



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 1. ANÀLISI CONFORMACIONAL DELS TETRAÈSTERS PORFIRÍNICS 3,5-DIALCOXIFENÍLICS MITJANÇANT MÈTODES COMPUTACIONALS

L'inici del treball experimental de la present Tesi es va dirigir cap a l'obtenció d'informació per poder validar o descartar la hipòtesi formulada per explicar el comportament mesomòrfic dels tetraèsters 3,5-dialcoxifenílics derivats de l'hemina. Aquesta hipòtesi estava basada en les diferents possibles conformacions de les molècules, i d'entre les tècniques d'ús més habitual, l'única que permetia observar directament l'ordenació i la conformació de les molècules en una fase condensada era la difractometria de raigs X (DRX) de fases cristal·lines. Però desafortunadament aquesta tècnica no pot ser emprada en l'estudi dels compostos d'interès, ja que a temperatura ambient els compostos es troben en l'estat líquido-cristal·lí, i en disminuir la temperatura no se sol produir la cristal·lització, sinó la vitrificació de la mesofase. Per tant, dins del present treball es va decidir recórrer a tècniques alternatives que permetessin obtenir resultats relacionables amb la informació desitjada. Una d'aquestes tècniques és el modelatge molecular mitjançant mètodes computacionals. En el present capítol es descriuen els estudis sobre les possibles conformacions *in vacuo* dels tetraèsters porfirínics d'interès.

## 1.1. ESTUDIS PRELIMINARS

### 1.1.1. Determinació de la metodologia computacional

En pretendre estudiar la influència de les conformacions dels èsters propiònics, i per tal de reduir el cost computacional dels processos d'optimització necessaris, es van escurçar les cadenes laterals de l'estructura mesogènica a grups metil, reduint així la mida de la molècula a estudiar. Per escollir el mètode computacional d'optimització es va dur a terme un experiment preliminar: mentre que una optimització energètica de l'estructura emprant la parametrització semiempírica AM1<sup>75</sup> va ser completada en uns 20 minuts, la reoptimització *ab initio* (base 6-31G) de l'òptim semiempíric va trigar més de 3 dies. En vista d'aquests resultats, es van considerar els mètodes *ab initio* com a massa costosos i l'estudi es va realitzar emprant mètodes computacionals semiempírics.

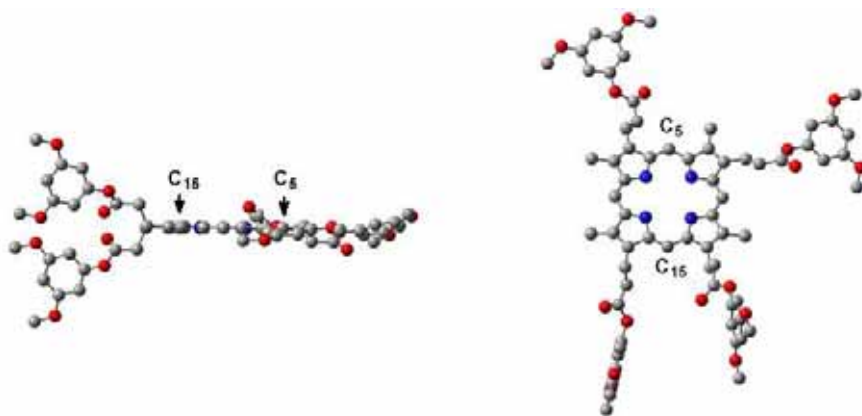
Per una altra banda, l'estudi de les possibles conformacions mitjançant la rotació sistemàtica dels enllaços CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> i CH<sub>2</sub>-CO de cada cadena de propionat implicava un elevat nombre de processos d'optimització a realitzar: a tall d'exemple, si es realitzés l'estudi amb rotacions de 60° (6 possibles posicions) per a cada enllaç, per a cada cadena de propionat existirien 6·6 = 36 conformacions possibles, i la combinació de conformacions de les dues cadenes oferiria 36·36 = 1296 estructures diferents, tot i que d'aquí caldria eliminar les molècules amb col·lisions entre els diferents elements estructurals. Per tal de simplificar el treball a realitzar, es va decidir dur a terme només l'estudi d'un nombre reduït de conformers, generats aleatòriament però distribuïts per tot l'espai conformacional possible.

### 1.1.2. Característiques generals de les estructures optimitzades

D'entre tots els diferents conformers possibles que es podrien generar per la rotació dels enllaços C-C de les dues cadenes de propionat, es van estudiar primerament aquelles estructures que posseïen *a priori* les conformacions més estables de les cadenes de

propionat: de tipus *anti* i perpendiculars al pla de l'anell de porfirina, per tal de minimitzar la repulsió estèrica dels hidrògens dels grups  $\alpha$ -metilè (carbonis 13' i 17', veure l'Apèndix A) amb els dels grups  $\beta$ -metil adjacents i l'hidrogen *meso* H<sub>15</sub>. La combinació de les posicions relatives de cada cadena de propionat, a una banda o l'altra del pla de l'anell porfirínic, va generar quatre confòrmers, dos amb les cadenes de propionat a la mateixa cara del pla i dos amb les cadenes en diferents cares. Les estructures inicials van ser modelades amb les cadenes d'acrilat dins del pla de l'anell porfirínic i amb els anells benzènics coplanars amb els seus corresponents grups èster.

