



UNIVERSITAT DE BARCELONA



**DEPARTAMENT DE QUÍMICA ORGÀNICA
FACULTAT DE QUÍMICA**

**“Estudi de les mesofases líquido-cristal·lines columnars
en compostos porfirínics derivats de l’hemina”**

Memòria que presenta

ANTONIO SEGADE RODRÍGUEZ

per a l’obtenció del títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Programa de Doctorat: Química Orgànica
Bienni 2001-2003

Revisada per

Antonio Segade Rodríguez

Departament de Química Orgànica
Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Dra. Dolors Velasco Castrillo

Departament de Química Orgànica
Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Barcelona, Febrer de 2008

INTRODUCCIÓ

I.1. CRISTALLS LÍQUIDS

En els últims vint anys, els cristalls líquids han assolit una gran importància tecnològica, especialment a través de la seva aplicació en les pantalles de cristall líquid (*liquid crystal displays*, LCDs). A tall d'exemple, sense el seu desenvolupament els ordinadors portàtils no haurien estat possibles, i actualment han substituït les pantalles de tub catòdic, més voluminoses i pesants. Una recerca de patents que contenen el terme "*liquid crystal*", realitzada a través del programa SciFinder Scholar® el dia 26 de juny de 2007, va proporcionar un total de 91037 resultats. Tal i com es pot veure de la distribució cronològica mostrada a l'histograma de la Figura I.1, a partir de la dècada de 1990 el nombre de patents creix de manera destacable, i no sembla que aquesta tendència hagi de variar de moment: gairebé la meitat de les patents registrades corresponen al període 2001-2005, i només en 2006 es van registrar més patents (10142) que en tot el quinquenni 1991-1995 (9652).

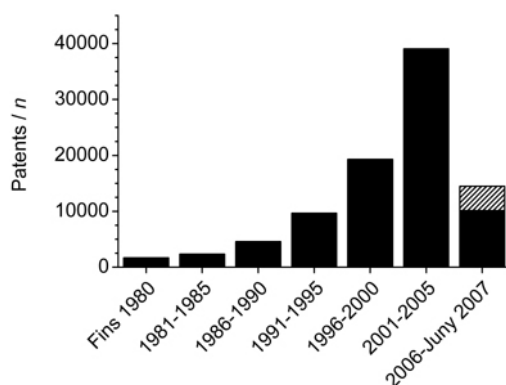


Figura I.1. Distribució cronològica de patents que contenen el terme "*liquid crystal*". En la barra corresponent al període 2006-Juny 2007, la zona ratllada correspon al període Gener-Juny 2007.

Però, què és exactament un cristall líquid? En 1888, el botànic austríac Friedrich Reinitzer va publicar un estudi sobre la síntesi i la caracterització de derivats del colesterol.¹ En la determinació del punt de fusió d'un d'ells, el benzoat de colesterol (Figura 1.2), l'autor descriu un procés de "doble fusió": a 146.6 °C el compost va fondre primerament des de l'estat sòlid a un líquid tèrbol i translúcid, que es va transformar en l'habitual líquid transparent en continuar escalfant fins 180.6 °C. Aquesta observació ha estat catalogada com la primera descripció existent del que es denomina l'estat líquido-cristal·lí. Les característiques d'aquest estat es descriuen en el següent apartat.

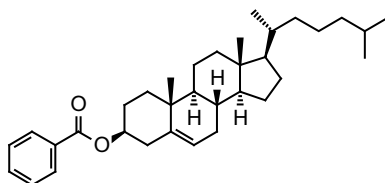


Figura I.2. Estructura química del benzoat de colesterol, el compost per al que es va descriure per primera vegada l'estat líquido-cristal·lí.

I.1.1. Mesomorfisme i estat líquido-cristal·lí

Existeixen tres estats físics de la matèria tradicionals: l'estat sòlid, l'estat líquid isotròpic, i l'estat gasós. Els dos primers són els denominats "estats condensats", formats gràcies a l'establiment d'interaccions entre les molècules que els formen. En l'estat líquid isotròpic, habitualment anomenat "líquid", la magnitud de les interaccions intermoleculares és feble, i permet el moviment de les molècules dins de la fase, sense que existeixi cap mena d'ordenació orientacional o posicional de llarg abast. En canvi, en l'estat sòlid les interaccions són més fortes i fan que les molècules mantinguin una posició relativa invariable al llarg del temps. D'entre les possibles variants de l'estat sòlid cal destacar-ne dues: el sòlid cristal·lí, en el que les molècules posseeixen una ordenació orientacional i posicional de llarg abast en les tres dimensions de l'espai, i el sòlid amorf, en el que contràriament no existeix cap mena d'ordre establert.

L'estat líquido-cristal·lí, per la seva banda, és un dels possibles estats mesomòrfics.² Un estat mesomòrfic és un estat de la matèria en el que el grau d'ordre molecular es troba en un punt intermedi entre la disposició perfectament ordenada i de llarg abast de l'estat sòlid cristal·lí i l'absència d'ordre de llarg abast típica del líquid isotròpic, de l'estat gasós, o del sòlid amorf. D'entre els diferents estats mesomòrfics, com ara l'estat cristall plàstic, el cristall "condis" (*conformationally disordered*) o l'estat líquido-cristal·lí, aquest darrer es caracteritza per posseir el major grau de mobilitat de les molècules.³ Tal i com s'esquematitza a la Figura I.3, en l'estat líquido-cristal·lí les molècules es disposen seguint un ordre orientacional i, de vegades, seguint també un ordre posicional de llarg abast al llarg d'una o dues de les dimensions de l'espai. A més, combina característiques pròpies dels líquids, com ara la fluïdesa deguda a la mobilitat molecular, i característiques dels sòlids cristal·lins, com ara l'anisotropia (diferent magnitud en funció de la direcció de l'espai) en les propietats físiques.

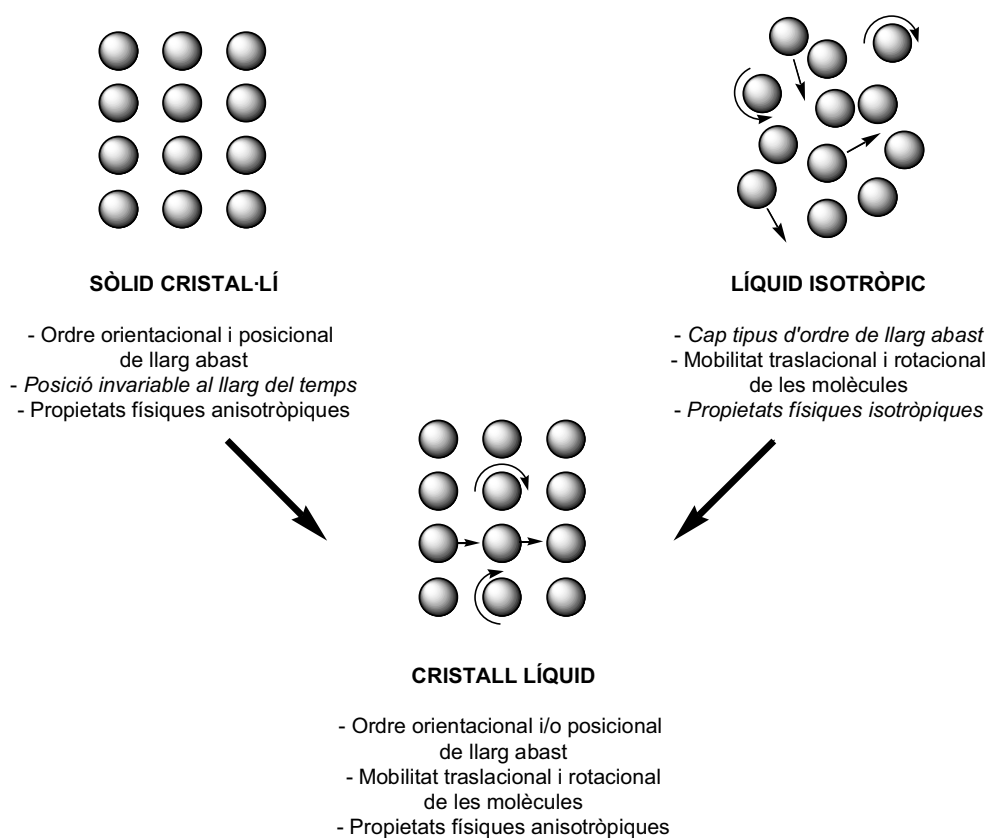


Figura I.3. Representació esquemàtica de l'estat líquido-cristal·lí, relacionant les seves característiques amb les dels estats sòlid cristal·lí i líquid isotròpic.

Per tant, es pot definir el terme “cristall líquid” com una substància o mescla de substàncies en l'estat líquido-cristal·lí. D'aquesta manera es genera el que es denomina una mesofase, és a dir, una fase (sistema material que és uniforme en la seva composició química i estat físic)⁴ amb un estat físic de tipus mesomòrfic. Tot i que, per reducció, els termes “mesofase” i “fase líquido-cristal·lina” solen ser considerats com a equivalents, cal destacar que el primer engloba altres possibles fases amb un estat mesomòrfic que no compleix estrictament amb les característiques requerides per a una “fase líquido-cristal·lina”.

La importància tecnològica dels cristalls líquids es basa en dos aspectes fonamentals. Per una banda, i a l'igual que les fases sòlides, les mesofases líquido-cristal·lines presenten propietats físiques altament anisotròpiques; però a més, presenten alhora l'avantatge de la seva millor processabilitat. Així, en les fases sòlides, les propietats a nivell macroscòpic es veuen afectades per defectes estructurals com ara l'existència de límits de gra entre diferents dominis cristal·lins, fractures o impureses, distorsionant les propietats observades en l'estat microscòpic. En canvi les mesofases permeten obtenir monodominis que cobreixen una gran superfície amb una perfecta alineació, permetent una major homogeneïtat en les propietats macroscòpiques; a més, el dinamisme de la mesofase líquido-cristal·lina ofereix altres avantatges, ja que permet una ràpida resposta a possibles estímuls externs i facilita l'autocorrecció (*self-healing*) de defectes estructurals puntuals en l'estructura.

