



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

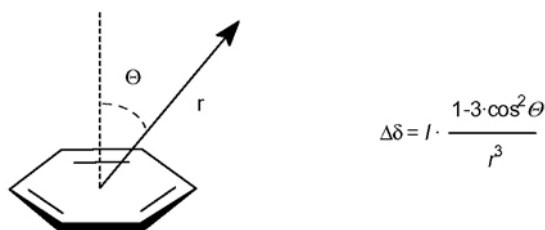
Barcelona, Febrer de 2008

### CAPÍTOL 3. ESTUDIS D'INTERACCIONS INTRAMOLECULARS I INTERMOLECULARS MITJANÇANT MÈTODES ESPECTROSCÒPICS

Dins dels estudis encaminats a l'elucidació del comportament mesomòrfic dels tetraèsters 3,5-dialcoxifenílics derivats de l'hemina, i de manera complementària als estudis computacionals descrits en el Capítol 1, es va decidir emprar mètodes espectroscòpics per a l'observació del comportament conformacional i associacional dels compostos porfirínics en solució. En especial, l'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN) ha esdevingut una tècnica molt poderosa, alhora que relativament accessible, per a l'estudi d'estructures macromoleculares i supramoleculares.<sup>97</sup> De fet l'anàlisi de paràmetres i fenòmens relativament tan simples com les constants d'acoblament escalar<sup>98</sup> o l'efecte nuclear Overhauser (NOE)<sup>99</sup> permet extreure una gran quantitat d'informació relacionada amb l'estructura molecular.

En el present capítol es descriu l'anàlisi estructural desenvolupada principalment a partir de l'observació de l'efecte produït pels corrents electrònics dels anells aromàtics sobre els valors del desplaçament químic de nuclis propers en l'espai.

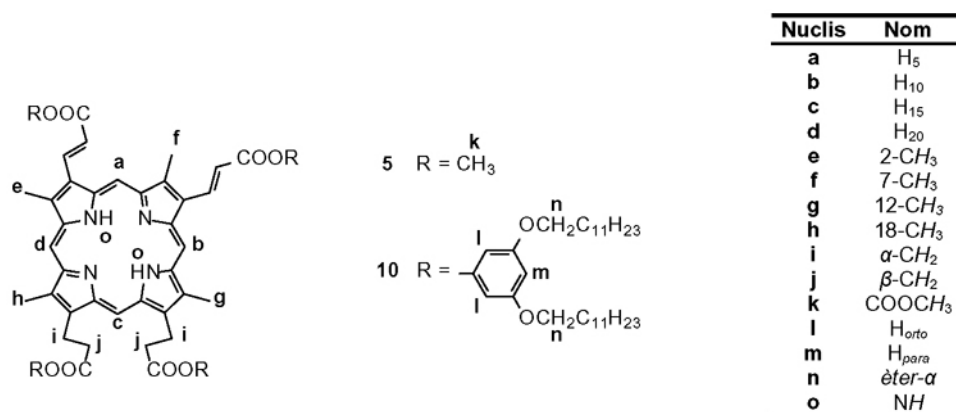
El corrent electrònic cíclic d'un anell aromàtic crea un camp magnètic que se superposa al camp necessari per a l'experiment de RMN i que per tant afecta el valor del desplaçament químic dels nuclis. L'addició, però, no té un caràcter isotròpic, sinó que depèn de la posició relativa del nucli respecte de l'anell aromàtic. A la Figura 3.1 es presenta l'expressió que regula el canvi del desplaçament químic induït per un anell aromàtic sobre un nucli ( $\Delta\delta$ ), en funció de la distància del nucli al centre de l'anell ( $r$ ) i de la seva desviació angular ( $\theta$ ) respecte de l'eix perpendicular al pla de l'anell.<sup>100</sup> La constant  $I$  és un factor d'intensitat que varia en funció de la identitat de l'anell aromàtic. En el cas del benzè, el valor d' $I$  és 27.6; per altres anells aromàtics, existeixen taules que indiquen els valors corresponents.<sup>101</sup>



**Figura 3.1.** Definició de les variables  $r$  i  $\theta$  usades en l'estimació del canvi en el desplaçament químic induït pel corrent electrònic d'un anell aromàtic ( $\Delta\delta$ ).

En el cas de l'anell de porfirina, l'existència de cinc corrents aromàtics simultanis, quatre corresponents als anells pirròlics i un al macrocicle de  $18\pi$ -[18]annulè, fa que la seva influència total no sigui quantificable d'una manera tan senzilla. Per això han estat desenvolupats diferents models i simplificacions que permeten una millor estimació del valor de  $\Delta\delta$  induït per un anell de porfirina.<sup>102</sup> De tota manera, l'expressió de la Figura 3.1 encara té una utilitat qualitativa: en anar variant el valor de  $\theta$  des de  $0^\circ$  fins  $90^\circ$ , el valor de  $\Delta\delta$  passa de negatiu a positiu, essent  $\Delta\delta = 0$  quan  $\theta = 54.7^\circ$ . Per tant, si un nucli es troba a sobre o a l'interior de l'anell aromàtic, el seu desplaçament químic varia cap a camps més alts ( $\Delta\delta < 0$ ), mentre que si es troba al costat de l'anell, el canvi és cap a camps més baixos ( $\Delta\delta > 0$ ). Aquest efecte, per exemple, és el responsable que els desplaçaments químics observats per als protons NH i *meso* d'un anell porfirínic, situats a respectivament l'interior i a l'exterior del corrent aromàtic porfirínic, tinguin valors de desplaçament químic tan diferents.

Com l'efecte magnètic dels corrents electrònics aromàtics és additiu, dins del treball realitzat es van estudiar dos tetraèsters porfirínics, el compost metílic **5** i el mesogen 3,5-didodeciloxifenílic **10** (Figura 3.2). El primer compost permetria observar l'efecte degut a l'anell porfirínic central dels mesògens derivats de l'hemina, mentre que la comparació dels resultats obtinguts per al compost **10** amb els del compost **5** permetria una avaluació de l'efecte de les unitats feníliques laterals. Així, es pot avaluar per separat la influència de cada unitat sobre l'estructura i comportament dinàmic dels compostos.



**Figura 3.2.** Estructures químiques dels tetraèsters porfirínics **5** i **10**, i denominació emprada per a diferents protons en els estudis descrits en el present capítol.

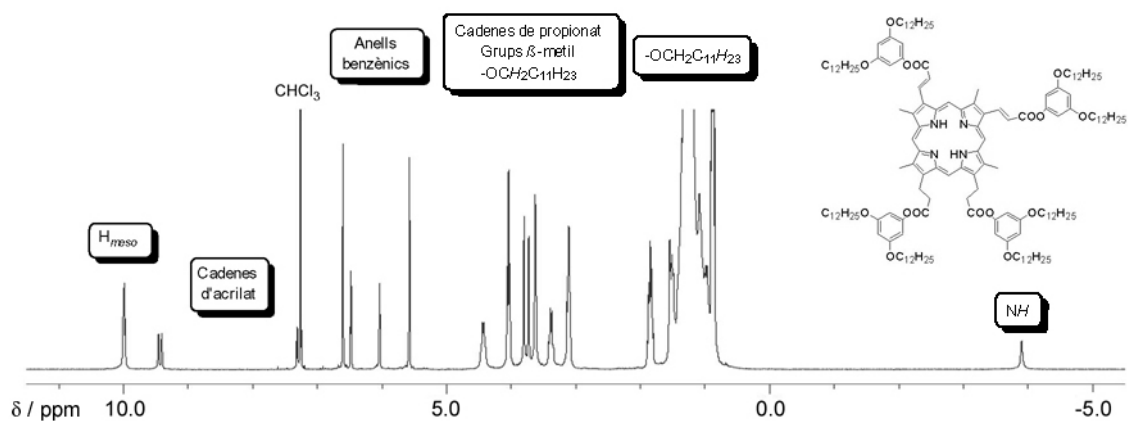
### 3.1. PREFERÈNCIES CONFORMACIONALS I INTERACCIONS INTRAMOLECULARS

#### 3.1.1. Característiques generals dels espectres de <sup>1</sup>H RMN dels compostos estudiats

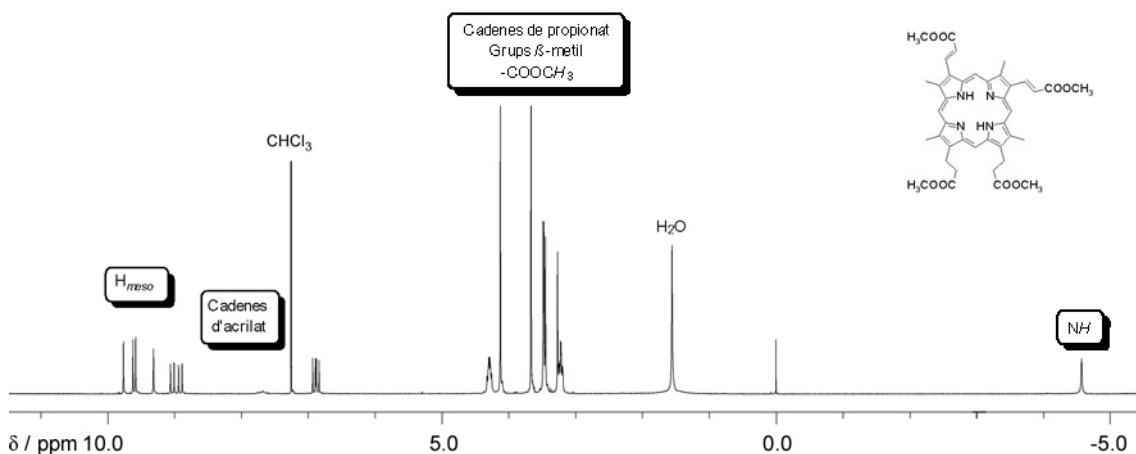
A la Figura 3.3 es mostra l'espectre <sup>1</sup>H RMN de la porfirina **10**. Per raó de la multitud de grups funcionals (anells aromàtics, èters, èsters, cadenes olefiniques, cadenes alifàtiques, ...) presents en l'estructura de la molècula, els senyals es troben en zones ben diferenciades dins d'un ample marge espectral, amb desplaçaments químics que poden anar des de més enllà de les 10 ppm fins valors propers a -5 ppm.

A l'extrem esquerre de l'espectre es pot observar el senyal dels nuclis de <sup>1</sup>H corresponents a les posicions *meso*, i entre aquests i el senyal corresponent al CHCl<sub>3</sub> es localitzen els senyals corresponents a les cadenes laterals acríliques: prop dels protons *meso* es localitza el joc de senyals dels protons en α del grup carbonil, mentre que el joc dels protons veïns a l'anell de porfirina es troben al voltant del senyal del dissolvent. En la regió entre 5.0 i 6.5 ppm es troben els senyals corresponents als anells benzènics de l'estructura, i entre 4.5 i 3.0 ppm es poden localitzar els senyals corresponents als següents protons: metilens en α dels oxígens de les funcions èter, cadenes propioniques i els grups β-metil units a l'anell porfirínic. La resta de l'espectre és de fàcil i comuna assignació: en la zona de 0.5-2 ppm es troben la resta de senyals corresponents a les cadenes laterals dodecílques i, a camp alt, a l'extrem dret de l'espectre, es troba el senyal dels protons units als nitrògens pirròlics.

L'espectre de la porfirina **5** (Figura 3.4) posseeix les mateixes característiques generals, però el canvi en la identitat dels èsters simplifica l'espectre i fa desaparèixer els grups de senyals a 0.5-2 ppm i 5.0-6.5 ppm, corresponents als grups 3,5-didodeciloxifenil del compost **10**. Els èsters metílics estan localitzats dins del grup de senyals a 3-4.5 ppm, en el que també han desaparegut els senyals corresponents als metilens dels èters dodecílcs.



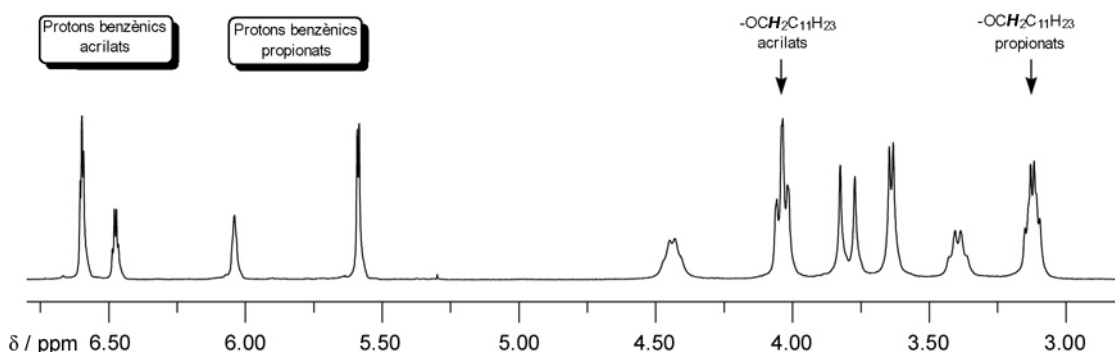
**Figura 3.3.** Espectre de  $^1\text{H}$  RMN del tetraèster porfirínic **10** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ , 7.78 mM). A la dreta, es mostra l'estructura del compost i sobre l'espectre s'indiquen les posicions dels senyals més rellevants.



