

CAPÍTOL 4: *Cristalls Líquids*

4.1.- INTRODUCCIÓ

La majoria dels materials sòlids donen lloc a líquids isòtrops directament en fondre. Tot i això, en alguns casos, es formen una o més fases intermèdies, anomenades **mesofases**, on el material té una estructura ordenada i alhora la mobilitat característica d'un líquid. Els compostos que tenen aquestes característiques reben el nom de **cristalls líquids**.

El comportament d'un compost com a cristall líquid va ser descrit per primer cop a la bibliografia per Reinitzer el 1888. Es pot dir que és un fenomen supramolecular que es basa en l'existència d'interaccions dèbils entre molècules del tipus dipol-dipol o forces de dispersió. Per tal que aquestes interaccions siguin suficientment importants, generalment és necessari que les molècules tinguin formes anisòtropes, el que dóna lloc a un empaquetament eficient. Així, aquestes interaccions podran ser prou nombroses i esdevenir suficientment fortes per a mantenir les associacions entre molècules en una orientació preferent, però alhora lliures per a moure's atès que no es troben unides per enllaços covalents. Els complexos amb comportament de cristall líquid solen ser típicament molècules grans i allargades. Aquesta forma allargada fa que les molècules es col·loquin paral·lelament, però alhora, amb la llibertat de poder desplaçar-se les unes respecte a les altres al llarg dels seus eixos.

Els cristalls líquids són anisòtrops a causa de la seva ordenació. Els materials anisòtrops tenen propietats que depenen de la direcció en què es mesuren. La viscositat d'aquests compostos és menor en la direcció paral·lela de les molècules, ja que aquestes molècules grans i allargades necessiten menys energia per lliscar les unes respecte a les altres al llarg dels seus eixos que per a moure's lateralment.

D'altra banda, els materials isòtrops són materials les propietats dels quals no depenen de la direcció en què es mesuren. Per exemple, els líquids són isòtrops ja que la viscositat és la mateixa en qualsevol direcció. Així doncs, els cristalls líquids es converteixen en líquids isòtrops quan s'escalfen per sobre d'una temperatura característica, ja que llavors les molècules tenen la suficient energia per superar les atraccions que restringeixen el seu moviment.

Els cristalls líquids es poden dividir en tres classes, segons la distribució de les seves molècules: els que donen lloc a una fase nemàtica, a una fase esmèctica o a una fase colestèrica.

A la **fase nemàtica** (N) les molècules se situen en la mateixa direcció, però algunes d'elles de forma no totalment paral·lela, sinó amb una certa desviació (Figura 4.1 (A)).

A la **fase esmèctica** (S) les molècules es troben alineades i formant capes (Figura 4.1(B)).

A la **fase colestèrica** (C) les molècules formen capes semblants a les de la fase nemàtica, però amb la diferència que les molècules de les capes veïnes es disposen en angles diferents, donant al cristall líquid una disposició helicoidal (Figura 4.1(C)).

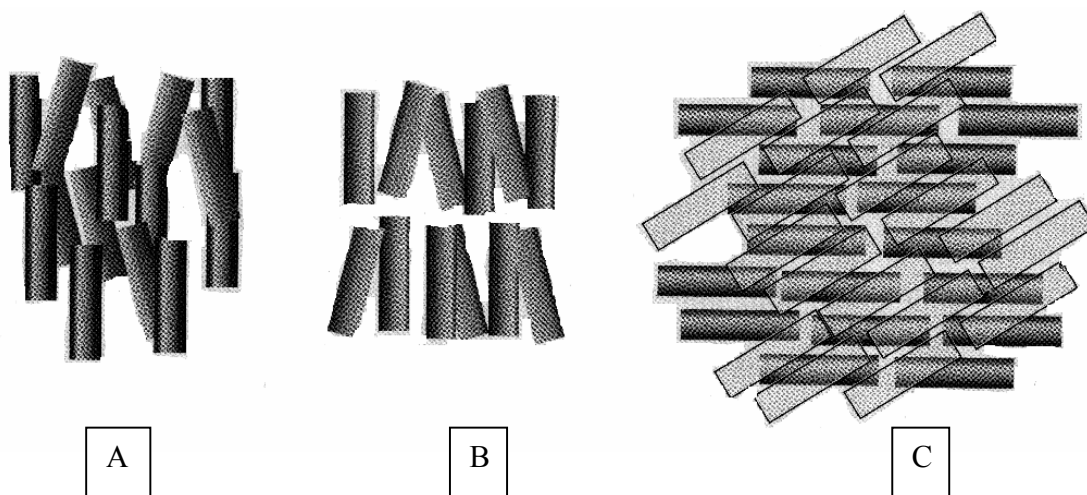


Figura 4.1.- Representació esquemàtica de la distribució molecular en les mesofases del tipus Nemàtica (A), Esmèctica (B) i Colestèrica (C).

Els cristalls líquids també es poden classificar segons el seu mode de preparació. Així, aquells que es formen per fusió de la fase sòlida, s'anomenen **cristalls líquids termotròpics** (o mesògens) i poden mostrar diferents temperatures de transició entre fases: transicions cristall-cristall, punt de fusió (des del sòlid a la primera mesofase), mesofase-mesofase (quan existeixen diferents mesofases) i punt d'aclariment (última mesofase a

líquid isòtrop)¹. En general, aquestes transicions s'observen tant en escalfar la mostra com en refredar-la (transicions enantiotròpiques), però en alguns casos tan sols s'observen en refredar (transicions monotròpiques).

Els **cristalls líquids liotròpics** són aquells que es formen en destruir la xarxa cristal·lina del compost en addicionar-hi dissolvent. Aquests compostos mostren mesofases que depenen de la temperatura i de la concentració².