Després del procés d'optimització, els quatre confòrmers van presentar les mateixes característiques estructurals generals. Tal i com es pot observar a la Figura 1.1, el procés d'optimització no va produir una gran variació en la conformació de les cadenes de propionat, però sí que es van observar altres canvis, alguns d'ells inesperats. Així, les cadenes d'acrilat obtingudes no eren totalment coplanars amb l'anell de porfirina, sinó que estaven desviades uns 40°. Aquesta disposició de les cadenes, que també és l'observada en l'òptim *ab initio* obtingut, està en contradicció amb l'estructura cristal·logràfica d'una porfirina  $\beta$ -olefínica, en la que l'anell de porfirina i el doble enllaç conjugat són coplanars.<sup>76</sup> A més, els espectres d'UV-VIS de les porfirines amb dobles enllaços conjugats sintetitzades dins del present treball presenten desplaçaments de la banda de Soret que impliquen la conjugació efectiva dels grups olefínics amb l'anell de porfirina. El desplaçament de les cadenes d'acrilat observat en les estructures optimitzades és degut, probablement, a l'intent del mètode computacional de minimitzar la repulsió estèrica amb els grups  $\beta$ -metil i els hidrògens *meso* propers, subestimant l'estabilització induïda per la conjugació electrònica.



**Figura 1.1.** Vistes d'una de les conformacions de l'anèleg metílic de l'estructura mesogènica, optimitzada emprant la parametrització semiempírica AM1. Es pot observar la conformació *anti* de les cadenes de propionat, gairebé invariada des del modelatge inicial (esquerra). També s'aprecia la geometria no coplanar de les cadenes d'acrilat amb l'anell de porfirina, així com la rotació dels anells benzènics respecte del grup carboxilat de la funció èster (dreta).

Un altre canvi observat després dels processos d'optimització semiempírica va ser la rotació de tots els anells benzènics, tant acrílics com propiònics, al voltant de l'enllaç O<sub>èster</sub>-C<sub>fenil</sub> fins que el pla de l'anell forma un angle d'uns 40° respecte del pla definit pel carboni i els dos oxígens carboxílics. De fet, aquesta és la diferència fonamental entre les estructures dels òptims semiempírics i l'estructura *ab initio*: en aquesta, els anells benzènics i els grups èster tenen una disposició coplanar. En canvi, altres estudis computacionals sobre la conformació d'èsters arílics, emprant mètodes *ab initio* de nivell més elevat,<sup>77</sup> tornen a predir la rotació de l'anell benzènic respecte del grup carboxilat en la conformació més estable; i a més, aquesta geometria preferent també ha estat observada mitjançant l'espectroscòpia de <sup>1</sup>H RMN de compostos en solució.<sup>77a,77c</sup> Es creu que la rotació al voltant de l'enllaç O<sub>èster</sub>-C<sub>fenil</sub> pretén reduir la repulsió estèrica a costa de la pèrdua de possibles interaccions electròniques

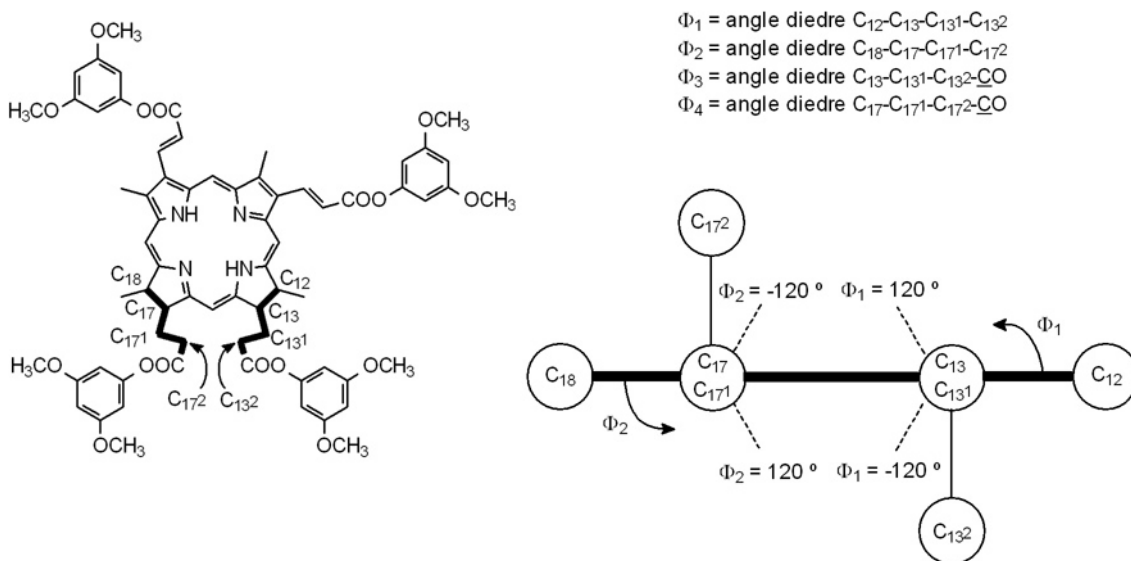
estabilitzants. Però la diferència energètica que separa la conformació coplanar de la conformació òptima s'estima en  $0.7^{77a}$  o  $4.2^{77b}$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , valors que permetrien assolir fàcilment la interconversió de les dues estructures. En vista d'aquests resultats, i tot i haver comprovat que pot donar-se variabilitat de les estructures obtingudes en funció del mètode computacional emprat, es va seguir considerant l'ús dels mètodes semiempírics com una millor opció enfront dels mètodes *ab initio* de baix nivell.

