



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 4. NOUS SISTEMES LÍQUIDO-CRISTAL·LINS DERIVATS DE L'HEMINA

Amb la intenció d'obtenir un major coneixement de la relació entre l'estructura química i les propietats mesomòrfiques dels tetraèsters porfirínics derivats de l'hemina, dins del treball experimental de la present Tesi es va dur a terme la síntesi i la caracterització de diverses variants de l'estructura mesogènica general. Els nous compostos presenten canvis com ara la metal·lació amb un àtom diferent de Zn(II), l'escurçament de les cadenes laterals, o la ramificació d'aquestes prop del nucli aromàtic del mesogen. Com a darrera variant, es va estudiar la mescla del mesogen de referència **10** amb compostos orgànics acceptors d'electrons.

4.1. MESOGEN METAL·LAT AMB Cu(II)

En els treballs precedents ja s'havia observat que la metal·lació de l'anell porfirínic dels tetraèsters 3,5-dialcoxifenílics juga un paper molt important en les corresponents propietats mesomòrfiques. Però la influència d'aquest element només havia estat comprovada per als compostos metal·lats amb Zn(II). Per aquesta raó es va decidir estudiar altres compostos metal·lats, i d'entre els diferents àtoms metàl·lics emprats més sovint en l'obtenció de mesògens porfirínics es va triar l'àtom de Cu(II). A més de la possible influència sobre el mesomorfisme del compost, el seu caràcter paramagnètic podria ser útil tant per la possibilitat d'emprar tècniques addicionals de caracterització com per les propietats macroscòpiques que podria conferir a la mesofase.¹³⁰

4.1.1. Síntesi del compost d'interès

El compost d'interès (**Cu-10**) va ser obtingut metal·lant el tetraèster base lliure **10** amb acetat de coure(II) en DMF calenta, amb un rendiment del 87% (Figura 4.1). Donat el caràcter paramagnètic del producte, no va ser possible la seva caracterització emprant tècniques de RMN, però la caracterització mitjançant les espectroscòpies d'UV-VIS i d'IR, espectrometria de masses i l'anàlisi elemental del producte obtingut va ser satisfactòria.

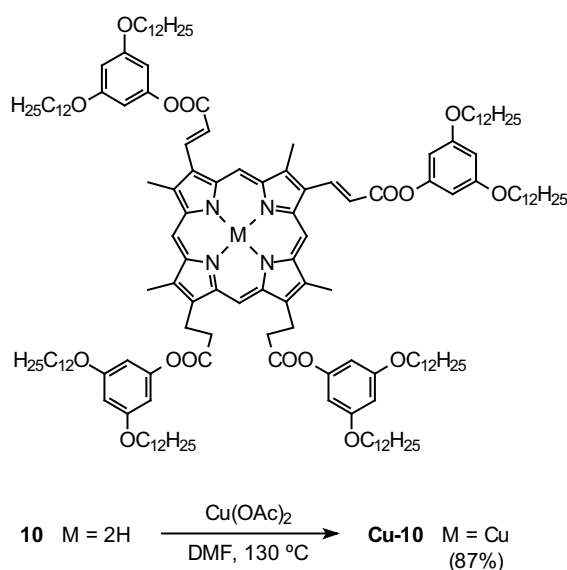


Figura 4.1. Síntesi del compost **Cu-10** per metal·lació del compost base lliure **10**.

4.1.2. Caracterització del comportament mesomòrfic

4.1.2.1. Microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP)

El compost **Cu-10** va mostrar birefringència i fluïdesa a temperatura ambient, característiques pròpies d'una mesofase. En escalfar a una velocitat de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, la mostra no va mostrar cap canvi tret d'un augment continuat de la seva fluïdesa, fins que es va observar la pèrdua de la birefringència, deguda a la clarificació del compost, entre 162 i 188 °C. En el procés de refredament posterior fins a temperatura ambient, a $-10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, es va produir la formació d'una textura birefringent per sota dels 176 °C, indicant l'establiment d'una ordenació columnar hexagonal en la mesofase (Figura 4.2). En un nou escalfament fins a la isotropització es va observar un comportament molt semblant al del primer escalfament.



Figura 4.2. Textura de la mesofase de la porfirina **Cu-10** a 160 °C, refredant des del líquid isotròpic.

4.1.2.2. Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)

El primer escalfament de la mostra de la porfirina **Cu-10** (Figura 4.3) no va mostrar cap mena de transició fins la temperatura a la que s'havia observat la clarificació mitjançant MOP. En el refredament posterior (Figura 4.4) es van observar els senyals corresponents a la formació de la mesofase des del líquid isotròpic i la vitrificació de la mesofase a temperatures per sota de l'ambient. Les transicions inverses van les úniques que van ser detectades en el segon procés d'escalfament (Figura 4.5), i no es va observar cap transició intermèdia. El comportament observat en els dos processos d'escalfament indica que, a diferència del que s'observa per a l'anàleg base lliure **10**, només existeix un tipus de mesofase dins del marge d'existència de l'estat líquido-cristal·lí.

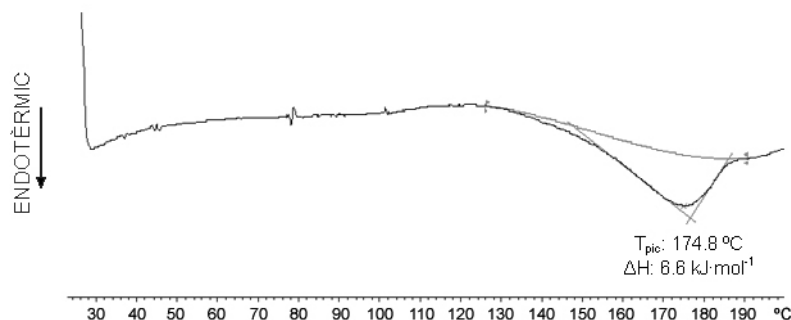


Figura 4.3. Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament de la porfirina **Cu-10** (25→200 °C, velocitat $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$).

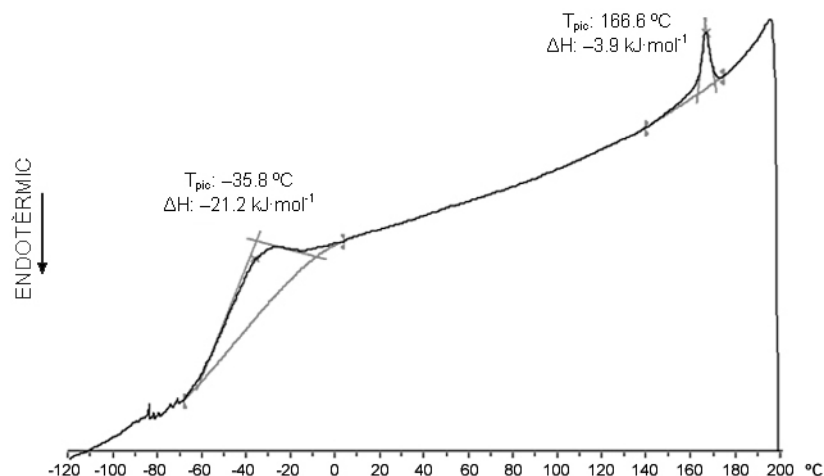


Figura 4.4. Diagrama de DSC corresponent al primer refredament de la porfirina **Cu-10** (200→-120 °C, velocitat -10 °C·min⁻¹).

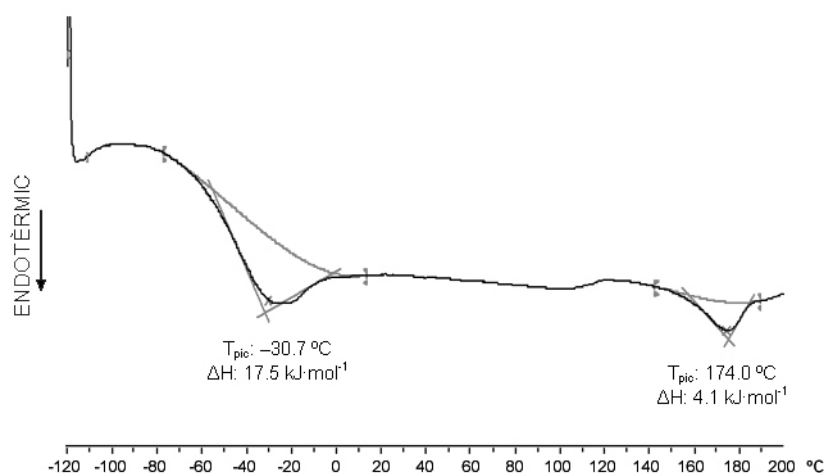


Figura 4.5. Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament de la porfirina **Cu-10** (-120→200 °C, velocitat 10 °C·min⁻¹).

4.1.2.3. Difractometria de raigs X (DRX)

A la Figura 4.6 es mostren els difractogrames de raigs X d'una mostra del compost **Cu-10**, obtinguts a diverses temperatures en refredar des del líquid isotròpic. Gràcies a la presència d'un àtom amb un nombre atòmic elevat (l'àtom de Cu), la intensitat dels senyals es veu millorada respecte dels difractogrames dels compostos base lliure.^{16a} Tots els difractogrames són característics de la mesofase de tipus Col_{h2} observada per als tetraèsters porfirínics estudiats: el senyal d'apilament π - π intermolecular al voltant de $2\theta = 25^\circ$ (3.5-3.6 Å) és molt clar, mentre que el senyal característic de l'existència de les associacions trimoleculars, al voltant de $2\theta = 9^\circ$, està molt afeblit. Tots els senyals estan més definits a mesura que disminueix la temperatura, i a més la posició del senyal d'apilament intermolecular evoluciona des de 3.58 Å a 160 °C fins 3.47 Å a 25 °C, mentre que el pic corresponent a la difracció (10) es manté més aviat constant.

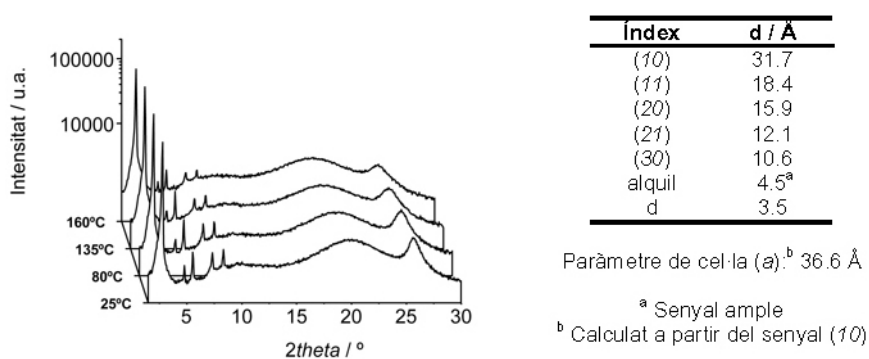


Figura 4.6. Difractogrames de raigs X del compost **Cu-10** a diferents temperatures refredant des del líquid isotròpic (mesofase Col_{h2}). Les indexacions i espaiats tabulats corresponen als senyals observats a 25 °C.

4.1.3. Valoració del comportament mesomòrfic del compost

Globalment, el comportament mesomòrfic del compost **Cu-10** contrasta amb el del mesogen base lliure **10**, i és alhora molt similar al del compost metal·lat amb Zn(II) (des d'ara **Zn-10**),⁷³ ja que únicament mostra la mesofase Col_{h2} en tot el marge d'existència de l'estat líquido-cristal·lí. La comparació de les temperatures de fusió, clarificació i de transició entre mesofases dels tetraèsters amb cadenes dodecílques base lliure **10**, **Cu-10** i **Zn-10** (Figura 4.7) permet una avaluació de la influència de diversos factors estructurals sobre el mesomorfisme dels tetraèsters porfirínics derivats de l'hemina, a part de la supressió de la mesofase Col_{h1} en els compostos metal·lats.

