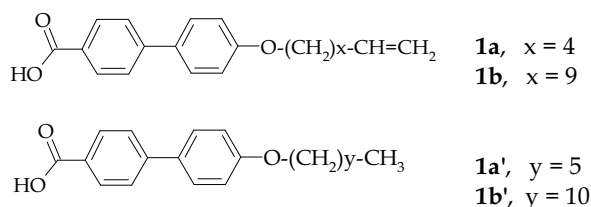


## 2.1.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ ESPECTROSCÒPICA DELS ÀCIDS MESÒGENS

### 2.1.1.- MESÒGENS AMB LA UNITAT BIFENÍLICA

Els àcids sintetitzats van ser l'àcid 4'-(5-hexenoxi)-4-bifenilcarboxílic (**1a**), l'àcid 4'-(10-undecenoxi)-4-bifenilcarboxílic (**1b**) i els seus homòlegs sense el doble enllaç terminal: l'àcid 4'-hexanoxi-4-bifenilcarboxílic (**1a'**) i l'àcid 4'-undecanoxi-4-bifenilcarboxílic (**1b'**) que contenen tots ells el grup aromàtic bifenil com a unitat mesògena:



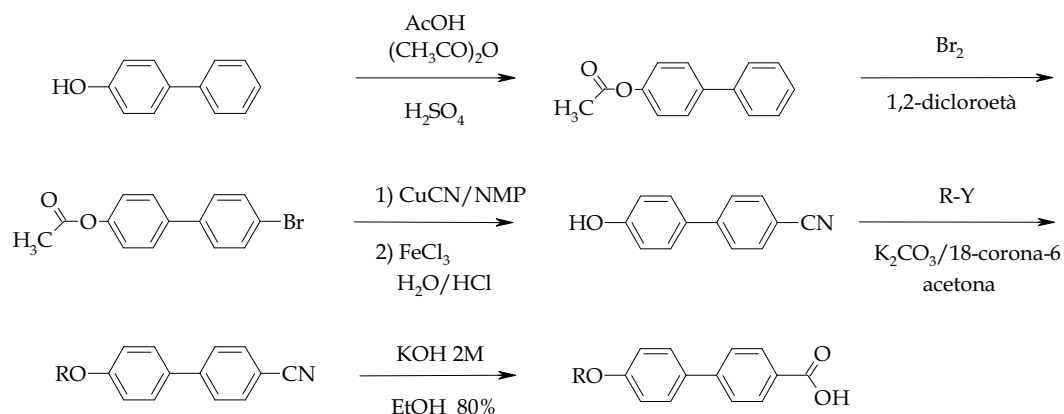
**Esquema 2.1.**

En l'**Esquema 2.2.** s'indica la síntesi dels àcids derivats del bifenil que es va realitzar en diverses etapes.

A la literatura<sup>103</sup> es trobava descrita la preparació del 4'-hidroxi-4-bifenilcarbonitril a partir de l'acetat de 4-bifenil, procediment que es va reproduir i que consta de tres etapes de síntesi: l'acetilació del fenol, la monobromació de l'anell menys impedit i la reacció amb cianur de coure (I). Posteriorment, la cadena amb la unitat vinílica terminal va ser introduïda per una reacció de substitució nucleòfila del grup fenòlic sobre el derivat bromat o tosilat<sup>104</sup> realitzada sota condicions de catàlisi per transferència de fase. El grup carboxílic va ser obtingut per hidròlisi del grup nitril present a la molècula. Va ser emprada una hidròlisi alcalina, donada l'elevada tendència que mostren els dobles enllaços terminals a isomeritzar en medi àcid, obtenint-se d'aquesta manera els productes desitjats amb bons rendiments globals (80-93%). Els àcids

obtinguts van poder ser purificats per recristal·lització en acetona. Alguns d'aquests àcids ja havien estat preparats seguint diferents mètodes de síntesi.<sup>105-</sup>

109



R:  $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}_2$  amb  $x = 4, Y = \text{Br}$   
 $x = 9, Y = \text{OTs}$

$-(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$  amb  $y = 5, 10 Y = \text{Br}$

### Esquema 2.2.

Els espectres dels àcids obtinguts es troben l'annex (**Figures 8.1 - 8.4**). Per la majoria dels compostos ha estat possible l'assignació dels senyals en base a càlculs empírics,<sup>110</sup> i per comparació entre els diferents compostos sintetitzats.

La caracterització dels productes finals i de cadascun dels intermedis sintètics va ser realitzada mitjançant les tècniques de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  i per espectrofotometria IR, podent-se comprovar que les reaccions tenien lloc tal com s'esperava segons les següents observacions:

a) en la introducció de l'àtom de brom a l'anell aromàtic de l'acetat de 4-bifenil, els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  mostren a través dels senyals dels protons aromàtics la substitució en para de l'anell així com l'apantallament del protó en posició orto al grup bromur. En els espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$ , s'observa que un carboni terciari passa a ser el quaternari que suporta el grup brom. Pel que fa

als espectres d'IR, hi ha una banda observable a  $676\text{ cm}^{-1}$  típica de la vibració de tensió de l'enllaç C-Br.

b) en la introducció del grup nitril a l'anell aromàtic de l'acetat de 4'-bromo-4-bifenil, els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  mostren la substitució en para de l'anell així com la pèrdua del senyal del grup acetoxi, i l'aparició del senyal del protó del grup OH a 9.8 ppm; això ens indica que en la mateixa reacció s'ha produït la desacetilació. En els espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$ , s'observa el senyal del grup nitril a 119 ppm. En els espectres d'IR, hi ha una banda característica del grup nitril a  $2222\text{ cm}^{-1}$ .

c) durant la introducció de la cadena amb la unitat vinílica terminal s'observa en els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  l'aparició dels senyals alifàtics i del grup vinílic característics pel seu acoblament ( $J_{\text{cis}} = 11.9$ ,  $J_{\text{trans}} = 20.1$ ,  $J_{\text{gem}} = 2.1\text{ Hz}$ ). Pel que fa als espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$ , dir que s'han trobat els senyals característics del doble enllaç terminal a 114 i 139 ppm. Pel que fa a l'espectrofotometria d'IR, s'observa la banda corresponent a la tensió del doble enllaç terminal a  $1640\text{ cm}^{-1}$  i la de la cadena alifàtica a  $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . En el cas de la introducció de la cadena sense doble enllaç terminal, apareixen senyals i bandes corresponents a aquesta cadena, que són anàlegs als anteriors però amb la desaparició del doble enllaç, i s'observa el grup metil terminal a  $1391\text{ cm}^{-1}$ , a un desplaçament en RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  de 0.86 i 13.95 ppm, respectivament.

d) en la hidròlisi del grup nitril, en els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  apareix el senyal del protó de l'àcid a 12.8 ppm. En els espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$  desapareix el senyal del grup nitril i apareix el senyal del carbonil de l'àcid a 166-167 ppm. En els espectres d'infraroig desapareix també la banda del grup nitril i s'observa l'aparició de la banda de tensió del grup carbonil de l'àcid a  $1686\text{ cm}^{-1}$ .