Cal destacar que les diferents mesofases existents, s'associen amb textures característiques quan s'observa la mostra al microscopi entre polaritzadors creuats, a causa de la diferent distribució molecular ordenada que posseeixen. A la Figura 4.2, es mostra la textura d'un compost amb comportament de cristall líquid que presenta una fase esmètica del tipus A (SmA) en refredar la mostra després d'haver arribat a la temperatura en què el compost es troba com a líquid isòtrop:



Figura 4.2.- Textura observada al microscopi d'un compost amb comportament de cristall líquid que presenta una mesofase SmA.

Així doncs, la microscòpia òptica és la principal tècnica per a identificar el tipus de mesofase que presenta un compost amb comportament de cristall líquid. Una tècnica

complementària és la Calorimetria d'Escombratge Diferencial (DSC), la qual s'empra també per tal de mesurar les temperatures i les entalpies de transició.

Des del descobriment del primer compost amb comportament de cristall líquid i fins fa pocs anys, la majoria dels compostos amb aquestes característiques són molècules purament orgàniques. En els últims anys, però, els cristalls líquids que contenen àtoms metàl·lics han estat també objecte de recerca i desenvolupament. Aquests compostos reben el nom de **metal·lomesògens**.

Els primers metal·lomesògens descrits a la bibliografia daten del 1923, i van ser descoberts per Vorländer⁸. Aquests complexos són derivats bis(aril)mercúrics (Figura 4.3) i destaquen per ser dels pocs compostos amb comportament de cristall líquid que contenen enllaços σ M-C.

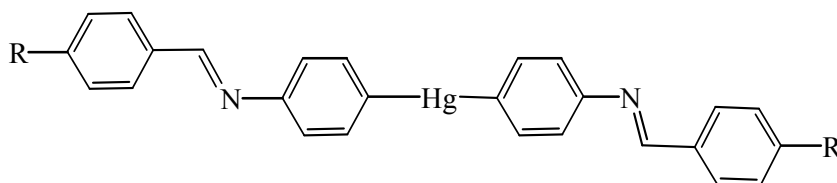


Figura 4.3.- Primers metal·mesògens descrits a la literatura per Vorländer el 1923.

La majoria de metal·lomesògens descrits a la bibliografia no contenen enllaços M-C³, probablement per la baixa estabilitat de molts dels compostos que contenen aquests enllaços enfront de temperatures elevades i, per tant, la manca d'estabilitat en l'actuació com a metal·lomesògens termotròpics. Tot i això, existeixen alguns metal·lomesògens formats per compostos organometàl·lics, com per exemple un ampli grup de derivats ciclopal·ladats⁴, alguns derivats de ferrocens⁵ i alguns complexos de platí o pal·ladi que contenen olefines⁶ o grups acetilè⁷. La característica comuna de tots ells és que contenen cadenes alifàtiques llargues.

El 1986, es va descriure la preparació de compostos metal·lomesògens de Pd(II) i Pt(II) amb lligands monodentats (en molts casos nitrils)⁹. Aquests complexos, però, eren força inestables tèrmicament, inconvenient que mostren generalment els que contenen lligands nitril. En canvi, els lligands isonitril donen lloc a compostos amb una estabilitat tèrmica molt elevada en formar complexos amb molts àtoms metàl·lics. Tot i això, no han estat molt emprats per a la síntesi de metal·lomesògens fins fa aproximadament una dècada, quan Kaharu i Takahashi descriuen els productes mesògens de Pt(II) i Pd(II) *trans*-[M₂(CN-C₆H₄-R-*p*)₂] (R = -O-CO-C₆H₄-O-C_nH_{2n+1}-*p*¹⁰, -COO-C₆H₄-OC_nH_{2n+1}-*p*¹⁰, CN-C₆H₄-C₆H₄-O-C_nH_{2n+1}-*p*¹¹).

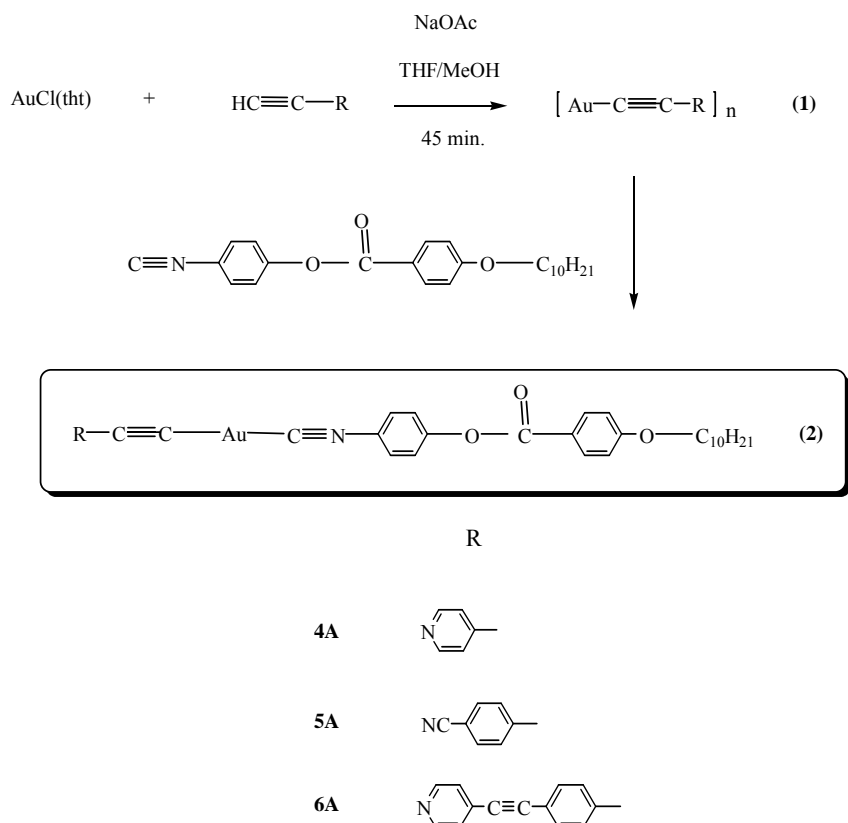
Es troben molt pocs complexos metal·lomesògens que contenen àtoms d'or en la seva estructura descrits a la bibliografia¹². Entre ells, destaquen compostos del tipus [Au(C≡C-C₆H₄-C_mH_{2m+1}-*p*)(C≡N-C₆H₄-X-*p*)] (X = H, OC_nH_{2n+1}; n = 2, 4, 6, 8, 10; m = 6, 8, 10, 12)¹³. Aquests compostos contenen dos grups funcionals units a l'àtom d'or(I), un grup isonitril i un grup acetilè.

