



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

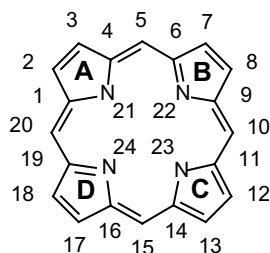
Barcelona, Febrer de 2008

## APÈNDIX A: NOMENCLATURA DE COMPOSTOS PORFIRÍNICS

La nomenclatura dels compostos sintetitzats i/o esmentats en la present Tesi Doctoral s'ha realitzat seguint les normes proposades per la IUPAC i la IUB.<sup>205</sup> A continuació es presenta un breu esment de les regles que ha calgut aplicar en aquest treball.

### A.1. NOTACIÓ DELS ANELLS PIRRÒLICS I NUMERACIÓ DE L'ANELL PORFIRÍNIC

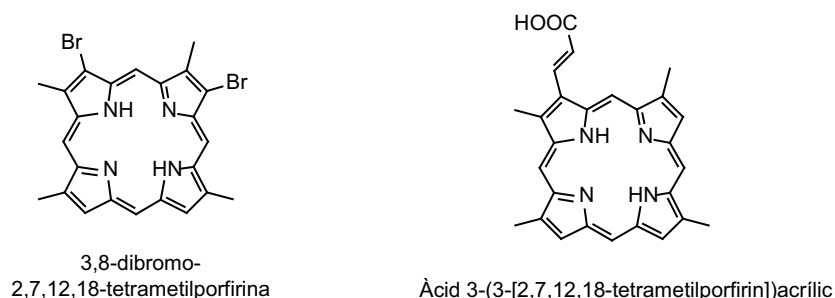
L'anell de porfirina es numera seguint l'esquema presentat a la Figura A.1: els quatre anells pirròlics es noten A, B, C i D, començant per l'anell en la posició superior esquerra, i aleshores es numeren primerament els vint àtoms de carboni i després els quatre àtoms de nitrogen, començant per l'anell A. Així, les posicions  $\alpha$  són les posicions 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 i 19; les posicions  $\beta$  tenen els nombres 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 i 18; i les posicions *meso* són les posicions 5, 10, 15 i 20. Una vegada establerta aquesta numeració, no es recomana l'ús dels termes  $\alpha$ ,  $\beta$  i *meso*, sobretot en casos on pugui haver implicacions estereoquímiques. No obstant, aquests termes s'han emprat en el present treball quan es tracten aquestes posicions d'una manera general.



**Figura A.1.** Notació dels anells pirròlics i numeració dels àtoms en un anell de porfirina.

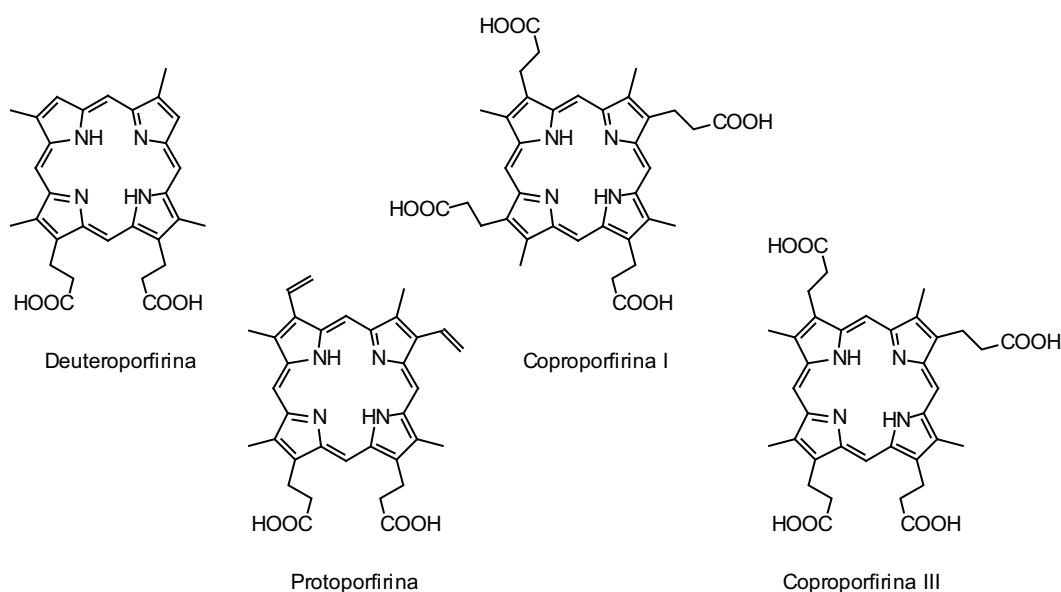
### A.2. NOMENCLATURA SISTEMÀTICA, NOMS TRIVIALS I NOMENCLATURA SEMISISTEMÀTICA

La nomenclatura sistemàtica de porfirines segueix les regles generals establertes per als compostos orgànics, amb la prevalència de la funció més oxidada i la minimització dels ordinals dels substituents. És per això que, en sistemes relativament simples, l'anell de porfirina esdevé la funció principal; però quan apareixen grups funcionals de tipus àcid o èster, molt comuns en les porfirines d'origen natural, l'anell de porfirina és un substituent de la funció principal. Els nitrògens pirròlics no s'especifiquen, excepte quan es vulgui fer èmfasi en una de les diferents formes tautomèriques (Figura A.2).



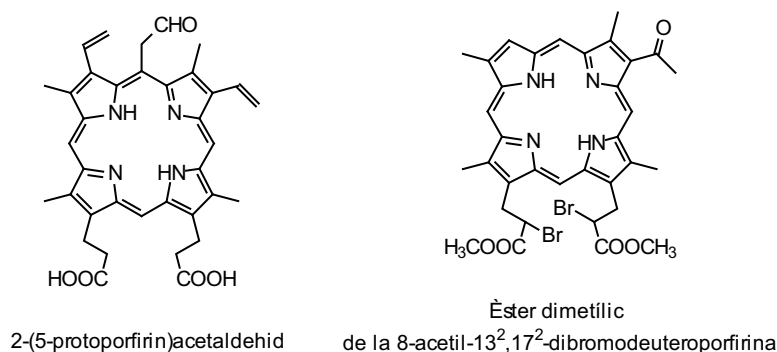
**Figura A.2.** Nomenclatura sistemàtica de compostos porfirínics. a) L'anell de porfirina esdevé la funció principal; b) l'anell de porfirina esdevé funció secundària.

De tota manera, com és habitual dins de la nomenclatura de compostos orgànics, per a certs compostos molt comuns i que han estat caracteritzats prèviament a l'establiment de la nomenclatura sistemàtica, s'han acceptat una sèrie de noms trivials. En el cas de les porfirines, aquests noms es refereixen a compostos d'origen natural. A la Figura A.3 es presenten diverses estructures amb el seus corresponents noms trivials. En compostos amb isomeria posicional, la distinció es produeix mitjançant l'ús de cardinals romans (I, II, III i IV). Com a més se sol tractar de compostos porfirínics 2,3,7,8,12,13,17,18-octasubstituïts, la notació dels anells de porfirina s'estableix a partir de la següent regla: en l'anell pirròlic A, la seqüència "substituent petit-substituent gran" ha de seguir un sentit horari, i, a ser possible, també ha de fer-ho successivament en els anells B, C i D.



**Figura A.3.** Noms trivials de diversos compostos porfirínics.

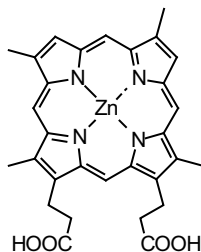
En favor d'una simplificació de la nomenclatura d'estructures porfiríniques, s'accepta també l'ús de noms semisistemàtics (Figura A.4): s'empra com a base una estructura amb nom trivial i es noten en forma de prefixos les modificacions estructurals corresponents, tot i que si alguna d'elles pot esdevenir la funció principal, es pot notar com a sufix. En cas de dubte en l'elecció del nom trivial, existeix una jerarquia basada en *a) el nombre d'anells components* (habitualment quatre, però existeixen estructures trivials amb anells fusionats als anells pirròlics), *b) el nombre d'àtoms de carboni* i *c) el pes molecular*. No obstant, si es desitja fer especial èmfasi en una semblança estructural, es pot optar per l'ús d'un nom trivial jeràrquicament inferior. Per a especificar una modificació sobre una cadena lateral, es nota la posició que ocupa el substituent en l'anell de porfirina, acompanyada amb un superíndex amb la posició que ocupa la modificació sobre la cadena lateral



**Figura A.4.** Exemples de nomenclatura semisistemàtica de porfirines.

### A.3. METAL·LACIÓ DE L'ANEL·L DE PORFIRINA

Quan es coordina un àtom de metall a l'anell de porfirina, s'ha d'afegir el sufix "-at(o)" al nom de l'estructura porfirínica, i el compost es pot notar o bé en forma de compost de coordinació o bé en forma de sal, tal i com es presenta a la Figura A.5.



Compost de coordinació: Deuteroporfirinatozinc(II)  
Sal: Deuteroporfirinat de zinc(II)

**Figura A.5.** Nomenclatura d'estructures porfiríniques metal·lades.

## APÈNDIX B: DIAGRAMES DE DSC DE LES MESCLES DEL MESOGEN PORFIRÍNIC 10 I L'ACCEPTOR ELECTRÒNIC TNF

### B.1. MESCLA 10:TNF 10:1 MOLAR ( $x_{TNF} = 0.09$ )

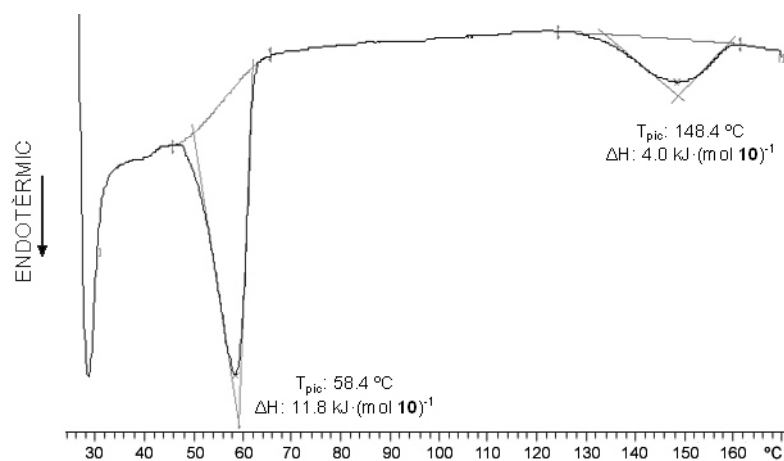


Figura B.1. Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament (25 → 170 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).

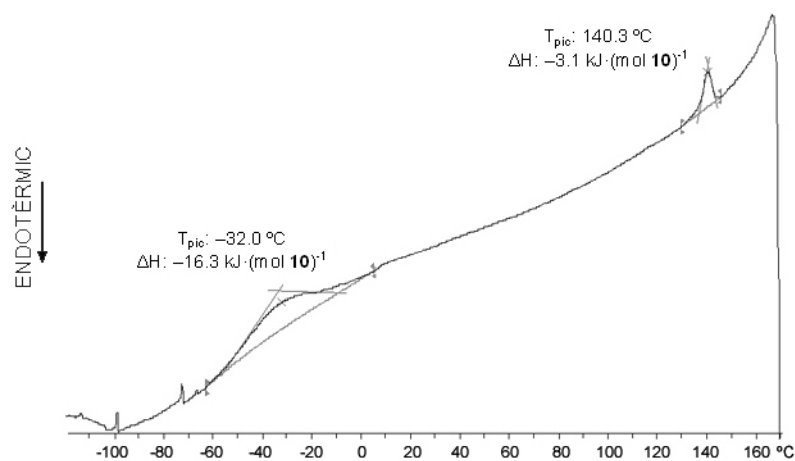


Figura B.2. Diagrama de DSC corresponent al primer refredament (170 → -120 °C, velocitat -10 °C·min<sup>-1</sup>).

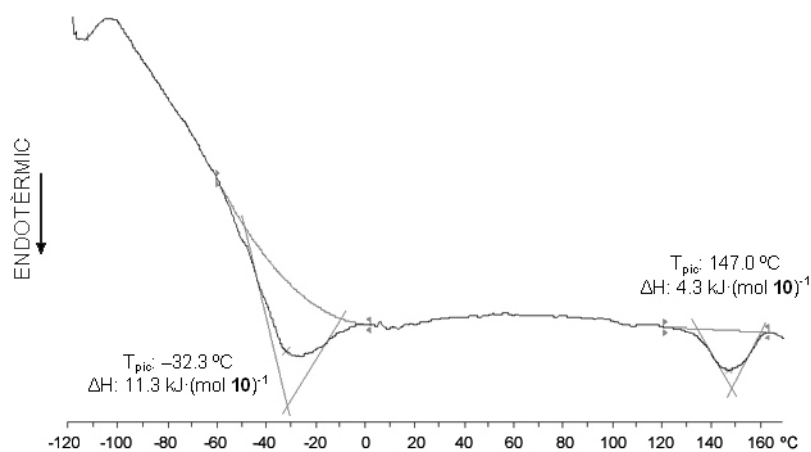
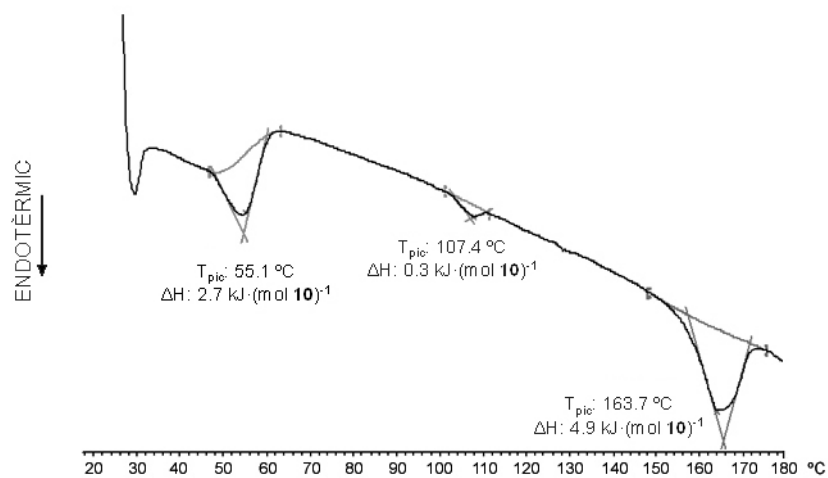
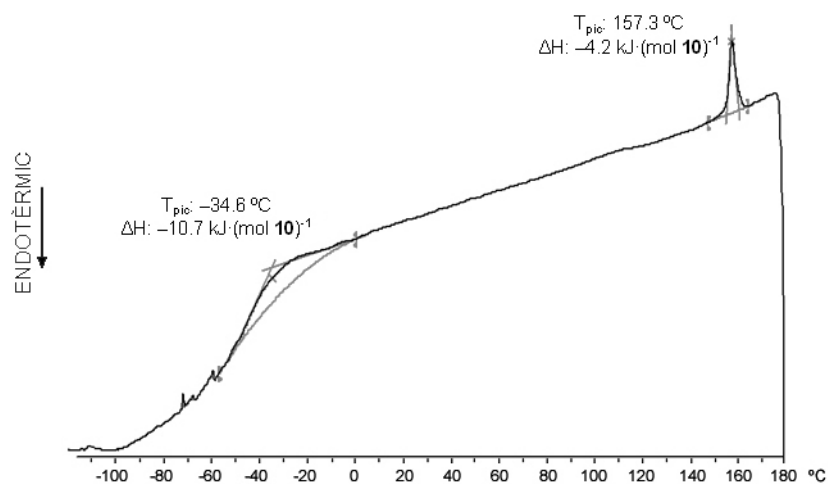


Figura B.3. Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament (-120 → 170 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).

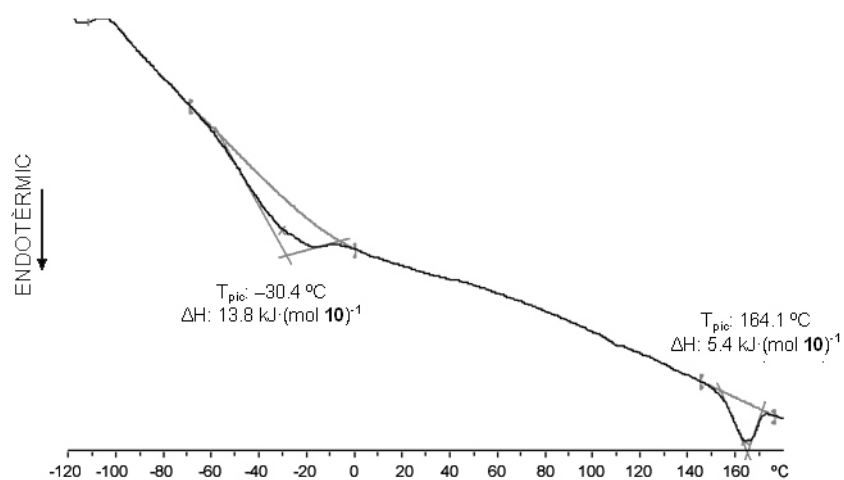
**B.2. MESCLA 10:TNF 3:1 MOLAR ( $x_{TNF} = 0.25$ )**



**Figura B.4.** Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament (25→180 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).

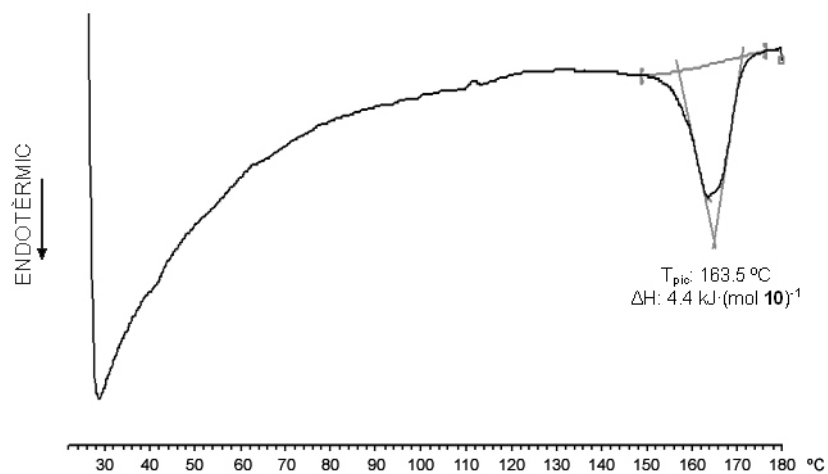


**Figura B.5.** Diagrama de DSC corresponent al primer refredament (180→-120 °C, velocitat -10 °C·min<sup>-1</sup>).

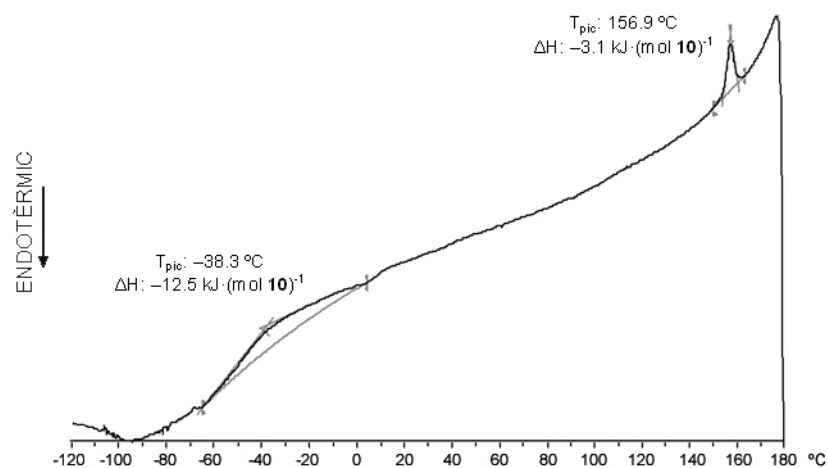


**Figura B.6.** Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament (-120→180 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).

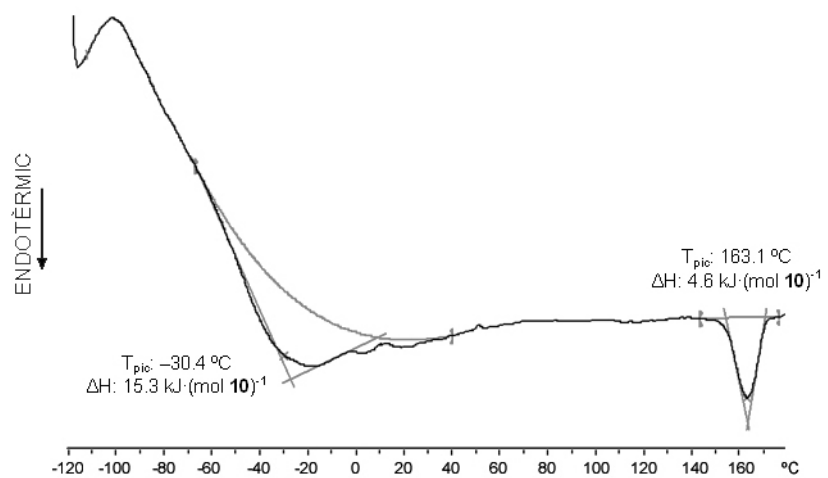
**B.3. MESCLA 10:TNF 2:1 MOLAR ( $x_{TNF} = 0.33$ )**



**Figura B.7.** Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament (25→180 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).

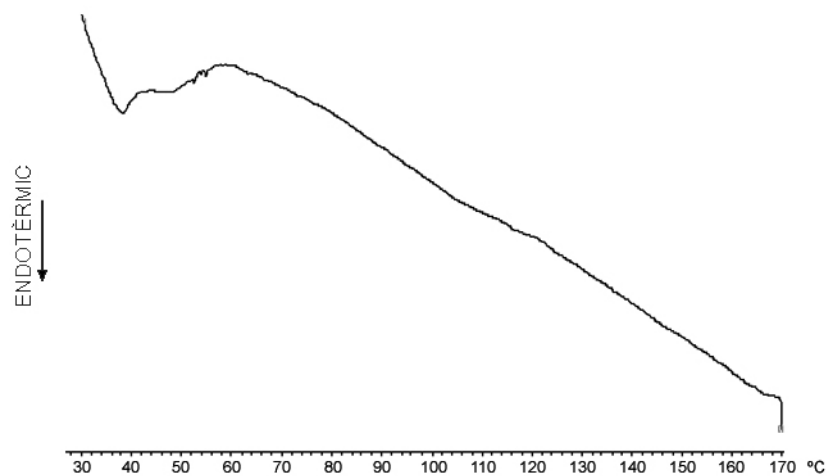


**Figura B.8.** Diagrama de DSC corresponent al primer refredament (180→-120 °C, velocitat -10 °C·min<sup>-1</sup>).

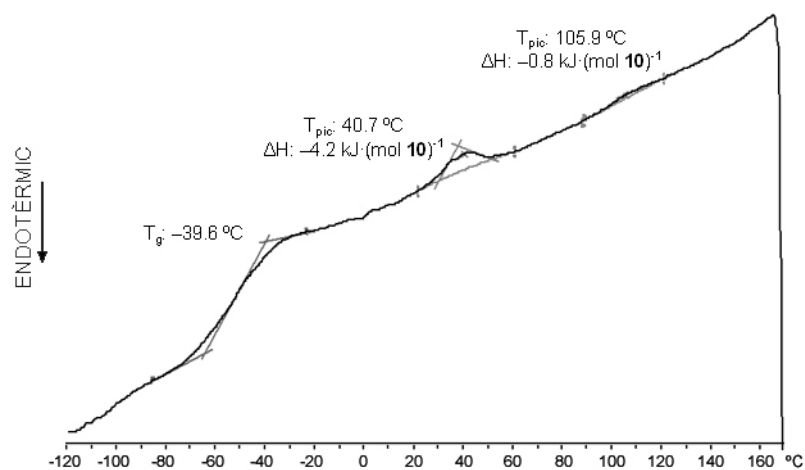


**Figura B.9.** Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament (-120→180 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).

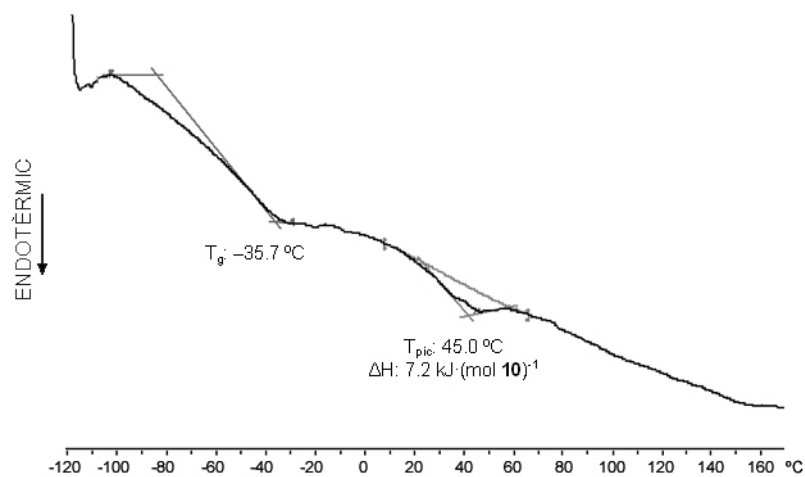
**B.4. MESCLA 10:TNF 1:1 MOLAR ( $x_{TNF} = 0.50$ )**



**Figura B.10.** Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament (25→170 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).



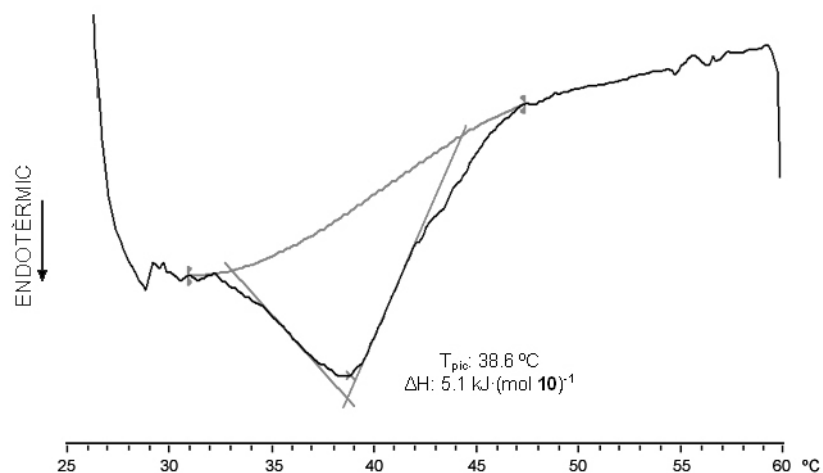
**Figura B.11.** Diagrama de DSC corresponent al primer refredament (170→-120 °C, velocitat -10 °C·min<sup>-1</sup>).



