



Treball Final de Grau

On the supramolecular properties of sulphonated self-assembling porphyrins: Chirality and deracemization tests.

Estudi de les propietats supramoleculares de porfirines sulfonades autoensamblants: Quiralitat i proves de desracemització.

Anna Duran Corbera

Juny 2014

Aquesta obra esta subjecta a la llicència de:
Reconeixement–NoComercial–SenseObraDerivada



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

“Si no conozco una cosa, la investigaré”

Louis Pasteur

Després d'uns breus però intensos mesos realitzant aquest treball crec que és important ser agraït. Gràcies,

Al Dr. Joaquim Crusats, tutor d'aquest treball, que m'ha ajudat a introduir-me en el món de les porfirines, m'ha motivat al llarg de la durada del treball i m'ha ensenyat a tenir una visió diferent al laboratori, més adequada per a la investigació.

Al Dr. Zoubir El-Hachemi, que m'ha ajudat sempre que ho he necessitat. Treballar al seu costat ha sigut molt agradable, gràcies per compartir amb tots històries entretingudes.

Al Sergio i la Mariona, amb qui he compartit moltes hores al laboratori, s'han interessat i m'han ajudat en el meu treball.

A la meva família, que sempre m'aporten un suport incondicional.

Al Guillem, que sempre em dóna la seguretat que necessito i em fa feliç.

A la Marina, per les seves visites inesperades al laboratori i per treure'm sempre un somriure.

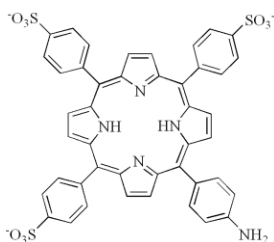
REPORT

CONTENTS

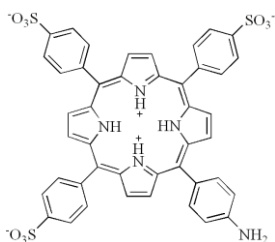
ESQUEMA DE FÓRMULES	3
1. SUMMARY	5
2. RESUM	7
3. INTRODUCTION	9
4. OBJECTIVES	15
5. PART EXPERIMENTAL	17
5.1. Materials i mètodes	17
5.1.1. Reactius i dissolvents	17
5.1.2. Instruments i mètodes	17
5.1.2.1. <i>Balances</i>	17
5.1.2.2. <i>pH-metre</i>	17
5.1.2.3. <i>Espectroscòpia UV-Vis</i>	17
5.1.2.4. <i>Dicroisme circular</i>	18
5.1.2.5. <i>Generació de corrents de CO₂ per experiments d'agregació</i>	18
5.1.2.6. <i>Agitador magnètic de cubetes</i>	18
5.2. Determinació espectrofotomètrica del pK _a	18
5.3. Estudis d'agregació	19
5.3.1. Estudis d'agregació a pH=1 i a pH=4	19
5.3.2. Estudis d'agregació amb corrents de CO ₂	20
5.3.3. Estudis de desagregació amb corrents de N ₂	20
5.4. Estudis de dicroisme circular (DC)	20
5.4.1. Estudis de DC en mostres acidificades amb HCl (10 ⁻¹ M)	20
5.4.2. Estudis de DC en mostres en agitació acidificades amb HCl	20
5.4.3. Estudis de DC en mostres acidificades amb corrents de CO ₂	21
5.4.4. Exploració de la possibilitat de dur a terme la desracemització dels agregats supramoleculares de la porfiringa 1 mitjançant cicles de fluxos de CO ₂ /N ₂	21

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ	23
6.1. Estudi espectrofotomètric del pK_a de la porfirina 1	23
6.1.1. Determinació del pK_a en DMSO	23
6.1.1.1. <i>Estudi àcid-base de la H_2TPPS_4</i>	23
6.1.1.2. <i>Estudi àcid-base de la H_2TPPS_3</i>	26
6.1.1.3. <i>Estudi àcid-base de la $H_2TPPS_3-NH_2$</i>	28
6.1.2. Determinació del pK_a en H_2O	32
6.2. Estudis d'agregació	36
6.2.1. Estudis d'agregació de la porfirina 1 en aigua acidificada a $pH=1$ ($HCl\ 10^{-1}\ M$)	36
6.2.2. Estudis d'agregació en solucions aquoses amb $HCl\ 10^{-4}\ M$	37
6.2.3. Estudis d'agregació a $pH=4$ en medi $AcO^-/AcOH$	39
6.2.4. Reversibilitat dels agregats amb canvis en els valors de pH	40
6.2.5. Estudis d'agregació i desagregació amb fluxos de gasos	42
6.3. Estudis de dicroisme circular	45
6.3.1. Solucions aquoses de la porfirina 1 acidificades amb $HCl\ (10^{-1}\ M)$ en repòs	46
6.3.2. Estudis de DC en mostres acidificades amb $HCl\ (10^{-4}\ M)$ en agitació	46
6.3.3. Estudis de DC en mostres acidificades amb corrents de CO_2	49
6.3.4. Estudis de desracemització amb fluxos CO_2/N_2	52
7. CONCLUSIONS	53
8. REFERENCES AND NOTES	55
9. ACRONYMS	57
APPENDICES	59
Appendix 1: Tables of values to determine pK_a	61
Appendix 2: Additional CD results	69

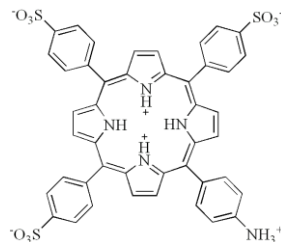
ESQUEMA DE FÓRMULES


1-a
H₂TPPS₃-NH₂

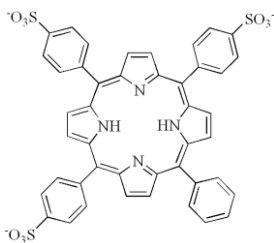
sal trisòdica de la 5-(*p*-aminofenil)-
10,15,20-tris(*p*-sulfonatofenil)porfirina


1-b
H₄TPPS₃-NH₂

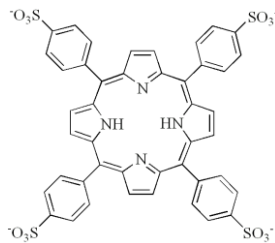
Porfirina protonada al centre


1-c
H₄TPPS₃-NH₃

Porfirina protonada al centre i
al grup amino perifèric


2
H₂TPPS₃

Sal trisòdica de la 5-fenil-10,15,20-
tris(*p*-sulfonatofenil)porfirina


3
H₂TPPS₄

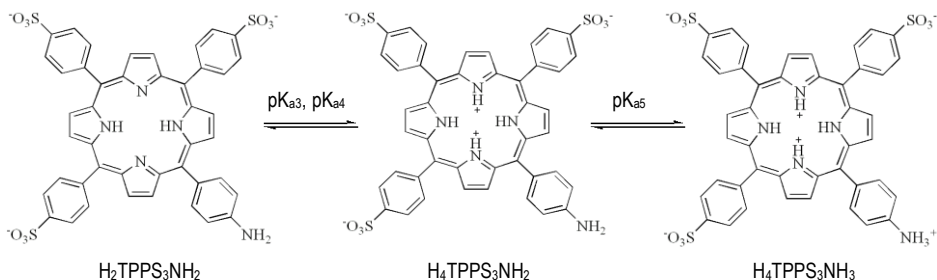
Sal tetrasòdica de la 5,10,15,20-
tetrakis(*p*-sulfonatofenil)porfirina

1. SUMMARY

Along this final grade project acid-base processes of porphyrin **1**, supramolecular aggregation on acidic media and spontaneous symmetry breaking processes have been studied by UV-Vis and CD.

An acid-base titration of porphyrin **1** has been done and the spectral shapes of the three monomeric species of the studied porphyrin (**1-a**, **1-b** and **1-c**) have been defined.

Usually, the monoprotonated form of the porphyrin is undistinguishable from the diprotonated species due to the similar pK_a values; Both in water and in DMSO it has been detected that the pK_{a3} and pK_{a4} values are much more differentiated than usual in structurally similar porphyrins (**2** and **3**). Even though, only the acidification process on DMSO has shown three different tendencies on the spectral changes. The pK_a values for the protonation equilibria of **1** have been determined:



Scheme. Acid-base equilibria of porphyrin **1**.

Results have shown that the porphyrin ring of compound **1** is more basic than the peripheral amino group. It has also been observed that the pK_{a3} and pK_{a4} values of **1** are much more differentiated than the values for the analogue porphyrins **2** and **3**, in which the phenyl group has not an electron donor substituent.

Studies on aggregation of **1** under different pH, concentration and ionic strength conditions have been done followed by UV-Vis spectrometry. Different homoassociated species have been

identified depending on the protonation state of the peripheral amino group and their characteristic UV-Vis absorption bands been described.

An experimental method which enables the control of the aggregation degree of a solution of porphyrin **1** through gas streams has been developed. It has been proved that bubbling CO₂, the porphyrin's solution is acidified causing aggregation. Bubbling N₂ displaces the CO₂ dissolved: the media is neutralized and as a consequence homoassociated species deaggregate. It has also been studied if applying partial aggregation/deaggregation cycles controlled by gas streams cause deracemization of the aggregates of porphyrin **1** by evaluation of the changes on the circular dichroism (CD) signal. The results obtained do not show for now evidence for deracemization but there are still different modifications on the experimental way of applying the gas cycles which should be tested.

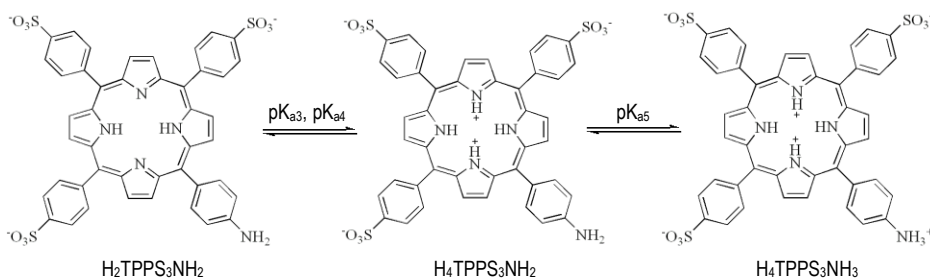
Keywords: porphyrin, deracemization, aggregation, deaggregation, gas streams, acid-base titration, UV-Vis spectroscopy, CD.

2. RESUM

Al llarg d'aquest treball de final de grau (TFG) s'han estudiat la química àcid-base de la porfirina **1**, els seus processos d'agregació supramolecular, que tenen lloc en medi àcid, i s'ha avaluat si la porfirina presenta trencament espontani de la simetria mitjançant tècniques de DC i UV-Vis.

S'ha realitzat la valoració àcid-base de la porfirina **1** (tant en aigua com en DMSO) que ha permès identificar els espectres de les tres formes monomèriques de la porfirina (**1-a**, **1-b** i **1-c**).

Habitualment l'espècie monoprotonada de les porfirines és indistingible de la forma diprotonada degut al fet que els dos valors de pK_a són molt propers; tant en aigua com en DMSO s'ha pogut observar que els valors de pK_{a3} i pK_{a4} , tot i ser propers estan més diferenciats del que és habitual en porfirines estructuralment semblants com **2** i **3**. Amb tot només en DMSO s'han observat tres tendències diferenciades en els canvis espectrals produïts en acidificar. També s'han determinat els valors de pK_a dels diferents equilibris de protonació de la porfirina **1**:



Esquema. Equilibris àcid-base de la porfirina **1**.

Els resultats obtinguts indiquen que l'anell de la porfirina **1** és més bàsic que el grup amino perifèric. A més, s'ha observat que els valors de pK_{a3} i pK_{a4} , tot i ser molt similars entre ells, estan més separats que els corresponents valors de les porfirines anàlogues **2** i **3**, en les quals el grup fenil no presenta un substituent donador d'electrons.

També s'han realitzat estudis per espectrometria UV-Vis sobre l'agregació de **1** en diferents condicions de pH, concentració i força iònica. S'han observat diferents tipus d'agregats en funció de l'estat de protonació del grup amino extern i s'han identificat les bandes d'absorció característiques dels diferents tipus d'agregat.

S'ha posat a punt un mètode per controlar el grau d'agregació d'una solució de porfirina **1** mitjançant corrents de gasos. S'ha comprovat que el bombolleig de CO₂ permet acidificar la solució aquosa de porfirina **1** promovent-ne l'agregació, mentre que el bombolleig de N₂ desplaça el CO₂ en solució causant la neutralització del medi i la conseqüent desagregació parcial de les espècies homoassociades. També s'ha avaluat si l'aplicació de cicles d'agregació i desagregació parcial controlats per fluxos de gasos permet desracemitzar els agregats de porfirina en solució, comprovant si la intensitat del senyal de dicroisme circular (DC) augmenta després de l'aplicació dels cicles. Els resultats obtinguts han estat fins ara negatius tot i que s'han d'avaluar els resultats d'experiments en els quals l'aplicació dels cicles de gasos s'hagi efectuat seguint modificacions del procediment experimental desenvolupat.

Paraules clau: porfirina, desracemització, agregació, desagregació, fluxos de gas, valoració àcid-base, espectroscòpia UV-Vis, DC.

3. INTRODUCTION

Porphyrins^[1] are a group of organic compounds with a heterocyclic macrocycle (Figure 1-a). The macrocycle can have several substituents in two different positions: *meso* and β -pyrrolic positions (Figure 1-b and 1-c). Sulphonation renders the macrocycle soluble in water.

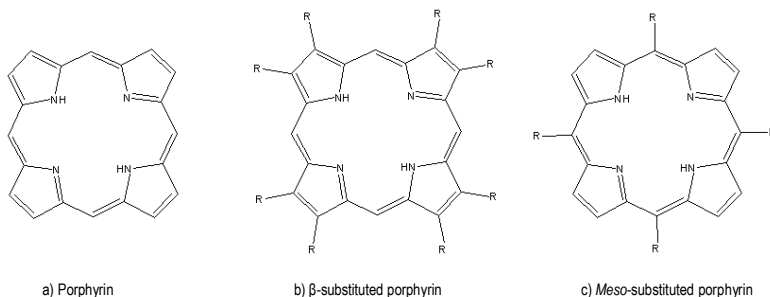


Figure 1

The porphyrin ring shows different protonated forms depending on the solution pH. These acid-base equilibria (Figure 2) are responsible for changes on the porphyrin's properties.

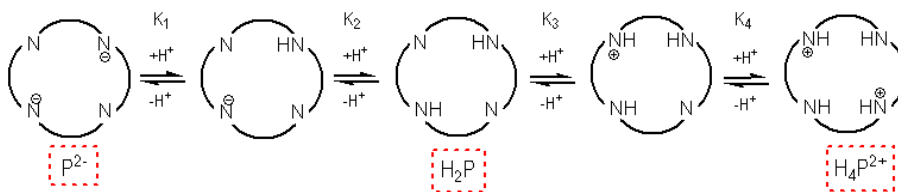


Figure 2. Acid-base equilibria in the porphyrin ring.

In neutral media the most abundant species is the so-called free-base (H_2P). When the porphyrin is dissolved in basic enough media both pyrrolic NH can be deprotonated and in acidic media the two pyrrolic nitrogen atoms are protonated.

Generally pK_3 and pK_4 have similar values^[2-5]. Therefore, the monoprotection and diprotection steps are indistinguishable in most cases. Even though, recent studies of a

porphyrin with structural resemblance to compound **1** have shown evidence of the monoprotonated species differentiation^[6].