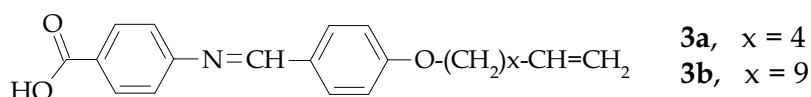


Els àcids van poder ser purificats per recristal·lització en la mescla toluè/heptà 1/3 (àcids amb doble enllaç terminal) i en metanol (àcids sense doble enllaç terminal). També alguns d'aquests àcids havien estat descrits a la literatura obtinguts per vies de síntesi diferents.<sup>23,106</sup>

També han estat caracteritzats mitjançant les tècniques de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  i per espectrofotometria IR els productes finals i els intermedis, observant-se les mateixes variacions esmentades en els compostos derivats del bifeníl. Els espectres dels àcids obtinguts es troben en l'annex (**Figures 8.5 - 8.8**). Per la majoria dels compostos ha estat possible l'assignació dels senyals en base a càlculs empírics<sup>110</sup> i per comparació entre els diferents compostos obtinguts. Per l'assignació en RMN de  $^1\text{H}$  dels protons aromàtics de l'anell de naftalè, s'ha tingut en compte tant la multiplicitat dels seus senyals com el valor de les constants d'acoblament ( $J_{\text{orto}} = 8.7\text{-}8.8$  i  $J_{\text{meta}} = 1.6\text{-}2.2$  Hz). Per l'assignació en RMN de  $^{13}\text{C}$  dels carbonis de l'anell de naftalè, van ser realitzats experiments HETCOR (experiment de correlació heteronuclear de desplaçament químic), que van permetre establir l'assignació de cadascun dels carbonis terciaris de l'anell.

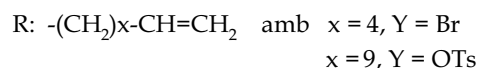
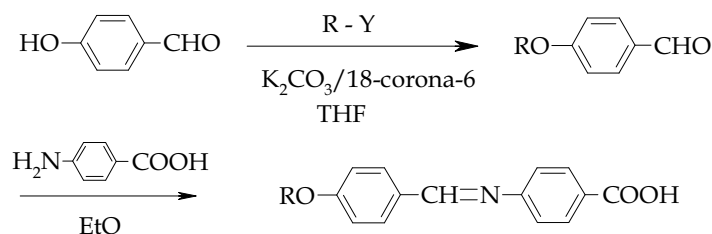
## 2.1.3.- MESÒGENS AMB L'AGRUPACIÓ IMINA

L'altre nucli mesogen estudiat va ser el nexa imina amb un anell aromàtic a cada extrem. Així, es va realitzar la síntesi dels àcids 4-[4'-(5-hexenoxi)benzilidenamino]benzoic (**3a**) i 4-[4'-(10-undecenoxi)benzilidenamino]benzoic (**3b**), tal com es veu en l'Esquema 2.5.



Esquema 2.5.

En l'Esquema 2.6. es mostra la via sintètica utilitzada en la preparació dels iminoàcids mesògens.



Esquema 2.6.

Així, primer van ser sintetitzats els 4-( $\omega$ -alquenoxi)benzaldehids mitjançant l'alquilació del 4-hidroxibenzaldehyd, per continuar posteriorment amb una condensació dels aldehids sintetitzats amb l'àcid 4-aminobenzoic, que conduí a l'obtenció dels iminoàcids desitjats amb bons rendiments (73-98%).

Aquesta reacció de formació de la imina<sup>111,112</sup> per condensació d'un aldehyd i una amina primària es basa en l'addició del nitrogen de l'amina al grup carbonil de l'aldehyd, seguida de l'eliminació d'una molècula d'aigua. La reacció és formalment un equilibri, pel que el rendiment de la imina o base de Schiff dependrà de la naturalesa de la imina i del compost que suporta al grup carbonílic. És recomanable eliminar la molècula d'aigua a mesura que es forma, però donat que en aquest cas es dona la condensació entre un aldehyd i una amina aromàtica, la insolubilitat de la imina final en el dissolvent de reacció és qui desplaça l'equilibri. El dissolvent emprat ha estat l'etanol i després d'assajar diferents temperatures la reacció s'ha efectuat a temperatura ambient. La catàlisi àcida que se li acostuma a donar a aquest tipus de condensació no ha estat necessària per la pròpia presència de l'àcid 4-aminobenzoic. El producte recuperat ha estat purificat per recristal·lització en isopropanol.

En aquestes reaccions sorprèn el rendiment obtingut per l'àcid **3a** (73%), ja que les reaccions de formació d'imines acostumen a tenir lloc amb rendiments gairebé quantitius. Ara bé, en aquest cas sembla que aquest iminoàcid sintetitzat és bastant soluble en el medi de reacció, i per tant, no s'aconsegueix un rendiment molt elevat degut probablement a que l'equilibri no es veu completament desplaçat.

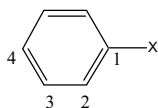
Aquests compostos finals i els seus intermedis han estat caracteritzats per les tècniques de RMN de <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C i per espectrofotometria IR, trobant-se els espectres dels iminoàcids en l'annex (**Figures 8.9 - 8.10**). A continuació, es destaquen les característiques més rellevants en l'obtenció dels diferents compostos:

a) en els espectres de RMN de <sup>1</sup>H dels derivats del 4-( $\omega$ -alquenoxi)benzaldehyd s'observa la introducció de la cadena alquenílica per la presència dels senyals corresponents a la cadena alifàtica i al doble enllaç terminal ( $J_{cis}$  = 11.9,  $J_{trans}$  = 20.1,  $J_{gem}$  = 2.1 Hz). En els espectres de RMN de <sup>13</sup>C s'han trobat els senyals característics del doble enllaç terminal a 114 i 139 ppm i del carbonil del grup aldehyd a 190 ppm. Per espectrofotometria d'IR, s'observa

en els espectres dels aldehids un senyal característic de la cadena alifàtica a 2950-2850  $\text{cm}^{-1}$ , el senyal de l'enllaç C-H d'aldehyd a 2740 i 2855  $\text{cm}^{-1}$  i el senyal del grup carbonil de l'aldehyd aromàtic a 1693  $\text{cm}^{-1}$ , a banda dels senyals del doble enllaç terminal a 3075 (C-H) i 1640 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ .

b) en la formació dels iminoàcids, en RMN de  $^1\text{H}$  s'observa l'augment de protons aromàtics. En la mateixa zona apareix el senyal que correspon al grup imino a 8.5 ppm i a 12.8 ppm el del protó del grup àcid. A més, en els espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$  també hi apareixen més carbonis en la zona d'aromàtics, a banda del senyal del carbonil del grup àcid a 167 ppm i del carboni del grup imina a 161-162 ppm. Per espectrofotometria d'IR, es troba la vibració de tensió del carbonil del grup àcid a 1681  $\text{cm}^{-1}$ , i la del grup imino entre 1630-1620  $\text{cm}^{-1}$ , vibració que de vegades es superposa amb la vibració de tensió del doble enllaç C-C.<sup>110,113,114</sup>

**Taula 2.1.** Influència dels substituents imino en el desplaçament químic de  $^{13}\text{C}$  en molècules aromàtiques.



$$\delta C_1 = 128.5 + Z_i$$

GRUP SUBSTITUENT	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$
-HC=N-Ar	+7.6	+0.2	+1.0	+2.8
-N=CH-Ar	+23.5	-7.7	+0.1	-2.7

Per la completa assignació dels espectres de RMN de  $^{13}\text{C}$  d'aquests compostos va ser necessari emprar càlculs empírics dels desplaçaments químic, i atès que en les taules existents<sup>110</sup> no es contempla l'efecte de les

agrupacions imina, es van utilitzar els valors determinats en un treball previ realitzat en els nostres laboratoris,<sup>115</sup> els quals es troben recollits en la **Taula 2.1**.

