

Tesis de Posgrado

Síntesis y estudios fisicoquímicos de cristales líquidos moleculares derivados de rutenio y cobre

Chaia, Zulema Débora

Tesis presentada para obtener el grado de de la Universidad
de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Chaia, Zulema Débora. (). Síntesis y estudios fisicoquímicos de cristales líquidos moleculares derivados de rutenio y cobre. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3431_Chaia.pdf

Cita tipo Chicago:

Chaia, Zulema Débora. "Síntesis y estudios fisicoquímicos de cristales líquidos moleculares derivados de rutenio y cobre". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. . http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3431_Chaia.pdf

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



Síntesis y Estudios Fisicoquímicos de
Cristales Líquidos Moleculares
Derivados de Rutenio y Cobre

Zulema Débora Chaia

Director: Prof. Dr. Fabio D. Cukiernik

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Tesis para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

2002

Nº 3 4 3 ' - .

A Nacho, por su empuje incansable

*La investigación científica
es una entrada a lo infinito,
no un callejón cerrado;
en cuanto resolvemos un problema,
otro mayor surge ante nosotros.
Una respuesta genera multitud de nuevas preguntas;
las explicaciones son meros indicadores de enigmas más profundos.
Todo apunta a algo que lo trasciende;
el detalle apunta al todo, a la idea;
la idea a su misteriosa raíz.
Lo que parece ser un centro es apenas
un punto en la periferia de otro centro.*

A. J. Heschel

Sumario Abstract

El crecimiento exponencial de los avances tecnológicos actuales impulsa la síntesis de materiales moleculares con propiedades fisicoquímicas bien determinadas. Esto ha incentivado el desarrollo de nuevos compuestos con propiedades cristal líquido conteniendo metales de transición.

Cuatro grupos de metalomesógenos se estudian en este trabajo, con el propósito de lograr mesofases estables a baja temperatura y caracterizar dichas fases desde el punto de vista estructural. La combinación de diferentes ligandos ecuatoriales y axiales se analizó en tres series de carboxilatos binucleares de rutenio de valencia mixta: $Ru_2(Cn)_2DOS$, $Ru_2(B2OCn)_2DOS$ y $Ru_2(B3OCn)_2Cl$. Además, se estudió la influencia de la introducción de ligandos voluminosos en una serie de complejos de cobre: $Cu_2(B3OCn)_2$.

Se logró descender la temperatura de transición hacia la mesofase, respecto de los compuestos previamente estudiados por otros autores haciendo uso del principio del llenado eficaz del espacio intermolecular.

De esta manera se logró obtener mesofases aún a temperatura ambiente en ciertos complejos de rutenio.

La aparición de mesofases cúbicas en algunos de estos compuestos contribuye a la diversificación de la geometría molecular, a la vez que permite establecer nexos más fuertes entre compuestos termotrópicos y liotrópicos.

Sobre la base de experimentos de difracción de rayos-X y con la ayuda de técnicas complementarias utilizadas como sondas locales, se propone en cada caso un modelo estructural adecuado.

The exponential growth of technological advances pushed up the synthesis of molecular materials exhibiting special physicochemical properties. This fact increased the development of new compounds showing liquid crystal behaviour and containing transition metal atoms.

In the present work four series of metallomesogens have been studied, with the aim of stabilizing low temperature mesophases in order to overcome a structural analysis. The combination of different equatorial and axial ligands was studied in the following series of ruthenium dinuclear mixed valence carboxylates: $Ru_2(Cn)_2DOS$, $Ru_2(B2OCn)_2DOS$ and $Ru_2(B3OCn)_2Cl$. Also, the influence of the introduction of bulky ligands in the copper complexes of the series $Cu_2(B3OCn)_2$ was analysed.

A decrease in the transition temperature to the mesophase was achieved exploiting the principle of the intermolecular space filling. Thus even room temperature mesophases were obtained for some ruthenium complexes. Cubic mesophases appearance contribute to the diversification of the geometry and rise on a renewed link between thermotropic and lyotropic compounds.

A structural model is proposed in each of the series on a basis of X-ray diffraction experiments and other complimentary techniques used as local probes.

Índice General

1.- Introducción: Cristales Líquidos	
1.1 Un poco de historia	13
1.2 Generalidades	13
1.3 Compuestos termotrópicos	16
1.4 Compuestos liotrópicos	22
1.5 Metalomesógenos	24
2.- Objetivos generales	27
3.- Experimental	
3A. Síntesis de los compuestos	
3.1 Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$	33
3.2 Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$	34
3.3 Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$	35
3.4 Compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$	36
3.5 Síntesis de ligandos	39
3B. Descripción de las técnicas instrumentales utilizadas	
3.6 Análisis Elemental	46
3.7 Resonancia Magnética Nuclear	46
3.8 Espectroscopía Infrarrojo	47

3.9	Espectroscopía Raman	48
3.10	Microscopía Óptica con Luz Polarizada	49
3.11	Calorimetría Diferencial de Barrido	49
3.12	Difracción de Rayos-X	52
3.13	Dilatometría	52
3.14	SQUID	53
3.15	EXAFS	55
4.-	Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$	
4.1	Síntesis y caracterización	65
4.2	Aspectos termodinámicos y secuencia de fases	67
4.3	Análisis estructural de las fases cristalinas	71
4.4	Análisis estructural de las mesofases	77
5.-	Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$	
5.1	Síntesis y caracterización	81
5.2	Aspectos termodinámicos y secuencia de fases	82
5.3	Análisis estructural de la fase cristalina	88
5.4	Análisis estructural de las mesofases	94
6.-	Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$	
6.1	Síntesis y caracterización	101
6.2	Aspectos termodinámicos y secuencia de fases	102
6.3	Sondas locales	112
6.4	Análisis estructural de la mesofase	126

7.- Compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B}_3\text{OCn})_4$	
7.1 Síntesis y caracterización	141
7.2 Aspectos termodinámicos y secuencia de fases	142
7.3 Sondas locales	153
7.4 Análisis de la relación entre mesofases cúbica y columnar hexagonal: Análisis de mezclas	166
7.5 Análisis estructural de la fase cristalina	168
7.6 Análisis estructural de las mesofases columnares ..	170
7.7 Análisis estructural de la mesofase cúbica	179
8.- Conclusiones generales	183
9.- Referencias bibliográficas	187
10.- Agradecimientos	193

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN: CRISTALES LÍQUIDOS

INTRODUCCIÓN: CRISTALES LÍQUIDOS

1.1 Un poco de historia...

El estudio de los cristales líquidos comenzó a fines del siglo XIX con el descubrimiento de los primeros mesógenos. Por estos años, se planteó la existencia de un estado de la materia fluido con propiedades anisotrópicas para explicar el fenómeno de la “doble fusión” observado en ciertos compuestos. Durante los siguientes 35 años el interés por estos compuestos estuvo limitado a unos pocos investigadores dentro del área académica. Desde 1960 hasta la fecha, el crecimiento en el campo de los cristales líquidos ha sido exponencial, impulsado por los primeros indicios de las aplicaciones tecnológicas que podían encontrarse en estos compuestos. Estos primeros indicios han sido ampliamente justificados y han llevado al fortalecimiento de la industria de los dispositivos electroópticos. El éxito en nuevas aplicaciones ha generado un gran estímulo en el campo de la investigación y el consiguiente financiamiento en áreas que incluyen la química, la física, la ingeniería eléctrica y electrónica.

1.2 Generalidades

En el campo de los cristales líquidos la estructura molecular y el orden a nivel intermolecular juegan un rol importante. La terminología utilizada en este área proviene de diferentes disciplinas de la investigación de modo que en muchos casos se utilizan diferentes términos para referirse a una misma idea. A pesar de los

esfuerzos realizados para unificar tanto la terminología como la clasificación de los cristales líquidos, aún existen inhomogeneidades entre los diferentes autores.

Al hablar sobre los cristales líquidos (o *compuestos mesogénicos*) nos referimos a materiales que presentan un comportamiento mesomorfo (una fase intermedia entre la fase cristalina y la fase líquida). Este comportamiento aparece bajo determinadas condiciones, cuando la fase presenta un orden intermolecular intermedio entre aquel de un sólido ordenado y el de un líquido desordenado o una solución. Las fases cristal líquido (o *mesofases*) han sido definidas como líquidos con un alto grado de orden desde el punto de vista de la *orientación molecular* o bien cristales desordenados desde el punto de vista *posicional*. Así, mientras el estado cristalino posee orden de posición y orientación a largo alcance, el estado *mesomorfo* sólo posee orden orientacional¹. El estado de orden puede expresarse en términos del *parámetro de orden S*, cuya expresión para mesofases nemáticas² se define como:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3(\cos \beta)^2 - 1 \rangle \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde β representa el ángulo entre el eje molecular y el vector director n .

En los cristales líquidos se combinan propiedades del estado cristalino, como la anisotropía óptica y eléctrica, con propiedades del estado líquido, como su fluidez.

Una transición entre una fase cristalina y una mesofase (*fusión*) se caracteriza por ser de primer orden e ir consecuentemente acompañada de un calor específico de fusión. El pasaje a la fase isotrópica (que podríamos llamar *licuefacción*) también es un proceso de primer orden.

Existen dos formas diferentes de obtener una mesofase lo cual da origen a las dos principales clases de cristales líquidos:

¹ En ciertos casos también se observa orden parcial posicional.

² Ver más adelante descripción de la mesofase *nemática* y del vector director n (páginas 15-16).

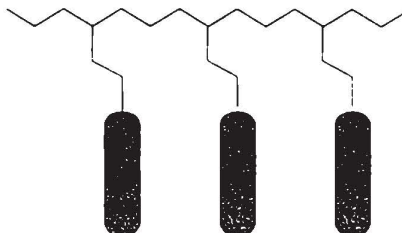
- a) La mesofase puede darse tanto a partir de un compuesto puro como de una mezcla de compuestos, **por efecto de la temperatura**. En este caso se habla de cristales líquidos *termotrópicos*. Cuando la mesofase se observa tanto en calentamiento como en enfriamiento (es termodinámicamente estable), se dice que es *enantiotrópica*, mientras que si sólo aparece por enfriamiento (debido a la histéresis en la cristalización) se dice que es *monotrópica*.
- b) Una mesofase puede también formarse a partir de un compuesto por agregado de un solvente adecuado. Estos cristales líquidos reciben el nombre de *liotrópicos*. La aparición de tal mesofase se ve afectada por la **composición de la mezcla** y por la **temperatura**.

No todos los compuestos exhiben mesofases: son necesarias ciertas condiciones estructurales y electrónicas para presentar dicho comportamiento. Algunos de los factores determinantes son la existencia de un momento dipolar permanente o la existencia de cierta anisotropía geométrica, que introduzca cierta inhomogeneidad en la magnitud de las fuerzas intermoleculares. Esto da origen a una anisotropía de la polarizabilidad eléctrica y a una anisotropía de la susceptibilidad magnética, derivando también en una anisotropía en las propiedades físicas del compuesto (por ejemplo: birrefringencia).

La aparición de mesofases se ha observado tanto en compuestos de bajo peso molecular como en compuestos de peso molecular elevado. Este último es el caso de los cristales líquidos poliméricos. En dichos compuestos, la arquitectura macromolecular depende básicamente de la forma en que las distintas unidades mesogénicas (fragmentos de la macromolécula que le confieren el carácter cristal líquido) se incorporan a la cadena polimérica. Se puede establecer una clasificación muy general en polímeros *unidimensionales* y *entrecruzados*. Entre los cristales líquidos poliméricos unidimensionales podremos encontrar principalmente dos clases: *de cadena principal* (donde las unidades mesogénicas forman parte de la cadena principal del polímero) o *de cadena lateral* (donde las unidades mesogénicas se introducen en forma de ramificaciones de la cadena polimérica principal):



Polimérico de cadena principal



Polimérico de cadena lateral

1.3 Compuestos termotrópicos

Desde el punto de vista de su apariencia geométrica molecular, los cristales líquidos basicamente se pueden clasificar en tres grupos: **calamíticos** (con forma de bastón), **discoides** (con forma de disco) y **sanídicos** (con forma de ladrillo):



calamítico



discoide



sanídico

En todos los casos la molécula puede describirse como un cuerpo con un importante grado de anisotropía. En el caso de los compuestos calamíticos la componente axial es mucho mayor que la componente radial; para los compuestos discóticos la componente radial es más importante que la axial; para los compuestos sanídicos las componentes longitudinal y transversal son las que cobran mayor importancia.

Mesofases calamíticas

Los compuestos calamíticos suelen dar origen a dos tipos de mesofase: *nemática* y *sméctica* (o *laminar*).

La mesofase nemática (N) es uniaxial y presenta un grado de orden limitado. En ella podemos imaginar a las moléculas alineadas en forma más o menos paralela a una dirección preferencial (determinada por un vector director n). Las moléculas pueden moverse, una respecto de la otra, y pueden rotar respecto de su eje axial, si bien se preserva el alineamiento promedio respecto del vector n : la fase posee orden orientacional pero no presenta orden posicional (Figura 1.1). Suele ser una mesofase de baja viscosidad.

Las mesofases smécticas (S) poseen un grado de orden mayor que la fase nemática. Las moléculas se organizan en capas dentro de las cuales tienden a alinearse en forma paralela. Dichas capas pueden fluir con libertad una sobre otra. Existe una gran variedad de mesofases smécticas que se diferencian en el tipo de orden presente dentro de cada capa (Figura 1.1). Cuando no existe orden alguno dentro de las capas ("capas líquidas"), las fases llevan el nombre de S_A y S_C (en este último caso el vector n está inclinado respecto de la normal al plano de la capa). Si existe un empaquetamiento pseudo hexagonal dentro las capas, la fase lleva el nombre de S_B (y S_G en el caso en que n esté inclinado). Las fases S_E y S_H (esta última con n inclinado) tienen una estructura de capa que simula la forma de la médula espinal, debido a la asimetrización de la componente radial que describe la geometría de la molécula, tal como puede apreciarse en la Figura 1.1. Estas mesofases suelen ser más viscosas dado que la rotación alrededor del eje principal está fuertemente impedida.

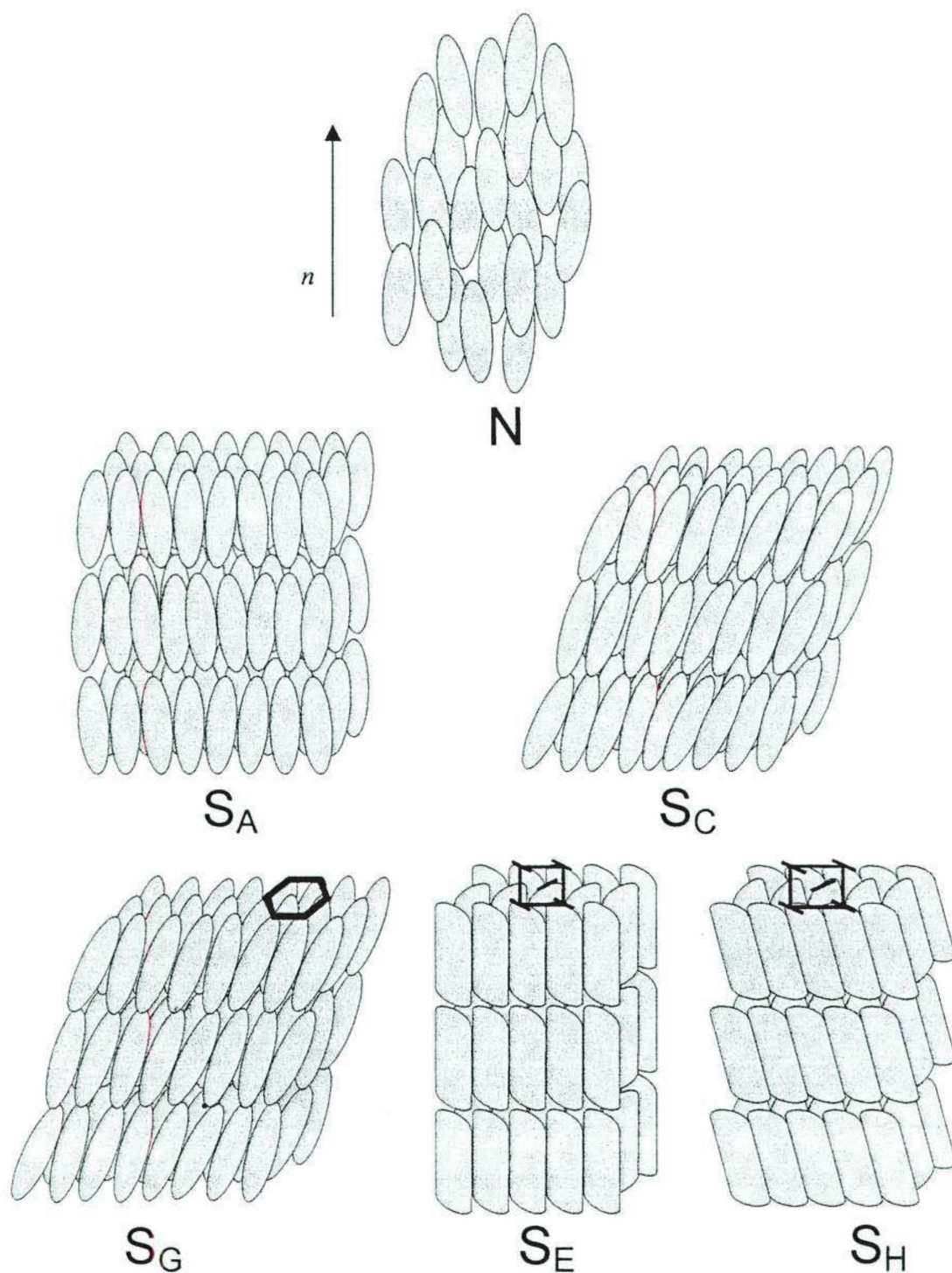


Figura 1.1

Cuando las moléculas son quirales aparece una nueva variedad de estructuras, propiedades y aplicaciones. La quiralidad se ha convertido en el tema de investigación más importante en el campo de los cristales líquidos al día de hoy. Esta asimetría molecular impone una reducción en la simetría espacial lo cual lleva a algunas fases a presentar propiedades no-lineales, como la ferroelectricidad y piroelectricidad. El empaquetamiento de estas moléculas asimétricas debiera darse de modo tal que el momento dipolar permanente actúe por sí solo, ordenando la orientación sucesiva de las moléculas; sin embargo, en general es necesario reorientar las moléculas mediante la aplicación de un campo externo de polaridad conocida.

En el caso de una fase nemática, la quiralidad puede provocar una rotación en la dirección del vector director n , dando lugar a una fase nemática quiral N^* (también llamada *colestérica*, dado que muchos derivados del colesterol adoptan esta fase); el vector director sigue la trayectoria de una hélice y la distancia necesaria para realizar una rotación completa es el paso de la hélice. En la mesofase quiral sméctica C (S_C^*), el alineamiento en forma de hélice es provocado por la inclinación de las moléculas en el plano; dicha inclinación cambia su dirección de una capa a otra describiendo una hélice (Figura 1.2).

Las mesofases nemática y sméctica quirales poseen actividad óptica; las mesofases S_C^* pueden también presentar propiedades ferro-, ferri- o antiferroeléctricas.

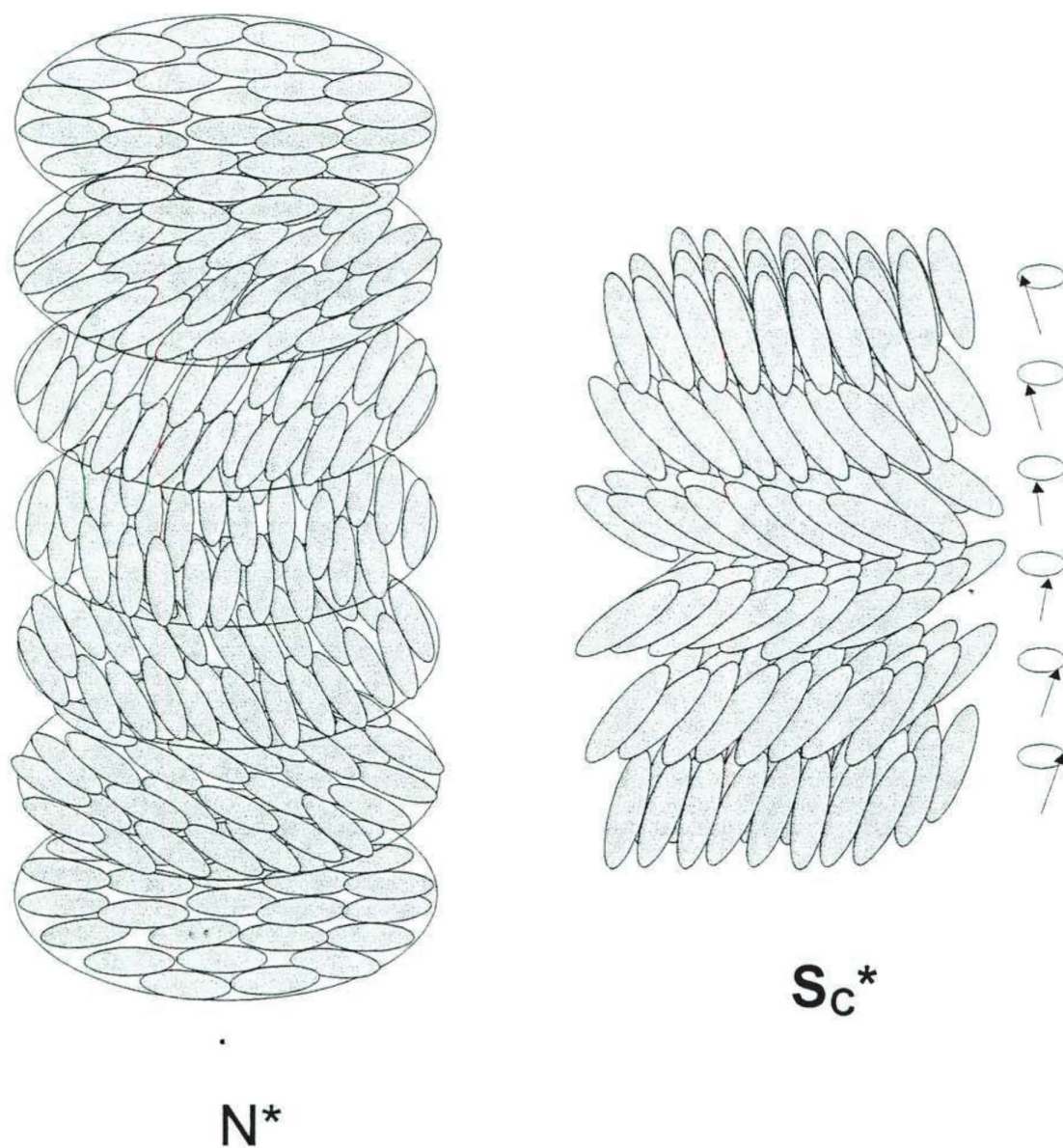


Figura 1.2

Mesofases discóticas

Las moléculas discoides suelen presentar mesofases discóticas, si bien existen muchas excepciones a esta regla. Se hallan descritas tres clases principales de mesofases discóticas: nemática, columnar y laminar.

En la mesofase discótica nemática se observa un arreglo análogo a aquel de la mesofase calamítica nemática (ver Figura 1.3). En la mesofase columnar las moléculas tienden a organizarse en columnas; dichas columnas podrán ordenarse, una respecto de la otra, de diferente forma. En la fase nemática columnar dichas columnas actúan como bastones formando un arreglo análogo al de la mesofase calamítica nemática. En otros casos las columnas se orientan en forma paralela formando un arreglo periódico bidimensional. Así podremos hablar de fases discóticas columnares hexagonales (Col_H), rectangulares (Col_R) y tetragonales (Col_T). Además debemos tener en cuenta que las columnas pueden ubicarse en forma ortogonal al plano de los discos o inclinadas un cierto ángulo como se ilustra para la fase columnar hexagonal inclinada $\text{Col}_{H,\text{Incl}}$ (Figura 1.4).

La mesofase discótica laminar presenta una organización similar a la de las fases smécticas donde las diferentes capas pueden moverse o fluir una sobre la otra.

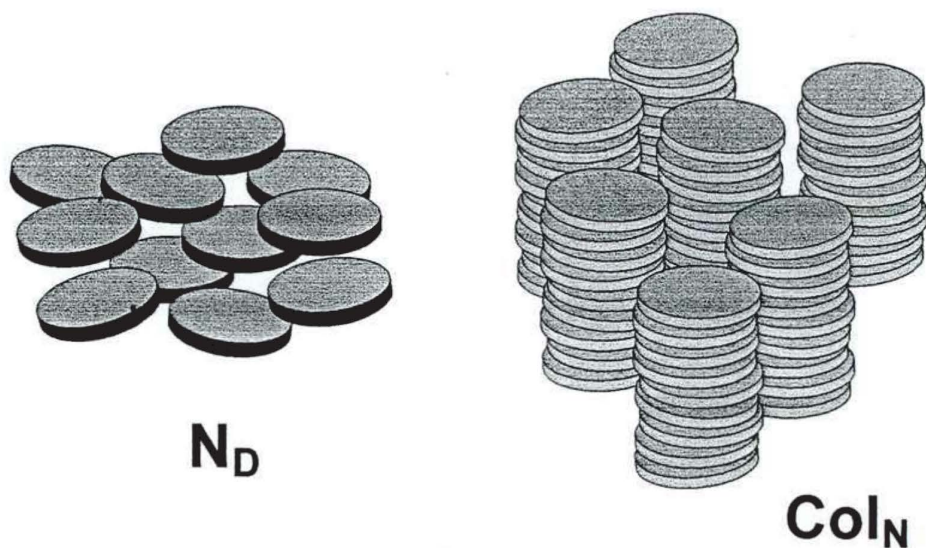


Figura 1.3

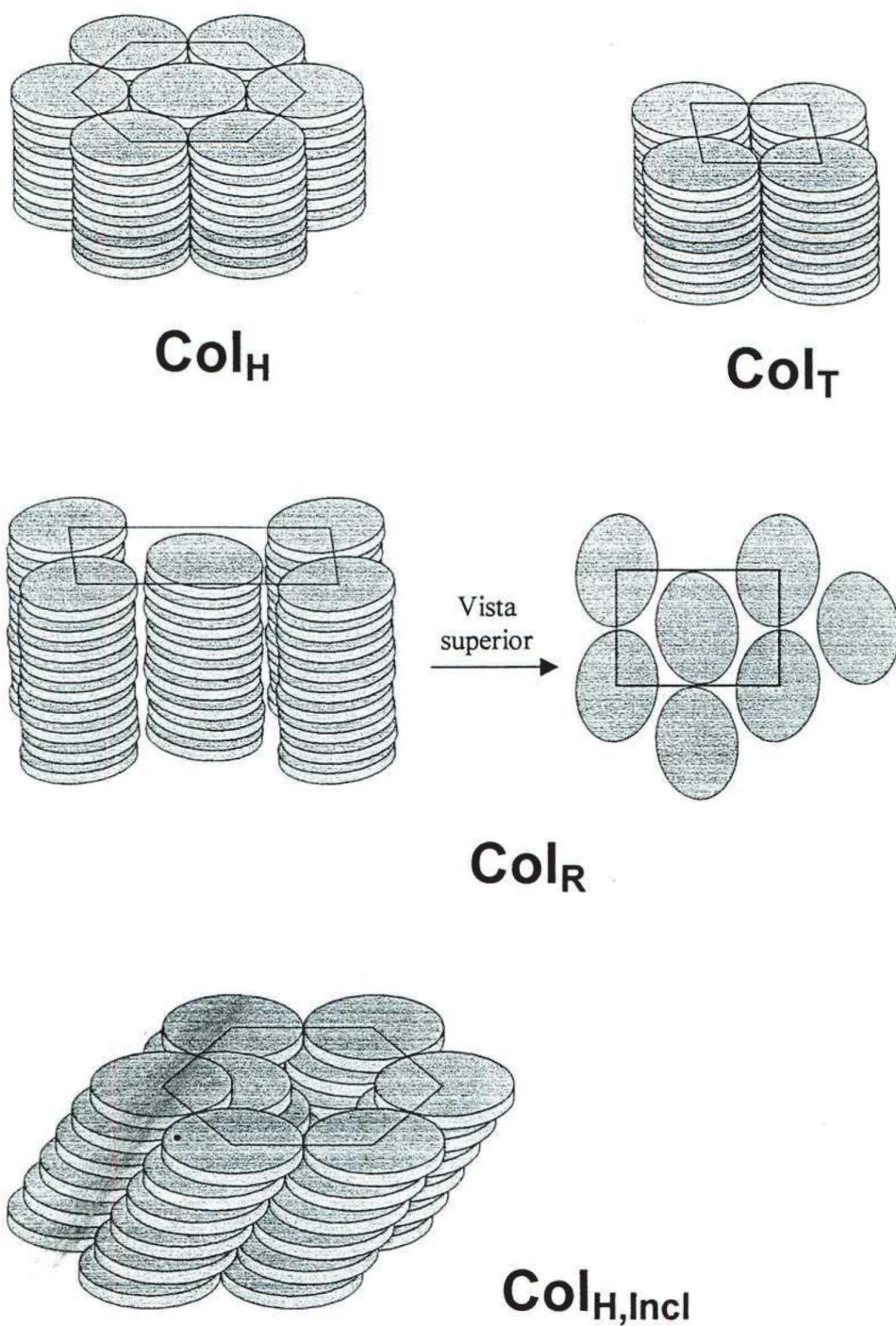


Figura 1.4

1.4 Compuestos liotrópicos

En los compuestos liotrópicos generalmente las moléculas poseen carácter amfifílico; típicamente están constituidas por una cabeza polar y cadenas alifáticas. La cabeza polar puede corresponder a un residuo iónico (catiónico, aniónico o un zwitterión) o a uno o varios grupos con un gran momento dipolar, de modo que sea capaz de acomodarse adecuadamente en presencia de solvente. Uno de los ejemplos más conocidos es el estearato de sodio, que forma una mesofase liotrópica en solución acuosa.

Los cristales líquidos liotrópicos pueden dividirse en dos grupos: uno formado por moléculas discóticas y un segundo grupo formado por moléculas amfifílicas. En los sistemas discóticos, la forma de la molécula influye fuertemente en el orden supramolecular (al igual que en los discóticos termotrópicos). Se han encontrado mesofases discóticas nemática, columnar nemática y hexagonal.

Uno de los ejemplos más ilustrativos de sistemas liotrópicos amfifílicos es la bicapa lipídica de las membranas biológicas. En este sistema se puede definir claramente una interfase de separación entre una zona hidrofílica y una zona hidrofóbica. Estas dos zonas presentes en los cristales líquidos liotrópicos amfifílicos, tienden a autosegregarse en microdominios. En el límite de la segregación de estos dominios, tendríamos dos fases independientes (una hidrofóbica y otra hidrofílica) pero evidentemente esto no es posible ya que ambas partes están unidas por enlaces químicos dentro de la misma molécula. De este modo se logra la microsegregación y la aparición de una superficie de interfase a nivel molecular. Dependiendo de la forma de la molécula en cuestión, y en particular de la dimensión relativa de la cabeza polar respecto de la cola no-polar, la superficie de separación permanecerá plana o bien se curvará en uno u otro sentido en un grado determinado, dando origen a las fases *normales* (en donde la parte polar está expuesta al solvente) e *inversas* (residuo no-polar expuesto al solvente). Así podemos obtener desde una estructura de capas paralelas (orden unidimensional), pasando por una estructura de columnas (orden bidimensional) hasta agregados micelares (orden tridimensional), tal como se ilustra en la Figura 1.5.

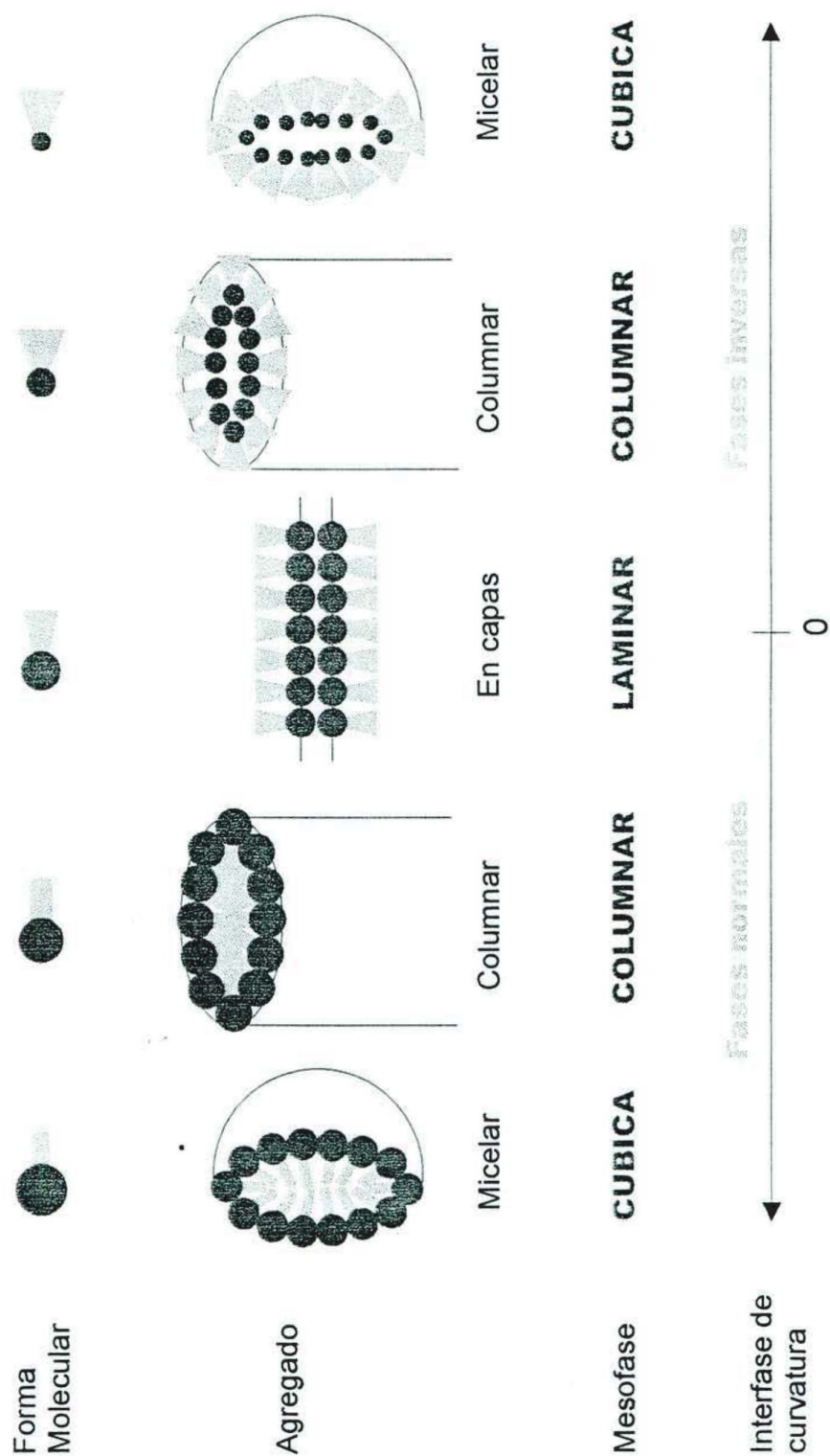


Figura 1.5

Junto con estas tres simetrías básicas se han encontrado mesofases de tipo cúbica a un nivel intermedio de curvatura de la interfase, entre las mesofases laminar y columnar. Esta mesofase lleva el nombre de *cúbica bicontinua* y consiste en una red tridimensional de columnas interconectadas. Desde el punto de vista cristalográfico se han encontrado los siguientes grupos cúbicos: $Pn3m$ y $Pm3n$ (primitivos), $Ia3d$ y $Im3m$ (centrados en el cuerpo), $Fm3m$ y $Fd3m$ (centrados en las caras). A diferencia de la gran cantidad de compuestos liotrópicos que presentan mesofases cúbicas, se conocen relativamente pocos compuestos termotrópicos que presenten mesofases cúbicas, en la mayoría de los casos de estructura bicontinua y de red centrada en el cuerpo.

Cabe mencionar que, aunque con menor frecuencia, también se han encontrado otras mesofases entre la fase laminar y las fases columnares, con simetrías romboédrica, tetragonal y ortorrómbica.

1.5 Metalomesógenos

Llevar el nombre de metalomesógenos los compuestos que contienen metales de transición y presentan alguna fase cristal líquido. Se pueden diferenciar dos tipos de compuestos: iónicos y neutros. En los complejos neutros el metal generalmente se une a un ligando orgánico, dando lugar a un sistema con geometría molecular similar a la de los cristales líquidos orgánicos. Es por ello que suele aludirse al ligando como a la parte promesogénica de la molécula.

En los compuestos iónicos se deben tomar en consideración, tanto la unidad promesogénica como el contraión generalmente no-promesogénico. El grupo promesogénico es el principal responsable del orden molecular observado en la mesofase, mientras que el contraión (no-promesogénico) generalmente es una molécula pequeña y móvil que se ubica en las cercanías de la zona de alta densidad de carga de la unidad promesogénica. Sin embargo en algunos casos (como en los derivados del laurilsulfato) el contraión juega un papel importante en la formación de

la mesofase. Así, el centro metálico puede formar parte de la unidad promesogénica o actuar como contraión.

El creciente interés en el campo de los metalomesógenos está dado por la presencia simultánea del orden cristal líquido y de electrones en orbitales *d*. En este contexto se inscribe el presente trabajo.

Para información más detallada acerca de los conceptos generales sintetizados en el presente capítulo pueden consultarse las siguientes referencias:

- *Handbook of Liquid Crystals*. Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.-W., Vill. V. Wiley-VCH, New York (1998).
- *Liquid Crystals*, Vol. 3: *Topics in Physical Chemistry*. Stegemeyer, H. Guest Ed. Ssteinkopff Darmstadt Springer New York (1994).
- *Liquid Crystals*. Chandrasekhar, S. 2° Edición. Cambridge University Press (1992).
- *Thermotropic Liquid Crystals*. Gray, G.W. Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1987).
- *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*. De Jeu, W.H.. Gray, G. Ed., Gordon & Breach Science Publishers, New York (1980).

Una visión completa acerca del área de los compuestos metalomesógenos puede encontrarse en las siguientes fuentes:

- *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications*. Serrano. J.L. Ed. VHC Publishers, Inc. (1996).
- *Inorganic Materials*. Cap. 8: *Metal-containing Liquid Crystals*. Bruce, D.W. & O'Hare, D. Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1992).
- *Handbook of Liquid Crystals*. Vol. **2B**, Cap. XIV: "*Metal-Containing Liquid Crystals*", pág. 901. Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.-W., Vill. V. Eds. Wiley-VCH, Weinheim, New York (1988).
- Donnio, B.; Bruce, D. *Str. Bonding* **95**, 193 (1999).

CAPITULO 2

OBJETIVOS GENERALES

OBJETIVOS GENERALES

Los metalomesógenos (Cristales Líquidos que contienen átomos metálicos) constituyen un área de investigación de la Química de Materiales que está creciendo a un ritmo considerable (Serrano, 1996, Giroud-Godquin *et al.*, 1991, Giroud-Godquin *et al.*, 1998, Bruce, 1992, Espinet *et al.*, 1992, Donnio & Bruce, 1999). Respecto de los cristales líquidos clásicos, los metalomesógenos presentan ventajas potencialmente interesantes: diversificación de las geometrías moleculares, diversos niveles de interacciones intermoleculares, mayor diversidad de técnicas de estudio estructural aplicables, aparición de propiedades derivadas de la presencia de electrones de la capa *d*. El objetivo central en esta área es obtener materiales con carácter mesogénico, en los que se combinen íntimamente las propiedades estructurales provenientes del carácter cristal líquido con propiedades derivadas de la estructura electrónica de los metales de transición.

Una familia de compuestos que ha merecido especial atención desde este punto de vista es la de los carboxilatos binucleares de metales divalentes, de fórmula general $M_2(O_2CR)_4$ ($M = Cu, Rh, Ru, Cr, Mo$) (Marchon *et al.*, 1992, Marchon *et al.*, 1990, Baxter *et al.*, 1994). Se conoce con detalle la estructura de la fase cristal líquido para los compuestos con ligandos carboxílicos lineales; dicha mesofase es de tipo columnar hexagonal (Col_H), descrita como un arreglo hexagonal de columnas ordenadas constituidas por un carozo central de carácter polar (que conserva la estructura binuclear en linterna conocida para las fases cristalinas de estos compuestos), rodeado de un medio “fluido” formado por las cadenas alifáticas fundidas (Marchon *et al.*, 1992, Marchon *et al.*, 1990, Ibn-Elhaj *et al.*, 1992A, Giroud-Godquin *et al.*, 1986, Giroud-Godquin *et al.*, 1989, Ibn-Elhaj *et al.*, 1992B, Maldivi *et al.*, 1989, Cayton *et al.*, 1990, Bonnet *et al.*, 1994). Una de las principales

conclusiones de estos trabajos, es que para la formación de estas mesofases columnares es requisito la existencia de encadenamientos paralelos (columnas preformadas) en la fase cristalina; la mesofase columnar se originaría por fusión de las cadenas laterales, con muy ligera modificación de las interacciones interdiméricas.

De todos estos compuestos, los derivados de rutenio muestran características particularmente interesantes: presentan dos estados redox accesibles (II,II) y (II,III), ambos con la misma estructura en linterna, con una unión metal-metal de orden elevado y un estado fundamental paramagnético (Aquino, 1998). En el caso de los compuestos de valencia mixta (estado de oxidación II,III), de fórmula general $Ru_2(O_2CR)_4X$, (RCO_2^- : carboxilatos ecuatoriales, X^- : anión axial) y de estructura polimérica anión-centro binuclear-anión..., la naturaleza del anión influye en las propiedades fisicoquímicas del compuesto (Aquino, 1998).

Una manifestación de esta influencia es la formación de mesofases columnares hexagonales (por encima de los 150 °C) para los compuestos en que tanto RCO_2^- como X^- son carboxilatos alifáticos de cadena larga (pentacarboxilatos), y la ausencia de carácter mesomorfo en los compuestos en que RCO_2^- es un carboxilato alifático de cadena larga y X^- es cloruro (Cukiernik *et al.*, 1991, Cukiernik, 1993). La ausencia de mesomorfismo fue interpretada sobre la base de la estructura cristalina de algunos de estos compuestos: el espacio vacío creado entre los dímeros por el anión cloruro (zonas sombreadas en verde en la Figura 2.1) es llenado por cadenas alifáticas pertenecientes a otro encadenamiento polimérico, originando así una estructura de encadenamientos perpendiculares, y no paralelos, como se requeriría para la formación de mesofases columnares (Cukiernik, 1993). En el caso de los

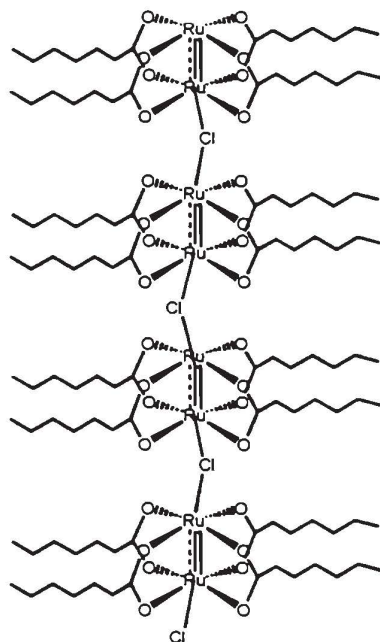


Figura 2.1

pentacarboxilatos, la cadena alifática del anión axial cumple el rol de llenar ese espacio entre los cationes complejos, promoviendo la aparición de encadenamientos paralelos entre sí. Resultaba entonces claro que para obtener materiales mesogénicos basados en este tipo de compuestos (y, en la medida de lo posible, disminuir las temperaturas de transición, pensando en eventuales aplicaciones), se hacía necesario *llenar el espacio intermolecular*.

El objetivo principal de este trabajo, entonces, apuntó a mejorar las propiedades mesomorfas (disminuir la temperatura de transición, aumentar la fluidez) de los **carboxilatos binucleares de rutenio de valencia mixta**, haciendo uso del principio de llenado eficiente del espacio.

Con tal propósito se plantearon diferentes alternativas, combinando la utilización de ligandos axiales de cadenas alifáticas largas y/o ligandos ecuatoriales voluminosos, conteniendo un número variado de cadenas alifáticas. Se planeó la síntesis de tres series de compuestos con las siguientes características:

- I. Compuestos con ligandos carboxílicos lineales y ligando axial de cadena larga.
- II. Compuestos con ligandos carboxílicos aromáticos voluminosos y ligando axial de cadena larga.
- III. Compuestos con ligandos carboxílicos aromáticos muy voluminosos y ligando axial pequeño.

Dentro de la categoría I se estudiaron compuestos de fórmula general: $Ru_2(O_2C-C_nH_{2n+1})_4(O_3SOC_{12}H_{25})$, donde el ligando axial es el anión dodecilsulfato de cadena lineal, que puede actuar como ligando bidentado. En el presente caso cada molécula cuenta con 5 cadenas alifáticas, no todas necesariamente de la misma longitud.

La introducción de ligandos voluminosos para las categorías II y III se realizó mediante la síntesis de ácidos benzoicos sustituidos con 2 ó 3 cadenas O-alquílicas.

Las bases conjugadas de estos ácidos actúan como ligandos ecuatoriales carboxílicos en los compuestos en cuestión. En la categoría II se utilizaron benzoatos sustituidos con dos cadenas O-alquilo y el ligando axial aniónico dodecilsulfato, para dar lugar a la serie de compuestos de fórmula general: $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2)_4(\text{O}_3\text{SOC}_{12}\text{H}_{25})$. En la presente serie, cada molécula cuenta con 9 cadenas alifáticas para llenar el espacio intermolecular.

La categoría III presenta ligandos ecuatoriales aún más voluminosos, donde el benzoato se encuentra sustituido con tres cadenas O-alquílicas pero utilizando cloruro como ligando axial. Esta familia de compuestos lleva la fórmula general: $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3)_4\text{Cl}$, y cada molécula cuenta con un total de 12 cadenas alifáticas para ocupar el espacio entre moléculas producido por el pequeño ligando axial.

Utilizando algunos de los ligandos sintetizados para la preparación de los compuestos de rutenio, se intentó sintetizar los correspondientes **complejos binucleares de cobre (II)**, con el objeto de profundizar en la relación entre la estructura de la mesofase y la forma molecular. Para ello, se prepararon compuestos de cobre con carboxilatos ecuatoriales muy voluminosos, de fórmula general $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3)_4$.

El trabajo de investigación se llevó a cabo en tres etapas. En una primera etapa se procedió a la síntesis y caracterización de los compuestos de rutenio señalados en cada una de las tres categorías y de los compuestos de cobre.

El estudio de sus propiedades CL se realizó en dos etapas: en primer lugar, se determinaron los parámetros termodinámicos (temperaturas y entalpías de transición y estabilidad de la mesofase), por las técnicas de microscopía óptica con luz polarizada (MOLP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); la caracterización estructural se realizó en segundo término por estudios de difracción de rayos X (DRX) a temperatura variable.

Las propiedades relacionadas con la presencia de electrones d , y las interacciones entre los dímeros se estudiaron por mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente y a baja temperatura. Adicionalmente se utilizaron Espectroscopía Infrarroja, Raman, Magnetismo Molecular y EXAFS, como sondas locales para el estudio del comportamiento del centro metálico durante las transiciones de fase.

CAPITULO 3

EXPERIMENTAL

3A. SÍNTESIS de los COMPUESTOS

3.1 Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$

La síntesis se realizó a partir de los correspondientes cloro compuestos ($\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1})_4\text{Cl}$, notados: $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{Cl}$) por una reacción de desplazamiento¹. El cloruro precipita por agregado de dodecilsulfato de plata (abreviado AgDOS) en un solvente adecuado. Se filtra el precipitado de AgCl y luego se obtiene el complejo producto de las aguas madres. Los resultados del análisis elemental de todos los compuestos obtenidos se presentan en la Tabla 3.1 (pág. 38).

$\text{Ru}_2(\text{C4})_4\text{DOS}$: El compuesto se sintetiza por agregado, gota a gota, de una solución de 163 mg de AgDOS en etanol, a 250 mg de $\text{Ru}_2(\text{C4})_4\text{Cl}$ en etanol², con agitación y al abrigo de la luz. El fino precipitado de AgCl se filtra sobre membrana de poliamida obteniendo una solución amarronada y límpida. Se extrae el solvente por evaporación a presión reducida y se agrega éter etílico para filtrar el exceso de AgDOS. Las aguas madres se llevan a seco y se toma el sólido con heptano. Se filtra y seca el compuesto obteniendo 324 mg de producto (rendimiento: 93%).

$\text{Ru}_2(\text{C8})_4\text{DOS}$, $\text{Ru}_2(\text{C9})_4\text{DOS}$ y $\text{Ru}_2(\text{C16})_4\text{DOS}$: El proceso de síntesis es similar al utilizado para obtener el $\text{Ru}_2(\text{C4})_4\text{DOS}$, si bien es necesario dejar unos días para que precipite el cloruro³. Se utiliza diclorometano en lugar de éter etílico y ciclohexanona, acetato de etilo o heptano respectivamente para filtrar el producto.

¹ Cukiernik, Ibn-Elhaj *et al.*, 1998.

² **Síntesis de $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$** (abreviado: $\text{Ru}_2(\text{C4})_4\text{Cl}$ ó $\text{Ru}_2(\text{But})_4\text{Cl}$): Una mezcla de 0,5 g de $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}$ y 30 ml de ácido butírico se lleva a reflujo por 30 minutos. Una vez que la mezcla llega a temperatura ambiente, el producto precipita. El sólido color violeta se filtra y se lava con heptano y éter de petróleo (rendimiento: 93%).