The macrocycle is relatively flat. It has been seen that deprotonation of the ring does not cause significant structural modifications while the protonation leads to a new tridimensional structure (Figure 3). These conformational changes cause modifications on the UV-Vis spectra: there is a bathochromic shift of the Soret band (B-band) and it is also observed a change on the number and position of the Q-bands as a consequence of the symmetry increase.

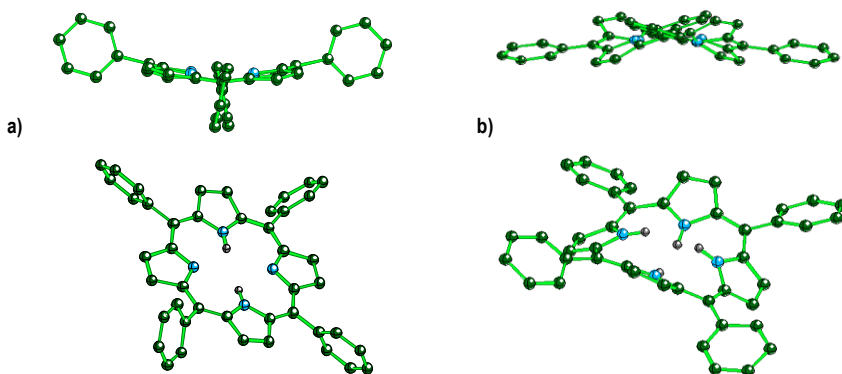


Figure 3. Tridimensional structures of (a) H_2TPP and (b) H_4TPP^{2+} .

In *meso*-substituted porphyrins with *p*-sulphonate groups, there is a range of pH in which the porphyrin ring is completely protonated while the sulphonate groups are still deprotonated. Working between these pH values the formation of porphyrin aggregates has been detected^[7-9]. This process is known as homoassociation when all the porphyrin units in the aggregate are equal. In the aggregation process hydrophobic, ionic and hydrogen bonding interactions are the main forces. It has been seen that porphyrins in organic solvents do not form aggregates due to hydrophobic effects.

Homoassociated species are in equilibrium with the monomer. It has been studied that there are two different types of aggregates: J-aggregate (edge-to-edge) and H-aggregate (face-to-face)^[10]. The structure and growth tendency of each kind of homoassociate are shown in figure 5. The aggregation process can be followed by UV-Vis spectroscopy because bands at 420 and 489 nm appear corresponding to the H- and J-aggregate presence respectively.

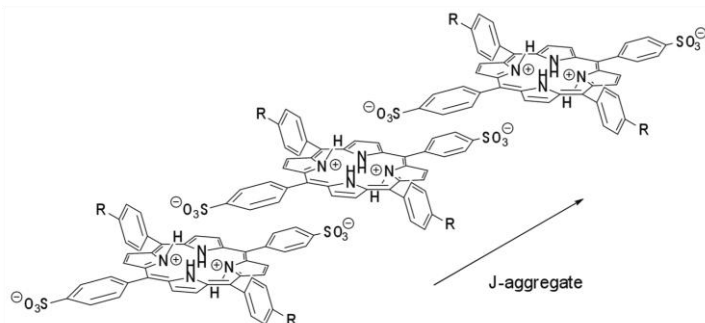


Figure 4. J-aggregate's structure and growth.

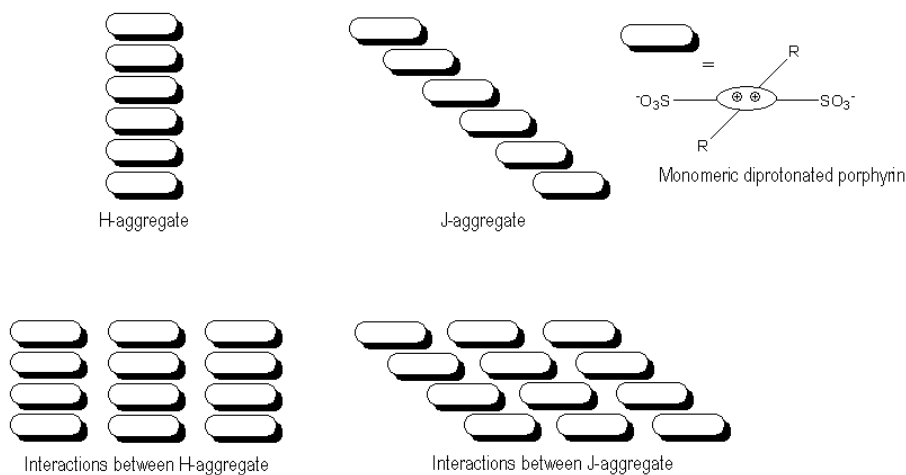


Figure 5. Monodimensional and bidimensional aggregates' growth.

The research group has synthesized many porphyrins which differ in the R group (Figure 6). Differences between the different functional groups lead to differences in the aggregate structures. It has also been seen that the homoassociated species show growth in the third dimension (colloidal aggregates).

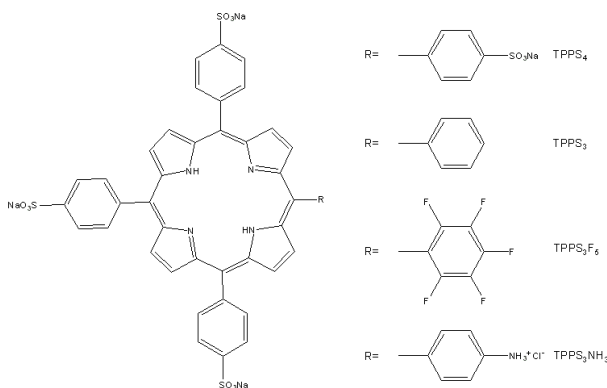


Figure 6. Porphyrins synthesized in the research group

If the R group is not ionic (phenyl or pentafluorophenyl), there are hydrophobic interactions between the "bidimensional walls". The aggregates obtained show a folded ribbon structure (Figure 7-b). When the R group is a sulphonate, interactions between "bidimensional walls" are ionic. In this last case, tubes and long bars (Figure 7-a) are observed by AFM^[11]. Studies about the formation of these structures are very extended because in many cases spontaneous mirror symmetry breaking is observed as it can be detected by circular dichroism (CD) spectroscopy^[11-13].

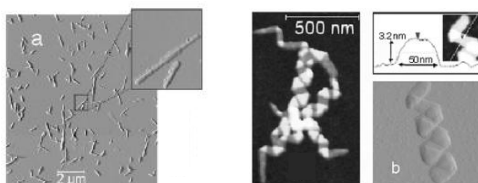


Figure 7. a) TPPS₄ AFM image; b) TPPS₃ AFM images and section analysis.

If the porphyrin has an R amino group, the acid-base processes are more complex due to the presence of a new protonable group. When the amino group is in the R-NH₂ form, the aggregation tendency and characteristics observed should be similar to the results described for phenyl- and pentafluorophenyl- R substituted porphyrins. If the amino group is protonated, R-NH₃⁺, ionic interactions between opposite charges of the bidimensional aggregates structures would appear. So in compound **1** an increased aggregation degree is expected.

Research has shown^[11,12] that TPPS₃ not only undergoes spontaneous symmetry breaking but also that the chirality sign of the resulting supramolecular structures can be controlled by the stirring sense of the solution. The selection of the chirality sign due to the stirring sense has been only detected for compound **2** and it has been related to the folding of the aggregates^[11].

Porphyrin **1** is the compound which properties will be studied along this TFG. This porphyrin (**1**) was synthesized in a master degree project where a way to obtain H₂TPPS₃NH₂ was developed. Preliminary studies on the aggregation of this porphyrin were done^[14]. The information obtained on the formation of these homoassociates will be further explored here.

The typical porphyrin UV-Vis spectrum is characterized by a strong absorption around 400 nm (Soret band) and a series of bands (Q bands) through the visible range. Porphyrin **1** is a hyperporphyrin, which has been defined as a porphyrin that exhibits extra bands in the UV-Vis, either due to specific interactions with metal orbital or due to charge transfer interactions with substituents^[6,15]. Hyperporphyrin effects may include a broadened and/or split Soret band with red-shifted absorption. In porphyrin **1** the amino substituent, a highly electron-donating, is the responsible of the hyperporphyrin characteristics. The supramolecular aggregation of a porphyrin showing hyperporphyrin effects has not been described yet.

The detection of spontaneous mirror symmetry breaking on the aggregation process of porphyrins is related to the existence of complex dynamic processes. Recently, research^[16] has related experimental results on deracemization in other systems with recycling processes in which crystals are transformed to their corresponding monomeric molecules. As a result, porphyrins are good substrates in which similar deracemization experiments should be tested. Even though, developing conditions in which partially aggregation/deaggregation cycles are reproducible is not immediate. Concretely, a system promoting aggregation/deaggregation cycles by changes on the acidity of the solution caused by gas streams (CO₂/N₂) will be developed.

4. OBJECTIVES

The main objective of this research project is the evaluation of the possibility of developing a method of deracemization of the supramolecular homoassociates of porphyrin **1** by cycles of gas stream. In order to achieve this final goal there are other implicit subobjectives.

1) To characterize the acid-base behaviour of porphyrin **1** by UV-Vis spectroscopy so that the UV-Vis spectra of each monomeric species of **1** is unambiguously established.

2) To determine the pK_a values of porphyrin **1** ($H_2TPPS_3NH_2$) in comparison to their counterparts which lack the peripheral amino group.

3) To study the aggregation processes of porphyrin **1** at different experimental conditions (pH, concentrations and ionic strength).

4) To set up a reproducible method of aggregation/deaggregation of porphyrin **1** driven by pH changes caused by gas streams.

5) To ascertain by circular dichroism (CD) spectroscopy whether or not exists spontaneous mirror symmetry breaking during the self-assembly processes of porphyrin **1**.

5. PART EXPERIMENTAL

5.1. MATERIALS I MÈTODES

5.1.1. Reactius i dissolvents

Les porfirines **1**, **2** i **3** que s'han utilitzat per a la realització dels diferents experiments havien estat preparades i caracteritzades prèviament per altres col·laboradors de l'equip d'investigació.

Els reactius utilitzats, tant líquids com sòlids, s'han utilitzat amb la puresa subministrada per la casa comercial. S'ha utilitzat NaCl Suprapur® de la casa Merck, Na₂CO₃ de Jescuder, AcOH de la marca Scharlau, AcONa de Probus, DMSO de la marca Prolabo, H₂SO₄ de la casa Merck, àcid metansulfònic (MSA) de Sigma-Aldrich.

Si no s'especifica el contrari, l'aigua utilitzada ha estat "ultrapura". Aquesta aigua va ser obtinguda amb un Millipore® Q-Gard 1 amb monitorització del nivell de Carboni Orgànic Total (TOC) i equipat amb unitat de filtratge Millipak-40 Filter Unit 0.22 µm NPT (Millipore).

5.1.2. Instruments i mètodes

5.1.2.1. Balances

Mettler Toledo PB 3001-S e=0.1g. Mettler Toledo PB 303-S Delta Range® e=10mg. Mettler Toledo AB204-S e=1mg. Mettler toledo AG245 e=0.01mg.

5.1.2.2. pH-metre

Les mesures de pH s'han realitzat amb un pH-metre CRISON Micro pH 2000. L'elèctrode emprat és un elèctrode de vidre Crisol n°52-40, a temperatura ambient. Abans de cada mesura es calibra l'instrument amb dues solucions tampó a temperatura ambient de pH=7 i pH=4 (Metrohm).

5.1.2.3. Espectroscòpia UV-Vis

Els espectres UV-Vis s'han enregistrat amb un espectrofotòmetre Vary-Varian 5E de doble feix, controlat pel programa Scan Varian. Les cubetes utilitzades són de quars Suprasil (Hellma)

tipus QS amb tap i passos de llum variables d'1cm i 0,1cm. Tots els espectres s'han enregistrat a temperatura ambient.

5.1.2.4. Dicroisme circular

Els espectres de dicroisme circular s'han enregistrat en un espectrofotòmetre JASCO J-810 equipat amb una làmpada de Xe de 150 W (*air cooled*). L'espectrofotòmetre és controlat pel programa Windows Spectra Analysis V.1.53.04 i disposa d'un mòdul que permet l'agitació durant l'adquisició dels espectres. Les cubetes utilitzades són de quars Suprasil (Hellma) tipus QS, amb tap i d'1cm i 0,1cm de camí òptic. Tots els espectres s'han enregistrat a temperatura ambient.

5.1.2.5. Generació de corrents de CO₂ per experiments d'agregació

En un matràs de tres boques s'hi introdueix Na₂CO₃ sòlid, s'hi acobla un embut d'addició de pressió compensada tapat que conté H₂SO₄ al 50%. La boca central es tapa amb un tap i a l'altra s'hi posa una oliva connectada, mitjançant un tub de goma, a un flascó rentador de gasos que conté aigua desionitzada. A la sortida del flascó rentador s'hi acobla un tub de goma amb una pipeta per a bombollear el CO₂ generat a les solucions. El CO₂ es genera afegint gota a gota l'àcid sobre la sal sòlida del matràs.

5.1.2.6. Agitador magnètic de cubetes

L'agitador magnètic és de Rank Brothers, concretament s'utilitza el Model 300 Electronic Stirrer que permet agitar les solucions en sentit horari i antihorari. Els nuclis magnètics emprats són cilíndrics i recoberts de PFTE.

5.2. DETERMINACIÓ ESPECTROFOTOMÈTRICA DEL PK_A

Per a cadascuna de les tres porfirines (**1**, **2** i **3**) estudiades es prepara una solució mare (en aigua o en DMSO) a partir de pesades d'entre 0,50 i 7,00 mg en un matràs aforat de 2 mL ($\epsilon(1) = 320000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\epsilon(2) = 230000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ i $\epsilon(3) = 480000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). A partir d'alíquotes d'aquesta solució mare s'obtenen per dilució en el corresponent solvent les solucions de concentració adequada per dur a terme la valoració espectrofotomètrica ($\approx 10^{-5}\text{M}$). Es preparen també diverses solucions d'àcid (MSA en DMSO de concentracions entre 1,125 M i 0,0675 M; H₂SO₄ en aigua concentracions entre 1,024 M i $3,072\cdot 10^{-4} \text{ M}$) . Tot seguit es realitza la valoració espectrofotomètrica de cadascuna de les porfirines afegint consecutivament volums

variables d'àcid. Per a cada substància es realitza la valoració per duplicat: se'n fa una de prèvia per a conèixer les variacions espectrals que tenen lloc en el procés d'acidificació, així com per a determinar orientativament el marge de concentracions en el qual tenen lloc els canvis significatius, i una de final, més precisa, per disposar d'un seguiment quantitatiu acurat de la valoració.