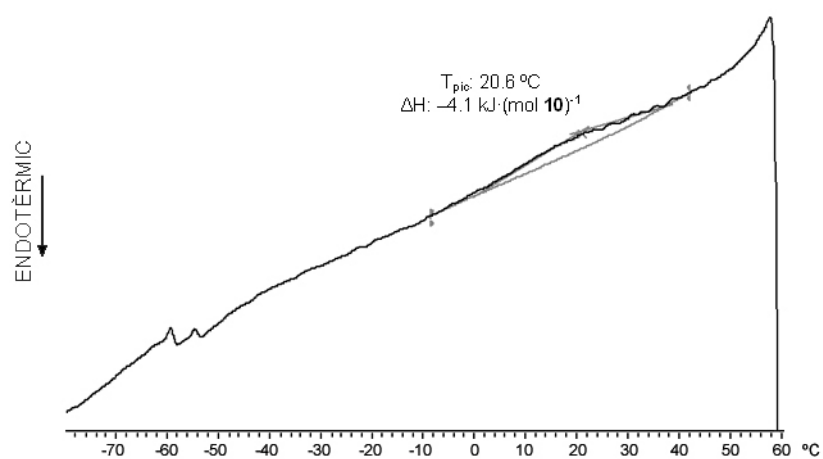
**Figura B.12.** Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament (-120→170 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).



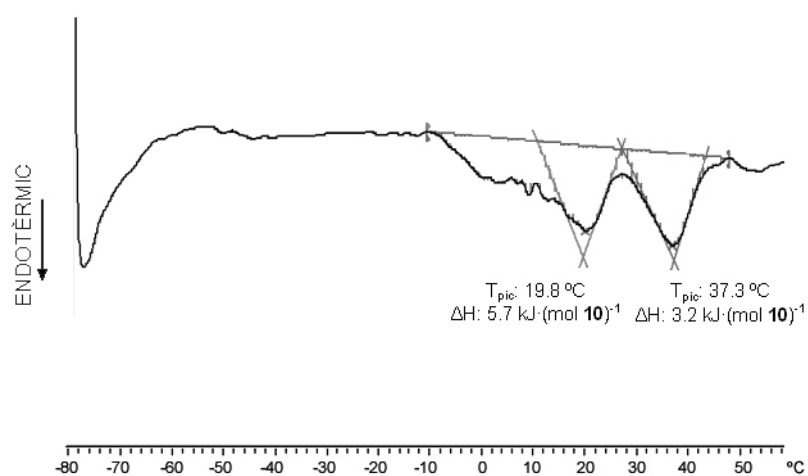
**B.5. MESCLA 10:TNF 1:2 MOLAR ( $x_{TNF} = 0.67$ )**



**Figura B.13.** Diagrama de DSC corresponent al primer escalfament (25→60 °C, velocitat 10 °C·min<sup>-1</sup>).



**Figura B.14.** Diagrama de DSC corresponent al primer refredament (60→-80 °C, velocitat -5 °C·min<sup>-1</sup>).



**Figura B.15.** Diagrama de DSC corresponent al segon escalfament (-80→60 °C, velocitat 5 °C·min<sup>-1</sup>).

# PART EXPERIMENTAL

## CONSIDERACIONS GENERALS

### • SÍNTESI I PURIFICACIÓ DE COMPOSTOS

Totes les reaccions amb compostos porfirínics han estat realitzades protegint el matràs de la llum amb paper d'alumini. Tots els reactius i dissolvents han estat utilitzats sense cap purificació prèvia, excepte els que se citen a continuació:

#### Reactius:

- Resorcinol: recristal·litzat de benzè (180 mL de benzè per cada 30 g de resorcinol).  $T_{fus}$ : 108-111 °C (bibliografia: 109-111 °C).<sup>206</sup>
- NBS: recristal·litzada de H<sub>2</sub>O.  $T_{fus}$ : 173-176 °C.
- *n*-octanol: assecat sobre tamisos moleculars de 4 Å recent activats, sota una atmosfera de nitrogen.

#### Dissolvents:

- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre: destil·lat de CaH<sub>2</sub>.
- THF anhidre: destil·lat de sodi/benzofenona.
- Toluè anhidre: destil·lat de sodi/benzofenona.
- DMF anhidra: adquirida de Fluka o bé assecada sobre tamisos moleculars de 4 Å recent activats, sota una atmosfera de nitrogen o d'argó.

Els corrents d'HCl<sub>(g)</sub> emprats en les esterificacions de la protoporfirina i de la deuteroporfirina s'han generat afegint lentament H<sub>2</sub>SO<sub>4(conc)</sub> sobre NH<sub>4</sub>Cl sòlid.

El seguiment de les reaccions i de les purificacions cromatogràfiques s'ha realitzat mitjançant cromatografia de capa prima analítica (c.c.p. analítica), excepte en el cas de les reaccions de metal·lació de porfirines, que s'han seguit mitjançant espectroscòpia d'UV-VIS, i les reaccions de bescanvi d'halògens, que s'han seguit mitjançant espectrometria de masses. Les c.c.p. analítiques s'han realitzat sobre cromatofolis Merck (Gel de sílice 60 F<sub>254</sub>, referència 1.05554.0001). La detecció de les porfirines es pot realitzar per observació directa sota llum visible; la resta de compostos s'han detectat per observació sota llum ultraviolada de 254 nm o bé per revelat de la c.c.p. analítica, ruixant-la amb una dissolució de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en EtOH al 10% i aplicant seguidament calefacció.

La purificació dels compostos es realitza mitjançant cromatografia flash<sup>207</sup> sobre gel de sílice (SDS, 35-70 µm) o mitjançant c.c.p. preparativa (Analtech, Silica gel GF, 20x20 cm, 500 µm).

### • CARACTERITZACIÓ ESTRUCTURAL DELS COMPOSTOS SINTETITZATS

#### Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN)

Els espectres de <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C RMN s'han enregistrat en espectròmetres Varian Gemini (200 Mhz), Varian Unity (300 MHz), Varian Inova (300 MHz) o Varian Mercury (400 MHz). Els senyals es noten com a singlet (s), senyal ample (sa), doblet (d), triplet (t) o multiplet (m), i els seus

desplaçaments químics ( $\delta$ ) s'han determinat prenent com a referència els senyals residuals dels dissolvents no deuterats:

**Taula E.1.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) dels senyals emprats com a valors de referència.

Dissolvent no deuterat	$\delta_{\text{ref}} (^1\text{H})$	$\delta_{\text{ref}} (^{13}\text{C})$
CHCl <sub>3</sub>	7.260	77.000
DMSO	2.490	40.600
THF	{ 1.720 3.570	25.200 67.200

Degut a fenòmens d'associació en solució (*vide supra*, Capítol 3) els valors de  $\delta$  en l'espectre de <sup>1</sup>H RMN de compostos porfirínics varien en funció de la concentració de la mostra. A no ser que s'indiqui el contrari, en la present Part Experimental els valors de  $\delta$  no corresponen a l'extrapolació del valor a dilució infinita, sinó que són els valors determinats en mostres de concentració desconeguda. Les constants d'acoblament (*J*) s'expressen en Hz i els seus valors han estat arrodonits a la mitja unitat més propera.

En els espectres de <sup>13</sup>C RMN de compostos porfirínics base lliure, els senyals corresponents als carbonis  $\alpha$  i  $\beta$  quaternaris sovint no s'observen, degut a la combinació de la seva difícil relaxació i el canvi en el seu valor de  $\delta$  per la tautomeria de l'anell porfirínic.<sup>208</sup> Per aquesta raó els senyals corresponents a aquests nuclis poden no estar indicats en les dades espectrals dels compostos sintetitzats.

### Espectroscòpia d'infraroig (IR)

Els espectres d'absorció d'infraroig en el rang de nombre d'ona ( $\nu$ ) des de 4000 fins 500 cm<sup>-1</sup> s'han enregistrat en un espectrofotòmetre de transformada de Fourier Nicolet 510, amb la mostra preparada en forma de pastilla de KBr o en forma de film evaporat sobre NaCl.

### Espectrometria de masses (EM)

Els espectres de masses dels compostos s'han enregistrat mitjançant les següents tècniques:

- Ionització química (CI): enregistrats en un espectròmetre ThermoFinniganTRACE DSQ (analitzador de tipus quadrupol), fent servir NH<sub>3</sub> com a gas reactiu. Temperatura de la font: 200 °C. Energia dels electrons: 70 eV.
- Ionització per Electrospray (ESI): enregistrats en espectròmetre de masses ZQ (Micromass). Temperatura de la font: 100 °C. Temperatura de desolvatació: 250 °C. Voltatge del capil·lar: 3.5 kV.
- Bombardeig amb Àtoms Ràpids (FAB): enregistrats en un espectròmetre VG-Quattro (canó de cesi, analitzador de tipus quadrupol), fent servir alcohol 3-nitrobenzàlic (NBA) com a matriu. Temperatura de la font: ambient. Voltatge: 10 kV.
- Ionització-Desorció per Làser Assistides per Matriu (MALDI): enregistrats en un espectròmetre Voyager-DE-RP (làser de nitrogen a 337 nm, analitzador de tipus TOF), fent servir àcid 2,5-dihidroxibenzoic (DHB) com a matriu.

Espectroscòpia d'ultraviolat-visible (UV-VIS)

Per als compostos porfirínics, els espectres d'absorció d'ultraviolat-visible (UV-VIS) en el rang de longitud d'ona ( $\lambda$ ) des de 350 fins 800 nm s'han enregistrat en un espectrofotòmetre Varian Cary 500, fent servir cubetes de camí òptic d'1 cm i mantenint l'absorbància de tots els pics menor que 1.0. Si no s'indica el contrari, no s'ha determinat la concentració de la mostra, i per tant els valors d'absortivitat molar ( $\epsilon$ ) s'expressen de forma relativa a l'absortivitat molar del pic de menor absorbància ( $\epsilon/\epsilon'$ ).

Rotació específica ( $[\alpha]_D$ )

La rotació específica dels compostos amb centres quirals s'ha determinat, quan ha estat possible, en un polarímetre Perkin-Elmer 241 MC, a una longitud d'ona de 589.5 nm i una temperatura de 20 °C, fent servir una cel·la de 1 dm de camí òptic i a partir de la fórmula

$$[\alpha]_D = 100 \cdot \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

on  $\alpha$  és la rotació òptica mesurada,  $l$  és el camí òptic de la cel·la expressat en dm i  $c$  és la concentració de la mostra expressada en  $\text{g} \cdot (100 \text{ mL})^{-1}$ .<sup>209</sup>

Anàlisi elemental

Les anàlisis elementals han estat realitzades pel Servei de Microanàlisi Elemental de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB-CSIC), emprant un analitzador Carlo-Erba CHNS-O/EA 1108.

Punt de fusió

Els punts de fusió s'han determinat amb l'equip de microscòpia òptica emprat per a la caracterització del comportament líquido-cristal·lí dels compostos sintetitzats.

● **PREPARACIÓ DE LES MESCLES DEL MESOGEN PORFIRÍNIC 10 I L'ACCEPTOR ELECTRÒNIC TNF**

Les mescles emprades per a la caracterització del mesomorfisme han estat preparades pesant una quantitat convenient del mesogen **10** en una balança Mettler Toledo AG245 amb una precisió de  $\pm 0.01$  mg i dissolent-lo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Aleshores s'ha afegit la quantitat corresponent d'una dissolució de TNF en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de concentració coneguda. La solució s'ha homogeneïtzat per agitació, s'ha eliminat el dissolvent i el residu s'ha assecat en un dessecador de buit amb  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

● **CARACTERITZACIÓ DEL COMPORTAMENT LÍQUIDO-CRISTAL·LÍ**

Microscòpia Òptica amb Llum Polaritzada (MOP)

L'observació de les mostres s'ha dut a terme en un microscopi Nikon Eclipse, equipat amb dos polaritzadors, una placa calefactora Linkam THMS 600 i un control de temperatura programable Linkam CI 93.

Calorimetria diferencial d'escombratge (DSC)

Els diagrames de DSC han estat enregistrats pel Servei d'Anàlisi Tèrmica de l'Institut d'Investigacions Químiques i Ambientals de Barcelona (IIQAB-CSIC). S'ha emprat un aparell Mettler-Toledo DSC821, amb la mostra dipositada dins d'una càpsula d'alumini perforada i sota una atmosfera de nitrogen. Quan ha calgut mantenir la mostra a temperatura ambient durant llargs períodes de temps, ha estat conservada dins d'un dessecador amb  $\text{CaCl}_2$ .

Diffractometria de raigs X (DRX)

Els difractogrames de raigs X han estat enregistrats pels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona, emprant o bé en un difractòmetre Inel CPS-120 Debye-Scherrer o bé en un difractòmetre Siemens D-500 amb geometria Bragg-Bentano  $theta/2theta$ . Ambdós aparells estaven equipats amb els seus corresponents dispositius de control de temperatura.

La determinació dels espaiats ( $d$ ) a partir de les dades del difractograma ( $2theta$ ,  $2\theta$ ) s'ha realitzat a partir de l'equació de Bragg:  $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$ , on  $\theta$  s'ha extret del valor de pic o de màxima intensitat del corresponent senyal.

El càlcul del paràmetre de cel·la ( $a$ ) i l'assignació dels índexs de Miller  $h$  i  $k$  d'una mesofase columnar hexagonal s'ha realitzat atorgant la indexació ( $10$ ) al senyal intens observat a valors de  $2\theta$  baixos. Tant el valor d' $a$  com la resta d'indexacions s'extreuen a partir de l'expressió

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4 \cdot (h^2 + k^2 + hk)}{3 \cdot a^2}$$

on  $d_{hk}$  és l'espaiat determinat en el difractograma,  $h$  i  $k$  són els índexs del senyal de difracció i  $a$  és el paràmetre de cel·la hexagonal calculat.

Per una banda, el valor d' $a$  es determina introduint els valors  $h = 1$  i  $k = 0$  en l'expressió, juntament amb l'espaiat determinat per a la difracció ( $10$ ). Aleshores resulta que

$$a = 2 \cdot d_{10} / \sqrt{3}$$

Per una altra banda, les indexacions diferents a ( $10$ ) s'assignen a partir de les següents relacions entre els espaiats, derivades de la introducció dels corresponents valors de  $h$  i  $k$  en la relació inicial i considerant  $a$  com un valor constant:

$$\begin{aligned} d_{10}/d_{11} &= \sqrt{3} \\ d_{10}/d_{20} &= \sqrt{4} = 2 \\ d_{10}/d_{21} &= \sqrt{7}, \\ d_{10}/d_{30} &= \sqrt{9} = 3 \\ d_{10}/d_{31} &= \sqrt{13} \\ d_{10}/d_{40} &= \sqrt{16} = 4 \end{aligned}$$

## SÍNTESI, PURIFICACIÓ I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS

### • Èster dimetilic de la protoporfirina (2)

Se suspenen l'hemina (**1**, 3.01 g, 4.61 mmol) i  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (16.792 g, 60.4 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 mL) i  $\text{CH}_3\text{OH}$  (480 mL, 11.85 mol) i es fa bombollejar  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  a t.a. fins que per c.c.p. analítica no s'observa més conversió en el producte de reacció. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) i es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 300 mL) i  $\text{NaHCO}_3(\text{sat})$  (150 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  1:0→83:1), obtenint-se un sòlid vermell. Rendiment: 2.19 g, 3.71 mmol, 80%.

**$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 10.13, 10.10, 10.00, 9.98 (4s, 4H,  $H_{\text{meso}}$ ), 8.25, 8.24 (2dd,  $J = 18.0, 11.5, 2\text{H}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.36 (d,  $J = 18.0, 2\text{H}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.18, 6.18 (2d,  $J = 11.5, 2\text{H}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.38 (t,  $J = 8.0, 4\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 3.67, 3.60 (2s, 18H, porfirina- $\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ), 3.27 (t,  $J = 8.0, 4\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ),  $-3.83$  (s, 2H,  $-\text{NH}$ ).  **$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 173.6 ( $-\text{COOCH}_3$ ), 130.2 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 120.6 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 97.8, 97.2, 96.9, 95.9 ( $C_{\text{meso}}$ ), 51.7 ( $-\text{COOCH}_3$ ), 36.9 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 21.7 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 12.6, 11.6 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3315, 3088, 2947, 2921, 2858, 1735, 1438, 1063. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z$  = 591.2 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%), 623.2 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 50%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 405 (37.5), 505 (3.0), 539 (2.4), 575 (1.5), 629 (1.0).

### • Èster dimetilic de la 3,8-bis(1,2-dihidroxietil)deuteroporfirina (3)

En una mescla de dioxà (440 mL) i  $\text{H}_2\text{O}$  (44 mL, 2.44 mol), prèviament saturada amb argó, es dissolen la porfirina **2** (1.29 g, 2.18 mmol),  $N$ -òxid de  $N$ -metilmorfolina (1.16 g, 9.90 mmol) i  $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (122 mg, 331  $\mu\text{mol}$ ). Es purga el sistema amb argó i s'agita a t.a. durant 64 hores. S'addiciona  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (8.47 g, 44.6 mmol), s'agita a t.a. durant 1 hora i a continuació s'escalfa a 55 °C durant 15 minuts. Es filtra en calent i es renta el sòlid amb dioxà (80 mL). Els filtrats combinats s'evaporen a pressió reduïda fins un volum aproximat de 80 mL. S'addiciona  $\text{H}_2\text{O}$  (450 mL), es deixa reposar a la nevera durant 2 hores i es filtra. El sòlid es dissol en la mínima quantitat de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  10:1, es fa precipitar mitjançant l'addició d'hexà i es filtra. Aquesta precipitació es realitza un total de tres vegades. S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid vermell. Rendiment: 815 mg, 1.24 mmol, 57%.

**$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $d_6$ -DMSO):**  $\delta$  (ppm) = 10.70, 10.66, 10.24, 10.23 (4s, 4H,  $H_{\text{meso}}$ ), 6.28 (sa, 2H,  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ), 6.28, 5.22 (2sa, 4H,  $-\text{OH}$ ), 4.40 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 4.40, 4.21 (2sa, 4H,  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.72-3.32 (m, 22H, porfirina- $\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_3$  i  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ),  $-3.97$  (s, 2H,  $-\text{NH}$ ).  **$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $d_6$ -DMSO):**  $\delta$  (ppm) = 173.2 ( $-\text{COOCH}_3$ ), 99.7, 99.2, 97.1, 96.6 ( $C_{\text{meso}}$ ), 70.5, 68.2 ( $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ), 51.5 ( $-\text{COOCH}_3$ ), 36.6 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 21.4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 12.0, 12.0, 11.5, 11.5 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3411, 3319, 2923, 2860, 1733, 1059. **EM (CI,  $\text{NH}_3$ ):**  $m/z$  = 623.4 ( $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , 40%), 641.5 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , 100%), 659.5 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 74%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 401 (24.6), 499 (2.8), 532 (2.2), 569 (1.6), 622 (1.0).

### • Èster dimetilic de la 3,8-diformildeuteroporfirina (4)

Se suspèn la porfirina **3** (1.76 g, 2.67 mmol) en THF (950 mL). S'addiciona  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (3.58 g, 15.7 mmol) dissolt en  $\text{H}_2\text{O}$  (65 mL) i s'agita a t.a. durant 1 hora i 15 minuts. S'elimina el THF a pressió reduïda, es dilueix el residu amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (800 mL) i es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 500 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El

residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  1:0→50:1), obtenint-se un sòlid verdós. Rendiment: 1.47 g, 2.47 mmol, 93%.

**$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 11.27, 11.22 (2s, 2H, -CHO), 10.40, 10.23, 9.77, 9.67 (4s, 4H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 4.34, 4.30 (2t,  $J = 7.5$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 3.76-3.53 (6s, 18H, porfirina- $\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ), 3.26, 3.24 (2t,  $J = 7.5$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), -4.12 (s, 2H, -NH).  **$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 188.0 (-CHO), 173.3 ( $-\text{COOCH}_3$ ), 102.2, 99.6, 98.4, 96.4 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 51.8 ( $-\text{COOCH}_3$ ), 36.5 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 21.6 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 11.6, 11.6, 11.4, 11.4 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3311, 2921, 2852, 2724, 1739, 1673, 1167. **EM (FAB, NBA):**  $m/z$  = 595.4 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 434 (42.4), 524 (3.9), 560 (2.3), 593 (1.8), 648 (1.0).

#### • Èster tetrametilic de l'(E,E)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidrocoproporfirina III (5)

Sota una atmosfera d'argó, es dissolen la porfirina **4** (1.55 g, 2.61 mmol) i trifenilfosfonilidenacetat de metil (3.51 g, 10.5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (650 mL) i s'escalfa a reflux durant 44 hores. S'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El sòlid obtingut es dissol en la mínima quantitat de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , es fa precipitar mitjançant l'addició lenta d'hexà i es filtra. Aquesta operació es realitza un total de dues vegades. S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid vermell. Rendiment: 1.81 g, 2.56 mmol, 98%.

**$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 9.67, 9.46, 9.41, 9.01 (4s, 4H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 8.92, 8.75 (2d,  $J = 16.0$ , 2H,  $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ), 6.82, 6.76 (2d,  $J = 16.0$ , 2H,  $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ), 4.26, 4.24 (2t,  $J = 7.5$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 4.14, 4.14 (2s, 6H,  $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ), 3.68, 3.67 (2s, 6H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 3.43, 3.42, 3.32, 3.08 (4s, 12H, porfirina- $\text{CH}_3$ ), 3.21, 3.20 (2t,  $J = 7.5$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), -4.92 (s, 2H, -NH).  **$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 173.4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 167.8, 167.7 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ), 131.3, 130.9 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ), 120.9, 120.7 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ ), 96.6, 96.2, 95.5, 95.5 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 52.0, 51.7 ( $-\text{COOCH}_3$ ), 36.6 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 21.5 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 12.7, 12.4, 11.4, 11.3 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3317, 2989, 2950, 2916, 2852, 1735, 1717, 1623, 1169. **EM (CI,  $\text{NH}_3$ ):**  $m/z$  = 707.5 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 427 (22.0), 516 (2.3), 553 (2.2), 585 (1.2), 640 (1.0).

#### • (E,E)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidrocoproporfirina III (6)

Se suspèn la porfirina tetraèster **5** (324 mg, 458  $\mu\text{mol}$ ) en DME (80 mL) i a continuació s'addiciona una dissolució de KOH (2.65 g, 47.2 mmol) en  $\text{H}_2\text{O}$  (65 mL). S'agita a t.a. durant 6 dies. A continuació s'elimina el DME a pressió reduïda i s'addiciona HAcO glacial sobre la dissolució resultant fins pH  $\approx$  5. Se centrifuga el precipitat aparegut, es renta diverses vegades amb  $\text{H}_2\text{O}$  i es liofilitza. Rendiment: 278 mg, 427  $\mu\text{mol}$ , 93%.

**$^1\text{H}$  RMN i  $^{13}\text{C}$  RMN:** Degut a la insolubilitat del producte en els dissolvents més comuns, no es va poder enregistrar l'espectre. **IR (KBr):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3307, 2921, ~2543, 1696, 1619, 1175. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z$  = 650.3 ( $\text{M}^+$ , 50%), 651.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).

#### • 3,5-didodeciloianisole (8)

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen 5-metoxiresorcinol (**7**, 535 mg, 3.82 mmol), bromur de dodecil (2.96 g, 11.86 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhidre (2.17 g, 15.69 mmol) i una quantitat catalítica de KI en DMF anhidra (15 mL) i s'escalfa a reflux suau durant 17 hores sense control de reacció intermedi. Es deixa refredar, s'aboca el cru de reacció sobre aigua/gel (100 mL) i s'extreu amb AcOEt (100 mL). L'extracte orgànic es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  ((2 x 100 mL)) i  $\text{NaCl}_{(\text{sat})}$

(100 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8:1→3:1), obtenint-se un sòlid blanc. Rendiment: 1.72 g, 3.60 mmol, 94%.

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.07 (s, 3H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 3.90 (m, *J* = 6.5, 4H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 3.76 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.80-0.86 (m, 46H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 161.4 (C<sub>1</sub> fenil), 161.0 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 93.9 (C<sub>4</sub> fenil), 93.3 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 68.0 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 55.3 (-OCH<sub>3</sub>), 31.9-14.1 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>). **IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2919, 2850, 1616, 1598, 1164. **EM (ESI):** *m/z* = 477.4 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

### • 3,5-didodeciloxifenol (9)

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn NaH (60% en oli mineral, 3.37 g, 84.2 mmol) en DMF anhidra (75 mL). Es refreda a 0 °C, s'addiciona molt lentament EtSH (8.0 mL, 108.2 mmol) i s'agita a 0 °C fins que no s'observa més bombolleig. Aleshores es deixa temperar, s'addiciona via cànula una dissolució del compost benzènic **8** (1.51 g, 3.17 mmol) en DMF anhidra (20 mL) i s'escalfa a reflux suau durant 90 minuts. Es deixa refredar, es dilueix el cru de reacció amb H<sub>2</sub>O (200 mL) i s'extreu amb AcOEt (2 x 200 mL). Els extractes orgànics combinats es renten amb NaCl<sub>(sat)</sub> (3 x 100 mL), s'assequen sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexà 3:2→3:1), obtenint-se un sòlid blanc. Rendiment: 1.18 g, 2.55 mmol, 81%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.06 (t, *J* = 2.0, 1H, H<sub>4</sub> fenil), 5.99 (d, *J* = 2.0, 2H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 4.72 (sa, 1H, -OH), 3.80 (m, *J* = 6.5, 4H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 1.78-0.86 (m, 46H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 161.1 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 157.2 (C<sub>1</sub> fenil), 94.6 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 94.2 (C<sub>4</sub> fenil), 68.1 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 31.9-14.1 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>). **IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3318, 2920, 2849, 1630, 1593, 1172. **EM (CI, NH<sub>3</sub>):** *m/z* = 462.7 (M<sup>+</sup>, 10%), 463.7 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

### • Èster tetrakis(3,5-didodeciloxifenilic) de l'(E,E)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidroproporfirina III (10)

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn la porfirina tetràcid **6** (76 mg, 117 μmol) en THF anhidre (5 mL). S'addiciona SOCl<sub>2</sub> (0.50 mL, 6.85 mmol) i immediatament s'obté una dissolució de color verd brillant, que s'agita a t.a. durant 1 hora. S'eliminen el THF i el SOCl<sub>2</sub> sobrant mitjançant calefacció combinada amb el buit d'una trompa d'aigua i el residu obtingut s'asseca al buit d'una bomba d'oli durant 1 hora. A continuació, sota una atmosfera de nitrogen, es dissol el residu en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (15 mL) i s'addicionen via cànula el fenol **9** (151 mg, 326 μmol), DMAP (11 mg, 90 μmol) i Et<sub>3</sub>N (0.15 mL, 1.07 mmol) dissolts en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (7 mL). S'agita a t.a. durant 20 hores i a continuació s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut s'asseca al buit d'una bomba d'oli durant 1 hora. Novament sota una atmosfera de nitrogen es dissol el residu en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (10 mL) i s'addicionen via cànula més fenol **9** (132 mg, 285 μmol), DMAP (12 mg, 98 μmol) i DCC (221 mg, 1.07 mmol) dissolts en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (7 mL). S'agita a t.a. durant 24 hores i a continuació s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:AcOEt 50:1→8:1), obtenint-se un producte vermell que es renta amb 4 x 30 mL de CH<sub>3</sub>OH, per tal d'eliminar possibles restes de fenol que coelueixen amb el producte. Rendiment: 115 mg, 47 μmol, 37%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 10.17, 10.10, 10.09, 10.08 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 9.51, 9.49 (2d, *J* = 16.0, 2H, -CH=CHCOOR), 7.32, 7.31 (2d, *J* = 16.0, 2H, -CH=CHCOOR), 6.59, 6.58 (2d, *J* = 2.5, 4H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil acrílic), 6.47 (m, 2H, H<sub>4</sub> fenil acrílic), 6.04 (m, 2H, H<sub>4</sub> fenil propiònic), 5.59 (2d, *J* = 2.0, 4H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil propiònic), 4.45, 4.44 (2t, *J* = 6.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 4.04, 4.03 (2t, *J* = 6.5, 8H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> acrilat), 3.85, 3.82, 3.66, 3.65 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.41, 3.40 (2t, *J* = 6.5,



4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 3.13, 3.12 (2t,  $J = 6.5$ , 8H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$  propionat), 1.88-0.85 (m, 184H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ), -3.61 (s, 2H, -NH).  **$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 171.4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 165.8 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 160.9, 160.2 ( $\text{C}_3$  i  $\text{C}_5$  fenil), 152.6, 151.8 ( $\text{C}_1$  fenil), 138.7 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 121.2, 121.1 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 100.8, 100.0 ( $\text{C}_2$  i  $\text{C}_6$  fenil), 99.4, 99.1 ( $\text{C}_4$  fenil), 97.6, 97.5, 96.7, 96.2 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 68.4, 67.6 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{25}$ ), 36.5 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 31.9-14.1 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{25}$ ), 21.7 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 13.6, 13.5, 11.9, 11.8 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (film):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3309, 2925, 2856, 1760, 1735, 1617, 1596, 1144. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z = 2429.8$  ( $\text{M}^+$ , 100%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm),  $(\epsilon/\epsilon')$  = 433 (20.1), 519 (2.3), 556 (2.1), 588 (1.2), 643 (1.0). **Anàlisi elemental** per a  $\text{C}_{156}\text{H}_{242}\text{N}_4\text{O}_{16}$ . Teòric (%): C 77.12, H 10.04, N 2.31; experimental (%): C 76.68, H 9.96, N 2.21.