Síntesis de $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}$: Una mezcla de 2 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2 g de LiCl, 65 ml de ácido acético y 14 ml de anhídrido acético se coloca a reflujo con agitación sobre una suave corriente de oxígeno. Luego de 24 horas de reacción la mezcla se lleva a temperatura ambiente. El complejo precipita y se separa por filtración. Se lava con éter etílico y se seca bajo vacío obteniendo un sólido color ladrillo (rendimiento: 75%).

³ Si bien los compuestos $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{Cl}$ están completamente disociados en metanol, sólo están parcialmente disociados en etanol (Drago *et al.*, 1984).

Compuesto:	n = 8	n = 9	n = 16
Masa de $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{Cl}$ utilizada	250 mg	250 mg	220 mg
Masa de AgDOS utilizada	163 mg	135 mg	65 mg
Rendimiento	68%	73%	81%

$\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{DOS}$: Se utiliza la misma técnica que en los casos anteriores pero la reacción se lleva a cabo en caliente. La purificación es bastante más complicada ya que precipitan conjuntamente los productos de reacción: AgCl como un polvo formado por pequeñas partículas y el producto deseado como un sólido en forma de agregados de mayor tamaño, ambos insolubles en los mismos solventes. Se separa mecánicamente el sólido de mayor tamaño, lavándolo a su vez con etanol fresco para eliminar el fino precipitado de AgCl que queda suspendido en el solvente de lavado.

Masa de $\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{Cl}$ utilizada: 100 mg

Masa de AgDOS utilizada: 50 mg

3.2 Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$

La síntesis de los cloro compuestos $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{Cl}$ se realiza por sustitución de ligandos en un complejo de cadena lineal: $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ ⁴. La síntesis de los correspondientes ácidos 3,4-dialquinoxibenzóicos utilizados como ligandos se detalla en la sección 3.5. El producto final $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$ se obtiene por una reacción de desplazamiento del cloruro que precipita por agregado de dodecilsulfato de plata.

$\text{Ru}_2(\text{B2OC12})_4\text{DOS}$: La síntesis se lleva a cabo en etanol degaseado a reflujo, a partir de 200 mg de $\text{Ru}_2(\text{B2OC12})_4\text{Cl}$, agregando gota a gota 58 mg de AgDOS en etanol. Se filtra en caliente el precipitado fino de AgCl. Las aguas madres se llevan a

⁴ El método de obtención de los clorocompuestos $\text{Ru}_2(\text{B2OC12})_4\text{Cl}$ y $\text{Ru}_2(\text{B2OC16})_4\text{Cl}$ se detalla en: Cukiernik, Ibn-Elhaj *et al.*, 1998.

seco y se redissuelve el producto en éter etílico para filtrar el exceso de AgDOS. Se llevan a seco nuevamente las aguas madres y se toma el producto sólido con acetona.

Ru₂(B₂OC₁₆)₄DOS: La síntesis se lleva a cabo en etanol degaseado. Se agrega gota a gota una solución etanólica de 23 mg de AgDOS a una solución de 60 mg de Ru₂(B₂OC₁₆)₄Cl en etanol. Se mantiene con agitación por 4 días luego de lo cual se filtra el AgCl. Se lleva a seco en rotavapor y precipita un sólido marrón claro que se filtra, se lava con pequeñas porciones de etanol y se seca (rendimiento: 65%).

3.3 Compuestos de la serie Ru₂(B₃OC_n)₄Cl

La síntesis se realiza por sustitución de ligandos al complejo Ru₂(O₂C(CH₂)₂CH₃)₄Cl (abreviado: Ru₂(But)₄Cl³).

Ru₂(B₃OC₆)₄Cl: Se adicionan 49,6 mg de Ru₂(But)₄Cl a una solución de 350 mg de ácido 3,4,5-tri(hexiloxi)benzóico en 50 ml de etanol. La mezcla se deja reaccionar durante varios días luego de lo cual se lleva a seco evaporando a presión reducida. Se disuelve el crudo en cloroformo y se agrega el mismo volumen de metanol; se deja evaporar el cloroformo de modo que precipita el producto deseado. Se filtra un precipitado pastoso.

Ru₂(B₃OC₈)₄Cl: 50 mg de Ru₂(But)₄Cl se adicionan gota a gota a una solución de 350 mg de ácido 3,4,5-tri(octiloxi)benzóico en 50 ml de etanol a temperatura ambiente. Luego de algunas horas precipita un producto pastoso que se filtra y seca.

Ru₂(B₃OC₁₀)₄Cl: Se agregan 71,2 mg de Ru₂(But)₄Cl a una solución de 340 mg de ácido 3,4,5-tri(deciloxi)benzóico en aproximadamente 30 ml de etanol a ebullición. Luego de media hora de reacción se deja la mezcla a temperatura ambiente por unas horas de modo que precipita un sólido marrón rojizo de aspecto pastoso. El sólido se filtra y se recrystaliza de acetona.

Ru₂(B₃OC₁₂)₄Cl: La síntesis se realizó por adición de 50,1 mg de Ru₂(But)₄Cl a una solución de 425 mg de ácido 3,4,5-tri(dodeciloxi)benzóico en aproximadamente

30 ml de etanol caliente. El sólido pastoso obtenido luego de la reacción se filtra a temperatura ambiente y se lava con etanol.

Ru₂(B3OC14)₄Cl: El procedimiento es similar al utilizado para el homólogo de n=12 a partir de 51,9 mg de Ru₂(But)₄Cl y 480 mg del ácido correspondiente.

Ru₂(B3OC16)₄Cl: El producto se obtiene por agregado de 50,0 mg de Ru₂(But)₄Cl a una solución de 380 mg de ácido 3,4,5-tri(hexadeciloxi)benzóico en aproximadamente 50 ml de acetona a ebullición. Luego de dos horas de reacción se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente de modo que precipita el sólido rojizo. El sólido obtenido se filtra y se redissuelve en éter etílico para luego filtrar el ácido en exceso. La solución se lleva a seco por destilación bajo vacío, tomando el sólido con acetona para filtrarlo.

Ru₂(B3OC18)₄Cl: Se agregan 25,0 mg de Ru₂(But)₄Cl a una solución de 300 mg de ácido 3,4,5-tri(octadeciloxi)benzóico en aproximadamente 50 ml de acetona a ebullición y se deja reaccionar durante 4 horas. A temperatura ambiente, se filtra el sólido marrón rojizo y se recrystaliza de diclorometano y de éter etílico.

3.4 Compuestos de la serie Cu₂(B3OCn)₄

La síntesis se realiza por sustitución de ligandos en el complejo precursor: Cu₂(O₂CCH₃)₄·2H₂O (abreviado: Cu₂(Ac)₄); la reacción procede con alta eficiencia, obteniendo rendimientos en el rango 90-100%. La síntesis de los correspondientes ácidos 3,4,5-tri(alquiloxi)benzóicos, utilizados como ligandos, se detalla en la sección 3.5.

Cu₂(B3OC6)₄: Se adicionan 32,4 mg de Cu₂(Ac)₄ a una solución de 85 mg de ácido 3,4,5-tri(hexiloxi)benzóico en unos 30 ml de etanol. Luego de unos minutos aparece un sólido celeste. La mezcla se calienta de modo de disolver el producto y se deja enfriar lentamente para recuperar un precipitado de forma acicular luego de tres días. Se filtra y seca el sólido bajo vacío.

Cu₂(B3OC8)₄: Una solución de 46,1 mg de Cu₂(Ac)₄ en etanol se agrega gota a gota sobre una solución de 300 mg de ácido 3,4,5-tri(octiloxi)benzóico en 50 ml de etanol. El precipitado color turquesa aparece instantáneamente. Se filtra el sólido y se seca en estufa de vacío a 40 °C.

Cu₂(B3OC10)₄: La reacción se produce por agregado de 33,7 mg de Cu₂(Ac)₄ a una solución de 330 mg de ácido 3,4,5-tri(deciloxi)benzóico en aproximadamente 50 ml de etanol tibio. Inmediatamente aparece un precipitado celeste. Se mantiene el calentamiento y la agitación por una hora más; se filtra el sólido. Se purifica disolviendo en heptano para filtrar el acetato de cobre que pudo haber quedado sin reaccionar; se llevan a seco las aguas madres y se toma el sólido con etanol para filtrar.

Cu₂(B3OC12)₄: 22,3 mg de Cu₂(Ac)₄ se adicionan gota a gota a una solución de 330 mg de ácido 3,4,5-tri(dodeciloxi)benzóico en aproximadamente 50 ml de etanol caliente. El sólido verdoso obtenido se purifica disolviéndolo en diclorometano y filtrando el exceso de ácido. Las aguas madres se llevan a seco y se toma luego el sólido con etanol fresco.

Cu₂(B3OC14)₄: Se agregan 20,0 mg de Cu₂(Ac)₄ a una solución de 480 mg de ácido 3,4,5-tri(tetradeciloxi)benzóico en unos 50 ml de etanol tibio. Luego de unos minutos aparece el producto celeste. Se mantiene la agitación por una hora más; el sólido obtenido se filtra y se lava exhaustivamente con etanol caliente.

Cu₂(B3OC15)₄: Se agrega lentamente 80 mg de Cu₂(Ac)₄ disueltos en etanol a una solución de 800 mg de ácido 3,4,5-tri(pentadeciloxi)benzóico en 100 ml de etanol caliente. El producto precipita inmediatamente pero se mantiene en caliente con agitación por 20 minutos más. El sólido turquesa obtenido se filtra en tibio y se lava.

Cu₂(B3OC16)₄: El producto se obtiene por agregado de 27,3 mg de Cu₂(Ac)₄ a una solución de 300 mg de ácido 3,4,5-tri(hexadeciloxi)benzóico en 50 ml de etanol caliente. Luego de unos minutos se observa la precipitación de un sólido turquesa. Se filtra el sólido obtenido y se recrystaliza dos veces de éter etílico.

Cu₂(B3OC18)₄: Se agrega 31,6 mg de Cu₂(Ac)₄ disueltos en etanol a una solución de 200 mg de ácido 3,4,5-tri(octadeciloxi)benzóico en unos 100 ml de acetona a

ebullición. Luego de dos horas de reacción se deja enfriar para filtrar un sólido celeste que se recrystaliza de éter etílico-cloroformo (1:4).

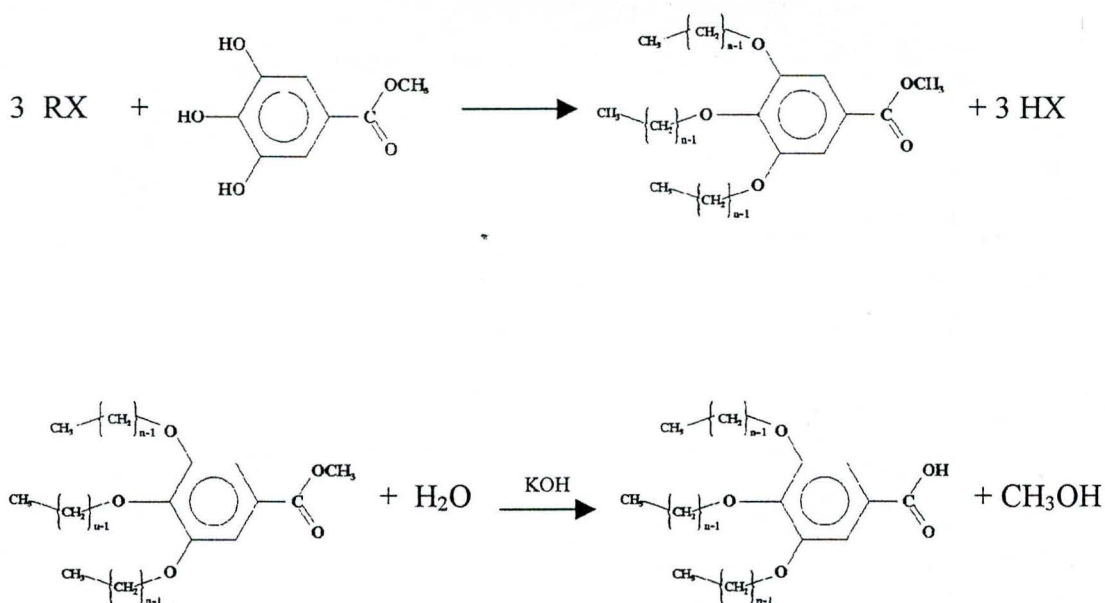
$\text{Cu}_2(\text{B3OC20})_4$: 31,6 mg de $\text{Cu}_2(\text{Ac})_4$ se agregan lentamente a una solución de 200 mg de ácido 3,4,5-tri(eicosailoxi)benzóico en etanol a reflujo. El producto aparece inmediatamente como un sólido celeste; se deja reaccionar durante una hora. Una vez a temperatura ambiente, se filtra el sólido obtenido y se recrystaliza dos veces de cloroformo.

Compuesto	%C Obs. (%C Calc.)	%H Obs. (%H Calc.)	%S Obs. (%S Calc.)
$\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$			
n=4	40,33 (41,22)	6,79 (6,55)	4,89 (3,93)
8	50,38 (50,80)	8,15 (8,24)	3,90 (3,09)
9	52,12 (52,58)	8,49 (8,55)	2,78 (2,92)
16	61,09 (61,30)	10,12 (10,09)	2,22 (2,15)
18	62,90 (63,00)	10,50 (10,39)	2,07 (2,00)
$\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$			
n=12	65,62 (67,32)	9,27 (9,84)	1,28 (1,32)
16	69,44 (70,18)	10,64 (10,55)	0,95 (1,12)
$\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$			
n=6	62,00 (62,43)	8,52 (8,59)	
8	65,88 (65,88)	9,61 (9,45)	
10	67,18 (68,44)	9,82 (10,09)	
12	69,32 (70,41)	10,57 (10,58)	
14	70,25 (71,98)	10,71 (10,97)	
16	72,85 (73,25)	11,50 (11,29)	
18	73,80 (74,31)	11,55 (11,55)	-
Compuesto	%C Obs. (%C Calc.)	%H Obs. (%H Calc.)	%Cu Obs. (%Cu Calc.)
$\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$			
n=6	66,09 (66,23)	9,18 (9,12)	
8	68,77 (69,27)	10,02 (9,94)	-
10	70,72 (71,48)	10,96 (10,54)	5,5 (5,1)
12	72,58 (73,17)	11,00 (11,00)	-
14	74,63 (74,50)	11,48 (11,36)	
15	75,39 (75,06)	11,38 (11,51)	-
16	75,24 (75,57)	11,90 (11,65)	3,1 (3,6)
18	76,17 (76,45)	12,16 (11,89)	2,8 (3,3)
20	76,89 (77,19)	11,83 (12,09)	-

Tabla 3.1. Resultados del análisis elemental para los compuestos estudiados. Obs.: valores observados, Calc.: valores calculados

3.5 Síntesis de ligandos

B3OCnH y B2OCnH: Los ácidos 3,4,5-tri(alquiloxi)benzóicos se sintetizaron en dos etapas: a partir del galato de metilo (3,4,5-hidroxibenzoato de metilo) y el bromuro o cloruro de alquilo correspondiente se sintetiza 3,4,5-tri(alquiloxi)benzoato de metilo (notado: B3OCnMe); este producto se saponifica en una segunda etapa. Los ácidos 3,4-dialquiloxybenzóicos se sintetizaron de forma análoga.



Primera etapa: Obtención de los ésteres metílicos de cadena larga

Se adicionan 24 mmol del correspondiente haluro de alquilo a una mezcla de 8 mmol de galato de metilo (1,47 g) y 6,5 g de carbonato de potasio en 30 ml de dimetilformamida a 80 °C aproximadamente; se burbujea suavemente nitrógeno gaseoso en la mezcla de reacción. Después de 8 horas de reacción se deja enfriar el

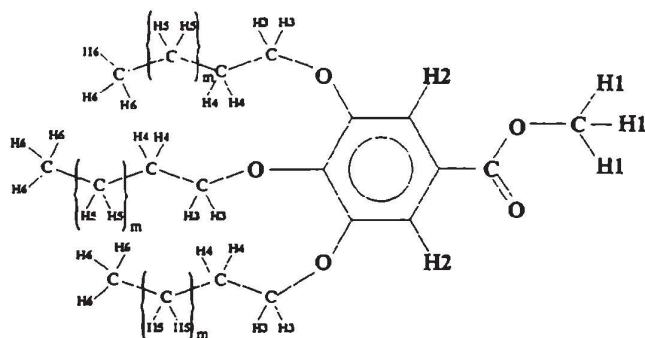
crudo. Se agregan 200 ml de agua destilada y se extrae el producto con cloruro de metileno. Se seca la fase orgánica y se evapora el solvente bajo vacío obteniendo un líquido incoloro en los compuestos de cadenas cortas (B3OC6Me, B3OC8Me y B3OC10Me) y un sólido blanquecino para los compuestos de cadenas largas (B2OC12Me, B2OC16Me, B3OC12Me, B3OC14Me, B3OC15Me, B3OC16Me, B3OC18Me y B3OC20Me).

Esta técnica se optimizó utilizando 2-butanona como solvente de reacción, lo cual facilita el proceso posterior de extracción. En este caso la reacción se lleva a cabo a reflujo durante 24 hs. Esta técnica se utilizó para la obtención de los compuestos B3OC6Me, B3OC10Me y B3OC15Me.

El producto obtenido se purifica por cromatografía en columna de sílica gel en heptano, eluyendo con un gradiente de concentraciones de la mezcla heptano-éter etílico. La siembra se realiza en heptano en la mayoría de los casos si bien en los homólogos de cadenas más largas es necesario agregar un pequeño porcentaje de éter etílico. En la cromatografía se obtienen generalmente tres fracciones: una que corre con el frente de solvente y en general se debe a productos de descomposición del haluro de alquilo, una segunda fracción corresponde al producto deseado y una tercera fracción corresponde a subproductos parcialmente sustituidos (mono(alquiloxi)di(hidroxi)benzoatos y di(alquiloxi)hidroxibenzoatos de metilo) lo cual se pudo verificar por estudios de espectroscopía infrarroja y ^1H -RMN.

Caracterización por espectroscopía Infrarrojo: Las señales más significativas para la caracterización de esta familia de compuestos son: 1.720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1.120 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-OCH}_3}$), 1.219 cm^{-1} por la presencia de los grupos éter, 1.589 y 1.503 cm^{-1} debidas a deformaciones del anillo aromático y aquellas correspondientes a los grupos metilo y metileno de las cadenas laterales, 2.956 ($\nu_{\text{CH}_3,\text{as}}$), 2.922 ($\nu_{\text{CH}_2,\text{as}}$), 2.852 ($\nu_{\text{CH}_2,\text{s}}$), 1.467 ($\delta_{\text{CH}_3,\text{as}}$ y $\delta_{\text{CH}_2,\text{as}}$), y 1.384 cm^{-1} ($\delta_{\text{CH}_3,\text{s}}$).

¹H-RMN:



Asignación señal	n = 16, 18		
	δ_{obs}	δ_{est}^5	multiplicidad ⁶
H1	3,90	3,88	s
H2	7,26	6,98	d
H3	4,02	≈3,92	dt
H4	1,80	1,70	m
H5	1,27	1,25-1,33	m
H6	0,89	0,86-0,91	t

Segunda etapa: Transformación del éster en el ácido correspondiente

La segunda etapa para la obtención del ligando consiste en la saponificación del éster. Esta reacción se lleva a cabo por agregado de 3,5 g de hidróxido de potasio al éster purificado, en 40 ml de etanol a reflujo durante 4 horas. Una vez concluida la reacción se deja enfriar y se agregan unos 30 ml de agua. Se neutraliza esta solución con ácido clorhídrico diluido. En los homólogos de cadena larga, el ácido 3,4,5-tri(alkiloxi)benzoico precipita y se filtra; el sólido blanco obtenido se recrystaliza dos veces de heptano y dos veces de etanol. En los homólogos de cadena más corta es necesario hacer una extracción de la fase acuosa acidificada, con cloruro de metileno; la fase orgánica se seca y se evapora el solvente; se recrystaliza de

⁵ Los corrimientos estimados han sido calculados en base a valores de tablas usuales.

⁶ s = singulete, d = doblete, t = triplete, m = múltiplete, dt = doble triplete.

heptano y de una mezcla etanol-agua. La caracterización del producto final se llevó a cabo por espectroscopía infrarroja, ^1H -RMN y análisis elemental (Tabla 3.3). Los valores de punto de fusión que caracterizan estos ligandos orgánicos ha sido determinado por DSC (Tabla 3.2).

Compuesto	P. F.	ΔH (kJ/mol)
B2OC12H	158	ND
B2OC16H	44	177
B3OC1H	172	34
B3OC2H	111	29
B3OC6H	39	28
B3OC8H	56	55
B3OC10H	53	63
B3OC12H	56	75
B3OC14H	70	93
B3OC15H	76	102
B3OC16H	78	114
B3OC18H	85	135
B3OC20H	91	143

Tabla 3.2. Temperatura de fusión (en $^{\circ}\text{C}$) y entalpía de fusión (en kJ/mol) para los ligandos de las series B2OCnH y B3OCnH. ND: no determinada.

Caracterización por espectroscopía Infrarrojo: Las señales más significativas halladas en esta familia de compuestos son: 1.685 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1.124 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-OH}}$), 1.386 cm^{-1} (δ_{CH_3} , $\delta_{\text{C-OH}}$), 1.229 cm^{-1} por la presencia de los grupos éter, 1.588 y 1.505 cm^{-1} debidas a deformaciones del anillo aromático, 3.080 cm^{-1} asignada al estiramiento C-H en el anillo aromático, las señales a 2.644 , 2.593 y 2.530 cm^{-1} (sobretonos del $\nu_{\text{O-H}}$ y bandas de combinación) y aquéllas correspondientes a los grupos metilo y metileno de las cadenas laterales, 2.954 ($\nu_{\text{CH}_3,\text{as}}$), 2.920 ($\nu_{\text{CH}_2,\text{as}}$), 2.850 ($\nu_{\text{CH}_2,\text{s}}$) y 1.468 ($\delta_{\text{CH}_3,\text{as}}$ y $\delta_{\text{CH}_2,\text{as}}$). La ausencia de la banda a 1.720 cm^{-1} fue utilizada como evidencia de la ausencia de restos del éster de partida.

SOLUBILIDAD

Solventes Ensayados:	Metanol	Etanol	Acetato de etilo	Acetona	Eter	Diclorometano	Cloroformo	Heptano
Ligandos								
B2OC16	±, [φ]	±, φ	±, φ	±, φ				
B3OC1	*, φ							
B3OC6	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ
B3OC8	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ		*, φ
B3OC10	±, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ	*, φ		*, φ
B3OC12	±, φ	±, φ	*, φ	±, φ	*, φ	*, φ	*, φ	[*], φ
B3OC14	±, φ	±, φ	*, φ	±, φ	*, φ	*, φ	*, φ	±, φ
B3OC15		±, φ		±, φ	*, φ	*, φ	*, φ	±, φ
B3OC16	±, φ	±, φ	[*], φ	±, φ	*, φ	*, φ	*, φ	±, φ
B3OC18		±, φ	±, φ	±, φ	*, φ	*, φ	*, φ	±, φ
B3OC20	-	±, φ	±, φ	±, φ	±, φ	[*], φ	[*], φ	±, φ
Complejos de rutenio								
Ru ₂ (C4) ₄ DOS		*, φ		*, φ	*, φ			±
Ru ₂ (C8) ₄ DOS		*, φ				*, φ		±
Ru ₂ (C9) ₄ DOS		*, φ		±		*, φ		
Ru ₂ (C16) ₄ DOS		*, φ	±			*, φ		
Ru ₂ (C18) ₄ DOS		φ			±	±	±	
Ru ₂ (B2OC12) ₄ DOS	±	±, φ		±	*, φ			
Ru ₂ (B2OC16) ₄ DOS		±, φ		±	*, φ			
Ru ₂ (B3OC6) ₄ Cl		*, φ			*, φ		*, φ	
Ru ₂ (B3OC8) ₄ Cl		±, φ					*, φ	*, φ
Ru ₂ (B3OC10) ₄ Cl	-	*, φ	±, φ		*, φ			*, φ
Ru ₂ (B3OC12) ₄ Cl	-	-	±, φ	-	*, φ	*, φ		*, φ
Ru ₂ (B3OC14) ₄ Cl		±			*, φ			
Ru ₂ (B3OC16) ₄ Cl		±						
Ru ₂ (B3OC18) ₄ Cl								

Solventes Ensayados:	Metanol	Etanol	Acetato de etilo	Acetona	Eter	Diclorometano	Cloroformo	Heptano
Complejos de cobre								
$\text{Cu}_2(\text{B3OC6})_4$		‡,ϕ						
$\text{Cu}_2(\text{B3OC8})_4$		‡,ϕ						
$\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$		-			*,ϕ			*,ϕ
$\text{Cu}_2(\text{B3OC12})_4$	-	-	[*],ϕ	-	*,ϕ	*,ϕ	*,ϕ	*,ϕ
$\text{Cu}_2(\text{B3OC14})_4$	-	-	[*],ϕ	-	*,ϕ	*,ϕ		*,ϕ
$\text{Cu}_2(\text{B3OC15})_4$								
$\text{Cu}_2(\text{B3OC16})_4$					‡,ϕ		*,ϕ	
$\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$				‡,ϕ	‡,ϕ		*,ϕ	
$\text{Cu}_2(\text{B3OC20})_4$	-	-					*,ϕ	

‡ = Insoluble en frío

[*] = Parcialmente soluble en frío

* = Soluble en frío

[ϕ] = Parcialmente soluble en caliente

ϕ = Soluble en caliente

- = Insoluble en frío y en caliente

3B. DESCRIPCIÓN DE LAS

TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS

3.6 ANALISIS ELEMENTAL

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y azufre se realizó en un equipo microanalizador elemental EA1180 de Carlo Erba Instruments. Para ello se dispone de una pequeña cantidad de muestra (1-5 mg) que se introduce en una cápsula de estaño. Dicha cápsula entra en el tubo reactor a 1.000-1.100 °C, donde la muestra es transformada totalmente en CO₂, H₂O, SO₂ y óxidos metálicos. Los gases producto son luego introducidos en una columna cromatográfica a 60 °C para ingresar finalmente al detector de conductividad térmica. La proporción de cada elemento se determina por interpolación a partir de una curva de calibración realizada con una sustancia patrón que, dependiendo el ensayo, se trató de imidazol, ciclohexanona-2,4-dinitrofenilhidrazona, 2,5-bis-(5-terbutil-benzoxazol-2-yl)tiofeno, acetanilida, ácido benzoico, fosfato de 5-cloro-4-hidroxi-3-metoxi-bencilisotiourea, atropina o sulfanilamida.

La determinación del contenido de cobre se realizó por técnicas de absorción atómica.

3.7 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

El análisis de las muestras por ¹H-RMN se realizó en solución de solventes deuterados. Las medidas se tomaron en un equipo Bruker AC200 de 200 MHz, utilizando el pico del solvente como patrón de referencia interna.

3.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJO

Los estudios espectroscópicos se realizaron en un equipo FTIR Nicolet 510P. La muestra se muele con KBr sólido y se arma una pastilla por prensado de la mezcla sólida. Cada interferograma es el resultado de 32 barridos. El interferograma es procesado mediante Transformada de Fourier para obtener los espectros en el rango $2.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Para la asignación de las señales se utilizó bibliografía convencional (Lin-Vien, 1991; Nakamoto, 1986).

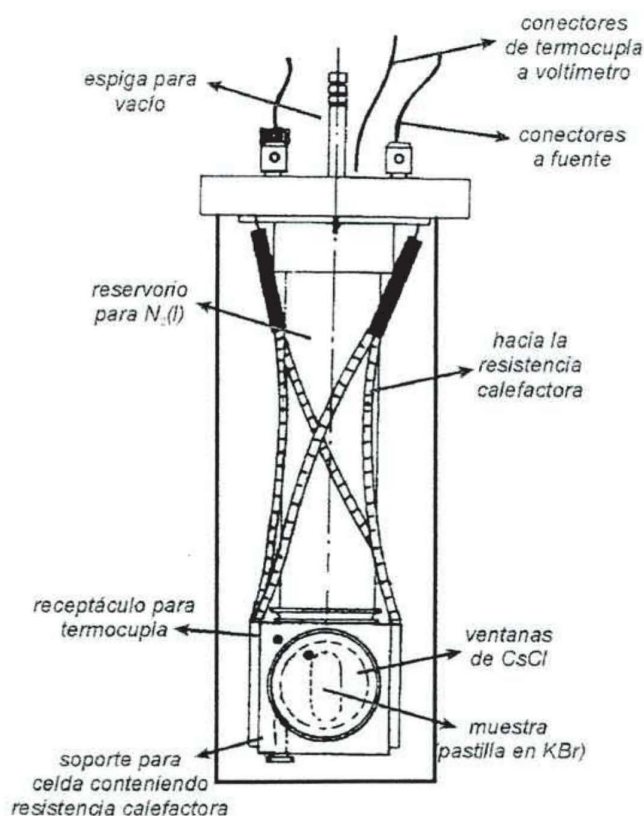


Figura 3.2. Esquema de la celda termostatzada para espectroscopia en infrarrojo.

Los espectros a temperatura variable se tomaron utilizando una celda de control de temperatura. Para las medidas a temperaturas por sobre la ambiente se termostató la celda a través de una resistencia calefactora mientras que para las medidas a baja temperatura se refrigeró la celda con nitrógeno líquido (ver Figura 3.2.). La medición de la temperatura de la celda se llevó a cabo mediante una termocupla inserta en el bloque metálico que soporta la muestra. El producto es molido con KBr y prensado para formar una pastilla que se inserta entre dos ventanas de CsCl.

3.9 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros Raman se tomaron durante una estadía en el LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, CNRS, Paris), con un equipo de microRaman Dilor XY equipado con detector CCD Wright (refrigerado con nitrógeno líquido) y provisto de un dispositivo de calentamiento. La fuente de radiación láser se sintonizó en 487,99 nm.

Para los compuestos conteniendo rutenio se trabajó en condiciones de resonancia. Se realizaron dos tipos de experimentos: en macroescala y en microescala. Los experimentos en macroescala consisten en irradiar la muestra ubicada en un soporte metálico inserto dentro de un horno termostatzado. Los experimentos en microescala se realizaron a temperatura ambiente y consisten en colocar la muestra en un portaobjetos montado sobre el microscopio (aumento: 100x) y focalizar una superficie de $1\text{ }\mu\text{m}^2$ de muestra, moviendo la zona de irradiación progresivamente. Con esta técnica se evitan problemas de sobrecalentamiento local en la muestra, producido por el haz de luz láser (hecho que impidió en una primera instancia obtener espectros en macroescala a temperatura ambiente).

3.10 MICROSCOPIA OPTICA CON LUZ POLARIZADA

Para la detección y caracterización de fases cristal líquido se utilizaron tres técnicas complementarias entre sí: MOLP (Microscopía Optica con Luz Polarizada, DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) y DRX (Difracción de Rayos X). Las observaciones al microscopio con luz polarizada permiten detectar transiciones de fase y, eventualmente, proponer de qué tipo de fase se trata en base a la textura. Dichas observaciones se llevaron a cabo en un microscopio Leitz DMRX equipado con óptica polarizada y platina calentadora Leitz 1.350, que permite trabajar bajo atmósfera controlada. En todos los casos se trabajó bajo corriente de nitrógeno. El microscopio está equipado además con facilidades fotográficas que permitieron grabar las imágenes presentadas en este trabajo.

3.11 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) permite determinar parámetros termodinámicos asociados a transiciones de fase (por ejemplo: temperatura y entalpía de transición). Los estudios se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu DSC-50. En las corridas a bajas temperaturas se utilizó el accesorio Shimadzu LTC-50, que consiste en un criostato refrigerado con nitrógeno líquido o aire líquido y permite obtener medidas calorimétricas en el rango $-150-300\text{ }^{\circ}\text{C}$. De este modo se pudieron detectar las transiciones a la fase cristalina en los compuestos mesomorfos a temperatura ambiente. El equipo cuenta con una serie de detectores específicos para la determinación de la temperatura: termocupla aluminio-cromo para el monitoreo de la temperatura tanto en la muestra y la referencia como en el horno (bloque calentador) y termocupla de aluminio-cromo-constantan para la detección del flujo calórico (a

través de la medición de la diferencia de temperatura entre muestra y referencia). Un esquema del mismo se ilustra en la Figura 3.3.

El calor intercambiado se mide por compensación de potencia respecto de una referencia, que en todos los casos fue $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

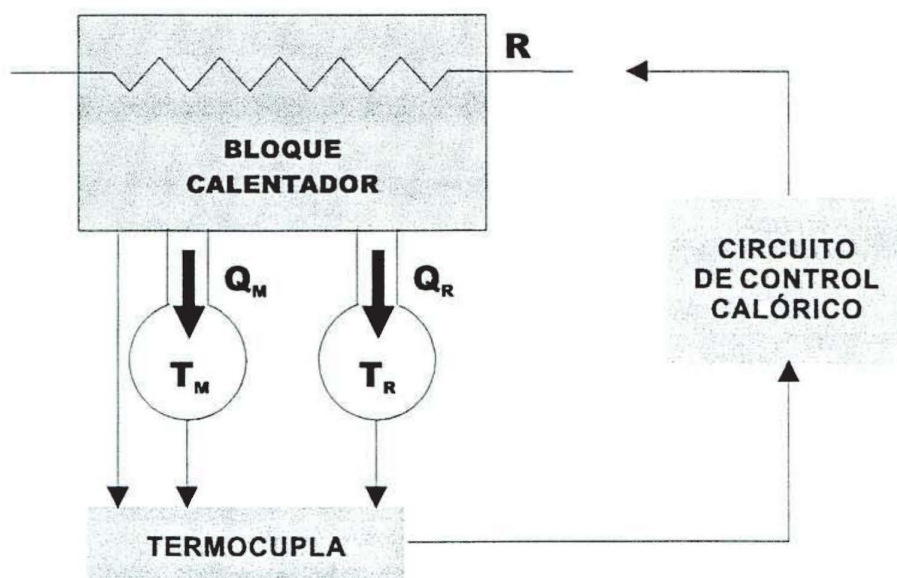


Figura 3.3. Diagrama de bloques esquematizando las principales partes del equipo DSC.

Las medidas realizadas en DSC consisten en experimentos de *calorimetría diferencial de barrido de flujo calórico*. En estos ensayos, a medida que se suministra potencia a un bloque calentador, se detecta la temperatura sobre este bloque y se entrega calor a través de una resistencia R , de modo que la temperatura del bloque suba o baje de acuerdo a un programa de temperaturas preestablecido. El flujo de calor hacia la muestra y la referencia (derivada temporal del calor, Q_M y Q_R) se monitorea a través de la temperatura en ambos compartimentos (T_M y T_R) que también sube o baja de acuerdo al programa preestablecido. En todo momento se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (ΔT) que es

proporcional a la diferencia de flujo calórico entre ellas. Es condición indispensable que la sustancia elegida como referencia no presente ningún tipo de transición y sea inerte en el rango de temperaturas en el que se trabajará. Cuando esto mismo se cumple para la muestra, ΔT se estabiliza en un determinado valor que es proporcional a la diferencia de capacidad calorífica de ambos materiales. El gráfico de ΔT en función del tiempo (o de la temperatura de la muestra) es la línea de base (véase Figura 3.4). Cuando ocurra una transición de fase de primer orden observaremos lo siguiente: la muestra permanecerá a una temperatura constante durante la transición mientras que la temperatura en la referencia seguirá subiendo. De este modo ΔT se desviará del valor original hasta que haya culminado la transición, tal como se esquematiza en la Figura 3.4.

Puede demostrarse que el área del pico bajo la curva (hasta la extrapolación de la línea de base) en un experimento a presión constante es proporcional a la entalpía de la transición.

El equipo fue calibrado para las variables temperatura y calor específico con la ayuda de diferentes patrones: In, Zn, AgNO_3 , Sn, Pb, ácido benzoico. Los experimentos de DSC se realizaron a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo flujo de nitrógeno de $20\text{ mL}/\text{min}$, utilizando 2 mg de muestra aproximadamente.

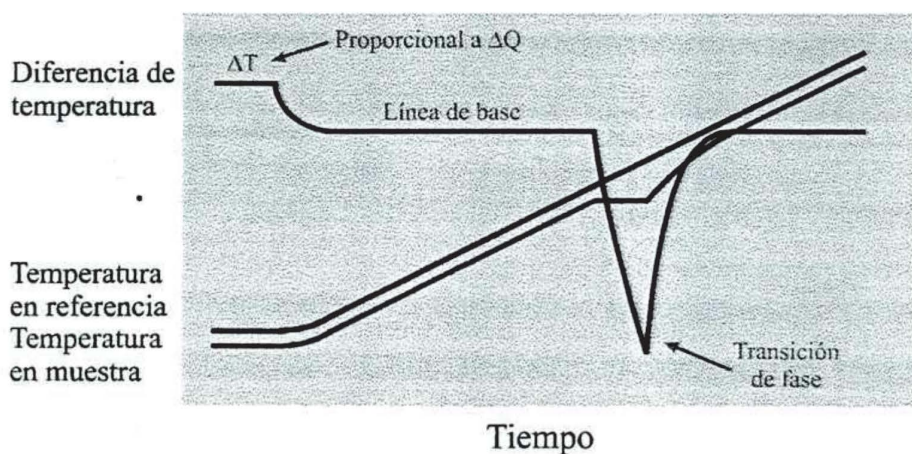


Figura 3.4. Variación del ΔT en función del tiempo en la curva de DSC.

3.12 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los estudios de difracción por rayos-X permiten determinar las características estructurales de las fases en cuestión. Dichas medidas se llevaron a cabo durante sendas estancias en el laboratorio del *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg* en colaboración con el *Groupe des Matériaux Organiques* dirigido por el Dr. Guillon, gracias al convenio de colaboración SECyT-ECOS A97E08.

Se utilizaron dos equipos: el primero, equipado con una fuente de radiación de cobre y detector curvado INEL CPS-120, se utilizó para realizar medidas con programación de temperatura. Un segundo equipo consistente en una cámara de Guinier con monocromador de cuarzo (se obtiene radiación $\text{Cu K}\alpha_1$), se utilizó para la detección fotográfica de los patrones de difracción.

Se prepararon capilares de Lindeman de aproximadamente 2 cm conteniendo las respectivas muestras compactadas. En el caso de las muestras cuya mesofase se presentaba a temperatura ambiente, su viscosidad permitió que pudieran moldearse en forma cilíndrica para insertarlas dentro del capilar.

3.13 DILATOMETRIA

Las mediciones se llevaron a cabo en GMO-IPCMS, haciendo uso de un dilatómetro tipo Bekkedahl. Se prepararon capilares de vidrio calibrados, conteniendo en el bulbo una masa conocida de muestra (aproximadamente 0,5-1 g). Los bulbos se evacuaron completamente de gas realizando vacío sucesivamente en la fase cristalina y fluida. Inmediatamente los dilatómetros se llenaron con mercurio recientemente destilado. La medición del volumen de mercurio desplazado se realiza contra una escala graduada con una precisión de ± 0.01 mm, en un baño termostatzado ($\pm 0,01^\circ\text{C}$). Luego de evacuar completamente el capilar se repite la medida contra un blanco de mercurio puro.

3.14 SQUID

Las mediciones de SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) se realizaron en un equipo modelo Quantum Design MPMS-XL en el *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg - Groupe des Matériaux Inorganiques*.

SQUID es la técnica más sensible de que se dispone hasta el momento para la medición de campos magnéticos. Mediante el equipo MPMS no se detecta directamente el campo magnético sino que la muestra es introducida en un tubo que se mueve a través de la bobina del superconductor (detector); dicha bobina está conectada al SQUID por medio de cables superconductores. De este modo la corriente en la bobina del detector se acopla inductivamente con el sensor del SQUID. El voltaje de salida del SQUID es directamente proporcional a la corriente que entra a la bobina del SQUID. De hecho, el accesorio SQUID se comporta como un conversor corriente-voltaje extremadamente sensible.

La muestra se encapsula y sella en un portamuestra plástico. La cápsula se inserta en un tubo hueco y se mantiene pendiente a través de un hilo. Dentro del equipo la muestra se mantiene a baja presión, en atmósfera de helio. Se centra la muestra respecto de la bobina de modo de obtener una buena señal. A medida que la muestra se mueve a través de la bobina del superconductor, el momento magnético de la muestra induce una corriente eléctrica en la bobina del detector (véase Figura 3.5). La bobina del detector, los cables superconductores y la bobina de entrada al SQUID forman un sistema superconductor cerrado de modo que cualquier cambio de flujo magnético en la bobina del detector produce un cambio en la corriente del circuito que es proporcional a la variación del flujo magnético. Luego de pasar por el SQUID este cambio en la corriente se convierte en una variación de voltaje que es proporcional al momento magnético de la muestra.

En todos los casos, la susceptibilidad paramagnética se obtuvo por sustracción de la susceptibilidad diamagnética, de acuerdo a los valores que figuran en la Tabla 3.4.

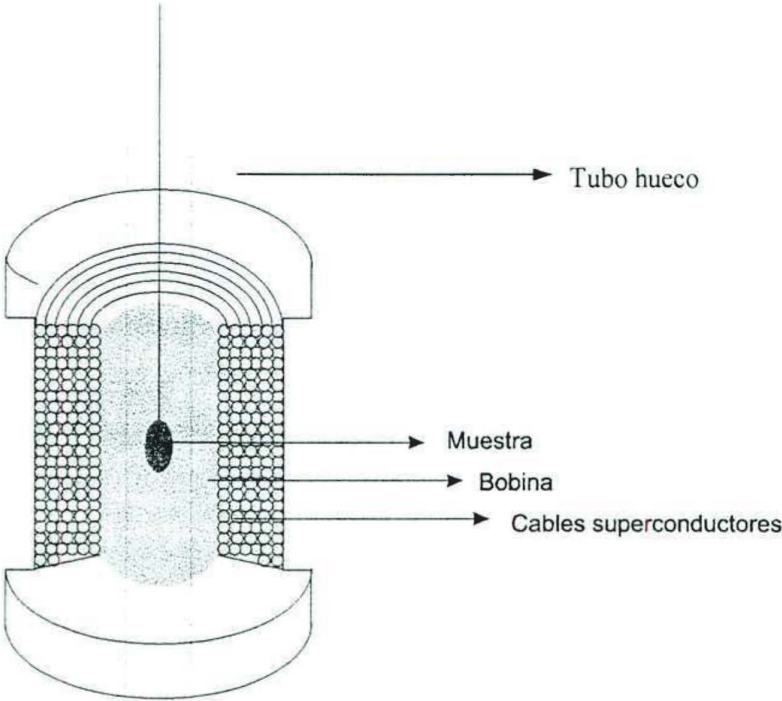


Figura 3.5. Esquema general del dispositivo superconductor SQUID.

Residuo	Susceptibilidad diamagnética
H	-2,93
CH ₂	-11,86
O	-4,61
C (aromático)	-6,24
CO ₂ ⁻	-13,95
Ru ²⁺	-29
Ru ³⁺	-23
Cl ⁻	-26
Cu ²⁺⁻	-11
Ru₂(B3OC14)₄Cl	-2.389,96
Cu₂(B3OC10)₄	-1.764,68
Cu₂(B3OC20)₄	-3.187,88

Tabla 3.4. Valores de susceptibilidad diamagnética de los diferentes residuos y de los tres compuestos que se han considerado para el cálculo del $\chi_{días}$ en unidades de $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. (Seelwood, 1956; Khan, 1993).

3.15 EXAFS

La interacción de la radiación X con los átomos puede dar origen a fenómenos de excitación o difracción. La excitación de un átomo requiere de un proceso de absorción de un fotón. En el caso de fotoionización por radiación X, un electrón es eyectado de las capas internas luego de la absorción del fotón. Luego el átomo excitado puede relajarse básicamente por dos mecanismos (Figura 3.6): por un proceso radiativo o por vía no radiativa. El primer proceso da origen a la fluorescencia de rayos-X (un electrón de las capas externas llena la vacancia producida en la capa interna, emitiendo un fotón), mientras que el segundo corresponde a los procesos de Auger (especialmente para los elementos más livianos y/o a baja energía, debido a que un electrón de una capa más externa cae hacia el nivel vacante, emitiendo simultáneamente un electrón del nivel más externo). Luego puede tener lugar un proceso de electrones secundarios donde los electrones de Auger o los fotones emitidos de radiación fluorescente producen la eyección de electrones en las capas más externas; estos electrones son de energía menos definida pero son abundantes.

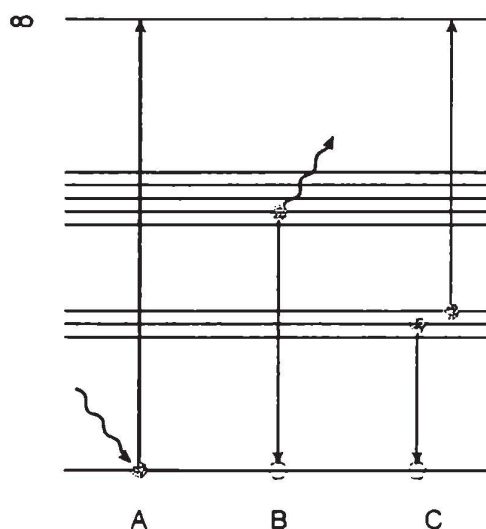


Figura 3.6. A: Absorción fotoelectrónica, B: Desexcitación radiativa (Fluorescencia), C: Desexcitación no radiativa (Auger).

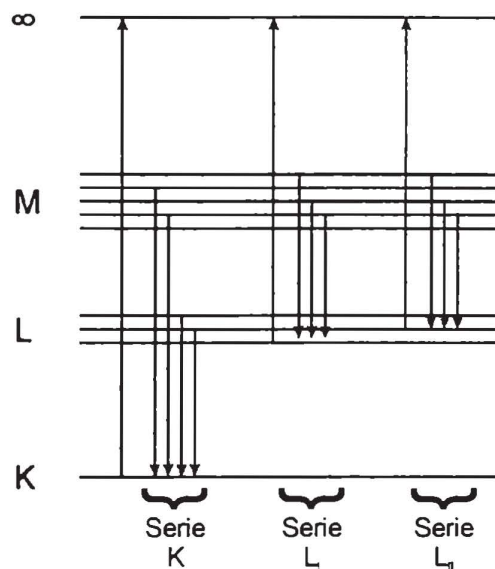


Figura 3.7. Proceso de absorción de un fotón (flechas rojas) y emisión de electrones internos de las capas K y L (flechas azules). De acuerdo al subnivel de energía en donde ocurre la absorción, las diferentes series se subdividen a la vez en L_I , L_{II} , etc.

Durante el proceso de fotoabsorción, el electrón puede ser eyectado de una capa K ($n = 1$), L ($n = 2$), etc., de modo que la relajación del átomo dará origen al conjunto de líneas de la serie K, L, M, etc., de acuerdo a la energía proporcionada para la absorción (Figura 3.7).

El experimento de absorción de rayos-X (XAS⁹) consiste en producir la excitación de los electrones internos de un átomo central hacia niveles desocupados de alta energía, llegando incluso hasta la ionización. Para ello se ilumina la muestra utilizando una fuente de fotones de energía regulable, y se mide la dependencia energética del coeficiente de absorción (μ); al llegar a la energía de unión de los electrones internos, el átomo entra en un proceso de absorción de fotones. El estudio de los procesos de difracción múltiples se lleva a cabo a través del análisis en la zona de longitudes de onda cercanas a la del canto de absorción (técnica de XANES¹⁰) y

⁹ X-ray Absorption Spectroscopy

¹⁰ X-ray Absorption Near Edge Structure

proporciona información acerca del estado de oxidación, la fuerza de unión del átomo que absorbe y la simetría del sitio. La zona de mayor energía contempla los procesos de difracción primaria (EXAFS¹¹) y proporciona información acerca de los átomos vecinos al átomo que absorbe.

Para un átomo aislado, el espectro de absorción se caracteriza por una función de tipo escalón; dicha función está centrada en el valor de energía de unión de los electrones internos, se ensancha por efecto de la resolución en la medición y el tiempo de vida del par electrón-hueco y decae monótonamente hacia energías crecientes. Para átomos pertenecientes a un compuesto, sobre la cima de la función cuadrada se monta una función oscilatoria (estructura fina) que es la parte que nos interesa en las medidas de EXAFS.

El proceso EXAFS puede visualizarse sencillamente considerando el fotoelectrón eyectado como una onda que se propaga expandiéndose hacia los átomos de los alrededores (Figura 3.8). Este fotoelectrón interactúa con las nubes electrónicas de los átomos vecinos; la interferencia producida entre la onda emitida por el átomo central y las ondas retrodifundidas es la fuente de las oscilaciones observadas en EXAFS.

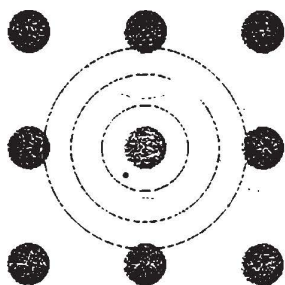


Figura 3.8. Esquema simplificado del proceso EXAFS. El círculo en naranja representa el átomo absorbente y los círculos en verde son los átomos vecinos.

