejos muestran, en el calentamiento, un pico endotérmico que corresponde a la transición sólido-mesofase (figura 4.63). A temperaturas superiores a la fusión se comienza a observar la aparición de otros picos que se relacionan con la descomposición detectada por MOP. Como se muestra en la figura 4.63, esta descomposición es muy extensa a temperaturas superiores a 200 °C.

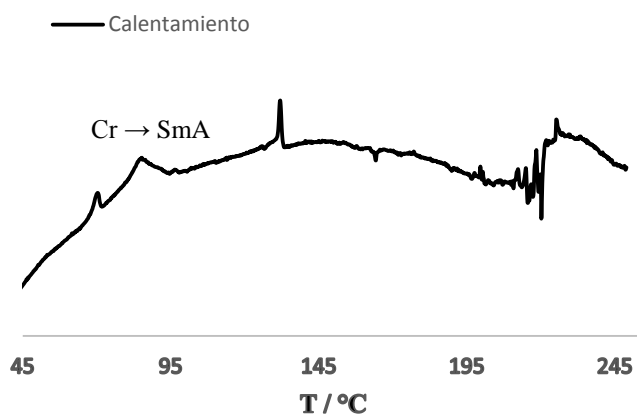


Figura 4.63. Termograma de DSC del compuesto  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}16)_2$  (79)

Al comparar los datos térmicos de los compuestos de esta familia se observa que el punto de fusión disminuye con el aumento de la longitud de la cadena alquílica (figura 4.64). Sin embargo, la descomposición que presentan a temperaturas próximas al *clearing*, impide hacer una valoración realista de los intervalos de existencia de la mesofase ya que no se puede precisar con claridad dichas temperaturas a las que se produce el líquido isotrópico. Adicionalmente, la descomposición aparece antes a medida que aumenta la longitud de la cadena del grupo alquinoxifenil.

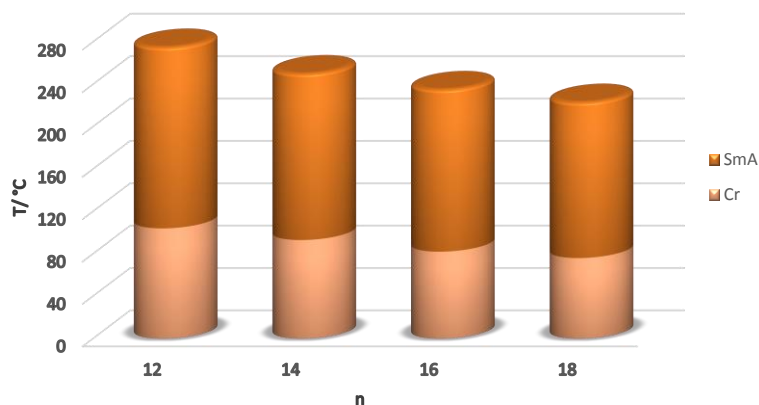


Figura 4.64. Representación de los intervalos de existencia de las fases de los compuestos  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2$

### Difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

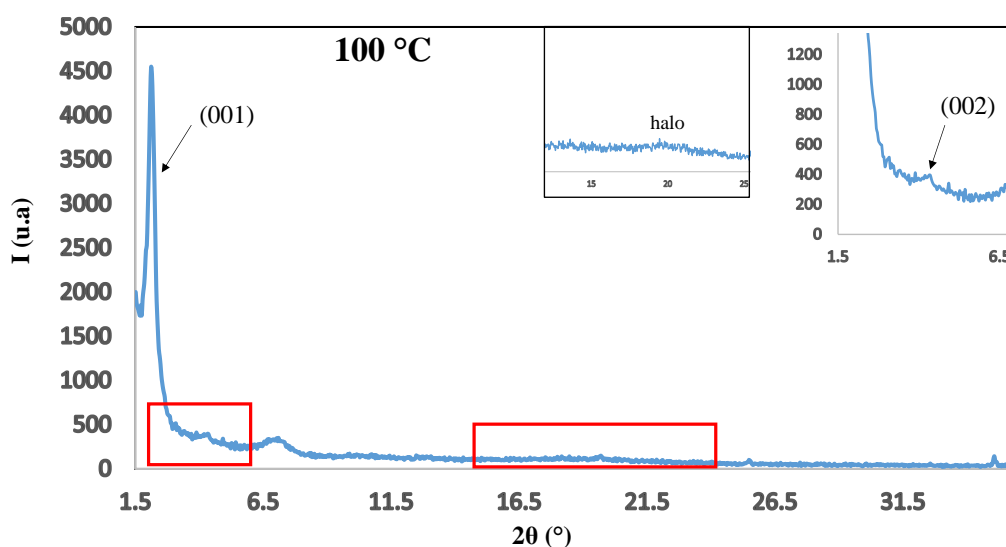
Con objeto de confirmar la naturaleza de las mesofases, se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable del complejo  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}18)_2$  (80), seleccionado como ejemplo representativo de la serie. La tabla 4.29 recopila los resultados obtenidos.

**Tabla 4.29.** Datos obtenidos del estudio de rayos X para el compuesto  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}18)_2$  (**80**)

Compuesto	T / °C	$2\theta$ °	$d_{\text{obs}}^1/\text{Å}$	$d_{\text{cal}}^1/\text{Å}$	$[hkl]^2$	Parámetro de red / Å
$\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}18)_2$ ( <b>80</b> )	120	2.1	41.4	41.4	(001)	$c = 41.4$
		4.2	20.9	20.7	(002)	
		19.6	4.5	-	halo	
	100	2.1	42.3	42.3	(001)	$c = 42.3$
		4.6	21.0	20.7	(002)	
		~20	4.7	-	halo	

<sup>1</sup>  $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados de difracción observados y calculados; <sup>2</sup>  $[hkl]$  son los índices de Miller índices de las reflexiones.

El difractograma a 100 °C en el calentamiento (figura 4.65) muestra un máximo intenso a  $2\theta = 2.1^\circ$ , correspondiente a la reflexión (001), seguido de otro pico más débil a  $2\theta = 4.6^\circ$ , que se asigna a la reflexión (002), con una relación de espaciados de 1 : 1/2 entre ellos, patrón característico de una organización lamelar. Adicionalmente, en la región de ángulos medios, se observa un halo ancho de poca intensidad que se asocia al movimiento fluido de las cadenas alquílicas.



**Figura 4.65.** Difractograma del compuesto  $\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a}18)_2$  (**80**) a 120 °C en el calentamiento

Es de señalar que el patrón observado a 100 °C se mantiene hasta temperaturas de ~170 °C, a partir de la cual se obtienen difractogramas con picos muy anchos no claramente definidos, lo que se relaciona con la descomposición observada por MOP y DSC.

Se debe indicar que el espaciado interlamelar disminuye al aumentar la temperatura desde 42.3 Å a 100 °C hasta alcanzar un valor de 39.9 Å a la temperatura en que empieza a detectarse descomposición.

El valor del espaciado de  $\sim 42$  Å es menor que el largo de la molécula en una estructura totalmente plana con los ligandos en *trans* ( $\sim 63$  Å) lo que indica una gran interpenetración de cadenas, ya sugerida en las especies análogas de Pd(II) (según se muestra en la figura 4.46).

#### 4.6 Aspectos relevantes

- ❖ Se ha preparado y caracterizado una nueva familia de 1-(X-piridil)-3-(alquiloxifenil)- $\beta$ -dicetonas ( $X = 2, 4$ ) en las que se han introducido como variables la posición del átomo de N en el anillo piridílico (grupos 2-piridilo y 4-piridilo), el número de cadenas en el sustituyente fenilo (4-alquiloxifenil o 3,5-dialquiloxifenil) y el número de átomos de carbono en las cadenas alquílicas ( $n = 12, 14, 16, 18$ ).
- ❖ Las nuevas piridil- $\beta$ -dicetonas dicatenares presentan mesomorfismo, exhibiendo mesofases columnares lamelares a temperaturas de  $\sim 40$  °C, a diferencia del comportamiento no mesomórfico de las relacionadas monocatenares. La estructura cristalina de  $L_{1b}12$  evidenció la existencia de interacciones  $\pi - \pi$  que se podrían considerar como potenciales elementos favorables en la mesofase.
- ❖ Las especies piridil- $\beta$ -dicetona son materiales fluoróforos, que muestran emisión luminiscente tanto en disolución como en estado sólido, en el rango 425 – 525 nm. Los derivados dicatenares presentan en disolución un desplazamiento hacia el rojo respecto a la emisión en estado sólido, siendo el efecto contrario al observado en las especies monocatenares. Los rendimientos cuánticos son relativamente bajos, presentando un valor ligeramente superior para las especies monocatenares, lo que justifica que el incremento en el número de cadenas alquílicas disminuye la intensidad de la emisión.
- ❖ Se ha probado la capacidad sensora de los compuestos 1-(4-piridil)- $\beta$ -dicetonas (mono y dicatenares) frente a iones metálicos  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . En todos los casos resultaron ser efectivos en el reconocimiento de estos iones con una particular capacidad sensorial mostrada por la especie dicatenar en la que adiciones crecientes de los iones llegan a producir prácticamente una extinción total de la emisión.
- ❖ Los derivados piridil- $\beta$ -dicetona han sido utilizados como agentes coordinantes para la obtención de nuevos compuestos mediante sus reacciones con  $ZnCl_2$ ,  $PdCl_2$  y  $CuCl_2$ . Las posibles formas coordinativas que presentan esos ligandos así como los diferentes entornos de coordinación que adoptan los cationes metálicos han sido

factores determinantes para la obtención de distintas formas moleculares que generaron nuevos metalomesógenos.

- ❖ Los derivados de  $\text{ZnCl}_2$  exhiben una naturaleza dimérica o monomérica dependiendo de la utilización de los ligandos  $L_1$  (2-piridilo) o  $L_2$  (4-piridilo) respectivamente. En el primer caso, la coordinación del ligando es bidentada N,O-dadora y a través de Cl puente se producen dímeros ( $[\text{ZnCl}_2L_1]_2$ ) en los que el metal presenta un entorno pentacoordinado con una geometría tipo bipirámide trigonal distorsionada. Sin embargo, con ligandos  $L_2$ , la coordinación tiene lugar a través del N del grupo piridina, generando compuestos monoméricos ( $\text{ZnCl}_2(L_2)_2$ ) en los que el átomo de Zn debe adoptar un entorno tetraédrico distorsionado.
- ❖ La estructura cristalina del compuesto  $[\text{ZnCl}_2L_{1a}]_2$  evidencia las características moleculares mencionadas, que son extrapolables a especies semejantes con longitudes de cadena más extensas. En este caso, el empaquetamiento molecular presenta una distribución de láminas dobles de dímeros, en las que las unidades diméricas podrían presentar interpenetración de cadenas.
- ❖ Los compuestos de Zn(II) con precursores monocatenares presentaron propiedades cristal líquido, exhibiendo mesofases SmA, a diferencia del comportamiento no mesomórfico de los derivados con ligandos dicatenares. En los primeros, el ordenamiento supramolecular de la mesofase se alcanza cuando solamente hay una cadena alquílica en el anillo bencénico, consistente con la forma elongada de los dímeros, como se deduce de la estructura cristalina de  $[\text{ZnCl}_2L_{1a}]_2$ . Sin embargo, en las especies dicatenares, la presencia del sustituyente 3,5-dialquiloifenil en el ligando  $\beta$ -dicetona impide la formación de mesofases esmécticas y, por otra parte, no favorece la formación de mesofases discóticas, posiblemente debido a la inadecuación de la forma molecular. De nuevo, el número de cadenas y posiblemente la posición, parece ser el factor determinante para la obtención de mesomorfismo.
- ❖ El estudio fotofísico llevado a cabo en especies representativas de las familias que contienen ligandos  $L_{1b}$ ,  $L_{2a}$  y  $L_{2b}$  evidenció que en todo caso son materiales fluoróforos en disolución, mostrando la emisión en el rango de 410 a 510 nm. Por el contrario, en estado sólido solamente manifiestan este comportamiento los compuestos con precursores 1-(4-piridilo)- $\beta$ -dicetona.
- ❖ En resumen, la utilización de ligandos 1-(2-piridilo)- $\beta$ -dicetona y 1-(4-piridilo)- $\beta$ -dicetona frente a  $\text{ZnCl}_2$  conlleva a la formación de compuestos de forma molecular

elongada, especialmente conseguida con los ligandos monocatenares en las especies  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$ , lo que determina que en ambos casos se consiga mesomorfismo esméctico. Todos estos compuestos presentan emisión luminiscente en disolución, lo que sugiere su clasificación como materiales bifuncionales LC y luminiscentes.

- ❖ La reacción de los nuevos ligandos piridil- $\beta$ -dicetona con  $\text{PdCl}_2$  ha dado lugar en todos los casos a compuestos de coordinación de fórmula  $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = \text{L}_{1a}, \text{L}_{1b}, \text{L}_{2a}, \text{L}_{2b}$ ), en los que el centro metálico se encuentra situado en un entorno plano-cuadrado. Los ligandos  $\beta$ -dicetona se coordinan de forma monodentada a través del átomo de nitrógeno piridínico y mantienen su naturaleza enólica neutra, lo que es deducido a partir de la caracterización por espectroscopias IR y RMN- $^1\text{H}$ .
- ❖ La resolución de la estructura cristalina de la especie  $[\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a})_2]$  confirma el mencionado entorno plano-cuadrado sobre el centro metálico, con los dos ligandos  $\text{L}_{1a}$  N-coordinados en disposición *trans*. El empaquetamiento molecular presenta tanto características columnares como laminares sin contactos intermoleculares significativos, con las cadenas alifáticas hacia las de capas vecinas, pero sin mostrar interpenetración.
- ❖ Los compuestos  $[\text{PdCl}_2(\text{L})_2]$  ( $\text{L} = \text{L}_{1a}, \text{L}_{2a}$ ), con los ligandos  $\text{L}$  monocatenares, no fueron mesomórficos. Por el contrario, sí se ha logrado comportamiento LC en especies con ligandos dicatenares ( $\text{L} = \text{L}_{1b}, \text{L}_{2b}$ ) portadoras de un número elevado de átomos de carbono en las cadenas alifáticas, 14 y 16 para derivados con  $\text{L}_{1b}$  y 18 para  $\text{L}_{2b}$ , que exhiben mesofases columnares lamelares ( $\text{Col}_L$ ). Este comportamiento mesomórfico se puede explicar a partir de considerar la interacción de dos moléculas individuales con una forma global elipsoidal que se encuentran giradas  $90^\circ$  entre sí. De este modo se proyecta un disco con la consiguiente forma adecuada para alcanzar el comportamiento mesomórfico que se logra particularmente con cadenas relativamente largas. Estos derivados constituyen un nuevo ejemplo de la necesidad de formas moleculares complementarias que permitan alcanzar el ordenamiento supramolecular de la mesofase.
- ❖ Las reacciones de los nuevos ligandos piridil- $\beta$ -dicetona frente a  $\text{CuCl}_2$  en medio básico, conducen a las esperadas especies bisdicetonato de Cu(II) de fórmula  $[\text{Cu}(\text{L}^*)_2]$  con las tres familias de ligandos  $\text{L}^* = \text{L}_{1a}^*, \text{L}_{1b}^*, \text{L}_{2b}^*$ , en las que se presenta la coordinación O,O-bidentada del ligando en su forma aniónica.

- ❖ Excepcionalmente, los derivados obtenidos por reacción de  $\text{CuCl}_2$  con 4-piridil- $\beta$ -dicetona ( $\text{L}_{2a}$ ) responden a la formulación  $[\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2]$ , con el ligando coordinado de forma N-monodentada con el centro metálico probablemente situado en un entorno tetraédrico distorsionado.
- ❖ Mientras los nuevos compuestos bis( $\beta$ -dicetonato)cobre(II)  $[\text{Cu}(\text{L}^*)_2]$  no presentan comportamiento cristal líquido, los derivados  $[\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2]$  exhiben mesofases SmA a temperaturas de 75 - 100 °C. La ausencia de mesomorfismo en los primeros puede ser relacionado a la posible incapacidad de las especies para acoplarse de manera complementaria a efectos de lograr las requeridas formas discóticas. Sin embargo, en los derivados  $[\text{CuCl}_2(\text{L}_{2a})_2]$ , una geometría molecular plano-cuadrada *trans* debería justificar una relación anisométrica adecuada que conlleva a la observada formación de mesofases SmA en las que adicionalmente se debe presentar una alta interpenetración de cadenas como se deduce del valor del espaciado experimental en relación al largo molecular.

## 4.7 Bibliografía

1. Bruce, D. W. *Advanced Materials* **1994**, *6*, 699.
2. Poelsma, S. N.; Servante, A. H.; Fanizzi, F. P.; Maitlis, P. M. *Liquid Crystals* **1994**, *16*, 675.
3. Serrano, J. L. *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*; VCH: New York, **1996**.
4. B. Donnio, D. W. B. *Liquid Crystals II. Metalomesogens*; Springer: Berlín, **1999**.
5. Campo, J. A.; Cano, M.; Heras, J. V.; Lagunas, M. C.; Perles, J.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Helvetica Chimica Acta* **2001**, *84*, 2316.
6. Lai, C. K.; Pan, H.-B.; Yang, L.-F.; Liu, K.-T. *Liquid Crystals* **2001**, *28*, 97.
7. Venkatesan, K.; Kouwer, P. H. J.; Yagi, S.; Muller, P.; Swager, T. M. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 400.
8. Mayoral, M. J.; Cornago, P.; Claramunt, R. M.; Cano, M. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 1020.
9. Spencer, M.; Santoro, A.; Freeman, G. R.; Diez, A.; Murray, P. R.; Torroba, J.; Whitwood, A. C.; Yellowlees, L. J.; Williams, J. A. G.; Bruce, D. W. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 14244.

10. Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 1139.
11. Giroud-Godquin, A. -M.; Billard, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, *97*, 287.
12. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *130*, 249.
13. Giroud-Godquin, A.-M.; Maitlis, P. M. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30*, 375.
14. Ohta, K.; Takenaka, O.; Hasebe, H.; Morizumi, Y.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1991**, *195*, 135.
15. Ohta, K.; Akimoto, H.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4*, 61.
16. Piguet, C.; Bunzli, J.-C. G.; Donnio, B.; Guillon, D. *Chemical Communications* **2006**, 3755.
17. Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 4283.
18. Eliseeva, S. V.; Bunzli, J.-C. G. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 189.
19. Yi, S.; Wang, J.; Chen, X. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 20322.
20. Cardinaels, T.; Driesen, K.; Parac-Vogt, T. N.; Heinrich, B.; Bourgoigne, C.; Guillon, D.; Donnio, B.; Binnemans, K. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 6589.
21. Terazzi, E.; Guénée, L.; Morgantini, P.-Y.; Bernardinelli, G.; Donnio, B.; Guillon, D.; Piguet, C. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 1674.
22. Hegmann, T.; Kain, J.; Diele, S.; Schubert, B.; Bogel, H.; Tschierske, C. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 991.
23. Galyametdinov, Y. G.; Knyazev, A. A.; Dzhabarov, V. I.; Cardinaels, T.; Driesen, K.; Görrler-Walrand, C.; Binnemans, K. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 252.
24. Barberio, G.; Bellusci, A.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Golemme, A.; Prus, P.; Pucci, D. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, *2005*, 181.
25. Pucci, D.; Barberio, G.; Crispini, A.; Ghedini, M.; Francescangeli, O. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2003**, *395*, 325.
26. Lee, C. K.; Ling, M. J.; Lin, I. J. B. *Dalton Transactions* **2003**, 4731.
27. Morale, F.; Date, R. W.; Guillon, D.; Bruce, D. W.; Finn, R. L.; Wilson, C.; Blake, A. J.; Schröder, M.; Donnio, B. *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 2484.

28. Cavero, E.; Uriel, S.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Giménez, R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 11608.
29. Chen, M.-C.; Lee, S.-C.; Ho, C.-C.; Hu, T.-S.; Lee, G.-H.; Lai, C. K. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 9460.
30. Ovejero, P.; Mayoral, M. J.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Fernández-Tobar, P.; Valián, M.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, *481*, 34.
31. Giménez, R.; Manrique, A. B.; Uriel, S.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *Chemical Communications* **2004**, 2064.
32. Cuerva, C.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Cano, M. *New Journal of Chemistry* **2014**, *38*, 511.
33. Jiang, P.; Guo, Z. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 205.
34. Miozzo, L.; Papagni, A.; Casalbore-Miceli, G.; Del Buttero, P.; Girotti, C.; Moret, M.; Trabattoni, S. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 5124.
35. Nolan, E. M.; Ryu, J. W.; Jaworski, J.; Feazell, R. P.; Sheng, M.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 15517.
36. Zuccherro, A. J.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 11872.
37. Hudson, S. A.; Maitlis, P. M. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 861.
38. Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Lan, C.-M.; Huang, Y.-L.; Liang, Y.-R.; Yen, W.-N.; Liu, Y.-C.; Lin, Y.-S.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 1403.
39. Sun, E.-J.; Sun, Z.-Y.; Yuan, M.; Wang, D.; Shi, T.-S. *Dyes and Pigments* **2009**, *81*, 124.
40. Soria, L.; Ovejero, P.; Cano, M.; Heras, J. V.; Torres, M. R.; Claramunt, R.; Cornago, P. *RSC Advances* **2014**, *4*, 9383.
41. Tanaka, H.; Tokito, S.; Taga, Y.; Okada, A. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 1999.
42. Morale, F.; Finn, R. L.; Collinson, S. R.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Bruce, D. W.; Guillon, D.; Donnio, B.; Schroder, M. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 297.
43. Binnemans, K. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 448.
44. Chen, B.; Ockwig, N. W.; Fronczek, F. R.; Contreras, D. S.; Yaghi, O. M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 181.

45. Pucci, D.; Barberio, G.; Crispini, A.; Francescangeli, O.; Ghedini, M.; La Deda, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 2003, 3649.
46. Cuerva, C.; Campo, J. A.; Ovejero, P.; Torres, M. R.; Cano, M. *Dalton Transactions* **2014**, 43, 8849.
47. Cuerva, C.; Campo, J. A.; Cano, M.; Schmidt, R. *Dalton Transactions* **2017**, 46, 96.
48. Iliş, M.; Batalu, D.; Pasuk, I.; Cîrcu, V. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 233, 45.
49. Park, L. Y.; Rowe, J. M. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 1069.
50. Strzelecka, H.; Jallabert, C.; Veber, M.; Malthete, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, 156, 347.
51. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2009**.
52. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Oliveira, E.; Pedras, B.; Lodeiro, C.; Cano, M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 1255.
53. Lewis, F. D.; Salvi, G. D.; Kanis, D. R.; Ratner, M. A. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 1251.
54. Lavalley, R. J.; Palmer, B. J.; Billing, R.; Hennig, H.; Ferraudi, G.; Kutal, C. *Inorganic Chemistry* **1997**, 36, 5552.
55. Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Crispin, X.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 1289.
56. Balamurugan, V.; Hundal, M. S.; Mukherjee, R. *Chemistry – A European Journal* **2004**, 10, 1683.
57. Bieller, S.; Haghiri, A.; Bolte, M.; Bats, J. W.; Wagner, M.; Lerner, H.-W. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 1559.
58. Drew, M. G. B.; Tocher, D. A.; Chowdhury, K.; Chowdhury, S.; Datta, D. *New Journal of Chemistry* **2004**, 28, 323.
59. Rohatgi-Mukherjee, K. K. *Fundamentals of photochemistry*; Wiley Eastern Limited: Jadavpu University, Calcuta, **1992**.
60. Torralba, M. C.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Perles, J.; Ruiz-Valero, C. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, 2614.
61. Torralba, M. C.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, 5, 887.

62. Claramunt, R. M.; Cornago, P.; Cano, M.; Heras, J. V.; Gallego, M. L.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 2003, 2693.
63. Cano, M.; Heras, J. V.; Gallego, M. L.; Perles, J.; Ruiz-Valero, C.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Helvetica Chimica Acta* **2003**, 86, 3194.
64. Torralba, M. C.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, 691, 765.
65. Circu, V.; Gibbs, T. J. K.; Omnes, L.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Bruce, D. W. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 4316.
66. Albertin, G.; Bordignon, E.; Orio, A. A. *Inorganic Chemistry* **1975**, 14, 1411.
67. Zheng, H.; Xu, B.; Swager, T. M. *Chemistry of Materials* **1996**, 8, 907.

**CAPÍTULO 5:**  
**CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS BASADOS**  
**EN SALES DE DICETONILPIRIDINIO**



## 5.1 Introducción, antecedentes y objetivos

Los cristales líquidos iónicos (ILCs) son materiales líquido-cristalinos cuya estructura implica la presencia de cationes y aniones. La entidad mesógena, que es generalmente el catión, contiene una zona apolar (cadenas alquílicas flexibles) y otra polar (cabeza del catión). Como ya se ha comentado en la introducción general, los ILCs se pueden definir también como materiales que combinan las propiedades de los líquidos iónicos (alta estabilidad térmica, baja presión de vapor, conductividad iónica, etc) y las de los cristales líquidos (fluidez, organización molecular y anisotropía)<sup>1,2</sup>. En este sentido, los ILCs son considerados como candidatos para reemplazar a los disolventes orgánicos convencionales y además, debido a este carácter bifuncional, pueden ser utilizados en múltiples aplicaciones, entre las que se pueden citar: obtención de membranas nanoestructuradas para el tratamiento de aguas<sup>3</sup>, como disolventes organizados para reacciones químicas o en células solares al tratarse de materiales con posible conductividad iónica anisotrópica<sup>4-6</sup>.

Aunque varios sistemas han sido descritos como ILCs, entre los que se incluyen sales de amonio, fosfonio, triazolio, pirrolidinio<sup>7-12</sup>, han sido especialmente desarrollados en derivados de imidazolio<sup>13-26</sup> y piridinio<sup>27,28</sup>.

Hay que tener en cuenta que debido a la presencia de unidades iónicas, los ILCs pueden mostrar conductividad iónica, efecto que podría ser usado para la construcción de materiales con conductividad eléctrica anisotrópica. La combinación de la conductividad iónica de los ILs con la anisotropía de los cristales líquidos (LCs) resulta de interés para la consecución de caminos conductores, a través de los cuales los iones pueden ser transportados en las direcciones seleccionadas de las organizaciones supramoleculares de los cristales líquidos. En esta línea, se debe mencionar que ya han sido descritos algunos ejemplos de ILCs basados en cationes del tipo imidazolio usados como electrolitos en células solares<sup>29</sup> o ILCs obtenidos por co-ensamblaje de sales de imidazolio y LCs calamíticos como conductores iónicos bidimensionales<sup>30</sup>. Además, nuevos materiales ILCs han sido probados como materiales conductores iónicos<sup>5,31-41</sup>.

Por otra parte, se ha observado que la introducción de propiedades luminiscentes puede ser un valor añadido en la utilidad de estos materiales<sup>16,28</sup>.

Teniendo presente el actual interés que muestran los materiales mencionados ILCs y dentro del ámbito del conocimiento en el que se desarrolla el trabajo de esta tesis, consideramos dirigir nuestra investigación a la consecución y estudio de nuevas sales iónicas líquido-cristalinas con especial empeño en la determinación de su conductividad y, de forma particular, de su potencial variación con la temperatura.

En este sentido, argumentamos como punto de partida, los estudios previos realizados dentro del grupo de investigación relativos al establecimiento de propiedades mesomórficas de sales iónicas derivadas de cationes dicetonilpiridinio, logradas únicamente con  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  como contraión<sup>42</sup>.

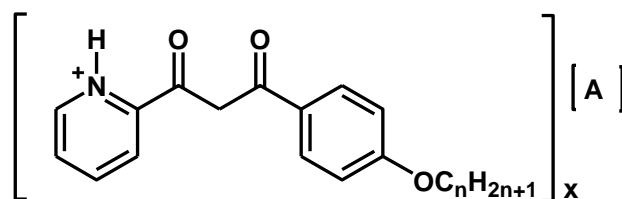
Adicionalmente, se tiene también en consideración la caracterización de los compuestos del tipo alquioxifenil-dicetonilpiridina, portadoras de cadenas alquílicas extensas, como especies líquido-cristalinas descritas en el capítulo 2. La protonación de estos compuestos debería, en principio, conducir a cationes mesogénicos, por lo que se plantea como base de construcción de nuevas sales iónicas.

En consecuencia, sobre estas dos premisas, se plantea ahora el estudio de nuevas sales iónicas derivadas de cationes dicetonilpiridinio funcionalizados con un grupo alquioxifenil. La influencia de la longitud alquílica y de la presencia de diferentes contraiones se tomarán como elementos a evaluar en el mesomorfismo de las sales.

El estudio de la conductividad a temperatura variable será también determinante para el reconocimiento de la capacidad y utilidad futura de las especies como conductores iónicos.

Finalmente, sobre la base de la construcción de materiales multifuncionales, se considera que la introducción de propiedades luminiscentes en estos materiales puede ser un valor añadido para su utilización, razón por la que se plantea también el estudio de sus propiedades fotofísicas.

En este capítulo se describe la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades mesomórficas, luminiscentes y conductoras de cinco nuevas familias de sales que contienen cationes del tipo 2-[3-(4-alquioxifenil)propano-1,3-dion-1-il]piridinio,  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}]^+$  ( $n = 12, 14, 16, 18$ ), y aniones con variedad de forma, tamaño y carga ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (OTf),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ) a efectos de evaluar su influencia en las citadas propiedades (figura 5.1).



$x = 1$ ;  $n = 12, 14, 16, 18$ ;  $A = \text{BF}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{NO}_3^-$

$x = 2$ ;  $n = 12, 18$ ;  $A = \text{CuCl}_4^{2-}$

**Figura 5.1.** Sales  $\beta$ -dicetonilpiridinio descritas en este capítulo

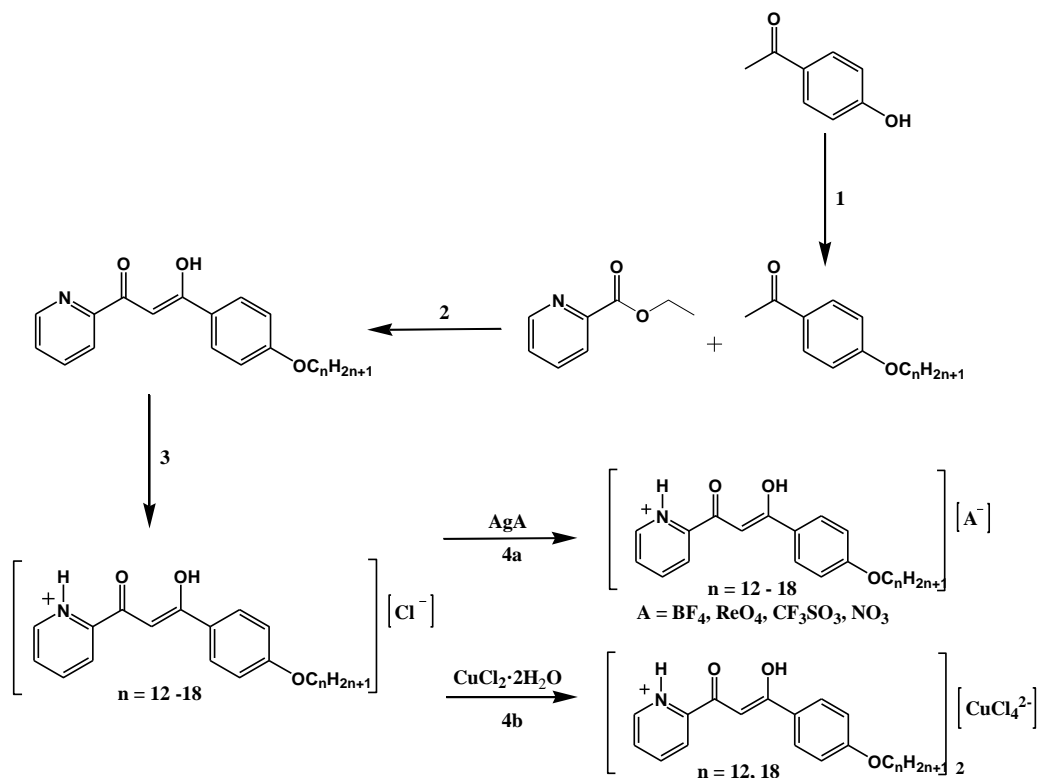
En la tabla 5.1 se recoge la numeración dada y nomenclatura de los compuestos obtenidos. Se ha considerado de interés, utilizar una nomenclatura sencilla que permita un mejor seguimiento de los compuestos en la discusión de resultados. Así, en primer lugar se incluye el anión (o su abreviatura) separado por un guión del número de átomos de carbono de la cadena alifática presente en el catión dicetonilpiridinio. Por ejemplo,  $\text{ReO}_4$ -16,  $[\text{HOO}^{\text{R}(16)\text{pyH}}][\text{ReO}_4]$ , hace referencia a la sal que contiene perrenato como contraión y 16 átomos de carbono en la cadena alifática del catión.

**Tabla 5.1.** Numeración y nomenclatura para los compuestos de tipo  $[\text{HOO}^{\text{R}(n)\text{pyH}}]_x[\text{A}]$

Familia	I	II	III	IV	V
	$\text{BF}_4^-$	$\text{ReO}_4^-$	OTf	$\text{NO}_3^-$	$\text{CuCl}_4^{2-}$
n	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)
12	$\text{BF}_4$ -12 (89)	$\text{ReO}_4$ -12 (93)	OTf-12 (97)	$\text{NO}_3$ -12 (101)	$\text{CuCl}_4$ -12 (105)
14	$\text{BF}_4$ -14 (90)	$\text{ReO}_4$ -14 (94)	OTf-14 (98)	$\text{NO}_3$ -14 (102)	–
16	$\text{BF}_4$ -16 (91)	$\text{ReO}_4$ -16 (95)	OTf-16 (99)	$\text{NO}_3$ -16 (103)	–
18	$\text{BF}_4$ -18 (92)	$\text{ReO}_4$ -18 (96)	OTf-18 (100)	$\text{NO}_3$ -18 (104)	$\text{CuCl}_4$ -18 (106)

## 5.2 Estudio sintético y caracterización estructural

Las sales de dicetonilpiridinio tipo  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}]_x[\text{A}]$  ( $x = 1$ ;  $n = 12, 14, 16, 18$ ;  $\text{A} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{OTf}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $x = 2$ ;  $n = 12, 18$ ;  $\text{A} = \text{CuCl}_4^{2-}$ ) se han obtenido por protonación con HCl de las correspondientes dicetonas seguida de una reacción de metátesis para intercambio aniónico, según se describe en el esquema 5.1.



### Condiciones de reacción:

- 1)  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KI, acetona, reflujo 72 h.
- 2) NaH (exceso), THF, reflujo 24 h.
- 3) HCl (exceso), diclorometano, temperatura ambiente, 3 h.
- 4a) 1 eq.  $\text{AgA}$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{OTf}, \text{NO}_3^-$ ), diclorometano/acetonitrilo, temperatura ambiente,  $\text{N}_2$ , ausencia de luz, 72 h.
- 4b) 0.5 eq.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , acetona/metanol, temperatura ambiente, 24 h.

**Esquema 5.1.** Ruta de síntesis de las sales dicetonilpiridinio

Para ello, en primer lugar, se sintetizaron las especies de tipo cloruro de dicetonilpiridinio, a través del procedimiento descrito en la literatura<sup>42</sup>, que son utilizadas como precursores. El proceso sintético para la obtención de éstos consta de tres etapas: 1) Reacción de síntesis de Williamson para la obtención de los compuestos de tipo 4- $n$ -alquiloxiacetofenona a partir de 4-hidroxiacetofenona y del correspondiente bromuro de  $n$ -alquilo. 2) Reacción de condensación de Claisen entre la correspondiente 4- $n$ -alquiloxiacetofenona y 2-picolinato de etilo en presencia de hidruro sódico como base. 3)

Protonación de la  $\beta$ -dicetona obtenida con ácido clorhídrico concentrado, para dar lugar a los cloruros de dicetonilpiridinio (esquema 5.1, etapas 1, 2, 3).

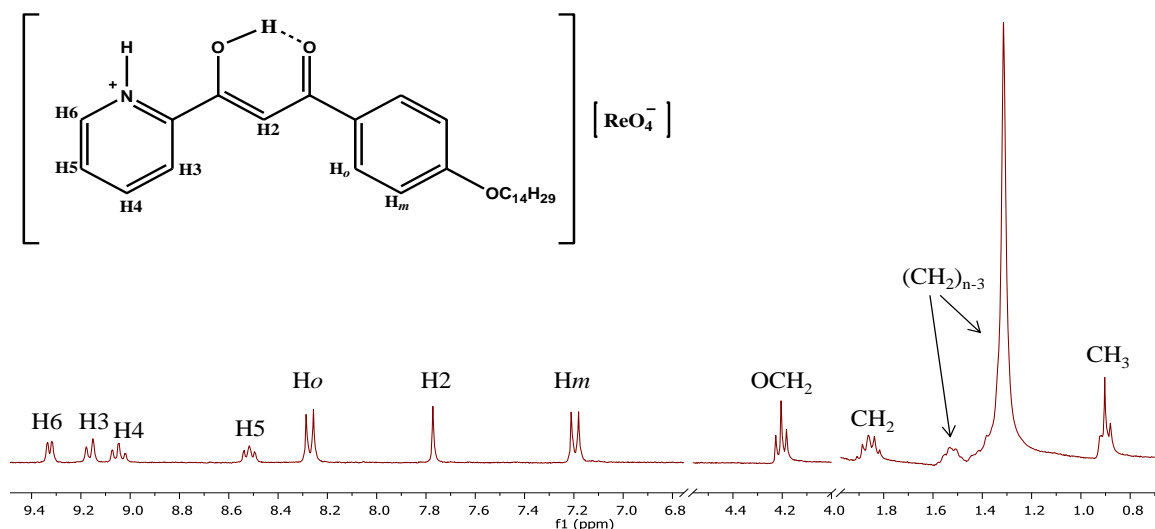
Las sales iónicas de las series I – IV ( $\text{BF}_4\text{-n}$ ,  $\text{ReO}_4\text{-n}$ ,  $\text{OTf-n}$  y  $\text{NO}_3\text{-n}$ ) se prepararon por reacción de metátesis a partir de los cloruros precursores y las correspondientes sales de  $\text{Ag(I)}$ , en función del contraión requerido, en una relación molar 1:1, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , en ausencia de luz y a temperatura ambiente (esquema 5.1, etapa 4a).

Las nuevas especies se aíslan como sólidos amarillos, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos comunes. Todas ellas fueron caracterizadas por análisis elemental y por espectroscopías  $^1\text{H-RMN}$  e IR (apartado 7.2.21, capítulo 7).

Por otro lado, los compuestos de la familia V ( $\text{CuCl}_4\text{-n}$ ) se obtuvieron por reacción entre el correspondiente cloruro de dicetonilpiridinio y  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en proporción estequiométrica 2:1 y a temperatura ambiente (esquema 5.1, etapa 4b). En este caso, la formación de los compuestos  $[\text{HOO}^{\text{R(n)pyH}}]_2[\text{CuCl}_4]$  implica la presencia de dos cationes  $[\text{HOO}^{\text{R(n)pyH}}]^+$  por anión  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Los sólidos verdes aislados, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos, fueron caracterizados por análisis elemental, espectroscopía IR y espectrometría de masas como especies de formulación  $[\text{HOO}^{\text{R(n)pyH}}]_2[\text{CuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (apartado 7.2.22, capítulo 7).

### Espectroscopía $^1\text{H-RMN}$

Los espectros  $^1\text{H-RMN}$  de las nuevas sales iónicas fueron registrados en disolución de  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  a temperatura ambiente, mostrando señales definidas y características de los protones de los distintos grupos incluidos en los compuestos. En la figura 5.2 se muestra el espectro del compuesto  $\text{ReO}_4\text{-14}$  como ejemplo representativo.



**Figura 5.2.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la especie  $\text{ReO}_4^-$ -14 (**94**) en disolución de  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  a temperatura ambiente

En general, se pueden distinguir las señales que corresponden al grupo piridilo, al *core* de la  $\beta$ -dicetona y al sustituyente alquiloxifenil (figura 5.2).

La tabla 5.2 recopila los valores de los desplazamientos químicos y su asignación para un ejemplo ( $n = 14$ ) de cada una de las familias.

**Tabla 5.2.** Señales  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos de tipo  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}][\text{A}]^{\text{a}}$

Compuesto	H6	H3	H4	H5	H2	Ho	Hm	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>Cl-14</b> <sup>b</sup>	8.99d <sup>3</sup> J=4.5	8.56m	8.01m	8.48s	8.39d <sup>3</sup> J=8.8	7.03d <sup>3</sup> J=8.8	4.04t <sup>3</sup> J=6.5	1.81m	1.26a	0.88t <sup>3</sup> J=6.8	
<b>BF<sub>4</sub>-14 (90)</b>	9.22d <sup>3</sup> J=5.6	9.03d <sup>3</sup> J=8.1	8.90t <sup>3</sup> J=7.8	8.39t <sup>3</sup> J=6.8	7.71s	8.22d <sup>3</sup> J=8.9	7.14d <sup>3</sup> J=9.0	4.16t <sup>3</sup> J=6.5	1.83m	1.24a	0.83t <sup>3</sup> J=6.4
<b>ReO<sub>4</sub>-14 (94)</b>	9.28d <sup>3</sup> J=5.6	9.10d <sup>3</sup> J=8.1	8.98t <sup>3</sup> J=7.8	8.45t <sup>3</sup> J=6.7	7.73s	8.23d <sup>3</sup> J=8.4	7.16d <sup>3</sup> J=8.4	4.17t <sup>3</sup> J=6.5	1.83m	1.28a	0.87t <sup>3</sup> J=6.4
<b>OTf-14 (98)</b>	9.25d <sup>3</sup> J=5.5	9.10m	8.95m	8.43m	7.67s	8.16d <sup>3</sup> J=8.8	7.15d <sup>3</sup> J=8.9	4.05t <sup>3</sup> J=6.5	1.80m	1.35a	0.86t <sup>3</sup> J=6.5
<b>NO<sub>3</sub>-14 (102)</b>	8.76d <sup>3</sup> J=5.8	8.17d <sup>3</sup> J=7.8	8.05m	7.63m	7.60s	8.09d <sup>3</sup> J=8.9	7.12d <sup>3</sup> J=8.9	4.10t <sup>3</sup> J=6.5	1.79m	1.35a	0.83t <sup>3</sup> J=6.2

<sup>a</sup>  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz, s: singlete, d: doblete, t: triplete, m: multiplete, a: ancha

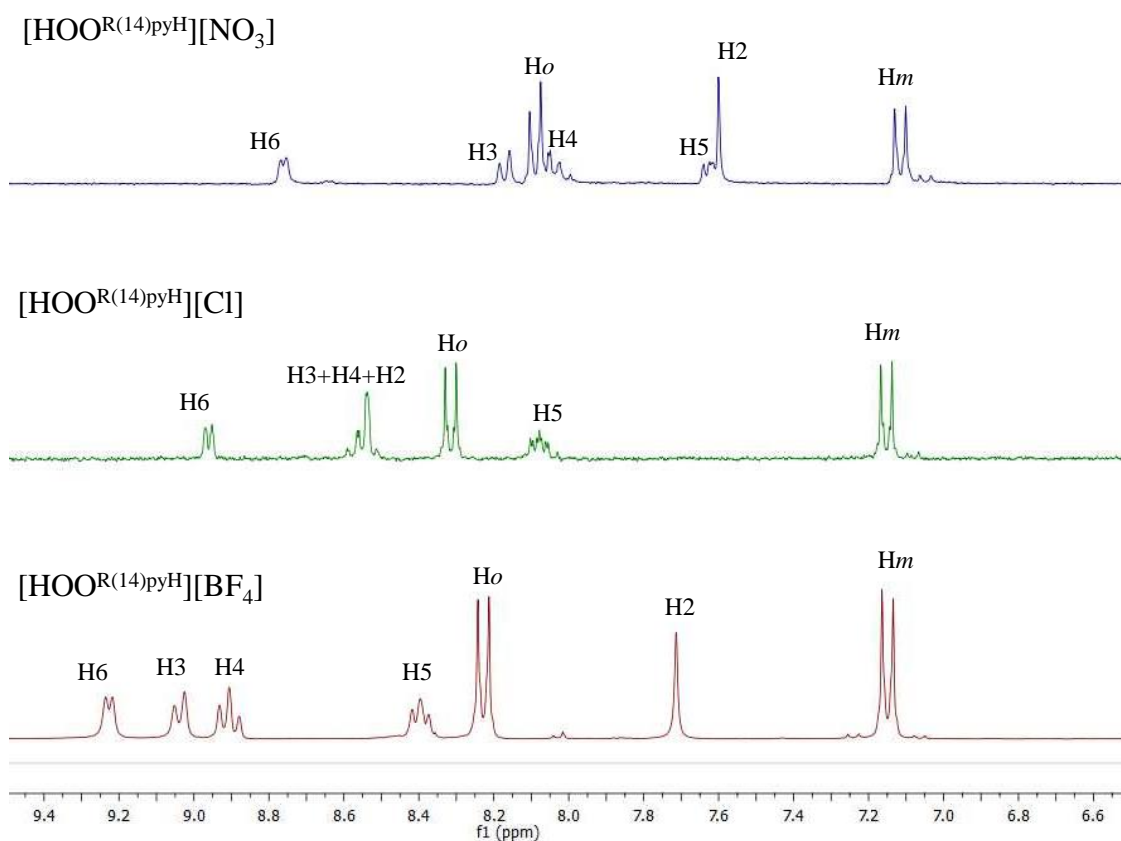
<sup>b</sup> Ref. 42

La existencia de la forma enólica en el catión dicetonilpiridinio se confirma por la presencia de un singlete a  $\sim 7.70$  ppm asignado al átomo H2 del *core* (figura 5.2), que se encuentra a campos más altos respecto a los precursores. Contrariamente no se muestran señales que indiquen la presencia de la forma correspondiente al tautómero cetónico.

En relación al grupo piridilo, se distinguen dos tendencias respecto de los cloruros precursores en función de la naturaleza del anión. Así, para las sales  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  o  $\text{OTf}^-$ , los protones de este tipo se desapantallan sin apreciar diferencias sustanciales entre ellas. El efecto contrario se observa en los nitratoderivados, para los que estas señales aparecen más apantalladas respecto a los cloruros de partida.

La figura 5.3 recoge la región aromática de los derivados  $\text{NO}_3^-$ -14,  $\text{Cl}^-$ -14 y  $\text{BF}_4^-$ -14 con el fin de ilustrar estos efectos por el cambio de anión de las distintas sales iónicas, teniendo en cuenta que el compuesto de partida es el cloroderivado. El tamaño y forma del anión parece ser la razón de este diferente comportamiento. Los aniones  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{OTf}^-$ , deben favorecer la presencia de interacciones probablemente por enlace de hidrógeno con el grupo  $\text{NH}$  piridínico lo que produciría el desapantallamiento observado. Este resultado podría relacionarse con la diferente geometría del anión en las estructuras de las sales.

Sin embargo, los desplazamientos químicos de los grupos alquioxifenil no se ven afectados por la diferente naturaleza del anión



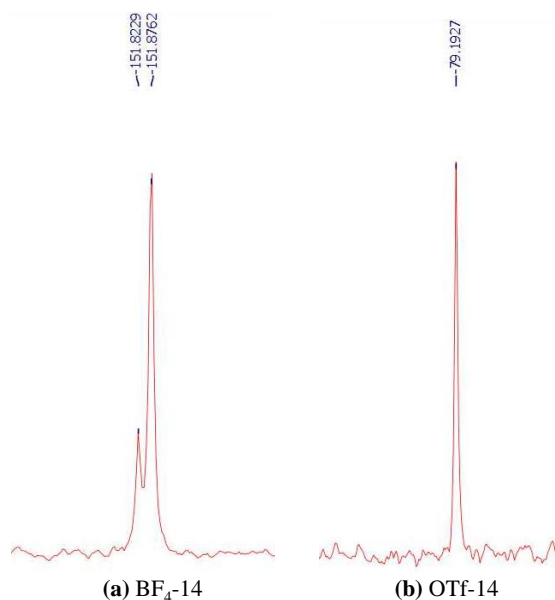
**Figura 5.3.** Ampliación de la región aromática de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos  $\text{NO}_3^-$ -14 (104),  $\text{Cl}^-$ -14 y  $\text{BF}_4^-$ -14 (90)

## Espectroscopía $^{19}\text{F}$ -RMN

Con el fin de obtener mayor información sobre las especies iónicas que contienen aniones fluorados, se registraron espectros de  $^{19}\text{F}$ -RMN de las sales  $\text{BF}_4\text{-n}$  y  $\text{OTf-n}$  en disolución de acetona deuterada a temperatura ambiente. En todos los casos se observan las señales características de los aniones presentes y los valores de desplazamiento químico encontrados se encuentran en las regiones esperadas<sup>43,44</sup>.

Se destaca, para los compuestos  $\text{BF}_4\text{-n}$ , la presencia de una señal que consta de dos líneas muy cercanas correspondientes a los dos isótopos de boro,  $^{10}\text{B}$  y  $^{11}\text{B}$ , cuya relación de intensidades 1:4 está de acuerdo con la abundancia natural de ambos<sup>45</sup> (figura 5.4a).

Por otra parte, los espectros de las especies  $\text{OTf-n}$ , muestran una única señal en torno a -79 ppm que indica la equivalencia de todos los átomos de flúor en el contraión (figura 5.4b).



**Figura 5.4.** Espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN a temperatura ambiente de  $\text{BF}_4\text{-14}$  (**90**) (a) y  $\text{OTf-14}$  (**98**) (b) en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

## Espectroscopía IR

Los espectros IR de las sales de dicetonilpiridinio fueron registrados en estado sólido en la región de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ . En ellos se observan las bandas correspondientes a los diferentes grupos existentes en el catión así como las de los aniones. En las tablas 5.3 y 5.4 se recogen los valores de las principales vibraciones y su asignación para un ejemplo representativo de cada familia, manteniendo constante la longitud de la cadena alquílica del catión.

**Tabla 5.3.** Principales bandas IR pertenecientes al catión en las sales de tipo  $[\text{HOO}^{\text{R(n)pyH}}]_x[\text{A}]$ 

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu$ (NH)	$\nu$ (CC + CO)		$\gamma$ (CH)	
<b>BF<sub>4</sub>-12 (89)</b>	3268 d	1584 f	1536 f	1514 f	777mf
<b>ReO<sub>4</sub>-12 (93)</b>	3087 d	1584 f	1535 f	1510 f	780mf
<b>OTf-12 (97)</b>	3100 d		1603 f,a		785f
<b>NO<sub>3</sub>-12 (101)</b>	3105 d	1583 f	1541 f	1511 f	786f
<b>CuCl<sub>4</sub>-12 (105)</b>	3076 d		1600 f		783mf

mf: muy fuerte, f: fuerte, d: débil, a: ancha

En todos los casos es remarcable la presencia de una banda a  $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\nu(\text{NH})$  del catión.

Destacan también las vibraciones  $\nu(\text{CC})$  y  $\nu(\text{CO})$ , que aparecen en el rango  $1510 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , y se encuentran solapadas en ocasiones en una única banda. Estas vibraciones no se modifican respecto a los cloruros precursores ( $\text{Cl-n}$ ) y su anchura y/o estructuración se pueden asociar a la diferencia estructural del anión. La banda  $\gamma(\text{CH})$  se observa como una banda fuerte a  $\sim 785 \text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, las bandas de vibración correspondientes a los contraiones de cada familia aparecen en la región característica de sales iónicas convencionales<sup>46</sup> (tabla 5.4), lo que confirma su presencia como iones no coordinados. De forma particular, las bandas observadas a aproximadamente  $1400$ ,  $1070$  y  $910 \text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones  $\nu(\text{NO})$ ,  $\nu(\text{BF})$  y  $\nu(\text{ReO})$  de los aniones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{ReO}_4^-$ , respectivamente. Además, la presencia del anión OTf fue confirmada a través de las dos bandas a aproximadamente  $1250$  y  $1030 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .

Por otra parte, no se observan variaciones significativas entre compuestos de la misma familia al modificar la longitud de la cadena alquílica.

**Tabla 5.4.** Principales bandas IR de los contraiones de las sales de tipo  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}]_x[\text{A}]$

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu(\text{BF})$	$\nu(\text{ReO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$	$\nu(\text{NO})$
<b>BF<sub>4</sub>-12 (89)</b>	1073f	-	-	-	-
<b>ReO<sub>4</sub>-12 (93)</b>	-	910f	-	-	-
<b>OTf-12 (197)</b>	-	-	1256f	1032f	-
<b>NO<sub>3</sub>-12 (101)</b>	-	-	-	-	1398f

f:fuerte

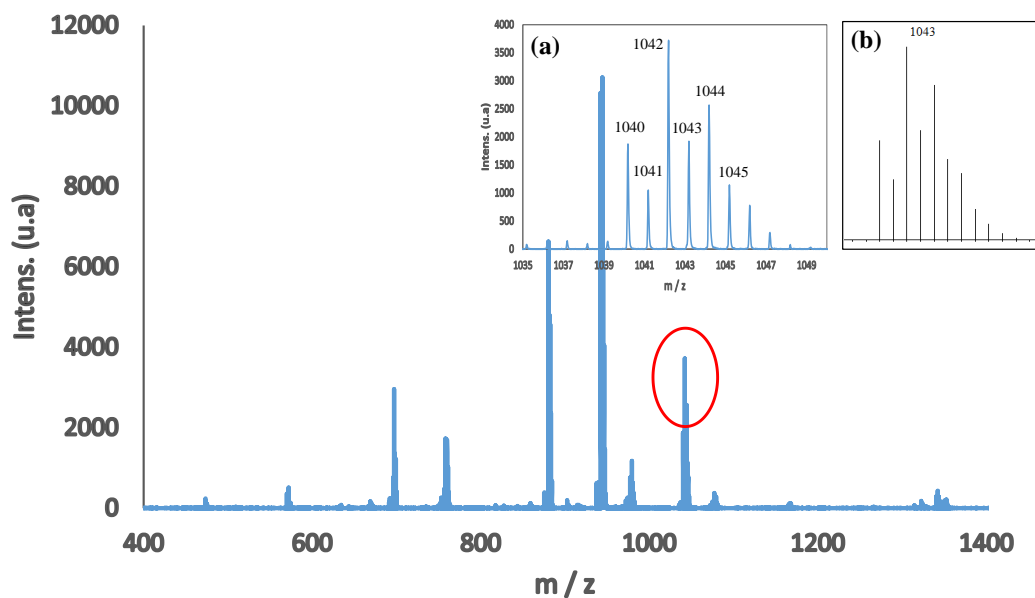
### Espectrometría de masas MALDI-TOF

La dificultad para caracterizar los compuestos de la familia  $\text{CuCl}_4\text{-n}$  por  $^1\text{H-RMN}$ , debido al carácter paramagnético del  $\text{Cu(II)}$ , determinó ampliar los estudios de identificación para lo que se utilizó espectrometría de masas.