Finalment, cal esmentar una tercera característica de les estructures optimitzades: tots els carbonis dels èters metílics es troben dins del pla de l'anell benzènic, tal i com sol ser habitual per alquil aril èters sense cap mena d'impediment estèric en *orto*.<sup>78</sup>

## 1.2. GENERACIÓ I OPTIMITZACIÓ DE CONFÒRMERS

Després de l'exploració inicial dels quatre primers confòrmers es va dur a terme amb més deteniment una anàlisi de les preferències conformacionals de les cadenes de propionat, així com dels requeriments per a la formació de les estructures "planes", proposades com a integrants de la mesofase  $\text{Col}_{h2}$ .

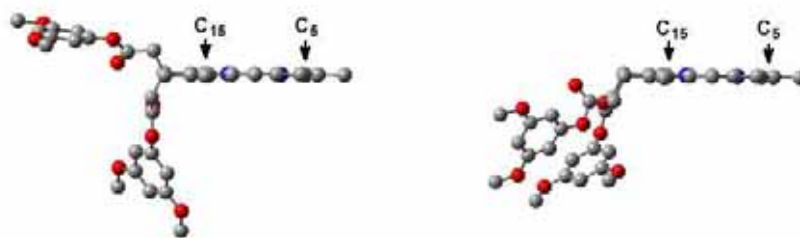
Les conformacions de les cadenes de propionat es poden definir amb quatre angles diedres:  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$ . Tal i com es presenta a la Figura 1.2,  $\Phi_1$  i  $\Phi_3$  defineixen la conformació de la cadena de 13-propionat, mentre que  $\Phi_2$  i  $\Phi_4$  defineixen la conformació de la cadena de 17-propionat.



**Figura 1.2.** Definició dels angles diedres  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$  emprats per a la caracterització conformacional de les cadenes de propionat.

Les preferències conformacionals de l'estructura d'interès van ser estudiades mitjançant l'optimització de trenta confòrmers diferents, obtinguts mitjançant la generació aleatòria dels valors dels angles diedres  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$ . No obstant, aquells confòrmers en els que s'observava un xoc evident entre els èsters propiònics van ser substituïts per altres, també generats aleatòriament. Com a norma general, es van descartar les conformacions amb  $\Phi_1 \geq 120^\circ$  i  $\Phi_2 \leq -120^\circ$ , o viceversa, ja que es va considerar que es produïa la col·lisió dels metilens  $\beta$  (carbonis 13<sup>2</sup> i 17<sup>2</sup>) de les dues cadenes de propionat. De la mateixa manera, altres combinacions de valors van ser també descartades en observar-se xocs no tan previsibles. Totes les estructures obtingudes després del procés d'optimització van presentar les característiques generals que s'han comentat prèviament (desviament de les cadenes

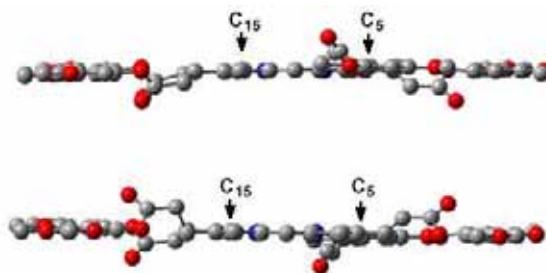
d'acrilat, rotació dels anells benzènics, coplanaritat dels èters). A la Figura 1.3 es mostra alguna de les estructures obtingudes, prestant especial atenció a les conformacions de les cadenes de propionat de 3,5-dimetoxifenil.



**Figura 1.3.** Exemples de les conformacions de les cadenes de propionat de 3,5-dimetoxifenil obtingudes després del procés d'optimització de les estructures generades aleatòriament. Per a una major claredat, les cadenes d'acrilat de 3,5-dimetoxifenil han estat suprimides.

Per a l'estudi de les estructures "planes" es va partir de conformacions de la molècula en les que tots els àtoms diferents d'hidrogen estaven situats dins del mateix pla. Tots els angles diedres definits entre quatre d'aquests àtoms, inclosos els valors de  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$ , van quedar definits com a  $0^\circ$  o  $180^\circ$ . Aquestes conformacions inicials situen tant les cadenes d'acrilat com els èsters fenílics fora de la geometria òptima observada prèviament. En haver de fixar els valors de  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$  com a  $180^\circ$ , per tal d'evitar el plegament de les cadenes contra l'anell de porfirina, la combinació dels possibles valors de  $0^\circ$  i  $180^\circ$  per als angles  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  i per als angles definits pels àtoms  $C_{X1}-C_{X2}-CO-O$  (on  $X = 13$  o  $17$ , depenent de la cadena de propionat implicada) va generar deu estructures inicials en les que no es produïa la col·lisió de les cadenes de propionat o dels èsters fenílics. Tal i com es detalla a la Part Experimental, per tal d'obtenir les estructures "planes" es va introduir una restricció en el procés d'optimització: els cinc anells aromàtics de la molècula havien de romandre coplanars en tot moment, tot i que el canvi de la seva posició relativa dins del pla de l'anell de porfirina quedava encara permès.

A la Figura 1.4 es mostren exemples de les estructures obtingudes després de l'optimització. En els èsters acrílics, la planaritat s'obté per la compensació del desplaçament fora del pla de les cadenes d'acrilat amb la rotació de l'anell benzènic al voltant de l'anell  $O_{\text{èster}}-C_{\text{fenil}}$ . En els èsters propiònics, mentrestant, les cadenes de propionat no conserven la conformació inicial amb tots els àtoms diferents d'hidrogen dins del pla, sinó que tant els metilens  $\beta$  com els grups carbonil se situen lleugerament fora del pla porfirínic per tal d'alleujar la congestió estèrica al voltant dels anells C i D de la porfirina.