¹¹ Extended X-ray Absorption Fine Structure

La probabilidad de que un fotón de rayos-X sea absorbido por los electrones internos depende tanto del estado inicial como del final. El estado final corresponde a la eyección del fotoelectrón que sale en alguna dirección radial. Si el átomo que absorbe tiene átomos vecinos el fotoelectrón chocará con el átomo vecino volviendo hacia el átomo absorbedor. El estado final será entonces la suma de todas las ondas entrantes y salientes que dan origen a un coeficiente de absorción sinusoidal. La expresión que describe la forma del coeficiente de absorción está dada por la ecuación de Fermi:

$$\mu(E) = \frac{4\pi^2 ne^2}{hc} \sum_f \left| \langle i | \vec{E} \cdot \vec{r} | f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f)$$

donde n es la densidad de átomos considerada, $\vec{E} \cdot \vec{r}$ es el Hamiltoniano de interacción dentro de la aproximación dipolar (producto del vector campo eléctrico del fotón y el vector que relaciona la posición del átomo central con la de su vecino), $|i\rangle$, $|f\rangle$ son las funciones de onda de los estados inicial y final. Puede demostrarse que la componente oscilatoria de la señal EXAFS toma la forma:

$$\chi(k) = \frac{NS_0^2 A}{kR^2} e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-2R/\lambda} e^{i(2kR + \phi)} \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$\text{donde } k = \sqrt{2m(E - E_0)}/\hbar$$

A es la amplitud de retrodispersión de cada uno de los átomos vecinos, con un factor de atenuación de Debye-Waller σ (que tiene en cuenta las vibraciones térmicas y el desorden estático) y a una distancia R . El defasaje del electrón se incluye en ϕ , el término $e^{-2R/\lambda}$ se debe a pérdidas debidas a procesos inelásticos y λ es el camino libre medio del electrón. S_0 es el factor de reducción de amplitud debido a procesos multielectrónicos. El número de onda k se expresa en función de la energía del fotón E y la energía del canto de absorción E_0 .

Fuente: Radiación Sincrotrón; Imán deflector D04 (15°), $\sigma_y = 0.222$ mm.

Energía: 1.37 GeV

Corriente: 150 mA

Tiempo de vida: ~ 13 hs

Resolución en energía: $(E/\Delta E)$: 5.000-10.000

Medida del haz: 5 mm^2

Monocromador: monocristal de Si [111] para los experimentos con compuestos de cobre y monocristal de Si [220] para los experimentos con compuestos de rutenio

Muestra: se prepararon en forma de pastillas de NB de 13 mm de diámetro

Portamuestra a temperatura ambiente: pastilla entre láminas de Maylar

Portamuestra a altas temperaturas: pastilla en folio de Kapton dentro de un soporte de acero inoxidable

Horno: regulable a 1°C equipado con termocupla como detector de temperatura

Detectores: Cámara de ionización (se utilizaron 2 detectores: uno antes de la muestra y otro después de la misma)

Modo: transmisión

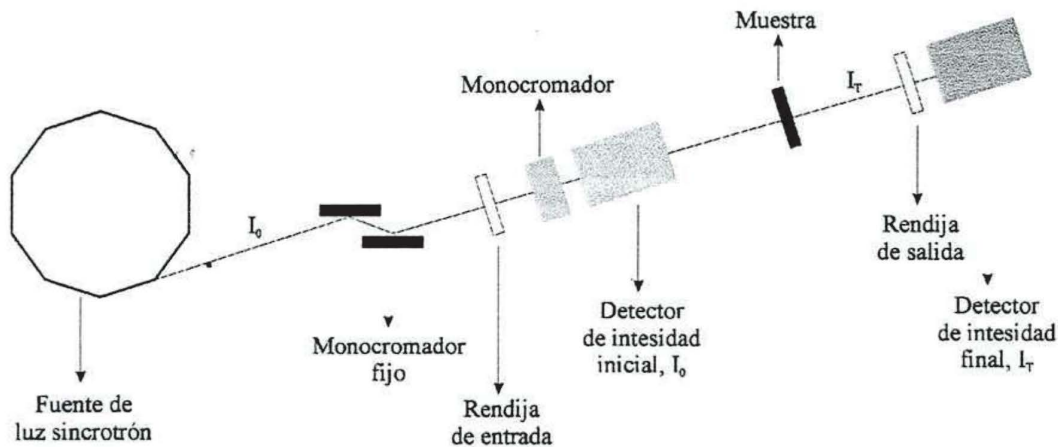


Figura 3.9. Esquema general del equipo para medición de EXAFS y condiciones de medición.

De este modo, la señal EXAFS depende basicamente de la naturaleza de los átomos vecinos, de la distancia de estos átomos al átomo central, del número de átomos vecinos y del desorden local. La técnica de EXAFS resulta particularmente útil para obtener información estructural en muestras sobre las que no es posible utilizar técnicas de cristalografía de monocristal: materiales policristalinos, amorfos, compuestos en solución, etc.

En la Figura 3.9 se muestra el esquema básico del experimento en las condiciones en que fue realizado. Los estudios se llevaron a cabo en la línea de EXAFS del Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil.

En cada experimento se tomaron 3-5 espectros que luego fueron promediados. Para los compuestos de cobre se utilizó la línea K, colectando a intervalos de 2 eV durante 2 segundos en el rango 8.800-10.000 eV. Para los compuestos de rutenio también se utilizó línea K, tomando los datos a intervalos de 3 eV durante 3 segundos en el rango 21.900-23.100 eV.

La calibración del equipo se llevó a cabo utilizando una lámina de Mo (canto de absorción en 19.999,5 eV). Se utilizaron sendas láminas de Cu ó Ru como referencia.

En el detector se colecta la señal transmitida I_T y se normaliza por la intensidad de haz que incide sobre la muestra:

$$\mu(E) = \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right)$$

El análisis de los datos experimentales se llevó a cabo con el programa *EXAFS pour le Mac* (Michalowicz, 1991). A partir de la señal obtenida se calculó la curva $\mu(E)$. Esta curva se normalizó utilizando una recta μ_0 que ajusta los datos obtenidos en la zona de pre-canto y que es extrapolada a todo el espectro. Además se sustrajo la

la zona de pre-canto y que es extrapolada a todo el espectro. Además se sustrajo la señal debida a la absorción del átomo central μ_i , simulando una función polinómica de grado adecuado. La componente oscilatoria del coeficiente de absorción (señal EXAFS) toma la forma:

$$\chi(k) = \frac{(\mu - \mu_i)}{(\mu_i - \mu_0)}$$

La energía del canto de absorción (E_0) se determinó como el punto de inflexión en la zona del canto. La trasformada de Fourier de este espectro conduce a la curva de pseudo-distribución radial alrededor del átomo absorbedor (paseje del espacio de la energía k , al espacio de la distancia R). A esta función se le aplica una ventana de ponderación que permite eliminar efectos de borde, evitando lóbulos secundarios. Además se multiplica por un factor k^n que permite compensar la atenuación del espectro. Para la elección del valor de n se utilizó el criterio de Teo (Teo, 1986), según el cual n toma el valor de 3 para cobre u oxígeno y 2 cuando el átomo retrodifusor es rutenio. En todos los casos se utilizó la ventana de Kaiser cuya función tiene la siguiente expresión:

$$\omega(k) = \frac{I_0 \left(\tau \sqrt{1 - \left(\frac{2k - k_f - k_i}{k_f - k_i} \right)^2} \right)}{I_0(\tau)}$$

donde I_0 es la función de Bessel modificada de orden cero:

$$I_0 = 1 + \frac{1}{4} \frac{\tau^2}{1!} + \left(\frac{1}{4} \frac{\tau^2}{2!} \right)^2 + \left(\frac{1}{4} \frac{\tau^2}{3!} \right)^3 + \dots$$

k_i y k_f son los límites de la ventana y τ es el parámetro de atenuación.

	Compuestos de COBRE	Compuestos de RUTENIO
Compuesto de referencia	$\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C-CH}_3)_4$	$\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-CH}_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$
μ_0 : Intervalo de ajuste con método lineal	8.810 – 8.892 eV	21.919 – 21.940 eV
μ_1 : Punto inicial para el ajuste Con ecuación polinómica Grado del polinomio	9.030 eV 6	22.161 eV 6
E_0	8.988 eV	22.108 eV
Ventana para la inversa de la Transformada de Fourier		
Tipo de ventana	Kaiser	Kaiser
Límites de la ventana	3,57 – 12,76 Å ⁻¹	4,00 – 13,75 Å ⁻¹
Ponderación (kⁿ)	k ³	k ³ (pico I) k ² (pico II)
Atenuación (τ)	2,0	1,7
Señales filtradas		
1° pico	1,16 – 1,67 Å	1,14 – 1,47
2° pico	1,82 – 2,20 Å	1,58 – 2,17
3° pico	2,35 – 2,81 Å	-

Tabla 3.5. Condiciones utilizadas para el análisis de las curvas EXAFS.

Sobre esta señal modificada se procede a identificar los picos observados con cada una de las capas de átomos vecinos presentes a una distancia determinada. Se aplica la inversa de la transformada de Fourier sobre la porción de la curva filtrada con el objeto de pasar nuevamente al espacio de k , aislando solamente la contribución debida a la capa en cuestión. Luego se ajustan estos valores con la ecuación 3.1, variando los parámetros R , N , $\Delta\sigma$ y ΔE ¹²; se utilizan valores de λ , S_0 , fases y amplitudes obtenidos experimentalmente a partir de los compuestos de referencia (ver

¹² Dado que para el ajuste se utilizaron los valores de λ y S_0 obtenidos en mediciones con compuestos de referencia, a partir del ajuste se obtienen valores para $\Delta\sigma$ (diferencia del parámetro de Debye-Waller de la muestra respecto de la referencia) y ΔE_0 (diferencia de la posición del canto de absorción de la muestra respecto de la referencia) en lugar de σ y E_0 .

Tabla 3.5). Este procedimiento se realizó con el programa Round-Midnight (Michalowicz, 1991) que utiliza el siguiente algoritmo:

$$Fit = \frac{\sum_{k=1}^n \omega(k) [k\chi_{\text{exp}}(k) - k\chi_{\text{calc}}(k)]^2}{\sum_{k=1}^n \omega(k) [k\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

Los detalles del tratamiento de las señales EXAFS se resumen en la Tabla 3.5.

de la muestra respecto de la referencia) y ΔE_0 (diferencia de la posición del canto de absorción de la muestra respecto de la referencia) en lugar de σ y E_0 .

CAPITULO 4

COMPUESTOS DE LA SERIE



Compuestos con ligandos axiales de cadena larga: **derivados con DODECILSULFATO**

Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$

4.1 Síntesis y caracterización

Partiendo de los correspondientes cloro compuestos, $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_4\text{Cl}$ (abreviados: $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{Cl}$), se obtuvieron los derivados con dodecilsulfato (abreviados: $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$) por una reacción de desplazamiento. El cloruro precipita por agregado de dodecilsulfato de plata en un solvente adecuado. Se separa el precipitado de AgCl por filtración y luego se obtiene de las aguas madres el complejo producto. Los detalles de la síntesis y los resultados del análisis elemental para los diferentes compuestos pueden consultarse en el Capítulo 3. Se prepararon así los compuestos con $n = 4, 8, 9, 16$ y 18 .

La caracterización de los compuestos sintetizados se llevó a cabo con ayuda de técnicas de espectroscopía infrarroja. Algunas de las bandas características de los correspondientes reactivos de partida y de los productos de reacción se detallan en la Tabla 4.1. Como puede apreciarse, se han encontrado señales debidas a la presencia del anión dodecilsulfato en estos compuestos. Debido a la simetría de tipo C_1 del residuo sulfato (que correspondería a cualquiera de los tres modos posibles de coordinación: monodentado, bidentado puente o bidentado quelato), se esperan nueve bandas activas en infrarrojo (Nakamoto, K., 1986). De todas ellas se reconocieron cuatro bandas a: 1.305 , 1.235 - 1.245 (relativamente ancha), 1.145 y 1.055 cm^{-1} . La presencia de estas bandas indica que el compuesto contiene dodecilsulfato; su desplazamiento respecto de la sal de partida (1.246 , 1.215 , 1.154 , 1.067 y 1.057 cm^{-1} en el dodecilsulfato de plata, 1.250 , 1.219 , 1.084 y 1.045 cm^{-1} en el dodecilsulfato de

sodio), revela que está coordinado al centro metálico, si bien no es posible inferir de este resultado el tipo de coordinación.

Las bandas de estiramiento antisimétrico y simétrico de los grupo carboxilato se esperan en la región $1.400\text{-}1.600\text{ cm}^{-1}$. La asignación de estas dos bandas es bastante controvertida y se ha encontrado diferentes opiniones entre los distintos autores. En la presente serie de compuestos tanto la banda a 1.534 cm^{-1} como la que se observa a 1.500 cm^{-1} podrían corresponder al estiramiento antisimétrico. El estiramiento simétrico se ha detectado en 1.412 cm^{-1} en el ligando libre (ácido carboxílico) y se observa un corrimiento hacia 1.420 cm^{-1} en el complejo, de modo que queda superpuesta a la intensa señal que aparece en 1.431 cm^{-1} . Dado que la banda en cuestión corresponde a un modo simétrico y que el ligando está involucrado en un compuesto que posee un centro de inversión, no sería extraño que su intensidad disminuya en infrarrojo y tal vez hasta llegue a extinguirse la señal completamente.

$\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{Cl}$	$\nu(\text{CH}_3,\text{as}): 2.957\text{ (I)}, \nu(\text{CH}_3,\text{s}): 2.874\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\nu(\text{CH}_2,\text{as}): 2.926\text{ (I)}, \nu(\text{CH}_2,\text{s}): 2.853\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\nu(\text{COO},\text{as}): 1.534\text{ (D)}, 1.500\text{ (M)}; \nu(\text{COO},\text{s}): 1.420\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}$ $\delta(\text{CH}_2,\alpha\text{-CO}_2): 1.431\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\delta(\text{CH}_3,\text{as}), \delta(\text{CH}_2,\text{as}): 1.464\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\gamma(\text{CH}_2,\text{s}): 1.319\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}$
$\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$	$\nu(\text{CH}_3,\text{as}): 2.958\text{ (I)}, \nu(\text{CH}_2,\text{as}): 2.922\text{ (I)}, \nu(\text{CH}_2,\text{s}): 2.854\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\nu(\text{COO},\text{as}): 1.534\text{ (D)}; \nu(\text{COO},\text{s}): 1.420\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}$ $\delta(\text{CH}_2,\alpha\text{-CO}_2): 1.431\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\delta(\text{CH}_3,\text{as}), \delta(\text{CH}_2,\text{as}): 1.466\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\gamma(\text{CH}_2,\text{s}): 1.305\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}$ $\nu_3(\text{dodecilsulfato}): 1.305\text{ (M)}, 1.235\text{-}1.245\text{ (D)}, 1.145\text{ (I)}$ $\nu_1(\text{dodecilsulfato}): 1.055\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}$

Tabla 4.1. Frecuencias de vibración detectadas por infrarrojo para los compuestos de las series $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{Cl}$ y $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$. Las frecuencias expresadas como rango de valores corresponden a las diferentes frecuencias en que se halló dicha vibración en los distintos miembros de la serie. I: intensa, M: media, D: débil.

La incorporación del ligando dodecilsulfato al complejo queda confirmada con los resultados del análisis elemental (pag. 38).

4.2 Aspectos termodinámicos y secuencia de fases

El compuesto de cadenas más cortas $n = 4$, no presenta transiciones de fase hasta los $\sim 200^\circ\text{C}$ en que comienza el proceso de descomposición. Para los compuestos de 8 y 9 átomos de carbono en las cadenas carboxílicas, se observa una primera transición poco reversible entre dos fases a temperatura moderada ($\sim 120^\circ\text{C}$). La observación al microscopio con luz polarizada no es concluyente acerca de la naturaleza de la fase luego de esta primera transición, sin embargo la licuefacción se observó con claridad a temperaturas más altas (194 y 156°C respectivamente, de acuerdo con lo que señalan los estudios calorimétricos; véase Tabla 4.2).

El análisis estructural por difracción de rayos X revela que los homólogos de cadenas cortas sólo presentan fases cristalinas antes del pasaje hacia la fase isotrópica. El compuesto $\text{Ru}_2(\text{C8})_4\text{DOS}$ presenta dos fases cristalinas (K_1 y K_2) de igual simetría, al igual que el homólogo $n = 9$. Los diagramas de difracción para estas cuatro fases permiten detectar picos de difracción a distancias en relación 1:2:3:4... lo cual indica que dichas fases son de tipo laminar. La fase K_1 del compuesto $\text{Ru}_2(\text{C8})_4\text{DOS}$ posee una distancia interlaminar de $25,3 (1) \text{ \AA}$ (a 20°C) y K_2 presenta una distancia de intercapa menor: $21,1 (1) \text{ \AA}$ (a 130°C). La fase laminar K_1 del compuesto $\text{Ru}_2(\text{C9})_4\text{DOS}$ presenta una distancia interlaminar de $27,6 (2)$ a 50°C y K_2 posee una periodicidad menor: $22,8 (1) \text{ \AA}$.

En los patrones de difracción de las fases cristalinas se han podido observar tres señales adicionales a $7,9 \text{ \AA}^1$, a $4,5 \text{ \AA}$ y a $3,9 \text{ \AA}$.

¹ Esta señal se corre a $7,6 \text{ \AA}$ a 150°C

Ru ₂ (Cn) ₄ DOS	Secuencia de fases	Parámetros termodinámicos	
		T	ΔH
n = 4		No se observan transiciones en DSC y MOLP	
n = 8	K ₁ → K ₂	121 (1)	36 (1)
	K ₂ → I	194 (2)	18 (2)
n = 9	K ₁ → K ₂	116 (2)	34 (2)
	K ₂ → I + desc.	156 (2)	19 (2)
n = 16	K ₁ → K ₂	45-60 ²	ND
	K ₂ → Col _H	142 (3)	65 (3)
	Col _H → I + desc.	160-165 ²	ND
n = 18	K ₁ → K ₂	36,0 (1)	24 (1)
	K ₂ → Col _R	143 (2)	118 (4)
	Col _R → Col _H	162 (2)	7,6 (5)
	Col _H → I	202 (1)	13,8 (1)

Tabla 4.2. Comportamiento térmico de los compuestos de la serie Ru₂(Cn)₄DOS: temperatura inicial (en °C) y entalpía de la transición (en kJ/mol). K: fase cristalina, Col_H: mesofase columnar hexagonal, Col_R: mesofase columnar rectangular, I: fase isotrópica, desc: descomposición, ND: no determinada.

Los compuestos de cadenas más largas (n = 16 y 18) también presentan una transición entre dos fases cristalinas. Dicha transición es perfectamente reversible y ocurre a temperaturas moderadas. Los estudios por difracción de rayos-X muestran

² La temperatura de transición ha sido obtenida de experimentos de difracción de rayos X y no de análisis calorimétricos. El rango informado proviene del intervalo de temperatura entre los patrones de difracción medidos.

que las dos fases cristalinas en estos compuestos (K_1 y K_2) tienen estructura de tipo laminar. No pudieron apreciarse diferencias significativas en el valor de la distancia interlaminar para las fases K_1 y K_2 : si bien la estructura general y el parámetro de red se mantiene al pasar de una fase a la otra, estas fases sólo difieren en el ordenamiento a nivel de los metilenos dentro de la fase laminar (zona de los grandes ángulos). Se encontraron los siguientes valores para la distancia intercapa: 40,8(2) Å en el caso del derivado de 16 carbonos en las cadenas carboxílicas y 45,2(1) Å en el caso de $n = 18$, tanto a 25 °C como a 90 °C.

Sólo para los compuestos de cadenas laterales largas, la observación al microscopio permite postular la existencia de mesofases a altas temperaturas, previo al pasaje a la fase isotrópica. Una textura típicamente observada bajo polarizadores cruzados para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{DOS}$ en la mesofase puede apreciarse en la Figura 4.1.

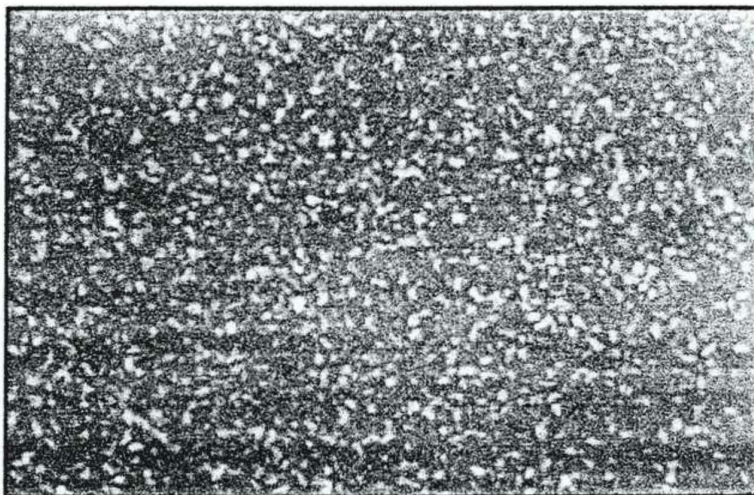


Figura 4.1. Textura observada para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{DOS}$ a 156 °C, con un aumento de 200x y bajo polarizadores cruzados.

El estudio de dichas mesofases por difracción de rayos X permitió caracterizar la estructura de las mismas. El homólogo de 16 átomos de carbono presenta una mesofase de tipo *columnar hexagonal* (Col_H)³ a partir de los 142 °C cuyo parámetro de red es 29,8 (1) Å a 150 °C. Se ha podido detectar una señal difusa a 7,1 Å no incluida en la periodicidad del arreglo hexagonal. A temperaturas más elevadas, el compuesto funde y luego descompone.

El compuesto $\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{DOS}$ presenta dos mesofases de diferente simetría: una primera transición se observa a los 143 °C y es hacia una fase de tipo *columnar rectangular* (Col_R), la segunda transición ocurre a los 162 °C y es hacia una fase *columnar hexagonal*, a mayor temperatura (Tabla 4.2) tiene lugar una tercera transición hacia la fase isotrópica.

La indexación de la fase rectangular se realizó por métodos iterativos: partiendo de la base de las distancias halladas en el diagrama de difracción para los picos de mayor intensidad correspondientes a valores de 2θ pequeños (tomadas tentativamente como planos 10, 01, 20, 02, 11, etc.), se calculó el valor de la distancia a la cual deberían observarse los sucesivos planos; por comparación con los picos encontrados en el difractograma se construyó una función de tipo error. Se minimizó el valor del error por iteración de los valores de los parámetros de red a y b . Se encontraron los siguientes valores para los parámetros de red rectangular: $a = 61,3 (1) \text{ Å}$ y $b = 30,6 (1) \text{ Å}$. La indexación se presenta en la Tabla 4.3. Las reflexiones observadas coinciden con las de una celda C , dado que sólo se observan reflexiones sujetas a la restricción general: $h+k = 2n$. Probablemente se trate del grupo bidimensional $C2mm$.

En la zona de los grandes ángulos se observa una reflexión difusa a 7,0 Å y una señal a 4,5 Å. Esta última se relaciona con la presencia de las cadenas alquílicas mientras que la primera podría corresponder a la distancia intermolecular en la dirección del eje columnar (distancia de apilamiento entre los discos que conforman las columnas).

³ Para una descripción detallada acerca de la mesofase Col_H ver páginas 107-110.

La fase columnar hexagonal que aparece a mayor temperatura presenta un parámetro de red de 27,7 (1) Å a 160 °C pero en este caso no se observó ninguna reflexión en la zona de los grandes ángulos, además de la correspondiente a las cadenas alifáticas.

hk	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	Intensidad
20	30,63	30,6 (1)	Intensa
11	27,37	27,4 (1)	Muy intensa
31	16,98	17,0 (1)	Muy débil
40	15,31	15,35 (2)	Media
02	15,30	15,35 (2)	Media
22	13,67	13,68 (1)	Débil
13	10,06	10,02 (1)	Muy débil

Tabla 4.3. Indexación de la mesofase columnar rectangular para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{DOS}$ a 150 °C.

4.3 Análisis estructural de las fases cristalinas

Como se expresó anteriormente, se han encontrado dos fases laminares con parámetros de red diferentes para los compuestos de cadenas más cortas ($n = 8$ y 9). La distancia interlaminar hallada para K_2 es significativamente menor a la de la fase presente a temperatura ambiente. Esto podría deberse a una mayor inclinación de las moléculas dentro de la capa o bien a la presencia de cierto grado de interdigitación entre las cadenas alifáticas de una capa y la adyacente, ya que, como se discutirá en los párrafos siguientes, la dimensión estimada para una molécula en forma extendida excede ampliamente el valor del parámetro de red de la fase K_2 .

Si bien el número de compuestos estudiados en esta serie es limitado como para realizar una regresión lineal rigurosa, es posible analizar la variación de la distancia interlaminar en la fase cristalina con el largo de las cadenas carboxílicas. La

extrapolación de los valores observados para $n=0$ predice un valor de aproximadamente 10 Å para la dimensión del carozo central (incluyendo los átomos de rutenio y de oxígeno de los ligandos carboxílicos), valor que supera ampliamente al tamaño real del mismo (estimado en 5,3 Å).

Por otro lado, a partir de otras estructuras conocidas se puede estimar la dimensión de la molécula en conformación extendida desde un metilo correspondiente a un ligando carboxílico hasta el metilo del ligando carboxílico en posición *trans*. Esta distancia sería: 22,9, 25,4, 43,1 y 48,1 Å respectivamente para los compuestos $n = 8, 9, 16$ y 18 (Figura 4.2)⁴. En primera aproximación, estos valores son similares a los hallados para las respectivas distancias intercapa en la fase cristalina⁵ de estos compuestos lo cual indica que las moléculas se orientan en forma paralela unas a otras en la dirección de la normal al plano que las contiene.

Sin embargo, una comparación más detallada revela valores algo mayores a los estimados para los dos compuestos de cadenas más cortas mientras que se observan valores menores a los estimados para los compuestos de cadenas largas. Esto se podría explicar debido a la presencia de una quinta cadena alifática correspondiente al ligando axial dodecilsulfato. Para los compuestos de cadenas carboxílicas más cortas ($n = 8$ y 9), esta quinta cadena tiene una longitud apenas mayor a la de los carboxilatos y puede acomodarse como se ilustra en la Figura 4.3, aumentando la longitud aparente de la molécula. En los compuestos de cadenas más largas ($n = 16$ y 18), la quinta cadena alifática es más corta que las cadenas de los ligandos carboxílicos, dejando allí cierto espacio libre; las cadenas de los ligandos carboxílicos podrían simplemente girar para acomodarse y llenar este espacio, tal como se ilustra en la Figura 4.3. Más aún, a partir de la Figura 4.2 podemos concluir que la distancia observada coincidirá con la distancia estimada para una longitud de

⁴ Para la estimación de la longitud de la molécula con las cadenas alifáticas extendidas se utilizó la siguiente ecuación: $l = 5,27\text{Å} + 1,26\text{Å} \cdot 2 \cdot (n - 1)$, donde 5,27 Å es dos veces la distancia desde el epicentro del dímero hasta el átomo de carbono carboxílico y 1,26 Å es la distancia típica entre metilenos en una cadena alifática.

⁵ Sólo se han tenido en cuenta las fases K_1 para los derivados con $n = 8$ y 9 (y no K_2), debido a que la fase de mayor distancia interlamina actuará como una cota máxima para esta distancia, proporcionando un reflejo más fehaciente de la dimensión molecular.

cadenas carboxílicas de entre 12 y 13 átomos de carbono, que es lo que se espera sobre la base de este razonamiento.

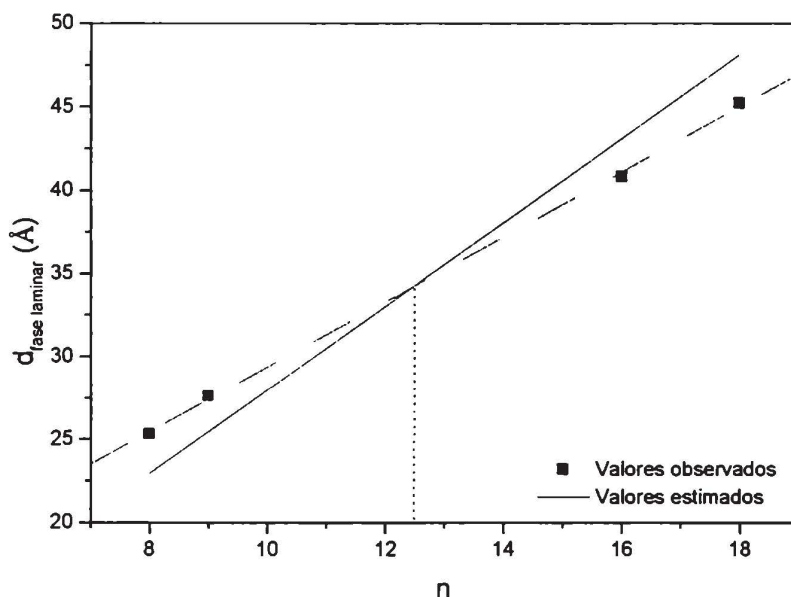


Figura 4.2. Correlación entre la distancia interlamilar observada en la fase cristalina K_1 y la longitud molecular (valores estimados), en función del número de metilenos en las cadenas carboxílicas, para los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$.

Otra posibilidad que deberíamos tener en consideración es que los carozos (que incluyen al menos el centro bimetalúico y los residuos carboxílicos) se encuentren inclinados unos respecto de otros. De hecho esta situación se ha encontrado recientemente en compuestos con alquilsulfonato como ligando axial (Zelcer *et al.*, 2002). Aún en este caso, las cadenas alifáticas empaquetan en forma paralela, unas sobre otras en conformación extendida, de modo que el error sólo involucraría un factor $\cos \phi$ en la longitud del carozo (donde ϕ es el ángulo de inclinación del plano ecuatorial⁶ respecto del plano medio que incluye las cadenas alifáticas (véase Figura 4.4), y de este modo considerando el ángulo encontrado para el compuesto con alquilsulfonato la diferencia sería menor a 1,2 Å.

⁶ Plano medio que incluye a los carozos.

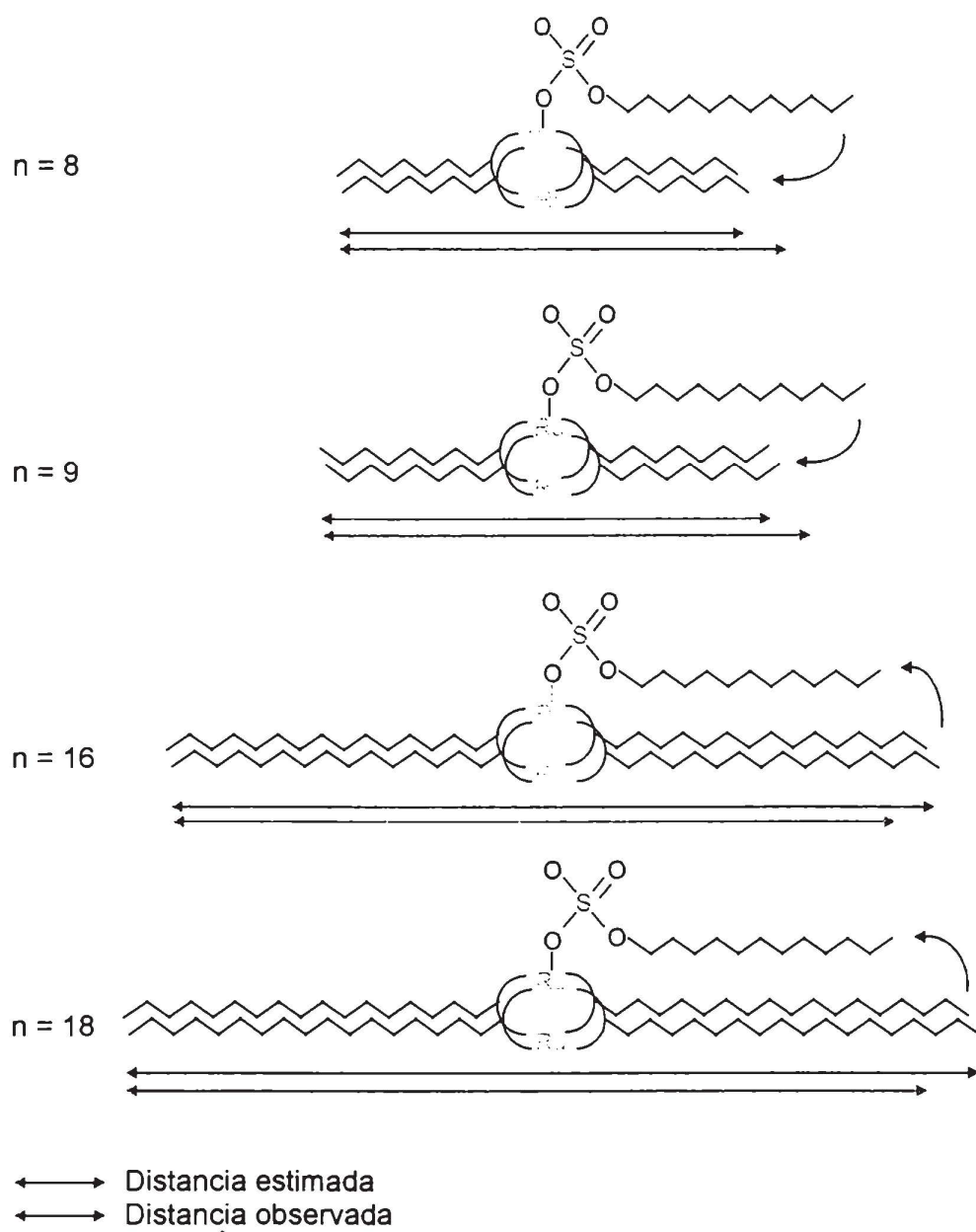


Figura 4.3. Comparación de distancia interlamilar observada y estimada en los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$ en fase cristalina. Las distancias representadas por las flechas azules y verdes se encuentran a escala respecto de los valores estimados y observados experimentalmente.

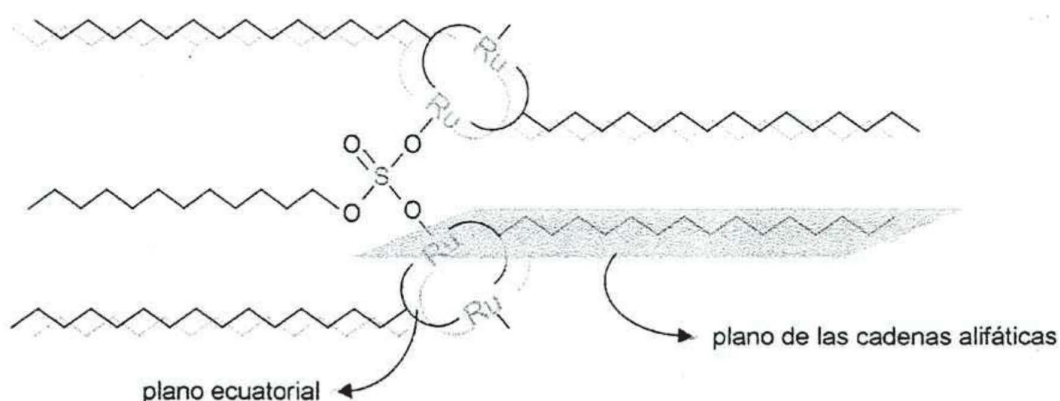


Figura 4.4. Esquema de organización incluyendo la posibilidad de inclinación de los carozos respecto del plano de las cadenas alifáticas.

En los patrones de difracción de la fase cristalina de algunos de los compuestos de la serie se pudieron observar reflexiones adicionales a pequeños ángulos, además de la señal debida al ordenamiento de los metilenos. Dichas señales se encuentran a 7,9 y 3,9 Å. La primera de ellas se corresponde con la distancia interdimérica esperada: distancia entre dímeros vecinos puenteados por dodecilsulfato. La segunda es la mitad del primer valor y podría indicarnos la existencia de un defasaje de un encadenamiento respecto de su vecino, en media distancia interdimérica de modo que el centro metálico de un encadenamiento se encuentra a la altura del ligando axial del encadenamiento vecino, tal como se ilustra en la Figura 4.5.

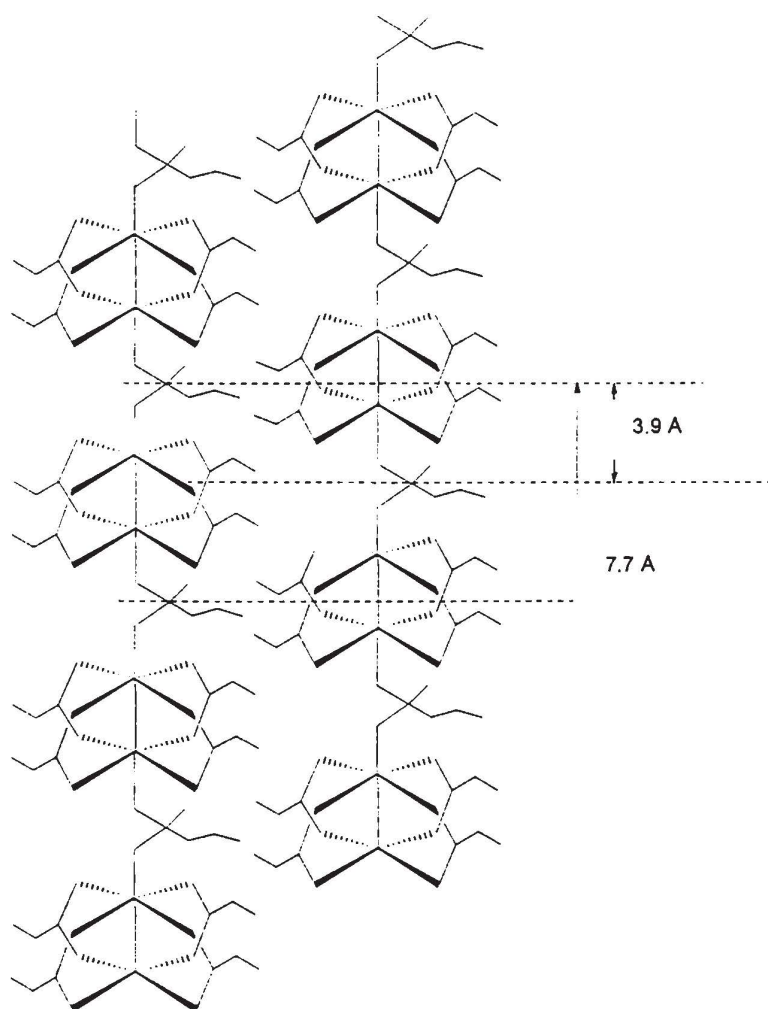


Figura 4.5. Esquema propuesto para el ordenamiento de los centros metálicos en la fase cristalina de los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$. Las cadenas alifáticas de todos los ligandos se muestran truncadas para mayor claridad.

4.4 Análisis estructural de las mesofases

La existencia de mesofases de simetría *columnar hexagonal* era predecible en función de los trabajos realizados previamente con pentacarboxialos de rutenio con estructura polimérica (Cukiernik, 1993). En esa oportunidad se había utilizado un quinto ligando carboxílico como ligando axial con el fin de llenar más eficazmente el espacio entre las entidades binucleares que en los clorocompuestos Ru₂(Cn)₄Cl.

Sin embargo esta serie presenta una importante diferencia con respecto a los pentacaboxilatos mencionados: la superficie de cada columna incluye tres encadenamientos *dímero-anión-dímero* en los compuestos con dodecilsulfato mientras que en los pentacarboxilatos cada columna está constituida por 4 encadenamientos poliméricos. El cálculo del número de encadenamientos poliméricos por columna se realizó a partir de la estimación del volumen molecular. Para ello se partió del volumen molecular de un compuesto similar, el derivado con octilsulfonato: Ru₂(C₁₀)₄(O₃SC₈H₁₇), cuya estructura cristalina logramos resolver (Zelcer *et al.*, 2002). Sumando el volumen correspondiente a la diferencia en el número de metilenos, el volumen de cualquier miembro de la serie Ru₂(Cn)₄DOS con n > 10 puede calcularse según la siguiente ecuación:

$$V_{Ru_2(Cn)_4DOS} = V_{Ru_2(C_{10})_4(O_3SC_8H_{17})} + (n-10) * 4 * V_{CH_2} + V_O + 4 * V_{CH_2}$$

donde V_O es el volumen del átomo de oxígeno, que si bien es despreciable respecto del volumen total, se calculó a partir de su radio atómico; el volumen molecular del compuesto Ru₂(C₁₀)₄(O₃SC₈H₁₇) en la fase cristalina es de 1.356 Å³. Para el compuesto con n = 16 el volumen molecular se estimó en 2.143 Å³ y en 2.366 Å³ para el compuesto con n = 18. Si consideramos válida la asignación de la señal a 7,0-7,1 Å como la distancia interdiméncia, este valor representaría el espesor de los discos que componen cada columna. De este modo, el volumen del disco puede calcularse como el producto de la superficie de la columna y la altura del disco, obteniendo un valor de 5.460 Å³ y 6.565 Å³ respectivamente para los compuestos con n = 16 y 18, aproximadamente el triple del volumen molecular estimado previamente

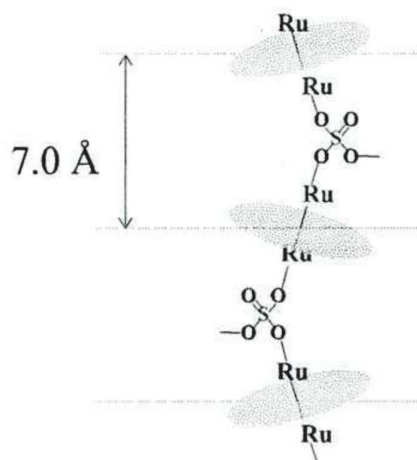
en cada caso. Esto nos indica que cada columna presenta tres encadenamientos poliméricos.

La asignación de la señal a 7,0-7,1 Å como la distancia interdimérica es perfectamente consistente con un modelo en el cual el plano ecuatorial de las unidades diméricas se encuentra inclinado en forma análoga a lo que se ha observado recientemente en el derivado $\text{Ru}_2(\text{C}_{10})_4(\text{O}_3\text{SC}_8\text{H}_{17})$ (Zelcer *et al.*, 2002); en este caso se encontró una distancia de 6,75 Å entre dímeros vecinos⁷. La distancia es un poco mayor para los compuestos con dodecilsulfato, lo cual sugiere un mayor ángulo $\text{Ru}_{\text{dimero 1}}\text{---S---Ru}_{\text{dimero 2}}$ (Figura 4.6).

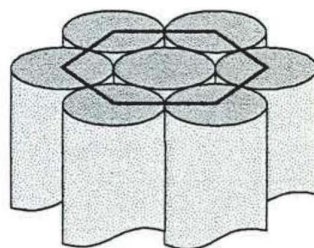
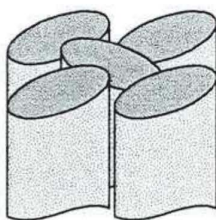
Otro elemento novedoso es la aparición de una mesofase columnar rectangular. La transformación de la mesofase rectangular en la mesofase columnar puede imaginarse como el producto de un simple acomodamiento de las columnas pre-formadas en la fase rectangular, tal como se ilustra en la Figura 4.7. En el modelo propuesto para explicar esta transformación consideramos que la forma ovalada de las columnas en la mesofase rectangular se debe a la geometría de las moléculas: las cadenas alifáticas tienden a disponerse en forma paralela, de a dos cadenas correspondientes a dos de los cuatro ligandos carboxílicos, determinando una forma de tipo bastón en cada molécula. Tres encadenamientos estarían formando cada columna de modo que la superficie de la columna rectangular estaría dada por tres moléculas con forma alargada. Luego, la transformación de estas columnas de base ovalada en columnas de base circular (para el caso de la mesofase hexagonal), es posible gracias a la flexibilidad de las cadenas alifáticas en la fase cristal líquido: estas cadenas actúan como un líquido capaz de cambiar la forma de las columnas. La pequeña magnitud del cambio involucrado se ve reflejado también en la entalpía para esta transición que involucra un valor muy chico comparado con el resto de las transiciones observadas (Tabla 4.2).

⁷ En el dodecilsulfato de sodio la distancia entre átomos de sodio unidos a través del sulfato puente varía desde 5,58 Å hasta 6,95 Å (dependiendo del hidrato cristalizado) y en el derivado de potasio dicha distancia alcanza un valor de 7,51 Å lo cual muestra que existe una amplia versatilidad en la magnitud de la misma.

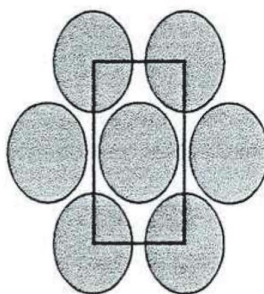
Figura 4.6. Esquema propuesto para el ordenamiento de los centros metálicos en la mesofase columnar de $\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{DOS}$.



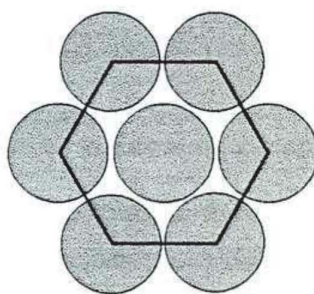
VISTA
LATERAL:



VISTA
SUPERIOR:



Col_r



Col_h

Figura 4.7. Relación entre las mesofases columnar rectangular y hexagonal en el $\text{Ru}_2(\text{C18})_4\text{DOS}$.

Al pasar de la mesofase rectangular (con dos parámetros de red diferentes) a la mesofase hexagonal (con un único parámetro de red) podemos vislumbrar un aumento de la simetría del sistema. Esto es posible gracias al aumento de la fluidez en la mesofase.

Los valores del parámetro de red hexagonal son mucho menores a la longitud de la molécula en conformación de cadenas alifáticas extendidas lo cual indica que dichas cadenas están plegadas hacia adentro de la superficie de la columna. Sin embargo, llama la atención la magnitud del valor hallado para el parámetro de red hexagonal en el derivado de 16 átomos de carbono, que es mayor a aquél encontrado para el derivado de 18.

CAPITULO 5

COMPUESTOS DE LA SERIE

$\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OCn})_4$ DOS

Ligandos ecuatoriales voluminosos

y anión axial de cadena larga

Compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$

5.1 Síntesis y caracterización

La síntesis se llevó a cabo en dos etapas. Primero se procedió a la sustitución de ligandos ecuatoriales en el complejo de cadena lineal $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ obteniendo los compuestos de fórmula general $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{Cl}$, donde B2OCn es el ligando carboxilato derivado del ácido 3,4-di(alquilo)benzóico. La segunda etapa consiste en la sustitución del ligando en posición axial, intercambiando cloruro por dodecilsulfato (abreviado: DOS), para obtener el producto deseado: $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$. El cloruro precipita por agregado de dodecilsulfato de plata en etanol. Se separa el precipitado de AgCl por filtración y luego se obtiene de las aguas madres el complejo producto. En particular, se prepararon los compuestos de $n = 12$ y 16 . Los detalles de la síntesis y los resultados del análisis elemental para estos compuestos pueden consultarse en el Capítulo 3.

La caracterización de los compuestos sintetizados se llevó a cabo por espectroscopía infrarroja. Algunas de las bandas características encontradas en los productos finales se detallan en la Tabla 5.1.

Los estiramientos antisimétrico y simétrico de los grupos carboxilato se observan a 1.598 y 1.424 cm^{-1} respectivamente, superponiéndose la banda del estiramiento antisimétrico con una banda de deformación del anillo aromático. La diferencia $\nu(\text{COO},\text{as})-\nu(\text{COO},\text{s})$ es consistente con una coordinación de tipo bidentado puente para el ligando carboxílico (Deacon & Phillips, 1980). La introducción del grupo éter fenílico se manifiesta a través del estiramiento antisimétrico C-O-C observado a 1.229 cm^{-1} , mientras que la presencia del ligando

dodecilsulfato se identificó con la banda a 1.147 cm^{-1} . Cabe aclarar que las bandas alrededor de 1.235 y 1.055 cm^{-1} esperadas para el anión dodecilsulfato pueden estar superpuestas con el estiramiento antisimétrico del éter y con una banda debida a la sustitución del anillo aromático; esta última se presenta como una banda muy ancha.

Ru₂(B2OCn)₄DOS	$\nu(\text{CH}_3,\text{as}): 2.955\text{ (M)}, \nu(\text{CH}_2,\text{as}): 2.923\text{ (I)}, \nu(\text{CH}_2,\text{s}): 2.852\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ $\nu(\text{COO},\text{as}): 1.598\text{ (M)}, \nu(\text{COO},\text{s}): 1.424\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ Anillo aromático: $1.598\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}, 1.519\text{ cm}^{-1}\text{ (D)}$ $\delta(\text{CH}_3,\text{as}): 1.452\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}, \delta(\text{CH}_3,\text{s}): 1.386\text{ cm}^{-1}\text{ (I)}$ Anillo aromático con sustitución 1,3,4: $1.271\text{ (I)}, 802\text{ (M) cm}^{-1}$ $\nu(\text{PhOC}): 1.229\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}$ Dodecilsulfato: $1.147\text{ cm}^{-1}\text{ (M)}$
---	---

Tabla 5.1. Frecuencias de vibración detectadas por infrarrojo para los compuestos de la serie Ru₂(B2OCn)₄DOS. I: intensa, M: media, D: débil.

5.2 Aspectos termodinámicos y secuencia de fases

Los experimentos de DSC y MOLP sugieren la existencia de una mesofase a baja temperatura que persiste en un amplio rango de temperatura.

El compuesto Ru₂(B2OC12)₄DOS presenta un aspecto muy viscoso y no exhibe birrefringencia bajo el microscopio con luz polarizada, desde temperatura ambiente hasta $\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ en que se observa un marcado descenso de la viscosidad y comienza a aparecer birrefringencia.