● **Èster tetrakis(3,5-didodeciloxifenilic) de l'(E,E)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidrocoproporfinat III de coure(II) (Cu-10)**

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen la porfirina base lliure **10** (45 mg, 19  $\mu\text{mol}$ ) i  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$  (53 mg, 292  $\mu\text{mol}$ ) en DMF anhidra (5 mL) i s'escalfa a 130 °C durant 2 hores. Es deixa refredar i es dilueix el cru de reacció amb  $\text{AcOEt}$  (40 mL). Es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 40 mL), s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà: $\text{AcOEt}$  15:1→5:1), obtenint-se un producte vermell-verd. Rendiment: 40 mg, 16  $\mu\text{mol}$ , 87%.

**IR (film):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2925, 2858, 1731, 1706, 1615, 1158. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z = 2491.0$  ( $\text{M}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}$ , 35%), 2514.2 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  $^{63}\text{Cu}$ , 100%), 2529.9 ( $[\text{M}+\text{K}]^+$ ,  $^{63}\text{Cu}$ , 20%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm),  $(\epsilon/\epsilon')$  = 429 (8.7), 546 (1.0), 587 (1.7). **Anàlisi elemental** per a  $\text{C}_{156}\text{H}_{240}\text{CuN}_4\text{O}_{16}$ . Teòric (%): C 75.21, H 9.71, N 2.25; experimental (%): C 75.06, H 9.70, N 2.18.

● **Acrilat de 3,5-didodeciloxifenil (13)**

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen 3,5-didodeciloxifenol (**9**, 970 mg, 151  $\mu\text{mol}$ ) i DMAP (3 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (15 mL). Es refreda a 0 °C, s'addiciona trietilamina (0.2 mL, 1.43 mmol) i s'agita durant 5 minuts. Aleshores s'addiciona clorur d'acrilòil (0.1 mL, 1.23 mmol) i s'agita, deixant temperar, durant 22 hores sense control de reacció intermedi. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) i es renta amb  $\text{NaHCO}_3(\text{sat})$  (2 x 100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1). S'obté el producte desitjat en forma de sòlid blanc. Rendiment: 67 mg, 130  $\mu\text{mol}$ , 86%.

**$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 6.58 (dd,  $J = 17.0$ , 1.0, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ), 6.34 (t,  $J = 2.0$ , 1H,  $\text{H}_4$  fenil), 6.29 (dd,  $J = 17.0$ , 10.5, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ), 6.27 (d,  $J = 2.0$ , 2H,  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_6$  fenil), 5.99 (d,  $J = 10.5$ , 1.0, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ), 3.90 (t,  $J = 6.5$ , 4H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ), 1.79-0.87 (m, 46H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ).  **$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 164.4 ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ), 160.6 ( $\text{C}_3$  i  $\text{C}_5$  fenil), 152.0 ( $\text{C}_1$  fenil), 132.4 ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ), 128.0 ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ ), 100.4 ( $\text{C}_2$  i  $\text{C}_6$  fenil), 99.2 ( $\text{C}_4$  fenil), 68.2 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ), 31.9-14.1 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ). **IR (KBr):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2919, 2851, 1745, 1623, 1588, 1161. **EM (CI,  $\text{NH}_3$ ):**  $m/z = 463.3$  ( $[\text{M}-\text{acrilòil}]^+$ , 99%), 517.3 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).

● **Propionat de 3,5-didodeciloxifenil (14)**

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen 3,5-didodeciloxifenol (**9**, 70 mg, 151  $\mu\text{mol}$ ) i DMAP (3 mg, 25  $\mu\text{mol}$ ) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (15 mL). Es refreda a 0 °C, s'addiciona trietilamina (0.2 mL, 1.43 mmol) i s'agita durant 5 minuts. Aleshores s'addiciona anhídrid propiònic (0.1 mL, 778  $\mu\text{mol}$ ) i s'agita, deixant temperar, durant 22 hores sense control de reacció intermedi. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) i es renta amb  $\text{NaHCO}_3(\text{sat})$  (2 x 100 mL). La

fase orgànica s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:2→1:1). S'obté el producte desitjat en forma de sòlid blanc. Rendiment: 74 mg, 143 μmol, 94%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.32 (t, *J* = 1.5, 1H, H<sub>4</sub> fenil), 6.23 (d, *J* = 1.5, 2H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 3.90 (t, *J* = 6.5, 4H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 2.55 (m, *J* = 7.5, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 1.78-0.87 (m, 49H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOR i -OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 172.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 160.6 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 152.2 (C<sub>1</sub> fenil), 100.5 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 99.0 (C<sub>4</sub> fenil), 68.2 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 31.9-14.1 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 27.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 9.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOR). **IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2918, 2851, 1762, 1624, 1589, 1163. **EM (Cl, NH<sub>3</sub>):** *m/z* = 519.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

### ● 3,5-dibutoxianisole (15)

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen 5-metoxiresorcinol (**7**, 478 mg, 3.41 mmol), bromur de butil (1.55 g, 11.31 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidre (1.99 g, 14.40 mmol) i una quantitat catalítica de KI en DMF anhidra (15 mL) i s'escalfa a 145 °C durant 21 hores sense control de reacció intermedi. Es deixa refredar, es dilueix el cru de reacció amb H<sub>2</sub>O (50 mL) i s'extreu amb AcOEt (4 x 50 mL). Els extractes orgànics combinats s'assequen sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:4→1:1), obtenint-se un oli groguenc. Rendiment: 678 mg, 2.69 mmol, 79%.

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.08 (s, 3H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 3.92 (t, *J* = 6.5, 4H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 3.76 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.75 (m, *J* = 7.0, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.48 (m, *J* = 7.0, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, *J* = 7.0, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 161.4 (C<sub>1</sub> fenil), 161.0 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 93.9 (C<sub>4</sub> fenil), 93.3 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 67.7 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 55.3 (-OCH<sub>3</sub>), 31.3 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 19.2 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.8 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **EM (FAB, NBA):** *m/z* = 252.2 (M<sup>+</sup>, 50%), 253.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

### ● 3,5-dibutoxifenol (16)

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn NaH (60% en oli mineral, 1.96 g, 49.0 mmol) en DMF anhidra (30 mL). Es refreda a 0 °C, s'addiciona molt lentament EtSH (5.4 mL, 73.0 mmol) i s'agita a 0 °C fins que no s'observa més bombolleig. Aleshores es deixa temperar, s'addiciona el compost benzènic **15** (631 mg, 2.50 mmol) i s'escalfa a reflux suau durant 75 minuts. Es deixa refredar, es dilueix el cru de reacció amb H<sub>2</sub>O (150 mL) i s'extreu amb AcOEt (4 x 100 mL). Els extractes orgànics combinats s'assequen sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexà 2:1), obtenint-se un oli incolor. Rendiment: 538 mg, 2.26 mmol, 90%.

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.06 (sa, 1H, H<sub>4</sub> fenil), 6.00 (sa, 2H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 5.05 (sa, 1H, -OH) 3.90 (t, *J* = 6.5, 4H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 1.74 (m, *J* = 7.0, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.46 (m, *J* = 7.0, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.96 (t, *J* = 7.0, 6H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 161.1 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 157.2 (C<sub>1</sub> fenil), 94.6 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 94.2 (C<sub>4</sub> fenil), 67.8 (-OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 31.2 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 19.2 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.8 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **EM (FAB, NBA):** *m/z* = 238.2 (M<sup>+</sup>, 35%), 239.2 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

### ● Èster tetrakis(3,5-dibutoxifenílic) de l'(E,E)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidrocoproporfirina III (17)

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn la porfirina tetràcid **6** (92 mg, 141 μmol) en THF anhidre (5 mL). S'addiciona SOCl<sub>2</sub> (0.60 mL, 8.22 mmol) i immediatament s'obté una

dissolució de color verd brillant, que s'agita a t.a. durant 1 hora. S'eliminen el THF i el  $\text{SOCl}_2$  sobrant mitjançant calefacció combinada amb el buit d'una trompa d'aigua i el residu obtingut s'asseca al buit d'una bomba d'oli durant 3 hores. A continuació, sota una atmosfera de nitrogen, es dissol el residu en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (10 mL) i s'addicionen via cànula el fenol **16** (179 mg, 751  $\mu\text{mol}$ ), DMAP (18 mg, 147  $\mu\text{mol}$ ) i  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.15 mL, 1.07 mmol) dissolts en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (10 mL). S'agita a t.a. durant 2 hores i 30 minuts i a continuació s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut s'asseca al buit d'una bomba d'oli durant 1 hora. Novament sota una atmosfera de nitrogen es dissol el residu en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (7 mL) i s'addicionen via cànula més fenol **16** (93 mg, 390  $\mu\text{mol}$ ) i DCC (282 mg, 1.37 mmol) dissolts en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (10 mL). S'agita a t.a. durant 14 hores i a continuació s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:AcOEt 20:1→4:1), obtenint-se un producte vermell. Rendiment: 70 mg, 46  $\mu\text{mol}$ , 32%.

**$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 9.66, 9.45, 9.35, 9.05 (4s, 4H,  $H_{\text{meso}}$ ), 9.08, 9.02 (2d,  $J = 16.0$ , 2H,  $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 7.08, 7.04 (2d,  $J = 16.0$ , 2H,  $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 6.69 (d,  $J = 2.0$ , 4H,  $H_2$  i  $H_6$  fenil acrílic), 6.54, 6.54 (2t,  $J = 2.0$ , 2H,  $H_4$  fenil acrílic), 6.04 (t,  $J = 2.0$ , 2H,  $H_4$  fenil propiònic), 5.59 (d,  $J = 2.0$ , 4H,  $H_2$  i  $H_6$  fenil propiònic), 4.37, 4.30 (2t,  $J = 7.0$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 4.10 (t,  $J = 6.5$ , 8H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$  acrilat), 3.52, 3.48, 3.44, 3.21 (4s, 12H, porfirina- $\text{CH}_3$ ), 3.31, 3.27 (2t,  $J = 7.0$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 3.16 (t,  $J = 6.5$ , 8H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$  propionat), 1.92-0.69 (m, 56H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), -5.26 (s, 2H,  $-\text{NH}$ ).  **$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 171.4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 165.8 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 160.9, 160.2 ( $\text{C}_3$  i  $\text{C}_5$  fenil), 152.6, 151.7 ( $\text{C}_1$  fenil), 138.4 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 120.7 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 100.8, 100.0 ( $\text{C}_2$  i  $\text{C}_6$  fenil), 99.4, 99.0 ( $\text{C}_4$  fenil), 97.2-95.2 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 68.1, 67.3 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 36.5 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 31.3, 30.8, 19.3, 18.9, 13.9, 13.6 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 21.6 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 13.4, 13.1, 11.7, 11.6 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (film):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3309, 3098, 2960, 2934, 2873, 1759, 1732, 1616, 1594, 1142. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z = 1533.2$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%), 1555.1 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 20%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 432 (22.0), 519 (2.4), 556 (2.3), 588 (1.4), 643 (1.0). **Anàlisi elemental** per a  $\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{N}_4\text{O}_{16}$ . Teòric (%): C 72.13, H 7.50, N 3.66; experimental (%): C 71.87, H 7.41, N 3.38.

● **Èster tetrakis(3,5-dibutoxifenílic) de l'(*E,E*)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidroproporpirinat III de zinc(II) (Zn-17)**

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen la porfirina base lliure **17** (29 mg, 19  $\mu\text{mol}$ ) i  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (55 mg, 251  $\mu\text{mol}$ ) en DMF anhidra (5 mL) i s'escalfa a 110 °C durant 1 hora. Es deixa refredar i es dilueix el cru de reacció amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL). Es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  (4 x 50 mL), s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:AcOEt 20:1→5:1), obtenint-se un producte vermell-verd. Rendiment: 23 mg, 14  $\mu\text{mol}$ , 76%.

**$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 9.25, 9.14, 9.07, 9.03 (4s, 4H,  $H_{\text{meso}}$ ), 8.82 (sa, 2H,  $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 7.17, 7.08 (2d,  $J = 16.0$ , 2H,  $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 6.70 (sa, 4H,  $H_2$  i  $H_6$  fenil acrílic), 6.52 (sa, 2H,  $H_4$  fenil acrílic), 5.95 (sa, 2H,  $H_4$  fenil propiònic), 5.43 (sa, 4H,  $H_2$  i  $H_6$  fenil propiònic), 4.32, 4.20 (2m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 4.07 (t,  $J = 5.0$ , 8H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$  acrilat), 3.62, 3.49, 3.32, 3.32 (4s, 12H, porfirina- $\text{CH}_3$ ), 3.18-3.04 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  i  $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$  propionat), 1.90-0.64 (m, 56H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ).  **$^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  (ppm) = 171.4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 166.1 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 160.9, 160.1 ( $\text{C}_3$  i  $\text{C}_5$  fenil), 152.7, 151.7 ( $\text{C}_1$  fenil), 148.0-131.7 ( $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$ ), 138.8 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 119.9 ( $-\text{CH}=\text{CHCOOR}$ ), 100.8, 99.9 ( $\text{C}_2$  i  $\text{C}_6$  fenil), 99.5, 98.8 ( $\text{C}_4$  fenil), 97.9, 97.2, 96.6, 95.8 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 68.0, 67.2 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 36.4 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 31.4, 30.7, 19.3, 18.8, 14.0, 13.6 ( $-\text{OCH}_2\text{C}_3\text{H}_7$ ), 21.6 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 13.6-11.8 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (film):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3101, 2960, 2935, 2873, 1758, 1734, 1617, 1144. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z = 1592.9$  ( $\text{M}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}$ , 100%). **UV-VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 440 (15.5), 560 (1.0), 598 (1.6). **Anàlisi elemental** per a  $\text{C}_{92}\text{H}_{112}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Zn}$ . Teòric (%): C 69.27, H 7.08, N 3.51; experimental (%): C 69.12, H 6.99, N 3.29.

● **3,5-bis([(1R)-1-metilheptil]oxi)anisole (18)**

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen 5-metoxiresorcinol (**7**, 403 mg, 2.88 mmol), (2S)-2-octanol (1.17 g, 8.89 mmol), i trifenilfosfina (2.24 g, 8.54 mmol) en THF anhidre (30 mL). S'addiciona DIPAD (2.0 mL, 9.48 mmol) i s'escalfa a reflux durant 16 hores sense control de reacció intermedi. Es dilueix el cru de reacció amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) i es renta amb NaOH 5% (2 x 60 mL) i H<sub>2</sub>O (100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (càrrega seca, hexà:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8:1→2:1). S'obté el producte desitjat en forma d'oli. Rendiment: 672 mg, 1.84 mmol, 64%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.08 (s, 3H, H<sub>2</sub>, H<sub>4</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 4.29 (m, *J* = 6.0, 2H, -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 3.75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 1.76-0.83 (m, 32H, -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 161.4 (C<sub>1</sub> fenil), 160.1 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 96.1 (C<sub>4</sub> fenil), 94.4 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 73.8 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 55.2 (-OCH<sub>3</sub>), 36.5, 31.8, 29.3, 25.5, 22.6, 19.8, 14.1 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). **IR (film):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2964, 2931, 2858, 1598, 1152. **EM (Cl, NH<sub>3</sub>):** *m/z* = 364.6 (M<sup>+</sup>, 12%), 365.6 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%). [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> = -22.6 (c 2.0, CHCl<sub>3</sub>).

● **3,5-bis([(1R)-1-metilheptil]oxi)fenol (19)**

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn NaH (60% en oli mineral, 739 mg, 18.5 mmol) en DMF anhidra (20 mL). Es refreda a 0 °C i s'addiciona gota a gota EtSH (1.5 mL, 20.0 mmol). Quan cessa el despreniment de gas, es deixa temperar durant 20 minuts, s'addiciona via cànula una dissolució del compost **18** (660 mg, 1.81 mmol) en DMF anhidra (10 mL) i s'escalfa a reflux durant 3 hores. Es deixa refredar el cru de reacció, es dilueix amb AcOEt (100 mL) i es renta amb H<sub>2</sub>O (3 x 100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:AcOEt 20:1→10:1). S'obté el producte desitjat en forma d'oli. Rendiment: 396 mg, 1.13 mmol, 62%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 6.04 (t, *J* = 2.0, 1H, H<sub>4</sub> fenil), 5.98 (d, *J* = 2.0, 2H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 4.88 (sa, 1H, -OH), 4.26 (m, *J* = 6.0, 2H, -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 1.75-0.86 (m, 32H, -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 160.3 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 157.2 (C<sub>1</sub> fenil), 96.5 (C<sub>4</sub> fenil), 95.6 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 74.0 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 36.5, 31.8, 29.3, 25.5, 22.6, 19.8, 14.1 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). **IR (film):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3402, 2931, 2858, 1596, 1464, 1150. **EM (Cl, NH<sub>3</sub>):** *m/z* = 350.3 (M<sup>+</sup>, 24%), 351.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%). [α]<sup>20</sup><sub>D</sub> = -23.6 (c 2.0, CHCl<sub>3</sub>).

● **Èster tetrakis(3,5-bis([(1R)-1-metilheptil]oxi)fenílic) de l'(E,E)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidroporfirina III (20)**

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn la porfirina tetràcid **6** (69 mg, 106 μmol) en THF anhidre (4 mL). S'addiciona SOCl<sub>2</sub> (0.50 mL, 6.85 mmol) i immediatament s'obté una dissolució de color verd brillant, que s'agita a t.a. durant 1 hora. S'eliminen el THF i el SOCl<sub>2</sub> sobrant mitjançant calefacció combinada amb el buit d'una trompa d'aigua i el residu obtingut s'asseca al buit d'una bomba d'oli durant 1 hora. A continuació, sota una atmosfera de nitrogen, es dissol el residu en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre i s'addicionen via cànula el fenol **19** (143 mg, 408 μmol), DMAP (11 mg, 90 μmol) i Et<sub>3</sub>N (0.15 mL, 1.08 mmol) dissolts en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (7 mL). S'agita a t.a. durant 21 hores i a continuació s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut s'asseca al buit d'una bomba d'oli durant 1 hora. Novament sota una atmosfera de nitrogen es dissol el residu en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (10 mL) i s'addicionen via cànula més fenol **19** (124 mg, 354 μmol), DMAP (11 mg, 90 μmol) i DCC (252 mg, 1.22 mmol) dissolts en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (8 mL). S'agita a t.a. durant 23 hores sense control de reacció intermedi i a continuació s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:AcOEt 25:1→7:1), obtenint-se un producte

vermell que es renta amb 3 x 30 mL de CH<sub>3</sub>OH, per tal d'eliminar possibles restes de fenol que coelueixen amb el producte. Rendiment: 107 mg, 54 µmol, 51%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 10.01, 9.99, 9.98, 9.96 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 9.44, 9.42 (2d, J = 16.0, 2H, -CH=CHCOOR), 7.29, 7.26 (2d, J = 16.0, 2H, -CH=CHCOOR), 6.59 (d, J = 2.5, 4H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil acrílic), 6.46 (m, 2H, H<sub>4</sub> fenil acrílic), 6.01, 6.00 (2t, J = 2.0, 2H, H<sub>4</sub> fenil propiònic), 5.56, 5.52 (2d, J = 2.0, 4H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil propiònic), 4.48-4.41 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR i -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> acrilat), 3.80, 3.71, 3.64, 3.61 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.46-3.39 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR i -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> propionat), 1.88-0.67 (m, 128H, -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), -3.88 (s, 2H, -NH). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 171.3 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 165.7 (-CH=CHCOOR), 160.0, 159.3 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 152.6, 151.8 (C<sub>1</sub> fenil), 138.8, 138.8 (-CH=CHCOOR), 121.5, 121.5 (-CH=CHCOOR), 101.7, 100.9 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 101.6, 101.2 (C<sub>4</sub> fenil), 98.0, 97.1, 96.9, 96.6 (C<sub>meso</sub>), 74.3, 73.5 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 36.6-14.0 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 36.3 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 21.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 13.7, 13.6, 11.9, 11.9 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (film):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3307, 2931, 2858, 1760, 1733, 1613, 1590, 1146. **EM (MALDI-TOF, DHB):** m/z = 1980.9 (M<sup>+</sup>, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ (nm), (ε/ε') = 432 (16.9), 518 (2.2), 556 (2.0), 588 (1.2), 643 (1.0). **[α]<sup>20</sup><sub>D</sub>:** Degut al fet que el compost absorbeix la radiació a les longituds d'ona habituals (589.5 i 546.7 nm) no s'ha determinat la rotació específica.

● **Èster tetrakis(3,5-bis[(1R)-1-metilheptiloxi]fenilic) de l'(E,E)-3<sup>1</sup>,3<sup>2</sup>,8<sup>1</sup>,8<sup>2</sup>-tetradehidro-coproporfinat III de zinc(II) (Zn-20)**

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen la porfirina base lliure **20** (52 mg, 26 µmol) i Zn(AcO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (84 mg, 383 µmol) en DMF anhidra (10 mL) i s'escalfa a 100 °C durant 2 hores. Es deixa refredar i es dilueix el cru de reacció amb AcOEt (100 mL). Es renta amb H<sub>2</sub>O (3 x 100 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:AcOEt 20:1→6:1), obtenint-se un sòlid vermell-verd. Rendiment: 38 mg, 19 µmol, 71%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 9.53, 9.33, 9.29, 9.29 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 9.20 (d, J = 16.0, 1H, -CH=CHCOOR), 9.08 (sa, 1H, -CH=CHCOOR), 7.26, 7.17 (2d, J = 16.0, 2H, -CH=CHCOOR), 6.66 (d, J = 2.0, 4H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil acrílic), 6.48 (sa, 2H, H<sub>4</sub> fenil acrílic), 5.89, 5.86 (2sa, 2H, H<sub>4</sub> fenil propiònic), 5.34, 5.28 (2sa, 4H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil propiònic), 4.48 (m, 4H, -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> acrilat), 4.40, 4.26 (2m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 3.75, 3.58, 3.55, 3.39 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.39-3.12 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR i -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> propionat), 1.88-0.60 (m, 128H, -OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 171.3 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 166.0 (-CH=CHCOOR), 160.0, 159.1 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 152.7, 151.7 (C<sub>1</sub> fenil), 148.3-127.3 (C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub>), 139.0 (-CH=CHCOOR), 120.3, 120.1 (-CH=CHCOOR), 101.8, 100.9 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 101.6, 100.9 (C<sub>4</sub> fenil), 98.2-95.8 (C<sub>meso</sub>), 74.3, 73.4, 73.4 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 36.6-14.0 (-OCH(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 36.4 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 21.8, 21.7 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 13.8, 13.7, 11.9, 11.8 (Porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (film):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2930, 2858, 1759, 1727, 1611, 1594, 1147. **EM (MALDI-TOF, DHB):** m/z = 2041.3 (M<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ (nm), (ε/ε') = 437 (9.8), 556 (1.0), 595 (1.3). **[α]<sup>20</sup><sub>D</sub>:** Degut al fet que el compost absorbeix la radiació a les longituds d'ona habituals (589.5 i 546.7 nm) no s'ha determinat la rotació específica.

● **Èster dimetilic de la deuteroporfirina (21)**

En un matràs es diposita una mescla, prèviament homogeneïtzada en un morter, d'hemina (**1**, 5.00 g, 7.67 mmol) i resorcinol (15.01 g, 136 mmol). S'acobla un refrigerant de reflux amb un tub de CaCl<sub>2</sub> i s'escalfa, amb agitació, a 160-190 °C durant 30 minuts. Es deixa refredar i el sòlid resultant es renta amb èter dietílic (2 x 100 mL). A continuació es filtra i el sòlid se suspèn en HAcO<sub>(conc)</sub> (350 mL) i HCl<sub>(conc)</sub> (4 mL). S'escalfa a reflux, s'addiciona CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL) i piridina (6 mL), es filtra en calent i es deixa refredar el filtrat fins el dia següent. Es filtra el

sòlid aparegut, es renta amb HAcO 50% (100 mL), H<sub>2</sub>O (50 mL) i etanol (20 mL) i s'asseca a l'estufa a 60 °C. El sòlid es diposita aleshores en un matràs amb FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (37.0 g, 133 mmol). Se suspèn tot en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (350 mL) i CH<sub>3</sub>OH (400 mL, 9.88 mol) i es fa bombollejar un corrent de HCl<sub>(g)</sub> a t.a. fins que per c.c.p. analítica no s'observa més conversió en el producte de reacció. El cru de reacció se subdivideix en diferents fraccions i cada una es renta amb H<sub>2</sub>O (2 x 100 mL) i NaHCO<sub>3(sat)</sub> (100 mL) per cada 100 mL de cru. Les fases orgàniques combinades s'assequen sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 50:1→20:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid vermell. Rendiment: 2.60 g, 4.83 mmol, 63%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 9.95, 9.94, 9.94, 9.90 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 9.00, 8.99 (2s, 2H, H<sub>β</sub>), 4.36, 4.34 (2t, J = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.70, 3.69, 3.67, 3.57, 3.54 (5s, 18H, porfirina-CH<sub>3</sub> i -COOCH<sub>3</sub>), 3.28, 3.26 (2t, J = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), -4.13 (sa, 2H, -NH). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 173.6 (-COOCH<sub>3</sub>), 128.6 (C<sub>β</sub>-H), 100.1, 99.3, 96.9, 95.8 (C<sub>meso</sub>), 51.7 (-COOCH<sub>3</sub>), 36.9 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 21.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 13.6, 13.6, 11.5, 11.5 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3314, 2960, 2917, 2854, 1731, 1175. **EM (Cl, NH<sub>3</sub>):** m/z = 539.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ (nm), (ε/ε') = 398 (49.3), 496 (3.7), 529 (2.2), 566 (1.7), 619 (1.0).

