



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

CAPÍTOL 2. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DEL COMPORTAMENT MESOMÒRFIC DEL TETRAÈSTER 3,5-DIDODECILOXIFENÍLIC DERIVAT DE L'HEMINA

2.1. SÍNTESI DEL TETRAÈSTER PORFIRÍNIC BASE LLIURE AMB CADENES LATERALS DODECÍLIQUES

El compost porfirínic d'interès, triat dins del present treball com el mesogen de referència en la família de tetraèsters derivats de l'hemina, va ser sintetitzat seguint la ruta sintètica general desenvolupada en treballs precedents.⁷³ Aquesta ruta comprèn tres parts: la modificació de la funcionalització de l'anell de porfirina, la síntesi de les unitats fenòliques que contenen les cadenes alquíliques i la convergència de les dues parts anteriors mitjançant l'esterificació de les unitats benzèniques amb l'anell de porfirina i, si s'escaigués, la posterior metal·lació d'aquest. A continuació es comenten breument diferents aspectes relacionats amb les diferents etapes sintètiques.

2.1.1. Modificació de la funcionalització de l'anell de porfirina

La transformació de l'estructura porfirínica des del compost inicial va començar tractant l'hemina (**1**) amb $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{HCl}_{(g)}$ en presència de CH_3OH com a dissolvent.⁸⁴ D'aquesta manera s'efectuen dues transformacions: la desmetal·lació de l'anell porfirínic i l'esterificació de les cadenes laterals propiòniques.

La reacció de desmetal·lació es produeix a través d'un mecanisme en el que es veu implicada la sal de Fe(II) introduïda al medi de reacció. Tal i com es mostra a la Taula 2.1, les metal·loporfirines es poden subdividir en cinc classes, segons la seva estabilitat envers les condicions de desmetal·lació.⁸⁵ Les metal·loporfirines del tipus V són les més làbils, mentre que les del tipus I són les més estables, i no són completament desmetal·lables tot i que s'emprin condicions molt enèrgiques.

Taula 2.1. Classificació de les metal·loporfirines en funció de la seva estabilitat envers la desmetal·lació.

Tipus	Metalls	Reactiu desmetal·lant	Desmetal·lació completa?
I	Pd(II), Au(III), Al(III), Pb(II), Sn(II)	H_2SO_4 100%	No
II	Ni(II), Cu(II), Fe(III), Co(II)	H_2SO_4 100%	Sí
III	Zn(II), Fe(II)	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Sí
IV	Pb(II), Mn(II), Cd(II)	AcOH 100%	Sí
V	Ca(II), Sr(II), Ba(II)	$\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Sí

En el cas de les metal·loporfirines de ferro, la seva estabilitat varia en funció de l'estat d'oxidació de l'àtom metàl·lic: els compostos de Fe(III) són molt més estables que els de Fe(II) . És per això que per a desmetal·lar l'hemina s'introdueix un reductor, el sulfat de Fe(II) , que redueix a Fe(II) l'àtom metàl·lic coordinat a l'anell porfirínic. La metal·loporfirina resultant, del tipus III, és aleshores desmetal·lable en les condicions de reacció àcides necessàries per a l'esterificació del metanol amb les cadenes laterals d'àcid propiònic (Figura 2.1). El producte d'interès, l'èster dimetilic de la protoporfirina (**2**) va ser obtingut amb un rendiment del 80%.

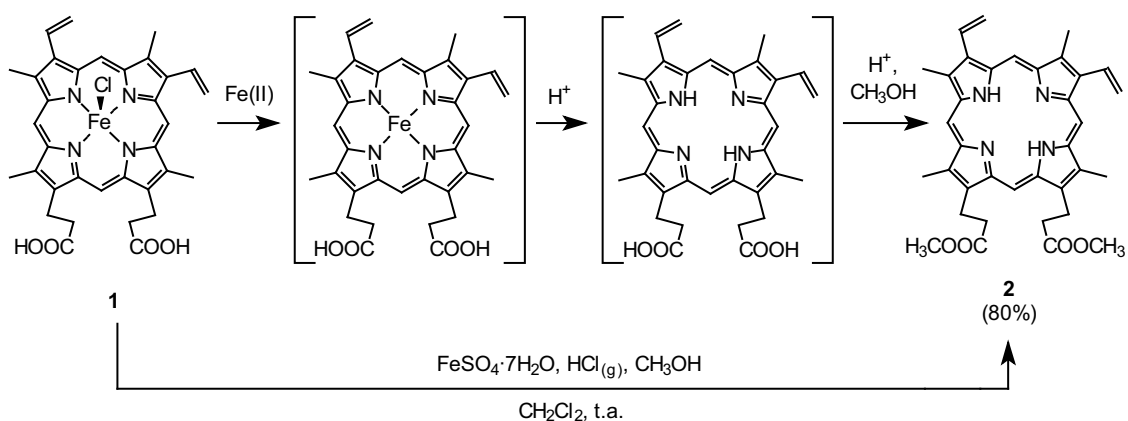


Figura 2.1. Obtenció de l'èster dimetilic de la protoporfirina (2) per desmetal·lació i esterificació de l'hemina (1).

A continuació es va funcionalitzar l'anell de porfirina seguint la seqüència sintètica desenvolupada inicialment fins al tetraèster per Kahl i col·laboradors⁸⁶ i ampliada fins l'obtenció del tetràcid **6** en els treballs anteriors dins del grup d'investigació⁷³ (Figura 2.2). La dihidroxilació de les cadenes viníliques mitjançant l'ús del sistema catalític $\text{K}_2\text{OsO}_4/\text{NMO}$ va oferir un rendiment al voltant del 50% en totes les vegades que es va realitzar la reacció, tot i que tant en l'article original com en els treballs precedents dins del grup d'investigació els rendiments publicats havien estat propers al 80%. La resta d'etapes –glicòlisi amb àcid periòdic, olefinació de Horner-Wadsworth-Emmons dels grups formil i hidròlisi dels quatre èsters metílics- es van dur a terme amb bons rendiments, d'acord amb les metodiques de referència.

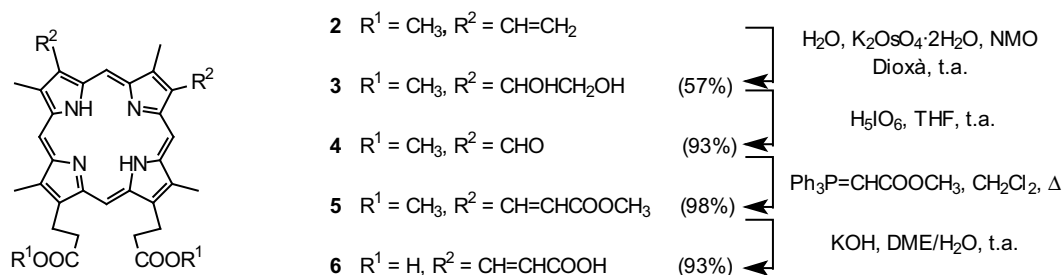


Figura 2.2. Síntesi del tetràcid **6** a partir de l'èster dimetilic de la protoporfirina (2).

2.1.2. Síntesi de les unitats benzèniques laterals

La preparació d'aquests compostos (Figura 2.3) fa servir com a material de sortida el producte comercial 5-metoxiresorcinol (**7**). L'eterificació de Williamson dels dos grups fenòlics amb bromur de dodecil va proporcionar el 3,5-didodeciloanisol (**8**) amb un bon rendiment.