I.1.2. Tipus de mesofases

L'existència d'una mesofase, com ocorre per qualsevol altre tipus de fase, es produeix només si es donen unes certes condicions de temperatura, pressió, concentració... i donades les característiques d'una fase líquido-cristal·lina, intermèdies entre les d'una fase sòlida i una fase líquida, la seva existència se sol donar precisament en variar les condicions per provocar la transició entre l'estat sòlid i el líquid. Segons quina sigui la condició variada, les mesofases es poden classificar en tres tipus diferents: *a) mesofases termotròpiques*: aquelles que s'obtenen en variar la temperatura; *b) mesofases barotròpiques*: aquelles que s'obtenen en variar la pressió; *c) mesofases liotròpiques*: aquelles que s'obtenen en variar la concentració mitjançant l'addició/substracció de dissolvent.

Per una altra banda, les mesofases també es poden classificar en funció de la seva estabilitat. Aquelles que són termodinàmicament estables es denominen *enantiotròpiques*, i s'obtenen en variar les condicions adients en qualsevol dels dos sentits (augment o disminució de la temperatura o de la pressió, addició o substracció de dissolvent); per contraposició, aquelles que són termodinàmicament metastables, es denominen mesofases *monotròpiques*. Aquest tipus de mesofase se sol obtenir en sobrerrefredar una fase isotròpica per sota de la temperatura a la que s'ha produït la transició sòlid→líquid isotròpic.

I.1.3. Mesògens: estructura química i assemblatge supramolecular

En el seu sentit més ampli, un mesogen es defineix com qualsevol compost o component estructural que, potencialment, pugui presentar mesomorfisme, tot i que després en la realitat no mostri aquest comportament.

Actualment, la recerca dins del camp dels cristalls líquids amb una possible aplicació en dispositius electrònics se centra en l'obtenció de mesògens que presentin mesofases termotròpiques i enantiotròpiques en un ampli marge de temperatura que inclogui la temperatura ambient.⁵ Els compostos investigats solen seguir el patró d'una estructura química ben definida: l'any 1907, Daniel Vorländer va establir que l'estat líquido-cristal·lí requeria d'una estructura molecular el més lineal possible.⁶ D'una manera més general,⁷ s'ha establert que per tal d'induir l'ordre orientacional dels mesògens, indispensable per a l'obtenció de líquido-cristal·linitat, cal primerament que el mesogen sigui anisomètric, és a

dir, que la seva forma sigui dissimilar en les diferents dimensions de l'espai. Per aquesta raó l'element central en un mesogen sol ser una estructura rígida, que sovint conté anells aromàtics: la seva planaritat fa que la forma de la molècula en les dues dimensions del pla sigui molt diferent a la de la direcció perpendicular, generant així l'anisometria desitjada.

La presència d'un anell aromàtic no és l'únic requisit per a l'obtenció de líquido-cristal·linitat. Cal, a més, introduir algun element estructural que pugui provocar la mobilitat de les molècules dins de la mesofase: aquest element solen ser cadenes alquílques unides a l'anell aromàtic, tot i que la presència d'altres elements estructurals, com ara cadenes polifluorades, halògens o grups ciano també poden causar l'aparició de mesomorfisme.⁸

En la mesofase, de manera semblant a la dita clàssica *similia similibus solvuntur* ("similar dissol a similar"), la diferència química i estructural entre les diferents parts de l'estructura mesogènica pot fer que aquestes s'organitzin en zones separades, donant lloc al que es coneix com microsegregació.⁹ Aquest fenomen exerceix una gran influència en l'estructura de la mesofase, introduint un grau d'ordre posicional de les molècules que l'anisometria de la molècula és incapaç de generar. Per exemple, i tal com s'esquematitza a la Figura I.4, en un mesogen simplement format per un nucli aromàtic central amb cadenes alquílques laterals, els nuclis se situarien propers els uns als altres, establint interaccions d'apilament π - π , i les cadenes també formarien el seu propi microdomini, a través de les interaccions de van der Waals. Per a estructures químically més complexes, la microsegregació juga un paper molt important en l'assemblatge supramolecular en la mesofase.¹⁰

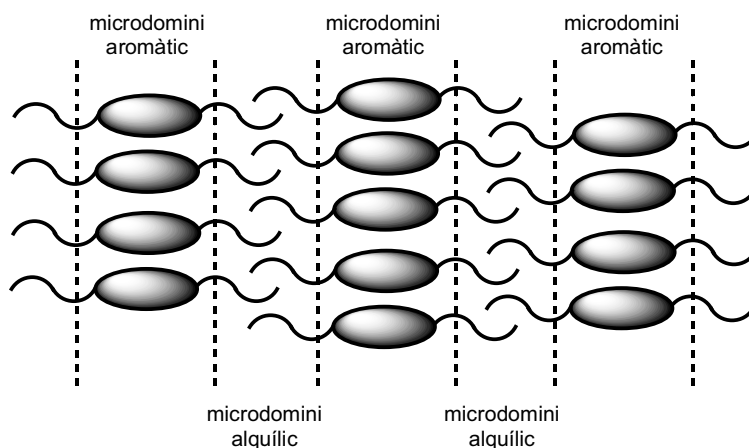


Figura I.4. Representació esquemàtica de la microsegregació de les diferents parts d'un mesogen dins d'una mesofase.

L'ordre posicional de les molècules en la mesofase també es pot assolir a través de l'establiment d'interaccions intermoleculares específiques per part de grups funcionals estratègicament situats en l'estructura de les molècules. Les interaccions més habituals solen ser les interaccions d'apilament π - π ,¹¹ ponts d'hidrogen,¹² i interaccions de transferència de càrrega.¹³

I.1.4. Caracterització del comportament líquido-cristal·lí

La caracterització més habitual del mesomorfisme se sol realitzar emprant tres tècniques complementàries: la microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP), la calorimetria diferencial d'escombratge (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) i la difracció de raigs X (DRX). A continuació es presenta una breu descripció de cada una d'elles i de la informació proveïda.

I.1.4.1. Microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP)

Aquesta primera tècnica consisteix en observar la birefringència i la fluïdesa d'una mostra situada entre dos polaritzadors creuats (rotats 90°), emprant d'un equip de microscòpia amb un dispositiu de control de temperatura, tal i com es mostra a la Figura I.5.

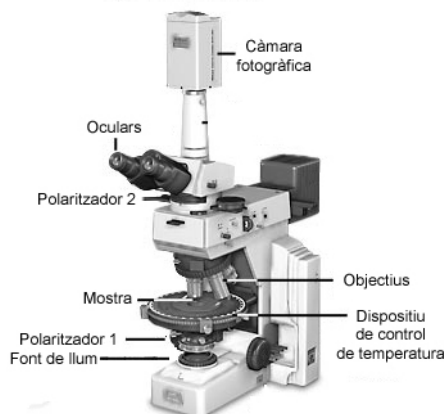


Figura I.5. Estructura d'un equipament de microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP).

La birefringència és una propietat característica d'un estat ordenat, com l'estat sòlid cristal·lí o qualsevol estat mesomòrfic, i consisteix en l'existència de dos índexs de refracció perpendiculars per al material. Així, si es fa passar un feix de llum polaritzat a través d'un material birefringent, es produeix una rotació del pla de polarització del feix.¹⁴ En la MOP, la birefringència del material permet que una part del feix de llum polaritzat pel primer polaritzador travessi el segon polaritzador, perpendicular al primer; i al contrari, en un material isotròpic, no birefringent, no rotarà el pla de polarització del feix de llum i aquest no travessarà el segon polaritzador, amb el que no arribarà llum als ulls de l'observador.

Així, la MOP permet determinar l'estat de la mostra (sòlid, mesomòrfic, líquid isotròpic) i les transicions entre estats en variar la temperatura. Hi ha dos criteris principals per a la determinació de l'estat de la mostra: la fluïdesa i la birefringència. El criteri de fluïdesa, observable en sotmetre la mostra a una certa pressió, permet diferenciar entre aquelles fases amb mobilitat molecular (mesofase, líquid isotròpic) i aquelles sense (sòlid); per una altra banda, el criteri de birefringència permet distingir entre fases ordenades (sòlid cristal·lí, mesofase) i fases isotròpiques (líquid). Per tant, la identificació d'una mesofase mitjançant MOP es produeix en observar fluïdesa i birefringència alhora.

Cal destacar, a més, que la rotació del pla de polarització del feix de llum a causa de la birefringència està en funció de l'orientació i el gruix de la mostra. La presència de diferents dominis, de defectes estructurals, o de zones amb un diferent grau d'ordre fa que la birefringència de la mostra no sigui uniforme i que es produeixi la formació de textures que poden arribar a ser característiques i indicatives del tipus de mesofase existent.¹⁵

I.1.4.2. Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)

En la DSC es varia la temperatura del material a estudiar d'una manera contínua i s'enregistra el comportament en un diagrama, podent-se observar les transicions entre fases gràcies a l'aparició de pics d'absorció de calor (transicions endotèrmiques) o de despreniment de calor (transicions exotèrmiques).^{14b} Mentre que els primers se solen

observar en els processos d'escalfament, els segons són més propis dels processos de refredament (Figura I.6).