Un cop es tenen les dades d'absorbància per cada dissolució a un pH determinat es pot calcular la relació entre $[H_4P^{2+}]/[H_2P]$ a cada pH seguint la següent equació:

$$\frac{[H_4P^{2+}]}{[H_2P]} = \frac{Abs_{H_2P} - Abs}{Abs - Abs_{H_4P^{2+}}}$$

Els valors de pK_a s'han determinat per representació gràfica del pH enfront del logaritme decimal de la relació d'ionització de la substància $[H_4P^{2+}]/[H_2P]$ seguint l'equació:

$$pH = pK_a + \log \frac{[H_4P^{2+}]}{[H_2P]}$$

5.3. ESTUDIS D'AGREGACIÓ

5.3.1. Estudis d'agregació a pH=1 i a pH=4

Els estudis d'agregació en medi àcid aquós de la porfirina sulfonada **1** s'han dut a terme enregistrant els seus corresponents espectres d'absorció UV-Vis en diferents condicions de concentració, acidesa i força iònica. En tots els casos s'ha partit d'una solució mare de la corresponent porfirina en aigua ($\approx 10^{-3}M$) i s'han anat enregistrant els espectres d'absorció de les diferents solucions obtingudes per dilució en medi àcid, a concentracions creixents de porfirina (14-280 μL de solució mare $4 \cdot 10^{-3} M$ en 10 mL totals). Llevat que s'indiqui el contrari (vegeu l'apartat de resultats i discussió) tots els espectres s'han enregistrat immediatament després de la seva preparació. Ha calgut utilitzar cubetes de pas de llum decreixent a mesura que la concentració de porfirina augmentava (des de 1 cm fins a 0,1 cm). Les solucions àcides que s'han utilitzat han estat les següents: àcid clorhídric $10^{-1} M$ o $10^{-4} M$, solució tampó AcO-/AcOH 0,1 M de pH=4 (preparada a partir de la mescla de una solució AcOH 0,1 M i AcONa 0,1 M i ajustant el pH a 4 amb el pH-metre). Per tal d'obtenir resultats reproduïbles és essencial controlar acuradament tots els paràmetres experimentals que es fan servir per preparar les solucions, en especial, l'ordre d'addició dels reactius: llevat que s'indiqui el contrari,

l'alíquota de la solució mare s'ha afegit damunt la solució d'àcid. Totes les solucions s'han mantingut en repòs, sense agitació. Els espectres s'enregistren després de la preparació de les solucions llevat que s'indiqui el contrari.

5.3.2. Estudis d'agregació amb corrents de CO₂

Es prepara, per dilució a partir d'una solució mare com les descrites en l'apartat anterior, una solució aquosa de porfirina. S'enregistra l'espectre d'absorció UV-Vis abans i després de bombollear-hi CO₂. Sobre aquesta mateixa solució es fa passar un corrent de N₂ de manera que es desplaça el CO₂ present a la mostra. Posteriorment s'afegeix la quantitat adequada de NaCl directament al falcon, per a tenir una concentració de la sal de 0,1M. S'enregistren els espectres abans i després de bombollear CO₂. La solució es manté en repòs durant tot l'experiment.

5.3.3. Estudis de desagregació amb corrents de N₂

A partir d'una solució de porfirina acidificada amb CO₂ i agregada augmentant la força iònica de la mateixa manera que en les solucions descrites anteriorment s'enregistra el seu espectre d'absorció UV-Vis. Es bombollegen corrents de N₂ en temps variables i després de cada bombolleg s'enregistra de nou l'espectre d'absorció. La solució es manté en repòs, sense agitació.

5.4. ESTUDIS DE DICROISME CIRCULAR (DC)

5.4.1. Estudis de DC en mostres acidificades amb HCl (10⁻¹ M)

Es preparen, en tubs falcon, tres rèpliques de solució de porfirina **1** (3·10⁻⁵ M) en que la porfirina s'afegeix sobre una dissolució HCl 10⁻¹ M. Passades 24 h s'enregistren els espectres UV-Vis i de DC.

5.4.2. Estudis de DC en mostres en agitació acidificades amb HCl

En dues cubetes de quars d'espectroscòpia UV-Vis es preparen dues rèpliques de 2,5 mL de solució de porfirina **1** (1·10⁻⁵ M) afegint la part alíquota de la solució mare concentrada de porfirina sobre una solució aquosa d'HCl de concentració 10⁻⁴ M. Es deixen en agitació en sentit ACW. Paral·lelament es preparen dues rèpliques en les quals s'afegeixen parts alíquotes de la

mateixa solució mare de porfirina sobre H_2O ($1 \cdot 10^{-5}$ M); la solució resultant es sotmet a agitació i mantenint l'agitació s'afegeixen 25 μL d'una solució de HCl 10^{-2} M sobre els 2,5 mL de solució per a portar la concentració d'aquesta espècie a 10^{-4} M.

Tota la sèrie d'experiments es repeteix canviant el sentit d'agitació a CW.

5.4.3. Estudis de DC en mostres acidificades amb corrents de CO_2

En tubs falcon es preparen sèries de mostres de 10 mL de solució porfirina **1** ($1 \cdot 10^{-5}$ M) seguint el procediment descrit a l'apartat 5.2 a les quals s'hi afegeixen posteriorment 58 mg de NaCl per a tenir una concentració final de sal 0,1 M. A continuació s'hi bombolleja un corrent suau de CO_2 . Les diverses sèries d'experiments difereixen en la velocitat de bombolleig del gas així com en l'estat d'agitació de les mostres (veure la part de resultats i discussió).

5.4.4. Exploració de la possibilitat de dur a terme la desracemització dels agregats supramoleculars de la porfirina **1 mitjançant cicles de fluxos de CO_2/N_2**

En tubs falcon es preparen deu rèpliques de solució aquosa de porfirina **1** ($1 \cdot 10^{-5}$ M) preparades per dilució seguint el procediment exposat a l'apartat 5.2. A continuació s'afegeix la quantitat adequada de NaCl per tal que la concentració d'aquesta sal sigui 0,1 M. A cadascuna de les mostres s'hi bombolleja breument un corrent de CO_2 , fent que tant el flux com la manera de bombollejar siguin el més reproduïbles possibles, en unes condicions que s'ha establert prèviament que provoquen l'agregació de la mostra (veure l'apartat 5.3.2). Immediatament després s'hi bombolleja N_2 (temps de bombolleig 2 min.) temps suficient per a provocar la desagregació parcial de la porfirina **1**. Aquests cicles es van repetint de la manera més reproduïble possible a cadascuna de les mostres estudiades. El nombre de cicles d'agregació/desagregació parcial que es realitza a cada mostra és variable. Passades 24 hores de la preparació de les mostres s'enregistren els espectres d'absorció i de dicroisme circular de cadascuna de les solucions finals.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.1. ESTUDI ESPECTROFOTOMÈTRIC DEL pK_a DE LA PORFIRINA **1**

Per poder dur a terme els estudis d'agregació és necessari conèixer detalladament el comportament àcid-base de la porfirina **1**. Concretament, cal caracteritzar els espectres d'absorció de les formes monomèriques en els diferents estats de protonació així com els valors de pK_a de cada equilibri ja que tal com s'ha comentat anteriorment, la porfirina $H_2TPPS_3-NH_2$ presenta unes característiques àcid-base més complexes que les porfirines **2** i **3**.

6.1.1. Determinació del pK_a en DMSO

L'alta tendència de la porfirina **1** a agregar en aigua, que es va detectar des d'un bon començament, i també la complicació dels espectres a conseqüència d'efectes hiperporfirínics causats pel grup amino aconsellen començar treballant en DMSO, un solvent el en qual l'agregació supramolecular de la porfirina **1** no es produeix; un cop es coneixen les tendències i canvis produïts en acidificar, la interpretació dels corresponents resultats en aigua serà més senzilla.

Prèviament a la realització de l'estudi àcid-base de la porfirina $H_2TPPS_3-NH_2$, es realitzen la valoració i determinació dels valors de pK_a aparent de les porfirines **2** i **3** en DMSO. Les porfirines H_2TPPS_3 i H_2TPPS_4 presenten una química àcid-base ben establerta, sense efectes hiperporfirínics afegits. És per això que s'inicien els estudis amb aquestes porfirines. Així, es posarà a punt el mètode de treball utilitzant reactius més assequibles que la porfirina **1**, que és sintèticament més valuosa; a més, es disposarà d'informació de les porfirines **2** i **3** que permetrà establir comparacions entre les tres porfirines.

6.1.1.1. Estudi àcid-base de la H_2TPPS_4

A la figura 8 es mostren els espectres corresponents a la valoració espectrofotomètrica de la porfirina **3**. S'observa que a mesura que disminueix el pH del medi, les bandes corresponents

a la porfiringa en forma base lliure disminueixen en intensitat mentre que les bandes característiques del monòmer diprotonat van augmentant.

S'observa que quan es protonen els àtoms de nitrogen pirrolenínics hi ha un desplaçament batocròmic de la banda de Soret. També es veuen canvis en el nombre i posició de les bandes Q; els canvis en la simetria de la porfiringa fan que l'espectre presenti quatre bandes Q en forma neutra i només dues bandes Q en la forma diprotonada.

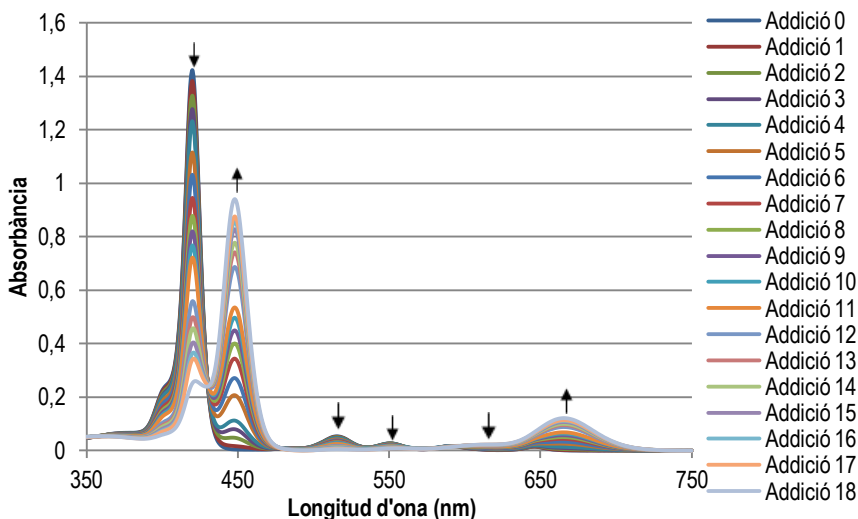


Figura 8. Valoració espectrofotomètrica d'una solució $2 \cdot 10^{-6}$ M de la porfiringa **3** en DMSO utilitzant MSA.

Les fletxes indiquen els canvis progressius observats a mesura que augmenta la concentració d'àcid.

Els resultats obtinguts a partir de la valoració indiquen que la monoprotonació i diprotonació tenen lloc de forma gairebé simultània, de manera que no es poden diferenciar les dues etapes (a la figura 8 només s'observa un canvi de tendència). Això està relacionat amb el fet que en addicionar un protó a l'anell es perd la planaritat d'aquest, afavorint-ne la segona protonació.

Seguint la metodologia descrita a la part experimental i a partir de les dades que figuren a les taules 2 i 3 (Annex 1) obtingudes a partir de la figura 8, es representa el $\log[H_4P^{2+}/H_2P]$ en funció del valor de $-\log [MSA]$. De la recta resultant obtinguda per regressió lineal se n'obté el valor de pK_a quan $\log[H_4P^{2+}/H_2P]=0$ (Figures 9 i 10).

Aquests càlculs es poden fer a dues longituds d'ona diferents, a 420 i 449 nm, longituds d'ona corresponents als màxims d'absorció de les bandes de Soret de la base lliure i de l'espècie diprotonada respectivament. Les figures 9 i 10 corresponen a les rectes obtingudes a les dues λ , que permeten calcular per duplicat el valor de pK_a aparent promig.

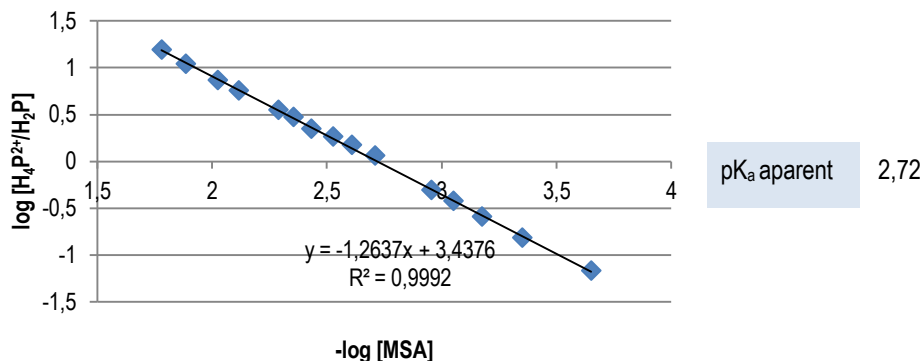


Figura 9. Representació del $\log [H_4P^{2+}/H_2P]$ en funció de $-\log [MSA]$ a partir dels valors obtinguts a la longitud d'ona de la banda de Soret de la base lliure (420 nm) per a obtenir el valor de pK_a aparent de la porfirina **3**, H_2TPPS_4 .

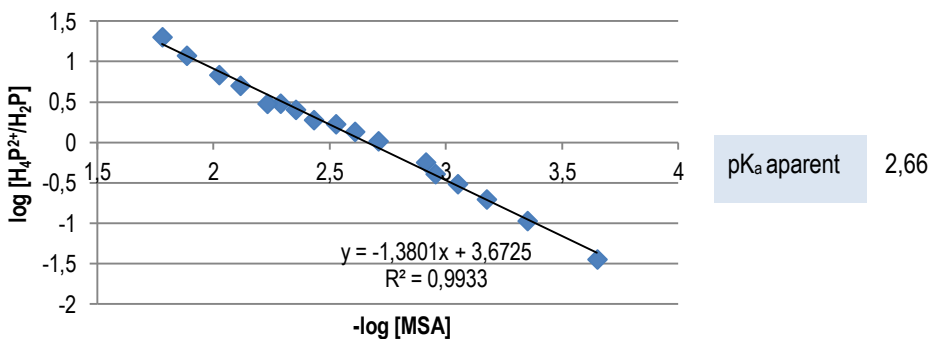


Figura 10. Representació del $\log [H_4P^{2+}/H_2P]$ en funció de $-\log [MSA]$ a partir dels valors obtinguts a la longitud d'ona de la banda de Soret de l'espècie diprotonada (449 nm) per a obtenir el valor de pK_a aparent de la porfirina **3**, H_2TPPS_4 .

A partir del valor promig obtingut treballant a les dues longituds d'ona corresponents al màxim d'absorció de cada espècie, el valor de pK_a obtingut de la porfirina **3** és de $2,70 \pm 0,05$.

6.1.1.2. Estudi àcid-base de la H_2TPPS_3

La valoració de la porfirina **2** així com el posterior anàlisi de les dades es realitza de la mateixa manera que en la porfirina **3**.

La figura 11 correspon als espectres obtinguts en la valoració. De la mateixa manera que en la porfirina H_2TPPS_4 , a mesura que s'incrementa l'acidesa de la solució augmenta la proporció de monòmer en forma protonada, de manera que les bandes associades a aquesta espècie augmenten d'intensitat en detriment de les bandes d'absorció de la base lliure.

Els canvis en l'espectre ocasionats per variacions en el pH són molt semblants als descrits anteriorment; la forma monomèrica diprotonada presenta una $\lambda_{\text{màx}}$ desplaçada al vermell i passa de tenir quatre a dos bandes Q en posicions diferents.