El posterior trencament selectiu del metil fenil èter es va realitzar amb etanotiolat sòdic (NaSEt) en DMF.⁸⁷ Aquest trencament dels aril alquil èters es produeix per l'atac nucleòfil d'una molècula d'etanotiolat sobre el carboni alquílic en α de l'àtom d'oxigen, i la selectivitat en la reacció ve donada per la major accessibilitat del carboni metílic respecte dels carbonis de les cadenes dodecíl·liques. A més, tot i que la reacció es duu a terme en presència d'un gran excés d'etanotiolat, el fenol desitjat (**9**) s'obté amb un bon rendiment, perquè després

del trencament del primer èter, el medi bàsic genera un anió fenòxid que dificulta l'atac d'una segona molècula d'etanotiolat sobre el compost benzènic.⁸⁸

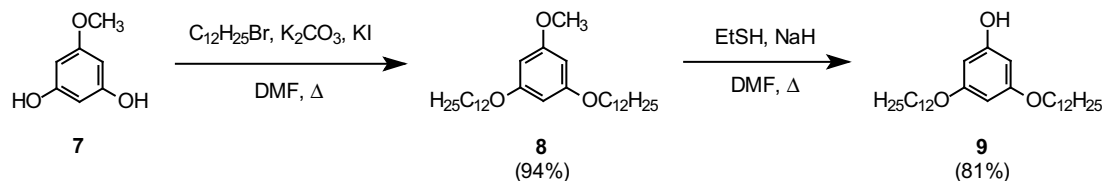


Figura 2.3. Síntesi del 3,5-didodeciloxifenol (9) a partir del producte comercial 5-metoxiresorcinol (7).

2.1.3. Esterificació de l'anell central de porfirina amb les unitats benzèniques laterals

El tetràcid porfirínic **6** presenta com a gran problema la seva insolubilitat en la majoria dels dissolvents orgànics habituals, característica que dificulta tant la seva purificació com el seu ús en altres reaccions. Per aquesta raó cal realitzar l'esterificació de l'estructura porfirínica amb quatre unitats fenòliques **9** a través d'un procediment amb tres etapes (Figura 2.4). Primerament es va generar el tetràclorur d'acil de la porfirina, que sí resulta soluble en dissolvents orgànics, per reacció del tetràcid **6** amb $SOCl_2$ en THF, i a continuació es va fer reaccionar el tetràclorur amb el fenol **9** en medi bàsic. Però els treballs precedents⁷³ van demostrar que aquesta etapa de reacció només permet obtenir una mescla de mono-, di- i trièsters, i la formació del tetraèster només es produeix després de fer reaccionar el cru de reacció resultant de la segona etapa amb una quantitat addicional de fenol, emprant DCC com a agent acoblant. Seguint aquest procediment sintètic, dins del present treball es va obtenir el tetraèster 3,5-didodeciloxifenílic **10** amb un rendiment del 37%. La caracterització del producte final, mitjançant espectroscòpia de 1H RMN, ^{13}C RMN, IR i UV-VIS, a més de l'anàlisi elemental, va resultar satisfactòria.

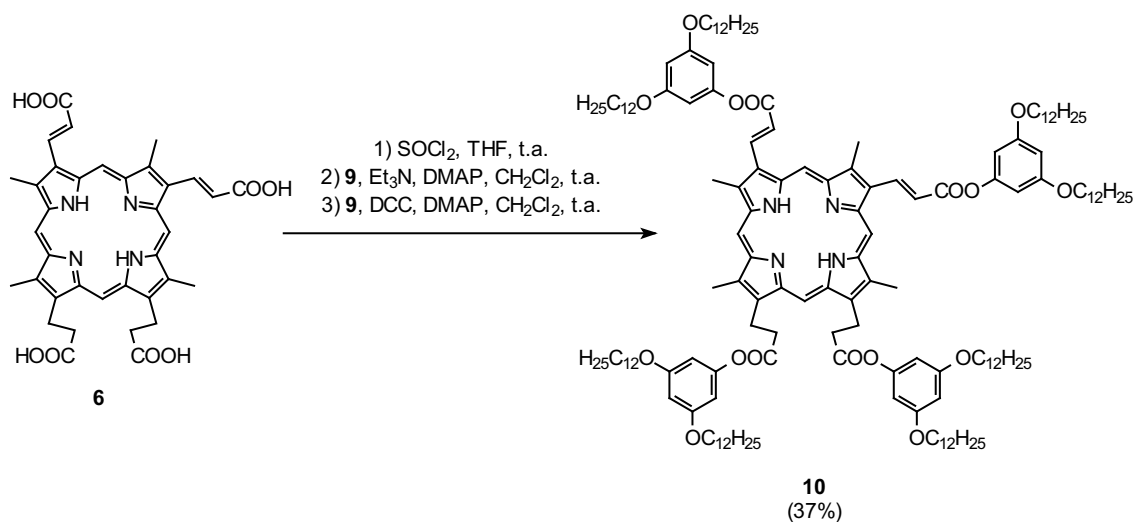


Figura 2.4. Esterificació en tres etapes del tetràcid porfirínic **6** amb el fenol **9**.

2.2. CARACTERITZACIÓ DEL COMPORTAMENT MESOMÒRFIC

2.2.1. Microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP)

La caracterització mitjançant MOP de la porfirina **10** sintetitzada en la present Tesi no va diferir gaire dels resultats prèviament publicats.^{64,73} Inicialment, la mostra va presentar característiques que demostraven l'existència d'una mesofase a temperatura ambient: presentava birefringència i, tot i ser una mostra molt viscosa, era deformable sota pressió. El seu gruix, però, no va permetre l'observació de textures definides i associables a cap tipus de mesofase. En escalfar a una velocitat de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ es va produir una variació de la seva birefringència entre els 60 i els 70 °C aproximadament. Aquesta variació es pot descriure com un canvi progressiu en la coloració de la mostra, des d'un color vermell fins un color ataronjat i és associable a la transició entre les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} . En continuar escalfant es va observar una disminució de la viscositat de la mostra, i es va produir la pèrdua de la birefringència, deguda a la transició mesofase→líquid isotròpic, entre els 140 i els 146 °C. En refredar a continuació des del líquid isotròpic, a una velocitat de $-10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, es va observar la formació d'una mesofase per sota dels 134 °C, i la seva textura (Figura 2.5) va permetre classificar-la com una mesofase columnar. No es van detectar més canvis o transicions en refredar fins temperatura ambient. En tornar a escalfar la mostra, ja fos just després de refredar o després de deixar-la temperar durant 24 hores, no es va produir cap mena de canvi fins la fusió, que va tenir lloc dins d'un marge de temperatures similar al del primer escalfament. Tot i que era esperable⁷³ haver observat una altra vegada el canvi de birefringència en la mostra temperada durant 24 hores, probablement no va poder ser detectat per la reducció en el gruix de la mostra després de la primera transició mesofase→líquid isotròpic.



Figura 2.5. Textura de la mesofase de la porfirina **10** a 100 °C, refredant des del líquid isotròpic.

2.2.2. Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)

La caracterització del compost va ser realitzada amb una velocitat d'escombratge de $\pm 10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, ja que aquest valor ofereix un compromís entre una durada acceptable de l'experiment i una velocitat prou lenta que permeti observar amb claredat totes les possibles transicions. Així, en escalfar per primera vegada una mostra de la porfirina **10** (Figura 2.6), el primer que es va observar en el diagrama de DSC va ser un intens pic endotèrmic al voltant dels 65 °C, que concordava amb el canvi de birefringència observat en la caracterització del mesomorfisme mitjançant MOP, i que s'associa a la transició $\text{Col}_{h1}\rightarrow\text{Col}_{h2}$. Per sobre dels 100 °C, van aparèixer dues transicions endotèrmiques poc energètiques, no detectades

mitjançant MOP, abans d'un darrer pic endotèrmic a 144 °C, que es corresponia amb la transició mesofase→líquid isotròpic. L'entalpia associada, uns 3-4 kJ·mol⁻¹, pot ser considerada dins del marge de valors típics per a la clarificació de mesofases columnars.⁸⁹

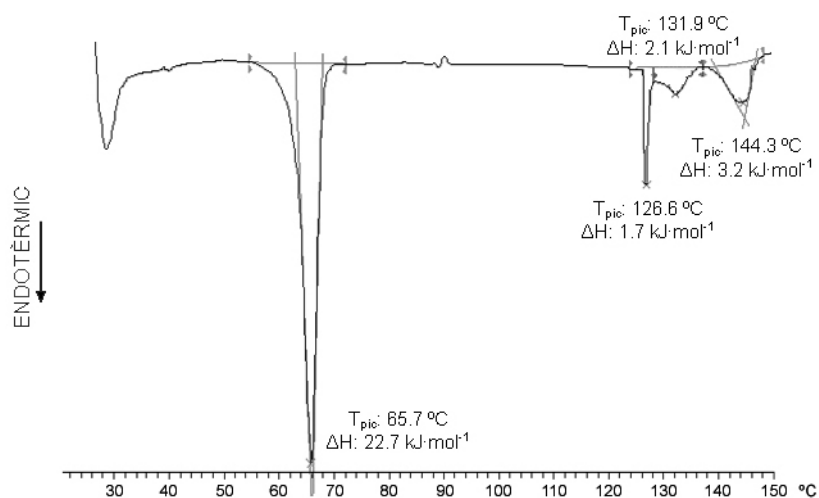


Figura 2.6. Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament de la porfirina **10** (25→150 °C, velocitat 10 °C·min⁻¹).