## 2.2.- CARACTERITZACIÓ TÈRMICA

Com que la característica principal dels compostos sintetitzats és el seu previsible comportament com a cristall líquid termòtrop, va semblar interessant fer un estudi del seu comportament abans de ser introduïts dins la cadena polimèrica. En sistemes com aquests amb múltiples transicions termòtropes, l'augment de la temperatura porta a canvis des dels estats més ordenats fins als menys ordenats, és a dir, fins al líquid isòtrop, on ja no hi ha present cap tipus d'ordenació.

Les fases de cristall líquid són de vegades difícils d'assignar inequívocament. Així, diferents tècniques poden ser utilitzades per obtenir informació sobre la naturalesa de l'organització dins la fase. D'aquestes tècniques han estat emprades la calorimetria diferencial d'escombrat (DSC), la microscòpia òptica de llum polaritzada (MOP) i la difracció de raigs X (DRX). La contribució d'aquestes tres tècniques permet molt sovint establir l'interval d'existència, la naturalesa i els paràmetres estructurals de les mesofases.

La tècnica de DSC és molt utilitzada com a eina per detectar les temperatures de les transicions termotròpiques entre mesofases. Normalment, són identificades com a transicions endotèrmiques (en l'escalfament) de primer ordre, però s'acostumen a fer cicles d'escalfament i refredament per a confirmar aquestes transicions i per a establir l'interval de llur existència. Els cristalls líquids poden mostrar les mesofases durant el procés d'escalfament o bé, durant el procés de refredament. En aquest treball, tots els àcids mesògens sintetitzats han presentat un comportament enantiòtrop.

La microscòpia de llum polaritzada treballant amb una platina que regula la temperatura, permet visualitzar les textures formades en les mesofases de cristall líquid. Cada mesofase mostra unes textures característiques que són conseqüència de l'ordenació de les molècules i dels defectes en aquesta ordenació. En l'absència d'una ordenació forçada, ja sia química, elèctrica o

magnètica, la mesofase que presenta el cristall líquid es troba ordenada en microdominis. La presència de defectes en l'estructura estabilitza les fronteres entre microdominis, i és la distribució de les molècules al voltant d'aquests defectes la que origina les diferents estructures que es visualitzen en el microscopi. La importància de les textures radica en que moltes vegades amb la seva observació en el microscopi és possible l'assignació del tipus de mesofase.

Les textures més freqüents, presents en algunes de les mesofases de cristall líquid són:<sup>116</sup>

Nemàtica: schlieren, homeòtropa, marbre.

Colestèrica: còniques focals i planar.

Esmèctica A: homeòtropa, ventalls cònics i poligonal.

Esmèctica B: homeòtropa, mosaic i schlieren.

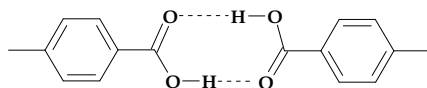
Esmèctica C: schlieren, sorrenca i ventalls cònics trencats.

Esmèctica E: arcs concèntrics i mosaic.

Esmèctica G: mosaic i schlieren.

La difracció de raigs X<sup>117</sup> serveix algunes vegades per verificar les assignacions fetes de les mesofases observades, identificant-les a partir dels pics observats en l'espectre de difracció fet en una mostra de pols del monòmer a temperatura variable. Les reflexions observades en DRX<sup>118</sup> resulten de la difracció d'una família de plans reticulars originats en l'organització molecular dels mesògens a certa temperatura. Així, en una mesofase nemàtica només s'observa una banda ampla a angles alts degut a l'ordenació més o menys paral·lela dels grups mesògens. En una mesofase esmèctica, a més de l'esmentada banda, apareixen un o més pics estrets a angles baixos que corresponen a la distància entre les capes formades dins la mesofase esmèctica.

Els àcids sintetitzats tenen una estructura general, formada per un centre rígid, que conté un o més anells aromàtics, enllaçats directament o per un nexa, i una cadena flexible alifàtica amb o sense insaturació terminal. L'anell aromàtic és polaritzable, pla i rígid i, amb substituents col·locats de manera adient en l'anell, de forma que s'obtenen molècules allargades en les que intervien forces intermoleculares relativament fortes. És ben sabut que en aquest tipus de molècules les cadenes alquílques llargues afavoreixen la formació de mesofases esmèctiques.<sup>27</sup> Així s'ha vist com en compostos homòlegs amb cadenes de diferent llargària, les cadenes curtes donen un comportament nemàtic, les intermèdies presenten mesofases esmèctiques i nemàtiques, i les cadenes de més llargària formen només mesofases de tipus esmèctic. D'altra banda, la interacció per enllaços d'hidrogen entre els grups àcid (**Figura 2.1.**) implica la dimerització<sup>119</sup> de les molècules, originant la formació d'un anell central rígid entre els anells aromàtics, que extèn la rigidesa i la linealitat associada amb els anells p-substituïts.



**Figura 2.1.** Formació de dímers en els àcids carboxílics.

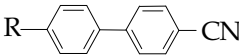
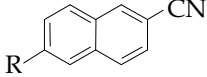


### 2.2.1.- ESTUDI TÈRMIC DELS DERIVATS AMB LES UNITATS BIFENÍLICA I NAFTALÈNICA

La discussió d'aquests compostos segons el seu comportament de cristall líquid s'agrupa en aquest cas donada la seva semblança en la via sintètica emprada. Tal i com s'ha vist en l'apartat anterior, un pas previ a l'obtenció dels àcids carboxílics insaturats i saturats va ser la hidròlisi alcalina dels derivats amb el grup nitril: 4'-( $\omega$ -alquenoxi)-4-bifenilcarbonitril, 4'-alcoxi-4-bifenilcarbonitril, 6-( $\omega$ -alquenoxi)-2-naftalencarbonitril i 6-alcoxi-2-naftalen carbonitril.

Han estat caracteritzats pel seu comportament cristall líquid tots els compostos amb grup nitril, trobant-se resumits els resultats en la **Taula 2.5**.