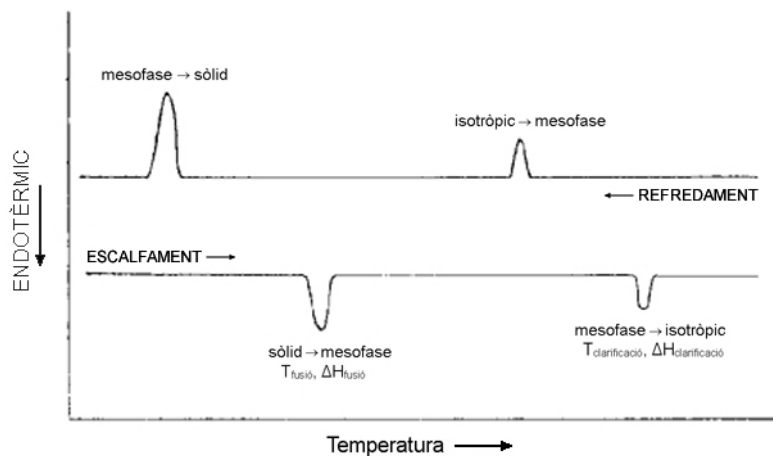


Figura I.6. Diagrames esquemàtics de DSC per a un compost mesomòrfic, en sentit d'escalfament (dalt) i de refredament (baix). El sentit endotèrmic o exotèrmic dels diagrames se sol indicar amb una fletxa.

L'ús d'aquesta tècnica permet, per una banda, avaluar qualitativament el comportament mesomòrfic del material d'una manera complementària als estudis mitjançant MOP. A més, permet la quantificació dels paràmetres de temperatura (T) i energia (habitualment canvi en l'entalpia, ΔH) associats a les diferents transicions que caracteritzen el mesomorfisme: la transició sòlid→mesofase o fusió, la transició mesofase→líquid isotròpic, també coneguda com a clarificació o isotropització, i les possibles transicions entre diferents mesofases.

I.1.4.3. Difractometria de raigs X (DRX)

La DRX forneix informació estructural sobre la disposició tridimensional de les molècules en la mesofase.¹⁶ La dinàmica molecular dins de la mesofase fa que, a diferència del que ocorre en la difractometria de l'estat cristal·lí, no sigui possible determinar amb exactitud la posició de cada àtom de la molècula; més aviat s'obté informació sobre la disposició i l'ordenació de les molècules en l'espai, així com de les distàncies que les separen.

La difractometria de raigs X es basa en la llei de Bragg, desenvolupada a partir dels treballs realitzats per W. L. Bragg i W. H. Bragg, pare i fill, a principis de la dècada de 1910.^{16b} L'expressió matemàtica de la llei és la següent:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

El significat físic d'aquesta expressió és que, si sobre dues partícules separades una distància d es fa incidir una radiació de longitud d'ona λ , les radiacions difractades per les partícules en la direcció angular 2θ (2θ) respecte de la radiació incident interfereixen constructivament, resultant una radiació de major intensitat. Si es tracta d'un sistema on diverses partícules estan alineades i separades de la partícula inicial per d , $2 \cdot d$, $3 \cdot d$, ... $n \cdot d$, l'amplificació de la radiació resultant en la direcció 2θ resulta molt superior a la radiació en la resta de direccions (Figura I.7).

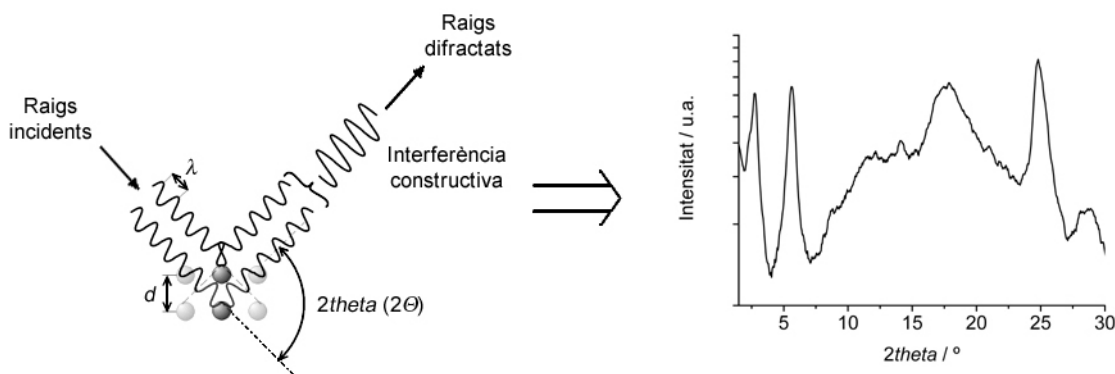


Figura I.7. Representació gràfica de la llei de Bragg, que relaciona la intensitat de la radiació difractada amb l'angle 2θ de difracció.

Per a sistemes ordenats on es dona la disposició alineada de les partícules, com poden ser els sòlids cristal·lins o les mesofases líquido-cristal·lines, els valors de 2θ en els que es difracta una radiació amb λ coneguda permeten determinar les distàncies d que relacionen translacionalment les partícules. Els valors d'aquestes distàncies i les seves relacions internes, alhora, poden ser relacionades amb els set tipus de cel·la cristal·logràfica i amb els índexs de Miller (h , k i l) dels plans cristal·logràfics definits. Cal esmentar que en el cas de les mesofases líquido-cristal·lines, on l'ordre de llarg abast sol ser bidimensional com a màxim, s'empra només la indexació (hk), suprimint l'índex $l = 0$ corresponent a l'ordenació en la tercera dimensió de l'espai.

I.1.5. Tipus de mesògens i mesofases relacionades

I.1.5.1. Classificació dels mesògens en funció del seu aspecte estructural

Com s'ha comentat en l'apartat anterior, l'estructura més habitual d'un mesogen està formada per un nucli aromàtic central amb diverses cadenes alquíliques unides a ell. La disposició relativa dels diferents elements permet generar mesògens amb geometries molt variades.

La forma d'un mesogen és un factor que condiciona el mode d'assemblatge supramolecular i que per tant exerceix una important influència en l'estructura final de la mesofase. Per aquesta raó es classifiquen els mesògens en funció d'aquesta característica. Existeixen dues classes principals de mesògens: calamítics i discòtics. A més d'aquestes dues estructures tipus, les més freqüents, també s'han desenvolupat altres tipus de mesògens, com ara els mesògens de tipus banana o *bent-core*,¹⁷ amb forma de taula o sanídics,¹⁸ o amb estructures menys convencionals.¹⁹ L'obtenció de mesògens que combinin diverses estructures (per exemple, una part calamítica i una part discòtica) dins d'una mateixa molècula també ha estat objecte d'estudi.²⁰

I.1.5.2. Mesògens calamítics i mesofases associades

Els primers compostos mesomòrfics, descoberts durant els inicis del segle XX, es poden incloure dintre de la categoria dels mesògens calamítics. I tot i que el seu veritable desenvolupament pràctic no es va iniciar fins la dècada de 1970,²¹ en l'actualitat la majoria de les aplicacions dels cristalls líquids es basen en aquest tipus de mesògens.

Estructuralment, un mesogen calamític està format per un nucli central aromàtic allargat, amb forma de fus, amb les cadenes alquíliques laterals unides a banda i banda de l'eix més llarg del nucli. A la Figura I.8 s'esquematzitza aquesta estructura general, i es mostren exemples de compostos calamítics amb comportament líquido-cristal·lí:

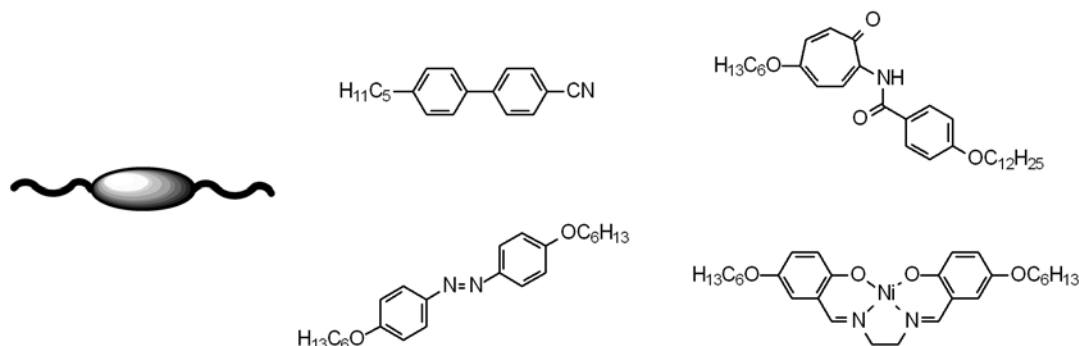


Figura I.8. Estructura esquemàtica d'un mesogen calamític (esquerra), i exemples de compostos líquido-cristal·lins que responen a aquesta classificació.

Depenent del grau d'ordre de la mesofase, per als mesògens calamítics es poden esperar dos tipus principals de mesofases, l'estructura de les quals s'esquematzitza a la Figura I.9. Quan les molècules mantenen un ordre únicament orientacional, sense cap mena d'ordre posicional, la mesofase es denomina nemàtica, i es nota com a N. Quan, a més de l'ordre orientacional, es dona un ordre posicional de les molècules a través de l'organització d'aquestes en capes separades per unes distàncies ben definides, la mesofase es denomina esmèctica (Sm). Depenent de factors com ara l'orientació relativa de les molècules respecte del vector director de la capa, o l'existència de relacions posicionals entre les molècules d'una mateixa capa, es pot distingir entre diferents subclasses de mesofases esmèctiques, denominades amb un distintiu alfabètic: Sm_A , Sm_C , Sm_E , Sm_F , ...

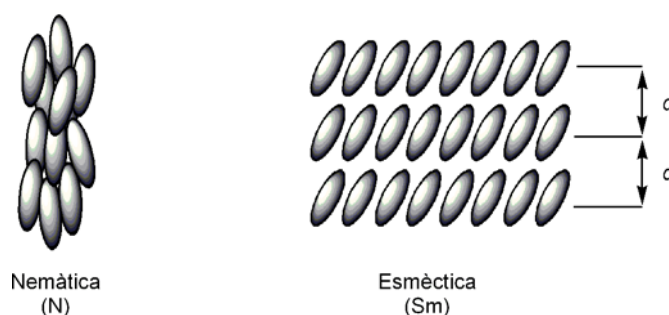


Figura I.9. Estructures esquemàtiques de les mesofases més habituals formades per mesògens calamítics. Per a una major claredat, les cadenes alquíliques laterals han estat suprimides.