En refredar des del líquid isotròpic, el diagrama de DSC es va simplificar (Figura 2.7). Després del pic exotèrmic a 137 °C, corresponent a la formació de la mesofase, va aparèixer un senyal, petit i ample, a 38 °C, que estaria associat a la transició entre les mesofases Col_{h2} i Col_{h1}. Finalment es va detectar una transició per sota de la temperatura ambient, que correspondria, idealment, a la vitrificació de la mesofase. Però en una transició vítria la línia de base o bé fa un salt o bé varia el seu pendent, i no té cap entalpia associada. En canvi l'avaluació va mostrar que existia un petit pic que se sumava al canvi del pendent de la línia de base. Aquest pic pot ser associat a un procés de cristal·lització parcial: en altres compostos discòtics s'ha comprovat que, a partir d'una certa llargada de la cadena lateral, les cadenes laterals tendeixen a cristal·litzar parcialment i independentment de l'estructura adoptada pels nuclis aromàtics centrals.⁹⁰ De fet el mesogen dodecíllic **10** mostra un comportament intermedi entre el del compost anàleg amb cadenes octíliques, en el que únicament s'observa la vitrificació de la mesofase, i el del compost amb cadenes hexadecíliques, en el que el refredament de la mesofase provoca la formació d'una fase cristal·lina, amb una entalpia associada a la transició de -115 kJ·mol⁻¹.⁷³

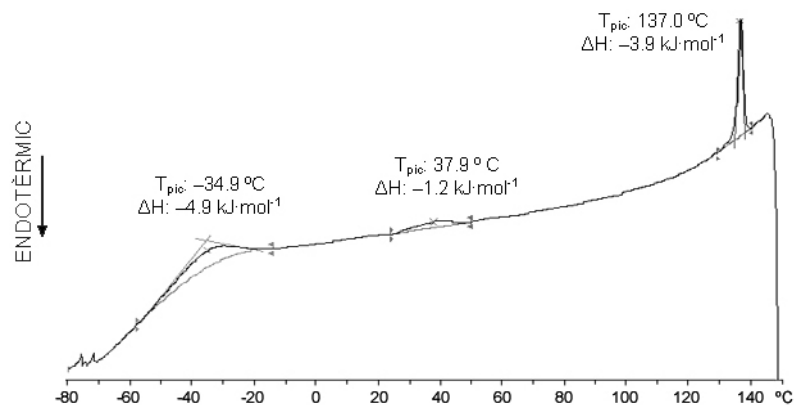


Figura 2.7. Diagrama de DSC corresponent al primer refredament de la porfirina **10** (150→-80 °C, velocitat -10 °C·min⁻¹).

En escalfar novament la porfirina **10** (Figura 2.8), es van observar la transició estat vitri→mesofase al voltant dels -30 °C i la transició mesofase→líquid isotròpic a 143 °C. Entremig van aparèixer tres senyals endotèrmics, un al costat de l'altre. El senyal a 54 °C, amb una forma de pic més definida, va ser relacionat amb el pic a 50 °C associat a la transició Col_{h1} → Col_{h2} en els treballs precedents⁷³ així com amb la transició observada a 38 °C en el procés de refredament anteriorment comentat. Però les altres dues transicions, més amples i menys entàlpiques, no havien estat observades prèviament. Donat que les corbes de DSC obtingudes dins del treball de la present Tesi coincideixen qualitativament amb les obtingudes anteriorment, l'observació d'aquesta sèrie de nous senyals podria ser causada per l'obtenció d'una major sensibilitat en les mesures realitzades dins del present treball.

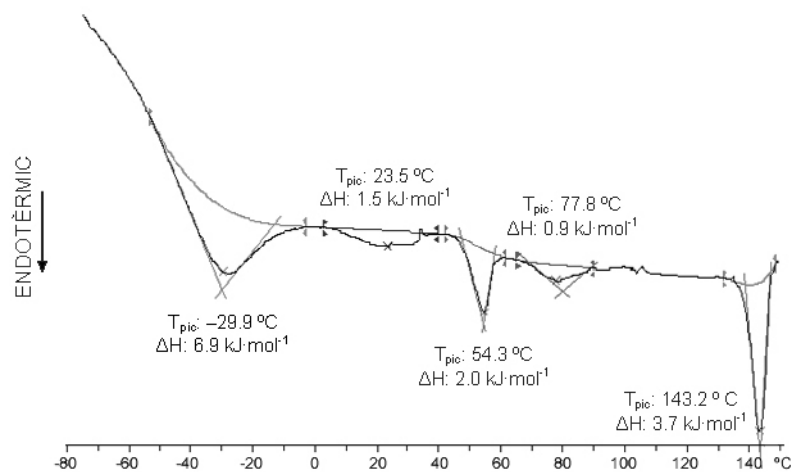


Figura 2.8. Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament de la porfirina **10** ($-80 \rightarrow 150$ °C, velocitat 10 °C·min⁻¹).

Donada la cinètica de la transició entre les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} , es va decidir ampliar la caracterització mitjançant DSC del mesomorfisme de la porfirina **10**. Així, es va refredar una altra vegada el compost fins -80 °C i a continuació es va reescalfar a 25 °C. Els diagrames de DSC obtinguts (Figures 2.9 i 2.10) van resultar similars al del primer refredament i al segment corresponent del segon escalfament.

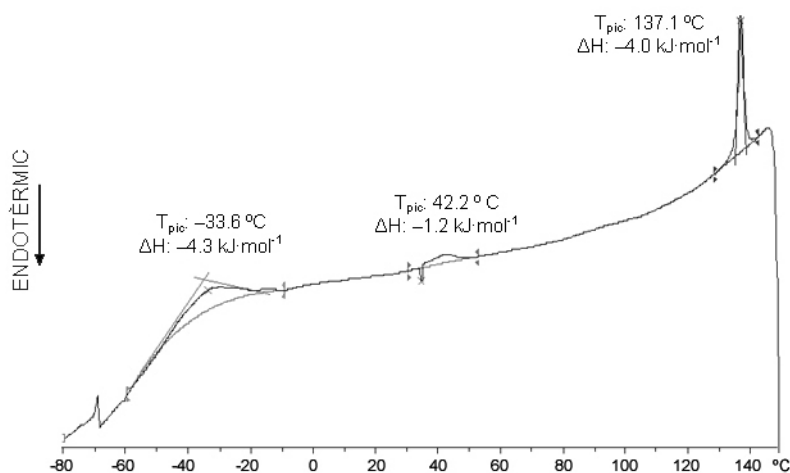


Figura 2.9. Diagrama de DSC corresponent al segon refredament de la porfirina **10** ($150 \rightarrow -80$ °C, velocitat -10 °C·min⁻¹).