**Taula 2.5.** Propietats tèrmiques dels derivats amb el grup nitril.

unitat mesògena	cadena alifàtica (R)	transicions tèrmiques <sup>a</sup> (°C)
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .CH=CH <sub>2</sub>	K 37 (0.7) N 56 (0.2) I
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	K 43 (18.3) N 65 (0.8) I
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> .CH=CH <sub>2</sub>	K 57 (34.9) S <sub>A</sub> 74 (0.7) N 75 (1.0) I
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>	K <sub>1</sub> 64 (2.7) K <sub>2</sub> 71 (26.6) S <sub>A</sub> 85 (1.4) I
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> .CH=CH <sub>2</sub>	K 43 I
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	K 50 I
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> .CH=CH <sub>2</sub>	K 61 I
	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -CH <sub>3</sub>	K 72 I

<sup>a</sup> Transicions tèrmiques observades per DSC en el segon escalfament. Les fases s'han reconegut per MOP. K: fase cristal.lina, S<sub>A</sub>: mesofase esmèctica, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotròpic. En el cas de comportament de cristall líquid es dóna ekanvi en l'entalpia (kJ/mol) al costat de la transició i el tipus de fase.

Aquests compostos contenen el grup nitril, que generalment indueix un comportament de cristall líquid de tipus nemàtic per la seva polaritzabilitat, ja que el substituent nitril conté un fort dipol, la qual cosa sol desestabilitzar l'empaquetament de tipus esmèctic.<sup>27</sup> En la literatura es troben descrits alguns derivats del 4-bifenilcarbonitril<sup>120,121,122</sup> i s'observa que en augmentar la longitud de la cadena alifàtica flexible, s'afavoreix la mesofase esmèctica enlloc de la nemàtica.

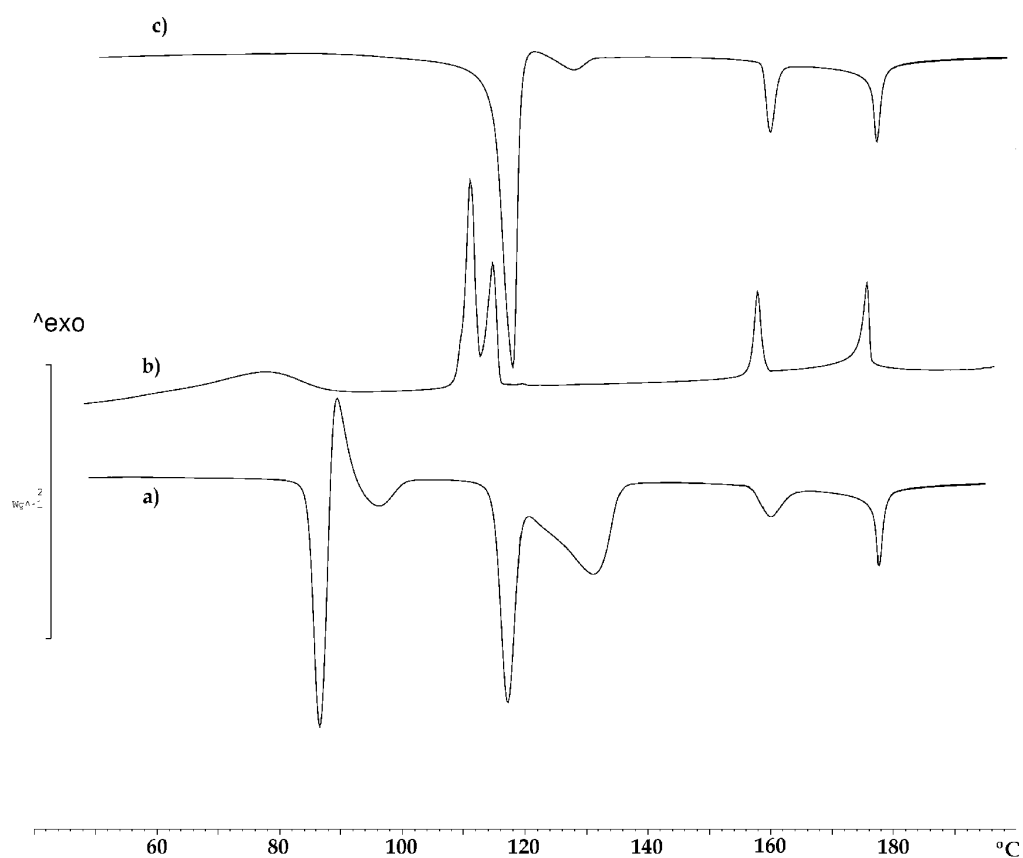
Es va observar doncs, que en els derivats del 4-bifenilcarbonitril, la preferència de formació de mesofases més ordenades es donava en aquells que contenien la cadena flexible més llarga. D'altra banda, el comportament mesogen no va ser observat en els derivats del naftalè. Un fet comú però, va ser que la temperatura de la primera transició o del punt de fusió era més elevada en l'absència de la insaturació terminal, fet que ha estat recentment descrit<sup>122</sup> avaluant l'efecte de la introducció d'un doble enllaç a la cadena terminal d'una sèrie de 4'- $\omega$ -alcoxi-4-bifenilcarbonitrils.

La mesofase esmèctica va ser observada per MOP mitjançant la visualització d'una textura de ventalls cònics assignable a esmèctica A. Les mesofases nemàtiques mostraven totes elles una textura de fils i de marbre.

Pel que fa als àcids, tots es van comportar com a materials cristall líquid. I així ho van mostrar els estudis amb la calorimetria diferencial d'escombrat amb cicles d'escalfament, refredament i segon escalfament (un exemple es pot veure en la **Figura 2.2.**), la microscòpia òptica de llum polaritzada i la difracció de raigs X. Tal com s'observa en la **Taula 2.2.** per la majoria dels àcids sintetitzats van ser observades dues mesofases cristall líquid. Alguns d'aquests compostos ja han estat descrits en la literatura,<sup>23,105-109</sup> encara que només en el cas dels àcids **1a** i **1a'** les transicions de cristall líquid havien estat indicades.<sup>107,109</sup> Cal esmentar que en tots els productes la descomposició del material s'observa a partir de 340-350°C.

Els derivats amb la unitat bifenílica mostren temperatures d'isotropització més elevades respecte als mateixos derivats amb la unitat naftalènica, raonablement, per una més gran rigidesa dels mesògens bifenílics.

**Figura 2.2.** Corba DSC de l'àcid 6-(undecanoxi)-2-naftalencarboxílic (**2b'**): a) en el primer escalfament, b) en el refredament, c) en el segon escalfament. Velocitat d'escombrat a 10°C/min.



Com es pot observar en la **Taula 2.2.**, els compostos que contenen la cadena alifàtica més llarga tenen la temperatura de la primera transició termotròpica més baixa que els derivats anàlegs amb la cadena alifàtica més curta.