I.1.5.3. Mesògens discòtics i mesofases associades

El primer mesogen discòtic va ser obtingut per Chandrasekhar i col·laboradors en 1977,²² i des d'aleshores, seguint el camí dels mesògens calamítics, han rebut una gran atenció gràcies a les seves propietats i les possibles aplicacions que d'elles es deriven. Tal i com el seu nom indica, els mesògens posseeixen una forma assimilable a la d'un disc, amb una gran superfície aromàtica central envoltada en totes les direccions per les cadenes alquíliques laterals (Figura I.10). D'entre la multitud de sistemes aromàtics emprats com a nucli central

del mesogen,²³ els més freqüents són els trifenilens, les porfirines, les ftalocianines i els hexabenzocoronens.

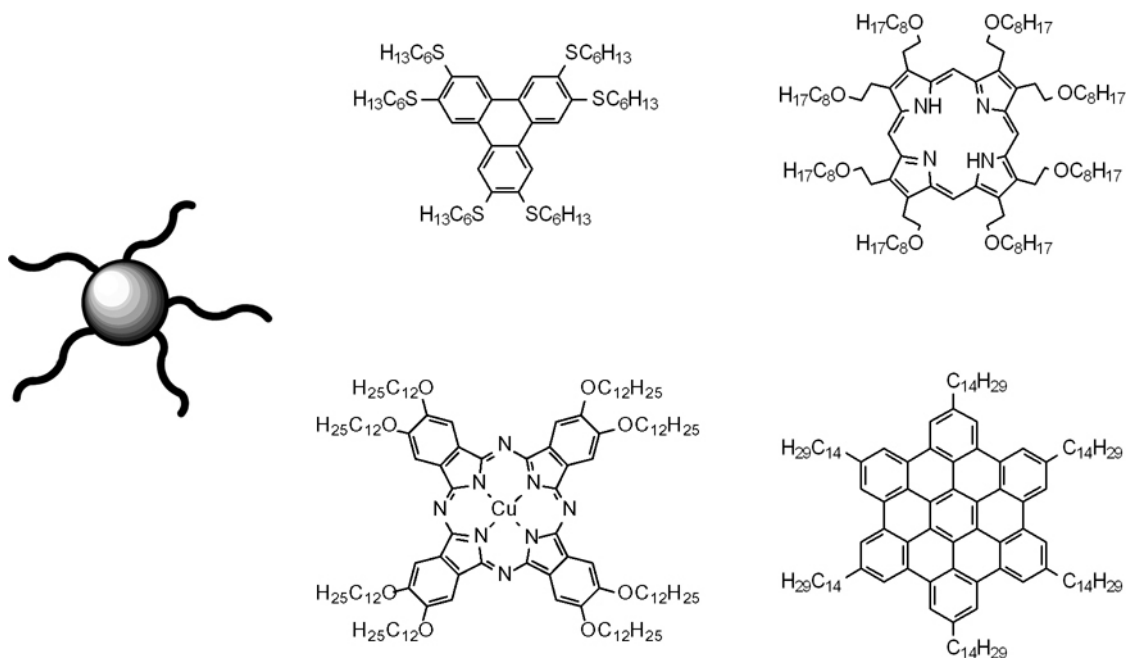


Figura I.10. Estructura esquemàtica d'un mesogen discòtic (esquerra), i exemples de compostos líquido-cristal·lins que responen a aquesta classificació.

Les mesofases formades per mesògens discòtics poden arribar a mostrar un grau de complexitat molt superior al de les mesofases formades per mesògens calamítics (Figura I.11). Així, la mesofase més simple és la mesofase nemàtica discòtica (N_D), en la que de manera anàloga a la mesofase nemàtica calamítica (N), els mesògens només posseeixen una ordenació orientacional. Però a més, gràcies a les grans dimensions dels nuclis aromàtics que solen formar part de l'estructura, els mesògens poden establir interaccions d'apilament π - π i formar estructures supramoleculares de tipus columnar, que poden actuar novament com a unitats mesogèniques. Així, si la seva disposició posseeix únicament ordre orientacional, s'obté una mesofase nemàtica columnar (N_{Col}); si els apilaments es disposen amb una ordenació monodimensional, formant capes paral·leles de la mateixa manera que els mesògens calamítics en una mesofase esmèctica, la mesofase es denomina discòtica lamel·lar (D_L) o més aviat columnar lamel·lar (Col_L), seguint les recomanacions més recents que desconsellen l'ús del terme "discòtic" en la nomenclatura de mesofases.²⁴ Si els apilaments columnars adopten una disposició paral·lela amb una ordenació bidimensional, es poden obtenir altres tipus de mesofases columnars, depenent de la seva disposició espacial i de la simetria generada. Les dues mesofases més habituals són la mesofase columnar hexagonal (Col_h) i la mesofase columnar rectangular (Col_r).

Existeix, a més, un altre factor d'ordre en les mesofases columnars, que és l'ordenació intracolumnar de les molècules (Figura I.12). L'organització de les molècules en els apilaments columnars pot anar des d'una distribució rotacionalment i posicionalment aleatòria fins a l'establiment de correlacions entre les molècules, amb distàncies intermoleculares i angles de rotació relativa clarament definits. La mesofase columnar, en el cas extrem, mostraria una ordenació monodimensional dins de cada apilament, que s'afegiria a l'ordre bidimensional establert entre els diferents apilaments. El resultat seria una fase amb una ordenació de llarg abast en les tres dimensions de l'espai, coneguda com a mesofase columnar plàstica (Col_p).

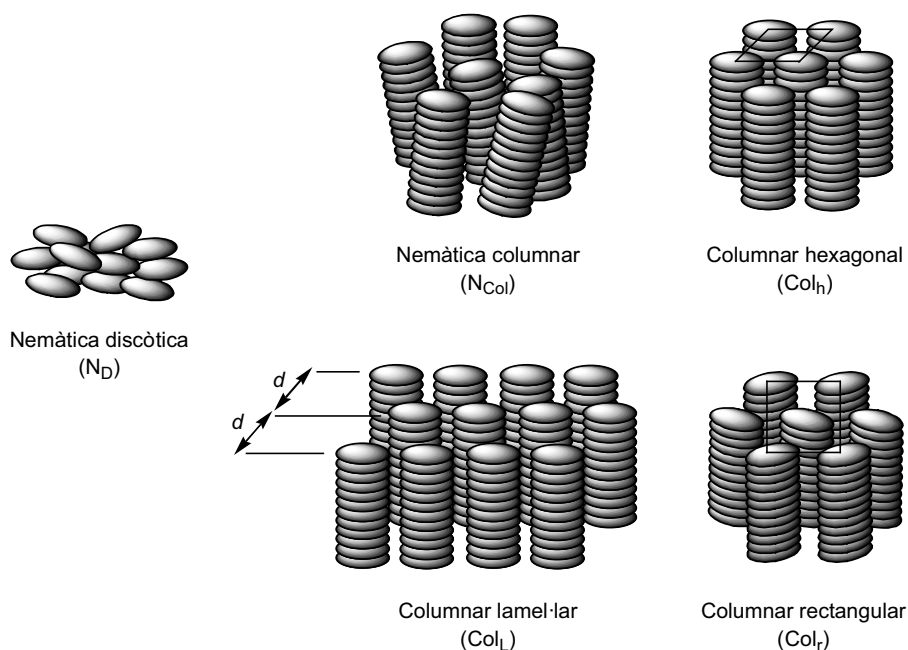


Figura I.11. Estructures esquemàtiques de les mesofases més habituals formades per mesògens discòtics. Per a una major claredat, les cadenes alquíliques laterals han estat suprimides.

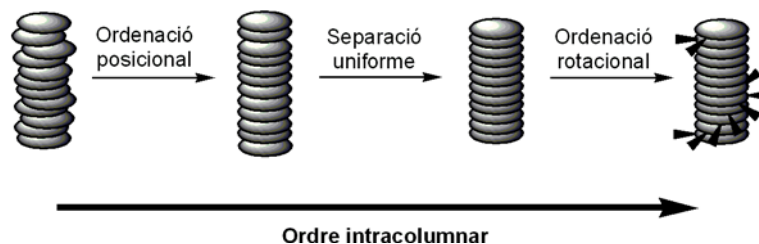


Figura I.12. Representació esquemàtica dels possibles graus d'ordenació intracolumnar dels mesògens en una mesofase columnar.

I.1.5.4. Propietats i possibles aplicacions de les mesofases columnars

Les característiques estructurals de les mesofases columnars, amb els nuclis aromàtics dels mesògens formant apilaments, ofereixen la possibilitat d'obtenir i desenvolupar propietats físiques, associades a les mesofases, que anirien més enllà de la seva aplicació dins del camp dels LCDs.²⁵ El solapament existent entre els sistemes π de mesògens veïns fan que la mobilitat de càrregues elèctriques dins de l'apilament columnar es produeixi preferencialment al llarg de l'apilament columnar, ja que les cadenes alquíliques laterals que envolten els nuclis aromàtics actuen com a aïllants, implicant el salt de les càrregues cap als apilaments veïns (Figura I.13).²⁶

El resultat global és el comportament dels apilaments columnars com a "cables moleculars", oferint la possibilitat de la seva aplicació en dispositius elèctrics, ja sigui com elements conductors,²⁷ o en forma d'elements més elaborats.²⁸ Si a aquest comportament elèctric de la mesofase s'afegeixen les propietats intrínsecament derivades de l'estructura química dels mesògens, en especial les propietats òptiques d'absorció i/o emissió de

radiació, es poden obtenir altres aplicacions com ara OLEDs²⁹ (electroluminescència), cel·les fotovoltaïques o emmagatzematge òptic d'informació³⁰ (fotoconductivitat) o aplicacions d'òptica no lineal (*nonlinear optics*, NLO).³¹

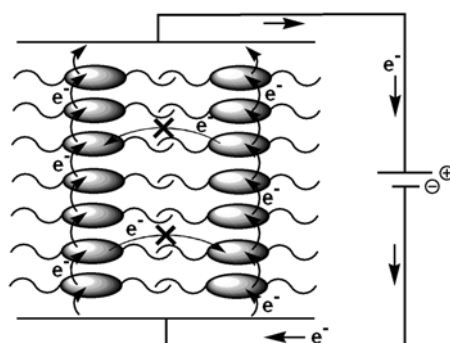


Figura I.13. Representació esquemàtica del mecanisme de transport de càrrega elèctrica en una mesofase columnar.