El estudio estructural de este compuesto arrojó los primeros resultados sorprendentes: se advirtió la presencia de una mesofase de simetría cúbica (el análisis

detallado de esta mesofase se presenta más adelante). Este hecho coincidió temporalmente con el descubrimiento de las primeras mesofases cúbicas en compuestos metalomesógenos por otros laboratorios, lo cual despertó un gran interés hacia la diversificación estructural en cristales líquidos con átomos metálicos. Unido a esto, dicha mesofase se presentaba a temperaturas inusualmente bajas (Tabla 5.2).

A temperatura ambiente, el compuesto presenta una fase amorfa con grupos cúbicos cibotáticos. Estos grupos representan una incipiente *mesofase cúbica* que se desarrolla plenamente alrededor de los 100 °C, probablemente gracias a que el sistema adquiere la energía de activación necesaria para la estabilización de un orden a largo alcance. Alrededor de esa temperatura se observó también cierta disminución de la viscosidad en los experimentos de MOLP. La mesofase cúbica se mantiene por enfriamiento aún a temperatura ambiente tal cual lo sugiere la ausencia de señales en DSC durante el ciclo de enfriamiento, y lo confirman los patrones de difracción tomados a temperaturas inferiores (desde 100 °C hasta temperatura ambiente).

Ru ₂ (B ₂ OCn) ₄ DOS	Secuencia de fases	Parámetros termodinámicos	
		T	ΔH
n = 12	Cub → Col _H ?	173 (1)	1,8 (2)
	Col _H ? → I (desc)	267 (2)	*
n = 16	K → Cub	41 (2)	220 (23)
	Cub → Col _H	162 (5)	2,6 (5)
	Col _H → I (desc)	276 (2)	*

Tabla 5.2. Comportamiento térmico para los compuestos de la serie Ru₂(B₂OCn)₄DOS. Temperatura inicial (en °C) y entalpía de la transición (en kJ/mol). Los valores entre paréntesis corresponden a la magnitud del error que afecta a la última cifra significativa. K: fase cristalina, Cub: mesofase cúbica, Col_H: mesofase columnar hexagonal, I: fase isotrópica, desc: descomposición. *: La entalpía de licuefacción no pudo determinarse dado que este proceso viene acompañado de descomposición.

A temperaturas más altas se observa una mesofase birrefringente que es estable hasta los 267 °C en que el compuesto pasa a la fase líquida y descompone. Los experimentos de difracción no fueron concluyentes a la hora de identificar la mesofase en cuestión, si bien, como se verá más adelante, se presume que es de tipo *columnar hexagonal*.

El segundo miembro de la serie, el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_{16})_4\text{DOS}$, presenta un comportamiento general bastante similar al de su análogo de $n = 12$, aunque, a diferencia de este último, la primera transición ocurre desde una fase cristalina y es una transición completamente irreversible. El patrón de difracción de esta fase muestra tres señales con intensidad decreciente que siguen la relación 1:2:3. Esta progresión indica que la fase cristalina es de tipo laminar; el espaciamiento entre sucesivas capas es de 31,0 (1) Å a 30 °C. Cabe mencionar que se observa una reflexión adicional de pequeña intensidad a 62,0 Å

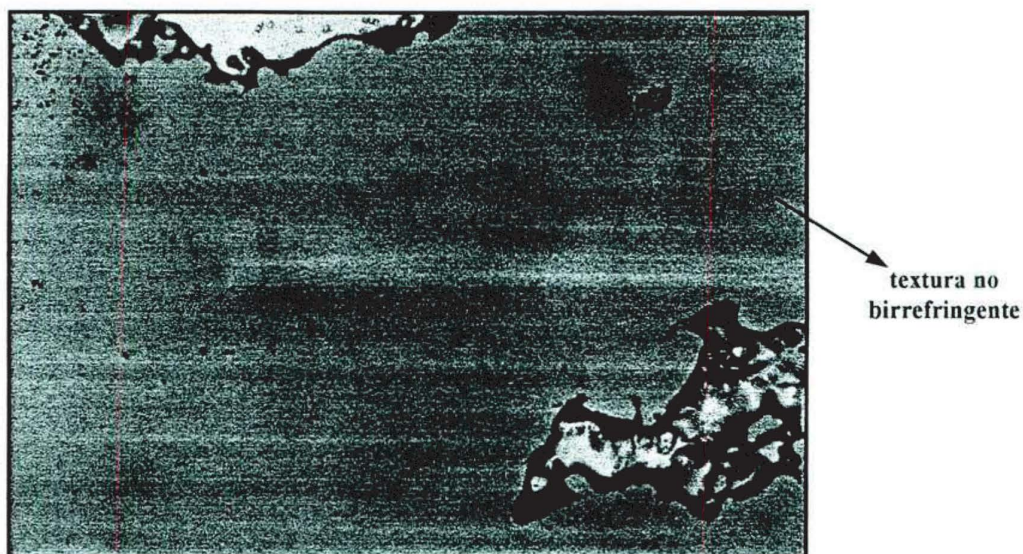


Figura 5.1. Textura al microscopio óptico observada bajo polarizadores cruzados a 200 x para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_{16})_4\text{DOS}$ a 108 °C.

Más allá de los 41 °C se ha detectado una fase amorfa conteniendo grupos cibotácticos de la fase laminar. Alrededor de los 100 °C se estabiliza la mesofase cúbica de baja viscosidad no birrefringente, cuya textura al MOLP se ilustra en la Figura 5.1.

En los diagramas de difracción de la mesofase cúbica de ambos compuestos se han podido detectar siete señales en relación de distancias de Bragg: $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{14}$. Se intentó determinar el grupo espacial correspondiente a las reflexiones observadas teniendo en cuenta el siguiente criterio: $h^2+k^2+l^2 = 2, 3, 4, 6, 8, 9, 14$ ó múltiplo de ellos. De los 36 grupos cúbicos sólo 5 cumplen con las condiciones de reflexión observadas: $Pn\bar{3}$, $Pn\bar{3}m$, $Fd\bar{3}c$, $P2_13$ y $P4_232$. La Tabla 5.3 ilustra la indexación para cada uno de estos grupos de espacio:

hkl	$h^2+k^2+l^2$	Intensidad
110	2	MI
111	3	I
200	4	D
211	6	M
220	8	M
221	9	M
310	10	-
311	11	-
322	12	-
321	14	MD

 $Pn\bar{3}$ y $Pn\bar{3}m$

hkl	$h^2+k^2+l^2$	Intensidad
220	8	MI
222	12	I
400	16	D
422	24	M
440	32	M
531	35	-
442	36	M
620	40	-
444	48	-
642	56	MD

 $Fd\bar{3}c$

hkl	$h^2+k^2+l^2$	Intensidad
110	2	MI
111	3	I
200	4	D
210	5	-
211	6	M
220	8	M
221	9	M
310	10	-
311	11	-
320	13	-
321	14	MD

 $P2_13$ y $P4_232$

Tabla 5.3. Indexación de las señales observadas en la mesofase cúbica para los compuestos $\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_{12})_4\text{DOS}$ y $\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_{16})_4\text{DOS}$. MI: muy intensa, I: intensa, M: media, D: débil, MD: muy débil.

Condiciones generales para los grupos $Pn\bar{3}$ y $Pn\bar{3}m$, $0kl$: $k+l=2n$, $h0l$: $h+l=2n$, $hk0$: $h+k=2n$, $h00$: $h=2n$, $0k0$: $k=2n$, $00l$: $l=2n$; para el grupo $Fd\bar{3}c$, hkl : $h+k / h+l / k+l=2n$, $0kl$: $k, l=2n / k+l=4n$, $h0l$: $h, l=2n / h+l=4n$, $hk0$: $h, k=2n / h+k=4n$, hhl : $h, l=2n$, hkh : $h, k=2n$, hkk : $h, k=2n$, $h00$: $h=4n$, $0k0$: $k=4n$, $00l$: $l=4n$, $0kk$: $k=2n$, $h0h$: $h=2n$, $hh0$: $h=2n$; para los grupos $P2_13$ y $P4_232$, $h00$: $h=2n$, $0k0$: $k=2n$, $00l$: $l=2n$.

La reflexión 622 no está permitida en el grupo $Fd\bar{3}c$ mientras que en los grupos primitivos, la correspondiente reflexión 311 está permitida. Desafortunadamente la intensidad de las reflexiones se torna muy débil a estos valores de 2θ y no es posible discernir entre estos grupos espaciales con la información existente. Además, los grupos $P2_13$ y $P4_232$ no pueden descartarse por el mero hecho de que la señal correspondiente a la familia de planos [210] esté ausente. Cabe aclarar que de los cinco grupos espaciales hallados, sólo el grupo $Pn\bar{3}m$ ha sido reportado previamente en fases cristal líquido; esta mesofase fue catalogada como bicontinua y se observó en compuestos liotrópicos. (Tschierske, 1998). Un modelo que describe dicha fase se ha representado en la Figura 5.2.

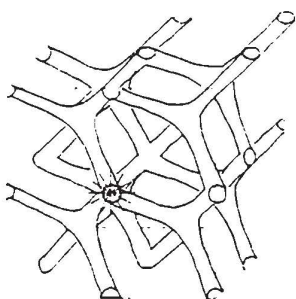


Figura 5.2. Representación esquemática de la mesofase bicontinua $Pn\bar{3}m$.

Suponiendo que el grupo espacial correcto es el $Pn\bar{3}$, $Pn\bar{3}m$, $P2_13$ ó $P4_232$, el parámetro de red cúbica para los compuestos $n = 12$ y $n = 16$, a 100°C , sería de $43,0 (1) \text{ \AA}$ y $47,2 (1) \text{ \AA}$ respectivamente; si se tratara del grupo $Fd\bar{3}c$ el parámetro de red se duplicaría y el volumen se multiplicaría por un factor 8.

Al aumentar la temperatura se observa un ligero aumento del volumen de la celda unidad cúbica. El coeficiente de expansión volumétrico¹ α en el rango $50\text{-}150^\circ\text{C}$ y el volumen calculado (a 100°C) para la celda unidad con parámetro más chico se detallan en la Tabla 5.4.

¹ El coeficiente de expansión volumétrico se define como: $\alpha = 1/V * \delta V/\delta T$

Compuesto	a (Å)	V (Å ³)	α (* 10 ⁻⁴ K ⁻¹)
Ru ₂ (B2OC12) ₄ DOS	43,0 (1)	79.600	5,0
Ru ₂ (B2OC16) ₄ DOS	47,2 (1)	105.000	6,2

Tabla 5.4. Parámetro de red a , volumen de la celda unidad V y coeficiente de expansión α para la mesofase cúbica de los compuestos de la serie Ru₂(B2OC_n)₄DOS. Los valores entre paréntesis corresponden a la magnitud del error que afecta a la última cifra significativa.

En los diagramas de difracción se observa una banda ancha adicional centrada en 4,5 Å que se debe a la presencia de las cadenas alifáticas. También se detectó una reflexión difusa a 6,0 (1) Å que varía en apenas 0,2 Å en el rango 30-180 °C. Esta señal, que también ha sido encontrada en la mesofase hexagonal, ciertamente podría corresponder a una distancia de apilamiento entre los dímeros.

Para el compuesto Ru₂(B2OC12)₄DOS, la mesofase cúbica subsiste hasta los 173 °C en que se reorganiza en una segunda mesofase cuya simetría no fue posible identificar dado que sólo una reflexión se hace visible en los difractogramas a altas temperaturas ($d = 25,3$ (1) Å). Esta mesofase se presenta como birrefringente al microscopio bajo polarizadores cruzados.

Para el compuesto Ru₂(B2OC16)₄DOS, la apariencia al microscopio también cambia hacia una mesofase birrefringente que se observa entre 162 °C y 276 °C. Esta fase se ha podido caracterizar como *columnar hexagonal*² dado que se han podido hallar las señales debidas a órdenes superiores (planos [11] y [20]) además de la fundamental ([10]). Así, pudo confirmarse la simetría hexagonal del arreglo columnar con un parámetro de red $a = 32,9$ (1) Å (Tabla 5.5).

Por analogía con el homólogo de $n = 16$ y debido a la similitud en la textura observada al microscopio de ambos compuestos, podemos postular que la mesofase

² Para una descripción detallada acerca de la mesofase Col_H ver páginas 107-110.

hallada en el compuesto de $n = 12$ a temperaturas mayores a los $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ es también de tipo columnar hexagonal, con un parámetro de red menor (Tabla 5.5).

Compuesto	$A\text{ (}\text{\AA}\text{)}$	$S\text{ (}\text{\AA}^2\text{)}$
$\text{Ru}_2(\text{B2OC12})_4\text{DOS}$	29,2 (1)	739 (5)
$\text{Ru}_2(\text{B2OC16})_4\text{DOS}$	32,9 (1)	940 (6)

Tabla 5.5. Parámetro de red a y superficie S para la mesofase hexagonal de los compuestos $\text{Ru}_2(\text{B2OC12})_4\text{DOS}$ y $\text{Ru}_2(\text{B2OC16})_4\text{DOS}$, a 200 y $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Los valores entre paréntesis corresponden a la magnitud del error. El coeficiente de expansión superficial no pudo determinarse debido a que las temperaturas de transición a la fase columnar son muy altas, resultando próximas a la temperatura de descomposición.

Ambos compuestos alcanzan la fase líquida a altas temperaturas (véase Tabla 5.2) en que la licuefacción va acompañada de descomposición.

5.3 Análisis estructural de la fase cristalina

Como se mencionó anteriormente, el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B2OC16})_4\text{DOS}$ presenta una fase cristalina laminar a temperatura ambiente. En los diagramas de difracción se han podido identificar una serie de señales que indexan con una distancia interlaminar de $31,0\text{ }\text{\AA}$.

Si suponemos que las cadenas alifáticas de los ligandos dialquinoxibenzoato y la del ligando dodecilsulfato se encuentran en conformación extendida, las moléculas deberán estar interdigitadas para poder satisfacer un valor de distancia interlaminar tan pequeño. Teniendo en cuenta que la longitud de la molécula se incrementa en $2,52\text{ }\text{\AA}$ por cada 2 metilenos agregados (Reiss-Husson & Luzzati, 1967), la dimensión de la molécula se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$l = 16,4 \text{ \AA} + 2,52 \text{ \AA} * n$$

donde 16,4 Å es la longitud del carozo estimada a partir de la distancia hallada en otro compuesto similar: $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-Ph-OCH}_3)_4\text{Cl}$ (distancia entre los átomos de oxígeno con función éter de dos ligandos en posiciones *trans*, Das & Chakravarty, 1991). Para el compuesto en cuestión, la longitud de la molécula se estima en 56,7 Å de modo que quedaría determinada una zona de interdigitación de 25,7 Å de longitud en cada extremo de la molécula; sólo una pequeña sección de la molécula de 5,3 Å (correspondiente al centro bimetalico) estaría libre de superposición. En la Figura 5.3 se muestra esquemáticamente cómo quedaría determinada la fase laminar, si bien debemos tener en cuenta que el volumen ocupado por las cadenas alquílicas será bastante mayor al representado en esta figura.

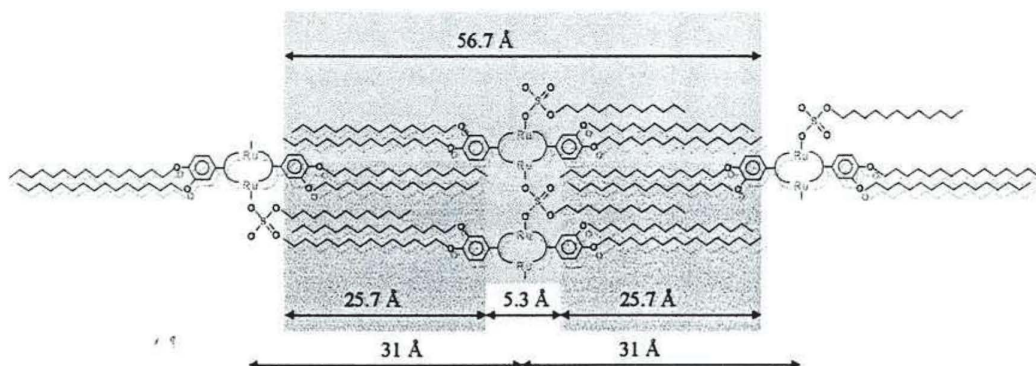


Figura 5.3. Esquema demostrativo de la zona de interdigitación de las cadenas alquílica entre moléculas vecinas en la fase laminar para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_{16})_4\text{DOS}$.

Hasta ahora hemos considerado que la molécula se encuentra con sus cadenas alifáticas totalmente extendidas para dos de los cuatro ligandos ecuatoriales, pero aún no hemos analizado qué es lo que ocurre con los otros dos. Se espera que los cuatro

ligandos ecuatoriales mantengan un ángulo recto entre sí. En estas condiciones habrá suficiente espacio entre dos ligandos en posición *cis* para alojar las cadenas alifáticas de moléculas vecinas, tal cual se esquematiza con una vista superior de las moléculas en la Figura 5.4. La extensión de las moléculas en esta nueva conformación es algo menor a la calculada anteriormente dado que la longitud del carozo se ve afectada por un factor $\cos 45^\circ$. El nuevo valor estimado para la longitud de la molécula es 51,9 Å lo cual implicará un grado de interdigitación levemente menor al señalado anteriormente. Repitiendo los cálculos bajo la hipótesis de una conformación como la esquematizada en la Figura 5.4, llegamos a la conclusión de que la zona de interdigitación alcanza los 20,9 Å, extendiéndose exclusivamente a las cadenas alifáticas, de modo que los extremos de estas cadenas no alcanzan la zona de los anillos aromáticos.

Por otro lado se observó una reflexión adicional de baja intensidad a 62,0 Å lo cual revela la existencia de una periodicidad doble. Podría tratarse de una superestructura laminar incluyendo alternadamente dos componentes de estructuras internas diferentes. De este modo la nueva indexación de la fase es 1:2:4:6. Un posible modelo para explicar lo observado en estos diagramas se ilustra en la Figura 5.5.



Figura 5.4. Vista superior para el modelo de ordenamiento propuesto en la fase laminar del compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC16})_4\text{DOS}$.

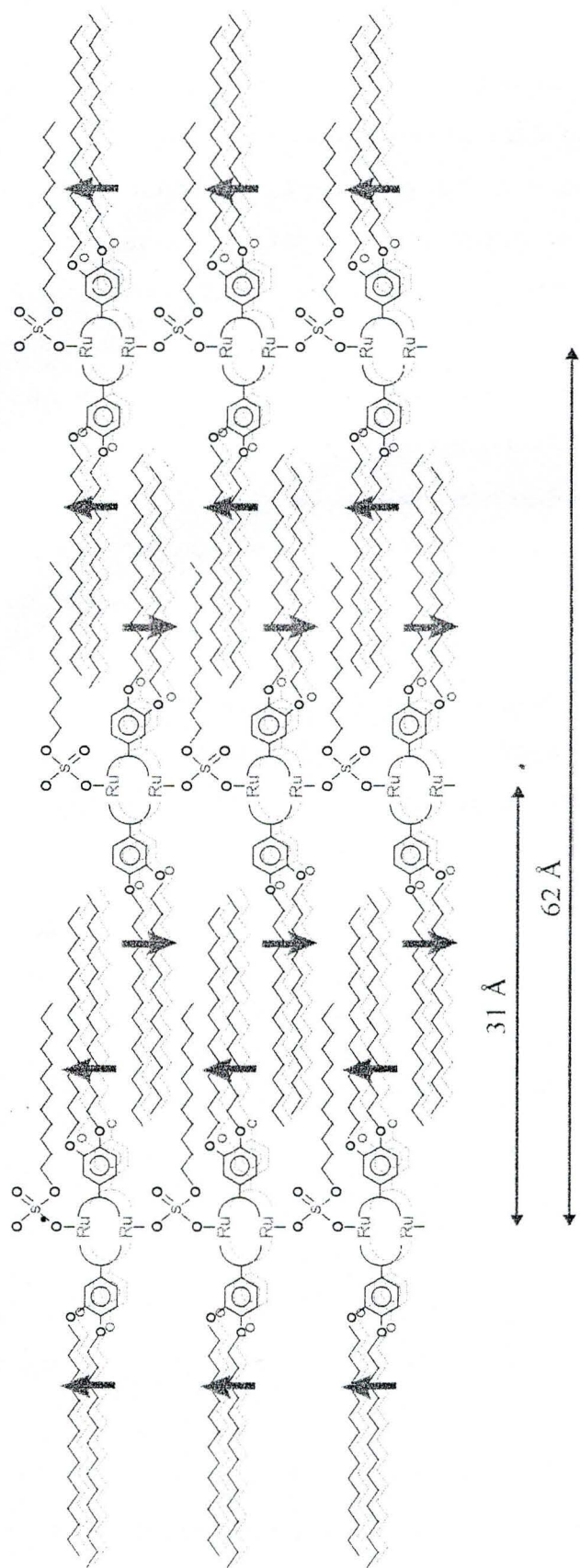


Figura 5.5

Un tema que aún no hemos discutido en estos compuestos es el hecho de que la introducción de ligandos ecuatoriales sustituidos en las posiciones 3,4 podría llevar a la aparición de diferentes isómeros, donde la orientación de las dos posiciones sustituidas del anillo aromático difiera en los distintos ligandos ecuatoriales. En el mejor de los casos las sustituciones quedarán iguales en los cuatro ligandos pero en el peor de los casos tendremos diferentes configuraciones aún dentro de una misma molécula (Figura 5.6) y tal vez hasta una mezcla de diferentes isómeros contemplando todas las combinaciones posibles de sustitución de los cuatro ligandos ecuatoriales. En el modelo presentado en la Figura 5.5 hemos supuesto que estamos ante la situación en que los cuatro ligandos ecuatoriales se orientan de la misma forma en una misma molécula y en todas las moléculas que forman cada encadenamiento polimérico. Lo que marca la periodicidad doble es la orientación de un encadenamiento respecto de su vecino, que se alternan en conformaciones opuestas, tal como se muestra en la Figura 5.5 mediante las flechas de color naranja. Otras posibilidades teniendo en cuenta los restantes isómeros se esquematizan en la Figura 5.7.

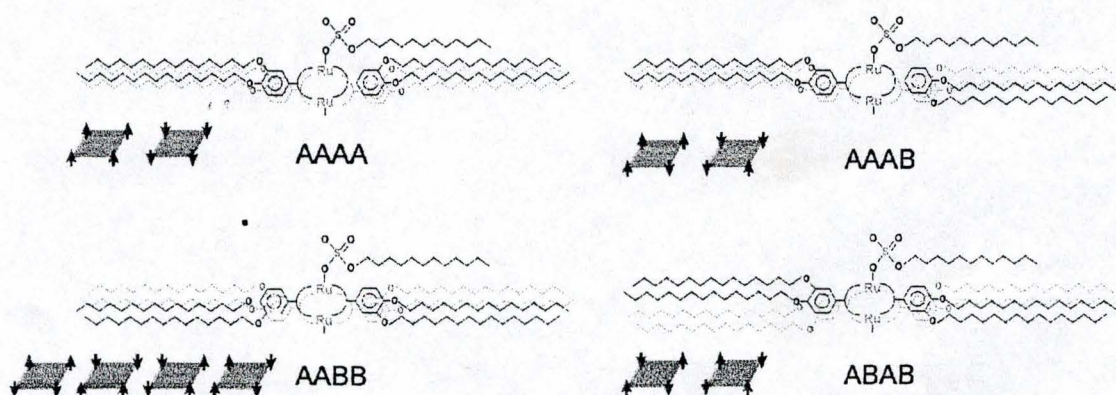
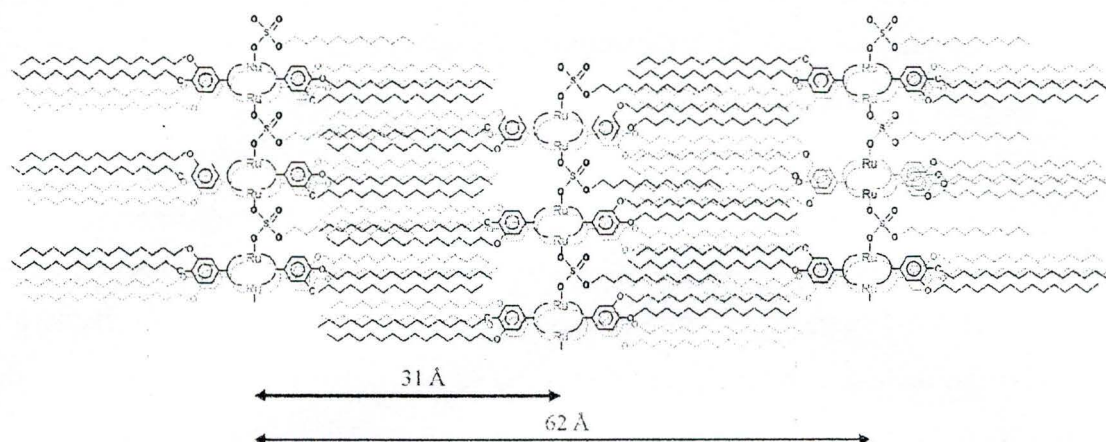
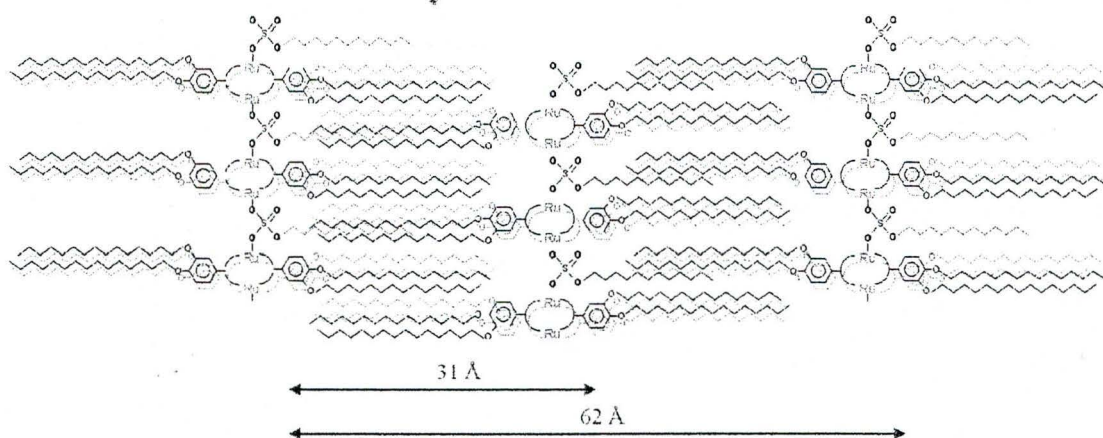


Figura 5.6. Isómeros posibles en los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$ al variar la orientación de los ligandos ecuatoriales. Los diagramas con flechas azules esquematizan la orientación de las cadenas O-alquilo en los ligandos ecuatoriales para el isómero en cuestión.



Isómero ABAB



Isómero AAAB

Figura 5.7. Modelo estructural para la fase cristalina considerando los isómeros definidos en la Figura 5.6: ABAB (en la parte superior) y AAAB (en la parte inferior).

5.4 Análisis estructural de las mesofases

Un análisis detallado de la estructura de la **mesofase cúbica** será ciertamente difícil de plasmar dada la imposibilidad de determinar fehacientemente el grupo espacial en cuestión. Sin embargo se pudieron obtener algunos detalles de la estructura de la fase cúbica a partir de los datos experimentales.

Dado que los coeficientes de expansión encontrados para las redes cúbicas son del orden de aquellos obtenidos comunmente en el resto de los cristales líquidos ($7,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ para una parafina líquida) podemos inferir que el número de moléculas incluidas en la red cúbica no varía significativamente ante el aumento de la temperatura (0,05-0,06% en estos casos). Así, la variación del volumen de la celda unidad se debe solamente a un cambio en el volumen molar (cambio en la densidad), manteniéndose esencialmente constante el número de moléculas por celda unidad.

Un análisis más detallado de la magnitud del parámetro de red de las mesofases cúbicas nos permitirá entender un poco mejor la estructura. En primer lugar será útil estimar el volumen molecular con el fin de compararlo con el volumen de la celda unidad cúbica. Para estimar el volumen molecular hemos sumado volúmenes conocidos de los diferentes residuos incluidos en el compuesto³, llegando a los siguientes resultados:

$$V_{\text{Ru}_2(\text{B2OC12})_4\text{DOS}} = 3.805 \text{ \AA}^3$$

$$V_{\text{Ru}_2(\text{B2OC16})_4\text{DOS}} = 4.694 \text{ \AA}^3$$

De acuerdo al valor del volumen de la celda cúbica en los diferentes grupos de espacio posibles (Tabla 5.3) podemos calcular el número de moléculas presentes en la celda unidad. En el caso de los grupos con parámetro de red más chico ($Pn\bar{3}$, $Pn\bar{3}m$, $P2_13$ y $P4_232$) se puede inferir la existencia de 22 moléculas por celda unidad para el

³ Para estimar el volumen molecular se utilizó la siguiente ecuación:

$$V_{\text{molecular}} = V_{\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{Cl}} - V_{\text{Cl}} + 4 * (2 * V_{\text{OCH}_3} + 2 * (n-1) * V_{\text{CH}_2}) + V_{\text{DOS}}$$

donde $V_{\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{Cl}} = 698,69 \text{ \AA}^3$ (Abe *et al.*, 1992), $V_{\text{CH}_2} = 27,79 \text{ \AA}^3$ (Guillon *et al.*, 1986); V_{DOS} , V_{Cl} y V_{OCH_3} se estimaron en 390,3, 24,8 y 36,96 $\text{\AA}^3$ respectivamente.

compuesto de cadenas más largas y 21 moléculas para el compuesto con $n = 12$. Sin embargo, para el grupo $Fd\bar{3}c$ el volumen de la celda unidad es ocho veces mayor de modo que tendríamos 176 moléculas por celda unidad para el compuesto $Ru_2(B2OC16)_4DOS$. Cabe aclarar que no todos estos grupos presentan el mismo número de ocupación, Z . Los grupos espaciales $Pn\bar{3}$, $Pn\bar{3}m$, $Fd\bar{3}c$, $P2_13$ y $P4_232$ presentan respectivamente los siguientes valores de Z : 24, 48, 48, 12 y 24. Estos valores indican el número de veces que la unidad asimétrica se repite en la celda unidad del grupo en cuestión. En el caso particular del grupo espacial $Pn\bar{3}m$, un valor de $Z = 48$ con ~ 22 moléculas por celda unidad implica que la unidad asimétrica estaría compuesta por media molécula. En tal caso, esto sería posible considerando que la molécula posee un centro de inversión, lo cual implicaría que el isómero presente es el siguiente:

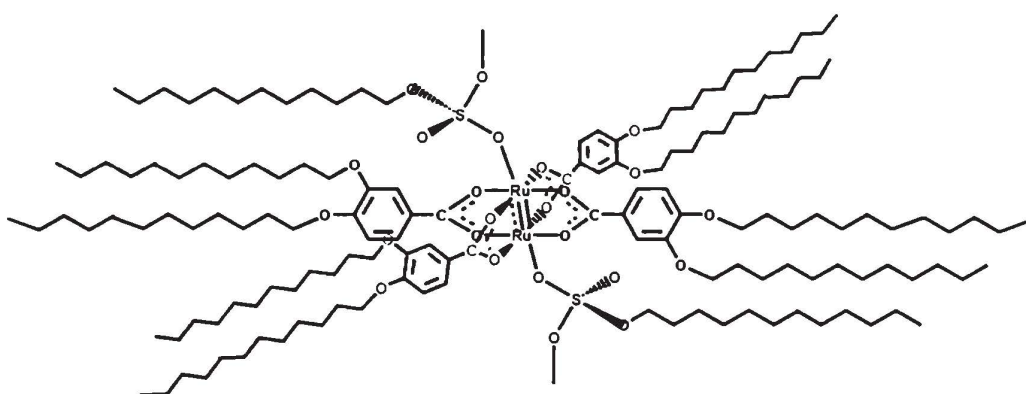


Figura 5.8. Isómero correspondiente a la mesofase cúbica $Pn\bar{3}m$.

Desafortunadamente aún queda sin definir cuál de los cinco grupos espaciales tiene lugar dado que no podemos llegar a una conclusión unívoca con la información existente.

La **mesofase hexagonal** tiene ciertas particularidades dada la pequeña dimensión de la distancia intercolumnar. Al analizar las características de la fase cristalina se estimó el largo de la molécula en 56,7 Å para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B2OC16})_4\text{DOS}$ y en 46,6 Å para el homólogo con $n = 12$. Los valores obtenidos para la distancia intercolumnar (Tabla 5.5) son sustancialmente menores a los valores estimados y más bien se asemejan al valor de la distancia interlaminar de la fase cristalina. Esto indica que la mesofase columnar hexagonal podría contener cierta similitud con la fase sólida presente a temperatura ambiente. Esta situación se ha observado frecuentemente en cristales líquidos columnares (Guillon, 1999), en que las columnas se hallan previamente formadas en la fase cristalina, de modo que la distancia interlaminar no difiere apreciablemente del parámetro de red hexagonal.

El valor para la distancia intercolumnar es pequeño respecto de la dimensión de la molécula lo cual induce a pensar en la posibilidad de que también en este caso las cadenas se encuentren interdigitadas. Otro modelo que describe mejor el comportamiento de una mesofase y que correlaciona con una distancia intercolumnar tan pequeña toma en cuenta que las cadenas alifáticas se encuentran totalmente fundidas y pueden acomodarse libremente en la periferia del carozo central tal como se muestra en la Figura 5.9. En esta configuración cada columna tiene mayor libertad para deslizarse respecto de las columnas vecinas.

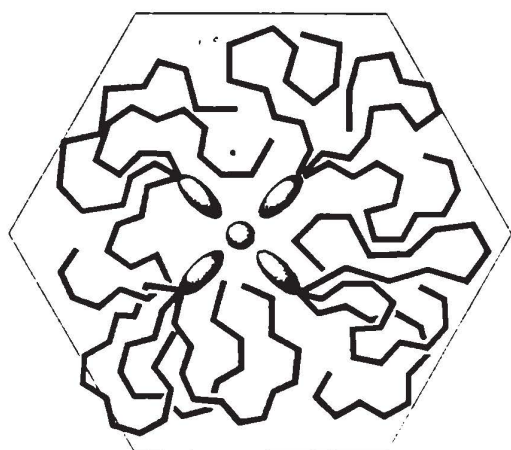


Figura 5.9. Vista superior de la columna esquematizando la conformación de las moléculas con sus cadenas alifáticas fundidas.

En cualquiera de estos dos casos, tanto si nos encontramos en presencia de cadenas extendidas interdigitadas como si las cadenas alifáticas se encuentran plegadas hacia el centro, se aprecia cierta segregación entre las cadenas alifáticas no polares y el carozo (con mayor carácter polar). Esta segregación se ve favorecida por la fluidez de la mesofase.

En las columnas, el volumen de cada uno de los discos apilados que las constituyen se puede calcular como el producto de la superficie columnar y la distancia entre discos h . En los diagramas de difracción de estos compuestos se encontró una señal adicional a $6,0 \text{ \AA}$ que se asignó a la distancia interdimérica. Sin embargo, si suponemos que h es la distancia interdimérica ($6,0 \text{ \AA}$), el volumen calculado para cada disco es significativamente mayor que aquél estimado oportunamente para el volumen de una molécula: $4.434 \text{ \AA}^3$ para $n = 12$ y $5.640 \text{ \AA}^3$ para $n = 16$ (comparar con volumen molecular en pag. 94). Dado que el volumen molecular es menor al del disco, podríamos estar ante una de las siguientes situaciones: la superficie columnar es mayor a la superficie molecular o bien la distancia intercolumnar (distancia entre discos) es menor a la distancia interdimérica, o bien una combinación de ambas.

En el caso particular en que las moléculas se apilen de tal modo que cada disco no coincida exactamente con sus vecinos superior e inferior, la superficie aparente de la columna será mayor a la superficie del disco. Podemos imaginar una estructura como la esquematizada en la Figura 5.10, donde el centro bimetalico va describiendo una hélice a lo largo de la columna, de modo que el eje de la hélice coincide con el eje principal de la columna. En este modelo podemos ver como, además de aumentar la superficie columnar respecto de la superficie del disco, la distancia interdimérica es mayor a la distancia de repetición intracolumnar (h), pudiendo llegar a un valor similar a aquel hallado en los derivados alifáticos de la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$ (del orden de $7 \text{ \AA}$).

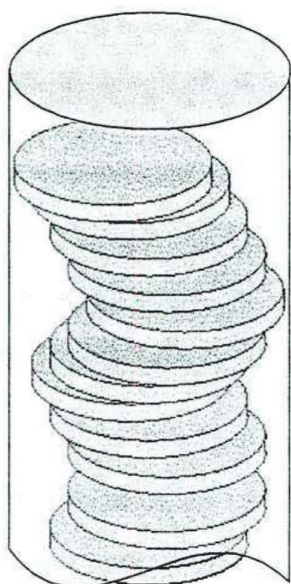


Figura 5.10. Modelo para la mesofase columnar hexagonal. En verde se muestran los discos representando el volumen y la superficie molecular; en rosa se grafica la dimensión real de cada una de las columnas que forman el arreglo hexagonal.

En esta serie de compuestos se ha encontrado una transición entre dos fases cristal líquido de modo que cabe preguntarse si existe alguna relación epitaxial entre dichas fases. Concretamente, si existe algún modelo para explicar el mecanismo de interconversión entre estas mesofases. Para ello encaramos el estudio de la distancia entre diferentes capas típicas de cada una de las estructuras. En un primer momento, para el compuesto de cadenas alifáticas más cortas, parecía haber cierta continuidad entre la familia de planos [111] de la mesofase cúbica considerando el parámetro de red más chico (grupos con celda primitiva) y la familia de planos [10] de la fase hexagonal (Figura 5.11). Al examinar los valores de entalpía de transición entre estas dos mesofases se observa que para este compuesto dicha transición ha sido casi imperceptible en los experimentos de DSC. Esto apoyaría la hipótesis de que realmente existe una interconversión entre los planos [111] y [10] de las respectivas

mesofases cúbica y hexagonal en este compuesto, razón por la cual la transición ocurre sin intercambio apreciable de calor.

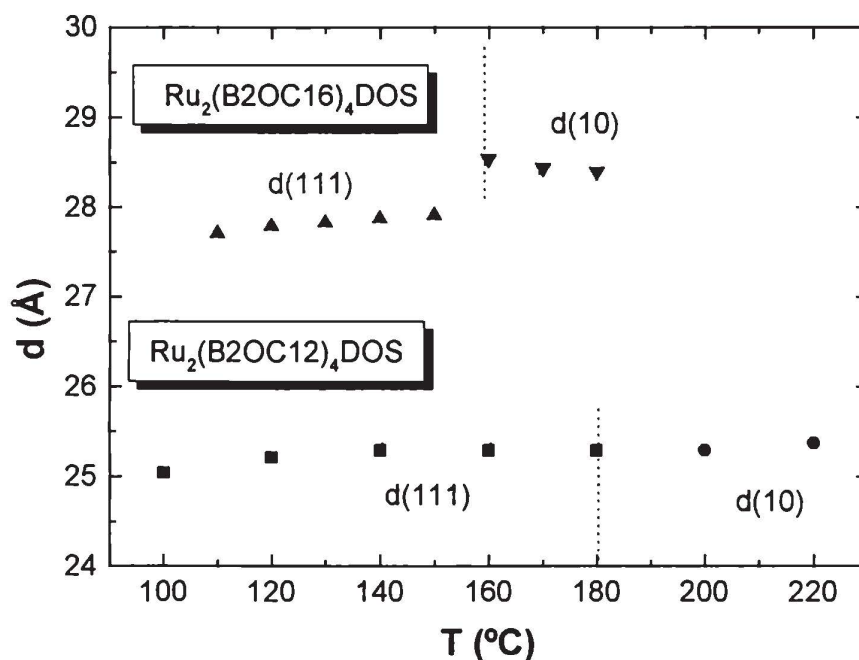


Figura 5.11. Relaciones epitaxiales entre las mesofases cúbica y columnar hexagonal en los compuestos $\text{Ru}_2(\text{B2OC12})_4\text{DOS}$ y $\text{Ru}_2(\text{B2OC16})_4\text{DOS}$. $d(111)$: distancia entre familia de planos [111] en la mesofase cúbica; $d(10)$: distancia entre familia de planos [10] en la mesofase columnar hexagonal.

Sin embargo, al examinar lo que ocurre para el compuesto de cadenas más largas notamos que se ha podido detectar una transición entre las mesofases que involucra una cantidad de calor muy pequeña que podría justificar la leve discontinuidad que observamos entre los planos [111] y [10] de las respectivas mesofases para este compuesto.

Finalmente, al comparar estos compuestos con la serie de los cloro complejos $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{Cl}$, notamos que en estos últimos se ha observado una transición desde

una fase cristalina laminar hacia una mesofase columnar hexagonal a temperaturas del orden de los 150 °C (Cukiernik, Ibn-Elhaj *et al.*, 1998), con parámetros de red similares a los reportados aquí para los derivados con dodecilsulfato. Estos resultados nos permiten postular que aún un pequeño cambio en la naturaleza del ligando axial puede producir la aparición de mayor polimorfismo (en el presente caso: la aparición de una mesofase cúbica entre la fase cristalina y la mesofase columnar hexagonal). La sustitución del ligando axial Cl^- por un anión más voluminoso derivó también en un marcado descenso de la temperatura de transición hacia la fase cristal líquido. Esto muestra que la estrategia del llenado eficaz del espacio interdimérico es efectiva a la hora de producir un descenso en la temperatura de aparición de la mesofase.

CAPITULO 6

COMPUESTOS DE LA SERIE



Ligandos ecuatoriales muy voluminosos:

Derivados con TRIALQUILOXIBENZOATOS

Compuestos de la serie Ru₂(B3OCn)₄Cl

6.1 Síntesis y caracterización

La síntesis se realiza por sustitución de ligandos en el complejo de cadena lineal Ru₂(O₂C(CH₂)₂CH₃)₄Cl, obteniendo los compuestos de fórmula general Ru₂(B3OCn)₄Cl. Se utilizan 3,4,5-tri(alquiloxi)benzoatos (notados B3OCn) como ligandos ecuatoriales, con cadenas alquílicas de longitud variable: n = 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 18. Según fuere conveniente, se usa etanol o acetona como medio de reacción. Los detalles de la síntesis y los resultados del análisis elemental para los diferentes compuestos se presentaron en el Capítulo 3.

La caracterización de todos los compuestos también se llevó a cabo por espectroscopía infrarroja. Algunas de las señales más características encontradas en los espectros se detallan en la Tabla 6.1.

Ru₂(B3OCn)₄Cl	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}): 2.955 \text{ (M)}, \nu(\text{CH}_2, \text{as}): 2.924 \text{ (I)}, \nu(\text{CH}_2, \text{s}): 2.854 \text{ cm}^{-1} \text{ (I)}$ $\nu(\text{COO}, \text{as}): 1.588 \text{ (M)}, \nu(\text{COO}, \text{s}): 1.414 \text{ cm}^{-1} \text{ (I)}$ Deformación del anillo aromático: $1.506 \text{ cm}^{-1} \text{ (M)}$ $\delta(\text{CH}_3, \text{as}), \delta(\text{CH}_2, \text{as}): 1.454 \text{ cm}^{-1} \text{ (I)}, \delta(\text{CH}_3, \text{s}): 1.376 \text{ cm}^{-1} \text{ (I)}$ $\gamma(\text{CH}_2): 1.317 \text{ cm}^{-1} \text{ (D)}$ $\nu(\text{PhOC}): 1.230 \text{ (M) cm}^{-1} \text{ (I)}$ Anillo aromático con sustitución 1,3,4,5: $868 \text{ y } 770 \text{ cm}^{-1} \text{ (M)}$
--	---

Tabla 6.1. Frecuencias de vibración detectadas por infrarrojo para los compuestos de la serie Ru₂(B3OCn)₄Cl. I: intensa, M: media, D: débil.

Los estiramientos simétrico y antisimétrico de los carboxilatos se observan a 1.588 y 1.414 cm^{-1} respectivamente (superpuesto con el estiramiento del anillo aromático en la señal de 1588 cm^{-1}). La diferencia de 174 cm^{-1} para $\nu(\text{COO},\text{as})-\nu(\text{COO},\text{s})$ es consistente con una coordinación del carboxilato de tipo bidentada puente (Deacon & Phillips, 1980).

Además se detectaron algunas señales debidas al ligando aromático, desapareciendo a su vez la banda a 1.685 cm^{-1} debida al estiramiento del carboxilato del grupo ácido. De esta manera queda confirmada la coordinación del ligando aromático al centro metálico.

6.2 Aspectos termodinámicos y secuencia de fases

Los cloro-tri(alquiloxi)benzoatos de rutenio se presentan como birrefringentes al observarlos bajo polarizadores cruzados. Se aprecia un descenso paulatino de la viscosidad del compuesto al aumentar la temperatura. En todos los compuestos la licuefacción viene acompañada de descomposición.

En el caso de los compuestos de cadenas laterales más cortas ($n = 6, 8, 10$ y 12), la fase presente a temperatura ambiente es pastosa. Esta observación generó muchas expectativas en esta familia de compuestos dado que el objetivo de la introducción de ligandos tan voluminosos apuntaba a lograr un descenso de la temperatura de aparición de la mesofase. Tal como se pudo verificar a través de experimentos de difracción de rayos-X, estos compuestos son cristales líquidos (CL) aún a temperatura ambiente. La temperatura de transición cristal-CL pudo determinarse para algunos de los compuestos por medidas de DSC a baja temperatura. Para los compuestos con $n = 10$ y 12 se observa la transición como un pico endotérmico (Tabla 6.2); sin embargo, para los compuestos con $n = 6$ y 8 no se ha podido obtener picos bien definidos. El compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC8})_4\text{Cl}$ presenta una señal muy ancha con su máximo a -64°C , que podría corresponder a la temperatura

de transición; la temperatura de transición para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC6})_4\text{Cl}$ no se ha podido determinar, tal vez debido a que no se logró alcanzar temperaturas por debajo de los $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

$\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$	Secuencia de fases	Parámetros termodinámicos para las transiciones de fase	
		T	ΔH
n = 6	$\text{Col}_\text{H} \rightarrow \text{I}$ (desc.)	No se observan transiciones en DSC y MOLP	
n = 8	$\text{Col}_\text{H} \rightarrow \text{I}$ (desc.)	No se observan transiciones claras en DSC y MOLP desde $-90\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la descomposición a $290\text{ }^\circ\text{C}$	
n = 10	$\text{K}_1 \rightarrow \text{Col}_\text{H}$	$-41\text{ (1)}^\#$	22 (2)
	$\text{Col}_\text{H} \rightarrow \text{I}$ (desc.)	290	*
n = 12	$\text{K}_1 \rightarrow \text{Col}_\text{H}$	0 (2)	95 (3)
	$\text{Col}_\text{H} \rightarrow \text{I}$ (desc.)	297	*
n = 14	$\text{K}_1 \rightarrow \text{Col}_\text{H}$	25 (2)	163 (13)
	$\text{Col}_\text{H} \rightarrow \text{I}$ (desc.)	285	*
n = 16	$\text{K}_1 \rightarrow \text{Col}_\text{H}$	41 (2)	180 (20)
	$\text{Col}_\text{H} \rightarrow \text{I}$ (desc.)	284	*
n = 18	$\text{K}_1 \rightarrow \text{Col}_\text{H}$	57 (1)	273 (7)
	$\text{Col}_\text{H} \rightarrow \text{I}$ (desc.)	~ 222	*

Tabla 6.2. Comportamiento térmico en los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$. Temperatura inicial (en $^\circ\text{C}$) y entalpía de la transición (en kJ/mol). Dado que para algunos compuestos la transición a la mesofase se presenta como una señal ancha a baja temperatura, en estos casos se informan los valores correspondientes a la temperatura del pico, señalados con $^\#$. Las entalpías marcadas con * no pudieron determinarse dado que la licuefacción se observa superpuesta con el proceso de descomposición. Los valores entre paréntesis corresponden a la magnitud del error que afecta a las últimas cifras significativas. K: fase cristalina, Col_H : mesofase columnar hexagonal, I: fase isotrópica, desc.: descomposición.

Los compuestos con ligandos de cadenas largas presentan una transición reversible desde la fase cristalina presente a temperatura ambiente hacia una fase cristal líquido, tal como pudo detectarse por calorimetría diferencial de barrido convencional y MOLP (Tabla 6.2). En la Figura 6.1 puede apreciarse un termograma típico para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Cl}$.

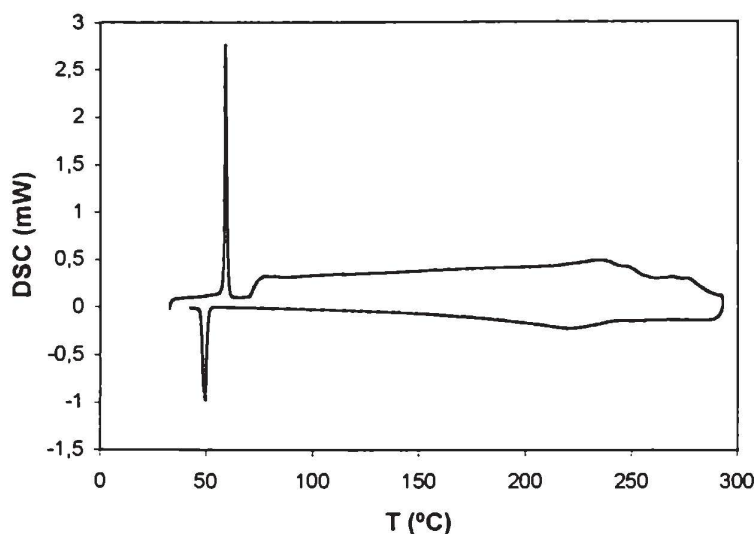


Figura 6.1. Análisis térmico para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Cl}$. El salto en la línea de base alrededor de los 70 °C se debe a un cambio en la velocidad de calentamiento. La licuefacción del compuesto se puede apreciar alrededor de los 230 °C.