**Taula 2.2.** Propietats tèrmiques dels àcids carboxílics amb la unitat bfenílica i naftalènica.

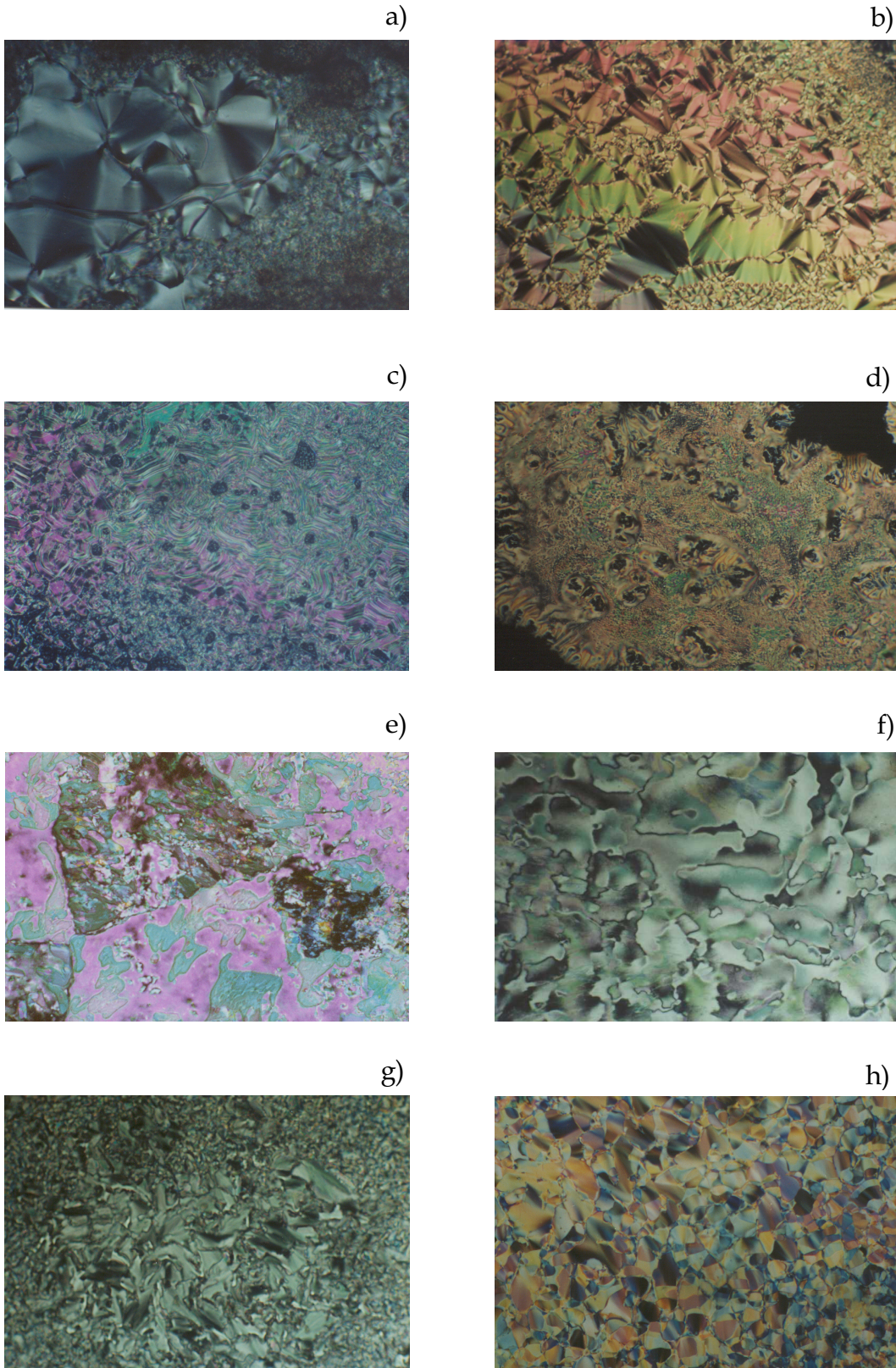
àcid	transicions tèrmiques <sup>a</sup> (°C)
<b>1a</b>	K 207 (14.3) S <sub>A</sub> 238 (2.8) N 269 (8.0) I
<b>1a'</b>	K 208 (14.6) S <sub>C</sub> 241 (2.6) N 265 (7.9) I
<b>1b</b>	K 124 (0.9) S <sub>E</sub> 162 (9.6) S <sub>A</sub> 247 (15.4) I
<b>1b'</b>	K 152 (2.5) S <sub>G</sub> 169 (15.7) S <sub>C</sub> 251 (22.0) I
<b>2a</b>	K <sub>1</sub> 126 (1.3) K <sub>2</sub> 141 (15.2) N 186 (3.5) I
<b>2a'</b>	K <sub>1</sub> 125 (3.8) K <sub>2</sub> 145 (14.7) N 200 (3.9) I
<b>2b</b>	K 120 (38.3) S <sub>C</sub> 146 (0.7) N 176 (3.2) I
<b>2b'</b>	K 120 (12.5) S <sub>G</sub> 131 (1.3) S <sub>C</sub> 163 (1.9) N 181 (2.3) I

<sup>a</sup> Transicions tèrmiques observades per DSC en el segon escalfament. Les fases han reconegut per MOP i difracció de raigs X. K: fase cristal·lina, S<sub>A</sub>, S<sub>C</sub>, S<sub>E</sub>, S<sub>G</sub>: mesofases esmèctiques, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotròpic. El canvi en l'entalpia (kJ/mol) es dona al costat de la transició i el tipus de fase.

Aquesta observació pot ésser interpretada en base a la més gran mobilitat de la cadena alquíllica, que al ser més llarga dificulta l'empaquetament. Així mateix, es pot veure que la presència del doble enllaç terminal també és un factor a tenir compte en el comportament de cristall líquid d'aquests àcids. En la taula s'observa que els àcids amb les cadenes alifàtiques saturades mostren unes mesofases més ordenades que els seus anàlegs amb doble enllaç terminal.

En la **Figura 2.3.** es mostren, a manera d'exemple, fotografies d'algunes de les textures observades en les mesofases dels àcids mesògens sintetitzats. Els àcids **1a** i **1a'** presenten mesofases esmèctiques i nemàtiques. Les mesofases nemàtiques són reconegudes per l'aparició característica de gotetes en el líquid isotròpic quan es va disminuint la temperatura. Aquestes gotetes van agrupant-se a mesura que es va refredant i es van ajuntant progressivament fins formar dominis de nemàtic més extensos amb textura de tipus marbre o de schlieren. Mantinent posteriorment les mostres a la temperatura corresponent a la segona mesofase (al refredar) durant un temps, es va formant una textura en

**Figura 2.3.** Fotografies (100x) de les textures dels àcids: a) **1a** a la  $T = 212^{\circ}\text{C}$ , b) **1a'** a la  $T = 214^{\circ}\text{C}$ , c) **1b** a la  $T = 217^{\circ}\text{C}$ , d) **1b'** a la  $T = 250^{\circ}\text{C}$ , e) **2a** a la  $T = 145^{\circ}\text{C}$ , f) **2a'** a la  $T = 169^{\circ}\text{C}$ , g) **2b** a la  $T = 144^{\circ}\text{C}$  i h) **2b'** a la  $T = 127^{\circ}\text{C}$ .



forma de petits ventalls. En el compost **1a**, a temperatures més baixes, la textura mostra aquestes formacions però amb formes poligonals<sup>116</sup> (**Figura 2.3.**, a), indicant que es tracta d'una mesofase esmèctica de tipus A.