Tenint en compte l'experiència adquirida durant la realització d'aquesta Tesi en la síntesi de compostos d'or(I), i també amb acetilens orgànics, es va considerar interessant abordar la síntesi de compostos organometàl·lics d'or(I) units d'una banda a un grup acetilè i d'altra a un isonitril amb una cadena carbonada llarga, per tal d'assajar la seva capacitat de comportar-se com a cristalls líquids.

4.2.- SÍNTESI DE CRISTALLS LÍQUIDS A PARTIR D'ACETILENS D'OR(I)

Els complexos d'or(I) que contenen un lligand acetilè i un isonitril, formen part dels pocs metal·lomesògens basats en molècules que contenen enllaços M-C de tipus σ^7 . Aquests compostos, en lloc d'estar formats per dos lligands aniònics, com el compost de mercuri descrit com a primer metal·lomesògen, combinen un lligand neutre (isonitril) amb un aniònic (acetilur).

En aquest treball, els acetilens emprats en la síntesi d'aquests productes han estat el 4-etinilbenzonitril, la 4-etinilpiridina i el 4-etinilfenil-4-piridil-acetilè, i per a la formació dels hipotètics cristalls líquids d'or s'ha seguit el mètode de síntesi descrit per Espinet ¹³ en la síntesi de compostos anàlegs, que es mostra en l'Esquema 4.1:



Esquema 4.1.- Síntesi dels compostos emprats en l'estudi del seu comportament com a cristalls líquids.

Es va dissoldre l'acetilè corresponent i la quantitat equimolar de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ en 15 ml d'una mescla de dissolvents THF/MeOH (1/1). A la solució resultant es va addicionar un excés de NaAcO per tal d'extreure el protó terminal de l'acetilè i facilitar la reacció amb el complex d'or(I). La mescla reaccionant es va mantenir en agitació constant durant 45 minuts, temps en què es va formar un precipitat, que es va atribuir a la formació del polímer (**1**). El sòlid es va filtrar i es va rentar amb petites fraccions de metanol i tetrahidrofur i es va assecar al buit.

Aquests compostos s'han caracteritzat mitjançant IR i anàlisis elementals. Els espectres IR dels tres compostos sintetitzats mostren bandes corresponents als triples enllaços $\text{C}\equiv\text{C}$. Els $\text{C}\equiv\text{C}$ units directament a l'àtom d'or mostren un desplaçament d'uns 20 cm^{-1} respecte al lligand orgànic de partida, signe de la formació de l'enllaç Au-C. Per al compost derivat del (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè (**6A**), s'observa també una banda a 2214 cm^{-1} que correspon al triple enllaç $\text{C}\equiv\text{C}$ que no es troba unit directament a l'àtom metàl·lic. A més, per al compost derivat del 4-etinilbenzoni-tril (**5A**), s'observa la banda corresponent al *stretching* $\text{C}\equiv\text{N}$ a la mateixa freqüència de vibració de l'acetilè emprat en la seva síntesi.

A continuació, aquests polímers es van fer reaccionar amb l'isonitril $\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_{10}\text{H}_{21}$, el qual conté una cadena carbonada força llarga en posició terminal. Per a portar a terme la reacció, es va addicionar la quantitat equimolar de l'isonitril en una suspensió formada pel polímer corresponent en toluè (7 ml). La mescla de reacció es va mantenir en agitació constant durant 15 minuts aproximadament, es va concentrar a sequedat i el residu resultant es va rentar amb hexà (3x2 ml). El sòlid obtingut es va recristal·litzar amb CH_2Cl_2 /hexà i es va obtenir finalment un sòlid que corresponia al complex d'or que conté un lligand acetilur i un isonitril.

Els productes obtinguts s'han caracteritzat mitjançant IR, RMN de ^1H , espectrometria de masses (FAB(+)) i anàlisis elementals.

Els espectres d'IR mostren les bandes característiques als triples enllaços $\text{C}\equiv\text{C}$, desplaçades uns 5 cm^{-1} cap a números d'ona més elevats respecte als polímers corresponents sintetitzats prèviament. A més, sobre 2220 cm^{-1} , s'observa la banda

corresponent al triple enllaç $C\equiv N$ del lligand isonitril, desplaçada uns 100 cm^{-1} cap a números d'ona més alts, tal i com es troba en altres compostos semblants descrits a la literatura¹⁷. Aquest desplaçament es deu tant a la donació de tipus σ del parell d'electrons solitari del carboni situats en l'orbital $7a_1$ cap a l'àtom d'or^{14,15}, com a la retrodonació de tipus π des de l'orbital $5d$ de l'or cap als orbitals π^* del lligand¹⁶.

Els espectres de RMN de ^1H mostren tant els senyals corresponents als protons dels lligands acetilè, com els de l'isonitril. Per als compostos derivats de la 4-etinilpiridina s'observen els protons α i β de l'anell de piridina sobre 8,5 i 7,3 ppm respectivament i els quatre protons corresponents a l'anell de benzè dels compostos derivats del 4-etinilbenzonitril i del (4-etinilfenil)(4-piridil)acetilè a 7,5 ppm. Els protons corresponents al lligand isonitril surten al mateix desplaçament per als tres derivats sintetitzats. Els protons més desapantallats corresponen a dos dels protons aromàtics de l'anell de benzè situat entre el grup éster i l'èter, i s'observen a 8,11 ppm com un doblet, ja que s'acoblen amb els altres dos protons de l'anell de benzè, situats a 7,38 ppm (d). A continuació, a 7,61 ppm s'observen dos protons de l'anell de benzè unit directament al grup isonitril, els quals s'acoblen amb els altres dos protons ($\delta(^1\text{H}) = 6,98$ ppm, d). Finalment, els protons corresponents a la cadena carbonada es poden dividir de forma general en dos grups: a 4,05 ppm, s'observen els protons corresponents al grup metilè unit a l'oxigen de l'èter i entre 1,85 i 0,85 ppm, apareixen la resta de protons de la cadena carbonada.