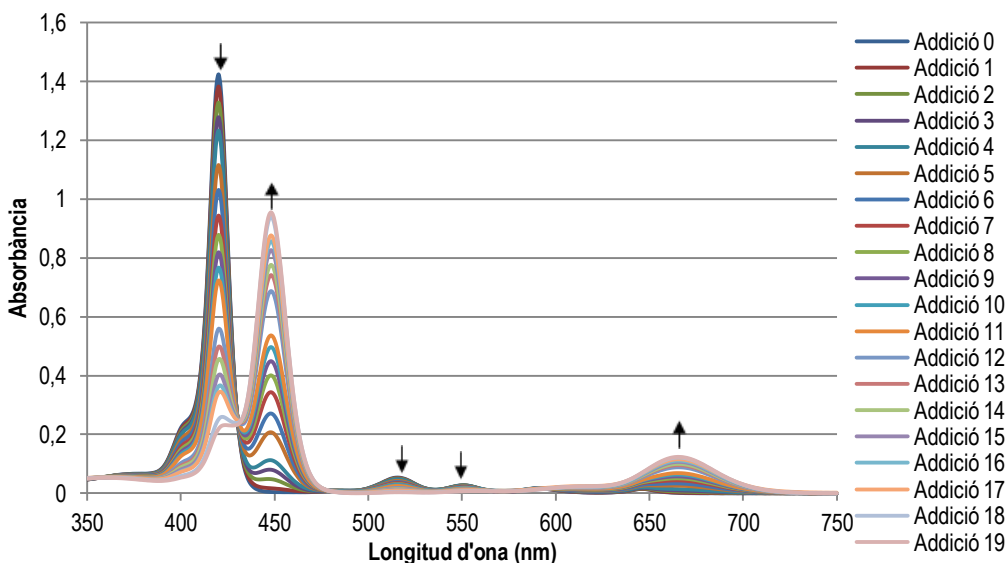


Figura 11. Valoració espectrofotomètrica d'una solució $4,35 \cdot 10^{-6}$ M de la porfirina **2** en DMSO utilitzant MSA. Les fletxes indiquen els canvis progressius observats a mesura que augmenta la concentració d'àcid.

El tractament de les dades obtingudes es realitza de la mateixa manera que s'ha exposat a l'apartat anterior. A la taules 4 i 5 (Annex 1) es recullen tant les dades obtingudes experimentalment com els valor obtinguts a partir dels càlculs adequats.

A partir de la representació del $\log [H_4P^{2+}/H_2P]$ en funció del $-\log[MSA]$ es pot estimar el valor de pK_a aparent de la porfirina estudiada.

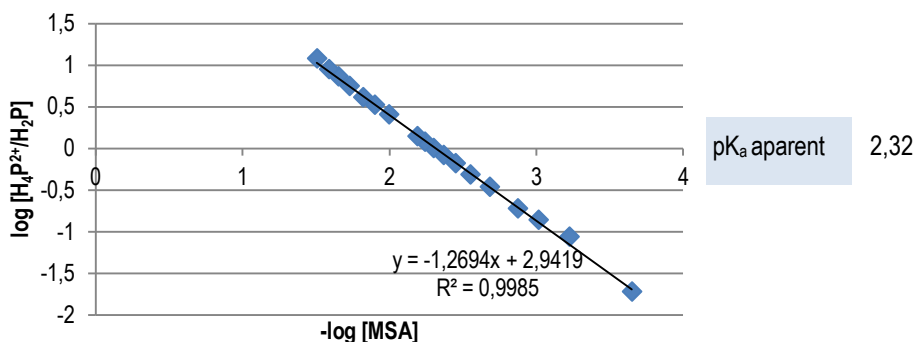


Figura 12. Representació del $\log [H_4P^{2+}/H_2P]$ en funció de $-\log [MSA]$ a partir dels valors obtinguts a la longitud d'ona de la banda de Soret de la base lliure (420 nm). Així s'obté el valor de pK_a aparent de la porfirina 2, TPPS₃.

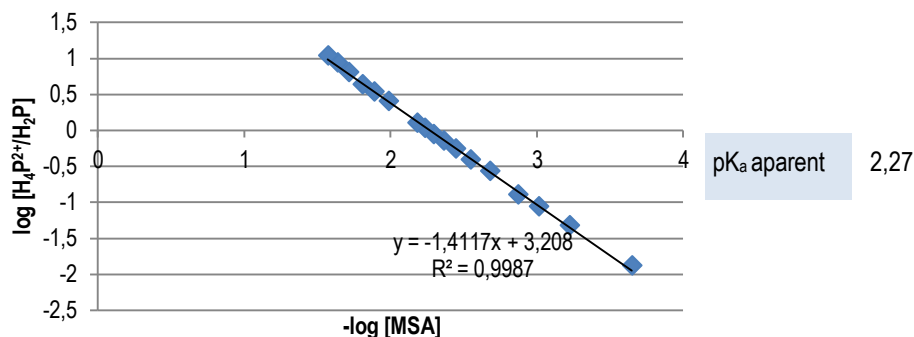


Figura 13. Representació del $\log [H_4P^{2+}/H_2P]$ en funció de $-\log [MSA]$ a partir dels valors obtinguts a la longitud d'ona de la banda de Soret de l'espècie diprotonada (448 nm). Així s'obté el valor de pK_a aparent de la porfirina 2, TPPS₃.

El valor de pK_a aparent promig és $2,30 \pm 0,05$. Aquest valor, igual que en la porfirina 3, és el valor promig dels pK_a de les dues protonacions dels àtoms de nitrogen pirrolenínics, que tenen lloc de forma gairebé simultània. S'observa que el valor obtingut per aquesta porfirina és inferior al valor obtingut per a la H_2TPPS_4 ($2,70 \pm 0,05$), és a dir, que en DMSO l'acidesa dels

àtoms de nitrogen pirrolenínics de les porfirines **2** i **3** és més diferenciada que en aigua, on presenten valors de pK_a més similars.

6.1.1.1. Estudi àcid-base de la $H_2TPPS_3-NH_2$

Un cop s'ha treballat amb les porfirines **2** i **3** es porten a terme els estudis del comportament àcid-base de la porfiringa **1**. A la figura 14 es mostren els espectres d'absorció enregistrats en realitzar la valoració. A primer cop d'ull ja és apreciable la major complexitat en els canvis espectrals.

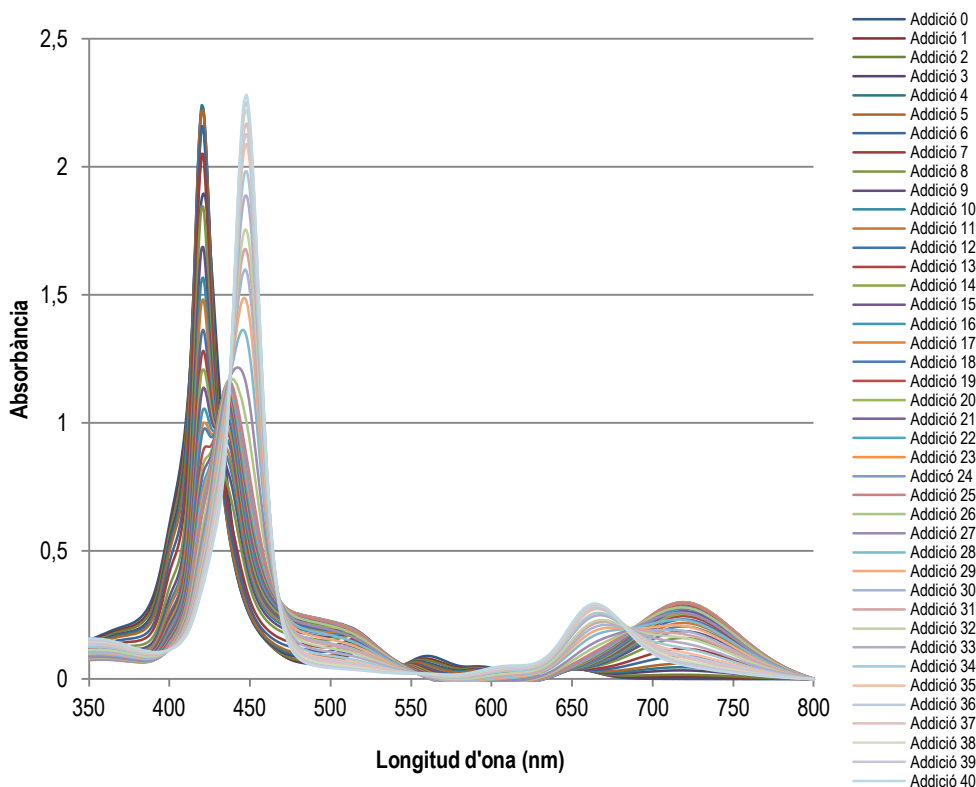


Figura 14. Valoració espectrofotomètrica d'una solució $4,68 \cdot 10^{-6}$ M de la porfiringa **1** en DMSO utilitzant MSA. Les fletxes indiquen els canvis progressius observats a mesura que augmenta la concentració d'àcid.

S'han observat tres tendències ben diferenciades a mesura que augmentava l'acidesa del medi; per tal d'anitzar-les detalladament, aquestes s'han desglossat de la valoració global i s'il·lustren a la figura 15.

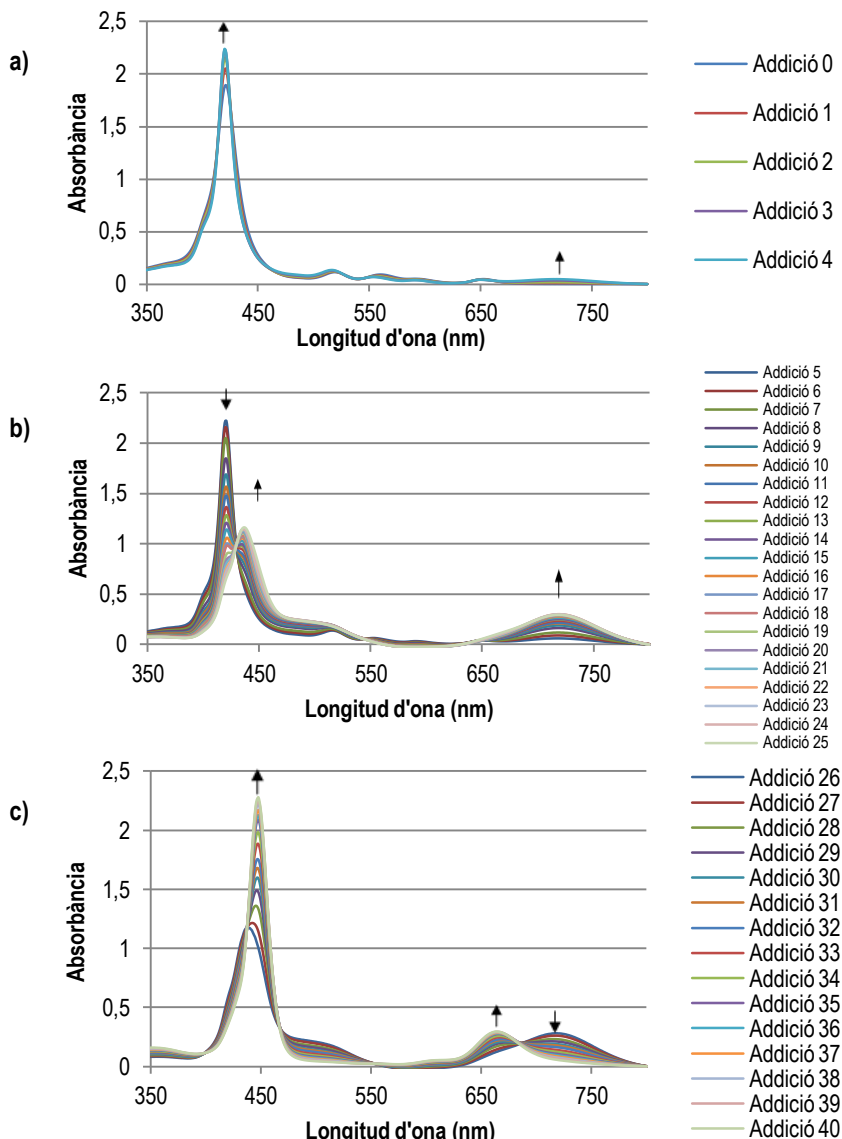


Figura 15. Tendències corresponents a les tres etapes de protonació desglossades de la figura anterior.

En les primeres addicions d'àcid, figura 15-a, s'observa un augment en la intensitat de la banda de Soret (420 nm). Aquest canvi és inesperat ja que en les valoracions realitzades prèviament amb altres porfirines no s'ha observat.

A continuació, figura 15-b, s'inicia un desplaçament batocròmic de $\lambda_{\text{màx}}$ i hi ha modificacions en la posició i el nombre de les bandes Q; es passa de quatre a dues bandes Q com a conseqüència de l'augment de simetria a l'anell de porfirina. És destacable la banda que apareix a 719 nm aproximadament.

A la figura 15-c s'observa que la banda de major longitud d'ona es segueix desplaçant al vermell, de 435 nm fins a 449 nm; la banda de 719 nm disminueix d'intensitat mentre que apareix una nova banda a 664 nm.

Es realitza el tractament de dades de la mateixa manera que s'ha exposat anteriorment. Les taules amb valors de mesures i càlculs s'adjunten a l'annex 1. Amb tot, en representar gràficament els valors del $\log [(H_4P^{2+}+H_3P^+)/H_2P]$ en funció del $-\log[MSA]$ s'obté una corba sigmoïdal que no permet establir els valors de pK_a dels àtoms de nitrogen pirrolenínics de manera inequívoca; això es pot atribuir al fet que tot i que la monoprotoneació i la diprotoneació tenen lloc a valors de pH molt similars els seus corresponents pK_a presenten valors més separats que en el cas de les porfirines **1** i **2**.

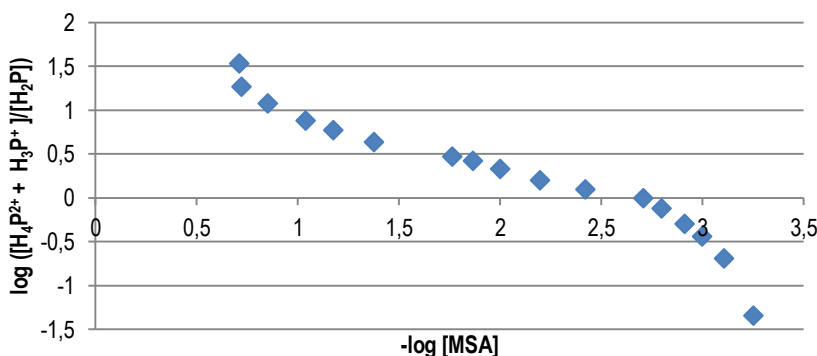


Figura 16. Representació del $\log ([H_4P^{2+}+H_3P^+]/[H_2P])$ en funció de $-\log [MSA]$ a 420 nm.

En canvi, la representació del $\log [H_5P^{3+}/H_4P^{2+}]$ en funció del $-\log[MSA]$ permet calcular el valor de pK_a aparent del grup amino extern, que és $0,37 \pm 0,05$. El grup amino és doncs, significativament menys bàsic que els àtoms de nitrogen pirrolenínics centrals.

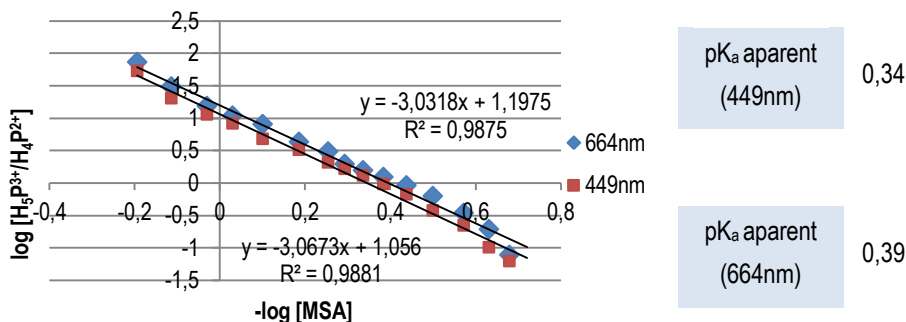


Figura 17. Representació del $\log [H_5P^{3+}/H_4P^{2+}]$ en funció de $-\log [MSA]$ a les dues longituds d'ona en que s'observen canvis en acidificar.

Per tant es conclou que la tercera tendència il·lustrada a la figura 15-c correspon al pas de l'espècie diprotonada al monòmer triprotonat. Les tendències observades a les figures 15-a i 15-b corresponen doncs, a processos coexistents de monoprotanació i diprotonació parcial.