En el compost **1a'**, també en la mesofase més propera al sòlid cristal·lí, s'observa l'aparició de ventalls cònics però amb gradació de color (**Figura 2.3.**, b) que va fer pensar en una mesofase de tipus esmèctic C, on l'angle d'inclinació va variant amb la temperatura i el canvi en aquest angle s'observa amb diferents tonalitats en el color de la textura. Sembla doncs, que l'existència del doble enllaç terminal modifica l'apropament entre molècules originant un empaquetament menys ordenat.

D'altra banda, en l'àcid **1b** si es va refredant des del líquid isòtrop, el que s'observa és l'aparició de petits bastonets, indicant la presència d'una mesofase esmèctica A o C.<sup>116</sup> El compost **1b** forma a més, una textura que podia correspondre a una mesofase esmèctica E, ja que al refredar la mostra des del primer estat esmèctic dóna una textura amb arcs concèntrics que no són transitoris en els ventalls (**Figura 2.3.**, c). Al ser aquesta textura paramòrfica, es va poder assignar la mesofase observada a temperatures més elevades com esmèctica A.

En el cas de l'àcid **1b'**, en anar disminuint la temperatura des del líquid isòtrop, s'observa un creixement progressiu d'una textura semblant a ramificacions nervioses (**Figura 2.3.**, d), com la textura mielínica, que va creixent donant lloc a una textura de schlieren, i pot ser atribuïda a una mesofase esmèctica de tipus C.<sup>116</sup> En refredar la mostra i deixant a la temperatura adient durant un cert temps, s'aconsegueix una textura de tipus mosaic, i per tant, s'assigna a una esmèctica G.

En els àcids **2a** i **2a'**, apareix una transició entre fases cristal·lines seguides de mesofases nemàtiques a temperatures més elevades, amb textures de fils o de tipus marbre (**Figura 2.3.**, e i f).

En els àcids **2b** i **2b'** es troba l'existència de diferents mesofases. A temperatures més elevades s'observa una mesofase nemàtica. Posterior a aquesta (en anar refredant), s'observen ventalls cònics no definits originant una textura sorrenca i de vegades, una textura envellutada; aquesta mesofase s'assigna a una esmèctica C (**Figura 2.3.**, g). En l'àcid **2b'**, es va observar una tercera mesofase, que deixant-la formar a una temperatura dins el seu interval d'estabilitat, dóna la formació de petites plaquetes en forma de mosaic, assignable a una mesofase esmèctica G (**Figura 2.3.**, h).

Cal esmentar l'observació en els àcids **1a**, **1a'**, **2b** i **2b'** de la formació de petites estries temporals formant una textura mielínica en l'interval de temperatures on es produeix la transició entre la mesofase nemàtica i l'esmèctica.<sup>123</sup>

A aquests compostos se'ls va fer un estudi de difracció de raigs X a temperatura variable per tal de caracteritzar les diferents mesofases. Les reflexions observades es corresponien amb les assignacions fetes mitjançant les observacions per MOP.

Els espaiats  $d_{hkl}$  per a cada mesofase per a cada àcid es troben en la **Taula 2.3.**, on es troben també els corresponents valors de  $2\theta$ .

Així doncs, tal com es pot observar en les mesofases esmèctiques A i C, aquestes es caracteritzen per l'aparició d'una reflexió estreta (o més d'una però que pertanyen a la mateixa família de plans) a la zona d'angles baixos, que es correspon a la distància entre capes de mesògens. En el cas d'una mesofase esmèctica E o G van ser observades a més de la reflexió de l'esmèctic altres reflexions agudes. En el cas dels compostos **2a** i **2a'** va ser confirmada la segona fase cristal.lina, ja que el seu espectre de difracció era el típic d'una substància cristal.lina amb moltes reflexions agudes.

Com a exemple, en la **Figura 2.4.** es mostra l'espectre de difracció a temperatura variable de l'àcid **1b'**.

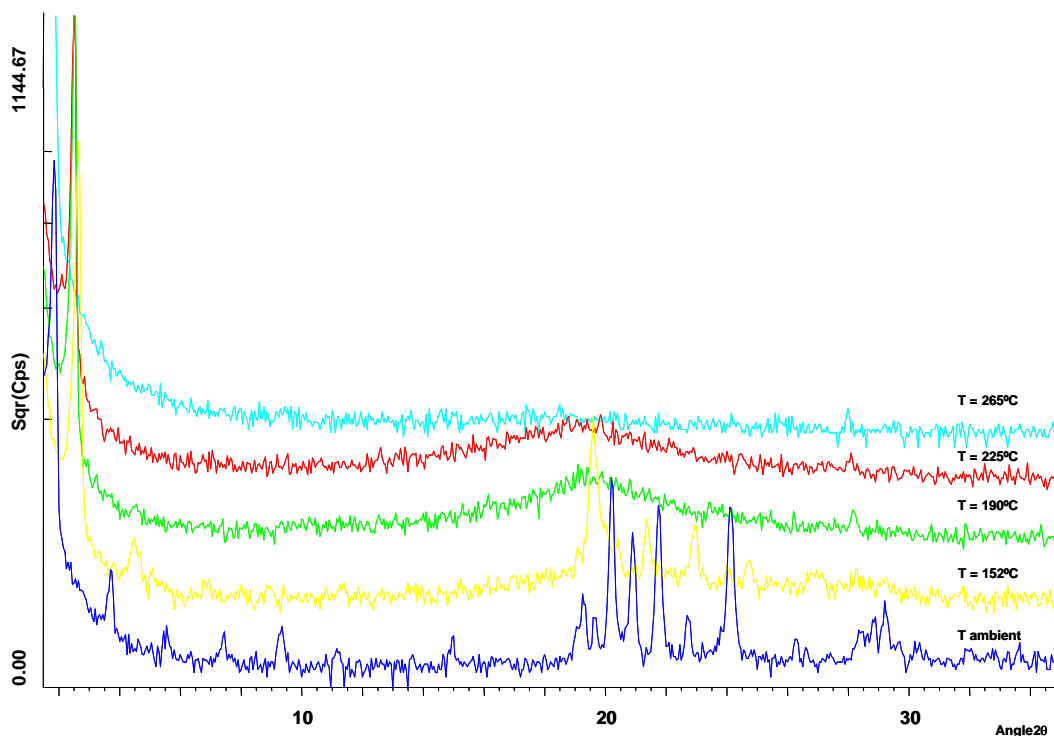
**Taula 2.3.** Espaiats  $d_{hkl}$  (Å) de les fases cristall líquid en els àcids<sup>a</sup>