La mesofase es sumamente viscosa aún a altas temperaturas lo cual dificultó en un primer momento la obtención de texturas que pudieran revelar alguna información acerca de la estructura de la fase cristal líquido. Procediendo con un calentamiento a muy baja velocidad ($\sim 0,5$ °C/min) se logró retratar texturas más características, correspondientes a un orden bidimensional hexagonal (Figura 6.2).

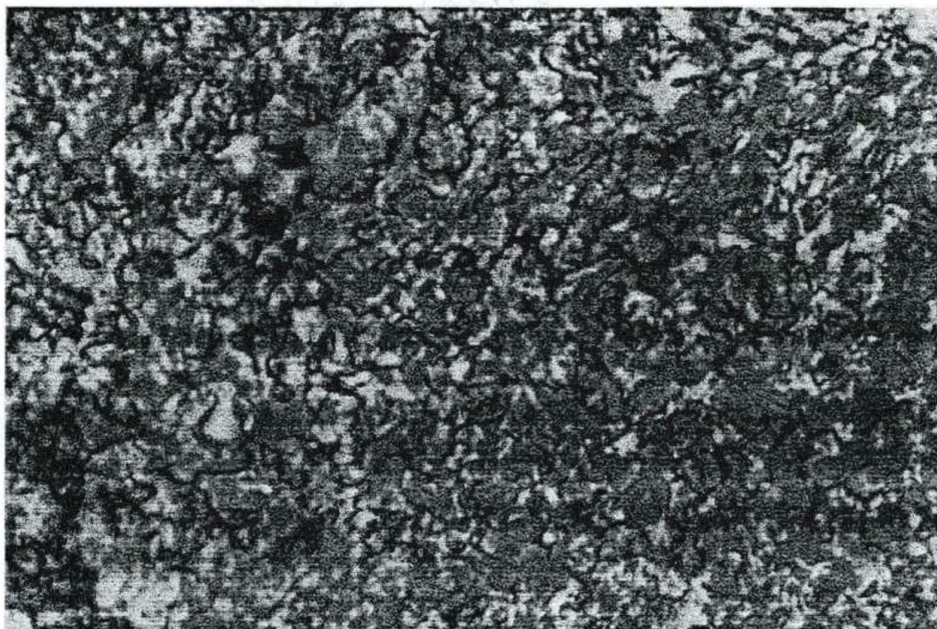


Figura 6.2. Textura observada al microscopio óptico bajo polarizadores cruzados (200 x), para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC16})_4\text{Cl}$ a 86 °C.

La temperatura de transición varía monótonamente en la serie, tal como queda en evidencia a partir de la Figura 6.3. Para los compuestos con menos de 14 átomos de carbono en las cadenas laterales, la fase CL se presenta aún a temperatura ambiente mientras que en los compuestos de cadenas más largas esta fase se observa por calentamiento.

La variación de la entalpía de la transición cristal-CL con el largo de las cadenas alifáticas se analiza en la Figura 6.4. Puede observarse una dependencia lineal entre la entalpía de transición y el parámetro n , descartando el valor para el compuesto con $n = 16$ que se aleja de dicha correlación. La ecuación 6.1 representa la recta que ajusta los puntos experimentales ($r = 0,997$)¹:

¹ ΔH en kJ/mol.

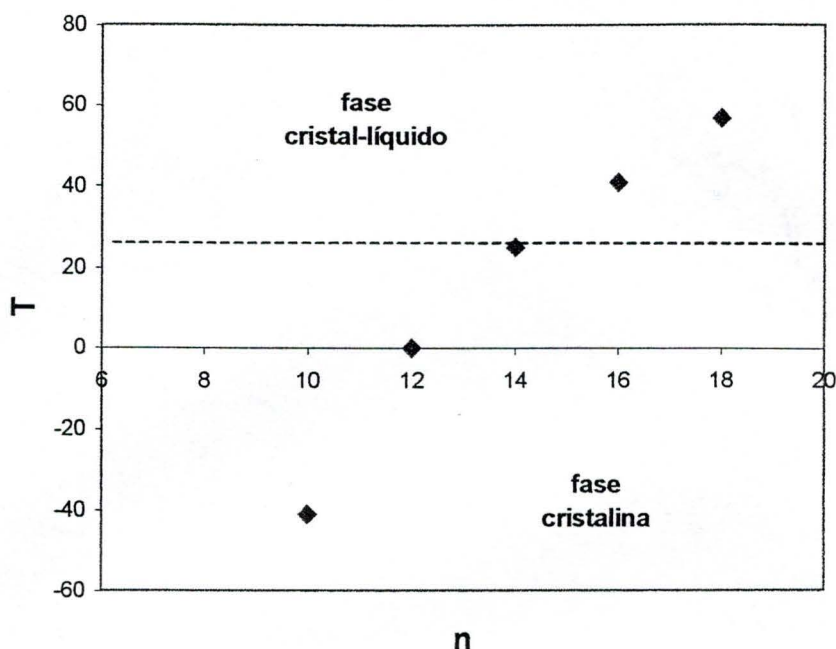


Figura 6.3. Temperatura de transición cristal-CL (en °C) para los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$. La línea punteada en rojo muestra el valor de 25 °C (temperatura ambiente).

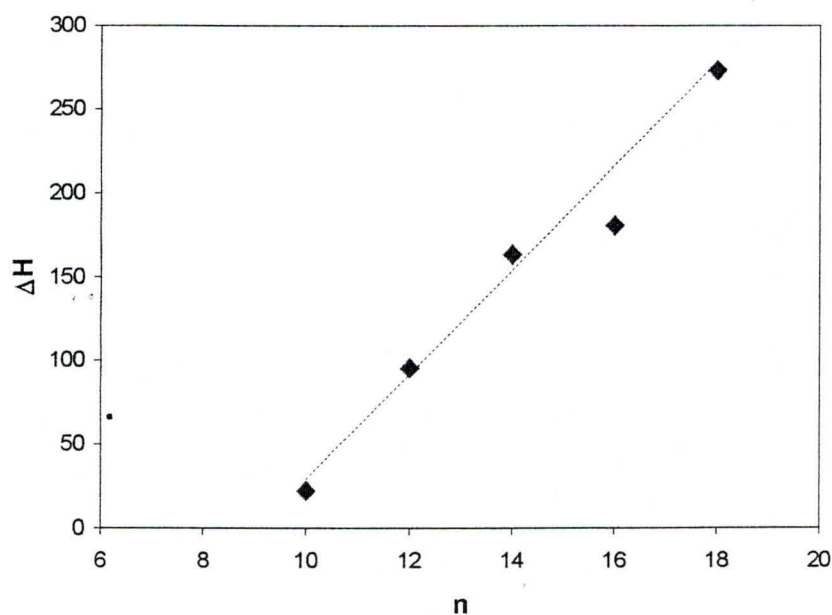


Figura 6.4. Entalpía de transición cristal-CL (en kJ/mol) para los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$. Para la correlación lineal (línea punteada en rojo) no se tuvo en cuenta el valor medido para el compuestos con $n = 16$.

$$\Delta H = 31,16 * n - 282,4$$

Ec. 6.1

La energía requerida para la ruptura de interacciones entre dímeros vecinos debería involucrar una entalpía molar importante, dado que implica la escisión de uniones Ru-Cl. Además, debiera ser prácticamente independiente de la longitud de cadena. De este modo podemos inferir que la transición cristal-CL está dominada principalmente por la fusión de las cadenas alifáticas de los ligandos ecuatoriales y no involucra la ruptura de uniones Ru-Cl.

A partir de la pendiente de la recta, y dado que cada molécula contiene 12 cadenas alifáticas, inferimos que el calor de fusión involucrado por cada residuo metileno adicional es de:

$$\Delta H_{\text{CH}_2} = \frac{31,16 \text{ kJ/mol}}{12} = 2,60 \text{ kJ/mol}$$

Este valor concuerda con el calor molar hallado en otros metalomesógenos basados en carboxilatos bimetalicos (por ejemplo, para la serie $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4$: $\Delta H(\text{CH}_2) = 2,75 \text{ kJ/mol}$; Abied *et al.*, 1987) y es menor que la entalpía de fusión de las cadenas alifáticas para un mesógeno smético (3,82 kJ/mol; Seurin *et al.*, 1981) o para una parafina lineal (4,05 kJ/mol; Weast, 1986). Esta diferencia podría atribuirse a que se produce un *desorden parcial* de las cadenas alifáticas en la mesofase, que no llega a ser comparable con el desorden total observado durante la fusión de una parafina (pasaje a la fase líquida). El grado de desorden existente en las cadenas alifáticas en la mesofase estará limitado por su enlace a los centros metálicos que mantienen una fuerte interacción entre sí y que impiden el libre fluir de las cadenas.

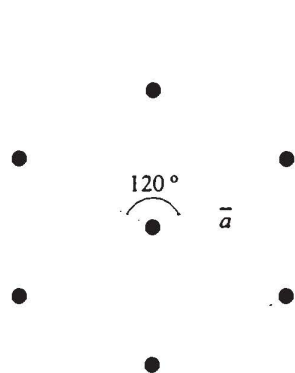
Los diagramas de difracción de rayos-X en la mesofase, para todos los compuestos de esta familia, presentan una serie de señales relativamente anchas, que guardan la relación aproximada: 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, $\sqrt{12}$, en función del ángulo de

difracción. Esta relación indica que la mesofase es de tipo *columnar hexagonal*. Para describir este arreglo bidimensional, podemos imaginar una serie de cilindros dispuestos según la simetría P3 tal como se muestra en la Figura 6.5A y 6.5B. El parámetro de red se encuentra representado por el vector a . En la Figura 6.5A se ilustra una celda unidad de forma rómbica pero un análisis de la celda de Wigner-Zeiss muestra que esta última tiene la forma de un hexágono (Figura 6.5C). Este ordenamiento da origen a la ecuación 6.2 que relaciona las distancias observadas en el patrón de difracción con los vectores de la red recíproca (h, k):

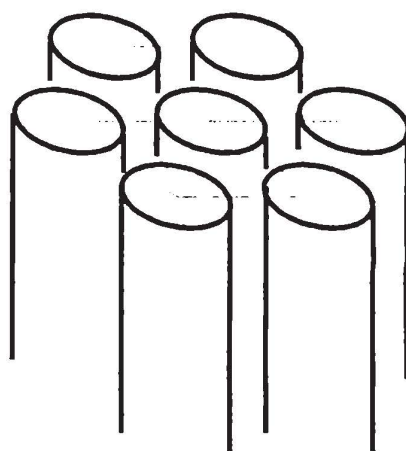
$$d_{hk} = \frac{\sqrt{3}}{2} * \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + h*k)}} \quad \text{Ec. 6.2}$$

Así, para los diferentes vectores hk se obtendrán los siguientes valores de $(h^2 + k^2 + h*k)^{1/2}$:

Hk	$(h^2 + k^2 + h*k)^{1/2}$
10	$\sqrt{1}$
11	$\sqrt{3}$
20	$\sqrt{4}$
21	$\sqrt{7}$
30	$\sqrt{9}$
22	$\sqrt{12}$
31	$\sqrt{13}$
40	$\sqrt{16}$
32	$\sqrt{19}$
41	$\sqrt{21}$



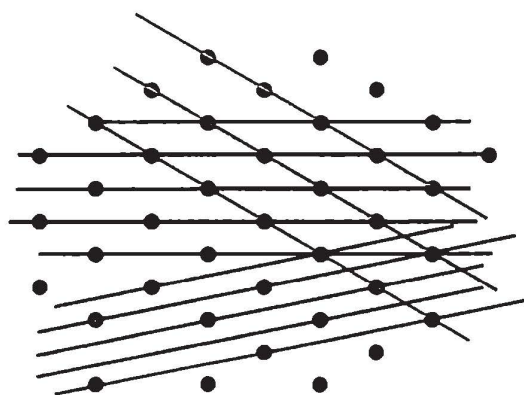
A



B



C



D

Figura 6.5. A: Simetría P3. B: Simetría columnar hexagonal. C: Celda de Wigner-Zeiss. D: Planos [10] en verde, [11] en rojo y [21] en azul para el arreglo hexagonal.

De este modo, para dos picos cualesquiera, la razón entre las distancias d_{hk} es la inversa de su razón $(h^2 + k^2 + h^*k)^{1/2}$.

En la Figura 6.6 puede apreciarse la progresión de picos típicamente observada en los patrones de difracción de los compuestos de esta serie, junto con sus intensidades relativas. A partir de estos diagramas pudo identificarse sin ambigüedad la simetría de la mesofase. Como puede observarse, además de los picos correspondientes al arreglo hexagonal se advierten dos señales anchas adicionales: una a 4,5 Å y otra a 6,1 Å.

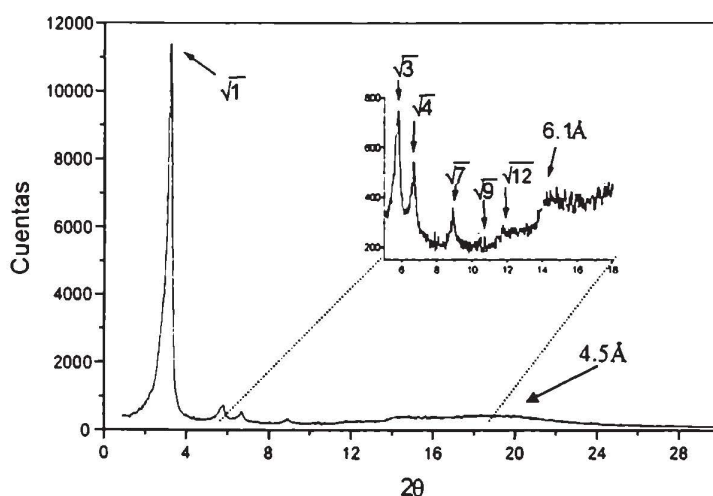


Figura 6.6. Diagrama de difracción de rayos-X a 100 °C para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}_3\text{OC}_{12})_4\text{Cl}$. Tiempo de colección: 2 horas.

La medición precisa del parámetro de la red hexagonal a a diferentes temperaturas se realizó por medio de experimentos de difracción con detección fotográfica para cada uno de los compuestos. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 6.3.

Compuesto	<i>a</i> (Å)	<i>S</i> (Å ²)	α (* 10 ⁴ K ⁻¹)
Ru ₂ (B3OC6) ₄ Cl	23,2 (1)	466 (4)	4,7
Ru ₂ (B3OC8) ₄ Cl	25,7 (1)	572 (5)	4,5
Ru ₂ (B3OC10) ₄ Cl	27,7 (1)	662 (5)	5,1
Ru ₂ (B3OC12) ₄ Cl	29,5 (1)	754 (5)	3,4
Ru ₂ (B3OC14) ₄ Cl	32,0 (1)	887 (6)	4,5
Ru ₂ (B3OC16) ₄ Cl	31,5 (1)	859 (6)	7,9
Ru ₂ (B3OC18) ₄ Cl	35,7 (1)	1.104 (6)	2,6

Tabla 6.3. Parámetro de red hexagonal *a*, superficie columnar calculada *S* y coeficiente de expansión superficial α, para los compuestos de la serie Ru₂(B3OCn)₄Cl a 90 °C. Los valores entre paréntesis denotan el error que afecta a la última cifra significativa. α(T) = ∂S/∂T * 1/S(T).

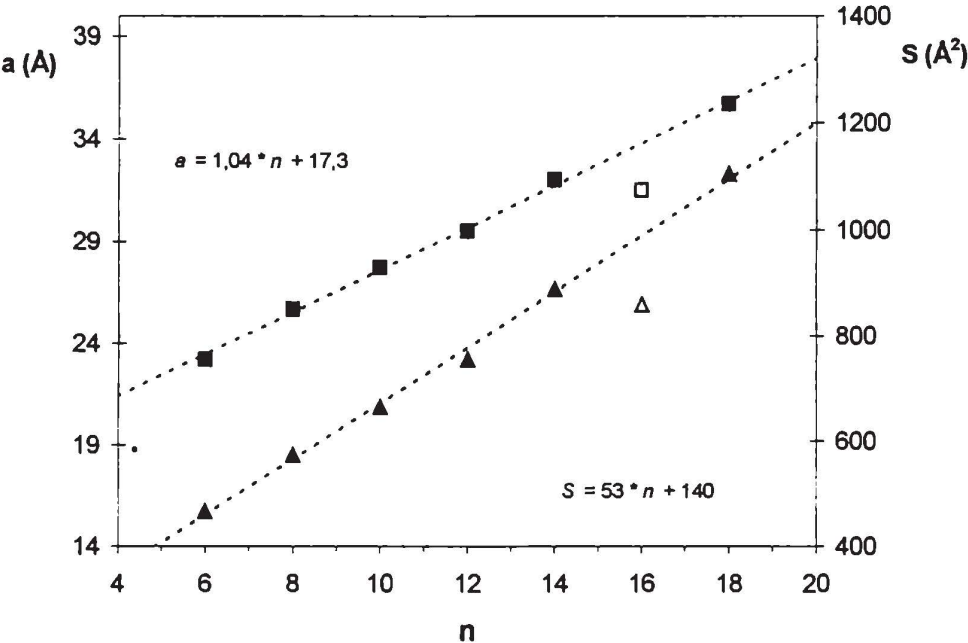


Figura 6.7. Variación de la distancia intercolumnar *a* (□) y la superficie columnar hexagonal *S* (□) en función del número de carbonos en las cadenas laterales *n*, para los compuestos de la serie Ru₂(B3OCn)₄Cl a 90 °C. Para la regresión lineal no se tuvo en cuenta el compuesto de *n* = 16.

En la Figura 6.7 se han graficado los valores de la superficie columnar hexagonal S como función de la longitud de las cadenas laterales alquílicas, n . Si bien la correlación lineal es buena para todos los puntos, el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC16})_4\text{Cl}$ se aleja de dicha relación y no se ha podido determinar la causa de esta desviación².

Asimismo, se encontró que al graficar el parámetro de red a en función de n se observa también una buena correlación lineal entre los datos (Figura 6.7).

Volviendo al análisis de la Figura 6.6, en la zona de los grandes ángulos se puede apreciar una señal ancha a 4,5 Å atribuible a la difracción de los metilenos de las cadenas alifáticas laterales de los ligandos, en una conformación de tipo líquida. Esta señal se observa habitualmente en los difractogramas de compuestos que contienen cadenas alifáticas en su fase cristal líquido.

La señal adicional que se observa a 6,1 Å requiere un análisis independiente; se presume que podría tener relación con cierto orden en una tercera dimensión, o sea: una periodicidad dentro de las columnas. De hecho se trataría de una fase *columnar hexagonal ordenada*, con una distancia de repetición intracolumnar fija.

6.3 Sondas locales

Para proponer algún modelo estructural que describa la mesofase (qué geometría adoptan las moléculas, cómo se disponen unas respecto de otras) es importante disponer de información estructural directa o indirecta. Determinar cuál es la estructura molecular aún en la fase cristalina se torna difícil sin la ayuda de monocristales. Si bien se intentó repetidas veces y por diferentes técnicas, no se logró obtener los monocristales deseados. Este hecho no es sorprendente dado que

² Ya se habían advertido anteriormente desviaciones en los parámetros termodinámicos para este compuesto (pág. 105-106).

buscamos materiales mesomorfos, en donde el grado de desorden es relativamente importante y de alguna manera esto contrasta con el deseo de obtener el sólido perfectamente ordenado en la fase cristalina. Esto no significa que sea imposible obtener monocristales de compuestos mesomorfos, pero sí indica que su obtención no será la situación más frecuente.

Dada esta imposibilidad nos inclinamos por el uso de técnicas de monitoreo local para indagar acerca de la posible existencia de cambios en la estructura binuclear de estos carboxilatos de rutenio al pasar de la fase cristalina a la fase cristal líquido. En particular, los experimentos de **magnetismo molecular (SQUID)** permitieron sondear el centro bimetalico para verificar que los centros Ru₂⁵⁺ se mantienen al pasar a la mesofase. Los experimentos de absorción de rayos-X (**EXAFS**) mostraron algunas características del entorno de los átomos de rutenio en los compuestos en estudio. Un estudio de las vibraciones Ru-Ru por **espectroscopía Raman** aportó alguna información adicional a la estructura del centro metálico mientras que por **espectroscopía infrarroja** se pudieron encontrar leves diferencias a nivel de los enlaces C-O en los carboxilatos.

Magnetismo Molecular:

Se midió la magnetización a un campo magnético de 5.000 G para el compuesto Ru₂(B₃OC₁₄)₄Cl. La susceptibilidad magnética se calculó como:

$$\chi = \frac{M * M_r}{H * m}$$

Donde **M** es la magnetización de la muestra, **M_r** es la masa molar, **H** es el campo aplicado y **m** es la masa de la muestra. La susceptibilidad paramagnética se obtuvo sustrayendo la susceptibilidad diamagnética calculada en base a las constantes de Pascal (véase Tabla 3.4 en sección *Experimental*):

$$\chi_{para} = \chi - \chi_{dia}$$

Los datos experimentales se ajustaron con una ecuación que describe el comportamiento magnético de centros de spin $S = 3/2$ desdoblados en ausencia de campo (ZFS) en un conjunto $M_s = \pm 1/2$ y un conjunto $M_s = \pm 3/2$; este efecto se considera mediante el parámetro de desdoblamiento D (Telser & Drago, 1984). Las ecuaciones para la susceptibilidad magnética en dirección paralela y perpendicular al campo aplicado toman respectivamente la siguiente forma (O'Connor, 1982; Telser *et al.*, 1985):

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng_{\parallel}^2 \beta^2}{kT} \frac{1 + 9e^{-2D/kT}}{4(1 + e^{-2D/kT})}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{Ng_{\perp}^2 \beta^2}{kT} \frac{4 + 3kT/D * (1 - e^{-2D/kT})}{4(1 + e^{-2D/kT})}$$

donde N es el número de Avogadro, g el factor de Landé, k la constante de Boltzman y β el magnetón de Bohr.

La susceptibilidad magnética promedio (se realizaron las medidas sobre la muestra en polvo) viene dada por la siguiente ecuación que además toma en cuenta una contribución de paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP):

$$\chi_{prom} = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}) + TIP$$

La forma de la curva (Figura 6.8), y en particular el límite de $\chi \cdot T$ a baja temperatura muestran que ese modelo es insuficiente para describir el comportamiento experimental que claramente incluye un acoplamiento antiferromagnético entre centros bimetalicos además del acoplamiento intramolecular

en los residuos Ru_2^{5+} (Cukiernik *et al.*, 1994; Beck *et al.*, 2000; Jiménez-Aparicio *et al.*, 2001). La ausencia de un máximo detectable en curva $\chi(T)$ permite describir esta débil interacción dentro de la aproximación de campo molecular medio (O'Connor, 1982):

$$\chi' = \frac{\chi_{\text{prom}}}{1 - \frac{2zJ}{Ng^2\beta^2} \chi_{\text{prom}}}$$

donde el parámetro de acoplamiento antiferromagnético zJ tiene en cuenta las interacciones entre los centros metálicos de moléculas vecinas puenteadas por el anión cloruro (Cukiernik, Luneau *et al.*, 1998).

Además, fue necesario incluir la contribución de cierta proporción de impurezas paramagnéticas (p), descritas según la ley de Curie, para $S = \frac{1}{2}$:

$$\chi_{\text{mol}} = (1 - p)\chi' + p \frac{Ng_{\text{mo}}^2 \beta^2}{4kT}$$

Ec. 6.3

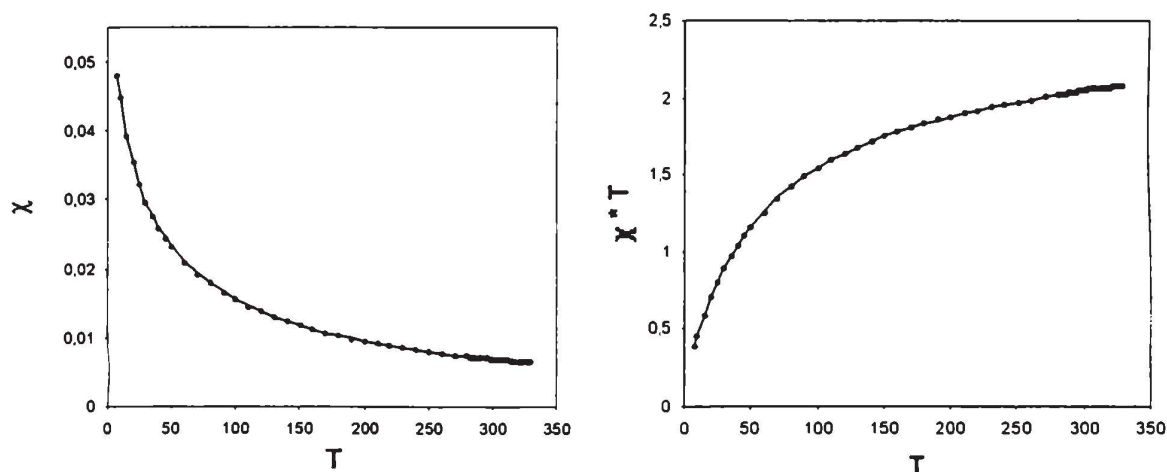


Figura 6.8. Curvas de susceptibilidad magnética χ y producto $\chi * T$ en función de la temperatura (8-330 K) para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}_3\text{OC14})_4\text{Cl}$. Puntos experimentales: $\square$; ajuste de los valores experimentales según la ecuación 6.3: $\square$. La temperatura está dada en K.

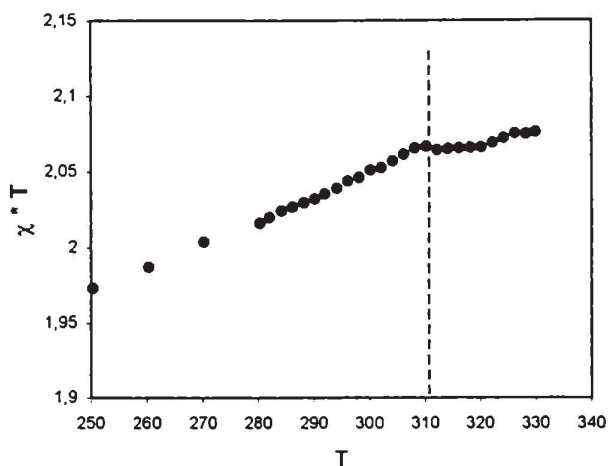


Figura 6.9. Detalle de la curva experimental de la Figura 6.8 en las cercanías de la temperatura de transición cristal-CL para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}_3\text{OC}_{14})_4\text{Cl}$.

Los puntos pudieron ajustarse con la ecuación propuesta en el rango 8-308 K ($\sigma^2 = 3,8 \cdot 10^{-4}$,³), obteniendo los siguientes valores para los parámetros esenciales: $D = 56 \text{ cm}^{-1}$ y $zJ = -8,5 \text{ cm}^{-1}$. El valor de D coincide con los habitualmente hallados en carboxilatos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$, típicamente entre 50 y 90 cm^{-1} (Telser *et al.*, 1984; Cukiernik *et al.*, 1994; Cukiernik, Luneau *et al.*, 1998; Jiménez-Aparicio *et al.*, 2001, Beck *et al.*, 2000). Las interacciones antiferromagnéticas halladas en este tipo de compuestos puenteados por cloruro han sido clasificadas en tres categorías, dependiendo fundamentalmente del ángulo interdímérico Ru-Cl-Ru: (I) interacciones muy pequeñas o nulas (0 a $-0,2 \text{ cm}^{-1}$), (II) débiles a intermedias ($-0,5$ a -4 cm^{-1}), (III) muy fuertes (estimadas en menos de -15 cm^{-1} , pero imposibles de tratar con un modelo de campo molecular medio). Los resultados aquí hallados son algo más importantes que los de la categoría (II); sin embargo, cabe destacar que la correlación citada fue establecida en base a estructuras conocidas para compuestos con

$$^3 \sigma^2 = \frac{\sum (\chi_{\text{calc}} - \chi_{\text{exp}})^2}{\sum \chi_{\text{exp}}^2}$$

carboxilatos lineales alifáticos como ligando ecuatorial, por lo que no es posible determinar sobre esta base parámetros estructurales para estos compuestos con carboxilatos aromáticos.

Los valores para la constante giromagnética en dirección paralela y perpendicular resultaron respectivamente 2,02 y 2,13 mientras que la proporción de impurezas paramagnéticas $100\% \cdot p$ convergió a un valor de 0,03.

Al mirar con atención los gráficos 6.8 notamos que alrededor de los 312 K (39 °C) existe cierta discontinuidad en la curva (detalle en Figura 6.9). Esta temperatura coincide con la temperatura de transición desde la fase cristalina hacia la fase cristal líquido observada en los primeros barridos térmicos en DSC, MOLP y aún en los patrones de difracción⁴. Si bien no se trata de un cambio abrupto, existe alguna variación muy leve a nivel de los centros metálicos al pasar a la fase cristal líquido, que sería la responsable del cambio observado en la curva de susceptibilidad magnética.

Espectroscopías Vibracionales:

Otra de las técnicas utilizadas para monitorear el centro metálico en la transición hacia la fase cristal líquido fue la **espectroscopía Raman**. Se trabajó en condiciones de resonancia, irradiando a 488 nm, en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ centrada en el enlace metal-metal. El compuesto estudiado fue otro de los homólogos de la serie: $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Cl}$. Se estudió su comportamiento desde temperatura ambiente hasta 120 °C, utilizando un portamuestras termostatzable⁵.

⁴ La temperatura de transición informada en la Tabla 6.2 es algo menor y corresponde a la temperatura observada en los barridos térmicos subsiguientes al primero. Es usual que la transición se observe a temperaturas levemente diferentes en el primer barrido térmico respecto de los posteriores. Se presume que esto se debe a que la fase cristalina obtenida a partir de la síntesis del compuesto no es necesariamente la que se obtiene por enfriamiento desde la mesofase.

⁵ Los detalles y condiciones experimentales en que fueron hechas las mediciones pueden consultarse en la página 48 (sección *Experimental*).

La Figura 6.10 presenta el espectro obtenido a temperatura ambiente. La banda a 341 cm^{-1} corresponde a la frecuencia de vibración del enlace Ru-Ru (Clark & Ferris, 1981; Miskowski *et al.*, 1987; Chisholm *et al.*, 1996; Estiú *et al.*, 1999), y sus tres primeros sobretonos se observan a 673 , 1.005 y 1.309 cm^{-1} . Los picos observados a mayores frecuencias corresponden a las vibraciones de estiramiento de los carboxilatos (1.589 y 1.410 cm^{-1}) y a las vibraciones de deformación de los metilenos ($\delta^{\alpha}_{\text{CH}_2}$: 1.435 cm^{-1} , $\nu_{\text{CH}_2, \text{sim}}$: 1.374 cm^{-1}).

Los espectros obtenidos a temperaturas superiores presentan esencialmente el mismo patrón de bandas, aunque ν_{Ru_2} y sus sobretonos aparecen a frecuencias ligera pero significativamente menores.

La presencia de los picos de absorción correspondientes a los tres primeros sobretonos de la vibración Ru-Ru permite calcular los parámetros del potencial anarmónico de Morse, según:

$$\overline{\epsilon_v} = \overline{\omega_e} \left(v + \frac{1}{2} \right) - \overline{\omega_e x_e} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

donde la energía ϵ_v es función de la constante de anarmonicidad $\omega_e x_e$. La diferencia de energía entre los diferentes estados vibracionales estará dada por la siguiente ecuación reordenada:

$$\frac{\Delta \epsilon_v}{v} = \left(\overline{\omega_e} - \overline{\omega_e x_e} \right) - \overline{\omega_e x_e} * v$$

La relación entre $\frac{\Delta \epsilon_v}{v}$ y v resulta ser lineal. A partir de los valores medidos para las frecuencias de los diferentes sobretonos, utilizando una regresión lineal, puede calcularse la constante de anarmonicidad de la pendiente de la recta y la frecuencia fundamental a partir de la ordenada al origen. Además, la frecuencia de vibración de equilibrio está relacionada con la constante de fuerza del enlace Ru-Ru a través de la ecuación:

$$k_e = (\overline{\omega_e} 2\pi)^2 \mu$$

donde c es la velocidad de la luz y μ la masa reducida calculada considerando el sistema como un oscilador compuesto por dos masas equivalentes e iguales a la mitad de la masa total del compuesto.

Los valores obtenidos a partir de la regresión lineal para cada una de las temperaturas estudiadas se detallan en la Tabla 6.4.

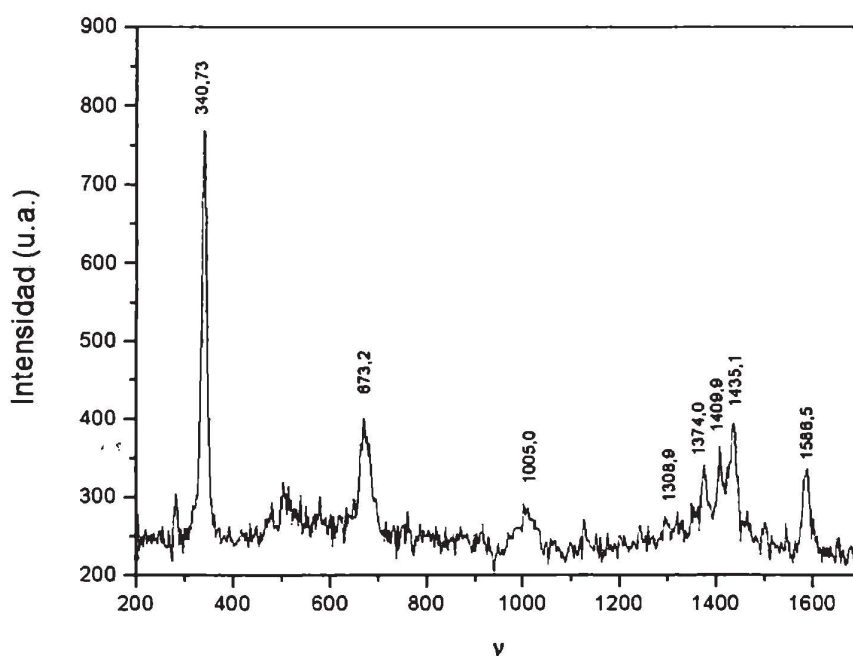


Figura 6.10. Espectro Raman resonante a temperatura ambiente para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Cl}$. El espectro fue tomado sobre microscopio con desplazamiento de la zona irradiada por una fuente de luz láser 488 nm a 0,0155 mW de potencia.

	20 °C	45 °C	55 °C	65 °C	90 °C	120 °C
ω_e	350	340	341	340	339	339
$\omega_e \chi_e$	4,23	1,81	2,29	2,33	2,13	2,46
k_e	7,11	6,72	6,74	6,74	6,69	6,70

Tabla 6.4. Parámetros de anarmonicidad y constantes de fuerza para la vibración Ru-Ru en función de la temperatura. ω_e y $\omega_e \chi_e$ en cm^{-1} , k_e en 10^3 N/m .

Los valores obtenidos a temperatura ambiente son algo mayores a los hallados para otros compuestos similares como los complejos de cadena lineal: $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}$ ($330,8 \text{ cm}^{-1}$), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ ($341,8 \text{ cm}^{-1}$) y $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}$ ($333,2 \text{ cm}^{-1}$ [⁶], 328 cm^{-1} [⁷]); para estos compuestos se encontraron valores de $\omega_e \chi_e$ en el rango $1,1\text{-}0,31 \text{ cm}^{-1}$..

De los resultados expuestos, podemos apreciar una diferencia sustancial en la constante de anarmonicidad a temperatura ambiente respecto de los valores hallados a temperaturas mayores a la de la transición hacia la mesofase. Esto puede explicarse debido a la mayor fluidez de la mesofase, que permite un grado de anarmonicidad menor.

Una observación detenida de los valores de ω_e hallados a diferentes temperaturas de trabajo (Figura 6.11) pone de manifiesto una leve discontinuidad alrededor de los 40°C . Esta temperatura es algo menor que la temperatura de transición hacia la mesofase; sin embargo, dado que el sobrecalentamiento local que habitualmente produce el haz de luz láser en la muestra es del orden de los $10\text{-}20^\circ\text{C}$ (Poizat *et al.*, 1990), la temperatura a la cual se observa la discontinuidad parece corresponder a la transición cristal-CL. Una vez más vemos que realmente existe un leve reordenamiento a nivel del centro bimetalico. De los resultados obtenidos en la

⁶ Clark & Ferris, 1981

⁷ Miskowski *et al.*, 1987

Tabla 6.4 se puede inferir que dicho reordenamiento involucra un leve debilitamiento de la unión Ru-Ru, tal vez debido a un fortalecimiento de la unión entre dímeros vecinos a través del ligando axial: estabilización de la unión Ru-Cl. Esta hipótesis es consistente con la leve disminución observada en $\chi(T)$ al pasar a la mesofase.

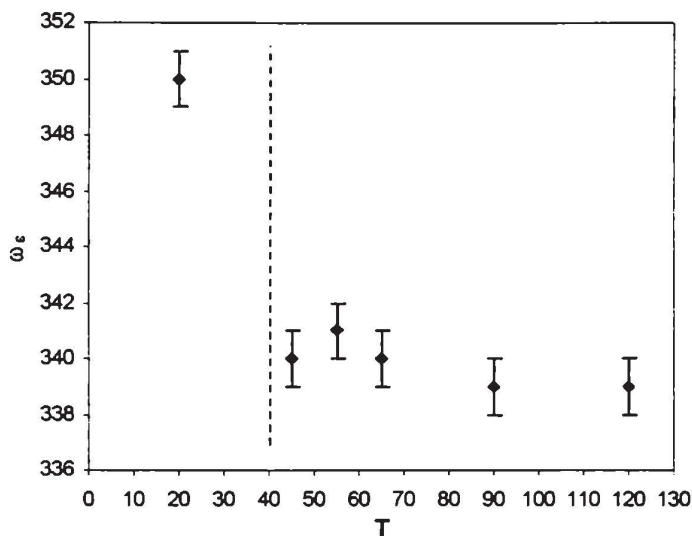


Figura 6.11. Frecuencia de equilibrio ω_e (en cm^{-1}) como función de la temperatura (en $^{\circ}\text{C}$).

Además de los cambios recién mencionados, se ha podido detectar un corrimiento hacia frecuencias menores (aproximadamente 4 cm^{-1}) en el modo de estiramiento simétrico del carboxilato, a 1.435 cm^{-1} , durante la transición desde la fase cristalina hacia la mesofase. Este desplazamiento es consistente con el ligero debilitamiento en el enlace Ru-Ru, que llevaría a una disminución de la rigidez del conjunto $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-})_4$.

Con la intención de corroborar estas observaciones se midieron espectros infrarrojos a diferentes temperaturas para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Cl}$. Si existen

cambios, estos son demasiado leves para ser detectados por infrarrojo, dado que no se aprecian diferencias significativas en los espectros al variar la temperatura entre -20 y 100 °C.

EXAFS:

Los experimentos de absorción de rayos-X se realizaron sobre el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$ a dos temperaturas: 25 °C (temperatura ambiente) y 100 °C, ambas correspondientes a la mesofase. Se tomó como referencia un compuesto de cadenas alifáticas lineales, el derivado del ácido propiónico: $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$; sus distancias de enlace están bien establecidas (Bino *et al.*, 1979) y esta información se utilizó para determinar las fases y amplitudes de cada una de las capas de átomos vecinos cercanos al átomo de rutenio.

Los espectros crudos se corrigieron de acuerdo al procedimiento detallado en las páginas 60-62 (sección *Experimental*). La Figura 6.12 representa la curva de pseudo-distribución radial obtenida para el compuesto en cuestión a temperatura ambiente. Se observan dos capas que no logran definirse completamente. Una de ellas está centrada en $1,4$ Å y corresponde a distancias Ru-O (es habitual observar la distancia de enlace corrida en $\sim 0,5$ Å). La segunda capa se observa aproximadamente en $1,9$ Å consistente con distancias Ru-Ru (también las distancias Ru-Cl estarían incluidas en esta capa⁸). Para el análisis se consideró una ventana de Kaiser entre los límites 4,00-13,75 con un factor de atenuación $\tau = 1,7$. Se tomó un factor de peso k^3 para analizar los picos originados en átomos de oxígeno y k^2 cuando el retrodifusor era un átomo de rutenio.

⁸ Si bien un tratamiento estricto del problema requiere tener en cuenta la presencia de los átomos de cloro como vecinos en la segunda capa, la gran cantidad de parámetros a ajustar limita la cantidad de átomos de diferente naturaleza que pueden considerarse en cada capa. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que la omisión de dicho átomo (mucho más liviano que los de rutenio) no influye en el resultado del estudio.

La primera capa se tomó entre 1,14 y 1,47 Å. Se tomó la inversa de la transformada de Fourier en esta zona y se ajustaron los valores experimentales (temperatura ambiente) de acuerdo al procedimiento detallado en la sección *Experimental* (pág. 62-63), obteniendo los siguientes resultados:

Número de átomos vecinos en la capa, $N = 4,08$

Distancia media hacia los átomos de la capa, $R = 1,99 \text{ Å}$

Desorden térmico y estático, $\Delta\sigma = -9,8 \cdot 10^{-6}$

Diferencia en el canto de absorción, $\Delta E = -0,019$

Desvío standard del ajuste, $\chi^2 = 1,4 \cdot 10^{-5}$

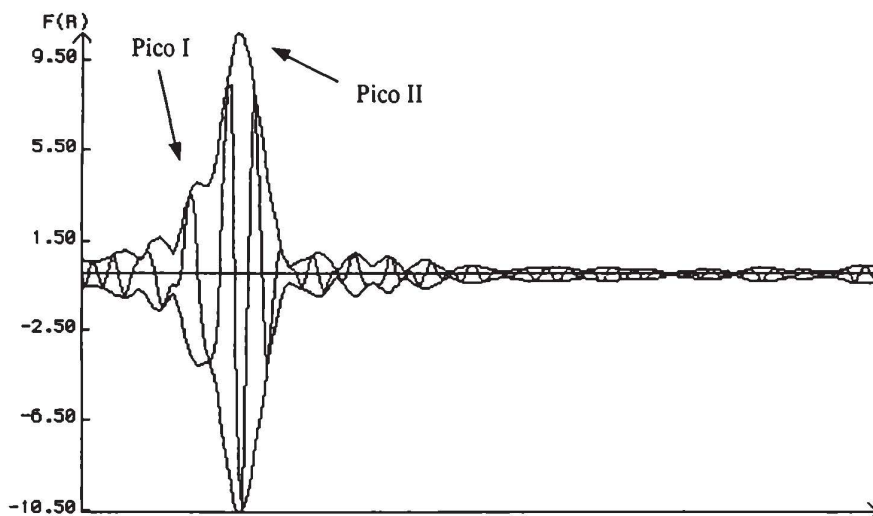


Figura 6.12. Curva de pseudo-distribución radial para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$ a temperatura ambiente: parte real en rojo, parte imaginaria en azul.

En la Figura 6.13 se compara la curva experimental para $\chi^2 \cdot k^3$ con la calculada a partir del resultado del ajuste.

Como se desprende de los resultados del ajuste, la distancia media desde el átomo de rutenio hacia los de oxígeno es análoga a la habitualmente observada en

Zulema D. Chaia

carboxilatos binucleares de Ru(II,III) (por ejemplo: en el compuesto utilizado como referencia, $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$). El número de átomos de oxígeno retrodifusores resulta 4, consistente con la estructura propuesta.

La segunda capa se estudió en el rango 1,58-2,17 Å. Los resultados del ajuste se resumen a continuación:

$$N = 0,93$$

$$R = 2,30 \text{ Å}$$

$$\Delta\sigma = 1,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta E = -0,79$$

$$\chi^2 = 1,0 \cdot 10^{-5}$$

Podemos concluir que los átomos de rutenio se encuentra a una distancia de 2,30 Å uno respecto del otro, lo cual confirma la estructura binuclear planteada inicialmente.

Los mismos experimentos se llevaron a cabo a 100 °C con el objeto de confirmar los resultados obtenidos a temperatura ambiente, asegurándonos que se había estabilizado la fase cristal líquido. La forma de la curva de la transformada de Fourier es similar a la obtenida a temperatura ambiente. Los resultados del ajuste a 100 °C se detallan en la Tabla 6.5; la calidad del ajuste se ilustra en la Figura 6.14.

.	Capa 1	Capa 2
Elemento	Oxígeno	Rutenio
N	4,04	0,84
R	1,99	2,29
$\Delta\sigma$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
ΔE	-0,67	-2,6
χ^2	$5 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$

Tabla 6.5. Resultados del ajuste de los datos experimentales de EXAFS para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B}3\text{OC}10)_4\text{Cl}$ a 100 °C.

Nuevamente, observamos que no hay cambios significativos en la estructura del compuesto luego de la transición hacia la mesofase: el esqueleto binuclear se mantiene casi intacto en la fase cristal líquido.

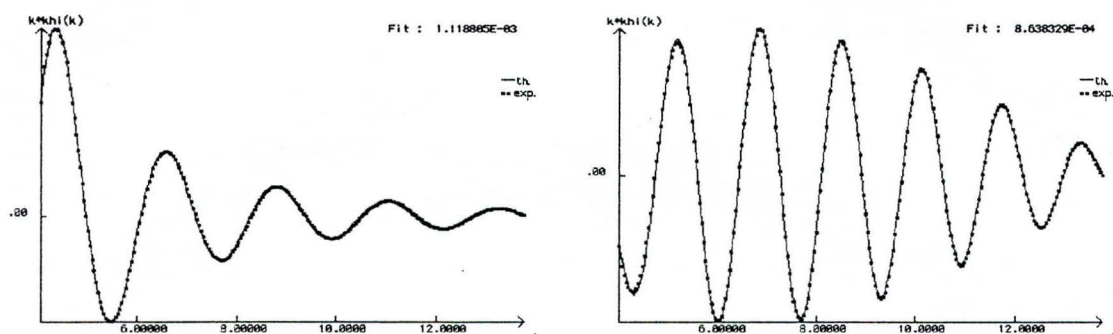


Figura 6.13. Curvas $\chi^2 k^n$ vs. R calculada (línea llena) y experimental (línea de puntos) para la capa 1 (a la izquierda) y para la capa 2 (a la derecha), para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$ a temperatura ambiente.

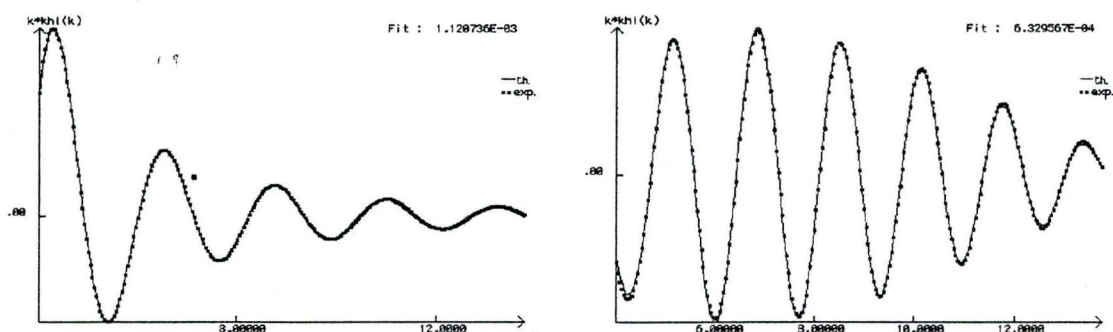


Figura 6.14. Curvas $\chi^2 k^n$ vs. R calculada (línea llena) y experimental (línea de puntos) para la capa 1 (a la izquierda) y para la capa 2 (a la derecha), para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$ a 100 °C.

6.4 Análisis estructural de la mesofase

En base a la información de la estructura local podemos afirmar que la estructura molecular presente en la fase cristalina del cloropropionato de rutenio ($\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3)_4\text{Cl}$) coincide esencialmente con la estructura de la mesofase de los compuestos de la presente serie. Los modelos estructurales propuestos en esta sección, se basan en este punto.

Existen antecedentes de fases columnares ordenadas para compuestos relacionados, en donde las moléculas se acomodan unas sobre otras (debido a la coordinación del ligando axial bidentado) para formar la columna, de modo que la distancia intracolumnar corresponde a la distancia entre las moléculas a lo largo de la columna (Cukiernik, Ibn-Elhaj *et al.*, 1998). En el presente caso el valor 6,1 Å representa una distancia demasiado corta comparada con el valor de 7,37 Å calculado como suma de distancias Ru-Ru y Ru-Cl halladas en otros compuestos relacionados de estructura conocida⁹. Los compuestos de fórmula general $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}$ han sido estudiados con diversos ligandos axiales X⁻, observándose amplias variaciones del ángulo Ru-X-Ru dependiendo de la naturaleza del ligando X⁻ (compilados en Cukiernik, 1993). Si este ángulo es menor al ángulo llano, la distancia entre los centros metálicos de moléculas vecinas resulta menor a la calculada anteriormente como suma de distancias, pudiendo llegar al valor de 6,1 Å observado en esta serie de compuestos (Figura 6.15). En tal caso, las moléculas se encontrarían inclinadas dentro de las columnas. El ángulo de inclinación de una molécula respecto de su vecina es el ángulo $\varphi_{\text{Ru-Cl-Ru}}$, que a su vez está relacionado con la distancia periódica hallada según la ecuación;

$$\text{sen}\left(\frac{\varphi_{\text{Ru-Cl-Ru}}}{2}\right) = \frac{6,1 \text{ Å}}{7,37 \text{ Å}} \quad \text{Ec. 6.4}$$

⁹ $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl}$ (Togano *et al.*, 1980; Martín *et al.*, 1980), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Bino *et al.*, 1979), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ (Bino *et al.*, 1979; Marsh & Schomaker, 1981), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}$ (Bennet *et al.*, 1969), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3)_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Barral *et al.*, 1995), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_4\text{Cl} \cdot \text{THF}$ (Barral *et al.*, 1995), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_4\text{Cl} \cdot \text{OPPh}_3$ (Barral *et al.*, 1997), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ (McCann *et al.*, 1991), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CPh})_4\text{Cl}$ (Abe *et al.*, 1992), $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-p-OCH}_3)_4\text{Cl} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (Das & Chakravarty, 1991).