**Figura 3.4.** Espectre de  $^1\text{H}$  RMN del tetraèster porfirínic **5** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ , 8.12 mM). A la dreta, es mostra l'estructura del compost i sobre l'espectre s'indiquen les posicions dels senyals més rellevants.

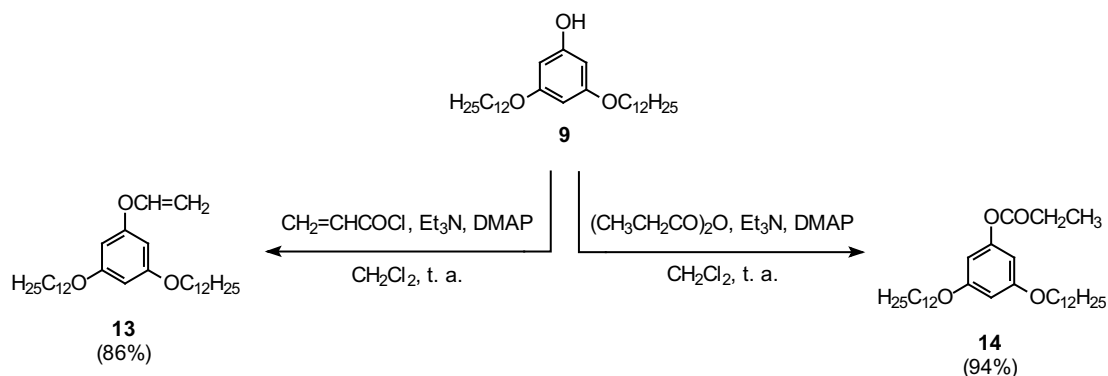
### 3.1.2. Determinació i anàlisi dels valors de $\Delta\delta$

Tal i com es pot apreciar en els espectres dels dos compostos, els senyals dels grups situats al voltant de l'anell de porfirina, com ara els protons *meso*, els protons acrílics o els grups  $\beta$ -metil, estan desdoblats, ja que l'estructura no simètrica de la molècula converteix els nuclis químicament equivalents en nuclis magnèticament no equivalents. A més, en el cas dels grups esterificats a les cadenes propiòniques i acríliques s'observa un altre tipus de desdoblament. En estar situats a la perifèria de la molècula, els nuclis químicament equivalents no es veuen especialment afectats per la seva disposició no simètrica al voltant de l'anell porfirínic central. Però, tal i com es mostra a la Figura 3.5 per al compost **10**, sí que s'observa una separació en l'espectre que no pot ser totalment explicada només per l'efecte de la cadena saturada o insaturada a la que estan esterificats els grups metil o 3,5-didodeciloxifenil. La comparació de les dades espectrals amb les de compostos prèviament sintetitzats<sup>62,73</sup> i l'ús d'experiments de RMN bidimensionals va permetre assignar els senyals a camp més alt als èsters acrílics i, els senyals a camp més baix als èsters propiònics. Cal destacar, a més, que aquesta separació també s'observa en els altres tetraèsters mesogènics derivats de l'hemina, independentment de la llargada de les cadenes alquílques o de la metal·lació de l'anell porfirínic.



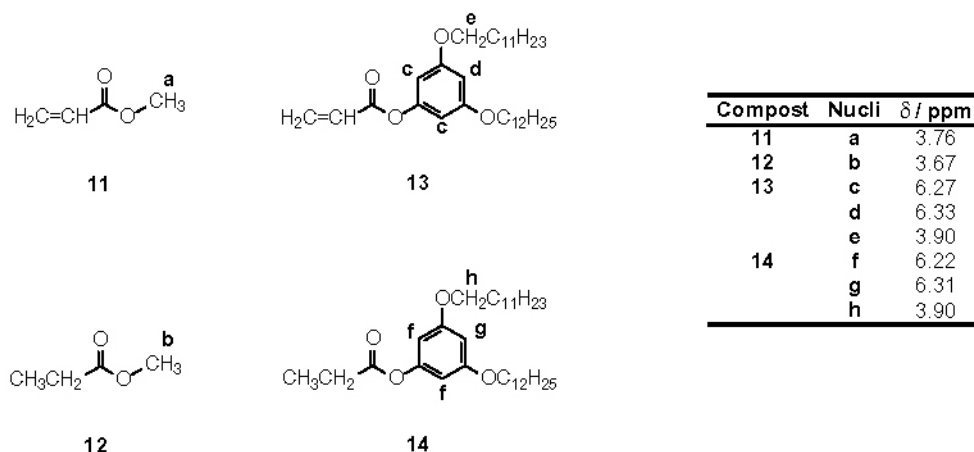
**Figura 3.5.** Regió de l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN del compost **10** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 7.78 mM), on es mostren els senyals corresponents als èsters acrílics i propionics i la seva corresponent assignació.

La principal causa d'aquesta diferència en els desplaçaments químics de senyals anàlegs és l'efecte magnètic dels anells aromàtics. Així, per tal d'avaluar amb més precisió la influència de l'anell porfirínic sobre els diferents èsters dels compostos **5** i **10**, es van comparar els desplaçaments químics d'aquests amb el de molècules en les que l'anell de porfirina ha estat eliminat i només es manté l'estructura de l'èster d'interès. Aquestes molècules de referència són l'acrilat de metil (**11**) i el propionat de metil (**12**) per a la porfirina **5** i l'acrilat de 3,5-didodeciloxifenil (**13**) i el propionat de 3,5-didodeciloxifenil (**14**) per a la porfirina **10**. Mentre que els compostos **11** i **12** estan disponibles comercialment, els èsters **13** i **14** van haver de ser sintetitzats. L'acilació del 3,5-didodeciloxifenol (**9**) amb anhídrid propiònic i clorur d'acrilòil va permetre obtenir els compostos d'interès amb rendiments del 86% i el 94% respectivament (Figura 3.6).



**Figura 3.6.** Síntesi de l'acrilat de 3,5-didodeciloxifenil (**13**) i del propionat de 3,5-didodeciloxifenil (**14**).

Una vegada obtinguts els compostos de referència, es va procedir a comparar els valors dels desplaçaments químics dels nuclis equivalents a dues temperatures, 298 K i 243 K. Per tal de minimitzar l'efecte de l'associació en solució de les porfirines **5** i **10** (veure l'apartat 3.3 d'aquest mateix capítol), els desplaçaments químics d'interès van ser determinats en mostres poc concentrades, 1.06 mM per al compost **5** i 0.34 mM per al compost **10**. A la Figura 3.7 es mostren els desplaçaments químics determinats a 298 K en els compostos de referència i que permeten determinar els valors de  $\Delta\delta$  en els compostos porfirínics estudiats.



**Figura 3.7.** Desplaçaments químics dels protons d'interès dels compostos de referència **11-14** a 298 K.

La primera conclusió que es pot extreure és que la influència de la cadena acílica sobre el desplaçament químic dels grups esterificats és mínima, ja que en comparar els valors dels compostos **11** i **12** o bé els dels compostos **13** i **14** s'observa que el major canvi en el desplaçament químic es produeix per als èsters metílics, i és només de 0.09 ppm. A partir d'aquests valors dels compostos de referència es van calcular els canvis en el desplaçament químic ( $\Delta\delta$ ) induïts per l'anell porfirínic sobre els nuclis equivalents dels compostos **5** i **10**. Els resultats es recullen a la taula següent:

**Taula 3.1.** Valors de  $\Delta\delta$  per als nuclis seleccionats dels compostos **5** i **10**.

Compost	Nuclis <sup>a</sup>	Compost de referència	$\Delta\delta$ / ppm	
			298 K	243 K <sup>b</sup>
<b>5</b>	COOCH <sub>3</sub> (acrilat)	<b>11</b>	+0.33	+0.35
	COOCH <sub>3</sub> (propionat)	<b>12</b>	-0.01	-0.03
<b>10</b>	H <sub>orto</sub> (acrilat)	<b>13</b>	+0.29	+0.26
	H <sub>para</sub> (acrilat)		+0.12	+0.12
	èter- $\alpha$ (acrilat)		+0.13	+0.10
	H <sub>orto</sub> (propionat)	<b>14</b>	-0.62	-0.80
	H <sub>para</sub> (propionat)		-0.27	-0.34
	èter- $\alpha$ (propionat)		-0.76	-1.01

<sup>a</sup> Correspondències especificades a la Figura 3.2.

<sup>b</sup> Calculats emprant el valor del compost de referència a 298 K.

La valoració qualitativa dels valors de  $\Delta\delta$  ofereix unes conclusions que concorden amb els resultats dels estudis computacionals descrits en la present Tesi (veure el Capítol 1). La rigidesa de la cadena insaturada i la conjugació electrònica amb l'anell porfirínic fan que els èsters acrílics mantinguin una posició relativament coplanar amb l'anell de porfirina, i per tant el canvi en el desplaçament químic observat és positiu. Per la seva banda, els èsters propiònics, dins de la seva llibertat conformacional, tenen una conformació "mitja" fora del pla i el valor de  $\Delta\delta$  és per tant menor.

En el cas de la porfirina **5**, el valor de  $\Delta\delta$  per als èsters propiònics és aproximadament zero, implicant que les cadenes de propionat tenen una conformació "estesa", allunyant-se de l'anell de porfirina i formant un angle d'uns 30-40 ° amb el pla definit per aquest. La

similaritat dels valors a 243 K i a 298 K indica que, a baixa temperatura, el comportament dinàmic de les cadenes de propionat de metil no canvia.

L'anàlisi dels resultats obtinguts per a la porfirina **10** resulten més sorprenents. La comparació entre els valors dels èsters acrílics dels dos compostos porfirínics mostra que els valors per als protons  $H_{orto}$  de la porfirina **10** (+0.29 ppm a 298 K, +0.26 ppm a 243 K) són molt semblants als dels èsters metílics del compost **5** (+0.33 ppm a 298 K, +0.35 ppm a 243 K). Donada la rigidesa de la cadena d'acrilat, és esperable que els dos tipus de nuclis tinguin una semblant posició relativa respecte de l'anell de porfirina i que per tant la influència magnètica d'aquest sigui també semblant. Els valors de  $\Delta\delta$  per als protons  $H_{para}$  (+0.12 ppm a 298 K i a 243 K) i èter- $\alpha$  (+0.13 ppm a 298 K, +0.10 ppm a 243 K) són menors i similars entre ells, d'acord amb posicions més allunyades de l'anell central de porfirina.

La comparació entre porfirines dels valors per als èsters propiònics, en canvi, mostren que en la porfirina **10** es produeix un major desplaçament cap a camps alts, amb valors de  $\Delta\delta$  entre -0.27 i -1.01 ppm. Aquest major apantallament podria ser explicat per la influència que el camp magnètic d'una unitat de propionat de 3,5-didodeciloxifenil exerceix sobre l'altra. Però considerant els valors de  $\Delta\delta$  entre -0.1 i -0.2 ppm publicats per Trull i col·laboradors per a l'èster dibenzílic de la mesoporfirina,<sup>79</sup> a falta de valors publicats per a èsters difenílics derivats de l'hemina, s'han de considerar altres causes per explicar satisfactòriament el major canvi en el desplaçament químic observat per al compost **10**.

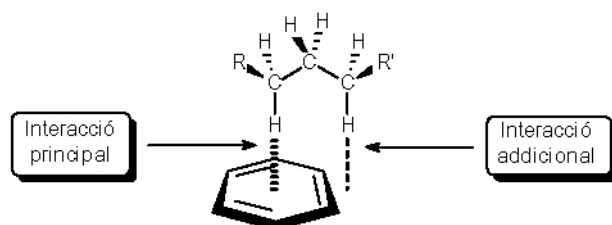
Una possible explicació podria ser la interacció d'apilament  $\pi$ - $\pi$  de les unitats feníliques amb l'anell de porfirina, establint conformacions "plegades" que situen els anells benzènics sobre l'anell porfirínic, en una zona de gran apantallament magnètic. Però tal i com s'ha descrit en els estudis computacionals dels tetraèsters 3,5-dialcoxifenílics (veure el Capítol 1, apartat 1.3.3) aquesta opció ha de ser descartada, ja que aquestes conformacions impliquen una gran torsió de la cadena de propionat i, alhora, l'establiment de la interacció entre dos anells rics en electrons no està afavorida.<sup>79</sup> Les cadenes de propionat en la porfirina **10**, aleshores, adopten una conformació "estesa" semblant a l'observada en el compost **5** i l'apantallament magnètic observat per a les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques només pot ser degut a la influència que una unitat exerceix sobre l'altra. La seva magnitud, a més, implica un elevat grau de proximitat de les dues unitats dins del comportament dinàmic dels dos èsters propiònics. Aquest fet, en contradicció amb la repulsió estèrica que hauria d'existir entre les dues unitats, suggereix l'establiment d'algun tipus d'interacció entre elles.