• **Èster dimetilic de la 3-bromodeuteroporfirina (22a) i èster dimetilic de la 8-bromo-deuteroporfirina (22b)**

Sota una atmosfera de nitrogen es dissol la porfirina **21** (3.50 g, 6.50 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (350 mL). S'addiciona NBS (1.16 g, 6.51 mmol) obrint i tancant ràpidament el matràs de reacció i s'agita a t.a. durant 20 minuts. Aleshores s'addiciona H<sub>2</sub>O (100 mL) i s'agita vigorosament durant 10 minuts. Se separen les fases i la fase orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O (2 x 200 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es fa precipitar dissolent-lo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5-6 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per cada 100 mg de sòlid) i addicionant hexà (3-4 mL d'hexà per cada mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gota a gota amb un embut d'addició. Es filtra el sòlid precipitat i es torna a fer precipitar seguint el mateix procediment. Després de diversos cicles, s'obtenen 1.35 g de l'isòmer **22a**. Es reuneixen els filtrats, s'elimina el dissolvent a pressió reduïda i el residu es purifica seguint el mateix procediment, obtenint-se 0.67 g de l'isòmer **22b**. Novament es reuneixen els filtrats i, repetint la seqüència prèviament descrita, s'obtenen 0.22 g de **22a** i 0.24 g de **22b** addicionals.

- Rendiment total per al compost **22a**: 1.57 g, 2.54 mmol, 39%.
- Rendiment total per al compost **22b**: 0.91 g, 1.47 mmol, 23%.
- Rendiment total per a la barreja **22a+22b**: 0.57 g, 0.92 mmol, 14%.

Procediment recomanat de separació d'isòmers: Després dels resultats presentats en l'apartat de discussió de resultats (Capítol 5, apartat 5.3.4), es recomana purificar l'isòmer **22a** dissolent-lo en 6 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per cada 100 mg de sòlid i fer-lo precipitar addicionant 4 mL d'hexà per cada mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les proporcions per a purificar l'isòmer **22b** són de 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per cada 100 mg de sòlid i 3 mL d'hexà per cada mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. També es recomana descartar aquells filtrats que continguin una fracció molar de material de sortida superior a 0.2.

Dades espectrals per a 22a i 22b: **<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 9.89, 9.79, 9.74, 9.62 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 8.88 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 4.32, 4.24 (2t, J = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.68, 3.66, 3.64, 3.56, 3.48, 3.45 (6s, 18H, Porfirina-CH<sub>3</sub> i -COOCH<sub>3</sub>), 3.21, 3.20 (2t, J = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), -4.77 (sa, 2H, -NH). **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 173.6, 173.3 (-COOCH<sub>3</sub>), 126.0 (C<sub>β</sub>-H), 99.6, 96.9, 96.8, 95.8 (C<sub>meso</sub>), 51.7, 51.7 (-COOCH<sub>3</sub>), 36.9, 36.6 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 21.8, 21.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 13.5, 13.0, 11.7, 11.3 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (film):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3315, 2918, 2850,

1738, 1164. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z = 617.2$  ( $[M+H]^+$ ,  $^{79}\text{Br}$ , 75%),  $619.2$  ( $[M+H]^+$ ,  $^{81}\text{Br}$ , 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 400 (63.8), 499 (4.8), 535 (3.9), 567 (2.5), 620 (1.0).

● **Barreja dels èsters dimetilícs del 3-bromodeuterporfirinat de zinc(II) i del 8-bromodeuterporfirinat de zinc(II) (Zn-22a+Zn-22b)**

Es dissolen la barreja de porfirines **22a+22b** (255 g, 413  $\mu\text{mol}$ ) i  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (459 mg, 2.09 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (40 mL) i s'agita a t.a. durant 3 hores. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) i es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AcOEt}$  15:1→10:1). S'obté la barreja de productes desitjada en forma d'un sòlid de color violat. Rendiment: 270 mg, 397  $\mu\text{mol}$ , 96%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 8.83-7.66 (m, 5H,  $H_{\text{meso}}$ ,  $H_\beta$ ), 4.07-2.88 (m, 26H, porfirina- $\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ). **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z = 678.2$  ( $M^+$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{79}\text{Br}$ , 60%),  $680.2$  ( $M^+$ , ( $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ), ( $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ), 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 402 (20.1), 532 (1.0), 570 (1.2).

● **Èster dioctílic de la 3-bromodeuterporfirina (23a)**

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn l'èster dimetilic **22a** (1.35 g, 2.19 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (100 mL) i *n*-octanol (10 mL, 63.5 mmol). S'addiciona  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$  (1 mL) i s'agita a t.a. durant 6 dies. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) i es renta amb  $\text{NaHCO}_{3(\text{sat})}$  (2 x 100 mL) i  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AcOEt}$  50:1→40:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid vermell. Rendiment: 1.38 g, 1.70 mmol, 77%.

Dades espectrals: veure les dades per al compost **23b**.

● **Èster dioctílic de la 8-bromodeuterporfirina (23b)**

Sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn l'èster dimetilic **22b** (0.92 g, 1.49 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidre (70 mL) i *n*-octanol (10 mL, 63.5 mmol) octanol. S'addiciona 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$  i s'agita a t.a. durant 5 dies. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CHCl}_3$  (150 mL) i es renta amb  $\text{NaHCO}_{3(\text{sat})}$  (2 x 200 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash ( $\text{CHCl}_3:\text{AcOEt}$  60:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid vermell. Rendiment: 0.96 g, 1.18 mmol, 79%.

Dades espectrals per als compostos **23a** i **23b**: **<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 9.93, 9.82, 9.82, 9.67 (4s, 4H,  $H_{\text{meso}}$ ), 8.92 (s, 1H,  $H_\beta$ ), 4.37, 4.28 (2t,  $J = 7.5$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ ), 4.06, 4.02 (2t,  $J = 7.0$ , 4H,  $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), 3.68, 3.60, 3.51, 3.48 (4s, 12H, porfirina- $\text{CH}_3$ ), 3.23, 3.22 (2t,  $J = 7.5$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ ), 1.46-0.74 (m, 30H,  $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), -4.67 (sa, 2H,  $-\text{NH}$ ). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 173.3, 173.0 ( $-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ ), 126.1 ( $\text{C}_\beta\text{-H}$ ), 99.8, 97.1, 97.0, 96.2 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 64.8, 64.8 ( $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), 37.2, 36.9 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 31.6-14.0 ( $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), 21.9, 21.6 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 13.6, 13.1, 11.8, 11.5 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (KBr):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3317, 2923, 2854, 1735, 1169. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z = 813.1$  ( $[M+H]^+$ ,  $^{79}\text{Br}$ , 90%),  $815.1$  ( $[M+H]^+$ ,  $^{81}\text{Br}$ , 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 400 (58.2), 499 (4.6), 535 (3.6), 567 (2.3), 620 (1.0).

● **Èster dioctílic del 3-bromodeuteroporfirinat de zinc(II) (Zn-23a)**

Es dissolen la porfirina base lliure **23a** (1.38 g, 1.70 mmol) i  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.31 g, 10.5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (200 mL) i s'agita a t.a. durant 4 hores. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CHCl}_3$  (150 mL) i es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AcOEt}$  60:1  $\rightarrow$  40:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid de color violat. Rendiment: 1.45 g, 1.65 mmol, 98%.

Dades espectrals: veure les dades per al compost **Zn-23b**.

● **Èster dioctílic del 8-bromodeuteroporfirinat de zinc(II) (Zn-23b)**

Es dissolen la porfirina base lliure **23b** (1.05 g, 1.29 mmol) i  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.75 g, 7.97 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$  1:1 (150 mL) i s'agita a t.a. durant 2 hores. El cru de reacció es dilueix amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) i es renta amb  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AcOEt}$  70:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid de color violat. Rendiment: 1.12 g, 1.28 mmol, 99%.

Dades espectrals per als compostos Zn-23a i Zn-23b:  $^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8.90, 8.58, 8.54, 8.22 (4s, 4H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 7.84 (s, 1H,  $\text{H}_\beta$ ), 4.00-3.92 (m, 8H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  i  $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), 3.26, 3.22, 3.18, 3.06 (4s, 12H, porfirina- $\text{CH}_3$ ), 2.92, 2.91 (2t,  $J = 7.5$ , 4H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 1.38-0.73 (m, 30H,  $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm) = 173.4 ( $-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ ), 146.9-136.1 ( $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\beta-\text{H}}$ ), 118.8 ( $\text{C}_{\beta-\text{Br}}$ ), 99.3, 96.8, 96.4, 95.5 ( $\text{C}_{\text{meso}}$ ), 64.9 ( $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), 37.2 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 31.8, 29.2, 29.1, 28.7, 25.9, 22.7, 14.2 ( $-\text{COOCH}_2\text{C}_7\text{H}_{15}$ ), 21.8 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ ), 13.5, 12.7, 11.6, 11.6 (porfirina- $\text{CH}_3$ ). **IR (KBr)**:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2925, 2856, 1735, 1165. **EM (MALDI-TOF, DHB)**:  $m/z = 874.3$  ( $\text{M}^+$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ , 75%), 876.3 ( $\text{M}^+$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ , 100%). **UV-VIS** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 402 (17.2), 532 (1.00), 569 (1.3).

● **p-vinilbenzaldehid (25)**

En un matràs es dipositen tereftaldialdehid (2.69 g, 20.0 mmol), bromur de metiltrifenilfosfoni (7.14 g, 20.0 mmol) i  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhidre (3.51 g, 25.4 mmol). S'addiciona dioxà (20 mL) i  $\text{H}_2\text{O}$  (0.4 mL) i s'escalfa a reflux durant 5 hores sense control de reacció intermedi. Es filtra el cru de reacció, es renta el sòlid amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , s'assequen els filtrats sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (càrrega seca, hexà: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2:1  $\rightarrow$  2:3). S'obté el producte desitjat, en forma de líquid incolor. Rendiment: 1.42 g, 10.7 mmol, 54%.

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.99 (s, 1H,  $-\text{CHO}$ ), 7.84, 7.55 (2d,  $J = 8.5$ , 4H, fenil- $\text{H}$ ), 6.77 (dd,  $J = 17.5$ , 11.0, 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.91 (d,  $J = 17.5$ , 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.44 (d,  $J = 11.0$ , 1H,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 191.7 ( $-\text{CHO}$ ), 143.4, 135.6 ( $\text{C}_1$  i  $\text{C}_4$  fenil), 135.9 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 130.1, 126.7 ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_5$  i  $\text{C}_6$  fenil), 117.4 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). **IR (film)**:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3088, 2827, 2736, 1701, 1604.

● **Èster dioctílic del 3-(p-formilestiril)deuteroporfirinat de zinc (II) (26)**

En un matràs es dipositen la bromoporfirina **Zn-23a** (450 mg, 513  $\mu\text{mol}$ ), p-vinilbenzaldehid recent purificat (**25**, 360 mg, 2.72 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhidre (355 mg, 2.56 mmol),  $\text{LiCl}$  (22 mg, 519  $\mu\text{mol}$ ) i bromur de tetrabutilamoní (165 mg, 512  $\mu\text{mol}$ ). Es purga el sistema mitjançant tres cicles de buit i reomplert amb nitrogen i s'addiciona DMF anhidra (20



mL). S'escalfa a 100 °C i aleshores s'addiciona Pd(OAc)<sub>2</sub> (25 mg, 111 μmol) obrint i tancant ràpidament el matràs de reacció. S'agita a 100 °C durant 16 hores sense control de reacció intermedi. Es deixa refredar el cru de reacció i es dilueix amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL). La fase orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O (3 x 100 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 60:1→50:1). S'obté el producte desitjat en forma de sòlid violat-verd. Rendiment: 227 mg, 244 μmol, 48%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 10.09 (s, 1H, -CHO), 8.92, 8.86, 8.22, 8.03 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 8.15 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 7.96, 7.68 (2d, J = 8.0, 4H, fenil-H), 7.34 (d, J = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 6.74 (d, J = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 4.05-3.91 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> i -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 3.21, 3.00, 2.95, 2.58 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.04-2.98 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.45-0.73 (m, 30H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 191.6 (-CHO), 173.2, 173.1 (-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 147.5-132.9 (C<sub>α</sub> i C<sub>β</sub> porfirina, C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> fenil), 130.3, 126.5 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 130.1 (porfirina-CH=CH-fenil), 128.2 (C<sub>β</sub>-H), 124.6 (porfirina-CH=CH-fenil), 99.2, 96.0, 95.7, 95.5 (C<sub>meso</sub>), 64.7 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 37.0 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 31.6, 29.0, 29.0, 28.5, 25.7, 22.4, 14.0 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 21.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 13.0, 12.2, 11.3, 11.1 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3064, 2954, 2923, 2854, 2725, 1733, 1697, 1596, 1168, 1060. **EM (Cl, NH<sub>3</sub>):** m/z = 928.1 ([M+H]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ (nm), (ε/ε') = 411 (13.8), 542 (1.0), 585 (1.7).

#### • Èster dioctílic del 3-(p-vinilestiril)deuteroporfirinat de zinc(II) (27)

Sota una atmosfera de nitrogen se suspèn bromur de metiltrifenilfosfoni (231 mg, 647 μmol) en THF anhidre (15 mL). Es refreda a 0 °C, s'addiciona NaHMDS (1.0 M en THF, 0.65 mL, 650 μmol) i s'agita a aquesta temperatura durant 2 hores. La dissolució groga resultant es transfereix via cànula sobre una dissolució de la porfirina **26** (177 mg, 191 μmol) en THF anhidre (30 mL). S'agita a t.a. durant 1 hora i 30 minuts i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 120:1→75:1). S'obté el producte desitjat, en forma de sòlid de color vermell. Rendiment: 131 mg, 141 μmol, 74%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 8.95, 8.93, 8.46, 8.37 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 8.24 (s, 1H, H<sub>β</sub>), 7.83, 7.70 (2d, J = 8.0, 4H, fenil-H), 7.67 (d, J = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 7.12 (d, J = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 6.96 (dd, J = 17.5, 11.0, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 6.00 (d, J = 17.5, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.45 (d, J = 11.0, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.09-3.95 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> i -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 3.31, 3.10, 3.05, 2.87 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.05, 2.98 (2t, J = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.44-0.73 (m, 30H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 173.3, 173.2 (-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 147.3-132.9 (C<sub>α</sub> i C<sub>β</sub> porfirina, C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> fenil), 136.8 (-CH=CH<sub>2</sub>), 132.1 (porfirina-CH=CH-fenil), 128.2 (C<sub>β</sub>-H), 126.8, 126.7 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 121.7 (porfirina-CH=CH-fenil), 113.7 (-CH=CH<sub>2</sub>), 99.2, 96.3, 95.9, 95.3 (C<sub>meso</sub>), 64.6 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 37.1 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 31.6, 29.0, 28.9, 28.4, 25.7, 22.4, 14.0 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 21.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 13.1, 12.3, 11.4, 11.2 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3071, 3045, 2923, 2856, 1733, 1169, 1032. **EM (Cl, NH<sub>3</sub>):** m/z = 926.1 ([M+H]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ (nm), (ε/ε') = 410 (12.5), 539 (1.0), 580 (1.6).

#### • Èster dioctílic del 8-iodo-3-(p-formilestiril)deuteroporfirinat de zinc(II) (28)

Sota una atmosfera de nitrogen es dissolen/suspenen la porfirina **26** (243 mg, 262 μmol), I<sub>2</sub> (671 mg, 2.64 mmol) i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidre (509 mg, 3.68 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre (30 mL) i s'agita a t.a. durant 23 hores sense control de reacció intermedi. Es dilueix el cru de reacció amb

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) i es renta amb Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5% (150 mL) i H<sub>2</sub>O (100 mL). La fase orgànica s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 60:1→30:1). S'obté el producte desitjat en forma de sòlid violat-verd. Rendiment: 202 mg, 192 μmol, 73%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 10.15 (s, 1H, -CHO), 8.86, 8.85, 8.19, 7.38 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 8.06, 7.73 (2d, *J* = 8.0, 4H, fenil-H), 7.03 (d, *J* = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 6.65 (d, *J* = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 4.01-3.88 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> i -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 3.14, 3.06, 2.60, 2.58 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 2.96, 2.94 (2t, *J* = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 1.41-0.72 (m, 30H, -OCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 191.6 (-CHO), 173.0 (-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 147.5-132.9 (C<sub>α</sub> i C<sub>β</sub> porfirina, C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> fenil), 130.4, 126.7 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 130.3, 124.0 (porfirina-CH=CH-fenil), 99.3, 96.2, 96.0, 95.1 (C<sub>meso</sub>), 93.7 (C<sub>β</sub>-l), 64.7 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 36.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 31.6, 29.0, 28.9, 28.5, 25.7, 22.4, 14.0 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 21.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 14.9, 14.0, 12.3, 11.3 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (film):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3043, 2925, 2855, 2722, 1731, 1696, 1596, 1163. **EM (FAB, NBA):** *m/z* = 1052.9 ([M+H]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%).

#### • (p-formilestiril)bisporfirina 29

En un matràs es dipositen la iodoporfirina **28** (202 mg, 192 μmol), la *p*-vinilestirilporfirina **27** (231 mg, 249 μmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidre (133 mg, 962 μmol), LiCl (10 mg, 236 μmol) i bromur de tetrabutylamoní (67 mg, 208 μmol). Es purga el sistema mitjançant tres cicles de buit i reomplert amb nitrogen i s'addiciona DMF anhidra (50 mL). S'escalfa a 75 °C i aleshores s'addiciona Pd(OAc)<sub>2</sub> (8 mg, 36 μmol) obrint i tancant ràpidament el matràs de reacció. S'agita a 90 °C durant 16 hores sense control de reacció intermedi, es deixa refredar el cru de reacció i es dilueix amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL). La fase orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O (3 x 200 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 60:1→10:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid verdós. Rendiment: 99 mg, 53 μmol, 28%.

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** Degut a l'amplada dels senyals, no es poden determinar amb precisió els valors de δ i les multiplicitats dels senyals. **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) = 191.5 (-CHO), 173.2-172.9 (-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 145.9-126.5 (C<sub>α</sub> i C<sub>β</sub> porfirina, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> fenil i porfirina-CH=CH-fenil), 95.2-94.0 (C<sub>meso</sub>), 64.9-64.7 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 36.9-36.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 31.9-14.1 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 21.4-20.8 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 11.4-10.1 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (film):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3043, 2925, 2855, 2722, 1731, 1696, 1596, 1163. **EM (FAB, NBA):** *m/z* = 1849.5 ([M+H]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ (nm), (ε/ε') = 409 (7.8), 550 (1.0), 595 (1.8).

#### • 8'-iodo-3-(p-vinilestiril)bisporfirina 30

Sota una atmosfera de nitrogen, es dissolen la bisporfirina **29** (99 mg, 53 μmol), I<sub>2</sub> (148 mg, 583 μmol) i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidre (120 mg, 868 μmol) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidre i s'agita a t.a. durant 24 hores sense control de reacció intermedi. El cru de reacció es dilueix amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL), es renta amb Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5% (100 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda, obtenint-se un residu de color verd. Mentrestant, sota una atmosfera de nitrogen, se suspèn bromur de metiltrifenilfosfoni (60 mg, 168 μmol) en 5 mL de THF anhidre. Es refreda a 0 °C, s'addiciona NaHMDS (1.0 M en THF, 0.17 mL, 170 μmol) i s'agita a aquesta temperatura durant 3 hores i 15 minuts. La dissolució groga resultant es transfereix via cànula sobre una dissolució del residu porfirínic anterior en 20 mL de THF anhidre. S'agita a t.a. durant 19 hores sense control de reacció intermedi i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu obtingut es purifica mitjançant una c.c.p. preparativa (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 15:1). S'obté el producte en forma d'un sòlid verdós. Rendiment: 14 mg, 7.1 μmol, 13%.

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** Degut a l'amplada dels senyals, no es poden determinar amb precisió els valors de  $\delta$  i les multiplicitats dels senyals. **IR (film):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2925, 2855, 1735, 1596, 1164. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z$  = 1973.5 ([M+H]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 412 (8.6), 548 (1.0), 592 (1.6).

● ***p*-vinilacetofenona (32)**

En un matràs es diposita *p*-bromoacetofenona (**31**, 610 mg, 3.06 mmol) i Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (45 mg, 49  $\mu$ mol). Es purga el sistema mitjançant tres cicles de buit i reomplert amb nitrogen i s'addicionen tri-*tert*-butilfosfina (1.0 M en toluè, 0.10 mL, 100  $\mu$ mol), toluè anhidre (10 mL) i tributilvinilestany (0.90 mL, 3.08 mmol). S'agita a t.a. durant 47 hores. Aleshores s'addiciona via cànula una suspensió de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (45 mg, 49  $\mu$ mol), tri-*tert*-butilfosfina (1.0 M en toluè, 0.10 mL, 100  $\mu$ mol) i tributilvinilestany (0.30 mL, 1.03 mmol) en toluè anhidre (5 mL). S'agita a t.a. durant 22 hores més. Es dilueix el cru de reacció amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL), es renta amb H<sub>2</sub>O (3 x 100 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (càrrega seca, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexà 2:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid blanc de baix punt de fusió. Rendiment: 105 mg, 718  $\mu$ mol, 23%.

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 7.94-7.90 (m, 2H, H<sub>2</sub> i H<sub>6</sub> fenil), 7.50-7.46 (m, 2H, H<sub>3</sub> i H<sub>5</sub> fenil), 6.76 (dd,  $J$  = 17.5, 11.0, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.87 (dd,  $J$  = 17.5, 0.5, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.40 (dd,  $J$  = 11.0, 0.5, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 197.6 (-COCH<sub>3</sub>), 142.0 (C<sub>4</sub> fenil), 136.3 (C<sub>1</sub> fenil), 135.9 (-CH=CH<sub>2</sub>), 128.7 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 126.3 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 116.7 (-CH=CH<sub>2</sub>), 26.6 (-COCH<sub>3</sub>). **IR (film):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3087, 3006, 1683, 1605, 1268. **EM (CI, NH<sub>3</sub>):**  $m/z$  = 147.0 ([M+H]<sup>+</sup>, 29%), 164.1 ([M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100%).

● **Èster dioctílic del 8-(*p*-acetilestiril)deuteroporfirinat de zinc(II) (33)**

En un matràs es dipositen la bromoporfirina **Zn-23b** (200 mg, 228  $\mu$ mol), *p*-vinilacetofenona recent purificada (**32**, 68 mg, 465  $\mu$ mol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidre (157 mg, 1.14 mmol), LiCl (10 mg, 236  $\mu$ mol) i bromur de tetrabutilamoni (74 mg, 229  $\mu$ mol). Es purga el sistema mitjançant tres cicles de buit i reomplert amb nitrogen i s'addicionen DMF anhidra (15 mL). S'escalfa a 100 °C i aleshores s'addiciona Pd(OAc)<sub>2</sub> (12 mg, 53  $\mu$ mol) obrint i tancant ràpidament el matràs de reacció. S'agita a 100 °C durant 21 hores sense control de reacció intermedi. Es deixa refredar el cru de reacció i es dilueix amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL). La fase orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O (3 x 100 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 60:1→15:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid violat-verd. Rendiment: 139 mg, 147  $\mu$ mol, 65%.

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 8.93, 8.92, 8.53, 8.48 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 8.24 (s, 1H, H <sub>$\beta$</sub> ), 8.17, 7.80 (2d,  $J$  = 8.5, 4H, fenil-H), 7.74 (d,  $J$  = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 7.03 (d,  $J$  = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 4.03-3.99 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR i -COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 3.34, 3.19, 3.11, 2.85 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.00 (t,  $J$  = 8.0, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 2.78 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>), 1.42-0.71 (m, 30H, -COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 197.5 (-COCH<sub>3</sub>), 173.2 (-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 147.4-133.7 (C <sub>$\alpha$</sub>  i C <sub>$\beta$</sub>  porfirina, C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> fenil), 130.8 (porfirina-CH=CH-fenil), 129.1 (C<sub>3</sub> i C<sub>5</sub> fenil), 128.7 (C <sub>$\beta$</sub> -H), 126.3 (C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 124.3 (porfirina-CH=CH-fenil), 99.7, 96.5, 95.6, 95.6 (C<sub>meso</sub>), 64.7 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 37.0 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 31.6-14.0 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 26.7 (-COCH<sub>3</sub>), 21.5 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 13.4, 12.4, 11.3, 11.3 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (film):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2927, 2860, 1733, 1679, 1598, 1167. **EM (MALDI-TOF, DHB):**  $m/z$  = 940.5 (M<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 412 (11.5), 540 (1.0), 598 (1.8).

• **Èster dioctílic del (*p*-[1-hidroxietil]estiril)deuteroporfirinat de zinc(II) (34)**

Es dissol la (*p*-acetilestiril)porfirina **33** (133 mg, 141  $\mu$ mol) en THF (6 mL) i H<sub>2</sub>O (0.2 mL). S'addiciona NaBH<sub>4</sub> (19 mg, 502  $\mu$ mol) i s'escalfa a reflux durant 3 hores. Es deixa refredar, s'addiciona H<sub>2</sub>O (1 mL) i s'agita a t.a. durant 15 minuts més. Es dilueix el cru de reacció amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL), es renta amb H<sub>2</sub>O (2 x 100 mL), s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El residu líquid obtingut es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:AcOEt 40:1→10:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un sòlid vermell. Rendiment: 114 mg, 121  $\mu$ mol, 86%.

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 9.12, 9.05, 8.97, 8.77 (4s, 4H, H<sub>meso</sub>), 8.31 (s, 1H, H <sub>$\beta$</sub> ), 8.09 (d, *J* = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 7.92, 7.59 (2d, *J* = 8.0, 4H, fenil-H), 7.38 (d, *J* = 16.5, 1H, porfirina-CH=CH-fenil), 5.07 (q, *J* = 6.5, 1H, -CH(OH)CH<sub>3</sub>), 4.10, 4.08 (2t, *J* = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 4.01, 3.99 (2t, *J* = 7.5, 4H, -COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 3.42, 3.34, 3.23, 3.18 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.05, 3.02 (2t, *J* = 7.5, 4H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 2.22 (sa, 1H, -OH), 1.68 (d, *J* = 6.5, 3H, -CH(OH)CH<sub>3</sub>), 1.41-0.70 (m, 30H, -COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):**  $\delta$  (ppm) = 173.3 (-COOR), 147.4-135.2 (C <sub>$\alpha$</sub>  i C <sub>$\beta$</sub>  porfirina, C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> fenil), 132.8 (porfirina-CH=CH-fenil), 128.7 (C <sub>$\beta$</sub> -H), 126.8, 126.1 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 122.1 (porfirina-CH=CH-fenil), 99.8, 96.7, 96.2, 95.7 (C<sub>meso</sub>), 70.4 (-CH(OH)CH<sub>3</sub>), 64.7 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 37.1 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 31.6-14.0 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 25.2 (-CH(OH)CH<sub>3</sub>), 21.6 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 13.4, 12.6, 11.5, 11.5 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (KBr):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3429, 2925, 2856, 1733, 1165. **EM (MALDI-TOF, DHB):** *m/z* = 942.4 (M<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**  $\lambda$  (nm), ( $\epsilon/\epsilon'$ ) = 408 (13.6), 538 (1.0), 578 (1.5).