Cabe destacar que sólo la interacción de los rayos-X con los átomos más pesados dentro de la molécula (los centros Ru_2^{5+}) contribuirá apreciablemente a la intensidad de difracción, debido al alto valor del factor de forma atómico. Si la difracción debida a los átomos de cloro o carbono influyera apreciablemente, el valor de la distancia de repetición intracolumnar observado debería ser el doble del hallado según el modelo propuesto (o sea: 12,2 Å), dado que los átomos de cloro (al igual que los átomos de oxígeno y carbono) no coinciden en posición entre una molécula y su vecina inmediata (Figura 15B). Como era de esperar, esta señal no se observa en los patrones de difracción.

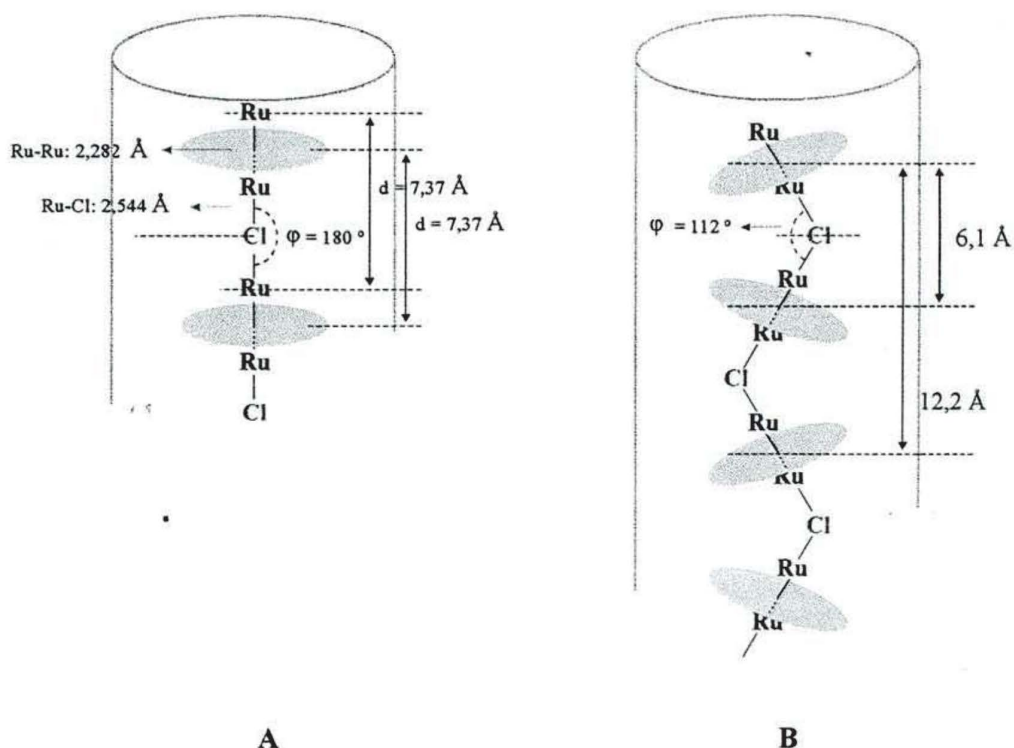


Figura 6.15. Variación de la distancia interdimérica al disminuir el ángulo de enlace Ru-Cl-Ru desde 180° (A) hasta 112° (B).

Resolviendo la ecuación 6.4, obtenemos un valor de 112° para el ángulo $\phi_{\text{Ru-Cl-Ru}}$, que es prácticamente invariante con la temperatura y con el largo de las cadenas laterales alquílicas del compuesto en cuestión. Dado que este ángulo es más pequeño que lo usualmente encontrado en compuestos relacionados (desde 180° para $\text{Ru}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_4\text{Cl}$ ¹⁰ hasta $117,8^\circ$ para $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3)_4\text{Cl}$ ¹¹), la asignación de la señal a $6,1 \text{ \AA}$ como “distancia interdimérica” suscitó algunas dudas en un primer momento. Sin embargo dicha hipótesis pudo corroborarse por diferentes vías, tal como veremos en los párrafos que siguen.

Para todos los compuestos de esta serie, se calculó el producto de la superficie columnar y la altura (h) de cada uno de los discos que conforman las columnas, supuesta como la distancia de repetición de $6,1 \text{ \AA}$. Se observó que este volumen coincide con el volumen estimado para una sola molécula del complejo (V_{est} en Tabla 6.6, ¹²), de modo tal que la estructura puede describirse como compuesta por un único encadenamiento de moléculas por columna. Para verificar este postulado se realizó el estudio del volumen molecular en función de la temperatura (dilatometría) en el rango $30\text{-}200^\circ\text{C}$ para uno de los compuestos de la serie: $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$. Los resultados se presentan en la Figura 6.16. Como puede apreciarse, el volumen aumenta al incrementar la temperatura lo cual confirma el signo del coeficiente de expansión obtenido en los experimentos de difracción de rayos-X (Tabla 6.3). El valor exacto de dicho coeficiente obtenido por técnicas de dilatometría es: $\alpha(90^\circ\text{C}) = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, que se encuentra dentro del orden del valor informado previamente en base a los experimentos de difracción de rayos X (DRX). El volumen molecular medido a 90°C es $4.302 \text{ \AA}^3$ y sólo excede en un 7% el volumen de la “celda unidad” calculado a partir del producto de la superficie columnar y la distancia intermolecular

¹⁰ Bino *et al.*, 1979.

¹¹ Das & Chakravarty, 1991.

¹² Para detalles acerca de los valores utilizados en la estimación, ver más adelante en el texto.

de 6,1 Å, obtenidos de los experimentos de difracción¹³. De esta forma se confirma que el número de ocupación es $Z = 1$.

Para confirmar que la asignación de la distancia interdimérica es correcta vamos a utilizar diferentes caminos. En primer lugar podemos estimar el volumen molecular de los compuestos que no se pudieron estudiar por dilatometría, a partir de la suma de los diferentes residuos presentes en la molécula en cuestión. Luego obtendremos un valor de h estimado, utilizando la siguiente ecuación:

$$h_{\text{estimado}} = \frac{V_{\text{estimado}}}{S}$$

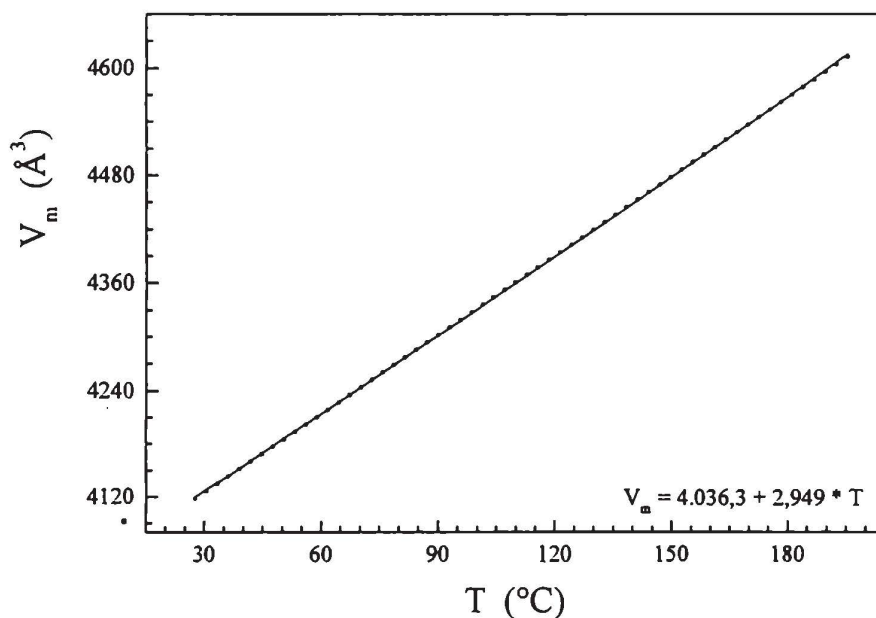


Figura 6.16. Dilatometría para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$.

¹³ Cabe aclarar que se espera un error por exceso en los experimentos de dilatometría, dado que en general resulta difícil asegurar una completa evacuación del aire presente. En particular, la gran viscosidad del complejo estudiado pudo haber dificultado aún más la eliminación de la totalidad de las burbujas de aire ocluidas entre el compuesto.

Por supuesto este cálculo conllevará un error debido a que los volúmenes no son estrictamente aditivos. Sin embargo nos dará una idea acerca de la posibilidad concreta de asignar el valor de 6,1 Å a la distancia interdimérica. Tomando como base la estructura del cloro complejo derivado del ácido benzoico, $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ (Abe *et al.*, 1992), podemos estimar esta parte del volumen del carozo en 698,69 Å³. Teniendo en cuenta la estructura reportada para el compuesto sustituido con un grupo metoxilo en el anillo benzoico, $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_4\text{Cl} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ (Das & Chakravarty, 1991), podemos calcular el volumen ocupado por cada grupo O-CH₃, a partir de la diferencia respecto del volumen molar del compuesto sin sustituir: 36,9 Å³. El volumen molar de un grupo metileno ha sido medido en varias ocasiones y para diferentes familias de compuestos (por ejemplo: Guillon *et al.*, 1986): arrojando un valor de 27,8 Å³ a 90 °C. De este modo:

$$V_{\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}} = V_{\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}} + 4 * 3(V_{\text{CH}_2}(n-1) + V_{\text{O-CH}_3}) \quad \text{Ec. 6.5}$$

Además:

$$V_{\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}} = S_{\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}} * h$$

De modo que a partir de los valores de superficie columnar obtenidos de experimentos de difracción y del volumen estimado, podemos calcular un valor para *h*. Dicho valor se encuentra en el rango 6,1-6,4 Å (Tabla 6.6), dependiendo de la longitud de las cadenas alifáticas laterales.

Compuesto	S^*h ($\text{\AA}^3$)	V_{est} ($\text{\AA}^3$)	S ($\text{\AA}^2$) ¹⁴	h_{est} ($\text{\AA}$)
$\text{Ru}_2(\text{B3OC6})_4\text{Cl}$	2.840 (70)	2.809	466	6,10
$\text{Ru}_2(\text{B3OC8})_4\text{Cl}$	3.490 (90)	3.476	573	6,07
$\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$	4.000 (100)	4.143	662	6,26
$\text{Ru}_2(\text{B3OC12})_4\text{Cl}$	4.600 (110)	4.810	754	6,38
$\text{Ru}_2(\text{B3OC14})_4\text{Cl}$	5.410 (130)	5.577	887	6,17
$\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Cl}$	6.730 (150)	6.811	1.104	6,17

Tabla 6.6. Comparación entre el valor de S^*h (experimentos de DRX) y el volumen molecular estimado (Ec. 6.5). Superficie columnar experimental (DRX) S y valor de h calculado a partir del volumen estimado, h_{est} , para los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$ a 90 °C.

Teniendo en cuenta que el valor calculado para el volumen del grupo metoxilo en la molécula de $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_4\text{Cl}$ puede ser algo mayor que el mismo en la presente serie¹⁵, podemos considerar que el valor estimado de h coincide perfectamente con aquel valor de 6,1 Å hallado experimentalmente.

Para avalar la hipótesis de que el volumen molecular no difiere significativamente de la suma directa de los volúmenes de los distintos residuos presentes en la molécula, se estimó también el volumen para el compuesto $\text{Ru}_2(\text{B3OC10})_4\text{Cl}$ comparándolo con aquel obtenido experimentalmente por dilatometría: como se advirtió anteriormente, el error en el cálculo resulta ser muy pequeño (apenas el 3,7 %).

¹⁴ Valores obtenidos a partir de experimentos de difracción de rayos X (ver Tabla 6.3).

¹⁵ La perturbación que produce la introducción del grupo metoxilo en el compuesto $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_4\text{Cl}$ se ve notablemente disminuida en los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$ dada la gran flexibilidad de las cadenas alquílicas. Por lo tanto se espera un empaquetamiento más eficiente del grupo metoxilo en el último caso.

Por otro lado, a partir de los valores experimentales del parámetro de red a se realizó un ajuste por cuadrados mínimos para S (en $\text{\AA}^2$) en función de n . La recta obtenida se ilustra en la Figura 6.7 (pág.111) y lleva la siguiente ecuación ($r = 0.997$):

$$S = 140 + 53 * n \quad \text{Ec. 6.6}$$

A partir de la pendiente de la recta estimada podemos también calcular el valor de h . Supondremos que la estructura de la mesofase columnar es esencialmente la misma para todos los compuesto de la serie. Puesto que la variación del volumen del disco respecto de n es igual al producto de la distancia h y la variación de la superficie columnar respecto de n (consideramos un modelo con h constante. Figura 6.17), podemos plantear la siguiente ecuación:

$$\frac{\delta V_{\text{disco}}}{\delta n} = \frac{\delta S}{\delta n} * h = 12 * V_{\text{CH}_2} \quad \text{Ec. 6.7}$$

En el cálculo hemos tenido en cuenta que un incremento de una unidad en n se traduce en un aumento de 12 residuos CH_2 por molécula (por disco). Además, para el volumen del grupo metileno se utilizó un valor convencional ($27,8 \text{ \AA}^3$ a 90°C). De la ecuación 6.7 podemos despejar el valor de h :

$$h = \frac{12 * V_{\text{CH}_2}}{\frac{\delta S}{\delta n}} = 6,3 \text{ \AA}$$

Como puede apreciarse el valor obtenido para h concuerda con aquél hallado experimentalmente.

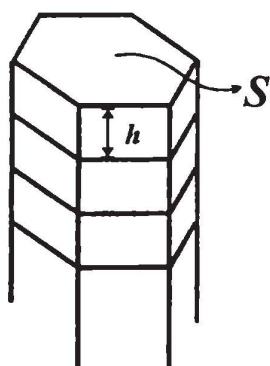


Figura 6.17. Modelo de la estructura columnar hexagonal donde se puede observar la forma de la superficie columnar y los discos que componen cada columna.

Según se discutió en párrafos anteriores, el volumen del disco (volumen molecular) varía linealmente con n (Ecuación 6.5). Hemos visto por dos vías independientes que h es independiente del número de átomos de carbono en las cadenas alifáticas. Por lo tanto, la superficie columnar también guardará una relación lineal con n , resolviéndose la ambigüedad planteada en la página 112.

Analicemos cuál es el significado de la ordenada al origen de la recta de la ecuación 6.6. Este número indica cuál es la superficie de lo que podríamos llamar la *parte rígida* o *carozo* de la molécula. Por otro lado, esta *superficie del carozo* puede calcularse a partir de las distancias de enlace en otros compuestos relacionados¹⁶. Estimaremos la distancia desde el centro de la unión Ru-Ru hasta el átomo de oxígeno unido al anillo aromático en posición *para* respecto del residuo carboxilo. Tomaremos esta distancia como el radio de un círculo correspondiente a la superficie del carozo. El círculo incluye los anillos aromáticos, junto con los residuos carboxilato y los átomos de oxígeno del grupo éter, dejando fuera a las cadenas

¹⁶ $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCH}_3)\text{Cl}\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (Das & Chakravarty, 1991).

alifáticas, tal como se muestra en la Figura 6.18A. El radio del círculo toma un valor de $8,1 \text{ \AA}$ de modo que se espera que la superficie del carozo se extienda a $206 \text{ \AA}^2$. Como puede apreciarse, la superficie del carozo calculada (S_{calc}) es bastante mayor que el valor observado a partir de la ordenada al origen de la recta S vs. n . Esto puede explicarse teniendo en cuenta que, como habíamos anticipado anteriormente, el ángulo Ru-Cl-Ru es menor a 180° con lo cual el plano ecuatorial se encuentra inclinado un cierto ángulo. Así, la superficie efectiva observada es menor que la superficie calculada teóricamente, como queda en evidencia al analizar la Figura 6.18B.

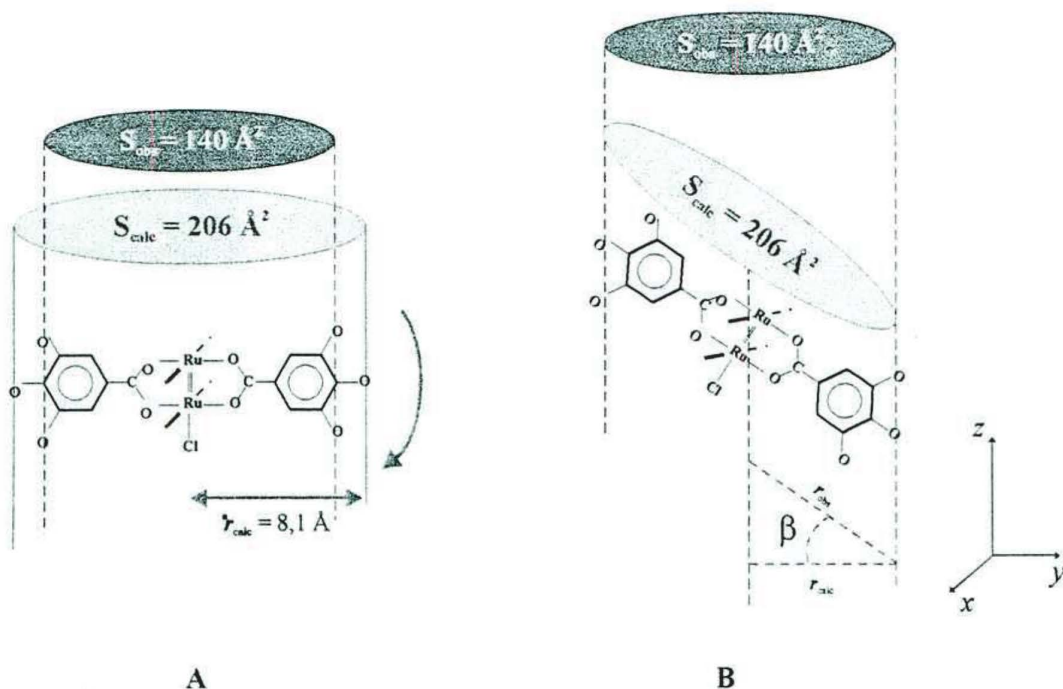


Figura 6.18

Inclinaremos la superficie del carozo (superficie calculada) de modo que coincida con la superficie observada para la parte rígida de la molécula. Así queda determinado un ángulo β entre ambas superficies, que puede calcularse por medio de la siguiente relación:

$$\cos \beta = \frac{r_{\text{obs}}}{r_{\text{calc}}} \quad \text{Ec. 6.8}$$

donde r_{obs} y r_{calc} son los radios de las superficies observada y calculada respectivamente. Por lo tanto:

$$\cos^2 \beta = \frac{r_{\text{obs}}^2}{r_{\text{calc}}^2} = \frac{140 \text{ \AA}^2}{206 \text{ \AA}^2} \quad \text{Ec. 6.9}$$

Entonces:

$$\beta = 34^\circ$$

Hasta ahora sólo hemos analizado lo que ocurre en el plano yz de la Figura 6.18B, sin tener en cuenta qué consecuencias tiene la inclinación de los carozos en el plano perpendicular xz . Una vista superior puede llevar algo de luz al problema planteado. En la Figura 6.19 se puede apreciar que la inclinación de los carozos determina la formación de columnas de base ovalada, con un radio mayor que coincide con el radio de la superficie calculada y un radio menor que es r_{obs} . El hecho de que las columnas que contienen los carozos sean ovaladas no se opone al modelo de la fase columnar hexagonal y tampoco invalida la hipótesis de la inclinación de los carozos ya que la forma de celda bidimensional hexagonal es capaz de absorber estas

diferencias a nivel de la zona central. Como se observa en la Figura 6.20, los encadenamientos poliméricos que forman el carozo central podrían orientarse de tal forma que el radio mayor del óvalo se dirija hacia uno de los vértices del hexágono mientras que el radio menor lo haga en dirección de un lado. En esta conformación la diferencia entre la distancia desde el carozo hasta el vértice (d_1) y la distancia desde el carozo hasta el lado (d_2), es suficiente para compensar la diferencia en los diámetros de las superficies (Figura 6.20). Para demostrarlo tomemos como ejemplo los dos casos de los extremos: los compuestos $\text{Ru}_2(\text{B3OC6})_4\text{Cl}$ y $\text{Ru}_2(\text{B3OC18})_4\text{Cl}$. Para estos compuestos, d_1 y d_2 toman los siguientes valores:

$n = 6:$	$d_1 = 4,92 \text{ \AA}$	$d_2 = 5,29 \text{ \AA}$
$n = 18:$	$d_1 = 11,2 \text{ \AA}$	$d_2 = 12,5 \text{ \AA}$

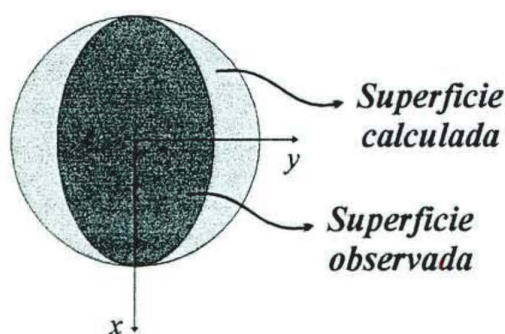


Figura 6.19. Vista superior de la superficie del carozo calculada y superficie observada, según el modelo de inclinación de los mismos.

En estos dos casos, así como para todos los compuestos estudiados en esta serie, se encuentra que d_2 es siempre mayor que d_1 , de modo que al ubicarse los carozos en la orientación propuesta no se presentan impedimentos en la dirección perpendicular (plano xz).

Es de destacar la concordancia entre este valor de β (34°), calculado en base al parámetro de red hexagonal y el tamaño estimado del carozo, y el valor de $\phi/2$ (56° , complementario de 34°), calculado en base a la señal de $6,1 \text{ \AA}$ y otras evidencias independientes.

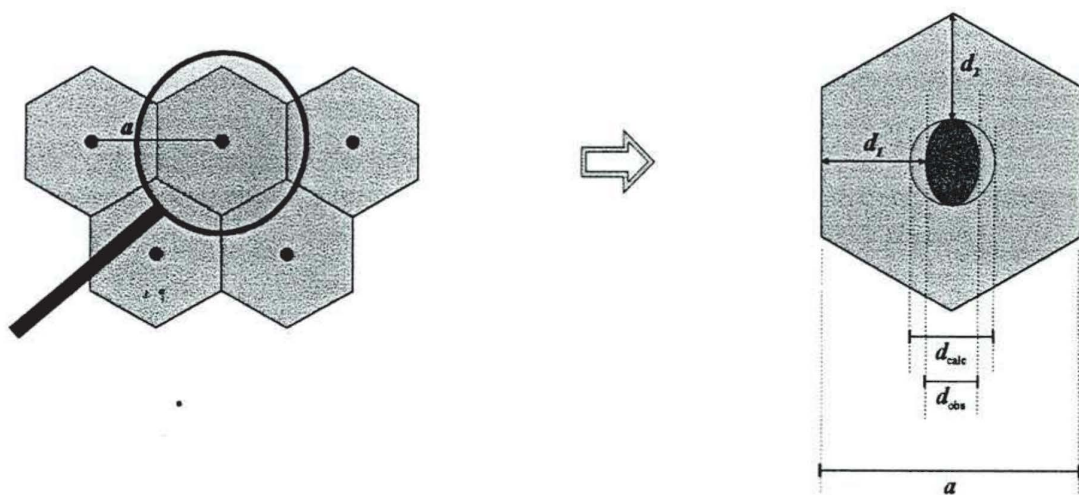


Figura 6.20. Orientación propuesta para los carozos dentro de las columnas, de modo de absorber las diferencias en el diámetro d_{calc} ($8,1 \text{ \AA}$) y d_{obs} ($6,68 \text{ \AA}$) en las direcciones x e y respectivamente (Figura 6.19).

Comparando los resultados presentados para esta serie con los obtenidos para los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$ ($n=12$ y 16), notamos que el parámetro de red de la mesofase columnar hexagonal es similar en ambas series para un mismo largo de cadenas¹⁷. Sin embargo, los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$ poseen 12 cadenas alquílicas mientras que los de la familia $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$ sólo llevan 9 cadenas (incluyendo la del ligando axial). El incremento en el número de cadenas alifáticas produjo la estabilización de la mesofase columnar hexagonal a menor temperatura en los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$, debido al más eficiente llenado del espacio intermolecular.

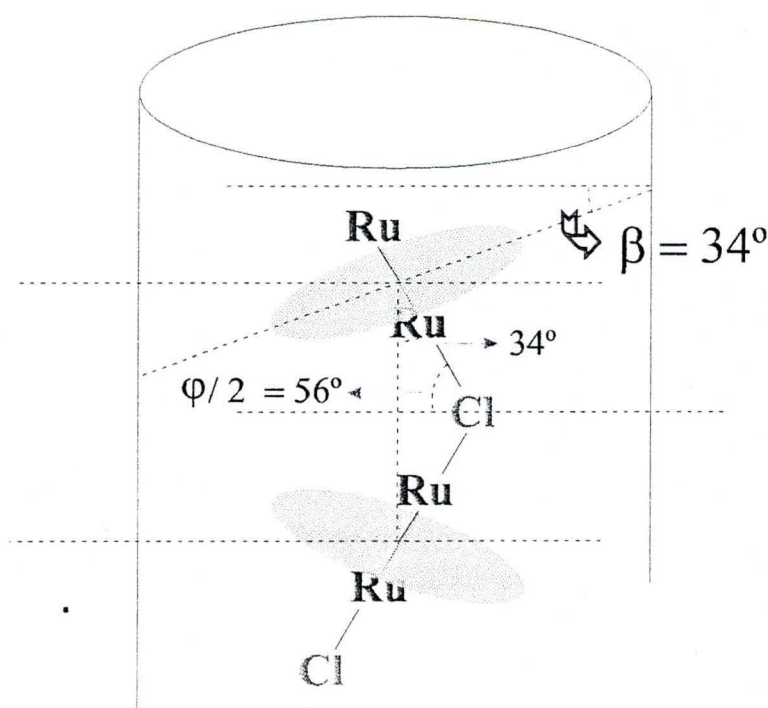


Figura 6.21

¹⁷ Serie $\text{Ru}_2(\text{B2OCn})_4\text{DOS}$ en página 88, serie $\text{Ru}_2(\text{B3OCn})_4\text{Cl}$ en página 111.

Para concluir, cabe destacar que a pesar de la marcada diferencia que existe entre la composición del *carozo* de la molécula (que podríamos llamar *parte polar*) y las cadenas alquílicas (*residuos no-polares*), ambas partes guardan perfecta correlación con los valores obtenidos para los parámetros estructurales. La presencia de una porción polar y otra no-polar en esta serie de compuestos produce la segregación de ambas partes en la mesofase. A pesar de ello y tal como hemos visto anteriormente, hemos logrado obtener el valor de la distancia interdimérica (parámetro que pertenece al carozo de la molécula, porción polar) a partir de la variación de la superficie columnar como función del número de metilenos de las cadenas alquílicas laterales, y esta última información ha sido extraída de la parte no-polar de la molécula.

CAPITULO 7

COMPUESTOS DE LA SERIE



Ligandos ecuatoriales voluminosos: **derivados con TRIALQUILOXIBENZOATOS**

Compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$

7.1 Síntesis y caracterización

La síntesis se realiza por sustitución de los ligandos ecuatoriales en el complejo precursor: $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Se utilizaron como ligandos ecuatoriales voluminosos los carboxilatos derivados del ácido 3,4,5-tri(alquiloxy)benzóico, de fórmula general $\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2-(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_3$ (notados B3OCn), con longitud de cadenas variable: $n = 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20$. Se utiliza etanol o acetona como medio de reacción según fuera conveniente. Los detalles de la síntesis de cada uno de los compuestos de la serie, abreviada de aquí en más como $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$, así como el rendimiento y resultado del análisis elemental se detallan en el Capítulo 3.

La caracterización de los compuestos sintetizados se llevó a cabo por técnicas de espectroscopía infrarroja. Las bandas características de los compuestos obtenidos se consignan en la Tabla 7.1.

$\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$	$\nu(\text{CH}_3, \text{as}): 2.957(\text{M}), \nu(\text{CH}_2, \text{as}): 2.923(\text{I}), \nu(\text{CH}_2, \text{s}): 2.852 \text{ cm}^{-1}(\text{I})$ $\nu(\text{COO}, \text{as}): 1.569 (\text{M}), \nu(\text{COO}, \text{s}): 1.415 \text{ cm}^{-1} (\text{I})$ $\delta(\text{CH}_3, \text{as}): 1.468 \text{ cm}^{-1} (\text{M}); \delta(\text{CH}_3, \text{s}): 1.379 \text{ cm}^{-1} (\text{I})$ $\gamma(\text{CH}_2): 1.321 \text{ cm}^{-1} (\text{D}); \delta(\text{CH}_3, \text{def}): 1.116 \text{ cm}^{-1} (\text{I})$ $\nu(\text{PhOC}): 1.230 \text{ cm}^{-1} (\text{M})$ Anillo aromático con sustitución 1,3,4,5: $868 \text{ y } 770 \text{ cm}^{-1} (\text{M})$
-------------------------------	--

Tabla 7.1. Frecuencias de vibración detectadas por infrarrojo para los compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$. I: intensa, M: media, D: débil.

Dada la gran diversidad de grupos funcionales presentes en estos compuestos (anillos aromáticos, grupos éter, carboxilato, metilos, metilenos) se observan zonas de superposición de bandas que en ciertos casos dificultan la asignación inequívoca.

Los estiramientos asimétrico y simétrico de los grupos carboxilato se asignan a las bandas a 1.569 y 1.415 cm^{-1} respectivamente. Para la sal de sodio B3OCnNa (carboxilato libre) los estiramientos asimétrico y simétrico de los grupos carboxilato se han observado en 1.685 y 1.432 cm^{-1} . El hecho de que ambas bandas se corran en la misma dirección permite concluir que la coordinación del carboxilato en el complejo de cobre es bidentada (puente o quelato), dado que la fuerza de unión en ambos enlaces C-O se modifica en el mismo sentido. Además, el valor de $\nu_{(\text{COO}_{\text{as}})} - \Delta\nu_{(\text{COO}_{\text{s}})} = 154\text{ cm}^{-1}$ es consistente con una coordinación de tipo puente (Deacon & Phillips, 1980).

Por otro lado, para algunos compuestos de la serie se observan en esta zona dos señales en 1.524 y 1.427 cm^{-1} ; su asignación se discutirá más adelante.

7.2 Aspectos termodinámicos y secuencia de fases

La observación al microscopio de los compuestos de cadenas más cortas reveló la aparición de mesofases birrefringentes a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, los compuestos de cadenas más largas, se presentan ópticamente isotrópicos y con muy baja viscosidad. La pérdida de la birrefringencia podría explicarse considerando que dichos compuestos pasan directamente a la fase líquida a temperaturas inusualmente bajas ($\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$); sin embargo, dicha hipótesis fue descartada a partir de los experimentos de difracción con radiación X, en los que se observa un grado de orden importante en esta fase. La indexación detallada (ver más adelante) permitió postular la existencia de una mesofase de simetría cúbica para los compuestos de cadenas largas, hecho que además explica la ausencia de

$\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$	Secuencia de fases	Parámetros termodinámicos	
		T	ΔH
n = 6	$K_1 \rightarrow K_2$	58 (2) [#]	100 (10)
	$K_2 \rightarrow \text{Col}_R$	95 (1)	1,9 (2)
	$\text{Col}_R \rightarrow I$	162 (1)	46,9 (5)
n = 8	$K \rightarrow \text{Col}_H$	77 (2)	26 (2)
	$\text{Col}_H \rightarrow I$	149 (1)	45 (2)
n = 10	$K_1 \rightarrow K_2$	64 (2) [#]	17 (6)
	$K_2 \rightarrow \text{Col}_H$	74 (3)	15 (3)
	$\text{Col}_H \rightarrow I$	128 (1)	34 (1)
n = 12	$K_1 \rightarrow \text{Col}_H$	68 (2)	61 (14)
	$\text{Col}_H \rightarrow I$	128 (2)	49 (5)
n = 14	$K_1 \rightarrow K_2$	39,6 (4)	18
	$K_2 \rightarrow \text{Col}_H$	72 (2)	160 (30)
	$\text{Col}_H \rightarrow I$	124 (2)	47 (2)
n = 15	$K_1 \rightarrow K_2$	48,4	26
	$K_2 \rightarrow K_3$	56,6	59
	$K_3 \rightarrow \text{Col}_H$	74,8 (6)	239 (13)
	$\text{Col}_H \rightarrow I$	124,7 (1)	46,0 (3)
n = 16	$K_1 \rightarrow K_2$	51 (2)	326 (10)
	$K_2 \rightarrow \text{Cub}$	81 (2)	231 (6)
	$\text{Cub} \rightarrow I$	119 (1)	39,5 (7)
n = 18	$K_1 \rightarrow K_2$	61 (3)	290 (20)
	$K_2 \rightarrow \text{Cub}$	78 (1)	246 (30)
	$\text{Cub} \rightarrow I$	106 (3)	41 (3)
n = 20 [*]	$K_1 \rightarrow K_2$	68,3 (8)	305 (30)
	$K_2 \rightarrow \text{Cub}$	81 (1)	40 (2)
	$\text{Cub} \rightarrow I$	108,0 (2)	33 (5)

Tabla 7.2. Comportamiento térmico de los compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$. Temperatura inicial (en °C) y entalpía de la transición (en kJ/mol). Dado que para algunos compuestos la transición a la mesofase se presenta como una señal ancha, se informan los valores correspondientes a la temperatura máxima del pico en estos casos, señalados con: [#]. K: fase cristalina, Col_R : mesofase columnar rectangular, Col_H : mesofase columnar hexagonal, Cub: mesofase cúbica, I: fase isotrópica. Los valores entre paréntesis corresponden a la magnitud del error que afecta a la última cifra significativa.

birrefringencia al microscopio. La Tabla 7.2 resume las transiciones de fase de los compuesto de esta serie, en base a los resultados de DSC (excepto en donde se aclara).

Todos los compuestos se hallan en fase cristalina a temperatura ambiente. En algunos casos se pudo identificar la simetría de la fase cristalina sólo con información de los diagramas de polvo. Por ejemplo, el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ se obtiene en fase laminar (simbolizada como K_1 en la Tabla 7.2) con una distancia entre capas sucesivas de 28,6 (1) Å. El compuesto con $n = 14$ cristaliza en fase laminar luego del primer ciclo de calentamiento; la distancia interlaminar en este caso es de 30,4 (1) Å a 55 °C. Con el análogo $n = 18$ se observó una fase cristalina laminar correspondiente con la fase K_2 ; la distancia entre capas es en este caso de 36,8 (3) Å a 75 °C. También el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC20})_4$ presenta una fase laminar pero en este caso es la de menor temperatura, K_1 ; $d[100]$ aumenta súbitamente a un valor de 62,6(4) Å para este compuesto (valor a 35 °C).

Los compuestos de 16 y 20 átomos de carbono en sus cadenas alquílicas presentan dos fases cristalinas de diferente simetría antes de dar lugar a la mesofase. La fase cristalina que aparece a mayor temperatura muestra señales a distancias en relación $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$ lo cual insinúa la presencia de una fase cúbica incipiente.

En la mayoría de las fases cristalinas se observa adicionalmente una señal angosta a 4,2 Å, debida a la presencia de cadenas de metilenos.

Para los compuestos con $n = 6, 8$ y 10 la cristalización a partir de la mesofase suele ser muy lenta y en muchos ensayos ni siquiera se ha podido observar.

Cabe destacar un hecho experimental anómalo en los estudios de DSC: para todos los compuestos de la serie se observan las transiciones reportadas en la Tabla 7.2 siempre y cuando se proceda en los ciclos de calentamiento-enfriamiento sin llegar hasta la temperatura de transición hacia la fase isotrópica. Una vez alcanzada la fase líquida, y manteniendo el compuesto a esta temperatura por un periodo de tiempo prudencial (~2 minutos), los picos originales correspondientes a la transición cristal-CL son sustituidos por una señal muy ancha a mayor temperatura

($\sim 85\text{--}90^\circ\text{C}$). Además, los experimentos de difracción de rayos X realizados luego de alcanzar la licuefacción en los compuestos que presentan mesofase columnar hexagonal, muestran la aparición picos en relación $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}$, que indexan para una mesofase de simetría cúbica, superpuestos con las señales observadas inicialmente para la mesofase columnar hexagonal. Esta mesofase cúbica aparece sólo luego de llevar el compuesto a la fase líquida y en virtud del ancho de la señal observada en DSC podríamos predecir que estamos en presencia de una mezcla de compuestos.

Un comportamiento análogo se observó con el compuesto con $n = 16$: luego de mantener la muestra durante una hora a 120°C , al bajar la temperatura se han podido detectar señales que indexan para la mesofase cúbica original superpuestas con nuevas señales que indexan para una mesofase columnar hexagonal; este hecho indica que estamos en presencia de una mezcla de compuestos cuya identidad se discute más adelante en el texto.

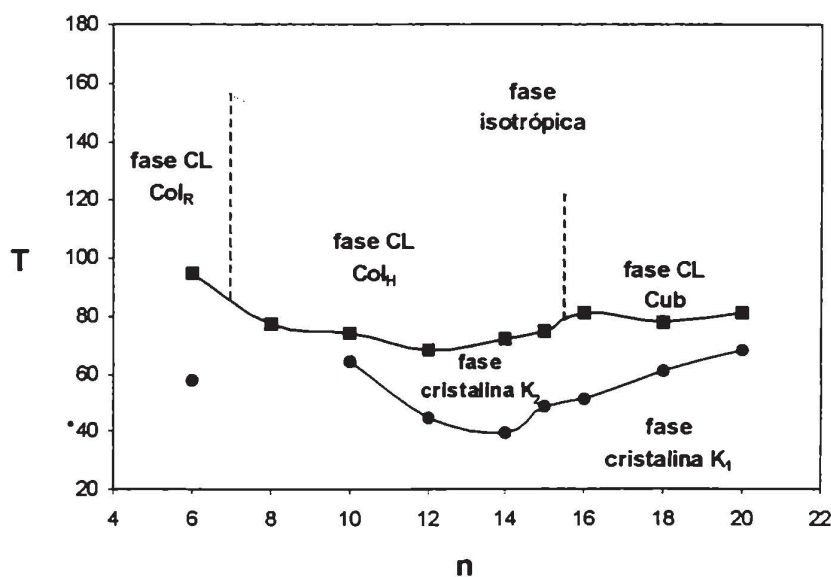


Figura 7.1. Diagrama de fases para los compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$. Transición entre dos fases cristalinas: $\square$; transición cristal-CL: $\square$; transición CL-isotrópico: $\cdot$. La temperatura está dada en $^\circ\text{C}$. La línea punteada azul delimita aproximadamente la zona de aparición de cada una de las mesofases.

Como puede apreciarse en el diagrama de fases de la Figura 7.1, esta serie de compuestos es muy interesante desde el punto de vista estructural ya que presenta una gran diversidad de mesofases de diferente simetría por efecto de la variación del largo de las cadenas alquílicas laterales. Desde los homólogos de cadenas más corta, hacia los de cadena más larga, se observan progresivamente mesofases con simetría rectangular, hexagonal y cúbica.

El compuesto de cadenas más cortas estudiado en este trabajo, $n = 6$, presenta una mesofase columnar rectangular a partir de los 95 °C, que persiste hasta 162 °C, en que pasa a la fase isotrópica. Por iteración se han determinado los siguientes parámetros de celda para el arreglo rectangular: $a = 44,75 \text{ Å}$ y $b = 23,99 \text{ Å}$ a 110 °C. La indexación de las señales halladas se resume en la Tabla 7.3. Las reflexiones observadas permiten concluir que la celda es de tipo C dado que sólo se observan señales sujetas a la condición general: $h + k = 2n$. Así, podemos asociar la mesofase hallada al grupo espacial $C2mm$, frecuentemente encontrado en cristales líquidos con simetría de fase columnar rectangular.

hk	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	Intensidad
20	22,4	22,5	MI
11	21,1	21,2	MI
31	12,7	12,8	MD
40	11,2	11,0	MD
22	10,6	10,5	MD
51	8,39	8,31	M
42	8,18	8,11	M
60*	7,46	7,32	D
33	7,05	7,19	D
62	6,33	6,28	M
53	5,96	6,04	M

Tabla 7.3. Indexación de la mesofase columnar rectangular para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC6})_4$ a partir de los parámetros de red: $a = 44,75 \text{ Å}$ y $b = 23,99 \text{ Å}$ a 110 °C. MI = muy intensa, M = media, D = débil, MD = muy débil.

Los compuestos con $n = 8, 10, 12, 14$ y 15 son cristalinos a temperatura ambiente y alcanzan la mesofase de tipo columnar hexagonal en el rango $68\text{--}77\text{ }^\circ\text{C}$. La estructura hexagonal de la fase cristal líquido fue claramente identificada dada la gran correlación en el parámetro de red observado: luego de largas exposiciones fotográficas fue posible detectar todas las líneas de la progresión $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \sqrt{13}, \sqrt{16}, \sqrt{19}$. El patrón de difracción obtenido para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC12})_4$ se ilustra en la Figura 7.2 y representa lo hallado para los demás compuestos en su mesofase columnar hexagonal.

En la Tabla 7.4 se condensan los resultados obtenidos a partir de las medidas de difracción. Cabe destacar que en ninguno de los casos se observaron señales adicionales a altos ángulos que pudieran ser relacionadas con una distancia interdimerica como en el caso de los compuestos de rutenio (fuera de la señal en $4,2\text{--}4,5\text{ \AA}$ debida a las cadenas alquílicas, presente en todos los patrones de difracción). De este modo, las mesofases obtenidas se consideran de tipo *columnar hexagonal desordenadas*.

Compuesto	a	S	α
$\text{Cu}_2(\text{B3OC8})_4$	28,4 (1)	696 (5)	1,2
$\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$	30,9 (1)	830 (5)	8,1
$\text{Cu}_2(\text{B3OC12})_4$	33,2 (1)	957 (6)	3,1
$\text{Cu}_2(\text{B3OC14})_4$	35,4 (1)	1.086 (6)	3,8
$\text{Cu}_2(\text{B3OC15})_4$	36,5 (2)	1.153 (13)	ND

Tabla 7.4. Parámetro de red hexagonal medido a (en $\text{\AA}$), superficie columnar calculada (en $\text{\AA}^2$) y coeficiente de expansión superficial α (en 10^{-4} K^{-1}), para los compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$, a $90\text{ }^\circ\text{C}$ (excepto para $\text{Cu}_2(\text{B3OC8})_4$: a $95\text{ }^\circ\text{C}$). $\alpha(T) = \partial S / \partial T \cdot 1/S$; ND = valor no determinado. Los valores entre paréntesis denotan el error que afecta a las últimas cifras significativas.

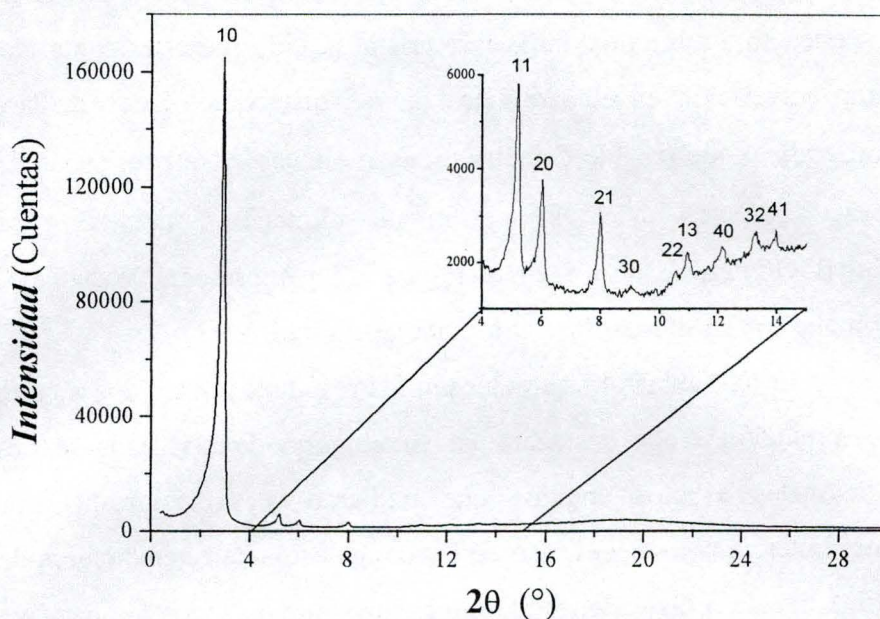


Figura 7.2. Patrón de difracción para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC12})_4$ en la mesofase columnar hexagonal. Colección realizada durante 1,5 horas a 120 °C.

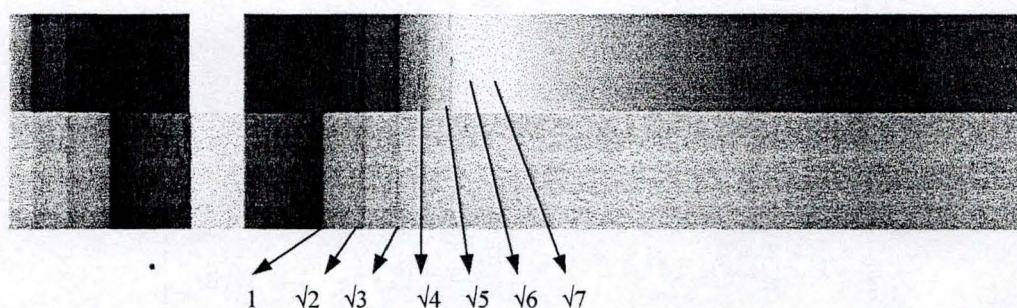


Figura 7.3. Patrón de difracción para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC16})_4$ en la mesofase cúbica. Detección fotográfica a 90 °C obtenida luego de 4 días con doble película. En la película inferior se observan claramente las líneas de difracción a bajo ángulo mientras que la superior se logran visualizar aquéllas que aparecen a alto ángulo de difracción.

Los patrones de difracción de los compuestos de cadenas más largas ($n = 16-20$) muestran, más allá de los 85°C , la presencia de fases cristal líquido. Se han podido detectar una serie de reflexiones a distancias en relación: $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \sqrt{7}$, tal como se ejemplifica en la Figura 7.3 para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC16})_4$. Estas señales pueden indexarse dentro del marco de una fase de simetría cúbica. Los parámetros de red correspondientes a cada uno de los compuestos estudiados se presentan en la Tabla 7.4.

En los sistemas cúbicos las celdas de tipo primitiva (P), centrada en el cuerpo (I) o centrada en las caras (F) son posibles. Sin embargo, los grupos espaciales compatibles con las siete reflexiones halladas en los patrones de difracción son los siguientes: $I23, I2_13, Im\bar{3}, Ia3, I432, I4_3m, Im\bar{3}m$. Casualmente en todos ellos la celda es del tipo centrada en el cuerpo, I. La indexación a 90°C para cualquiera de estos grupos cúbicos se muestra en la Tabla 7.5, para los compuestos de 16, 18 y 20 átomos de carbono en sus cadenas laterales.

Compuesto	A	V	α
$\text{Cu}_2(\text{B3OC16})_4$	39,7 (1)	61,9 (5)	-4,3
$\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$	41,9 (1)	73,5 (5)	-2,8
$\text{Cu}_2(\text{B3OC20})_4$	43,7 (1)	83,6 (6)	-3,2

Tabla 7.4. Parámetro de red cúbica a (en unidades de $\text{\AA}$), volumen de la celda calculado V (en $10^3 \text{\AA}^3$) y coeficiente de expansión volumétrico α (10^{-3}K^{-1}), para los compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$ a 90°C . $\alpha(T) = \partial V / \partial T \cdot 1/V$. Los valores entre paréntesis denotan el error que afecta a la última cifra significativa.

<i>hkl</i>	$\sqrt{h^2+k^2+l^2}$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	Intensidad
Compuesto: n = 16				
110	$\sqrt{2}$	27,7	28,07	MI
200	$\sqrt{4}$	19,7	19,85	I
211	$\sqrt{6}$	16,1	16,21	I
220	$\sqrt{8}$	14,03	14,04	M
310	$\sqrt{10}$	12,5	12,55	M
222	$\sqrt{12}$	11,4	11,46	MD
321	$\sqrt{14}$	10,6	10,61	D
Compuesto: n = 18				
110	$\sqrt{2}$	29,0	29,63	I
200	$\sqrt{4}$	20,9	20,95	M
211	$\sqrt{6}$	16,8	17,11	M
220	$\sqrt{8}$	14,6	14,81	D
Compuesto: n = 20				
110	$\sqrt{2}$	30,4	30,90	I
200	$\sqrt{4}$	21,7	21,85	M
211	$\sqrt{6}$	17,7	17,84	M
220	$\sqrt{8}$	15,3	15,45	D

Tabla 7.5. Indexación de las señales observadas para la mesofase cúbica en los compuestos $\text{Cu}_2(\text{B3OC16})_4$, $\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$ y $\text{Cu}_2(\text{B3OC20})_4$. MI: muy intensa, I: intensa, M: media, D: débil, MD: muy débil.