L'establiment d'interaccions d'apilament  $\pi$ - $\pi$  ha de ser descartat per raó de la riquesa electrònica d'ambdós anells. L'anàlisi dels valors de  $\Delta\delta$  mostra que els nuclis èter- $\alpha$ , corresponents a les cadenes dodecílriques, es troben més apantallats que els nuclis corresponents a l'anell benzènic. Aquest fet implica que són les cadenes dodecílriques les que es troben sobre l'anell benzènic de l'altre èster, una situació que sol ser indicativa de l'establiment d'interaccions de tipus CH/ $\pi$  entre les cadenes alifàtiques i els anells aromàtics de les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques.

### 3.1.3. Interaccions CH/ $\pi$

Les interaccions CH/ $\pi$  estan considerades com el tipus de pont d'hidrogen més feble, i, com el seu nom indica, s'estableixen entre hidrògens alquílics i sistemes  $\pi$  com ara anells aromàtics, alquens, alquins o fins i tot grups carbonil. Tot i la seva feblesa, sembla que les interaccions CH/ $\pi$  juguen un paper molt important en l'establiment de l'estructura cristal·lina de molècules orgàniques,<sup>103</sup> així com en l'estructura terciària i l'estabilitat d'algunes proteïnes.<sup>104</sup> També s'ha demostrat la seva participació en el control del comportament conformacional<sup>105</sup> i associacional<sup>106</sup> de molècules en solució.

Per analogia amb els ponts d'hidrogen "clàssics"  $X-H\cdots Y$ , on  $X, Y = O, N$ , es pot definir la interacció  $CH/\pi$  com la cessió electrònica des del sistema  $\pi$ , que actua com a donador, cap a l'hidrogen acceptor (Figura 3.8). Les interaccions  $CH/\pi$  s'estableixen principalment en presència de sistemes  $\pi$  rics en electrons i/o hidrògens relativament àcids.<sup>103,105b</sup> A diferència dels ponts d'hidrogen clàssics, el component electrostàtic és només important per a interaccions que impliquen hidrògens molt àcids com ara els de l'acetilè, i la principal font d'estabilització són les forces de dispersió.<sup>103,107</sup> A més, si es produeix la participació de cadenes alifàtiques llargues, la interacció amb el mateix sistema  $\pi$  de diferents sistemes  $CH$  pertanyents a la mateixa cadena proveeix una estabilització addicional.<sup>108</sup>

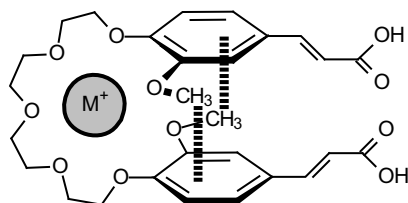


**Figura 3.8.** Representació esquemàtica d'una interacció  $CH/\pi$  entre un anell benzènic i una cadena alifàtica.

La predicció i l'estudi computacional de les interaccions  $CH/\pi$  només poden ser dutes a terme mitjançant mètodes *ab initio* amb múltiples funcions de polarització i termes de correlació electrònica implicats.<sup>107-109</sup> Per aquesta raó l'establiment d'aquest tipus d'interaccions entre les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques del tetraèster **10** no va ser detectat durant els estudis computacionals emprant mètodes semiempírics realitzats en el present treball (veure el Capítol 1) i només ha pogut ser-ho a través de l'espectroscòpia de  $^1H$  RMN.

### 3.1.4. Geometria i modes d'interacció intramolecular $CH/\pi$ del compost 3,5-didodeciloxifenílic **10**

D'entre els exemples d'interaccions  $CH/\pi$  en solució trobats a la bibliografia, l'estructura descrita per a un derivat de l'àcid ferúlic<sup>105e</sup> va ser considerada d'especial interès per a la descripció de la geometria de les interaccions entre les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques del compost **10**. Tal i com es mostra a la Figura 3.9, dues unitats d'àcid ferúlic (àcid 4-hidroxi-3-metoxicinnàmic), unides a través una estructura polioxietilènica que complexa un catió, formen una estructura "plegada" en la que el grup metoxi de cada unitat forma una interacció  $CH/\pi$  amb l'anell benzènic de l'altra.



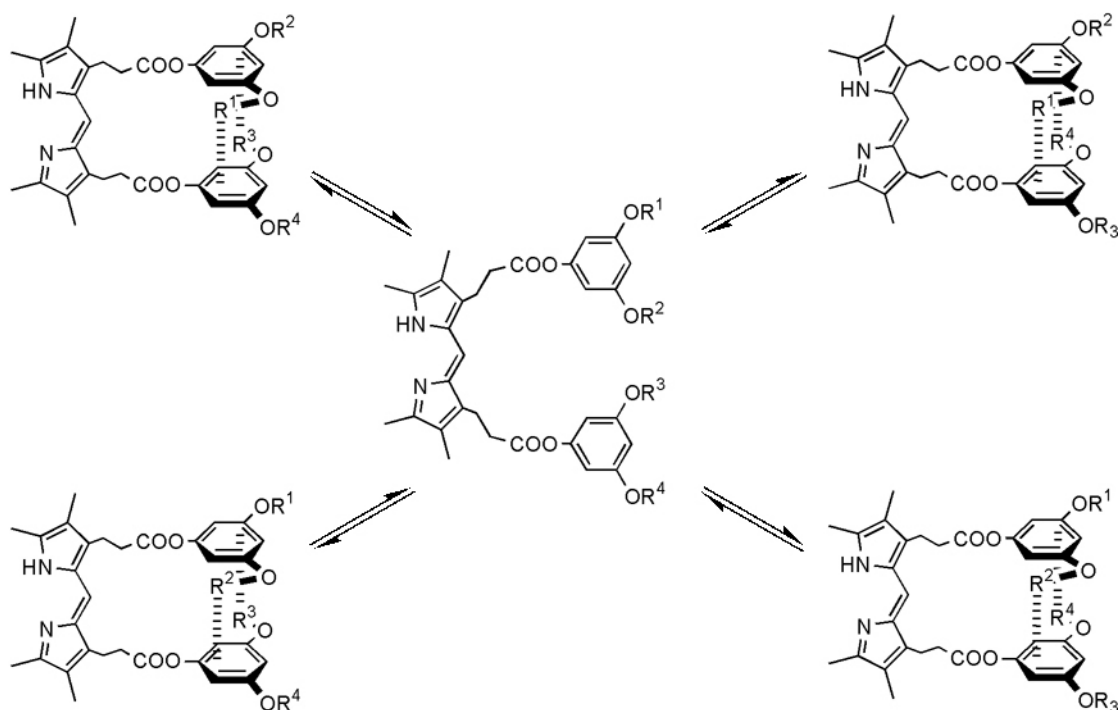
**Figura 3.9.** Interaccions  $CH/\pi$  en derivats dimèrics de l'àcid ferúlic.<sup>105e</sup>

Per analogia, es proposa que en la porfirina **10**, les interaccions establertes entre els propionats de 3,5-dialcoxifenil s'estableixin d'una manera similar, amb una cadena dodecíllica de cada èster interaccionant amb l'anell benzènic de l'altre. Com que en cada unitat es pot establir la interacció a través de dues cadenes diferents, existeix un total de quatre possibles modes d'interacció (Figura 3.10). Donat que en el compost **10** les quatre cadenes alquílques són iguals, els quatre modes són equivalents i igualment probables. Però



la introducció de diferents substituents portaria a la no equivalència dels diferents modes, podent-se donar la preferència d'uns modes d'interacció sobre d'altres (veure el Capítol 4, apartat 4.3.2).

En cada un d'aquests modes d'interacció proposats, les parelles de nuclis químicament equivalents, com ara els nuclis  $H_{orto}$  o  $\text{èter-}\alpha$  d'una mateixa unitat 3,5-didodeciloxifenílica, estarien sotmeses a un diferent apantallament per part de l'altra unitat, i per tant tindrien un desplaçament químic diferent. Però en l'espectre de  $^1H$  RMN només es va observar un únic senyal per a cada grup de nuclis, indicant que en l'escala de temps de l'experiment es produïa la interconversió entre els diferents modes i s'obtenia el senyal estadísticament ponderat. A més, el senyal presenta un desplaçament químic i per tant un valor de  $\Delta\delta$  que depèn de la temperatura (veure la Taula 3.1). Això implica que els èsters propiònics no es troben en modes d'interacció "tancats" durant tot el temps, sinó que també existeix un estat "obert" en el que no hi ha interaccions entre els èsters i que permet la lliure fluctuació de les cadenes de propionat. La interconversió entre els diferents estats "tancats" es produiria a través d'aquest estat "obert".



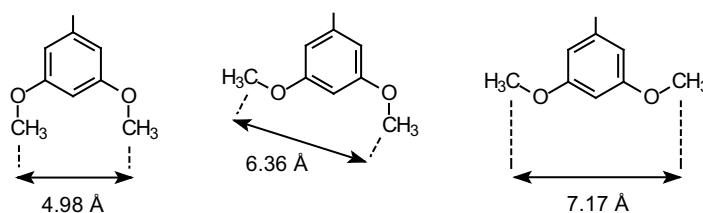
**Figura 3.10.** Representació dels modes d'interacció CH/ $\pi$  proposats per als èsters 3,5-dialcoxifenílics derivats de l'hemina. Els diferents modes estan relacionats a través de la rotació dels dos enllaços  $O_{\text{èster}}-C_{\text{fenil}}$  i la seva interconversió es produeix passant per l'estat "obert" central.

A la bibliografia existeixen exemples d'estimacions dels paràmetres termodinàmics associats a l'equilibri estat interaccionant-estat no interaccionant, calculades a partir dels valors de  $\Delta\delta$  observats i dels valors del desplaçament químic en els dos estats per a un nucli donat.<sup>105j</sup> No obstant, per a una bona estimació els dos estats han de poder ser clarament definits per tal d'obtenir una estimació fiable dels desplaçaments químics corresponents.<sup>110</sup> En el cas del compost **10**, la determinació de la posició relativa de les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques respecte de l'anell de porfirina no és possible, ja que la llibertat conformacional permessa per les cadenes de propionat fa que l'efecte real de l'anell porfíric sobre el desplaçament químic dels nuclis d'interès sigui difícil de quantificar.

El factor que es pot determinar amb una certa precisió és el valor de  $\Delta\delta$  induït pels anells benzènics sobre els nuclis  $\text{èter-}\alpha$  del metilè amb el que estableixen la interacció CH/ $\pi$ .

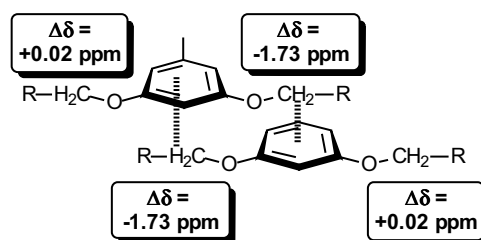
Emprant les coordenades del model benzè/propà aparegut a la bibliografia,<sup>108</sup> s'estableix que els hidrògens corresponents es troben a 2.51 i 4.28 Å per sobre del pla de l'anell benzènic, i desplaçats 0.16 i 0.24 Å, respectivament, respecte del centre d'aquest. Emprant taules que estimen el valor de  $\Delta\delta$  induït per un anell benzènic sobre un nucli en funció de la posició relativa,<sup>111</sup> els valors estimats són de  $-2.82$  i  $-0.64$  ppm. Com les dues posicions són igualment probables per a qualsevol protó èter- $\alpha$ , el valor de  $\Delta\delta$  induït per l'anell benzènic veí és de  $-(2.82+0.64)/2 = -1.73$  ppm.

Per una altra banda, també es pot estimar el valor de  $\Delta\delta$  induït pels anells benzènics sobre els protons èter- $\alpha$  no interaccionant de l'altre èster fenílic. Dels conformers obtinguts durant els estudis computacionals realitzats en el present treball s'extreu que els dos metilens èter- $\alpha$  d'una mateixa unitat fenílica poden tenir tres posicions relatives, donada la seva coplanaritat amb l'anell benzènic.<sup>78</sup> A la Figura 3.11 es mostren les distàncies entre els dos carbonis metílics obtingudes en els processos d'optimització. Assumint que el metilè interaccionant queda situat sobre el centre de l'altre anell benzènic, amb una separació vertical de 3.45 Å extreta del model benzè/propà, la posició mitjana dels protons del metilè èter- $\alpha$  es pot aproximar a la posició del carboni que els suporta, i per tant les distàncies entre els carbonis es corresponen amb els desplaçaments laterals. L'estimació dels valors de  $\Delta\delta$  emprant la fórmula de la Figura 3.1 (els valors queden fora del marge de les taules emprades anteriorment) ofereix uns resultats de 0.00, +0.02 i +0.02 ppm, seguint un ordre creixent de separació.