A mode d'exemple, es mostra a la Figura 4.4 l'espectre de RMN de ^1H corresponent al compost $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{Cpy})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$.

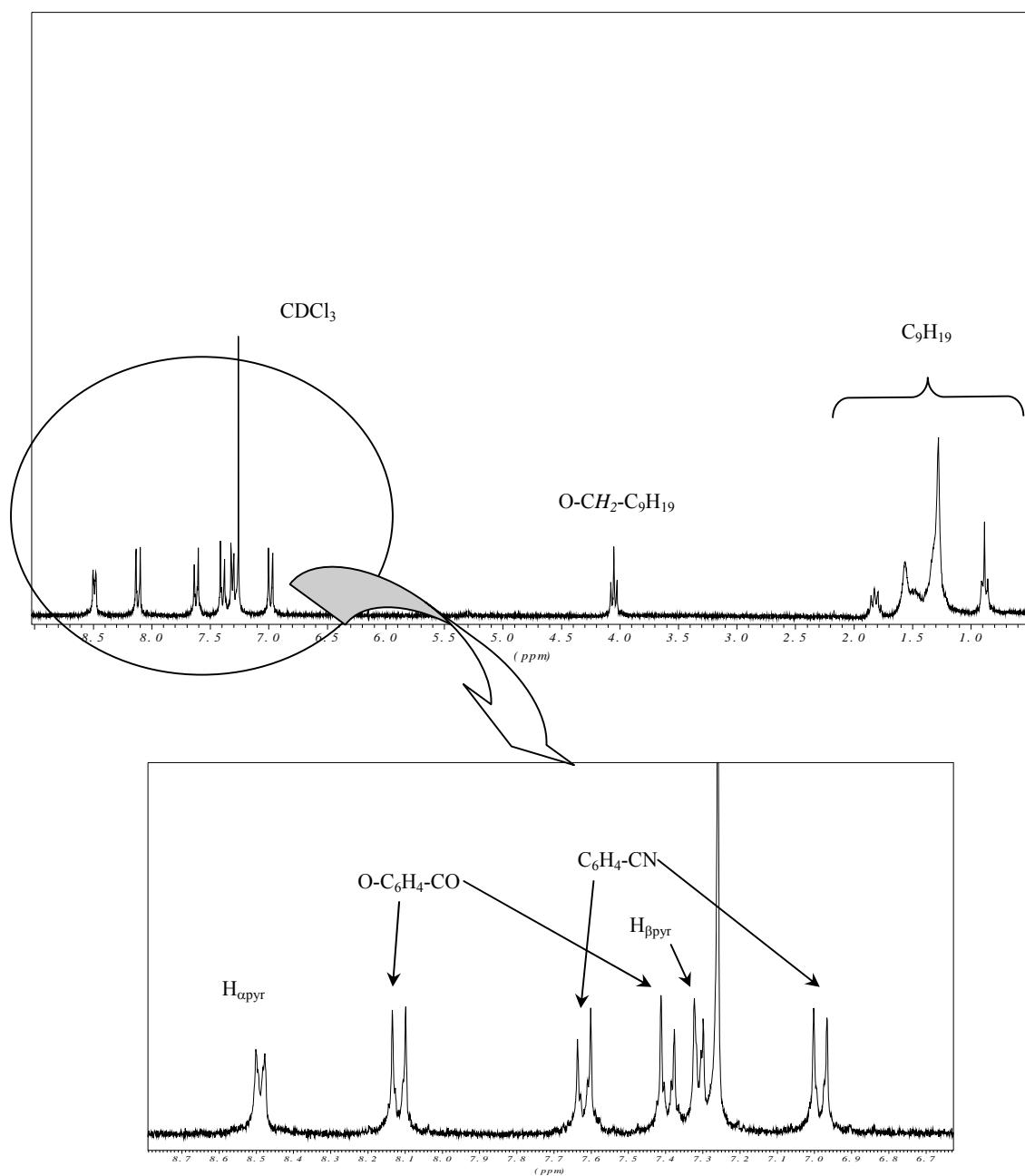


Figura 4.4.- Espectre de RMN de ^1H del compost $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OC}_{10}\text{H}_{21})]$ en CDCl_3 .

4.3.- ESTUDI DEL COMPORTAMENT COM A CRISTALLS LÍQUIDS DELS COMPOSTOS SINTETITZATS

S'ha estudiat el possible comportament com a cristalls líquids dels compostos **4-6A**. Per tal de saber si un compost té aquesta propietat, es procedeix a fer una primera experiència emprant un microscopi que conté una naveta escalfadora on introduïrem una petita quantitat de la mostra en un portasubstàncies. La mostra s'observa al microscopi entre polaritzadors creuats i es procedeix a escalfar-la lentament i a observar al microscopi les variacions que experimenta la seva textura. Quan l'estructura de la mostra té una disposició totalment o parcialment ordenada, es pot observar la seva textura al microscopi. Això succeeix quan el compost es troba en estat sòlid o quan és cristall líquid. Es pot diferenciar fàcilment entre un i altre perquè quan la mostra es comporta com a cristall líquid s'observa un augment de la seva fluïdesa, fet que es pot verificar pressionant suaument la mostra amb unes pinces o un objecte fi.

En arribar a la fase líquida, el compost és totalment isòtrop. Les seves molècules estan ordenades en el mateix pla de polarització de la llum i, en no dispersar-la, tan sols s'observa una taca negra al microscopi.