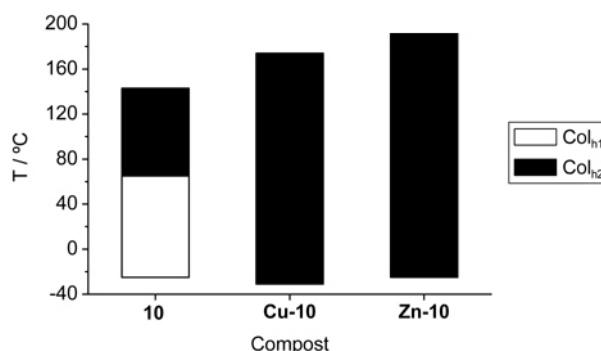


Figura 4.7. Temperatures característiques del mesomorfisme dels compostos amb cadenes laterals dodecílques **10**, **Cu-10** i **Zn-10**, determinades a partir dels segons escalfaments de la caracterització mitjançant DSC. Els valors per al compost **Zn-10** estan extrets de la referència 73.

Els valors de la temperatura de fusió són similars per als tres compostos. Aquest comportament és esperable, ja que la fusió sol estar relacionada amb la desorganització de les cadenes alquíliques laterals,¹³¹ mentre que els nuclis aromàtics solen retenir una estructura ordenada en la mesofase. Per una altra banda, en els compostos **Cu-10** i **Zn-10** tenen una temperatura d'isotropització 30-50 °C superior a la del compost base lliure **10**. A part de la millora de la magnitud de les interaccions π - π interporfiríniques, la metal·lació també pot afectar el mesomorfisme a través del canvi en la geometria de les interaccions o de la distorsió de l'anell porfirínic.⁵⁷ Així, a la bibliografia es poden trobar exemples de mesògens porfirínics en els que la metal·lació no incrementa l'estabilitat de la mesofase, sinó que o bé la redueix^{56b} o bé no posseeix cap efecte observable.^{42,54,66a} Però aquest no sembla ser el cas dels compostos aquí estudiats, i l'únic efecte de la metal·lació seria la millora de les

interaccions π - π gràcies a la major polarització de l'anell porfirínic, que augmenta el component electrostàtic de la interacció.⁷⁴ La concordança entre l'ordre en l'electropositivitat dels substituents, $2\text{H} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)}$, i l'ordre de les temperatures d'isotropització, $10 < \text{Cu-10} < \text{Zn-10}$, recolzaria aquesta explicació.

4.2. MESÒGENS AMB CADENES LATERALS BUTÍLIQUES

Un altre dels factors estructurals que afecten el mesomorfisme dels tetraèsters porfirínics derivats de l'hemina, a més de la metal·lació de l'anell de porfirina, és la identitat de les cadenes alquílques laterals. Fins el moment les diferents cadenes assajades (octíliques, dodecílques, hexadecílques) havien mostrat un comportament semblant, amb l'existència de les mesofases Col_{h1} i Col_{h2} i un marge de líquido-cristal·linitat que decreixia en augmentar la llargada de les cadenes laterals (veure el capítol de Precedents, Figura P.2). En un primer intent d'ampliar el ventall de cadenes alquílques que confereixen propietats líquido-cristal·lines a l'estructura, es va decidir assajar una cadena alquílca lineal de curta llargada. A continuació es descriuen la síntesi i la caracterització del mesomorfisme dels compostos amb cadenes laterals butíliques en les formes base lliure i metal·lada amb Zn(II).

4.2.1. Síntesi dels compostos d'interès

En tractar-se de cadenes alquílques lineals, la seqüència sintètica seguida va ser la mateixa que per als compostos amb cadenes laterals dodecílques (veure el Capítol 2, apartat 2.1). El 3,5-dibutoxifenol (**16**), obtingut a partir del 5-metoxiresorcinol (**7**), va ser esterificat amb el tetràcid **6** per formar el compost base lliure **17** amb un rendiment del 32%. La metal·lació amb acetat de zinc(II) dihidrat en DMF calenta va permetre obtenir el compost **Zn-17**.

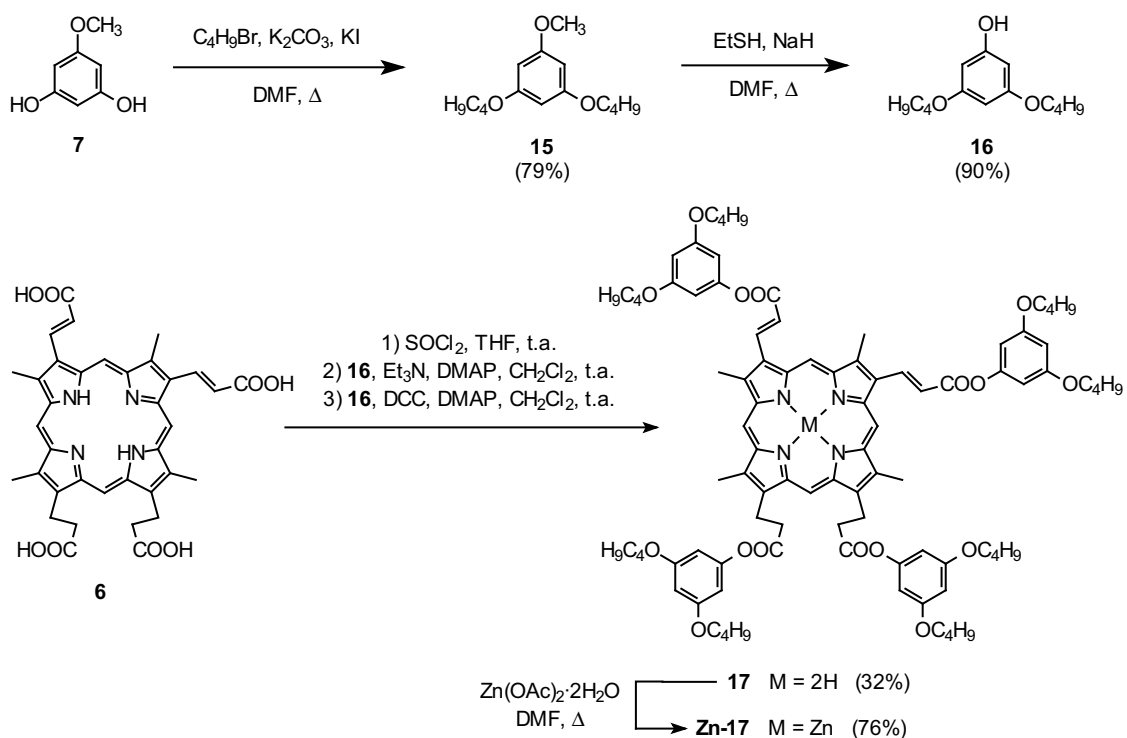


Figura 4.8. Síntesi dels compostos amb cadenes laterals butíliques **17** i **Zn-17**.

4.2.2. Caracterització del comportament mesomòrfic

4.2.2.1. Microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP)

El compost **17**, a temperatura ambient, va resultar birefringent i molt viscos, tot i que encara presentava una certa fluïdesa que va permetre establir l'existència d'una mesofase. En escalfar es va anar incrementant la seva fluïdesa, i es va produir la pèrdua de la birefringència entre els 182 i els 207 °C. En refredar des del líquid isotròpic fins temperatura ambient, es va obtenir una textura indicativa de la formació d'una mesofase columnar hexagonal (Figura 4.9). En tornar a portar la mostra des de temperatura ambient fins la isotropització, el comportament observat va ser molt similar al del primer escalfament

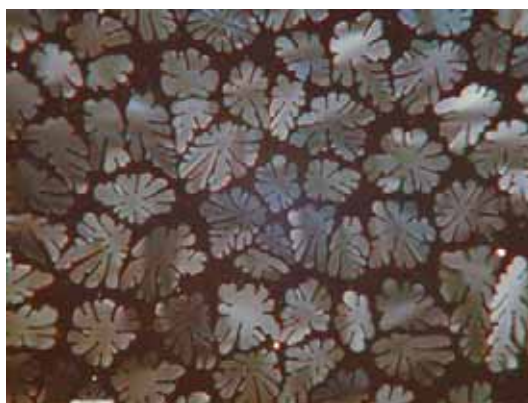


Figura 4.9. Textura de la mesofase de la porfirina **17** a 115 °C, refredant des del líquid isotròpic.

El compost metal·lat **Zn-17**, com l'anàleg base lliure **17**, va presentar inicialment les característiques pròpies d'una mesofase. En escalfar la viscositat de la mostra va anar disminuint, i es va observar la desaparició de la birefringència en assolir temperatures superiors a 250 °C. En refredar posteriorment no es va formar cap textura birefringent, ni tan sols després d'haver refredat a temperatura ambient, i es va concloure que s'havia produït la descomposició de la mostra a causa de les elevades temperatures assolides en l'escalfament.

4.2.2.2. Calorimetria diferencial d'escorbatge (DSC)

En el primer escalfament del compost **17** (Figura 4.10) només es va detectar una transició poc entàlpica i relativament ampla, associable a la clarificació del compost observada mitjançant MOP.

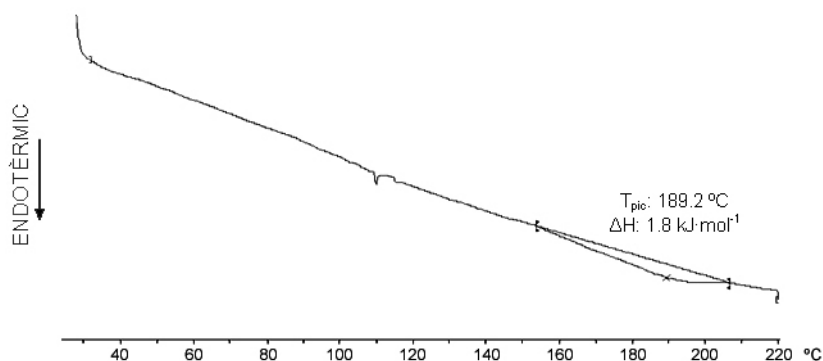


Figura 4.10. Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament de la porfirina **17** (25→220 °C, velocitat 10 °C·min⁻¹).

Els processos de refredament i escalfament posteriors (Figures 4.11 i 4.12) van mostrar un comportament enantiotròpic, observant-se únicament la transició entre el líquid isotròpic i la mesofase a altes temperatures i un procés de vitrificació per sota de la temperatura ambient. Mentre que la temperatura associada a la transició vítria és similar en els dos sentits, la temperatura de formació de la mesofase des del líquid isotròpic és uns 20 °C inferior a la temperatura de la transició inversa, la transició mesofase→líquid isotròpic.

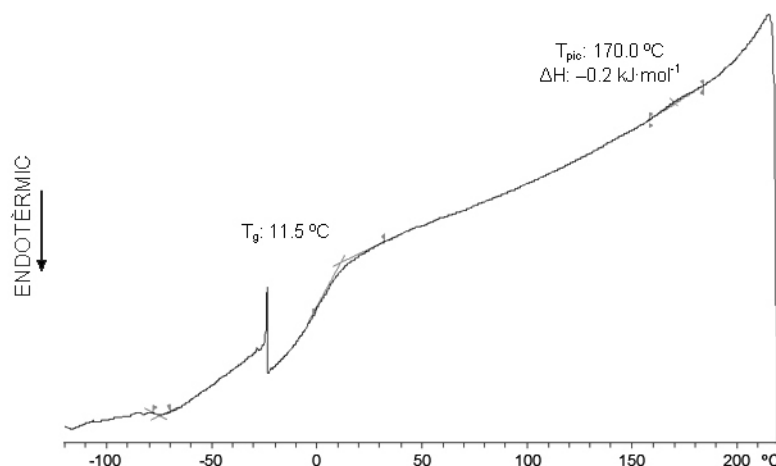


Figura 4.11. Diagrama de DSC corresponent al primer refredament de la porfirina **17** (220→-120 °C, velocitat -10 °C·min⁻¹).