**Figura 3.11.** Posicions relatives i distàncies entre els carbonis alquíllics en  $\alpha$  de l'àtom d'oxigen en unitats 3,5-dialcoxifeníliques.

Per tant, els canvis en el desplaçament químic dels metilens èter- $\alpha$  induïts per l'anell benzènic de l'altre èster propiònic en establir les interaccions CH/ $\pi$  es poden estimar fent la mitjana ponderada de tots els estats possibles per a un nucli donat, representats a la Figura 3.12. En dos dels quatre modes d'interacció proposats, el metilè estableix la interacció CH/ $\pi$  i queda més apantallat ( $\Delta\delta = -1.73$  ppm), mentre que en els altres dos queda allunyat de la influència de l'altre èster fenílic ( $\Delta\delta \approx +0.02$  ppm). El valor final serà, per tant, la mitjana dels dos valors,  $(-1.73+0.02)/2 = -0.85$  ppm. La comparació d'aquest resultat amb el valor experimental de  $\Delta\delta$  per a la porfirina **10** a 243 K ( $-1.01$  ppm) mostra que l'anell de porfirina exerceix un apantallament de com a mínim unes  $-0.15$  ppm. Un valor d'aquest ordre, relativament reduït, situaria els nuclis èter- $\alpha$  en una situació elevada i desplaçada respecte de l'anell de porfirina,<sup>102b,102e</sup> consistent amb una conformació "estesa" de les cadenes de propionat en els modes d'interacció CH/ $\pi$ .



**Figura 3.12.** Valors de  $\Delta\delta$  induïts pels anells sobre els protons èter- $\alpha$  en els modes d'interacció CH/ $\pi$  intramolecular.

La inestabilitat de les interaccions CH/ $\pi$  i l'existència significativa de les conformacions "obertes" tenen, probablement, un origen entròpic. Estudis computacionals recents han estimat en  $-9.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  l'energia de la interacció CH/ $\pi$  entre el propà i el benzè;<sup>108</sup> altres estudis mostren una estabilització de  $-2.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per a una interacció CH alifàtic/benzè en introduir un substituent metoxi sobre el carboni que suporta l'hidrogen implicat en la interacció.<sup>107a</sup> Assumint que la interacció de la cadena dodecíllica no seria molt diferent de la interacció del propà, i afegint l'estabilització del substituent metoxi per reflectir la unió de tipus èter, per a la porfirina **10** es podria aproximar l'entalpia de cada interacció CH/ $\pi$  en  $(-9.6)+(-2.2) = -11.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En haver dues interaccions implicades, l'entalpia total seria de  $2\cdot(-11.8) = -23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Però alhora l'establiment de les interaccions també implica una reducció en la llibertat conformacional de les cadenes de propionat i dodecílques, que es tradueix en un cost entròpic advers. A més, en el balanç també caldria introduir els factors entàlpics i entròpics corresponents a la destrucció de possibles interaccions entre les unitats 3,5-didodeciloifeníliques i el dissolvent ( $\text{CDCl}_3$ ).<sup>107a</sup> Tot plegat indica que els termes entròpics compensen aproximadament els guanys entàlpics, i d'aquí que en els experiments de RMN realitzats es produeixi la interconversió entre les diferents conformacions i estats dins de l'escala de temps de l'experiment, sense poder observar aïlladament les diferents formes. En reduir la temperatura, tal i com es pot observar a la Taula 3.1, es produeix un increment dels valors de  $\Delta\delta$  que indicaria un augment en la població de les conformacions "tancades" en reduir la importància del terme entròpic sobre l'equilibri.

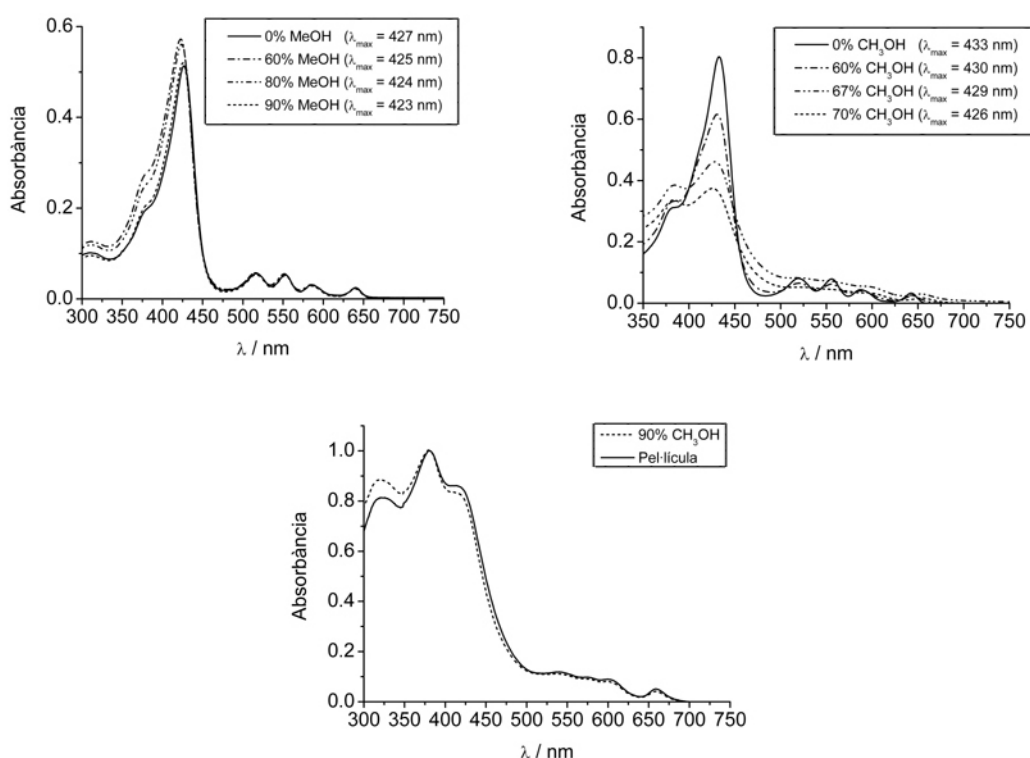
### 3.2. ESTUDIS D'HOMOASSOCIACIÓ EN SOLUCIÓ I INTERACCIONS INTERMOLECULARS

Es coneix des de fa temps que les porfirines, en solució, tenen tendència a associar-se, és a dir, a la formació d'estructures oligomoleculares gràcies a l'establiment d'interaccions intermoleculares solut-solut en competència amb les interaccions solut-dissolvent. Aquest fenomen no és exclusiu dels compostos porfirínics, sinó que moltes molècules aromàtiques mostren tendència a l'hetero- o l'homoassociació a través de l'establiment d'interaccions intermoleculares de tipus apilament  $\pi$ - $\pi$ . L'efecte magnètic dels corrents electrònics d'anells aromàtics esdevé aleshores útil, no únicament per a l'estudi de factors intra- i unimoleculares com ara el comportament conformacional, sinó també per a l'estudi d'aquestes interaccions intermoleculares en les que la proximitat entre les molècules pot portar a l'observació de variacions en el comportament magnètic dels nuclis. Així, el comportament associatiu d'una gran varietat de compostos en dissolvents orgànics ha estat estudiat emprant l'espectroscòpia de  $^1\text{H}$  RMN.<sup>112</sup> Dins d'aquesta varietat de molècules, els compostos porfirínics ocupen un lloc destacat,<sup>113</sup> però la major magnitud de les interaccions  $\pi$ - $\pi$ , i per tant la major tendència a l'associació en els compostos porfirínics metal·lats<sup>74</sup> ha fet que existeixin pocs precedents per als compostos base lliure.<sup>113a,b,c,i</sup> Donat que en el present treball es pretenia un millor coneixement de les interaccions implicades en el mesomorfisme columnar dels tetraèsters porfirínics, es va decidir estudiar el comportament homoassociatiu dels compostos base lliure **5** i **10**.

#### 3.2.1. Estudi del comportament homoassociatiu mitjançant espectroscòpia d'absorció UV-VIS

L'homoassociació dels compostos **5** i **10** va ser inicialment explorada emprant l'espectroscòpia d'absorció UV-VIS. L'enregistrament dels espectres d'ambdós compostos en solució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i en el marge de concentracions  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  M no va permetre observar cap variació de l'espectre que fos indicativa de la formació d'espècies associades, probablement a causa de les interaccions favorables solut-dissolvent. Per aquesta raó es van enregistrar els

espectres emprant diferents mescles  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  com a dissolvent. D'aquesta manera es produeix una disminució de les interaccions solut-dissolvent i per tant augmenta la importància de les interaccions solut-solut.<sup>114</sup> Tal i com es mostra a la Figura 3.13, per a la porfirina **5** no es va produir cap variació en la forma de l'espectre, i només cal destacar el desplaçament del màxim de la banda de Soret deguda a efectes solvatocròmics; en canvi, en augmentar la proporció de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la composició del dissolvent per a la porfirina **10**, es va observar un desplaçament hipsocròmic de la banda de Soret i un desplaçament batocròmic de les bandes Q, alhora que es va produir un eixamplament de tots els pics. Aquest comportament és indicatiu de la formació d'agregats de tipus *H* de geometria indefinida<sup>83,115</sup> en els que les porfirines s'associen cofacialment, de manera semblant a l'apilament en una mesofase columnar. La similitud de l'espectre en solució amb el màxim contingut de  $\text{CH}_3\text{OH}$  amb l'espectre, prèviament obtingut,<sup>73</sup> d'una pel·lícula de la porfirina **10** a temperatura ambient (mesofase  $\text{Col}_{h1}$ ) (Figura 3.13, baix), indica que les estructures de les espècies associades en solució estan relacionades amb l'estructura de l'apilament columnar en la mesofase.<sup>116</sup>



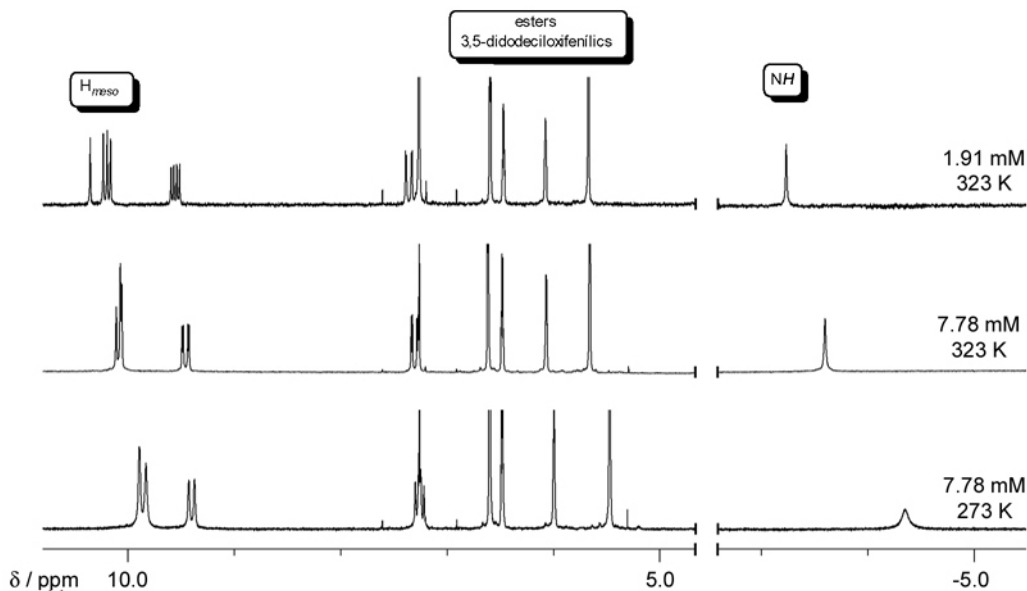
**Figura 3.13.** Dalt: Espectres d'UV-VIS de les porfirines **5** (esquerra, 4.7 μM) i **10** (dreta, 5.3 μM) emprant diferents mescles  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  com a dissolvent. Baix: Comparació dels espectres (normalitzats respecte del màxim) de la porfirina **10** en solució i en la mesofase  $\text{Col}_{h1}$ .

### 3.2.2. Estudi del comportament homoassociatiu mitjançant espectroscòpia de $^1\text{H}$ RMN

L'homoassociació de les porfirines **5** i **10** en solució va ser estudiada a continuació mitjançant espectroscòpia de  $^1\text{H}$  RMN. En les espècies associades cofacialment, el corrent electrònic d'un anell porfirínic provoca canvis notables en el desplaçament químic dels nuclis de les molècules veïnes. Durant els processos de caracterització rutinària dels compostos porfirínics sintetitzats en la present Tesi, la variabilitat de les posicions dels senyals en els espectres de  $^1\text{H}$  RMN ja havia estat detectada.