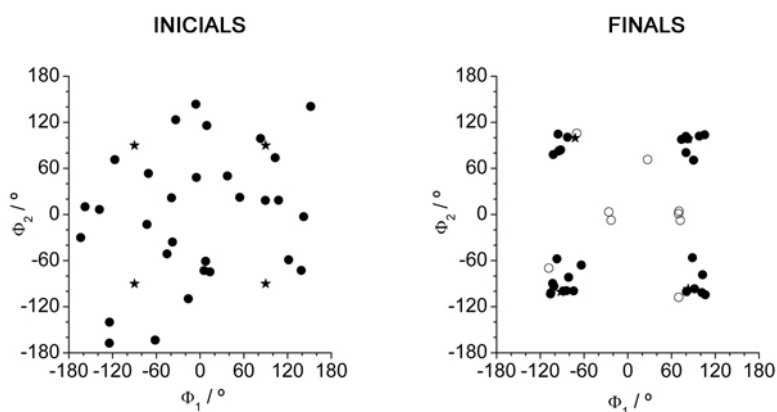
**Figura 1.4.** Exemples de les estructures obtingudes després del procés d'optimització de les estructures "planes". Els èsters propiònics de les molècules queden situats a la part esquerra de l'estructura, mentre que els èsters acrílics queden situats a la part dreta.

### 1.3. ANÀLISI DE PARÀMETRES GEOMÈTRICS I ENERGÈTICS

#### 1.3.1. Posició relativa de les cadenes de propionat

Aquest primer factor es pot analitzar a través de la posició del metilè  $\beta$  de cada cadena (carbonis  $C_{132}$  i  $C_{172}$ ), que es reflecteix en els valors dels angles  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$ . Tal i com s'observa a la Figura 1.5, la distribució de les conformacions aleatòries inicials cobria tot l'espai possible, tret de les zones en les que, com s'ha comentat anteriorment, es produïa la col·lisió entre ambdós metilens  $\beta$ ; en les conformacions optimitzades s'observa per a  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  una preferència per un valor absolut entre  $60^\circ$  i  $120^\circ$  per a les dues cadenes alhora, com també havia estat observat en les quatre estructures optimitzades prèviament. Aquesta distribució ofereix dues conclusions. La primera i més important és que, com s'havia hipotetitzat, les cadenes de propionat no queden contingudes dins del pla de la porfirina, sinó que tendeixen a sortir fora d'ell. La segona conclusió és que no existeix cap preferència evident entre la localització de les dues cadenes en la mateixa cara del pla porfirínic ( $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  de diferent signe) o en diferents cares ( $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  amb el mateix signe).

En les estructures "planes" els angles  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  mantenen majoritàriament una distribució de valors diferents. En set de les deu estructures, un dels dos angles té un valor proper a  $0^\circ$  i l'altre també es troba lluny dels valors al voltant dels  $90^\circ$  obtinguts en absència de cap restricció en el procés d'optimització. En les tres estructures "planes" restants, els valors de  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  són semblants als obtinguts per a les geometries "no planes", però tal i com es comentarà posteriorment (apartat 1.3.4), existeix també una apreciable diferència energètica entre els dos tipus d'estructura.

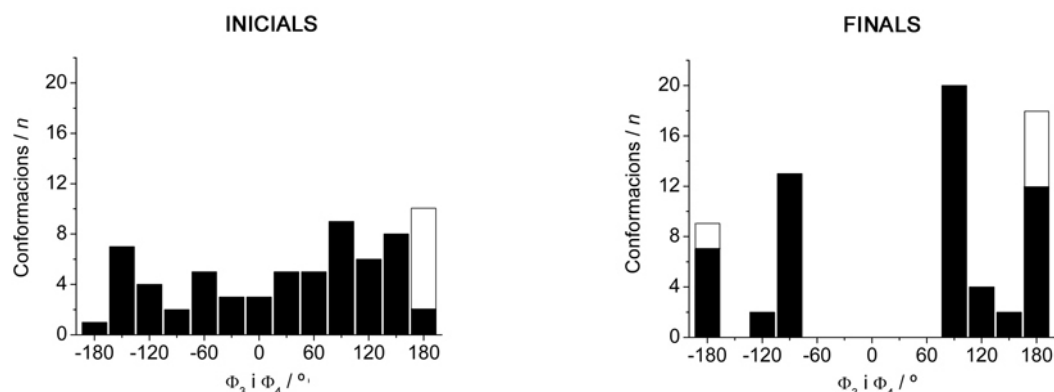


**Figura 1.5.** Angles diedres  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$ , indicatius de les posicions relatives de les cadenes de propionat, de les geometries inicials (esquerra) i de les corresponents geometries optimitzades (dreta). Es representen les estructures estudiades inicialment (estrelles), els conformers generats aleatòriament (cercles plens) i les estructures "planes" finals (cercles buits).