Havent avaluat detalladament els canvis que es produeixen, i tenint en compte les quantitats d'àcid que cal utilitzar per a produir aquest canvis, és possible identificar de manera inequívoca quina forma presenten els espectres de les formes monomèriques de la porfiringa 1 en els diferents estats de protonació. La base lliure presenta una banda de Soret a 420 nm i les quatre bandes Q; la forma diprotonada presenta la banda de Soret a 435 nm i una banda molt característica a la zona de 719 nm; per últim, la forma monomèrica triprotonada es caracteritza per la banda de Soret a 449 nm i una banda a 664 nm (Figura 18)

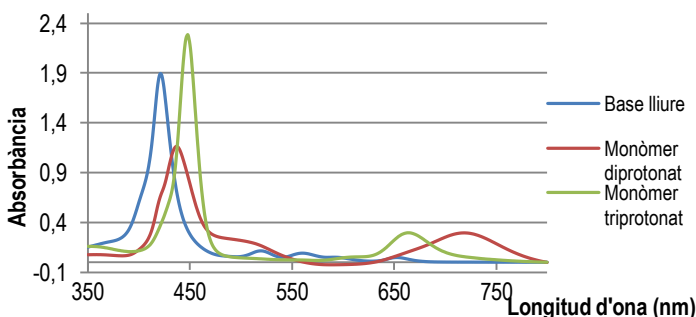
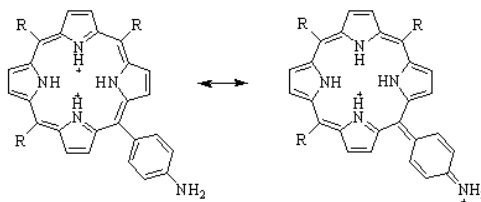


Figura 18. Espectres UV-Vis de les tres espècies monomèriques en els diferents estats de protonació en DMSO.

L'espècie en la qual el grup amino es troba protonat presenta una banda d'absorció a 664 nm mentre que quan la porfiringa està protonada al centre però no al grup amino perifèric, la

banda apareix a 719 nm. Aquest marcat desplaçament batocròmic de la banda observada a l'espectre UV-Vis de la porfiringa **1** diprotonada és atribuïble a un efecte hiperporfirínic. Per tant, es conclou que en protonar el grup -NH_2 exterior es perd l'efecte hiperporfirínic, ja que el grup deixa de ser donador d'electrons per ressonància i passa a ser atractor d'electrons per efecte inductiu.



Esquema 1. Formes ressonants, *inter alia*, de la porfiringa **1** diprotonada a l'anell central.

6.1.2. Determinació del pK_a en H_2O

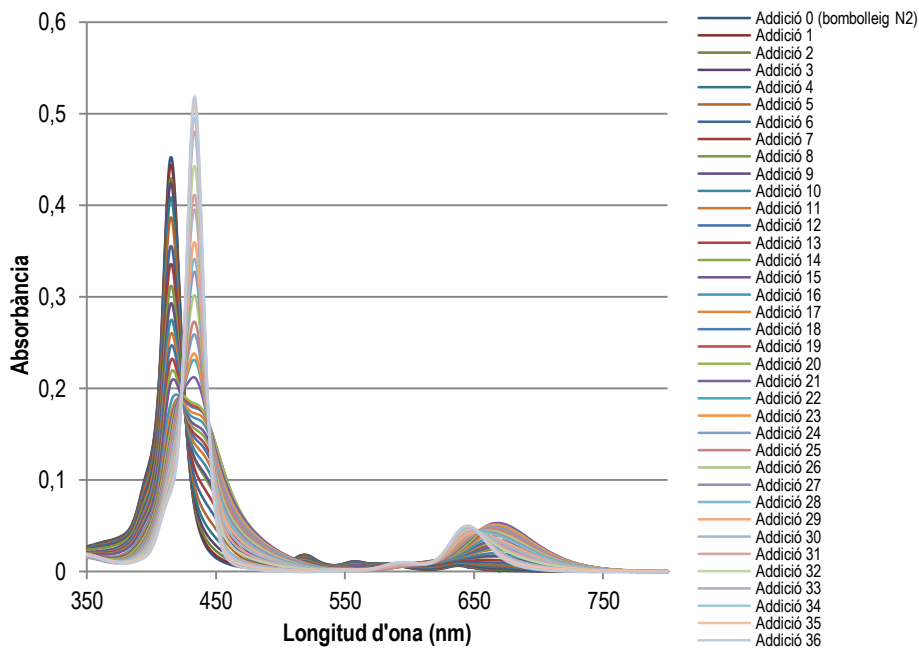


Figura 19. Espectres UV-Vis corresponents a l'acidificació amb H_2SO_4 d'una solució aquosa de la porfiringa **1** ($1,56 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

Degut al fet que les porfirines **2** i **3** han estat àmpliament estudiades en aigua, en medi aquós únicament és necessari estudiar les propietats àcid-base de la porfiringa **1**; El comportament espectrofotomètric de la porfiringa en acidificar és molt semblant en aigua i en DMSO; amb tot, s'observen algunes diferències que es comenten a continuació.

En treballar en medi aquós, com a diferència principal respecte a la valoració en DMSO, s'observa que només hi ha dues tendències diferents (Figura 20).

La primera, figura 20-a, suposa un desplaçament batocròmic de la banda de Soret (415nm → 423 nm). A més es passa de tenir quatre bandes Q a tenir-ne dues, la més característica situada al voltant dels 664 nm.

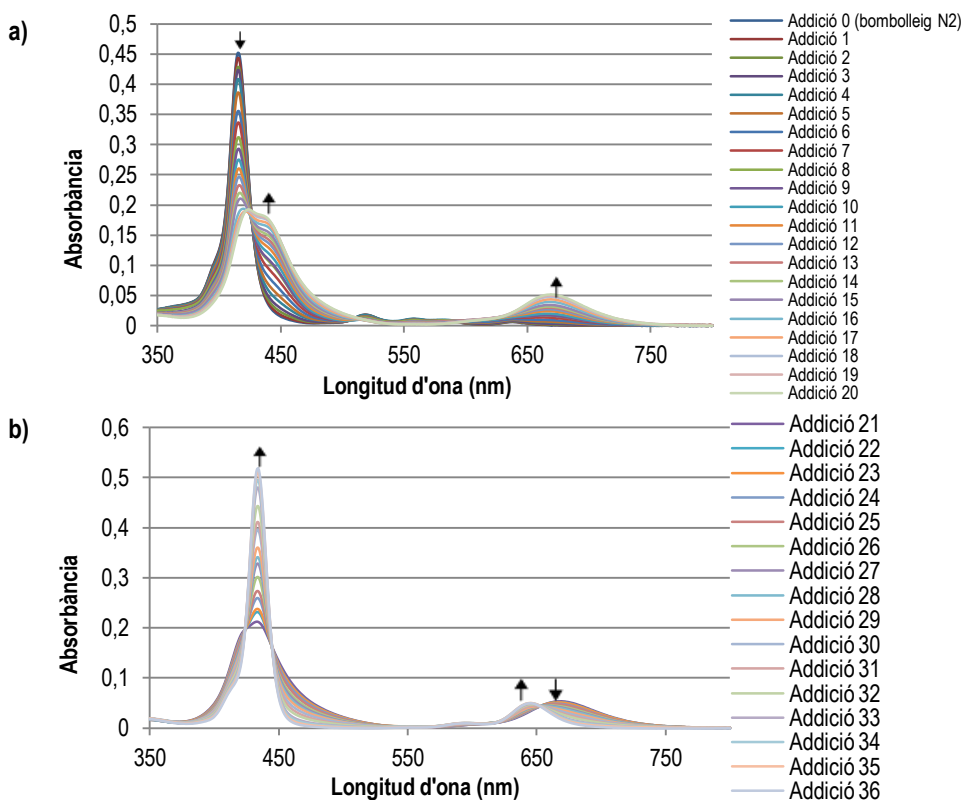


Figura 20. Tendències d'evolució de les corbes observades en la valoració desglossades de la figura anterior.

La segona tendència, figura 20-b, es caracteritza per un lleuger desplaçament de la $\lambda_{\text{màx}}$ (423 nm $\rightarrow$ 433 nm) a longituds d'ona més grans; també disminueix fins a desaparèixer la banda de 664 nm i n'apareix una a 649 nm aproximadament.

Per tant, els canvis que s'observen a la figura 20-a, corresponen a les etapes de monoprotonació i diprotonació, que a causa dels valors tan similars dels seus pK_a són indistingibles. A la figura 20-b es representen les variacions espectrals degudes a la protonació del grup amino extern.

L'estudi de la relació d'absorbàncies de la banda de base lliure i la de monòmer protonat permet determinar els valors de pK_a dels diferents estats de protonació.

En representar el $-\log 2[\text{H}_2\text{SO}_4]$ en funció de $\log([\text{H}_4\text{P}^{2+} + \text{H}_3\text{P}^+]/[\text{H}_2\text{P}])$ hi ha dues tendències lineals diferents. A partir d'aquestes s'obtenen els dos valors estimats de pK_a dels equilibris de monoprotonació i diprotonació.

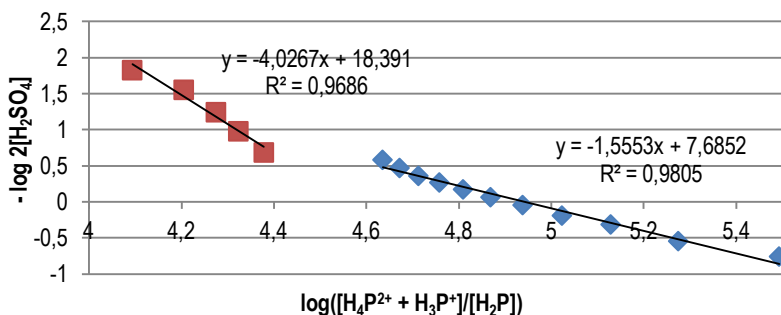


Figura 21. Representació del $-\log 2[\text{H}_2\text{SO}_4]$ en funció del $\log([\text{H}_4\text{P}^{2+} + \text{H}_3\text{P}^+]/[\text{H}_2\text{P}])$.

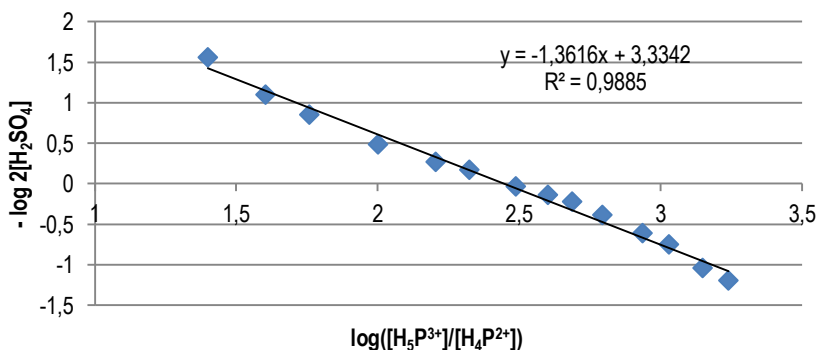


Figura 22. Representació del $-\log 2[\text{H}_2\text{SO}_4]$ en funció del $\log([\text{H}_5\text{P}^{3+}]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}])$.

Les taules amb els valors obtinguts en les mesures i dels càlculs s'adjunten a l'annex 1.

pK_{a3}	pK_{a4}	$(pK_{a3}+pK_{a4})/2$	pK_{a5}
4,96	4,57	4,77	2,45

Taula 1. Valors estimats de pK_a dels tres equilibris àcid base de la porfirina 1.

Per tant, es conclou que la protonació dels dos àtoms de nitrogen pirrolenínics té lloc de forma gairebé simultània en aigua, car no s'observen tres tendències de canvis espectrals. Amb tot, és destacable que els valors obtinguts de pK_a dels àtoms de nitrogen pirrolenínics estan molt més separats que en els seus anàlegs **2** i **3**. La indistingibilitat dels dos processos de protonació dels àtoms de nitrogen de l'anell de porfirina fa que no tingui sentit parlar de dos valors de pK_a diferenciats, de manera que es pren el valor promig com a valor de pK_a . També es conclou que la protonació del grup amino extern té lloc després que l'anell porfirínic estigui completament protonat, ja que el pK_a d'aquest equilibri és notablement inferior als valors dels equilibris dels nitrògens de l'anell.

En comparar el valor de pK_a de l'anell de la porfirina **1** ($4,77 \pm 0,05$) amb els valors coneguts de les porfirines **2** (4,70) i **3** (4,72) es detecta que tots són valors molt similars, encara que el pK_a de la porfirina estudiada és lleugerament superior. S'hauria pogut predir que la ressonància introduïda pel grup amino, igual que afecta als espectres UV-Vis (efectes hiperporfirínics), afectaria a la basicitat dels àtoms de nitrogen pirrolenínics, incrementant-la considerablement; amb tot, això no és el que s'observa.

Així, en finalitzar l'estudi àcid base s'han caracteritzat els espectres que corresponen a cadascuna de les espècies monomèriques (Figura 23). La forma de les bandes de cada espècie és molt semblant a la obtinguda i prèviament descrita en DMSO. La banda de Soret és una banda doble; en aigua la seva forma desdoblada característica s'aprecia millor que en DMSO, on només s'observa una esquena a la banda. La posició de les bandes en aigua difereix lleugerament a la posició obtinguda en el dissolvent orgànic; amb tot, de forma global els espectres de les tres espècies són de gran similitut. De la mateixa manera que en DMSO, s'observa que la porfirina amb el grup amino perifèric protonat no presenta efectes hiperporfirínics.

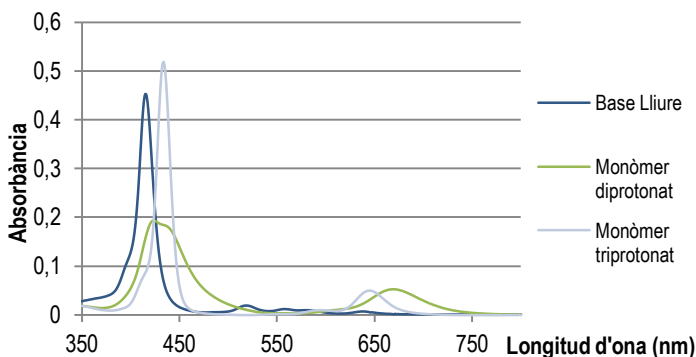


Figura 23. Espectres UV-Vis de les tres espècies monomèriques en els tres estats de protonació en H₂O.

Valoracions acurades de la porfirina **1** en medi aquós tamponat amb ACOH/AcONa 0,1 M no s'han pogut dur a terme degut a causa que en aquestes condicions es formen espècies homoassociades (vegeu l'apartat següent).

6.2. ESTUDIS D'AGREGACIÓ

6.2.1. Estudis d'agregació de la porfirina **1** en aigua acidificada a pH=1 (HCl 10⁻¹ M)

En solucions aquoses a pH 1 la porfirina presenta el grup amino perifèric protonat.

A les figures 24-a i 24-b es presenten els espectres de diferents solucions aquoses de la porfirina **1** de concentració variable per avaluar com afecta la concentració de l'espècie monomèrica a la formació dels agregats.

A la solució més diluïda (7,88·10⁻⁷ M) les bandes que s'observen són les característiques de l'espècie monomèrica triprotonada.