• ***p*-divinilbenzè (35)**

Sota una atmosfera de nitrogen se suspèn bromur de metiltrifenilfosfoni (2.40 g, 6.72 mmol) en THF anhidre (10 mL). Es refreda a 0 °C, s'addiciona NaHMDS (1.0 M en THF, 6.70 mL, 6.70  $\mu$ mol) i s'agita a aquesta temperatura durant 1 hora. Sobre la suspensió groga resultant es transfereix via cànula una dissolució de tereftaldialdehid (300 mg, 2.24 mmol) en THF anhidre (8 mL). S'agita a 0 °C durant 1 hora i 30 minuts. El cru de reacció es dilueix amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL), es renta amb H<sub>2</sub>O (100 mL) i s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre. Es prepara una càrrega seca sobre sílica (5.0 g) i el residu es purifica mitjançant cromatografia flash (hexà:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6:1). S'obté el producte desitjat en forma d'un líquid incolor. Rendiment: 261 mg, 2.00 mmol, 89%.

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 7.38 (s, 4H, fenil-H), 6.71 (dd, *J* = 17.5, 11.0, 2H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.75 (dd, *J* = 17.5, 1.0, 2H, -CH=CH<sub>2</sub>), 5.24 (dd, *J* = 11.0, 1.0, 2H, -CH=CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) = 137.1 (C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> fenil), 136.4 (-CH=CH<sub>2</sub>), 126.4 (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub> i C<sub>6</sub> fenil), 113.7 (-CH=CH<sub>2</sub>). **IR (film):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3087, 3010, 2959, 2928, 2869, 1629, 1509.

• **Bisporfirina 36 (*p*-bis[(2',7',12',18'-tetrametil-13',17'-[2''-(octiloxicarbonil)etil]-8'-porfirin)etenil]-benzè)**

En un matràs es dipositen la bromoporfirina **Zn-23b** (308 mg, 351  $\mu$ mol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhidre (253 mg, 1.83 mmol), LiCl (17 mg, 401  $\mu$ mol) i bromur de tetrabutilamoni (125 mg, 387  $\mu$ mol). Es purga el sistema mitjançant tres cicles de buit i reomplert amb nitrogen i s'addiciona DMF anhidra (15 mL). S'addiciona amb xeringa una dissolució de *p*-divinilbenzè (**35**) recent purificat en DMF anhidra (25 mg·mL<sup>-1</sup>, 1.0 mL, 25 mg, 192  $\mu$ mol) i s'escalfa a 80 °C. Aleshores s'addiciona Pd(OAc)<sub>2</sub> (17 mg, 76  $\mu$ mol) obrint i tancant ràpidament el matràs de reacció. S'agita a 100 °C durant 24 hores sense control de reacció intermedi. Es deixa refredar el cru de reacció, es dilueix amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) i H<sub>2</sub>O (100 mL), i es filtra el sòlid precipitat. El filtrat orgànic es renta amb H<sub>2</sub>O (3 x 100 mL) i s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre; el sòlid es dissol en 100 mL de THF i la dissolució resultant s'asseca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidre. Les dues fases orgàniques es combinen i es prepara una càrrega seca sobre sílica (7.0 g). El residu es purifica mitjançant cromatografia flash (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:THF 200:1→50:1). Per acabar d'eliminar les impureses,

es dissol primerament el sòlid en 15 mL de THF i es fa precipitar addicionant lentament 60 mL d'AcOEt. A continuació, es dissol novament en 10 mL de THF i es fa precipitar addicionant lentament 40 mL de CH<sub>3</sub>OH. S'obtenen 97 mg d'un sòlid de color violat. Rendiment: 56 μmol, 32%.

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, d<sub>8</sub>-THF):** δ (ppm) = 10.43, 10.18, 10.12 (3s, 8H, H<sub>meso</sub>), 9.12, 9.12 (2s, 2H, H<sub>β</sub>), 9.08 (d, J = 16.5, 2H, porfirina-CH=CH-fenil), 8.24 (s, 4H, fenil-H), 7.98 (d, J = 16.5, 2H, porfirina-CH=CH-fenil), 4.48, 4.45 (2t, J = 7.5, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 4.03, 4.02 (2t, J = 6.5, 8H, -COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 3.90, 3.76, 3.66 (3s, 24H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.32, 3.30 (2t, J = 7.5, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 1.46-0.76 (m, 60H, -COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>). **<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, d<sub>8</sub>-THF):** δ (ppm) = 173.2 (-COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 149.9-137.0 (C<sub>α</sub> i C<sub>β</sub> porfirina, C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> fenil), 134.3 (porfirina-CH=CH-fenil), 130.4 (C<sub>β</sub>-H), 127.9 (C-H fenil), 123.4 (porfirina-CH=CH-fenil), 101.4, 98.1, 97.9, 97.6 (C<sub>meso</sub>), 64.8 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 38.0 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 35.4-14.2 (-COOCH<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 22.7 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR), 13.6, 13.4, 11.8, 11.6 (porfirina-CH<sub>3</sub>). **IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3047, 2923, 2856, 1735, 1657, 1164. **EM (MALDI-TOF, DHB):** m/z = 1718.8 (M<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%), 1741.7 ([M+Na]<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Zn, 100%). **UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** λ (nm), (ε/ε') = 416 (8.1), 545 (1.0), 593 (1.6).

## ANÀLISI CONFORMACIONAL DEL TETRAÈSTER 3,5-DIMETOXIFENÍLIC

El modelatge de les molècules i el càlcul de les conformacions òptimes s'ha realitzat en un ordinador PC amb sistema operatiu Windows XP Professional Service Pack 2, fent servir els programes GaussView 3.0 i Gaussian 03W 6.0 Revision B.04.<sup>210</sup> S'ha seleccionat l'optimització mitjançant el model semiempíric AM1<sup>75</sup> en les condicions definides per defecte en el programa (algorisme d'optimització de Berny sense càlcul inicial de les constants de força).

Els fitxers de sortida (\*.out) generats en el procés d'optimització s'adjunten en el CD que acompanya aquesta memòria. Cada fitxer conté tota la informació generada durant el procés d'optimització, en especial la geometria inicial de la molècula, les geometries intermèdies generades per l'algorisme d'optimització, i la geometria òptima. Els fitxers també contenen les energies associades a cada estructura, expressades en Hartrees (1 Hartree equival a 2625.5 kJ·mol<sup>-1</sup>).

Per a l'optimització de les estructures planes, s'ha modelat la molècula forçant la coplanaritat (angles diedres = 0° o bé 180°) de tots els àtoms diferents d'hidrogen dels èsters acrílics i propiònics amb l'anell porfirínic. Després de generar el fitxer de tasca de Gaussian (*Gaussian Job File*, \*.gjf) adient, s'ha modificat imposant les restriccions dels angles diedres descrites al Capítol 1, apartat 1.2, i el fitxer modificat s'ha introduït en el procés d'optimització.

### ● EXEMPLE DE MODIFICACIÓ D'UN FITXER \*.gjf:

El fitxer \*.gjf (Plana1.gjf) inicial presenta la següent forma:

```
%chk=EnergiaOptim2.chk
%mem=6MW
%nproc=1
# opt am1 geom=connectivity

Plana 1_1

0 1
C
C          1          B1
C          2          B2      1          A1
C          3          B3      2          A2      1          D1
C          4          B4      3          A3      2          D2
...
C          115         B150   82          A149   80          D148
H          151         B151   115         A150   82          D149
H          151         B152   115         A151   82          D150
H          151         B153   115         A152   82          D151

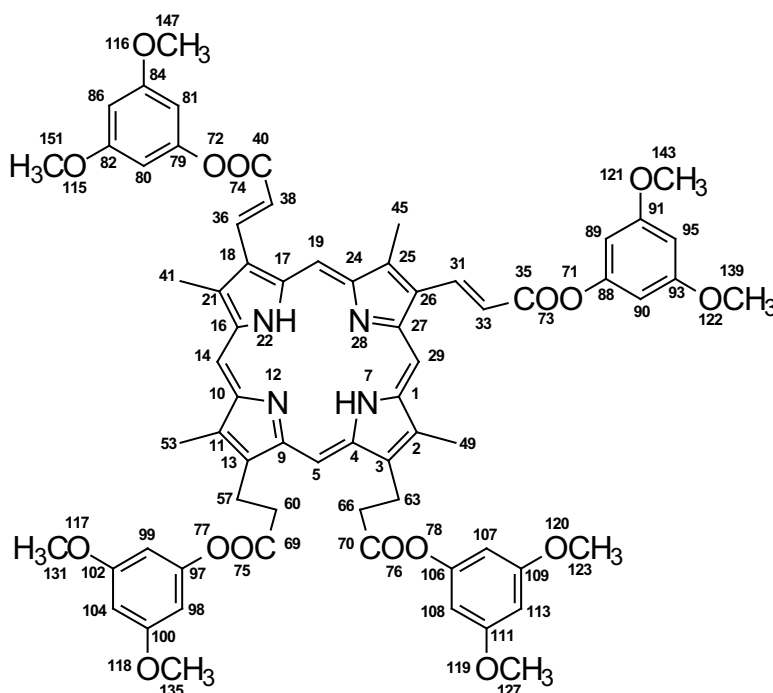
      B1          1.44270356
      B2          1.42787993
...
      B152         1.11702983
      B153         1.11696076
      A1          106.26844214
      A2          107.70212052
...
      A151         110.63671632
      A152         110.71436247
      D1           0.00000000
      D2          180.00000000
...
      D150         -62.35983581
      D151         60.59132871

1 2 1.5 7 1.0 29 1.5
2 3 1.5 49 1.0
...
```

151 152 1.0 153 1.0 154 1.0  
 152  
 153  
 154

El primer bloc conté la tasca a realitzar (optimització mitjançant la parametrització semiempírica AM1), amb les especificacions internes associades, i els comentaris afegits per l'usuari. Els números "0 1" es refereixen a la càrrega i el spin de la molècula. Per a generar l'estructura a optimitzar, primerament es defineixen els àtoms i les seves relacions espacials: la primera línia, amb una sola "C", defineix que l'àtom amb el número intern 1 és un àtom de carboni; a la següent línia, l'àtom amb el nombre intern "2", també un àtom de carboni, està separat una distància "B1" de l'àtom amb el número "1"; l'àtom amb el número "3" està a una distància B2 de "2" i forma un angle "A1" amb "1" i "2". L'àtom "4" té associats els valors "B3", "A2" i "D1", essent aquest últim l'angle diedre entre els àtoms "1", "2", "3" i "4". La resta d'àtoms de la molècula són definits de la mateixa manera en què es fa amb l'àtom "4". El fitxer defineix a continuació els valors de totes les relacions espacials definides: distàncies d'enllaç (BX, X = 1, ..., 153), angles (AX, X = 1, ..., 152) i angles diedres (DX, X = 1, ..., 151). Finalment, en l'últim bloc es defineix la connectivitat dels àtoms de la molècula. Per exemple, en la primera línia del bloc es defineix que l'àtom "1" està connectat amb el "2" amb un enllaç de valor 1.5 (aromàtic), amb l'àtom "7" amb un enllaç de valor 1 (senzill), i amb l'àtom "29" amb un altre enllaç de valor 1.5. En el cas dels àtoms d'hidrogen (àtoms "152", "153" o "154") no s'especifica connectivitat, ja que ha estat especificada anteriorment a través de les definicions de les distàncies d'enllaç amb els àtoms de carboni als que estan enllaçats.

Així, la molècula definida pel fitxer presenta l'estructura següent (s'especifiquen només els números interns dels àtoms diferents d'hidrogen):



La modificació del fitxer s'efectua o bé amb el Bloc de Notes de Windows o bé amb l'editor intern del programa Gaussian 03W. Se substitueix la línia "# opt am1 geom=connectivity" per "# opt=modredundant am1", s'eliminen les definicions de la connectivitat entre àtoms, i s'afegeixen les següents línies al final del fitxer, després dels valors de les relacions espacials:

```
D 1 2 3 106 F
D 10 11 13 97 F
D 16 21 18 79 F
D 24 25 26 88 F
D 2 3 106 107 F
D 2 3 106 108 F
D 11 13 97 99 F
D 11 13 97 98 F
D 21 18 79 81 F
D 21 18 79 80 F
D 25 26 88 89 F
D 25 26 88 90 F
```

Cada una de les línies imposa que l'angle diedre (D) definit pels quatre àtoms amb els números interns especificats quedi fixat (F) en el seu valor inicial durant el procés d'optimització. En les quatre primeres línies s'imposa que l'àtom C<sub>1</sub> de cada anell benzènic mantingui la seva coplanaritat amb l'anell pirròlic més proper; d'aquesta manera s'evita un desplaçament en vertical dels anells benzènics respecte de l'anell de porfirina. En les altres vuit línies s'imposa que els àtoms C<sub>2</sub> i C<sub>6</sub> mantinguin la coplanaritat amb l'àtom C<sub>1</sub> del propi anell benzènic i amb els àtoms C<sub>β</sub> de l'anell pirròlic més proper; d'aquesta manera s'evita la rotació dels anells benzènics al voltant de l'enllaç O<sub>èster</sub>-C<sub>1</sub>, mantenint tots els anells aromàtics de la molècula dins del mateix pla.

Una vegada introduïdes les modificacions, es guarda el nou fitxer generat (Plana1\_modificat.gjf), es carrega en el programa Gaussian 03W i s'executa el procés d'optimització, generant el corresponent fitxer de sortida (Plana1.out).



**Taula E.2.** Angles diedres inicials i finals i energies relatives a la del conformer més estable obtingudes en les optimitzacions estructurals l'anàleg metílic dels tetraèsters porfirínics mesomòrfics.

Conformació	$\Phi_1$ inicial	$\Phi_2$ inicial	$\Phi_3$ inicial	$\Phi_4$ inicial	$E_{rel} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Phi_1$ final	$\Phi_2$ final	$\Phi_3$ final	$\Phi_4$ final	$E_{rel} /$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Inicial 1	90.0	90.0	180.0	180.0	395.1	83.5	98.4	170.7	-165.7	10.3
Inicial 2	90.0	-90.0	180.0	180.0	396.4	82.8	-96.7	174.1	165.7	10.7
Inicial 3	-90.0	90.0	180.0	180.0	396.2	-72.0	99.5	168.5	-169.0	11.2
Inicial 4	-90.0	-90.0	180.0	180.0	395.7	-91.9	-100.7	167.8	168.4	10.5
1	54.5	22.3	133.8	143.5	55.3	82.4	98.5	170.1	-165.5	9.6
2	5.6	-73.0	-155.1	78.8	114.5	-101.4	-93.5	-123.4	81.8	4.8
3	7.6	-61.0	131.3	71.2	303.9	91.6	-96.8	160.0	80.5	8.1
4	-5.0	48.2	137.5	40.0	159.3	-94.8	82.6	165.0	87.8	1.5
5	-70.7	53.4	-141.5	48.6	33.1	-94.8	82.6	165.0	87.8	1.5
6	-124.3	-167.4	110.8	-151.9	117.1	-105.9	-103.3	82.1	175.1	10.3
7	151.8	140.6	-85.9	172.0	215.3	105.6	103.7	-83.0	173.7	10.3
8	-37.7	-35.9	-98.5	77.0	201.0	-88.6	-99.7	-93.6	77.3	9.0
9	-163.7	-30.0	98.4	-52.5	282.4	-103.0	-89.7	82.9	-94.7	7.2
10	-138.1	6.5	22.2	85.6	173.0	-92.0	84.1	117.2	85.2	6.4
11	-116.9	71.3	158.3	-19.0	122.7	-82.7	100.6	-84.8	-76.0	7.2
12	-33.4	123.3	128.5	-2.8	345.1	-102.1	78.1	174.0	81.1	0.8
13	-45.3	-51.4	-149.2	160.5	42.2	-84.1	-99.2	-171.1	165.0	9.5
14	-5.8	143.5	-123.3	-63.1	229.6	-95.5	104.6	-120.5	-84.6	4.8
15	142.2	-3.0	-124.1	102.7	159.5	101.7	-101.7	178.1	82.6	9.2
16	-157.7	10.0	157.6	-151.7	177.7	-74.2	-99.4	168.5	-172.6	10.0
17	-16.1	-109.8	161.5	-24.7	291.2	-63.7	-65.9	-173.3	-75.2	15.5
18	-72.7	-13.0	-107.6	-61.0	116.9	-81.1	-81.8	-82.4	-82.0	8.8
19	-39.2	21.7	-71.6	33.8	355.4	-97.1	-57.7	-97.7	117.0	11.0
20	13.7	-74.7	89.3	-141.8	205.9	80.7	-100.5	87.3	167.3	<b>0.0</b>
21	103.0	73.8	15.3	7.7	151.6	79.9	80.6	82.8	80.6	9.1
22	107.7	18.6	83.9	63.6	234.0	88.8	-56.4	96.8	120.9	3.4
23	89.7	18.3	40.9	65.8	128.7	90.3	70.7	90.6	78.3	8.5
24	37.5	50.0	-150.7	173.9	42.3	73.9	97.7	-167.7	172.1	8.2
25	9.3	115.8	-167.3	-117.8	83.8	98.2	102.0	158.2	-83.7	6.1
26	138.9	-72.8	127.6	-71.0	93.6	102.7	-78.5	-165.8	-81.7	0.8
27	121.5	-59.1	-23.2	143.5	69.7	106.3	-104.4	-80.5	-173.3	8.0
28	-61.5	-163.6	90.3	141.2	149.7	-106.0	-103.4	82.3	175.5	8.5
29	-124.2	-140.2	70.6	78.0	104.7	-105.6	-101.9	82.7	84.6	10.8
30	83.0	98.9	-0.8	125.6	55.8	79.7	101.5	83.0	120.0	5.0
Plana 1	0.0	180.0	180.0 <sup>a</sup>	180.0 <sup>b</sup>	705.6	69.8	-107.9	-165.0	-172.0	19.9
Plana 2	0.0	180.0	180.0 <sup>a</sup>	0.0 <sup>b</sup>	600.2	27.3	71.5	167.5	-175.0	27.0
Plana 3	0.0	180.0	0.0 <sup>a</sup>	0.0 <sup>b</sup>	721.2	-108.3	-69.8	-170.7	163.0	20.6
Plana 4	180.0	180.0	0.0 <sup>a</sup>	0.0 <sup>b</sup>	950.1	-69.8	105.5	175.1	-173.1	26.0
Plana 5	0.0	0.0	180.0 <sup>a</sup>	180.0 <sup>b</sup>	543.4	-25.9	3.4	-168.4	167.1	29.4
Plana 6	0.0	0.0	180.0 <sup>a</sup>	0.0 <sup>b</sup>	549.2	-22.9	-7.6	-171.3	-167.1	29.4
Plana 7	0.0	0.0	0.0 <sup>a</sup>	180.0 <sup>b</sup>	549.7	69.6	1.1	179.0	169.0	25.9
Plana 8	180.0	0.0	180.0 <sup>a</sup>	180.0 <sup>b</sup>	652.7	69.6	1.1	179.0	169.0	25.9
Plana 9	180.0	0.0	0.0 <sup>a</sup>	180.0 <sup>b</sup>	556.0	70.3	4.3	-176.2	166.5	25.0
Plana 10	180.0	0.0	0.0 <sup>a</sup>	0.0 <sup>b</sup>	675.8	72.0	-7.8	-175.1	-167.9	24.5

<sup>a</sup> Angle diedre C13<sup>1</sup>-C13<sup>2</sup>-CO-O<sup>b</sup> Angle diedre C17<sup>1</sup>-C17<sup>2</sup>-CO-O

**Taula E.3.** Coordenades cartesianes dels carbonis C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> dels anells aromàtics esterificats amb les cadenes d'àcid propiònic, respecte del corresponent carboni porfirínic β (C<sub>13</sub> o C<sub>17</sub>), en els conformers inicials.

Conformació	C <sub>1</sub> , propionat C <sub>13</sub>			C <sub>4</sub> , propionat C <sub>13</sub>			C <sub>1</sub> , propionat C <sub>17</sub>			C <sub>4</sub> , propionat C <sub>17</sub>		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Inicial 1	0.79	2.89	5.36	1.19	3.54	8.05	-0.72	-2.89	5.36	-1.07	-3.50	8.00
Inicial 2	0.79	2.89	5.36	1.19	3.54	8.05	-0.72	2.89	5.36	-1.07	3.50	8.00
Inicial 3	0.79	-2.89	5.36	1.19	-3.54	8.05	-0.72	-2.89	5.36	-1.07	-3.50	8.00
Inicial 4	0.79	-2.89	5.36	1.19	-3.54	8.05	-0.72	2.89	5.36	-1.07	3.50	8.00
1	0.61	3.96	4.16	0.00	5.82	6.15	-2.18	-3.50	4.02	-2.39	-5.52	5.95
2	3.55	-0.70	4.91	4.68	-1.32	7.37	-3.81	2.99	1.00	-6.36	3.92	0.33
3	3.55	2.82	3.54	4.60	4.83	5.17	-4.18	2.39	0.63	-6.75	2.93	-0.31
4	4.02	2.00	3.70	5.43	3.65	5.45	-2.16	4.05	-0.14	-2.49	6.34	-1.71
5	0.65	-3.09	5.17	0.17	-4.22	7.68	-1.44	-4.42	0.11	-1.29	-6.87	-1.23
6	0.64	-4.60	2.99	1.88	-6.97	3.80	1.51	2.73	4.94	1.49	4.35	7.22
7	-1.17	4.00	3.72	-1.18	6.68	4.51	2.15	-0.72	5.55	2.73	-0.63	8.26
8	1.58	-4.12	3.65	1.35	-6.64	4.83	-3.56	-2.22	1.81	-5.49	-4.24	1.60
9	-2.52	-3.69	2.98	-3.24	-6.31	3.64	-2.20	4.25	1.87	-2.60	6.99	1.45
10	-3.24	-3.32	0.83	-4.81	-5.23	-0.46	-3.70	-3.22	1.15	-4.92	-5.71	0.82
11	0.87	-3.45	4.81	1.90	-4.72	7.08	-3.15	-3.54	0.23	-4.77	-5.13	-1.40
12	4.71	0.61	3.18	6.94	1.47	4.50	1.52	-4.34	0.37	2.44	-6.45	-1.22
13	2.16	-2.64	5.04	2.41	-3.81	7.56	-3.76	0.42	4.55	-5.41	0.00	6.77
14	3.42	-2.32	4.28	4.43	-4.20	6.08	0.90	-4.54	2.54	0.83	-7.33	2.42
15	-0.38	3.13	5.05	0.29	5.01	7.01	-3.98	-2.86	1.92	-5.42	-5.24	2.22
16	-1.30	-2.70	5.17	-1.21	-4.11	7.58	-3.12	0.00	5.23	-4.06	0.00	7.82
17	3.93	0.83	4.46	5.31	1.57	6.76	3.19	3.32	1.35	5.36	4.79	0.38
18	-0.67	-3.75	4.40	-2.10	-5.42	6.12	-3.24	3.54	2.13	-4.29	6.13	1.95
19	1.48	-4.59	2.46	1.30	-7.37	2.63	-3.87	-2.39	-0.39	-5.29	-4.01	-2.18
20	3.60	3.44	1.69	4.69	6.01	1.80	-0.54	2.45	5.50	-0.02	2.60	8.35
21	-0.91	4.58	0.57	-1.90	6.81	-0.79	-1.79	-4.20	-0.18	-2.32	-6.23	-2.02
22	-3.26	3.22	2.81	-5.77	4.22	3.52	-2.80	-3.93	2.22	-3.67	-6.59	2.03
23	-1.16	-4.73	1.06	-2.60	-7.00	0.29	-2.78	-3.92	2.33	-3.63	-6.58	2.23
24	3.44	-1.47	4.84	5.01	-1.52	7.13	-2.77	-1.40	5.22	-3.56	-1.74	7.88
25	3.47	-0.90	4.99	4.63	-1.06	7.52	-1.56	-4.33	2.99	-3.21	-6.34	4.00
26	-3.44	0.00	4.71	-5.20	0.00	6.84	0.82	4.64	1.32	2.29	7.00	1.05
27	-1.09	-4.76	1.12	-1.67	-7.25	0.00	-2.57	1.50	5.28	-4.08	1.38	7.64
28	4.48	-2.22	2.16	7.23	-2.65	2.37	1.44	1.50	5.69	1.48	2.71	8.20
29	-0.27	-4.74	2.20	0.29	-7.48	2.17	0.34	4.30	3.42	-0.08	7.01	3.93
30	1.14	4.75	0.44	1.31	7.14	-1.01	1.39	-2.44	5.28	2.86	-3.07	7.56
Plana 1	3.63	0.00	4.90	4.66	0.00	7.50	2.17	0.00	5.72	2.41	0.00	8.44
Plana 2	3.63	0.00	4.90	4.66	0.00	7.50	-0.84	0.00	5.32	-1.86	0.00	7.87
Plana 3	0.66	0.00	5.34	0.34	0.00	8.12	-0.84	0.00	5.32	-1.86	0.00	7.87
Plana 4	0.92	0.00	5.29	2.01	0.00	7.86	-0.84	0.00	5.32	-1.86	0.00	7.87
Plana 5	3.63	0.00	4.90	4.66	0.00	7.50	-3.60	0.00	5.00	-4.56	0.00	7.57
Plana 6	3.63	0.00	4.90	4.66	0.00	7.50	-0.58	0.00	5.35	-0.28	0.00	8.07
Plana 7	0.66	0.00	5.34	0.34	0.00	8.12	-3.60	0.00	5.00	-4.56	0.00	7.57
Plana 8	-2.05	0.00	5.81	-2.28	0.00	8.61	-3.60	0.00	5.00	-4.56	0.00	7.57
Plana 9	0.92	0.00	5.29	2.01	0.00	7.86	-3.60	0.00	5.00	-4.56	0.00	7.57
Plana 10	0.92	0.00	5.29	2.01	0.00	7.86	-0.58	0.00	5.35	-0.28	0.00	8.07

**Taula E.4.** Coordenades cartesianes dels carbonis C<sub>1</sub> i C<sub>4</sub> dels anells aromàtics esterificats amb les cadenes d'àcid propiònic, respecte del corresponent carboni porfirínic β (C<sub>13</sub> o C<sub>17</sub>), en els conformers optimitzats.