#### 1.3.2. Conformació de les cadenes de propionat

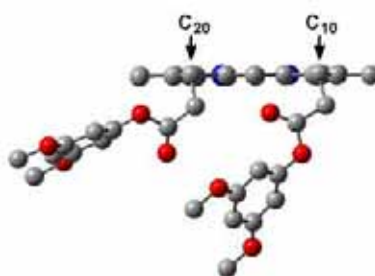
L'anàlisi dels angles diedres  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$  permet estudiar quines són les preferències conformacionals de les cadenes de propionat, estudiades d'una manera individual. Inicialment s'havia suposat que la conformació més estable seria una conformació de tipus *anti*, amb un valor de  $\Phi_3$  o  $\Phi_4$  (depenent de la cadena de propionat implicada) al voltant dels  $180^\circ$ , allunyant el màxim possible l'anell de porfirina de l'anell 3,5-dialcoxifenílic. A causa de la restricció imposada, aquesta conformació és la que també s'obté per a les cadenes de propionat de les estructures "planes" optimitzades, ja que els valors absoluts dels angles  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$  finals es troben dins del marge  $163$ - $180^\circ$ . L'anàlisi dels valors inicials i finals de les estructures "no planes" (Figura 1.6) mostra que la conformació *anti* és una de les

conformacions preferents, però no l'única: existeix també una segona conformació preferent, amb un angle diedre al voltant dels  $\pm 90^\circ$ .



**Figura 1.6.** Angles diedres  $\Phi_3$  i  $\Phi_4$ , indicatius de les conformacions de les cadenes de propionat, de les geometries inicials (esquerra) i de les corresponents geometries optimitzades (dreta). Es representen les estructures estudiades inicialment (barres buides) i els conòrmers generats aleatòriament (barres plenes).

Aquesta segona conformació correspondria a la de tipus *gauche*, en la que els dos grups voluminosos units als metilens  $\alpha$  i  $\beta$  de la cadena de propionat defineixen un angle diedre al voltant dels  $60^\circ$ . La variació respecte d'aquest valor òptim fins els  $90^\circ$  es produeix per minimitzar la repulsió estèrica dels oxígens del grup èster amb els grups 12- i 18-metil i la unitat  $C_{15}$ - $H_{15}$ . Aquesta segona conformació podria sorgir per tal de mantenir l'anell porfirínic i els dos anells benzènics separats els uns dels altres, evitant la proximitat dels dos èsters fenílics que es donaria en el cas que les dues cadenes de propionat es trobessin situades en la mateixa cara del pla porfirínic. Tal i com es mostra a la Figura 1.7, de tota manera, els èsters propiònics també poden arribar a situar-se en regions de l'espai properes, sense que això comporti un gran cost energètic.



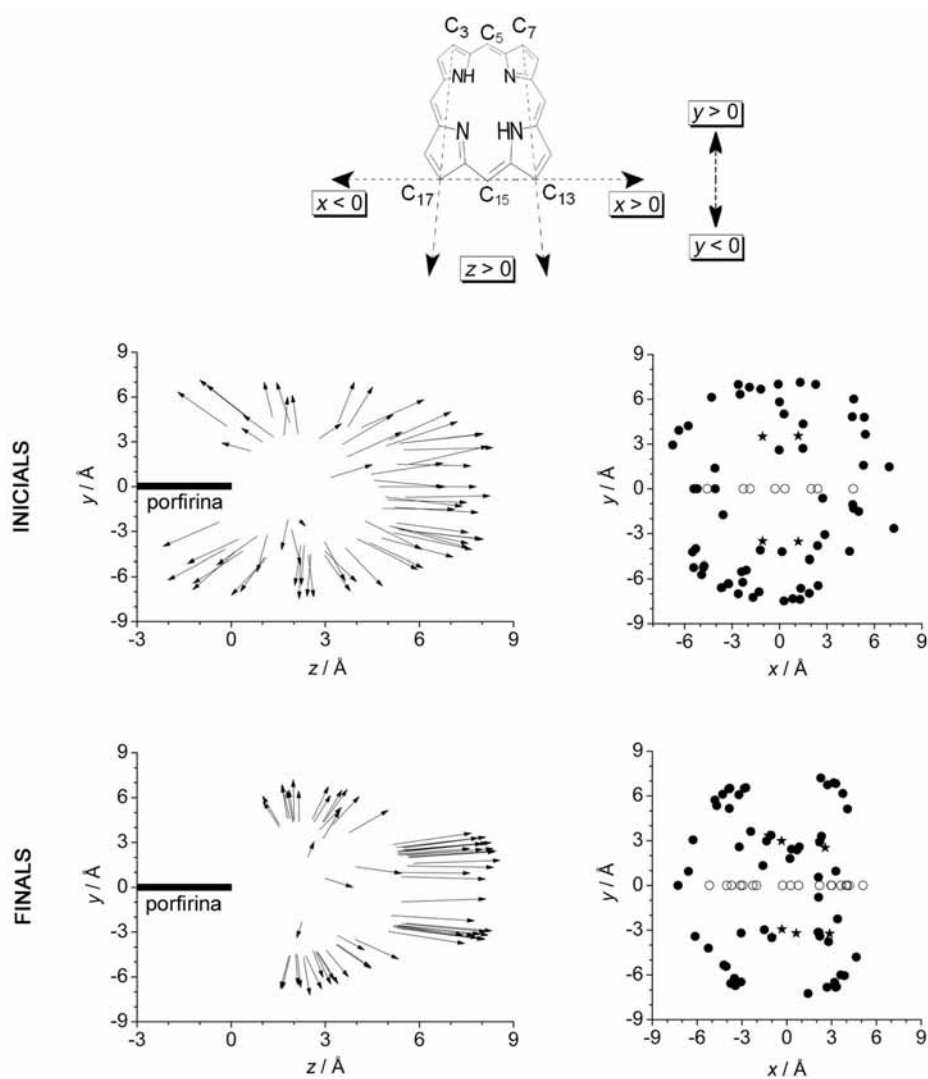
**Figura 1.7.** Exemple de conòrmer amb cadenes de propionat en *gauche* i amb les unitats benzèniques properes l'una de l'altra. Per a una major claredat, les cadenes d'acrilat de fenil han estat suprimides.