Així doncs, mitjançant l'observació del compost al microscopi, es pot saber si un compost es comporta o no com a cristall líquid. La textura observada al microscopi s'associa directament amb un tipus de mesofase per al compost estudiat.

Per tal de caracteritzar totalment un compost amb comportament de cristall líquid, és precís l'ús de la calorimetria diferencial d'escorbatge, com a tècnica complementària. Aquesta, mostra les diferents transicions entre fases que tenen lloc en escalfar la mostra i mesura el valor de $\Delta H/g$ en les diferents transicions.

Per a dur a terme aquesta experiència, és necessària una quantitat molt petita de mostra (entre 2 i 4 mg). S'empra una microbalança per tal de saber-ne el pes exacte, ja que el valor d'entalpia mesurat es refereix sempre al pes del compost.

Les mostres es pesen en unes càpsules d'alumini, es tapen i es segellen amb una premsa. Aquestes càpsules s'introdueixen en el calorímetre, que es troba sota atmosfera de nitrogen sec i l'experiment es pot posar en marxa.

Un cop introduïda la mostra en el calorímetre el procediment a seguir és un procés d'escalfament, un de refredament i un segon procés d'escalfament. Això es deu al fet que, en preparar la càpsula, és molt difícil que el sòlid es trobi igualment repartit en tota la superfície. És per això que, si es porta a terme un primer procés d'escalfament que arriba a fondre la mostra, aquesta es distribuirà homogèniament per tota la càpsula i en un segon procés d'escalfament, s'obtindrà la temperatura exacta de transició entre fases. En el cas que el compost estudiat no sigui totalment estable a altes temperatures i es descompongui, la temperatura que es dona és la corresponent al primer escalfament, però s'ha d'indicar, per a tenir en compte que el valor real no és el mateix.

5.3.1.- ESTUDI REALITZAT PER AL COMPOST 4A.

En primer lloc, s'observa la mostra al microscopi. Es pren una petita quantitat del compost, es posa en un portasubstàncies i s'introdueix en una naveta, on s'escalfarà lentament la mostra. La velocitat d'escalfament és de 10 °C/min. Es procedeix a observar els canvis produïts en la seva textura en augmentar la temperatura.

És important que el procés d'observació al microscopi es complementi fent pressió suaument sobre la mostra amb unes pinces en observar qualsevol petit canvi en la textura del compost, cosa que facilita la identificació de la mesofase del metal·lomesògen.

Així doncs, s'observa que a 25 °C, el compost **4A** es troba en fase cristal·lina. En augmentar la temperatura, a 135 °C aproximadament, la mostra comença a estovar-se. A 155 °C, es troba totalment estovada i s'observa que comença a envermellir-se. A 160 °C, el compost es troba completament en estat fluid, però amb una certa ordenació, que permet dispersar la llum dels polaritzadors i observar la mostra al microscopi. D'aquesta manera, es pot afirmar que el compost **4A** es comporta com a cristall líquid i que a aquesta última temperatura s'ha produït totalment la transició de cristall a cristall líquid. S'observen zones

homeòtropes i estructura filamentosa. Les zones homeòtropes són zones fosques, que corresponen a molècules que es troben orientades en la direcció de la llum i que per tant, no canvien el seu pla de polarització. Quan tota la mostra dóna lloc a una zona homeòtropa, la mostra es troba en forma de líquid isòtrop.

En pressionar suaument la mostra, s'observa una zona homeòtropa, que en reorganitzar-se, dóna lloc a uns filaments anomenats comunament esteles olioses (Figura 4.5):

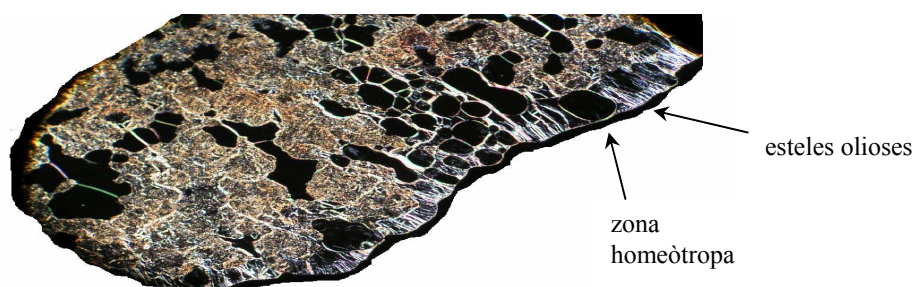


Figura 4.5.- Foto del compost 4A, a través del microscopi, a 155 °C després de pressionar la mostra.

Aquest comportament s'associa a una fase Esmèctica A. Com el compost comença a envermellir-se (Figura 4.6), no se segueix augmentant la temperatura per tal que no es descomposi totalment i, per tant, no es deixarà que el compost passi a líquid isòtrop.

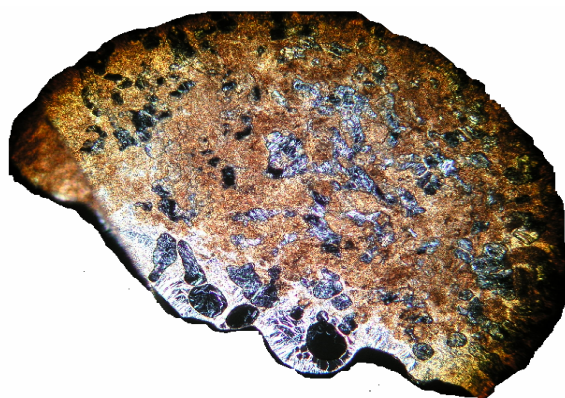


Figura 4.6.- Foto del compost 4A, a través del microscopi, quan comença a descompondre's.

Es procedeix al procés de refredament i s'observa que a 100 °C, el compost cristal·litza de nou.

A continuació, es procedeix a complementar l'estudi amb el procés de calorimetria diferencial d'escombratge (DSC). Els resultats obtinguts en els dos processos d'escalfament i el de refredament, es mostren a la Figura 4.7.