Conformació	C <sub>1</sub> , propionat C <sub>13</sub>			C <sub>4</sub> , propionat C <sub>13</sub>			C <sub>1</sub> , propionat C <sub>17</sub>			C <sub>4</sub> , propionat C <sub>17</sub>		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Inicial 1	1.62	2.42	5.32	2.19	2.92	8.01	-0.44	-2.76	5.44	-1.00	-3.46	8.09
Inicial 2	1.85	2.16	5.36	2.57	2.53	8.03	-0.61	2.69	5.46	-1.22	3.35	8.11
Inicial 3	1.92	-2.65	5.18	2.87	-3.23	7.74	-0.01	-2.42	5.59	-0.32	-2.93	8.32
Inicial 4	0.27	-2.59	5.50	0.63	-3.20	8.20	0.00	2.44	5.58	-0.34	2.99	8.30
1	1.69	2.35	5.32	2.20	2.91	8.01	-0.44	-2.78	5.43	-1.00	-3.50	8.07
2	-1.64	2.23	5.30	-3.18	2.58	7.61	-2.65	4.03	1.54	-4.81	5.72	1.02
3	0.82	2.15	5.59	0.84	2.58	8.36	-2.30	4.23	1.53	-4.29	6.11	1.00
4	1.66	-2.97	5.02	2.79	-3.77	7.45	1.60	-4.22	3.03	3.62	-6.00	3.74
5	1.66	-2.97	5.02	2.79	-3.77	7.45	1.60	-4.22	3.03	3.62	-6.00	3.74
6	1.63	4.59	1.87	3.29	6.83	1.61	0.65	2.00	5.65	0.69	2.38	8.42
7	1.71	4.53	2.01	2.28	7.20	1.98	1.48	-0.98	5.43	2.13	-0.79	8.12
8	-2.03	-3.87	3.36	-4.06	-5.44	4.46	-3.68	2.02	2.45	-6.27	3.05	2.64
9	-2.12	-3.82	3.38	-4.21	-5.34	4.45	-1.99	4.38	1.97	-3.84	6.47	1.77
10	2.59	-3.50	3.96	4.65	-4.81	5.34	1.77	-4.23	2.61	3.86	-6.05	2.93
11	-1.57	-4.29	2.72	-3.50	-6.23	3.29	-3.57	-2.32	2.26	-6.13	-3.41	2.09
12	1.29	-2.56	5.34	2.16	-3.16	7.93	1.09	-4.60	2.38	2.70	-6.83	2.89
13	1.55	-2.57	5.28	2.10	-3.14	7.96	-0.41	2.63	5.50	-1.05	3.36	8.12
14	-1.46	-2.56	5.18	-3.05	-3.19	7.40	-1.71	-4.53	2.11	-3.44	-6.72	2.22
15	-1.14	1.43	5.61	-1.59	1.33	8.37	-1.98	4.42	1.99	-3.81	6.52	1.84
16	1.40	-2.72	5.28	2.22	-3.40	7.87	-0.92	2.49	5.46	-1.35	2.97	8.19
17	2.56	-1.90	5.12	3.40	-2.25	7.76	2.05	3.27	2.93	4.07	5.13	3.47
18	-1.33	-4.37	2.77	-3.06	-6.47	3.41	1.47	4.36	2.64	3.76	6.16	3.17
19	-2.76	-3.25	3.41	-5.24	-4.21	4.25	-4.67	0.59	3.00	-7.28	0.00	3.89
20	-1.32	4.19	3.24	-3.20	6.08	4.08	-1.41	2.86	5.16	-2.41	3.62	7.66
21	-1.17	4.36	2.92	-2.84	6.51	3.53	1.41	-4.40	2.71	3.20	-6.50	3.18
22	-1.85	3.65	3.76	-3.84	5.16	5.01	-4.18	1.36	3.98	-6.58	0.94	5.44
23	-2.43	3.86	2.82	-4.69	5.35	3.52	0.22	-4.71	2.31	1.42	-7.24	2.51
24	1.54	2.67	5.28	2.32	3.30	7.88	-1.09	-2.44	5.43	-1.50	-2.98	8.14
25	0.44	2.07	5.67	0.32	2.43	8.44	-1.94	-4.46	2.06	-3.75	-6.57	2.13
26	-0.09	1.60	5.82	0.21	1.80	8.58	1.09	4.54	2.59	2.73	6.74	3.10
27	1.54	4.59	1.79	3.15	6.88	1.62	1.45	0.70	5.43	2.12	0.55	8.11
28	1.62	-4.59	1.88	3.27	-6.83	1.62	0.66	2.01	5.65	0.70	2.39	8.42
29	1.66	-4.58	1.85	3.33	-6.80	1.57	-2.02	4.39	2.17	-3.89	6.47	2.15
30	-1.16	4.38	2.96	-2.74	6.55	3.70	1.64	0.99	5.39	3.29	0.95	7.62
Plana 1	3.23	0.00	4.48	5.10	0.00	6.53	1.29	0.00	5.41	2.19	0.00	8.04
Plana 2	2.39	0.00	5.51	2.97	0.00	8.27	-2.64	0.00	5.00	-4.01	0.00	7.44
Plana 3	-1.36	0.00	5.42	-2.27	0.00	8.07	-3.26	0.00	4.50	-5.18	0.00	6.56
Plana 4	2.76	0.00	4.90	4.18	0.00	7.29	-1.14	0.00	5.43	-2.02	0.00	8.08
Plana 5	2.47	0.00	5.49	3.01	0.00	8.22	-2.58	0.00	5.57	-3.09	0.00	8.33
Plana 6	2.77	0.00	5.38	3.63	0.00	8.04	-0.29	0.00	5.54	0.26	0.00	8.28
Plana 7	0.19	0.00	5.50	-0.27	0.00	8.26	-2.87	0.00	5.47	-3.69	0.00	8.15
Plana 8	0.19	0.00	5.50	-0.27	0.00	8.26	-2.87	0.00	5.47	-3.69	0.00	8.15
Plana 9	2.65	0.00	4.96	3.98	0.00	7.39	-2.50	0.00	5.61	-2.94	0.00	8.37
Plana 10	2.62	0.00	4.95	4.03	0.00	7.34	-0.01	0.00	5.49	0.79	0.00	8.16

**Taula E.5.** Distàncies dels eixos majors (distàncies entre els carbonis C<sub>4</sub> dels anells benzènics més allunyats) del nucli porfirínic en els conformers "plans" optimitzats.

<b>Conformació</b>	<b>Eix</b>	<b>Distància / Å</b>
Plana 1	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	25.0
Plana 2	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	25.5
Plana 3	èster 8-acrílic ↔ èster 17-propioníc	24.5
Plana 4	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	25.2
Plana 5	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	25.6
Plana 6	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	25.7
Plana 7	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	24.4
Plana 8	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	24.4
Plana 9	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	25.2
Plana 10	èster 3-acrílic ↔ èster 13-propioníc	25.2

## ESTUDIS D'HOMOASSOCIACIÓ EN SOLUCIÓ MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA DE $^1\text{H}$ RMN

Les mostres dels compostos **5** i **10** emprades en els estudis d'homoassociació han estat preparades pesant la massa adient del compost estudiat en una balança Mettler Toledo AG245 amb una precisió de  $\pm 0.01$  mg, i dissolent-la en 1000  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$ . Els espectres de  $^1\text{H}$  (300 MHz) a temperatura variable s'han enregistrat en un espectròmetre Varian Inova o un espectròmetre Varian Unity, ambdós equipats amb el seu corresponent dispositiu de control de temperatura, amb una precisió de  $\pm 0.1$   $^\circ\text{C}$ .

Les dades s'han ajustat a un model d'associació monòmer-dímer a partir de l'equació (veure el Capítol 3, apartat 3.2.3) que relaciona el desplaçament químic observat ( $\delta_{obs}$ ) amb la concentració nominal de la mostra (C):<sup>117</sup>

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

L'ajust no lineal del model d'associació monòmer-dímer s'ha dut a terme amb l'eina NonLinear Advanced Fitting Tool del programa OriginPro 7.0, fent servir la següent funció definida per l'usuari:

$$y = dm + Dd * (1 + (1 - (8 * K * x + 1) ^ 0.5) / (4 * K * x))$$

on  $y$ ,  $dm$ ,  $Dd$ ,  $K$  i  $x$  es corresponen respectivament amb les variables  $\delta_{obs}$ ,  $\delta_m$ , CIS,  $K_{dim}$  i C de l'equació anterior.

Els valors de CIS han estat determinats a través d'un nou ajust no lineal del model a les dades corresponents, definint com un paràmetre fix dins de l'ajust el valor de  $K_{dim}$  prèviament determinat pel compost a la temperatura estudiada.

L'ajust lineal de  $\log K_{dim}$  versus  $1/T$  es duu a terme amb l'eina Linear Fit del programa OriginPro 7.0.

Per a tots els valors dels ajustos, les incerteses estan expressades com a  $2\sigma$  (95% de confiança).

• **DADES PER AL TETRAÈSTER METÍLIC 5**

**Taula E.6.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de  $K_{dim}$  ajustats per a cada protó *meso*, per a la mitjana aritmètica dels valors dels protons *meso* i per als protons NH a 298 K.

Concentració / mM	<i>meso1</i> (H <sub>5</sub> )	<i>meso2</i> (H <sub>10</sub> )	<i>meso3</i> (H <sub>15</sub> )	<i>meso4</i> (H <sub>20</sub> )	Mitjana <i>meso</i>	NH
1.06	10.093	10.066	10.007	10.036	10.051	-3.635
1.56	10.022	10.018	9.983	9.992	10.004	-3.730
3.20	9.774	9.884	9.909	9.852	9.855	-4.030
4.05	9.666	9.823	9.876	9.790	9.789	-4.160
4.90	9.590	9.779	9.853	9.746	9.742	-4.251
8.12	9.321	9.629	9.771	9.589	9.577	-4.570
9.52	9.248	9.589	9.749	9.547	9.533	-4.649
<b><math>K_{dim} / M^{-1}</math></b>						
	38 ± 10	40 ± 7	39 ± 8	37 ± 8	38 ± 8	44 ± 11

**Taula E.7.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de  $K_{dim}$  ajustats per a la mitjana aritmètica dels valors dels protons *meso* a les diferents temperatures estudiades.

Concentració / mM	323 K	298 K	283 K	263 K	243 K
1.06	10.089	10.051	10.016	9.957	9.877
1.56	10.051	10.004	9.962	9.892	9.804
3.20	9.934	9.855	9.795	9.698	9.590
4.05	9.877	9.789	9.722	9.620	9.509
4.90	9.835	9.742	9.672	9.569	9.458
8.12	9.688	9.577	9.502	9.397	9.288
9.52	9.646	9.533	9.453	9.344	9.236
<b><math>K_{dim} / M^{-1}</math></b>					
	27 ± 6	38 ± 8	48 ± 9	69 ± 15	94 ± 24

**Taules E.8a i E.8b.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de CIS ajustats per als nuclis seleccionats a 298 K.

Concentració / mM	Protons <i>meso</i>				Porfirina-CH <sub>3</sub>			
	H <sub>5</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>15</sub>	H <sub>20</sub>	2-CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>	12-CH <sub>3</sub>	18-CH <sub>3</sub>
1.06	10.093	10.066	10.007	10.036	3.752	3.722	3.615	3.615
1.56	10.022	10.018	9.983	9.992	3.723	3.678	3.603	3.603
3.20	9.774	9.884	9.909	9.852	3.632	3.539	3.562	3.562
4.05	9.666	9.823	9.876	9.790	3.591	3.476	3.545	3.542
4.90	9.590	9.779	9.853	9.746	3.561	3.432	3.533	3.528
8.12	9.321	9.629	9.771	9.589	3.454	3.273	3.488	3.478
9.52	9.248	9.589	9.749	9.547	3.425	3.229	3.475	3.464
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 38 M^{-1}</math>)</b>								
	-3.33	-1.87	-1.01	-1.92	-1.29	-1.94	-0.55	-0.60
	± 0.07	± 0.03	± 0.02	± 0.04	± 0.03	± 0.04	± 0.01	± 0.02

Concentració / mM	COOCH <sub>3</sub> acrílic	Èsters propiònics			NH
		$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	
1.06	4.091	4.384	3.277	3.663	-3.635
1.56	4.095	4.377	3.272	3.663	-3.730
3.20	4.108	4.350	3.255	3.665	-4.030
4.05	4.113	4.336	3.248	3.666	-4.160
4.90	4.117	4.328	3.242	3.667	-4.251
8.12	4.129	4.294	3.224	3.670	-4.570
9.52	4.132	4.286	3.220	3.672	-4.649
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 38 M^{-1}</math>)</b>					
	-0.16	-0.39	-0.22	+0.03	-4.00
	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.10

**Taules E.9a i E.9b.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de CIS ajustats per als nuclis seleccionats a 243K.

Concentració / mM	Protons <i>meso</i>				Porfirina-CH <sub>3</sub>			
	H <sub>5</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>15</sub>	H <sub>20</sub>	2-CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>	12-CH <sub>3</sub>	18-CH <sub>3</sub>
1.06	9.836	9.881	9.881	9.910	3.663	3.582	3.573	3.573
1.56	9.720	9.808	9.844	9.844	3.619	3.537	3.563	3.563
3.20	9.380	9.598	9.734	9.647	3.486	3.349	3.511	3.486
4.05	9.251	9.519	9.694	9.574	3.433	3.274	3.491	3.463
4.90	9.167	9.468	9.668	9.528	3.398	3.225	3.477	3.447
8.12	8.894	9.298	9.582	9.377	3.281	3.065	3.432	3.391
9.52	8.812	9.246	9.555	9.332	3.245	3.017	3.419	3.374
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 94 \text{ M}^{-1}</math>)</b>								
	-3.08	-1.91	-0.98	-1.74	-1.26	-1.72	-0.47	-0.61
	$\pm 0.06$	$\pm 0.03$	$\pm 0.02$	$\pm 0.04$	$\pm 0.03$	$\pm 0.08$	$\pm 0.03$	$\pm 0.04$

Concentració / mM	COOCH <sub>3</sub> acrílic	Èsters propiònics			NH
		$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	COOCH <sub>3</sub>	
1.06	4.106	4.354	3.238	3.640	-4.214
1.56	4.112	4.342	3.230	3.638	-4.365
3.20	4.129	4.306	3.204	3.635	-4.821
4.05	4.135	4.292	3.194	3.635	-4.974
4.90	4.139	4.278	3.188	3.634	-5.074
8.12	4.150	4.246	3.169	3.636	-5.411
9.52	4.152	4.238	3.164	3.636	-5.510
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 94 \text{ M}^{-1}</math>)</b>					
	-0.14	-0.35	-0.23	-0.01	-3.90
	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.12$

**Taula E.10.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de CIS ajustats per als protons NH a totes les temperatures estudiades.

Concentració / mM	323 K	298 K	283 K	263 K	243 K
1.06	-3.482	-3.635	-3.757	-3.959	-4.214
1.56	-3.558	-3.730	-3.871	-4.091	-4.365
3.20	-3.788	-4.030	-4.208	-4.492	-4.821
4.05	-3.899	-4.160	-4.352	-4.649	-4.974
4.90	-3.979	-4.251	-4.449	-4.746	-5.074
8.12	-4.265	-4.570	-4.778	-5.079	-5.411
9.52	-4.338	-4.649	-4.871	-5.180	-5.510
<b>CIS / ppm</b>					
	$K_{dim} =$ <b>27 M<sup>-1</sup></b>	$K_{dim} =$ <b>38 M<sup>-1</sup></b>	$K_{dim} =$ <b>48 M<sup>-1</sup></b>	$K_{dim} =$ <b>69 M<sup>-1</sup></b>	$K_{dim} =$ <b>94 M<sup>-1</sup></b>
	-3.94	-4.00	-4.00	-3.93	-3.90
	$\pm 0.08$	$\pm 0.10$	$\pm 0.08$	$\pm 0.10$	$\pm 0.12$

• **DADES PER AL TETRAÈSTER 3,5-DIDODECILOXIFENÍLIC 10**

**Taula E.11.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de  $K_{dim}$  ajustats per a cada protó *meso*, per a la mitjana aritmètica dels valors dels protons *meso* i per als protons NH a 298 K.

Concentració / mM	<i>meso1</i> (H <sub>5</sub> )	<i>meso2</i> (H <sub>10</sub> )	<i>meso3</i> (H <sub>15</sub> )	<i>meso4</i> (H <sub>20</sub> )	Mitjana <i>meso</i>	NH
0.34	10.388	10.219	10.164	10.249	10.254	-3.262
0.65	10.369	10.208	10.157	10.237	10.243	-3.283
1.19	10.325	10.183	10.138	10.205	10.213	-3.365
1.91	10.279	10.156	10.119	10.173	10.182	-3.438
2.33	10.261	10.144	10.113	10.161	10.170	-3.460
2.67	10.214	10.118	10.093	10.126	10.138	-3.544
3.36	10.193	10.106	10.085	10.11	10.123	-3.579
5.79	10.086	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	10.053	-3.742
7.47	10.011	10.000	9.986	10.011	10.002	-3.869
7.78	10.004	9.990	9.973	9.990	9.989	-3.901
<b><math>K_{dim} / M^{-1}</math></b>						
	23 ± 11	21 ± 10	5 ± 7	35 ± 21	20 ± 12	20 ± 14

<sup>a</sup> Valors exclosos de l'anàlisi en encavalcar-se els tres senyals, formant un singlet ample a 10.042 ppm. Aquest valor ha estat l'emprat en el càlcul de la mitjana dels valors dels protons *meso*.

**Taula E.12.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de  $K_{dim}$  ajustats per a la mitjana aritmètica dels valors dels protons *meso* a les diferents temperatures estudiades.

Concentració / mM	323 K	298 K	283 K	263 K	243 K
0.34	10.259	10.254	10.248	10.229	10.196
0.65	10.249	10.243	-	-	-
1.19	10.233	10.213	10.191	10.144	10.067
1.91	10.214	10.182	10.149	10.081	9.979
2.33	10.200	10.170	10.123	10.045	9.924
2.67	10.182	10.138	10.106	10.020	9.898
3.36	10.174	10.123	10.076	9.980	9.853
5.79	10.112	10.053	9.986	9.888	9.744
7.47	10.084	10.002	9.933	9.814	9.666
7.78	10.074	9.989	9.916	9.795	9.646
<b><math>K_{dim} / M^{-1}</math></b>					
	14 ± 8	20 ± 12	27 ± 6	50 ± 17	92 ± 28

**Taules E.13a i E.13b.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de CIS ajustats per als nuclis seleccionats a 298 K.

Concentració / mM	Protons <i>meso</i>				Porfirina-CH <sub>3</sub>			
	H <sub>5</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>15</sub>	H <sub>20</sub>	2-CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>	12-CH <sub>3</sub>	18-CH <sub>3</sub>
0.34	10.388	10.219	10.164	10.249	3.909	3.920	3.689	3.689
0.65	10.369	10.208	10.157	10.237	3.903	3.910	3.687	3.682
1.19	10.325	10.183	10.138	10.205	3.891	3.891	3.681	3.675
1.91	10.279	10.156	10.119	10.173	3.879	3.868	3.674	3.666
2.33	10.261	10.144	10.113	10.161	3.873	3.858	3.671	3.663
2.67	10.214	10.118	10.093	10.126	3.861	3.836	3.664	3.654
3.36	10.193	10.106	10.085	10.11	3.856	3.826	3.662	3.651
5.79	10.086	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	3.825	3.772	3.645	3.632
7.47	10.011	10.000	9.986	10.011	3.806	3.736	3.635	3.619
7.78	10.004	9.990	9.973	9.990	3.802	3.728	3.633	3.616
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 20 M^{-1}</math>)</b>								
	-2.07	-1.23	-1.02	-1.36	-0.57	-1.02	-0.30	-0.38
	± 0.08	± 0.05	± 0.07	± 0.10	± 0.02	± 0.04	± 0.01	± 0.02

<sup>a</sup> Valors exclosos de l'anàlisi en encavalcar-se els tres senyals, formant un singlet ample a 10.042 ppm.



## PART EXPERIMENTAL

Concentració / mM	Èsters acrílics			Èsters propiònics					NH
	H <sub>orto</sub>	H <sub>para</sub>	èter- $\alpha$	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	H <sub>orto</sub>	H <sub>para</sub>	èter- $\alpha$	
0.34	6.572	6.465	4.028	4.467	3.432	5.603	6.050	3.138	-3.262
0.65	6.576	6.463	4.030	4.466	3.432	5.609	6.052	3.144	-3.283
1.19	6.577	6.464	4.030	4.462	3.421	5.599	6.049	3.132	-3.365
1.91	6.581	6.466	4.031	4.457	3.418	5.596	6.046	3.129	-3.438
2.33	6.584	6.468	4.032	4.455	3.418	5.601	6.046	3.136	-3.460
2.67	6.586	6.470	4.033	4.452	3.410	5.591	6.044	3.125	-3.544
3.36	6.588	6.470	4.034	4.450	3.408	5.598	6.043	3.122	-3.579
5.79	6.598	6.475	4.037	4.439	3.395	5.587	6.040	3.122	-3.742
7.47	6.603	6.479	4.039	4.432	3.385	5.578	6.035	3.112	-3.869
7.78	6.605	6.480	4.040	4.430	3.382	5.574	6.036	3.109	-3.901
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 20 \text{ M}^{-1}</math>)</b>									
	+0.17	+0.09	+0.06	-0.20	-0.26	-0.15	-0.08	-0.15	-3.39
	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.04$	$\pm 0.01$	$\pm 0.04$	$\pm 0.16$

Taulas E.14a i E.14b. Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de CIS ajustats per als nuclis seleccionats a 243 K.

Concentració / mM	Protons meso				Porfirina-CH <sub>3</sub>				
	H <sub>5</sub>	H <sub>10</sub>	H <sub>15</sub>	H <sub>20</sub>	2-CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>	12-CH <sub>3</sub>	18-CH <sub>3</sub>	
0.34					3.913	3.913	3.680	3.680	
1.19					3.870	3.845	3.651	3.651	
1.91	No determinats per l'eixamplament i l'encavalcament dels senyals (veure Capítol 3, apartat 3.2.2)				3.847	3.800	3.637	3.618	
2.33					3.830	3.771	3.628	3.608	
2.67					3.822	3.762	3.620	3.600	
3.36					3.809	3.738	3.614	3.589	
5.79					3.770	3.669	3.590	3.557	
7.47					3.752	3.639	3.578	3.540	
7.78					3.747	3.631	3.575	3.537	
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 92 \text{ M}^{-1}</math>)</b>									
	-	-	-	-	-0.42	-0.73	-0.27	-0.37	
					$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	

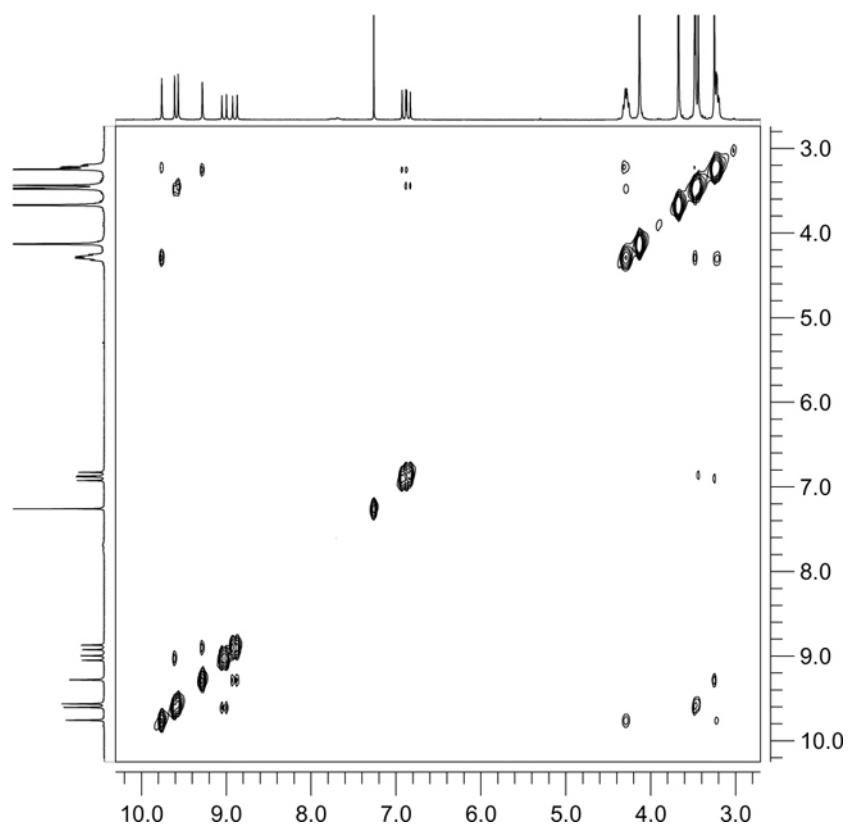
Concentració / mM	Èsters acrílics			Èsters propiònics					NH
	H <sub>orto</sub>	H <sub>para</sub>	èter- $\alpha$	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	H <sub>orto</sub>	H <sub>para</sub>	èter- $\alpha$	
0.34	6.543	6.461	3.997	4.444	3.390	5.416	5.982	2.891	-3.602
1.19	6.557	6.467	3.996	4.431	3.353	5.394	5.969	2.872	-3.971
1.91	6.565	6.469	3.995	4.416	3.329	5.377	5.960	2.856	-4.212
2.33	6.571	6.476	3.998	4.415	3.320	5.376	5.959	2.857	-4.339
2.67	6.572	6.474	3.994	4.408	3.307	5.362	5.952	2.841	-4.431
3.36	6.577	6.476	3.995	4.397	3.302	5.357	5.950	2.837	-4.565
5.79	6.591	6.483	3.997	4.386	3.267	5.343	5.941	2.828	-4.888
7.47	6.597	6.486	3.997	4.376	3.252	5.330	5.935	2.814	-5.065
7.78	6.598	6.487	3.997	4.372	3.247	5.324	5.932	2.808	-5.126
<b>CIS / ppm (<math>K_{dim} = 20 \text{ M}^{-1}</math>)</b>									
	+0.14	+0.07	0.00	-0.19	-0.36	-0.23	-0.12	-0.20	-3.89
	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.09$

## PART EXPERIMENTAL

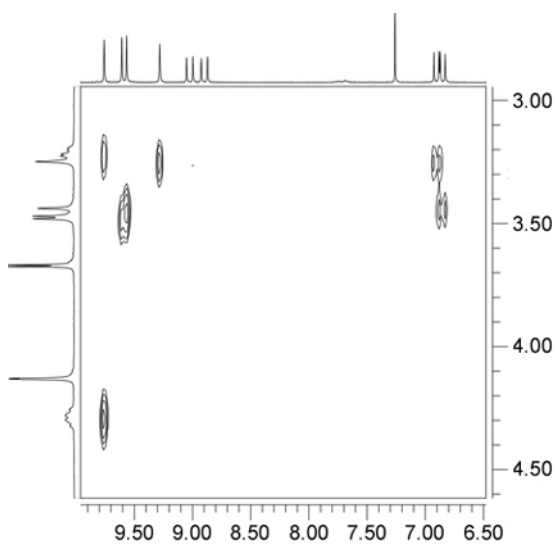
**Taula E.15.** Desplaçaments químics ( $\delta$ ) i valors de CIS ajustats per als protons NH a totes les temperatures estudiades.