àcid	mesofase	regió d'angles baixos	regió d'angles grans
<b>1a</b>	S <sub>A</sub>	28.7 (3.1)	4.6 (19.1) <sup>b</sup>
	N		4.6 (19.1) <sup>b</sup>
<b>1a'</b>	S <sub>C</sub>	28.8 (3.1), 14.2 (6.2)	4.1 (21.5) <sup>b</sup>
	N		4.1 (21.5) <sup>b</sup>
<b>1b</b>	S <sub>E</sub>	33.5 (2.6), 19.6 (4.5), 17.3 (5.1), 9.7 (9.1), 7.7 (11.5)	6.4 (13.8), 4.9 (18.2), 4.5 (19.6)
	S <sub>A</sub>	35.8 (2.5), 17.7 (5.0)	4.8 (18.4) <sup>b</sup>
<b>1b'</b>	S <sub>G</sub>	33.3 (2.6), 19.5 (4.5), 12.9 (6.8), 9.9 (8.9), 7.8 (11.4),	4.5(19.6), 4.1 (21.4), 3.9 (22.9), 3.6 (24.7)
	S <sub>C</sub>	35.2 (2.5)	4.6 (19.0) <sup>b</sup>
<b>2a</b>	N		4.5 (19.6) <sup>b</sup>
<b>2a'</b>	N		4.5 (19.6) <sup>b</sup>
<b>2b</b>	S <sub>C</sub>	33.9 (2.6)	4.5 (19.5) <sup>b</sup>
	N		4.6 (19.2) <sup>b</sup>
<b>2b'</b>	S <sub>G</sub>	31.2 (2.8), 26.6 (3.3), 20.6 (4.3), 18.0 (4.9), 10.3 (8.5)	5.6 (15.8), 4.1 (21.4), 4.0 (22.2), 3.3 (26.6)
	S <sub>C</sub>	31.7 (2.8)	4.7 (18.6) <sup>b</sup>
	N	33.4 (2.6)	4.7 (18.7) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Els valors de  $2\theta$  es troben entre parèntesi.<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.



**Figura 2.4.** Espectre de difracció a temperatura variable corresponent a l'àcid **1b'**.



En la comparació de les mesofases esmèctiques dels àcids **1b** i **1b'**, va ser observada una disminució dels espaiats entre capes en **1b'** que es trobava d'acord amb les mesofases  $S_G$  i  $S_C$ , que tenen un petit angle d'inclinació provocant la menor longitud de l'espaiat entre capes de mesògens.

En els àcids derivats del naftalè **2b** i **2b'**, tot i que tots dos presenten una mesofase  $S_C$  després de la nemàtica, en l'homòleg saturat, l'angle d'inclinació augmenta tal i com s'observa en la disminució de l'espaiat  $d_{hkl}$  de les difraccions a angles baixos.

D'altra banda, a partir dels espaiats calculats per difracció de raigs X es podia fer una comparació amb les longituds dels compostos calculats pel programa de modelització molecular Cerius2<sup>124</sup> (versió 3.5) operant en un camp de forces de tipus Universal Force Field<sup>125</sup> (versió 1.02).

Com ja ha estat esmentat, els àcids tenen tendència a formar dímers mitjançant la presència d'enllaços d'hidrogen intermoleculars. Així en la **Taula**

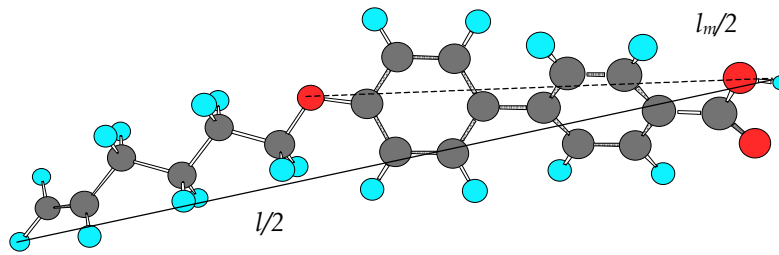
**2.4.** apareixen les longituds calculades per als diferents compostos i per al grup mesogen central en forma dimèrica, juntament amb les distàncies entre capes calculades a partir de les reflexions esmèctiques aparegudes a angles baixos.

**Taula 2.4.** Espaiats (Å) entre capes esmèctiques en els àcids i comparació amb les longituds total i del grup mesogen dímer central (Å) calculades per Cerius2.

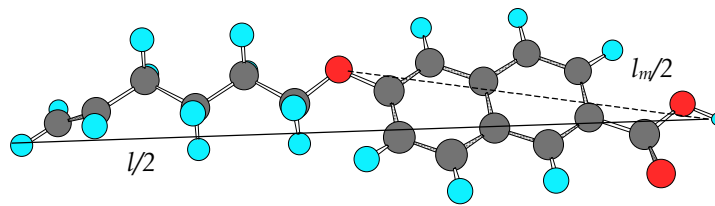
àcid	distància entre capes ( <i>d</i> )	longitud àcid ( <i>l</i> )	longitud dímer mesogen central ( <i>l<sub>m</sub></i> )
<b>1a</b>	28.7	40.0	23.5
<b>1a'</b>	28.8	40.2	23.5
<b>1b</b>	35.8	52.0	23.5
<b>1b'</b>	35.2	52.2	23.5
<b>2a</b>	-	33.6	17.8
<b>2a'</b>	-	33.8	17.8
<b>2b</b>	33.9	44.8	17.8
<b>2b'</b>	31.6	46.4	17.8

Per a tots els casos, es troba en la conformació més estable per al compost analitzat que l'amplària del mesogen és de 4.3-4.4 Å. La cadena es disposa en la conformació *all-anti*. Els anells del bifenil roten i mostren un angle relatiu entre ells de 41°, mentre que el grup carbonil es manté en el mateix pla que l'anell que el suporta. La cadena alifàtica es troba situada en el mateix pla que l'altre anell de bifenil (veure **Figures 2.5 - 2.6.**).

D'altra banda, la unitat naftalènica es manté en un mateix pla amb la cadena alifàtica i forma amb el pla que suporta el grup carbonil una angle de 28°.



**Figura 2.5.** Conformació més estesa i menys energètica per a l'àcid mesogen1a.



**Figura 2.6.** Conformació més estesa i menys energètica per a l'àcid mesogen2a.

Els espaiats que corresponen a la distància entre plans ( $d$ ), presenten una desviació respecte la longitud teòrica de l'àcid ( $l$ ) i la longitud de la unitat mesògena en la forma dimèrica ( $l_m$ ). Aquestes diferències es poden explicar tenint en compte que el model teòric suposa una conformació *all-anti* de la cadena, però cal pensar que es pot donar un plegament de les cadenes alifàtiques unides al centre mesogen, fent així més curta la longitud del monòmer, que hauria de correspondre a la meitat de  $d$ .

Cal tenir en compte també que en les mesofases de tipus  $S_A$ , encara que les molècules es troben paral·lelament alineades amb el vector normal de les capes, en aquesta mesofase la distància entre capes acostuma a ser lleugerament inferior a la longitud del mesogen pel propi moviment rotacional de les molècules que mostren petites desviacions respecte l'eix director, encara que en promig la seva disposició sigui perpendicular a la capa d'apilament.<sup>123</sup> En les mesofases que es caracteritzen per la desviació de l'eix molecular respecte a la normal a les capes ( $S_C$ ), la disminució de la longitud serà encara més pronunciada.