Lamentablemente, con los datos experimentales disponibles es imposible hacer una asignación definitiva del grupo espacial en cuestión. Para ello sería necesario disponer de monodominios orientados de modo de poder realizar los experimentos de difracción adecuados. Otra vía alternativa sería lograr preparar monocristales del compuesto sólido; dado que no sería extraño que la simetría de la fase cristalina esté relacionada con la de la mesofase; así, por extrapolación podríamos obtener indicios más sólidos acerca de cuál de los siete grupos espaciales posibles es el correcto. Sin embargo, pese a la continua insistencia en el intento por obtener monocristales no hemos tenido éxito en esta operación.

Por otro lado, debemos tomar en cuenta que la experiencia previa en fases cristal líquido con simetría cúbica muestra que sólo unos pocos grupos espaciales se repiten en los diferentes compuestos, a saber: $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$, $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$, $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ (Tschierske, 1998). De todos estos sólo el grupo $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ se encuentra entre los posibles grupos espaciales obtenidos a partir de las líneas de difracción halladas. Si bien no podemos tener certeza de que dicho grupo sea el correcto con los experimentos realizados, la experiencia previa en el campo de los cristales líquidos apoya esta hipótesis.

El análisis de la entalpía molar para las distintas transiciones aporta información adicional respecto del proceso de transición en cada caso. Concentrémonos en la transición hacia la mesofase: observamos que el calor involucrado en este proceso es fuertemente dependiente del número de metilenos en las cadenas alquílicas (Figura 7.4). Podemos correlacionar los valores de entalpía para los compuestos de la serie, aún cuando la transición sea hacia mesofases de diferente simetría, asumiendo de este modo que el cambio involucrado en el proceso de transición es esencialmente el mismo en todos los compuestos. La recta ajustada por cuadrados mínimos lleva la siguiente ecuación, para la entalpía en unidades de kJ/mol ($r^2 = 0,96$)¹:

$$\overline{\Delta H} = 31,6 * n - 299$$

Teniendo en cuenta que un incremento en una unidad de n involucra un aumento de 12 metilenos por fórmula molecular llegamos a la conclusión que durante la fusión se consumen 2,63 kJ por cada mol de residuos metileno. Este valor es algo menor al calor de fusión observado en mesofases smécticas (3,82 kJ/mol; Seurin *et al.*, 1981) o en parafinas lineales (4,05 kJ/mol; Weast, 1986). Sin embargo coincide con el valor observado para la transición hacia la mesofase columnar hexagonal en

¹ Para el ajuste no se han tenido en cuenta los compuestos con $n = 6$ y 8 tal como se explica más adelante en el texto. El compuesto con $n = 20$ tampoco se tuvo en cuenta dado que se aleja considerablemente de los valores observados para los demás compuestos.

compuestos lineales de cobre (2,74 kJ/mol; Abied *et al.*, 1987). Asimismo, comparando con lo observado en los tri(alquilo)benzoatos de rutenio $\text{Ru}_2(\text{B}_3\text{OCn})_4\text{Cl}$ (pág. 107) vemos que el valor es prácticamente coincidente. Estas analogías muestran que la transición hacia la mesofase involucra el mismo proceso en ambos casos, correspondiendo a la fusión casi total de las cadenas alifáticas laterales del compuesto.

Al analizar la ecuación de la recta que ajusta la entalpía de fusión experimental, vemos que dicha recta corta el eje de las abscisas en el valor “9”. Esto indicaría que para los compuestos con cadenas laterales más cortas ($n = 6$ y 8), la transición hacia la mesofase involucra un proceso diferente al postulado para los demás compuestos. Por ejemplo, podría incluir cierto reordenamiento de los carozos polares.

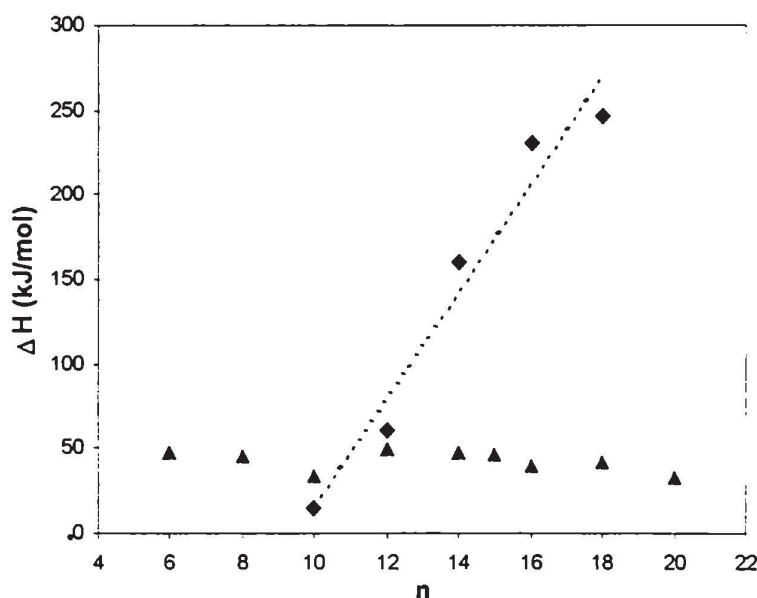


Figura 7.4. Variación del calor de fusión (transición K-CL representada por ♦) y calor de licuefacción (transición CL-I: □) para los homólogos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B}_3\text{OCn})_4$, en unidades de kJ/mol. La línea de puntos representa el ajuste por cuadrados mínimos para la entalpía de fusión.

Por el contrario, la magnitud de la entalpía de transición hacia la fase líquida a lo largo de la serie involucra una cantidad de calor llamativamente constante (ver Figura 7.4). Evidentemente este proceso no depende del número de metilenos en las cadenas laterales y, en promedio, conlleva un calor de 42,4 kJ/mol. El hecho de que la entalpía sea constante indica que el proceso de licuefacción involucra a la parte polar del compuesto (porción que no depende del largo de las cadenas alifáticas); esto podría ser un indicio de que lo que ocurre durante la licuefacción es la ruptura de las interacciones entre los carozos polares (podría involucrar también la interconversión entre distintas estructuras). De este modo, podríamos visualizar la transición hacia la mesofase como la fusión de las cadenas alifáticas mientras que en la licuefacción se produce la fusión de los carozos polares por ruptura de las interacciones entre moléculas vecinas.

7.3 Sondas locales

La aparición de tan alto grado de polimorfismo en la mesofase para esta serie de compuestos generó muchos interrogantes acerca de la estructura de cada una de ellas. Más aún, las peculiaridades observadas en el comportamiento de los compuestos de esta serie a través de los experimentos de DSC y rayos-X luego de alcanzar la fase isotrópica determinaron que era indispensable disponer de información adicional para poder proponer algún modelo estructural que describa cada mesofase (qué simetría adoptan las moléculas, cómo se disponen unas respecto de otras).

Desafortunadamente, no se logró contar con la ayuda de monocristales para ninguno de los homólogos de la serie. Sin embargo, el uso de técnicas de monitoreo local permitió estudiar la posible existencia de ciertos cambios en la estructura binuclear de estos caboxilatos de cobre al pasar de la fase cristalina a la fase cristal

líquido. En particular, se realizaron experimentos de **magnetismo molecular (SQUID)** para detectar la presencia de centros binucleares de cobre con acoplamiento antiferromagnético. Los experimentos de absorción de rayos-X (**EXAFS**) y el estudio de las vibraciones activas en **espectroscopía Raman** se realizaron con el fin de investigar el entorno de los átomos de cobre y analizar si existen cambios a nivel de los enlaces C-O en los residuos carboxilato de los compuestos en estudio.

Espectroscopias Vibracionales:

La **espectroscopía Raman** fue utilizada con el objetivo de monitorear el centro metálico en la transición hacia la fase cristal líquido. Se trabajó irradiando con una fuente de luz láser de 488 nm, utilizando portamuestras termostatzables². Se estudiaron dos compuestos: $\text{Cu}_2(\text{B3OC12})_4$ desde temperatura ambiente hasta 90 °C y el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC16})_4$ sólo a temperatura ambiente. En la Figura 7.5 se comparan los espectros obtenidos a temperatura ambiente y a 90 °C para el compuesto con $n = 12$.

El espectro Raman del compuesto con $n = 16$ en su fase cristalina presentan las mismas señales en igual relación de intensidades que el homólogo con $n = 12$, con excepción de la señal a 1.299 cm^{-1} que se observa con mayor intensidad. Esta señal corresponde a modos de deformación de metilenos y se ve intensificada por la presencia de una mayor cantidad de metilenos en el derivado de cadenas largas (Strommen *et al.*, 1987).

El pasaje del compuesto de $n = 12$ hacia la mesofase muestra la desaparición de las señales a 1.525 y 1.063 cm^{-1} , el crecimiento de la señal a 1320 cm^{-1} y el ligero desplazamiento de los picos a 1.127 y 787 cm^{-1} hacia energías menores.

La intensificación de la señal a 1320 cm^{-1} (modo de deformación del metileno localizado en sitios de conformación *gauche* de las cadenas alifáticas) se atribuye al aumento del desorden conformacional de las cadenas alifáticas asociado al pasaje a la

² Las medidas se realizaron en macroescala (página 48).

mesofase, reafirmando la interpretación dada en la página 151 para el proceso de transición (Strommen *et al*, 1987; Maroncelli *et al*, 1982).

Las modificaciones en las bandas a 1063 y 787 cm^{-1} se presume podría deberse a estiramientos $\nu_{\text{C-C}}$ y de deformación γ_{CH_3} , γ_{CH_2} , y ya han sido observados en transiciones similares (Ramos Moita *et al.*, 1994).

La señal a 1.525 cm^{-1} ha sido asignada por otros autores al estiramiento asimétrico del carboxilato con coordinación de tipo *quelato* al centro de cobre (Ramos Moita *et al.*, 1994). De este modo, en la fase cristalina podría existir cierta proporción del compuesto con estructura monomérica como la esquematizada en la Figura 7.6. Esta forma desaparecería al formarse la mesofase columnar.

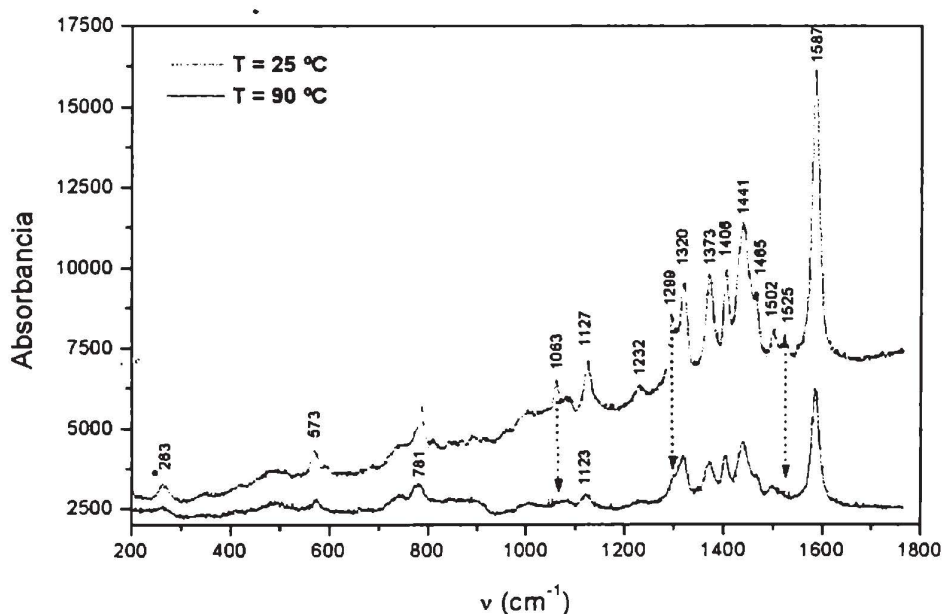


Figura 7.5. Frecuencias de vibración del espectro Raman para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC12})_4$ a 25 (curva superior; tiempo de exposición: 300 segundos) y $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (curva inferior; tiempo de exposición: 480 segundos). Potencia del haz: 7 mW.

Las señales observadas a 175³, 263 y 350 cm⁻¹ podrían ser los sobretonos de una vibración fundamental de *respiración* de la estructura binuclear (este compuesto no presenta enlace metal-metal), que entonces se hallaría alrededor de 87 cm⁻¹; eventualmente las bandas a 350 y 263 cm⁻¹ podrían ser asignadas a estiramientos Cu-O_{ecuatorial} y Cu-O_{axial} respectivamente, que deberían observarse en esta zona del espectro. Serían necesarios estudios adicionales para avanzar en esta asignación, pero escapan al objetivo del trabajo.

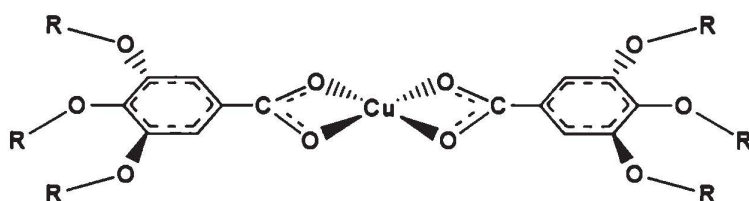


Figura 7.6

Magnetismo Molecular:

Se midió la magnetización a un campo magnético de 5.000 G, para los compuestos Cu₂(B3OC10)₄ y Cu₂(B3OC20)₄; la susceptibilidad magnética se calculó mediante la ecuación 7.1:

$$\chi = \frac{M * M_r}{H * m} \quad \text{Ec. 7.1}$$

donde M es la magnetización de la muestra, M_r es la masa molar, H es el campo aplicado y m es la masa de la muestra. La susceptibilidad paramagnética se obtuvo

³ Esta señal pudo detectarse en espectros realizados en un rango de frecuencias más extendido.

sustrayendo la susceptibilidad diamagnética calculada en base a las constantes de Pascal (los valores utilizados para el cálculo de la susceptibilidad diamagnética se informan en la Tabla 3.4, sección *Experimental*).

$$\chi_{para} = \chi - \chi_{dia}$$

El comportamiento magnético de los carboxilatos binucleares de cobre corresponde en general al de sistemas con pares de spines $S = 1/2$ en interacción antiferromagnética, caracterizada por un parámetro de acoplamiento J (Bleaney & Bowers, 1952; Kato & Muto, 1988). En este caso, la ecuación que describe dicho comportamiento (Bleaney & Bowers, 1952),

$$\chi' = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT \left[3 + \exp \frac{-J}{kT} \right]}$$

resulta insuficiente para ajustar los datos experimentales. En particular, el crecimiento de la susceptibilidad (χ) a baja temperatura revela la presencia de entidades paramagnéticas no acopladas. Las mismas podrían ciertamente corresponder a una fracción de moléculas de complejo con estructura monomérica, $\text{Cu}(\text{B3OCn})_2$ (Figura 7.6), tal como se adelantó a través del análisis de los espectros infrarrojo (pág. 142). La ecuación de Bleaney-Bowers fue entonces modificada para incluir esta contribución, añadiendo un término que corresponde a la ley de Curie para $S = 1/2$, con $g_{mo} = 2$ (p , es la fracción de compuesto monomérico):

$$\chi_{dimero} = (1 - p)\chi' + p \frac{Ng_{mo}^2\beta^2}{2kT}$$

Los resultados del ajuste de la curva experimental se resumen en la Tabla 7.6 y se ilustran en la Figura 7.7.

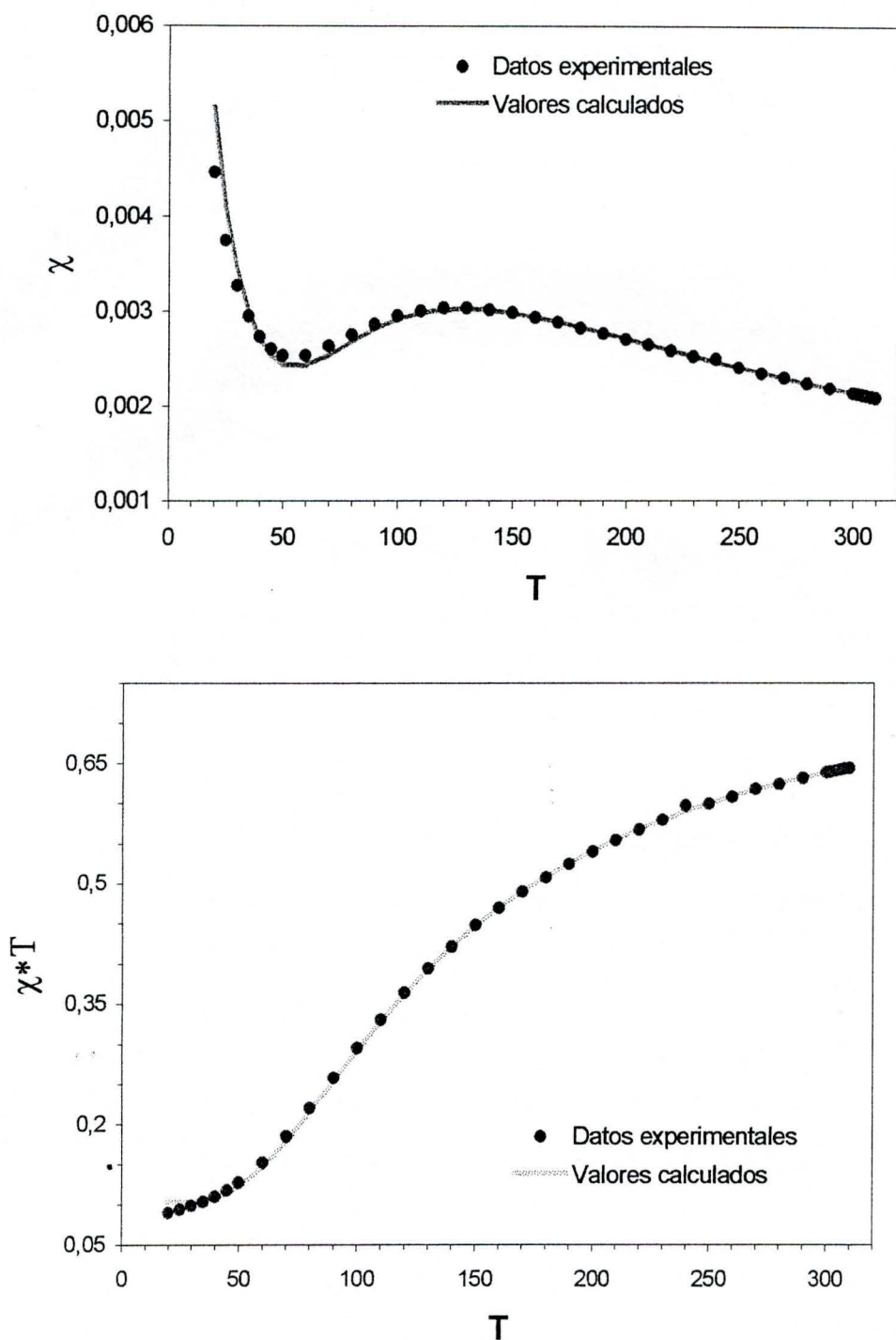


Figura 7.7. Curva de susceptibilidad magnética χ (arriba) y $\chi \cdot T$ (abajo) en función de la temperatura para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$. Valores experimentales (puntos) y ajuste de los valores experimentales en el rango 20-310 K (línea llena). La susceptibilidad magnética está dada en cm^3/mol y la temperatura en K.

	Dímero
<i>g</i>	2,155
<i>J</i> (cm ⁻¹)	-173
<i>p</i>	0,14
<i>g_{mo}</i>	2
<i>σ</i> ²	6,8*10 ⁻⁵ (⁴)

Tabla 7.6. Resultados del ajuste de los datos experimentales *χ***T*, obtenidos para el compuesto Cu₂(B₃OC10)₄ en el rango 20-310 K.

La bondad del ajuste refleja que el modelo elegido es representativo del sistema en cuestión, de modo que podemos aseverar que la estructura está constituida principalmente por entidades binucleares como las de su precursor acetato de cobre, pero contiene también una proporción significativa de centros paramagnéticos aislados. Su elevado porcentaje, así como la caracterización efectuada sobre el compuesto, permiten descartar que se trate de impurezas provenientes de la síntesis; resulta más plausible la hipótesis de entidades mononucleares como las sugeridas en la sección precedente.

La magnitud de la constante de acoplamiento antiferromagnético (-173 cm⁻¹) resulta pequeña comparada con los valores habitualmente hallados en compuestos similares, típicamente entre -200 y -350 cm⁻¹ (Kato & Muto, 1988; Melnik, 1982; Giroud-Godquin *et al.*, 1985; Rusjan *et al.*, 2000; Kawata *et al.*, 1992). Sin embargo, el acoplamiento depende fuertemente de los parámetros geométricos vinculados a la conexión entre los dos centros metálicos a través de los puentes carboxilato (Kawata *et al.*, 1992), tales como la distancia Cu-O, la coplanaridad del conjunto Cu-O-C-O-Cu, etc. La presencia de tan alto número de cadenas alifáticas podría forzar a la adopción de una geometría molecular que debilite las interacciones antiferromagnéticas, en pos de optimizar el empaquetamiento cristalino.

$$^4 \sigma^2 = \frac{\sum (\chi_{calc} - \chi_{exp})^2}{\sum \chi_{exp}^2}$$

Un análisis detallado del comportamiento magnético del compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ en las cercanías de la temperatura de transición arrojó los resultados que se ilustran en la Figura 7.8. Se observa cierta discontinuidad en la forma de la curva de susceptibilidad magnética alrededor de 350 K. Esta temperatura coincide con la temperatura de transición hacia la fase cristal líquido, observada en los experimentos de rayos-X para este compuesto⁵. Como se comentó anteriormente, la transición no es completamente reversible, razón por la cual no se alcanzó a ver la recuperación de la fase cristalina.

El aumento en la susceptibilidad magnética contrasta con lo observado en los carboxilatos binucleares de cobre de cadena lineal, $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4$ (Giroud-Godquin *et al.*, 1985) cuya susceptibilidad magnética disminuye luego de la transición hacia la mesofase. El incremento que observamos nosotros (detectado también en el compuesto con $n = 20$) podría explicarse teniendo en cuenta que la mayor fluidez de la mesofase permite cierto reacomodamiento de las moléculas de modo de relajar las tensiones en los enlaces debido a la rigidez del cristal. Esta relajación podría llevar a la estabilización de ángulos de enlace que desfavorezcan las interacciones de superintercambio, respecto de la configuración original. Por ejemplo, un aumento en la distancia entre los centros metálicos de cobre o una torsión del sistema $\text{Cu}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Cu}$ provocarían un solapamiento más deficiente entre el orbital magnético del cobre y los orbitales de los átomos de oxígeno de los ligandos carboxilato. El aumento en la susceptibilidad magnética también podría deberse a un incremento de la fracción paramagnética. Dicha fracción constituiría las unidades $\text{Cu}(\text{B3OCn})_2$ propuestas anteriormente, que podrían generarse a partir de las moléculas del compuesto dimérico.

En todo caso, estos estudios magnéticos revelan la coexistencia de complejos binucleares y mononucleares en algunas de las muestras en estudio.

⁵ La temperatura de transición observada por calorimetría es 3 °C inferior; esta variación es inherente a la diferencia en el método de detección de la transición.

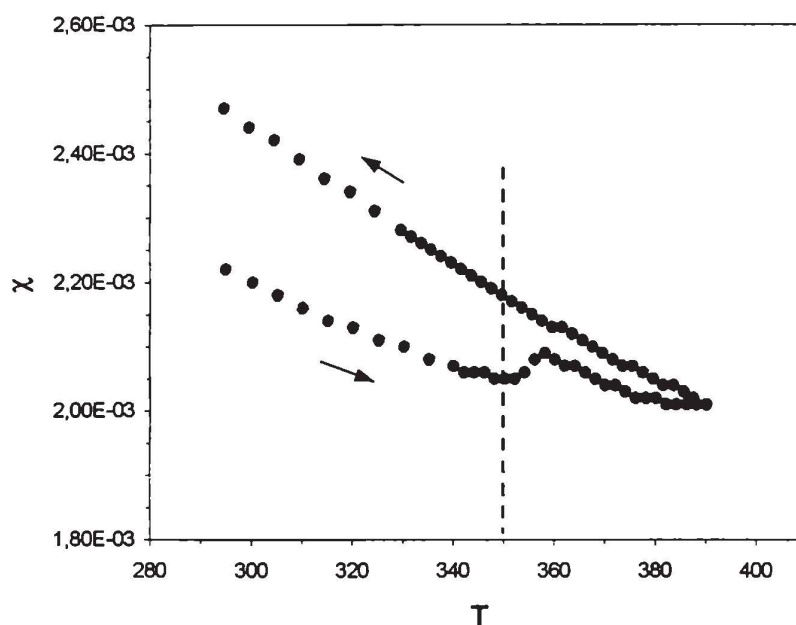


Figura 7.8. Curva de susceptibilidad magnética χ (en cm^3/mol) en función de la temperatura (en K): detalle del comportamiento durante la transición de fase para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$. La temperatura está dada en K. Las flechas indican el sentido del barrido térmico. La línea punteada corresponde al valor de la temperatura de transición cristal-CL que se desprende del presente estudio.

EXAFS:

Los experimentos de absorción de rayos-X se realizaron a diferentes temperaturas sobre dos compuestos, uno de cadenas cortas y otro de cadenas largas: $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ y $\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$. A temperatura ambiente, el compuesto de cadenas cortas muestra un patrón de coordinación similar al de la referencia $(\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. En la curva de pseudo-distribución radial se han podido discriminar tres picos correspondientes a capas alternadas de átomos de oxígeno y cobre respectivamente (Figura 7.9A).

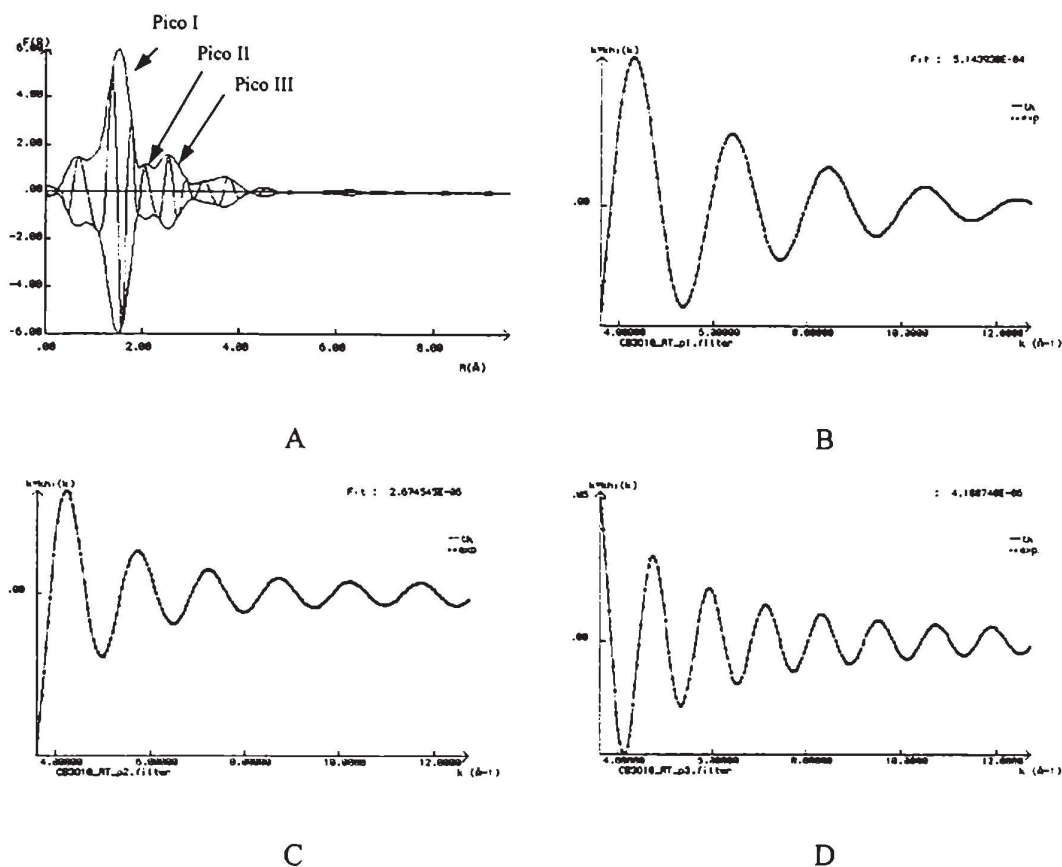


Figura 7.9. A: Transformada de Fourier de la señal EXAFS para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ a temperatura ambiente. B: Curvas teórica (línea llena) y experimental (línea de puntos) para el ajuste del primer pico en el rango 1,16-1,67 Å. C: Ajuste de los datos experimentales para el pico II en el rango 1,82-2,20 Å. D: Ajuste del pico II en el rango 2,35-2,81 Å.

$\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4 - 20^\circ\text{C}$			
	Pico I	Pico II	Pico III
Elemento	Oxígeno	Cobre	Oxígeno
N	5,09	1,00	4,00
R	2,02	2,64	3,10
$\Delta\sigma$	$-3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$-2,8 \cdot 10^{-6}$
ΔE	0,070	0,002	0,0007
χ^2	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$

Tabla 7.7. Resultado del ajuste de las curvas EXAFS para $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ a temperatura ambiente. R está dada en Å y ΔE en eV.

La primera capa correspondería a los cuatro átomos de oxígeno del ligando carboxílico unidos al centro de cobre y a un quinto átomo de oxígeno con coordinación axial; la segunda capa involucra al segundo átomo de cobre que compone el dímero; la tercera capa se asignó a los átomos de oxígeno del carboxilato, que están unidos al átomo de cobre perteneciente a la misma molécula. Los resultados del ajuste para cada uno de los picos filtrados se informan en la Tabla 7.7 e ilustran en las Figuras 7.9B, 7.9C y 7.9D.

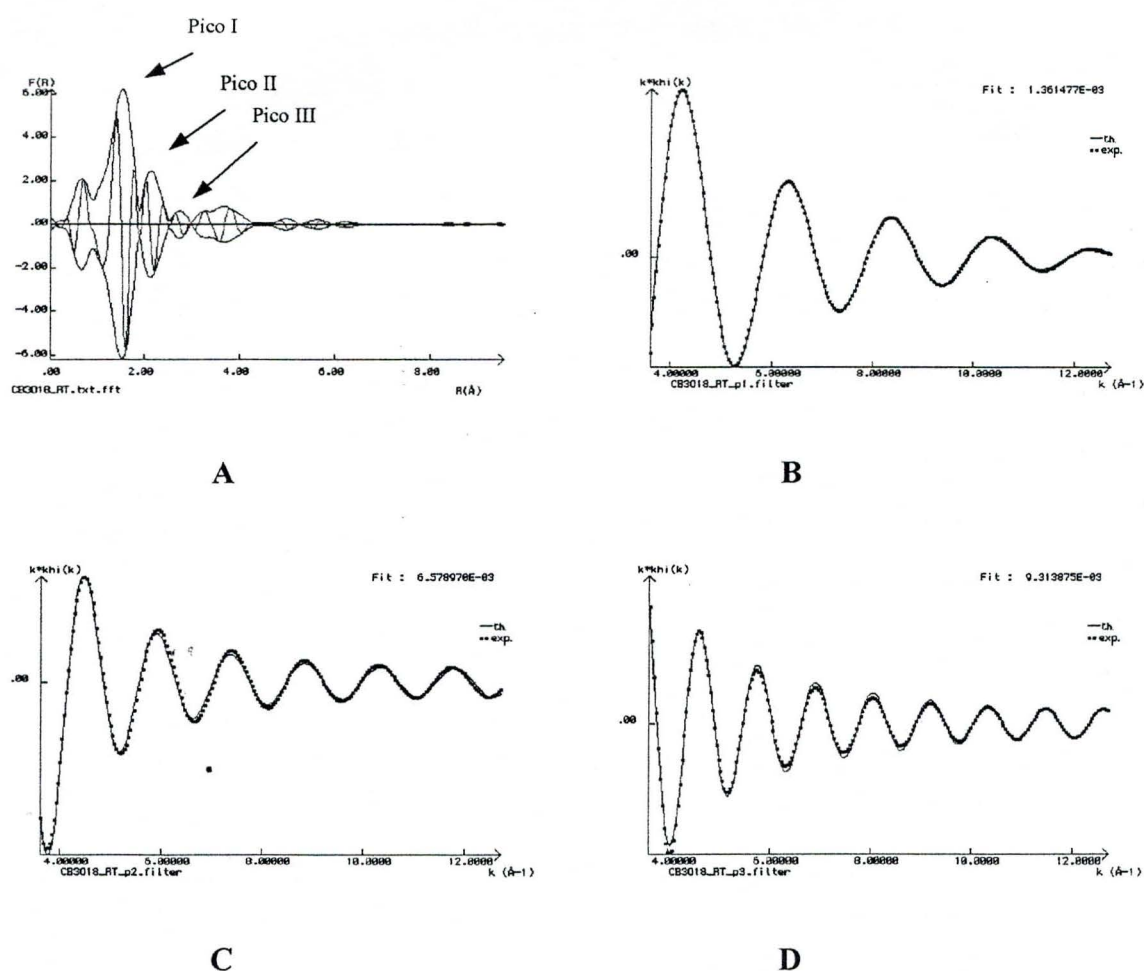


Figura 7.10. A: Transformada de Fourier de la señal EXAFS para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$ a temperatura ambiente. B: Curvas teórica (línea llena) y experimental (línea de puntos) para el ajuste del primer pico en el rango 1,18-1,83 $\text{\AA}$. C: Ajuste de los datos experimentales para el pico II en el rango 1,91-2,26 $\text{\AA}$. D: Ajuste del pico II en el rango 2,48-2,88 $\text{\AA}$.

El análisis del compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$ a temperatura ambiente presenta algunas diferencias significativas con el precedente. En efecto, la transformada de Fourier muestra tres picos (Figura 7.10A) cuya relación de intensidades es diferente a la hallada para el compuesto de cadenas cortas (Figura 7.9A). En particular, el pico II, más intenso, correspondería a 2 átomos de cobre ubicados a 2,64 Å del átomo central; esto podría apoyar la hipótesis de una estructura mononuclear quelato, con organización intermolecular como la sugerida por Moita *et al.* en 1994 (Figura 7.11A). Sin embargo, el análisis de los picos I y III no concuerda completamente con esta descripción; además, si la estructura molecular fuera mononuclear, la organización intermolecular más probable debería involucrar coordinación axial de oxígeno, una de cuyas posibilidades se ilustra en la Figura 7.11B. Es probable que el espectro también esté reflejando una mezcla de estructuras, lo cual imposibilitaría la correcta interpretación de los picos observados.

Los espectros EXAFS obtenidos a temperaturas superiores (compuestos en la mesofase), presentan también dificultades en la interpretación. En realidad, un análisis más sistemático efectuado por DSC y difracción de rayos-X con posterioridad a los experimentos de EXAFS reveló que la formación de fases columnares o cúbicas (y presumiblemente, de estructuras binucleares o mononucleares) depende fuertemente de la historia térmica del compuesto. En particular, como se señaló en la página 144, la permanencia en la fase isotrópica parece inducir la formación de fases cúbicas, presuntamente vinculadas a una estructura mononuclear. En este marco, es particularmente significativo el resultado obtenido sobre una muestra del compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$ que nunca alcanzó la fase isotrópica: el análisis por difracción de rayos-X de este compuesto a temperaturas superiores a 80 °C reveló una mesofase columnar hexagonal; los espectros EXAFS obtenidos en esas condiciones fueron satisfactoriamente analizados con un modelo de estructura binuclear, probablemente como la consignada en la Figura 7.12.

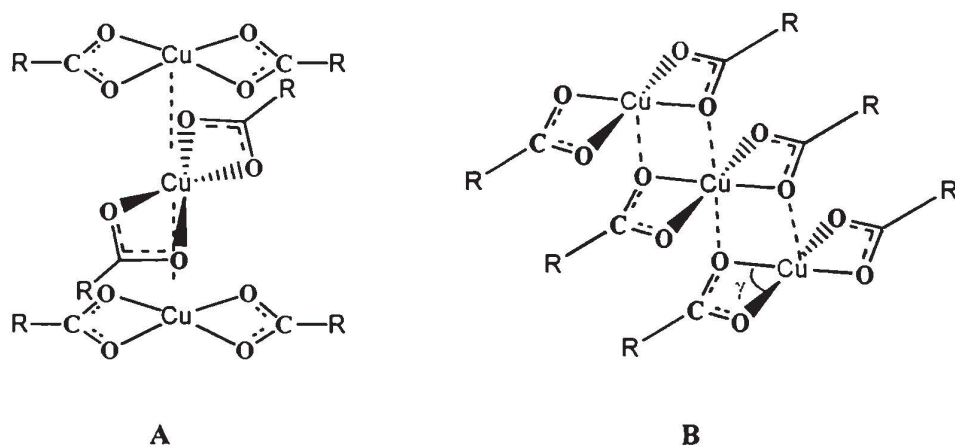


Figura 7.11

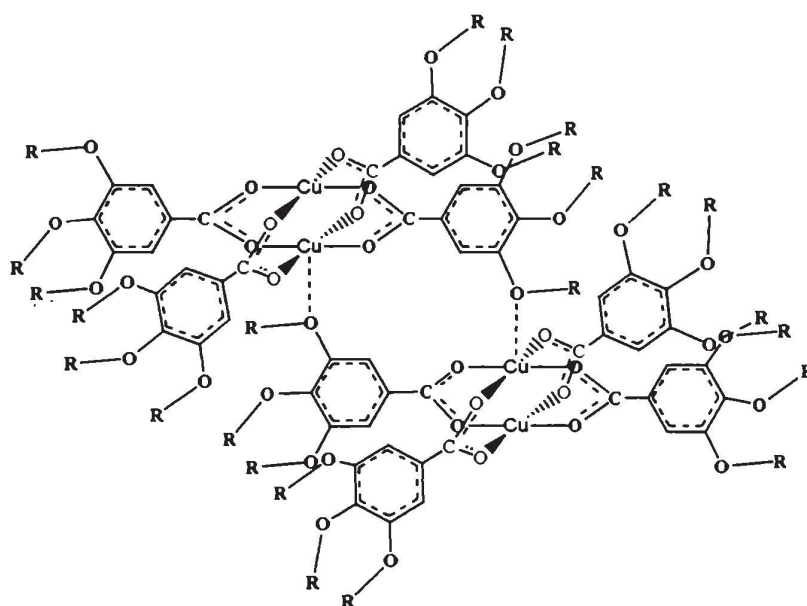


Figura 7.12

En líneas generales, entonces, proponemos que la mesofase columnar está vinculada a estructuras moleculares binucleares mientras que la mesofase cúbica correspondería a estructuras moleculares mononucleares (aún no muy bien establecidas). La interconversión entre ambas estructuras aparece como energéticamente accesible en condiciones suaves; el predominio de una u otra fase en una muestra depende netamente de su historia térmica.

7.4 Análisis de la relación entre mesofases cúbica y columnar hexagonal:

Análisis de mezclas

La aparición de mesofases columnares de diferente simetría (Col_R y Col_H) es un hecho relativamente habitual en los cristales líquidos, y la transformación de una en otra por aumento del número de metilenos en las cadenas laterales ha sido discutida oportunamente en el texto. Sin embargo, la transformación de una mesofase columnar en una mesofase cúbica resulta más anómala y requiere un análisis en cada caso. Un compuesto de longitud de cadenas alifáticas adecuada de modo que presente ambas fases sería un candidato ideal para estudiar este cambio estructural. Con tal propósito se sintetizó el compuesto con $n = 15$ (inicialmente sólo se contaba con los compuestos con número par de carbonos en las cadenas alquílicas) a la vez que se procedió a preparar *mezclas de compuestos* con las siguientes características. Tomamos cierta masa de los compuestos $Cu_2(B3OC12)_4$ (que presenta mesofase hexagonal) y $Cu_2(B3OC16)_4$ (cuya mesofase es cúbica) de modo que las proporciones molares de ambos compuestos sea 1:3 y 1:7. El objetivo era intentar simular compuestos de cadenas de longitud intermedia entre 14 y 16, que podría presentar tanto la mesofase cúbica como la hexagonal en distinto rango de temperatura, y a partir de él estudiar si existe algún mecanismo de interconversión entre dichas

mesofases. Simulamos el posible comportamiento del compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC15})_4$ y del hipotético compuesto con $n = 15,5$. Las mezclas se prepararon en fase sólida y se llevaron hasta la fase cristal líquido; en este estado se mezclaron íntimamente homogeneizando en forma adecuada.

Se tomaron patrones de difracción de rayos-X a diferentes temperaturas para ambas mezclas. En todos los casos se observaron las líneas de difracción de una mesofase columnar hexagonal superpuestas con las de una mesofase cúbica. Los parámetros de red de cada una de estas mesofases coincidieron con aquellos medidos en los compuestos originales de los que provenía la mezcla. Evidentemente, nunca se logró mezclar los compuestos a nivel molecular y ambas mesofases quedan completamente segregadas una de otra, aún cuando la naturaleza de los dos compuestos que mezclamos es casi idéntica. Este hecho es un indicio de que en realidad ambas mesofases no son suficientemente similares y avalaría la hipótesis previamente postulada acerca de que las mesofases cúbicas estarían compuestas por complejos mononucleares.

Por otro lado, usualmente se relaciona la aparición de mesofases cúbicas con moléculas fasmídicas (Malthête *et al.*, 1993; Donnio, Rowe *et al.*, 1999; Fazio *et al.*, 2001). Estos compuestos se caracterizan por un centro plano y alargado rodeado por cadenas alifáticas (Figura 7.13). Los complejos mononucleares (propuestos en la Figura 7.6) se corresponden mucho mejor con dicha forma molecular que los binucleares.



Figura 7.13. Fásmido

7.5 Análisis estructural de la fase cristalina

Como se señaló en párrafos anteriores, para varios compuestos se han obtenido fases cristalinas de estructura laminar. Las distancias interlaminares halladas para los diferentes compuestos pueden compararse con las respectivas longitudes moleculares calculadas para cada molécula considerando que las cadenas alifáticas se encuentran en conformación extendida; a partir de distancias de enlace típicas en compuestos relacionados llegamos a la siguiente ecuación⁶:

$$l_{\text{molecular}} = 16,3\text{\AA} + 2,52\text{\AA} * n$$

Ec. 7.2

En todos los casos la distancia interlaminar hallada experimentalmente es significativamente menor que la longitud de la molécula estimada:

n	6	14	18	20
$l_{\text{molecular}}$	31,4 Å	51,6 Å	61,7 Å	66,7 Å
$d_{\text{interlaminar}}$	28,6 Å	30,4 Å	36,8 Å	62,6 Å

Este hecho podría explicarse a través de dos modelos diferentes. En el primero se postula que las moléculas se encuentran inclinadas en cada capa como puede visualizarse en la Figura 7.14A; de este modo, la distancia entre capas sucesivas corresponde a la longitud de la molécula estirada corregida por un factor $\cos \theta$, donde

⁶ La distancia desde el centro bimetálico hasta el oxígeno con función éter ubicado en la posición 4 se estimó en 8,15 Å (a partir de estructuras conocidas de otros compuestos relacionados; Kawata *et al.*, 1992, Das & Chakravarty, 1991), de modo que la longitud de la parte independiente del largo de las cadenas alifáticas se estimó en 16,3 Å. La longitud de la cadena alifática aumenta 2,52 Å por cada 2 metilenos agregados: uno en cada extremo de la molécula (Reiss-Husson & Luzzati, 1967).

θ es el ángulo de inclinación de las moléculas de cada capa. Sin embargo, la diferencia aumenta apreciablemente para algunos compuestos de cadenas largas ($n = 14$ y 18), lo cual implicaría un ángulo de inclinación demasiado grande ($\sim 54^\circ$).

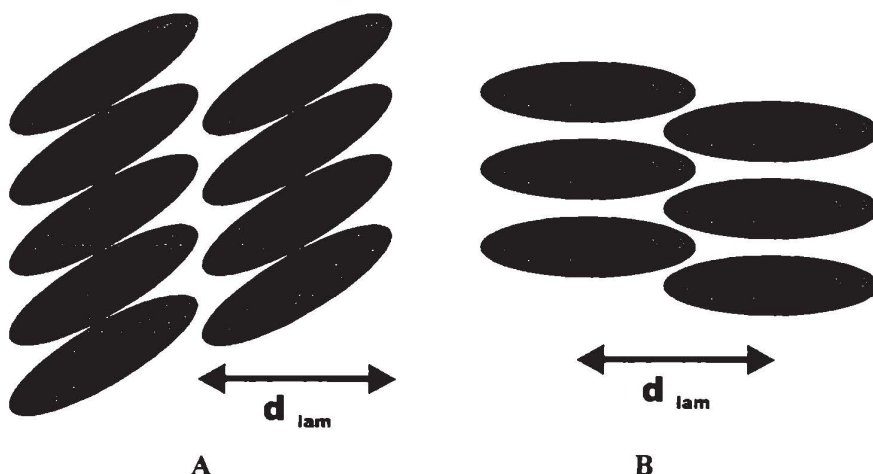


Figura 7.14. Dos posibles modelos para interpretar las distancias interlaminares halladas para la fase cristalina en los compuestos de la serie $\text{Cu}_2(\text{B3OCn})_4$.

Un segundo modelo que también explica este hecho se basa en la existencia de cierto grado de interdigitación a nivel de las cadenas alquílicas, lo cual acortaría la distancia entre los centros metálicos, que son los principales responsables de la difracción de la radiación X (Figura 7.14B). En este caso, la interdigitación es poco importante para el compuesto con $n = 6$ y aumenta al incrementar el largo de las cadenas laterales (mayor diferencia " $l_{\text{molecular}} - d_{\text{interlaminares}}$ " en compuestos con $n = 14$ y 18). El número de metilenos que se encuentran en la zona de interdigitación puede calcularse a partir de la diferencia " $l_{\text{molecular}} - d_{\text{interlaminares}}$ ". Teniendo en cuenta la distancia promedio entre metilenos ($2,52 \text{ \AA}$ cada 2 metilenos) dicha zona resulta ser de aproximadamente 1, 8 y 10 residuos respectivamente para los compuestos con 6, 14 y 18 átomos de carbono. Esto indica que, de hecho, la zona de interdigitación se

incrementa al aumentar el largo de las cadenas. Además, puede apreciarse que el grado de interdigitación para el compuesto de cadenas más cortas es muy pequeño, lo cual podría deberse al hecho de que las cadenas en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático no alcanzan aún la dimensión adecuada para orientarse en forma paralela a aquélla en posición 4 (o bien paralela a las cadenas alifáticas de moléculas de capas vecinas).

El compuesto de 20 átomos de carbono merece un análisis independiente del resto de los compuestos dado que en este caso la distancia interlaminar es similar a la longitud molecular. Probablemente la estructura laminar de este compuesto sólo incluya una zona de interdigitación muy pequeña (de 1 a 2 átomos de carbono). Sin embargo, es difícil explicar la razón por la cual la estructura de esta fase cristalina difiere de la del resto de los compuestos de la serie que presentan fases laminares.

7.6 Análisis estructural de las mesofases columnares

Como se comentó anteriormente, esta serie de compuestos presenta una gran diversidad de fases de diferente simetría al variar el largo de las cadenas alifáticas. Entre las fases columnares, se han podido observar mesofases rectangulares y hexagonales.

El compuesto $\text{Cu}_2(\text{B}_3\text{OC}_6)_4$ presenta una mesofase rectangular que responde a la simetría $C2mm$. Como se desprende de la Figura 7.15, la mesofase $C2mm$ está muy relacionada con la mesofase columnar hexagonal y puede visualizarse como una mesofase hexagonal distorsionada, donde las columnas se compactan en una dirección. Dado que las cadenas alifáticas se encuentran fundidas en la mesofase, al aumentar el largo de las mismas se logra simetrizar las columnas que inicialmente son ovaladas (mesofase Col_R) dando origen a columnas de superficie circular (mesofase Col_H).

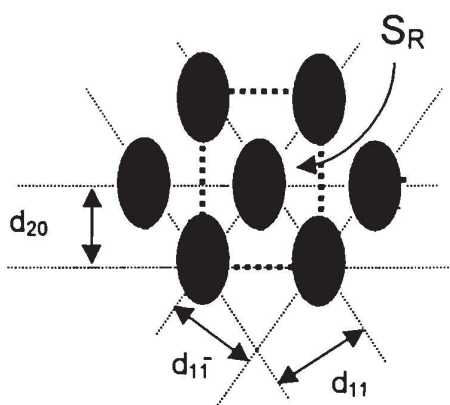


Figura 7.15. Representación esquemática de la simetría $C2mm$ para la fase columnar rectangular.

El parámetro de red más pequeño (pág. 146) es apreciablemente menor a la longitud estimada de la molécula de modo que las cadenas alifáticas no se encuentran completamente extendidas en esta dirección. La señal difusa observada a $4,5 \text{ \AA}$ indica que las cadenas alifáticas se encuentran fundidas pudiendo ocupar toda la superficie ovalada de la columna. Esta es la razón del valor tan pequeño hallado para el parámetro de red.

Los compuestos con $n = 8, 10, 12, 14$ y 15 presentan mesofase columnar hexagonal. Esta mesofase puede visualizarse imaginando que cada molécula toma la forma de un *disco* y que los diferentes *discos* se apilan uno sobre otro para formar columnas. Dichas columnas se disponen unas respecto de la otra según la simetría hexagonal (Fig. 6.5B, pág. 109). En este caso la distancia entre los diferentes discos a lo largo de la columna no conlleva una correlación apreciable dado que no se han podido detectar señales que se correspondan con dicha distancia; por tanto, podemos afirmar que la mesofase es desordenada (ver Figura 7.16).