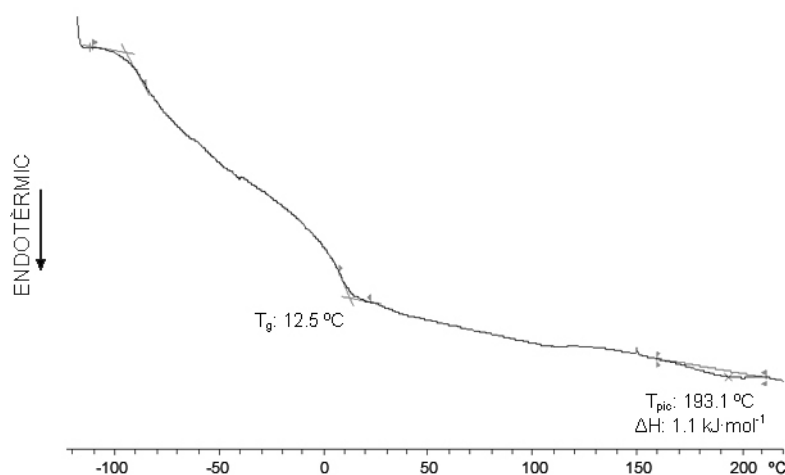


Figura 4.12. Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament de la porfirina **17** (-120→220 °C, velocitat 10 °C·min⁻¹).

En haver-se detectat la descomposició del compost a temperatures superiors a 250 °C, en la caracterització mitjançant DSC la mostra del compost **Zn-17** només va ser escalfada fins una temperatura inferior, 230 °C. En el primer escalfament (Figura 4.13) només es va observar una variació molt petita en la línia de base del diagrama, semblant a la d'una transició vítria, però de difícil assignació. En el refredament i l'escalfament enregistrats a continuació (Figures 4.14 i 4.15), es va observar la transició entre l'estat vitri i la mesofase a una temperatura d'uns 10 °C, semblant a l'observada per a la vitrificació del compost base lliure **17**. Es conclou, per tant, que els dos compostos presenten una única mesofase dins de l'estat líquido-cristal·lí.

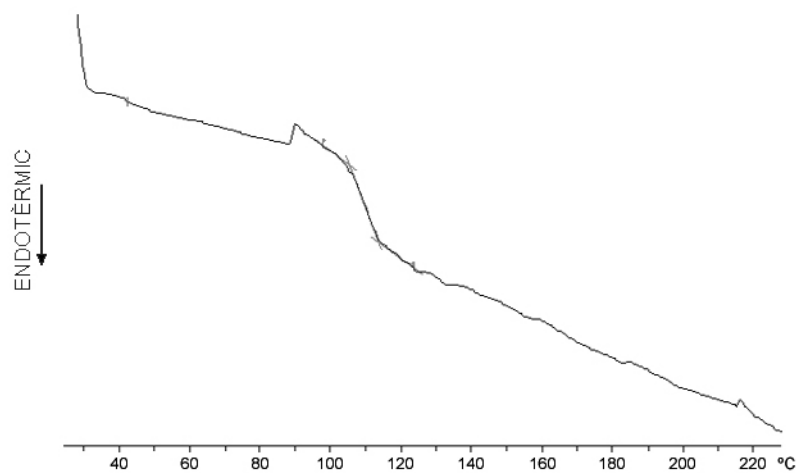


Figura 4.13. Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament de la porfirina **Zn-17** (25→230 °C, velocitat 10 °C·min⁻¹).

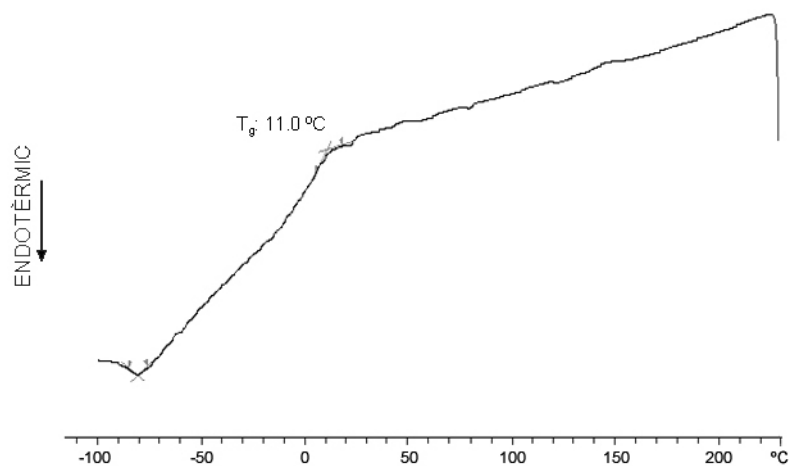


Figura 4.14. Diagrama de DSC corresponent al primer refredament de la porfirina **Zn-17** (230→-100 °C, velocitat -10 °C·min⁻¹).

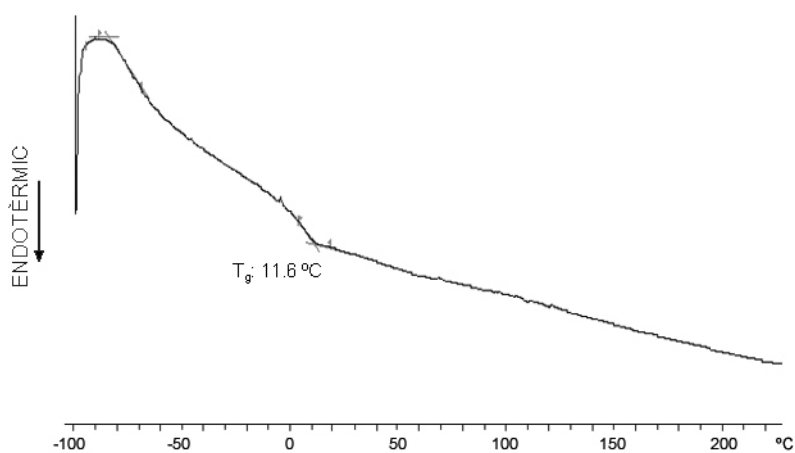


Figura 4.15. Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament de la porfirina **Zn-17** (-100→230 °C, velocitat 10 °C·min⁻¹).

4.2.2.3. Difractometria de raigs X (DRX)

A la Figura 4.16 es mostra el difractograma de raigs X de la mesofase formada pel compost **17**. Els senyals observats van indicar una estructura de la mesofase molt semblant a la de la mesofase Col_{h1}, caracteritzada per al compost anàleg amb cadenes laterals dodecílques (**10**): un senyal ample cap als 10 Å ($2\theta \approx 9^\circ$), corresponent a l'existència de les associacions trimoleculares, i l'absència de senyals d'apilament π - π intermolecular cap a $2\theta \approx 25^\circ$. A més, la millor definició dels senyals va permetre la detecció d'un senyal feble (indicat com a *d2* al difractograma), ample i centrat cap als 7 Å. Senyals d'aquestes característiques han estat detectats en les mesofases formades per compostos ftalocianínics de tipus "sandwich" i han estat atribuïts a l'espaiat entre compostos veïns dins de l'apilament columnar.¹³² L'observació d'aquest senyal en el difractograma del compost **17** pot ser per tant associada a l'existència de dominis formats únicament per associacions bimoleculares consecutives dins dels apilaments columnars de la mesofase.

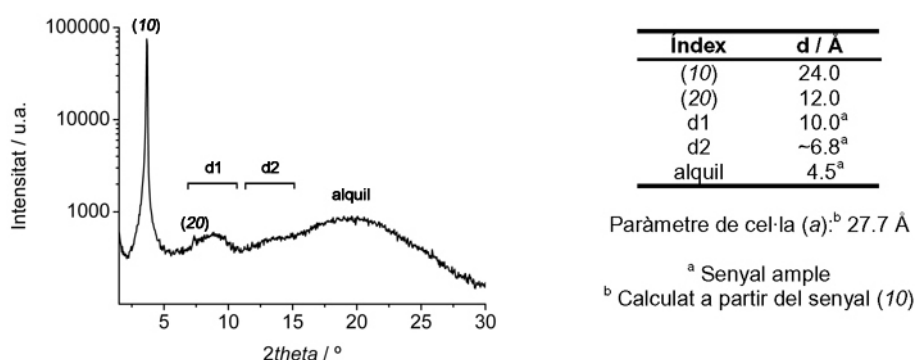


Figura 4.16. Difractograma de raigs X del compost **17** a 25 °C (mesofase Col_{h1}).

La caracterització mitjançant DRX de la mesofase formada pel tetraèster **Zn-17** va mostrar també una estructura de tipus Col_{h1}, essent la primera vegada que aquesta mesofase es detectava en un mesogen metal·lat. En aquest cas, els senyals corresponents a la distància entre associacions trimoleculares i a les cadenes alquílques laterals no van permetre l'observació del senyal corresponent a la distància entre associacions bimoleculares que havia estat observat per al compost base lliure **17**.

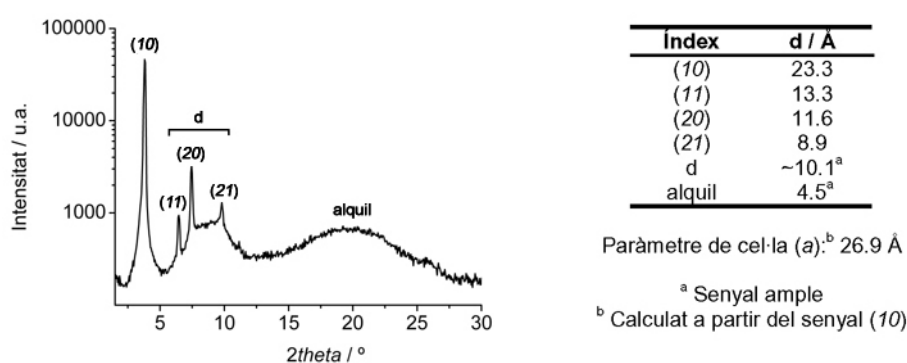


Figura 4.17. Difractograma de raigs X del compost **Zn-17** a 70 °C (mesofase Col_{h1}).

4.2.3. Valoració del comportament mesomòrfic

El primer que cal destacar dels compostos **17** i **Zn-17** és que, tot i la curta llargada de les seves cadenes alquílques, posseeixen propietats líquido-cristal·lines. A més, i d'acord amb la tendència observada per als compostos amb altres llargades de cadena, els marges d'existència de l'estat líquido-cristal·lí en els compostos **17** i **Zn-17** són els més amples

detectats dins de la família de tetraèsters derivats de l'hemina, estenent-se uns 180 °C per al compost base lliure i més de 200 °C per al compost metal·lat amb Zn(II). Respecte del mesogen de referència **10**, amb cadenes laterals dodecílques, els dos mesògens butílics presenten un augment de la temperatura de fusió, i en tractar-se de compostos de cadena alquílca curta, es produeix una vitrificació en refredar la mesofase, i no pas la cristal·lització. La comparació interna entre els dos compostos butílics torna a mostrar que la metal·lació amb Zn(II) no afecta la temperatura de fusió, però sí que augmenta la temperatura de clarificació, situant-la en aquest cas per sobre de la temperatura de descomposició del compost.