## 2.2.2.- ESTUDI TÈRMIC DELS DERIVATS AMB L'AGRUPACIÓ IMINA

De la mateixa manera van ser caracteritzats els àcids carboxílics que contenen el grup imino central.

**Taula 2.5.** Propietats tèrmiques dels iminoàcids.

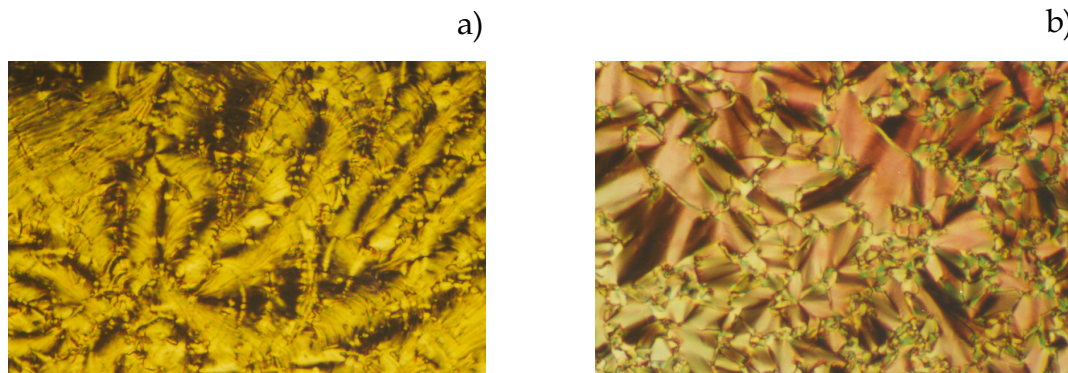
compost	transicions tèrmiques <sup>a</sup> (°C)
<b>3a</b>	K 148 (12.0) S <sub>C</sub> 171 (1.2) N 251 (7.4) I
<b>3b</b>	K <sub>1</sub> 103 (0.6) K <sub>2</sub> 120 (12.3) S <sub>C</sub> 225 (2.6) N 234 (5.2) I

<sup>a</sup> Transicions tèrmiques observades per DSC en el segon escalfament. Les fases s'han reconegut per MOP i difracció de raigs X. K: fase cristal·lina, S<sub>C</sub>: mesofase esmèctica, N: mesofase nemàtica, I: líquid isotròpic. El canvi en l'entalpia (kJ/mol) es dona al costat de la transició i el tipus de fase.

S'observa també en els iminoàcids que el fet de tenir una cadena alifàtica de longitud més gran disminueix la temperatura de la primera transició de cristall líquid.

Aquests compostos van ser estudiats per MOP. Les mesofases nemàtiques dels iminoàcids mostraven textures de tipus schlieren o de marbre, i les mesofases esmèctiques, es caracteritzaven per presentar textures envellutades (**Figura 2.7.**, a) o amb ventalls cònics no definits (**Figura 2.7.**, b), i van ser atribuïdes a mesofases esmèctiques de tipus C.

**Figura 2.7.** Fotografies (100x) de les textures dels àcids a) **3a** a 162°C i b) **3b** a 160°C.



Per confirmar la mesofase observada, es van determinar els espaiats  $d_{hkl}$  d'aquests compostos per DRX. En la taula següent es troben també els corresponents valors de  $2\theta$  per cada mesofase.

**Taula 2.6.** Espaiats  $d_{hkl}$  (Å) de les fases cristall líquid en els iminoàcids<sup>a</sup>

compost	mesofase	regió d'angles baixos	regió d'angles grans
<b>3a</b>	S <sub>C</sub>	24.6 (3.6), 12.2 (7.2)	4.5 (19.1) <sup>b</sup>
	N		4.5 (19.1) <sup>b</sup>
<b>3b</b>	S <sub>C</sub>	33.5 (2.6)	4.6 (19.3) <sup>b</sup>
	N		4.6 (19.3) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Els valors de  $2\theta$  es troben entre parèntesi.

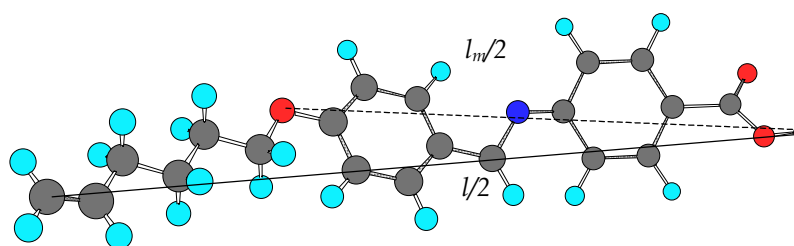
<sup>b</sup> Aquestes difraccions són amples.

Tal com s'esperava, les mesofases esmèctiques van ser caracteritzades per reflexions agudes a angles baixos, deduint-ne doncs, la distància entre els plans d'apilament de les molècules. D'acord amb la diferent longitud dels mesògens, el de cadena alifàtica més llarga té un valor d'espaiat més gran.

Les longituds d'aquests compostos van ser estudiades pel programa de modelització molecular Cerius2, pensant en la idea d'intentar visualitzar com es disposen aquests compostos en el seu estat cristall líquid.

**Taula 2.7.** Espaiats (Å) de les reflexions esmèctiques en comparació amb la longitud (Å) calculada pels diferents iminoàcids per Cerius2.

compost	distància entre capes ( <i>d</i> )	longitud àcid ( <i>l</i> )	longitud dímer mesogènic central ( <i>l<sub>m</sub></i> )
<b>3a</b>	24.6	42.0	28.0
<b>3b</b>	33.5	54.6	28.1



**Figura 2.7.** Conformació més estesa i menys energètica per a l'àcid mesogen **3a**.

En ambdós casos, l'amplària del mesogen és de 4.3-4.4 Å. La cadena alifàtica en la conformació menys energètica es troba estesa en *all-anti*. Els anells aromàtics situats en els extrems de l'agrupació imina es troben disposats amb un angle entre ells de 15°. Això és, es poden observar dos plans en el grup mesogen: d'una banda, el format pel grup carbonil i l'anell que el suporta, i per l'altra, el pla que conté el doble enllaç C=N en conjugació amb l'altre anell aromàtic, on també s'inclou la cadena alifàtica.

Respecte als valors dels espaiats entre capes ( $d$ ) i les longituds calculades de la molècula en la seva forma més estesa ( $l$ ) i menys energètica, s'observa sobretot en l'iminoàcid **3a**, que la mesofase esmèctica es correspon a una de tipus  $S_C$ . Considerant que aquests iminoàcids es trobin en forma dimèrica, i que la cadena alifàtica deu trobar-se plegada, l'espaiat trobat en l'àcid **3a** és inferior a la longitud del centre mesogen dimèric ( $l_m$ ). Això és compatible amb l'existència d'una mesofase amb un cert angle d'inclinació, com la  $S_C$ , que fa disminuir la longitud de l'espaiat entre capes respecte la veritable longitud del mesogen. En l'àcid **3b**, aquesta disminució no és tan accentuada donat que hi ha una cadena alifàtica molt més llarga i encara que plegada, allarga la longitud de l'espaiat.