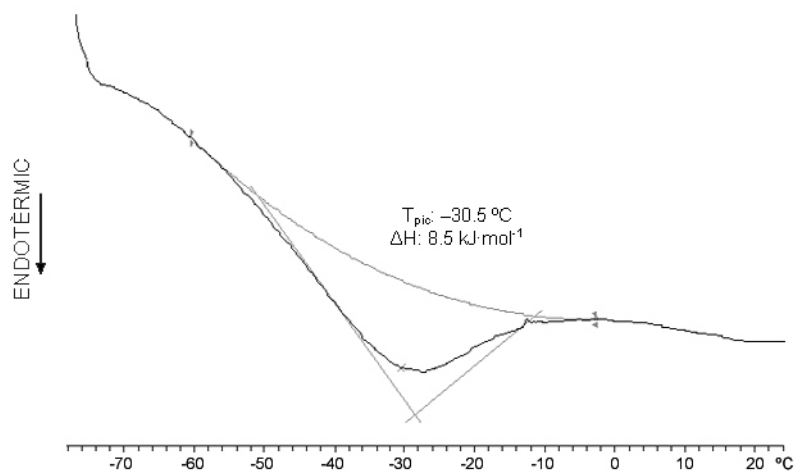


Figura 2.10. Diagrama de DSC corresponent al tercer escalfament de la porfirina **10** ($-80\rightarrow 25\text{ °C}$, velocitat $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Després de deixar reposar la mostra a temperatura ambient durant 48 hores, es va enregistrar un nou procés d'escalfament fins arribar a la isotropització del compost. El diagrama obtingut (Figura 2.11) va resultar força semblant a l'obtingut en el procés d'escalfament inicial, amb el pic intens a 65 °C i la isotropització lleugerament per sobre dels 140 °C . Les transicions addicionals observades per sobre dels 100 °C en l'escalfament inicial es van limitar aquesta vegada a un únic pic a 111 °C .

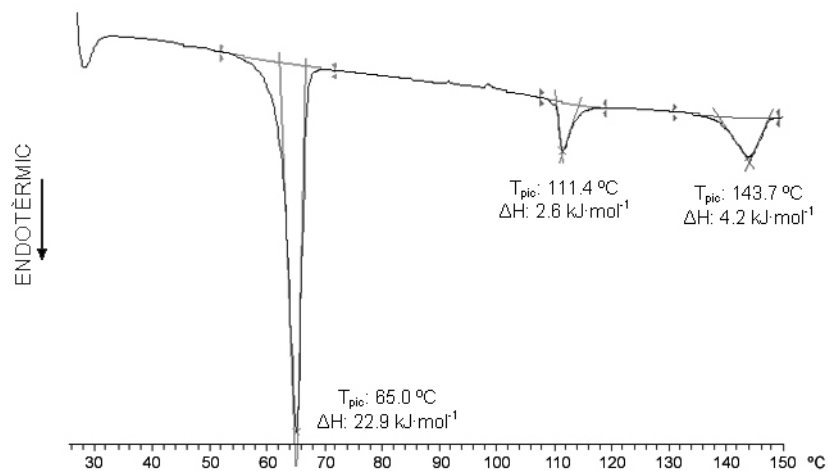


Figura 2.11. Diagrama de DSC corresponent a l'escalfament de la porfirina **10** després de deixar reposar la mostra a temperatura ambient durant 48 hores ($25\rightarrow 150\text{ °C}$, velocitat $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Globalment, la caracterització mitjançant DSC de la porfirina **10** es pot resumir de la següent manera. Inicialment, i a temperatura ambient, el compost presenta la mesofase Col_{h1} . En escalfar, té lloc la transició a la mesofase Col_{h2} , a una temperatura de 65 °C i amb una entalpia associada de $23\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mentre que la transició $\text{Col}_{h2}\rightarrow$ líquid isotròpic es produeix als 144 °C i amb una entalpia associada d'uns $3\text{--}4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En aquest punt cal fer esment de les transicions intermèdies dins de la mesofase Col_{h2} , observades en els processos d'escalfament per sobre dels 100 °C (Figures 2.6 i 2.11): donat que la posterior anàlisi mitjançant difractometria de raigs X no va mostrar cap variació

apreciable en l'estructura de la mesofase (veure la Figura 2.17), les transicions podrien ser degudes a petits reordenaments.⁹¹

Quan es refreda el mesogen des del líquid isotròpic, novament es forma la mesofase Col_{h2} i el senyal al voltant dels 40°C seria indicatiu de l'inici de la transició Col_{h2}→Col_{h1}. La seva cinètica, però, és tan lenta que en continuar refredant es produeix la vitrificació abans que la mesofase Col_{h1} quedi completament formada. Per això en tornar a escalfar s'observa només un petit pic al voltant dels 50 °C, corresponent a la transició inversa a l'observada en el refredament. En canvi, en deixar reposar la porfirina a temperatura ambient durant un període de temps prou llarg (48 hores), es pot produir la formació completa de la mesofase Col_{h1}, i en escalfar novament s'observa el senyal a 65 °C que correspon a la transició entre una mesofase Col_{h1} completament formada i la mesofase Col_{h2}.

2.2.2.1. Estudi de la cinètica de la transició entre les mesofases Col_{h1} i Col_{h2}

La caracterització del comportament mesomòrfic de la porfirina **10** va ser ampliada amb un estudi de la cinètica de la transició entre les mesofases Col_{h1} i Col_{h2}. La mateixa mostra emprada en la caracterització inicial va ser sotmesa a una sèrie de cicles de refredament-escalfament, de la manera que s'indica a continuació. Després d'escalfar per primera vegada a 150 °C, més enllà del punt de clarificació, la mostra va ser refredada a 25 °C, es va deixar reposar durant un cert període de temps, i va ser escalfada de nou fins 150 °C a una velocitat de 10 °C·min⁻¹. En cada nou cicle, el període de repòs a 25 °C va ser incrementat: 0, 5, 10, 20, 40, 60 i 120 minuts. Els diagrames de DSC enregistrats, juntament amb l'obtingut en la caracterització inicial després de deixar reposar la mostra a temperatura ambient durant 48 hores, es presenten a la Figura 2.12.

Totes les corbes de refredament obtingudes en aquest experiment van resultar idèntiques, observant-se únicament la transició líquid isotròpic→mesofase a 137 °C. En les corbes d'escalfament, el pic associat a la transició entre mesofases va anar augmentant la seva temperatura i la seva entalpia associada a mesura que el període de repòs previ s'allargava.

Per tant, la cinètica de les transicions entre mesofases, tal i com s'esperava, és lenta per a la formació de la mesofase Col_{h1} des de la mesofase Col_{h2}, i ràpida per a la transició inversa. És per aquesta raó que en els processos de refredament no se sol obtenir cap senyal apreciable en el diagrama de DSC. Però en els processos d'escalfament sí que s'observa el senyal corresponent, que és dependent del grau de transformació de la mesofase. En representar tant les temperatures com les entalpies respecte del temps de repòs a 25 °C, es pot veure com les dades s'apropen cada vegada més a les observades tant en l'escalfament inicial com en l'escalfament després del repòs a temperatura ambient durant 48 hores. Així, els valors de temperatura i entalpia a temps de repòs baixos (0-10 minuts) són molt semblants als del pic observat en l'escalfament de la mostra venint des de la mesofase vitrificada (veure la Figura 2.8), mentre que les dades obtingudes després de deixar reposar la mostra a temperatura ambient durant 120 minuts ja són molt semblants a les de la transició observada en la caracterització inicial.

El comportament mesomòrfic de la porfirina **10** pot ser associat al fenomen de les mesofases metastables, en el que una mesofase sobrefredada necessita d'un cert temps de repòs per assolir la transició completa fins la fase més estable a aquella temperatura,⁹² tal i com ocorre en la transició Col_{h2}→Col_{h1}. Cal destacar, però, que en la majoria dels casos descrits la fase estable final és una fase cristal·lina; en canvi, en la porfirina **10** aquesta fase final és una mesofase, tal i com es conclou de la caracterització mitjançant MOP i de la relativament baixa entalpia de la transició Col_{h1}→Col_{h2}.