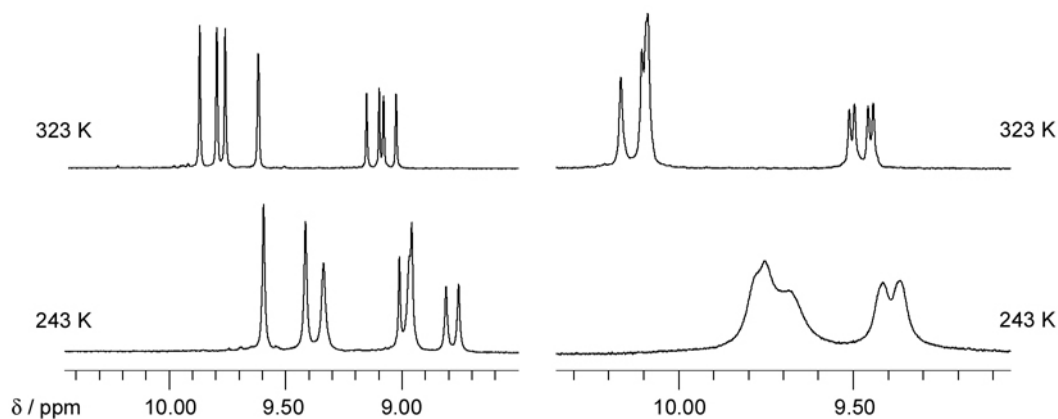
Així, es van enregistrar els espectres de  $^1\text{H}$  RMN dels compostos d'interès a cinc temperatures diferents (323, 298, 283, 263 i 243 K) i a diferents concentracions d'ordre

mil·limolar, superiors a les emprades en els estudis mitjançant espectroscòpia d'absorció UV-VIS. Tant per al tetraèster metílic **5** com per al tetraèster 3,5-didodeciloxifenílic **10**, la variació de les condicions de temperatura o de concentració va produir canvis apreciables en l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN de les substàncies. Per a la porfirina **10**, però, el canvi va ser especialment important per aquells nuclis propers a l'anell central de porfirina com ara els protons *meso* o els protons *NH*, mentre que l'efecte era menor pels nuclis dels èsters fenílics laterals (Figura 3.14).



**Figura 3.14.** Espectres de  $^1\text{H}$  RMN del compost porfirínic **10** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) a diferents concentracions i temperatures, mostrant la variació en el desplaçament químic de diferents senyals.

Per tant, es van considerar els protons *meso* i *NH* com els millors indicadors per a l'estudi inicial del comportament associatiu dels compostos d'interès. Per a la porfirina **10**, però no per a la porfirina **5**, es va observar a més un eixamplament dels senyals a les temperatures més baixes. Aquest fenomen pot ser explicat per un alentiment de la interconversió entre les diferents espècies, associades i no associades, presents en solució. En el cas dels protons *meso*, l'eixamplament portava a l'encavalcament dels senyals i impedia l'anàlisi individual de cada senyal (Figura 3.15). Es va decidir aleshores emprar la mitjana aritmètica dels desplaçaments químic estimats per a cada senyal *meso* en totes les temperatures estudiades.



**Figura 3.15.** Regions dels espectres de  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) dels compostos porfirínics **5** (esquerra, 6.30 mM) i **10** (dreta, 5.79 mM) a diferents temperatures. A l'espectre del compost **10** a 243 K es pot observar l'eixamplament dels senyals.

### 3.2.3. Determinació de les constants d'equilibri monòmer-dímer ( $K_{dim}$ )

L'associació de les porfirines en solució es pot explicar habitualment per l'establiment d'un equilibri monòmer-dímer ( $2A \leftrightarrow A_2$ ). Si la interconversió entre les espècies monomèriques i dimèriques és prou lenta en comparació amb l'escala de temps de l'experiment de RMN, s'observen dos jocs de senyals, un corresponent a l'espècie monomèrica i un a l'espècie dimèrica. Però si la interconversió és prou ràpida, només s'observa un únic joc de senyals, i el desplaçament químic observat per a un nucli donat ( $\delta_{obs}$ ) es pot relacionar amb la concentració de la mostra (C) segons la següent equació:<sup>117</sup>

$$\delta_{obs} = \delta_m + CIS \cdot \left( 1 + \frac{1 - \sqrt{8 \cdot K_{dim} \cdot C + 1}}{4 \cdot K_{dim} \cdot C} \right)$$

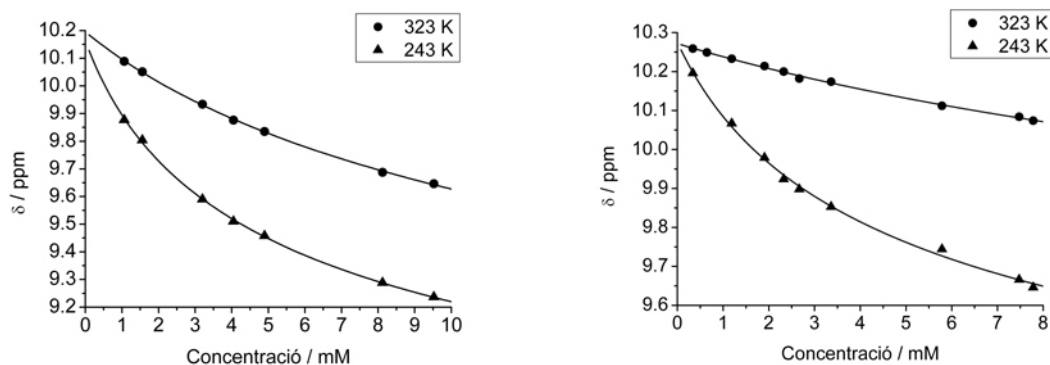
on  $\delta_m$  és el desplaçament químic de la molècula en l'estat monomèric o no associat,  $K_{dim}$  és la constant d'equilibri de dimerització i CIS (*Complexation-Induced Shift*) és el canvi en el desplaçament químic del nucli induït per la formació de l'espècie dimèrica. És a dir, és la diferència entre  $\delta_m$  i la mitjana ponderada dels desplaçaments químics del nucli en totes les possibles estructures dimèriques. Cal esmentar que els canvis en el desplaçament químic en els processos de dimerització poden ser deguts a la influència magnètica de la molècula veïna en el dímer, però també a un canvi en la posició relativa del nucli respecte de l'anell aromàtic de la pròpia molècula, variant l'efecte produït pel seu corrent electrònic.

El model va ser ajustat a les dades obtingudes per als compostos **5** i **10** mitjançant un procés de regressió no lineal. Tal i com es mostra a la Taula 3.2, els valors de  $K_{dim}$  obtinguts de les dades corresponents a cada protó *meso*, de la mitjana dels quatre protons *meso* i dels protons NH són en general semblants dins de l'error experimental, que és major per a les dades dels protons NH. Per a la porfirina **10**, especialment, l'ús de la mitjana dels senyals *meso* ofereix millors resultats que l'ús d'alguns senyals individuals, com ara els senyals *meso*<sub>3</sub> i *meso*<sub>4</sub>, per als que la manca d'un valor a una concentració intermèdia a causa de l'encavalcament dels senyals empitjora la qualitat de l'ajust. Es demostra, per tant, que la mitjana dels senyals *meso* pot ser emprada per descriure amb fidelitat el comportament associatiu de compostos porfirínics en general, i dins del present treball va ser el paràmetre emprat per a la determinació dels valors de  $K_{dim}$ .

Taula 3.2. Valors de  $K_{dim}$  a 298 K ajustats per als compostos porfirínics **5** i **10**.

Compost	$K_{dim} / M^{-1}$					NH
	<i>meso</i> <sub>1</sub>	<i>meso</i> <sub>2</sub>	<i>meso</i> <sub>3</sub>	<i>meso</i> <sub>4</sub>	mitjana <i>meso</i>	
<b>5</b>	38 ± 10	40 ± 7	39 ± 8	37 ± 8	38 ± 8	44 ± 11
<b>10</b>	23 ± 11	21 ± 10	5 ± 7	35 ± 21	20 ± 12	20 ± 14

Una vegada determinat el mètode per a l'obtenció dels valors de  $K_{dim}$ , es va ajustar el model a les dades dels dos compostos a cada una de les temperatures estudiades. Tal i com es mostra a la Figura 3.16, els ajustos del model monòmer-dímer a les dades són molt bons, i la formació significativa d'associacions d'ordre superior, com ara trímers, es pot descartar en no observar-se cap divergència entre els ajustos i les dades corresponents a concentracions elevades.<sup>112e,113g,113h</sup>



**Figura 3.16.** Ajustos del model d'associació monòmer-dímer per a les dades dels compostos **5** (esquerra) i **10** (dreta), a la major i a la menor de les temperatures estudiades.

Els valors de  $K_{dim}$  obtinguts dels diferents ajustos es presenten a la Taula 3.3:

**Taula 3.3.** Valors de  $K_{dim}$  per als compostos porfirínics estudiats a diferents temperatures.

$T / K$	$K_{dim} / M^{-1}$	
	Porfirina <b>5</b>	Porfirina <b>10</b>
323	$27 \pm 6$	$14 \pm 8$
298	$38 \pm 8$	$20 \pm 12$
283	$48 \pm 9$	$27 \pm 6$
263	$69 \pm 15$	$50 \pm 17$
243	$94 \pm 24$	$92 \pm 28$

Una primera inspecció dels valors obtinguts permet concloure que, a temperatures altes la porfirina **5** presenta una major tendència a la dimerització que la porfirina **10**. Però en anar baixant la temperatura, els valors de  $K_{dim}$  es van igualant, mostrant una major influència de la temperatura sobre el procés d'associació del tetraèster 3,5-didodeciloxifenílic **10**.

A la bibliografia no es poden localitzar gaire valors publicats de  $K_{dim}$  de porfirines base lliure. Abraham i col·laboradors van determinar un valor de  $3.55 M^{-1}$  a 303 K per a èsters tetrametilícs de diferents coproporfirines.<sup>113a</sup> L'èster dimetilic de la mesoporfirina dimeritza amb una constant associada de  $30.9 M^{-1}$  també a 303 K.<sup>113b</sup> Més recentment, Ono i col·laboradors han determinat les constants d'agregació per diferents tipus de porfirina:<sup>113i</sup> mentre que compostos amb substituents nitro ofereixen valors de  $K_{dim}$  entre 90 i  $900 M^{-1}$ , per a la 2,7,12,17-tetrametil-3,8,13,18-tetrafenilporfirina la constant té un valor de  $16 M^{-1}$ . D'aquest mateix treball també cal destacar la manca d'agregació observada per a l'octa- $\beta$ -etilporfirina.

Tot plegat indica que la dimerització en compostos porfirínics base lliure es veu afectada per dos factors. El primer és la presència de substituents acceptors d'electrons, que augmenten la magnitud de les interaccions de tipus polar i per tant augmenten la tendència a l'associació; el segon, observable tant en el cas dels èsters de les coproporfirines com en el de l'octa- $\beta$ -etilporfirina, és l'impediment estèric exercit per la lliure fluctuació dels substituents de tipus alquílic (èsters propiònics i grups etil) envers l'apropament dels dos anells porfirínics. Respecte d'aquest punt, cal destacar que, en les estructures dimèriques, aquests substituents podrien arribar a establir interaccions intermoleculares de tipus van der Waals, però aquest benefici entràpic no sembla compensar el cost entròpic que significaria eliminar o reduir el comportament fluctuatiu dels substituents alquílics.

Donats aquests precedents, els valors de les constants obtingudes a 298 K per a les porfirines **5** i **10** poden ser considerats com prou elevats per a tractar-se de porfirines base lliure. La presència de les cadenes d'acrilat sembla afavorir el comportament associatiu a través d'un doble efecte. Primer, el seu caràcter acceptor d'electrons, tot i no ser tan important com el dels grups nitro, incrementaria la magnitud de la interacció entre els anells porfirínics; a més, tal i com es desprèn de la comparació entre els valors de  $K_{dim}$  del tetraèster metàl·lic de la coproporfirina i del compost **5**, el canvi de dues cadenes de propionat per dues cadenes d'acrilat augmenta la tendència a la dimerització en conferir al compost una estructura més rígida i amb un sistema  $\pi$ -conjugat més extens.

### 3.2.4. Valors termodinàmics associats als processos de dimerització dels compostos estudiats

La disponibilitat dels valors de  $K_{dim}$  a diferents temperatures permet determinar l'entalpia i l'entropia associades als processos de dimerització dels compostos **5** i **10**. L'anàlisi de van't Hoff ( $\log K_{dim}$  respecte de  $T^{-1}$ ) dels valors obtinguts mostra una relació lineal (Figura 3.17), de la que es poden extreure els valors de  $\Delta H$  i de  $\Delta S$  que es recullen a la Taula 3.4.

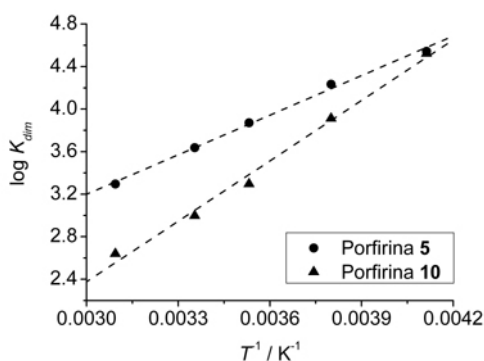


Figura 3.17. Representació de  $\log K_{dim}$  respecte de  $T^{-1}$  per als compostos porfirínics **5** i **10**.