I.2. PORFIRINES: ESTRUCTURA, OBTENCIÓ I APLICACIONS

Els compostos porfirínic participen en processos fonamentals dins del metabolisme dels éssers vius.³² El transport sanguini d'oxigen molecular i de CO₂ per part de la mioglobina i l'hemoglobina es produeix a través de la complexació amb un àtom de Fe(II) contingut en un anell porfirínic; aquesta mateixa estructura també es troba continguda al centre actiu dels citocroms i altres enzims que catalitzen reaccions redox. Un altre exemple és la participació d'un altre tipus de derivats porfirínics, les clorofil·les, en l'absorció de la llum visible en els processos fotosintètics.

I.2.1. Estructura dels compostos porfirínics

Les porfirines pertanyen a la família dels compostos tetrapirròlics. De fet, l'estructura més simple, també coneguda com a porfina, és una estructura cíclica formada per quatre unitats pirròliques separades per ponts metilidè (Figura I.14). En aquesta estructura amb simetria quaternària es poden distingir els tres tipus de posicions: les posicions dels carbonis pirròlics quaternaris són les posicions α , les dels carbonis pirròlics terciaris es denominen posicions β , i els ponts metilidènics són les posicions *meso*. Per als casos en els que l'anell porfirínic està substituït, generant així estructures més complexes, existeixen unes regles per a la nomenclatura dels compostos, recollides d'una manera abreujada a l'Apèndix A.

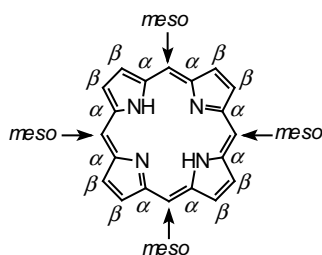


Figura I.14. Estructura de l'anell porfirina, amb la denominació genèrica de les diferents posicions en l'anell.

Els àtoms de nitrogen de les unitats pirròliques queden situats dins d'una cavitat interior, i poden coordinar àtoms metàl·lics per a formar estructures metal·lades. Si no es dona la coordinació, dos àtoms de nitrogen enllacen un protó cadascun, formant el que es coneix com a estructura base lliure. La conjugació de l'estructura fa que existeixin diverses estructures base lliure tautomèriques, essent les més estables aquelles en les que els protons estan en posicions oposades (Figura I.15).

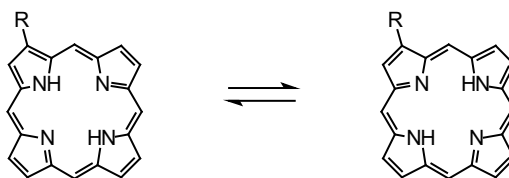


Figura I.15. Tautòmers més estables en les estructures porfiríniques base lliure.

I.2.2. Síntesi química de compostos porfirínics

Els compostos porfirínics se solen sintetitzar al laboratori a partir de compostos pirròlics i aldehids convenientment funcionalitzats. La condensació directa entre un pirrole i un aldehid porta directament a l'obtenció del producte amb simetria quaternària; però si es pretén modificar la simetria de la molècula o afegir substituents addicionals, cal obtenir productes intermedis com ara dipirrometans, tripirrans o bilans (tetrapirroles lineals), o bé els seus equivalents sintètics, que són transformats en anells porfirínics emprant metodologies semblants a les emprades amb els pirroles (Figura I.16).

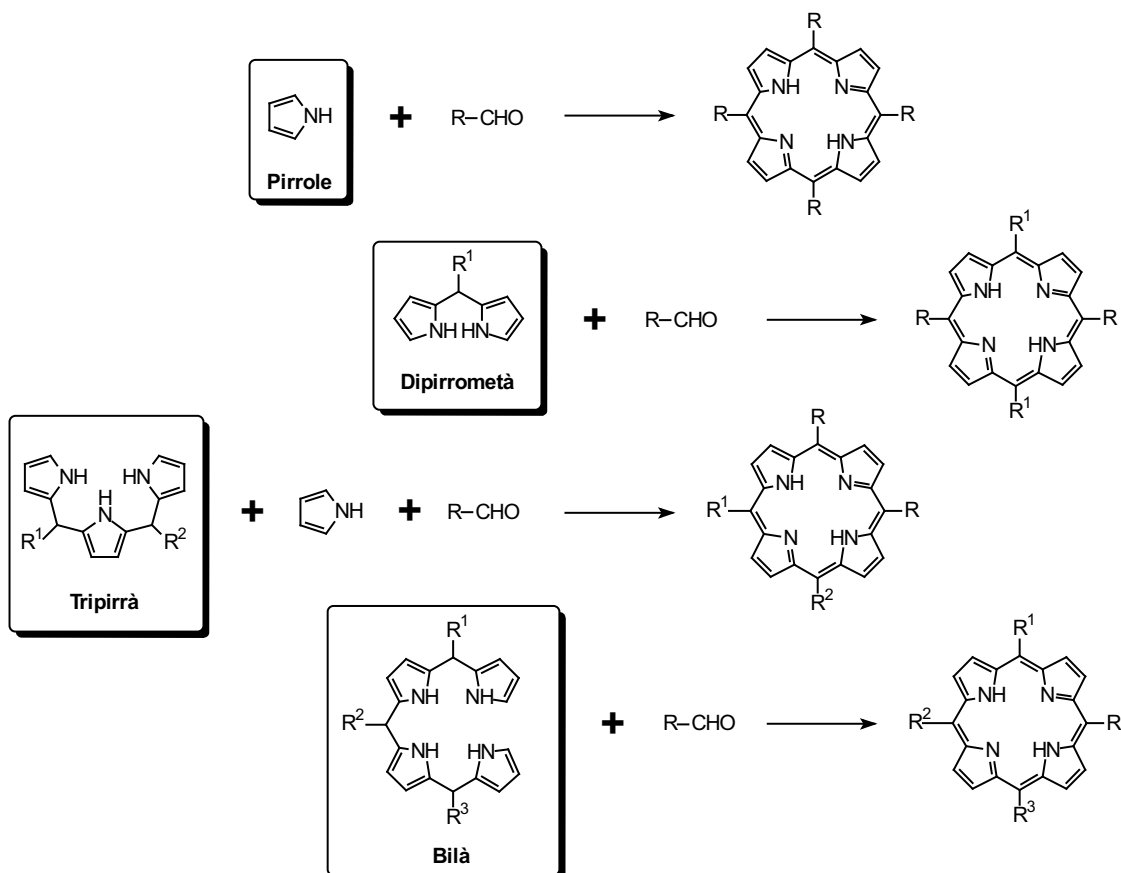


Figura I.16. Estratègies per a l'obtenció de compostos porfirínics.

D'entre totes les estratègies desenvolupades, la condensació directa entre pirroles i aldehids segueix essent l'estratègia més emprada per a l'obtenció d'anells porfirínics. La primera metodologia sintètica va ser desenvolupada per Rothmund, i consistia en escalfar els components pirròlic i aldehídric en un tub segellat a altes temperatures.³³ D'aquesta manera, va obtenir la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina amb baix rendiment.^{33c} Durant la dècada de 1960, Adler i Longo van desenvolupar un mètode alternatiu, consistent en escalfar la mescla dels reactius en àcid propiònic, mantenint el matràs de reacció obert a l'atmosfera.³⁴ Gràcies a aquesta modificació, els rendiments van pujar fins el 20%, però l'ús d'aldehids sensibles a les condicions àcides presentava dificultats. Actualment, el mètode més habitual és el mètode en dos etapes desenvolupat per Lindsey i col·laboradors.³⁵ En fer reaccionar el pirrole i l'aldehid en presència d'un catalitzador àcid, com ara TFA o $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, s'obté un producte intermediari, l'estructura general del qual es denomina porfirinogen; la posterior addició d'un agent oxidant, com ara la DDQ, oxida el porfirinogen a porfirina (Figura I.17).