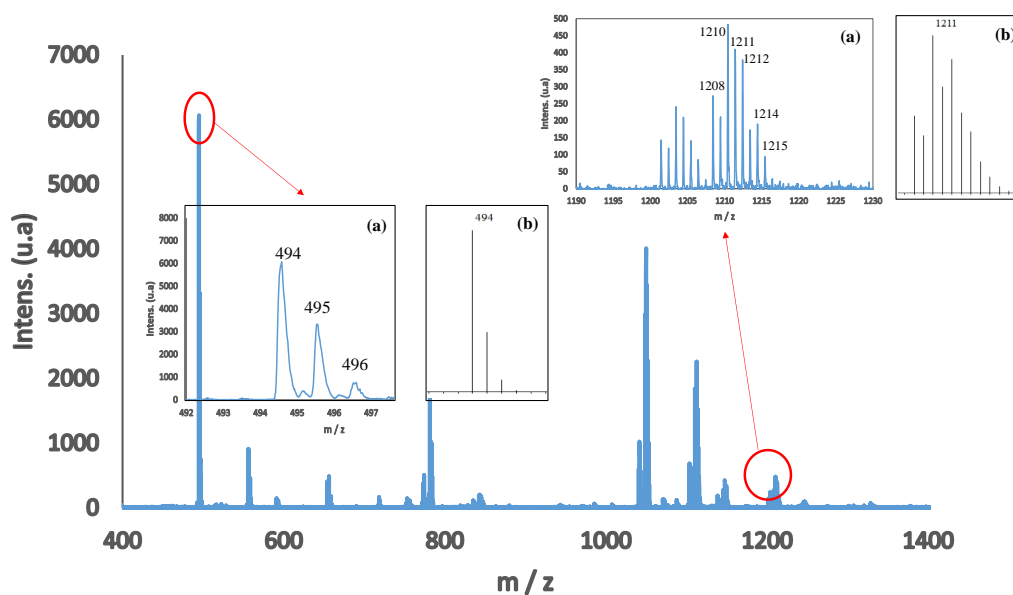
En particular, se registraron los espectros de los compuestos  $\text{CuCl}_4\text{-12}$  y  $\text{CuCl}_4\text{-18}$  mediante la técnica MALDI-TOF utilizando ditranol como matriz. En el espectro de la sal iónica  $\text{CuCl}_4\text{-12}$ , se observa un pico a  $m/z$  1042 asociado al fragmento  $[(\text{HOO}^{\text{R}(12)\text{pyH}})_2(\text{CuCl}_4)(\text{H}_2\text{O})]^+$  y que corresponde al ion molecular  $\text{M}^+$  (figura 5.5).

En el caso del derivado  $\text{CuCl}_4\text{-18}$ , el espectro muestra el pico a  $m/z$  1210 del ion molecular  $\text{M}^+$  asociado a fragmento  $[(\text{HOO}^{\text{R}(18)\text{pyH}})_2(\text{CuCl}_4)(\text{H}_2\text{O})]^+$ . Adicionalmente se observan otros picos relacionados con las fragmentaciones del compuesto entre las que se distingue el pico asociado al catión  $[\text{HOO}^{\text{R}(18)\text{pyH}}]^+$  a  $m/z$  495 (figura 5.6).

En ambos casos, los resultados son consistentes con los datos obtenidos de análisis elemental y evidencian la relación catión/anión 2:1 necesaria para la neutralización de las cargas.



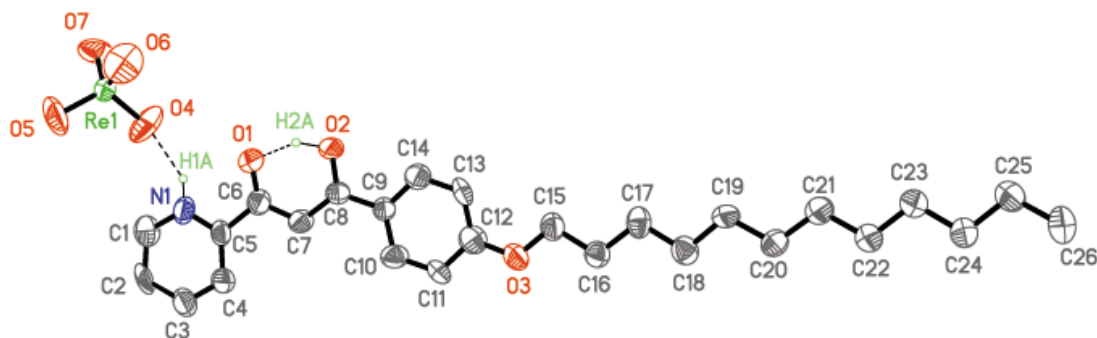
**Figura 5.5.** Espectro de masas obtenido para el compuesto  $\text{CuCl}_4\text{-12}$  (**105**). Los *insets* muestran la distribución isotópica experimental del pico correspondiente al ion molecular (a) y la teórica (b)



**Figura 5.6.** Espectro de masas obtenido para el compuesto  $\text{CuCl}_4\text{-18}$  (**106**). Los *insets* muestran la distribución isotópica experimental (a) y teórica (b) de los picos asignados

### 5.3 Estructura cristalina del compuesto $[\text{HOO}^{\text{R}(12)\text{pyH}}][\text{ReO}_4]$ (**ReO<sub>4</sub>-12**) (93)

Se lograron cristales adecuados del compuesto  $\text{ReO}_4\text{-12}$  por evaporación lenta de una mezcla de diclorometano/acetonitrilo. La estructura molecular se representa en la figura 5.7 y la tabla 5.5 recoge las distancias y ángulos de enlace representativas. El compuesto cristalizó en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ .



**Figura 5.7.** Representación ORTEP del compuesto  $\text{ReO}_4\text{-12}$  (**93**) al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrogeno, excepto H1Ay H2A, han sido omitidos para mayor claridad

La unidad asimétrica contiene un catión  $[\text{HOO}^{\text{R}(12)\text{pyH}}]^+$  y un anión  $\text{ReO}_4^-$ . Cada catión se encuentra unido a su anión por enlace de hidrógeno entre el N1 de la piridina y el O4 del perrenato (tabla 5.6). El *core* del catión es prácticamente plano, como se puede deducir de los valores de los ángulos diedros entre el plano de la dicetona y los anillos fenilo y piridina (valores entre  $2.8(1)$  y  $3.9(1)^\circ$ ). Además, la cadena alquílica se sitúa prácticamente en el mismo plano que el *core* del catión (los ángulos entre la normal al plano del anillo bencénico y la línea definida por los átomos O3-C26 es  $\sim 85^\circ$ ).

**Tabla 5.5.** Distancias (Å) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) seleccionados para el compuesto  $\text{ReO}_4\text{-12}$

C(1)–N(1)	1.34(2)	N(1)–C(1)–C(2)	120(2)
C(1)–C(2)	1.41(3)	C(3)–C(2)–C(1)	117(2)
C(2)–C(3)	1.39(3)	C(2)–C(3)–C(4)	121(2)
C(3)–C(4)	1.41(3)	C(3)–C(4)–C(5)	116(2)
C(4)–C(5)	1.40(2)	N(1)–C(5)–C(4)	123(2)
C(5)–N(1)	1.29(2)	N(1)–C(5)–C(6)	112(3)
C(5)–C(6)	1.51(3)	C(4)–C(5)–C(6)	125(2)
C(6)–O(1)	1.22(2)	O(1)–C(6)–C(7)	123(3)
C(6)–C(7)	1.39(2)	O(1)–C(6)–C(5)	117(3)
C(7)–C(8)	1.43(2)	C(7)–C(6)–C(5)	120(3)
C(8)–O(2)	1.30(2)	C(6)–C(7)–C(8)	121(3)
C(8)–C(9)	1.46(2)	O(2)–C(8)–C(7)	118(3)
O–Re(media)	1.645(2)	O(2)–C(8)–C(9)	116(3)
		C(7)–C(8)–C(9)	126(3)

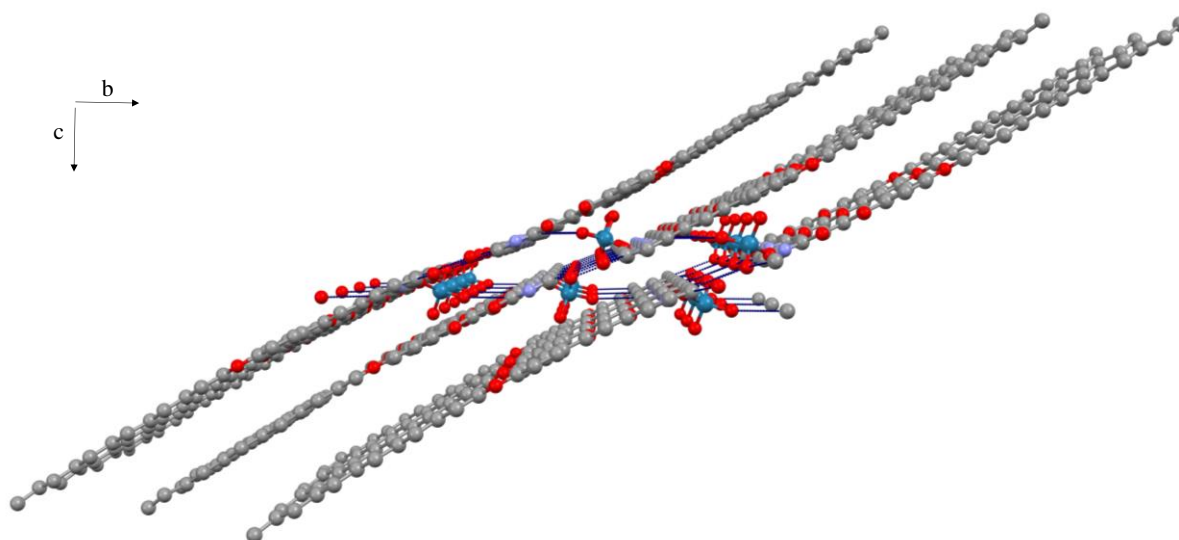
**Tabla 5.6.** Geometría de los enlaces de hidrógeno intramoleculares (distancias en Å y ángulos en grados)

D-H ... A	d(D-H)	d(H ... A)	d(D ... A)	<(D-H...A)
N1-H1A ... O4	0.930	1.929	2.749(2)	145.9
C2-H2 ... O7 <sup>1</sup>	0.930	2.560	3.218(2)	128.1
C1-H1 ... O7 <sup>2</sup>	0.930	2.617	3.330(2)	133.8
C4-H4 ... O5 <sup>3</sup>	0.930	2.461	3.272(2)	145.8

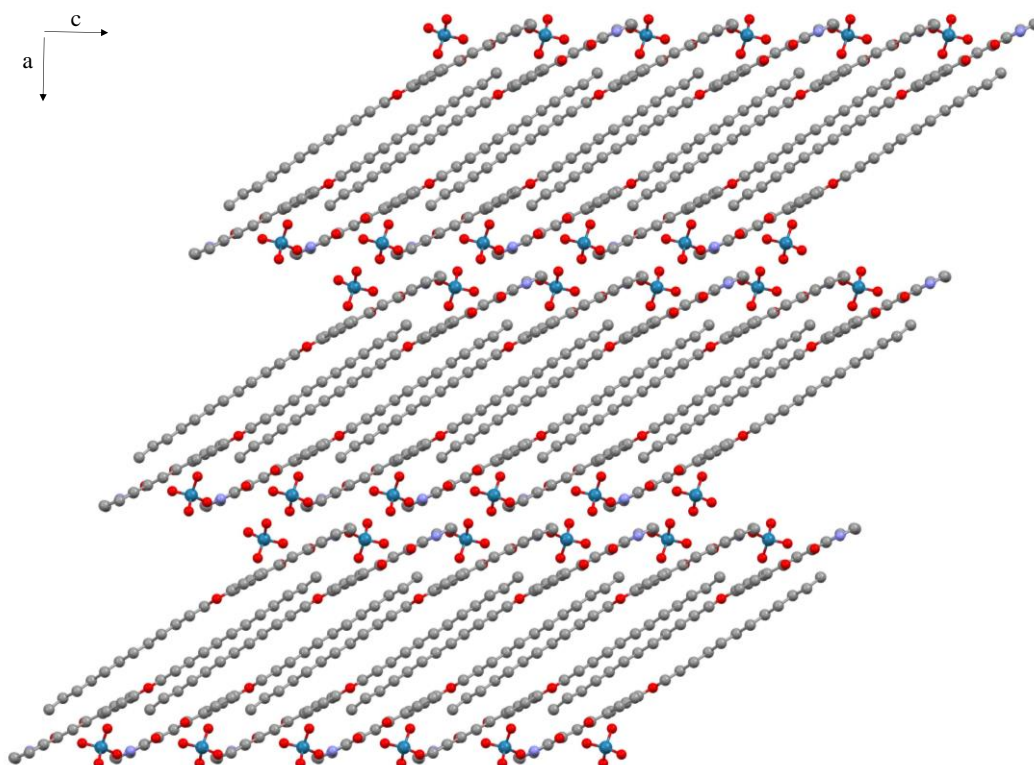
Operaciones de simetría: <sup>1</sup>  $x, y - 1, z$ ; <sup>2</sup>  $-x, -y + 1, -z + 2$ ; <sup>3</sup>  $x, -y + 1/2, z - 1/2$ .

A nivel supramolecular, el empaquetamiento puede ser descrito como una distribución en capas, con cadenas interpenetradas, generada por débiles enlaces de hidrógeno C-H...O entre los aniones  $\text{ReO}_4^-$  y los cationes vecinos (figura 5.8). Teniendo en cuenta la inclinación de las cadenas alquílicas con respecto a la capa normal, se puede estimar que el espesor de capa es de  $\sim 17$  Å.

El empaquetamiento puede ser por tanto descrito como una red de cationes y aniones organizados de forma lamelar, donde cada capa muestra regiones hidrofóbicas e hidrofílicas alternadas a lo largo de una dirección del cristal con un alto grado de interpenetración (tabla 5.6; figura 5.9).



**Figura 5.8.** Vista del empaquetamiento en el plano  $bc$  que muestra la distribución de capas generada por los enlaces de hidrógeno C-H...O



**Figura 5.9.** Vista del empaquetamiento en el plano *ac*. Distribución de las capas que muestra la interpenetración de las cadenas

#### 5.4 Estudio térmico y determinación del comportamiento cristal-líquido de las sales iónicas $[\text{HOO}^{\text{R(n)pyH}}]_x[\text{A}] (\text{A-n})$

El comportamiento térmico de las nuevas especies fue estudiado por microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y, en algunos compuestos prototipo, por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable. Las temperaturas de transición de fase y sus correspondientes entalpías se recogen en la tabla 5.7.

En primer lugar se señala el rico polimorfismo cristalino observado en gran parte de las familias estudiadas con excepción de las especies  $\text{NO}_3\text{-n}$ .

Por otra parte, el hecho más destacado procede del evidente comportamiento líquido-cristalino enantiotrópico que todos los compuestos exhibieron, en un rango de temperatura que fue dependiente del contraión y de la longitud de la cadena alquílica.

Tabla 5.7. Transiciones de fase y entalpías de todos los compuestos

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> /°C	ΔH/kJmol <sup>-1</sup>	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> /°C	ΔH/kJmol <sup>-1</sup>
<b>BF<sub>4</sub>-12</b>	Cr→Cr'	99	2.0	<b>OTf-12</b>	Cr→Cr'	81	14.5
	Cr'→SmA	132	25.0		Cr'→Cr''	98	2.2
	SmA→Iso	163 <sup>c,e</sup>	–		Cr''→SmA→Iso	165	18.7 <sup>d</sup>
<b>BF<sub>4</sub>-14</b>	Cr→Cr'	72	14.1	<b>OTf-14</b>	Iso→SmA→Cr'	142	-19.3 <sup>d</sup>
	Cr'→Cr''	106	11.9		Cr'→Cr	95	-1.8
	Cr''→SmA	136	26.4		Cr→Cr'	116	8.8
	SmA→Iso	170 <sup>c,e</sup>	–	Cr'→SmA→Iso	169	21.6 <sup>d</sup>	
<b>BF<sub>4</sub>-16</b>	Cr→Cr'	83	10.2	<b>OTf-16</b>	Iso→SmA	156	-1.0
	Cr'→SmA	137	35.7		SmA→Cr'	142	-19.5
	SmA→Iso	176 <sup>c</sup>	–		Cr'→Cr	112	-7.0
<b>BF<sub>4</sub>-18</b>	Cr→Cr'	85	55.0 <sup>d</sup>	<b>OTf-18</b>	Cr→Cr'	79	1.5
	Cr'→Cr''	117			Cr'→Cr''	117	14.1
	Cr''→SmA	133			Cr''→SmA	155	14.1
	SmA→Iso	175 <sup>c,e</sup>	–		SmA→Iso	173	0.2
<b>ReO<sub>4</sub>-12</b>	Cr→Cr'	106	13.5	<b>NO<sub>3</sub>-12</b>	Iso→SmA	170	-0.8
	Cr'→Cr''	114	7.9		SmA→Cr'	129	-15.7
	Cr''→SmA	138	17.7		Cr'→Cr	110	-11.4
	SmA→Iso	173 <sup>e</sup>	1.6		Cr→Cr'	84	5.0
<b>ReO<sub>4</sub>-14</b>	Cr→Cr'	105	26.2 <sup>d</sup>	<b>NO<sub>3</sub>-14</b>	Cr'→Cr''	116	13.4
	Cr'→Cr''	116			Cr''→SmA	150	11.2
	Cr''→SmA	133			34.7	SmA→Iso	192
	SmA→Iso	186 <sup>e</sup>	0.5		Iso→SmA	166	-0.5
<b>ReO<sub>4</sub>-16</b>	Cr→Cr'	111	29.6	<b>NO<sub>3</sub>-16</b>	SmA→Cr	111	-27.0
	Cr'→SmA	135	18.2		Cr→SmA	124	41.6 <sup>d,e</sup>
	SmA→Iso	178 <sup>e</sup>	0.8	SmA→Iso	132		
<b>ReO<sub>4</sub>-18</b>	Cr→Cr'	77	2.8	<b>NO<sub>3</sub>-18</b>	Cr→SmA→Iso	135	50.1 <sup>d,e</sup>
	Cr'→Cr''	107	22.4	<b>CuCl<sub>4</sub>-12</b>	Cr→SmC	110	32.8
	Cr''→SmA	127	5.4		SmC→Iso	185	54.6 <sup>e</sup>
	SmA→Iso	182 <sup>e</sup>	0.2	<b>CuCl<sub>4</sub>-18</b>	Cr→Cr'	79	73.1 <sup>d</sup>
			Cr'→SmC		92		
			SmC→Cr''		108	-34.2	
			Cr''→SmC		174	42.9	
			SmC→Iso		199	45.7 <sup>e</sup>	

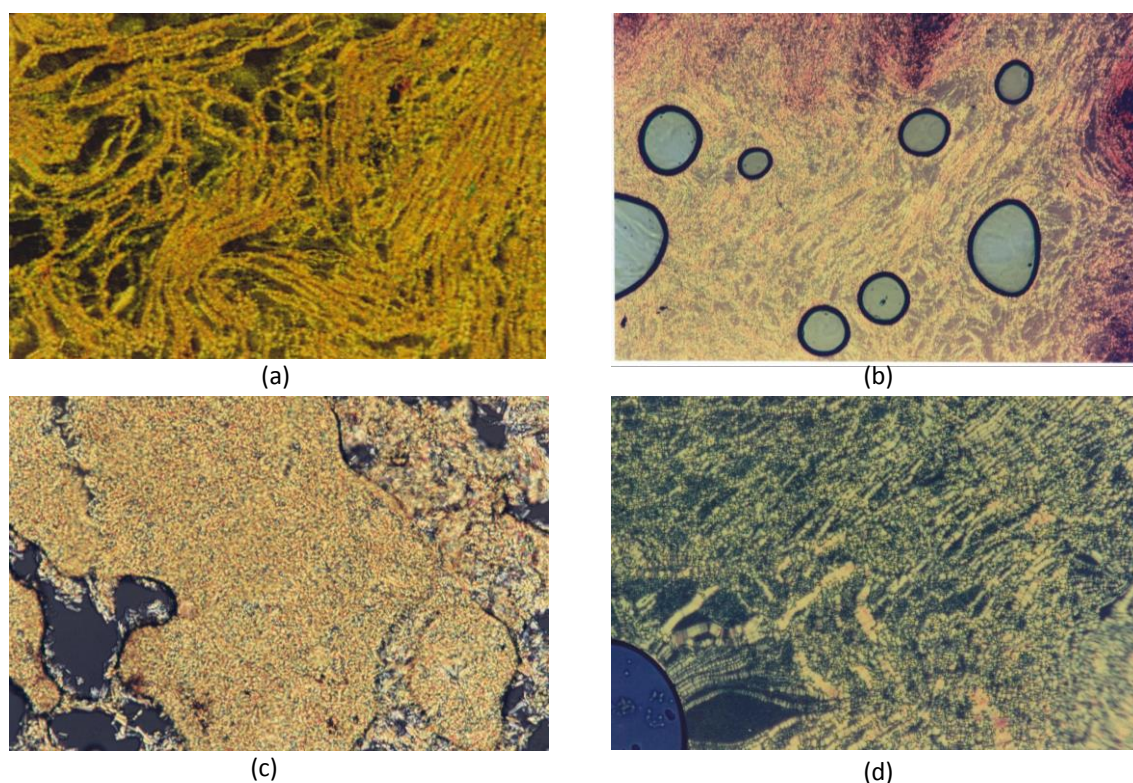
<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'' = fases sólidas, SmA = mesofase sméctica A, SmC = mesofase esméctica C, Iso = líquido isotrópico;

<sup>b</sup> Temperatura determinada por DSC (onset); <sup>c</sup> Temperatura determinada por MOP; <sup>d</sup> Procesos solapados;

<sup>e</sup> Descomposición cerca de la temperatura de clearing

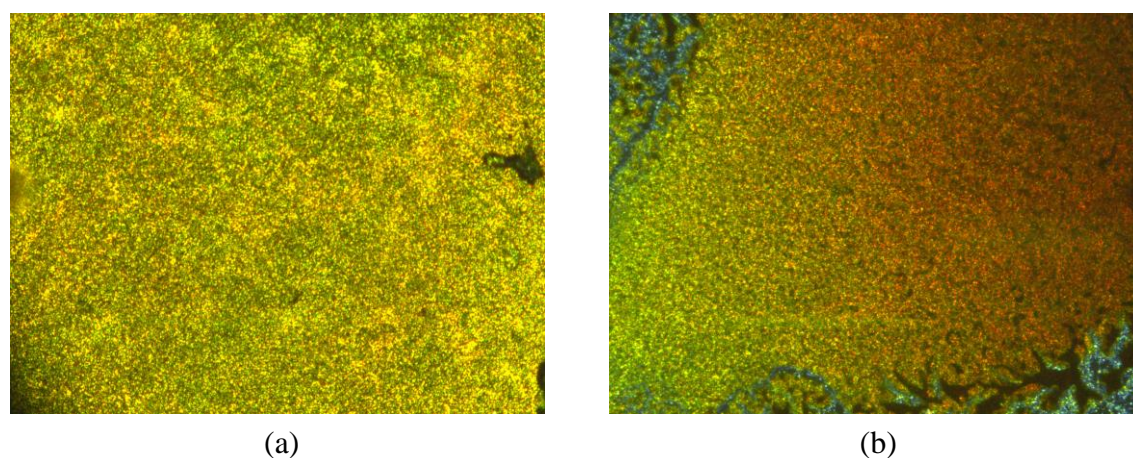
## MOP

De acuerdo con las observaciones realizadas en el MOP, las mesofases de los compuestos de las familias BF<sub>4</sub>-n, ReO<sub>4</sub>-n, OTf-n y NO<sub>3</sub>-n, fueron identificadas como SmA en base a la aparición de estelas oleaginosas, características de este tipo de mesofases. En la figura 5.10 se muestra las texturas observadas en un ejemplo representativo de cada familia.



**Figura 5.10.** Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases SmA de los compuestos: (a)  $\text{BF}_4\text{-12}$  (**89**) a  $114\text{ }^\circ\text{C}$  en el enfriamiento; (b)  $\text{ReO}_4\text{-12}$  (**93**) a  $104\text{ }^\circ\text{C}$  en el enfriamiento; (c)  $\text{NO}_3\text{-14}$  (**102**) a  $121\text{ }^\circ\text{C}$  en el calentamiento; (d)  $\text{OTf-14}$  (**98**) a  $148\text{ }^\circ\text{C}$  en el enfriamiento

Sin embargo, las mesofases de los compuestos  $\text{CuCl}_4\text{-12}$  y  $\text{CuCl}_4\text{-18}$ , presentaron texturas “arenosas” tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Estas fueron asociadas a la presencia de mesofases de tipo SmC (figura 5.11), sin que se observara ninguna otra textura característica de una mesofase SmA (estelas, *bâtonnets*...), lo que permitió desestimar su existencia. Además, la gran fluidez mostrada por la mesofase también permite eliminar su asignación como la correspondiente a una mesofase más ordenada.



**Figura 5.11.** Micrografías bajo luz polarizada mostrando mesofases SmC de los compuestos: (a)  $\text{CuCl}_4\text{-18}$  (**106**) a  $111\text{ }^\circ\text{C}$  en el enfriamiento; (b)  $\text{CuCl}_4\text{-12}$  (**105**) a  $158\text{ }^\circ\text{C}$  en el calentamiento

Como contrapunto al comportamiento mesomórfico hay que indicar que todos los compuestos, a excepción de los derivados de OTf-n, presentaron descomposición a temperaturas cercanas al *clearing*. Por ese motivo, para lograr la observación de las mesofases en el enfriamiento, se acudió estratégicamente a utilizar un procedimiento diferente al convencional. En primer lugar se calentó la pletina calefactora hasta una temperatura cercana al *clearing* y en este punto se introdujo la muestra para, inmediatamente después, enfriar. De este modo, se evitó una extensa descomposición de los compuestos, lo que permitió observar la mesofase formada durante el enfriamiento.

## DSC

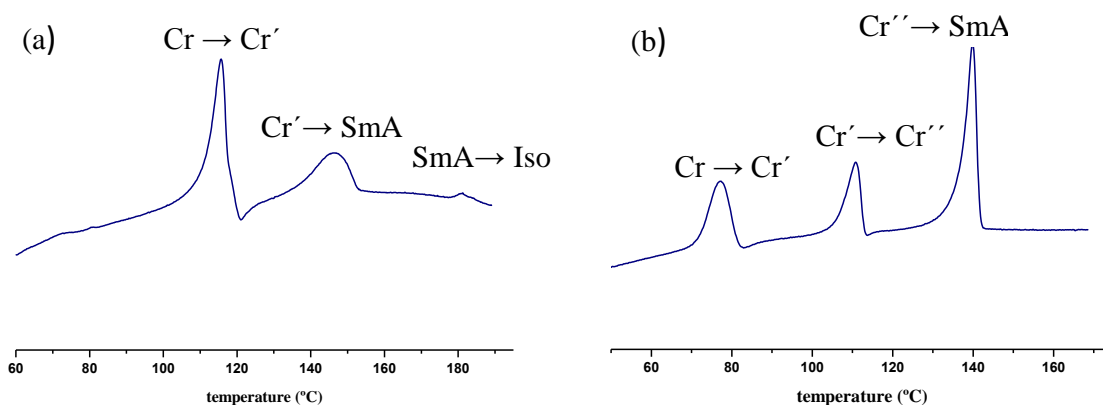
El estudio del comportamiento térmico se completó a través del registro de los termogramas de DSC en sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento entre temperatura ambiente y la temperatura de *clearing*.

El análisis de las sales iónicas por DSC mostró las típicas transiciones de fase sólido-mesofase-isótropo (Cr – SmA – I) con valores de entalpía altos para la transición Cr – SmA pero muy pequeños para el proceso SmA – I, indicando una mesofase altamente desordenada. En algunos casos, estos procesos aparecen solapados, por lo que las entalpías dadas corresponden al conjunto de transiciones que abarca el pico observado.

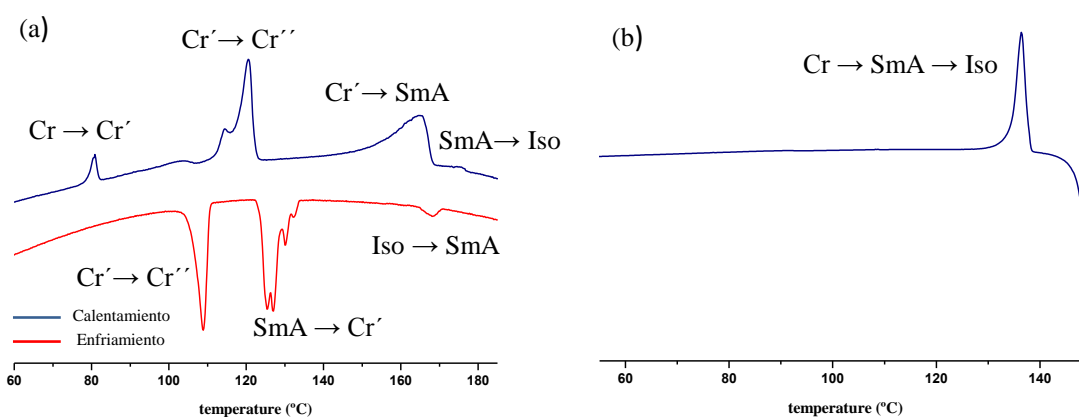
Se observa también para algunos compuestos que aparecen picos antes de la fusión, los cuales se relacionan con transiciones sólido-sólido.

De acuerdo con las mencionadas observaciones por MOP, en general se produce una descomposición parcial de los compuestos antes de llegar al líquido isótropo que impide detectar los procesos correspondientes a la formación de la mesofase en el enfriamiento.

Las figuras 5.12 y 5.13 muestran los termogramas de DSC de un ejemplo representativo de cada familia.



**Figura 5.12.** Termogramas de DSC de los compuestos: (a)  $\text{ReO}_4\text{-16}$  y (b)  $\text{BF}_4\text{-14}$



**Figura 5.13.** Termogramas de DSC de los compuestos: (a)  $\text{OTf-16}$  y (b)  $\text{NO}_3\text{-16}$

Se recoge a continuación una descriptiva más pormenorizada del comportamiento de fase de los compuestos de las distintas familias.

Para las sales de  $\text{BF}_4\text{-n}$  no fue posible detectar la transición mesofase-isótropo, posiblemente debido al pequeño valor de la entalpía que implica este proceso, por lo que los datos aportados proceden de las observaciones por MOP (figura 5.12b).

Sin embargo, los termogramas de los derivados de  $\text{ReO}_4\text{-n}$  muestran claramente picos correspondientes a los dos procesos, sólido-mesofase y mesofase-isótropo, además de los debidos a las transiciones sólido-sólido previas (figura 5.12a).

También en los compuestos  $\text{OTf-n}$ , los termogramas de DSC en el calentamiento presentaron antes de la fusión, uno o varios picos asociados a las transiciones sólido-sólido (figura 5.13a). Las correspondientes sólido-mesofase y mesofase-isótropo aparecen solapadas en los compuestos  $\text{OTf-12}$  (**97**) y  $\text{OTf-14}$  (**98**), observando un único pico ancho con un valor de entalpía elevado que implica a ambos procesos. Sin embargo, para los

derivados con mayor longitud de cadena alquílica (16 y 18), si se observan claramente los picos relacionados con los dos procesos. Este comportamiento es reversible y se corresponde también en el ciclo de enfriamiento, lo que es indicativo de la alta estabilidad térmica de los derivados de este contraión.

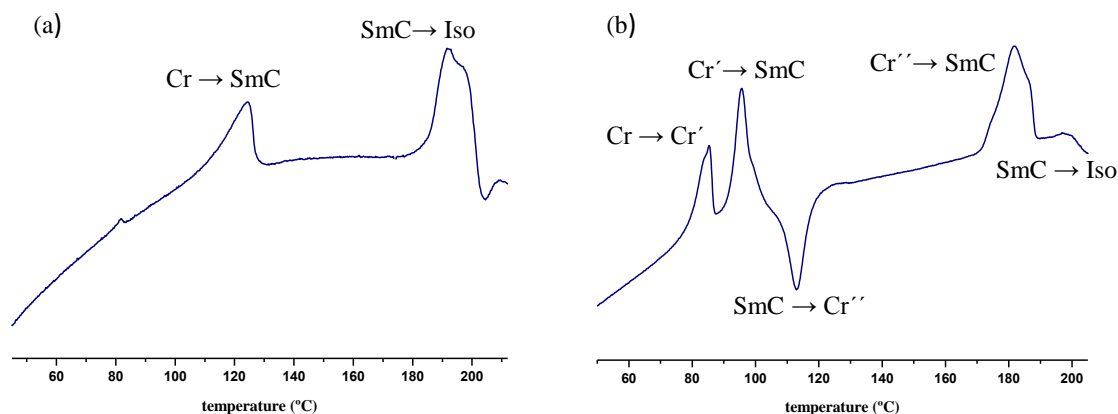
Por otro lado, los derivados de nitrato presentan un singular termograma en el que se muestra un único pico endotérmico ancho que incluye las transiciones sólido-mesofase y mesofase-isótropo, seguido de un intenso pico exotérmico a  $\sim 145$  °C que se relaciona con la descomposición que se produce inmediatamente después del *clearing* (figura 5.13b).

Por último, los termogramas de DSC de los derivados de  $\text{CuCl}_4\text{-n}$  ( $n = 12, 18$ ), confirmaron la formación de la mesofase a temperaturas inferiores a las de las restantes familias (I - IV). Por otra parte, el análisis de los mismos permite observar diferencias importantes entre ellos (figura 5.14).

Así, el termograma del compuesto  $\text{CuCl}_4\text{-12}$  (**105**) (figura 5.14a) presenta dos picos endotérmicos en el calentamiento, asociados a las transiciones sólido-mesofase y mesofase-isótropo con valores de entalpía de 32 y 56 kJ/mol respectivamente, lo que puede indicar que en este caso la mesofase es más ordenada, consistente con su identificación por MOP como SmC. Sin embargo, el elevado valor entálpico del segundo pico es claramente explicado, no solo por la transición al líquido, sino también por la simultánea descomposición que presenta la muestra.

El termograma del compuesto  $\text{CuCl}_4\text{-18}$  (**106**) muestra una variante respecto al del anterior. En este caso, aparece un nuevo pico exotérmico ( $\sim 108$  °C) después de la formación de la mesofase, debido a la cristalización de ésta y en acuerdo con su observación por MOP. Tras la formación de esta fase cristalina aparecen otros dos picos endotérmicos que son relacionados con la formación de una nueva mesofase SmC, y la posterior transición al líquido isótropo (figura 5.14b).

Es de señalar que, análogamente a lo observado en otras sales, se produce una elevada descomposición a temperaturas próximas a la de *clearing*, también observada por MOP, lo que se refleja en el elevado valor de la entalpía del pico en el que está englobada la transición mesofase-isótropo.



**Figura 5.14.** Termogramas de DSC de los compuestos: (a)  $\text{CuCl}_4\text{-12}$  (105) y (b)  $\text{CuCl}_4\text{-18}$  (106)

### Estudio térmico comparativo

La figura 5.15 muestra, a través de diagramas de barras, las temperaturas de transición de fase e intervalos de existencia de la mesofase para los compuestos de cada una de las familias en función de la longitud de la cadena alquílica del catión.

En primer lugar, cabe señalar la diferencia significativa entre las sales  $\text{CuCl}_4\text{-n}$  y las del resto de familias: las primeras exhibieron mesofases SmC, a temperaturas relativamente bajas, mientras que las restantes presentaron mesofases SmA a mayores temperaturas. Las menores temperaturas de fusión ( $\sim 110$  °C) sugieren una menor interacción electrostática en el sólido entre las entidades catiónicas y el anión tetrahalometalato lo que podría ser atribuido a la presencia de dos cationes por anión. Relacionado con este hecho, se han encontrado en la literatura recientes estudios sobre sales iónicas líquido-cristalinas que contienen por entidad dos cationes, unidos entre sí por un conector, y dos aniones y que presentan temperaturas de fusión inferiores que sus análogos con una relación 1:1 catión/anión, lo que conlleva a mejoras en las propiedades mesomórficas<sup>13,27</sup>.

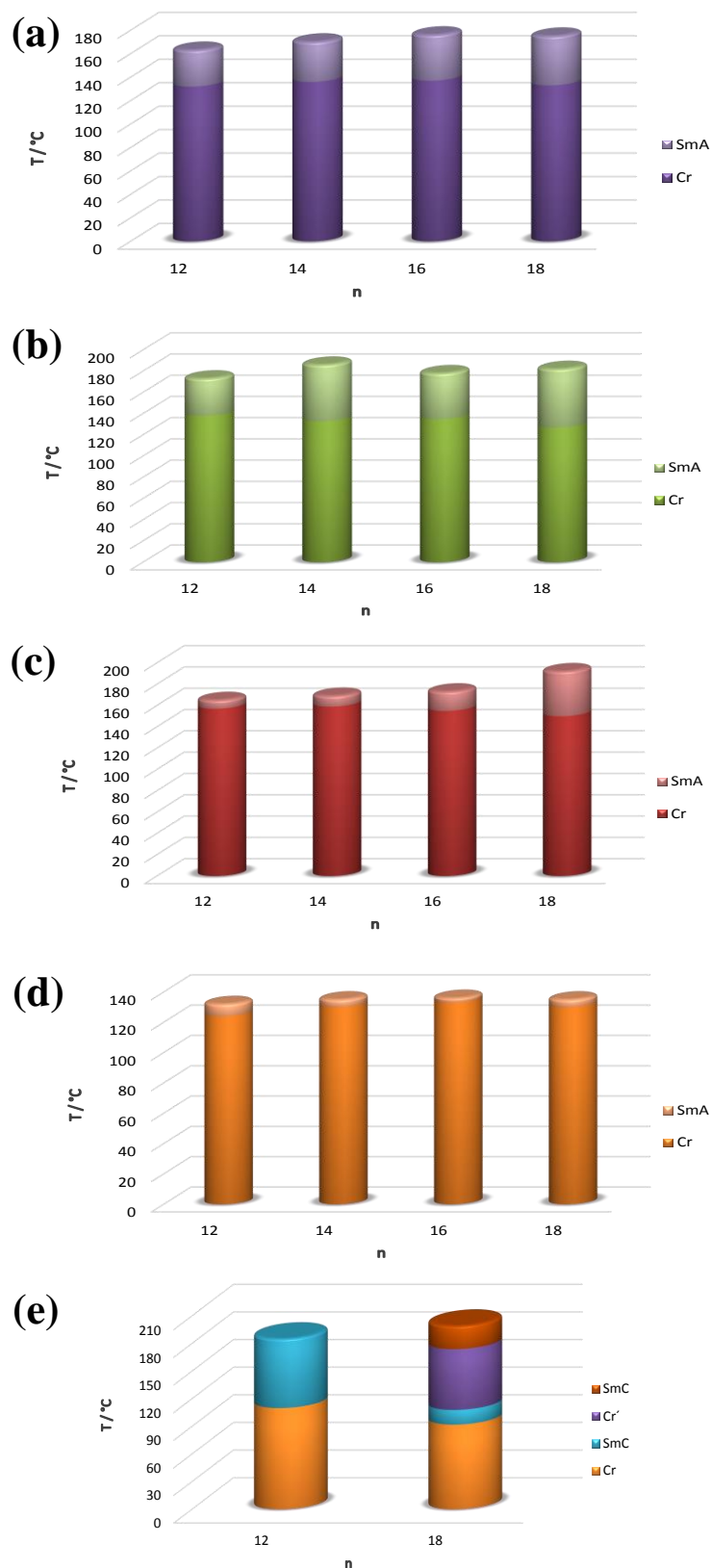
Por otra parte en los derivados de las familias I, II y IV ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) se observa que, en general, las temperaturas de fusión no dependen de la longitud de la cadena, e incluso la influencia del anión es pequeña, mostrando temperaturas de fusión de 130 – 135 °C. Sin embargo, la influencia del anión es claramente visible en los compuestos de la familia de OTf-n que presentan temperaturas de fusión superiores ( $\sim 155$  °C) y disminuyen ligeramente al aumentar la longitud de la cadena.

La geometría y el tamaño del anión parecen ser importantes de forma que los aniones OTf, más extensos y de menor simetría, contribuyen a estabilizar las interacciones en el estado sólido, mostrando por ello temperaturas más altas de fusión.

Por otra parte, las temperaturas de *clearing* no se ven significativamente afectadas por el anión en las familias BF<sub>4</sub>-n, ReO<sub>4</sub>-n y OTf-n (aproximadamente 170 – 180 °C) mostrando, en general, un ligero incremento a medida que aumenta la longitud de la cadena. Los rangos de estabilidad de la mesofase son mayores cuando las sales contienen aniones tetraédricos, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> y ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, que cuando el anión es extenso y de menor simetría, como es el caso del OTf, de lo que se deduce que las interacciones responsables de la organización en la mesofase son más débiles, provocando por tanto rangos de estabilidad menores.

La familia NO<sub>3</sub>-n exhibe temperaturas de *clearing* menores que las del resto de compuestos anteriormente mencionados (~130 °C), lo que, junto con las elevadas temperaturas de fusión, conlleva a un rango de existencia de la mesofase muy estrecho.

Tras el análisis conjunto de estos resultados, se puede establecer que los derivados de ReO<sub>4</sub>-n exhiben las propiedades mesomórficas más óptimas de las sales estudiadas en cuanto a menores temperaturas de fusión y mayor rango de existencia de la mesofase.



**Figura 5.15.** Representación del rango de estabilidad de la fase sólida (Cr) y la mesofase en función de la longitud de la cadena alquílica del catión para los compuestos de cada familia: (a) BF<sub>4</sub>-n, (b) ReO<sub>4</sub>-n, (c) OTf-n, (d) NO<sub>3</sub>-n y (e) CuCl<sub>4</sub>-n

**Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable**

Se realizaron estudios de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable con objeto de confirmar la estructura de las mesofases en compuestos prototipo de las series BF<sub>4</sub>-n, ReO<sub>4</sub>-n, OTf-n, NO<sub>3</sub>-n y CuCl<sub>4</sub>-n. En la tabla 5.8 se recogen los valores obtenidos de los espaciados, índices de Miller y constantes de red.

**Tabla 5.8.** Resultados de difracción de rayos X de los compuestos seleccionados

Compuesto	T <sup>a</sup> /°C	2θ/°	d <sub>obs</sub> <sup>b</sup> /Å	d <sub>cal</sub> <sup>b</sup> /Å	[hkl] <sup>c</sup>	Parámetro de red /Å
BF <sub>4</sub> -16 (91)	130	2.5	34.5	34.5	(001)	c = 34.5
		5.0	17.5	17.3	(002)	
		7.5	11.7	11.5	(003)	
		19	5.2	–	halo	
ReO <sub>4</sub> -16 (95)	140	1.8	47.0	47.0	(001)	c = 47.0
		3.6	24.5	23.5	(002)	
		20	4.9	–	halo	
OTf-18 (100)	160	2.8	31.5	31.5	(001)	c = 31.5
		5.6	15.7	15.7	(002)	
		18	5.4	–	halo	
NO <sub>3</sub> -12 (101)	120	3.2	27.1	27.1	(001)	c = 27.1
		6.3	13.9	13.6	(002)	
		18.5	5.3	–	halo	
CuCl <sub>4</sub> -18 (106)	103	3.3	26.5	26.5	(001)	c = 26.5
		6.8	13.0	13.2	(002)	
		10.2	8.7	8.8	(003)	
		18.5	5.3	–	halo	

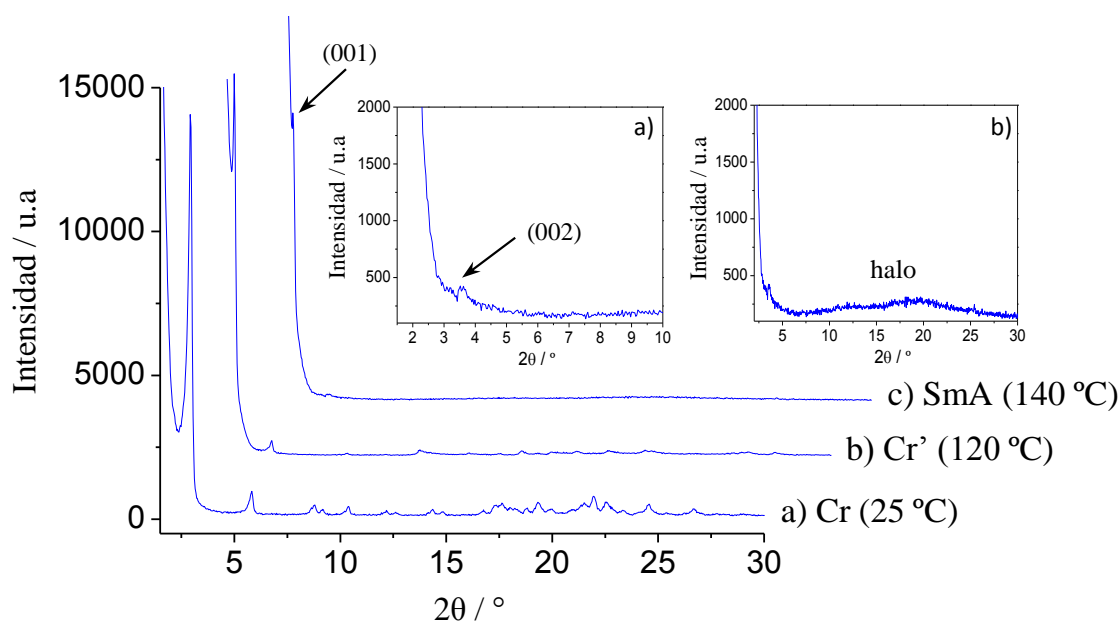
<sup>a</sup> Temperatura en el calentamiento; <sup>b</sup> d<sub>obs</sub> y d<sub>cal</sub> son los espaciados de difracción observados y calculados; <sup>c</sup> [hkl] Índices de Miller de las reflexiones

En todos los casos, los difractogramas fueron registrados a diferentes temperaturas, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de *clearing*. En particular, a las temperaturas en las cuales se había identificado la existencia de la mesofase, los difractogramas muestran un patrón semejante correspondiente a un pico intenso seguido de 1 o 2 débiles. Estos son característicos de una mesofase lamelar con una relación de espaciados 1 : 1/2 : 1/3 correspondientes a las reflexiones (001), (002) y (003) junto con un halo ancho a aproximadamente 2θ = 20 ° relacionado con el orden fluido de las cadenas (*inset* figura 5.16b).

La figura 5.16 muestra, a modo de ejemplo, los difractogramas obtenidos para el compuesto ReO<sub>4</sub>-16 a diferentes temperaturas, reflejando el polimorfismo cristalino a 25 y 120 °C así como la presencia de la mesofase a 140 °C.

Al analizar comparativamente los espaciados encontrados en las mesofases de los distintos compuestos tipo, se pueden establecer algunas deducciones.

Los espaciados más pequeños, que son observados para los compuestos  $\text{NO}_3\text{-12}$  y  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-18}$ , pueden sugerir una mayor interpenetración de las cadenas alquílicas de capas contiguas. Sin embargo, al mismo tiempo, la proximidad de las mismas puede incrementar las repulsiones, lo que debería provocar el descenso de las temperaturas de *clearing*, como así ha sido observado, y consecuentemente da lugar a un menor rango de existencia de la mesofase.



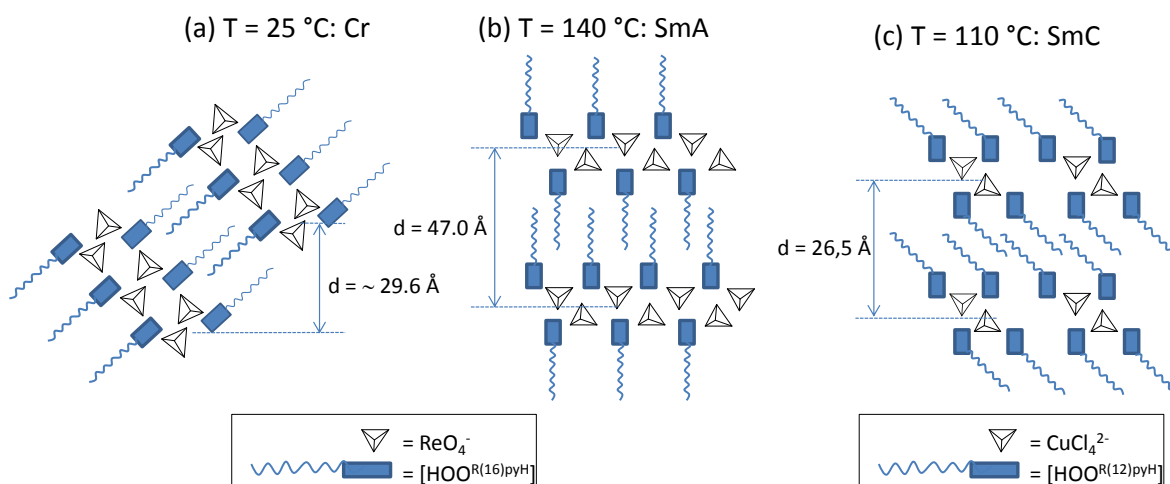
**Figura 5.16.** Difractogramas del derivado  $\text{ReO}_4\text{-16}$  (**95**) a: (a) 25 °C, (b) 120 °C y (c) 140 °C en el calentamiento. Los *insets* muestran la reflexión (002) (a) y el halo relacionado con las cadenas alquílicas (b)

La dependencia de los parámetros de red en las mesofases SmA de los compuestos conteniendo el mismo catión, es claramente relacionada con el tamaño del contraión. Asimismo, la tendencia común de la variación de los parámetros de red con la temperatura es también observada en todos los casos.

Así, el mayor espaciado encontrado en la mesofase para el compuesto  $\text{ReO}_4\text{-16}$  (**95**) ( $\sim 47.0$  Å) (figura 5.17b) en comparación al análogo  $\text{BF}_4\text{-16}$  (**91**) se relaciona con el mayor tamaño del anión perrenato. Esta separación provoca también que las repulsiones disminuyan y por tanto que la temperatura de *clearing* pueda ser ligeramente mayor. Adicionalmente, y teniendo en cuenta los datos estructurales comentados anteriormente en el apartado 5.3, se observa que el valor del espaciado en la mesofase del compuesto  $\text{ReO}_4\text{-16}$  (figura 5.17b)

es superior al encontrado en el estado sólido (figura 5.17a), lo que es consecuencia del cambio en la organización lamelar del estado sólido a la mesofase.

Así mismo, en las sales conteniendo aniones  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , el espaciado es menor que en los dos casos anteriores lo que puede ser relacionado con la diferente organización de los cationes en las mesofases (SmA para los de  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{BF}_4^-$  y SmC para los mencionados conteniendo  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ) (figura 5.17c).



**Figura 5.17.** Representación esquemática de las características estructurales de  $\text{ReO}_4^-$ -16 en estado sólido por extrapolación de la estructura cristalina de  $\text{ReO}_4^-$ -12 (a), estructura propuesta para  $\text{ReO}_4^-$ -16 en la mesofase SmA (b) y propuesta para  $\text{CuCl}_4^{2-}$ -12 en la mesofase SmC

## 5.5 Estudio fotofísico

### 5.5.1 Caracterización fotofísica

Se ha realizado un estudio de las propiedades fotoluminiscentes de compuestos del tipo  $[\text{HOO}^{\text{R}(n)}\text{pyH}][\text{A}]$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{OTf}, \text{NO}_3^-$ ) en estado sólido y en disolución. A este efecto, y como ejemplos representativos de estas familias, se han escogido los derivados con 16 átomos de carbono en la cadena alquílica del catión, lo que permite analizar la influencia del contraión. Por otra parte, los rendimientos cuánticos se han calculado utilizando diferentes patrones en cada caso, como sulfato de quinina o *acridine yellow*, según corresponda<sup>47</sup>.

En la tabla 5.9 se recogen los datos obtenidos para los compuestos estudiados en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente. A efectos comparativos se incluyen también los datos de la  $\beta$ -dicetona precursora y de su correspondiente derivado catiónico con cloruro como contraión<sup>48</sup>, a partir del cual se preparan las nuevas especies iónicas.