Taula 3.4. Valors de  $\Delta H$  i  $\Delta S$  associats als processos de dimerització dels compostos porfirínics **5** i **10**.

Compost	$\Delta H_{dim} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{dim} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>5</b>	$-10.3 \pm 0.7$	$-4.3 \pm 2.6$
<b>10</b>	$-15.7 \pm 1.7$	$-27.5 \pm 6.0$

La primera conclusió que es pot extreure és que l'associació dels compostos estudiats està induïda entàlpicament. Però l'observació dels valors indica que el procés de dimerització dels compostos **5** i **10** no és exactament igual. L'associació del tetraèster metàl·lic **5** té associades una entalpia d'uns  $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i una entropia molt baixa, esperable per a una interacció entàlpicament tan feble.<sup>118</sup> Donat que en la porfirina **5** només és esperable l'establiment d'un apilament de tipus  $\pi$ - $\pi$  entre els anells de porfirina en el dímer, el valor d'entalpia obtingut es podria considerar com una estimació de la interacció  $\pi$ - $\pi$  en porfirines base lliure, i tal i com era d'esperar, resulta molt inferior a l'entalpia de  $-48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  determinada per a la interacció  $\pi$ - $\pi$  entre porfirines metal·lades amb Zn(II).<sup>83</sup>

En canvi, l'associació del tetraèster 3,5-didodeciloxifenílic **10** té un guany entàlpic lleugerament superior al del compost **5**, però també un gran increment del canvi entròpic associat. La combinació dels dos factors suggereix que, a més de la interacció  $\pi$ - $\pi$  entre els



anells de porfirina centrals, s'estableixen interaccions addicionals que forneixen una major entalpia de dimerització, però que impliquen alhora una estructura més definida en el dímer, reflectint-se en el canvi d'entropia associat. L'observació d'aquestes interaccions addicionals en passar d'èsters metílics a èsters 3,5-dialcoxifenílics, juntament amb els resultats obtinguts en l'anàlisi conformacional previ (veure l'apartat 3.2), fan que l'establiment d'interaccions CH/ $\pi$  entre els èsters fenílics laterals sigui la font d'estabilització més probable. A més, com l'estructura dels èsters acrílics és prou rígida i definida, només la participació de les cadenes de propionat de 3,5-didodeciloxifenil, i la seva consegüent restricció conformacional, pot explicar l'increment en l'entropia de dimerització. Així, es proposa que en el procés d'associació del compost porfirínic **10** no s'establiria una sinó múltiples interaccions intermoleculares, afavorides per un "efecte quelat" similar al dels compostos de coordinació en el que s'estableixen múltiples interaccions entre el nucli i el lligand.

### 3.2.5. Estudi de les estructures dimèriques dels compostos **5** i **10**

Per tal d'aprofundir en l'estructura de les associacions dimèriques dels compostos estudiats, es va dur a terme una avaluació dels canvis del desplaçament químic dels senyals de  $^1\text{H}$  RMN en formar-se l'espècie associada. Aquests valors, anomenats CIS en la química de complexes *host-guest*,<sup>97b</sup> poden ser obtinguts a partir de l'equació presentada a l'apartat 3.3.3 i són indicatius de la influència magnètica rebuda pels nuclis i per tant són relacionables amb les posicions relatives d'aquests en l'estructura dimèrica.

Així, primerament es va dur a terme una assignació completa dels espectres de  $^1\text{H}$  RMN dels compostos **5** i **10**, amb l'ajuda dels corresponents experiments bidimensionals NOESY. Mentre que tots els senyals del compost **5** van poder ser assignats, la proximitat dels senyals corresponents als protons *meso*  $\text{H}_{10}$  i  $\text{H}_{20}$  en els espectres del tetraèster **10** va impedir la identificació inequívoca d'aquest dos senyals, així com dels corresponents als grups 12- i 18-metil. L'assignació proposada es basa en la coherència dels valors relatius dels CIS amb els de la porfirina **5**, i en el cas que l'assignació inversa fos la correcta, les conclusions extretes en la present Tesi no es veurien alterades.

A continuació es van analitzar individualment els protons de les posicions *meso*, dels grups  $\beta$ -metil porfirínics, i dels metilens  $\alpha$  (carbonis  $13^1$  i  $17^1$ ) i els metilens  $\beta$  (carbonis  $13^2$  i  $17^2$ ) de les cadenes de propionat, així com els dels èsters metílics de la porfirina **5** i els nuclis  $\text{H}_{orto}$ ,  $\text{H}_{para}$  i  $\text{èter-}\alpha$  de la porfirina **10**. Els CIS van ser obtinguts ajustant el model monòmer-dímer a les dades experimentals de cada nucli a 298 K i 243 K, emprant els valors de  $K_{dim}$  prèviament determinats com valors fixos dins del procediment d'ajust no lineal. Els valors obtinguts es mostren a la Taula 3.5. Per al tetraèster **10**, l'eixamplament i l'encavalcament dels protons *meso* va impedir la determinació dels corresponents CIS a 243 K.

La geometria general dels dímers de porfirines derivades de productes naturals ha estat elucidada en múltiples treballs.<sup>74,113g,119</sup> Els anells de porfirina s'apilen antiparal·lelament, amb una separació vertical d'uns 3.5 Å i amb un anell rotat 180 ° al voltant de l'eix perpendicular al pla de l'altre anell, de manera que els anells A i B d'una molècula, electrònicament més pobres, interaccionen amb els anells C i D de l'altra, amb més densitat electrònica. En les estructures en solució, a més, es produeix una fluctuació contínua de la posició relativa d'un anell respecte de l'altre, resultant una disposició mitjana al llarg del temps en la que els centres dels anells estan desplaçats l'un respecte de l'altre al llarg dels eixos  $\text{H}_5\text{-H}_{15}$  i  $\text{H}_{10}\text{-H}_{20}$  de la molècula. Tal i com s'ha esmentat prèviament, els valors de CIS determinats mostren la mitjana ponderada de les diferents estructures dimèriques possibles i, per tant, els CIS corresponents als nuclis de l'anell porfirínic es veuen afectats per l'extensió d'aquest desplaçament lateral dels anells.

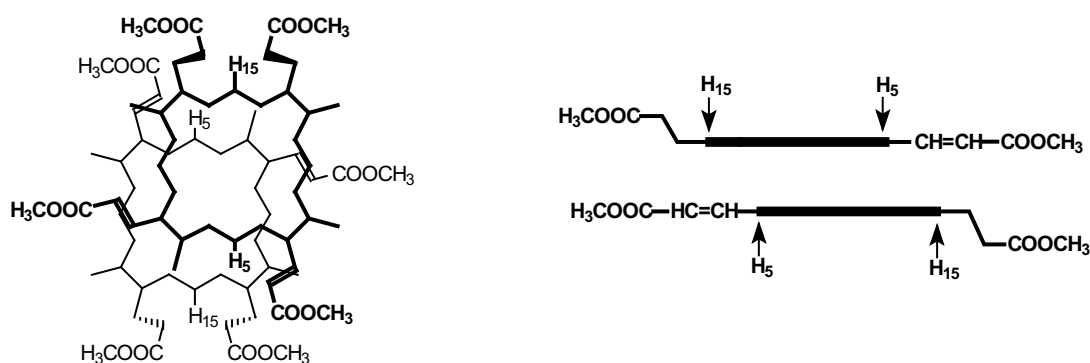
Taula 3.5. CIS calculats per a nuclis seleccionats dels compostos porfirínics **5** i **10**.

Nuclis <sup>a</sup>	Porfirina <b>5</b>		Porfirina <b>10</b>	
	298 K	243 K	298 K	243 K
	( $K_{dim} = 38 \text{ M}^{-1}$ )	( $K_{dim} = 94 \text{ M}^{-1}$ )	( $K_{dim} = 20 \text{ M}^{-1}$ )	( $K_{dim} = 92 \text{ M}^{-1}$ )
<b>Protons meso</b>				
H <sub>5</sub>	-3.33 ± 0.07	-3.08 ± 0.06	-2.07 ± 0.08	-
H <sub>10</sub>	-1.87 ± 0.03	-1.91 ± 0.04	-1.23 ± 0.05	-
H <sub>15</sub>	-1.01 ± 0.02	-0.98 ± 0.02	-1.02 ± 0.07	-
H <sub>20</sub>	-1.92 ± 0.04	-1.74 ± 0.04	-1.36 ± 0.10	-
<b>β-metils porfirínics</b>				
2-CH <sub>3</sub>	-1.29 ± 0.03	-1.26 ± 0.04	-0.57 ± 0.02	-0.42 ± 0.01
7-CH <sub>3</sub>	-1.94 ± 0.04	-1.72 ± 0.08	-1.02 ± 0.04	-0.73 ± 0.02
12-CH <sub>3</sub>	-0.55 ± 0.01	-0.47 ± 0.03	-0.30 ± 0.01	-0.27 ± 0.01
18-CH <sub>3</sub>	-0.60 ± 0.02	-0.61 ± 0.04	-0.38 ± 0.02	-0.37 ± 0.02
<b>Èsters acrílics</b>				
COOCH <sub>3</sub>	+0.16 ± 0.01	+0.14 ± 0.01	-	-
H <sub>orto</sub>	-	-	+0.17 ± 0.01	+0.14 ± 0.01
H <sub>para</sub>	-	-	+0.09 ± 0.01	+0.07 ± 0.01
èter-α	-	-	+0.06 ± 0.01	0.00 ± 0.01
<b>Èsters propiònics</b>				
α-CH <sub>2</sub>	-0.39 ± 0.01	-0.35 ± 0.02	-0.20 ± 0.01	-0.19 ± 0.01
β-CH <sub>2</sub>	-0.22 ± 0.01	-0.23 ± 0.01	-0.26 ± 0.02	-0.36 ± 0.01
COOCH <sub>3</sub>	+0.03 ± 0.01	-0.01 ± 0.01	-	-
H <sub>orto</sub>	-	-	-0.15 ± 0.04	-0.23 ± 0.02
H <sub>para</sub>	-	-	-0.08 ± 0.01	-0.12 ± 0.01
èter-α	-	-	-0.15 ± 0.04	-0.20 ± 0.02
NH	-4.00 ± 0.10	-3.90 ± 0.12	-3.39 ± 0.16	-3.89 ± 0.09

<sup>a</sup> Correspondències especificades a la Figura 3.2.

Els valors obtinguts per al tetraèster **5** estan d'acord amb la geometria habitual dels dímers formats per porfirines d'origen natural, tot i que amb certs matisos (Figura 3.18). El desplaçament al llarg de l'eix H<sub>5</sub>-H<sub>15</sub> es fa visible en els CIS dels protons H<sub>5</sub> i H<sub>15</sub>: el major apantallament del primer el situa sobre l'altre anell de porfirina, i per tant el segon queda desplaçat a una zona on l'efecte del corrent electrònic és menor. La comparació dels valors dels grups 2- i 7- metil amb els dels grups 12- i 18-metil permet arribar a la mateixa conclusió. Però la gran diferència entre els CIS dels dos protons *meso* indica que el desplaçament relatiu de les molècules és major que l'habitual. Potser perquè la cadena de 3-acrilat permet un major desplaçament dels anells per tal d'acomodar millor les cadenes de propionat de metil, amb el seu comportament fluctuant, sense perdre una gran part de la interacció π-π intermolecular. Mentrestant, els CIS dels protons H<sub>10</sub> i H<sub>20</sub> són semblants, i semblaria que no es dona el desplaçament al llarg de l'eix H<sub>10</sub>-H<sub>20</sub>. Però si es té en compte que les cadenes d'acrilat també poden exercir efectes magnètics,<sup>120</sup> és plausible que els protons H<sub>10</sub> es trobin més aviat sobre l'anell de porfirina veí, mentre que els protons H<sub>20</sub> quedin desplaçats sobre les cadenes de 8-acrilat, que compensen el menor efecte apantallant de l'anell porfirínic. Per la seva banda els protons units als nitrògens pirròlics, en ser els protons situats més a sobre de l'altre anell porfirínic, mostren el CIS de major magnitud, al voltant de -4 ppm.

L'anàlisi dels nuclis fora de l'anell de porfirina mostra que els èsters metílics units a les cadenes acríliques estan lleugerament despantallats, i per a les cadenes de propionat de metil s'observa que la magnitud del CIS va decreixent a mesura que els nuclis observats (metilens  $\alpha$  i metilens  $\beta$  de les cadenes de propionat, èsters metílics) es troben més lluny de l'anell de porfirina de la pròpia molècula. Aquesta tendència indica la conservació de la conformació "estesa" de les cadenes en l'estructura dimèrica, allunyant-se dels dos anells de porfirina. El comportament dinàmic de les cadenes de propionat fa que els CIS hagin de ser interpretats com una mitjana ponderada del CIS de les diferents conformacions adoptades, en especial per als valors dels metilens  $\beta$  de les cadenes de propionat i per als èsters metílics. En el cas d'aquest últim, els efectes dels diferents corrents aromàtics, en l'espècie associada i al llarg del temps de l'experiment, es cancel·len mútuament, oferint CIS propers a zero.