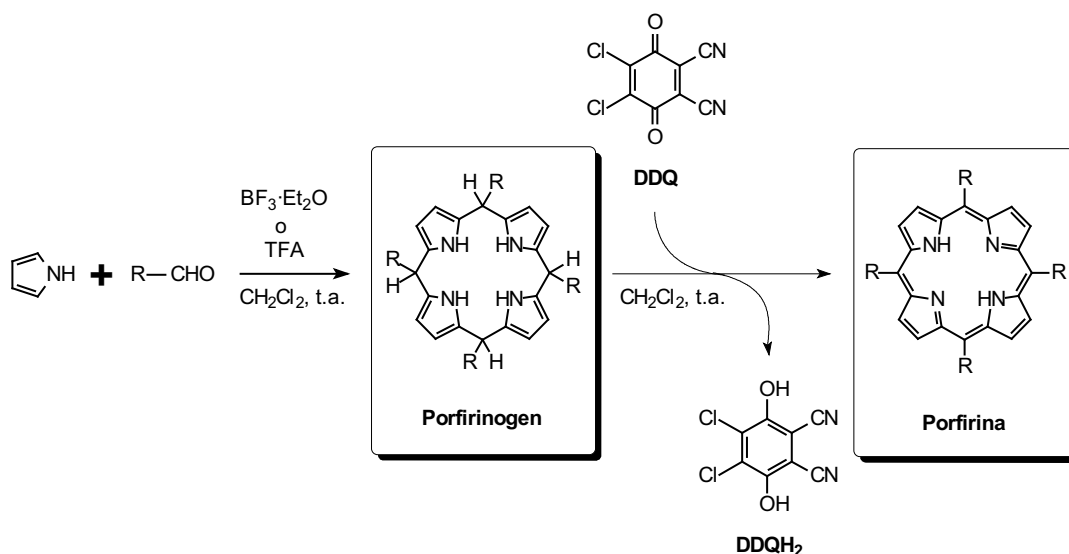


Figura I.17. Síntesi de compostos porfirínics segons el mètode en dos etapes de Lindsey i col·laboradors.³⁵

I.2.3. Propietats químiques i espectroscòpiques

I.2.3.1. Reactivitat química

A més dels corrents interns de cada anell pirròlic, en l'anell de porfirina existeix un corrent macrocíclic [18]annulènic que implica divuit electrons, satisfent la regla de Hückel $4n + 2$ ($n = 4$). Però aquest corrent, tal i com es mostra a la Figura I.18, no afecta tots els electrons π de l'anell, sinó que en cada una de les estructures tautomèriques més estables, dos parells oposats d'enllaços entre posicions β queden fora d'ell. Per aquesta raó, la reactivitat química general de les posicions *meso* es pot considerar com la pròpia dels anells aromàtics rics en electrons, mentre que els enllaços β posseeixen un caràcter parcial de doble enllaç que expandeix el ventall de possibles reaccions aplicables.³⁶

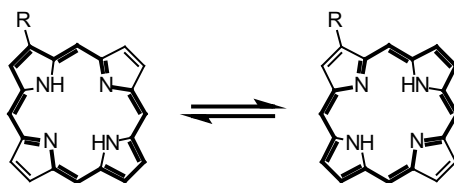


Figura I.18. Corrents aromàtics [18]annulènics dins d'un anell de porfirina.

I.2.3.2. Espectroscòpia de RMN

Novament, el caràcter aromàtic de l'anell de porfirina exerceix un important efecte sobre les propietats magnètiques dels nuclis (Figura I.19). Tal i com ocorre per a un anell benzènic, l'efecte magnètic del corrent electrònic cíclic exerceix un desapantallament dels nuclis situats a l'exterior de l'anell, amb el que tant els senyals corresponents als protons β i *meso* (així com els de substituents de l'anell) apareixen a l'espectre de ^1H RMN al voltant de les 9-10 ppm. En canvi, els protons pirròlics *NH*, situats a l'interior del corrent, pateixen l'efecte contrari i solen aparèixer amb valors de desplaçament químic negatius.

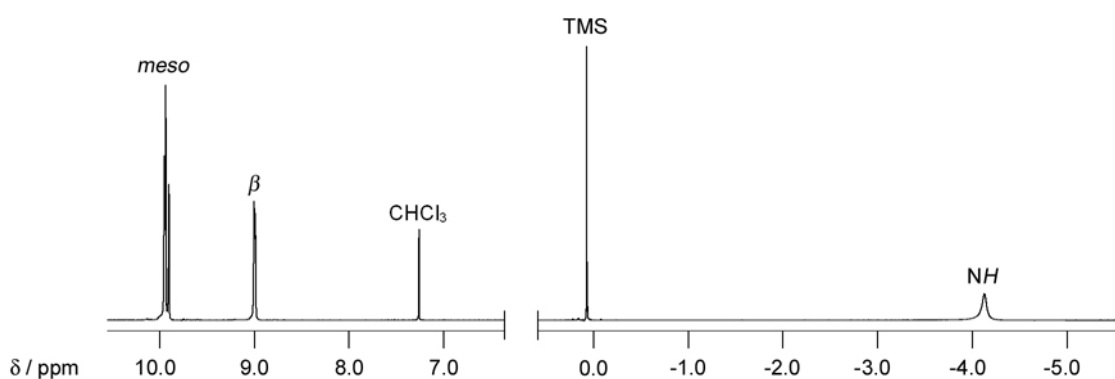


Figura I.19. Segmentos de l'espectre de ^1H RMN d'un compost porfirínic (CDCl_3 , 400 MHz), on s'aprecien les situacions habituals dels senyals corresponents als protons *meso*, β i *NH*.

I.2.3.3. Espectroscòpies d'absorció i d'emissió UV-VIS

L'estructura conjugada de l'anell fa que els compostos presentin absorptivitat, corresponent a diferents transicions $\pi \rightarrow \pi^*$, en el rang de longituds d'ona corresponents a la llum visible.³⁷ Per una banda, existeix una banda d'absorció molt intensa cap als 400 nm, anomenada banda de Soret o banda *B* i corresponent a la transició $S_0 \rightarrow S_2$; aquesta banda és la que dona la típica coloració vermella les porfirines. A més, entre els 450 i els 700 nm també apareixen en l'espectre una sèrie de bandes, anomenades bandes *Q*, que corresponen a les transicions $S_0 \rightarrow S_1$. En els compostos base lliure, existeixen quatre bandes *Q* diferents; però en els compostos metal·lats, la simetria de l'estructura fa que només existeixin dues bandes corresponents a dos parells de modes degenerats (Figura I.20). Aquesta característica pot ser aprofitada per a controlar les reaccions de metal·lació, monitoritzant el canvi des de les quatre bandes de l'espècie base lliure a les dues bandes de l'espècie metal·lada.

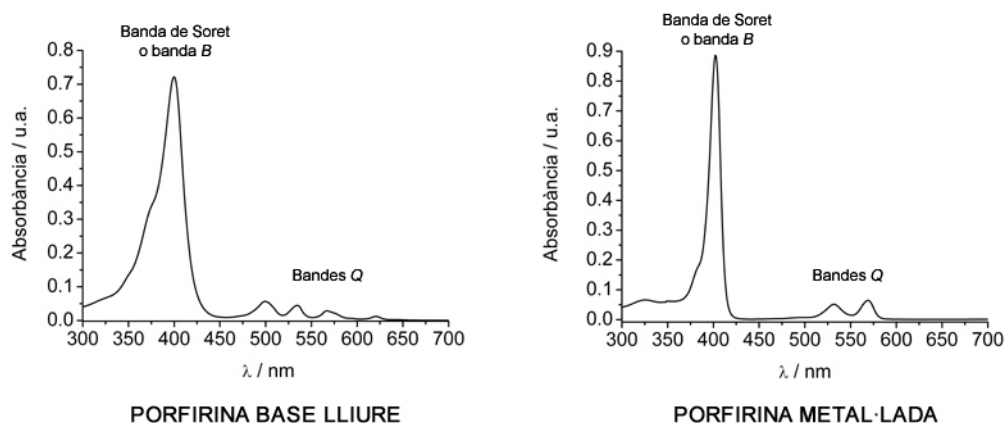


Figura I.20. Espectres d'absorció UV-VIS d'una mateixa estructura porfirínica general, en la forma base lliure (esquerra) o metal·lada (dreta). La comparació dels dos espectres permet comprovar la degeneració de les transicions corresponents a les bandes *Q* en el compost metal·lat.

Donat que l'estat excitat S_2 decau ràpidament cap a l'estat excitat S_1 , les propietats espectroscòpiques d'emissió dels compostos porfirínics es limiten a les pròpies d'aquest darrer estat. A més, la metal·lació de l'anell amb àtoms amb estructura electrònica de capa tancada, com l'àtom de Zn(II), elimina totalment les propietats fluorescents.

I.2.4 Compostos porfirínics amb propietats líquido-cristal·lines

Les porfirines han estat profusament emprades dins de la recerca de nous materials orgànics.³⁸ Degut a les característiques òptiques que ja han estat esmentades a l'apartat I.2.3.3, els esforços s'han dedicat especialment al desenvolupament d'aplicacions electròniques i optoelectròniques.³⁹

El macrocicle aromàtic de l'anell porfirínic i certes estructures derivades, d'altra banda, també han resultat ideals per a l'obtenció de materials que, a més de les propietats físiques desitjades, posseeixin líquido-cristal·linitat.⁴⁰⁻⁷² La majoria de mesògens obtinguts es poden classificar com a discòtics i, en funció de la seva estructura química, permeten obtenir qualsevol mesofase associada a aquest tipus de mesògens, i en especial mesofases columnars altament organitzades (Col_L , Col_r , Col_h).

L'obtenció de porfirines mesomòrfiques s'ha realitzat fonamentalment emprant dos tipus d'estructures simètriques: porfirines bis- o tetra-*meso*-substituídes i porfirines octa- β -substituídes (Figura I.21). De les dades publicades, i tal i com han demostrat Ohta i col·laboradors,⁵¹ s'extreu que el tipus de mesofase està molt relacionat amb el nombre i posició dels substituents de l'anell porfirínic: les porfirines menys substituïdes, habitualment amb quatre cadenes laterals, tendeixen a formar mesofases menys ordenades de tipus columnar lamel·lar (Col_L); en canvi, les mesofases columnars rectangulars (Col_r) o hexagonals (Col_h) solen ser observades quan s'augmenta la magnitud de les interaccions intermoleculares o el nombre de cadenes laterals en l'estructura.