A més, si la fase Col_{h1} fos cristal·lina, el pic corresponent a la transició cap a la mesofase Col_{h2} en els processos d'escalfament hauria de localitzar-se sempre a la mateixa temperatura,

mentre que en el cas del compost porfirínic estudiat en la present Tesi, la temperatura de la transició és variable, augmentant a mesura que el temps de repòs a temperatura ambient és major. Aquest comportament també ha estat observat per a la transició entre les mesofases d'un altre mesogen 5,10,15,20-tetra-(3,4-dialcoxifenil)porfirínic, essent atribuïda a "canvis continus de conformació de les cadenes alquílques i els grups fenil".⁵⁴

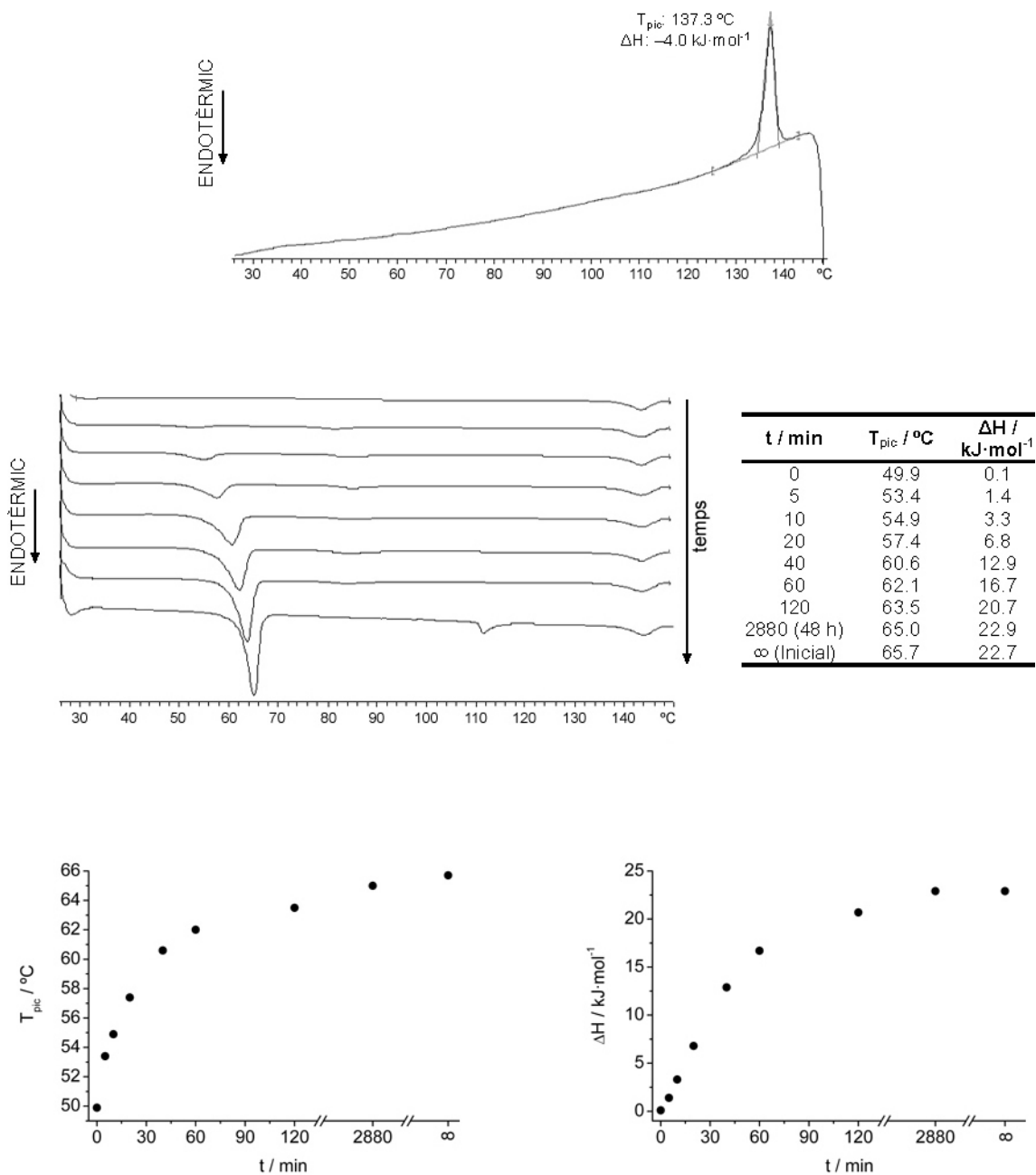


Figura 2.12. Diagrames de DSC emprats en la caracterització, mitjançant cicles de refredament-escalfament, de la cinètica de la transició entre les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} en el compost **10**. Dalt: exemple de la corba de refredament ($150 \rightarrow 25\text{ °C}$, velocitat $-10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$). Centre: corbes d'escalfament ($25 \rightarrow 150\text{ °C}$, velocitat $-10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$) després dels diferents períodes de repòs. S'inclou també la corba i les dades obtingudes en la caracterització inicial després de deixar reposar la mostra a temperatura ambient durant 48 hores (2880 minuts), així com les dades corresponents al primer escalfament del procés de caracterització. Baix: representacions de les temperatures i de les entalpies corresponents a la transició $Col_{h1} \rightarrow Col_{h2}$ respecte del temps de repòs previ.

El present estudi mitjançant DSC recolza la hipòtesi estructural proposada per al comportament mesomòrfic dels tetraèsters porfirínics, basada en el reordenament estructural dels èsters propiònics. Mentre que en una fase cristal·lina les molècules resten immòbils, en una mesofase les molècules poden canviar la seva posició i/o la seva conformació, de manera que la mesofase és una "mitjana" estadística de tots els estats possibles. Així, la formació de la mesofase Col_{h1} no és completada fins que totes les molècules dins del sistema han assolit una conformació dels èsters propiònics que forneix la mínima energia global i durant aquest procés, les cadenes poden adoptar diferents configuracions. Per tant, com més s'assembla l'estructura de la mesofase "mitjana" a la de l'estat estable (tipus Col_{h1}), més energia, i per tant més temperatura, cal per assolir la transició cap a la mesofase Col_{h2}.

2.2.3. Difractometria de raigs X (DRX)

A la Figura 2.13 es presenta el difractograma a 25 °C de la mostra del compost **10** recent preparada. En aquestes condicions, el resultat esperat era l'observació d'un difractograma típic de la mesofase Col_{h1}. Tal i com és característic de les mesofases columnars hexagonals, es va detectar un pic intens a angles baixos, corresponent al senyal de difracció amb l'índex de Miller (10). A més, també es van observar altres pics de menor intensitat a angles majors. La relació dels seus espaiats recíprocs amb la del pic (10) és aproximadament 1/√3, 1/√4, 1/√7, 1/√9, 1/√13, ... típica d'ordenaments hexagonals, tot i que els senyals amb les indexacions (21) i (31) són molt febles. A angles alts es va observar també un senyal ample, centrat a $2\theta \approx 20^\circ$, que s'atribueix a la difracció deguda a les cadenes alquílques laterals.⁹³ Però el senyal més important, que no havia estat detectat en els treballs de caracterització precedents, és un senyal ample en la zona d'angles mitjans. Aquest senyal està centrat al voltant del valor $2\theta \approx 9^\circ$, que es correspon amb un espaiat d'uns 10 Å. En no tractar-se d'un pic ben definit, es va descartar que correspongués a un senyal relacionat amb la disposició hexagonal dels apilaments columnars, i per tant havia de ser causat per algun altre factor estructural de la mesofase.

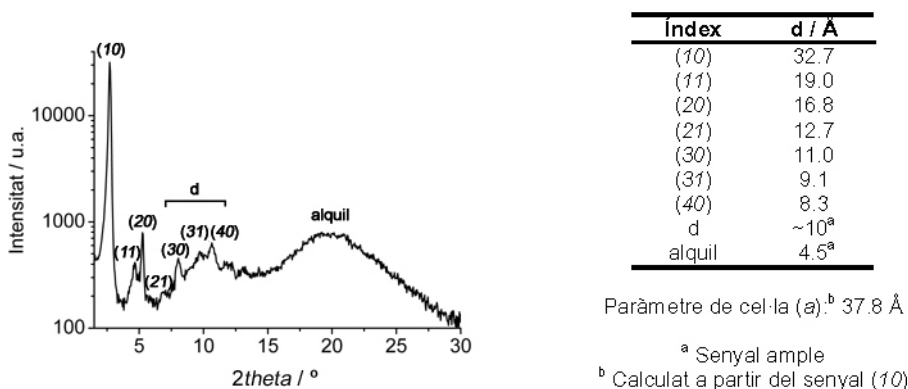


Figura 2.13 Difractograma de raigs X de la mostra del compost **10**, recent preparada, a 25 °C (mesofase Col_{h1}).