### 1.3.3. Posició dels anells benzènics respecte de l'anell porfirínic central

Després d'analitzar les preferències conformacionals de les cadenes de propionat que uneixen les unitats feníliques exteriors amb el nucli porfirínic central, es va estudiar quines són les posicions relatives d'aquests anells aromàtics tant en els conòrmers energèticament òptims com en les estructures "planes". A la Figura 1.8 es presenten diversos gràfics en els que es representa la situació dels anells benzènics respecte de l'anell de porfirina en les conformacions inicials i en els conòrmers obtinguts després dels processos d'optimització, tant els lliures com els restringits per a l'obtenció de les estructures "planes". En els conòrmers inicials no "plans", les posicions i les orientacions dels anells benzènics són molt

variades, incloent des de situacions gairebé coplanars amb l'anell de porfirina, semblants a les de les estructures "planes" inicials (no mostrades al gràfic d'y respecte z) fins situacions en les que l'anell benzènic se situa sobre l'anell de porfirina, en una conformació "plegada".

Després del procés d'optimització, la majoria de les situacions de les unitats feníliques pot ser dividida en dos grups principals. En el primer, l'eix C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dels anells benzènics és pràcticament paral·lel i en la mateixa direcció que l'eix C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> de l'anell porfirínic, amb un espaiat vertical d'uns 3-4 Å entre ambdós eixos. En el segon conjunt, els eixos dels anells benzènics són més aviat perpendiculars al pla porfirínic, i el carboni C<sub>4</sub> de la unitat fenílica està desplaçat uns 6-7 Å per sobre de l'anell de porfirina i uns 3 Å lateralment respecte del carboni porfirínic (C<sub>13</sub> o C<sub>17</sub>) al que està enllaçada la cadena de propionat corresponent. Aquestes dues situacions principals dels anells benzènics estan relacionades amb les preferències conformacionals observades per a les cadenes de propionat: la situació paral·lela es dona quan la cadena de propionat té una conformació *anti*, i la situació perpendicular es relaciona amb la conformació *gauche*.

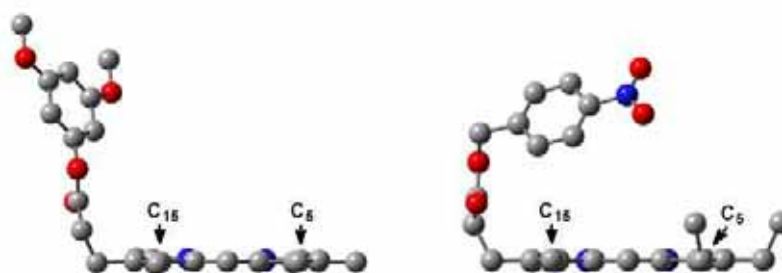


**Figura 1.8.** Representacions de les posicions relatives inicials (dalt) i finals (baix) dels anells benzènics respecte de l'anell de porfirina. Els punts amb les coordenades (0,0,0) corresponen als carbonis C<sub>13</sub> o C<sub>17</sub>, depenent del punt d'unió de l'èster representat amb l'anell de porfirina. Esquerra: representació de l'eix C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (coordenades y i z) dels anells benzènics en les conformacions estudiades preliminarment i en les generades aleatòriament. Les puntes de fletxa corresponen a l'extrem C<sub>4</sub>. Dreta: Coordenades x i y dels carbonis C<sub>4</sub> dels anells benzènics en les conformacions estudiades preliminarment (estrelles), en les conformacions generades aleatòriament (cercles plens) i en les conformacions "planes" (cercles buits).



Cal destacar, també, que en cap cas s'observa l'existència de conformacions "plegades" dels èsters propiònics, ni tan sols en aquells casos en els que la conformació inicial ja presentava una geometria d'aquest tipus. Trull i col·laboradors van dur a terme l'estudi conformacional, tant teòric com experimental, d'una sèrie d'èsters benzílics derivats de la mesoporfirina<sup>79</sup> i van observar la formació de conformacions "plegades" només en aquells èsters amb substituents acceptors d'electrons (grups nitro) en l'anell benzènic, ja que el caràcter electrònicament pobre de l'anell benzènic afavoria l'establiment d'interaccions  $\pi$ - $\pi$  amb l'anell de porfirina, ric en electrons. En canvi, els èsters no substituïts preferien la conformació "estesa".

A la Figura 1.9 es presenten les conformacions del dièster 3,5-dimetoxifenílic i de l'èster monometílic mono(4-nitrobenzílic) de la mesoporfirina. Aquesta última també va ser generada dins del treball experimental de la present Tesi a través d'un procés d'optimització emprant la parametrització semiempírica AM1. El resultat va coincidir amb l'estructura prèviament publicada, obtinguda també amb la parametrització AM1.<sup>79</sup> En comparar les dues estructures, es pot observar com en l'èster fenílic la cadena de propionat permet assolir una situació de l'anell benzènic perpendicular a l'anell de porfirina; en l'èster benzílic, la cadena de propionat posseeix una conformació semblant, però la inserció del metilè benzílic entre el grup carboxílic i l'anell benzènic canvia l'orientació i la situació d'aquest, col·locant-lo paral·lel i al damunt d'un de les unitats pirròliques de l'anell de porfirina. D'aquesta manera, l'anell porfirínic i l'anell fenílic amb el necessari grup nitro queden orientats correctament per a l'establiment de la interacció  $\pi$ - $\pi$  que estableix la conformació "plegada".