L'aspecte més important del mesomorfisme d'aquests mesògens amb cadena lateral curta, però, és l'estructura de la mesofase formada. En els compostos amb cadenes laterals més llargues (octílques, dodecílques, hexadecílques) la mesofase de tipus Col_{h2} és l'estructura que es forma per sota de la isotropització; en canvi, per als dos compostos amb cadenes laterals butílics només s'observa la mesofase de tipus Col_{h1} des del punt de fusió fins el punt de clarificació, sense que en cap moment aparegui la mesofase Col_{h2} , ni tan sols en el cas del compost metal·lat **Zn-17**. A la bibliografia existeixen nombrosos casos^{10a,133} en els que la llargada de les cadenes laterals té influència no només sobre l'existència de mesomorfisme, sinó també sobre l'estructura de les mesofases, bé induint una evolució des de mesofases esmèctiques o nemàtiques columnars a columnars, o bé variant la simetria d'una mesofase columnar des de rectangular a hexagonal. Aquesta influència està relacionada amb la microsegregació de les diferents parts dels mesògens dins de l'estructura de la mesofase i amb la relació entre l'extensió dels sistemes alquílcs laterals i del nucli aromàtic central.^{10a}

La causa del canvi en el comportament mesomòrfic per als compostos **17** i **Zn-17** podria estar relacionada amb l'optimització de l'empaquetament de les molècules dins de les mesofases, en especial en la regió situada entre les cadenes de 3-acrilat i 8-acrilat d'una molècula. A causa de la rigidesa dels èsters, aquesta regió associada al nucli del mesogen discòtic està "buida", i hauria de ser ocupada per tal d'obtenir un òptim empaquetament. Tal i com es representa a la Figura 4.18, en la mesofase Col_{h1} els propionats de 3,5-didodeciloxifenil de les molècules veïnes se situarien en aquesta zona, per tal d'establir les interaccions de tipus CH/ π que ajuden a conformar les associacions oligomoleculars. Però en la mesofase Col_{h2} , en la que les molècules adopten una conformació "plana", l'espai "buit" hauria de ser ocupat d'alguna altra manera, probablement per les cadenes alquílques unides als propis èsters acrílics. En el cas de les cadenes butílics, la seva curta llargada impediria que poguessin omplir l'espai de manera eficient i establir alhora interaccions de van der Waals amb les cadenes alquílques veïnes, fent tot plegat que la mesofase Col_{h2} no quedés prou estabilitzada. L'estructura Col_{h1} , aleshores, apareixeria com l'única mesofase amb una estructura estable, que seria mantinguda fins arribar a la isotropització del compost.

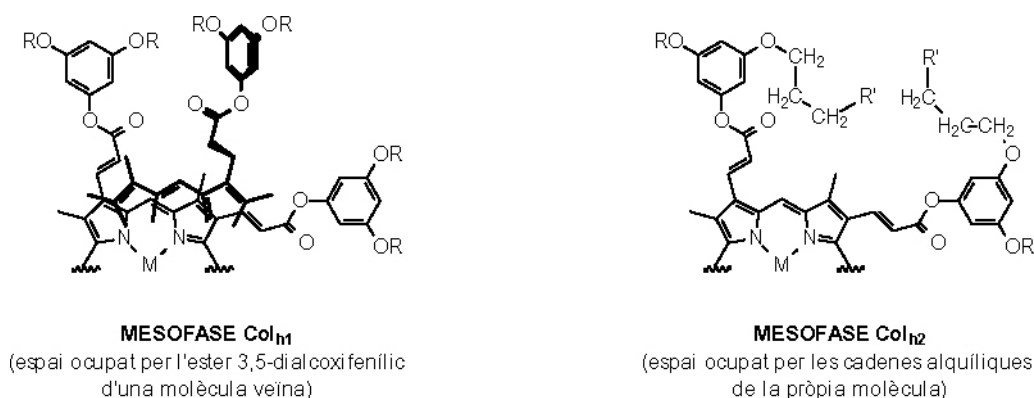


Figura 4.18. Representació esquemàtica de l'ocupació de l'espai entre les cadenes de 3-acrilat i 8-acrilat d'un mesogen, proposada per a les diferents mesofases observades en els tetraèsters derivats de l'hemina.

4.3. MESÒGENS AMB CADENES LATERALS RAMIFICADES I QUIRALS

Una altra possible modificació d'una estructura mesogènica és la substitució de les cadenes alquílques lineals per cadenes alquílques ramificades. Aquest canvi, que sol afectar principalment les temperatures de les transicions associades al mesomorfisme,¹³¹ ha estat emprat amb èxit per modular a voluntat les propietats de mesògens amb un gran potencial d'aplicació en dispositius optoelectrònics.^{27h,134}

Dins del present treball es va decidir explorar l'ús de cadenes laterals 2-octíliques, generant una estructura en la que s'introdueix una ramificació metílica en una cadena lineal heptílica, i en una posició molt propera al que es considera el nucli aromàtic del mesogen. A més, donada l'assequibilitat comercial de l'isòmer (S) del 2-octanol, es va optar per sintetitzar i estudiar el compost estereoisomèricament pur. L'ús d'aquest tipus de mesògens discòtics pot portar a l'obtenció de mesofases de tipus columnar helicoidal,¹³⁵ en les que existeix un major grau d'ordre respecte de les mesofases columnars "clàssiques" gràcies a l'establiment d'una correlació rotacional entre les molècules dins dels apilaments columnars. Per una altra banda, la presència de centres quirals dins de l'estructura química també pot conferir propietats ferroelèctriques a la mesofase,¹³⁶ fent-la atractiva per a la seva aplicació pràctica.

4.3.1. Síntesi dels compostos d'interès

Per tal d'introduir les cadenes laterals en l'estructura d'una manera totalment enantioespecífica, es va modificar el procediment de síntesi de les unitats benzèniques laterals. En concret, per a l'eterificació de les cadenes laterals es va dur a terme la reacció de Mitsunobu entre el 5-metoxiresorcinol (**7**) i el (2S)-2-octanol. La reacció de Mitsunobu¹³⁷ es dona entre un compost amb un hidrogen àcid, el resorcinol, i un compost hidroxílic, l'octanol, en presència de d'un azodicarboxilat (en el present treball azodicarboxilat d'isopropil, DIPAD) i trifenilfosfina. Tal i com es mostra en el mecanisme de la Figura 4.19, després de l'addició de la trifenilfosfina sobre el producte hidroxílic (etapa 3) es genera un bon grup sortint, que és fàcilment desplaçat mitjançant un procés de substitució nucleòfila amb mecanisme S_N2, produint-se la inversió de la configuració del centre quiral (etapa 4).

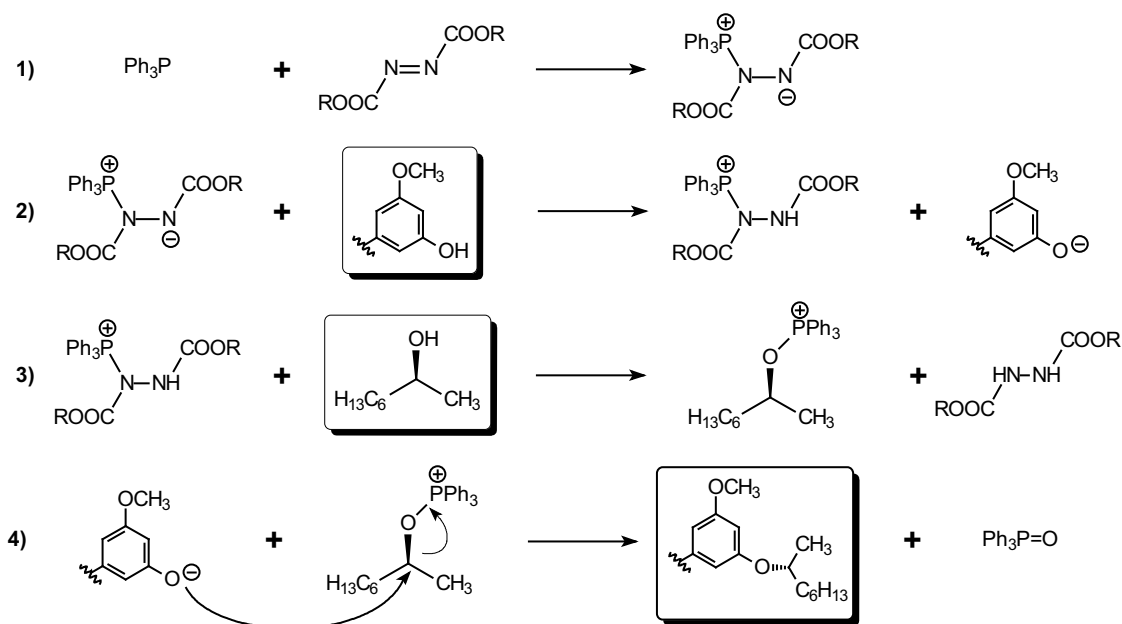


Figura 4.19. Mecanisme de la reacció de Mitsunobu entre el 5-metoxiresorcinol i el (2S)-2-octanol.

La resta de la ruta sintètica, tal i com es mostra a la Figura 4.20, va ser idèntica a la que s'havia seguit en la síntesi de la resta dels tetraèsters 3,5-dialcoxifenílics: trencament de l'aril metil èter, esterificació en tres etapes i metal·lació. D'aquesta manera es van obtenir els compostos base lliure **20** i metal·lat **Zn-20**.

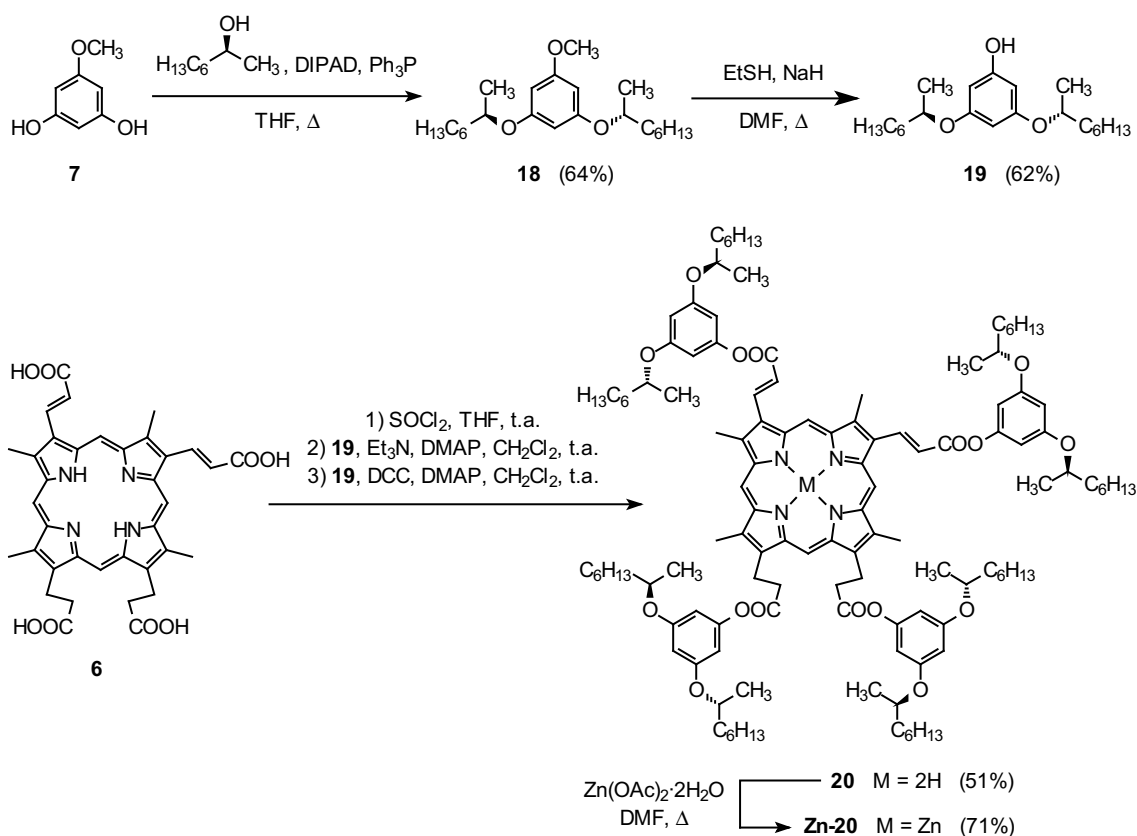


Figura 4.20. Síntesi dels mesògens amb cadenes laterals quirals **20** i **Zn-20**.

4.3.2. Espectroscòpia de ^1H RMN: modes preferents d'interacció CH/ π

Durant la caracterització mitjançant espectroscòpia de ^1H RMN dels compostos **20** i **Zn-20** es va observar un fenomen que no havia estat observat prèviament per als compostos de cadena alquíllica lineal: els protons $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{13}$ dels èsters acrílics i els diferents senyals corresponents als anells 3,5-dialcoxifenílics dels èsters propiònics presentaven dos jocs de senyals clarament diferenciats (Figura 4.21). Aquesta divisió és probablement deguda al fet que el caràcter asimètric dels aril alquil èters induïx una preferència dins dels modes d'interacció intermolecular CH/ π dels èsters propiònics.