A partir de la solució de concentració de porfirina **1** 3,94·10⁻⁶ M s'observa que una sèrie de bandes noves apareixen. A mesura que s'incrementa la concentració de monòmer a les solucions, aquestes bandes van augmentant d'intensitat en relació amb les de l'espècie monomèrica. A 589 nm, 700 nm i 420 nm apareixen les bandes que indiquen que la porfirina es troba formant agregats. Per tant, les bandes observades són característiques d'espècies homoassociades. Les solucions de porfirina més concentrades arriben a presentar un precipitat causat per l'alta agregació.

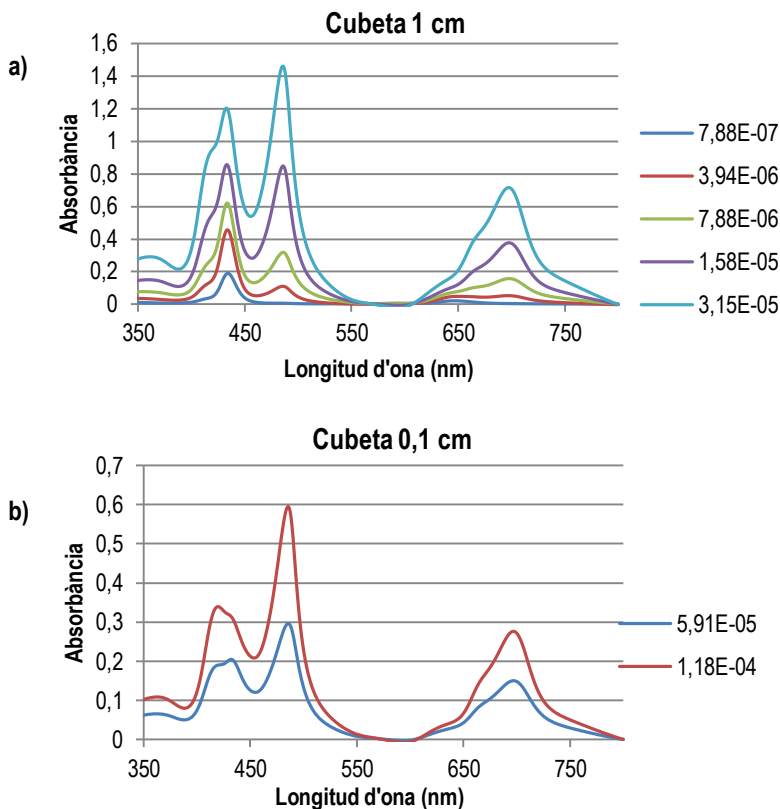


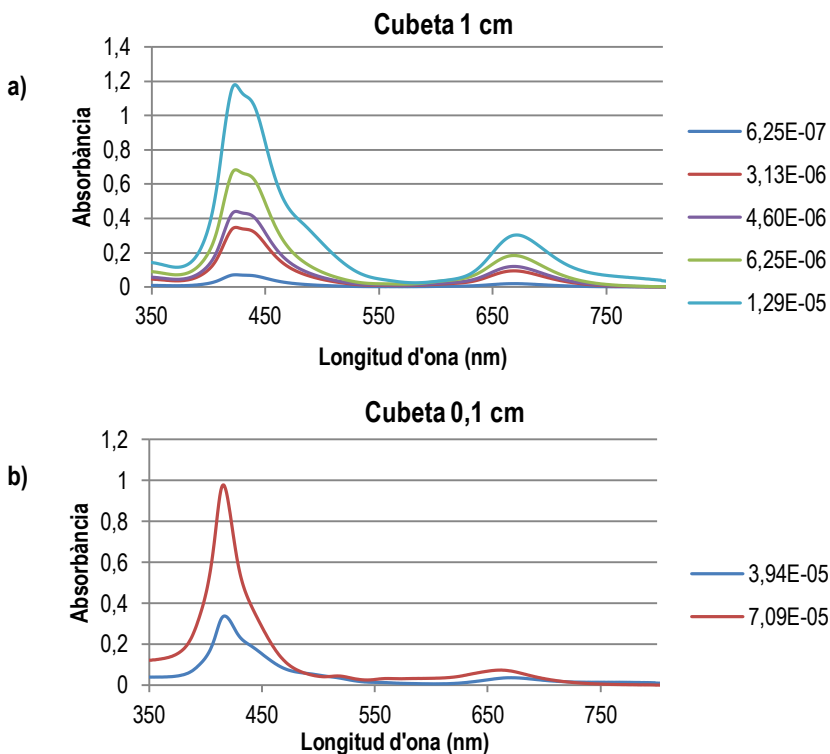
Figura 24. Espectres d'absorció d'un conjunt de solucions de concentració de monòmer variable en $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$. Les cubetes utilitzades tenen un pas de llum de 1 cm i 0,1 cm respectivament.

S'ha comprovat que a mida que s'incrementa la concentració de porfirina a la solució es forma una major proporció d'agregats.

A la concentració a partir de la qual es comença a detectar la presència d'espècies homoassociades en la porfirina estudiada, les porfirines **2** i **3** no presenten encara agregació. Per tant, s'ha corroborat que la porfirina **1**, com a conseqüència de la presència del grup amino perifèric protonat, presenta una tendència a agregar superior a la d'altres porfirines estructuralment similars com **2** i **3**.

6.2.2. Estudis d'agregació en solucions aquoses amb $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$

Treballant amb una dissolució aquosa d' $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$ com a dissolvent, s'observa que la porfirina es troba en forma diprotonada. Només en l'espectre de la solució de concentració $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de monòmer s'observa l'aparició d'una esquena a 420, 489 i 750 nm (Figura 25-a).



Figures 25. Espectres d'absorció d'un conjunt de solucions de concentració variable preparades amb solucions aquoses d' $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$. Les cubetes utilitzades tenen un pas de llum de 1 cm i 0,1 cm respectivament.

Aquestes bandes d'absorció situades a 420, 489 i 750 nm s'associen a la presència en la solució d'espècies homoassociades.

Atès que el medi no és tamponat, la solució de major concentració de porfirina **1** es troba majoritàriament en la forma de base lliure degut al fet que la porfirina pràcticament ha neutralitzat la totalitat de l'àcid de la solució de partida (Figura 25-b).

Així, en $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$ és necessària una elevada concentració de porfirina per a detectar-ne la presència d'espècies homoassociades.

6.2.3. Estudis d'agregació a pH=4 en medi AcO⁻/AcOH

A pH 4 l'anell de la porfirina **1** es troba majoritàriament amb els dos àtoms de nitrogen pirrolenínics protonats.

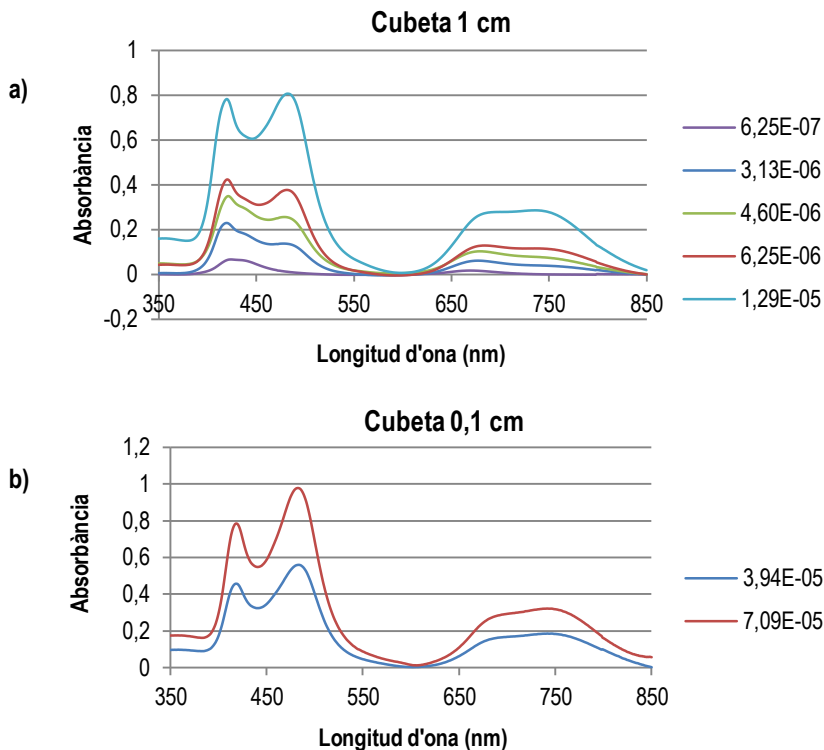


Figura 26. Espectres d'absorció d'un conjunt de solucions de concentració de monòmer variable en una solució aquosa tampó AcOH/AcONa 0,1 M, ajustada a pH 4. Les cubetes utilitzades tenen un pas de llum de 1 cm i 0,1 cm respectivament.

A la figura 26-a s'aprecia que la solució de menor concentració ($6,25 \cdot 10^{-7}$ M) presenta la banda doble de Soret i la banda Q corresponents al monòmer diprotonat.

A partir de la solució de concentració $3,13 \cdot 10^{-6}$ M de monòmer, tres noves bandes apareixen a 420, 489 i 750 nm. En solucions progressivament més concentrades aquestes bandes van guanyant intensitat.

Per tant, es relacionen les bandes a 420, 489 i 750 nm amb transicions característiques de la porfirina diprotonada formant agregats.

S'observa que en aquestes condicions, la tendència a agregar de la porfirina **1** és molt superior que quan es troba en $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$; això és degut a que la solució tamponada té una major força iònica.

Com a conclusió, quan la porfirina es troba en la forma diprotonada formant agregats, apareixen tres bandes característiques amb màxims d'absorció a: 420, 489 i 750 nm. Les bandes que s'observen a 420 i 489 nm corresponen als dos tipus d'espècies homoassociades: H- i J-agregats respectivament. La banda a 750 nm s'atribueix a una transició hiperporfírica de l'agregat, que no ha estat descrita prèviament. També s'ha detectat que augmentar la força iònica suposa incrementar la tendència d'agregació del compost **1**.

6.2.4. Reversibilitat dels agregats amb canvis en els valors de pH

Els agregats que s'obtenen a pH 1 i a pH al voltant de 4 són diferents, tal com s'aprecia a la figura 27.

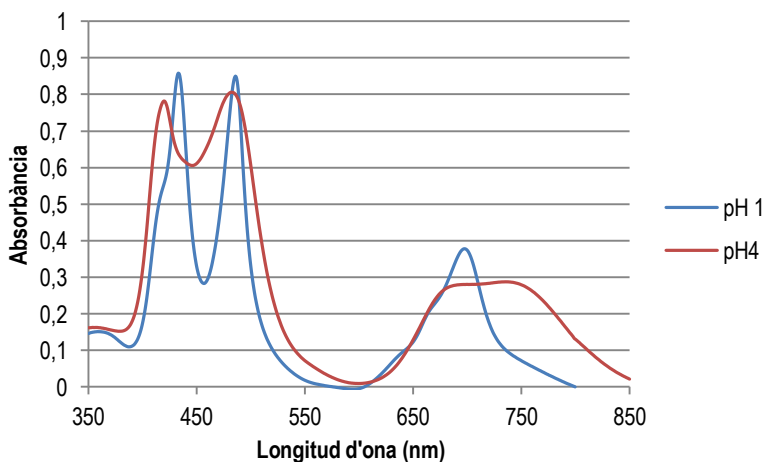


Figura 27. Espectres d'absorció de dues solucions de concentració similar però a pH diferent. Una solució presenta una concentració de porfirina de $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i com a dissolvent s'ha utilitzat $\text{HCl } 10^{-4} \text{ M}$, l'altre té una concentració de porfirina de $1,58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ i com a dissolvent s'ha utilitzat $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$.

S'han analitzat els canvis que tenen lloc en passar d'un valor de pH a l'altre i s'ha comprovat que el procés d'agregació des d'agregats d'un tipus cap a l'altre és reversible, un cop aquests ja han estat formats. S'avalua el procés d'acidificació d'una solució de porfirina $1,287 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ preparada amb anterioritat i a pH aproximadament 4 en la qual la porfirina es

troba formant agregats (figura 28) així com també s'estudia el procés de basificació d'una solució de porfirina $3,152 \cdot 10^{-5}$ M a pH aproximadament 1 (figura 29).

Els canvis que s'observen a les figures 28 i 29 indiquen que la formació dels agregats és reversible, ja que es pot passar de un tipus a l'altre d'agregats únicament modificant el pH de la solució final. Basificant en excés, s'arriba a obtenir la porfirina en la forma base lliure.

En acidificar la solució de porfirina **1**, la banda de Soret es desplaça a longituds d'ones majors. A més, la banda Q es desplaça de la zona de 664 nm a 649 nm degut a la desaparició dels efectes hiperporfirínics amb la protonació del grup amino perifèric. Per últim, s'observa l'aparició de la banda a 700 nm (característica dels agregats a pH=1) en detriment de la banda de 750 nm (característica d'espècies homoassociades a pH=4). El major grau d'agregació de la porfirina **1** a valors de pH baixos s'observa amb l'increment de la banda a 489 nm, relacionada amb l'existència de J-agregats.

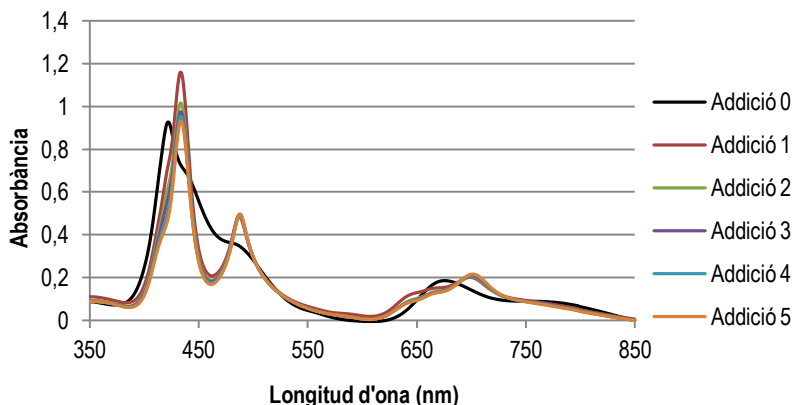


Figura 28. Espectres UV-Vis del procés d'acidificació amb HCl 2,25 M d'una solució aquosa de porfirina **1** de concentració $1,287 \cdot 10^{-5}$ M inicialment a pH~4 (HCl 10^{-4} M).

En basificar la solució de porfirina, la banda de Soret es desplaça a longituds d'ones menors. A més, la banda Q es desplaça de la zona de 649 nm a 664 nm. Apareix la banda a 750 nm mentre que la banda de 700 nm desapareix. A més la intensitat de la banda de 489 nm disminueix de forma progressiva ja que l'espècie diprotonada té un grau d'agregació menor que la porfirina amb el grup amino perifèric protonat.