<b>Concentració / mM</b>	<b>323 K</b>	<b>298 K</b>	<b>283 K</b>	<b>263 K</b>	<b>243 K</b>
0.34	-3.178	-3.262	-3.326	-3.442	-3.602
0.65	-3.189	-3.283	-	-	-
1.19	-3.235	-3.365	-3.471	-3.671	-3.971
1.91	-3.280	-3.438	-3.574	-3.836	-4.212
2.33	-3.302	-3.460	-3.632	-3.920	-4.339
2.67	-3.354	-3.544	-3.686	-3.996	-4.431
3.36	-3.370	-3.579	-3.755	-4.088	-4.565
5.79	-3.505	-3.742	-3.973	-4.351	-4.888
7.47	-3.578	-3.869	-4.109	-4.529	-5.065
7.78	-3.599	-3.901	-4.155	-4.586	-5.126
<b>CIS / ppm</b>					
<b><math>K_{dim} =</math></b>	<b><math>K_{dim} =</math></b>	<b><math>K_{dim} =</math></b>	<b><math>K_{dim} =</math></b>	<b><math>K_{dim} =</math></b>	
<b>14 M<sup>-1</sup></b>	<b>20 M<sup>-1</sup></b>	<b>27 M<sup>-1</sup></b>	<b>50 M<sup>-1</sup></b>	<b>92 M<sup>-1</sup></b>	
-2.90	-3.39	-3.62	-3.64	-3.89	
$\pm 0.12$	$\pm 0.16$	$\pm 0.09$	$\pm 0.12$	$\pm 0.09$	

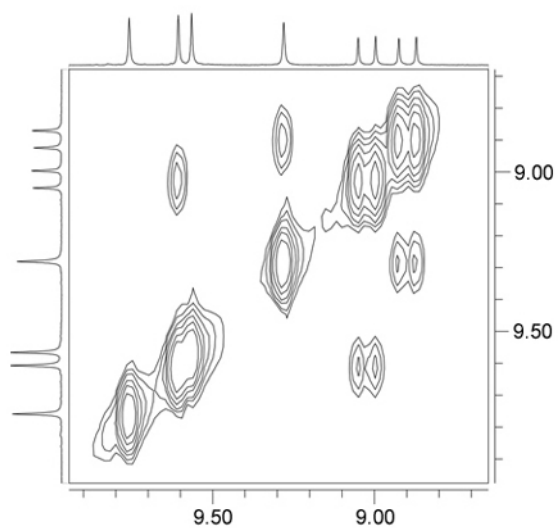
## • ASSIGNACIÓ DE L'ESPECTRE NOESY BIDIMENSIONAL DEL TETRAÈSTER METÍLIC 5

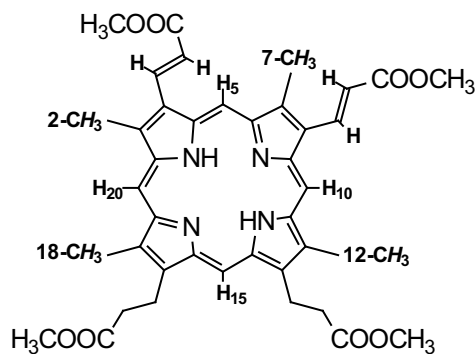
Espectre general (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 8.5 mM)

Ampliació 1



Ampliació 2





Senyals d'interès a l'espectre monodimensional del compost:

$\delta$  (ppm) = 9.76, 9.61, 9.57, 9.28 (4s, *meso*), 9.02, 8.90 (2d, -CH=CH-COOCH<sub>3</sub>), 6.90, 6.86 (2d, -CH=CH-COOCH<sub>3</sub>), 4.30, 4.28 (2t, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>), 3.48, 3.47, 3.44, 3.25 (4s, 12H, porfirina-CH<sub>3</sub>), 3.23, 3.22 (2t, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>).

Assignació dels senyals:

1. El senyal *meso* a 9.76 ppm correlaciona amb els metilens de les cadenes propiòniques a 4.29 i 3.22 ppm (ampliació 1). Per tant el senyal *meso* a **9.76 ppm correspon al protó H<sub>15</sub>**.

2. Els senyals de les cadenes acríliques a 9.02 i 8.90 ppm correlacionen amb els senyals *meso* a 9.61 i 9.28 ppm (ampliació 2). Per tant els senyals *meso* a 9.61 i 9.28 ppm corresponen als protons H<sub>5</sub> i H<sub>10</sub> i, per eliminació, el senyal *meso* restant a **9.57 ppm correspon al protó H<sub>20</sub>**.

3. Els protons metílics a 3.25 ppm correlacionen amb el senyal de la cadena acrílica a 6.90 ppm (ampliació 1). Per tant es poden correspondre al grup 2-metil o 7-metil. Com aquests protons no correlacionen alhora amb el senyal *meso* a 9.57 ppm sinó amb el senyal *meso* a 9.28 ppm (ampliació 1), no es pot tractar dels protons 2-metílics i per tant el senyal a **3.25 ppm correspon al grup 7-metil**.

4. El senyal *meso* a 9.28 ppm correlaciona amb el grup 7-metil a 3.25 ppm (ampliació 1). Per tant el senyal *meso* a **9.28 ppm correspon al protó H<sub>5</sub>** i per tant, per eliminació, el senyal *meso* restant a **9.61 ppm correspon al protó H<sub>10</sub>**.

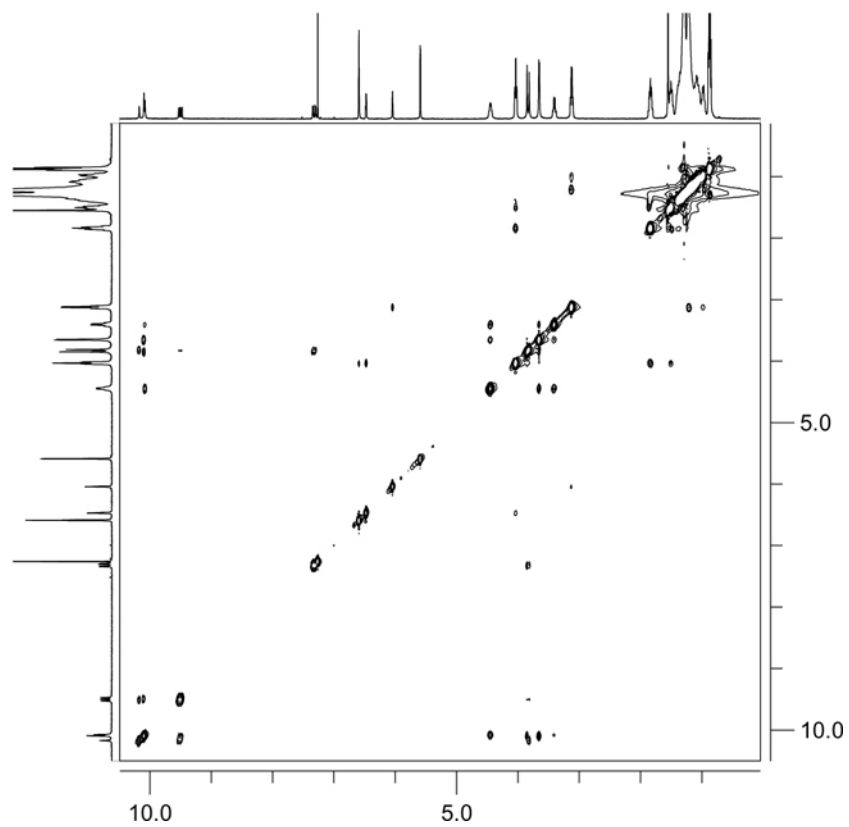
5. Els protons metílics a 3.44 ppm correlacionen amb el senyal de la cadena d'acrilat a 6.86 ppm, mentre que els protons 7-metílics correlacionen amb el senyal de la cadena d'acrilat a 6.90 ppm (ampliació 1). Per tant el senyal a **3.44 ppm correspon al grup 2-metil**.

6. Els protons metílics a 3.48 ppm correlacionen amb el senyal del protó *meso* H<sub>10</sub> (ampliació 1). Per tant el senyal a **3.48 ppm correspon al grup 12-metil**.

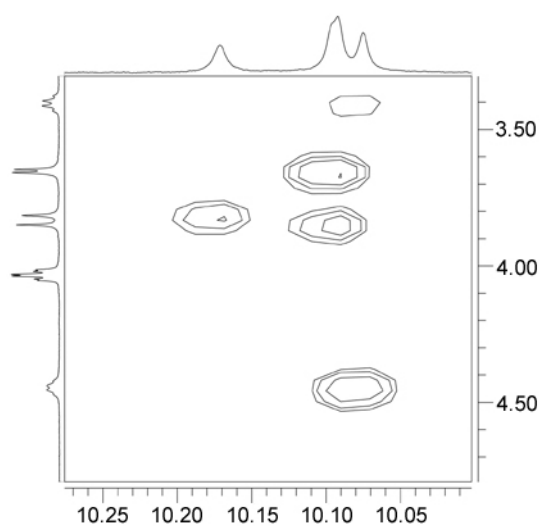
7. Per eliminació, el senyal metílic restant a **3.47 ppm correspon al grup 18-metil**.

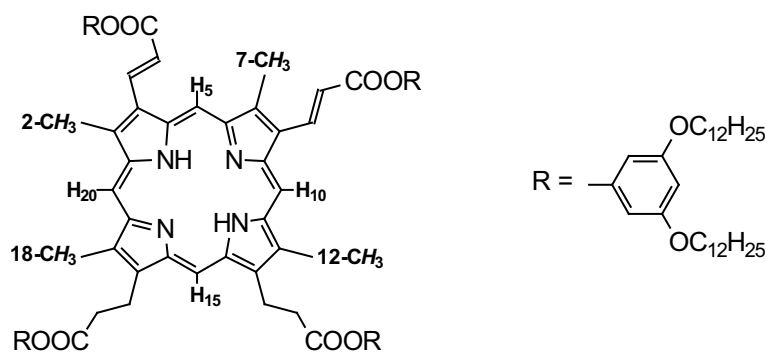
• ASSIGNACIÓ DE L'ESPECTRE NOESY BIDIMENSIONAL DEL TETRAÈSTER 3,5-DIDODECILOXIFENÍLIC 10

Espectre general (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, 5.0 mM)



Ampliació





Senyals d'interès a l'espectre monodimensional del compost:

$\delta$  (ppm) = 10.17, 10.09, 10.09, 10.07 (4s, *meso*), 4.45, 4.44 (2t,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ), 3.85, 3.82, 3.66, 3.65 (4s, 12H, porfirina- $\text{CH}_3$ ), 3.42, 3.40 (2t,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ).

Assignació dels senyals:

1. El senyal *meso* a 10.07 ppm correlaciona amb els senyals corresponents a les cadenes de propionat a 4.44 i 3.41 ppm (espectre general). Per tant el senyal a **10.07 ppm correspon al protó *meso* H<sub>15</sub>**.
2. Els metilens de les cadenes de propionat a 4.44 i 3.41 ppm només correlacionen amb els senyals dels protons metílics a 3.66 i 3.65 (espectre general). Per tant els senyals a **3.66 i 3.65 ppm corresponen als grups 12-metil i 18-metil**.
3. Els senyals dels grups 12- i 18-metil només correlacionen amb els senyals *meso* a 10.09 ppm (ampliació). Per tant els senyals encavalcats a **10.09 ppm corresponen als protons *meso* H<sub>10</sub> i H<sub>20</sub>**.
4. Per eliminació, el senyal *meso* restant a **10.17 ppm correspon al protó *meso* H<sub>5</sub>**.
5. El senyal del protó *meso* H<sub>5</sub> correlaciona amb el dels protons metílics a 3.82 ppm (ampliació). Per tant el senyal a **3.82 ppm correspon al grup 7-metil**.
6. Per eliminació, el senyal dels protons metílics restant a **3.85 ppm correspon al grup 2-metil**.

## BIBLIOGRAFIA

1. a) F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, 9, 421-441; b) Traducció a l'anglès: *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 7-18.
2. a) M. Barón, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 845-895; b) M. Barón, R. F. T. Stepto, *Pure Appl. Chem.* **2002**, 74, 493-509.
3. a) B. Wunderlich, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1347-1351. b) B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* **1999**, 340-341, 37-52.
4. a) J. B. Clark, J. W. Hastie, L. H. E. Kihlborg, R. Metselaar, M. M. Thackeray, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 577-594; b) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version*, <http://goldbook.iupac.org/P04528.html>.
5. a) D. Pauluth, K. Tarumi, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1219-1227; b) J. Tant, Y. H. Geerts, M. Lehmann, V. De Cupere, G. Zucchi, B. W. Laursen, T. Bjørnholm, V. Lemaur, V. Marcq, A. Burquel, E. Hennebicq, F. Gardebien, P. Viville, D. Beljonne, R. Lazzaroni, J. Cornill, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20315-20323.
6. D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1970-1972.
7. D. Demus, *Handbook of Liquid Crystals* (Editors: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill), VCH Verlag, Weinheim, **1998**, Vol 1., p. 133.
8. S. Basurto, S. García, A. G. Neo, T. Torroba, C. F. Marcos, D. Miguel, J. Barberá, M. B. Ros, M. R. De la Fuente, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5362-5376, i referències citades a l'article.
9. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2647-2671.
10. a) M. Kölbel, T. Beyersdorff, X. H. Cheng, C. Tschierske, J. Kain, S. Diele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6809-6818; b) F. Würthner, S. Yao, B. Heise, C. Tschierske, *Chem. Commun.* **2001**, 2260-2261; c) T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, K. Binnemans, *Chem. Mater.* **2005**, 15, 6589-6598.
11. a) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2655-2656; b) P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 510-513; c) E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter, A. Wood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2333-2336; d) K. Kishikawa, K. Oda, S. Aikyo, S. Kohmoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 764-768.
12. a) R. I. Gearba, M. Lehmann, J. Levin, D. A. Ivanov, M. H. J. Koch, J. Barberá, M. G. Debije, J. Piris, Y. H. Geerts, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1614-1618; b) M. L. Bushey, T.-Q. Nguyen, W. Zhang, D. Horoszewski, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5446-5453; c) K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, M. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2565-2571; d) J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3763-3771.
13. K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, 24, 19-41.
14. a) M. B. Ros, *Metallomesogens* (Editor: J. L. Serrano), VCH Verlag, Weinheim, **1996**, p. 419; b) S. R. Collinson, D. W. Bruce, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Editor: J.-P. Sauvage), John Wiley & Sons, Chichester, **1999**, p. 285.

- 15.** C. Noël, *Side Chain Liquid Crystal Polymers* (Editor: C. B. McArdle), Blackie and Son Ltd., Glasgow, **1989**.
- 16.** a) J. Barberá, *Metallomesogens* (Editor: J. L. Serrano), VCH Verlag, Weinheim, **1996**, p. 325; b) W. L. Bragg, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1913**, *17*, 43-57.
- 17.** a) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1231-1233; b) G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 707-724.
- 18.** a) D. Haristoy, S. Méry, B. Heinrich, L. Mager, J. F. Nicoud, D. Guillon, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 321-328; b) M. C. Artal, K. J. Toyne, J. W. Goodby, J. Barberá, D. J. Photinos, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2801-2807.
- 19.** K. Ohta, T. Shibuya, M. Ando, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3635-3639.
- 20.** a) W. Kreuder, H. Ringsdorf, O. Herrmann-Schönherr, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1249-1252; b) I. D. Fletcher, G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 175-183.
- 21.** G. W. Gray, K. J. Harrison, J. A. Nash, *Electron. Lett.* **1973**, *9*, 130-113.
- 22.** S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana* **1977**, *9*, 471-480.
- 23.** a) R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 343-354; b) S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 83-109; c) S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832-4887.
- 24.** S. Chandrasekhar, *Handbook of Liquid Crystals* (Editors: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill), VCH Verlag, Weinheim, **1998**, Vol 2B, p. 749.
- 25.** M. O'Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1135-1146.
- 26.** a) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, K. J. Donovan, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B.* **1995**, *52*, 13274-13280; b) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, K. J. Donovan, B. Movaghar, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B.* **1998**, *58*, 3063-3074.
- 27.** a) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, *371*, 141-143; b) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, C. F. van Nostrum, G. H. Gelinck, R. J. M. Nolte, M. J. Copyn, J. W. Zwikker, M. K. Engel, M. Hanack, Y. H. Chang, W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6880-6894; c) N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, J. Clements, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10807-10808; d) A. M. Van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469-1472; e) A. M. Van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130-133; f) A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1287-1288; g) K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, A. M. Van de Craats, J. M. Warman, I. Yamamoto, H. Shirai, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 321-331; h) C.-Y. Liu, A. Fechtenkötter, M. D. Watson, K. Müllen, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 124-130; i) M. Lehmann, G. Kestemont, R. Gómez Aspe, C. Buess-Herman, M. H. J. Koch, M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, M. D. Watson, V. Lemaury, J. Cornil, Y. H. Geerts, R. Gearba, D. A. Ivanov, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3349-3362.
- 28.** I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wondergem, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, D. M. de Leeuw, Ž. Tomović, J. Wu, K. Müllen, J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16233-16237.



- 29. a)** K. Yoshino, S. B. Lee, T. Sonoda, H. Kawagishi, R. Hidayat, K. Nakayama, M. Ozaki, K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, H. Shirai, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 7137-7143; **b)** T. Hassheider, S. A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2060-2063; **c)** I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5442-5448; **d)** *Organic light emitting devices: synthesis, properties and applications* (Editors: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- 30. a)** L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, *293*, 1119-1122; **b)** R. J. Bushby, O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* **2002**, *6*, 569-578.
- 31.** G. Hennrich, A. Omenat, I. Asselbergs, S. Foerier, K. Clays, T. Verbiest, J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4203-4206.
- 32. a)** *The Porphyrin Handbook* (Editors: K. M. Kadisk, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**, Vol. 4; **b)** J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 829-847.
- 33. a)** P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *55*, 2010-2011; **b)** P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *56*, 625-627; **c)** P. Rothemund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 267-270.
- 34. a)** A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145-3149; **b)** A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- 35.** J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Maguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827-836.
- 36. a)** S. Shanmugathan, C. Edwards, R. W. Boyle, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1025-1046; **b)** K. M. Smith, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 319-324; **c)** M. O. Senge, J. Richter, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 934-953.
- 37. a)** M. Gouterman, *The Porphyrins* (Editor: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Vol. 3, part A, p. 1; **b)** J. Mack, M. J. Stillman, *The Porphyrin Handbook* (Editors: K. M. Kadisk, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2003**, Vol. 16, p. 43.
- 38. a)** J.-H. Chong, M. E. Kosal, H. S. Nalwa, N. A. Rakow, K. S. Suslick, *The Porphyrin Handbook* (Editors: K. M. Kadisk, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**, Vol. 6, p. 43; **b)** C. M. Drain, I. Goldberg, I. Sylvain, A. Falber, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 55-88.
- 39. a)** P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox, H.-L. Pan, *Nature* **1991**, *353*, 736-737; **b)** C.-Y. Liu, H.-L. Pan, H. Tang, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7632-7636; **c)** C.-Y. Liu, H.-L. Pan, M. A. Fox, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1422-1429; **d)** M. A. Fox, J. V. Grant, D. Melamed, T. Torimoto, C.-Y. Liu, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1771-1776; **e)** Y. Shimizu, T. Higashiyama, T. Fuchita, *Thin Solid Films* **1998**, *331*, 279-284; **f)** Y. Yuan, B. A. Gregg, M. F. Lawrence, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 2494-2498; **g)** H. Eichhorn, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 88-102. **h)** H. Monobe, Y. Miyagawa, S. Mima, T. Sugino, K. Uchida, Y. Shimizu, *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 217-224; **i)** C.-Y. Liu, A. J. Bard, *Nature* **2002**, *418*, 162-164; **j)** J. M. Warman, J. E. Kroeze, P. G. Schouten, A. M. van de Craats, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 342-350.
- 40.** J. W. Goodby, P. S. Robinson, B. K. Teo, P. E. Cladis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1980**, *56*, 303-309.
- 41.** B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1134-1135.

42. B. A. Gregg, M. A. Fox, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3024-3029.
43. a) S.-I. Kugimiya, M. Takemura, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3157-3160; b) Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, A. Matsumura, I. Yamamoto, S. Kusabayashi, *Chem. Lett.* **1991**, 25-28; c) Y. Shimizu, M. Miya, A. Nagata, K. Ohta, I. Yamamoto, S. Kusabayashi, *Liq. Cryst.* **1993**, *14*, 795-805; d) Y. Maeda, Y. Shimizu, *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 537-542 (*corrigendum: Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 787-788); e) Y. Maeda, Y. Shimizu, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 1067-1078; f) Y. Shimizu, J. Santiago, T. Sugino, H. Monobe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *364*, 235-242; g) Y. Maeda, Y. Shimizu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *364*, 347-351; h) H. Monobe, S. Mima, T. Sugino, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1383-1392; i) T. Sugino, J. Santiago, Y. Shimizu, B. Heinrich, D. Guillon, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 101-108.
44. a) G. Morelli, G. Ricciardi, A. Roviello, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 468-472; b) F. Lelj, G. Morelli, G. Ricciardi, A. Roviello, A. Sirigu, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 941-960.
45. D. W. Bruce, D. A. Dunmur, L. S. Santa, M. A. Wali, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 363-364.
46. R. Rammasseul, P. Maldivi, J.-C. Marchon, M. Taylor, D. Guillon, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 729-733.
47. D. W. Bruce, M. A. Wali, Q. M. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2089-2090.
48. Y. Shimizu, J.-Y. Matsuno, M. Miya, A. Nagata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2411-2412.
49. a) Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **1996**, 2505-2506; b) Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7641-7644; c) Q. M. Wang, D. W. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 150-152.
50. L. R. Milgrom, G. Yahioğlu, D. W. Bruce, S. Morrone, F. Z. Henari, W. J. Blau, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 313-316.
51. K. Ohta, N. Yamaguchi, I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2637-2650.
52. B. R. Patel, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11802-11803.
53. H. Miwa, N. Kobayashi, K. Ban, K. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2719-2728.
54. K. Ohta, M. Ando, I. Yamamoto, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 249-258.
55. K. Ohta, N. Ando, I. Yamamoto, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 663-668.
56. a) W. Liu, T. Shi, *Chin. Chem. Lett.* **1999**, *10*, 783-786; b) W. Liu, Y. Shi, T. Shi, G. Liu, Y. Liu, C. Wang, W. Zhang, *Liq. Cryst.* **2003**, *30*, 1255-1257.
57. V. Paganuzzi, P. Guatterri, P. Riccardi, T. Sacchelli, J. Barberá, M. Costa, E. Dalcanale, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1527-1539.
58. S. Belviso, G. Ricciardi, F. Lelj, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 297-304.
59. a) O. B. Akopova, S. A. Zdanovich, *Molecules* **2000**, *5*, 797-808; b) O. B. Akopova, S. A. Zdanovich, D. A. Akopov, A. I. Aleksandrov, T. V. Pashkova, *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 43-50; c) O. Akopova, S. Zdanovich, O. Zemtsova, N. Usol'tseva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *364*, 611-623.

60. S. H. Eichhorn, D. W. Bruce, D. Guillon, J.-L. Galliani, T. Fischer, J. Stumpe, T. Geue, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1576-1584.
61. T. Nakai, K. Ban, K. Ohta, M. Kimura, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 844-850.
62. M. Castella, F. López-Calahorra, D. Velasco, H. Finkelmann, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 559-565.
63. Z. Zhao, G. Liu, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1335-1337.
64. M. Castella, F. López-Calahorra, D. Velasco, H. Finkelmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2348-2349.
65. J. L. Sessler, W. Callaway, S. P. Dudek, R. W. Date, V. Lynch, D. W. Bruce, *Chem. Commun.* **2003**, 2422-2423.
66. a) M. Qi, G. Liu, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2479-2484; b) M. Qi, G. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7640-7646.
67. M. Yu, G. Liu, Y. Cheng, W. Xu, *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 771-780.
68. L.-M. Jin, J.-J. Yin, L. Chen, J.-M. Zhou, J.-C. Xiao, C.-C. Guo, Q.-Y.-Chen, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7935-7941.
69. J. Li, H. Xin, M. Li, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 913-919.
70. C. Arunkumar, P. Bhyrappa, B. Varghese, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8033-8037.
71. M. Yu, W. Zhang, Y. Fan, W. Jian, G. Liu, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 229-235.
72. Altres sistemes porfirínics líquido-cristal·lins apareguts recentment: a) F. Cammerel, G. Ulrich, J. Barberá, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2189-2200; b) M. Stepien, B. Donnio, J. L. Sessler, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6853-6863.
73. M. Castella, *Tesi Doctoral*, Universitat de Barcelona, **2001**.
74. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
75. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
76. A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 900-902.
77. a) R. J. Abraham, B. Bardsley, M. Mobli, R. J. Smith, *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 3-15; b) H. Neuvonen, K. Neuvonen, A. Koch, E. Kleinpeter, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6279-6289; c) R. J. Abraham, M. Mobli, J. Ratti, F. Sancassan, T. D. Smith, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 384-392.
78. S. Tsuzuki, H. Houjou, Y. Nagawa, K. Hiratani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1271-1273.
79. C. Colominas, E. Eixarch, P. Fors, K. Lang, S. Nonell, J. Teixidó, F. R. Trull, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 997-1004.
80. S. J. Weininger, F. R. Stermitz, *Química Orgánica*, Ed. Reverté, Barcelona, **1988**, p. 83.

- 81.** a) D. Guillon, *Struct. Bond.* **1999**, *95*, 41-82; b) A. G. Serrette, C. K. Lai, T. G. Swager, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2252-2268; c) H. Horie, A. Takagi, H. Hasebe, T. Ozawa, K. Ohta, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1063-1071; d) J. Slevin, T. Cardinaels, K. Binnemans, D. Guillon, B. Donnio, *Liq. Cryst.* **2002**, *29*, 1425-1433; e) R. I. Gearba, A. I. Bondar, B. Goderis, W. Bras, D. A. Ivanov, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2825-2832.
- 82.** S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104-112.
- 83.** C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5773-5780.
- 84.** M. Grinstein, *J. Biol. Chem.* **1947**, *167*, 515-519.
- 85.** J. W. Buchler, *Porphyrins and metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1975**. Cap. 5, p. 196.
- 86.** S. B. Kahl, J. J. Schaeck, M.-S. Koo, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1875-1880.
- 87.** G. I. Feutrill, R. N. Mirington, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 1327-1328.
- 88.** H.-F. Chow, Z.-Y. Wang, Y.-F. Lau, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13813-13824.
- 89.** C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9541-9544.
- 90.** a) T. Sauer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2057-2063; b) K. S. Raja, S. Ramakrishnan, V. A. Raghunathan, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1630-1637.
- 91.** a) S. Zamir, R. Poupko, Z. Luz, B. Hueser, C. Boeffel, H. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1973-1980; b) K. Krishnan, V. S. K. Balagurusamy, *Liq. Cryst.* **2001**, *28*, 321-325.
- 92.** a) P. G. Schouten, J. F. van der Pol, J. W. Zwikker, W. Drenth, S. J. Picken, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *195*, 291-305; b) R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, J. Barberá, J. L. Serrano, T. Sierra, M. Sallé, B. Gorgues, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 3895-3912; c) N. Boden, R. J. Bushby, A. R. Cammidge, A. El-Mansoury, P. S. Martin, Z. Lu, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1391-1402; d) D. Prasad, K. Krishnan, V. S. K. Balagurusamy, *Liq. Cryst.* **2000**, *27*, 1075-1085; e) D. Hirst, S. Diele, S. Laschat, M. Nimtz, *Helv. Chim. Acta.* **2001**, *84*, 1190-1196; f) Y. Shimizu, A. Kurobe, H. Monobe, N. Terasawa, K. Kiyohara, K. Uchida, *Chem. Commun.* **2003**, 1676-1677.
- 93.** A.-M. Levelut, F. Hardouin, H. Gasparoux, C. Destrade, N. H. Tinh, *J. Phys.* **1981**, *42*, 147-152.
- 94.** a) E. A. Corsellis, H. J. Coles, N. B. McKeown, P. Weber, D. Guillon, A. Skoulios, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 475-479; b) G. Scherowsky, X. H. Chen, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 157-162; c) A. Kettner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1999**, *26*, 483-487; d) R. Zniber, R. Achour, M. Z. Cherkaoui, B. Donnio, L. Gehringer, D. Guillon, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2208-2213; e) M. D. Watson, M. G. Debije, J. M. Warman, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 766-771; f) W. Pisula, Ž. Tomovic, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 893-904.
- 95.** K. Binnemans, K. Lodewyckx, T. Cardinaels, T. N. Parac-Vogt, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 150-157.
- 96.** a) K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto, H. Shirai, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 423-433; b) A.-J. Attias, C. Cavalli, B. Donnio, D. Guillon, P. Hapiot, J. Malthête, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 375-

384; c) S. Méry, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillon, S. Diele, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 37-41; d) M. Lehmann, R. I. Gearba, M. H. J. Koch, D. A. Ivanov, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 374-376.