La dimensión del parámetro de red hexagonal, como así también medidas del volumen molecular indican en todos los casos que la mesofase presenta sólo una molécula del complejo por unidad de superficie columnar. La variación de la

superficie columnar con el número de metilenos en las cadenas laterales presenta una correlación de tipo lineal (Figura 7.17). Bajo la hipótesis de que el volumen molecular puede expresarse como suma de volúmenes de los residuos que componen la molécula, éste indefectiblemente debería variar linealmente con n . De este modo podemos afirmar que la distancia entre discos h debe ser constante, aún cuando esta información no pudo extraerse directamente a partir de los diagramas de difracción.

En la figura 7.17 se adicionó el valor de la superficie columnar rectangular correspondiente al compuesto con $n = 6$, con el objeto de mostrar que dicho valor se acerca significativamente a la curva ajustada con los datos experimentales obtenidos para la mesofase hexagonal. Este hecho confirma lo expuesto anteriormente acerca de la relación entre las mesofases rectangular y hexagonal.

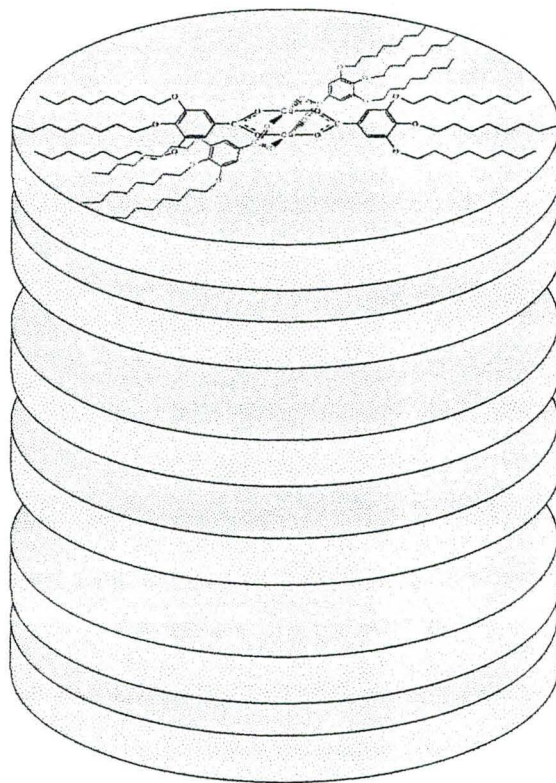


Figura 7.16. Modelo preliminar propuesto para la fase columnar hexagonal para los compuestos de cadenas cortas de la serie $\text{Cu}_2(\text{B}_3\text{OC}_n)_4$.

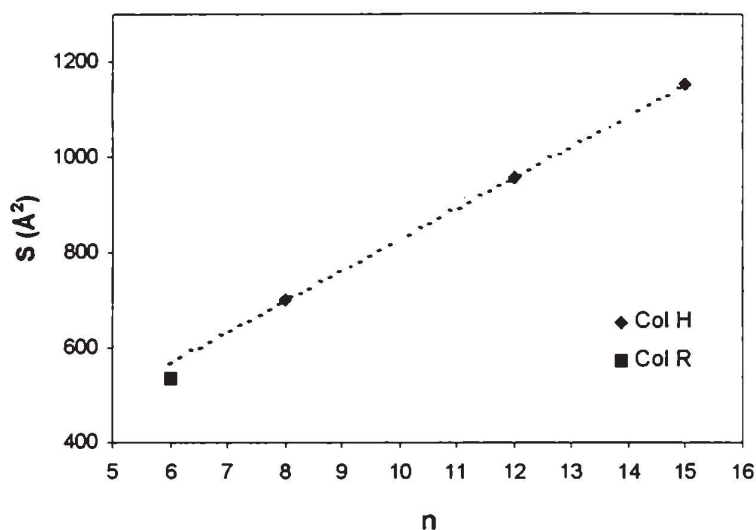


Figura 7.17. Variación de la superficie columnar y rectangular con la longitud de las cadenas alifáticas (valores experimentales: ■ y ◆) y ajuste de los datos correspondientes sólo a mesofases hexagonales mediante regresión lineal (-----).

La ecuación de la recta que ajusta los puntos experimentales en la Figura 7.17 es la siguiente⁷:

$$S = 178 \text{ Å}^2 + 64,9 \text{ Å}^2 * n$$

A partir del resultado de la regresión lineal realizada para los compuestos con fases hexagonales, concluimos que la porción no-alifática de la columna tiene una superficie de 178 Å^2 . De este modo, el radio del cilindro que incluye la porción rígida (el centro bimetalico y los anillos aromáticos O-sustituídos) es de $7,5 \text{ Å}$. Este valor es algo menor al estimado oportunamente: $8,15 \text{ Å}$ (pág. 168). Podemos atribuir la

⁷ Para la regresión lineal: $r = 0,9999$.

diferencia a la existencia de cierto grado de inclinación de la porción rígida en un ángulo ϕ , que en tal caso sería de 23° .

Los experimentos de dilatometría realizados sobre el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ han verificado lo postulado anteriormente respecto de la aditividad del volumen de los diferentes residuos y permiten llegar un poco más lejos en la descripción de la estructura de la mesofase. En la Figura 7.18 se puede apreciar la relación lineal (y la ecuación de la recta correspondiente) entre el volumen molecular y la temperatura para la fase cristal líquido. Además se midió por este método el coeficiente de expansión, que para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ resultó ser $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a 90°C . Este valor es del mismo orden que el hallado en los experimentos de difracción, donde el error es más importante.

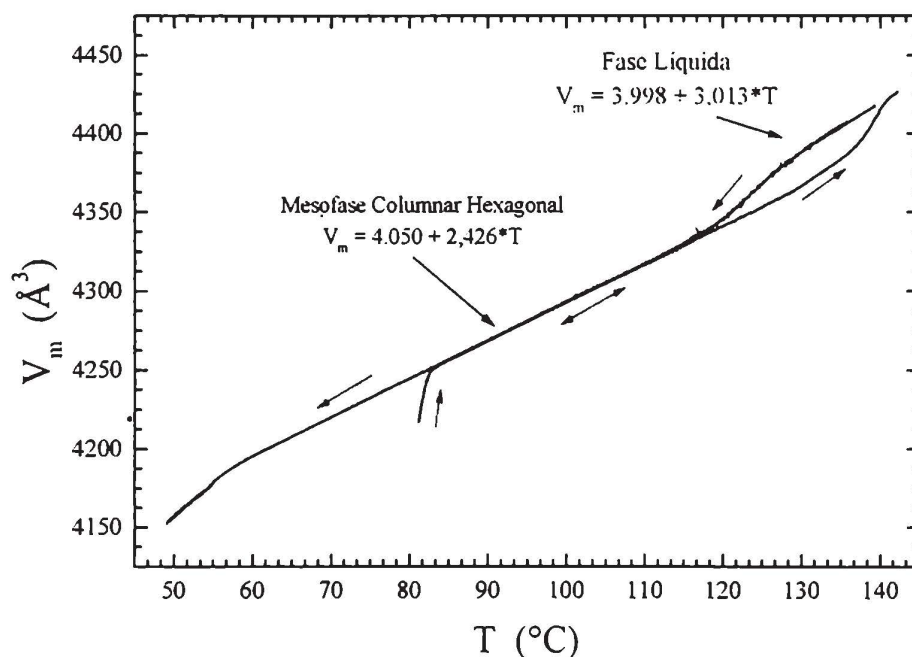


Figura 7.18. Variación del volumen molecular para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$. Las flechas en color gris indican el progreso de la rampa térmica.

A partir de la relación del volumen molecular con la temperatura evaluamos dicho volumen a 90 °C en $4.269 \text{ \AA}^3$ (para el cálculo se consideraron especies binucleares para la mesofase columnar). Esto permite estimar la distancia media entre discos h , teniendo en cuenta que la mesofase admite sólo una molécula por disco. De este modo:

$$h = \frac{V_m}{S}$$

Utilizando el valor de S obtenido en experimentos de difracción, obtenemos:

$$h = 5,14 \text{ \AA}$$

Este valor hallado para h coincide con la distancia entre dímeros de cobre hallada en la fase cristalina del compuesto $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ (Campbell & Haw, 1988), y es similar al valor $4,7 \text{ \AA}$ hallado en la mesofase columnar de los análogos alifáticos $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4$ (Abied *et al.*, 1987; Ibn Elhaj *et al.*, 1992A). Además indicaría que las moléculas se disponen de tal manera que los dímeros de cobre no quedan ubicados unos sobre otros pues en tal caso la distancia debería ser mayor a dos veces la distancia Cu-Cu, o sea: mayor que $5,28 \text{ \AA}$ ⁸ (ver Figura 7.19A). Dado que el compuesto binuclear posee las posiciones axiales libres, se espera que estas posiciones sean ocupadas por moléculas de solvente o bien por algún átomo de una molécula vecina del mismo compuesto. Supongamos que dicha posición se encuentra ocupada por un átomo de oxígeno del carboxilato de una molécula vecina, tal como se ilustra en la Figura 7.19B. En tal caso, la distancia entre dímeros de cobre puede estimarse a partir de distancias de enlace típicas: $d_{\text{Cu-O}(\text{ecuatorial})} = 2,00 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cu-O}(\text{axial})} = 2,10 \text{ \AA}$ y $d_{\text{Cu-Cu}} = 2,64 \text{ \AA}$. Por consideraciones de trigonometría obtenemos un valor de $5,14 \text{ \AA}$ para la distancia entre dímeros (ver Figura 7.19B), de

⁸ La distancia Cu-Cu típicamente hallada en compuestos binucleares de cobre es de $2,64 \text{ \AA}$ (de Meester *et al.*, 1973; Lomer & Perera, 1974; Kawata *et al.*, 1992).

modo que el modelo propuesto para la orientación relativa de dos dímeros vecinos es correcto. Sin embargo, este modelo implicaría la aparición de un pico a $\sim 2,9$ Å en los espectros EXAFS, correspondiente a un átomo de cobre de una molécula vecina, y esto no se observó.

Otra posibilidad es que la posición axial esté ocupada por un átomo de oxígeno del grupo éter de una molécula vecina, como se sugiere en la Figura 7.12 de la página 165. En este caso, para que la distancia de repetición sea 5,14 Å, el plano de los anillos aromáticos debería estar inclinado respecto del plano del grupo carboxilato. Este modelo es consistente con los resultados de EXAFS y es el que se propone para la estructura en cuestión.

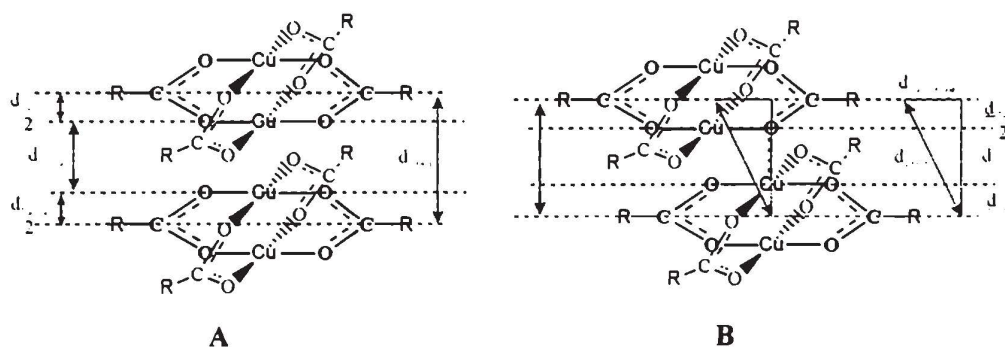
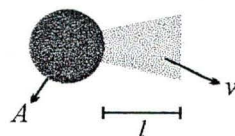


Figura 7.19. Diferentes orientaciones de dos dímeros vecinos típicamente halladas en complejos binucleares de cobre.

Utilizaremos una superficie periódica infinita (SPI) para describir lo observado experimentalmente. La SPI consiste de una serie de superficies periódicas que no se intersectan entre sí. La fracción polar del compuesto que se encuentra de uno de los lados de la superficie constituirá un medio polar separado del medio no-polar por intermedio de la SPI. Al aplicar los postulados para la construcción de la

SPI sobre el compuesto en cuestión, queda determinado un cilindro que podría interpretarse (por analogía con los compuestos liotrópicos) como la interfase de separación hidrofílico-lipofílico. La curvatura de dicha interfase determinará qué tipo de mesofase estará presente: laminar, columnar o cúbica. Otros autores (Israelachvili *et al.*, 1976; Mitchell & Ninham, 1981) han estudiado las condiciones para obtener cada una de estas y han descrito el comportamiento de acuerdo al llamado *parámetro surfactante* que incluye consideraciones acerca de la geometría molecular local:

$$\text{parámetro surfactante} = \frac{v}{A \cdot l} \quad \text{Ec. 7.3}$$



El *parámetro surfactante* relaciona el volumen (v) y el largo promedio (l) de la cadena alifática con el área del grupo polar (A). Dicho parámetro toma el valor unitario para fases laminares, en que el área de las porciones hidrofílica y lipofílica de la molécula son similares. El parámetro surfactante disminuye hasta un valor de 0,5 para las fases columnares normales, cuando el área de la parte lipofílica decrece respecto del área media de la parte hidrofóbica. Interpretando este mismo caso desde el punto de vista de una fase inversa, podríamos decir que en esta situación, el área de la parte lipofílica crece respecto del área media de la parte hidrofóbica y por lo tanto el parámetro surfactante debe aumentar por encima del valor unitario en fases columnares invertidas.

Para la serie de compuestos que estamos analizando podemos estimar un valor para A de la siguiente manera: a partir de distancias de enlace conocidas en otros compuestos análogos⁹ podemos calcular la distancia desde el epicentro del complejo metálico Cu-Cu hasta el átomo de oxígeno en posición 4 del anillo aromático en 8,15 Å. Supondremos que la superficie que rodea al grupo polar corresponde a un

⁹ Por ejemplo, en tetrakis(μ -benzoato-O,O')-bis(metanol)-di-cobre (Bkouche-Waksman *et al.*, 1980).

cuerpo de forma cilíndrica¹⁰; A puede calcularse tomando la altura del cilindro como la distancia entre dímeros (calculada anteriormente en 5,14 Å); de este modo obtenemos un valor de 263 Å para dicha superficie (Figura 7.20).

El valor de v lo obtenemos a partir de la resta del volumen molecular y el volumen de la sección polar calculada anteriormente, tomando $h = 5,14$ Å. Tomaremos el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC10})_4$ para dicho cálculo, dado que su volumen molecular pudo determinarse con precisión por dilatometría. La longitud de la cadena alquílica se obtiene restando el radio de la sección de columna polar respecto de la distancia intercolumnar a (diámetro de la columna). De este modo:

$$\frac{v}{A \cdot l} = \frac{V_{\text{cu}} - S_{\text{polar}} \cdot h}{A \cdot \left(\frac{a}{2} - 8,15 \text{ Å} \right)} = \frac{4,269 \text{ Å}^3 - \pi \cdot (8,15 \text{ Å})^2 \cdot 5,14 \text{ Å}}{263 \text{ Å} \cdot \left(\frac{31,9 \text{ Å}}{2} - 8,15 \text{ Å} \right)} = 1,56 \quad \text{Ec. 7.4}$$

Este valor coincide con la geometría columnar encontrada.

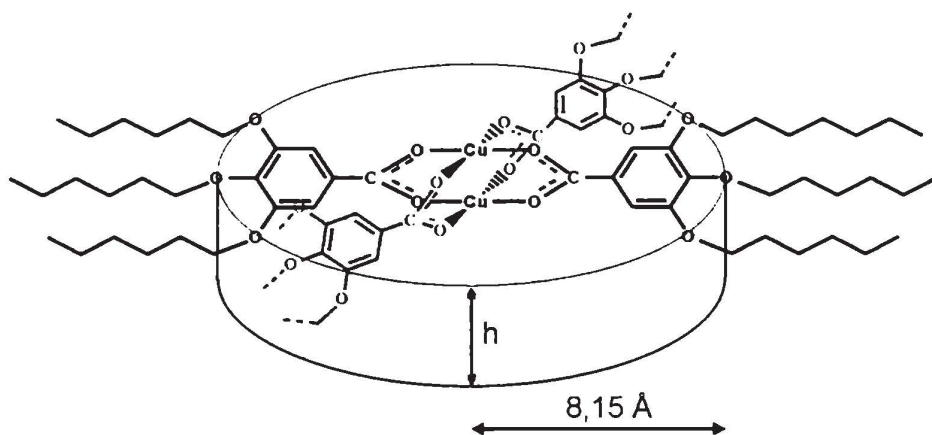


Figura 7.20. Interfase de separación entre la porción hidrofílica polar y lipofílica no-polar, mostrada como un cilindro.

¹⁰ Si dicha superficie fuera esférica en lugar de cilíndrica el error cometido no sería importante dado que estaríamos tomando una lonja de 5,14 Å, o sea 2,57 Å desde la parte central de una esfera de radio 8,15 Å lo cual no representa una cercanía importante a los polos de la esfera.

7.7 Análisis estructural de la mesofase cúbica

Para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3CO18})_4$ se realizaron medidas de dilatometría en la fase cristal líquido y en la isotrópica. Los resultados se ilustran en la Figura 7.21. Puede apreciarse con claridad el cambio de volumen molar durante cada una de las transiciones de fase. Si bien no se han tomado medidas en la fase cristalina, la curva de la Figura 7.21 muestra que el cambio de volumen para la transición cristal - cristal líquido es más importante que el correspondiente a la licuefacción. Asimismo pudo determinarse el volumen molecular a 90 °C ($6.912 \text{ \AA}^3$ para el dímero, $3456 \text{ \AA}^3$ para el monómero) de modo que, teniendo en cuenta el volumen de la celda unidad cúbica obtenido de los experimentos de difracción, llegamos a la conclusión de que la celda unidad cúbica está compuesta por 12 moléculas del complejo dimérico ó, más probablemente, 24 moléculas del compuesto monomérico.

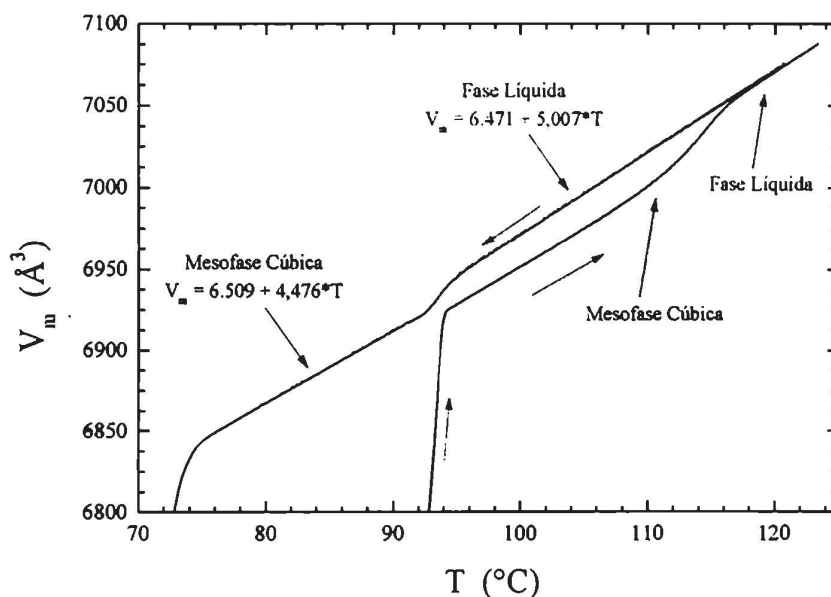


Figura 7.21. Variación del volumen molecular para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3CO18})_4$. Las flechas en color gris indican el progreso de la rampa térmica. Si el compuesto fuera $\text{Cu}(\text{B3CO18})_2$, las mismas ecuaciones de la figura serían aplicables al multiplicarlas por un factor 0,5.

Se han descrito dos grandes clases de mesofases cúbicas: las bicontinuas y las micelares. Como se vio anteriormente, en mesofases liotrópicas se ha observado una progresión en la aparición de diferentes geometrías en función de la proporción de la parte lipofílica: desde mesofases laminares, pasando por una mesofase intermedia cúbica bicontinua, luego por mesofases de tipo columnar hexagonal para llegar hasta mesofases de simetría cúbica de tipo micelar. Dicha progresión se observa en ambos sentidos, es decir que se ha observado la aparición de fases columnares a partir de fases laminares tanto por aumento de la porción hidrofílica (caso de las fases normales) como por aumento de la porción lipofílica (en las fases inversas), tal como se esquematiza en la Figura 7.22.

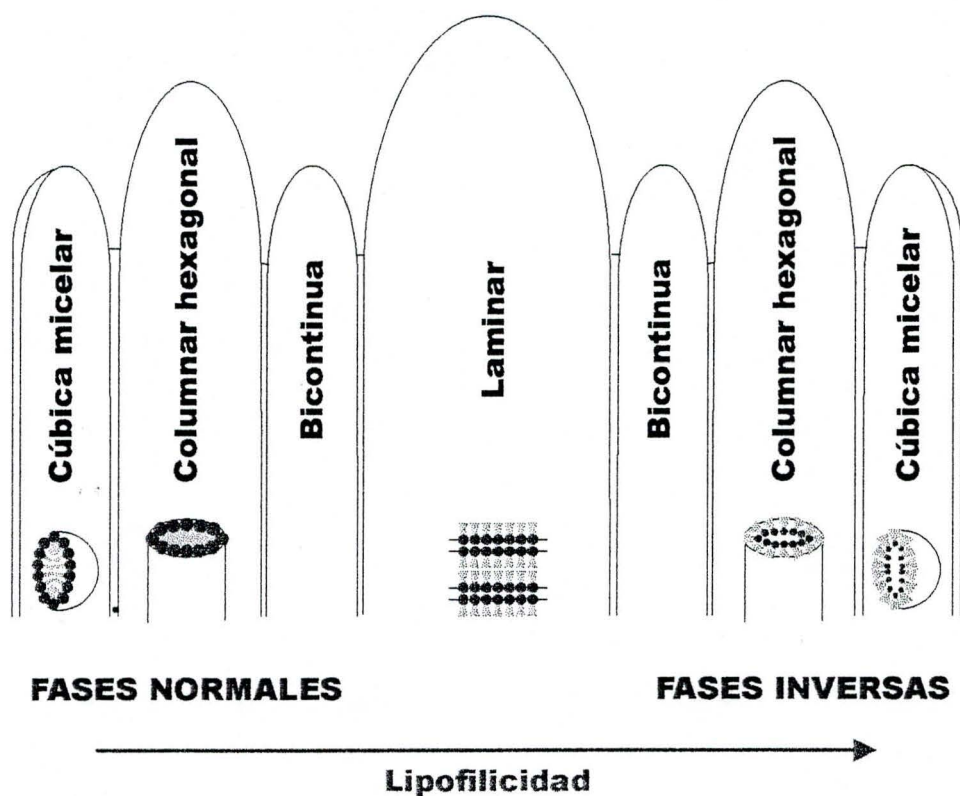


Figura 7.22. Secuencia de fases para los sistemas liotrópicos en función del incremento de la hidrofobicidad o lipofilicidad.

En el caso particular que estamos estudiando la porción polar se encuentra hacia el centro de modo que podríamos decir que nos encontramos ante fases inversas. Hemos podido observar que los compuestos de cadenas más cortas presentan mesofases de tipo columnar hexagonal mientras que los compuestos de cadenas más largas presentan mesofases con simetría cúbica. De este modo, el aumento en el número de metilenos en las cadenas laterales (aumento de la porción lipofílica) determina el pasaje desde mesofases columnares hacia mesofases cúbicas. Siendo así, podemos inferir que la mesofase cúbica en cuestión es de tipo **micelar** y no bicontinua.

Según lo expuesto hasta el momento una estrategia posible para obtener fases cúbicas micelares consistiría en aumentar la proporción de la parte lipofílica, variando por consecuencia la relación: área media de la porción lipofílica - área de la porción hidrofílica. Si lo analizamos teniendo en cuenta la ecuación 7.3 esto se traduce en una disminución de l (a iguales valores de A y v) lo cual podría interpretarse considerando que las cadenas alquílicas ya no se encuentran en forma extendida en los compuestos de cadenas largas, favoreciendo así la formación de las micelas. Estas micelas podrán estar compuestas por varias moléculas (de hecho lo están, como se verá en el párrafo siguiente). Son las diferentes micelas las que se encuentran dispuestas según un arreglo cúbico.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, varios grupos espaciales son posibles para indexar las reflexiones halladas en los patrones de difracción de los compuestos de cadenas alquílicas largas. Los grupos $I23$ e $I2_13$ tienen número de ocupación $Z = 12$ mientras que los grupos $Im\bar{3}$, $Ia\bar{3}$, $I432$, $I4_1\bar{3}m$ e $Im\bar{3}m$ poseen $Z = 24$. Al calcular la razón entre el volumen de la celda cúbica y el volumen molecular (obtenido por dilatometría para el compuesto $\text{Cu}_2(\text{B3OC18})_4$), obtenemos un valor cercano a 12 para el compuesto dimérico. Esto indica que el grupo $Im\bar{3}m$ propuesto inicialmente sólo será posible si existe algún elemento de simetría en el compuesto que determine una unidad asimétrica de menor tamaño, por ejemplo: un centro de

inversión; sin embargo, un modelo con tales características no sería coherente con una estructura micelar.

Si el compuesto en cuestión es en realidad el monómero de fórmula general $\text{Cu}(\text{B3OCn})_2$, el número de moléculas por celda unidad sería de 24 y en tal caso sí podemos asignar el grupo $\text{Im}\bar{3}\text{m}$.

CAPITULO 8

CONCLUSIONES

GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

El estudio de nuevos cristales líquidos derivados de rutenio y cobre con propiedades fisicoquímicas particulares ha sido el objetivo central del presente trabajo. Se pretendió sintetizar compuestos que presenten baja temperatura de transición hacia la mesofase por variación de la naturaleza de los ligandos que los componen.

En los compuestos de rutenio se observó que en la serie $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{DOS}$, la introducción de un ligando axial voluminoso como el dodecilsulfato, determina la aparición de fases cristal líquido (los cloro compuestos $\text{Ru}_2(\text{Cn})_4\text{Cl}$ no presentan mesomorfismo). Sin embargo la fase cristal líquido sólo se observa para los compuestos de cadenas más largas ($n = 16$ y 18). Dicha mesofase se estabiliza a temperaturas relativamente elevadas y en general se presenta en un pequeño rango de temperaturas.

Nuevos compuestos con ligandos ecuatoriales voluminosos se prepararon utilizando los alquiloibenzoatos, introduciendo así hasta 3 cadenas alquílicas por cada ligando.

En la serie de clorocomplejos $\text{Ru}_2(\text{B}2\text{OCn})_4\text{Cl}$ estudiada previamente (Cukiernik, Ibn-Elhaj *et al.*, 1998), se observa una transición desde una fase cristalina laminar hacia una mesofase columnar hexagonal a temperaturas del orden de los 150°C , con parámetros de red similares a los reportados aquí para los derivados con dodecilsulfato. La sustitución del ligando axial Cl^- por un anión más voluminoso derivó en un marcado descenso de la temperatura de transición hacia la fase cristal líquido para la serie de compuestos $\text{Ru}_2(\text{B}2\text{OCn})_4\text{DOS}$, mostrando así que la estrategia del llenado eficaz del espacio interdimérico es efectiva para producir un

descenso en la temperatura de aparición de la mesofase. Además pudimos apreciar que aún un pequeño cambio en la naturaleza del ligando axial (el cambio de Cl^- por dodecilsulfato) puede provocar la aparición de mayor polimorfismo (en el presente caso: la aparición de una mesofase cúbica entre la fase cristalina y la mesofase columnar hexagonal).

Vimos que los parámetros de red de la mesofase columnar hexagonal para los compuestos de la serie $\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OCn})_4\text{DOS}$ ($n=12$ y 16) son casi coincidentes con los de la serie $\text{Ru}_2(\text{B}_3\text{OCn})_4\text{Cl}$ para un mismo largo de cadenas; el aumento en el número de cadenas alifáticas se tradujo en la estabilización de la mesofase columnar hexagonal a menor temperatura, avalando una vez más el principio de llenado eficiente del espacio intermolecular.

La distancia entre dímeros está determinada principalmente por la naturaleza del ligando axial (de acuerdo al volumen del mismo y a las distancias y ángulos de enlace con los átomos de rutenio). El número de cadenas alifáticas presentes en los ligados ecuatoriales influirá en un grado menor en la distancia interdimérica. Si la cantidad de cadenas alifáticas es pequeña respecto de una distancia interdimérica grande, dichas cadenas podrán plegarse hacia el interior de las columnas para llenar el espacio intermolecular vacío. Sin embargo, si la proporción de cadenas alifáticas es grande respecto de una distancia interdimérica chica, podríamos perder conectividad entre los dímeros (en este caso la proporción de la parte alifática tendrá una importancia mayor). En cualquiera de los dos casos extremos existe un desbalance entre el número de cadenas alifáticas y la distancia interdimérica, que podría derivar en la desestabilización de la mesofase columnar para dar origen a otras fases (por ejemplo smécticas o cúbicas). En la serie de compuestos $\text{Ru}_2(\text{B}_3\text{OCn})_4\text{Cl}$ hemos encontrado un buen balance en la cantidad de cadenas alifáticas que permitió estabilizar la mesofase columnar hexagonal a menor temperatura, manteniendo a la vez la estructura columnar.

Examinando el comportamiento termodinámico del proceso de fusión en las series $\text{Ru}_2(\text{B}_3\text{OCn})_4\text{Cl}$ y $\text{Cu}_2(\text{B}_3\text{OCn})_4$, notamos que aún cuando los compuestos contengan metales de transición distintos, con número de oxidación y carga muy diferentes (incluyendo la diferencia por la presencia de un anión axial en los de rutenio), la ecuación que relaciona la entalpía de fusión con el largo de las cadenas es idéntica. Esto es un indicio de que el proceso de transición hacia la mesofase es el mismo en ambas series de compuestos. Además, esto indica que en las mesofases columnares hexagonales, aún cambiando la naturaleza del átomo metálico, podemos lograr fundir selectivamente las cadenas alifáticas, manteniendo rígido el eje de la columna. Es este equilibrio entre el desorden derivado de la fusión de las cadenas alifáticas y el orden de los centros polares lo que determina la estabilización de la fase columnar hexagonal.

Por otro lado, a igual número de átomos de carbono en las cadenas laterales, los compuestos de cobre presentan distancias intercolumnares mayores que los de rutenio, para la mesofase hexagonal. Eso puede explicarse teniendo en cuenta que la distancia intermolecular es menor en los compuestos de cobre, de modo que las cadenas alifáticas se encontrarían más extendidas en las mesofases hexagonales de los compuestos de cobre. Además, como vimos anteriormente, los átomos de cobre no estarían alineados unos sobre otros, de modo que podrían dar origen a una mayor superficie columnar aparente. Recordemos también que en los compuestos de rutenio, el plano ecuatorial se encuentra inclinado respecto del eje de la columna (al igual que en los de cobre) pero en este último caso, el ángulo de inclinación es mucho menor (56° respecto de 23° en los compuestos de cobre).

Las compuestos sintetizados en la presente serie han sido estudiados desde el punto de vista fisicoquímico, estructural y de sus propiedades magnéticas. Dada su potencial aplicación en diversos tipos de dispositivos, será necesario estudiar estos compuestos también desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas, orientándolos sobre un soporte adecuado. Queda así un campo realmente interesante

para seguir trabajando sobre estos compuestos. El objetivo central del trabajo, planteado en la página 29, ha sido alcanzado: llenando el espacio intermolecular por vía intracolumnar en los compuestos de rutenio, hemos logrado disminuir las temperaturas de transición, llegando a obtener cristales líquidos aún a temperatura ambiente. Este resultado, conjuntamente con la comprensión que se ha logrado acerca de la organización supramolecular de estas mesofases y de las correlaciones entre estructura molecular y propiedades mesomorfas, constituyen un buen punto de partida para avanzar hacia la integración de dichas propiedades estructurales con las propiedades magnéticas y otras derivadas de la estructura electrónica de estos compuestos, en vista a la elaboración de dispositivos de eventual aplicación tecnológica.

CAPITULO 9

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamaguchi, T.; Ito, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1585 (1992).
- Abied, H.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Weber, P. *Liq. Cryst.* **2**, 269 (1987).
- Aquino, M.A.S. *Coord. Chem. Rev.* **170**, 141 (1998).
- Barral, M.C.; Jiménez-Aparicio, R.; Priego, J.L.; Royer, E.C.; Saucedo, M.J.; Urbanos, F.A.; Amador, U. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2183 (1995).
- Barral, M.C.; Jiménez-Aparicio, R.; Priego, J.L.; Royer, E.C.; Urbanos, F.A.; Amador, U. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 863 (1997).
- Baxter, D.V.; Cayton, R.H., Chisholm, M.H., Huffman, J.C.; Putilina, E.F.; Tagg, S.I.; Wesemann, J.L.; Zwanziger, J.W.; Darrington, F.D. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4551 (1994).
- Beck, E.J.; Drysdale, K.D.; Thompson, L.K.; Li, L.; Murphy, C.A.; Aquino, M.A.S. *Inorg. Chim. Acta* **304**, 87 (2000).
- Bennet, M.J.; Caulton, K.G.; Cotton, F.A. *Inorg. Chem.* **8**, 1 (1969).
- Bino, A.; Cotton, F.A.; Felthouse, T.R. *Inorg. Chem.* **18**, 2599 (1979).
- Bkouche-Waksman, I.; Bois, C.; Popovitch, G. A.; L'Haridon, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **69**, 1 (1980).
- Bleaney, B.; Bowers, K.D. *Proc. R. Soc. London Sect. A*, **214**, 451 (1952).
- Bonnet, L.; Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Chem. Mater.* **6**, 31 (1994).

- Bruce, D.W. en *Inorganic Materials*, Cap. 8, pág 405. Bruce, D.W. & O'Hare, D. Ed., John Wiley & Sons (1992).
- Campbell, G. C.; Haw, J.F. *Inorg. Chem.* **27**, 3706 (1988).
- Cayton, R.H.; Chisholm, M.H.; Darrington, F.D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 1481 (1990).
- Chisholm, M; Christou, G.; Folting, K.; Huffman, J.C.; James, C.A.; Samuels, J.A.; Wesemann, J.L.; Woodruff, W.H. *Inorg. Chem.* **35**, 3643 (1996).
- Clark, R.J.H.; Ferris, L.T.H. *Inorg. Chem.* **20**, 2759 (1981).
- Cukiernik, F.D.; Ibn-Elhaj, M.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Marchon, J.C.; Skoulios, A. *Liq. Cryst.* **9**, 903 (1991).
- Cukiernik, Fabio D. Tesis Doctoral de la Universidad Joseph Fourier - Grenoble I (1993).
- Cukiernik, F.D.; Giroud-Godquin, A.M.; Maldivi, P.; Marchon, J.C. *Inorg. Chim. Acta* **215**, 203 (1994).
- Cukiernik, F.; Ibn-Elhaj, M.; Chaia, Z.; Marchon, J.C.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Skoulios, A; Maldivi, P. *Chem. Mater.* **10**, 83 (1998).
- Cukiernik, F.; Luneau D.; Marchon, J.-C.; Maldivi, P. *Inorg. Chem.* **37**, 3698 (1998).
- Das, B.K.; Chakravarty, A.R. *Polyhedron* **10**, 491 (1991).
- Deacon, G.B.; Phillips R. J. *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227 (1980).
- Donnio, B.; Bruce, D. *Str. Bonding* **95**, 193 (1999).
- Donnio, B.; Rowe, K.E.; Roll, C.P.; Bruce, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **332**, 383 (1999).
- Drago, R.; Cosmano, R.; Telser, J. *Inorg. Chem.* **23**, 4514 (1984).

- Espinet, P.; Esteruelas, M. A.; Oro, L. A.; Serrano, J. L.; Sola, E. *Coord. Chem. Rev.* **117**, 215 (1992).
- Estiú, G.; Cukiernik, F.D.; Maldivi, P.; Poizat, O. *Inorg. Chem.* **38**, 3030 (1999).
- Fazio, D.; Mongin, C.; Donnio, B.; Galerne, Y.; Guillon, D.; Bruce, D.W. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2852 (2001).
- Giroud-Godquin, A.M.; Latour, J.M.; Marchon, J.C. *Inorg. Chem.* **24**, 4452 (1985).
- Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Guillon, D.; Skoulios, A. *J. Phys. Chem.* **90**, 5502 (1986).
- Giroud-Godquin, A.M.; Maldivi, P.; Marchon, J.C.; Bée, M.; Carpentier, L. *Mol. Phys.* **68**, 1353 (1989).
- Giroud-Godquin, A.M.; Maitlis, P.M. *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **30**, 375 (1991).
- Giroud-Godquin, A.M. en *Handbook of Liquid Crystals*, Vol 2B, Cap. XIV: *Metal-containing Liquid Crystals*, pág 901. Bruce, D.W. & O'Hare, D. Ed., John Wiley & Sons (1992).
- Guillon, D.; Skoulios, A.; Benattar, J.J. *J. Phys., Paris* **47**, 133 (1986).
- Guillon, D. *Str. Bonding* **95**, 41 (1999).
- Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Giroud-Godquin, A.M.; Maldivi, P. *Liq. Cryst.* **11**, 731 (1992A).
- Ibn-Elhaj, M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C. *J. Phys. II France* **2**, 2237 (1992B).
- Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **72**, 1525 (1976).
- Kahn, O. *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, Inc. (1993).
- Kato, M.; Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.* **92**, 45 (1988).

- Kawata, T.; Uekusa, H.; Ohba, S.; Furukawa, T.; Tokii, T.; Muto, Y.; Kato, M. *Acta Cryst. B* **48**, 253 (1992).
- Jiménez-Aparicio, R.; Urbanos, F.A.; Arrieta, J.M. *Inorg. Chem.* **40**, 613 (2001).
- Lin-Vien, D.; Colthup, N.; Fateley, W.; Grasselli, J. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, Inc. (1991).
- Lomer, T.R.; Perera, K. *Acta Cryst. B* **30**, 2912 (1974).
- Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 552 (1989).
- Malthête, J.; Nguyen, H.T.; Destrade, C. *Liq. Cryst.* **13**, 171 (1993).
- Marchon, J.C.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Skoulios, A.; Strommen, D.P. *Phil. Trans. R. Soc. London A* **330**, 109 (1990).
- Marchon, J.C.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Guillon, D.; Ibn-Elhaj, M.; Skoulios, A. en *Nanostructures Based on Molecular Materials*, pág. 285. W. Göpel & C. Ziegler Eds. VCH (1992).
- Marsh, R.E.; Schomaker, V. *Inorg. Chem.* **20**, 299 (1981).
- Maroncelli, M.; Qi, S.P.; Strauss, H.L.; Sydner, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237 (1982).
- Martin, D.S.; Newman, R.A.; Vlasnik, L.M. *Inorg. Chem.* **19**, 3404 (1980).
- McCann, M.; Carvill, A.; Guinan, P.; Higgins, P.; Campbell, J.; Ryan, H.; Walsh, M.; Ferguson, G.; Gallagher, J. *Polyhedron* **10**, 2273 (1991).
- Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.* **42**, 259 (1982).
- de Meester, P.; Fletcher, S.R.; Skapski, A.C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2575 (1973).

- Michalowicz, A. *EXAFS pour le MAC en Logiciel pour la Chimie*, pág. 102, Societe Francaise de Chimie Ed., Paris (1991).
- Miskowski, V.M.; Loehr, T.M.; Gray, H.B. *Inorg. Chem.* **26**, 1098 (1987).
- Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, 601 (1981).
- Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4th Ed., John Wiley & Sons (1986).
- O'Connor, C.J. *Prog. Inorg. Chem.* **29**, 203 (1982).
- Poizat, O.; Strommen, D.P.; Maldivi, P.; Giroud-Godquin, A.M.; Marchon, J.C. *Inorg. Chem.* **29**, 4853 (1990).
- Ramos Moita, M. F.; Duarte, M.L.T.S.; Fausto, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2953 (1994).
- Reiss-Husson, F.; Luzzati, V. *J. Phys. Chem.*, **71**, 957 (1967).
- Rusjan, M.; Chaia, Z.; Piro, O.E.; Guillon, D.; Cukiernik, F.D. *Acta Cryst.* **B56**, 666 (2000).
- Serrano, J.L. (Ed.). *Metallomesogens*, VCH Weinheim (1996).
- Seelwood, W. *Magnetochemistry* 2nd Ed., Interscience Publisher (1956).
- Seurin, P.; Guillon, D.; Skoulios, A. *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* **65**, 85 (1981).
- Strommen, D.P.; Giroud-Godquin, A.M.; Maldivi, P.; Marchon, J.C.; Marchon, B. *Liquid Crystals* **2**, 689 (1987).
- Telser, J.; Drago, R.S. *Inorg. Chem.* **23**, 3114 (1984).
- Telser, J.; Miskowsky, V.M.; Drago, R.S.; Wong, N.W. *Inorg. Chem.* **24**, 4765 (1985).
- Teo, B.K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag, (1986).
- Togano, T.; Mukaida, M.; Nomura, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 2085 (1980).
- Tschierske, C. *J. Mat. Chem.* **8**, 1485 (1998).

- Weast, R.C. (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Ed., CRC Press (1986).
- Zelcer, A.; Chaia, Z.D.; Cukiernik, F.D.; Castellano, E.E.; Piro, O.E. *Acta Cryst.* **C58**, m144 (2002).

CAPITULO 10

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer...

A mis padres por su constante apoyo y por haberme mostrado la importancia que tiene la educación superior y el permanente perfeccionamiento.

A Edgardo, por apuntalarme en los momentos de mayor oscuridad, por haberme ayudado a elegir este camino, por tenerme paciencia y guiarme hacia el final.

A mi director de tesis, Dr. Fabio Cukiernik, a quien debo agradecerle infinitamente la libertad que me dio para trabajar y el clima agradable que implanta en el trabajo de laboratorio; por guiarme en esta etapa de mi carrera y apoyarme en la elección de futuros proyectos.

A mi “director postizo” Dr. Daniel Guillon, por todo lo que me enseñó durante este largo camino y por su constante apoyo a nuestro grupo.

A mi director de beca, Dr. Olabe, por haber confiado en mí y haberme dado la posibilidad de llevar a cabo este proyecto.

Al Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física y al INQUIMAE por posibilitar físicamente que mi trabajo tenga lugar.

Zulema D. Chaia

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por su apoyo económico a través de becas para doctorado.

A Benoit Heinrich por su colaboración en los estudios de difracción de rayos-X; a Bertrand Donnio por las fructíferas discusiones; al Groupe des Matériaux Organiques, por hacer mis estadías más placenteras en Estrasburgo.

A Maria do Carmo Martins Alves y al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas-Brasil), por brindarme la posibilidad de realizar las medidas de EXAFS.

A Alain Michalowicz, por su amabilidad en facilitarme el Software para el análisis de los datos de los experimentos de EXAFS. A Muriell Guillot (IPCMS), Dra. Lidia Szczupak (DQB-FCEN) y Dr. G. Marshall (Departamento de Computación-FCEN) por facilitarme los medios para realizar el análisis de los datos EXAFS.

Al Dr. O. Poizat, por su colaboración en las medidas de IR y Raman.

A Pablo Mandelbaum, Astrid Grotewold, Marcia Rusjan, Andrés Zelcer y a todos aquellos que me acompañaron en este camino compartiendo momentos hermosos y a la vez inolvidables.



FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES INQUIMAE

Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía

Pabellón II - Ciudad Universitaria - Núñez (1428) Capital Federal - Argentina

Tel: (54 11) 4576 3358

Fax: (54 11) 4576 3341

Informe de Desempeño de Tesista

Tesista doctoral: **Lic. Zulema D. Chaia**

Lugar de trabajo: INQUIMAE - DQIAQF

Tema de trabajo: Síntesis y estudios fisicoquímicos de cristales líquidos moleculares derivados de rutenio y cobre

Director de tesis: Dr. Fabio D. Cukiernik

El desempeño de la Lic. Zulema D. Chaia durante su tesis doctoral ha sido altamente satisfactorio. Este calificativo se aplica tanto a su trabajo experimental, que llevó a cabo intensamente y seriamente, como al análisis e interpretación de resultados, la formulación de modelos y experimentos complementarios, la capacidad de expresión de ideas (particularmente por medios gráficos), y su actitud madura y autónoma.

Zulema Chaia ha puesto a punto técnicas de síntesis y purificación de ligandos orgánicos; siendo prácticamente la primera persona del grupo de Química Inorgánica en incorporar la síntesis orgánica como actividad habitual de laboratorio; ese emprendimiento inicial redundó en beneficio de los becarios más jóvenes, que encontraron al ingresar al laboratorio no sólo una buena provisión de material de síntesis ya disponible, sino también una cultura de síntesis instalada. Con los ligandos obtenidos, preparó series homólogas de complejos de rutenio y de cobre, poniendo a punto las técnicas específicas de obtención y purificación (muchas veces diferentes de un miembro a otro de la misma serie), y utilizando variadas técnicas de caracterización.

Las propiedades mesomorfas de los compuestos preparados resultaron particularmente interesantes: los complejos de rutenio presentan fases CL columnares a temperaturas aún inferiores a la ambiente; los derivados de cobre exhiben fases cúbicas muy poco frecuentes en CL termotrópicos. Estos resultados ya han sido parcialmente comunicados en publicaciones en revistas internacionales (en cuya redacción la tesista participó en forma muy activa) y en congresos nacionales e internacionales, estando las presentaciones orales por lo general a cargo de ella. Otras publicaciones, incluyendo análisis estructurales más detallados, se encuentran en redacción.

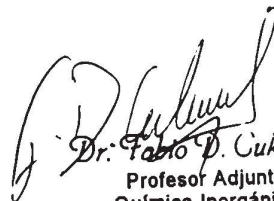
El estudio de las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos llevó a Zulema a adquirir dominio en una gran variedad de técnicas experimentales: microscopía óptica con luz polarizada, calorimetría diferencial de barrido (DSC), conductividad eléctrica, espectroscopía Raman y Raman resonante, IR a temperatura variable, SQUID, difracción de rayos X de polvos a temperatura variable con detección por film o por contador lineal, difracción de rayos X de monocristal, EXAFS, dilatometría. Dos aspectos merecen ser comentados para dar real dimensión a esta lista: en primer lugar, Zulema participó de la instalación y puesta en funcionamiento de algunas de estas técnicas en el laboratorio (DSC, MOLP), en algunos casos, incluso, construyendo o adaptando accesorios específicos (control de temperatura en FTIR, platina calentable para mediciones de conductividad). En segundo lugar, varias de las técnicas utilizadas las aprendió en pasantías realizadas en laboratorios

extranjeros: DRX de polvo a $T_{variable}$ en GMO-IPCMStrasbourg, SQUID en GMI-IPCMS, Raman en Lasir (Paris), Exafs en LNLS (Campinhas). Esto le permitió, además del aprendizaje de las técnicas en sí mismas, tomar contacto con diversos laboratorios de excelente nivel, conocer otros centros científicos, con sus enfoques y metodologías propios, y compartir experiencias científicas con investigadores calificados de diversas disciplinas. Personalmente la vi en acción en algunos de estos centros: el dominio y la soltura que ha adquirido en el manejo de algunas de estas técnicas son destacables, así como el respeto y la simpatía que ha sabido ganarse por parte de los investigadores con los que colaboró. Asimismo, es de mencionar su voluntad permanente por mejorar un modelo, llevar a cabo nuevas verificaciones, intentar un nuevo ajuste.

Su acercamiento a la difracción de rayos X de monocristal merece un comentario especial: en efecto, es una muestra de la madurez académica y de la capacidad emprendedora de Zulema Chaia. Llevó a cabo un proceso de formación por la acción, actuando como nexo entre el INQUIMAE y el LANADI para la resolución de estructuras cristalinas. En forma personal, o en colaboración con el Dr. Piro (UNLP) ha resuelto las estructuras cristalinas y moleculares de una decena de compuestos, tres vinculados al trabajo del grupo en CL, los otros obtenidos por investigadores del Instituto en distintas áreas. Esta decisión (consultada oportunamente, y avalada por mí) muestra claramente que, lejos de concebir su etapa de tesis doctoral como un marco temático limitatorio a su acción en investigación, lo consideró como una base para abordar, en general, problemas estructurales en Química de Materiales, y en otras áreas de la química. Tal elección contribuyó a cubrir un área antes vacante en la FCEN-UBA (el abordaje de problemas estructurales en química), y está claramente entroncada con la formación ya mencionada adquirida durante esta etapa doctoral.

El nivel de responsabilidad, compromiso e iniciativa de la Lic. Chaia se ha evidenciado también en otros aspectos: en docencia, ha dado clases meticulosamente preparadas, y en varios cuatrimestres se ha hecho cargo de turnos de problemas, aún cuando el cargo que detentaba no se lo exigía; en Servicios, se desempeñó como Responsable del servicio de análisis elemental del Instituto, y ha actuado como profesional responsable del servicio de DSC en varias ocasiones; durante una de sus estancias en Strasbourg (1998), ha integrado el Comité Organizador del Congreso Internacional sobre Cristales Líquidos; en el laboratorio, ha supervisado los trabajos de jóvenes colaboradores voluntarios en investigación.

En resumen, considero que tanto por el trabajo de investigación realizado, como por los resultados obtenidos, la actitud evidenciada, el proceso de formación desarrollado, y los niveles de responsabilidad e iniciativa mostrados, el desempeño de la Lic. Zulema D. Chaia merece los calificativos de destacable y altamente satisfactorio.



Dr. Fabio D. Cukiernik
Profesor Adjunto
Química Inorgánica
FCEN - UBA

Buenos Aires, 18 de febrero de 2002