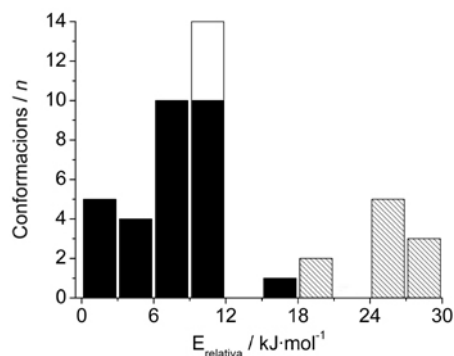


**Figura 1.9.** Comparació de les conformacions dels èsters propiònics de 3,5-dimetoxifenil (esquerra) i de 4-nitrobenzil (dreta) en estructures porfiríniques. Per a una major claredat, la resta d'èsters han estat suprimits en les dues estructures.

### 1.3.4. Energies associades a les estructures optimitzades

Després de l'anàlisi de les geometries de les conformacions obtingudes en els processos d'optimització, s'analitzen les energies associades a aquestes estructures. Tal i com es presenta a la Figura 1.10, totes les energies calculades per a les estructures òptimes es troben dins d'un marge de  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Donat que la barrera energètica per a la interconversió d'estructures per a una molècula *in vacuo* a temperatura ambient és d'uns  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,<sup>80</sup> el tetraèster estudiat podria adoptar fàcilment totes les conformacions estudiades, "planes" i "no planes", si es trobés en l'estat gasós o en solució. Però dins d'una fase condensada, la llibertat conformacional d'una molècula es pot veure reduïda per la presència propera d'altres molècules, i la diferència d'energies dins de la que es dona la lliure interconversió és probablement molt menor.

En els confòrmers optimitzats s'observa clarament una diferenciació entre estructures "planes" i "no planes", i tal i com s'esperava, les estructures "planes" tenen una major energia associada que les estructures obtingudes sense cap restricció conformacional.



**Figura 1.10.** Energies, relatives a la del conòrmer més estable, de les estructures estudiades preliminarment (barra blanca), dels conòrmers generats aleatòriament (barres negres) i de les estructures "planes" (barres ratllades).

Les energies de les estructures "no planes", tant les dels conòrmers de l'estudi preliminar com les de les obtingudes des dels conòrmers generats aleatòriament, són les més estables. Prenent com a valor zero l'energia del conòrmer més estable, totes aquestes estructures tenen una energia dins d'un marge de 0-12 kJ·mol<sup>-1</sup>, excepte una, amb una energia relativa d'uns 15 kJ·mol<sup>-1</sup>. L'observació de la geometria associada indica que en aquesta estructura ambdós metilens  $\beta$  de les cadenes de propionat es troben força desplaçats de la posició més estable, aquella que defineix uns angles diedres  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  amb valors propers a  $\pm 90^\circ$ . També cal destacar que les quatre estructures estudiades preliminarment es troben dins del grup d'estructures "no planes" amb una major energia associada.

Per la seva banda, les energies de les estructures "planes" són en tots els casos superiors a les de la resta d'estructures estudiades en el present treball. Dins d'aquest grup, també es poden observar dos subconjunts: un majoritari de vuit estructures, amb valors d'energia relativa de 25-30 kJ·mol<sup>-1</sup>, i un minoritari, en el que la diferència d'energia respecte del conòrmer més estable és lleugerament inferior, d'uns 20 kJ·mol<sup>-1</sup>. La geometria d'aquestes dues darreres estructures també difereix lleugerament de la geometria estàndard de les estructures "planes": són dues de les estructures que, tal i com s'ha comentat a l'apartat 1.3.1, presenten alhora valors  $\Phi_1$  i  $\Phi_2$  lluny dels 0° i més aviat propis de les estructures "no planes".