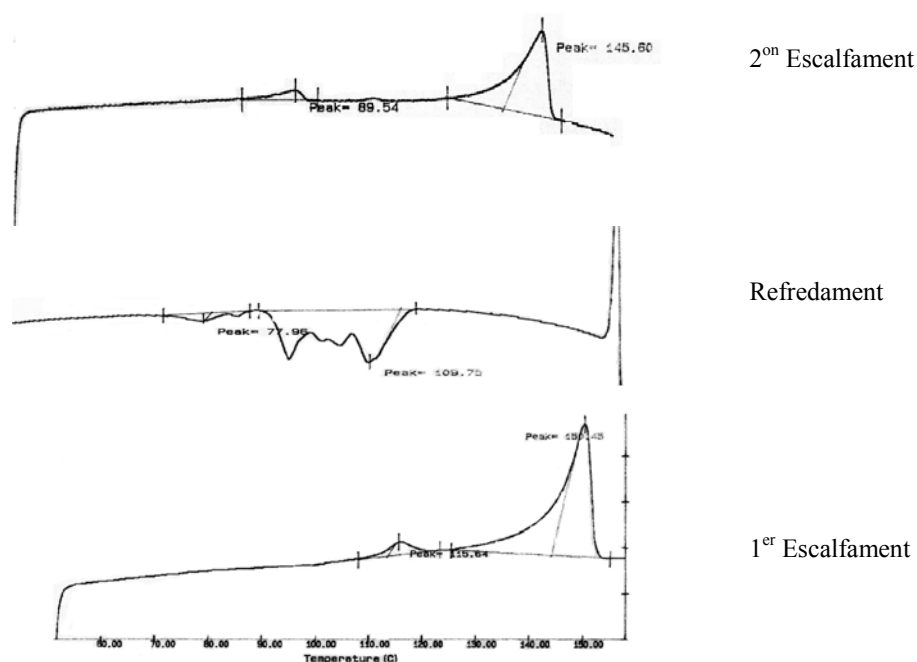


Figura 4.7.- Anàlisi del compost **4A** mitjançant DSC.

Amb aquesta tècnica, s'obté que el primer procés d'escalfament dóna lloc a una transició a 115 °C i una segona a 150 °C aproximadament. La primera banda observada, de petita intensitat, correspon a una transició que requereix un valor baix d'entalpia (2,58 J/g). Es pot dir que és una transició cristall-cristall, és a dir, que correspon a la reorganització de les molècules de la mostra entre dues fases cristal·lines diferents. Per a la segona transició, s'observa una banda d'intensitat elevada, amb un valor d'entalpia de 39,13 J/g. És la

transició entre la fase cristal·lina i la fase de cristall líquid. Com s'ha pogut observar al microscopi que per sobre d'aquesta temperatura el compost comença a descompondre's, el seu estudi no arribarà a temperatures elevades, amb l'objectiu d'observar la fase de líquid isòtrop, sinó que un cop arribada a la fase de cristall líquid, s'inicia el procés de refredament, per tal d'evitar al màxim el procés de descomposició. Al procés de refredament, s'observen les mateixes transicions que en el procés d'escalfament, tot i que les temperatures en què es produeixen les transicions són una mica menors. S'observa que el procés de transició entre la fase cristall líquid a cristall, es dona en diferents etapes, ja que es troben diferents transicions pel fet que a vegades, el compost no cristal·litza tot de cop ($\Delta H_{\text{total}} = -21,48 \text{ J/g}$). A continuació, s'observa la transició cristall-cristall ($\Delta H = -1,54 \text{ J/g}$), que es produeix en un interval de temperatures molt més proper a la transició cristall líquid-cristall que en el procés d'escalfament. Cal destacar que el valor de ΔH obtinguts en aquest procés són una mica menors als corresponents al procés d'escalfament, la qual cosa concorda amb el fet que, en trobar-se la mostra distribuïda de forma totalment homogènia, costa menys de refredar-se per a donar la transició entre fases.

Un cop la mostra torna a estar en fase cristal·lina, es procedeix al segon escalfament. En aquest procés, s'obté una transició entre dues fases cristal·lines a $89 \text{ }^\circ\text{C}$, amb un valor de $\Delta H/g$ de $1,75 \text{ J/g}$. En seguir augmentant la temperatura, s'observa una transició de la fase cristal·lina a cristall líquid a $146 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 20,17 \text{ J/g}$). No s'ha d'oblidar que, en observar la mostra al microscopi, un cop arribada la temperatura on es produeix la transició a cristall líquid, el compost començava a envermellir-se i per tant, a descompondre's. Probablement, aquest fet fa que els valors obtinguts per a les entalpies associades als processos de transició entre fases siguin una mica menors que en el primer escalfament. En aquest punt, es destaca la importància de la complementarietat entre les dues tècniques. Cal dir, però, que la presència del grup piridina en aquest compost estabilitza en certa manera la seva estructura, ja que per **4A** no es produeix una descomposició completa fins a $183 \text{ }^\circ\text{C}$, a diferència de compostos anàlegs que contenen el grup fenilacetilè, que es descomponen sobre $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{13,18}.

4.3.2.- ESTUDI REALITZAT PER AL COMPOST 5A.

En l'observació de la mostra al microscopi s'observa que, a 25 °C, el compost es troba en fase cristal·lina. En augmentar la temperatura, a 120 °C el complex es comença a estovar. A 155 °C, s'obté un fluid amb les mateixes característiques descrites per **4A** (esteles olioses i homeòtrop en pressionar) que mostren que el compost **5A** presenta comportament de cristall líquid i que la seva mesofase és una Esmèctica A. En seguir escalfant, s'observa que a 180 °C comença a descompondre's el compost, tot i que no de forma massiva. Per tant, es procedeix a refredar la mostra i s'observa que a 120 °C es produeix la cristal·lització.