**Tabla 5.9.** Caracterización fotofísica de compuestos representativos del tipo  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}][\text{A}]$  en estado sólido y en disolución  $10^{-5}$  M de diclorometano, a 298 K

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} \text{ disol}^a / \text{nm}$	$\epsilon/10^4{}^b$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} \text{ disol}^a / \text{nm}$	$\Delta\lambda^c / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} \text{ sólido}^a / \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}^d$
$[\text{HOO}^{\text{R}(14)\text{py}}]^I$	354	2.3	432	78	460	0.012
<b>Cl-14</b> <sup>I</sup>	360	2.9	430	70	504	0.002
<b>BF<sub>4</sub>-16 (91)</b>	367	3.3	442	75	-	0.004
<b>ReO<sub>4</sub>-16 (95)</b>	363	1.6	472	99	488	-
<b>OTf-16 (99)</b>	389	1.3	524	135	522	0.008
<b>NO<sub>3</sub>-16 (103)</b>	365	1.8	430	65	460	0.008

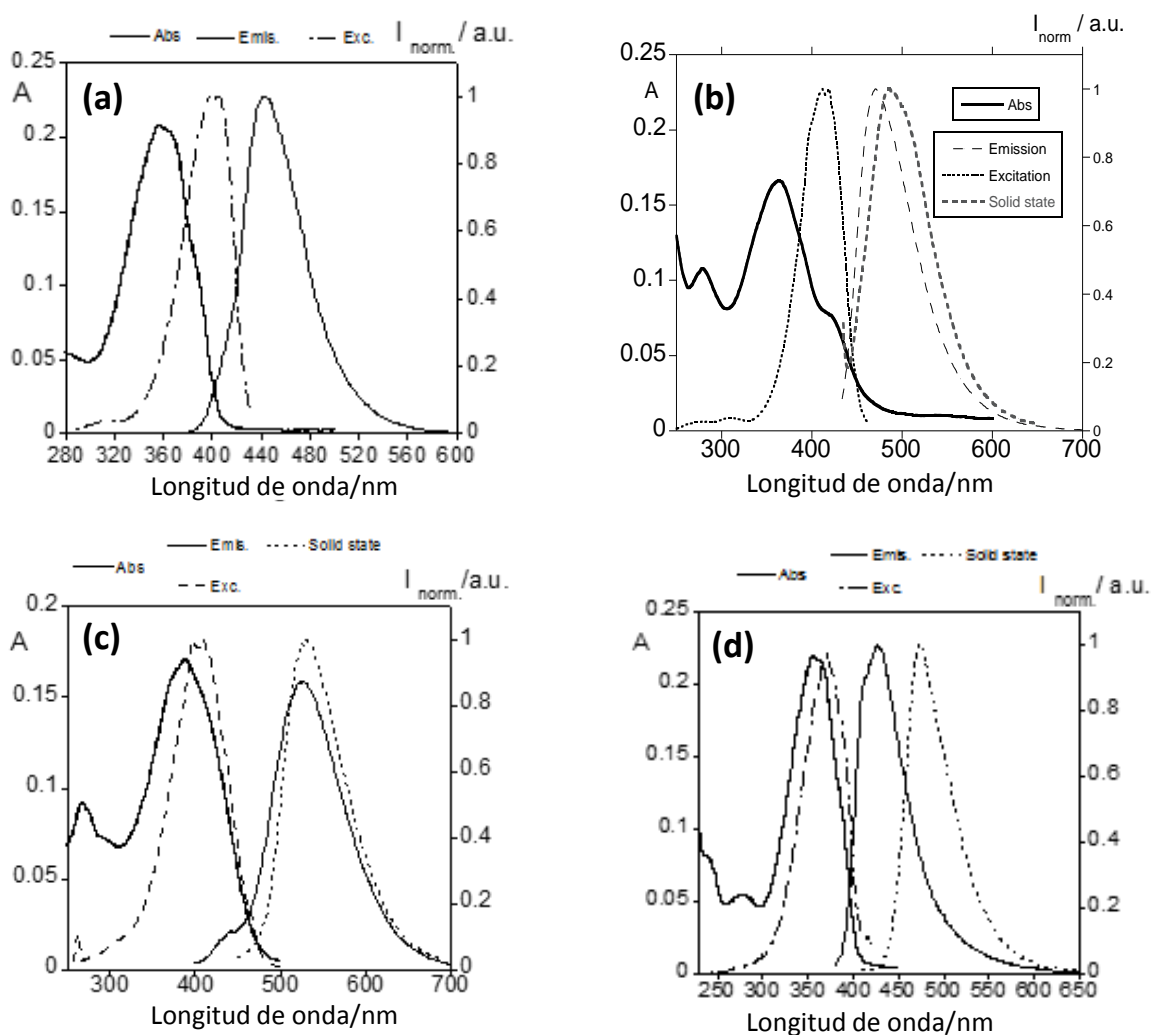
<sup>I</sup> Ref. 42  
<sup>a</sup> Error estimado:  $\pm 1$  nm; <sup>b</sup> Coeficiente de absortividad molar en  $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; <sup>c</sup>  $\Delta\lambda$ : desplazamiento de Stokes;  
<sup>d</sup> Rendimiento cuántico de fluorescencia; error estimado:  $\pm 5\%$

Las nuevas sales, que eran de un color amarillo intenso en estado sólido, presentaron una débil emisión fotoluminiscente en disolución en la región del azul.

En la figura 5.18 se muestran los espectros de emisión en estado sólido y de absorción, emisión y excitación en disolución de los compuestos representativos de cada familia.

### Caracterización en disolución

Los espectros de absorción UV-VIS de los compuestos mencionados en disolución de diclorometano (concentración aproximada  $10^{-5}$  M) muestran una banda ancha e intensa de absorción con un máximo centrado en el rango 363 - 389 nm, y un valor del coeficiente de absorción molar de  $1.3 - 3.3 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , característico de transiciones electrónicas  $\pi - \pi^*$  de compuestos tipo  $\beta$ -dicetona<sup>49,50</sup>. El máximo de esta banda de absorción se encuentra desplazado batocrómicamente respecto a la dicetona neutra, independientemente del anión constituyente de la sal. Este desplazamiento es mayor cuando el anión presente es  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , mientras que el resto de los casos muestra el mismo valor del máximo de absorción.



**Figura 5.18.** Espectros de absorción, emisión y excitación en disolución y en estado sólido de: (a)  $\text{BF}_4\text{-16}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 367 \text{ nm}$ ), (b)  $\text{ReO}_4\text{-16}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 363 \text{ nm}$ ), (c)  $\text{OTf-16}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 389 \text{ nm}$ ) y (d)  $\text{NO}_3\text{-16}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ) a temperatura ambiente

Por otro lado, en los espectros de fluorescencia se observa, en todos los casos, una única banda ancha, con una estructura vibrónica no resuelta en el rango 430 – 524 nm, cuyo máximo se encuentra generalmente desplazado hacia el rojo respecto a la  $\beta$ -dicetona precursora. Este desplazamiento es de nuevo especialmente apreciable para la especie OTf-16. Sin embargo, los valores de desplazamientos de Stokes no muestran variaciones respecto al de la especie precursora, excepto en los compuestos que contienen los aniones más voluminosos ( $\text{ReO}_4^-$ , OTf). Por tanto, se puede sugerir que el tamaño del anión parece ser un factor que influye notablemente en el comportamiento espectral de estas especies.

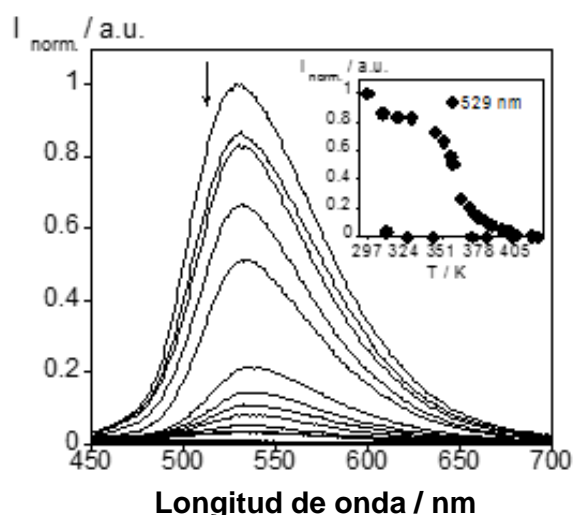
En todo caso, las sales estudiadas presentan valores bajos de rendimiento cuántico de fluorescencia (0.002 – 0.008), inferiores que los de la especie de partida, lo que puede atribuirse a un aumento de los procesos de decaimiento no radiativos.

### Estudios en estado sólido y a temperatura variable

Los espectros de emisión registrados en estado sólido para los diferentes compuestos mostraron un patrón similar que consiste en una banda ancha centrada en la región 460 – 522 nm, dependiente del contraíón, y que se encuentra, en general, desplazada hacia la zona espectral del rojo con respecto a la emisión en disolución. De nuevo, se observa que el compuesto OTf-16 presenta el mayor desplazamiento en relación a la  $\beta$ -dicetona precursora.

Dada la naturaleza líquido-cristalina de estos compuestos, se consideró de interés conocer si la emisión fotoluminiscente se mantiene en la mesofase, por lo que se realizó el estudio de la respuesta emisiva en estado sólido a temperatura variable. Para ello se registraron los espectros de emisión del compuesto OTf-16, elegido como ejemplo representativo, a diferentes temperaturas desde la fase sólida hasta el líquido isotrópico.

En el calentamiento, la intensidad de la banda de fluorescencia disminuye al aumentar la temperatura y prácticamente se *quenchea* antes de alcanzar la temperatura de la mesofase ( $T \sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Durante el enfriamiento, la emisión no se recupera (figura 5.19).



**Figura 5.19.** Espectro de emisión a temperatura variable del compuesto OTf-16 ( $\lambda_{\text{exc}} = 389 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 529 \text{ nm}$ ). El *inset* indica la intensidad normalizada de emisión en función de la temperatura

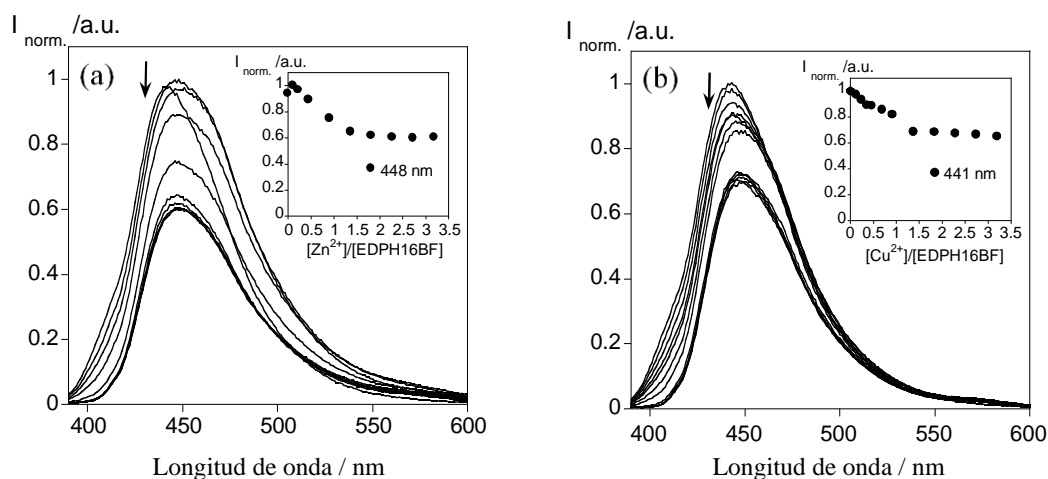
En consecuencia, los resultados mencionados se pueden resumir en líneas generales en los siguientes puntos:

- Las sales iónicas líquido-cristalinas son especies fluorescentes tanto en estado sólido como en disolución.
- En disolución exhiben una débil emisión en la región de 430 – 524 nm, en función del anión, que se desplaza ligeramente hacia el rojo 460 – 524 nm en estado sólido.
- La posición de la banda de fluorescencia es afectada por el anión, siendo esta variación más significativa en el derivado conteniendo OTf.
- La emisión fluorescente en el estado sólido disminuye al aumentar la temperatura, de tal forma que no permanece en la mesofase ya que se *quenchea* antes de alcanzar la temperatura de fusión.

### 5.5.2. Estudio de la capacidad sensora frente a iones metálicos

Dada, por una parte, la fluorescencia que presentan las sales iónicas estudiadas y, por otra, la presencia de grupos carbonilo en sus respectivos cationes que pueden actuar como coordinantes frente a la adición de iones metálicos, se propone explorar la potencial capacidad quimiosensora de estas especies. En este sentido, se han llevado a cabo titulaciones de las sales con iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  seguidas por la variación de la emisión en disoluciones de diclorometano ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  M) con la adición de cantidades sucesivas de estos iones ( $[M] = 10^{-3}$  M en acetonitrilo;  $M = Zn^{2+}$  o  $Cu^{2+}$ ). En la figura 5.20 se muestran las valoraciones llevadas a cabo para el compuesto BF<sub>4</sub>-16 (**91**), elegido como ejemplo representativo de las sales estudiadas en este capítulo.

La adición de  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  produce prácticamente el mismo efecto. En primer lugar, se observa un descenso de la intensidad de la emisión a ~442 nm con las adiciones sucesivas de estos iones hasta alcanzar un valor de intensidad constante que corresponde, en este caso, a 0.6 y que ocurre después de añadir 1 equivalente de la disolución que contiene al ion metálico ( $Zn^{2+}$  o  $Cu^{2+}$ ) (*inset* figura 5.20). Adiciones posteriores no generan ningún cambio sobre la emisión, por lo que se puede sugerir que el compuesto BF<sub>4</sub>-16 (**91**) se comporta como sensor químico de iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .



**Figura 5.20.** Valoraciones de emisión de BF<sub>4</sub>-16 (**91**) en disolución de diclorometano ( $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  M) en presencia de (a) Zn<sup>2+</sup> y (b) Cu<sup>2+</sup>. El inset indica la intensidad normalizada de emisión en función de los equivalentes adicionados de Zn<sup>2+</sup> o Cu<sup>2+</sup>

## 5.6 Conductividad y propiedades dieléctricas

El interés suscitado por la existencia de conductividad en las especies ILCs ha determinado realizar medidas de esta propiedad en estado sólido en algunas sales prototipo de las estudiadas en este trabajo. En este contexto, se ha llevado a cabo un estudio de la conductividad, a temperatura variable, para las sales, ReO<sub>4</sub>-12 (**93**) y CuCl<sub>4</sub>-12 (**105**), que habían mostrado las mejores propiedades mesomórficas en términos de menores temperaturas de fusión y mayores rangos de existencia de la mesofase. El estudio se extendió también al compuesto Cl-12, descrito como sal iónica sin propiedades líquido-cristalinas<sup>42</sup>.

En las figuras 5.21a-c se muestran las representaciones de la parte real frente a la imaginaria de la impedancia ( $-Z''$  vs.  $Z'$ ) a 410 K (137 °C) en estado sólido (Cl-12) o en la mesofase (CuCl<sub>4</sub>-12 y ReO<sub>4</sub>-12). Para cada compuesto, el semicírculo representa la contribución dieléctrica de las sales iónicas (marcado como “Compuesto”), donde el diámetro del semicírculo corresponde a la resistividad  $\rho$  del transporte de carga dentro del compuesto. Se observa también otra contribución dieléctrica a bajas frecuencias ( $f$ ) en forma de un semicírculo adicional de resistencia “infinita” (marcado como “Intercara”). En el caso del derivado ReO<sub>4</sub>-12, esta contribución dieléctrica tiene una forma lineal, lo que implica la existencia de conductividad iónica<sup>51-53</sup>. Este hecho puede ser atribuido al bloqueo de los portadores de carga iónica en la intercara entre la sal iónica y los electrodos

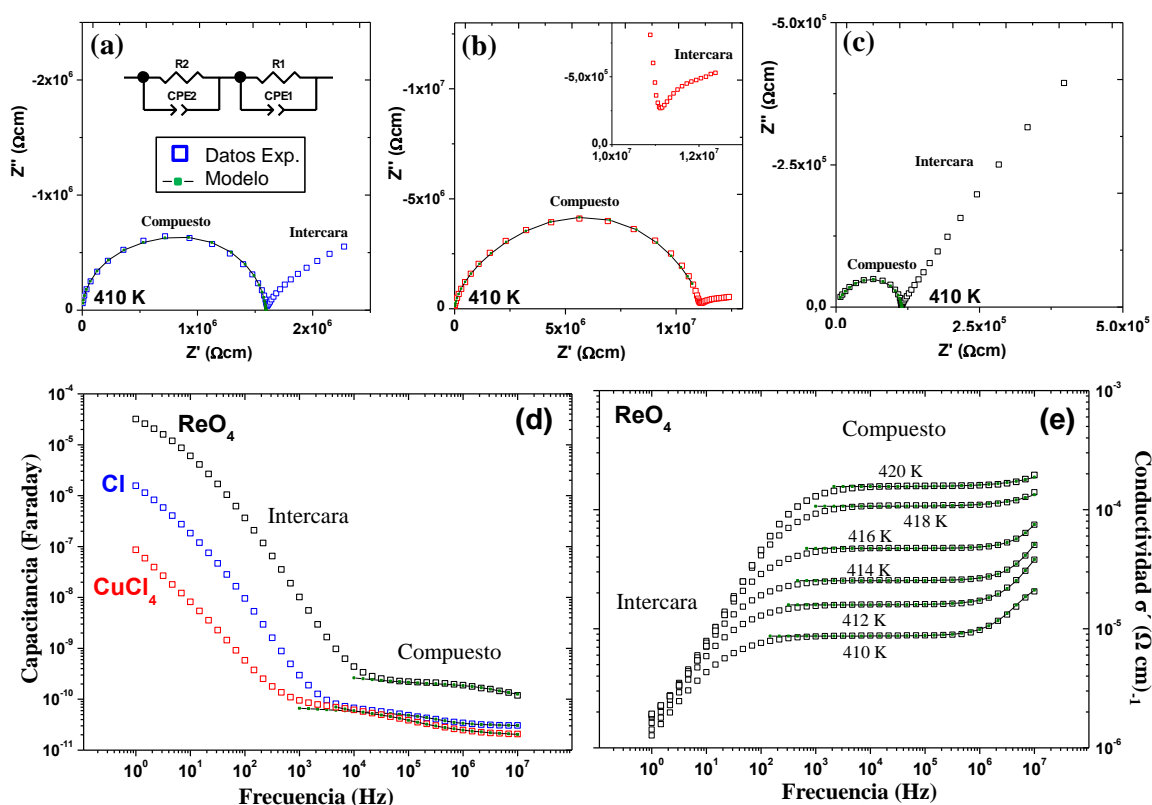
metálicos. En la especie Cl-12, la forma de la intercara se asemeja más a un semicírculo, y por lo tanto la resistencia es menor, lo cual podría estar asociado a la existencia de una contribución de naturaleza electrónica en el transporte de carga, en comparación con el derivado de perrenato. Por otro lado, el *inset* de la figura 5.21b muestra los datos a bajas frecuencias del derivado CuCl<sub>4</sub>-12, que permite observar en detalle la forma de la contribución asociada con la intercara. En este caso, la naturaleza de la conducción no está tan claramente definida como en el derivado ReO<sub>4</sub>-12, por lo que no se puede descartar que exista una pequeña contribución electrónica.

La figura 5.21a muestra también un modelo de circuito equivalente estándar<sup>54</sup> que consta de dos elementos resistor-condensador (RC) no ideales y que ha sido utilizado para ajustar a un semicírculo los datos registrados a frecuencias medias y altas. Los semicírculos de las figuras 5.21a-c son ligeramente no simétricos y podrían adaptarse adecuadamente sólo con esos dos elementos RC. Sin embargo, la contribución asociada con la intercara no se contabiliza en el modelo de circuito ya que no puede ser ajustado con los elementos RC estándar. Los condensadores ideales en los elementos RC estándar fueron sustituidos por un elemento de fase constante (CPE), lo que explica la no-idealidad de la contribución dieléctrica. A nivel microscópico, el comportamiento de CPE se explica normalmente en el marco del salto de relajación que se produce en los portadores iónicos a altas frecuencias<sup>55</sup>, o por un ensanchamiento de la distribución de los tiempos de relajación característicos a través de la muestra<sup>51,56</sup>.

El uso de dos elementos R-CPE en serie en el circuito equivalente en lugar de un solo elemento, se puede justificar por la aparición de dos mesetas prácticamente independientes a medias y altas frecuencias (“Compuesto”) como se muestra en la figura 5.21d que representa la capacitancia frente a la frecuencia. El gran incremento de capacitancia a valores bajos de frecuencia es también característico de la conductividad iónica y se puede asociar con la intercara.

Se puede obtener más información del mecanismo de conducción representando la parte real de la conductividad ( $\sigma'$ ) frente a la frecuencia. Así, los datos obtenidos para el compuesto ReO<sub>4</sub>-12 a temperaturas en las cuales existe la mesofase (figura 5.21e) proporcionan hechos significativos: la meseta que aparece a frecuencias intermedias corresponde a un amplio rango de conductividad dentro de la sal iónica (“Compuesto”) y la pequeña dispersión a altas frecuencias, especialmente a bajas temperaturas, puede estar

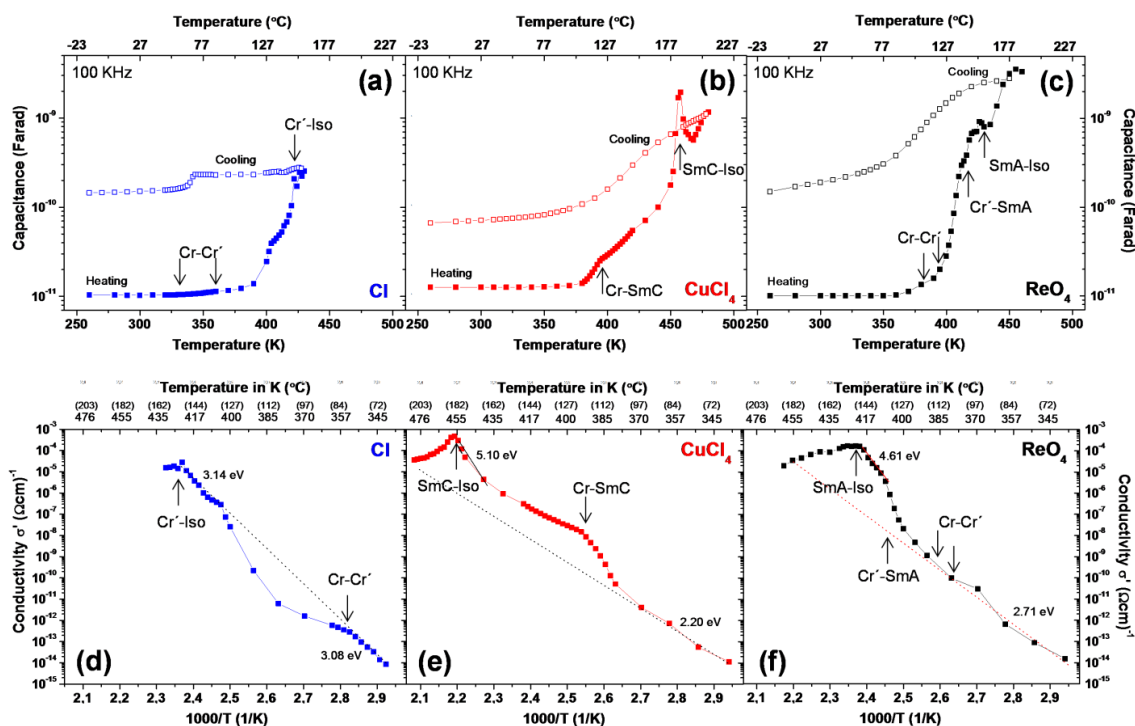
asociada con la ley universal de Jonscher aunque, debido al límite de frecuencias utilizado, este hecho no se puede verificar. Cabría esperar, según esta ley, que todos los puntos experimentales medidos a altas frecuencias para diferentes temperaturas cayeran en la misma curva<sup>57</sup>, lo cual no es observado. Por ello, no se puede descartar la posibilidad de una respuesta dieléctrica de tipo Jonscher a frecuencias más altas de los límites experimentales.



**Figura 5.21.** Representaciones de  $Z''$  vs.  $Z'$  (a–c) y  $C'$  vs.  $f$  (d) para las sales de Cl-12,  $\text{CuCl}_4$ -12 (105),  $\text{ReO}_4$ -12 (93) y  $\sigma'$  vs.  $f$  para el compuesto  $\text{ReO}_4$ -12 (93) (e)

La dependencia de los valores de la capacitancia, extraídos de los circuitos de cada uno de los compuestos estudiados, frente a la temperatura se encuentra resumida en la figura 5.22a-c. Las diferentes transiciones de fase en los tres derivados estudiados se pueden observar en las curvas representadas para cada uno de los compuestos. Algunas transiciones sólido-sólido apenas se pueden identificar. Sin embargo, las transiciones sólido-mesofase y mesofase-líquido se observan claramente por un fuerte aumento de la capacitancia al incrementar la temperatura.

En todos los casos se observa descomposición cerca de la temperatura de *clearing* y por ello los procesos no son reversibles como se demuestra en la curva de enfriamiento de la capacitancia frente a la temperatura. El rango de conductividad o los valores  $\sigma'_{dc}$  extraídos de los circuitos, se representan en las figuras 5.22d-f. Estos datos fueron tomados durante el calentamiento y se observan nuevamente las transiciones de fase que se producen al aumentar la temperatura.



**Figura 5.22.** Representaciones de  $C'$  vs.  $T$  (a-c) y  $\sigma'$  vs.  $f$  (d-f) para las sales de Cl-12, CuCl<sub>4</sub>-12 (105) y ReO<sub>4</sub>-12 (93)

Por un lado, el compuesto Cl-12 (no LC) presenta dos zonas prácticamente lineales que permiten calcular la energía de activación ( $E_A$ ) a partir de la representación de Arrhenius. Los valores de  $E_A$  encontrados para este derivado a altas y bajas temperaturas son muy similares. Las dos zonas están separadas probablemente por una transición de fase sólido-sólido y por ello las zonas de bajas y altas temperaturas se pueden alinear bastante bien como se indica mediante la línea punteada (figura 5.21d).

Por otro lado, los compuestos ReO<sub>4</sub>-12 y CuCl<sub>4</sub>-12 muestran una conductividad mayor en la mesofase. En la tabla 5.10 se compara la conductividad a 410 K (137 °C) de todos los compuestos estudiados, tanto en estado sólido (Cl-12, no LC) como en la mesofase (ReO<sub>4</sub>-12 y CuCl<sub>4</sub>-12), encontrándose el valor más alto de conductividad para el derivado ReO<sub>4</sub>-12. Debido a los altos valores de  $E_A$  encontrados en la mesofase para las sales de perrenato

y tetraclorocuprato (4.61 eV y 5.10 eV, respectivamente) y los claros signos de que existe conductividad iónica en la mesofase, podemos concluir que los portadores de carga pueden ser los aniones  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Por otra parte, los bajos valores de  $E_A$  encontrados en la fase sólida con respecto a los de la mesofase se relacionan con la posible existencia de una contribución electrónica, además de la iónica. Esto puede implicar que la presencia de la mesofase sea el factor que permita una alta movilidad de los contraiones  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , así como que en el caso del anión  $\text{Cl}^-$  exista una mayor contribución electrónica debido a la ausencia de mesofase. Todas las energías de activación se recogen en la tabla 5.10.

**Tabla 5.10.** Energías de activación para los compuestos Cl-12,  $\text{ReO}_4$ -12 y  $\text{CuCl}_4$ -12 en estado sólido (Cl-12 no LC) o en la mesofase. Valores de conductividad medidos a 410 K.

Compuesto	$E_A$ (Sólido) / eV	$E_A$ (Mesofase) / eV	$\sigma_{410\text{K}}$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
Cl-12	3.08/3.14	–	$6.3 \times 10^{-7}$
$\text{CuCl}_4$ -12 (105)	2.20	5.10	$8.7 \times 10^{-8}$
$\text{ReO}_4$ -12 (93)	2.71	4.61	$8.7 \times 10^{-6}$

## 5.7 Aspectos relevantes

- ❖ Se han obtenido cinco nuevas familias de sales iónicas (I – V) formadas por aniones  $\text{BF}_4^-$  (I),  $\text{ReO}_4^-$  (II), OTf (III),  $\text{NO}_3^-$  (IV) y  $\text{CuCl}_4^{2-}$  (V) y cationes alquinoxifenil- $\beta$ -dicetonilpiridinio portadores de cadenas alquílicas de diferente longitud. Todos los compuestos fueron caracterizados como materiales cristal líquido y exhibieron mesofases esmécticas, consistente con una distribución laminar de cationes y aniones. Los compuestos de las series I – IV muestran mesofases SmA y sus propiedades mesomórficas no se ven prácticamente afectadas por variaciones en la longitud de la cadena alquílica del catión. Sin embargo, la presencia del anión  $\text{CuCl}_4^{2-}$  (V) origina una nueva organización supramolecular que implica la formación de mesofases SmC, más ordenadas que las anteriores, siendo la relación de cargas catión/anión (1:1 o 1:2) responsable de esta diferencia.
- ❖ Todos los compuestos presentan emisión fluorescente en estado sólido y en disolución a temperatura ambiente. Al aumentar la temperatura, la intensidad de emisión disminuye, produciéndose un *quenching* antes de llegar a la temperatura de

*clearing*, sin que se logre su recuperación durante el enfriamiento. La sal BF<sub>4</sub>-16 se comportó como quimiosensor frente a iones Zn<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>.

- ❖ El estudio de las propiedades dieléctricas realizado a temperatura variable muestra que las sales iónicas Cl-12, ReO<sub>4</sub>-12 y CuCl<sub>4</sub>-12 se comportan como materiales conductores iónicos, independientemente de su naturaleza, o no, mesomórfica. La movilidad de los iones es mayor en la mesofase, como demuestran los mayores valores de conductividad encontrados para los derivados ReO<sub>4</sub>-12 y CuCl<sub>4</sub>-12.
- ❖ Los valores de conductividad y  $E_A$  medidos en las especies mesomórficas a la misma temperatura son mayores en la sal iónica que contiene ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> como contraión, lo que se atribuye al mayor desorden en la mesofase SmA presente en la sal ReO<sub>4</sub>-12 con respecto a la SmC observada en el compuesto CuCl<sub>4</sub>-12, que debe favorecer la movilidad de dichos iones.
- ❖ Los valores máximos de conductividad, del orden de  $10^{-4} - 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , se alcanzan en los materiales LC, lo que confirma que en la mesofase, independientemente del tipo, la movilidad de los iones es mayor.

## 5.8 Bibliografía

1. Axenov, K. V.; Laschat, S. *Materials* **2011**, *4*, 206.
2. Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 4148.
3. Henmi, M.; Nakatsuji, K.; Ichikawa, T.; Tomioka, H.; Sakamoto, T.; Yoshio, M.; Kato, T. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 2238.
4. Masafumi, Y.; Takahiro, I.; Harutoki, S.; Takayoshi, K.; Atsushi, H.; Tomohiro, M.; Hiroyuki, O.; Takashi, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, *80*, 1836.
5. Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 994.
6. Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 38.
7. Taguchi, S.; Ichikawa, T.; Kato, T.; Ohno, H. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5271.
8. Goossens, K.; Lava, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Driesen, K.; Görrler-Walrand, C.; Binnemans, K.; Cardinaels, T. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 656.

9. Lava, K.; Binnemans, K.; Cardinaels, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 9506.
10. Stappert, K.; Mudring, A. V. *RSC Advances* **2015**, *5*, 16886.
11. Stappert, K.; Unal, D.; Mallick, B.; Mudring, A.-V. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7976.
12. Causin, V.; Saielli, G. *Journal of Molecular Liquids* **2009**, *145*, 41.
13. Yang, M.; Stappert, K.; Mudring, A.-V. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 458.
14. Yang, M.; Mallick, B.; Mudring, A.-V. *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 1561.
15. Yang, M.; Mallick, B.; Mudring, A.-V. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 3068.
16. Westphal, E.; Silva, D. H. d.; Molin, F.; Gallardo, H. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6442.
17. Luo, S.-C.; Sun, S.; Deorukhkar, A. R.; Lu, J.-T.; Bhattacharyya, A.; Lin, I. J. B. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1866.
18. Wang, X.; Vogel, C. S.; Heinemann, F. W.; Wasserscheid, P.; Meyer, K. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 1974.
19. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 123.
20. Getsis, A.; Mudring, A. V. *Crystal Research and Technology* **2008**, *43*, 1187.
21. Dobbs, W.; Douce, L.; Allouche, L.; Louati, A.; Malbosc, F.; Welter, R. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 528.
22. Getsis, A.; Mudring, A.-V. *Acta Crystallographica Section E* **2005**, *61*, o2945.
23. Downard, A.; Earle, M. J.; Hardacre, C.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M.; Teat, S. J. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 43.
24. Bradley, A. E.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Johnston, S.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M. *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 629.
25. D. Holbrey, J.; R. Seddon, K. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 2133.
26. Ming Lee, K.; Kuan Lee, C.; J. B. Lin, I. *Chemical Communications* **1997**, 899.
27. Pană, A.; Iliș, M.; Staicu, T.; Pasuk, I.; Cîrcu, V. *Liquid Crystals* **2016**, *43*, 381.
28. Pană, A.; Badea, F. L.; Iliș, M.; Staicu, T.; Micutz, M.; Pasuk, I.; Cîrcu, V. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1083*, 245.
29. Yamanaka, N.; Kawano, R.; Kubo, W.; Masaki, N.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Watanabe, M.; Yanagida, S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4763.
30. Sakuda, J.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Ohno, H.; Kato, T. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 4471.

31. Högberg, D.; Soberats, B.; Uchida, S.; Yoshio, M.; Kloo, L.; Segawa, H.; Kato, T. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 6496.
32. Soberats, B.; Uchida, E.; Yoshio, M.; Kagimoto, J.; Ohno, H.; Kato, T. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 9552.
33. Cho, B.-K. *RSC Advances* **2014**, *4*, 395.
34. Soberats, B.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Taguchi, S.; Ohno, H.; Kato, T. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 15286.
35. Tanabe, K.; Suzui, Y.; Hasegawa, M.; Kato, T. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5652.
36. Frise, A. E.; Ichikawa, T.; Yoshio, M.; Ohno, H.; Dvinskikh, S. V.; Kato, T.; Furo, I. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 728.
37. Kato, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7847.
38. Kato, T.; Yasuda, T.; Kamikawa, Y.; Yoshio, M. *Chemical Communications* **2009**, 729.
39. Kana, T.; Takuma, Y.; Takashi, K. *Chemistry Letters* **2008**, *37*, 1208.
40. Sergeev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 1902.
41. Yoshio, M.; Kagata, T.; Hoshino, K.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5570.
42. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Cano, M. *Inorganic Chemistry Communications* **2009**, *12*, 214.
43. Ignat'ev, N. V.; Barthen, P.; Kucheryna, A.; Willner, H.; Sartori, P. *Molecules* **2012**, *17*, 5319.
44. Pretsh, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data* 4th ed.; Springer, **2009**.
45. Barberá, J.; Catiuela, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *Liquid Crystals* **1992**, *11*, 887.
46. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2009**.
47. Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*; Taylor and Francis, **2006**.
48. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Oliveira, E.; Pedras, B.; Lodeiro, C.; Cano, M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1255.
49. Lavalley, R. J.; Palmer, B. J.; Billing, R.; Hennig, H.; Ferraudi, G.; Kutal, C. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5552.

50. Lewis, F. D.; Salvi, G. D.; Kanis, D. R.; Ratner, M. A. *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 1251.
51. Barsukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken: NJ, USA, **2005**.
52. Prado-Gonjal, J.; Schmidt, R.; Espíndola-Canuto, J.; Ramos-Alvarez, P.; Morán, E. *Journal of Power Sources* **2012**, 209, 163.
53. Prado-Gonjal, J.; Heuguet, R.; Muñoz-Gil, D.; Rivera-Calzada, A.; Marinel, S.; Morán, E.; Schmidt, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 15640.
54. Irvine, J. T. S.; Sinclair, D. C.; West, A. R. *Advanced Materials* **1990**, 2, 132.
55. Funke, K.; Hoppe, R. *Solid State Ionics* **1990**, 40, 200.
56. Boukamp, B. A. *Solid State Ionics* **2004**, 169, 65.
57. Jonscher, A. K. *Dielectric Relaxation in Solids*; Chelsea Dielectrics Press: London, UK, **1983**.

**CAPÍTULO 6:**  
**CRISTALES LÍQUIDOS IÓNICOS BASADOS**  
**EN SALES DE PIRAZOLIO**



## 6.1 Introducción, antecedentes y objetivos

Retomando de nuevo la descripción de cristales líquidos iónicos (ILCs) como materiales líquido-cristalinos formados por cationes y aniones, que combinan las propiedades de los cristales líquidos (orden molecular dinámico, anisotropía, autoensamblaje, etc) con aquéllas de los líquidos iónicos (conductividad iónica, baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, etc)<sup>1</sup>, se explica el interés que reciben estos materiales.

Debido al comportamiento bifuncional ofrecen nuevas oportunidades como materiales conductores en dispositivos electrónicos<sup>2-4</sup>, como medios de reacción organizados<sup>5</sup> y, en general, en diferentes aspectos de ciencia de materiales o biológicos<sup>6-11</sup>.

Se han investigado una amplia diversidad de materiales de ILCs que incluyen sales de triazolío, amonio, pirrolidinio, fosfonio<sup>12-15</sup> y especialmente imidazolío<sup>2,16-21</sup> y piridinio<sup>22-24</sup>, en los que el catión actúa como unidad mesogénica. Sin embargo, escasamente se ha comparado el modo en que influyen las diferentes variables en el comportamiento térmico de las diferentes sales, ya que se ha observado que la tendencia para formar mesofases no es dependiente en todos los casos de los mismos factores. En consecuencia, el comportamiento térmico de los distintos ILCs no sigue el mismo patrón al variar las mismas variables. Por ejemplo, las sales de imidazolío y piridinio presentan mesofases cuyo rango de existencia aumenta con el incremento de la longitud de las cadenas pero las temperaturas de *clearing* fueron dependientes del tipo de catión o del anión, respectivamente<sup>19,22</sup>. Al mismo tiempo, las temperaturas de fusión dependieron de la elección del contraión<sup>24</sup>.

Por tanto, debería ser importante realizar estudios sistemáticos homogéneos que permitieran establecer criterios sobre las variables requeridas para lograr la modulación del mesomorfismo de los ILCs.

Siguiendo esta propuesta, dentro del grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo de tesis, se inició el estudio de una nueva familia de sales iónicas basadas en cationes pirazolio de los que no había precedentes en la literatura. En particular, se determinó que la existencia de mesofases SmA en derivados de pirazolios monosustituídos con grupos  $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  se lograba con la presencia de contraiones  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{SbF}_6^-$ , mientras que aniones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  (OTf) y  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  (PTS) no condujeron a materiales LC. En los primeros, el análisis del efecto producido por la variación de la longitud de la

cadena alquílica determinó el requerimiento de valores intermedios ( $n = 12$ ) para lograr optimizar las propiedades<sup>25</sup>.

Como extensión de estos resultados, la propuesta del trabajo a desarrollar en esta tesis se centró en lograr, en primer lugar, nuevas familias de sales iónicas derivadas de nuevo de cationes pirazolio con la variante de incluir dos grupos alquiloifenil sustituyentes en las posiciones 3 y 5 del *core* heterocíclico (figura 6.1). De esta forma se obtienen nuevas opciones a la hora de analizar las variables que favorecen el mesomorfismo, como son las derivadas del uso de cadenas de igual o diferente extensión en los sustituyentes o de la propia variación de longitud alquílica, adicionalmente a lo aportado por la utilización de aniones de distinta naturaleza estérica y electrónica.

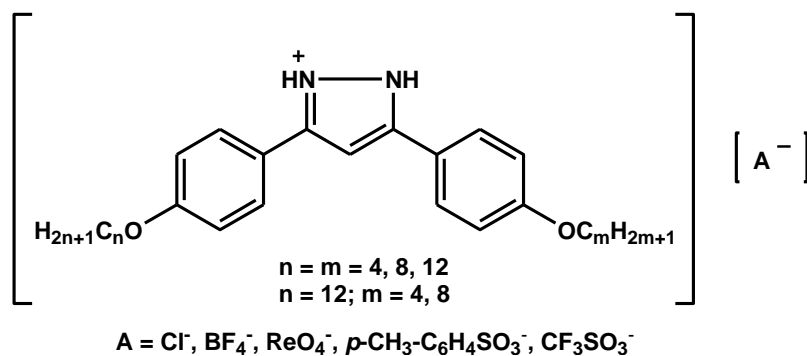
Se toma también como la hipótesis de partida que el conocido mesomorfismo de los pirazoles 3,5-alquiloifenil sustituidos debería en principio ser un elemento favorable en la consecución de propiedades LC en las sales derivadas de sus correspondientes cationes.

Sobre estas bases, el trabajo se ha centrado en la obtención, caracterización y estudio de las propiedades mesomórficas de nuevas sales iónicas basadas en cationes  $[H_2Pz^{R(n)R(m)}]^+$  y aniones de distinta naturaleza, en las que se analizarán el efecto de la variación de distintos elementos constituyentes en las propiedades LC.

Por otra parte, y gracias a las propiedades que presentan estos materiales como conductores iónicos, existen múltiples campos en los que se pueden aplicar, por ejemplo, en el diseño de materiales conductores iónicos<sup>26,27</sup>. El estudio de la conductividad de estos compuestos será realizado a efectos de probar su potencial eficacia como conductores iónicos para futuras aplicaciones.

De especial interés, el estudio será realizado a temperatura variable con el fin de determinar si la formación de la mesofase modifica la conductividad de los ILCs.

En este capítulo se describe la preparación y estudio de sales iónicas que contienen cationes 3-(4-alquiloifenil)-5-(4-alquiloifenil)pirazolio,  $[H_2pz^{R(n)R(m)}]^+$ , simétrica ( $n = m = 4, 8, 12$ ) y asimétricamente sustituidos ( $n = 12$ ;  $m = 4, 8$ ) y aniones  $Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ReO_4^-$ , PTS y OTf agrupados en cinco series homólogas (I, II, III, IV, V) de compuestos en función de los mismos (figura 6.1).



**Figura 6.1.** Sales de pirazolio estudiadas en este capítulo

Para hacer más sencillo el seguimiento de la discusión, se ha considerado útil emplear una nomenclatura reducida que incluye el anión (o su abreviatura), un guion y las longitudes de las cadenas alquílicas presentes en el catión, separadas entre ellas por una “coma”. Por ejemplo, **BF<sub>4</sub>-4,12** hace referencia a la sal tetrafluoroborato de 3-(4-**butiloxifenil**)-5-(4-**dodeciloxifenil**)pirazolio,  $[\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(4)\text{R}(12)}][\text{BF}_4]$ .

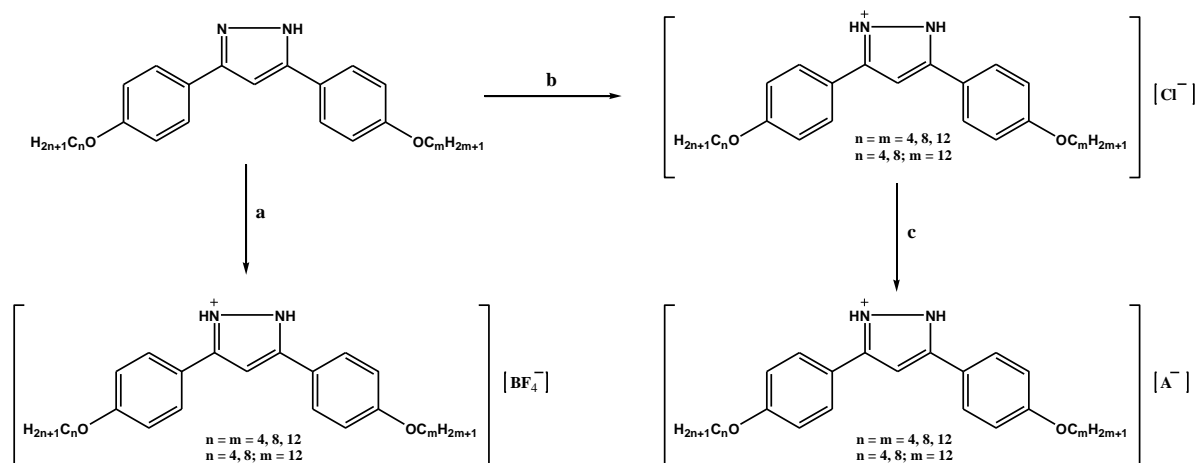
La tabla 6.1 muestra los compuestos aislados y la numeración y nomenclatura utilizada para designarlos.

**Tabla 6.1.** Numeración y nomenclatura de los compuestos  $[\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}][\text{A}]$

Familia	I	II	III	IV	V
	Cl-n,m	BF <sub>4</sub> -n,m	ReO <sub>4</sub> -n,m	OTf-n,m	PTS-n,m
n,m	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)	Nomenclatura (Numeración)
<b>4,4</b>	Cl-4,4 (107)	BF <sub>4</sub> -4,4 (112)	ReO <sub>4</sub> -4,4 (117)	OTf-4,4 (121)	PTS-4,4 (125)
<b>8,8</b>	Cl-8,8 (108)	BF <sub>4</sub> -8,8 (113)	ReO <sub>4</sub> -8,8 (118)	OTf-8,8 (122)	PTS-8,8 (126)
<b>12,12</b>	Cl-12,12 (109)	BF <sub>4</sub> -12,12 (114)			PTS-12,12 (127)
<b>4,12</b>	Cl-4,12 (110)	BF <sub>4</sub> -4,12 (115)	ReO <sub>4</sub> -4,12 (119)	OTf-4,12 (123)	PTS-4,12 (128)
<b>8,12</b>	Cl-8,12 (111)	BF <sub>4</sub> -8,12 (116)	ReO <sub>4</sub> -8,12 (120)	OTf-8,12 (124)	PTS-8,12 (129)

## 6.2 Estudio sintético y caracterización estructural

Las sales de pirazolio, del tipo  $[H_2pz^{R(n)R(m)}][A]$ , fueron preparadas por procedimientos sintéticos que dependen del contraión utilizado (esquema 6.1).



Condiciones de reacción:

- $HBF_4 \cdot Et_2O$  (exceso), diclorometano, temperatura ambiente, 5 horas
- $HCl$  (exceso), diclorometano, temperatura ambiente, 5 horas
- 1 eq.  $AgA$  ( $A = ReO_4, CF_3SO_3$  (OTf), p-toluensulfonato (PTS)), diclorometano/acetonitrilo (1:3), temperatura ambiente, ausencia de luz,  $N_2$ , 24 horas

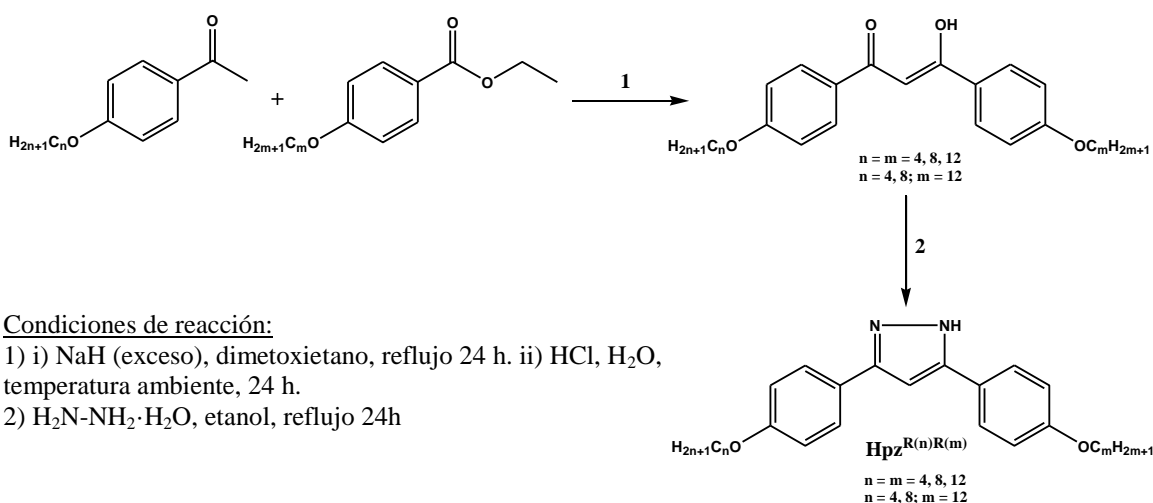
**Esquema 6.1.** Ruta de síntesis de las sales de pirazolio  $[H_2pz^{R(n)R(m)}][A]$

Por una parte, las sales iónicas que contienen  $Cl^-$  o  $BF_4^-$  ( $Cl-n,m$ ,  $BF_4-n,m$ ) se han obtenido por protonación directa de los pirazoles precursores con ácido clorhídrico o tetrafluorobórico respectivamente, y son aislados como sólidos blancos o beige, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos comunes.

Los derivados de  $ReO_4-n,m$ ,  $OTf-n,m$  y  $PTS-n,m$  se han sintetizado mediante una reacción de metátesis a partir de los anteriores derivados  $Cl-n,m$  y las correspondientes sales de  $Ag(I)$ , en una relación estequiométrica 1:1. Las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente, bajo atmósfera de  $N_2$  y en ausencia de luz para evitar la aparición de productos de descomposición (de los compuestos de plata). Las nuevas sales fueron obtenidas como sólidos incoloros, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos comunes.

En todos los casos, las nuevas especies han sido caracterizadas por las técnicas habituales: microanálisis elemental y espectroscopías IR,  $^1H$ -RMN y  $^{19}F$ -RMN (apartados 7.2.23 y 7.2.24 capítulo 7).

Los ligandos pirazol, utilizados como precursores de estas sales, fueron preparados siguiendo el método descrito previamente en la literatura<sup>28</sup>, el cual se encuentra resumido en el esquema 6.2.



**Condiciones de reacción:**

- 1) i) NaH (exceso), dimetoxietano, reflujo 24 h. ii) HCl, H<sub>2</sub>O, temperatura ambiente, 24 h.
- 2) H<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, etanol, reflujo 24h

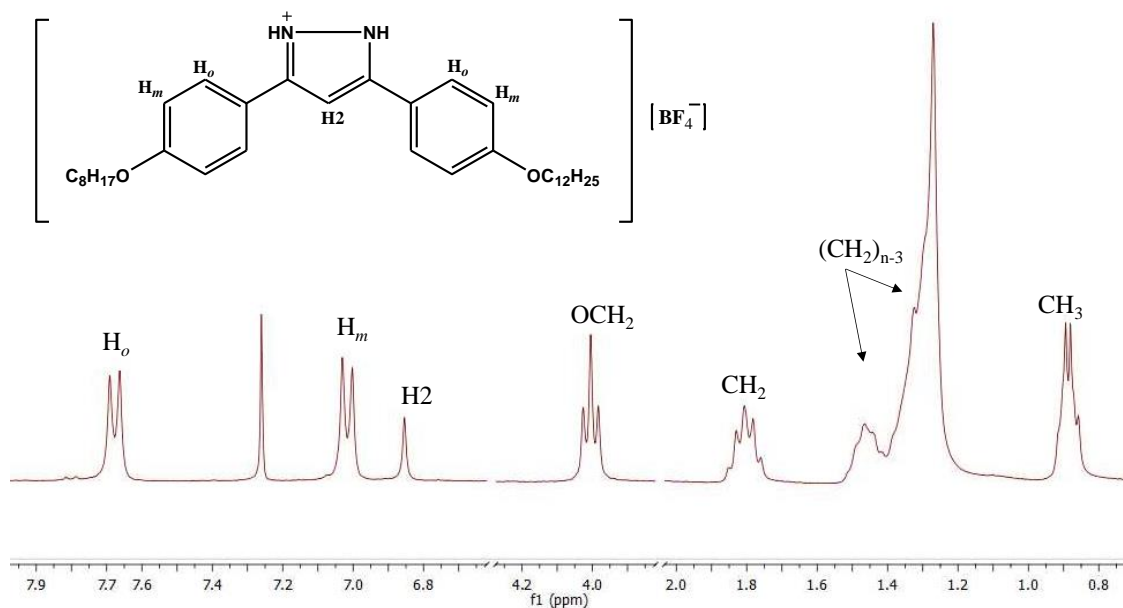
**Esquema 6.2.** Ruta de síntesis de los ligandos precursores pirazol

El procedimiento, como ya se ha mencionado, consiste en una reacción de condensación de Claisen entre los correspondientes 4-alkiloxiacetofenona y 4-alkiloxibenzoato de etilo, portadores de las cadenas alquílicas requeridas en el producto final, en presencia de hidruro sódico. Las especies precursoras, 4-alkiloxiacetofenona y 4-alkiloxibenzoato de etilo, fueron sintetizadas previamente por reacción de alquilación de Williamson<sup>29,30</sup> a partir de la correspondiente hidroxiacetofenona o hidroxibenzoato de etilo y bromuros de *n*-alquilo necesarios, en presencia de KI como catalizador.

Los derivados 3,5-bis(4-alkiloxifenil)pirazoles se obtienen finalmente a partir de las correspondientes 1,3-bis-(4-alkiloxifenil)propano-1,3-dionas, mediante una reacción de condensación con hidracina monohidrato.

### Espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN

Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN de los compuestos de las series I - V, registrados en disolución de CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente, muestran señales bien definidas, correspondientes a los protones aromáticos y alifáticos del catión pirazolio. En el caso de los derivados de PTS-*n,m*, se observan también las señales de los protones correspondientes al anión. En la figura 6.2 se muestra el espectro del compuesto BF<sub>4</sub>-8,12 como ejemplo representativo.



**Figura 6.2.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la especie  $\text{BF}_4\text{-}8,12$  (**116**) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente

Es de destacar que en la mayoría de los casos, no se observan señales correspondientes a los protones unidos a los átomos de N del anillo pirazol, excepto en los espectros de los derivados de  $\text{ReO}_4\text{-}n,m$  y  $\text{OTf-}n,m$  donde aparece una señal ancha en torno a 14 ppm. La ausencia de estas señales en los mencionados compuestos (**117** – **125**) puede deberse a la presencia de interacciones por enlace de hidrógeno en disolución en las que están implicados los grupos NH y que posiblemente no sean favorables en los derivados con  $\text{ReO}_4\text{-}n,m$  y  $\text{OTf-}n,m$ .

Por otra parte, en los espectros correspondientes a los compuestos **110**, **111**, **115**, **116**, **120**, **121**, **124**, **125**, **128** y **129** (cadenas asimétricas), no se observan señales duplicadas que se podrían esperar debido a la diferente longitud de las cadenas presentes en el catión.