A continuació es va escalfar la mostra a 150 °C, més enllà de la seva clarificació, es va refredar a 80 °C i es va enregistrar novament un difractograma, obtenint-se el perfil típic de la mesofase Col_{h2} (Figura 2.14). En comparació amb les característiques del difractograma de la mesofase Col_{h1}, es va detectar una reducció del paràmetre de cel·la hexagonal (*a*) i es va produir l'aparició del senyal a $2\theta \approx 25^\circ$, corresponent a un espaiat de 3.6 Å. Aquest senyal s'atribueix a la distància entre els nuclis aromàtics de les molècules dins de l'apilament columnar. A més, la intensitat relativa de la difracció ampla a angles mitjos ($2\theta \approx 9^\circ$) va quedar molt afeblida, fent el senyal gairebé indetectable.

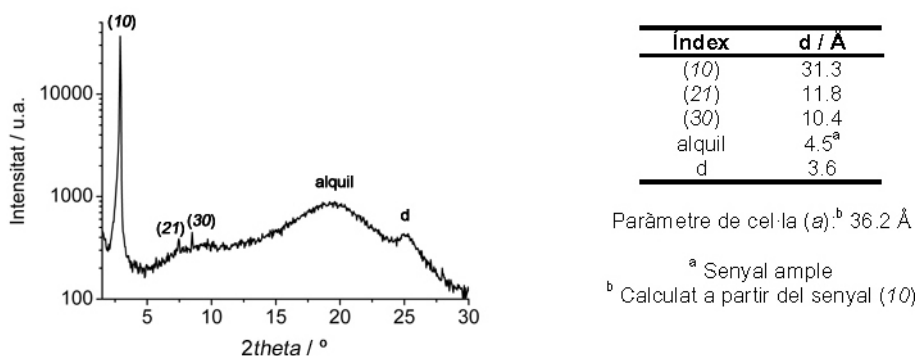


Figura 2.14. Difractograma de raigs X de la mostra del compost **10** a 80 °C, refredant des del líquid isotròpic (mesofase Col_{h2}).

La mostra va ser refredada una altra vegada fins 25 °C i es va enregistrar un nou difractograma (Figura 2.15). Donades les característiques d'enregistrament de l'aparell (enregistrament discret de la difracció, escombrant l'angle 2θ des de 1.50° fins 30.00° en increments de 0.05°), l'obtenció dels difractogrames durava unes 3 hores. Aquest període de temps, segons els estudis realitzats emprant la DSC, és suficient per completar la transició entre mesofases (veure l'apartat 2.2.2.1).

Efectivament, en el difractograma obtingut es pot observar com el pic a angles baixos, enregistrar poc temps després d'assolir la temperatura desitjada, correspon al valor corresponent a la mesofase Col_{h2} ($2\theta = 2.85^\circ$, corresponent a un espaiat de 31 Å). Però a mesura que augmenta l'angle de difracció, les característiques del diagrama es van assemblant cada vegada més a les de la mesofase Col_{h1}: en la zona d'angles mitjos ($2\theta = 5-15^\circ$) es produeix l'aparició de senyals a 5° i 10° que estarien relacionats amb els de la mesofase Col_{h1}, i en arribar a la zona d'angles alts, s'observa com el pic a $2\theta \approx 25^\circ$, característic de la mesofase Col_{h2}, ha desaparegut completament.

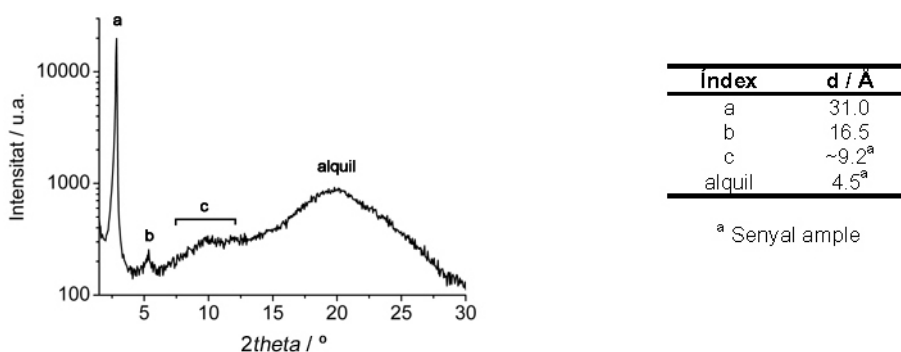


Figura 2.15. Difractograma de raigs X de la mostra del compost **10** a 25 °C, tot just després de refredar des del líquid isotròpic.

De manera anàloga a l'experiment de DSC, es va deixar reposar la mostra a temperatura ambient durant 48 hores i es va enregistrar un altre difractograma a 25 °C (Figura 2.16). Novament es va obtenir el diagrama característic de la mesofase Col_{h1}, tot i que els pics corresponents a l'ordenació intercolumnar no van aparèixer tan ben definits com en el difractograma inicial de la mostra.

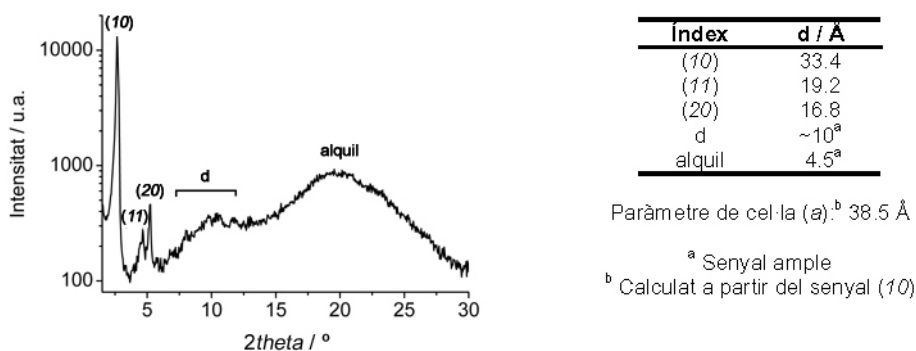


Figura 2.16. Diffractograma de raigs X de la mostra del compost **10** a 25 °C, després d'haver deixat reposar la mostra a temperatura ambient durant 48 hores (mesofase Col_{h1}).

Per tal d'investigar l'efecte de les petites transicions endotèrmiques detectades en els processos d'escalfament dels experiments de DSC, es van enregistrar dos diffractogrames més: es va escalfar una altra vegada la mostra a 80 °C, on es va obtenir el primer, i seguidament es va continuar escalfant fins 125 °C, temperatura a la que es va enregistrar el segon. Tal i com es pot observar a la comparació de la Figura 2.17, no es va poder apreciar cap mena de variació important en els senyals dels diffractogrames, corresponents tots dos a la mesofase de tipus Col_{h2}. Només cal destacar la disminució del senyal d'apilament intermolecular (indicat com *d*) cap a $2\theta \approx 25^\circ$ en el diagrama a 125 °C, que podria ser deguda a una esperable reducció de l'ordre intracolumnar en augmentar la temperatura i fer-la propera al punt de clarificació.

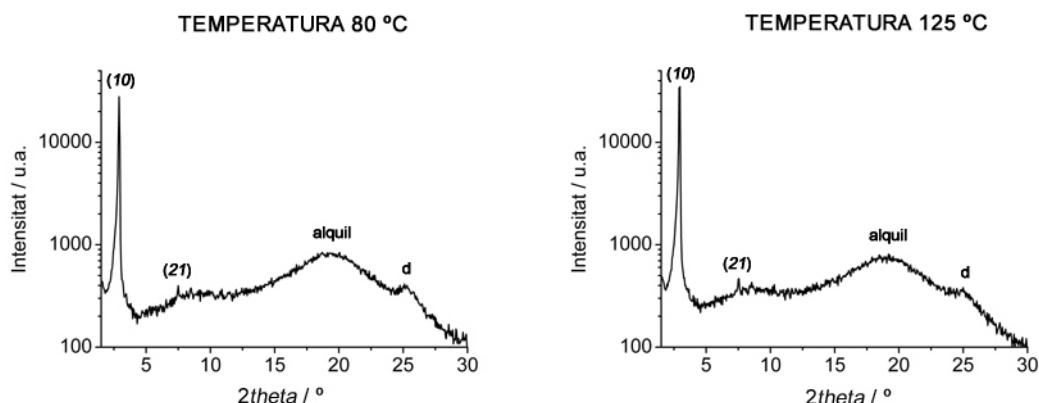


Figura 2.17. Diffractogrames de raigs X (mesofase Col_{h2}) de la mostra del compost porfirínic **10** a 80 °C (dreta) i 125 °C (esquerra) després d'escalfar des de temperatura ambient.