Es procedeix a l'anàlisi mitjançant calorimetria diferencial d'escombratge. Els resultats obtinguts es mostren a la Figura 4.8:

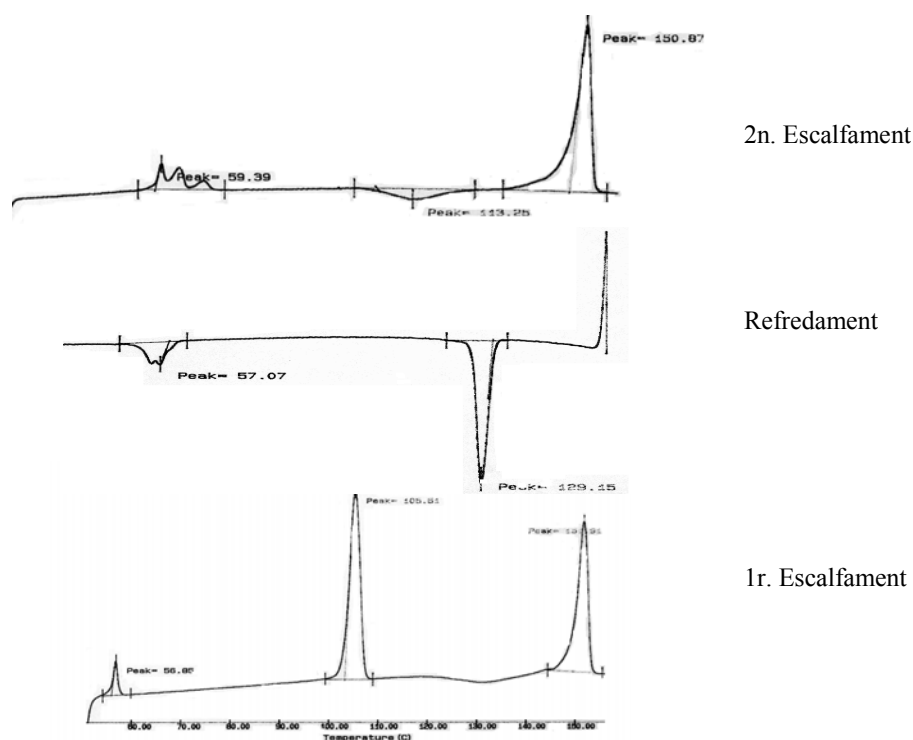


Figura 4.8.- Anàlisi del compost **5A** mitjançant DSC.

Les dades obtingudes mitjançant DSC d'aquest compost difereixen molt del primer al segon escalfament. El comportament que presenta aquest compost és una mica curiós, però no del tot estrany i és característic dels compostos que cristal·litzen en dues formes diferents.

En el primer escalfament es produeix el que es coneix com a doble punt de fusió, el qual està relacionat amb l'existència de dues formes cristal·lines diferents del compost, essent una d'elles més estable a baixa temperatura i l'altra, a una temperatura més alta. Per a una comprensió millor dels processos que tenen lloc, es presenta a la Figura 4.9 el diagrama de transicions de fase que correspondria a aquest compost:

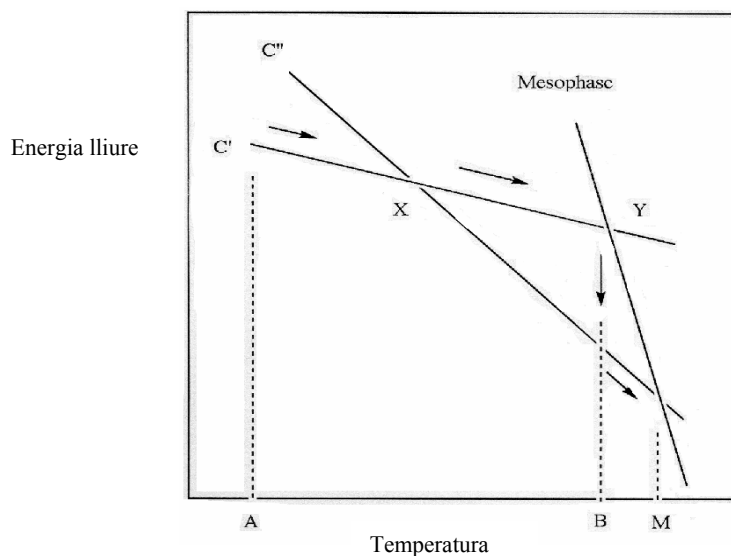


Figura 4.9.- Diagrama de transicions de fase corresponent al primer escalfament del compost **5A**.

S'anomenen C' i C'' les dues formes cristal·lines diferents que pot adoptar el compost, l'energia lliure de les quals varia amb la temperatura de la manera que s'indica en la Figura 4.9. És a dir, la forma C' és més estable baixes temperatures i C'' a temperatures més altes. A més, es considera que existeix una fase fluida (mesofase), la variació de l'energia lliure de la qual amb la temperatura es mostra a la Figura 4.9. En partir d'una

mostra sòlida a una temperatura A, aquesta, es trobarà en la forma C' i en anar escalfant ens anem desplaçant pel diagrama segons marquen les fletxes. A partir del punt de creuament de la línia C' i C'' (punt X), la forma més estable és C'', però en trobar-se en estat sòlid, excepte en el cas que es produís un escalfament molt lent, la mostra seguirà en la forma C' (tan sols una petita fracció de la mostra passarà de C' a C'' en aquestes condicions). En arribar al punt Y la forma C' es fondrà passant a una fase fluida, però com a aquesta temperatura existeix una forma cristal·lina més estable (C''), la mostra cristal·litzarà com C''. En seguir escalfant, en arribar a la temperatura M, el sòlid que es troba com C'' es fondrà per a donar la corresponent fase fluida, que en el diagrama seria la mesofase.