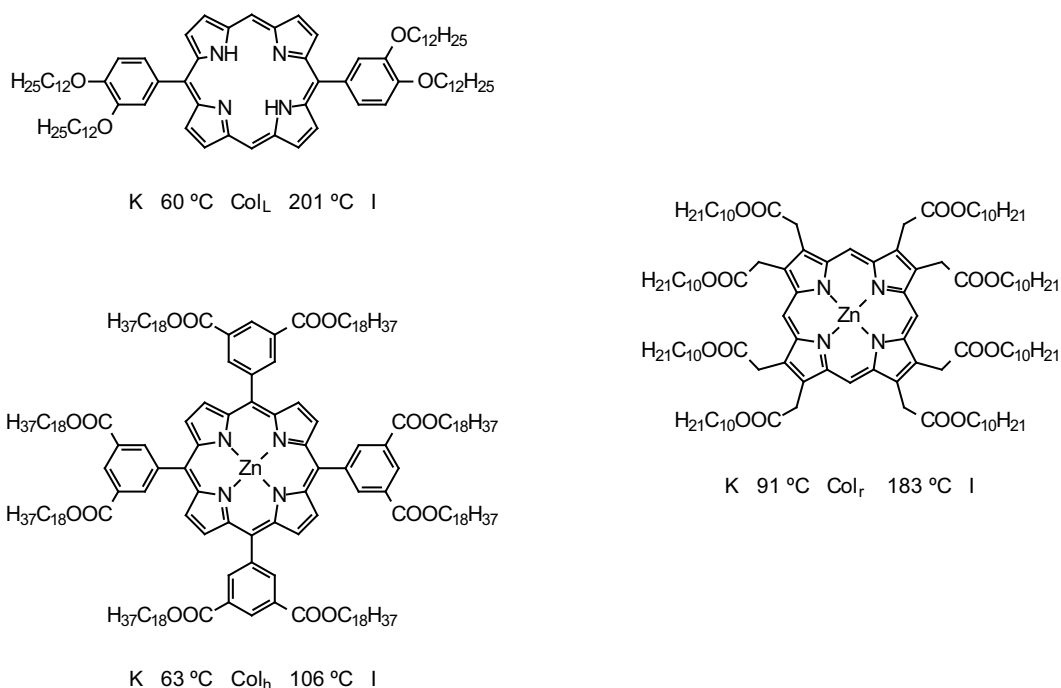


Figura I.21. Exemples de compostos porfirínics mesomòrfics bis- o tetra-*meso*-substituíts (esquerra) i octa-*beta*-substituíts (dreta). Les temperatures de transició entre els diferents fases s'indiquen a sota de cada compost.

PRECEDENTS, OBJECTIUS I PLANTEJAMENT INICIAL DEL TREBALL EXPERIMENTAL

P.1. TREBALLS DE RECERCA PRECEDENTS

La síntesi de mesògens discòtics se sol dur a terme unint les cadenes alquíliques laterals a un nucli aromàtic prèviament sintetitzat.^{23b} Aquesta unió, que s'obté a través de la formació d'enllaços de tipus èster, èter o tioèter, o d'enllaços C-C, requereix de la presència d'uns grups funcionals reactius localitzats dins del sistema aromàtic. Per als mesògens derivats de sistemes benzènics, com ara els trifenilens o els *peri*-hexabenzocoronens, les estructures solen ser fàcilment accessibles des de productes disponibles comercialment i a través de mètodes de síntesi altament optimitzats. Però en els casos de sistemes aromàtics heterocíclics, com ara les ftalocianines o les porfirines, l'obtenció prèvia del sistema aromàtic esdevé una tasca feixuga, ja que les molècules disponibles comercialment no presenten una funcionalització adient i cal per tant dur a terme una etapa prèvia de síntesi del sistema d'interès, sovint amb baixos rendiments i purificacions complicades. En el cas específic de les porfirines, tal i com s'ha exposat en la Introducció del present treball, la síntesi del macrocicle es produeix mitjançant la condensació de derivats pirròlics i aldehids, amb rendiments que no solen superar el 40%.

És per aquesta raó que, dins del grup de recerca en el que s'ha realitzat el present treball, s'investiga l'obtenció de sistemes líquido-cristal·lins derivats d'una molècula comercialment assequible, l'hemina (clorur de ferriprotoporfirina, **1**), l'estructura de la qual es presenta a la Figura P.1.

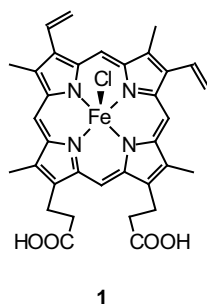


Figura P.1. Estructura del compost porfirínic comercial hemina (**1**).

Partint d'aquesta premissa inicial, en treballs precedents s'han obtingut diverses molècules amb propietats mesomòrfiques (Figura P.2).^{62,64,73} Totes les estructures es caracteritzen per ser molècules en les que la substitució de l'anell de porfirina ni és simètrica ni conté només un sol tipus de grup funcional a més dels grups β -metil, que ja són presents a l'estructura de la porfirina inicial **1**. En un primer intent, la formació de grups 3,4-didodeciloxiestiril units a les posicions 3 i 8 de l'anell de porfirina, i l'esterificació de dos grups 3,5-didodeciloxifenil a les cadenes laterals d'àcid propiònic va permetre obtenir un compost caracteritzat per presentar una mesofase discòtica lamel·lar (D_L).^{62,73} La substitució dels grups 3,4-didodeciloxiestiril per cadenes d'acrilat de 3,5-dialcoxifenil va portar a l'obtenció d'una família de tetraèsters porfirínics en les que les mesofases observades presentaven un major grau d'ordre, de tipus columnar hexagonal (Col_h).^{64,73} Cal destacar que la presència de les unitats feníliques i l'extensió del sistema π de la porfirina amb els dobles enllaços conjugats a

les posicions 3 i 8 van resultar imprescindibles per a l'obtenció de mesofases, ja que l'ús d'esters alquílics de cadena llarga o la hidrogenació de les cadenes d'acrilat van portar a la pèrdua de les propietats líquido-cristal·lines.⁷³ La presència dels substituents conjugats permet, probablement, la formació d'un sistema més rígid i pla que afavoreix l'establiment de les interaccions intermoleculares necessàries per a la formació de mesofases. Per la seva banda, les unitats feníliques externes també podrien jugar un paper important, augmentant la magnitud de l'apilament π - π intermolecular.

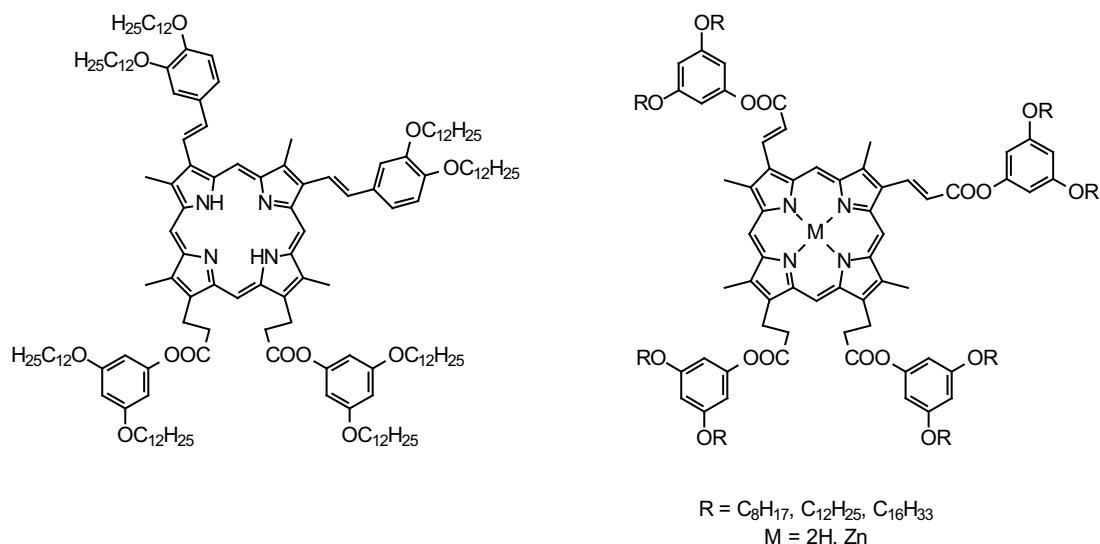


Figura P.2. Estructures dels compostos líquido-cristal·lins obtinguts en treballs precedents.^{62,64,73}

La caracterització del mesomorfisme de la família de tetraèsters porfirínics va mostrar un comportament dependent d'un altre factor estructural: la metal·lació de l'anell de porfirina. Tal i com es pot veure a la Figura P.3, en els compostos base lliure es van observar dues mesofases columnars hexagonals diferents, denominades Col_{h1} i Col_{h2}; els anàlegs metal·lats amb Zn(II), en canvi, només van presentar la mesofase Col_{h2} en tot el marge de temperatura en el que existeix l'estat líquido-cristal·lí.

L'estudi mitjançant difractometria de raigs X va mostrar una certa similitud dels dos tipus de mesofase, observant-se només una petita reducció del paràmetre de cel·la en passar de la mesofase de tipus Col_{h1} a la de tipus Col_{h2}. Però en aquesta darrera mesofase es va observar un cert grau d'ordre intracolumnar absent en la mesofase Col_{h1}: en els difractogrames de raigs X de les mesofases de tipus Col_{h2} es va detectar un senyal a una distància recíproca de 3.5-3.6 Å, típicament indicativa d'un apilament π - π intermolecular repetitiu, mentre que aquest mateix senyal no va ser detectat en els difractogrames de les mesofases de tipus Col_{h1}. Aquest augment en l'ordre intracolumnar en la mesofase de major temperatura està en contradicció amb el que habitualment s'observa en compostos que presenten transicions entre diversos tipus de mesofase, ja que la mesofase que es forma a major temperatura sol presentar una estructura amb un menor grau de simetria i/o d'ordre.