**97.** a) K. Wüthrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3340-3363; b) C. A. Hunter, M. J. Packer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1891-1897; c) C. A. Hunter, M. J. Packer, C. Zonta, *Prog. Nuc. Mag. Reson. Spectrosc.* **2005**, *47*, 27-39.

**98.** K. M. Smith, D. A. Goff, R. J. Abraham, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 176-180.

**99.** P. M. Iovine, G. Veglia, G. Furst, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5668-5679.

**100.** J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111.

**101.** a) C. E. Johnson, F. A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1012-1014; b) C. W. Haigh, R. B. Mallion, *Mol. Phys.* **1971**, *22*, 955-970.

**102.** a) R. J. Abraham, S. C. M. Fell, K. M. Smith, *Org. Mag. Reson.* **1977**, *9*, 367-373; b) R. J. Abraham, G. R. Bedford, D. McNeillie, B. Wright, *Org. Mag. Reson.* **1980**, *14*, 418-425; c) K. J. Cross, M. J. Crossley, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 991-1004; d) J. Jusélius, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3429-3435; e) H. Iwamoto, K. Hori, Y. Fukazawa, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2789-2798.

**103.** a) M. Nishio, *Cryst. Eng. Commun.* **2004**, *6*, 130-158; b) M. Nishio, Y. Umezawa, *Top. Stereochem.* **2006**, *25*, 255-302; c) Y. Umezawa, S. Tsuboyama, H. Takahashi, J. Uzawa, M. Nishio, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10047-10056.

**104.** a) M. Harigai, M. Kataoka, Y. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10646-10647; b) S. D. Stojanovic, V. B. Medakovic, G. Predovic, M. Beljanski, S. D. Zaric, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 1063-1071.

**105.** a) J. P. M. van Duynhoven, R. G. Janssen, W. Verboom, S. M. Franken, A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, J. de Mendoza, P. M. Nieto, P. Prados, D. N. Reindhout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5814-5822; b) H. Suezawa, T. Hashimoto, K. Tsuchinaga, T. Yoshida, T. Yuzuri, K. Sakakibara, M. Hirota, M. Nishio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1243-1249; c) M. Kitamura, K. Nakano, T. Miki, M. Okada, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8939-8950; d) M. Matsugi, K. Itoh, M. Nojima, Y. Hagimoto, Y. Kita, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5551-5564; e) Y. Miyake, A. Hosoda, M. Takagaki, E. Nomura, H. Taniguchi, *Chem. Commun.* **2002**, 132-133; f) C. Wolf, L. Pranathanhilaran, R. B. Ramagosa, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8563-8567; g) C. D. Tatko, M. L. Waters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2028-2034; h) H. Iwamoto, N. Takahashi, T. Maeda, Y. Hidaka, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6839-6842; i) J.-W. Xu, W.-L. Wang, Y.-H. Lai, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9248-9256; j) W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2277-2282.

**106.** a) H. Imai, S. Nakagawa, E. Kyuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6719-6723; b) H. Imai, Y. Uemori, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1793-1797; c) T. Mizutani, K. Wada, S. Kitagawa, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6097-6106; d) K.V. Radhakrishnan, S. Anas, E. Suresh, N. Koga, C. H. Suresh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 484-490.

**107.** a) S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarui, M. Mikami, A. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10163-10168; b) S. Morita, A. Fujii, N. Mikami, S. Tsuzuki, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10583-10590.

**108.** J. Ran, M. W. Wong, *J. Phys. Chem A* **2006**, *110*, 9702-9709.

- 109.** J. Ribas, E. Cubero, F. J. Luque, M. Orozco, *J. Org. Chem* **2002**, *67*, 7057-7065.
- 110.** J. Chen, A. Cammers-Goodwin, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3861-3867.
- 111.** F. A. Bovey, *Magnetic Nuclear Resonance Spectroscopy*, Academic Press, London, **1969**, p. 264.
- 112.** a) S. Höger, K. Bonrad, A. Mourran, U. Beginn, M. Möller, *M. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5651-5659; b) D. D. Davies, D. A. Veselkov, M. P. Evstigneev, A. N. Veselkov, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 61-67; c) O. De Frutos, T. Granier, B. Gómez-Lor, J. Jiménez-Barbero, Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2879-2890; d) Y. Tobe, N. Utsumi, K. Kawabata, A. Nagano, K. Adachi, S. Araki, M. Sonoda, K. Hirose, K. Naemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5350-5364; e) D. Zhao, J. S. Moore, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3548-3554; f) J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2464-2476; g) M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286-4296.
- 113.** a) R. J. Abraham, P. A. Burbidge, A. H. Jackson, D. B. Macdonald, *J. Chem. Soc. (B)* **1966**, 620-626; b) D. A. Doughty, C. W. Duggins Jr., *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 423-426; c) R. J. Abraham, G. H. Barnett, E. S. Bretschneider, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 553-560; d) R. J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 698-699; e) R. J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 699-701.; f) R. J. Abraham, B. Evans, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1213-1220; g) R. J. Abraham, S. C. M. Fell, H. Pearson, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1759-1766; h) R. J. Abraham, A. E. Rowan, K. E. Mansfield, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 515-521; i) N Ono, E. Muratani, Y. Fumoto, T. Ogawa, K. Tazima, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 3819-3824.
- 114.** a) J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, J. Aerts, R. Visser, S. J. Picken, *Liq. Cryst.* **1989**, *6*, 577-592; b) J. M. Fox, T. J. Katz, S. van Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons, T. Thongpanchang, T. Krauss, L. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3453-3459; c) D. P. Piet, H. J. Verheij, H. Zuilhof, E. R. J. Sudhölter, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 73-82.
- 115.** a) I. W. White, *The Porphyrins* (Editor: D. Dolphin) Academic Press, New York, **1978**, Vol. 5, p. 303; b) W. J. Schutte, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6069-6073; c) R. Rubires, J. Crusats, Z. El-Hachemi, T. Jaramillo, M. López, E. Valls, J.-A. Farrera, J. M. Ribó, *New J. Chem.* **1999**, 189-198; d) V. V. Borovkov, J. M. Lintuluoto, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5151-5156.
- 116.** K. Ohta, S. Azumane, W. Kawahara, N. Kobayashi, I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2313-2320.
- 117.** R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043-3064.
- 118.** a) J. D. Dunitz, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 709-712; b) D. H. Williams, M. S. Westwell, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 57-63.
- 119.** M. O. Senge, C. W. Eigenbrot, T. D. Brennan, J. Shusta, W. R. Scheidt, K. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3134-3142.
- 120.** R. J. Abraham, M. Canton, L. Griffiths, *Mag. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 421.
- 121.** P. Groves, M. S. Searle, M. S. Westwell, D. H. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1519-1520.

**122.** a) C. T. Calderone, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6262-6267; b) D. H. Williams, N. L. Davies, J. J. Koivisto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14267-14272; c) D. H. Williams, E. Stephens, D. P. O'Brien, M. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6596-6616.

**123.** a) C. A. Hunter, S. Tomas, *Chem. Biol.* **2003**, *10*, 1023-1032, b) A. Camara-Campos, C. A. Hunter, S. Tomas, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 3034-3038.

**124.** a) N. J. Clayden, G. R. Moore, R. P. J. Williams, J. E. Baldwin, M. J. Crossley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 1693-1698. b) N. J. Clayden, G. R. Moore, R. P. J. Williams, J. E. Baldwin, M. J. Crossley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1863-1868.

**125.** P. Leighton, J. A. Cowan, R. J. Abraham, J. K. M. Sanders, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 733.

**126.** a) M. Helliwell, S. J. Teat, S. J. Coles, W. Reeve, *Acta. Cryst., Sect. B* **2003**, *59*, 617-624; b) Y. Abe, H. Akao, Y. Yoshida, H. Takashima, T. Tanase, H. Mukai, K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3147-3155, i referències citades a l'article.

**127.** a) A. Mori, K. Hirayama, N. Kato, H. Takeshita, S. Ujiie, *S. Chem. Lett.* **1997**, 509-510; b) A. Mori, K. Uno, K. Kubo, N. Kato, H. Takeshita, K. Hirayama, S. Ujiie, *Liq. Cryst.* **2004**, *31*, 285-294.

**128.** a) K. Ohta, Y. Morizumi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, K. Miyamura, Y. Gohshi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *214*, 161-169; b) K. Miyamura, A. Mihara, T. Fujii, Y. Gohshi, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2377-2378.

**129.** K. Miyamura, K. Satoh, Y. Gohshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 45-50.

**130.** a) Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J.-J. André, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8105-8110; b) L. Y. Park, J. M. Rowe, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1069-1075; c) J. Szydłowska, A. Krowczyński, E. Gorecka, D. Pocięcha, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4879-4885; d) Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Gülich, W. Haase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4269-4271; e) C. P. Roll, A. G. Martin, H. Görls, G. Leibelng, D. Guillon, B. Donnio, W. Weigand, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1722-1730; f) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reyman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gülich, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2513-2519.

**131.** D. M. Collard, C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8577-8583.

**132.** K. Binnemans, J. Sleven, S. De Feyter, F. C. De Schryver, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3930-3938.

**133.** a) D. Goldmann, D. Janietz, R. Festag, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 619-623; b) C. K. Lai, C.-H. Tsai, Y.-S. Pang, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1355-1360; c) J. M. Elliott, J. R. Chipperfield, S. Clark, E. Sinn, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 99-101; d) D. Goldmann, D. Janietz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1521-1525; e) C.-R. Wen, Y.-H. Wang, H.-C. Wang, H.-S. Sheu, G.-H. Lee, C. K. Lai, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1646-1654; f) J. H. Lee, M.-H. Han, S. H. Hwang, I. Jang, S. J. Lee, S. H. Yoo, J. Y. Jho, S.-Y. Park, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7143-7146; g) E. Wuckert, S. Laschat, A. Baro, C. Hägele, F. Giesselmann, H. Luftmann, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 103-107.

**134.** S. Kumar, S. K. Varshney, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3140-3142.

**135.** a) J. Malthête, J. Jacques, N. H. Tinh, C. Destrade, *Nature* **1982**, *298*, 46-48; b) A. M. Levelut, P. Oswald, A. Ghanem, J. Malthête, *J. Phys. (Paris)* **1984**, *45*, 745-754; c) C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, S. J. Picken, P. G. Schouten, J. M. Warman, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1120-1122.

**136. a)** H. Bock, W. Helfrich, *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 697-703; **b)** G. Scherowsky, X. H. Chen. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 417-421; **c)** J. L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 759-766; **d)** G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, D. Löttsch, D. Moro, M. Müller, H. Sawade, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2657-2661.

**137.** O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-28.

**138.** B. Glüsen, W. Heitz, A. Kettner, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 627-633.

**139. a)** Y. Kamikawa, M. Nishii, T. Kato, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5942-5951; **b)** H. Lee, D. Kim, H.-K. Lee, W. Qiu, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1019-1022; **c)** J. Barberá, L. Puig, P. Romero, J. L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3763-3771.

**140. a)** C. Destrade, N. H. Tinh, J. Malthête, A. M. Levelut, *J. Phys. (Paris)* **1983**, *44*, 597-602; **b)** E. O. Arikainen, N. Boden, R. J. Bushby, O. R. Lozman, J. G. Vinter, A. Wood., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2333-2336; **c)** A. Schultz, S. Laschat, M. Morr, S. Diele, M. Dreyer, G. Bringmann, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3909-3918; **d)** R. J. Bushby, J. Fisher, O. R. Lozman, S. Lange, J. E. Lydon, S. R. McLaren, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 653-664; **e)** B. R. Jaishi, P. K. Mandal, *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 753-765; **f)** W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, J. W. F. Robertson, F. Nolde, C. Kohl, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 819-823.

**141. a)** R. Lunkwitz, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 403-410; **b)** T. Hegmann, J. Kain, S. Diele, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 887-890; **c)** M. W. Schröder, S. Diele, N. Pancenko, W. Weissflog, G. Pelzl, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1331-1334; **d)** M. Lehmann, T. Sierra, J. Barberá, J. L. Serrano, R. Parker, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1342-1350.

**142. a)** H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 141-144; **b)** K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 147-159; **c)** H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Baehr, M. Ebert, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 161-168; **d)** K. Praefcke, D. Singer, M. Langner, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *215*, 121-126; **e)** D. Goldmann, D. Janietz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1851-1854; **f)** B. B. Eran, D. Singer, K. Praefcke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 111-116; **g)** V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyonovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H.-W. Spiess, S. D. Hudson, H. Duan, *Nature* **2002**, *419*, 384-387; **h)** S. J. Lee, J. Y. Chang, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7493-7497; **i)** A. Grafe, D. Janietz, T. Frese, J. H. Wendorff, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4979-4984.

**143. a)** M. Ebert, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, E. Zerta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 914-918; **b)** M. M. Green, H. Ringsdorf, J. Wagner, R. Wüstefeld, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1478-1481; **c)** H. Yang, A. Natansohn, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1842-1844; **d)** D. Janietz, R. Festag, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 459-467; **e)** P. J. H. Kouwer, W. F. Jager, W. J. Mijs, S. J. Picken, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4336-4342; **f)** P. J. H. Kouwer, W. F. Jager, W. J. Mijs, S. J. Picken, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7582-7584; **g)** P. J. H. Kouwer, W. F. Jager, W. J. Mijs, S. J. Picken, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4322-4329; **h)** P. J. H. Kouwer, W. F. Jager, W. J. Mijs, S. J. Picken, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 458-469.

**144. a)** G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure. Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307-1375; **b)** *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic Version*, <http://goldbook.iupac.org/C01003.html>.

**145. a)** M. Manickam, M. Belloni, S. Kumar, S. K. Varshney, D. S. S. Rao, P. R. Ashton, J. A. Preece, N. A. Spencer, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2790-2800; **b)** N. Usol'tseva, V. Bykova, E.



Kudrik, G. Shaposhnikov, A. Smirnova, G. Ananjeva, I. Nikolaev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *367*, 509-516.

**146.** a) D. Goldmann, S. Mahlstedt, D. Janietz, P. Busch, C. Schmidt, A. Stracke, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 881-890; b) A. Stracke, J. H. Wendorff, D. Janietz, S. Mahlstedt, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 667-670; c) S. Mahlstedt, D. Janietz, A. Stracke, J. H. Wendorff, *Chem. Commun.* **2000**, 15-16.

**147.** J. Barberá, J. Jiménez, A. Laguna, L. Oriol, S. Pérez, J. L. Serrano, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5437-5445.

**148.** a) M. Potschka, M. H. J. Koch, M. L. Adams, T. M. Schuster, *M. Biochemistry* **1988**, *27*, 8481-8491; b) B. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 117-123; c) A. L. Horwich, E. U. Weber-Ban, D. Finley, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 11033-11040; d) D. Voges, P. Zwickl, W. Baumeister, *Annu. Rev. Biochem.* **1999**, *68*, 1015-1068.

**149.** C. R. Martin, P. Kohli, *Nat. Rev. Drug Discovery* **2003**, *2*, 29-37.

**150.** a) S. A. Miller, E. Kim, D. H. Gray, D. L. Gin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3021-3026; b) M. S. Vollmer, D. T. Clark, C. Steinem, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1598-1601; c) R. Rinaldi, G. Maruccio, A. Biasco, V. Arima, R. Cingolani, T. Giorgi, S. Masiero, G. P. Spada, G. Gottarelli, *Nanotechnology* **2002**, *13*, 398-403; d) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481-1483.

**151.** a) D. T. Bong, T. D. Clark, J. R. Granja, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 988-1011; b) M. A. B. Block, C. Kaiser, A. Khan, S. Hecht, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 89-150; c) H. M. Keizer, R. P. Sijbesma, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 226-234.

**152.** a) F. Ascoli, G. DeAngelis, F. DelBianco, P. DeSantis, *P. Biopolymers* **1975**, *14*, 1109-1114; b) E. Benedetti, B. DiBlasio, C. Pedone, G. P. Lorenzi, L. Tomasic, V. Gramlich, *Nature* **1979**, *282*, 630; c) V. Verl, I. Huc, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2810-2820; d) H. Jiang, J.-M. Léger, I. Huc, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3448-3449; e) J. J. van Gorp, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2004**, 60-61.

**153.** a) J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science* **1997**, *277*, 1793-1796; b) S. Hecht, A. Khan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6021-6024; c) D. Zhao, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16294-16299.

**154.** a) S. Matile, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 158-167; b) N. Sakai, S. Matile, *Chem. Commun.* **2003**, 2514-2523.

**155.** a) M. R. Ghadiri, J. R. Granja, R. A. Milligan, D. E. McRee, N. Khazanovich, *Nature* **1993**, *366*, 324-327; b) X. C. Sun, G. P. Lorenzi, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1520-1526; c) J. Hartgerink, J. R. Granja, R. A. Milligan, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 43-50; d) D. Seebach, J. L. Matthews, A. Meden, T. Wessels, C. Baerlocher, L. B. McCusker, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 173-182; e) D. Ranganathan, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 919-930; f) S. Vauthey, S. Santoso, H. Gong, N. Watson, S. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5355-5360; g) W. S. Horne, C. D. Stout, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9372-9376; h) S. Leclair, P. Baillargeon, R. Skouta, D. Gauthier, Y. Zhao, Y. L. Dory, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 349-353; i) M. Amorín, L. Castedo, J. R. Granja, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6543-6551.

**156.** a) P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 580-591; b) P. R. Ashton, S. J. Cantrill, G. Gattuso, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1299-1314; c) G.

Gattuso, S. Menzert, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1451-1454.

**157.** a) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9701-9702. b) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, *371*, 591-593; c) D. Ranganathan, V. Haridas, R. Gilardi, I. L. Karle, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10793-10800; d) Y. Hosokawa, T. Kawase, M. Oda, *Chem. Commun.* **2001**, 1948-1949; e) C. Grave, A. D. Schlüter *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3075-3098; f) C. Grave, D. Lentz, A. Schäfer, P. Samori, J. P. Rabe, P. Franke, A. D. Schütler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6907-6918; g) S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320-1329.

**158.** J.-M. Lehn, J. Malthête, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1794-1796.

**159.** a) E. Mezzina, P. Mariani, R. Itri, S. Masiero, S. Pieraccini, G. P. Spada, F. Spinozza, J. T. Davis, G. Gottarelli, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 388-395; b) H. Fenniri, B.-L. Deng, A. E. Ribbe, J. Jacob, P. Thiyagarajan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 6487-6492; c) V. Percec, J. Heck, D. Tomazos, F. Falkenberg, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 2799-2811; d) V. Percec, D. Tomazos, J. Heck, F. Falkenberg, H. Blackwell, G. Ungar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 31-44; e) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9855-9866.

**160.** a) H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1400-1403; b) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2247-2254; c) R. G. Khoury, L. Jaquinod, D. J. Nurco, R. K. Pandey, M. O. Senge, K. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2496-2499; d) R. W. Wagner, J. Seth, S. I. Yang, D. Kim, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5042-5049; e) K. Sugiura, Y. Fujimoto, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **2000**, 1105-1106; f) A. Kato, K. Sugiura, H. Miyasaka, H. Tanaka, T. Kawai, M. Sugimoto, M. Yamashita, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 578-579; g) P. C. M. van Gerven, J. A. A. W. Elemans, J. W. Gerritsen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2005**, 3535-3537; h) J. M. Bakker, S. J. Langford, M. J. Latter, K. A. Lee, C. P. Woodward, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 757-761.

**161.** Y. Kim, M. F. Mayer, S. C. Zimmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1121-1126.

**162.** a) R. Harada, Y. Matsuda, H. Okawa, T. Kojima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1825-1828; b) T. Kojima, R. Harada, T. Nakanishi, K. Kaneko, S. Fukuzumi, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 51-58.

**163.** a) O. Mindyuk, M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. C. Nelson, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1363-1366; b) M. Fischer, G. Lieser, A. Rapp, I. Schnell, W. Mamdouh, S. De Feyter, F. De Schryver, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 214-222.

**164.** Y. Yamaguchi, S. Kobayashi, S. Miyamura, Y. Okamoto, W. Tateaki, Y. Matsubara, Z. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 366-369.

**165.** K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.

**166.** R. D. Crouch, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5833-5871.

**167.** H. H. Inhoffen, K. Bliesener, H. Brockmann Jr., *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 727-730.

**168.** M. Sono, T. Asakura, *Biochemistry* **1974**, *13*, 4386-4394.

**169.** K. M. Smith, E. M. Fujinami, K. C. Langry, D. W. Parish, M. D. Tappa, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6638-6646.

- 170.** F.-P. Montforts, G. Scheurich, A. Meier, G. Haake, F. Höper, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3477-3480.
- 171.** a) R. Gauler, N. Risch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 223-224; b) R. Gauler, N. Risch, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1193-1200.
- 172.** A. Ando, M. Yamazaki, M. Komura, Y. Sano, N. Hattori, M. Omote, I. Kumadaki, *Heterocycles* **1999**, *50*, 913-918.
- 173.** V. Y. Pavlov, M. M. Kabachnik, E. V. Zobnina, V. P. Timofeev, I. O. Konstantinov, B. G. Kimer, G. V. Ponomarev, I. P. Beletskaya, *Synlett* **2003**, *14*, 2193-2197.
- 174.** S. Gent, *Màster Experimental en Química Orgànica*, Universitat de Barcelona, **2005**.
- 175.** O. Schumm, *Z. Physiol. Chem.* **1928**, *178*, 1-18.
- 176.** a) P. A. Burbidge, G. L. Collier, A. H. Jackson, G. W. Kenner, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 930-937; b) R. K. DiNello, D. H. Dolphin, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3498-3502.
- 177.** S. G. DiMagno, V. S.-Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983-5993.
- 178.** a) S. Shanmugathan, C. K. Johnson, C. Edwards, E. K. Matthews, D. Dolphin, R. W. Boyle, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 228-232; b) T. E. O. Screen, I. M. Blake, L. H. Rees, W. Clegg, S. J. Borwick, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 320-329; c) J. T. Fletcher, M. J. Therien, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 331-341; d) M. J. Plater, S. Aiken, G. Bourhill, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2405-2413; e) K. Tomizaki, A. B. Lysenko, M. Taniguchi, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2011-2023; f) T.-G. Zhang, Y. Zhao, I. Asselberghs, A. Persoons, C. Clays, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9710-9720.
- 179.** a) H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11933-11944; b) J. T. Fletcher, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4298-4311; c) T. Chandra, B. J. Kraft, J. C. Huffman, J. M. Zaleski, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5158-5172.
- 180.** a) O. M. Minnetian, I. K. Morris, K. M. Snow, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5567-5574; b) X. Jiang, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 1601-1606; c) H. Brunner, K.-M. Schellerer, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 679-705.
- 181.** M. Castella, F. R. Trull, F. López-Calahorra, D. Velasco, M. M. González, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4017-4025.
- 182.** a) S. H. Yang, C. S. Li, C. H. Cheng, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 691-694; b) A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844-14845; c) J. Liu, Z. Janeba, M. J. Robins, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2917-2919.
- 183.** C. Ran, Q. Dai, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3724-3726.
- 184.** M. B. Thathagar, G. Rothenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 111-115.
- 185.** I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009-3066.
- 186.** a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- 187.** a) I. K. Morris, K. M. Snow, N. W. Smith, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1231-1236; b) W. E. Sharman, J. E. van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 441-453; c) J. Setsune, *J.*

*Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 93-102; **d**) O. B. Locos, D. P. Arnold, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 902-916.

**188.** **a**) T. Maddux, W. Li, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 844-845; **b**) L. F. Tietze, G. Nordmann, *Synlett* **2001**, 337-340; **c**) T. Gu, P. Ceroni, G. Marconi, N. Armanoli, J.-F. Nierengarten, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6432-6439.

**189.** E. Negishi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 34-40.

**190.** J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421-429.

**191.** T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1287-1289.

**192.** **a**) T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113-10130; **b**) M. S. Stephan, A. J. J. M. Teunissen, G. K. M. Verzijl, J. G. de Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 662-664.

**193.** Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset, *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 177-182.

**194.** Z. I. Niazimbetova, A. Menon, M. E. Galvin, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *529*, 43-50.

**195.** A. Bondon, M. Autret, G. Simonneaux, *Mag. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 78-82.

**196.** T. Shigeoka, Y. Kuwahara, K. Watanabe, K. Sato, M. Omote, A. Ando, I. Kumadaki, *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, *47*, 1326-1329.

**197.** **a**) N. B. McKeown, *The Porphyrin Handbook* (Editors: K. M. Kadish, K. M., Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2003**, Vol. 15, p. 61; **b**) G. J. Clarkson, N. B. McKeown, K. E. Treacher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1817-1823; **c**) M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300.

**198.** T. W. Greene, P. G. H. Wuts, *Protective groups in organic synthesis, 2<sup>nd</sup> Edition*, John Wiley and Sons, New York, **1991**, p. 175.

**199.** A. F. Littke, L. Schwarz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6343-6348.

**200.** B. Zeynizadeh, T. Behyar, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 307-315.

**201.** **a**) P. S. Clezy, A. J. Liepa, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2477-2488; **b**) P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, T. T. Hai, *Aust. J. Chem.* **1978**, *31*, 365-379; **c**) M. F. Isaac, S. B. Kahl, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 232-243.

**202.** S. L. Schreiber, K. Satake, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4186-4188.

**203.** K. R. Berger, E. R. Biehl, P. C. Reeves, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 477-479.

**204.** G. Majetich, R. Hicks, F. Okha, *New. J. Chem.* **1999**, 129-131.

**205.** **a**) G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 779-832; **b**) G. P. Moss, *Eur. J. Biochem.* **1988**, *178*, 277-328; **c**) IUPAC and IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN): *Nomenclature of tetrapyrroles (Recommendations 1986)*, <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/tetrapyrrole>.

**206.** D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals, 2<sup>nd</sup> Edition*, Pergamon, Oxford, **1980**, p. 409.

- 207.** W.C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- 208.** C. J. Medforth, *The Porphyrin Handbook* (Editors: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, New York, **2000**, Vol. 5, p. 1.
- 209.** P. L. Polaravapu, *Chirality* **2002**, *14*, 768-761.
- 210.** M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision B.04*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **2003**.