La tabla 6.2 recoge los valores de los desplazamientos químicos de ejemplos representativos de cada familia, que contienen el mismo catión ( $n = 8$ ,  $m = 12$ ).

**Tabla 6.2.** Señales  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos de tipo  $[\text{H}_2\text{pZ}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}][\text{A}]$  y del ligando pirazol

Compuesto	NH	$\text{H}_o$	$\text{H}_m$	H2	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>Hpz-8,12</b>	-	7.63 d $^3J = 8.6$	6.91 d $^3J = 8.6$	6.68 s	3.97 t $^3J = 6.5$	1.79 m	1.26 a	0.88 t $^3J = 6.7$
<b>Cl-8,12 (111)</b>	-	8.00 d $^3J = 8.5$	7.03 d $^3J = 8.5$	6.81 s	4.01 t $^3J = 6.5$	1.81 m	1.30 a	0.89 t $^3J = 6.9$
<b>BF<sub>4</sub>-8,12 (116)</b>	-	7.68 d $^3J = 8.5$	7.02 d $^3J = 8.5$	6.85 s	4.00 t $^3J = 6.4$	1.81 m	1.27 a	0.88 t $^3J = 6.7$
<b>ReO<sub>4</sub>-8,12 (120)</b>	14.4 a	7.75 d $^3J = 8.7$	7.03 d $^3J = 8.7$	6.85 s	4.01 t $^3J = 6.5$	1.81 m	1.27 a	0.88 t $^3J = 6.9$
<b>OTf-8,12 (124)</b>	14.2 a	7.70 d $^3J = 8.7$	7.02 d $^3J = 8.7$	6.85 s	4.02 t $^3J = 6.5$	1.81 m	1.27 a	0.88 t $^3J = 6.8$
<b>PTS-8,12<sup>a</sup> (129)</b>	-	7.73 d $^3J = 8.2$	6.95 d $^3J = 8.2$	6.74 s	3.95 t $^3J = 6.5$	1.77 m	1.29 a	0.89 t $^3J = 6.9$

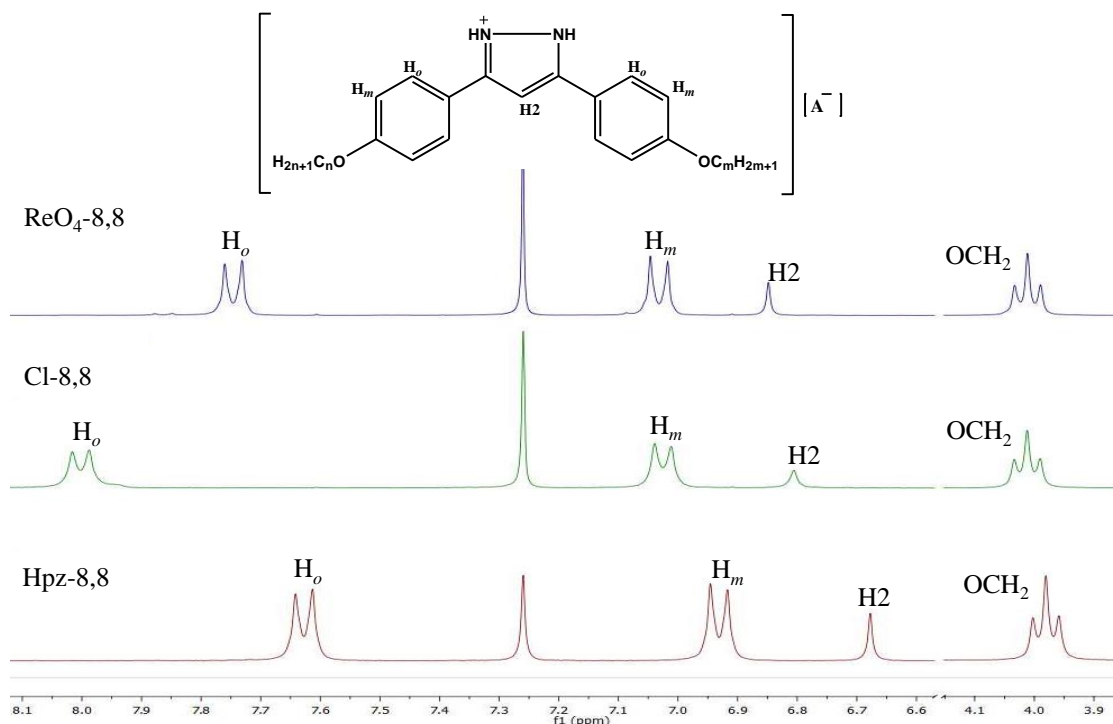
$\delta$  en ppm;  $J$  en Hz  
a: ancha, s: singlete, d: doblete, t: triplete, m: multiplete  
<sup>a</sup>  $\text{H}_o$  (PTS): 7.87, d,  $^3J = 8.2$ ;  $\text{H}_m$  (PTS): 7.21, d,  $^3J = 8.2$ ;  $\text{CH}_3$  (PTS): 2.37 s

La protonación del N pirazólico conduce, en todos los casos, a un desapantallamiento de las señales con respecto a las observadas en el pirazol precursor<sup>28</sup>. Este desapantallamiento es mayor para los protones *orto* del anillo de fenilo, coherentemente con su posición más cercana al átomo de nitrógeno, con un desplazamiento a campos más bajos de 0.05 – 0.37 ppm, siendo especialmente significativo para los derivados de Cl. Sin embargo, en el caso de los protones *meta*, el desplazamiento es notablemente inferior (0.04 – 0.12 ppm). De igual forma, la señal correspondiente al protón H2 del anillo de pirazol se desplaza también a valores más altos (entre 0.06 y 0.17 ppm). Por el contrario, las señales alifáticas no se ven significativamente alteradas por el efecto de la protonación, independientemente del contraión presente en el compuesto iónico.

Las especies que contienen aniones fluorados, BF<sub>4</sub>-n,m y OTf-n,m, presentan similares valores de los desplazamientos químicos, independientemente de la longitud de las cadenas y del anión, lo que podría atribuirse al efecto determinante que produce el átomo de flúor de los mencionados contraiones en las interacciones con el catión.

Por otra parte, en los compuestos que contienen aniones ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> y PTS<sup>-</sup>, los valores de los desplazamientos son los menos afectados en relación a la especie inicial no protonada.

La figura 6.3 muestra los espectros de los compuestos Cl-8,8 y ReO<sub>4</sub>-8,8 en la región comprendida entre 3.9 – 8.1 ppm así como el del pirazol precursor Hpz-8,8, donde se pueden apreciar claramente los mencionados desplazamientos.



**Figura 6.3.** Región 3.9 – 8.1 ppm de los espectros <sup>1</sup>H-RMN de los derivados Hpz-8,8, Cl-8,8 y ReO<sub>4</sub>-8,8

### Espectroscopía <sup>19</sup>F-RMN

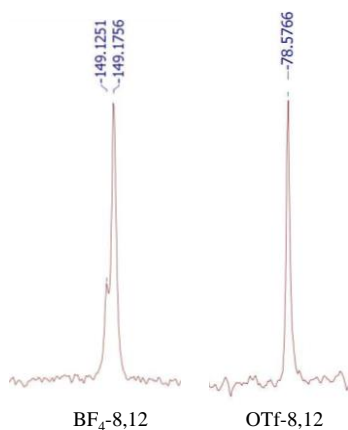
A efectos de obtener nuevas aportaciones en el conocimiento de las sales iónicas y, de forma particular, de aquéllas que contienen aniones fluorados, se registraron los espectros <sup>19</sup>F-RMN en disolución de CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente para las sales iónicas de BF<sub>4</sub>-8,12 y OTf-8,12, tomadas como prototipos de las respectivas familias. En todos ellos, los valores de desplazamiento químico de los átomos de flúor se encuentran en las regiones esperadas<sup>31,32</sup>.

En particular, el espectro de la sal de OTf-8,12 muestra una única señal en torno a -78 ppm, lo que indica la presencia del anión fluorado así como la equivalencia de los átomos de flúor en el mismo.

Por otra parte, las sales de BF<sub>4</sub><sup>-</sup> presentan una señal cercana a -149 ppm que consta de dos líneas muy próximas con una relación de intensidades 1:4, coincidente con la abundancia natural de dos isótopos de boro, <sup>10</sup>B y <sup>11</sup>B<sup>33</sup>.

En ambos casos, los valores de desplazamiento ( $\delta_F$ ) obtenidos son relacionados a los encontrados en otras sales iónicas<sup>25</sup>.

La figura 6.4 recoge los espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN para un ejemplo de cada serie.



**Figura 6.4.** Espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN de los compuestos  $\text{BF}_4\text{-8,12}$  y  $\text{OTf-8,12}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente

### Espectroscopía IR

Los espectros IR en estado sólido de las sales de pirazolio (series I – V) se han registrado en la región  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos muestran un patrón semejante en el que se observan bandas características del catión y de los aniones correspondientes. En las tablas 6.3 y 6.4 se recogen los valores de las principales absorciones y su asignación para ejemplos prototipo de cada familia en los que el catión es el mismo ( $n = 8, m = 12$ ).

**Tabla 6.3.** Principales bandas IR del catión pirazol  $[\text{Hpz}^{\text{R(n)R(m)}}]^+$

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$		$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{CN})$	$\gamma(\text{CH})$
<b>Hpz-8,12</b>	3240 d	2920 mf	2852 f	1615 m	830 m
<b>Cl-8,12 (111)</b>	3230 d	2922 f	2850 f	1617 f	837 m
<b><math>\text{BF}_4\text{-8,12}</math> (116)</b>	3215 d	2919 f	2852 f	1620 f	832 m
<b><math>\text{ReO}_4\text{-8,12}</math> (120)</b>	3134 d	2919 mf	2850 f	1622 f	831 m
<b><math>\text{CF}_3\text{SO}_3\text{-8,12}</math> (124)</b>	3251 d	2919 mf	2850 d	1624 f	832 m
<b>PTS-8,12 (129)</b>	3147 d	2917 mf	2852 f	1626 f	831 m

d: débil, m: media, f: fuerte, mf: muy fuerte, h: hombro

En todos los casos se observa una única banda débil en el intervalo  $3130 - 3260 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\nu(\text{NH})$ , en acuerdo con la equivalencia de los dos grupos NH del catión pirazolio. En este contexto, hay que mencionar que ha sido descrito en la literatura el hecho de que los ligandos pirazol presentan asociación por enlace de hidrógeno dando lugar a especies diméricas que muestran la banda de vibración  $\nu(\text{NH})$  a  $\sim 3260 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, el efecto del aumento de temperatura conlleva a la ruptura de dichos enlaces con la consiguiente formación de monómeros cuya  $\nu(\text{NH})$  se incrementa a valores  $\sim 3420 \text{ cm}^{-1}$ <sup>33</sup>. El hecho de encontrar un paralelismo en los valores de las frecuencias de vibración  $\nu(\text{NH})$  en nuestros compuestos con las de los mencionados pirazoles que presentaban asociaciones por enlace de hidrógeno, sugiere que este tipo de interacciones deben estar también presentes en las especies aquí estudiadas, si bien en éstas las interacciones deberían implicar a cationes y aniones.

La banda en torno a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  es asignada a la vibración  $\nu(\text{CN})$  del anillo pirazólico y aparece solapada con la correspondiente a la de la vibración  $\nu(\text{CC})$  de los anillos aromáticos. Finalmente, las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  en la región  $2920 - 2850 \text{ cm}^{-1}$  y  $\gamma(\text{CH})$  a aproximadamente  $830 \text{ cm}^{-1}$ , completan las principales absorciones relacionadas con el catión pirazólico.

**Tabla 6.4.** Principales bandas IR de los contraiones

Compuesto	Frecuencias de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{BF})$	$\nu(\text{ReO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
<b>BF<sub>4</sub>-8,12</b>	1065 f	-	-	-
<b>ReO<sub>4</sub>-8,12</b>	-	932 m	-	-
<b>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-8,12</b>	-	-	1242 mf	1034 f
<b>PTS-8,12</b>	-	-	1235 mf	1035 f

m: media, f: fuerte, mf: muy fuerte

Al modificar la longitud de la cadena alquílica no se aprecian diferencias significativas en las frecuencias vibracionales, aunque sí se observa una variación en la intensidad de las bandas  $\nu(\text{CH})$  alifáticas al aumentar la longitud de las cadenas.

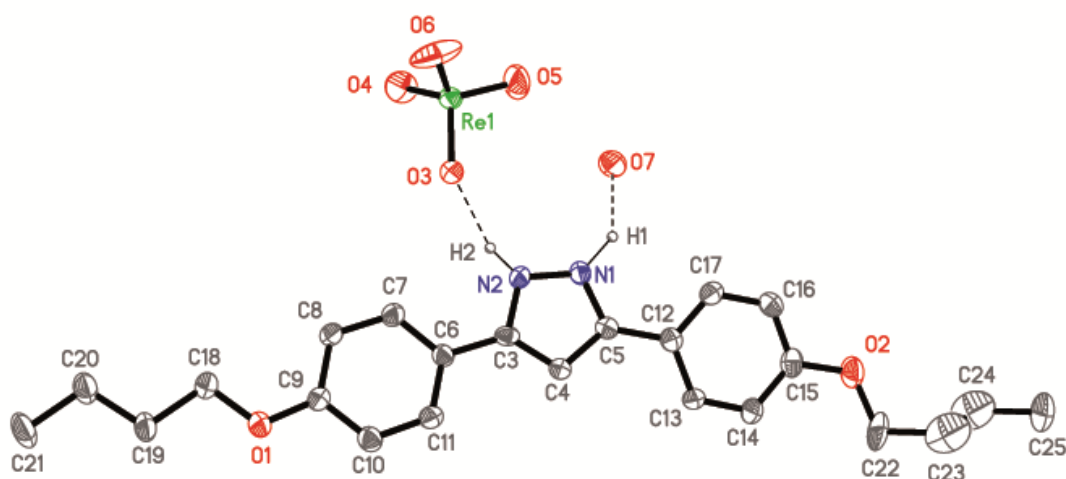
Por otro lado, la presencia de los aniones fue también establecida a través de sus bandas características que aparecen a valores semejantes a los encontrados en sus típicas sales iónicas<sup>34</sup>, lo que confirma su inclusión como iones no coordinados. En particular, las

bandas a aproximadamente  $1070$  y  $930\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones  $\nu(\text{BF})$  y  $\nu(\text{ReO})$  de los aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{ReO}_4^-$ , respectivamente. También, la presencia de los aniones OTf y PTS fue confirmada, en ambos casos, a través de las dos bandas a aproximadamente  $1240$  y  $1030\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .

### 6.3 Estructura cristalina del compuesto $[\text{H}_2\text{pz}^{4,4}][\text{ReO}_4]$ (**ReO<sub>4</sub>-4,4**) (117)

Se obtuvieron cristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina de la especie **ReO<sub>4</sub>-4,4** por evaporación lenta del disolvente en una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetona}$ , y se caracterizaron por difracción de rayos X de monocristal.

Dicho compuesto cristalizó en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2/c$ . La unidad asimétrica contiene un catión  $[\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(4)\text{R}(4)}]^+$  independiente cristalográficamente y un anión  $\text{ReO}_4^-$ , además de una molécula de agua de cristalización (figura 6.5). La tabla 6.5 recoge distancias y ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 6.5.** Representación ORTEP de **ReO<sub>4</sub>-4,4** al 20 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, salvo H1 y H2, se han omitido para una mayor claridad.

Las distancias y ángulos de enlace en los anillos pirazolio y fenilo del catión orgánico se encuentran en el rango esperado, siendo comparables a otros ejemplos descritos en la literatura<sup>25</sup> y evidencian la existencia de un sistema  $\pi$  deslocalizado.

Uno de los anillos bencénicos (C6 – C10) se encuentra prácticamente coplanar con el anillo pirazol (ángulo diedro:  $2.0(1)^\circ$ ), mientras que el otro (C12 – C17) presenta una pequeña desviación (ángulo diedro:  $9.5(1)^\circ$ ). En esta situación, los dos anillos bencénicos se encuentran girados  $10.4(1)^\circ$  entre sí.

Las distancias y ángulos de enlace dentro de las cadenas alifáticas son coherentes con enlaces C – C sencillos ( $d(\text{C} - \text{C})_{\text{media}} = 1.52 \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{C} - \text{C} - \text{C})_{\text{media}} = 111.3^\circ$ ). Una de las cadenas (O1 – C21) se encuentra en el mismo plano que el anillo que la contiene, mientras que la otra (O2 – C25) se separa ligeramente.

En relación con el anión inorgánico,  $\text{ReO}_4^-$ , muestra distancias Re – O y ángulos O – Re – O consistentes con la geometría tetraédrica del mismo (tabla 6.5).

**Tabla 6.5** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto perrenato de 3,5-bis(4-butoxifenil)pirazolio (**ReO<sub>4</sub>-4,4**) (**117**)

N1–N2	1.35(2)	N1–N2–C3	109(2)
N1–C5	1.34(2)	N2–N1–C5	109(2)
N2–C3	1.34(2)	N2–C3–C4	108(2)
C3–C4	1.35(2)	N1–C5–C4	106(2)
C4–C5	1.42(2)	C3–C4–C5	107(2)
C3–C6	1.46(2)	N2–C3–C6	121(2)
C5–C12	1.46(2)	N1–C5–C12	124(2)
Re–O (media)	1.65	O–Re–O (media)	109.7

Cada catión se encuentra enlazado a su anión  $\text{ReO}_4^-$  a través de un enlace de hidrógeno, implicando al átomo N2 de dicho catión ( $d(\text{N2} \cdots \text{O3}) = 2.74(2) \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{N2} - \text{H2} \cdots \text{O3}) = 153.1^\circ$ ).

Por otra parte, el otro grupo NH del catión pirazolio se encuentra implicado en otro enlace de hidrógeno con la molécula de agua que existe en la unidad asimétrica ( $d(\text{N1} \cdots \text{O7}) = 2.69(2) \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{N1} - \text{H1} \cdots \text{O7}) = 130.4^\circ$ ). Dicha molécula de agua también está participando en otro enlace de hidrógeno con el anión inorgánico a través del átomo de oxígeno O5, de carácter menos fuerte que los anteriormente mencionados como se refleja en la distancia  $\text{O5} \cdots \text{O7}$  de  $2.82(2) \text{ \AA}$ .

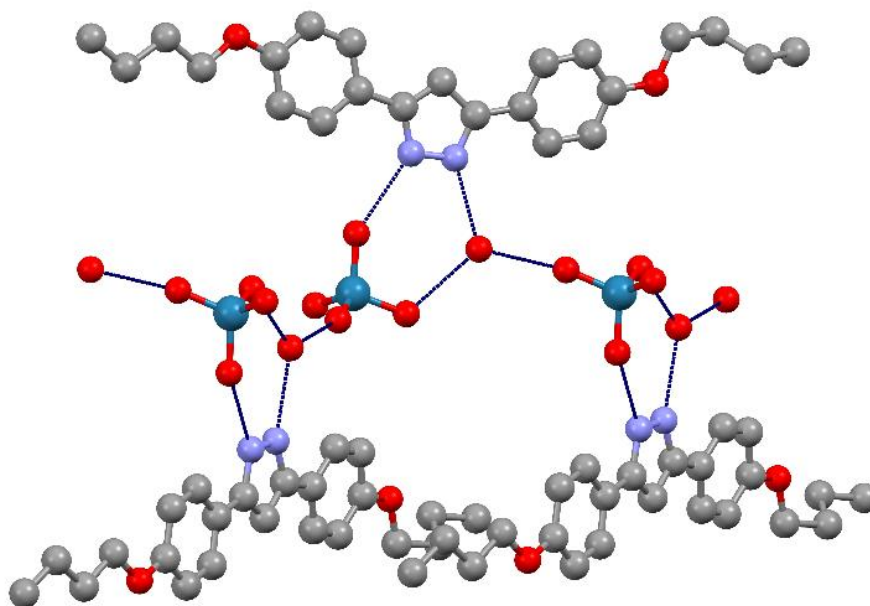
Adicionalmente, el anión  $\text{ReO}_4^-$  participa en un nuevo enlace de hidrógeno a través del átomo de oxígeno O4, con la molécula de agua de una unidad vecina ( $d(\text{O4} \cdots \text{O7}) = 2.73(2) \text{ \AA}$ ; operación de simetría:  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ).

Por tanto, el anión inorgánico se encuentra implicado en tres enlaces de hidrógeno a través de tres átomos de oxígeno diferentes. Este hecho se manifiesta en las distancias Re – O, encontrándose la más corta en aquella relacionada con el átomo de oxígeno no incluido en

dichas interacciones ( $d(\text{Re} - \text{O6}) = 1.59(2) \text{ \AA}$ , con las restantes distancias  $\text{Re} - \text{O}$  en el intervalo  $1.65(2) - 1.69(2) \text{ \AA}$ ).

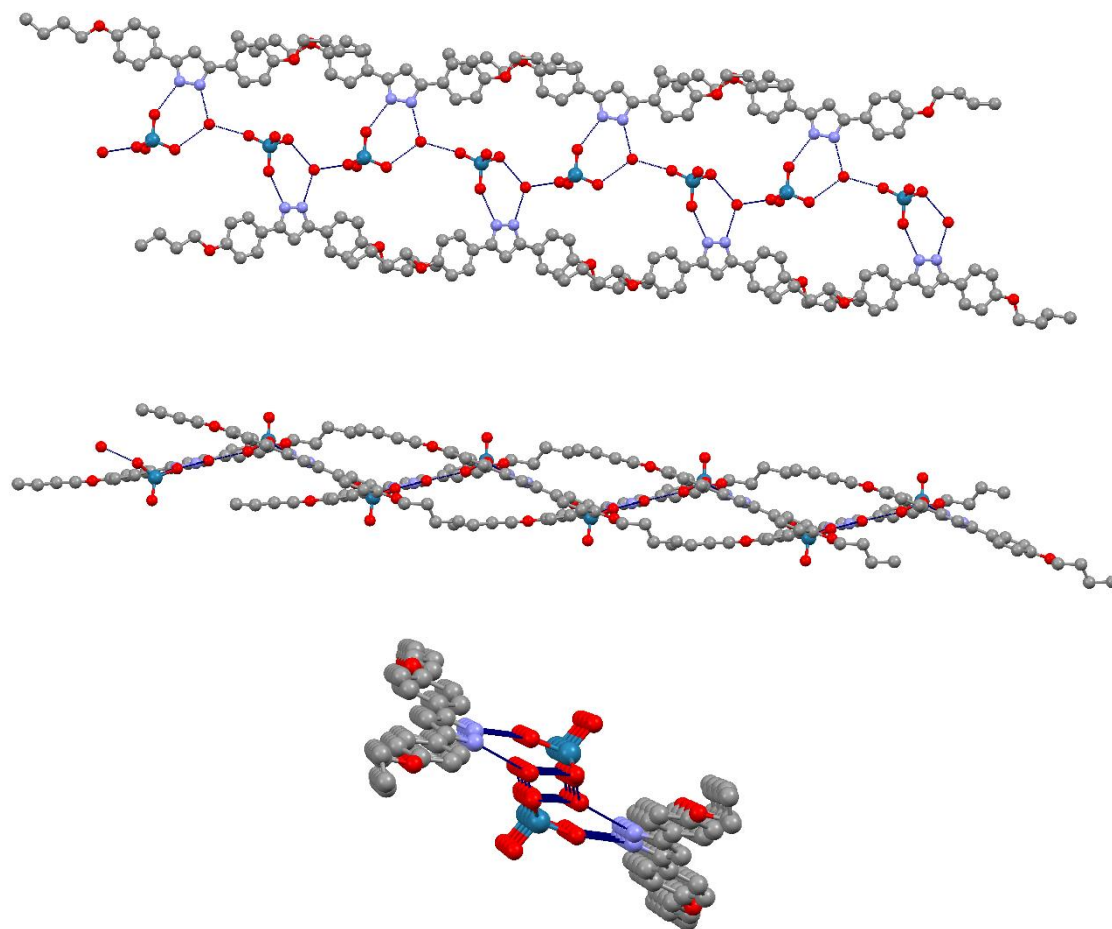
De acuerdo con las operaciones de simetría del grupo espacial, la molécula de agua de la unidad asimétrica interactúa a través de un enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno O4 del anión  $\text{ReO}_4^-$  de otra unidad vecina de la misma magnitud a la comentada previamente ( $d(\text{O7} \cdots \text{O4}) = 2.73(2) \text{ \AA}$ ; operación de simetría:  $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ). Se debe notar, por tanto, que la molécula de agua existente por unidad asimétrica se encuentra implicada en enlaces de hidrógeno de forma trifurcada.

En la figura 6.6 se muestra todos los enlaces de hidrógeno existentes por unidad asimétrica, que implican, por tanto, interacciones con dos unidades vecinas. En esta disposición, los cationes orgánicos de una unidad con aquéllos de las unidades vecinas se encuentran girados  $35.5(1)^\circ$ .



**Figura 6.6.** Enlaces de hidrógeno por unidad asimétrica

Estas interacciones por enlace de hidrógeno generan una doble cadena que se propaga a lo largo del eje  $b$ , en la que los aniones  $\text{ReO}_4^-$  y las moléculas de agua se encuentran situados entre los cationes orgánicos (figura 6.7).

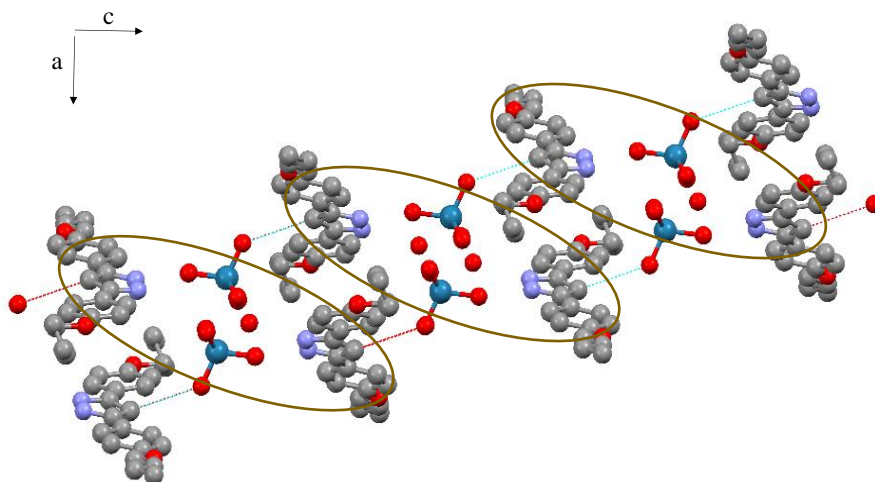


**Figura 6.7.** Diferentes vistas de la doble columna

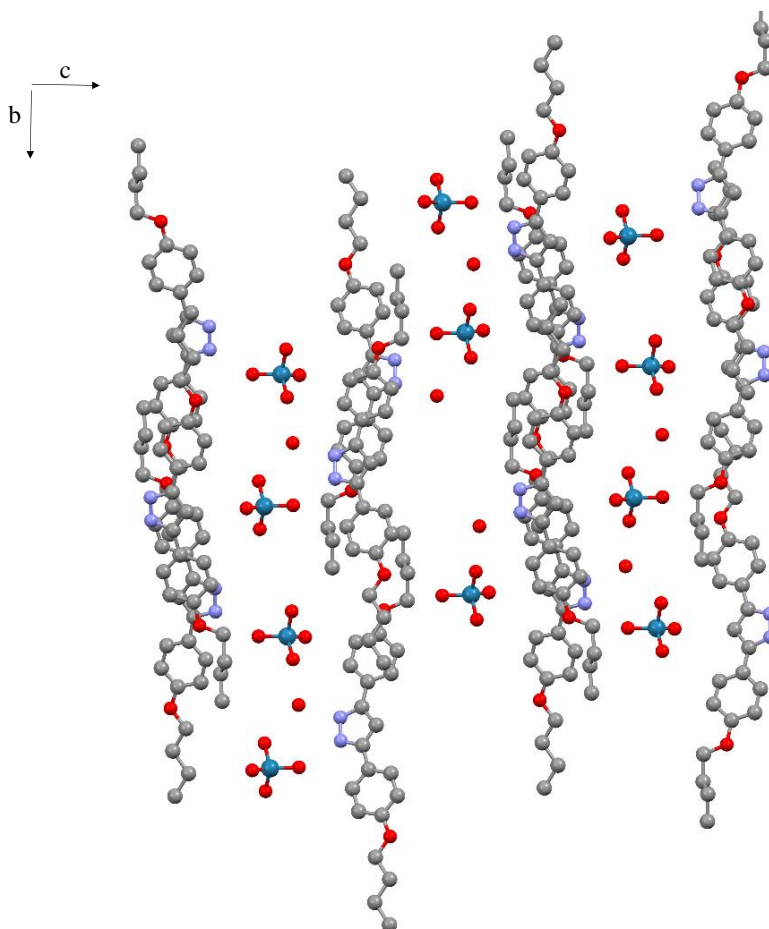
Es de resaltar que existe un cierto paralelismo con la estructura encontrada en la especie análoga con el catión pirazolio monosustituido  $[\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(1)}][\text{ReO}_4]$ , donde se observó también una estructura supramolecular unidimensional formada por dobles cadenas establecidas por apilamiento de aniones y cationes, a través de enlaces de hidrógeno  $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$  que implican a los dos grupos  $\text{NH}$  de cada catión y dos átomos de oxígeno de cada anión<sup>25</sup>, a diferencia de la formación de dímeros encontrados con dicho catión pirazolio monosustituido y otros aniones como  $\text{BF}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{PTS}$ ,  $\text{OTf}$ <sup>25</sup>. Sin embargo, en el compuesto descrito en este trabajo no se observa la distribución *herringbone* determinada en el caso del compuesto  $[\text{H}_2\text{pz}^{\text{R}(1)}][\text{ReO}_4]$ .

La presencia de una débil interacción por enlace de hidrógeno no convencional  $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ , implicando el carbono  $\text{C4}$  del anillo pirazólico y el oxígeno  $\text{O6}$  de un anión  $\text{ReO}_4^-$  de una cadena diferente ( $d(\text{C4} \cdots \text{O6}) = 3.32(2) \text{ \AA}$ ; operación de simetría:  $x, 2 - y, z$ ) permite

considerar la formación una estructura bidimensional, con las capas situándose prácticamente paralelas al plano  $bc$ . Dentro de cada capa se observa una distribución de cationes orgánicos con los aniones y las moléculas de agua situados entre ellos, mostrando una cierta interpenetración de las cadenas dentro de la parte catiónica (figuras 6.8 y 6.9).

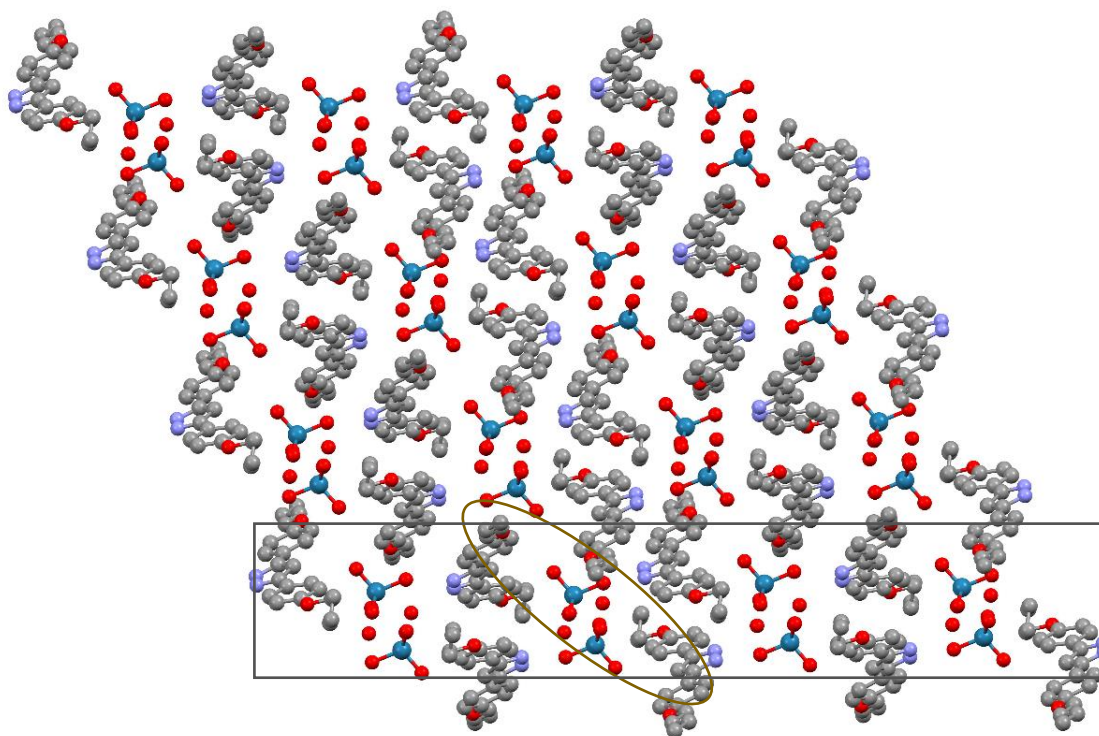


**Figura 6.8.** Vista de la capa en el plano  $ac$  (las dobles columnas están remarcadas)



**Figura 6.9.** Capa en el plano  $bc$  mostrando interpenetración de cadenas en la parte catiónica

No se observan otras interacciones adicionales. La distribución global presenta por tanto dobles columnas que pueden considerarse que forman una capa, sin mostrar posteriormente contactos entre capas (figura 6.10).



**Figura 6.10.** Packing en el plano *ac* (elipse: doble columna; rectángulo: capa)

Como comentario final cabe destacar la segregación de las zonas hidrofílicas e hidrofóbicas, y la presencia de enlaces de hidrógeno como responsables de la estructura observada en todos los casos.

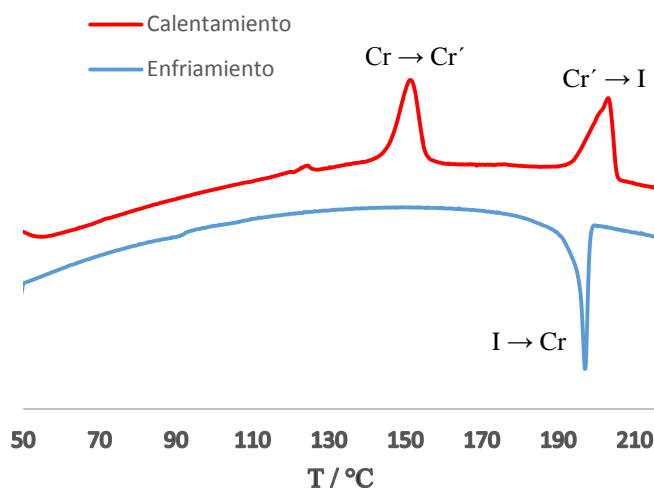
#### **6.4 Estudio térmico y determinación del comportamiento líquido-cristalino**

El comportamiento térmico de los nuevos compuestos iónicos se ha examinado por microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable en ejemplos representativos de las familias de compuestos.

Las temperaturas de transición de fase y sus correspondientes valores de entalpías se recopilan en las tablas 6.6, 6.7 y 6.8.

### Compuestos OTf-n,m

Las sales iónicas de pirazolio que incluyen triflato como contraión no mostraron comportamiento líquido cristalino si bien presentaron polimorfismo cristalino. Las observaciones por MOP revelan una o varias transiciones sólido-sólido y a continuación la fusión directa al líquido isotrópico desde la última fase sólida. Los termogramas de DSC son coherentes con los resultados mencionados (figura 6.11).



**Figura 6.11.** Termograma de DSC de la especie OTf-4,12 (123)

Las temperaturas de transición de fase junto con sus entalpías se recogen en la tabla 6.6.

**Tabla 6.6.** Transiciones de fase para las sales  $[H_2pZ^{R(n)R(m)}][OTf]$  (121 – 124) determinadas por DSC

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	$\Delta H$ / kJ mol <sup>-1</sup>
OTf-4,4	Cr → Cr'	160	3.3
	Cr' → I	228	26.2
OTf-8,8	Cr → Cr'	128 <sup>c</sup>	2.8
	Cr' → Cr''	147 <sup>c</sup>	3.1
	Cr'' → Cr'''	160 <sup>c</sup>	13.5
	Cr''' → I	246 <sup>c</sup>	8.3
OTf-4,12	Cr → Cr'	145	19.2
	Cr' → I	195	17.7
OTf-8,12	Cr → Cr'	133 <sup>c</sup>	13.4
	Cr' → Cr''	161 <sup>c</sup>	2.2
	Cr'' → I	215	8.8

<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'', Cr''': fases sólidas, I: líquido isotrópico; <sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC;  
<sup>c</sup> Temperatura del pico por DSC

Cabe destacar que las temperaturas de fusión aumentan al aumentar la longitud de las cadenas alquílicas tanto en las especies simétricas como asimétricas, lo que está de acuerdo con un incremento de las interacciones de Van der Waals. Por otra parte, la introducción de asimetría desestabiliza la fase sólida respecto a las especies simétricas, dando lugar a menores temperaturas de fusión (figura 6.12).

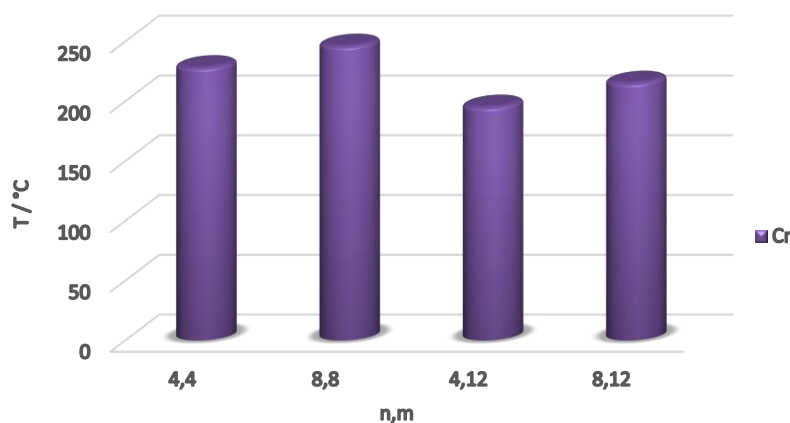


Figura 6.12. Temperaturas de fusión de los derivados OTf-n,m

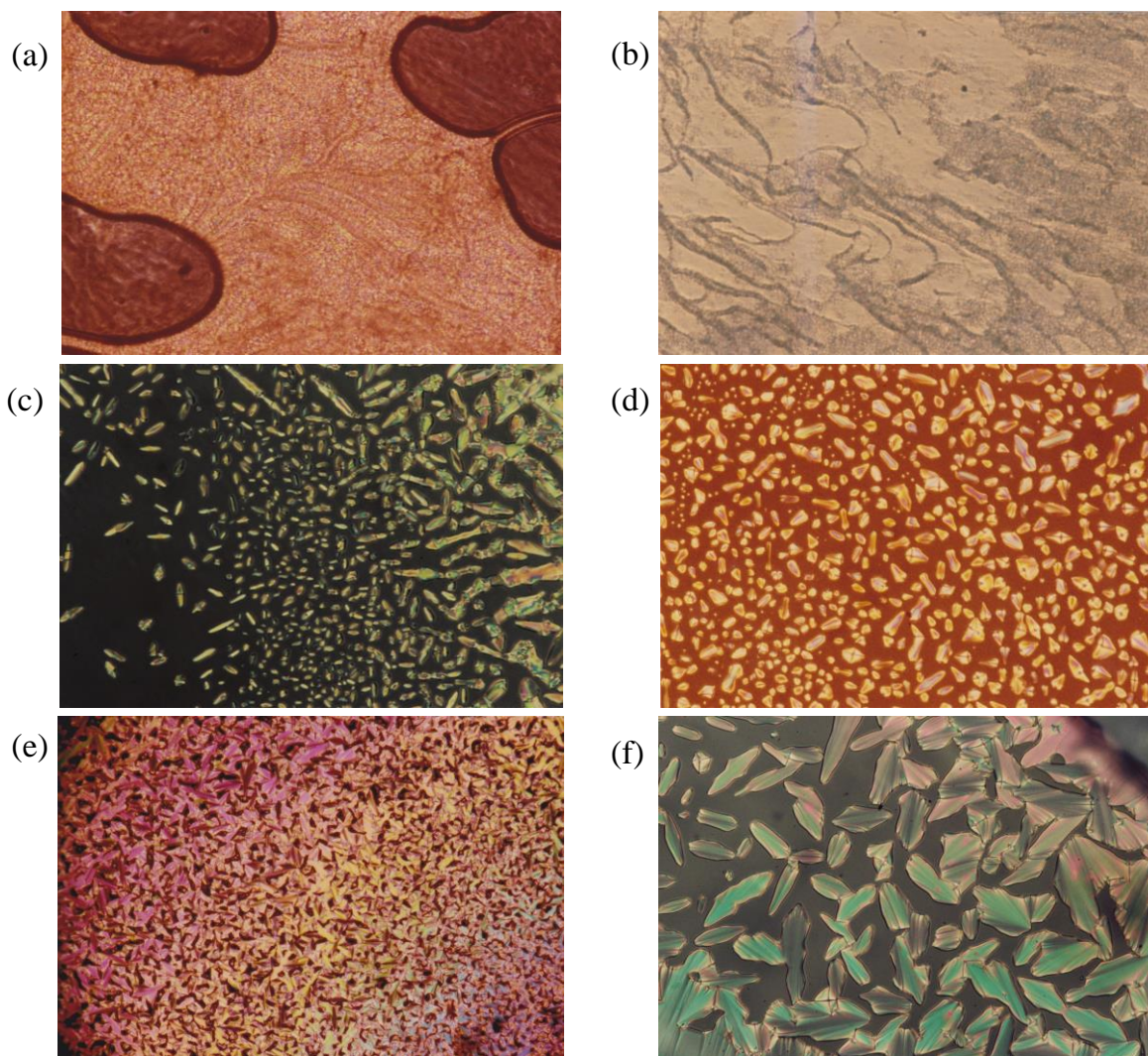
### Compuestos Cl-n,m, BF<sub>4</sub>-n,m, ReO<sub>4</sub>-n,m y PTS-n,m

#### MOP

Todos los derivados de pirazolio que contienen cloruro como contraión, presentan comportamiento cristal líquido enantiotrópico, lo que es también extendido a las sales con los aniones tetrafluoroborato, perrenato o *p*-toluensulfonato, salvo aquellas especies con cadenas de cuatro átomos de carbono. En todos los casos, excepto en los derivados de ReO<sub>4</sub>-n,m, las mesofases fueron observadas en los sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento, lo que indica la estabilidad de las mismas. Su identificación como mesofases SmA fue determinada en base a las texturas observadas por MOP. Así, durante el calentamiento, se observa la formación de estelas oleaginosas al presionar la muestra (figuras 6.13a y 6.13b), mientras que en el enfriamiento, a partir del líquido isotrópico, tiene lugar la aparición de *bâtonnets* (figuras 6.13c y 6.13d), los cuales evolucionan a una textura *fan-shaped* (figuras 6.13e y 6.13f).

En el caso de las sales con ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> como contraión, muestran cierta descomposición a temperaturas próximas al *clearing*, lo que dificulta o a veces impide la observación de las mesofases en el enfriamiento. Para evitar este inconveniente, la observación de la mesofase por MOP en el enfriamiento pudo lograrse mediante la introducción de la muestra en la

pletina calefactora, previamente calentada a temperatura cercana al *clearing*, y a continuación enfriando. De esta forma, se evitó la descomposición y se pudieron observar las texturas.



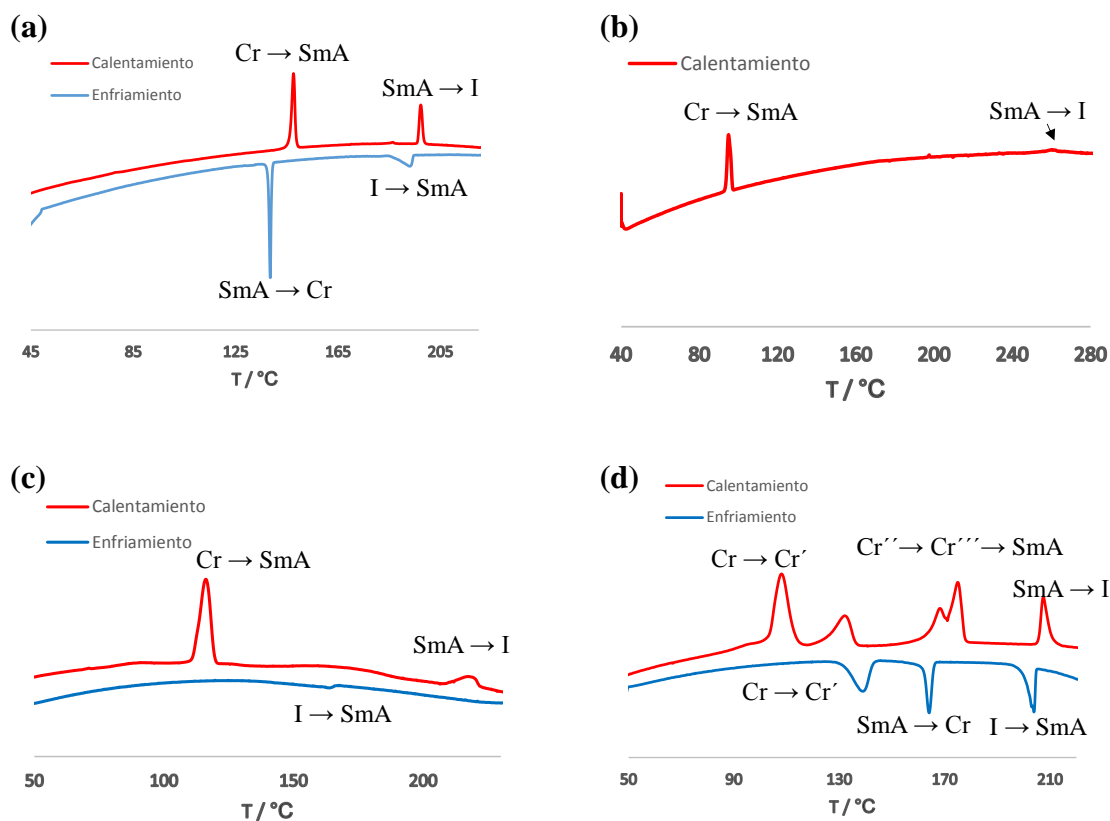
**Figura 6.13.** Micrografías bajo luz polarizada mostrando las mesofases SmA de los compuestos  $\text{BF}_4\text{-4,12}$  a  $173\text{ °C}$  en el calentamiento (a),  $\text{PTS-8,8}$  (**126**) a  $193\text{ °C}$  en el calentamiento (b),  $\text{ReO}_4\text{-4,12}$  (**119**) a  $227\text{ °C}$  en el enfriamiento (c),  $\text{BF}_4\text{-12,12}$  (**114**) a  $148\text{ °C}$  en el enfriamiento (d),  $\text{Cl-4,4}$  (**107**) a  $191\text{ °C}$  en el enfriamiento (e) y  $\text{ReO}_4\text{-4,12}$  (**119**) a  $208\text{ °C}$  en el enfriamiento (f)

## DSC

Los termogramas de DSC fueron coherentes con las observaciones de MOP y muestran picos endotérmicos correspondientes a las transiciones sólido-mesofase y mesofase-líquido isotrópico durante el calentamiento, así como otros picos asociados a transiciones sólido-sólido en algunos derivados. En el ciclo de enfriamiento también se observan picos exotérmicos correspondientes a los procesos inversos, líquido isotrópico-mesofase y

mesofase-sólido, excepto en los casos en los que hay descomposición en el calentamiento a temperaturas cercanas al *clearing*.

En la figura 6.14 se incluyen termogramas de DSC registrados como ejemplos representativos de cada familia.



**Figura 6.14.** Termogramas de DSC de las especies Cl-8,8 (108) (a), ReO<sub>4</sub>-8,8 (118) (b), BF<sub>4</sub>-8,8 (113) (c) y PTS-4,12 (128) (d)

Los termogramas de las familias Cl-n,m, BF<sub>4</sub>-n,m y PTS-n,m muestran un patrón similar en el ciclo de calentamiento/enfriamiento, con ligeras excepciones relacionadas con la aparición de transiciones sólido-sólido. Sin embargo, en el caso de los derivados de ReO<sub>4</sub>-n,m, la elevada descomposición observada a temperaturas cercanas al *clearing* impide la detección de picos asociados a los procesos de formación de la mesofase y la solidificación en el ciclo de enfriamiento, siendo únicamente posible detectar la formación de la mesofase mediante las observaciones por MOP, como ya se ha mencionado previamente.

Las tablas 6.7 y 6.8 recogen los datos térmicos de todas las sales mesomórficas estudiadas en este capítulo.

**Tabla 6.7.** Transiciones de fase de los compuestos Cl-n,m (107 – 111) y BF<sub>4</sub>-n,m (112 – 116) determinadas por DSC y MOP

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b,d</sup> / °C	ΔH / kJ mol <sup>-1</sup>	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	ΔH / kJ mol <sup>-1</sup>
<b>Cl-4,4</b>	Cr → SmA	181	15.4	<b>BF<sub>4</sub>-4,4</b>	Cr → Cr'	59	13.6
	SmA → I	200	2.8		Cr' → Cr''	154	3.3
	I → SmA	199	-2.5		Cr'' → Cr'''	194	19.0
	SmA → Cr	171	-16.0		Cr''' → I	232	1.2
			I → Cr		160	-7.7	
<b>Cl-8,8</b>	Cr → SmA	143	11.8	<b>BF<sub>4</sub>-8,8</b>	Cr → SmA	116	32.4
	SmA → I	194	6.1		SmA → I	217	5.8
	I → SmA	199	-6.0		I → SmA	163	-2.2
	SmA → Cr	139	-12.6				
<b>Cl-12,12</b>	Cr → Cr'	67	16.4	<b>BF<sub>4</sub>-12,12</b>	Cr → SmA	101	24.7
	Cr' → Cr''	92	23.4		SmA → I	215	7.3
	Cr'' → SmA	118	13.1		I → SmA	211	-5.6
	SmA → I	173	7.3		SmA → Cr	63	-8.1
	I → SmA	174	-6.9				
	SmA → Cr	122	-12.6				
	Cr → Cr'	66	-31.0				
<b>Cl-4,12</b>	Cr → SmA	114 <sup>c</sup>	5.5	<b>BF<sub>4</sub>-4,12</b>	Cr → Cr'	70	27.4 <sup>g</sup>
	SmA → I	199 <sup>c</sup>	12.6		Cr' → SmA	83	
	I → SmA	182 <sup>c</sup>	-5.4		SmA → I	205	3.7
	SmA → Cr	125 <sup>c</sup>	-8.3		I → SmA	199	-2.7
<b>Cl-8,12</b>	Cr → SmA	126	11.8	<b>BF<sub>4</sub>-8,12</b>	Cr → Cr'	71	37.5 <sup>g</sup>
	SmA → I	183	7.0		Cr' → SmA	80	
	I → SmA	184	-7.0		SmA → I	223	7.6
	SmA → Cr	124	-11.7		I → SmA	222	-6.1
			SmA → Cr		112 <sup>e</sup>		

<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'', Cr''': fases sólidas, SmA: mesofase esméctica A, I: líquido isotrópico; <sup>b</sup> Temperatura onset DSC

<sup>c</sup> Temperatura pico DSC; <sup>d</sup> Segundo calentamiento; <sup>e</sup> Detectada por MOP; <sup>f</sup> Descomposición parcial del compuesto;

<sup>g</sup> Procesos solapados

Debido a la aparición de picos más definidos, los datos de la familia Cl-n,m son los obtenidos del segundo calentamiento, coincidentes con el primer calentamiento.