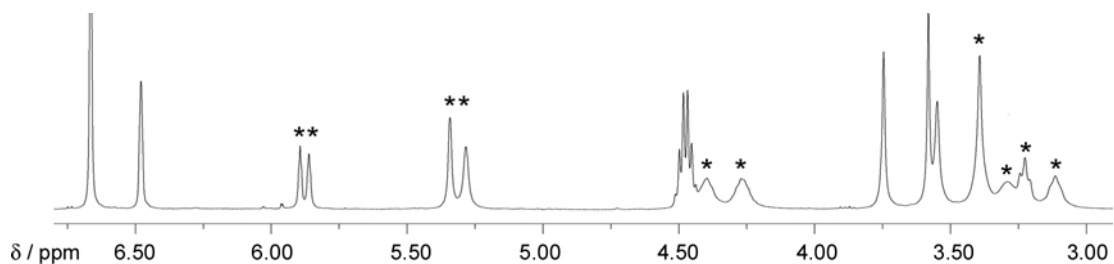


Figura 4.21. Regió de l'espectre de ^1H RMN del compost **Zn-20** (CDCl_3 , 400 MHz), on s'indica amb un asterisc (*) el desdoblament dels senyals corresponents als anells 3,5-dialcoxifenílics. Un dels senyals corresponents als protons $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{13}$ propiònics queda superposat amb el senyal del grup β -metil a $\delta = 3.39$ ppm.

4.3.3. Caracterització del comportament mesomòrfic

4.3.3.1. Microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP)

La porfirina base lliure **20**, a temperatura ambient, va mostrar les característiques pròpies d'una mesofase. En escalfar a una velocitat de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, no es va observar cap transició fins la pèrdua de la birefringència deguda a la isotropització del compost, entre els 99 i els $116\text{ }^{\circ}\text{C}$. En refredar posteriorment, es va obtenir una textura indicativa de la formació d'una mesofase columnar (Figura 4.22, esquerra). El reescalfament de la mostra des de temperatura ambient no va oferir cap diferència destacable respecte de l'escalfament inicial.

El compost **Zn-20** també va mostrar mesomorfisme a temperatura ambient, i en el procés d'escalfament a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ no es va detectar cap transició abans de la clarificació del compost entre 165 i $184\text{ }^{\circ}\text{C}$. La textura observada en refredar per sota dels $176\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.22, dreta) va mantenir-se durant tot el refredament, fins arribar a temperatura ambient. En el segon escalfament, tampoc va mostrar cap variació fins que es va produir la transició mesofase→líquid isotròpic.

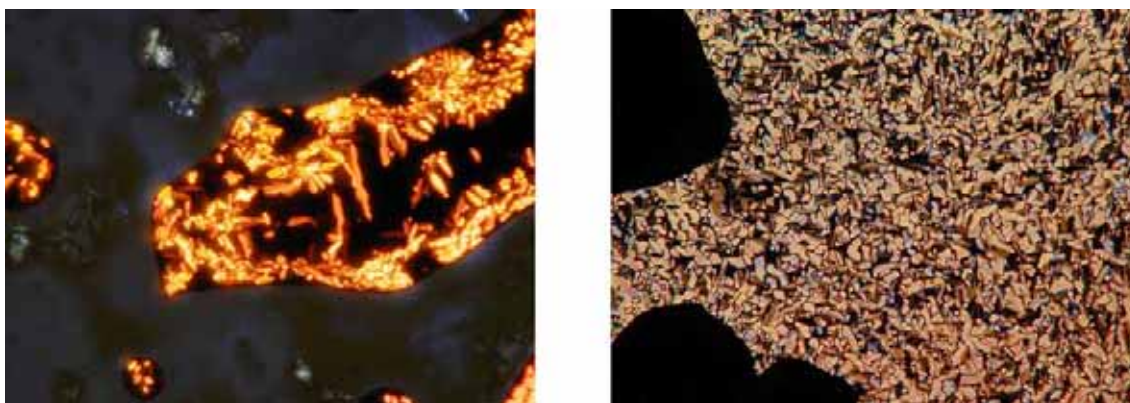


Figura 4.22. Textures de les mesofases dels compostos **20** (esquerra, a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) i **Zn-20** (dreta, a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$).

4.3.3.2. Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)

La caracterització tèrmica del compost **20** (Figures 4.23, 4.24 i 4.25) va mostrar un comportament enantiotròpic, observant-se només les transicions corresponents a la clarificació de la mesofase, a una temperatura similar a l'observada mitjançant MOP, i a la vitrificació de la mesofase a una temperatura lleugerament inferior a l'ambient. No es van detectar transicions intermèdies com les detectades per al compost base lliure amb cadenes dodecílriques **10**.

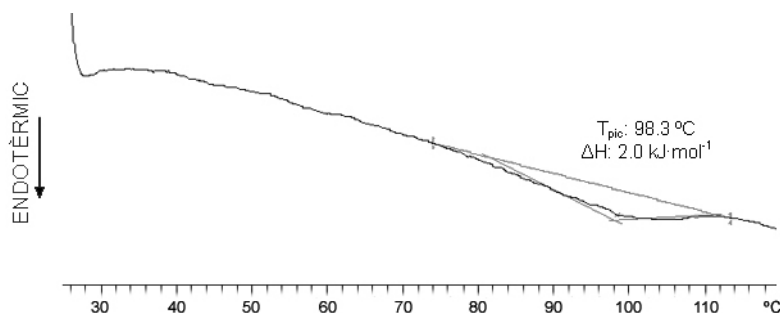


Figura 4.23. Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament de la porfirina **20** ($25\rightarrow 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocitat $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

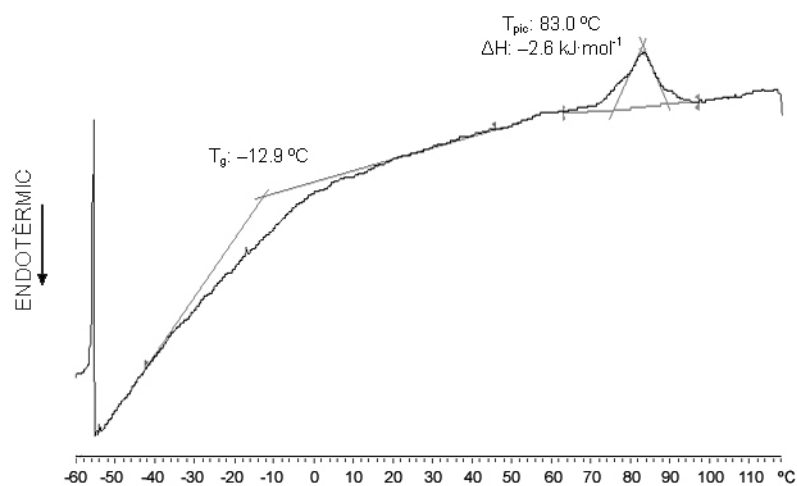


Figura 4.24. Diagrama de DSC corresponent al primer refredament de la porfirina **20** (120→-60 °C, velocitat -5 °C·min⁻¹).

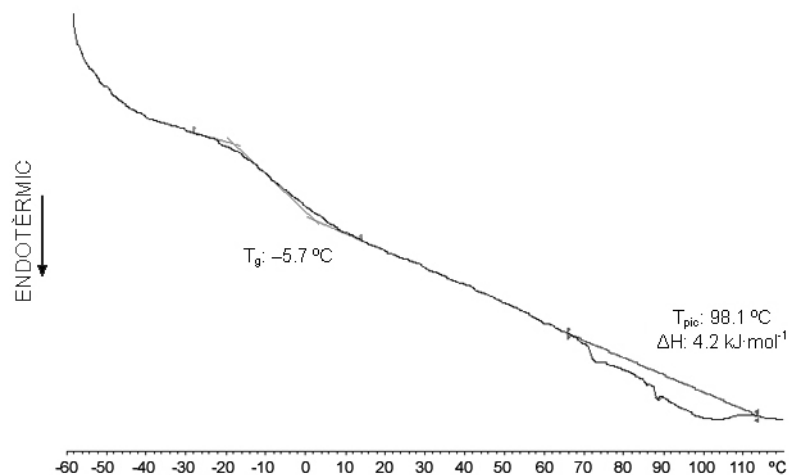


Figura 4.25. Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament de la porfirina **20** (-60→120 °C, velocitat 5 °C·min⁻¹).

El compost **Zn-20** va mostrar les mateixes transicions que l'anàleg base lliure, això és, estat vitri→mesofase i mesofase→líquid isotròpic. Respecte del compost base lliure **20**, les temperatures associades a la primera van resultar semblants, mentre que la isotropització es va produir a temperatures més elevades (Figures 4.26, 4.27 i 4.28)

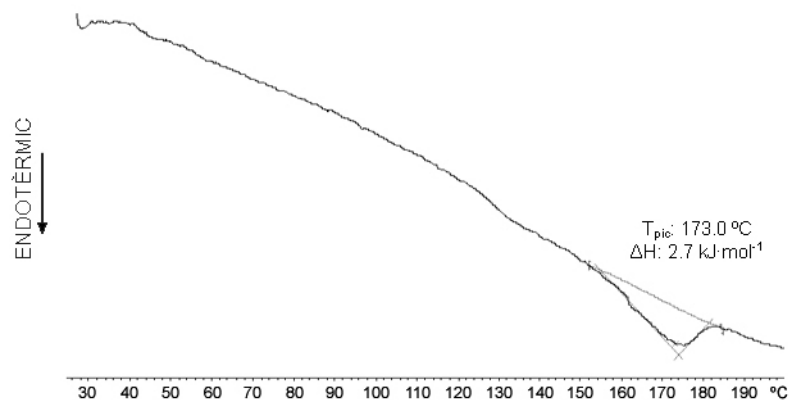


Figura 4.26. Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament de la porfirina **Zn-20** (25→200 °C, velocitat 5 °C·min⁻¹).

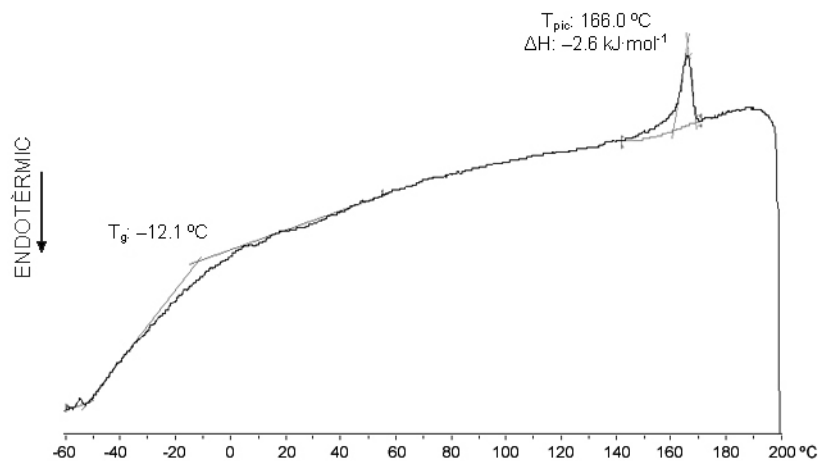


Figura 4.27. Diagrama de DSC corresponent al primer refredament de la porfirina **Zn-20** (200→-60 °C, velocitat -5 °C·min⁻¹).