**Figura 3.18.** Representacions esquemàtiques de l'estructura mitjana del dímer de la porfirina **5**.

Els CIS obtinguts per a la porfirina **5** a 243 K no són molt diferents dels obtinguts per al mateix compost a 298 K, indicant que no es produeixen variacions significatives en l'estructura del dímer a temperatures baixes. Es produeix, però, una esperable disminució de la fluctuació deguda al descens de la temperatura. S'observen unes lleugeres reduccions en els CIS del protó  $H_5$  i del grup 7-metil, indicatives d'una menor fluctuació al llarg de l'eix  $H_5$ - $H_{15}$  que limita l'accés dels nuclis a les zones on l'efecte apantallant de l'anell de porfirina és major. De la mateixa manera, els CIS corresponents als nuclis  $H_{20}$  i 12-metil també presenten petites variacions. A la Figura 3.18 es pot observar que aquests nuclis són els que es troben situats aproximadament sobre les cadenes d'acrilat de la molècula veïna, i per tant un canvi en la posició mitjana degut a la reducció de la fluctuació pot portar a un canvi en l'efecte magnètic exercit per aquests grups. Per a la resta dels nuclis, tant de l'anell porfirínic com dels èsters laterals, les variacions dels valors obtinguts no són significatives.

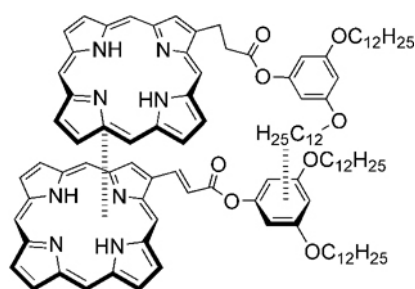
Els CIS corresponents a l'anell porfirínic del tetraèster **10** a 298 K mostren una distribució de valors relatius semblant a la del compost **5**, indicant que la disposició relativa dels anells porfirínics segueix essent antiparal·lela i amb un cert desplaçament relatiu entre ells. Però la comparació dels valors absoluts mostra que, en general, es produeix una reducció global de l'apantallament en el compost 3,5-didodecilo-xifenílic. L'explicació més probable és un augment de la distància interporfirínica combinat amb un canvi en la posició relativa dels anells en l'estructura dimèrica, reduint l'efecte magnètic que un anell de porfirina exerceix sobre l'altre. Aquests canvis en la geometria mitjana del dímer de la porfirina **10** podrien ser deguts a l'efecte estèric de les unitats 3,5-didodecilo-xifeníliques esterificades a les cadenes d'acrilat, ja que en no presentar una disposició coplanar amb l'anell de porfirina, tal i com s'ha discutit en el Capítol 1, podrien impedir tant l'apropament entre els anells de porfirina com el seu desplaçament lateral al llarg de la cadena de 3-acrilat.

Els valors de CIS obtinguts per als èsters acrílics del compost **10** també suggereixen una geometria semblant a la del dímer del compost **5**. Així, els protons  $H_{orto}$ , que serien els nuclis amb una posició més semblant a la dels protons metílics de la porfirina **5**, tenen un CIS de +0.17 ppm i els protons  $H_{para}$  i èter- $\alpha$ , per als que la influència magnètica de l'anell de porfirina veí hauria de ser més feble, presenten desapantallaments menors. En canvi, per als propionats de 3,5-didodeciloxifenil, s'observen variacions significatives. En les cadenes de propionat, els metilens  $\alpha$  mostren un menor apantallament respecte dels nuclis equivalents del tetraèster metílic, que seria consistent amb l'augment de la separació interporfirínica. Però el valor del CIS dels metilens  $\beta$  ja no concorda amb la conformació "estesa" de les cadenes de propionat, ja que en comptes de mostrar un menor apantallament que el del metilè  $\alpha$ , mostra un augment. Un efecte similar es dona per als nuclis de les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques: en comptes del CIS gairebé nul observat per als èsters de la porfirina **5**, s'obtenen valors negatius per a tots els nuclis, indicant un augment de la proximitat de les unitats feníliques a altres anells aromàtics en formar-se l'associació dimèrica.

Una primera causa d'aquest augment podria ser un increment de la població relativa de conformacions "tancades", formant interaccions CH/ $\pi$  intramoleculars, per a cada molècula del compost **10** en formar-se l'associat dimèric. Però els valors relatius dels CIS dels metilens  $\alpha$  i  $\beta$  de les cadenes propiòniques no encaixarien amb aquesta explicació, ja que les conformacions "tancades" s'haurien de formar preferentment a les zones exteriors de les estructures dimèriques. La conformació dels èsters seria aleshores semblant a la dels propionats de metil de la porfirina **5** i els metilens  $\alpha$  estarien més apantallats que els  $\beta$ , contràriament al que s'observa de manera experimental.

En canvi, l'establiment d'interaccions CH/ $\pi$  intermoleculars oferiria una explicació satisfactòria per a tots els fenòmens observats, ja que situaria els metilens  $\beta$  més a prop de l'anell de porfirina veí i les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques propiòniques a prop de les unitats acríliques de l'altra molècula. A més, l'establiment d'aquestes interaccions en l'estructura dimèrica es reflectiria en les majors entalpies i entropies observades per al procés de dimerització del tetraèster porfirínic **10**.

Cal destacar, però, que els CIS determinats per als èsters acrílics, en especial els dels protons èter- $\alpha$ , són molt reduïts si la geometria de la interacció CH/ $\pi$  intermolecular fos semblant a la dels modes d'interacció intramoleculars. Semblaria, més aviat, que es produeix únicament la interacció entre l'anell aromàtic de la unitat acrílica i una de les cadenes dodecílques de la unitat propiònica (Figura 3.19). Les cadenes dodecílques no establirien interaccions amb l'anell de l'èster propiònic i per aquesta raó no es produiria cap efecte apantallant de magnitud considerable sobre les unitats acríliques. El canvi en la geometria d'interacció podria venir donat per la curta llargada de la cadena de propionat, que únicament permetria la formació de la geometria d'interacció proposada sense distorsionar i afeblir la interacció  $\pi$ - $\pi$  interporfirínica que s'estableix simultàniament.



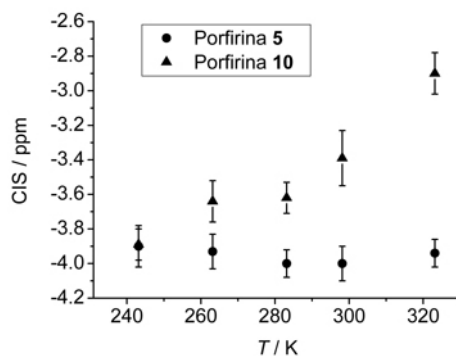
**Figura 3.19.** Representació esquemàtica de la geometria de la interacció CH/ $\pi$  intermolecular proposada per a l'estructura dimèrica de la porfirina **10**.

Un altre dels aspectes d'interès és el nombre d'interaccions CH/ $\pi$  intermoleculares establertes en l'estructura dimèrica. L'observació del model de l'estructura dimèrica (Figura 3.18) mostra que, idealment, cada cadena de 13-propionat podria arribar a interaccionar amb la cadena de 3-acrilat de la molècula veïna, i cada cadena 18-propionat podria fer el mateix amb les cadenes de 8-acrilat, establint un total de quatre interaccions CH/ $\pi$  simultànies. No obstant, la formació d'interaccions simultànies per part dels dos èsters propiònics d'una mateixa molècula sembla força improbable, ja que la presència en una mateixa regió de l'espai de les dues cadenes de propionat, el grup 7-metil de l'anell de porfirina veí, les dues cadenes d'acrilat i les quatre unitats 3,5-didodeciloxifeníliques implicaria una gran congestió estèrica. Amb més probabilitat, es produiria la formació simultània de dues interaccions CH/ $\pi$  intermoleculares, una a cada banda de l'estructura dimèrica, i els dos altres èsters propiònics quedarien a la part externa de l'estructura dimèrica exhibint una conformació "estesa".

Un càlcul numèric aproximat del CIS dels metilens èter- $\alpha$  dels èsters propiònics permet una estimació addicional del nombre d'interaccions CH/ $\pi$  intermoleculares establertes. Com s'ha calculat prèviament per a la interacció intramolecular (veure la Figura 3.12), un metilè que estableix la interacció està apantallat  $-1.73$  ppm per efecte de l'anell benzènic de l'èster acrílic. Donada la posició en l'espai, propera a l'èster acrílic, l'efecte de l'anell porfirínic de la molècula veïna pot ser estimat, gràcies als valors de  $\Delta\delta$  (veure l'apartat 3.2), al voltant de  $+0.30$  ppm; per la mateixa raó, l'efecte exercit per l'anell porfirínic propi ha de ser molt menor, gairebé menyspreable. Per tant, el metilè que estableix la interacció té un CIS =  $(-1.73 + 0.30 + \sim 0.00) = -1.43$  ppm. Alhora, el CIS del metilè èter- $\alpha$  pertanyent al mateix èster, però que no estableix la interacció, pot ser estimat també al voltant  $+0.30$  ppm, si s'assumeix que l'anell benzènic de l'èster acrílic i l'anell de porfirina de la molècula veïna exerceixen un efecte proper a zero, i es computa només la influència de l'anell de porfirina propi. Com la probabilitat que un metilè èter- $\alpha$  estableixi la interacció o no és la mateixa, el CIS és  $(-1.43+0.30)/2 = -0.57$  ppm. Tot i que aquest és un valor estimat a través d'aproximacions i simplificacions, i per tant amb una certa inexactitud, la comparació amb el CIS determinat experimentalment ( $-0.15$  ppm) mostra que aquest és clarament inferior al valor estimat. Com que el valor del CIS determinat experimentalment és la mitjana ponderada dels CIS per cada una de les estructures dimèriques possibles, es podria descartar que existeixi una única estructura dimèrica on les possibles interaccions CH/ $\pi$  siguin permanents; més aviat, tal i com es discuteix a partir del següent paràgraf, existeix un equilibri entre diferents estructures dimèriques que es diferencien pel diferent nombre d'interaccions CH/ $\pi$  establertes i per la identitat dels èsters que les estableixen.

Els valors dels CIS determinats per a la porfirina **10** a 243 K indiquen que, al contrari del que ocorre amb la porfirina **5**, es produeixen canvis en l'associació del compost estudiat en descendir la temperatura. Respecte de les dades a 298 K per al mateix compost, i en absència de dades per als protons *meso*, es produeix un despantallament dels grups 2- i 7-metil porfirínics, mentre que els protons NH presenten una variació de  $-0.50$  ppm. Per una altra banda, mentre que el CIS dels metilens  $\alpha$  de les cadenes de propionat pràcticament no varia, el dels metilens  $\beta$  es fa més negatiu ( $\Delta\text{CIS} = -0.10$  ppm), a l'igual que ho fan tots els valors corresponents als èsters 3,5-didodeciloxifenílics. Aquest increment en l'apantallament dels protons dels èsters propiònics suggereix que es produeix una major formació d'interaccions CH/ $\pi$  en les espècies associades, implicant per tant que a 298 K aquestes no estaven total i permanentment establertes. El CIS de major magnitud observat per als protons NH, alhora, seria indicatiu d'una menor distància entre anells de porfirina deguda a una interacció  $\pi$ - $\pi$  més eficient. Sembla que la formació de més interaccions CH/ $\pi$  laterals afavoreix la interacció  $\pi$ - $\pi$  central, produint-se el que s'anomena "reforçament estructural" (*structural tightening*), un fenomen observat en l'associació intermolecular a través de l'establiment de múltiples interaccions.<sup>121</sup> L'anàlisi dels CIS dels protons NH dels compostos **5** i **10** a totes les temperatures estudiades (Figura 3.20) concorda amb aquesta hipòtesi. Mentre que per al tetraèster metílic, en el que només s'estableix la interacció  $\pi$ - $\pi$  interporfirínica, el CIS és manté estable al voltant de les  $-4.0$  ppm a totes les temperatures, per al tetraèster 3,5-

didodeciloxifenílic, el descens de la temperatura fa augmentar les interaccions CH/ $\pi$  laterals i fa variar el CIS des de les  $-2.9$  fins les  $-4.0$  ppm.