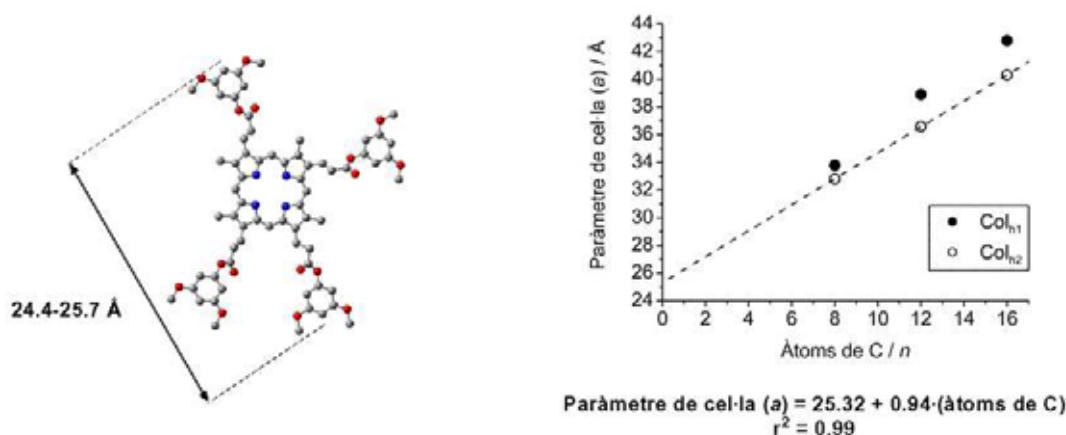
## 1.4. VALORACIÓ DELS RESULTATS OBTINGUTS EN L'ESTUDI COMPUTACIONAL

### 1.4.1. Aspectes geomètrics

En una mesofase columnar, els paràmetres de cel·la associats es poden subdividir en la suma de dues contribucions: una d'elles estaria associada al nucli aromàtic central del mesogen i l'altra seria deguda a les cadenes alquílques laterals.<sup>81</sup> Així, si es representessin els paràmetres de cel·la associats a una família de mesògens amb un mateix mesomorfisme columnar, idealment s'hauria d'obtenir una línia recta de la que es podrien extreure les contribucions del nucli aromàtic i de les cadenes alquílques, a través de l'ordenada en l'origen i del pendent de la recta respectivament. A la Figura 1.11 es mostra el gràfic construït amb les dades obtingudes en els treballs precedents (veure Figura P.3) per a la família de tetraèsters porfirínics base lliure.<sup>73</sup> Per a les dades corresponents a les mesofases de tipus Col<sub>h2</sub>, en les que les molècules adoptarien la conformació "plana", l'ajust lineal va oferir com a resultat un pendent de 0.94 Å·(àtom de C)<sup>-1</sup> i una ordenada en l'origen de 25.3 Å.

Si es considera que el nucli aromàtic del mesogen està format per l'anell porfirínic central i pels quatre èsters fenílics, l'eix major del nucli asimètric dels mesògens amb conformacions

“planes” pot ser definit com la distància entre els dos carbonis C<sub>4</sub> dels èsters fenílics més allunyats l'un de l'altre (habitualment els èsters 3-acrílic i 13-propioníc). En les estructures modelades, les distàncies de l'eix van variar entre els 24.4 i els 25.7 Å, valors molt semblants a la contribució del nucli mesogènic calculada a partir de les dades experimentals (25.3 Å). Globalment, aquests resultats recolzarien almenys de manera parcial la hipòtesi inicial, confirmant que l'estructura de la mesofase Col<sub>h2</sub> està formada per les molècules amb conformacions “planes” i apilades amb el centroide del mesogen situat sobre l'eix central de l'apilament columnar.



**Figura 1.11.** Esquerra: estructura del nucli aromàtic dels tetraèsters porfirínics derivats de l'hemina i dimensions de l'eix major obtingudes en els processos d'optimització de les conformacions “planes”. Dreta: representació dels paràmetres de cel·la de les mesofases observades en els tetraèsters porfirínics base lliure<sup>73</sup> respecte de la llargària de les cadenes alquílques laterals i ajust lineal per a les dades corresponents a les mesofases de tipus Col<sub>h2</sub>.

#### 1.4.2. Aspectes energètics

L'anàlisi de les energies associades a les estructures optimitzades mostra que, tal i com s'esperava, les estructures més estables són aquelles en les que les cadenes de propionat de 3,5-dialcoxifenil estan clarament situades fora del pla definit per l'anell de porfirina, mentre que la formació de les estructures “planes” requereix d'una energia addicional relativament baixa, d'uns 20-30 kJ·mol<sup>-1</sup>. Per tant seria esperable que, a temperatures baixes, els mesògens en la mesofase Col<sub>h1</sub> adoptessin les conformacions “no planes”, més estables, impeding un òptim apilament de les molècules dins de l'estructura columnar.

De tota manera, la diferència energètica entre els dos tipus de conformacions es troba dins d'un rang de valors que podrien ser compensats per una millora en les interaccions intermoleculares provocada pel canvi de conformació. Així, un mesogen en la conformació "plana", característica de la mesofase Col<sub>h2</sub>, posseeix una energia interna superior a l'associada a les conformacions òptimes que adoptaria en la mesofase Col<sub>h1</sub>. Però la geometria de l'estructura "plana" podria permetre, per una banda, una optimització de l'apilament π-π entre anells porfirínics; a més, situaria els anells benzènics d'una molècula paral·lels als de les molècules veïnes, i a una distància favorable per a l'establiment d'interaccions benzè-benzè intermoleculares que, segons la bibliografia, podrien proveir una estabilització addicional d'uns 10 kJ·mol<sup>-1</sup> per interacció.<sup>82</sup>

Aquesta estabilització provinent de les interaccions interbenzèniques s'afegiria al guany energètic degut a la millora de l'apilament π-π interporfirínic. És en aquest punt on la metal·lació de l'anell juga un paper decisiu: mentre que estudis en altres sistemes han mostrat que la interacció entre anells porfirínics metal·lats amb Zn(II) pot arribar fins els 48 kJ·mol<sup>-1</sup>,<sup>83</sup> entre compostos base lliure s'espera que la magnitud de la interacció sigui molt menor.<sup>74</sup> Així, en els compostos metal·lats la suma de totes les contribucions degudes a les

interaccions intermoleculares compensaria el cost energètic necessari per mantenir la mesofase Col<sub>h2</sub>, amb els mesògens en la conformació "plana", a qualsevol temperatura. En canvi, en els compostos base lliure, la pèrdua d'estabilització per causa de la menor interacció interporfirínica desequilibraria el balanç energètic de les conformacions enfront de les interaccions intermoleculares a favor del primer terme. Aleshores la mesofase Col<sub>h1</sub>, amb les molècules amb una conformació "no plana", seria l'estructura més estable a baixa temperatura. Però en augmentar aquesta, el sistema es proveeix d'una energia addicional que permet assolir la conformació "plana", i es produeix la formació de la mesofase Col<sub>h2</sub>.