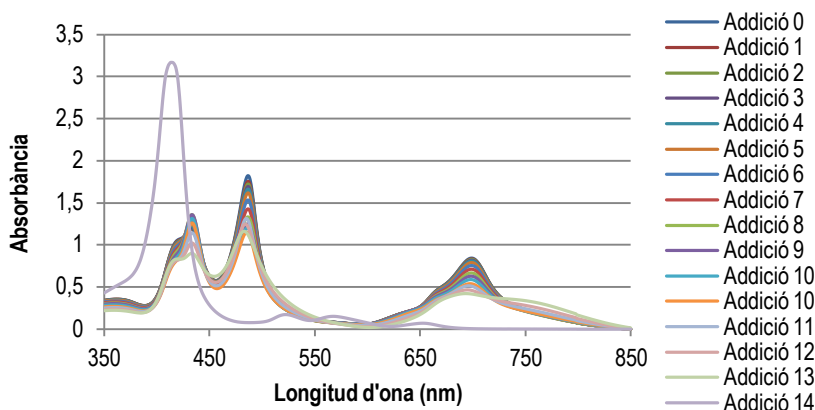
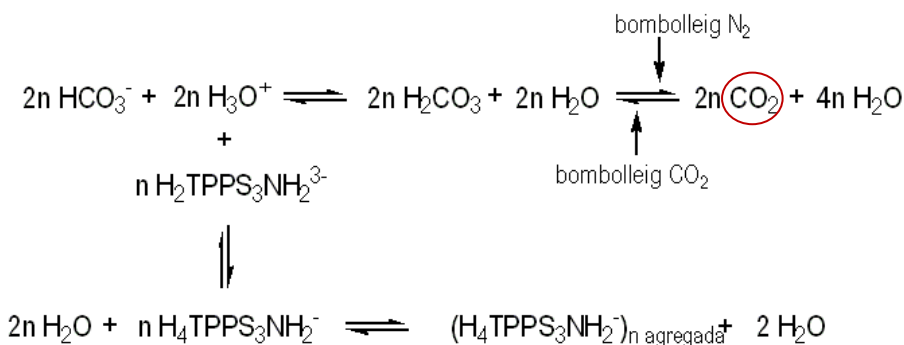


Figura 29. Espectres UV-Vis del procés de basificació amb NaOH 0,26 M d'una solució aquosa de porfirina 1 de concentració $3,152 \cdot 10^{-5}$ M inicialment a pH~1 (HCl 10^{-1} M).

6.2.5. Estudis d'agregació i desagregació amb fluxos de gasos

Per poder disposar d'un mètode de desracemització per corrents de gasos és necessari agregar les mostres amb un corrent de CO_2 i desagregar-les parcialment amb corrents de N_2 a causa de canvis en el pH de la solució induïts pels gasos.

A l'esquema 2 es recullen els equilibris àcid-base i d'agregació de la porfirina 1. Aquests equilibris es troben controlats per la concentració de CO_2 dissolt en aigua.



Esquema 2. Equilibris àcid-base i d'agregació de la porfirina 1 controlats per la concentració de CO_2 en solució.

L'esquema permet veure com en bombolejar CO_2 , es genera àcid carbònic per reacció del gas amb l'aigua. L'acidificació del medi ocasiona la protonació de la porfirina 1 que passa a trobar-se majoritàriament en forma diprotonada. Aquesta espècie es pot agregar donant lloc

a l'espècie homoassociada. D'altra banda, en bombollear N_2 es desplaça el CO_2 en solució de manera que els processos es reverteixen, la porfirina es desprotona i es desagrega ja que el medi no és àcid.

Es realitzen una sèrie d'experiments per comprovar si el control de la concentració de CO_2 en solució permet controlar també l'estat d'agregació de les mostres.

Primer cal avaluar si el bombolleig de CO_2 permet acidificar el medi i agregar la porfirina en forma diprotonada. A la figura 30 s'observa que després del bombolleig de CO_2 la base lliure s'ha diprotonat, ja que l'espectre que s'obté és molt característic; s'observa la banda de Soret desdoblada així com una banda Q a 664 nm. No s'observen bandes d'espècies homoassociades; l'absència d'agregat es deu a la baixa força iònica de la solució.

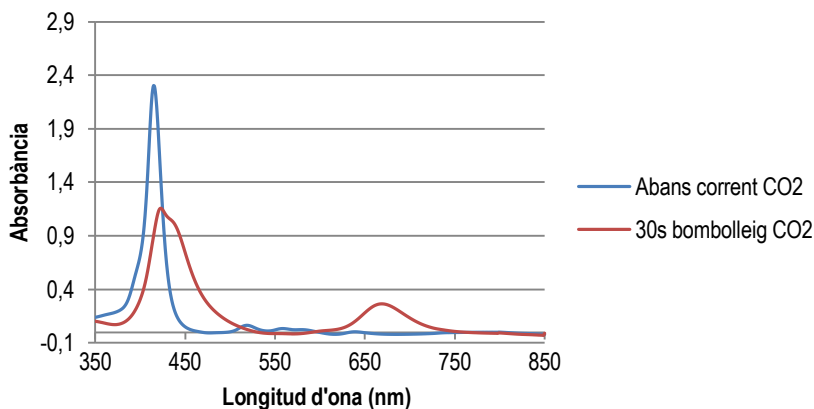


Figura 30. Espectres de la solució de porfirina $1 \cdot 10^{-5}$ M abans i després del bombolleig de CO_2 .

Quan el bombolleig de CO_2 es realitza sobre una solució de porfirina que conté NaCl , els espectres mostren que al fer passar el corrent del gas sobre una solució de major força iònica s'acidifica el medi i es formen agregats (Figura 31). Les bandes de 420, 489 i 750 nm que s'observen a la figura 31 permeten detectar la formació d'espècies homoassociades a la solució.

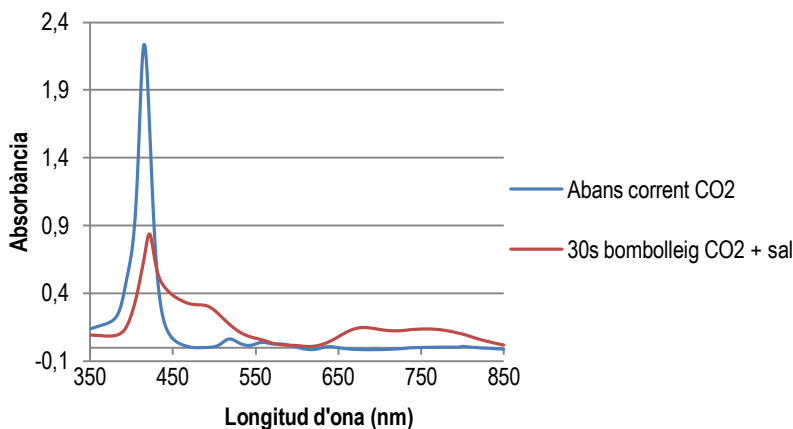


Figura 31. Espectres enregistrats abans i després de bombollegar CO_2 a una solució de porfirina **1** $1 \cdot 10^{-5}$ M amb NaCl 0,1M.

Es realitza un experiment comparatiu amb la porfirina **3** (H_2TPPS_4), els resultats s'exposen a la figura 32. Amb el bombolleg de CO_2 , que permet acidificar la solució de la porfirina, s'observa el desplaçament de la banda de Soret a longituds d'ona més altes; amb tot, la formació d'agregats és més lenta, ja que immediatament després del bombolleg no es detecta la presència d'espècies homoassociades i passades 24 hores les bandes característiques dels agregats presenten baixa intensitat.

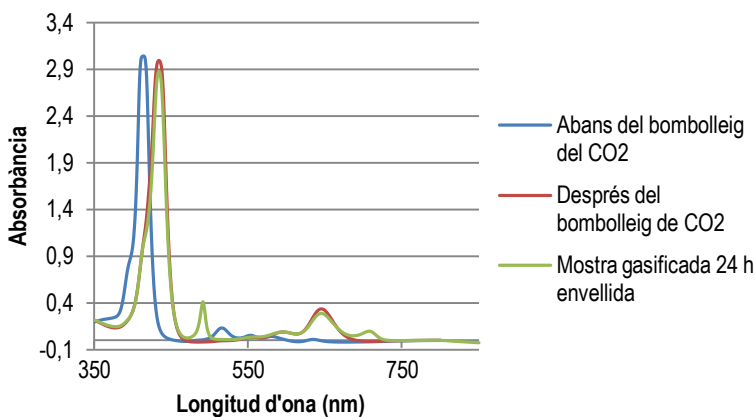


Figura 32. Espectres enregistrats abans i després de bombollegar CO_2 a una solució de TPPS₄ $1 \cdot 10^{-5}$ M amb NaCl 0,1M.

Els experiments realitzats il·lustren que el posterior bombolleig de les mostres amb N₂ dona lloc a un augment de la banda de Soret de la base lliure en detriment de les bandes característiques dels agregats (a 420, 489 i 750 nm), que disminueixen d'intensitat de forma progressiva a mesura que es desplaça el CO₂ en dissolució. Amb tot, el control del temps de bombolleig és molt important ja que els canvis més destacables tenen lloc en interval de temps molt petits.

Per a un hipotètic procés de desracemització, es convenient no arribar al punt en el qual a la solució únicament hi hagi base lliure.

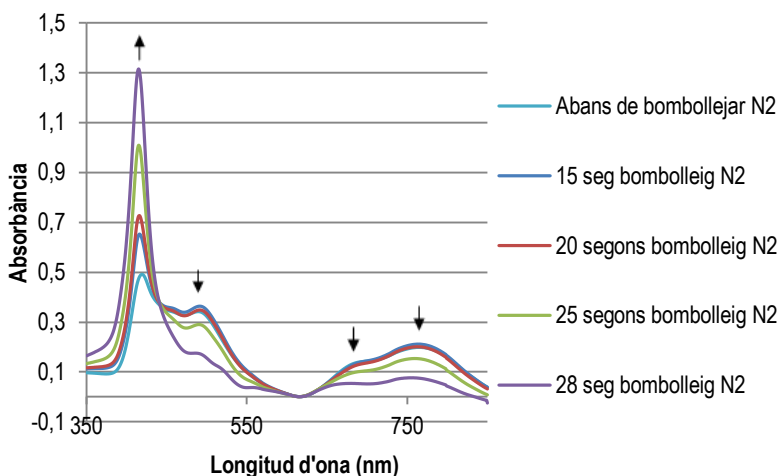


Figura 33. Espectres de desagregació després de bombollejar N₂ en períodes de temps variables a una solució de porfirina $1 \cdot 10^{-5}$ M amb NaCl 0,1M.

Com a conclusió, s'ha comprovat que el bombolleig de CO₂ en solucions aquoses de porfirina **1** permeten l'acidificació i agregació de la mateixa. Les bandes a 420, 489 i 750 nm indiquen que els agregats formats són iguals que els que s'obtenien en solucions de porfirina en AcOH/AcONa 0,1M a pH=4 i en HCl 10⁻⁴ M. També s'ha comprovat que el bombolleig de N₂ desplaça el CO₂ en solució de manera que la solució deixa de ser àcida i la porfirina es desprotona i, per tant, desagrega.

6.3. ESTUDIS DE DICROISME CIRCULAR

A causa de la naturalesa estocàstica dels processos de trencament de simetria que tenen lloc durant l'agregació de la porfirina, tots els experiments descrits en aquest apartat s'han

realitzat en sèries (un mínim de cinc experiments, en el cas de mostres quietes, o per duplicat en el cas de mostres preparades sota agitació magnètica) seguint el procediment general descrit a la part experimental.

6.3.1. Solucions aquoses de la porfirina 1 acidificades amb HCl (10^{-1} M) en repòs

La figura 34 mostra els espectres UV-Vis i de dicroisme circular (DC) d'una mostra preparada utilitzant HCl 10^{-1} M com a dissolvent. Els resultats obtinguts per a les altres rèpliques s'adjunten a l'annex 2.

L'espectre UV-Vis permet detectar la presència d'espècies homoassociades, ja que apareixen les bandes a 420, 489 i 700 nm. D'altra banda, l'espectre de DC no presenta cap senyal.

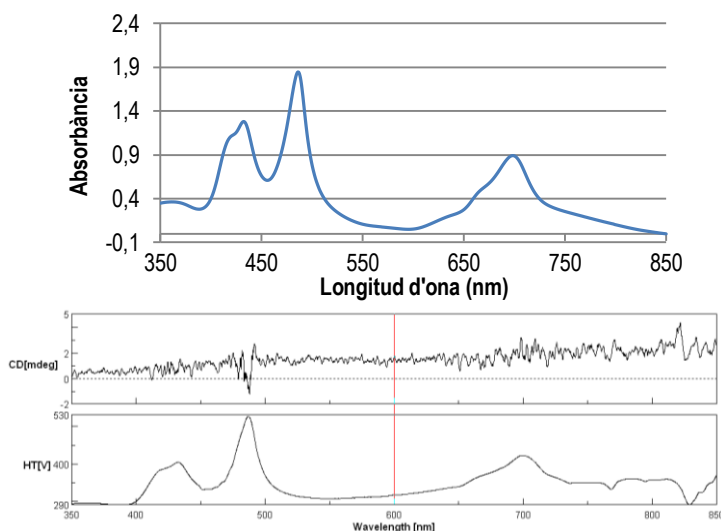


Figura 34. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 de solució de porfirina ($3 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat (HCl 10^{-1} M).

En una solució HCl 10^{-1} M la porfirina presenta el grup amino extern protonat. Tal com s'ha observat anteriorment, la tendència a agregar que presenta aquesta espècie és molt elevada. Això dóna lloc a una agregació molt ràpida que explica els resultats negatius obtinguts en els espectres de DC en comparació amb les porfirines 2 i 3, que acostumen a presentar trencament espontani de simetria en qualsevol condició experimental d'agregació.

6.3.2. Estudis de DC en mostres acidificades amb HCl (10^{-4} M) en agitació

Les figures 35 i 36 corresponen als espectres UV-Vis i de dicroisme circular de dues mostres preparades en agitació. Els espectres de les altres dues mostres així com de l'experiment anàleg realitzat en agitació ACW s'adjunten a l'annex 2.

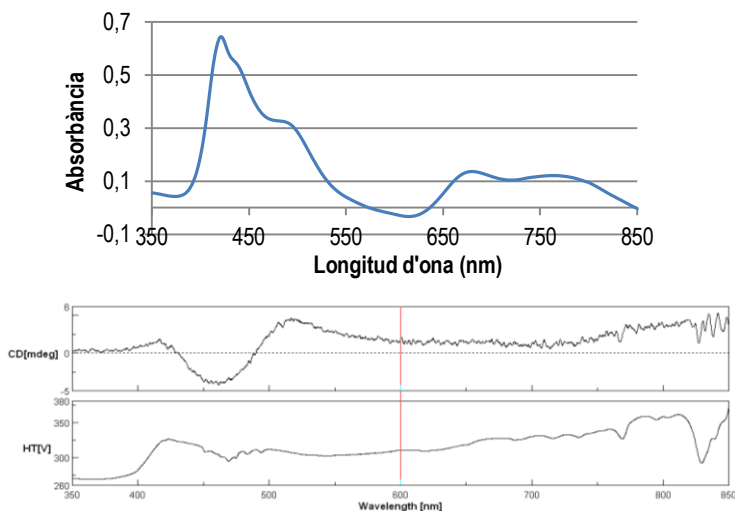


Figura 35. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat (HCl 10^{-4} M), després d'estar 2 dies en agitació CW.

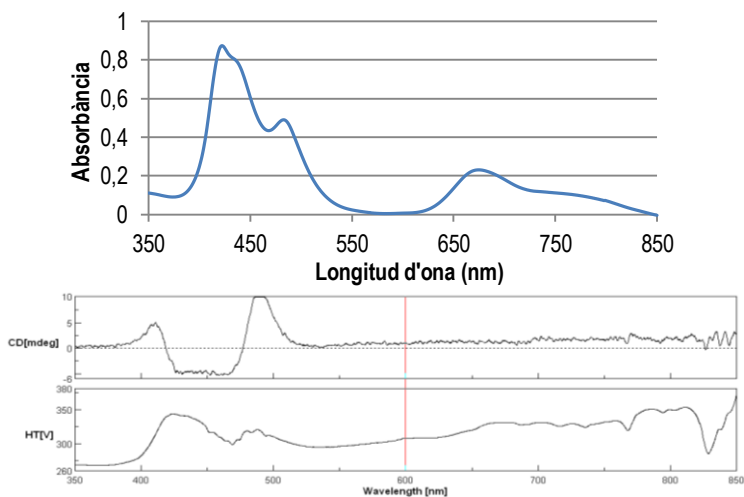


Figura 36. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre aigua i acidificant posteriorment, després d'estar 2 dies en agitació CW.