2.2.3.1. Organització intercolumnar de la mesofase Col_{h1}

La caracterització del comportament mesomòrfic de la porfirina **10** mitjançant DRX permet un major comprensió de l'organització de les molècules en la mesofase de tipus Col_{h1}. Els diffractogrames obtinguts mostren clarament que es tracta d'una mesofase de tipus columnar, i la indexació dels pics sembla indicar que el tipus d'ordenació intercolumnar és hexagonal. No obstant, la intensitat relativa i la forma dels pics, sobretot en els senyals amb índexs superiors, suggereixen que l'estructura dels apilaments columnars en la mesofase podria no ser estrictament hexagonal, sinó que es tractaria d'una estructura relacionada. A la Figura 2.18 es mostra un esquema d'altres possibles organitzacions alternatives a l'hexagonal: l'ordenació pseudo-hexagonal i l'ordenació hexagonal distorsionada. En una mesofase pseudo-hexagonal, la disposició dels centres dels apilaments segueix un ordre

hexagonal, però existeix una organització dels apilaments en “fileres”, de manera que, estrictament, la cel·la cristal·logràfica unitària és rectangular. D’una manera similar, en una ordenació hexagonal distorsionada, els paràmetres de la cel·la cristal·logràfica no coincideixen exactament amb els d’una cel·la hexagonal, i la mesofase resultant és, estrictament, una mesofase columnar obliqua.

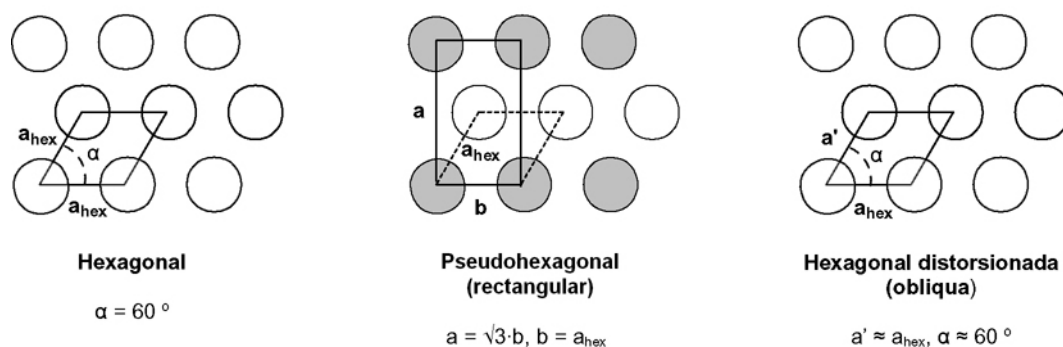


Figura 2.18. Representació esquemàtica de l’ordenació dels apilaments en les mesofases hexagonal (esquerra), pseudo-hexagonal (centre) i hexagonal distorsionada (esquerra), així com la relació dels paràmetres de cel·la de les dues darreres amb la primera. En la representació de la cel·la pseudo-hexagonal, les línies puntejades indiquen la cel·la hexagonal definida en el cas que tots els apilaments columnars fossin equivalents.

A la bibliografia sobre cristalls líquids es poden trobar diversos casos d’estructures columnars aparentment hexagonals en les que una anàlisi més profunda revela una organització estrictament no hexagonal.⁹⁴ Cal destacar que en alguns d’aquests casos^{94a,b} el trencament de la simetria hexagonal és provocat per la forma asimètrica de la molècula, o per la introducció de substituents laterals voluminosos, com ara grups aromàtics laterals, que dificulten la disposició simètrica dels apilaments columnars. Els dos factors, tant l’asimetria com la presència de grups aromàtics laterals, es troben presents en l’estructura química del mesogen **10**, i podrien ser una causa de distorsió de l’ordenació columnar hexagonal. No obstant, el present estudi difractomètric no permet extreure cap conclusió definitiva sobre la disposició exacta dels apilaments columnars en la mesofase Col_{h1} , i el model columnar hexagonal és l’estructura que permet descriure l’organització de la mesofase de la manera més simple. Per a elucidar inequívocament l’estructura caldrien l’obtenció de difractogrames d’alta resolució, que permetria observar un possible desdoblament dels pics de difracció, i l’estudi de la difracció a valors baixos de 2θ mitjançant la tècnica de SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*) per detectar l’existència de pics addicionals indicatius de característiques estructurals que impliquin una organització a una major distància.

2.2.3.2. Organització intracolumnar de la mesofase Col_{h2}

Segons els resultats de la caracterització precedent del compost **10**,⁷³ el fet que la mesofase Col_{h2} presentés un major grau d’ordre intracolumnar que la mesofase Col_{h1} resultava inusual, si no paradoxal, ja que habitualment el pas des d’una mesofase a baixa temperatura cap a una mesofase a alta temperatura implica una reducció de l’ordre en l’organització supramolecular. Però l’observació de nous senyals en els difractogrames de la mesofase Col_{h1} obtinguts en el present treball expliquen millor el comportament mesomòrfic del compost estudiat, fent-lo més d’acord amb el comportament esperable. En comparar els difractogrames de les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} , s’aprecia que en el primer els pics indicatius d’ordre hexagonal són més abundants i intensos, mentre que en el segon només s’observa el pic principal a angles baixos, corresponent a la indexació (10). Tot plegat indica que l’ordre intercolumnar de la mesofase Col_{h1} és major que en la mesofase Col_{h2} .

A més, el senyal ample i centrat cap als 10 Å en la mesofase Col_{h1} no podia ser associat a l'ordre intercolumnar. Per tant, ha de ser per tant relacionat amb factors intracolumnars, indicant que existeix també un cert grau d'ordre dins dels apilaments columnars de la mesofase. Aquest ordre, però, és diferent de la correlació intermolecular que s'observa en les mesofases columnars "típiques" com ara la mesofase Col_{h2} del mesogen **10**, i seria indicatiu d'una correlació a una distància superior, que implica per tant un major nombre de molècules en la unitat repetitiva. Aquesta distància és aproximadament tres vegades la distància típica per a un apilament π-π (3 x 3.5 Å = 10.5 Å) i, de fet, senyals semblants, amb un espaiat recíproc similar, han estat observats en les mesofases de compostos porfirínics de tipus "sandwich" trimèrics,⁵³ i també en les d'altres tipus de mesògens columnars,^{27i,95} entre els que es troben alguns compostos porfirínics.⁵¹

El nombre de molècules contingudes dins d'una cel·la cristal·logràfica (*Z*) es pot determinar a partir de l'equació que relaciona la densitat del compost (ρ) amb la massa molar del compost (*M*) i el volum de la cel·la:

$$\rho = \frac{Z \cdot M}{N_A \cdot (a^2 \cdot \cos(30^\circ) \cdot d)}$$

on N_A és el nombre d'Avogadro i $(a^2 \cdot \cos(30^\circ) \cdot d)$ és el volum de la cel·la cristal·logràfica d'una mesofase columnar hexagonal, definida a partir de la distància intercolumnar *a* i de la distància intracolumnar *d*. Si $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, se suposa un valor usual per a la densitat dels compostos orgànics, $\rho = 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1.0 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot \text{Å}^{-3}$, i emprant la distància intracolumnar $d \approx 10 \text{ Å}$ determinada mitjançant DRX, l'aplicació de la relació ofereix valors de *Z* propers a 3 en tots els casos, tal i com es mostra a la Taula 2.2. Els valors calculats mostren una tendència creixent a mesura que augmenta la llargada de la cadena lateral, indicant potser que la densitat real dels compostos va disminuint en augmentar la contribució de les cadenes alquílques. En tot cas, els resultats indiquen que en la mesofase Col_{h1} existeix una correlació intracolumnar a una distància de tres molècules.