**Tabla 6.8.** Transiciones de fase de los compuestos  $\text{ReO}_4\text{-n,m}$  (117 – 120) y  $\text{PTS-n,m}$  (125 – 129) determinadas por DSC y MOP

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	$\Delta\text{H} / \text{kJ mol}^{-1}$	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	$\Delta\text{H} / \text{kJ mol}^{-1}$
<b>ReO<sub>4</sub>-4,4</b>	Cr → Cr'	138	13.0	<b>PTS-4,4</b>	Cr → Cr'	88	1.2
	Cr' → I	245	9.8		Cr' → Cr''	147	3.9
			Cr'' → I		208	26.1	
			I → Cr		203	-22.0	
<b>ReO<sub>4</sub>-8,8</b>	Cr → SmA	94	39.6	<b>PTS-8,8</b>	Cr → Cr'	110 <sup>c</sup>	8.3
	SmA → I	257	2.7		Cr' → Cr''	131 <sup>c</sup>	1.7
	I → SmA	245 <sup>e</sup>			Cr'' → SmA	151 <sup>c</sup>	7.2
			SmA → I		269 <sup>c,f</sup>	27.1	
<b>ReO<sub>4</sub>-4,12</b>	Cr → Cr'	85 <sup>c</sup>	30.0 <sup>g</sup>	<b>PTS-12,12</b>	Cr → Cr'	115	24.6
	Cr' → SmA	96 <sup>c</sup>			Cr' → SmA	146	15.9
	SmA → I	265 <sup>c</sup>	4.0		SmA → I	252 <sup>e,f</sup>	
	I → SmA	235 <sup>e</sup>					
<b>ReO<sub>4</sub>-8,12</b>	Cr → SmA	90 <sup>c</sup>	39.0	<b>PTS-4,12</b>	Cr → Cr'	108	16.2
	SmA → I	268 <sup>c</sup>	9.4		Cr' → Cr''	132	8.3
	I → SmA	250 <sup>e</sup>			Cr'' → SmA	175	17.9
			SmA → I		207	5.7	
			I → SmA		204	-5.1	
			SmA → Cr		164	-4.7	
			Cr' → Cr''		139	-8.1	
			<b>PTS-8,12</b>	Cr → Cr'	99	39.5	
				Cr' → Cr''	172	14.1 <sup>g</sup>	
				Cr'' → SmA	182		
				SmA → I	221	7.4	
				I → SmA	220	-6.2	
				SmA → Cr	175	-3.7	
				Cr' → Cr''	152	-8.2	

<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'': fases sólidas, SmA: mesofase esmética A, I: líquido isotrópico; <sup>b</sup> Temperatura del onset por DSC

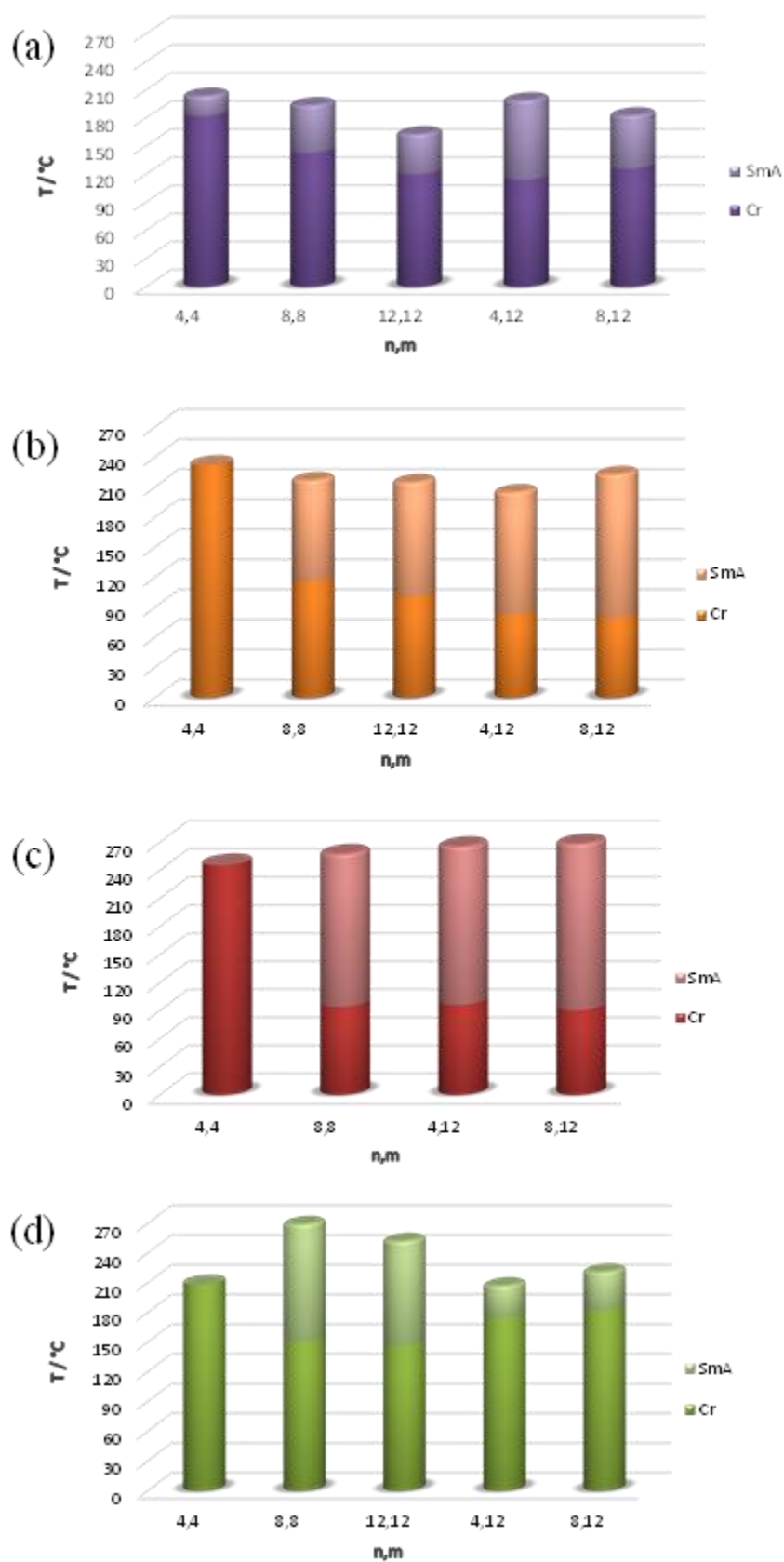
<sup>c</sup> Temperatura del pico por DSC; <sup>d</sup> Segundo calentamiento; <sup>e</sup> Detectada por MOP; <sup>f</sup> Descomposición parcial del compuesto;

<sup>g</sup> Procesos solapados; <sup>h</sup> Compuesto no obtenido con la pureza suficiente para su análisis

### Estudio térmico comparativo

Con objeto de determinar los factores que influyen en la optimización de las propiedades LC de los compuestos de las distintas familias de sales de pirazolio, se realizó un estudio comparativo de los resultados obtenidos del estudio térmico.

En la figura 6.15 se recoge una representación a través de diagramas de barras de las temperaturas de transición e intervalos de existencia de las fases para los compuestos de cada familia.



**Figura 6.15.** Representación en diagramas de barras de las temperaturas de fusión y *clearing* de los compuestos de las familias Cl-n,m (a), BF<sub>4</sub>-n,m (b), ReO<sub>4</sub>-n,m (c) y PTS-n,m (d)

Se describe a continuación la información extraída de cada una de las familias:

**Cl-n,m:** Todas las sales de tipo cloruro de pirazolio mostraron comportamiento cristal líquido enantiotrópico. Las **temperaturas de fusión y clearing**, en los derivados **simétricos, disminuyen al aumentar la longitud de las cadenas** alifáticas. En las especies **asimétricas** se observa que, manteniendo la longitud de una de las cadenas constante ( $m = 12$ ), la **temperatura de fusión disminuye** cuando la **asimetría** en longitud de cadenas es **mayor**. Por el contrario, en el caso del derivado Cl-4,12 (**110**) la temperatura de *clearing* es la mayor, lo que conduce al rango de existencia de la mesofase más amplio (figura 6.15a).

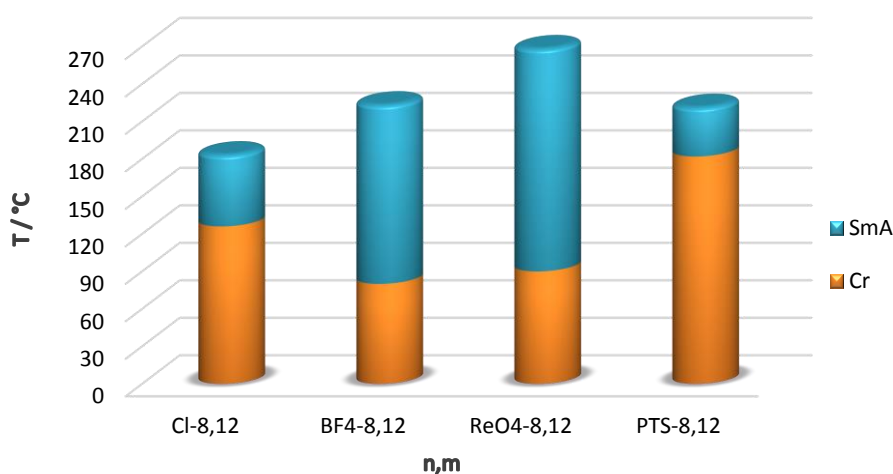
**BF<sub>4</sub>-n,m:** A excepción de la sal BF<sub>4</sub>-4,4, todas las demás fueron materiales LC con mesofases que aparecen a temperaturas de fusión menores que las de sus homólogos Cl-n,m. En las especies **simétricas**, el **aumento de la longitud de las cadenas** presentes en el catión pirazolio, hace que las **temperaturas** de formación de la **mesofase y del líquido disminuyan**. Por el contrario, en los derivados asimétricos BF<sub>4</sub>-4,12 y BF<sub>4</sub>-8,12 (**115 y 116**), con  $m = 12$ , se observa un aumento de la temperatura de *clearing* y una disminución de la temperatura de fusión al aumentar  $n$ , de 4 a 8 átomos de carbono, dando lugar a mayores rangos de estabilidad de la mesofase en las especies con menor asimetría (figura 6.15b).

**ReO<sub>4</sub>-n,m:** Como en los anteriores derivados de BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, con el catión de cadenas más cortas (ReO<sub>4</sub>-4,4) no fue mesomórfica. El resto de los compuestos iónicos exhiben mesofases a **temperaturas de fusión** relativamente próximas (**90 – 96 °C**) y **aclaran a** elevadas temperaturas en el rango de **257 – 268 °C**, lo que es responsable, como ya se ha mencionado reiteradamente, de la observada **descomposición** de las mismas (figura 6.15c).

**PTS-n,m:** La presencia de **PTS** como contraión conlleva a mesofases esmécticas que aparecen a **temperaturas de fusión mayores que** las de los compuestos de las **restantes familias**. Las especies simétricas muestran un descenso de la temperatura de fusión con el incremento de la longitud de las cadenas, que también influye de la misma manera en las temperaturas de *clearing*. De nuevo, el compuesto iónico con el catión de menor longitud (PTS-4,4) no fue LC. Contrariamente, las temperaturas de fusión y *clearing* en las especies asimétricas aumentan cuanto menor es la asimetría en la longitud de cadena ( $m - n = 4$ ) (figura 6.15d).

Establecidas estas variables, se determina que las mejores propiedades LC corresponden a las sales con el anión  $\text{BF}_4^-$  que muestran temperaturas de fusión más bajas, mayores rangos de existencia de las mesofases y temperaturas de *clearing* del orden de los 200 °C, sin que se observe descomposición. De forma particular, estas características se optimizan en el derivado  $\text{BF}_4\text{-8,12}$  que exhibe una menor asimetría de longitud de cadenas.

Atendiendo a estos resultados, se puede de nuevo determinar la influencia del contraión al comparar los datos térmicos de especies relacionadas que presentan cationes idénticos (figura 6.16).



**Figura 6.16.** Representación de las temperaturas de fusión y *clearing* en diagrama de barras para los compuestos que portan distintos contraiones y longitudes de cadenas  $n = 8$ ,  $m = 12$

Aunque aparentemente la extensión de la mesofase es mayor en el compuesto  $\text{ReO}_4\text{-8,12}$ , la elevada temperatura de *clearing*, reiteradamente comentada, conlleva a descomposición. En consecuencia, es obviamente establecido que la optimización del mesomorfismo en los ILCs estudiados se alcanza en las especies portadoras del anión  $\text{BF}_4^-$ .

Cabe también señalar que tanto las sales  $\text{Cl-n,m}$  como  $\text{PTS-n,m}$  presentan las temperaturas de fusión mayores. Este hecho puede justificarse, en el primer caso, desde el mejor empaquetamiento en el sólido que producen los aniones esféricos. Sin embargo, es también posible considerar que la existencia de otras interacciones, como  $\pi - \pi$ , puedan incidir en la estabilidad de la fase sólida, como debe ocurrir en los derivados con PTS.

Como resumen de los resultados se pueden destacar dos elementos importantes a la hora de conseguir mejores propiedades LC que se puntualizan en la introducción de asimetría en el catión pirazolio y en el uso de  $\text{BF}_4^-$  como contraión, que da lugar a temperaturas de fusión más bajas y mayores rangos de existencia de la mesofase.

### Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable para confirmar la identidad de las mesofases, llevados a cabo en compuestos representativos de las familias. En la tabla 6.9 se recogen los valores obtenidos de los espaciados, índices de Miller y constantes de red.

**Tabla 6.9.** Resultados de difracción de rayos X para algunas sales de pirazolio seleccionadas

Compuesto	T/°C	2θ/°	$d_{\text{obs}}^a/\text{Å}$	$d_{\text{cal}}^a/\text{Å}$	[hkl] <sup>b</sup>	Parámetro de red /Å
<b>Cl-8,8</b> <b>(108)</b>	170 <sup>c</sup>	3.0	29.0	29.0	(001)	$c = 29.0$
		6.0	14.7	14.5	(002)	
		17.0	5.2	-	halo	
<b>Cl-8,12</b> <b>(111)</b>	160 <sup>c</sup>	2.7	32.1	32.1	(001)	$c = 32.1$
		5.4	16.4	16.1	(002)	
		17.0	5.2	-	halo	
<b>BF<sub>4</sub>-4,12</b> <b>(115)</b>	100	3.6	24.4	24.4	(001)	$c = 24.4$
		7.2	12.3	12.2	(002)	
		10.4	8.5	8.1	(003)	
		17.0	5.2	-	halo	
<b>BF<sub>4</sub>-8,12</b> <b>(116)</b>	80	2.6	33.5	33.5	(001)	$c = 33.5$
		5.1	17.2	16.8	(002)	
		17.0	5.2	-	halo	
<b>ReO<sub>4</sub>-8,12</b> <b>(120)</b>	110	3.5	25.2	25.2	(001)	$c = 25.2$
		6.9	12.8	12.6	(002)	
		10.3	8.6	8.4	(003)	
		18.9	4.7	-	halo	
<b>PTS-8,8</b> <b>(126)</b>	155	4.2	20.8	20.8	(001)	$c = 20.8$
		8.4	10.5	10.4	(002)	
		12.6	7.0	6.9	(003)	
		17.0	5.2	-	halo	
<b>PTS-8,12</b> <b>(129)</b>	155	3.3	26.7	26.7	(001)	$c = 26.7$
		6.6	13.3	13.3	(002)	
		17.0	5.2	-	halo	

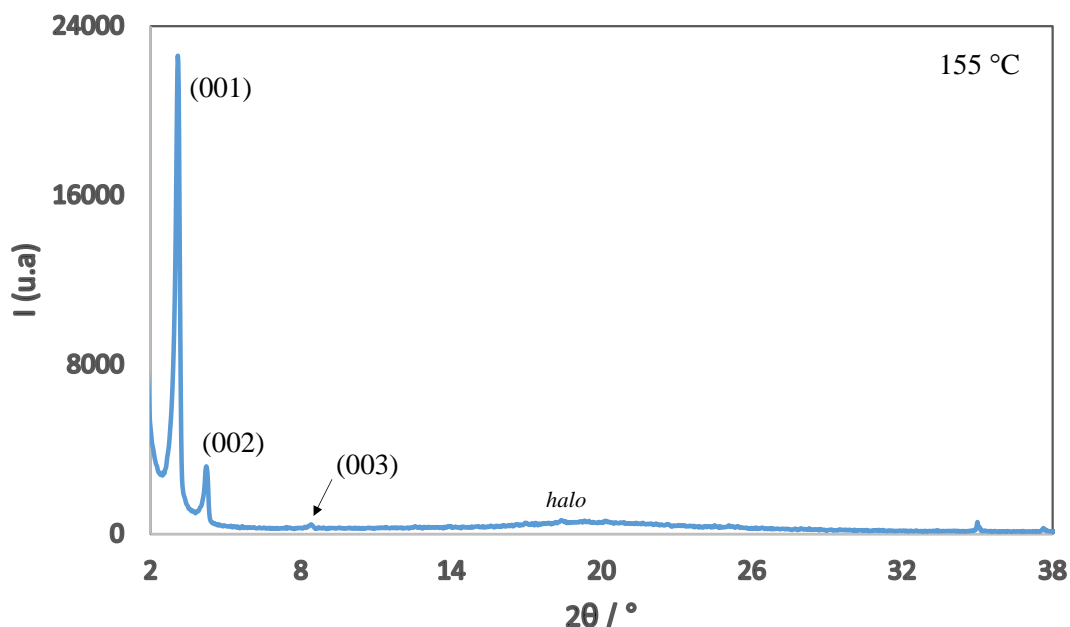
<sup>c</sup> Segundo calentamiento

<sup>a</sup>  $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados de difracción observados y calculados; <sup>b</sup> [hkl] son los índices de Miller de las reflexiones

Los datos de rayos X están de acuerdo con las deducciones y resultados obtenidos por MOP y DSC. El orden a largo alcance característico de las fases sólidas desaparece a las temperaturas de fusión, y a partir de ésta, y a las temperaturas en las que se mantiene la mesofase, se observan en los difractogramas sólo tres reflexiones, en la región de ángulos bajos, con una relación de espaciados 1 : 1/2 : 1/3 correspondientes a las reflexiones (001), (002) y (003), y un halo ancho en la región de ángulos medios asociado al orden fluido de

las cadenas alifáticas (figura 6.17). Todo ello permite confirmar la existencia de una mesofase lamelar.

A temperaturas correspondientes a la isotropización, los difractogramas muestran solamente el halo ancho en acuerdo con la naturaleza líquida de los compuestos.



**Figura 6.17.** Difractograma del compuesto PTS-8,8 (126) a 155 °C en el calentamiento

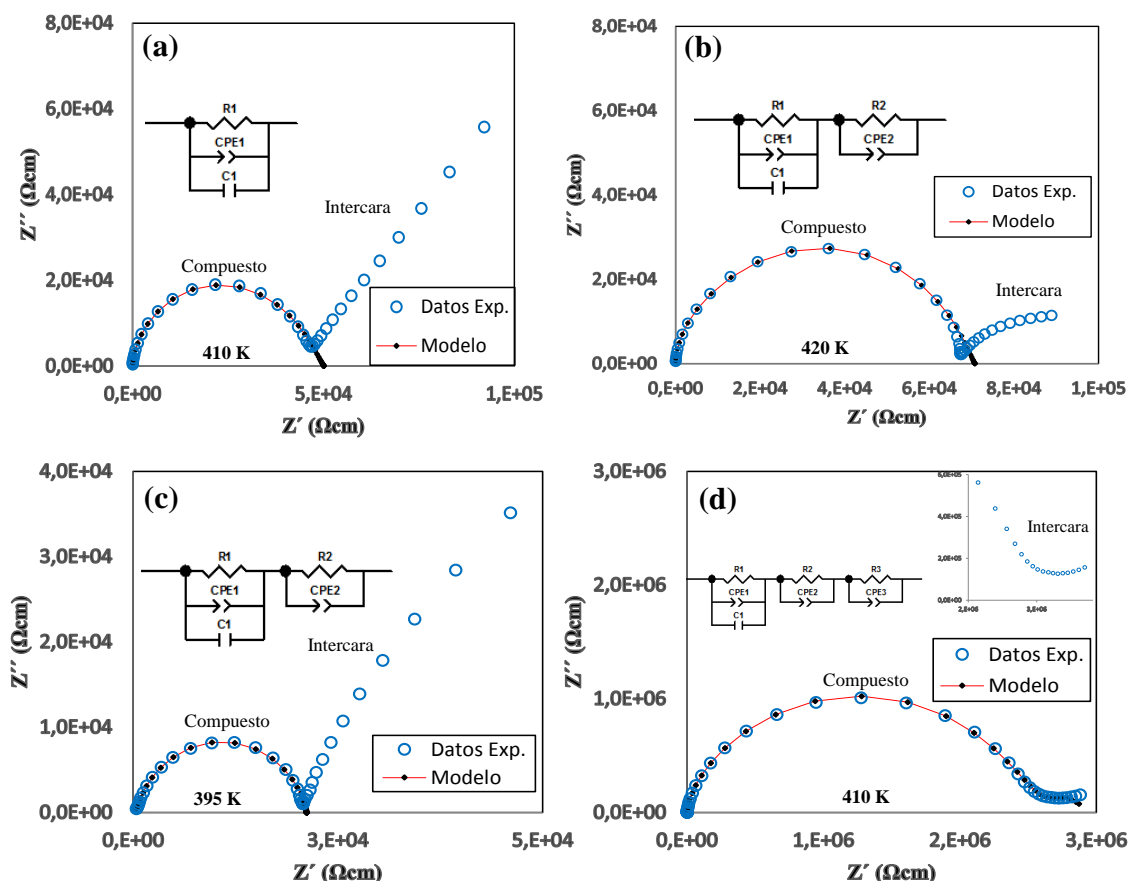
Al comparar los difractogramas de los compuestos (108 y 111, 115 y 116, 126 y 129) que contienen el mismo anión pero distinta longitud en las cadenas alquílicas del catión, se observa un incremento del espaciado interlamelar a medida que aumenta el número de átomos de carbono en las cadenas, consistente con una mayor separación de las capas producida por cationes de mayor extensión.

## 6.5 Conductividad y propiedades dieléctricas

Con el fin de evaluar la conducción iónica de las nuevas sales de pirazolio estudiadas en este capítulo, se han llevado a cabo medidas de conductividad a temperatura variable para algunas de ellas como ejemplos representativos. Así, se han seleccionado las especies BF<sub>4</sub>-8,8 (113), Cl-8,8 (108) y Cl-12,12 (109), con propiedades cristal líquido, y el compuesto OTf-8,8 (122) el cual no presentó comportamiento mesomórfico. De esta forma, procedemos a valorar la influencia de la forma del anión (tetraédrico o esférico), la

longitud de la cadena para un mismo contraión (Cl-8,8 y Cl-12,12) y la presencia o no de mesofase.

La figura 6.18 recoge las representaciones de la parte real frente a la imaginaria de la impedancia ( $-Z''$  vs.  $Z'$ ) a una temperatura en la que existe la mesofase (BF<sub>4</sub>-8,8, Cl-8,8 y Cl-12,12) o en el sólido (OTf-8,8).



**Figura 6.18.** Representaciones de  $Z''$  vs.  $Z'$  para los compuestos BF<sub>4</sub>-8,8 (113) (a), Cl-8,8 (108) (b), Cl-12,12 (109) (c) y OTf-8,8 (122) (d)

Como ya se ha comentado para las sales iónicas del tipo dicetonilpiridinio, el semicírculo representa la contribución dieléctrica del compuesto (“Compuesto”), donde el diámetro del semicírculo corresponde a la resistividad  $\rho$  del transporte de carga dentro del compuesto. El semicírculo adicional de resistencia “infinita” a bajas frecuencias, se trata de una contribución dieléctrica adicional que se origina en la intercara entre el compuesto y los electrodos (“intercara”). Para la sal BF<sub>4</sub>-8,8, se observa que la contribución de la intercara tiene una forma más lineal lo que implica la existencia de conductividad iónica<sup>35-37</sup> (figura 6.18a). Para las especies Cl-8,8 y Cl-12,12, la forma de la intercara no tiene una pendiente tan lineal, lo cual puede ser debido a la existencia de una pequeña contribución electrónica

en el transporte de carga (figuras 6.18b y 6.18c). Por último, para el derivado OTf-8,8, el segundo semicírculo tiene una resistencia mucho menor, asemejándose más a un segundo semicírculo, por lo que se sugiere que la contribución electrónica en este último es mayor que para los compuestos que poseen  $\text{Cl}^-$  como contraión (figura 6.18d).

Adicionalmente, en cada una de las representaciones de la figura 6.18, se muestra el modelo del circuito equivalente que se ha utilizado para ajustar a un semicírculo los datos experimentales a frecuencias medias y altas a la temperatura dada en cada caso. Así, para el semicírculo de la figura 6.18a, es necesario utilizar el sistema R1-CPE1-C1 para el ajuste debido a que sólo existe una contribución. Los condensadores ideales en los elementos RC estándar fueron sustituidos por un elemento de fase constante (CPE), lo que explica la no-idealidad de la contribución dieléctrica. El CPE ha sido añadido en paralelo al elemento RC ideal. Para los compuestos Cl-8,8 y Cl-12,12 (figuras 6.18b y 6.18c, respectivamente), intervienen dos contribuciones por lo que es necesario añadir otro elemento R-CPE. Por último, la figura 6.18d muestra el semicírculo del compuesto OTf-8,8, el cual se ajusta con tres elementos R-CPE debido a la presencia de tres contribuciones. Se pueden observar estas tres mesetas en la representación de  $C'$  vs  $f$  (figura 6.19).

Por otra parte, en la figura 6.19 se representa la capacitancia frente a la frecuencia ( $T = 410$  K), donde se puede observar la aparición, en algunos casos, de dos mesetas a medias y altas frecuencias que indican la necesidad de usar dos elementos R-CPE para ajustar los datos experimentales al modelo. Además, el aumento brusco de capacitancia a bajas frecuencias es otra característica de la conductividad iónica, asociada a la intercara.

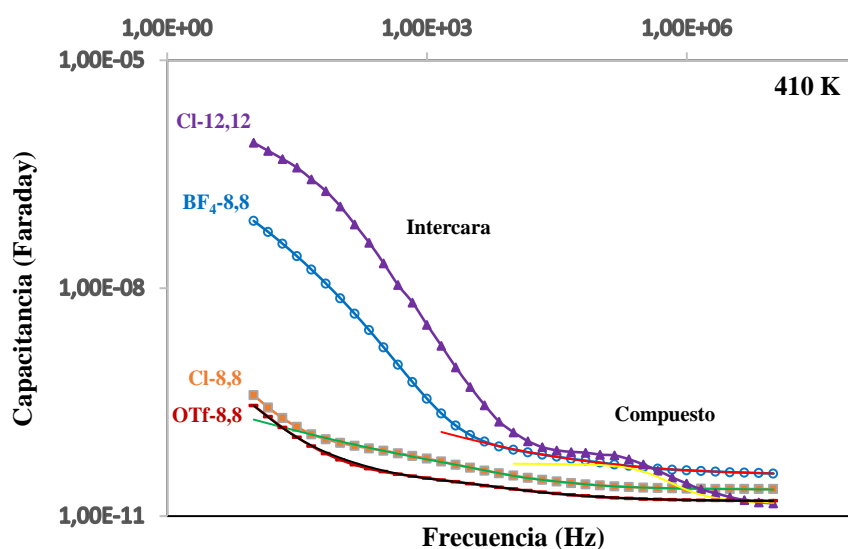


Figura 6.19. Representación capacitancia vs frecuencia para las sales estudiadas

Representando la parte real de la conductividad ( $\sigma'$ ) frente a la frecuencia ( $f$ ) para el compuesto  $\text{BF}_4\text{-8,8}$  (figura 6.20), tomado como ejemplo representativo, a temperaturas de existencia de la mesofase, se puede obtener información adicional sobre el mecanismo de conducción. En primer lugar, como sucedía en las sales dicetonilpiridinio comentadas en el capítulo anterior, debido al límite de frecuencias a las que trabajamos, no se puede descartar la posibilidad de una respuesta dieléctrica de tipo Jonscher a altas frecuencias, es decir, que todos los puntos experimentales medidos a altas frecuencias y diferentes temperaturas caigan en la misma curva<sup>38</sup>. La meseta observada a frecuencias intermedias (“Compuesto”) indica el rango de conductividad iónica dentro de la especie  $\text{BF}_4\text{-8,8}$  a diferentes temperaturas.

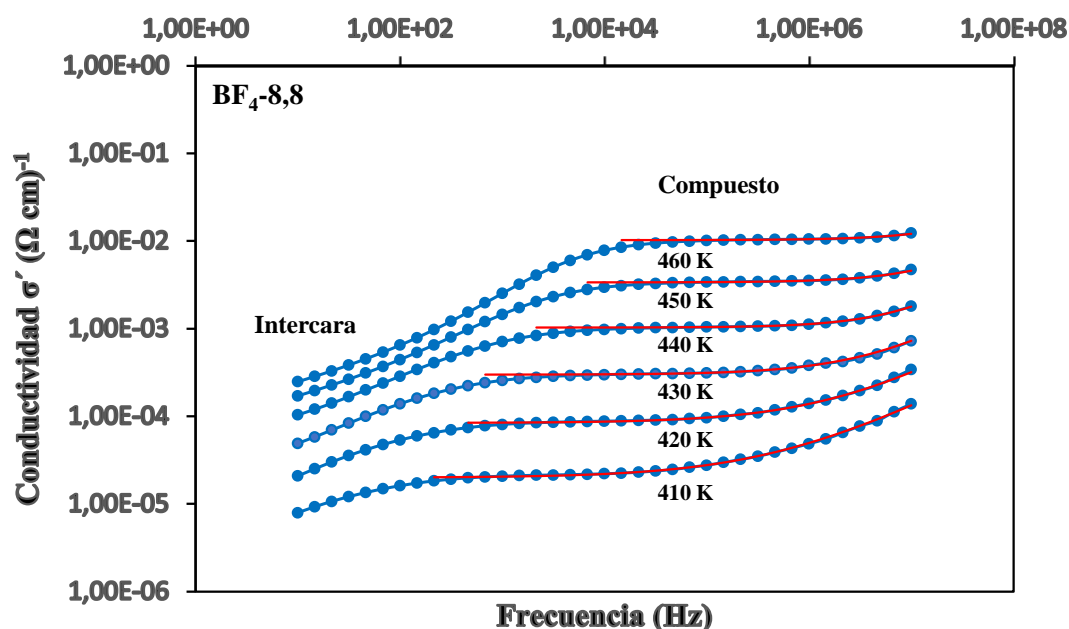
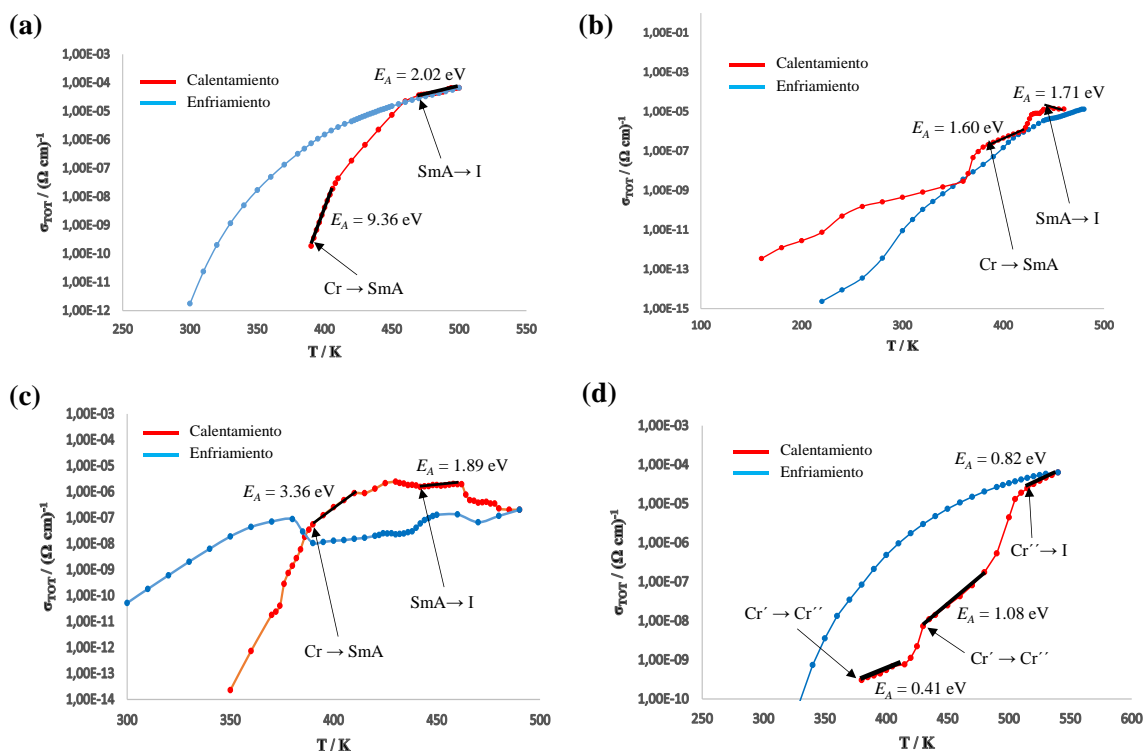


Figura 6.20. Representación de la parte real de la conductividad vs frecuencia para el derivado  $\text{BF}_4\text{-8,8}$  (113)

La figura 6.21 muestra las representaciones de los valores de la conductividad, extraídos de los modelos, frente a temperatura para cada uno de los compuestos estudiados. Estos datos se han tomado en el calentamiento y se observan las transiciones de fase producidas al incrementar la temperatura. Teniendo en cuenta las zonas en las que la variación es prácticamente lineal y a partir de la ecuación de Arrhenius, se calculan los valores de energía de activación ( $E_A$ ) de las fases observadas (tabla 6.10). Es de señalar que el cálculo de dichas  $E_A$  se realiza a partir de la representación del logaritmo neperiano de la resistividad frente a la inversa de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.



**Figura 6.21.** Representaciones de  $\sigma'$  vs.  $T$  para las sales BF<sub>4</sub>-8,8 (a), Cl-8,8 (b), Cl-12,12 (c) y OTf-8,8 (d)

En el compuesto OTf-8,8 (no LC), la energía de activación calculada en la zona de temperaturas intermedias, antes de la transición sólido-líquido, muestra un valor coherente con la naturaleza iónica de la conducción (figura 6.21d, tabla 6.10).

Por otro lado, los valores de  $E_A$  calculados en cada una de las fases de los compuestos de la familia de Cl-n,m son bastante similares y coherentes con la presencia de conductividad iónica en dichas especies (tabla 6.10). Sin embargo, existe una gran diferencia entre las  $E_A$  halladas en la fase sólida de ambas sales, lo cual podría estar relacionado con el ordenamiento molecular en el sólido. El ordenamiento en el compuesto Cl-8,8 parece ser más favorable que en el Cl-12,12 y por tanto la  $E_A$  es menor.

Para el compuesto BF<sub>4</sub>-8,8, la  $E_A$  encontrada en el sólido es muy alta lo que significa que el material actúa prácticamente como un aislante a bajas temperaturas (tabla 6.10). Sin embargo, la  $E_A$  en la mesofase es bastante menor, lo que sugiere que la movilidad de los iones se ve favorecida por el ordenamiento supramolecular alcanzado en la mesofase.

**Tabla 6.10.** Energías de activación para los compuestos BF<sub>4</sub>-8,8, Cl-8,8, Cl-8,8 y OTf-8,8 en estado sólido (OTf-8,8 no LC) y/o en la mesofase. Valores de conductividad medidos a 460 K.

Compuesto	$E_A$ (Sólido) (eV)	$E_A$ (Mesofase) (eV)	$\sigma_{460K}$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
BF <sub>4</sub> -8,8 (113)	9.36	2.02	$2.2 \times 10^{-5}$
Cl-8,8 (108)	1.60	1.71	$7.0 \times 10^{-6}$
Cl-12,12 (109)	3.36	1.89	$1.9 \times 10^{-6}$
OTf-8,8 (122)	1.08	-	$4.3 \times 10^{-8}$

## 6.6 Aspectos relevantes

- ❖ Se han aislado y caracterizado cuatro nuevas familias de sales iónicas formadas por cationes del tipo 3-(4-alquinoxifenil)-5-(4-alquinoxifenil)pirazolio y los aniones Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> y PTS. Todos los compuestos fueron identificados como especies LC independientemente de la longitud y simetría en las cadenas incluidas en el catión, con la excepción de BF<sub>4</sub>-4,4, ReO<sub>4</sub>-4,4 y PTS-4,4. Las mesofases mostradas fueron del tipo SmA y aparecen a temperaturas inferiores a 100 °C en la mayoría de los casos, lo que permite considerar a los nuevos compuestos como materiales cristales líquidos iónicos.
- ❖ Las propiedades mesomórficas fueron dependientes del contraión y de las variables introducidas en la sustitución periférica del catión. Tras su análisis se determinó que la optimización del comportamiento LC de estas especies iónicas se alcanza en la sal BF<sub>4</sub>-8,12 (**116**).
- ❖ La estructura cristalina de una especie prototipo, ReO<sub>4</sub>-4,4, evidencia una distribución en capas de los cationes y aniones. La extrapolación de esta estructura a los análogos con cadenas de diferente longitud permite establecer que el ordenamiento molecular en el sólido se relaciona con el orden supramolecular de las fases fundidas encontradas en estos compuestos, consecuentemente con la existencia de una relación estructura en el sólido/propiedades mesomórficas.
- ❖ El estudio de las propiedades dieléctricas realizado a temperatura variable revela que todas las sales estudiadas se comportan como materiales conductores iónicos, independientemente de si poseen propiedades LC o no.
- ❖ El aumento de los valores de conductividad cuando las especies son mesomórficas indica que la organización supramolecular en la mesofase favorece la movilidad de los iones.

## 6.7 Bibliografía

1. Binnemans, K. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 4148.
2. Masafumi, Y.; Takahiro, I.; Harutoki, S.; Takayoshi, K.; Atsushi, H.; Tomohiro, M.; Hiroyuki, O.; Takashi, K. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2007**, *80*, 1836.
3. Kato, T.; Mizoshita, N.; Kishimoto, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 38.
4. Yoshio, M.; Mukai, T.; Ohno, H.; Kato, T. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 994.
5. Welton, T. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, *248*, 2459.
6. Dobbs, W.; Suisse, J.-M.; Douce, L.; Welter, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4179.
7. Taubert, A.; Li, Z. *Dalton Transactions* **2007**, 723.
8. Taubert, A.; Palivan, C.; Casse, O.; Gozzo, F.; Schmitt, B. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 4077.
9. Wang, Q.-T.; Wang, X.-B.; Lou, W.-J.; Hao, J.-C. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 3201.
10. Dobbs, W.; Heinrich, B.; Bourgogne, C.; Donnio, B.; Terazzi, E.; Bonnet, M.-E.; Stock, F.; Erbacher, P.; Bolcato-Bellemin, A.-L.; Douce, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13338.
11. Dobbs, W.; Douce, L.; Heinrich, B. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2009**, *5*, 62.
12. Goossens, K.; Lava, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Driesen, K.; Görller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Cardinaels, T. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 656.
13. Lava, K.; Binnemans, K.; Cardinaels, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 9506.
14. Taguchi, S.; Ichikawa, T.; Kato, T.; Ohno, H. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 5271.
15. Stappert, K.; Mudring, A. V. *RSC Advances* **2015**, *5*, 16886.
16. Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 2133.
17. Downard, A.; Earle, M. J.; Hardacre, C.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M.; Teat, S. J. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 43.
18. Getsis, A.; Mudring, A.-V. *Acta Crystallographica Section E* **2005**, *61*, o2945.
19. Dobbs, W.; Douce, L.; Allouche, L.; Louati, A.; Malbosc, F.; Welter, R. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 528.
20. Luo, S.-C.; Sun, S.; Deorukhkar, A. R.; Lu, J.-T.; Bhattacharyya, A.; Lin, I. J. B. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1866.

21. Sakuda, J.; Yoshio, M.; Ichikawa, T.; Ohno, H.; Kato, T. *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 4471.
22. Kana, T.; Takuma, Y.; Takashi, K. *Chemistry Letters* **2008**, *37*, 1208.
23. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Cano, M. *Inorganic Chemistry Communications* **2009**, *12*, 214.
24. Westphal, E.; Silva, D. H. d.; Molin, F.; Gallardo, H. *RSC Advances* **2013**, *3*, 6442.
25. Sánchez, I.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Rosario Torres, M.; Cano, M. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13239-13251.
26. Yoshio, M. *Liquid Crystals as Ion Conductors*. In *Handbook of Liquid Crystals: Applications of Liquid Crystals*, 2nd ed.; Vol. 8.
27. Goodby, J. W., Collings, P. J., Kato, T., Tschierske, C., Gleeson, H., Raynes, P. *Handbook of Liquid Crystals*, Eds. Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.
28. Torralba, M. C.; Cano, M.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *654*, 150.
29. Strzelecka, H.; Jallabert, C.; Veber, M.; Malthete, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, *156*, 347.
30. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *130*, 249.
31. Ignat'ev, N. V.; Barthen, P.; Kucheryna, A.; Willner, H.; Sartori, P. *Molecules* **2012**, *17*, 5319.
32. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*, 4th ed.; E. Springer, **2009**.
33. Barberá, J.; Cativiela, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *Liquid Crystals* **1992**, *11*, 887.
34. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, **2009**.
35. Barsukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*; John Wiley & Sons Inc.: Hoboken: NJ, USA, **2005**.
36. Prado-Gonjal, J.; Schmidt, R.; Espíndola-Canuto, J.; Ramos-Alvarez, P.; Morán, E. *Journal of Power Sources* **2012**, *209*, 163.
37. Prado-Gonjal, J.; Heuguet, R.; Muñoz-Gil, D.; Rivera-Calzada, A.; Marinel, S.; Morán, E.; Schmidt, R. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 15640.
38. Jonscher, A. K. *Dielectric Relaxation in Solids*; Chelsea Dielectrics Press: London, UK, **1983**.

**CAPÍTULO 7:**  
**PARTE EXPERIMENTAL**



## 7.1 Técnicas de caracterización

### 7.1.1 Técnicas generales de caracterización

#### Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros fueron realizados en el Centro de Asistencia a la Investigación de Resonancia Magnética Nuclear y de Espín Electrónico de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas).

Las muestras se prepararon en disolución de  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ . Se utilizó un espectrómetro Bruker DPX-300 (300.16 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.48 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 282.40 MHz para  $^{19}\text{F}$ , sonda QNP de 5mm:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) para registrar los espectros correspondientes.

Los desplazamientos químicos de las señales de resonancia ( $\delta$ ) vienen dados en ppm relativos a TMS para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , usando la señal del disolvente deuterado como referencia interna ( $\text{CDCl}_3$  a 7.26 ppm y 77.0 ppm para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente;  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  a 2.05 ppm para  $^1\text{H}$ ), con un error de  $\pm 0.01$  para  $^1\text{H}$  y  $\pm 0.1$  para  $^{13}\text{C}$ . Los desplazamientos químicos de  $^{19}\text{F}$  están referidos a trifluorotolueno, utilizado como referencia externa con un error de  $\pm 0.1$ . Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se dan en Hz con un error de  $\pm 0.3$  Hz. La multiplicidad de las señales está indicada como s (singlete), d (doblete), t (triplete), q (quintuplete), ddd (doblete de doblete de dobletes), m (multiplete), a (señal ancha).

Adicionalmente, se realizaron experimentos DEPT y heteronucleares ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) 2D gs-HMQC y 2D gs-HMBC en un espectrómetro Bruker DPX-300 MHz.

#### Espectroscopía Infrarroja (IR)

Los espectros IR de todos los compuestos se registraron en estado sólido en la región comprendida entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100, utilizando un accesorio ATR universal. La intensidad de las bandas de absorción se indica como mf (muy fuerte), f (fuerte), m (media), d (débil), a (ancha), h (hombro).

#### Microanálisis elemental

Las determinaciones analíticas de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre fueron llevadas a cabo por el Centro de Asistencia a la Investigación de Microanálisis Elemental de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas), utilizando un

equipo LECO CHNS-932 con intervalos de validación de %C 0.5 - 94.7, %H 0.5 - 7.6, %N 0.5 - 23.0, %S 0.5 - 30.6.

El alto contenido en H que presentan algunos compuestos hace que su porcentaje esté fuera del rango de validación y por tanto se observan en ocasiones una mayor desviación entre valores experimentales y calculados.

### **Resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X de monocristal**

La resolución de estructuras cristalinas fue llevada a cabo por el Centro de Asistencia de Investigación de Difracción de Rayos X, sección de Monocristal, de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas). La toma de datos se realizó a temperatura ambiente en un difractorómetro Bruker Smart CCD con radiación monocromática Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y por técnicas de Fourier convencionales. El refinamiento se realiza por el método de mínimos cuadrados en  $F^2$ .

### **Espectrometría de masas**

Los espectros de masas fueron registrados en un espectrómetro Bruker Ultraflex MALDI/TOF-TOF, empleando diclorometano como disolvente y ditranol o *trans*-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB) como matriz, en el Centro de Asistencia a la Investigación de Espectrometría de Masas de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas).

### **Magnetismo**

Las medidas magnéticas se han realizado utilizando un magnetómetro SQUID MPMS XL-5. Los datos de magnetización se han recogido en el rango de temperaturas de 2 a 300 K, utilizando un campo magnético constante de 1 T.

En general, los compuestos estudiados se ajustan según la ley empírica de Curie-Weiss:

$$\chi_M = \frac{N g^2 \mu^2}{3k (T - \theta)} + \text{TIP}$$

en la que se ha introducido un término asociado al paramagnetismo independiente con la temperatura. Los parámetros N, g,  $\mu$ , k y  $\theta$  tienen el significado habitual en magnetismo.

La calidad del ajuste ( $\sigma^2$ ) se define como  $\Sigma_i[(\chi T)_{\text{obs}}(i) - (\chi T)_{\text{calc}}(i)]^2 / \Sigma_i[(\chi T)_{\text{obs}}(i)]^2$  e indica la correlación entre los datos experimentales y calculados.

### **7.1.2 Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades líquido cristalinas**

#### **Microscopía Óptica de luz Polarizada (MOP)**

La observación microscópica se realizó con un Microscopio Olympus BX50 equipado con una placa calefactora Linkham THMS 600. La naturaleza de las mesofases y las temperaturas de transición fueron determinadas mediante observación óptica bajo luz polarizada.

#### **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Los termogramas de los compuestos se registraron en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris 1, con la muestra (2 – 6 mg) en cápsulas de aluminio de 0.1 cm<sup>3</sup>, herméticamente selladas. En todos los casos se realizaron procesos de calentamiento y enfriamiento a velocidades de 10 K/min.

#### **Difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable**

Los difractogramas se registraron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Farmacia, Sección de Polvo), utilizando un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD en configuración  $\theta$ - $\theta$  con cámara de alta temperatura Anton Paar HTK1200.

### **7.1.3 Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades luminiscentes**

Las medidas del comportamiento luminiscente se realizaron en la Universidad NOVA de Lisboa (Campus de Caparica) en los laboratorios del grupo BIOSCOPE bajo la supervisión de su director, Dr. Carlos Lodeiro.

#### **Espectroscopía UV-Vis**

Los espectros de absorción se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-630 o V650, equipado con un termostato Julabo.

## Estudios de fluorescencia

Los estudios de emisión de fluorescencia a temperatura ambiente se realizaron en un espectrofluorímetro Horiba JY Scientific Fluoromax-4. Para todos los estudios fluorimétricos se prepararon disoluciones de partida de concentración aproximadamente  $10^{-3}$  M. A continuación, éstas se diluyeron con el disolvente correspondiente de grado espectroscópico hasta alcanzar concentraciones  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  M.

Las valoraciones se llevaron a cabo por adición de pequeñas cantidades (microlitros) de disoluciones de los iones metálicos ( $10^{-3}$  M),  $Zn^{2+}$  o  $Cu^{2+}$ , en acetonitrilo.

Los rendimientos cuánticos relativos de fluorescencia se determinaron empleando una disolución del patrón adecuado (sulfato de quinina en ácido sulfúrico 0.1 M ( $\Phi_F = 0.54$ ), *acridine yellow* en etanol absoluto ( $\Phi_F = 0.47$ ))<sup>2</sup>.

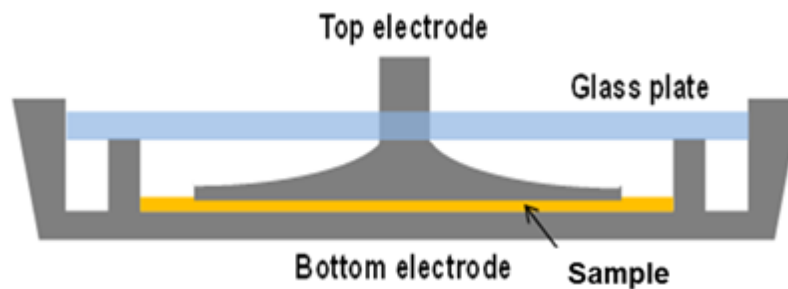
Para registrar los espectros de fluorescencia en estado sólido se utilizó un sistema de fibra óptica conectado al espectrofluorímetro Horiba JY Scientific Fluoromax-4. De igual manera se registraron los espectros a temperatura variable, utilizando una placa calefactora con un control de la temperatura externo mediante un termopar digital para calentar las muestras.

### 7.1.4 Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades dieléctricas

Las propiedades dieléctricas fueron analizadas por espectroscopía de impedancia de corriente alterna (AC) usando un Analizador Alpha integrado en un equipo Novocontrol BDS 80. Las medidas se realizaron en un intervalo de frecuencias de 1 Hz a 10 MHz, aplicando un voltaje de 0.1 V y en un rango de temperatura que empieza a 260 K (-13 °C) y llega hasta la temperatura a la cual se forma el líquido isotrópico. Los datos se tomaron en condiciones de estado estacionario, donde la temperatura seleccionada se estabilizó durante 3 - 10 minutos antes de comenzar a registrar las medidas en todo el rango de frecuencias definido. Los incrementos o reducciones de temperatura para la toma de datos de impedancia fueron de 20, 10, 5 o 2 K, dependiendo si nos encontramos en zonas próximas a transiciones de fase, donde los saltos de temperatura son menores.

Para llevar a cabo estas medidas, se coloca el sólido entre dos electrodos pulidos de una celda de líquido de acero inoxidable construida a medida con una elevada relación

superficie/espesor<sup>3</sup> como se puede observar en la figura 7.1. La celda se cierra con una placa de zafiro y se coloca dentro del criostato Novocontrol.



**Figura 7.1.** Representación de la celda utilizada para medir la conductividad y propiedades dieléctricas por espectroscopía de impedancia en el estado sólido y líquido-cristalino

Las propiedades dieléctricas fueron estudiadas a las temperaturas seleccionadas mediante ciclos de calentamiento y enfriamiento en términos de las partes real e imaginaria ( $Z'$ ,  $Z''$ ) de la impedancia compleja  $Z^* = Z' + iZ''$ . El factor geométrico ( $g$ ) se obtiene al dividir el área del electrodo entre la distancia del electrodo. Debido a limitaciones experimentales, el factor geométrico sólo puede ser estimado a partir de la masa y la densidad del sólido medido inicialmente, y de las dimensiones de la celda de medida. El circuito equivalente correspondiente a las propiedades dieléctricas estudiadas se realizó mediante el software Z-View. Los valores de conductividad y permitividad extraídos de los ajustes del circuito equivalente fueron representados frente a la temperatura, considerando sólo los que tenían un error bajo.

## 7.2 Preparación y caracterización de ligandos y complejos

### 7.2.1 Preparación y caracterización de los compuestos 1-(3,5-dialquinoxifenil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona, $D_{2,2}(n/m)$ (1 – 6)

La obtención de estos derivados se lleva a cabo mediante una síntesis que consta de dos etapas. En la primera se sintetizan los precursores de tipo 3,5-dialquinoxiacetofenona y 3,5-dialquinoxibenzoato de metilo, portadores de las cadenas alquílicas, a través de una alquilación de Williamson. Las dicetonas se obtienen posteriormente mediante una condensación de Claisen a partir de los mencionados precursores.

Primera etapa: Síntesis de Williamson. Se lleva a cabo siguiendo los métodos descritos en la literatura<sup>4,5</sup>. Se disuelven 30 mmol de 3,5-dihidroxiacetofenona o 3,5-dihidroxibenzoato

de metilo en 200 mL de acetona y se añaden 60 mmol del correspondiente bromuro de alquilo ( $C_nH_{2n+1}Br$ ,  $n = 12, 14, 16$  ó  $18$ ), un exceso de carbonato potásico anhidro (150 mmoles, 20.7 g) y una pequeña cantidad de yoduro potásico como catalizador. Tras 72 horas de reflujo, la mezcla de reacción se filtra en caliente para eliminar las impurezas inorgánicas y la disolución resultante se lleva a sequedad obteniéndose un sólido que se redissuelve en tetrahidrofurano. La adición de acetona da lugar a un sólido que se separa por filtración y se lava con porciones pequeñas de hexano frío. Todos los productos se obtienen como sólidos blancos, con rendimientos en torno al 90 %.

Segunda etapa: Condensación de Claisen. El procedimiento seguido es semejante a los descritos previamente<sup>6-9</sup>. Sobre una disolución de 3 mmol de 3,5-dialquiloxiacetofenona en 75 mL de 1,2-dimetoxietano se añaden 7.5 mmol de hidruro sódico (suspensión al 60% en aceite mineral) y se mantiene con agitación durante 60 minutos. A continuación, se adicionan 3 mmol del correspondiente 3,5-dialquiloxiibenzoato de metilo durante un periodo de cinco minutos. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 24 horas. La suspensión obtenida se enfría hasta temperatura ambiente y se vierte sobre 100 mL de hielo. Se añade después la cantidad necesaria de HCl (36 %) hasta alcanzar un pH = 2, momento en el que se observa la aparición de una fase grasienta de color marrón. Se adicionan 100 mL de éter etílico sobre esta mezcla. La fase etérea se decanta y se lava con agua (8 x 50 mL). Se seca sobre sulfato magnésico anhidro y tras eliminar el disolvente, el residuo pastoso obtenido se purifica por cromatografía en gel de sílice empleando como eluyente una mezcla hexano/éter etílico 11:1. El producto obtenido de aspecto grasiento se redissuelve en cloroformo y la adición posterior de metanol frío da lugar a un sólido blanco que se filtra y se seca a vacío.

La tabla 7.1 muestra los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de todos los compuestos. Se indican a continuación como listado las bandas de absorción más destacadas de los espectros IR así como la asignación de las señales  $^1H$ -RMN.

#### Caracterización espectroscópica de los compuestos [ $D_{2,2}(n/m)$ ]

[ $D_{2,2}(14/14)$ ]:  $\nu_{max}/cm^{-1}$ : 2921mf, 2852f  $\nu(CH)$ , 1601a  $\nu(CO + CC)$ , 794m  $\gamma(CH)$ .  $\delta_H$  (300 MHz;  $CDCl_3$ ;  $Me_4Si$ )/ppm: 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.7,  $CH_3$ ), 1.26 (88 H, a,  $CH_2$ ), 1.80 (8 H, m,  $CH_2$ ), 4.00 (8 H, t,  $^3J$  6.3,  $OCH_2$ ), 6.63 (2 H, a,  $H_p$ ), 6.73 (1 H, s,  $H_2$ ), 7.08 (4 H, a,  $H_o$ ), 16.8 (1 H, a, OH).

**[D<sub>2,2</sub>(14/12)]**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1591a  $\nu(\text{CO} + \text{CC})$ , 788m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.8, CH<sub>3</sub>), 1.26 (80 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.80 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.6, OCH<sub>2</sub>), 6.63 (2 H, t, <sup>4</sup>J 1.9, H<sub>p</sub>), 6.73 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.09 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>o</sub>), 16.8 (1 H, a, OH).