El comportament mesomòrfic va esdevenir encara més inusual per la cinètica de la transició entre les mesofases Col_{h1} i Col_{h2}. Mentre que en els processos d'escalfament la transició Col_{h1}→Col_{h2} va ser immediata i observable al voltant dels 60 °C mitjançant MOP, DSC i DRX, en els processos de refredament la transició inversa, Col_{h2}→Col_{h1}, no va ser observable mitjançant DSC, i les tècniques de MOP i DRX van permetre la detecció de la mesofase Col_{h1} només després de deixar reposar el compost a temperatura ambient durant un cert període de temps, sovint de 24 a 48 hores.

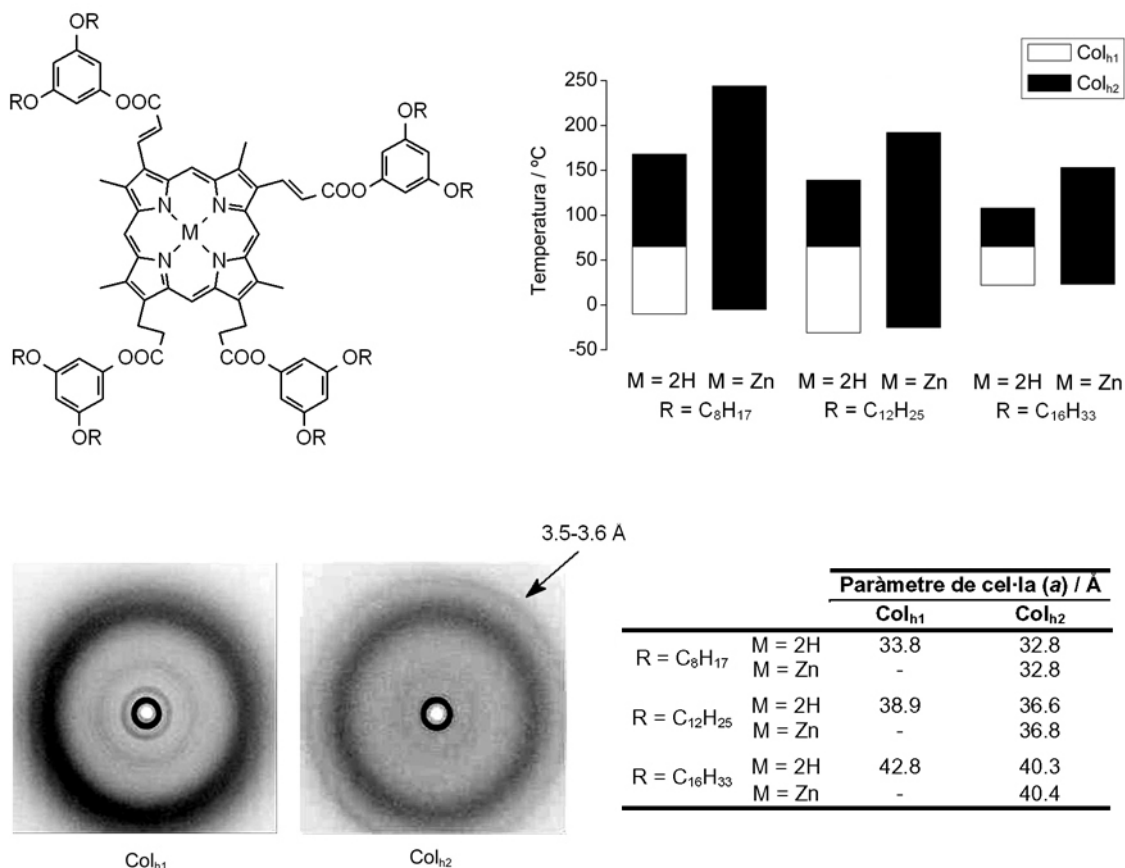


Figura P.3. Caracterització del comportament mesomòrfic de la família de tetraèsters porfirínics columnars. El senyal d'apilament intracolumnar a 3.5-3.6 Å apareix indicat al difractograma de raigs X de la mesofase de tipus Col_{h2}.

P.2. OBJECTIUS INICIALS DEL TREBALL EXPERIMENTAL

El treball experimental de la present Tesi va ser inicialment plantejat com una continuació dels treballs realitzats prèviament dins del grup de recerca. Per aquesta raó, es van plantejar dos objectius principals derivats dels resultats previs que han estat descrits en el present Capítol.

El primer objectiu va ser l'elucidació de les causes de l'inusual mesomorfisme observat per a la família dels tetraèsters porfirínics columnars, tant els aspectes relacionats amb l'estructura de les mesofases observades com els relacionats amb la cinètica de les transicions entre les estructures Col_{h1} i Col_{h2}.

El segon objectiu va ser l'obtenció de nous sistemes líquido-cristal·lins derivats de l'hemina. Primerament, a través de la modificació d'elements estructurals les estructures prèviament obtingudes, com ara les cadenes alquíliques laterals, la identitat de l'àtom metàl·lic inserit en l'anell de porfirina, o el dopatge de la mesofase amb molècules orgàniques acceptores d'electrons. A més, a la darrera part de la Tesi, es va projectar i estudiar la síntesi de mesògens tetraporfirínics amb forma anular, per tal d'obtenir possibles estructures tubulars formades per l'apilament columnar dels mesògens.

P.3. HIPÒTESI INICIAL: RELACIÓ ENTRE LA CONFORMACIÓ DELS MESÒGENS I L'ESTRUCTURA DE LES MESOFASES Col_{h1} i Col_{h2}

Com s'ha comentat en el capítol d'Introducció, un mesogen discòtic es caracteritza per posseir típicament un nucli central envoltat en totes les direccions per cadenes alquílques flexibles. Aquest nucli central sol ser una estructura aromàtica, més aviat plana i rígida, que permet l'establiment de les interaccions π - π intermoleculares necessàries per a l'obtenció de mesofases.

Seguint aquesta mateixa divisió estructural, en els tetraèsters 3,5-dialcoxifenílics derivats de l'hemina, el nucli central del mesogen estaria format pels cinc anells aromàtics de la molècula i els elements que uneixen els quatre anells benzènics amb l'anell de porfirina central, això és, les dues cadenes d'acrilat i les dues cadenes de propionat. Mentre que les cadenes d'acrilat tenen una conformació fixa, les cadenes de propionat posseeixen una certa flexibilitat conformacional a través de la rotació dels diferents enllaços C-C. De fet, per analogia amb les conformacions típicament adoptades per compostos alquílcs, les geometries més estables serien aquelles que situarien els esters 3,5-dialcoxifenílics en *anti* de l'anell de porfirina. Aleshores, i al contrari del que succeeix en els mesògens "ideals", el nucli central de la molècula no presentaria la planaritat necessària per a l'òptim establiment de les interaccions intermoleculares. En canvi, si els èsters restessin forçats a mantenir una posició coplanar amb l'anell central de porfirina, s'obtidria una estructura global que permetria una millor interacció entre els mesògens.

El fet que la transició $Col_{h1} \rightarrow Col_{h2}$ ocorri a la mateixa temperatura, al voltant dels 60 °C, per a tots els compostos en els que és observada, suggereix una causa estructural comú independent de la llargada de les cadenes alquílques laterals. Per això, i tal i com es presenta a la Figura P.4, es va plantejar la següent hipòtesi inicial de treball: les estructures de les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} vénen donades per una diferent conformació de les cadenes de propionat de 3,5-dialcoxifenil, que comporta una diferent disposició de les molècules dins de l'apilament columnar.

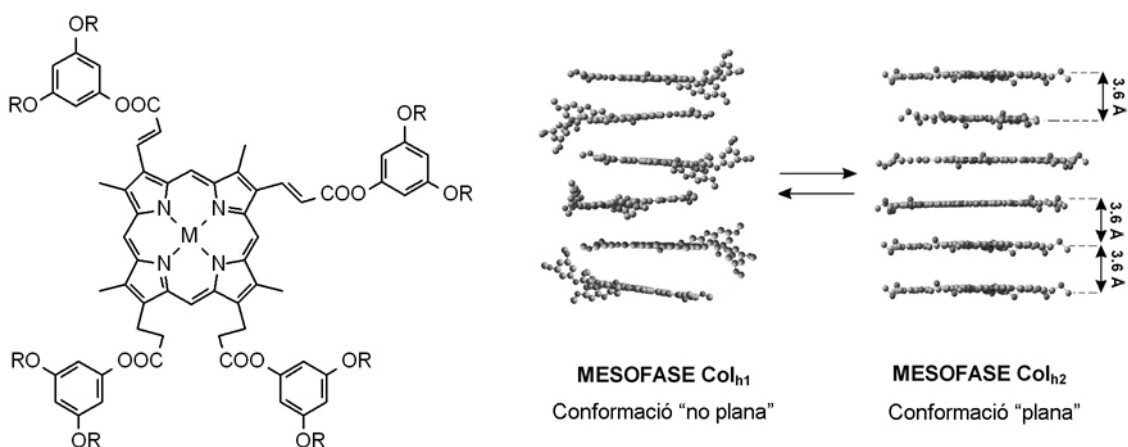


Figura P.4. Estructures hipotètiques, basades en diferents conformacions de les cadenes de propionat de 3,5-dialcoxifenil, de les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} en els tetraèsters mesomòrfics derivats de l'hemina. Per a una major claredat del model, les cadenes alquílques laterals han estat escurçades a grups metil.

Així, en la mesofase Col_{h1} , les molècules tindrien una conformació "no plana", amb els esters propiònics situats fora del pla porfirínic, impedit una òptima situació de les

molècules dins de l'estructura columnar i dificultant l'establiment de les interaccions d'apilament π - π interporfiríniques.⁷⁴ En canvi, en la mesofase Col_{h2}, les molècules adoptarien una conformació "plana", amb els propionats de 3,5-dialcoxifenil situats dins del pla de l'anell de porfirina, permetent una millora de les interaccions intermoleculares i una disposició intracolumnar de les molècules més ordenada, tal i com havia estat observat en els difractogrames de raigs X.