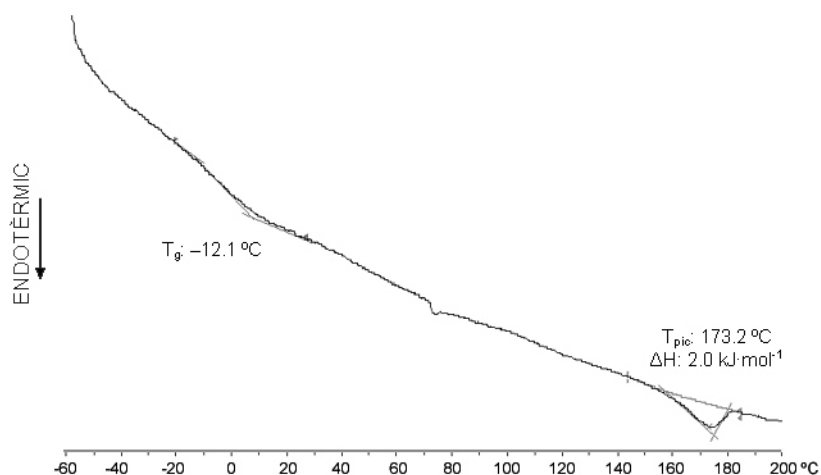


Figura 4.28. Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament de la porfirina **Zn-20** (-60→200 °C, velocitat 5 °C·min⁻¹).

4.3.3.3. Difractometria de raigs X (DRX)

Donats els resultats obtinguts en la caracterització mitjançant DSC, amb cap transició intermèdia entre la fusió i la clarificació, s'esperava l'existència d'una única mesofase per als compostos **20** i **Zn-20**. En els estudis realitzats per als dos compostos (Figura 4.29) es van obtenir difractogrames associables a una mesofase de tipus Col_{h2}: pics assignables a una ordenació de tipus columnar hexagonal, un senyal a angles alts corresponent a una distància repetitiva d'apilament π - π intermolecular, i un feble halo cap a $2\theta = 9^\circ$, remissent de les associacions trimoleculars típiques de la mesofase Col_{h1}. Cal destacar també que el difractograma del compost **20** no va presentar cap variació en deixar temperar la mostra a temperatura ambient durant 48 hores, a diferència del comportament observat per al compost amb cadenes laterals dodecílques **10** (veure el Capítol 2, apartat 2.2.3). La mesofase de tipus Col_{h2}, per tant, va resultar estable a temperatura ambient.

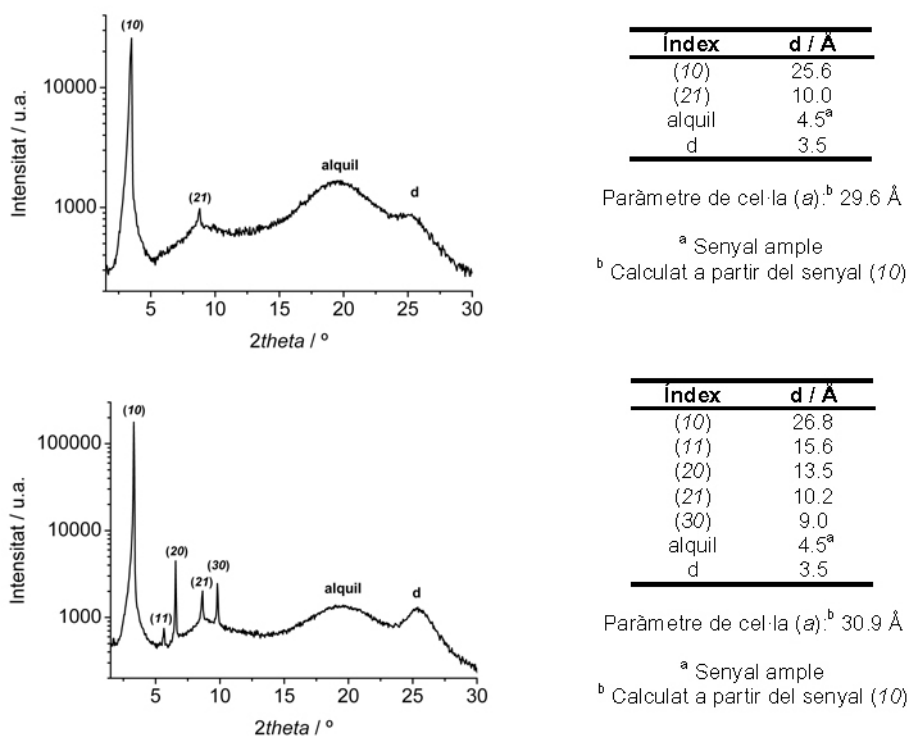


Figura 4.29. Difractogrames de raigs X, a 25 °C refredant des de l'isotròpic (mesofase Col_{h2}), dels compostos porfirínics **20** (dalt) i **Zn-20** (baix).

4.3.4. Valoració del comportament mesomòrfic

Els resultats obtinguts en la caracterització del mesomorfisme dels compostos **20** i **Zn-20** han de ser examinats des de dos punts de vista, el de la introducció de ramificacions en les cadenes alquílques laterals i el de la influència de l'ús de cadenes laterals enantiopures.

Per una banda, la ramificació de la cadena exerceix una clara influència sobre l'estabilitat de la mesofase. A la Taula 4.1 es mostren les temperatures de fusió i de clarificació dels dos compostos quirals i les dels dos anàlegs amb cadenes octíliques lineals:⁷³

Taula 4.1. Temperatures de fusió i clarificació dels compostos amb cadenes octíliques.

Cadena alquílca	Metal·lació	T _{fusió} / °C ^a	T _{clarificació} / °C ^a
(2 <i>R</i>)-2-octil	M = 2H (20)	-6	98
	M = Zn (Zn-20)	-12	173
<i>n</i> -octil	M = 2H	-10	168
	M = Zn	-5	244

^a Extrems dels corresponents segons escalfaments de la caracterització mitjançant DSC.

La comparació interna de les dades dels dos compostos ramificats indica que, igual que en la resta de tetraèsters mesomòrfics derivats de l'hemina, la metal·lació no exerceix cap efecte sobre el procés de fusió, però estabilitza la mesofase mitjançant l'augment de la temperatura de clarificació. En canvi, en la comparació amb els corresponents mesògens de cadena lineal s'aprecia que els compostos ramificats tenen, en els dos casos, una temperatura de clarificació uns 70 °C inferior respecte les del compost anàleg de cadena lineal. Com el punt

de ramificació es troba molt proper al nucli aromàtic del mesogen, l'efecte observat està d'acord amb el model de comportament mesomòrfic proposat per Collard i Lillya,¹³¹ segons el qual la clarificació de la mesofase es produeix per la desaparició de les interaccions entre els nuclis aromàtics dels mesògens. En introduir una ramificació propera a aquests, la interferència estèrica dificulta la interacció eficient entre els nuclis i per tant redueix el nivell tèrmic necessari per al trencament de l'estructura ordenada.

Per una altra banda, tots dos compostos **20** i **Zn-20** mostren només l'estructura Col_{h2}, amb un paràmetre de cel·la hexagonal (*a*) al voltant dels 30 Å, lleugerament inferior al de la mesofase Col_{h2} dels compostos amb cadenes *n*-octíliques (uns 33 Å, veure el capítol de Precedents, Figura P.3) i que seria més aviat coherent amb el paràmetre esperat per a un anàleg *n*-heptílic. El comportament mesomòrfic observat podria ser considerat com a normal per al compost **Zn-20**, ja que tots els altres mesògens metal·lats de la família, a excepció del compost amb cadenes butíliques, posseeixen un comportament similar. Però el compost base lliure **20** és el primer tetraèster porfirínic derivat de l'hemina en el que la formació de la mesofase Col_{h1} queda suprimida, i únicament s'observa la mesofase Col_{h2}. El canvi en l'estructura de la cadena alquílica, de lineal a ramificada, influenciaria l'establiment de les interaccions CH/π intermoleculares (veure l'apartat 4.3.2) i desestabilitzaria la formació de les associacions moleculars típiques de la mesofase Col_{h1}.

Finalment, cal destacar que no sembla existir cap ordenació de tipus helicoidal de les molècules dins dels apilaments columnars de la mesofase, ja que no es va observar cap textura característica durant l'observació dels compostos mitjançant MOP,^{135a} ni es van apreciar senyals atribuïbles a aquest tipus d'ordre en els difractogrames de raigs X.^{135c,138} Però de tota manera, per poder confirmar o descartar totalment l'existència d'aquest tipus d'estructura, caldria dur a terme estudis complementaris mitjançant la tècnica del difracció circular.¹³⁹

4.4. MESCLES AMB COMPOSTOS ORGÀNICS ACCEPTORS D'ELECTRONS

Tot i que l'obtenció de propietats líquido-cristal·lines s'assaja habitualment a partir de substàncies químicament pures, el mesomorfisme no és una propietat exclusiva d'aquestes, sinó que també es pot obtenir de mescles de compostos, fins i tot a partir de components que no el presenten en forma de substàncies pures.¹⁴⁰ De fet, una tècnica emprada per a la identificació de mesofases consisteix en observar la miscibilitat del compost d'interès amb un altre compost que presenti el tipus de mesofase que es presumeix per al primer.^{14b}

L'aplicació més important del mesomorfisme de les mescles es dona a través del que es coneix com a dopatge amb compostos orgànics acceptors d'electrons, això és, la mescla d'aquest tipus de substàncies amb compostos mesogènics, ja siguin calamítics,¹⁴¹ discòtics¹⁴² o polímers.¹⁴³ El compost acceptor i el nucli aromàtic del mesogen, que sol posseir una elevada densitat electrònica, formen complexos de transferència de càrrega (complexos en els que, en l'estat excitat, es produeix una transferència parcial de càrrega entre els compostos),¹⁴⁴ generant així espècies "modificades" del mesogen que varien també les propietats mesomòrfiques. D'aquesta manera es poden alterar tant l'estabilitat com l'estructura de les mesofases i, en el cas extrem, també es pot induir mesomorfisme en mesògens que no el presenten per ells mateixos.¹⁴⁵ Una extensió d'aquesta metodologia ha consistit en la síntesi de compostos en els que el mesogen i l'acceptor es troben units a través d'un espaiador covalent, permetent o bé la formació de complexos de transferència de càrrega intramoleculares, o bé l'establiment de mesofases amb una estructura molt definida.¹⁴⁶

Per tal d'interferir mínimament en l'anisometria molecular requerida per a l'obtenció de mesofases, els compostos acceptors més habituals són compostos orgànics basats en un anell aromàtic que posseeix multitud de substituents acceptors d'electrons com poden ser els grups nitro (-NO₂) o ciano (-CN). A la Figura 4.30 es mostren diferents estructures dels compostos que han estat assajats; d'entre ells, les polinitrofluorenones, i en especial la 2,4,7-trinitro-9-fluorenona (TNF), han estat els agents dopants que han ofert els millors resultats. Per això, dins del treball experimental de la present Tesi, es va decidir estudiar la modificació del mesomorfisme del tetraèster dodecíllic **10**, mitjançant l'addició de l'acceptor orgànic TNF des de petites quantitats (relació **10**:TNF 10:1 molar) fins quantitats importants (relació **10**:TNF 1:2 molar).

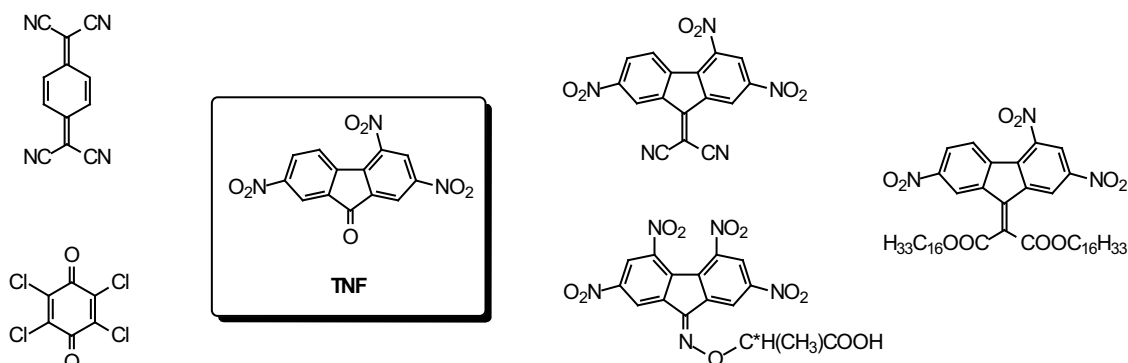


Figura 4.30. Estructures de diferents compostos orgànics acceptors d'electrons emprats per al dopatge de compostos mesomèrics.