**[D<sub>2,2</sub>(14/18)]**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1592a  $\nu(\text{CO} + \text{CC})$ , 792m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.8, CH<sub>3</sub>), 1.26 (104 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.81 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.64 (2 H, a, H<sub>p</sub>), 6.74 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.09 (4 H, d, <sup>4</sup>J 1.7, H<sub>o</sub>), 16.9 (1 H, a, OH).

**[D<sub>2,2</sub>(16/16)]**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1593a  $\nu(\text{CO} + \text{CC})$ , 786m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.9, CH<sub>3</sub>), 1.25 (104 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.80 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.3, OCH<sub>2</sub>), 6.63 (2 H, t, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>p</sub>), 6.73 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.08 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.4, H<sub>o</sub>), 16.8 (1 H, a, OH).

**[D<sub>2,2</sub>(16/12)]**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1591a  $\nu(\text{CO} + \text{CC})$ , 787m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.8, CH<sub>3</sub>), 1.25 (88 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.79 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.62 (2 H, t, <sup>4</sup>J 1.7, H<sub>p</sub>), 6.73 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.08 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>o</sub>), 16.8 (1 H, s, OH).

**[D<sub>2,2</sub>(16/18)]**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2916mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1593a  $\nu(\text{CO} + \text{CC})$ , 786m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, CH<sub>3</sub>), 1.25 (112 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.79 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.2, OCH<sub>2</sub>), 6.62 (2 H, a, H<sub>p</sub>), 6.73 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.07 (4 H, a, H<sub>o</sub>).

**Tabla 7.1.** Datos analíticos de los compuestos [D<sub>2,2</sub>(n/m)]

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	T Fus. (°C)	Rto. (%)	Análisis calculado		Análisis experimental	
					% C	% H	% C	% H
D <sub>2,2</sub> (14/14)	C <sub>71</sub> H <sub>124</sub> O <sub>6</sub>	1073.8	46	68	79.4	11.6	79.6	10.7
D <sub>2,2</sub> (14/12)	C <sub>67</sub> H <sub>116</sub> O <sub>6</sub>	1017.7	33	65	79.1	11.5	79.4	10.8
D <sub>2,2</sub> (14/18)	C <sub>79</sub> H <sub>140</sub> O <sub>6</sub>	1186.0	39	69	80.3	11.9	80.7	11.0
D <sub>2,2</sub> (16/16)	C <sub>79</sub> H <sub>140</sub> O <sub>6</sub>	1186.0	57	72	80.3	11.9	79.9	11.3
D <sub>2,2</sub> (16/12)	C <sub>71</sub> H <sub>124</sub> O <sub>6</sub>	1073.8	41	69	79.4	11.6	79.4	10.6
D <sub>2,2</sub> (16/18)	C <sub>83</sub> H <sub>148</sub> O <sub>6</sub> ·0.1 CHCl <sub>3</sub>	1242.1	43	70	79.6	11.9	79.6	11.0

## 7.2.2 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo $[\text{BF}_2]_{2,2}(n/m)$ (7 – 12)

A una disolución de 1 mmol de la  $\beta$ -dicetona correspondiente (apartado 7.2.1) en 50 mL de diclorometano, se añade 1.1 mmol de hidruro sódico (suspensión al 60% en aceite mineral) y se agita durante 10 minutos. A continuación se adiciona, gota a gota, la cantidad necesaria de ácido tetrafluorobórico hasta que la disolución cambia de color a verde. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente y con agitación durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se filtra por Celite® y se elimina el disolvente, obteniéndose un residuo viscoso que se purifica por cromatografía en columna con gel de sílice (fase estacionaria), empleando diclorometano como eluyente. El producto final se recrystaliza en una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , dando lugar a sólidos amarillos.

A continuación se listan las señales obtenidas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{19}\text{F}$ -RMN junto con su asignación, así como las principales absorciones de los espectros IR. La tabla 7.2 recoge los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de los complejos.

### Caracterización de los complejos difluoro[1-(3,5-dialquinoxifenil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-dionato]boro(III), $[\text{BF}_2]_{2,2}(n/m)$

$[\text{BF}_2]_{2,2}(14/14)$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1601m  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ , 1551mf  $\nu(\text{CO})$ , 1377m  $\nu(\text{BO})$ , 1065f  $\nu(\text{BF})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (88 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.75 (2 H, t,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_p$ ), 7.06 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.21 (4 H, d,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_o$ ).  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

$[\text{BF}_2]_{2,2}(14/12)$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2921mf, 2853f  $\nu(\text{CH})$ , 1601m  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ , 1556mf  $\nu(\text{CO})$ , 1378m  $\nu(\text{BO})$ , 1065f  $\nu(\text{BF})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (12 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (80 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.75 (2 H, t,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_p$ ), 7.06 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.21 (4 H, d,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_o$ ).  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

$[\text{BF}_2]_{2,2}(14/18)$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1605m  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ , 1547mf  $\nu(\text{CO})$ , 1372m  $\nu(\text{BO})$ , 1054f  $\nu(\text{BF})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (12 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (104 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.75 (2 H, t,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_p$ ), 7.06 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.22 (4 H, d,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_o$ ).  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

**[BF<sub>2</sub>]<sub>2,2</sub>(16/16):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1602m  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ , 1551mf  $\nu(\text{CO})$ , 1377m  $\nu(\text{BO})$ , 1065f  $\nu(\text{BF})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.9, CH<sub>3</sub>), 1.26 (104 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.81 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.75 (2 H, t, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>p</sub>), 7.06 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.22 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>o</sub>).  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz; CDCl<sub>3</sub>; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

**[BF<sub>2</sub>]<sub>2,2</sub>(16/12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1607m  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ , 1548mf  $\nu(\text{CO})$ , 1370m  $\nu(\text{BO})$ , 1061f  $\nu(\text{BF})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.9, CH<sub>3</sub>), 1.26 (88 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.81 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, OCH<sub>2</sub>), 6.75 (2 H, t, <sup>4</sup>J 1.9, H<sub>p</sub>), 7.06 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.21 (4 H, d, <sup>4</sup>J 1.9, H<sub>o</sub>).  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz; CDCl<sub>3</sub>; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

**[BF<sub>2</sub>]<sub>2,2</sub>(16/18):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1605m  $\nu(\text{CC})_{\text{Ar}}$ , 1549mf  $\nu(\text{CO})$ , 1375m  $\nu(\text{BO})$ , 1055f  $\nu(\text{BF})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.8, CH<sub>3</sub>), 1.26 (112 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.81 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, OCH<sub>2</sub>), 6.75 (2 H, t, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>p</sub>), 7.06 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.22 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>o</sub>).  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz; CDCl<sub>3</sub>; trifluorotolueno)/ppm: -139.6.

**Tabla 7.2.** Datos analíticos de los compuestos [BF<sub>2</sub>]<sub>2,2</sub>(n/m)

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	T Fus. (°C)	Rto. (%)	Análisis calculado		Análisis experimental	
					% C	% H	% C	% H
[BF <sub>2</sub> ] <sub>2,2</sub> (14/14)	C <sub>71</sub> H <sub>123</sub> O <sub>6</sub> BF <sub>2</sub>	1121.6	59	51	76.0	11.0	76.4	10.6
[BF <sub>2</sub> ] <sub>2,2</sub> (14/12)	C <sub>67</sub> H <sub>115</sub> O <sub>6</sub> BF <sub>2</sub>	1065.4	47	45	75.4	11.1	75.9	10.5
[BF <sub>2</sub> ] <sub>2,2</sub> (14/18)	C <sub>79</sub> H <sub>139</sub> O <sub>6</sub> BF <sub>2</sub>	1233.8	39	49	77.0	11.4	77.4	10.6
[BF <sub>2</sub> ] <sub>2,2</sub> (16/16)	C <sub>79</sub> H <sub>139</sub> O <sub>6</sub> BF <sub>2</sub>	1233.8	68	56	77.0	11.4	77.5	10.8
[BF <sub>2</sub> ] <sub>2,2</sub> (16/12)	C <sub>71</sub> H <sub>123</sub> O <sub>6</sub> BF <sub>2</sub>	1121.6	41	52	76.0	11.0	76.4	10.3
[BF <sub>2</sub> ] <sub>2,2</sub> (16/18)	C <sub>83</sub> H <sub>147</sub> O <sub>6</sub> BF <sub>2</sub>	1289.9	43	57	77.9	11.5	78.1	10.9

### 7.2.3 Preparación y caracterización de los complejos de tipo $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$ (13 – 14)

Una mezcla de 0.2 mmol de la  $\beta$ -dicetona correspondiente ( $\text{D}_{2,2}(n/m)$ ) y 0.16 mmol (29 mg) de acetato de cobre(II) en 50 mL de etanol, se mantiene a reflujo durante dos horas. Transcurrido este tiempo, se enfría a temperatura ambiente y se observa la aparición de un precipitado verde, el cual se filtra a vacío y se lava con metanol. Por último, el sólido obtenido se recristaliza en una mezcla THF/MeOH.

En la tabla 7.3 se recopilan los rendimientos y datos analíticos de todas las especies. Las bandas de absorción más características de los espectros IR en estado sólido se indican como listado, junto con otros datos de su caracterización en ejemplos representativos.

**Tabla 7.3.** Datos analíticos de los complejos  $\text{CuD}_{2,2}(n/m)$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado		Análisis experimental	
				% C	% H	% C	% H
$\text{CuD}_{2,2}(16/16)$	$\text{C}_{158}\text{H}_{278}\text{O}_{12}\text{Cu} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	2433.5	59	76.4	11.5	76.0	10.5
$\text{CuD}_{2,2}(16/18)$	$\text{C}_{166}\text{H}_{294}\text{O}_{12}\text{Cu} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	2545.7	64	76.8	11.7	76.5	10.8

>LS: Superior al Límite Superior

#### Caracterización de los complejos bis-(1-(3,5-dialquinoxifenil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-dionato)cobre(II), $[\text{Cu}_{2,2}(n/m)]$

$\text{Cu}_{2,2}(16/16)$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1594m  $\nu(\text{CC})$ , 1556 - 1534f  $\nu(\text{CO})$ ; m/z (ditranol): 2433  $[\text{M}]^+$ .

$\text{Cu}_{2,2}(16/18)$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1597m  $\nu(\text{CC})$ , 1555 - 1536f  $\nu(\text{CO})$ ; Momento magnético: ( $\mu$ ) 1.79 MB.

### 7.2.4 Preparación y caracterización de los complejos de tipo $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$ (15 – 24)

Sobre una disolución de 0.4 mmol de la correspondiente 1-(4-alquinoxifenil)-3-(4-alquinoxifenil)propano-1,3-diona en 80 mL de etanol absoluto, se adicionan 0.4 mmol (22.4 mg) de KOH disueltos en 10 mL de etanol absoluto. Posteriormente se adicionan,

poco a poco, 0.2 mmol (34.1 mg) de  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , observando un cambio de color a verde. Tras dos horas de agitación, la mezcla se concentra a vacío, hasta ~30 mL, y se mantiene a 0 °C durante una hora. El precipitado formado se separa por filtración a vacío, se lava con agua destilada y se seca a vacío. El sólido se disuelve en 20 mL de  $\text{CHCl}_3$  y se trata con agua destilada (20 mL x 4 veces). Se decanta la fase orgánica, se seca y se elimina el disolvente a vacío. El residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se añaden ~5 mL de *n*-hexano. La disolución obtenida se deja 24 horas a 0 °C. El sólido verde obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

En la tabla 7.4 se recogen los rendimientos y datos analíticos obtenidos y a continuación se detallan las principales bandas de absorción a partir de los espectros IR y otros datos de su caracterización en casos representativos.

**Tabla 7.4.** Datos analíticos de los complejos  $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado		Análisis experimental	
				% C	% H	% C	% H
<b>CuD<sub>1,1</sub>(4/4)</b>	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> O <sub>8</sub> Cu	798.5	92	69.2	6.8	68.8	6.7
<b>CuD<sub>1,1</sub>(12/12)</b>	C <sub>78</sub> H <sub>118</sub> O <sub>8</sub> Cu	1247.3	97	73.9	9.3	73.8	9.1
<b>CuD<sub>1,1</sub>(18/18)</b>	C <sub>102</sub> H <sub>166</sub> O <sub>8</sub> Cu	1584.0	77	77.3	10.5	76.9	10.3
<b>CuD<sub>1,1</sub>(18/4)</b>	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> O <sub>8</sub> Cu	1191.2	48	74.6	9.2	74.4	9.0
<b>CuD<sub>1,1</sub>(18/8)</b>	C <sub>82</sub> H <sub>126</sub> O <sub>8</sub> Cu	1303.4	64	72.7	9.3	72.2	9.1
<b>CuD<sub>1,1</sub>(18/10)</b>	C <sub>86</sub> H <sub>134</sub> O <sub>8</sub> Cu	1359.6	62	74.8	9.8	75.2	9.4
<b>CuD<sub>1,1</sub>(18/12)</b>	C <sub>90</sub> H <sub>142</sub> O <sub>8</sub> Cu	1415.7	34	72.9	9.6	73.4	9.3
<b>CuD<sub>1,1</sub>(12/8)</b>	C <sub>70</sub> H <sub>102</sub> O <sub>8</sub> Cu	1135.1	85	74.1	9.0	74.0	8.8
<b>CuD<sub>1,1</sub>(12/10)</b>	C <sub>74</sub> H <sub>110</sub> O <sub>8</sub> Cu	1191.2	52	71.6	8.9	71.9	8.8
<b>CuD<sub>1,1</sub>(12/16)</b>	C <sub>86</sub> H <sub>134</sub> O <sub>8</sub> Cu	1359.6	72	76.0	9.2	75.6	9.3

### Caracterización de los complejos bis(1-(4-alkiloxifenil)-3-(4-alkiloxifenil)propano-1,3-dionato)cobre(II), $\text{CuD}_{1,1}(n/m)$

**CuD<sub>1,1</sub>(4/4):**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2957f, 2872f  $\nu(\text{CH})$ , 1602f  $\nu(\text{CC})$ , 1586f  $\nu(\text{CO})$

**CuD<sub>1,1</sub>(12/12):**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2917f, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1601f  $\nu(\text{CC})$ , 1586f  $\nu(\text{CO})$ ; m/z (DCTB) 1270  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ; m/z (ditranol): 655  $[\text{M}-\text{D}_{1,1}(12/12)]^+$ ; Momento magnético: 1.80 MB.

**CuD<sub>1,1</sub>(18/18):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2850mf v(CH), 1602f v(CC), 1586f v(CO)

**CuD<sub>1,1</sub>(18/4):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917f, 2850f v(CH), 1602f v(CC), 1586f v(CO)

**CuD<sub>1,1</sub>(18/8):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2850mf v(CH), 1602f v(CC), 1586f v(CO)

**CuD<sub>1,1</sub>(18/10):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2849mf v(CH), 1602f v(CC), 1586f v(CO)

**CuD<sub>1,1</sub>(18/12):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850mf v(CH), 1602f v(CC), 1585f v(CO)

**CuD<sub>1,1</sub>(12/8):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2920f, 2851f v(CH), 1602f v(CC), 1586f v(CO)

**CuD<sub>1,1</sub>(12/10):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918f, 2850f v(CH), 1601f v(CC), 1586f v(CO)

**CuD<sub>1,1</sub>(12/16):**  $v_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2849mf v(CH), 1602f v(CC), 1586f v(CO)

### 7.2.5 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo L<sub>1a</sub> (25 – 28)

La síntesis de los ligandos monocatenares 1-(2-piridil)-3-(4-alquiloifenil)propano-1,3-diona se lleva a cabo siguiendo el procedimiento previamente descrito en la literatura<sup>10</sup>. Los datos analíticos y espectroscópicos son coherentes con la formulación propuesta y coincidentes con los recogidos en la bibliografía.

### 7.2.6 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo L<sub>2a</sub> (29 – 32)

La obtención de las nuevas especies 1-(4-piridil)-3-(4-alquiloifenil)propano-1,3-diona se realiza siguiendo un procedimiento análogo al descrito para los compuestos L<sub>1a</sub>, sustituyendo picolinato de etilo por isonicotinato de etilo en la reacción de condensación de Claisen.

El proceso sintético consta de dos etapas. La primera consiste en una reacción de alquilación de Williamson<sup>5,11</sup>, que se lleva a cabo de forma análoga a la descrita en el apartado 7.2.5.

La segunda etapa se relaciona con la obtención de la dicetona a través de una condensación de Claisen, descrita previamente<sup>10</sup>. Sobre una suspensión de 17 mmol (0.7 g) de hidruro sódico (suspensión al 60% en aceite mineral) en 120 mL de tetrahidrofurano, se añaden 7 mmol de la correspondiente 4-alquiloxiacetofenona y se agita durante 1 hora a temperatura

ambiente. A continuación se añaden lentamente 10.5 mmol (1.6 g) de isonicotinato de etilo, previamente disuelto en 20 mL de THF. La mezcla se mantiene a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se vierte sobre 600 mL de agua destilada, se añade HCl (35%) hasta pH = 4 y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido obtenido se filtra y se lava con hexano.

En la tabla 7.5 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de todos los compuestos. Las bandas de absorción más características de los espectros IR registrados así como las señales observadas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN se listan a continuación.

**Tabla 7.5.** Datos analíticos de los ligandos  $L_{2a}$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	T. Fusión	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					% C	% H	% N	% C	% H	% N
$L_{2a12}$	$C_{26}H_{35}NO_3 \cdot 1.3H_2O$	409.6	183	71	72.1	8.7	3.2	72.1	8.1	3.4
$L_{2a14}$	$C_{28}H_{39}NO_3 \cdot 1.0H_2O$	437.6	179	74	73.8	9.1	3.1	73.6	8.5	3.0
$L_{2a16}$	$C_{30}H_{43}NO_3 \cdot 1.2H_2O$	465.7	173	79	73.9	9.4	2.9	73.8	8.8	2.9
$L_{2a18}$	$C_{32}H_{47}NO_3 \cdot 2.0H_2O$	493.7	170	77	72.6	9.7	2.6	72.8	9.1	2.7

>LS: Superior al Límite Superior

### Caracterización espectroscópica de los compuestos 1-(4-piridil)-3-(4-alkiloxifenil)propano-1,3-diona, $L_{2a}$

**$L_{2a12}$ :**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3423d  $\nu(\text{OH})$ , 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1601f  $\nu(\text{CO})$ , 1584mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 790f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (3 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (18 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.15 (2 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 7.11 (2 H, d,  $^3J$  8.9,  $H_m$ ), 7.36 (1 H, s, H2), 8.08 (2 H, d,  $^3J$  6.2,  $H_{o(\text{py})}$ ), 8.20 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $H_o$ ), 8.84 (2 H, d,  $^3J$  6.2,  $H_{m(\text{py})}$ ), 16.9 (1 H, a, OH).

**$L_{2a14}$ :**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3424d (OH), 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1601f  $\nu(\text{CO})$ , 1584mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 789f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (3 H, t,  $^3J$  6.8,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (22 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.14 (2 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 7.10 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $H_m$ ), 7.32 (1

H, s, H<sub>2</sub>), 8.00 (2 H, d, <sup>3</sup>J 6.1, H<sub>o(py)</sub>), 8.19 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>o</sub>), 8.79 (2 H, d, <sup>3</sup>J 6.0, H<sub>m(py)</sub>), 16.9 (1 H, a, OH).

**L<sub>2a</sub>16:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3416d  $\nu(\text{OH})$ , 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1601f  $\nu(\text{CO})$ , 1584mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 789f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (3 H, t, <sup>3</sup>J 7.0, CH<sub>3</sub>), 1.28 (26 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.82 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.14 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 7.10 (2 H, d, <sup>3</sup>J 9.0, H<sub>m</sub>), 7.32 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.99 (2 H, d, <sup>3</sup>J 6.0, H<sub>o(py)</sub>), 8.19 (2 H, d, <sup>3</sup>J 9.0, H<sub>o</sub>), 8.79 (2 H, d, <sup>3</sup>J 6.1, H<sub>m(py)</sub>), 17.0 (1 H, a, OH).

**L<sub>2a</sub>18:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3421d  $\nu(\text{OH})$ , 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1603f  $\nu(\text{CO})$ , 1584mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 789f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (3 H, t, <sup>3</sup>J 6.8, CH<sub>3</sub>), 1.29 (30 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.83 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.15 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 7.11 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>m</sub>), 7.32 (1 H, s, H<sub>2</sub>), 7.99 (2 H, d, <sup>3</sup>J 6.1, H<sub>o(py)</sub>), 8.20 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.8, H<sub>o</sub>), 8.79 (2 H, d, <sup>3</sup>J 6.0, H<sub>m(py)</sub>), 17.0 (1 H, a, OH).

### 7.2.7 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo L<sub>1b</sub> (33 – 36)

La preparación de los compuestos 1-(2-piridil)-3-(3,5-dialquiloifenil)propano-1,3-diona se llevó a cabo a través de un mecanismo que consta de dos etapas:

*Primera etapa. Síntesis de Williamson*, obtención de 3,5-dialquiloxiacetofenona<sup>4,5</sup>. Se disuelven 46 mmol (7.012 g) de 3,5-dihidroxiacetofenona y 92 mmol del bromuro de alquilo correspondiente (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>Br; n = 12, 14, 16, 18) en 300 mL de acetona. A continuación se añaden 138 mmol (19.073 g) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y una punta de espátula de KI como catalizador. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 72 horas. Transcurrido este tiempo, se filtra a vacío y en caliente para eliminar los restos inorgánicos. De las aguas madres y por evaporación del disolvente, se obtiene un sólido que se lava con hexano y acetona.

*Segunda etapa: Condensación de Claisen*, obtención de  $\beta$ -dicetona<sup>12</sup>. Se disuelven 3.72 mmol de la correspondiente 3,5-dialquiloxiacetofenona en 100 mL de THF seco. A continuación se añaden 7.44 mmol (0.313 g) de NaH (suspensión al 60% en aceite mineral) y se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 1 hora. Por último, se adicionan 3.72 mmol (0.562 g) de picolinato de etilo y la reacción se mantiene a reflujo durante 24 horas. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se añaden entonces 10 mL de metanol. Del medio de reacción se obtiene, por evaporación del disolvente, un residuo naranja que se

disuelve en 100 mL de acetato de etilo. La disolución formada se lava con 30 mL de HCl 0.2M y después con agua destilada (3 x 50 mL). Se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra y se elimina el disolvente. El residuo se recristaliza en acetona y el sólido obtenido se filtra y se seca a vacío.

En la tabla 7.6 se muestran los rendimientos y datos analíticos de todos los compuestos. A continuación se listan las bandas de absorción más destacadas de los espectros IR así como la asignación de las señales de los espectros  $^1\text{H-RMN}$  y  $^{13}\text{C-RMN}$  registrados en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

**Tabla 7.6.** Datos analíticos de los ligandos  $\text{L}_{1b}$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
<b>L<sub>1b</sub>12</b>	$\text{C}_{38}\text{H}_{59}\text{NO}_4$	593.9	81	76.8	10.0	2.6	76.6	9.5	2.5
<b>L<sub>1b</sub>14</b>	$\text{C}_{42}\text{H}_{67}\text{NO}_4$	650.0	58	77.6	10.4	2.1	77.1	10.1	1.9
<b>L<sub>1b</sub>16</b>	$\text{C}_{46}\text{H}_{75}\text{NO}_4$	706.1	79	78.2	10.7	2.0	78.1	10.2	1.9
<b>L<sub>1b</sub>18</b>	$\text{C}_{50}\text{H}_{83}\text{NO}_4$	762.2	72	78.8	11.0	1.8	78.7	10.5	1.7

### Caracterización espectroscópica de los compuestos 1-(2-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona, $\text{L}_{1b}$

**L<sub>1b</sub>12:**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1603h  $\nu(\text{CO})$ , 1575-1566f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 781f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (6 H, t,  $^3J$  7.0,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (36 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.64 (1 H, t,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_p$ ), 7.18 (2 H, d,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_o$ ), 7.45 (1 H, ddd,  $^3J$  7.9,  $^3J$  4.8,  $^4J$  1.1,  $\text{H}_5$ ), 7.52 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.90 (1 H, ddd,  $^3J$  7.9,  $^3J$  7.9,  $^4J$  1.7,  $\text{H}_4$ ), 8.15 (1 H, d,  $^3J$  7.9,  $\text{H}_3$ ), 8.71 (1 H, d,  $^3J$  4.8,  $\text{H}_6$ ), 16.5 (1 H, a, OH).  $\delta_{\text{C}}$  (75.48 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 68.3 ( $\text{OCH}_2$ ), 93.9 ( $\text{C}_2$ ), 105.8 ( $\text{C}_o$ ), 106.0 ( $\text{C}_p$ ), 122.1 ( $\text{C}_3'$ ), 126.3 ( $\text{C}_5'$ ), 137.1 ( $\text{C}_4'$ ), 137.3 ( $\text{C}_i$ ), 149.3 ( $\text{C}_6'$ ), 152.5 ( $\text{C}_2'$ ), 160.5 ( $\text{C}_m$ ), 183.0 ( $\text{C}_3$ ), 186.9 ( $\text{C}_1$ ).

**L<sub>1b</sub>14:**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2916mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1606h  $\nu(\text{CO})$ , 1579-1568f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 780f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (6 H, t,  $^3J$  7.0,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (44 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.64 (1 H, t,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_p$ ), 7.18 (2 H, d,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_o$ ), 7.47 (1 H, ddd,  $^3J$  7.8,  $^3J$  4.8,  $^4J$  1.1,  $\text{H}_5$ ), 7.52 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.90 (1 H, ddd,  $^3J$  7.8,

$^3J$  7.8,  $^4J$  1.7, H4), 8.18 (1 H, d,  $^3J$  7.8, H3), 8.73 (1 H, d,  $^3J$  4.8, H6), 16.5 (1 H, a, OH).  $\delta_C$  (75.48 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 31.9 (CH<sub>2</sub>), 68.3 (OCH<sub>2</sub>), 93.9 (C<sub>2</sub>), 105.8 (C<sub>o</sub>), 105.9 (C<sub>p</sub>), 122.1 (C3'), 126.3 (C5'), 137.0 (C4'), 137.3 (C<sub>i</sub>), 149.3 (C6'), 152.5 (C2'), 160.5 (C<sub>m</sub>), 183.1 (C3), 186.8 (C1).

**L<sub>1b</sub>16:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2849f  $\nu$ (CH), 1606h  $\nu$ (CO), 1579-1568f  $\nu$ (CC + CN), 780f  $\gamma$ (CH).  $\delta_H$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (6 H, t,  $^3J$  7.0, CH<sub>3</sub>), 1.25 (52 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.79 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 3.98 (4 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.64 (1 H, t,  $^4J$  2.2, H<sub>p</sub>), 7.18 (2 H, d,  $^4J$  2.2, H<sub>o</sub>), 7.45 (1 H, ddd,  $^3J$  7.9,  $^3J$  4.8,  $^4J$  1.1, H5), 7.52 (1 H, s, H2), 7.90 (1 H, ddd,  $^3J$  7.9,  $^3J$  7.9,  $^4J$  1.7, H4), 8.16 (1 H, d,  $^3J$  7.9, H3), 8.72 (1 H, d,  $^3J$  4.8, H6), 16.5 (1 H, a, OH).  $\delta_C$  (75.48 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.0, 29.2, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 31.9 (CH<sub>2</sub>), 68.4 (OCH<sub>2</sub>), 93.9 (C<sub>2</sub>), 105.8 (C<sub>o</sub>), 106.0 (C<sub>p</sub>), 122.1 (C3'), 126.3 (C5'), 137.1 (C4'), 137.3 (C<sub>i</sub>), 149.3 (C6'), 152.5 (C2'), 160.5 (C<sub>m</sub>), 182.9 (C3), 186.8 (C1).

**L<sub>1b</sub>18:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu$ (CH), 1580-1569f  $\nu$ (CO + CC + CN), 780f  $\gamma$ (CH).  $\delta_H$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.9, CH<sub>3</sub>), 1.25 (60 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.80 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.64 (1 H, t,  $^4J$  2.2, H<sub>p</sub>), 7.18 (2 H, d,  $^4J$  2.2, H<sub>o</sub>), 7.45 (1 H, ddd,  $^3J$  7.8,  $^3J$  4.7,  $^4J$  1.1, H5), 7.53 (1 H, s, H2), 7.89 (1 H, ddd,  $^3J$  7.8,  $^3J$  7.8,  $^4J$  1.7, H4), 8.16 (1 H, d,  $^3J$  7.8, H3), 8.72 (1 H, d,  $^3J$  4.7, H6), 16.5 (1 H, a, OH).  $\delta_C$  (75.48 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 14.1 (CH<sub>3</sub>), 22.7, 26.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 31.9 (CH<sub>2</sub>), 68.4 (OCH<sub>2</sub>), 93.9 (C<sub>2</sub>), 105.8 (C<sub>o</sub>), 106.0 (C<sub>p</sub>), 122.1 (C3'), 126.3 (C5'), 137.1 (C4'), 137.3 (C<sub>i</sub>), 149.3 (C6'), 152.5 (C2'), 160.5 (C<sub>m</sub>), 182.9 (C3), 186.8 (C1).

## 7.2.8 Preparación y caracterización de los compuestos de tipo L<sub>2b</sub> (37 – 40)

La síntesis de las nuevas especies 1-(2-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito para las especies L<sub>1b</sub> (ver apartado 7.2.7), utilizando isonicotinato de etilo como reactivo para la condensación de Claisen.

Los rendimientos y datos analíticos de todos los compuestos se recogen en la tabla 7.7. Las principales bandas de absorción de los espectros IR registrados y la asignación de las señales  $^1\text{H}$ -RMN de los espectros de cada compuesto se listan a continuación. Los compuestos L<sub>2b</sub>14 y L<sub>2b</sub>18 también han sido caracterizados por espectroscopía de  $^{13}\text{C}$ -RMN en disolución de CDCl<sub>3</sub>.

### Caracterización espectroscópica de los compuestos 1-(2-piridil)-3-(3,5-dialquiloifenil) propano-1,3-diona, L<sub>2b</sub>

**L<sub>2b</sub>12:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1591f  $\nu(\text{CO}+\text{CC}+\text{CN})$ , 780f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (6 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (36 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.67 (1 H, t,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_p$ ), 6.87 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.10 (2 H, d,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_o$ ), 7.81 (2 H, a,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 8.80 (2 H, a,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.4 (1 H, a, OH).

**L<sub>2b</sub>14:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1605h  $\nu(\text{CO})$ , 1591f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 781f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (44 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.66 (1 H, t,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_p$ ), 6.82 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.10 (2 H, d,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_o$ ), 7.77 (2 H, d,  $^3J$  5.9,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 8.79 (2 H, d,  $^3J$  6.0,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.5 (1 H, a, OH).  $\delta_{\text{C}}$  (75.48 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 14.1 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7, 26.1, 29.2, 29.4, 29.4, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 68.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 94.4 ( $\text{C}_2$ ), 105.9 ( $\text{C}_p$ ), 106.0 ( $\text{C}_o$ ), 120.5 ( $\text{C}_{o(\text{py})}$ ), 137.2 ( $\text{C}_i$ ), 142.4 ( $\text{C}_2'$ ), 150.5 ( $\text{C}_{m(\text{py})}$ ), 160.6 ( $\text{C}_m$ ), 180.4 ( $\text{C}_1$ ), 188.9 ( $\text{C}_3$ ).

**L<sub>2b</sub>16:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1606h  $\nu(\text{CO})$ , 1590f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 781f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (52 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{OCH}_2$ ), 6.66 (1 H, t,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_p$ ), 6.82 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.10 (2 H, d,  $^4J_{\text{op}}$  2.1,  $\text{H}_o$ ), 7.78 (2 H, d,  $^3J$  6.1,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 8.79 (2 H, d,  $^3J$  5.9,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.5 (1 H, a, OH).

**L<sub>2b</sub>18:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1592f  $\nu(\text{CO}+\text{CC}+\text{CN})$ , 781f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (60 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.67 (1 H, t,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_p$ ), 6.83 (1 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.10 (2 H, d,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_o$ ), 7.81 (2 H, d,  $^3J$  5.9,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 8.80 (2 H, d,  $^3J$  6.1,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.4 (1 H, a, OH).  $\delta_{\text{C}}$  (75.48 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 14.2 ( $\text{CH}_3$ ), 22.7, 26.2, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 31.9 ( $\text{CH}_2$ ), 68.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 94.3 ( $\text{C}_2$ ), 105.8 ( $\text{C}_p$ ), 106.0 ( $\text{C}_o$ ), 120.5 ( $\text{C}_{o(\text{py})}$ ), 137.2 ( $\text{C}_i$ ), 142.3 ( $\text{C}_2'$ ), 150.6 ( $\text{C}_{m(\text{py})}$ ), 160.6 ( $\text{C}_m$ ), 180.5 ( $\text{C}_1$ ), 188.8 ( $\text{C}_3$ ).

Tabla 7.7. Datos analíticos de los compuestos L<sub>2b</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
L <sub>2b</sub> 12	C <sub>38</sub> H <sub>59</sub> NO <sub>4</sub>	593.9	81	76.8	10.0	2.4	76.8	9.4	2.3
L <sub>2b</sub> 14	C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>4</sub>	650.0	79	77.6	10.4	2.1	77.8	9.8	1.8
L <sub>2b</sub> 16	C <sub>46</sub> H <sub>75</sub> NO <sub>4</sub>	706.1	84	78.2	10.7	2.0	78.0	10.1	1.8
L <sub>2b</sub> 18	C <sub>50</sub> H <sub>83</sub> NO <sub>4</sub>	762.2	89	78.8	11.0	1.8	78.7	10.5	1.4

### 7.2.9 Preparación y caracterización de los complejos $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$ (41 – 44)

Los nuevos derivados de Zn se prepararon por reacción directa entre  $\text{ZnCl}_2$  y el ligando piridil- $\beta$ -dicetona según se describe a continuación. Se disuelven 0.5 mmol de la correspondiente  $\beta$ -dicetona ( $\text{L}_{1a}$ ) en 70 mL de acetona, calentando ligeramente. A continuación se añade una disolución de 0.5 mmol (70 mg) de  $\text{ZnCl}_2$  en la mínima cantidad de acetonitrilo, y la reacción se mantiene a reflujo durante 24 horas. Se enfría a temperatura ambiente y el sólido amarillo obtenido se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío.

En la tabla 7.8 están recogidos los rendimientos y datos analíticos de todos los complejos. A continuación se listan las bandas de absorción principales extraídas de los espectros IR registrados. Como ya se ha mencionado en el capítulo, los nuevos compuestos no son solubles en disolventes orgánicos, por lo que no se pudieron registrar los espectros  $^1\text{H}$ -RMN.

#### Caracterización de los complejos diméricos dicloro(1-(2-piridil)-3-(4-alquinoxifenil)propano-1,3-diona)zinc(II), $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}12]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2918f, 2848m  $\nu(\text{CH})$ , 1578mf  $\nu(\text{CO})$ , 1566mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 790f  $\gamma(\text{CH})$ . m/z (ditranol): 762  $[\text{M} - 2\text{C}_{12}\text{H}_{25} - 3\text{H}^+]^+$ , 515  $[\text{ZnClL}_{1a}12]^+$ , 1136  $[\text{M} + \text{K}]^-$ .

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}14]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920f, 2849m  $\nu(\text{CH})$ , 1580mf  $\nu(\text{CO})$ , 1567mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 791f  $\gamma(\text{CH})$ .

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}16]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2921f, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1581mf  $\nu(\text{CO})$ , 1570mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 791f  $\gamma(\text{CH})$ .

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}18]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1580mf  $\nu(\text{CO})$ , 1568mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 793f  $\gamma(\text{CH})$ .

Tabla 7.8. Datos analíticos de los complejos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				%C	%H	%N	%C	%H	%N
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}12]_2$	$[\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{NO}_3\text{ZnCl}_2]_2$	1091.6	37	57.2	6.5	2.6	57.5	6.5	2.9
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}14]_2$	$[\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{ZnCl}_2]_2$	1142.4	35	58.6	6.8	2.4	58.7	6.7	2.8
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}16]_2$	$[\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NO}_3\text{ZnCl}_2]_2$	1199.8	43	59.9	7.2	2.3	60.3	7.1	2.5
$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}18]_2$	$[\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{NO}_3\text{ZnCl}_2]_2$	1254.4	40	61.0	7.5	2.2	61.4	7.3	2.4

### 7.2.10 Preparación y caracterización de los complejos $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$ (45 - 48)

La síntesis de estos complejos se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento descrito para sus homólogos del tipo  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}]_2$  (apartado 7.2.9). Sobre una disolución de 2 mmol de la correspondiente  $\beta$ -dicetona ( $\text{L}_{2a}$ ) en acetona, se añade otra disolución de 1 mmol (136 mg) de  $\text{ZnCl}_2$  en la mínima cantidad de acetonitrilo. La mezcla se agita y se mantiene a reflujo durante 24 horas. A continuación se enfría a temperatura ambiente y el sólido amarillo se separa por filtración, se lava con acetona y se seca.

La tabla 7.9 muestra los rendimientos y datos analíticos para cada uno de los nuevos compuestos. A continuación se listan las vibraciones principales observadas por espectroscopía IR, así como la asignación de las señales de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN registrados en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  a temperatura ambiente.

**Tabla 7.9.** Datos analíticos de los complejos  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				%C	% H	% N	% C	% H	%N
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a12})_2$	$\text{C}_{52}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_6$ $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	955.4	78	63.0	7.5	2.8	63.0	7.1	3.1
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a14})_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_6$ $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1011.5	82	65.3	7.8	2.7	65.6	7.5	2.9
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a16})_2$	$\text{C}_{60}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_6$ $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1067.6	83	65.3	8.2	2.5	65.7	7.8	2.8
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a18})_2$	$\text{C}_{64}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_6$ $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1123.7	80	66.3	8.5	2.4	66.0	8.0	2.5

#### Caracterización de los complejos dicloro bis(1-(4-piridil)-3-(4-alkiloxifenil) propano-1,3-diona)zinc(II), $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$

$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a12})_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2911f, 2851m  $\nu(\text{CH})$ , 1599mf  $\nu(\text{CO})$ , 1550f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 794f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (6 H, t,  $^3J$  7.0,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (36 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.15 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 7.12 (4 H, d,  $^3J$  9.0,  $\text{H}_m$ ), 7.49 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 8.21 (4 H, d,  $^3J$  8.9,  $\text{H}_o$ ), 8.42 (4 H, d,  $^3J$  6.0,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 9.08 (4 H, d,  $^3J$  5.8,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ).  $m/z$ : 881  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$ , 412  $[\text{L}_{2a12}]^+$ .

**ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918f, 2851m  $\nu(\text{CH})$ , 1599mf  $\nu(\text{CO})$ , 1549f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 792f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (6 H, t, <sup>3</sup>J 7.2, CH<sub>3</sub>), 1.28 (44 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.83 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.15 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 7.12 (4 H, d, <sup>3</sup>J 9.0, H<sub>m</sub>), 7.47 (2 H, s, H<sub>2</sub>), 8.20 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>o</sub>), 8.36 (4 H, d, <sup>3</sup>J 6.5, H<sub>o</sub>(py)), 9.04 (4 H, d, <sup>3</sup>J 6.5, H<sub>m</sub>(py)).

**ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918f, 2850m  $\nu(\text{CH})$ , 1599mf  $\nu(\text{CO})$ , 1546f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 792f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.9, CH<sub>3</sub>), 1.28 (52 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.83 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.15 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.8, OCH<sub>2</sub>), 7.12 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>m</sub>), 7.45 (2 H, s, H<sub>2</sub>), 8.20 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>o</sub>), 8.34 (4 H, a, H<sub>o</sub>(py)), 9.01 (4 H, a, H<sub>m</sub>(py)).

**ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1599mf  $\nu(\text{CO})$ , 1548m  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 792f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.9, CH<sub>3</sub>), 1.28 (60 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.84 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.15 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 7.12 (4 H, d, <sup>3</sup>J 9.0, H<sub>m</sub>), 7.51 (2 H, s, H<sub>2</sub>), 8.21 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>o</sub>), 8.45 (4 H, d, <sup>3</sup>J 5.9, H<sub>o</sub>(py)), 9.10 (4 H, d, <sup>3</sup>J 6.5, H<sub>m</sub>(py)).

### 7.2.11 Preparación y caracterización de los complejos [ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1b</sub>]<sub>2</sub> (49 – 52)

Sobre una disolución de 0.37 mmol (51 mg) de ZnCl<sub>2</sub> en 10 mL de acetonitrilo se añade otra que contiene 0.37 mmol de la correspondiente β-dicetona (L<sub>1b</sub>) en 30 mL de acetona. Se mantiene la reacción a reflujo durante 24 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se filtra el sólido amarillo formado, se lava con agua y acetona y se seca a vacío.

En la tabla 7.10 se muestran los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos obtenidos. Seguidamente se listan las bandas de absorción características y la asignación de las señales de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN registrados en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente.

**Tabla 7.10.** Datos analíticos de los complejos [ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1b</sub>]<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular*	M.molec (g/mol)	T. Fus	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 12] <sub>2</sub>	[C <sub>38</sub> H <sub>59</sub> NO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1460.4	232	19	65.3	8.5	2.0	65.4	8.1	2.2
[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 14] <sub>2</sub>	[C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1572.6	222	14	64.2	8.6	1.8	64.7	8.3	1.9
[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 16] <sub>2</sub>	[C <sub>46</sub> H <sub>75</sub> NO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1684.8	216	18	68.1	9.3	1.7	68.3	8.9	1.9
[ZnCl <sub>2</sub> L <sub>1b</sub> 18] <sub>2</sub>	[C <sub>50</sub> H <sub>83</sub> NO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1797.0	213	15	69.3	9.6	1.6	69.4	9.2	1.8

\*Los complejos contienen 0.3 moles de dicetona de cristalización por cada fórmula propuesta

### Caracterización de los complejos diméricos dicloro(1-(2-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil) propano-1,3-diona)zinc(II), $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}]_2$

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}12]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2853f  $\nu(\text{CH})$ , 1581mf  $\nu(\text{CO})$ , 1518  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (72 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (8 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 6.63 (2 H, t,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_p$ ), 6.67 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_o$ ), 7.68 (2 H, m,  $\text{H}_5$ ), 8.26 (2 H, m,  $\text{H}_4$ ), 8.26 (2 H, m,  $\text{H}_3$ ), 8.89 (2 H, d,  $^3J$  4.9,  $\text{H}_6$ ). m/z (ditranol): 1256  $[\text{M} - \text{Cl} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}]^-$ , 729  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}12]^-$ .

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}14]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2853f  $\nu(\text{CH})$ , 1579mf  $\nu(\text{CO})$ , 1510mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 781mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.8,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (88 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 6.63 (2 H, t,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_p$ ), 6.68 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.2,  $\text{H}_o$ ), 7.68 (2 H, m,  $\text{H}_5$ ), 8.21 (2 H, m,  $\text{H}_4$ ), 8.21 (2 H, m,  $\text{H}_3$ ), 8.91 (2 H, d,  $^3J$  4.9,  $\text{H}_6$ ).

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}16]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2855f  $\nu(\text{CH})$ , 1577mf  $\nu(\text{CO})$ , 1517mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 783mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (104 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.3,  $\text{OCH}_2$ ), 6.63 (2 H, t,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_p$ ), 6.68 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_o$ ), 7.68 (2 H, m,  $\text{H}_5$ ), 8.21 (2 H, m,  $\text{H}_4$ ), 8.21 (2 H, m,  $\text{H}_3$ ), 8.91 (2 H, d,  $^3J$  4.9,  $\text{H}_6$ ).

$[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}18]_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2921mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1581mf  $\nu(\text{CO})$ , 1517mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 784mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (120 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (8 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 6.63 (2 H, t,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_p$ ), 6.68 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_o$ ), 7.69 (2 H, m,  $\text{H}_5$ ), 8.22 (2 H, m,  $\text{H}_4$ ), 8.22 (2 H, m,  $\text{H}_3$ ), 8.91 (2 H, d,  $^3J$  5.0,  $\text{H}_6$ ).

### 7.2.12 Preparación y caracterización de los complejos $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$ (53 – 56)

El procedimiento sintético seguido es análogo al descrito para sus homólogos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}]_2$  (apartado 7.2.11). Se disuelven 0.4 mmol (55 mg) de  $\text{ZnCl}_2$  en 10 mL de acetonitrilo y sobre esta disolución se añade otra que contiene 0.8 mmol de la  $\beta$ -dicetona correspondiente ( $\text{L}_{2b}$ ) en 30 mL de acetona. La reacción se mantiene a reflujo durante 24 horas, se enfría y el sólido obtenido se filtra, se lava con acetona y se seca a vacío.

Los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos relativos a estos compuestos se recogen en la tabla 7.11. Las principales bandas de absorción observadas en los espectros IR registrados así como las señales de los espectros  $^1\text{H-RMN}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente se listan a continuación.

**Tabla 7.11.** Datos analíticos de los complejos  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	T. Fus.	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{12})_2$	$\text{C}_{76}\text{H}_{118}\text{N}_2\text{O}_8$ $\text{ZnCl}_2$	1324.1	104	76	68.9	8.9	2.1	68.7	8.7	2.2
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{14})_2$	$\text{C}_{84}\text{H}_{134}\text{N}_2\text{O}_8$ $\text{ZnCl}_2$	1436.3	88	71	70.2	9.4	2.0	70.6	8.8	1.9
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{16})_2$	$\text{C}_{92}\text{H}_{150}\text{N}_2\text{O}_8$ $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1548.5	113	77	70.5	9.8	1.8	70.0	9.1	1.9
$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{18})_2$	$\text{C}_{100}\text{H}_{166}\text{N}_2\text{O}_4$ $\text{ZnCl}_2$	1660.7	111	80	72.3	10.1	1.7	71.8	9.4	1.8

### Caracterización de los complejos dicloro bis(1-(4-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-diona)zinc(II), $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$

$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{12})_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1585f  $\nu(\text{CO})$ , 1548f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 786mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (72 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.69 (2 H, t,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_p$ ), 6.86 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_o$ ), 8.06 (4 H, d,  $^3J$  6.3,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 9.02 (4 H, d,  $^3J$  6.3,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.3 (2 H, a, OH). m/z (ditranol): 1252  $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$ , 529  $[\text{L}_{2b}\mathbf{12}]^+$ .

$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{14})_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2852f  $\nu(\text{CH})$ , 1590f  $\nu(\text{CO})$ , 1550f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 787f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.90 (12 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (88 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.03 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.71 (2 H, t,  $^4J$  1.9,  $\text{H}_p$ ), 6.87 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.12 (4 H, d,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_o$ ), 8.06 (4 H, d,  $^3J$  6.3,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 9.02 (4 H, d,  $^3J$  6.0,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.3 (2 H, a, OH).

$\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b}\mathbf{16})_2$ :  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1585f  $\nu(\text{CO})$ , 1548f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 787f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (104 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 6.69 (2 H, a,  $\text{H}_p$ ), 6.89 (2 H, s,  $\text{H}_2$ ), 7.10 (4 H, a,  $\text{H}_o$ ), 8.15 (4 H, a,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 9.07 (4 H, a,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.3 (2 H, a, OH).

**ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1585f  $\nu(\text{CO})$ , 1548f  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 787f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (12 H, t,  $^3J$  6.6, CH<sub>3</sub>), 1.25 (120 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.80 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (8 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.68 (2 H, t,  $^4J$  1.9, H<sub>p</sub>), 6.84 (2 H, s, H<sub>2</sub>), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.0, H<sub>o</sub>), 8.03 (4 H, d,  $^3J$  6.4, H<sub>o</sub>(py)), 8.98 (4 H, d,  $^3J$  5.9, H<sub>m</sub>(py)), 16.3 (2 H, a, OH).

### 7.2.13 Preparación y caracterización de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub> (57 – 60)

A una disolución de 0.25 mmol (44 mg) de PdCl<sub>2</sub> en 10 mL de diclorometano se le adicionan 0.5 mmol de la correspondiente  $\beta$ -dicetona previamente disuelta en 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla se mantiene a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se concentra hasta ~20 mL y se mantiene a 4 °C durante 12 horas. El precipitado amarillo obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

A continuación se listan las bandas de absorción más características de los espectros IR registrados así como los resultados obtenidos por espectrometría de masas MALDI-TOF para los ejemplos seleccionados. La tabla 7.12 recopila los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de estos complejos.

**Tabla 7.12.** Datos analíticos de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	T. Fus	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 12) <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub> ·0.2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	996.4	178	61	60.7	6.9	2.7	60.6	6.6	2.8
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 14) <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>78</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub> ·0.8CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1052.6	166	57	60.9	7.2	2.5	60.8	7.0	2.7
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 16) <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>86</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub>	1108.7	162	60	65.0	7.8	2.5	65.5	7.7	2.6
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1a</sub> 18) <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>94</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub> ·2.5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1164.8	152	63	58.0	7.2	2.0	57.6	7.0	2.0

### Caracterización de los complejos dicloro bis(1-(2-piridil)-3-(4-alkiloxifenil)propano-1,3-diona)paladio(II), PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub>

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>12)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2848f  $\nu(\text{CH})$ , 1601mf  $\nu(\text{CO})$ , 1546mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 784mf  $\gamma(\text{CH})$ . m/z (ditranol): 923 [M-2Cl]<sup>+</sup>.

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1601mf  $\nu(\text{CO})$ , 1549f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 783mf  $\gamma(\text{CH})$ . m/z (ditranol): 979 [M-2Cl]<sup>+</sup>.

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2848f  $\nu(\text{CH})$ , 1601mf  $\nu(\text{CO})$ , 1515a  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 786mf  $\gamma(\text{CH})$ .

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2916mf, 2848f  $\nu(\text{CH})$ , 1600f  $\nu(\text{CO})$ , 1543f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 785mf  $\gamma(\text{CH})$ .

### 7.2.14 Preparación y caracterización de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub> (61 – 64)

El procedimiento sintético seguido para la obtención de los nuevos compuestos del tipo PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub> es el mismo que el utilizado para los homólogos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub> (apartado 7.2.13).

La tabla 7.13 recoge los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de estos complejos. Seguidamente se listan las bandas de absorción más características de los espectros IR registrados y los resultados obtenidos por espectrometría de masas MALDI-TOF para un ejemplo representativo de la familia.

**Tabla 7.13.** Datos analíticos de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	T. Fus	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 12) <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub> ·0.7CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	996.4	308	55	60.0	6.8	2.7	59.9	6.7	2.8
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 14) <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>78</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub> ·1CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1052.6	306	59	60.2	7.1	2.5	60.4	6.8	2.6
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 16) <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>86</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub> ·1CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1108.7	306	66	61.4	7.4	2.4	61.7	7.2	2.5
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 18) <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>94</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PdCl <sub>2</sub> ·1CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1164.8	304	62	62.5	7.7	2.2	62.7	7.6	2.4

#### Caracterización de los complejos dicloro bis(1-(4-piridil)-3-(4-alkiloxifenil) propano-1,3-diona)paladio(II), PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>12)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918f, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1584mf  $\nu(\text{CO})$ , 1546f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 792mf  $\gamma(\text{CH})$ . m/z (ditranol): 995 [M]<sup>-</sup>, 914 [M - 2Cl]<sup>+</sup> y [M - 2Cl]<sup>-</sup>.

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1584mf  $\nu(\text{CO})$ , 1547f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 793mf  $\gamma(\text{CH})$ .

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1584mf  $\nu(\text{CO})$ , 1544f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 795mf  $\gamma(\text{CH})$ .

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1584f  $\nu(\text{CO})$ , 1541f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 794mf  $\gamma(\text{CH})$ .

### 7.2.15 Preparación y caracterización de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub> (65 – 68)

Sobre una disolución de 0.2 mmol (77 mg) de PdCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub> en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añaden 0.4 mmol de la correspondiente  $\beta$ -dicetona disuelta en 40 mL del mismo disolvente. La mezcla se mantiene a reflujo durante 24 horas. A continuación se concentra la disolución hasta ~10 mL, se añaden 5 mL de acetona y se mantiene a 4 °C durante 12 horas. El sólido amarillo obtenido se filtra y se seca a vacío.

En la tabla 7.14 se recopilan los rendimientos y datos analíticos para estos derivados. Las principales bandas de absorción observadas por espectroscopía IR así como la asignación de las señales <sup>1</sup>H-RMN en disolución de CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente se listan a continuación.

**Tabla 7.14.** Datos analíticos de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	M.mol. (g/mol)	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				%C	%H	%N	%C	%H	%N
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 12) <sub>2</sub>	C <sub>76</sub> H <sub>118</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PdCl <sub>2</sub>	1365.1	70	66.9	8.7	2.1	66.6	8.4	2.2
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 14) <sub>2</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>134</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PdCl <sub>2</sub>	1477.3	73	68.3	9.1	1.9	68.0	8.7	2.0
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 16) <sub>2</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>150</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PdCl <sub>2</sub> ·0.3CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1589.5	68	68.6	9.4	1.7	68.5	9.0	1.9
PdCl <sub>2</sub> (L <sub>1b</sub> 18) <sub>2</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>166</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> PdCl <sub>2</sub>	1701.7	71	70.6	9.8	1.6	70.6	9.5	1.5

### Caracterización de los complejos diclorobis(1-(2-piridil)-3-(3,5-dialquiloifenil)propano-1,3-diona)paladio(II), PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub>

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>12)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1610f  $\nu(\text{CO})$ , 1579f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 786m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.88 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.6, CH<sub>3</sub>), 1.26 (72 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.80 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 3.84 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.68 (2 H, t, <sup>4</sup>J 2.2, H<sub>p</sub>), 7.11 (2 H, m, H5), 7.44 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.2, H<sub>o</sub>), 7.85 (4 H, m, H3+H4), 8.65 (2 H, d, <sup>3</sup>J 5.6, H6), 8.92 (2 H, s, H2), 15.9 (2 H, a, OH). m/z (ditranol): 1292 [M-2Cl]<sup>+</sup>, 594 [L<sub>1b</sub>12]<sup>+</sup>.