Taula 2.2. Càlcul del nombre de molècules (*Z*) contingudes en la cel·la cristal·logràfica de la mesofase Col_{h1} dels tetraèsters porfirínics derivats de l'hemina.

Cadena lateral	<i>M</i> / g·mol ⁻¹	<i>a</i> / Å	<i>Z</i> / <i>n</i>
<i>n</i> -octil (C ₈ H ₁₇)	1980.8	33.8 ^a	3.0
<i>n</i> -dodecil (C ₁₂ H ₂₅)	2429.7	38.5	3.2
<i>n</i> -hexadecil (C ₁₆ H ₃₃)	2878.5	42.8 ^a	3.3

^a Veure Figura P.3.

A diferència del que ocorre en els compostos "sandwich" trimèrics esmentats anteriorment, en els que les tres unitats porfiríniques estan unides gràcies a la seva coordinació àtoms de Ce(III), la porfirina **10** no pot associar-se mitjançant interaccions covalents. En la bibliografia, però, s'han descrit altres mesofases columnars en les que s'observen correlacions a distàncies oligomoleculares.^{81d,96} Algunes d'elles han estat atribuïdes a l'establiment d'interaccions intermoleculares no covalents de tipus dipolar,^{81d,96b} o entre àtoms de sofre,^{96c} d'altres es produeixen per una disposició ordenada de les molècules per tal d'ocupar amb més eficiència l'espai en la mesofase.^{96d} Els resultats obtinguts en la caracterització mitjançant DRX no permeten aclarir si en la mesofase Col_{h1} de la porfirina **10** les correlacions a una distància de tres molècules poden ser degudes simplement a una certa disposició periòdica de les molècules induïda per l'estructura no simètrica del mesogen, o si es dona la formació de veritables associacions trimoleculares a través de l'establiment d'interaccions entre molècules veïnes. Però els estudis d'associació en solució (veure el Capítol 3) semblen indicar

que, efectivament, es produeix l'associació de les molècules gràcies a interaccions no covalents de tipus CH/ π , establertes per les unitats 3,5-dialcoxifeníliques laterals i que es combinen amb l'apilament π - π dels anells de porfirina.

2.3. Valoració dels resultats obtinguts en la caracterització del mesomorfisme del mesogen 10

Els resultats presentats fins el moment dins de la present Tesi semblen confirmar i enriquir la hipòtesi plantejada inicialment per al mesomorfisme dels tetraèsters porfirínics columnars derivats de l'hemina (Figura 2.19). Per una banda, els estudis computacionals descrits en el capítol anterior, combinats amb la caracterització mitjançant DRX de treballs precedents, indiquen que la mesofase Col_{h2} està formada per apilaments columnars de molècules que adopten una conformació "plana", tot i que aquesta no és la conformació menys energètica. Per una altra banda, la caracterització mitjançant DRX de la mesofase Col_{h1} descrita en aquest capítol indica l'establiment d'un ordre intracolumnar, prèviament inadvertit, a través de la formació d'associacions trimoleculares separades per una distància d'uns 10 Å. Tot i que la conformació de les molècules en aquesta mesofase no pot ser establerta inequívocament, l'adopció de conformacions "no planes", a més de ser energèticament més favorable, podria afavorir l'establiment de noves interaccions intermoleculares, diferents de l'apilament π - π entre anells de porfirina i que portarien a la formació d'associacions oligomoleculares dins dels apilaments columnars. D'aquesta manera, el comportament mesomòrfic torna a estar d'acord amb la menor simetria i el major desordre esperat en passar d'una mesofase a temperatura baixa (Col_{h1}) a una mesofase a temperatura alta (Col_{h2}).

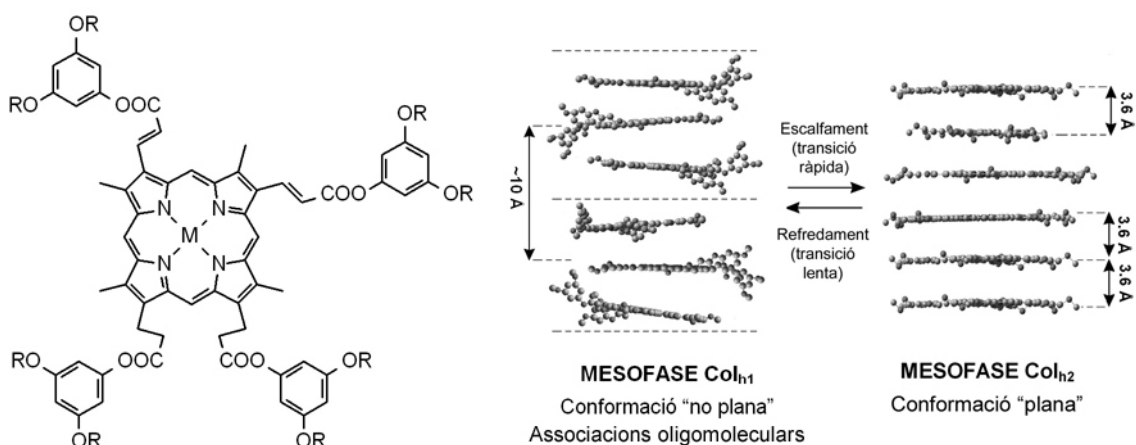


Figura 2.19. Estructures proposades per a les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} dels tetraèsters porfirínics derivats de l'hemina, en base als resultats obtinguts en els estudis computacionals i de caracterització del comportament mesomòrfic de la porfirina **10**. Per a una major claredat del model, les cadenes alquílques laterals han estat escurçades a grups metil.

Respecte de la transició entre mesofases, la caracterització mitjançant DSC i DRX confirma la cinètica prèviament observada, ràpida en escalfar i lenta en refredar. D'una manera especulativa es podria atribuir aquest comportament cinètic a l'establiment de les interaccions intermoleculares en la mesofase Col_{h1} . En la mesofase Col_{h2} , les molècules adoptarien una conformació "plana", no formarien cap mena d'associació oligomolecular i rotarien lliurement al voltant de l'eix de l'apilament columnar. En refredar el sistema, les noves interaccions intermoleculares només poden ser establertes si les molècules veïnes presenten una orientació relativa i una conformació definides. Dificilment es podria, aleshores, produir la disposició simultània de totes les molècules en la mesofase per formar les associacions trimoleculares i més aviat, la mesofase Col_{h1} es formaria a través de la

formació progressiva de les associacions, primer entre dues molècules i afegint-se posteriorment una altra molècula. També és possible que en el procés es produís la destrucció d'unes associacions per formar-ne d'altres noves, i tot plegat no ocorreria alhora en totes les regions de la mesofase, sinó que la transformació es produiria al voltant d'unes associacions inicialment formades, de manera similar al que succeeix en un procés de cristallització. Tot plegat faria que la transició $Col_{h2} \rightarrow Col_{h1}$ no fos immediata i que no s'observessin dos estats completament definits, un corresponent a cada una de les mesofases, sinó un sol estat que canviaria gradualment des d'una mesofase a l'altra. En canvi, en escalfar, el trencament de les interaccions CH/π i l'adopció de la conformació "plana" per part d'unes poques molècules permetria que les molècules veïnes tinguessin una major llibertat conformacional, provocant l'"efecte dòmino" comentat en el capítol de Precedents i portant a la formació immediata de la mesofase Col_{h2} . Depenent de la semblança del sistema amb l'estructura de la mesofase Col_{h1} , amb un major grau de formació de les associacions intracolumnars i amb un major nombre d'interaccions associatives formades, la formació de la mesofase Col_{h2} implicaria una temperatura i una entalpia més elevades, tal i com ha estat comprovat en la caracterització mitjançant DSC de la cinètica de la transició $Col_{h1} \rightarrow Col_{h2}$.