4.4.1. Caracterització del comportament mesomòrfic

4.4.1.1. Microscòpia òptica amb llum polaritzada (MOP)

Totes les mescles estudiades van mostrar líquido-cristal·linitat en ser observades a temperatura ambient, i en escalfar a una velocitat de 10 °C·min⁻¹ no es va detectar cap transició abans de la clarificació de la mesofase, ni tan sols en el cas de la barreja equimolar que sí que presenta una transició entre mesofases (veure l'apartat 4.4.1.2). En refredar, les textures observades van ser associades a estructures columnars (Figura 4.31). Cal destacar que la mescla més rica en TNF (relació **10**:TNF 1:2 molar) va mostrar una clarificació molt baixa, al voltant dels 40 °C.



Figura 4.31. Textura de la mesofase observada per a la mescla **10**:TNF (relació 1:1 molar) a 80 °C, refredant des del líquid isotròpic.

4.4.1.2. Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)

A la Taula 4.2 es recullen les dades obtingudes en la caracterització mitjançant DSC de les diferents mescles **10**:TNF. Les corbes de les que s'extreuen aquests valors estan recollides a l'Apèndix B de la present Tesi. A efectes comparatius, també s'inclouen a la taula les dades per al mesogen **10** sense dopar.

Taula 4.2. Dades calorimètriques detectades per a les mescles **10**:TNF.

Composició de la mescla	Transició ^{a,b}	Primer escalfament ^c		Primer refredament ^c		Segon escalfament ^c	
		T / °C	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T / °C	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T / °C	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
10 ($X_{\text{TNF}} = 0$)	g→Col _{h1}	- ^d	- ^d	-35	-4.9 ^e	-30	6.9 ^e
	Col _{h1} →Col _{h2}	66	22.7	38	-1.2	54	2.0
	Col _{h2} →l	144	3.2	137	-3.9	143	3.7
10 :TNF 10:1 ($X_{\text{TNF}} = 0.09$)	g→M ₁	- ^d	- ^d	-32	-16.3 ^e	-32	11.3 ^e
	M ₁ →M ₂	58	11.8	-	-	-	-
	M ₂ →l	148	4.0	140	-3.1	147	4.3
10 :TNF 3:1 ($X_{\text{TNF}} = 0.25$)	g→M ₁	- ^d	- ^d	-35	-10.7 ^e	-30	13.8 ^e
	M ₁ →M ₂	55	2.7	-	-	-	-
	M ₂ →l	164	4.9	157	-4.2	164	5.4
10 :TNF 2:1 ($X_{\text{TNF}} = 0.33$)	g→M	- ^d	- ^d	-38	-12.5 ^e	-30	15.3 ^e
	M→l	164	4.4	157	-3.1	163	4.6
10 :TNF 1:1 ($X_{\text{TNF}} = 0.50$)	g→M ₁	- ^d	- ^d	-40	-	-36	-
	M ₁ →M ₂	- ^f	- ^f	41	-4.2	45	7.2
	M ₂ →l	- ^g	- ^g	106	-0.8	- ^g	- ^g
10 :TNF 1:2 ($X_{\text{TNF}} = 0.67$)	?→M	-	-	21 ^h	-4.1 ^h	20 ^h	5.7 ^h
	M→l	39	5.1	-	-	37 ^h	3.2 ^h

^a Transicions especificades en sentit d'escalfament.

^b Notació: g, estat vitri; Col_h, mesofase columnar hexagonal, M, mesofase; l, líquid isotròpic; ?, fase de naturalesa desconeguda.

^c A una velocitat de $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, si no s'indica el contrari. Entalpies relatives als mols del mesogen **10**.

^d Inici de l'escalfament a 25 °C.

^e Entalpia deguda a la cristal·lització parcial de les cadenes alquíliques laterals del mesogen **10**.

^f Transició incompleta, en estar situada al voltant de la temperatura inicial de l'escalfament.

^g No detectada mitjançant DSC, però observada mitjançant MOP.

^h A una velocitat de $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

De les dades obtingudes es desprèn que el dopatge amb TNF no afecta el punt de fusió de la mesofase vitrificada, almenys fins que s'assoleixen concentracions elevades (1:2). Però en canvi, la mescla de la molècula acceptora amb el mesogen **10** té una gran influència sobre el punt de clarificació. A concentracions baixes, la inclusió de la TNF estabilitza la mesofase, augmentant la seva estabilitat fins 20 °C per a les mescles 3:1 i 2:1; a partir d'aquest punt, es produeix un descens ràpid del punt d'isotropització, fins una temperatura lleugerament superior a l'ambient per a la mescla amb relació molar 1:2.

En els primers escalfaments de les mescles amb baixes relacions **10**:TNF, de 10:1 a 3:1 molar, es van observar transicions endotèrmiques al voltant dels 60 °C, que ja no van ser detectades en augmentar el contingut en TNF fins una relació 2:1. A més, les entalpies associades a les transicions van mostrar una tendència decreixent en augmentar la quantitat de l'agent dopant en la mescla: 11.8 kJ·mol⁻¹ per a la mescla 10:1 i 2.7 kJ·mol⁻¹ per a la mescla 3:1. La naturalesa d'aquesta transició podria estar relacionada amb la de la transició Col_{h1}→Col_{h2} del tetraèster **10** pur, en la que es destrueixen les associacions trimoleculares unides per interaccions CH/π. En les mescles del mesogen i l'acceptor, la TNF quedaria intercalada dins de l'apilament columnar i separaria les molècules porfiríniques, dificultant l'establiment de les interaccions CH/π intermoleculares. Així, en augmentar la concentració de l'agent dopant, la formació de les associacions oligomoleculares característiques de la mesofase Col_{h1} seria cada vegada menor, fent que l'entalpia associada a la transició s'anés reduint. En arribar a una relació **10**:TNF crítica, entre 3:1 i 2:1, la formació de les interaccions CH/π interporfiríniques quedaria suprimida, i s'observaria només un sol tipus de mesofase, de tipus Col_{h2}, en la que la interacció entre les unitats aromàtiques dels mesògens seria únicament d'apilament π-π.

La mescla **10**:TNF equimolar va mostrar un comportament diferent al de les mescles amb un menor contingut de l'acceptor. En el primer escalfament no es va detectar de manera inequívoca la clarificació de la mesofase, observada entre 130-140 °C en la caracterització mitjançant MOP. Però en refredar, a més del senyal feble corresponent a la formació de la mesofase des del líquid isotròpic i abans de la vitrificació de la mescla al voltant dels -30 °C, es va apreciar una transició just per sobre de la temperatura ambient. Aquesta transició intermèdia, que també es pot intuir *a posteriori* en el primer escalfament (veure l'Apèndix B, Figura B.10), va tornar a aparèixer en el segon escalfament, revelant l'existència de dues mesofases amb un comportament enantiotròpic.

En incrementar encara més el contingut en TNF de la mescla, fins una relació **10**:TNF 1:2, el primer escalfament, des de temperatura ambient i a 10 °C·min⁻¹, va mostrar només la clarificació de la mesofase. En el refredament des de l'isotròpic a una velocitat més lenta (-5 °C·min⁻¹) es va apreciar un senyal ample i poc intens, mentre que en escalfar des de baixa temperatura a la mateixa velocitat van aparèixer dos senyals, diferenciables però amples i poc definits. El senyal a temperatures altes va ser associat novament a la clarificació de la mesofase, com en el primer escalfament; l'altre senyal, mentrestant, va ser considerat com la transició entre la mesofase i una fase desconeguda, que per analogia amb les altres mescles estudiades podria tractar-se d'una transició estat vitri→mesofase.

4.4.1.3. Diffractometria de raigs X (DRX)

La caracterització mitjançant DRX només va ser duta a terme per a les tres mescles amb el contingut més elevat de TNF, això és, les mescles **10**:TNF amb relacions molars 2:1, 1:1 i 1:2.

El difractograma de la mesofase única observada per a la mescla 2:1 va resultar molt similar a la de la mesofase Col_{h2} formada pel mesogen **10** pur (Figura 4.32), fins i tot amb un paràmetre de cel·la molt semblant (35.2 Å de la mescla enfront dels 36.2 Å del compost pur). L'única diferència destacable és la reducció en l'espaiat associat a la correlació intracolumnar, que passa des dels 3.6 Å del compost pur, no dopat, als 3.35 Å de la mescla. Aquest valor sol ser habitual en les mescles de mesògens amb TNF, i s'atribueix a l'òptima interacció entre l'acceptor i el mesogen.^{146c}

En la mescla 1:1, la mesofase formada a altes temperatures (Figura 4.33) també va resultar ser del tipus Col_{h2}, com la de la mescla 2:1.

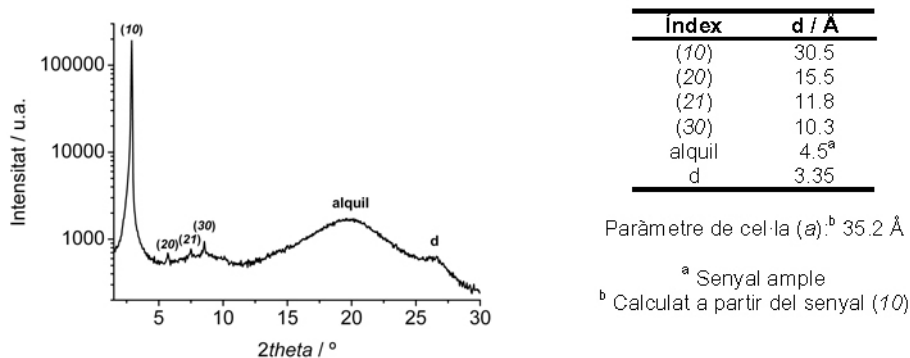


Figura 4.32. Difractograma de raigs X de la mescla **10:TNF** amb relació molar 2:1, a 25 °C refredant des del líquid isotròpic (mesofase Col_{h2}).

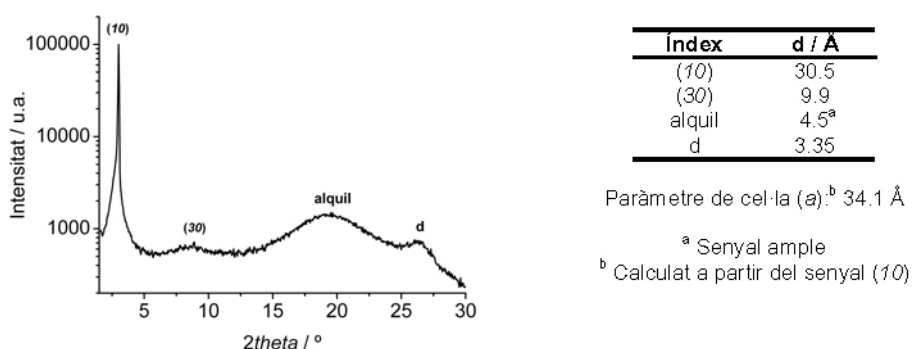


Figura 4.33. Difractograma de raigs X de la mescla **10:TNF** amb relació molar 1:1, a 80 °C refredant des del líquid isotròpic (mesofase Col_{h2}).