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2925mf, 2848f  $\nu(\text{CH})$ , 1610f  $\nu(\text{CO})$ , 1558f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 788m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.88 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.6, CH<sub>3</sub>), 1.26 (88 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.79 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 3.84 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.68 (2 H, t, <sup>4</sup>J 2.0, H<sub>p</sub>), 7.10 (2 H, m, H5), 7.45 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.1, H<sub>o</sub>), 7.85 (4 H, m, H3+H4), 8.66 (2 H, d, <sup>3</sup>J 5.5, H6), 8.92 (2 H, s, H2), 15.9 (2 H, a, OH).

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1610f  $\nu(\text{CO})$ , 1582f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 786m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.6, CH<sub>3</sub>), 1.25 (104 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.80 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 3.84 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.68 (2 H, t, <sup>4</sup>J 2.1, H<sub>p</sub>), 7.09 (2 H, m, H5), 7.44 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.2, H<sub>o</sub>), 7.85 (4 H, m, H3+H4), 8.65 (2 H, d, <sup>3</sup>J 5.9, H6), 8.92 (2 H, s, H2), 15.9 (2 H, a, OH).

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 285f  $\nu(\text{CH})$ , 1626h  $\nu(\text{CO})$ , 1591f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 782m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (12 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, CH<sub>3</sub>), 1.25 (120 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.79 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 3.84 (8 H, t, <sup>3</sup>J 6.6, OCH<sub>2</sub>), 6.68 (2 H, t, <sup>4</sup>J 2.3, H<sub>p</sub>), 7.11 (2 H, m, H5), 7.44 (4 H, d, <sup>4</sup>J 2.2, H<sub>o</sub>), 7.85 (4 H, m, H3+H4), 8.65 (2 H, d, <sup>3</sup>J 5.5, H6), 8.92 (2 H, s, H2), 15.9 (2 H, a, OH).

### 7.2.16 Preparación y caracterización de los complejos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub> (69 – 72)

La preparación de las nuevas especies PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub> se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para los homólogos PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub> (apartado 7.2.15). Se prepara una disolución de 0.15 mmol (57 mg) de [PdCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>] en 10 mL de diclorometano sobre la que se adicionan 0.30 mmol de la correspondiente β-dicetona disueltos en ~40 mL del mismo disolvente. Tras 24 horas a reflujo, se concentra hasta ~10 mL, se añaden 5 mL de acetona y se enfría a 4 °C durante 12 horas. El precipitado amarillo se filtra a vacío y se seca.

Se listan a continuación las principales bandas de absorción presentes en los espectros IR registrados así como la asignación de las señales de  $^1\text{H}$ -RMN en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. La tabla 7.15 muestra los rendimientos y datos analíticos de las nuevas especies. Adicionalmente, se registró un espectro de masas de un ejemplo prototipo.

**Tabla 7.15.** Datos analíticos de los complejos  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b})_2$

Compuesto	Fórmula molecular	M.mol. (g/mol)	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				%C	%H	%N	%C	%H	%N
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b12})_2$	$\text{C}_{76}\text{H}_{118}\text{N}_2\text{O}_8$ $\text{PdCl}_2$	1365.1	76	66.9	8.7	2.1	66.4	8.2	2.2
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b14})_2$	$\text{C}_{84}\text{H}_{134}\text{N}_2\text{O}_8$ $\text{PdCl}_2 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1477.3	72	67.7	9.1	1.9	67.7	8.9	2.0
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b16})_2$	$\text{C}_{92}\text{H}_{150}\text{N}_2\text{O}_8$ $\text{PdCl}_2 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1589.5	75	68.9	9.4	1.7	69.0	9.0	1.7
$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b18})_2$	$\text{C}_{100}\text{H}_{166}\text{N}_2\text{O}_8$ $\text{PdCl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1701.7	80	69.2	9.6	1.6	69.0	9.2	1.8

### Caracterización de los complejos diclorobis(1-(4-piridil)-3-(3,5-dialquiloifenil)propano-1,3-diona)paladio(II), $\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b})_2$

**$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b12})_2$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2921mf, 2851f v(CH), 1585f,a v(CO), 1547f v(CC+CN), 792f  $\gamma$ (CH).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (12 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (72 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 6.68 (2 H, t,  $^4J$  2.0,  $\text{H}_p$ ), 6.81 (2 H, s, H2), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_o$ ), 7.82 (4 H, d,  $^3J$  6.7,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 9.00 (4 H, d,  $^3J$  6.8,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.3 (2 H, a, OH). m/z (ditranol): 1349  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ .

**$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b14})_2$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2851f v(CH), 1589m v(CO), 1539m v(CC+CN), 797f  $\gamma$ (CH).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (12 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (88 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.68 (2 H, t,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_p$ ), 6.81 (2 H, s, H2), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.1,  $\text{H}_o$ ), 7.82 (4 H, d,  $^3J$  6.8,  $\text{H}_{o(\text{py})}$ ), 9.00 (4 H, d,  $^3J$  6.8,  $\text{H}_{m(\text{py})}$ ), 16.3 (2 H, a, OH).

**$\text{PdCl}_2(\text{L}_{2b16})_2$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 2919mf, 2851f v(CH), 1591m v(CO), 1537m v(CC+CN), 794f  $\gamma$ (CH).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (12 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (104 H, a,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (8 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.68 (2 H, t,  $^4J$  1.9,

$H_p$ ), 6.81 (2 H, s, H<sub>2</sub>), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.1, H<sub>o</sub>), 7.82 (4 H, d,  $^3J$  6.8, H<sub>o(py)</sub>), 9.00 (4 H, d,  $^3J$  6.7, H<sub>m(py)</sub>), 16.3 (2 H, a, OH).

**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1591m,a  $\nu(\text{CO})$ , 1545m  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 792f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (12 H, t,  $^3J$  6.6, CH<sub>3</sub>), 1.26 (120 H, a, CH<sub>2</sub>), 1.81 (8 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (8 H, t,  $^3J$  6.4, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.68 (2 H, t,  $^4J$  2.1, H<sub>p</sub>), 6.81 (2 H, s, H<sub>2</sub>), 7.09 (4 H, d,  $^4J$  2.1, H<sub>o</sub>), 7.82 (4 H, d,  $^3J$  6.8, H<sub>o(py)</sub>), 9.00 (4 H, d,  $^3J$  6.7, H<sub>m(py)</sub>), 16.3 (2 H, a, OH).

### 7.2.17 Preparación y caracterización de los complejos Cu(L\*<sub>1a</sub>)<sub>2</sub> (73 – 76)

Se disuelven 0.7 mmol de la correspondiente  $\beta$ -dicetona en 100 mL de etanol absoluto a  $\sim 60$  °C. Se añaden 0.7 mmol (39 mg) de KOH disuelto en etanol (10 mL). La mezcla se enfría a temperatura ambiente y se añade a continuación una disolución de 0.35 mmol (60 mg) de CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en EtOH. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Transcurrido este tiempo, se concentra a vacío hasta  $\sim 30$  mL y se deja a 0 °C durante 1 hora. El precipitado formado se filtra, se lava con agua destilada y se seca a vacío. El sólido se redissuelve en CHCl<sub>3</sub> y se trata con agua destilada (4 x 20 mL). La fase orgánica se decanta, se seca sobre sulfato magnésico y se elimina el disolvente a vacío. El residuo sólido se disuelve en la mínima cantidad de cloroformo, se añaden  $\sim 10$  mL de *n*-hexano y se deja durante 24 horas a 0 °C. El sólido verde obtenido se separa por filtración y se seca a vacío.

En la tabla 7.16 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de estos compuestos. Las bandas de absorción más características observadas por espectroscopía IR se listan a continuación así como los resultados obtenidos por espectrometría de masas MALDI-TOF y el cálculo del momento magnético para un ejemplo representativo de la familia.

#### Caracterización de los complejos bis(1-(2-piridil)-3-(4-alkiloxifenil)propano-1,3-dionato)cobre(II), Cu(L\*<sub>1a</sub>)<sub>2</sub>

**Cu(L\*<sub>1a</sub>12)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2916f, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1595f  $\nu(\text{CO})$ , 1542mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 786f  $\gamma(\text{CH})$ .

**Cu(L\*<sub>1a</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2916f, 2848f  $\nu(\text{CH})$ , 1595f  $\nu(\text{CO})$ , 1542mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 786mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $m/z$  (ditranol): 935 [M]<sup>-</sup>, 499 [M - L<sub>1a</sub>14]<sup>+</sup>. Momento magnético: 1.86 MB.

**Cu(L\*<sub>1a</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2916mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1595f  $\nu(\text{CO})$ , 1542mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 785f  $\gamma(\text{CH})$ .

**Cu(L\*<sub>1a</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2916mf, 2848f  $\nu(\text{CH})$ , 1596f  $\nu(\text{CO})$ , 1544mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 786mf  $\gamma(\text{CH})$ .

**Tabla 7.16.** Datos analíticos de los complejos Cu(L\*<sub>1a</sub>)<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	M.mol. (g/mol)	T. Fus	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
<b>Cu(L*<sub>1a</sub>12)<sub>2</sub></b>	C <sub>52</sub> H <sub>68</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	882.7	156	52	70.7	8.0	3.2	70.3	7.6	3.3
<b>Cu(L*<sub>1a</sub>14)<sub>2</sub></b>	C <sub>56</sub> H <sub>76</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	938.8	150	57	71.6	8.4	3.0	71.3	7.9	3.1
<b>Cu(L*<sub>1a</sub>16)<sub>2</sub></b>	C <sub>60</sub> H <sub>84</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu ·1.5H <sub>2</sub> O	992.9	139	60	70.7	8.6	2.8	70.7	8.1	2.9
<b>Cu(L*<sub>1a</sub>18)<sub>2</sub></b>	C <sub>64</sub> H <sub>92</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu	1049.0	138	59	73.3	8.8	2.7	73.2	8.6	2.8

## 7.2.18 Preparación y caracterización de los complejos CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub> (77 – 80)

La síntesis de los complejos del tipo CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub> se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para las especies Cu(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub> (apartado 7.2.17).

En la tabla 7.17 se recogen los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de los nuevos compuestos. A continuación se listan las bandas de absorción más características de los espectros IR registrados así como los resultados obtenidos por espectrometría de masas MALDI-TOF y el cálculo del momento magnético para un ejemplo representativo de la familia.

### Caracterización de los complejos diclorobis(1-(4-piridil)-3-(4-alkiloxifenil) propano-1,3-diona)cobre(II), CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>

**CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>12)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3428d,a  $\nu(\text{OH})$ , 2922mf, 2852f  $\nu(\text{CH})$ , 1593mf  $\nu(\text{CO})$ , 1533mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 779f  $\gamma(\text{CH})$ .

**CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3420d,a  $\nu(\text{OH})$ , 2919mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1590f  $\nu(\text{CO})$ , 1530mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 771f  $\gamma(\text{CH})$ . m/z (ditranol): 1000 [M – 3H<sup>+</sup>]<sup>+</sup>, 935 [M – Cl]<sup>+</sup>, 724 [M – 2Cl – OC<sub>14</sub>H<sub>29</sub>]<sup>+</sup>.

**CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3420d,a  $\nu(\text{OH})$ , 2917mf, 2851mf  $\nu(\text{CH})$ , 1589f  $\nu(\text{CO})$ , 1589mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 787f  $\gamma(\text{CH})$ .

**CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3430d,a  $\nu(\text{OH})$ , 2919mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1587mf  $\nu(\text{CO})$ , 1526mf  $\nu(\text{CC}+\text{CN})$ , 777f  $\gamma(\text{CH})$ .

**Tabla 7.17.** Datos analíticos de los complejos CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	P.mol. (g/mol)	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				%C	%H	%N	%C	%H	%N
CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 12) <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>70</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CuCl <sub>2</sub> ·0.8CHCl <sub>3</sub>	953.6	48	60.4	6.8	2.7	60.6	6.7	2.9
CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 14) <sub>2</sub>	C <sub>56</sub> H <sub>78</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CuCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1009.7	53	65.5	7.8	2.7	65.7	7.5	2.5
CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 16) <sub>2</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>86</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CuCl <sub>2</sub> ·0.4H <sub>2</sub> O	1063.8	59	67.0	8.0	2.6	67.1	8.0	2.6
CuCl <sub>2</sub> (L <sub>2a</sub> 18) <sub>2</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>94</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CuCl <sub>2</sub> ·1.3C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1119.9	57	69.9	9.2	2.3	70.2	8.3	2.6

## 7.2.19 Preparación y caracterización de los complejos del tipo Cu(L\*<sub>1b</sub>)<sub>2</sub> (81 – 84)

El procedimiento sintético seguido para la obtención de los complejos del tipo Cu(L\*<sub>1b</sub>)<sub>2</sub> es el mismo que el utilizado para las especies Cu(L\*<sub>1a</sub>)<sub>2</sub> (apartado 7.2.17).

En la tabla 7.18 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de estos compuestos. Las bandas de absorción más características observadas por espectroscopía IR se listan a continuación así como los resultados obtenidos por espectrometría de masas MALDI-TOF y el cálculo del momento magnético para un ejemplo representativo de la familia.

### Caracterización de los complejos bis(1-(2-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil) propano-1,3-dionato)cobre(II), Cu(L\*<sub>1b</sub>)<sub>2</sub>

**Cu(L\*<sub>1b</sub>12)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2920mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1589 - 1577d  $\nu(\text{CO})$ , 1540mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 786f  $\gamma(\text{CH})$ .

**Cu(L\*<sub>1b</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918f, 2850m  $\nu(\text{CH})$ , 1590 - 1576d  $\nu(\text{CO})$ , 1541mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 784f  $\gamma(\text{CH})$ ; m/z (ditranol): 1360 [M]<sup>+</sup>, 648 [L<sub>1b</sub>14]<sup>+</sup>.

**Cu(L\*<sub>1b</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1588 - 1576d  $\nu(\text{CO})$ , 1542mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 787mf  $\gamma(\text{CH})$ .

**Cu(L\*<sub>1b</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1587 - 1576d  $\nu(\text{CO})$ , 1541mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 782mf  $\gamma(\text{CH})$ .

**Tabla 7.18.** Datos analíticos de los complejos Cu(L\*<sub>1b</sub>)<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	P.mol. (g/mol)	T. Fus	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					%C	%H	%N	%C	%H	%N
<b>Cu(L*<sub>1b</sub>12)<sub>2</sub></b>	C <sub>76</sub> H <sub>116</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu·0.1CHCl <sub>3</sub>	1251.4	114	61	72.4	9.4	2.2	72.1	9.0	2.3
<b>Cu(L*<sub>1b</sub>14)<sub>2</sub></b>	C <sub>84</sub> H <sub>132</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu·0.1CHCl <sub>3</sub>	1363.5	112	57	73.4	9.8	2.0	73.2	9.3	2.2
<b>Cu(L*<sub>1b</sub>16)<sub>2</sub></b>	C <sub>92</sub> H <sub>148</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu·0.1CHCl <sub>3</sub>	1475.8	111	62	74.3	10.2	1.9	74.1	9.7	2.1
<b>Cu(L*<sub>1b</sub>18)<sub>2</sub></b>	C <sub>100</sub> H <sub>164</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu·0.1CHCl <sub>3</sub>	1588.0	109	65	75.1	10.5	1.7	75.1	9.5	1.8

### 7.2.20 Preparación y caracterización de los complejos tipo Cu(L\*<sub>2b</sub>)<sub>2</sub> (85 – 88)

El procedimiento sintético seguido para la obtención de los complejos del tipo Cu(L\*<sub>2b</sub>)<sub>2</sub> es el mismo que el utilizado para las especies Cu(L\*<sub>1a</sub>)<sub>2</sub> (apartado 7.2.17).

En la tabla 7.19 se recopilan los rendimientos, temperaturas de fusión y datos analíticos de estos compuestos. Las bandas de absorción más características observadas por espectroscopía IR se listan a continuación así como los resultados obtenidos por espectrometría de masas MALDI-TOF y el cálculo del momento magnético para un ejemplo representativo de la familia.

#### Caracterización de los complejos bis(1-(4-piridil)-3-(3,5-dialquinoxifenil)propano-1,3-dionato)cobre(II), Cu(L\*<sub>2b</sub>)<sub>2</sub>

**Cu(L\*<sub>2b</sub>12)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1596d  $\nu(\text{CO})$ , 1578f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 777f  $\gamma(\text{CH})$ .

**Cu(L\*<sub>2b</sub>14)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1598d  $\nu(\text{CO})$ , 1576f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 776f  $\gamma(\text{CH})$ .

**Cu(L\*<sub>2b</sub>16)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2918mf, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1595d  $\nu(\text{CO})$ , 1578f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 777f  $\gamma(\text{CH})$ ; m/z (ditranol): 1474 [M]<sup>+</sup>, 706 [L<sub>2b</sub>16]<sup>+</sup>. Momento magnético: 1.78 MB.

**Cu(L\*<sub>2b</sub>18)<sub>2</sub>**:  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 2917mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1596h  $\nu(\text{CO})$ , 1578f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 781m  $\gamma(\text{CH})$ .

**Tabla 7.19.** Datos analíticos de los complejos Cu(L\*<sub>2b</sub>)<sub>2</sub>

Compuesto	Fórmula molecular	P.mol. (g/mol)	T. Fus	Rto (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
					%C	%H	%N	%C	%H (>LS)	%N
Cu(L* <sub>2b</sub> 12) <sub>2</sub>	C <sub>76</sub> H <sub>116</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu	1251.3	85	57	72.9	9.5	2.2	73.0	8.8	2.3
Cu(L* <sub>2b</sub> 14) <sub>2</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>132</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu· H <sub>2</sub> O	1361.5	64	60	73.1	9.8	2.0	73.3	9.3	2.1
Cu(L* <sub>2b</sub> 16) <sub>2</sub>	C <sub>92</sub> H <sub>148</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu	1473.8	77	62	75.0	10.1	1.9	74.8	9.7	2.0
Cu(L* <sub>2b</sub> 18) <sub>2</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>164</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cu ·0.6C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1588.0	43	56	75.9	10.7	1.7	75.9	9.8	1.3

### 7.2.21 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo [HOO<sup>R(n)pyH</sup>][A] (A = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTf, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (89 – 104)

A una disolución del correspondiente cloruro de dicetonilpiridinio [HOO<sup>R(n)pyH</sup>][Cl] (0.4 mmoles)<sup>13</sup> en 20 mL de diclorometano, se añade la sal de plata (AgA) (0.4 mmoles, 78 mg) disuelta en una mezcla de 8 mL de diclorometano y 2 mL de acetonitrilo, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La mezcla se agita durante 72 horas a temperatura ambiente y en ausencia de luz. A continuación se filtra a través de Celite y la disolución se concentra a vacío hasta la aparición de un precipitado. El sólido amarillo obtenido se filtra y se seca a vacío.

Las tablas 7.20a y 7.20b recogen los rendimientos y datos analíticos de todos los compuestos. A continuación se listan las principales bandas de absorción y señales de RMN de cada una de las sales obtenidas.

Tabla 7.20. (a) Datos analíticos de  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}][\text{OTf}]$ , OTf-n

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	Rto (%)	Análisis calculado				Análisis experimental			
				% C	% H	% N	% S	% C	% H	% N	% S
OTf-12	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$	559.6	37	57.9	6.5	2.5	5.7	57.5	6.4	2.8	5.7
OTf-14	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NO}_3\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	587.7	38	58.1	6.6	2.3	5.3	58.2	6.5	2.6	5.4
OTf-16	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{NO}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$	615.8	45	60.5	7.2	2.3	5.2	60.4	7.1	2.6	5.2
OTf-18	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_3\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.1\text{CH}_3\text{CN}$	643.8	48	60.3	7.4	2.3	4.8	60.4	7.1	2.5	5.0

Tabla 7.20. (b) Datos analíticos de las sales cuyos aniones son  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{BF}_4$ -n,  $\text{ReO}_4$ -n,  $\text{NO}_3$ -n)

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
BF <sub>4</sub> -12	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{BF}_4 \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$	497.4	46	62.0	7.2	2.8	61.9	6.9	2.9
BF <sub>4</sub> -14	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NO}_3\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	525.4	49	60.2	7.2	2.5	59.9	6.8	2.5
BF <sub>4</sub> -16	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{NO}_3\text{BF}_4$	553.5	50	65.1	8.0	2.5	64.6	7.8	2.6
BF <sub>4</sub> -18	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_3\text{BF}_4 \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$	581.5	53	65.3	8.2	2.4	65.2	8.0	2.4
ReO <sub>4</sub> -12	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{ReO}_4$	660.8	41	47.3	5.5	2.1	47.1	5.1	2.2
ReO <sub>4</sub> -14	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NO}_3\text{ReO}_4 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	688.8	53	48.0	5.8	2.0	48.2	5.7	2.1
ReO <sub>4</sub> -16	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{NO}_3\text{ReO}_4$	716.9	48	50.3	6.2	1.9	50.1	6.0	1.9
ReO <sub>4</sub> -18	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_3\text{ReO}_4 \cdot 0.6\text{CH}_3\text{CN}$	744.9	57	51.8	6.5	2.9	51.7	6.1	2.9
NO <sub>3</sub> -12	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NO}_3\text{NO}_3 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	472.6	42	64.3	7.5	5.7	64.4	7.3	5.2
NO <sub>3</sub> -14	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NO}_3\text{NO}_3$	500.6	40	67.2	8.0	5.6	66.9	7.8	5.8
NO <sub>3</sub> -16	$\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{NO}_3\text{NO}_3 \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$	528.7	46	67.3	8.3	5.2	67.6	8.1	5.4
NO <sub>3</sub> -18	$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NO}_3\text{NO}_3 \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$	556.7	48	68.2	8.6	5.0	68.4	8.4	5.1

**Caracterización espectroscópica de las sales  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}][\text{BF}_4]$ , tetrafluoroborato de 2-[3-(4-*n*-alquiloifenil)propano-1,3-dion-1-il]piridinio,  $\text{BF}_4\text{-n}$  (89 – 92)**

**$[\text{HOO}^{\text{R}(12)\text{py}}][\text{BF}_4]$ ,  $\text{BF}_4\text{-12}$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3268d  $\nu(\text{NH})$ , 1584f, 1536f, 1514f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1073f  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (3 H, t,  $^3J$  6.1,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (18 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.16 (2 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 7.15 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $\text{H}_m$ ), 7.70 (1 H, s, CH), 8.20 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $\text{H}_o$ ), 8.28 (1 H, t,  $^3J$  6.7, H5), 8.77 (1 H, t,  $^3J$  7.9, H4), 8.91 (1 H, d,  $^3J$  8.1, H3), 9.16 (1 H, d,  $^3J$  5.6, H6).

**$[\text{HOO}^{\text{R}(14)\text{py}}][\text{BF}_4]$ ,  $\text{BF}_4\text{-14}$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3255d  $\nu(\text{NH})$ , 1564f, 1529f, 1507f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1056f  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.83 (3 H, t,  $^3J_{\text{H-H}}$  6.4,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (22 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.16 (2 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 7.14 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $\text{H}_m$ ), 7.71 (1 H, s, CH), 8.22 (2 H, d,  $^3J$  8.9,  $\text{H}_o$ ), 8.39 (1 H, t,  $^3J$  6.8, H5), 8.90 (1 H, t,  $^3J$  7.8, H4), 9.03 (1 H, d,  $^3J$  8.1, H3), 9.22 (1 H, d,  $^3J$  5.6, H6).

**$[\text{HOO}^{\text{R}(16)\text{py}}][\text{BF}_4]$ ,  $\text{BF}_4\text{-16}$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3250d  $\nu(\text{NH})$ , 1605f, 1568f, 1533f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1083f  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.86 (3 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (26 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.15 (2 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 7.14 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $\text{H}_m$ ), 7.67 (1 H, s, CH), 8.17 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $\text{H}_o$ ), 8.16 (1 H, m, H5), 8.62 (1 H, t,  $^3J$  7.8, H4), 8.75 (1 H, d,  $^3J$  8.1, H3), 9.07 (1 H, d,  $^3J$  5.5, H6).

**$[\text{HOO}^{\text{R}(18)\text{py}}][\text{BF}_4]$ ,  $\text{BF}_4\text{-18}$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3251d  $\nu(\text{NH})$ , 1605f, 1570f, 1534f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1084f  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (3 H, t,  $^3J$  6.0,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (30 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (2 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 7.15 (2 H, d,  $^3J$  8.8,  $\text{H}_m$ ), 7.72 (1 H, s, CH), 8.19 (2 H, d,  $^3J$  9.0,  $\text{H}_o$ ), 8.25 (1 H, m, H5), 8.69 (1 H, t,  $^3J$  8.1, H4), 8.85 (1 H, d,  $^3J$  8.3, H3), 9.13 (1 H, d,  $^3J$  5.6, H6).

**Caracterización espectroscópica de las sales  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}][\text{ReO}_4]$ , perrenato de 2-[3-(4-*n*-alquiloifenil)propano-1,3-dion-1-il]piridinio,  $\text{ReO}_4\text{-n}$  (93 – 96)**

**$[\text{HOO}^{\text{R}(12)\text{py}}][\text{ReO}_4]$ ,  $\text{ReO}_4\text{-12}$ :**  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3087d  $\nu(\text{NH})$ , 1584f, 1535f, 1510f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 910f  $\nu(\text{ReO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (3 H, t,  $^3J$  5.7,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (18 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (2 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (2 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 7.16 (2 H, d,  $^3J$  8.4,  $\text{H}_m$ ), 7.73 (1 H, s, CH), 8.23 (2 H, d,  $^3J$  8.5,  $\text{H}_o$ ), 8.41 (1 H, t,  $^3J$  6.7, H5), 8.94 (1 H, t,  $^3J$  7.9, H4), 9.05 (1 H, d,  $^3J$  8.1, H3), 9.25 (1 H, d,  $^3J$  5.7, H6).

**[HOO<sup>R(14)py</sup>][ReO<sub>4</sub>], ReO<sub>4</sub>-14:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3099d  $\nu(\text{NH})$ , 1587f, 1535f, 1515f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 912f  $\nu(\text{ReO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (3 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, CH<sub>3</sub>), 1.28 (22 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.83 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.17 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.16 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.4, H<sub>m</sub>), 7.73 (1 H, s, CH), 8.23 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.4, H<sub>o</sub>), 8.45 (1 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, H<sub>5</sub>), 8.98 (1 H, t, <sup>3</sup>J 7.8, H<sub>4</sub>), 9.10 (1 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>3</sub>), 9.28 (1 H, d, <sup>3</sup>J 5.6, H<sub>6</sub>).

**[HOO<sup>R(16)py</sup>][ReO<sub>4</sub>], ReO<sub>4</sub>-16:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3098d  $\nu(\text{NH})$ , 1586f, 1536f, 1514f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 912f  $\nu(\text{ReO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (3 H, t, <sup>3</sup>J 5.9, CH<sub>3</sub>), 1.28 (26 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.83 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.17 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 7.16 (2 H, d, <sup>3</sup>J 9.0, H<sub>m</sub>), 7.74 (1 H, s, CH), 8.24 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.8, H<sub>o</sub>), 8.49 (1 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, H<sub>5</sub>), 9.02 (1 H, t, <sup>3</sup>J 7.6, H<sub>4</sub>), 9.13 (1 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>3</sub>), 9.29 (1 H, d, <sup>3</sup>J 5.7, H<sub>6</sub>).

**[HOO<sup>R(18)py</sup>][ReO<sub>4</sub>], ReO<sub>4</sub>-18:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3088d  $\nu(\text{NH})$ , 1588f, 1535f, 1514f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 912f  $\nu(\text{ReO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (3 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, CH<sub>3</sub>), 1.28 (30 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.83 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.17 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, OCH<sub>2</sub>), 7.16 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>m</sub>), 7.72 (1 H, s, CH), 8.23 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.8, H<sub>o</sub>), 7.92 (1 H, m, H<sub>5</sub>), 8.39 (1 H, m, H<sub>4</sub>), 9.51 (1 H, m, H<sub>3</sub>), 8.96 (1 H, d, <sup>3</sup>J 5.4, H<sub>6</sub>).

### Caracterización espectroscópica de las sales [HOO<sup>R(n)pyH</sup>][OTf], triflato de 2-[3-(4-*n*-alquinoxifenil)propano-1,3-dion-1-il]piridinio, OTf-*n* (97 – 100)

**[HOO<sup>R(12)py</sup>][OTf], OTf-12:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3100d  $\nu(\text{NH})$ , 1602f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1256f, 1032f  $\nu(\text{SO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.83 (3 H, t, <sup>3</sup>J 5.9, CH<sub>3</sub>), 1.35 (18 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.79 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.10 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 7.17 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>m</sub>), 7.73 (1 H, s, CH), 8.23 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>o</sub>), 8.39 (1 H, t, <sup>3</sup>J 6.0, H<sub>5</sub>), 8.91 (1 H, t, <sup>3</sup>J 7.2, H<sub>4</sub>), 9.02 (1 H, d, <sup>3</sup>J 8.3, H<sub>3</sub>), 9.25 (1 H, d, <sup>3</sup>J 5.5, H<sub>6</sub>).

**[HOO<sup>R(14)py</sup>][OTf], OTf-14:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3100d  $\nu(\text{NH})$ , 1603f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1256f, 1034f  $\nu(\text{SO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.86 (3 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, CH<sub>3</sub>), 1.35 (22 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.80 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.05 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.15 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>m</sub>), 7.67 (1 H, s, CH), 8.16 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.8, H<sub>o</sub>), 8.43 (1 H, m, H<sub>5</sub>), 8.95 (1 H, m, H<sub>4</sub>), 9.10 (1 H, m, H<sub>3</sub>), 9.25 (1 H, d, <sup>3</sup>J 5.5, H<sub>6</sub>).

**[HOO<sup>R(16)py</sup>][OTf], OTf-16:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3105d  $\nu(\text{NH})$ , 1603f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1256f, 1032f  $\nu(\text{SO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.91 (3 H, t, <sup>3</sup>J 6.3, CH<sub>3</sub>), 1.39 (26 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.86 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.20 (2 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, OCH<sub>2</sub>), 7.19 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.9, H<sub>m</sub>), 7.74 (1 H, s, CH),

8.25 (2 H, d,  $^3J$  9.0, H<sub>o</sub>), 8.37 (1 H, t,  $^3J$  6.7, H5), 8.87 (1 H, t,  $^3J$  7.8, H4), 9.00 (1 H, d,  $^3J$  7.9, H3), 9.23 (1 H, d,  $^3J$  5.6, H6).

**[HOO<sup>R(18)py</sup>][OTf], OTf-18:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3099d  $\nu(\text{NH})$ , 1602f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1256f, 1032f  $\nu(\text{SO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.91 (3 H, t,  $^3J$  6.4, CH<sub>3</sub>), 1.39 (30 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.86 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.21 (2 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.19 (2 H, d,  $^3J$  9.0, H<sub>m</sub>), 7.75 (1 H, s, CH), 8.27 (2 H, d,  $^3J$  9.0, H<sub>o</sub>), 8.47 (1 H, t,  $^3J$  6.9, H5), 8.98 (1 H, t,  $^3J$  7.8, H4), 9.10 (1 H, d,  $^3J$  8.0, H3), 9.29 (1 H, d,  $^3J$  5.6, H6).

### Caracterización espectroscópica de las sales [HOO<sup>R(n)pyH</sup>][NO<sub>3</sub>], nitrato de 2-[3-(4-*n*-alquiloifenil)propano-1,3-dion-1-il]piridinio, NO<sub>3</sub>-*n* (101 – 104)

**[HOO<sup>R(12)py</sup>][NO<sub>3</sub>], NO<sub>3</sub>-12:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3105d  $\nu(\text{NH})$ , 1583f, 1541f, 1511f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1398f  $\nu(\text{NO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.83 (3 H, t,  $^3J$  6.6, CH<sub>3</sub>), 1.35 (18 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.79 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.10 (2 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.07 (2 H, d,  $^3J$  8.8, H<sub>m</sub>), 7.57 (1 H, s, CH), 7.65 (1 H, t,  $^3J$  7.6, H5), 8.05 (1 H, m, H4), 8.08 (2 H, d,  $^3J$  8.7, H<sub>o</sub>), 8.20 (1 H, d,  $^3J$  7.9, H3), 8.76 (1 H, d,  $^3J$  5.3, H6).

**[HOO<sup>R(14)py</sup>][NO<sub>3</sub>], NO<sub>3</sub>-14:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3106d  $\nu(\text{NH})$ , 1583f, 1540f, 1514f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1400f  $\nu(\text{NO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.83 (3 H, t,  $^3J$  6.2, CH<sub>3</sub>), 1.35 (22 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.79 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.10 (2 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 7.12 (2 H, d,  $^3J$  8.9, H<sub>m</sub>), 7.60 (1 H, s, CH), 7.63 (1 H, m, H5), 8.05 (1 H, m, H4), 8.09 (2 H, d,  $^3J$  8.9, H<sub>o</sub>), 8.17 (1 H, d,  $^3J$  7.8, H3), 8.76 (1 H, d,  $^3J$  5.8, H6).

**[HOO<sup>R(16)py</sup>][NO<sub>3</sub>], NO<sub>3</sub>-16:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3106d  $\nu(\text{NH})$ , 1584f, 1543f, 1514f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1401f  $\nu(\text{NO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.90 (3 H, t,  $^3J$  6.4, CH<sub>3</sub>), 1.44 (26 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.85 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.17 (2 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.14 (2 H, d,  $^3J$  8.9, H<sub>m</sub>), 7.63 (1 H, s, CH), 7.65 (1 H, m, H5), 8.07 (1 H, m, H4), 8.10 (2 H, d,  $^3J$  8.9, H<sub>o</sub>), 8.20 (1 H, d,  $^3J$  7.9, H3), 8.79 (1 H, d,  $^3J$  5.5, H6).

**[HOO<sup>R(18)py</sup>][NO<sub>3</sub>], NO<sub>3</sub>-18:**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3105d  $\nu(\text{NH})$ , 1584f, 1539f, 1514f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ , 1401f  $\nu(\text{NO})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO; Me<sub>4</sub>Si): 0.90 (3 H, t,  $^3J$  6.1, CH<sub>3</sub>), 1.44 (30 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.85 (2 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.17 (2 H, t,  $^3J$  6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.14 (2 H, d,  $^3J$  8.9, H<sub>m</sub>), 7.63 (1 H, s, CH), 7.65 (1 H, m, H5), 8.06 (1 H, m, H4), 8.10 (2 H, d,  $^3J$  9.0, H<sub>o</sub>), 8.20 (1 H, d,  $^3J$  7.9, H3), 8.78 (1 H, d,  $^3J$  5.5, H6).

### 7.2.22 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}]_2[\text{CuCl}_4]$

Sobre una disolución de 0.3 mmol de la correspondiente sal  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}][\text{Cl}]^{13}$  en 30 mL de acetona ligeramente caliente se añaden 0.15 mmol (26 mg) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. El precipitado verde se filtra, se lava con metanol y se seca a vacío.

La tabla 7.21 muestra los datos analíticos y rendimientos de este tipo de sales y a continuación se presenta un listado con las principales absorciones observadas en los espectros IR registrados.

**Tabla 7.21.** Datos analíticos de  $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}]_2[\text{CuCl}_4]$ ,  $\text{CuCl}_4\text{-n}$

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
<b>CuCl<sub>4</sub>-12</b>	$\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_6\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1044.5	69	59.8	7.1	2.7	59.9	6.9	2.7
<b>CuCl<sub>4</sub>-18</b>	$\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_6\text{CuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1212.8	76	63.4	8.1	2.3	63.2	7.6	2.4

#### Caracterización de las sales $[\text{HOO}^{\text{R}(\text{n})\text{pyH}}]_2[\text{CuCl}_4]$ (105 – 106)

$[\text{HOO}^{\text{R}(12)\text{py}}][\text{CuCl}_4]$ , **CuCl<sub>4</sub>-12**:  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3076d  $\nu(\text{NH})$ , 1600f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ ; m/z (ditranol): 1042  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ .

$[\text{HOO}^{\text{R}(18)\text{py}}][\text{CuCl}_4]$ , **CuCl<sub>4</sub>-18**:  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3076d  $\nu(\text{NH})$ , 1604f  $\nu(\text{CC} + \text{CO})$ ; m/z (ditranol): 1210  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ .

### 7.2.23 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}][\text{Cl}]$

Sobre una disolución de 3 mmol del correspondiente pirazol en 50 mL de diclorometano, se añadió gota a gota la cantidad necesaria de ácido clorhídrico (37 %) hasta que se observó la formación de un precipitado. La mezcla se mantuvo en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. A continuación se eliminó el disolvente a vacío hasta la mitad de volumen aproximadamente (20 mL) y se enfrió a  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora. El sólido

formado se filtró, se lavó con agua destilada y se secó, obteniéndose finalmente la sal cloruro de pirazolio como un sólido incoloro.

La tabla 7.22 recopila los rendimientos y datos analíticos de dichas sales. Las bandas de absorción más significativas de los espectros IR así como la asignación de las señales observadas en los espectros  $^1\text{H-RMN}$  registrados se listan a continuación.

**Tabla 7.22.** Datos analíticos de los compuestos  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{Cl}]$  (Cl-n,m)

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
Cl-4,4	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	400.9	65	66.7	7.1	6.7	66.8	7.0	6.8
Cl-8,8	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$	513.2	72	71.6	8.7	5.4	71.2	8.2	5.4
Cl-12,12	$\text{C}_{39}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	625.4	80	74.9	9.8	4.5	74.8	9.5	4.5
Cl-4,12	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	513.2	77	72.6	8.8	5.5	72.5	8.6	5.4
Cl-8,12	$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$	569.3	81	73.0	9.3	4.8	73.1	9.0	4.9

### Caracterización espectroscópica de las sales $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{Cl}]$ , cloruro de 1-(4-alquinoxifenil)-3-(4-alquinoxifenil)pirazolio, Cl-n,m (107 – 111)

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(4)R(4)}}][\text{Cl}]$ , (Cl-4,4):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3230d, 3043d  $\nu(\text{NH})$ , 2955m, 2873m  $\nu(\text{CH})$ , 1618mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 830f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.99 (6 H, t,  $^3J$  7.3,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.95 (4 H, t,  $^3J$  6.2,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.70 (1 H, a, CH), 6.83 (4 H, d,  $^3J$  5.1,  $\text{H}_m$ ), 7.65 (4 H, a,  $\text{H}_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(8)R(8)}}][\text{Cl}]$ , (Cl-8,8):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3210d, 3040d  $\nu(\text{NH})$ , 2921m, 2851m  $\nu(\text{CH})$ , 1615f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 832mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.88 (6 H, t,  $^3J$  7.1,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (20 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.81 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d,  $^3J$  8.3,  $\text{H}_m$ ), 8.00 (4 H, d,  $^3J$  8.5,  $\text{H}_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(12)R(12)}}][\text{Cl}]$ , (Cl-12,12):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3234d, 3036d  $\nu(\text{NH})$ , 2922mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1618f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 834m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (36 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.6,  $\text{OCH}_2$ ), 6.80 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d,  $^3J$  7.9,  $\text{H}_m$ ), 8.01 (4 H, d,  $^3J$  8.2,  $\text{H}_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(4)R(12)}}][\text{Cl}]$ , (Cl-4,12):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3202d, 3036d  $\nu(\text{NH})$ , 2924mf, 2852f  $\nu(\text{CH})$ , 1618mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 837f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (6 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (20 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (4 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 6.81 (1 H, s, CH), 7.02 (4 H, d,  $^3J$  8.1,  $\text{H}_m$ ), 8.01 (4 H, d,  $^3J$  8.3,  $\text{H}_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(8)R(12)}}][\text{Cl}]$ , (Cl-8,12):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3230d, 3036d  $\nu(\text{NH})$ , 2922mf, 2850mf  $\nu(\text{CH})$ , 1617mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 837f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.87 (6 H, t,  $^3J$  7.0,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (28 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.81 (1 H, s, CH), 7.02 (4 H, d,  $^3J$  8.1,  $\text{H}_m$ ), 8.02 (4 H, d,  $^3J$  8.2,  $\text{H}_o$ ).

### 7.2.24 Preparación y caracterización de las sales iónicas del tipo

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{ReO}_4]$ ,  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{OTf}]$  y  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{PTS}]$

A una disolución de 0.5 mmol del correspondiente cloruro de pirazolio,  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{Cl}]$ , en 40 mL de diclorometano, se adicionó, bajo corriente de nitrógeno, una disolución de 0.5 mmol de la sal de plata necesaria en función del contraión requerido,  $\text{AgA}$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{OTf}$ ,  $\text{PTS}$ ) en una mezcla de diclorometano y acetonitrilo en una proporción 8:2. La mezcla se mantuvo 24 horas en agitación a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz. A continuación se filtró a través de Celite y la disolución resultante se concentró hasta aparición de un precipitado. El sólido blanco o marrón se separó por filtración y se secó a vacío.

En las tablas 7.23 y 7.24 se recogen los rendimientos y datos analíticos de todos los compuestos y se listan a continuación las principales absorciones observadas en los espectros IR así como las señales RMN de las sales preparadas.

**Tabla 7.23.** Datos analíticos de los compuestos  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{BF}_4]$  ( $\text{BF}_4\text{-n,m}$ ) y  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R(n)R(m)}}][\text{ReO}_4]$  ( $\text{ReO}_4\text{-n,m}$ )

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec. (g/mol)	Rto. (%)	Análisis calculado			Análisis experimental		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
<b>BF<sub>4</sub>-4,4</b>	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4 \cdot 0.15\text{CH}_2\text{Cl}_2$	452.3	36	59.9	6.5	6.1	59.7	6.2	6.1
<b>BF<sub>4</sub>-8,8</b>	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4 \cdot 0.45\text{CH}_2\text{Cl}_2$	564.5	39	62.7	7.7	4.7	62.9	7.5	4.8
<b>BF<sub>4</sub>-12,12</b>	$\text{C}_{39}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4$	676.7	40	69.2	9.1	4.1	69.0	8.7	3.8
<b>BF<sub>4</sub>-4,12</b>	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4$	564.5	38	65.9	8.0	5.0	65.5	7.9	4.9
<b>BF<sub>4</sub>-8,12</b>	$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{BF}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	620.6	43	64.9	8.7	4.3	64.5	8.2	4.2
<b>ReO<sub>4</sub>-4,4</b>	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{ReO}_4 \cdot 0.2\text{CH}_3\text{CN}$	615.7	37	45.1	4.8	4.9	45.4	4.7	4.6
<b>ReO<sub>4</sub>-8,8</b>	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{ReO}_4 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	727.9	42	50.3	6.1	3.4	50.3	6.0	3.8
<b>ReO<sub>4</sub>-4,12</b>	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{ReO}_4$	727.9	40	51.2	6.2	3.8	51.4	6.0	3.9
<b>ReO<sub>4</sub>-8,12</b>	$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{ReO}_4$	784.0	39	53.6	6.8	3.6	54.0	6.6	3.7

**Tabla 7.24.** Datos analíticos de los compuestos  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}][\text{OTf}]$  (OTf-n,m) y  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}][\text{PTS}]$  (PTS-n,m)

Compuesto	Fórmula molecular	M.molec (g/mol)	Rto (%)	Análisis calculado				Análisis experimental			
				% C	% H	% N	% S	% C	% H	% N	% S
<b>OTf-4,4</b>	$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$	514.7	43	56.0	5.7	5.4	6.2	56.3	5.6	5.6	5.9
<b>OTf-8,8</b>	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.1\text{CH}_2\text{Cl}_2$	626.8	41	60.7	7.2	4.4	5.1	60.4	7.2	4.5	5.4
<b>OTf-4,12</b>	$\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$	626.8	45	61.3	7.2	4.5	5.1	61.4	7.1	4.5	5.0
<b>OTf-8,12</b>	$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	682.9	46	63.3	7.8	4.1	4.7	63.7	7.6	4.2	4.4
<b>PTS-4,4</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	537.7	37	65.4	6.8	5.1	5.8	65.2	6.4	5.5	5.7
<b>PTS-8,8</b>	$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \cdot 0.4\text{CH}_2\text{Cl}_2$	648.9	43	67.5	7.8	4.1	4.7	67.4	8.0	4.4	4.9
<b>PTS-12,12</b>	$\text{C}_{46}\text{H}_{69}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	762.1	46	69.4	8.8	3.5	4.0	69.8	8.5	3.7	4.2
<b>PTS-4,12</b>	$\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	648.9	38	69.9	7.9	4.2	4.8	70.3	8.1	4.2	4.7
<b>PTS-8,12</b>	$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_5\text{S} \cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	681.0	40	70.2	8.4	3.9	4.4	69.9	8.1	4.0	4.4

### Caracterización espectroscópica de las sales $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}][\text{BF}_4]$ , tetrafluoroborato de 1-(4-alkiloxifenil)-3-(4-alkiloxifenil)pirazolio, $\text{BF}_4\text{-n,m}$ (112 – 116)

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}(4)\text{R}(4)}][\text{BF}_4]$ , (**BF<sub>4</sub>-4,4**):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3182m,a  $\nu(\text{NH})$ , 2957m, 2873m  $\nu(\text{CH})$ , 1620mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1066f  $\nu(\text{BF})$ , 839f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.99 (6 H, t,  $^3J$  7.3,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.00 (4 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.85 (1 H, a, CH), 7.01 (4 H, d,  $^3J$  7.9,  $H_m$ ), 7.67 (4 H, d,  $^3J$  8.0,  $H_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}(8)\text{R}(8)}][\text{BF}_4]$ , (**BF<sub>4</sub>-8,8**):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3160m,a  $\nu(\text{NH})$ , 2923f, 2853f  $\nu(\text{CH})$ , 1617mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1065f  $\nu(\text{BF})$ , 834m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (20 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.84 (1 H, s, CH), 7.00 (4 H, d,  $^3J$  8.3,  $H_m$ ), 7.66 (4 H, d,  $^3J$  8.4,  $H_o$ ).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(12)R(12)</sup>][BF<sub>4</sub>], (BF<sub>4</sub>-12,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3178m,a  $\nu(\text{NH})$ , 2950mf, 2867f  $\nu(\text{CH})$ , 1619mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1068f  $\nu(\text{BF})$ , 840f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.88 (6 H, t, <sup>3</sup>J 7.0, CH<sub>3</sub>), 1.28 (36 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.81 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, OCH<sub>2</sub>), 6.80 (1 H, s, CH), 7.02 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.0, H<sub>m</sub>), 8.01 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>o</sub>).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(4)R(12)</sup>][BF<sub>4</sub>], (BF<sub>4</sub>-4,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3182m,a  $\nu(\text{NH})$ , 2957m, 2873m  $\nu(\text{CH})$ , 1620mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1066f  $\nu(\text{BF})$ , 839f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.9, CH<sub>3</sub>), 1.30 (20 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.80 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, OCH<sub>2</sub>), 6.81 (1 H, s, CH), 7.02 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>m</sub>), 8.01 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.3, H<sub>o</sub>).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(8)R(12)</sup>][BF<sub>4</sub>], (BF<sub>4</sub>-8,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3180m,a  $\nu(\text{NH})$ , 2955m, 2870m  $\nu(\text{CH})$ , 1621mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1065f  $\nu(\text{BF})$ , 841f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, CH<sub>3</sub>), 1.29 (28 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.81 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.81 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>m</sub>), 8.01 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.4, H<sub>o</sub>).

#### Caracterización espectroscópica de las sales [H<sub>2</sub>Pz<sup>R(n)R(m)</sup>][ReO<sub>4</sub>], perrenato de 1-(4-alquiloifenil)-3-(4-alquiloifenil)pirazolio, ReO<sub>4</sub>-n,m (117 – 120)

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(4)R(4)</sup>][ReO<sub>4</sub>], (ReO<sub>4</sub>-4,4):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3183m  $\nu(\text{NH})$ , 2925m, 2870m  $\nu(\text{CH})$ , 1620f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 897mf  $\nu(\text{ReO})$ , 839m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.99 (6 H, t, <sup>3</sup>J 7.1, CH<sub>3</sub>), 1.51 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.80 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.3, OCH<sub>2</sub>), 6.85 (1 H, s, CH), 7.02 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>m</sub>), 7.73 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.3, H<sub>o</sub>), 14.39 (2 H, a, NH).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(8)R(8)</sup>][ReO<sub>4</sub>], (ReO<sub>4</sub>-8,8):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3134d, 3063d  $\nu(\text{NH})$ , 2918f, 2851m  $\nu(\text{CH})$ , 1623f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 889mf  $\nu(\text{ReO})$ , 823mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.99 (6 H, t, <sup>3</sup>J 7.3, CH<sub>3</sub>), 1.50 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.79 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.00 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.84 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.3, H<sub>m</sub>), 7.74 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.3, H<sub>o</sub>), 14.38 (2 H, a, NH).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(4)R(12)</sup>][ReO<sub>4</sub>], (ReO<sub>4</sub>-4,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3136m  $\nu(\text{NH})$ , 2919mf, 2850f  $\nu(\text{CH})$ , 1623mf  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 890mf  $\nu(\text{ReO})$ , 824f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.87 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, CH<sub>3</sub>), 1.28 (20 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.80 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.4, OCH<sub>2</sub>), 6.84 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.5, H<sub>m</sub>), 7.74 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.4, H<sub>o</sub>), 14.39 (2 H, a, NH).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(8)R(12)</sup>][ReO<sub>4</sub>], (ReO<sub>4</sub>-8,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3134d, 3058d  $\nu(\text{NH})$ , 2916f, 2850m  $\nu(\text{CH})$ , 1623f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 887mf  $\nu(\text{ReO})$ , 822mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.88 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.9, CH<sub>3</sub>), 1.27 (28 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.81 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 4.01 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 6.85 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.7, H<sub>m</sub>), 7.75 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.7, H<sub>o</sub>), 14.39 (2 H, a, NH).

**Caracterización espectroscópica de las sales  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}^{(n)}\text{R}^{(m)}}][\text{OTf}]$ , triflato de 1-(4-  
alquinoxifenil)-3-(4-alquinoxifenil)pirazolio, OTf-n,m (121 – 124)**

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}^{(4)}\text{R}^{(4)}}][\text{OTf}]$ , (OTf-4,4):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3150m, 3024m  $\nu(\text{NH})$ , 2942m, 2874m  $\nu(\text{CH})$ , 1623f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1243mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1035f  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 827mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.99 (6 H, t,  $^3J$  6.7,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (4 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d,  $^3J$  8.9,  $\text{H}_m$ ), 7.70 (4 H, d,  $^3J$  8.7,  $\text{H}_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}^{(8)}\text{R}^{(8)}}][\text{OTf}]$ , (OTf-8,8):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3160m, 3020m  $\nu(\text{NH})$ , 2920mf, 2852f  $\nu(\text{CH})$ , 1623f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1244mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1035m  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 831m  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.8,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (20 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.99 (4 H, t,  $^3J$  6.4,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.80 (1 H, s, CH), 7.00 (4 H, d,  $^3J$  8.8,  $\text{H}_m$ ), 7.69 (4 H, d,  $^3J$  8.7,  $\text{H}_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}^{(4)}\text{R}^{(12)}}][\text{OTf}]$ , (OTf-4,12):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3163m, 3021m  $\nu(\text{NH})$ , 2919f, 2851f  $\nu(\text{CH})$ , 1623f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1240mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1034f  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 825f  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.7,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (20 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (4 H, t,  $^3J$  6.3,  $\text{OCH}_2$ ), 6.86 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d,  $^3J$  8.8,  $\text{H}_m$ ), 7.67 (4 H, d,  $^3J$  8.8,  $\text{H}_o$ ).

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}^{(8)}\text{R}^{(12)}}][\text{OTf}]$ , (OTf-8,12):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3154m, 3021m  $\nu(\text{NH})$ , 2918f, 2849m  $\nu(\text{CH})$ , 1624f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1240mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1035f  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 826mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.88 (6 H, t,  $^3J$  6.7,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (28 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (4 H, t,  $^3J$  6.3,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.86 (1 H, s, CH), 7.03 (4 H, d,  $^3J$  8.8,  $\text{H}_m$ ), 7.67 (4 H, d,  $^3J$  8.8,  $\text{H}_o$ ).

**Caracterización espectroscópica de las sales  $[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}^{(n)}\text{R}^{(m)}}][\text{PTS}]$ , *p*-toluensulfonato de  
1-(4-alquinoxifenil)-3-(4-alquinoxifenil)pirazolio, PTS-n,m (125 – 129)**

$[\text{H}_2\text{Pz}^{\text{R}^{(4)}\text{R}^{(4)}}][\text{PTS}]$ , (PTS-4,4):  $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ : 3134m  $\nu(\text{NH})$ , 2959m, 2872m  $\nu(\text{CH})$ , 1621f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1166mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1035f  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 827mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ ): 0.99 (6 H, t,  $^3J$  7.4,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (4 H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (3 H, s,  $\text{CH}_3(\text{PTS})$ ), 4.02 (4 H, t,  $^3J$  6.5,  $\text{OCH}_2$ ), 5.62 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.82 (1 H, s, CH), 7.02 (4 H, d,  $^3J$  8.7,  $\text{H}_m$ ), 7.22 (2 H, d,  $^3J$  8.1,  $\text{H}_o(\text{PTS})$ ), 7.73 (4 H, d,  $^3J$  8.7,  $\text{H}_o$ ), 7.86 (2 H, d,  $^3J$  8.1,  $\text{H}_m(\text{PTS})$ ).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(8)R(8)</sup>][PTS], (PTS-8,8):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3148m  $\nu(\text{NH})$ , 2918mf, 2853f  $\nu(\text{CH})$ , 1624f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1168mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1035m  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 836mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.89 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.6, CH<sub>3</sub>), 1.30 (20 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.77 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 2.32 (3 H, s, CH<sub>3</sub>(PTS)), 3.95 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.74 (1 H, s, CH), 6.94 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>m</sub>), 7.21 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>o</sub>(PTS)), 7.73 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>o</sub>), 7.85 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>m</sub>(PTS)).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(12)R(12)</sup>][PTS], (PTS-12,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3140m  $\nu(\text{NH})$ , 2920mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1622f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1170mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1034m  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 837mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.88 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.7, CH<sub>3</sub>), 1.30 (36 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.79 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 2.34 (3 H, s, CH<sub>3</sub>(PTS)), 3.99 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.75 (1 H, s, CH), 6.94 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.3, H<sub>m</sub>), 7.20 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>o</sub>(PTS)), 7.73 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.3, H<sub>o</sub>), 7.85 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>m</sub>(PTS)).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(4)R(12)</sup>][PTS], (PTS-4,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3141m  $\nu(\text{NH})$ , 2928mf, 2852f  $\nu(\text{CH})$ , 1622f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1167mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1035m  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 836mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.88 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.5, CH<sub>3</sub>), 1.29 (20 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.80 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 2.32 (3 H, s, CH<sub>3</sub>(PTS)), 4.00 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.3, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.74 (1 H, s, CH), 6.94 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>m</sub>), 7.20 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>o</sub>(PTS)), 7.74 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>o</sub>), 7.84 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>m</sub>(PTS)).