La interpretació que es pot donar per a aquest compost, segons les dades obtingudes en DSC és la següent: a 57 °C ($\Delta H = 2,99 \text{ J/g}$) s'observa una banda, que correspon a una primera transició cristall-cristall on, part de la mostra que es troba en la forma C' passarà a C'', forma més estable. En seguir augmentant la temperatura, la resta de la mostra que no ha passat a C'', sinó que segueix en la forma C', fon per a donar una fase fluida SmA. Aquesta transició s'observa a 106 °C (Figura 4.9), i correspon a la primera transició de fase cristal·lina, C', a cristall líquid ($\Delta H = 34,77 \text{ J/g}$). A continuació, té lloc la transició SmA-C'' ($\Delta H = -9,3 \text{ J/g}$), que s'assigna a la banda observada, de petita intensitat i en sentit negatiu. Així, tot el compost passarà a trobar-se en la segona forma cristal·lina, més estable a temperatures altes. Finalment, a 152 °C es produeix la transició de cristall, en la forma C'', a cristall líquid ($\Delta H = 28,67 \text{ J/g}$).

A continuació, com s'ha vist al microscopi que per sobre de 180 °C el compost comença a descompondre's, i en escalfar fins aquesta temperatura no s'observa la transició des de la fase cristall líquid fins a líquid isotrop, es procedeix a refredar la mostra per a evitar al màxim la seva descomposició. En el procés de refredament, s'obté tan sols una transició a 129 °C ($\Delta H = -20,08 \text{ J/g}$) des de la fase que correspon al cristall líquid fins a la fase cristal·lina i no dues com en el procés d'escalfament. És molt probable que el compost tan sols doni lloc a la segona forma de cristal·lització C'', més estable. Això, es comprovarà en el segon procés d'escalfament. En seguir refredant, s'observa una doble transició cristall-cristall a 57 °C aproximadament, amb un valor de ΔH associada al procés de $-5,39 \text{ J/g}$.

En el segon escalfament, el primer que s'observa és una transició triple entre diferents fases cristall-cristall entre 54 i 72 °C aproximadament. El valor total de ΔH per a aquests processos és de 5,63 J/g. A continuació, a 113 °C s'obté una nova transició cristall-cristall, però aquest cop amb un valor negatiu de l'entalpia del procés ($\Delta H = -4,66$ J/g). A 151 °C s'obté una única transició des d'una fase cristal·lina a cristall líquid ($\Delta H = 28,45$ J/g). Aquesta transició s'associa a la segona transició observada en el primer escalfament, tant per la temperatura en què es dona, com pel valor de l'entalpia associada al procés, la qual cosa verifica les previsions realitzades en funció dels resultats obtinguts en el procés de refredament.

4.3.3.- ESTUDI REALITZAT PER AL COMPOST 6A.

L'observació del compost **6A** al microscopi mostra una textura menys compacta a temperatura ambient, que per a la resta dels compostos. A 60 °C, la mostra té una textura força tova. En seguir augmentant la temperatura, a 100 °C s'observa una part líquida i una part sòlida. A partir de 145 °C el líquid s'enfosqueix i a 175 °C el compost es troba totalment descompost.

En vista d'aquests resultats, es pot afirmar que aquest compost no es comporta com a cristall líquid.

En analitzar la mostra mitjançant calorimetria diferencial d'escanament, s'observen tan sols dues bandes a 63 i 85 °C amb unes ΔH de 9,35 i 6,93 J/g respectivament que, pel seu baix valor, s'associen a transicions entre dues fases cristal·lines diferents. En augmentar la temperatura, a 155 °C aproximadament, la mostra es descompon totalment i, per tant, no es pot enregistrar el procés de refredament. En aquesta transició de temperatures no s'observa cap banda que es pugui associar a una transició cristall-cristall líquid tal i com es podia preveure en funció de les dades obtingudes en l'observació de la mostra al microscopi.

Cal dir que, amb les dades que es tenen, no s'ha pogut trobar cap explicació que justifiqui el diferent comportament d'aquest compost respecte als altres dos perquè tan sols

es diferencia en la longitud de l'acetilè unit directament a l'àtom d'or(I), fet que no sembla decisiu per a clarificar el resultat obtingut.

4.4.- BIBLIOGRAFIA

- [1] *Handbook of Liquid Crystals*, **1999**, J. W. Goddby and G. W. Gray, VCH, Weinheim.
- [2] P. Espinet, *Gold Bull.* **1999**, *32*, 127.
- [3] a) A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375.
b) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 215.
- [4] a) M. J. Baena, J. Barberá, P. Espinet, A. Ezcurra, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1899.
b) M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.- S. Kitzerow, G. Heppke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1201.
c) M. J. Baena, P. Espinet, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 711.
- [5] a) J. Bhatt, B. M. Fung, K. M. Nicholas, C.- D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1439.
b) R. Deschenaux, J.- L. Marendaz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 909.
c) R. Deschenaux, J. Santiago, *Mater. Chem.* **1993**, *3*, 219.
- [6] a) J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, N. J. S. Salt, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 229.
b) J. P. Rourke, F. Fanizzi, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3009.
- [7] a) T. Kaharu, H. Matusubara, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 145.
b) S. Takahashi, Y. Takai, H. Morimoto, K. Sonogashira, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 3.
- [8] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **1923**, *105*, 211.
- [9] D. W. Bruce, E. Lalinde, P. Styring, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 581.

- [10] T. Kaharu, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1992**, 1515.
- [11] T. Kaharu, T. Tanaka, M. Sawada, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 859.
- [12] a) S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, A. M. Levelut, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 19.
b) S. W. Zhang, R. Ishii, S. Takahashi, *Organometallics* **1997**, *16*, 1349.
- [13] P. Alejos, S. Coco, P. Espinet, *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 799.
- [14] A. C. Sarapu, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 247.
- [15] a) G. Jia, R. J. Puddephatt, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Organometallics* **1993**, *12*, 263.
b) G. Jia, N. C. Payne, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1993**, *12*, 4771.
c) G. Jia, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Organometallics* **1993**, *12*, 3565.
- [16] S. K. Chastain, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3717.
- [17] M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 441.
- [18] T. Kaharu, R. Ishii, T. Adachi, T. Yoshida, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 687.