La mesofase formada a baixes temperatures per la mescla 1:1 va mostrar un difractograma de més difícil assignació (Figura 4.34). L'observació d'un pic intens i dos senyals més febles a angles baixos era, en un principi, indicativa d'una ordenació de tipus columnar hexagonal. Però tal i com es mostra a l'ampliació, el pic a angles més baixos, amb l'assignació (10), era relativament ample i presentava una gran asimetria; a més, l'espaiat corresponent al pic de la reflexió, 32.7 Å ($2\theta = 2.70^\circ$), no complia les relacions $1/\sqrt{3}$ i $1/\sqrt{4}$ amb els espaiats de 20.3 Å i 17.7 Å dels pics dels senyals menors. Si es calcula l'espaiat (10) a partir de cada una de les reflexions menors (11) i (20), s'obtenen uns valors de 35.2 Å i 35.4 Å. Per aquesta raó el paràmetre de cel·la (a) mostrat es va calcular prenent com a base un valor de 35.3 Å (relacionable amb un valor de 2θ de 2.50°) per a la reflexió (10). Tant l'amplada com l'asimetria d'aquest senyal podrien ser associades a una forta fluctuació tèrmica dels apilaments columnars en la mesofase.^{94c} Però en la recent caracterització d'una sèrie de derivats mesomòrfics del ciclotrifosfazè, l'aparició d'un senyal semblant ha estat associada a l'existència d'una mesofase columnar rectangular amb simetria quasi pseudo-hexagonal.¹⁴⁷ Tal i com s'ha discutit durant la descripció de la caracterització del mesogen **10** pur (veure el Capítol 2, apartat 2.2.3.1), la formació d'aquest tipus de mesofase es podria veure afavorida per l'estructura no simètrica del compost porfirínic. En tot cas, i en no poder establir inequívocament l'ordenació dels apilaments columnars en la mesofase, es decideix denominar aquesta mesofase columnar com a Col_x.

Un altre dels trets característics del difractograma de la mesofase Col_x és l'aparició del senyal corresponent a l'espaiat de 3.37 Å, que pot ser associat a la correlació intracolumnar dels complexos **10-TNF**. El paràmetre de cel·la hexagonal estimat (a) és alhora major que el determinat per a la mesofase Col_{h2} de la mescla.

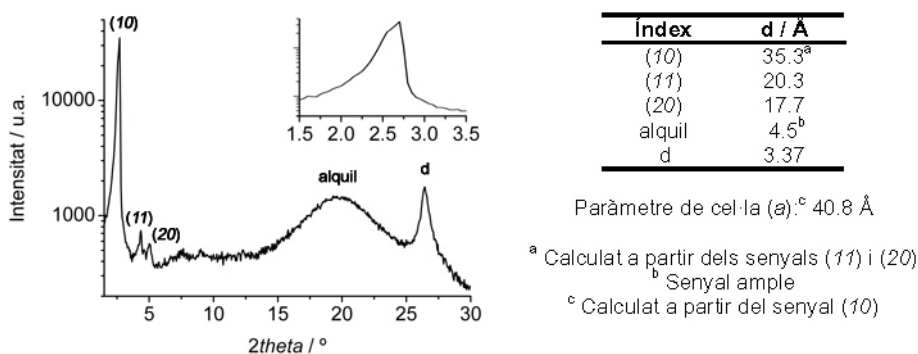


Figura 4.34. Difractograma de raigs X de la mescla **10:TNF** amb relació molar 1:1, a 15 °C (mesofase Col_x) refredant des del líquid isotròpic. Les indexacions es corresponen amb l'assignació d'una mesofase columnar hexagonal. Inserir, es mostra ampliació del senyal amb la indexació (10).

El comportament observat per a la mescla **10:TNF** 1:1 resulta, aleshores, similar al del mesogen **10** pur, per al que també es detecten dues mesofases, una a alta temperatura (Col_{h2}) i una a baixa temperatura (Col_{h1}). Tant per a la mescla com per al mesogen pur, en passar de la mesofase a alta temperatura (Col_{h2}) a la mesofase a baixa temperatura (Col_x en la mescla, Col_{h1} en el mesogen pur) es produeix un reordenament de l'estructura mesomòrfica, consistent en un canvi en l'ordre intracolumnar acompanyat d'una certa separació entre apilaments columnars veïns. Però a diferència del que ocorre en el cas del mesogen **10**, en la mescla 1:1 la cinètica de formació de la mesofase a baixa temperatura és ràpida.

El difractograma obtingut per a la mesofase de la mescla **10:TNF** amb relació molar 1:2 (Figura 4.35), tot i resultar de baixa qualitat, va resultar molt semblant al de la mesofase Col_x de la mescla 1:1, amb senyals a angles baixos que no coincideixen amb els esperables per a una ordenació columnar hexagonal, i amb el senyal de la correlació intracolumnar a 3.36 Å. Però a més també es va produir l'aparició del senyal indicat com a *d1*, similar a l'observat en la caracterització del mesogen amb cadenes butíliques **17**, i que ha estat associat a la formació d'associacions trimoleculares.

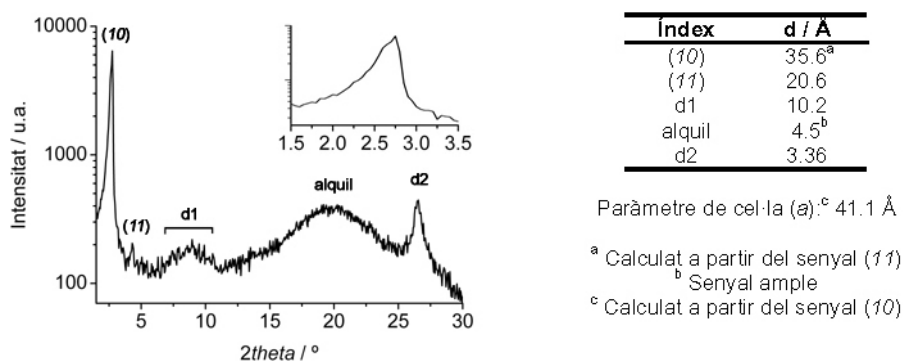


Figura 4.35. Difractograma de raigs X de la mescla **10:TNF** (mesofase Col_x) amb relació molar 1:2, a 27 °C. Les indexacions es corresponen amb l'assignació d'una mesofase columnar hexagonal. Inserir, es mostra l'ampliació del senyal amb la indexació (10).

La presència d'aquest senyal resulta sorprenent, ja que l'addició de TNF (veure l'apartat 4.4.2.2 i la Figura 4.32, corresponent al difractograma obtingut per a la mescla 2:1) semblava haver reduït la formació dels homoassociats oligomoleculares del mesogen **10** fins suprimir-la totalment. Hipotèticament, la reaparició d'aquest tipus de senyals a relacions **10:TNF** en les que el segon compost és el component majoritari podria ser deguda a la formació de noves

associacions **10**-TNF, diferents del complex 1:1 format per la interacció entre l'acceptor i l'anell porfirínic del tetraèster. En trobar-se la TNF en excés respecte del mesogen, i tal i com s'esquematitza a la Figura 4.36, podria establir-se una primera interacció TNF-mesogen, i a continuació una segona interacció amb una altra molècula de TNF, generant així una estructura trimolecular **10**-(TNF)₂.

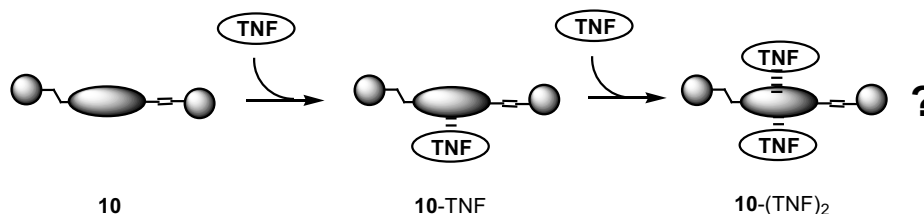


Figura 4.36. Estructura de les hipotètiques associacions **10**-(TNF)₂ formades en la mesofase de la mescla 1:2.

4.4.2. Valoració del comportament mesomòrfic derivat del dopatge del mesogen porfirínic **10** amb TNF

La recopilació de les dades obtingudes en la caracterització del mesomorfisme de les mescles del tetraèster porfirínic **10** i l'acceptor TNF permeten construir el diagrama de fases que es presenta a la Figura 4.37:

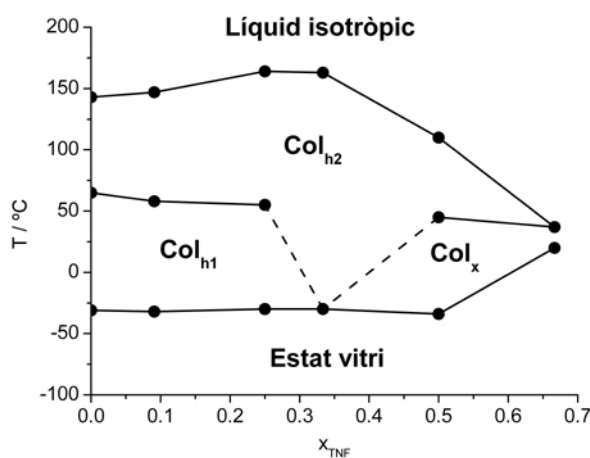


Figura 4.37. Diagrama de fases a pressió atmosfèrica per a les mescles del tetraèster porfirínic **10** i el compost acceptor de càrrega TNF.

De la caracterització mitjançant DSC es desprèn que el comportament de les mescles **10**:TNF 10:1 ($x_{\text{TNF}} = 0.09$) i 3:1 ($x_{\text{TNF}} = 0.25$), amb un baix contingut en TNF, és molt similar al del mesogen **10** sense dopar, produint-se la formació de la mesofase Col_{h1} des de la mesofase de tipus Col_{h2} , a baixes temperatures i amb una cinètica lenta. De tota manera, l'increment de la proporció de TNF porta a la formació cada vegada més abundant de complexes de transferència de càrrega entre la TNF i l'anell porfirínic dels tetraèsters, dificultant l'establiment de les interaccions CH/ π intermoleculares que permeten l'existència de les associacions oligomoleculares característiques de la mesofase Col_{h1} . Així, quan la relació **10**:TNF assoleix un valor entre 3:1 ($x_{\text{TNF}} = 0.25$) i 2:1 ($x_{\text{TNF}} = 0.33$), la formació de les

associacions queda totalment abolida i s'observa només la mesofase Col_{h2} , en la que tant aquelles molècules del mesogen **10** que estant formant complexos amb la TNF com aquelles en l'estat "lliure" formen les estructures columnars només a través de l'apilament π - π intermolecular. La presència de la TNF dins d'aquesta estructura, a més, posseeix un efecte estabilitzant, augmentant fins 20 °C el punt de clarificació de la mesofase.

L'anàlisi de la caracterització de les mescles 1:1 ($x_{TNF} = 0.50$) i 1:2 ($x_{TNF} = 0.67$), amb un alt contingut de TNF, mostra que les mesofases esdevenen cada vegada menys estables, produint-se un descens del seu punt de clarificació en augmentar la proporció de TNF. A més, a temperatures baixes i/o a relacions **10**:TNF molt riques en l'acceptor s'observa la formació d'un nou tipus de mesofase. Les caracteritzacions mitjançant MOP i DRX mostren que encara es tracta d'una mesofase de tipus columnar, però l'ordenació hexagonal dels apilaments columnars queda en entredit en els difractogrames de raigs X. A més, sembla que es produeix una millor organització de les molècules dins de l'apilament columnar; el caràcter ric en electrons de l'anell porfirínic i dels èsters 3,5-didodeciloxifenilics permetria absorbir l'excés molar de TNF respecte del mesogen **10** a través d'una possible formació de complexos de transferència de càrrega addicionals, generant-se subestructures formades per una molècula del mesogen porfirínic i dues molècules de TNF. A diferència de les interaccions CH/ π laterals en les homoassociacions trimoleculares del mesogen **10**, que impedeixen el moviment relatiu de les molècules, la interacció a través de la formació dels complexos de càrrega permetria una dinàmica molecular molt elevada dins de les heteroassociacions. Aquesta major llibertat dins de l'estructura de la mesofase permetria que la velocitat de la formació de la mesofase Col_x en les mescles **10**:TNF sigui superior a la de la formació de la mesofase Col_{h1} en el mesogen **10** sense dopar, obtenint-se així un comportament mesomòrfic completament enantiomèric.