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(8)R(12)</sup>][PTS], (PTS-8,12):**  $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ : 3135m  $\nu(\text{NH})$ , 2933mf, 2849f  $\nu(\text{CH})$ , 1624f  $\nu(\text{CC} + \text{CN})$ , 1166mf  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{as}}$ , 1030m  $\nu(\text{SO}_3)_{\text{s}}$ , 834mf  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz; CDCl<sub>3</sub>; Me<sub>4</sub>Si): 0.88 (6 H, t, <sup>3</sup>J 6.3, CH<sub>3</sub>), 1.29 (28 H, m, CH<sub>2</sub>), 1.81 (4 H, m, CH<sub>2</sub>), 2.34 (3 H, s, CH<sub>3</sub>(PTS)), 4.00 (4 H, t, <sup>3</sup>J 6.1, OCH<sub>2</sub>), 5.62 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.75 (1 H, s, CH), 6.94 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>m</sub>), 7.19 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>o</sub>(PTS)), 7.74 (4 H, d, <sup>3</sup>J 8.2, H<sub>o</sub>), 7.85 (2 H, d, <sup>3</sup>J 8.1, H<sub>m</sub>(PTS)).

### 7.3 Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas resueltas por difracción de rayos X de monocristal

Las tablas 7.25 – 7.30 recogen los datos cristalográficos de los compuestos para los que se ha resuelto su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

**Tabla 7.25.** Datos cristalográficos para el compuesto L<sub>1a</sub>16 (27)

Fórmula empírica	C <sub>30</sub> H <sub>43</sub> NO <sub>3</sub>
Masa molecular /g mol <sup>-1</sup>	465.65
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å, ángulos / °)	a = 6.7074(12) b = 12.502(2)    β = 94.933(4) c = 33.254(6)
Volumen / Å <sup>3</sup>	2778.2(9)
Unidades por celda (Z)	4
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.113
R <sub>int</sub>	0.1532
R	0.0557

**Tabla 7.26.** Datos cristalográficos para el compuesto L<sub>1b</sub>12 (33)

Fórmula empírica	C <sub>38</sub> H <sub>59</sub> NO <sub>4</sub>
Masa molecular /g mol <sup>-1</sup>	593.86
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P(-1)
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å, ángulos / °)	a = 8.390(2)    α = 82.128(6) b = 9.580(3)    β = 89.084(5) c = 24.111(7)    γ = 74.902(6)
Volumen / Å <sup>3</sup>	1853.0(9)
Unidades por celda (Z)	2
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.064
R <sub>int</sub>	0.1631
R	0.0851

**Tabla 7.27.** Datos cristalográficos para el compuesto  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1a}1]_2$

Fórmula empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}_2$
Masa molecular /g mol <sup>-1</sup>	783.06
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P(-1)
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å, ángulos / °)	a = 9.279(2)    α = 79.642(4) b = 12.648(2)    β = 89.752(3) c = 24.655(5)    γ = 83.425(4)
Volumen / Å <sup>3</sup>	2837.4(9)
Unidades por celda (Z)	2
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.167
R <sub>int</sub>	0.1541
R	0.0610

**Tabla 7.28.** Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{PdCl}_2(\text{L}_{1a}12)_2$  (**57**)

Fórmula empírica	$\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{ClNO}_3\text{Pd}_{0.5}$
Masa molecular /g mol <sup>-1</sup>	498.20
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P(-1)
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å, ángulos / °)	a = 7.8143(6)    α = 89.676(2) b = 9.0734(7)    β = 78.653(2) c = 19.5829(15)    γ = 69.055(2)
Volumen / Å <sup>3</sup>	1268.21(17)
Unidades por celda (Z)	2
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.305
R <sub>int</sub>	0.0379
R	0.0432

**Tabla 7.29.** Datos cristalográficos para el compuesto ReO<sub>4</sub>-12 (93)

Fórmula empírica	C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> NO <sub>7</sub> Re
Masa molecular /g mol <sup>-1</sup>	660.76
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å, ángulos / °)	a = 20.023(13) b = 9.662(6)    β = 109.666(12) c = 15.091(9)
Volumen / Å <sup>3</sup>	2749(3)
Unidades por celda (Z)	4
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.596
R <sub>int</sub>	0.1968
R	0.0704

**Tabla 7.30.** Datos cristalográficos para el compuesto ReO<sub>4</sub>-4,4 (117)

Fórmula empírica	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Re
Masa molecular /g mol <sup>-1</sup>	631.68
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de la celdilla unidad (distancia / Å, ángulos / °)	a = 18.928(2) b = 14.4595(16)    β = 115.513(2) c = 20.365(2)
Volumen / Å <sup>3</sup>	5030.2(10)
Unidades por celda (Z)	8
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.668
R <sub>int</sub>	0.0880
R	0.0541

## 7.4 Bibliografía

1. Sheldrick, G. M. *SHELX97, Program for Refinement of Crystal Structure*, Universidad de Göttingen, Göttingen, Alemania, **1997**.
2. Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*; Taylor and Francis, Boca ratón, **2006**.
3. Gainaru, C.; Rivera, A.; Putselyk, S.; Eska, G.; Rössler, E. A. *Physical Review B* **2005**, *72*, 174203.
4. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *130*, 249.
5. Strzelecka, H.; Jallabert, C.; Veber, M.; Malthete, J. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1988**, *156*, 347.
6. Zheng, H.; Lai, C. K.; Swager, T. M. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 2067.
7. Fan, P.-C.; Lai, C. K. *Journal of the Chinese Chemical Society* **1996**, *43*, 337.
8. Chien, C.-W.; Liu, K.-T.; Lai, C. K. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 1588.
9. Barberá, J.; Cativiela, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *Liquid Crystals* **1992**, *11*, 887.
10. Mayoral, M. J.; Cornago, P.; Claramunt, R. M.; Cano, M. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 1020.
11. Serrette, A. G.; Lai, C. K.; Swager, T. M. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 2252.
12. Ohta, K.; Muroki, H.; Hatada, K.-I.; Takagi, A.; Ema, H.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1986**, *140*, 163.
13. Mayoral, M. J.; Ovejero, P.; Campo, J. A.; Heras, J. V.; Pinilla, E.; Torres, M. R.; Cano, M. *Inorganic Chemistry Communications* **2009**, *12*, 214.

**CHAPTER 8:**  
**CONCLUSIONS**



## CONCLUSIONS

Conclusions of this work cover the most significant results related to the two overall aspects that have constituted the objectives related with the consecution of new bifunctional molecular materials: luminescent metalomesogens and ionic liquid crystals.

### **Luminescent metalomesogens (Chapters 3 and 4)**

#### **Chapter 3**

- A family of novel 1,3-alkyloxyphenylsubstituted  $\beta$ -diketones carrying four peripheral flexible chains of different lengths at the *meta* positions of the aromatic rings,  $D_{2,2}(n/m)$  ( $n = m$ ;  $n \neq m$ ), have been designed, prepared and characterized. They have been coordinated to electronic acceptor centers such as  $BF_2$  or  $Cu(II)$  in order to get compounds with liquid crystal and/or luminescent properties.
- Although the strategic arrangement of the four alkyl chains is proposed for extending the spatial occupation in the molecules, it has not been favourable for achieving the required discotic or hemidiscotic forms for a columnar organization of the mesophases.
- The use of dicatenar  $\beta$ -diketones with a symmetrically or unsymmetrically substitution,  $D_{1,1}(n/m)$  ( $n = m$ ;  $n \neq m$ ), has been effective to obtain metalomesogens of the type  $[Cu(\beta\text{-diketonate})_2]$  that exhibit lamellar discotic mesophases, the optimized properties being reached for the unsymmetrical derivatives.
- Consequently, it is established that not only the length but also the position of the chains should be considered for designing this type of molecules.
- The complexes formed by the interaction of the tetracatenar  $\beta$ -diketones and the  $BF_2$  groups behave as fluorophoric materials, exhibiting luminescent emission in the green region. However, the increase in the number of chains has determined a decrease in the intensity of the emission by comparing with the related species with dicatenar ligands.

#### **Chapter 4**

- As an extension, novel alkyloxyphenyl- $\beta$ -diketones have also been obtained and characterized in which a pyridyl group has additionally been introduced as a substituent. From these, we have prepared complexes with different coordinative forms of the ligand that are depending on the metal or fragment to which they are bonded. In particular, 1-(X-pyridyl)-3-(alkyloxyphenyl)- $\beta$ -diketones ( $X = 2$  or  $4$ )

species bearing one or two peripheral alkyl chains of different length at the 4- or 3,5-positions of the phenyl group have been obtained.

- The new dicatenar pyridyl- $\beta$ -diketone species,  $L_b$ , show liquid crystal behaviour, exhibiting lamellar columnar mesophases at temperatures of  $\sim 40$  °C, whereas monocatenar analogues,  $L_a$ , were not mesomorphic. The  $\pi$ - $\pi$  interactions observed in the crystalline structure of the compound  $L_{1b}12$ , which can be comparably to the remaining compounds of the series, are considered to be favourable and potentially responsible for achieving the supramolecular organization in the LC state of the compounds  $L_b$ .
- All derivatives 1-(X-pyridyl)-3-(alkyloxyphenyl)- $\beta$ -diketones ( $X = 2, 4$ ) present luminescent emission both in the solution and in the solid state. Quantum yields are relatively low, although they increase in monocatenar species. Therefore, the increase in the number of alkyl chains contributes to a decrease in the luminescence intensity.
- The mentioned pyridyl- $\beta$ -diketones have been tested as luminescent sensors for the recognition of  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  cations. The dicatenar derivatives show a greater effectiveness as deduced by the total quenching of the emission after increasing additions of these ions.
- In summary, for the 1-(X-pyridyl)-3-(alkyloxyphenyl)- $\beta$ -diketones, it has been demonstrated that two peripheral chains are required for showing liquid crystal properties, regardless of the N position at the pyridine substituent. This result has been explained on the basis of the discotic molecular form produced in  $L_b$  through the formation of dimers that are not present in  $L_a$ , which eases the supramolecular organization  $Col_L$  found in these species.

At the same time, their luminescent behaviour is again exclusively depending on the number of peripheral chains with the emission showing a red- or blue-shift when changing from the solution to the solid state in the dicatenar and monocatenar derivatives, respectively.

- The new 1-(X-pyridyl)-3-(alkyloxyphenyl)- $\beta$ -diketones ( $X = 2, 4$ ) have been used as ligands towards  $ZnCl_2$ ,  $PdCl_2$  and  $CuCl_2$ . The novel coordination compounds have different stoichiometries and stereochemistries, in which the  $\beta$ -diketones show different coordinative forms, all features being reflected in the mesomorphic or non-mesomorphic behavior found.

- Compounds of the type  $MCl_2(L)_2$  ( $M = Zn, Cu$ ) have been obtained with monocatenar ligands coordinated in a N-donor monodentate fashion and with tetrahedral or distorted tetrahedral geometry at the metal. These compounds exhibit mesomorphism, showing SmA mesophases that are stable over a range of temperatures from 76 - 104 °C for Cu(II) and 129 - 145 °C for Zn(II) derivatives. The molecular geometries are consistent with a calamitic nature of the mesogens.
- The X-ray crystal structure of  $[ZnCl_2(L_{1a}1)]_2$  containing the 1-(2-pyridyl)-3-(4-methoxyphenyl)- $\beta$ -diketone,  $L_{1a}1$ , confirms a 1: 1 metal / ligand stoichiometry of the complex in a dimeric molecular structure, in which the two Zn atoms are bridged by two Cl atoms and the  $\beta$ -diketone is coordinated in a bidentate N,O-donor form. A terminal Cl atom for each metal completes a trigonal bipyramidal geometry. All related species  $[ZnCl_2L_{1a}n]_2$  with alkyl chain ligands of different lengths ( $n = 12 - 18$ ) have been characterized to be LC materials, which exhibit SmA mesophases. The dimeric nature considered by extrapolation of that found for  $[ZnCl_2L_{1a}1]_2$  determines an elongated form that, together with the position of the alkyl chains, justifies an anisometric relationship suitable to achieve the observed smectic mesomorphism.
- The photophysical characterization of representative species of the families of compounds  $[ZnCl_2L_{1b}n]_2$ ,  $ZnCl_2(L_{2a}n)_2$  and  $ZnCl_2(L_{2b}n)_2$  establishes the fluorophoric nature of these species and, therefore, their consideration as bifunctional materials.
- Square-planar Pd(II) metalomesogens with formulation  $PdCl_2(L)_2$  have only been achieved by using long-chained dicatenar  $L_b$  ligands. A *trans* arrangement of the two  $\beta$ -diketone ligands, coordinated in a N-monodentate fashion, leads to a molecular core that can be considered pseudo-discotic (for  $L_{1b}$ ) or hemidiscotic (for  $L_{2b}$ ). The approach of two complementary forms through by Pd  $\cdots$  Pd interactions should contribute to a discotic molecular form, which is consistent with the lamellar columnar mesophases found in these complexes.
- In summary, it can be concluded that the mesomorphism of the new complexes is clearly depending on the coordinative form of the pyridyl- $\beta$ -diketones (N- or N,O-donor), on the geometry of the coordination environment at the metal (variable between tetrahedral, trigonal bipyramidal or square-planar), and on the number and position of the peripheral alkyl chains.

## Ionic liquid crystals (Chapters 5 and 6)

### Chapter 5

- The design of diketonylpyridinium cations bearing alkylalkoxyphenyl substituents with different alkyl lengths ( $n = 12, 14, 16, 18$ ) has been effective to achieve ionic liquid crystal salts with inorganic classical anions such as  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and complexes as  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Depending on the anion, they are classified into five series or families and in each of them the organic cations involved have different length of alkyl chains (from 12 to 18 carbon atoms). The analysis of their mesomorphic behaviour indicates that the best properties are obtained for species containing tetrachlorocuprate(II) as a counterion, showing melting temperatures around  $92 - 110^\circ\text{C}$  and a range of existence of mesophases depending on the length of the alkyl chain, which determines their classification as ILCs materials.

The remaining compounds of the different series exhibit higher melting temperatures, which were  $\sim 130^\circ\text{C}$  for the species with the tetrahedral anions,  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{ReO}_4^-$ , and even higher ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) for the derivatives containing  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  as a counterion, as well as lower stability ranges of the mesophases.

- The mesophases found are lamellar of the SmA type in all cases except for the salts containing  $\text{CuCl}_4^{2-}$  in which more ordered SmC mesophases are present, and even liquid-crystalline polymorphism is observed when the chain lengths are higher.
- The lamellar structure of mesophases is closely related to the proposal for the solids and determined in  $\text{ReO}_4\text{-12}$  by single-crystal X-ray diffraction, in which a segregation of polar and nonpolar regions is reflected in the layers. In this context, it is also determined that the size of the counterion is responsible for the variation of the interlaminar spacing found in the SmA mesophases in the order:  $\text{NO}_3^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{ReO}_4^-$ . In the SmC mesophases of the salts containing  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , the degree of inclination of the cations relative to the perpendicular to the layer, and the possible greater planarity of the anion, are responsible for a smaller interlaminar spacing with respect to the other series.
- The ionic liquid crystals  $[\text{HOO}^{\text{R}^{(n)\text{pyH}}}] [\text{A}]$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{OTf}, \text{NO}_3^-, n=16$ ) are fluorophoric materials showing luminescence in the range  $430 - 524 \text{ nm}$  both in the solid state and in the solution. The greatest red-shift has been observed in the solid, especially in derivatives with OTf. However, the quantum yield is relatively low. The emission intensity in the solid decreases as the temperature increases and

- quenching* is observed before reaching the mesophase, without recovering in the cooling.
- Taking into account the coordinative ability of the carbonyl groups, present in the organic cations, the compound BF<sub>4</sub>-16 was characterized as a photoluminescent sensor in the recognition of Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> cations.
  - The Cl-12, ReO<sub>4</sub>-12 and CuCl<sub>4</sub>-12 salts have been evaluated as ionic conductors independently of their mesomorphic or non-mesomorphic character, which is deduced from the conductivity measurements performed at variable temperature. In any case an increase of the ionic conductivity with the increase of the temperature is observed.
  - The values of conductivity measured for the three cases at a fixed temperature justify that the organization of the mesophases favours the ionic conductivity, which is related to a greater mobility of the ions in the mesophase. This fact is reflected in the values obtained for the species ReO<sub>4</sub>-12 and CuCl<sub>4</sub>-12 at 410 K that additionally increase throughout the range of temperatures of existence of the mesophase until reaching values substantially elevated of 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-3</sup> (Ω · cm)<sup>-1</sup>, at difference of the maximum value of 10<sup>-6</sup> (Ω · cm)<sup>-1</sup> found in the non-mesomorphic salt Cl-12.
  - The order of the smectic mesophase is also reflected in the conductivity values. Thus, the ReO<sub>4</sub>-12 derivative, which presents SmA mesophase, shows a higher value than the CuCl<sub>4</sub>-12 analogue at the same temperature, indicating that the more disordered mesophases increase the ionic mobility. In a support of this fact, the activation energy ( $E_A$ ) is also lower in the first case.

## Chapter 6

- Protonation with hydrochloric acid of pyrazole heterocycles, with alkyloxyphenyl substituents at the 3- and 5-positions of the ring, has been tested as a useful strategy in the attainment of ionic salts of the type [H<sub>2</sub>Pz][Cl] (I). These salts have been later used as precursors of new related species [H<sub>2</sub>Pz][A] containing counterions with different geometrical, steric and electronic characteristics as BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTf and PTS.

As a consequence, four families of compounds are defined on the basis of the anion containing II (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), III (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>), IV (OTf), V (PTS), and derived from pyrazolium

cations laterally substituted by alkyloxyphenyl groups with equal or different lengths of alkyl chains.

- The smectogenic nature of the pyrazolium cations in these ionic salts is reflected in the SmA mesophases obtained in all cases. This result, together with the melting temperatures that are generally close to and even below 100 °C, allows considering these salts as ILC materials.
- The different variables introduced in the pyrazolium cation (length, symmetry or asymmetry of the side alkyl chains) as well as the nature of the counterions, allow modulating the mesomorphic properties of the new salts, giving rise to their optimization in the unsymmetrical compound BF<sub>4</sub>-8,12, in which the mesophase is formed at 80 °C and maintained up to 223 °C without observing decomposition at the clearing temperature.
- A crystal structure/mesomorphic properties relationship can be established by considering the lamellar structure in the solid, which has been determined in the single-crystal structure found for ReO<sub>4</sub>-4,4, and the SmA mesophases found in these series of compounds. Again, there is a segregation of the polar and non-polar regions, determined by the amphiphilic cations and the anions, that involves the organization in layers in both states.
- The study of the dielectric properties, carried out at variable temperature in prototype examples of mesomorphic (Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) and non-mesomorphic (OTf) salts, allows establishing their behaviour as ionic conductors, in both cases. However, the increase of the conductivity with the temperature is much higher in ILCs, reaching values close to 10<sup>-4</sup> (Ω · cm)<sup>-1</sup>. Consequently, the supramolecular arrangement of the mesophases must imply a greater ionic mobility, responsible for this variation.

## CONCLUSIONES

Las conclusiones del trabajo desarrollado en esta tesis abarcan los resultados más significativos relacionados con los dos aspectos globales que han sido objeto del estudio realizado sobre la obtención de nuevos materiales moleculares bifuncionales: metalomesógenos luminiscentes y cristales líquidos iónicos.

### **Metalomesógenos luminiscentes (Capítulos 3 y 4)**

#### **Capítulo 3**

- Se han diseñado, preparado y caracterizado una familia de **nuevas  $\beta$ -dicetonas 1,3-alquiloifenilsustituidas**, portadoras de **cuatro cadenas flexibles** periféricas de longitudes variables,  $D_{2,2}(n/m)$  ( $n = m$ ;  $n \neq m$ ), que ocupan las posiciones *meta* de los anillos fenilo, a efectos de su **coordinación a** centros aceptores electrónicos como **BF<sub>2</sub>** o **Cu(II)** para la consecución de **especies** potencialmente **líquido-cristalinas y/o luminiscentes**.
- La **disposición** estratégica de las **cuatro cadenas alquílicas** mencionadas, en posiciones *meta* de los anillos aromáticos, propuesta con objeto de **extender** la **ocupación espacial** en las moléculas, **no favorece** la obtención de las formas discóticas o hemidiscóticas requeridas para lograr la **organización columnar de las mesofases**.
- El empleo de  **$\beta$ -dicetonas dicatenares** relacionadas  $D_{1,1}(n/m)$ , simétrica o asimétricamente sustituidas ( $n = m$ ;  $n \neq m$ ), ha dado lugar a la formación de metalomesógenos del tipo **[Cu( $\beta$ -dicetonato)<sub>2</sub>]**, que exhiben **mesofases discóticas lamelares** con propiedades optimizadas en el caso de las especies asimétricas.
- En consecuencia se establece que no sólo debe **considerarse** la **extensión** sino también la **posición de las cadenas** cuando se trata de conseguir este tipo de moléculas.
- Los complejos formados por interacción de las **dicetonas tetracatenares** y el grupo **BF<sub>2</sub>** se comportan como **materiales fluorofóricos**, exhibiendo emisión luminiscente en la región del verde. Sin embargo, el incremento en el número de cadenas, en relación a las especies fotoluminiscentes análogas portadoras de ligandos dicatenares, determina una disminución en la intensidad de la emisión.

#### Capítulo 4

- Como extensión de este tipo de ligandos, también han sido preparados y caracterizados **nuevos** derivados de 3-alkiloxifenil- $\beta$ -dicetona en los que, adicionalmente, se ha introducido un grupo piridilo como sustituyente. A partir de éstos, se han obtenido complejos en los que se exhiben diferentes formas coordinativas del ligando que fueron dependientes del metal o fragmento al que se enlazan. En particular, se han obtenido **especies 1-(X-piridil)-3-(alkiloxifenil)- $\beta$ -dicetonas (X = 2 o 4) portadoras de una o dos cadenas alquílicas** periféricas en las posiciones 4 o 3, 5 del grupo sustituyente aromático, de diferente longitud (n = 12, 14, 16, 18).
- Las nuevas **especies piridil- $\beta$ -dicetona dicatenares (L<sub>b</sub>)** presentan **comportamiento líquido-cristalino**, exhibiendo **mesofases columnares lamelares** a temperaturas de ~40 °C, mientras que las análogas **monocatenares (L<sub>a</sub>)** **no** mostraron **mesomorfismo**. Las interacciones  $\pi - \pi$  observadas en la estructura cristalina del compuesto L<sub>1b</sub>12, la cual es extrapolable al resto de los compuestos de la serie, son consideradas favorables y potencialmente responsables de lograr la organización supramolecular en el estado LC de los nuevos compuestos L<sub>b</sub>.
- Todas las **especies 1-(X-piridil)-3-(alkiloxifenil)- $\beta$ -dicetonas (X = 2, 4)** presentan **emisión luminiscente** tanto en disolución como en estado sólido. Los rendimientos cuánticos son relativamente bajos, si bien se incrementan en las especies monocatenares. Consistente con ello, se determina que el **incremento** de la **sustitución alquílica** contribuye a una **disminución** de la **intensidad luminiscente**.
- Las mencionadas **piridil- $\beta$ -dicetonas** han sido probadas como **sensores luminiscentes** para el **reconocimiento** de cationes **Zn<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>**, mostrando una particular efectividad las especies dicatenares, para las que se llega a alcanzar un *quenching* total de la emisión tras adiciones crecientes de los iones indicados.
- Como resumen global del comportamiento bifuncional de los compuestos investigados 1-(X-piridil)-3-(alkiloxifenil)- $\beta$ -dicetonas, se indica el **requerimiento de dos cadenas periféricas** para la adquisición de **mesomorfismo independientemente** de la **posición del N-piridínico** del sustituyente. Este resultado se ha explicado sobre la base de la forma molecular discótica producida en estos derivados L<sub>b</sub> a través de la formación de dímeros (que no se presenta en los

$L_a$ ), lo que conlleva a lograr la organización supramolecular  $Col_L$  encontrada en estas especies.

Paralelamente, el **comportamiento luminiscente** de los compuestos mencionados es de nuevo exclusivamente **dependiente del número de cadenas periféricas**, mostrando desplazamiento de la emisión hacia el rojo o al azul al pasar de la disolución al estado sólido en los derivados dicatenares y monocatenares, respectivamente.

- La utilización de las distintas 1-(X-piridil)-3-(alquinoxifenil)- $\beta$ -dicetonas ( $X = 2, 4$ ) como ligandos frente a  $ZnCl_2$ ,  $PdCl_2$  y  $CuCl_2$  conlleva a nuevos compuestos de coordinación que presentan diferentes formas coordinativas, estequiometrías y estereoquímicas. Consecuentemente, implican formas moleculares diversas que se reflejan en la presencia o ausencia de comportamiento mesomórfico. Así, **compuestos de Zn(II) y Cu(II)** del tipo  $MCl_2(L)_2$  han sido obtenidos con **ligandos monocatenares** que actúan de manera **monodentada N-dadora** ( $L_{2a}$ ) y con entornos de coordinación del metal proclives a la geometría tetraédrica o tetraédrica distorsionada, mostrando **mesofases SmA** que se mantienen estables en un rango de temperaturas que oscila entre  $76 - 104$  °C para los derivados de Cu(II) y  $129 - 145$  °C para los de Zn(II). Los valores inferiores corresponden en ambos casos a las especies de mayor longitud de cadenas alquílicas y las **geometrías moleculares** son **consistentes con la naturaleza calamítica** de los mesógenos.
- La resolución de la estructura cristalina de la especie formada con  $ZnCl_2$  y el derivado 1-(2-piridil)-3-(4-metoxifenil)- $\beta$ -dicetona ( $L_{1a1}$ ) confirma una **estequiometría 1:1** metal/ligando del complejo en una **estructura molecular dimérica**, en la que los dos átomos de Zn son unidos por Cl puente y con el ligando  $\beta$ -dicetona coordinado de forma bidentada N,O-dadora. Un átomo de Cl terminal en cada centro metálico completa **entornos pentacoordinados** con **geometría bipirámide trigonal**. Todas las **especies** relacionadas  $[ZnCl_2L_{1a}]_2$ , con ligandos portadores de cadenas alquílicas de diferentes longitudes ( $n = 12 - 18$ ), han sido caracterizados como **materiales LC** que, de nuevo, presentan **mesofases SmA**. Esta **naturaleza dimérica**, considerada por extrapolación de la descrita para  $[ZnCl_2L_{1a1}]_2$ , determina una forma elongada que, junto con la **posición de las cadenas alquílicas**, justifica una relación anisométrica idónea para lograr el **mesomorfismo esméctico** observado.

- La caracterización fotofísica de especies representativas de las familias de compuestos  $[\text{ZnCl}_2\text{L}_{1b}]_2$ ,  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2a})_2$  y  $\text{ZnCl}_2(\text{L}_{2b})_2$  determina la **naturaleza fluorofórica** de estas especies y, por tanto, su consideración como **materiales bifuncionales**.
- Metalomesógenos de Pd(II) de formulación  $\text{PdCl}_2(\text{L})_2$  han sido también logrados cuando se utilizan **ligandos dicatenares ( $\text{L}_b$ ) de cadenas extensas**. En el entorno de coordinación plano-cuadrado, característico de las especies de Pd(II), la **disposición *trans*** de los dos **ligandos**, que se **coordinan** a través de los **N piridínicos** tanto en las especies con  $\text{L}_{1b}$  (2-piridilo) como con  $\text{L}_{2b}$  (4-piridilo), conlleva a un *core* molecular que puede considerarse *pseudo*-discótico (para  $\text{L}_{1b}$ ) o hemidiscótico (para  $\text{L}_{2b}$ ). La aproximación de formas complementarias, producidas por interacciones  $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$  entre dos de estas unidades, debe contribuir a la **forma discótica** molecular que se refleja en la consecución de **mesofases discóticas lamelares** encontradas en estos complejos.
- Consistente con los entornos y geometrías moleculares mencionadas para los derivados de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{PdCl}_2$ , los ligandos dicatenares en el primer caso y monocatenares en el segundo no conducen a los deseados metalomesógenos. Por tanto, se puede concluir que el **mesomorfismo** de los complejos es **dependiente** de la **forma coordinativa de los ligandos** (N- o N,O-dadores), de la **geometría del entorno de coordinación del metal** (variable entre tetraédrico, bipirámide trigonal o plano-cuadrado) así como del **número y posición de las cadenas alquílicas periféricas**.

## Cristales líquidos iónicos (Capítulos 5 y 6)

### Capítulo 5

- El diseño de **cationes dicetonilpiridinio** portadores de sustituyentes alquiloifenil con diferente extensión alquílica ( $n = 12, 14, 16, 18$ ) ha sido efectivo para la consecución de sales iónicas líquido-cristalinas aisladas con **aniones** clásicos inorgánicos como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y complejos como  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . En función del anión se clasifican en cinco series o familias, y en cada una de ellas los cationes orgánicos implicados presentan cadenas alquílicas que varían entre 12 y 18 átomos de carbono. El análisis de su **comportamiento mesomórfico** indica que las **mejores propiedades** se obtienen para las especies que contienen

**tetraclorocuprato(II)** como contraión, que muestran temperaturas de fusión en el rango de 92 a 110 °C y un margen de existencia de las mesofases dependiente de la longitud de la cadena alquílica, lo que determina su clasificación como **materiales ILCs**.

El resto de los compuestos de las distintas series exhiben temperaturas de fusión más elevadas que fueron del orden de 130 °C para las especies con los aniones tetraédricos,  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{ReO}_4^-$ , y aún mayores (~150 °C) para los derivados que contienen  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  como contraión, así como también menores rangos de estabilidad de las mesofases.

- Las **mesofases** encontradas fueron **lamelares** del tipo SmA en todos los casos, excepto en las sales que contienen  $\text{CuCl}_4^{2-}$  en los que se presentan mesofases más ordenadas del tipo SmC e incluso polimorfismo líquido-cristalino cuando las cadenas son más extensas.
- La **estructura lamelar** de las **mesofases** guarda una estrecha **relación con** la propuesta para los **sólidos**, determinada en  $\text{ReO}_4$ -12, en la que la segregación de zonas polares y no polares es reflejada en la constitución de las capas. En este contexto, se determina también que el **tamaño del contraión es responsable** de la variación del **espaciado interlamelar** encontrado en las mesofases SmA en el orden:  $\text{NO}_3^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^- < \text{BF}_4^- < \text{ReO}_4^-$ . En las mesofases SmC de las sales conteniendo  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , el grado de inclinación de los cationes en relación a la perpendicular a la capa y la posiblemente mayor planaridad del anión son responsables de un menor espaciado interlamelar respecto a los de las otras series.
- Las **sales iónicas líquido-cristalinas**  $[\text{HOO}^{\text{R(n)pyH}}][\text{A}]$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{NO}_3^-$ ,  $n = 16$ ) son **materiales fluorofóricos** mostrando emisión luminiscente en estado sólido y en disolución en la región de 430 – 524 nm, con mayor desplazamiento al rojo en sólido y en derivados con  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . No obstante, el rendimiento cuántico es relativamente bajo. La intensidad de emisión en el sólido disminuye al incrementar la temperatura y se *quenchea* antes de alcanzar la mesofase sin que se recupere en el enfriamiento.
- Bajo la utilización de estas propiedades y también en base a la constitución del catión orgánico portador de grupos carbonilo con capacidad coordinativa, la **especie BF<sub>4</sub>-16** se caracterizó como **sensor fotoluminiscente** en el reconocimiento de **cationes  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$** .

- Las sales **Cl-12**, **ReO<sub>4</sub>-12** y **CuCl<sub>4</sub>-12** han sido evaluadas como **conductores iónicos** independientemente de su carácter mesomórfico o no mesomórfico, que se deduce a partir de las medidas de conductividad realizadas a temperatura variable. En todo caso se observa un **incremento** de la **conductividad iónica** con el **aumento** de la **temperatura**.
- Los valores de conductividad medidos en los tres casos a una temperatura determinada justifican que la **organización** de las **mesofases favorece** la **conductividad iónica**, lo que se relaciona con una mayor movilidad de los iones en la mesofase. El hecho se refleja en los valores obtenidos para las especies ReO<sub>4</sub>-12 y CuCl<sub>4</sub>-12 a 410 K que, adicionalmente, se incrementan en todo el rango de temperaturas de existencia de la mesofase hasta alcanzar valores sustancialmente elevados de  $10^{-4} - 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , contrariamente al valor máximo de  $10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  en la sal no mesomórfica.
- El orden de la mesofase esméctica es también reflejado en los valores de conductividad. Así, en la especie **ReO<sub>4</sub>-12** que presenta **mesofase SmA**, muestra un **valor mayor** que el análogo de **CuCl<sub>4</sub>-12** a la misma temperatura, lo que indica que las **mesofases más desordenadas aumentan la movilidad iónica**. En apoyo de este hecho, la energía de activación ( $E_A$ ) es también inferior en el primer caso.

### Capítulo 6

- La protonación con ácido clorhídrico de heterociclos pirazol, con sustituyentes alquiloifenil en posiciones 3 y 5 del anillo, ha sido probada como estrategia útil en la consecución de **sales iónicas** del tipo **[H<sub>2</sub>Pz][Cl]** (I), usadas como **precursores** de nuevas especies relacionadas **[H<sub>2</sub>Pz][A]** que contienen, **BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**, **ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>**, **OTf** y **PTS** como contraiones con diferentes características geométricas, estéricas y electrónicas.  
Como consecuencia se han logrado cuatro familias de compuestos definidos en base al anión que contienen II (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), III (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>), IV (OTf), V (PTS), y derivadas de cationes pirazolio lateralmente sustituidos por grupos alquiloifenil con igual o diferente longitud de cadena alquílica.
- La **naturaleza esmectogénica** de los **cationes pirazolio** en estas sales iónicas se refleja en las **mesofases SmA** obtenidas en todos los casos. Este resultado junto con las **temperaturas de fusión** que, en general, son próximas e incluso **inferiores a 100 °C**, permite la consideración de estas sales como **materiales ILCs**.

- Las variaciones introducidas en la **longitud, simetría o asimetría de las cadenas alquílicas** laterales en el **catión pirazolio**, así como en la **naturaleza de los contraiones, permiten modular las propiedades mesomórficas** de las nuevas sales dando lugar a su optimización en la especie asimétrica BF<sub>4</sub>-8,12, en la que la mesofase se forma a 80 °C y se mantiene hasta 223 °C, temperatura a la que aclara sin observar descomposición.
- El mesomorfismo esméctico con mesofases SmA y la estructura lamelar de la fase sólida probada en la resolución de la estructura cristalina de ReO<sub>4</sub>-4,4 justifica la existencia de una relación estructura cristalina/propiedades mesomórficas en la que, de nuevo, existe segregación de las zonas polares y no polares determinadas por los cationes anfifílicos y los aniones, que implican la organización en capas en ambos estados.
- El estudio de las propiedades dieléctricas, llevado a cabo a temperatura variable en ejemplos prototipo de **sales mesomórficas (Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) y no mesomórficas (OTf<sup>-</sup>)**, permite establecer en ambos casos su comportamiento como **conductores iónicos**. Sin embargo, el **incremento de la conductividad con la temperatura** es mucho **mayor en los materiales ILCs**, alcanzando valores próximos de 10<sup>-4</sup> (Ω · cm)<sup>-1</sup>. En consecuencia, el **ordenamiento supramolecular** de las **mesofases** debe implicar una **mayor movilidad iónica**, responsable de esta variación.



## **ANEXO**



## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

**BODIPY:** *borondifluoride-dipyrrromethene* (difluoruro de boro dipirrometeno)

**DCTB:** *trans-2-[3-(4-t-butil-fenil)-2-metil-2-propeniliden]malononitrilo*

**Col<sub>L</sub>:** mesofase columnar lamelar

**Cr:** fase sólida

**DSC:** *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetría diferencial de barrido)

**DRX:** difracción de rayos X

**OLED:** *Organic Light Emitting Diode* (diodo orgánico emisor de luz)

**LC:** *Liquid Crystal* (Cristal líquido)

**LCD:** *Liquid Crystal Display* (pantalla de cristal líquido)

**[HOO<sup>R(n)pyH</sup>]<sup>+</sup>:** catión 2-[3-(4-alkiloxifenil)propano-1,3-dion-1-il]piridinio

**HPz<sup>R(n),R(m)</sup>:** 3-(4-alkiloxifenil)-5-(4-alkiloxifenil)pirazol

**[H<sub>2</sub>Pz<sup>R(n),R(m)</sup>]<sup>+</sup>:** catión 3-(4-alkiloxifenil)-5-(4-alkiloxifenil)pirazolío

**I:** líquido isotrópico

**IL:** *Ionic liquid* (líquido iónico)

**ILC:** *Ionic Liquid Crystal* (cristal líquido iónico)

**IR:** infrarrojo

**L:** ligando

**MOP:** Microscopía óptica de luz polarizada

**OTf:** triflato, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**PTS:** *p*-toluensulfonato, CH<sub>3</sub>-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**RMN:** resonancia magnética nuclear

**Sm:** mesofase esméctica

**T<sub>F</sub>:** temperatura de fusión

**T<sub>C</sub>:** temperatura de *clearing* (aclaramiento)

**UV-Vis:** ultravioleta-visible

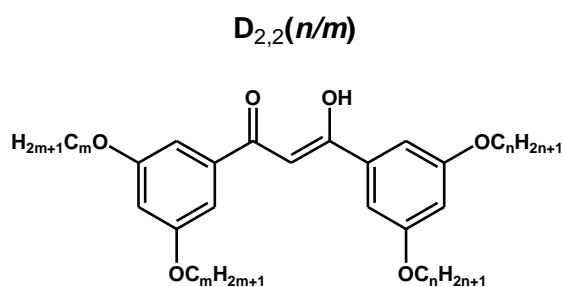
**J:** constante de acomplamiento

**δ:** desplazamiento químico, deformación

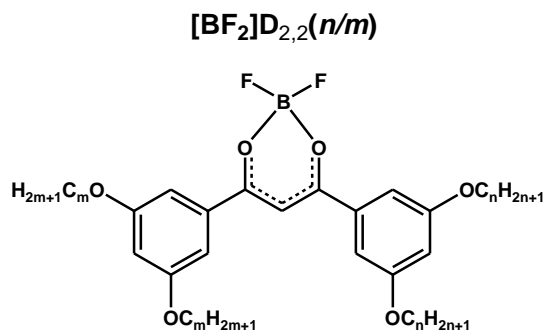
**v:** frecuencia

**Φ:** rendimiento cuántico de fluorescencia

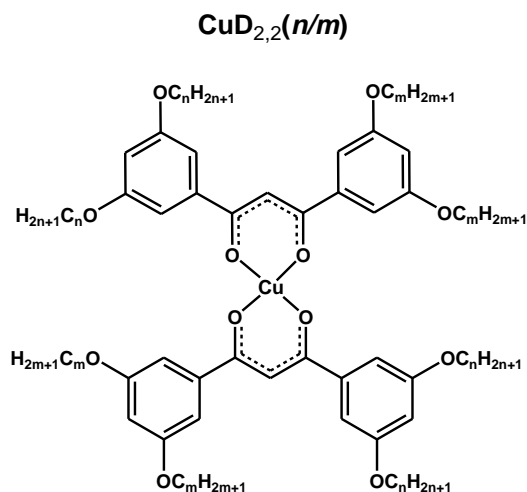
## RELACIÓN DE COMPUESTOS DESCRITOS EN ESTE TRABAJO



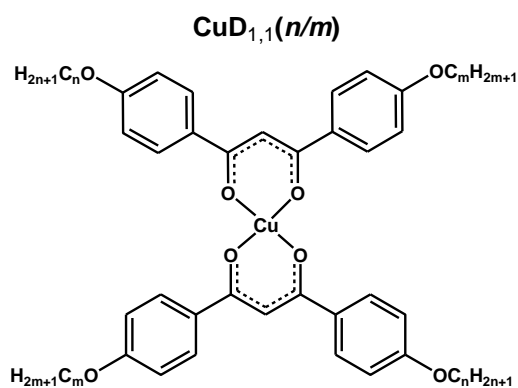
- $n = 14; m = 14$ : (1)
- $n = 14; m = 12$ : (2)
- $n = 14; m = 18$ : (3)
- $n = 14; m = 16$ : (4)
- $n = 16; m = 12$ : (5)
- $n = 16; m = 18$ : (6)



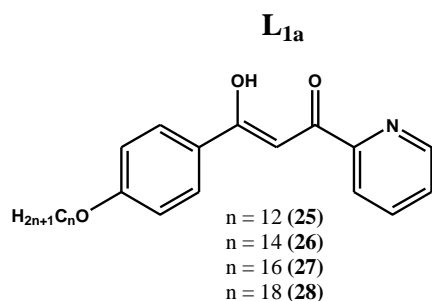
- $n = 14; m = 14$ : (7)
- $n = 14; m = 12$ : (8)
- $n = 14; m = 18$ : (9)
- $n = 14; m = 16$ : (10)
- $n = 16; m = 12$ : (11)
- $n = 16; m = 18$ : (12)



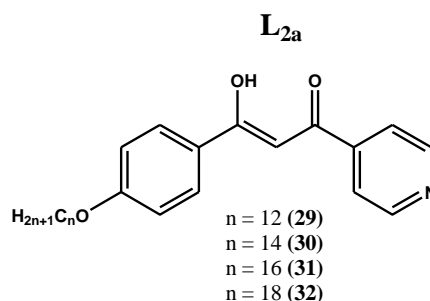
- $n = 16; m = 16$  (13)
- $n = 16; m = 18$  (14)



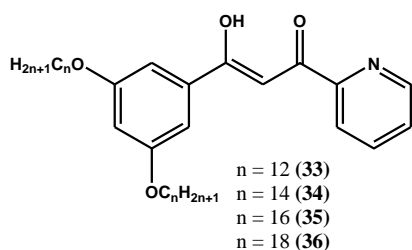
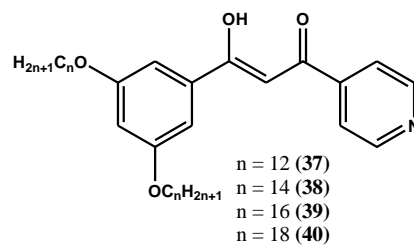
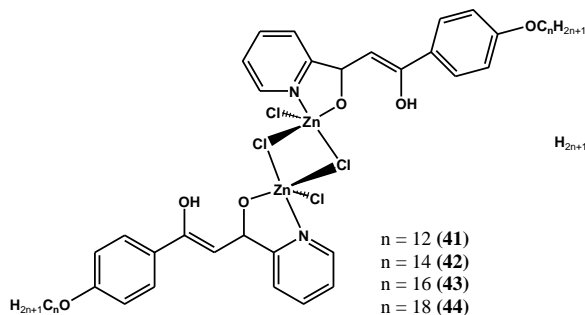
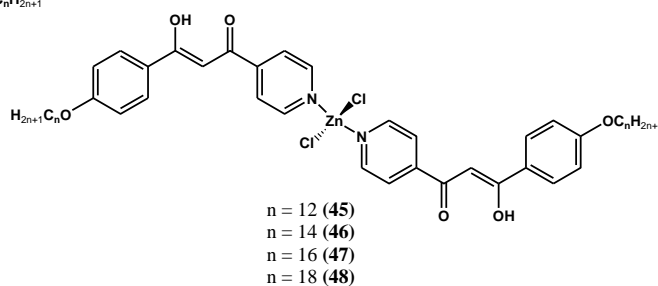
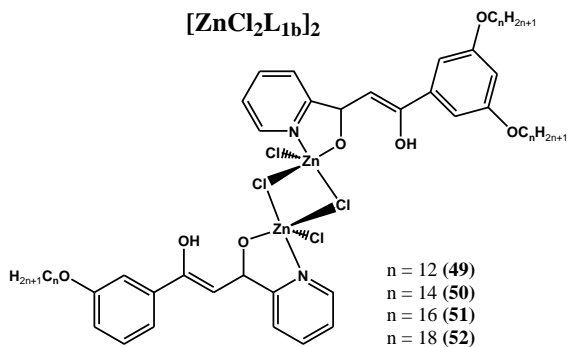
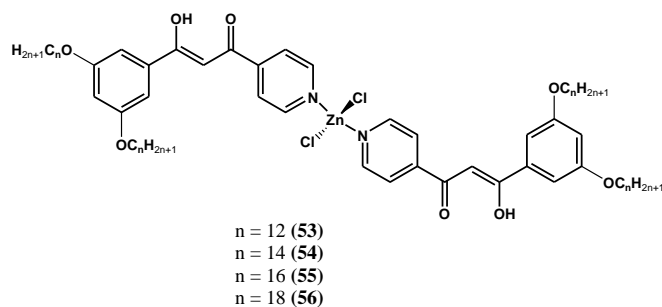
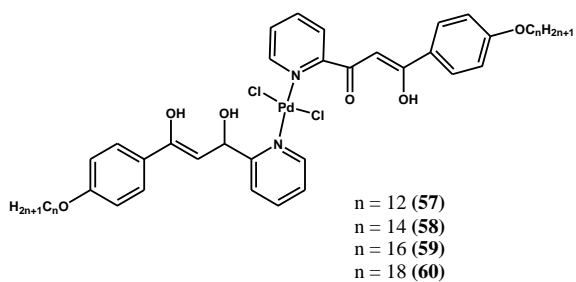
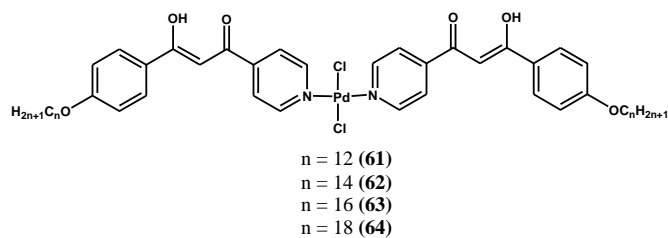
- $n = 4; m = 4$ : (15)
- $n = 12; m = 12$ : (16)
- $n = 18; m = 18$ : (17)
- $n = 18; m = 4$ : (18),  $m = 8$  (19),  $m = 10$  (20),  $m = 12$  (21)
- $n = 12; m = 8$ : (22),  $m = 10$  (23),  $m = 16$  (24)



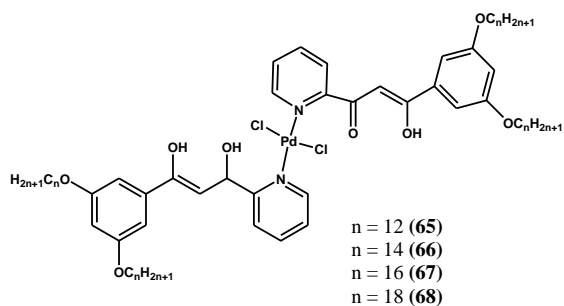
- $n = 12$  (25)
- $n = 14$  (26)
- $n = 16$  (27)
- $n = 18$  (28)



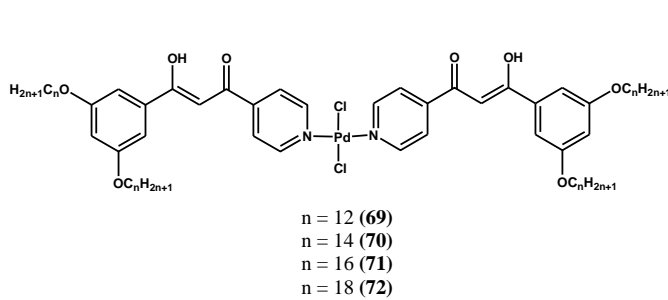
- $n = 12$  (29)
- $n = 14$  (30)
- $n = 16$  (31)
- $n = 18$  (32)

**L<sub>1b</sub>****L<sub>2b</sub>****[ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1a</sub>]<sub>2</sub>****ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>****[ZnCl<sub>2</sub>L<sub>1b</sub>]<sub>2</sub>****ZnCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub>****PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub>****PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>**

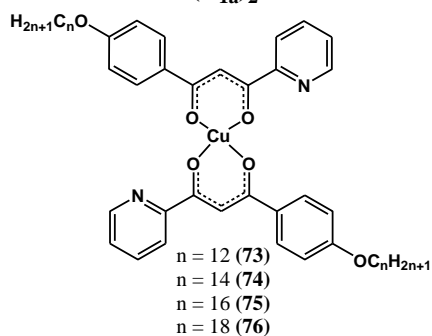
**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub>**



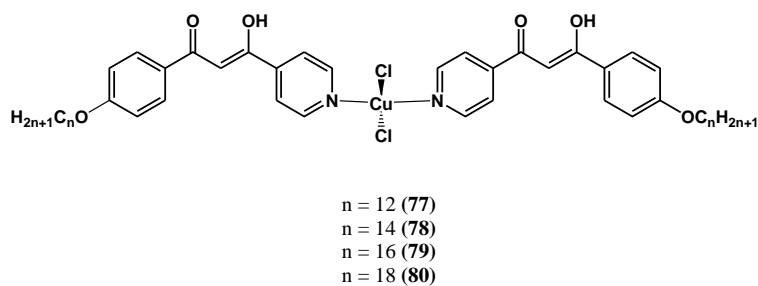
**PdCl<sub>2</sub>(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub>**



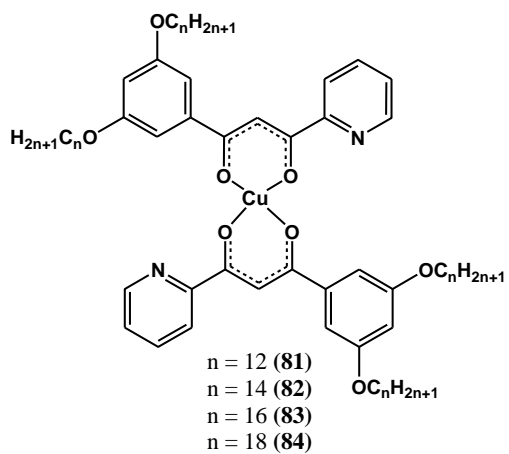
**Cu(L<sub>1a</sub>)<sub>2</sub>**



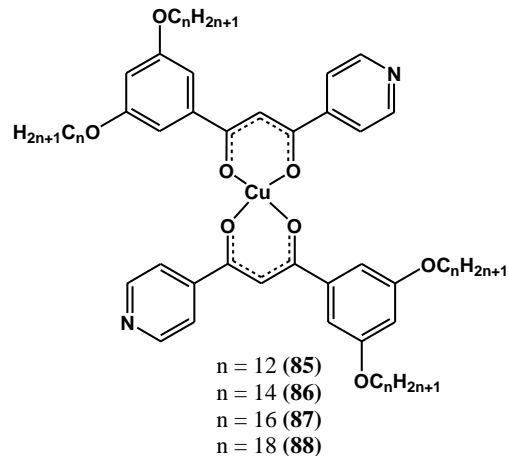
**CuCl<sub>2</sub>(L<sub>2a</sub>)<sub>2</sub>**

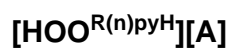


**Cu(L<sub>1b</sub>)<sub>2</sub>**

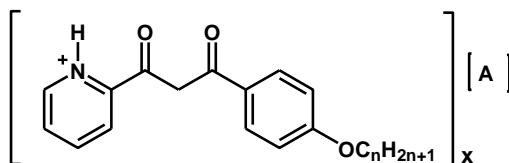


**Cu(L<sub>2b</sub>)<sub>2</sub>**

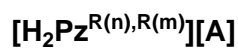




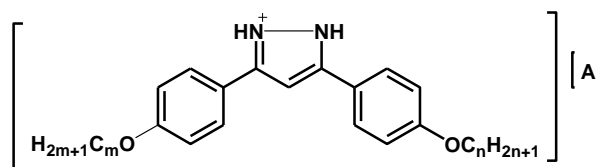
A - n



x = 1; A = BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	x = 1; A = ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	x = 1; A = CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x = 1; A = NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	x = 2; A = CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
n = 12 (89)	n = 12 (93)	n = 12 (97)	n = 12 (101)	n = 12 (105)
n = 14 (90)	n = 14 (94)	n = 14 (98)	n = 14 (102)	n = 18 (106)
n = 16 (91)	n = 16 (95)	n = 16 (99)	n = 16 (103)	
n = 18 (92)	n = 18 (96)	n = 18 (100)	n = 18 (104)	



A - n, m



A = Cl <sup>-</sup>	A = BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	A = ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	A = OTf	A = PTS
n = 4; m = 4 (107)	n = 4; m = 4 (112)	n = 4; m = 4 (117)	n = 4; m = 4 (121)	n = 4; m = 4 (125)
n = 8; m = 8 (108)	n = 8; m = 8 (113)	n = 8; m = 8 (118)	n = 8; m = 8 (122)	n = 8; m = 8 (126)
n = 12; m = 12 (109)	n = 12; m = 12 (114)	n = 4; m = 12 (119)	n = 4; m = 12 (123)	n = 12; m = 12 (127)
n = 4; m = 12 (110)	n = 4; m = 12 (115)	n = 8; m = 12 (120)	n = 8; m = 12 (124)	n = 4; m = 12 (128)
n = 8; m = 12 (111)	n = 8; m = 12 (116)			n = 8; m = 12 (129)