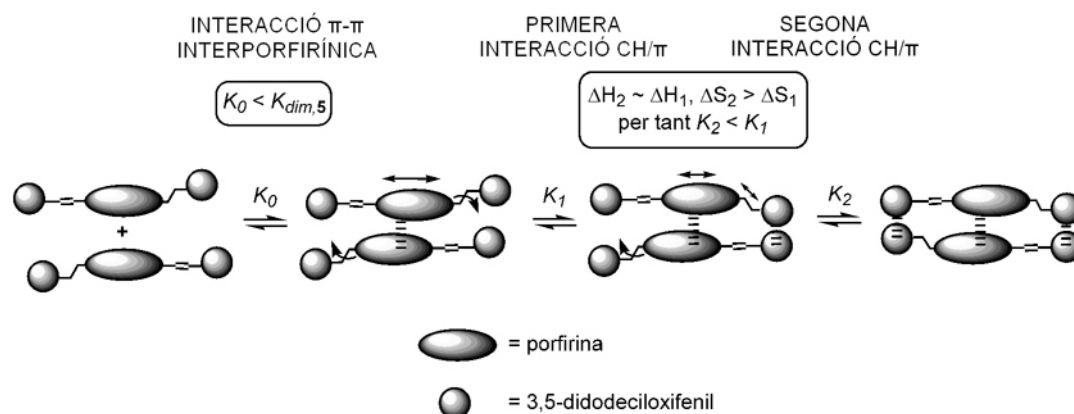
**Figura 3.20.** Representació dels CIS dels protons NH dels compostos porfirínics **5** i **10** respecte de la temperatura.

L'origen i el mecanisme del reforçament estructural induït per l'establiment de múltiples interaccions intermoleculars no està completament aclarit. Williams i col·laboradors han proposat que, a més del component entròpic degut a l'"efecte quelat" clàssic, existeix un "efecte quelat entàlpic", segons el qual l'establiment de diverses interaccions simultànies porta a una estabilització de cada una d'elles, ja que redueix la fluctuació de l'estructura al voltant del punt d'interacció òptim i per tant l'entalpia mitjana és superior.<sup>122</sup> Aquesta reducció, però, també comporta un cert cost entròpic. Per la seva banda, els treballs de Hunter i col·laboradors mostren que l'"efecte quelat entàlpic" està relacionat amb la flexibilitat conformacional de les molècules: si el cost entròpic global supera el guany entàlpic aportat per l'addició d'una nova interacció a l'estructura associada, aquesta no es produeix i s'estableix un equilibri entre diferents "espècies parcialment enllaçades", que es diferencien entre elles pel nombre i la identitat de les interaccions establertes.<sup>123</sup>

El compost porfirínic **10**, en el que es troben implicades interaccions força febles com la interacció  $\pi$ - $\pi$  entre porfirines base lliure i les interaccions CH/ $\pi$ , podria seguir aquest darrer comportament. Tal i com s'esquematitza a la Figura 3.21, existiria un equilibri ràpid entre l'espècie monomèrica i diferents espècies dimèriques amb un diferent nombre d'interaccions CH/ $\pi$  establertes, i tant els valors de  $K_{dim}$  i CIS determinats com els paràmetres termodinàmics associats serien una mitjana ponderada en funció de les poblacions relatives de cada espècie dimèrica, regulades per les constants d'equilibri  $K_0$ ,  $K_1$  i  $K_2$ . El procés d'associació s'iniciaria preferentment, degut al seu baix cost entròpic, a través de l'establiment de la interacció  $\pi$ - $\pi$  interporfirínica, obtenint-se una estructura dimèrica amb unes característiques semblants a les observades en la porfirina **5**. Però la unió de les estructures monomèriques, regulada per la constant d'equilibri  $K_0$ , no estaria tan afavorida com per al tetraèster metílic **5** ( $K_{dim,5}$ ), ja que les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques esterificades a les cadenes acríliques exercirien una oposició estèrica. El CIS a 323 K dels protons NH del compost **10** ( $-2.90$  ppm) és semblant a l'observat per a un anell benzènic que es troba suspès uns 4.0-4.3 Å sobre un anell porfirínic en una estructura covalent ( $-2.82$  ppm).<sup>124</sup> En aquesta espècie dimèrica inicial, les unitats 3,5-didodeciloxifeníliques d'una molècula estarien separades entre elles, gràcies a la conformació "estesa" de les cadenes de propionat. Però la fluctuació d'aquestes permetria l'apropament necessari per a l'establiment d'una primera interacció CH/ $\pi$  intermolecular, formant-se així un segon tipus d'estructura dimèrica. Aquesta etapa comporta un cost entròpic, tant per la restricció en la llibertat conformacional de l'èster propiònic com pel descens en la fluctuació permesa entre els dos anells de porfirina, per tal de mantenir simultàniament la interacció  $\pi$ - $\pi$  central i la interacció CH/ $\pi$ . Però els beneficis de l'"efecte quelat entàlpic" fan que l'energia lliure total associada a aquesta etapa sigui favorable. A més, en ser possible l'establiment de la interacció lateral a través dels quatre èsters propiònics, les poblacions relatives d'espècies dimèriques no estan

regulades per  $K_1$  sinó més aviat per  $4 \cdot K_1$ , de manera que l'espècie dimèrica pot esdevenir ràpidament l'espècie predominant i produeix els canvis en els CIS respecte de l'espècie dimèrica inicial. En especial, es produeix un primer increment del CIS dels protons NH degut a una menor distància interporfirínica mitjana.

L'establiment d'una segona interacció CH/ $\pi$  per l'altra banda de l'estructura dimèrica no estaria tan afavorit com la formació de la primera. Per una banda, el guany entàlpic seria molt semblant, ja que la interacció  $\pi$ - $\pi$  interporfirínica no es veuria tan millorada com amb l'establiment de la primera interacció CH/ $\pi$  lateral tot i que també es produiria una certa millora de la primera interacció CH/ $\pi$  que ho compensaria; per una altra banda, el cost entròpic associat s'incrementaria, ja que per mantenir simultàniament les tres interaccions intermoleculares, la fluctuació dels anells i de les cadenes propiòniques hauria de ser pràcticament nul·la. Per tant, la constant d'equilibri associada a l'establiment de la segona interacció,  $K_2$ , seria molt menor a  $K_1$ . A temperatures baixes, on el terme entròpic perd influència sobre la constant d'equilibri, el valor de  $K_2$  augmentaria i per tant també s'incrementaria la població relativa d'espècies amb dues interaccions CH/ $\pi$  laterals establertes. Novament es produiria una variació dels CIS induïts, resultant en el major apantallament observat per als protons NH. A més, la formació de les estructures amb les tres interaccions simultànies, amb una mobilitat restringida de les molècules, portaria a l'alentiment del bescanvi entre espècies i l'eixamplament dels senyals observat a baixes temperatures en l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN. Aquest fenomen ha estat també observat també en reduir la fluctuació de dímers porfirínics a través de l'escurçament dels ponts covalents que uneixen els dos anells tetrapirròlics per extrems oposats.<sup>125</sup>



**Figura 3.21.** Representació esquemàtica del model d'associació en múltiples etapes proposat per al compost 10. En les diferents estructures dimèriques, les fletxes expressen la llibertat fluctuacional i conformational de les molècules, que decreix en establir-se les diferents interaccions CH/ $\pi$  laterals.

### 3.3. INTERACCIONS INTERMOLECULARS EN EL MESOMORFISME DELS TETRAÈSTERS 3,5-DIALCOXIFENÍLICS DERIVATS DE L'HEMINA

Donat el comportament dinàmic de les molècules en una mesofase, les tècniques de caracterització habituals no permeten la resolució a nivell atòmic de l'estructura, i l'observació directa de la presència o absència de certes interaccions no és possible. No obstant, les molècules en una mesofase solen formar estructures molt semblants a les observades en les fases cristal·lines obtingudes en refredar des d'aquest estat líquido-cristal·lí;<sup>126</sup> de la mateixa manera, els resultats obtinguts mitjançant estudis en solució a baixa temperatura també solen ser equiparables als de les estructures cristal·lines d'aquests compostos.<sup>105i</sup> Per tant, és molt possible que les interaccions observades per al compost 10 en els estudis mitjançant espectroscòpia de  $^1\text{H}$  RMN en solució també tinguin un paper clau

en el comportament mesomòrfic de la família de tetraèsters mesogènics derivats de l'hemina.

Tal i com s'ha esmentat anteriorment, es reconeix que les interaccions  $\pi$ - $\pi$  permeten l'ordenació de les molècules en mesofases. En canvi els requisits per a l'establiment d'interaccions CH/ $\pi$  i la seva feblesa fan que només existeixin dos exemples publicats en els que es reconeix la seva influència sobre el comportament líquido-cristal·lí de les molècules. En la família de 5-alcoxi-2-benzoilaminotropones desenvolupada per Mori i col·laboradors, les interaccions CH/ $\pi$  resulten fonamentals per a l'obtenció de mesofases.<sup>127</sup> En els complexos de Ni(II) amb *N,N'*-bis(5-alcoxisaliciliden)etilendiamines, la seva importància rau en el fet que determinen l'estructura de la mesofase: la transició des d'una mesofase Sm<sub>E</sub>, formada per estructures dimèriques, cap a una mesofase Sm<sub>A</sub>, formada per estructures monomèriques, ha estat atribuïda al trencament de les interaccions CH/ $\pi$  formades per les molècules en les estructures dimèriques.<sup>128</sup> Cal destacar, a més, que aquest tipus de molècules també mostren tendència a l'homoassociació en solució, tot i que el paper de les interaccions CH/ $\pi$  no ha estat considerat.<sup>129</sup> El comportament observat per al compost **10** en el present treball resulta anàleg al d'aquests complexos, tant per l'associació en solució com per la seqüència oligòmer-monòmer en l'estructura de les mesofases. Tot apunta, per tant, a que les interaccions CH/ $\pi$  són les responsables de la formació de les associacions trimoleculares en la mesofase Col<sub>h1</sub> dels tetraèsters porfirínics derivats de l'hemina.

Els resultats obtinguts en els estudis espectroscòpics permeten enriquir i detallar la descripció de la transició entre les mesofases Col<sub>h1</sub> i Col<sub>h2</sub> i de l'estructura d'aquestes. En la mesofase Col<sub>h2</sub>, a temperatures elevades, les unitats 3,5-dialcoxifeníliques no estableixen cap mena d'associació intermolecular, ja que les molècules adopten la conformació "plana" que està estabilitzada per les interaccions  $\pi$ - $\pi$  entre els anells porfirínics i per una diferent ocupació de l'espai per part de les cadenes laterals (veure el Capítol 4, apartat 4.2.3). Els compostos metal·lats són capaços de mantenir la conformació "plana" fins la vitrificació de la mesofase a baixes temperatures gràcies a la importància de la interacció  $\pi$ - $\pi$ ; per a les molècules base lliure, l'estabilització de la conformació "plana" necessita d'una energia tèrmica addicional que compensi la menor magnitud de la interacció  $\pi$ - $\pi$  interporfirínica. En reduir la temperatura, aleshores, les molècules tendeixen a la conformació "no plana", que dificulta l'establiment eficient de les interaccions  $\pi$ - $\pi$  interporfiríniques. Però en produir-se el desplaçament de les cadenes de propionat fora del pla les unitats de 3,5-dialcoxifenil laterals adopten unes posicions relatives més adients per a l'establiment de les interaccions CH/ $\pi$  intermoleculares, formant-se les associacions oligomoleculares. Podria ser que la formació de les associacions comportés també l'"efecte quelat entàlpic", de manera que la pèrdua d'interacció  $\pi$ - $\pi$  per l'adopció de conformacions "no planes" quedaria parcialment compensada. L'establiment de totes les interaccions implicades seguiria un procés en etapes, semblant al proposat per a l'associació en solució, resultant en una formació lenta de la mesofase Col<sub>h1</sub>. En escalfar-la, el trencament de les interaccions CH/ $\pi$  portaria a la reorganització de les molècules per tal de maximitzar les interaccions estabilitzants i es produiria novament la formació de la mesofase Col<sub>h2</sub>.

En aquest punt cal destacar que, a diferència del que s'observa en solució, on només es detecten associacions dimèriques, en la mesofase Col<sub>h1</sub> les associacions formades pel mesogen **10** són majoritàriament trimèriques. En solució, l'addició d'una nova molècula a una estructura dimèrica està regulada per una constant d'equilibri que sol ser diversos ordres de magnitud inferior a la constant de dimerització,<sup>112e,115b</sup> i per tant la presència d'estructures trimèriques és significativa només a elevades concentracions o quan les constants d'equilibri són elevades. De fet, dels experiments mitjançant espectroscòpia d'UV-VIS s'extreu que, a mesura que augmenta la proporció de CH<sub>3</sub>OH en el dissolvent i augmenta també la magnitud de les constants d'associació, l'espectre del tetraèster **10** esdevé més semblant a l'obtingut amb el compost en la mesofase Col<sub>h1</sub>. En l'estat mesomòrfic, les molècules es troben una al costat de l'altra, sense estar aïllades per cap dissolvent, amb una "concentració" molt superior a la que es pot obtenir en solució. La formació de les



associacions trimèriques esdevindria aleshores més probable, potser a través de la interacció entre alguna de les unitats 3,5-dialcoxifeníliques "lliures" de l'estructura dimèrica i alguna pertanyent a una molècula veïna.