Totes les mostres presenten agregació, com s'evidencia als espectres UV-Vis s'identifiquen les bandes d'absorció característiques de les espècies homoassociades (a 420, 489 i 750 nm). També es veuen senyals poc intensos als espectres obtinguts per DC; en ambdues sèries apareixen dos senyals bisignats de signes oposats, un a la zona de 420 nm i l'altre a 489 nm.

Pel que es pot veure a les figures 36 i 37, la intensitat del senyal de diroisme circular és major quan s'afegeix la porfirina sobre aigua i posteriorment s'acidifica, en ambdues mostres.

Les figures 37 i 38 il·lustren l'evolució temporal de l'agregació. És apreciable que amb el pas del temps la intensitat de la banda d'agregat (a 489 nm) augmenta. Comparant també els espectres de DC amb el temps es detecta un augment de senyal en les mostres en les quals l'acidificació tenia lloc després de preparar una solució aquosa de porfirina. En les mostres en les quals la porfirina s'afegia sobre una solució aquosa àcida s'observa un augment en la intensitat de la banda de 489 nm però aquest increment en el grau d'agregació no es tradueix en un augment de senyal en l'espectre DC.

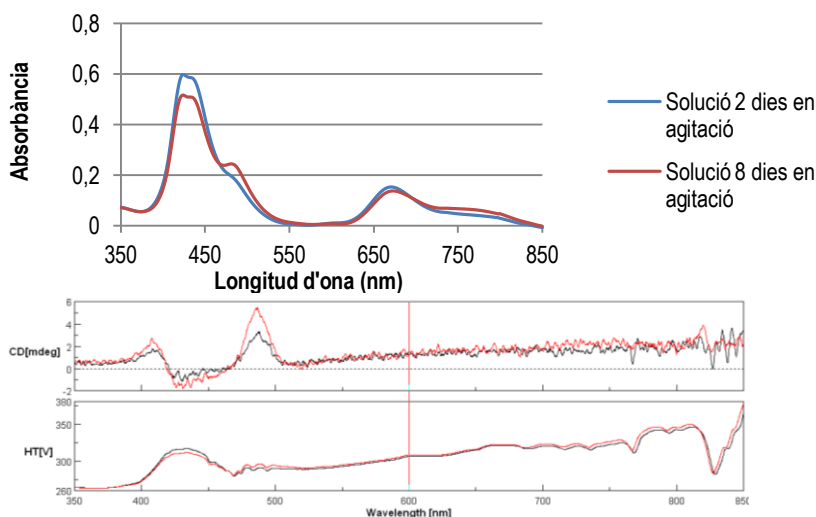


Figura 37. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre aigua i acidificant posteriorment, després d'estar 2 i 8 dies en agitació CW respectivament.

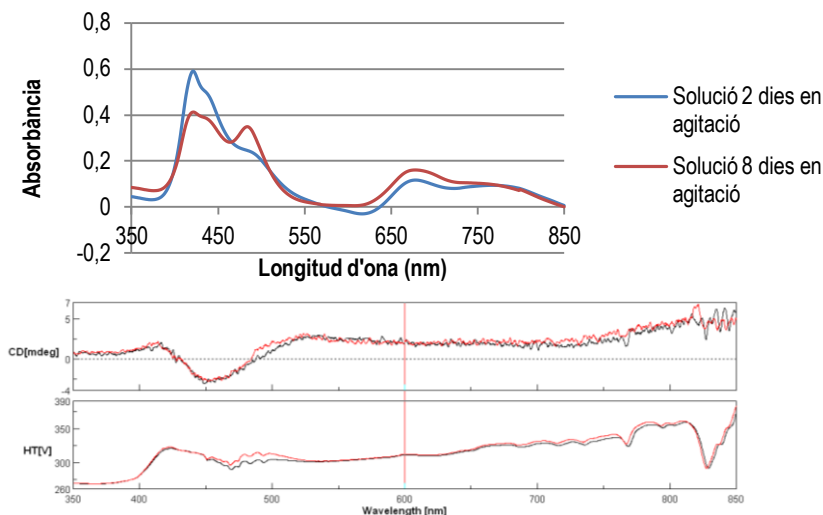


Figura 38. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat (HCl 10^{-4} M), després d'estar 2 i 8 dies en agitació CW respectivament.

Es conclou que quan l'agregació té lloc de forma lenta i sota agitació s'acostuma a veure senyal de DC, tot i que no s'observa selecció del signe de quiralitat amb l'agitació, ja que els resultats obtinguts en un sentit o un altre d'agitació són de signes coincidents.

6.3.3. Estudis de DC en mostres acidificades amb corrents de CO_2

Els resultats obtinguts per DC de mostres agregades en les quals l'acidificació ha tingut lloc per corrents de CO_2 , utilitzant diferents metodologies, són variats i poc reproduïbles. A continuació es mostra un resum dels resultats obtinguts per DC de les diferents formes d'acidificació amb CO_2 , tot i que en cap dels casos s'ha aconseguit reproductibilitat completa.

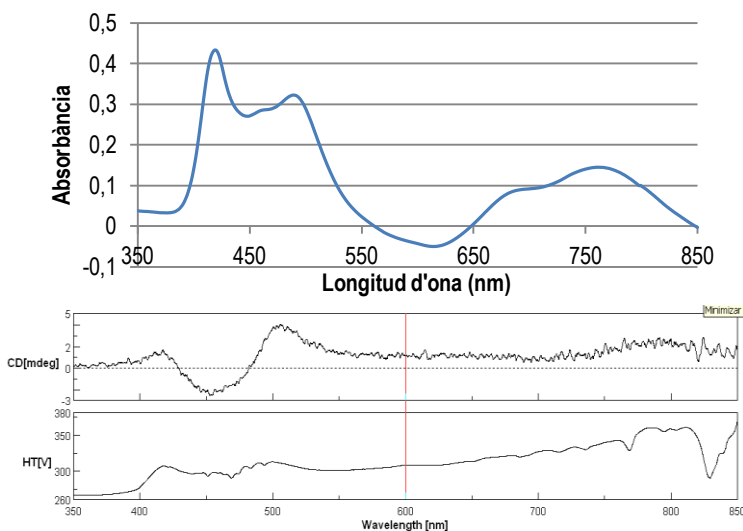


Figura 39. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 d'una sèrie de solucions de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, acidificades bombollejant CO_2 ràpidament.

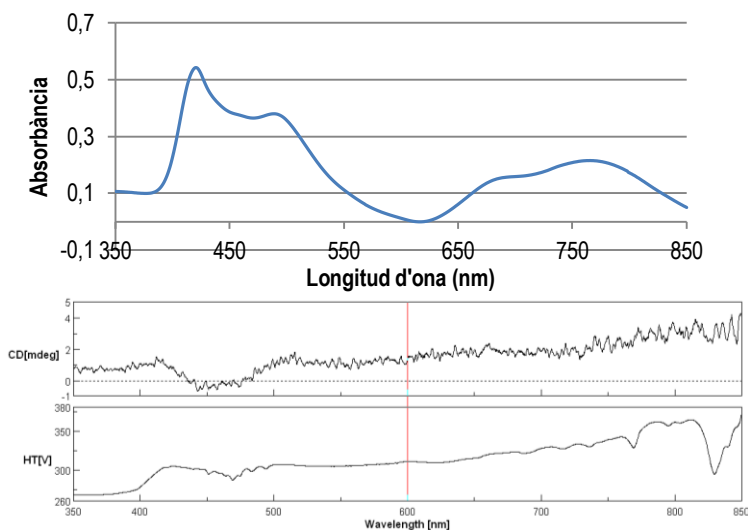


Figura 40. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 d'una sèrie de solucions de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, acidificades per difusió; es bombolleja CO_2 a la superfície i es deixa homogeneïtzar en repòs.

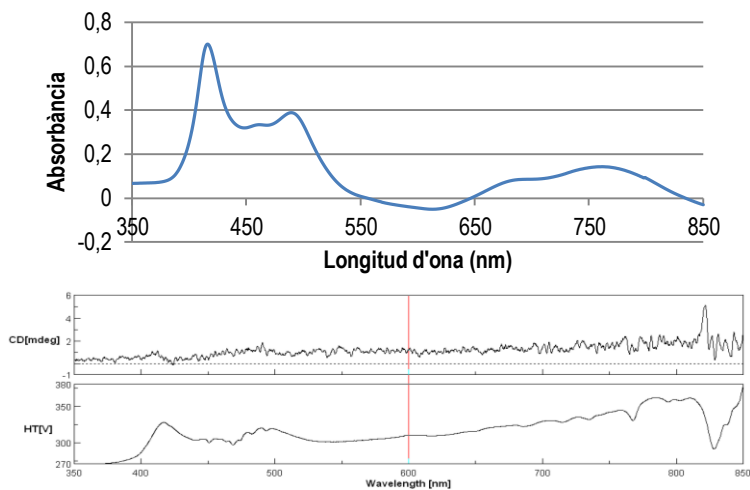


Figura 41. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 d'una sèrie de solucions de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, acidificades per bomboleig de CO₂ en que la sal (NaCl) s'addiciona lenta i progressivament.

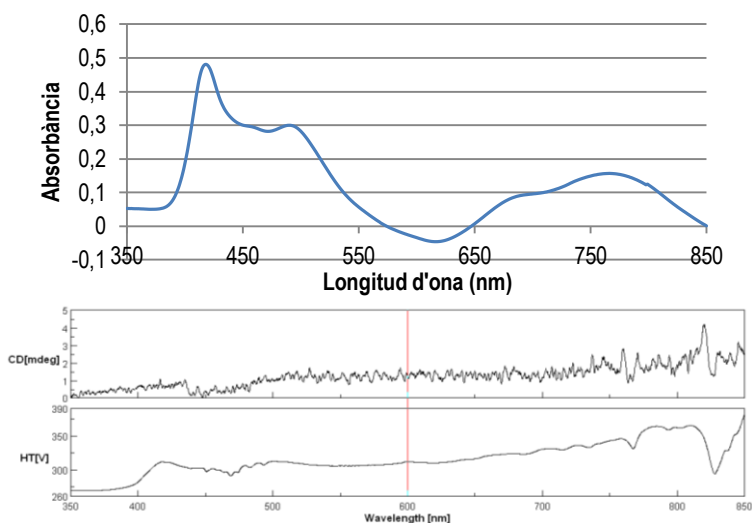


Figura 42. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 d'una sèrie de solucions de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, acidificades per bomboleig de CO₂ i immediata agitació.

La baixa reproduïbilitat dels resultats de DC obtinguts per bomboleig de CO₂ no permet establir un protocol experimental definitiu.

6.3.4. Estudis de desracemització amb fluxos CO_2/N_2

A la figura 43 es mostra un exemple dels espectres de DC obtinguts de mostres a les quals s'havien aplicat fluxos de gasos per tal de desracemitzar. Totes les mostres presenten agregació.

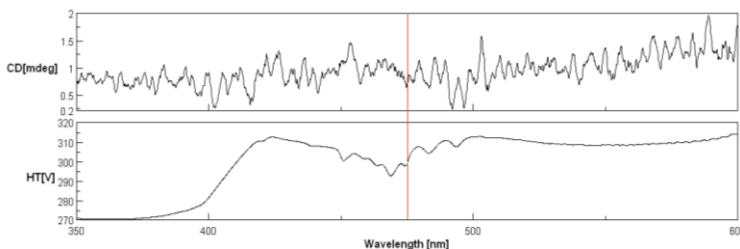


Figura 43. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 6 cicles de corrents de gasos.

S'observa que els espectres no presenten senyal independentment del nombre de cicles de corrents de gasos que s'han realitzat sobre la mostra.

Per tant, es conclou que tot i que les mostres que s'han preparat presentaven agregació, no s'ha aconseguit generar un excés enantiomèric de les espècies homoassociades mitjançant el mètode de desracemització posat a punt. Tot i que els resultats obtinguts fins al moment són negatius, no es pot descartar que en altres condicions experimentals els resultats siguin més prometedors.

10. CONCLUSIONS

The conclusions of this final grade project are the following:

1. Hyperporphyrin effects in porphyrin **1** have been detected (both in water and DMSO) only when the porphyrin ring is protonated but the peripheral amino group is deprotonated.
2. The spectra of the three different monomeric species of porphyrin **1** have been identified. The spectra of the diprotonated form shows a split Soret band and hyperporphyrinic effects.
3. The peripheral amino group is more acidic than the porphyrin ring nitrogen atoms.
4. The pK_a values of porphyrin **1** have been determined. The pK_{a3} and pK_{a4} values of porphyrin **1** are much more differentiated than the values for other porphyrins due to the mesomeric effects induced by the peripheral amino group.
5. In spite of the resonance effects of the amino group of porphyrin **1** the pK_a values of **1**, **2** and **3** are very similar.
6. The protonation state of the peripheral amino group enables the control of the kind of supramolecular aggregates obtained on aqueous acidic solutions. Interconversion of both kind of aggregates is possible with pH changes.
7. The aggregation tendency of porphyrin **1** is highly increased when the amino group is protonated.
8. When only the porphyrin ring of porphyrin **1** is protonated and homoassociated species have been formed, a UV-Vis absorption band with a maximum at 750 nm appears. This band, which has never been reported before, is attributed to an hyperporphyrinic transition of the aggregate.
9. A reproducible method of aggregation/deaggregation of compound **1** by gas streams has been developed.
10. No spontaneous symmetry breaking during the supramolecular aggregation of porphyrin **1** has been observed in most experimental conditions. However, slow aggregation processes done under stirring show CD signals.

11. The experimental method developed to deracemize the supramolecular aggregates has so far yield negative results. Even though, different experimental procedures using variations of the same approach should be tested.

11. REFERENCES AND NOTES

1. W. I. White, In *The Porphyrins*, ed. D. Dolphin, Academic Press, New York, **1978**.
2. Fleischer E. B., Palmer J. M., Srivastava T. S., Charterjee A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3162.
3. Sutter T.P.G., Rahimi R., Hambright P., Bommer J. C., Kumar M., Neta P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 495.
4. Tabata M., Tanaka M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 42.
5. Crusats J., *Tesi Doctoral*, **1996**, Dpt. Química Orgànica. Universitat de Barcelona.
6. Rudine A. B., Delfatti B. D., Wamser C. C., *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 6040-6049.
7. Ribó J. M., Crusats J., Farrera J-A., Valero M. L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 681,682.
8. Escudero C., El-Hachemi Z., Crusats J., Ribó J. M., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2005**, 9, 852-863.
9. Rubires R., Crusats J., El-Hachemi Z., Jaramillo T., López M., Valls E., Farrera J-A., Ribó, J. M., *New J. Chem.*, **1999**, 189-198.
10. El-Hachemi Z., Escudero C., Acosta-Reyes F., Casas M. T., Altoe V., Campos J. L., Ribó J. M., *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 3337-3346.
11. Crusats J., Claret J., Díez-Pérez I., El-Hachemi Z., García-Ortega H., Rubires R., Sagués F., Ribó J. M., *Chem. Commun.*, **2003**, 1588-1589.
12. Ribó J. M., Crusats J., Sagués F., Claret J., Rubires R., *Science*, **2001**, 292, 2063-2066.
13. Rubires R., Farrera J-A., Ribó J. M., *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 436-446.
14. Zurita A., *TFG*, **2013**, Facultat de Química UB.
15. Weinkauff J. R., Cooper S. W., Schweiger A., Wamser C. C., *J. Phys. Chem.*, **2003**, 107, 3486-3496.
16. Suwannasang K., Flood A. E., Rougeot C., Coquerel G., *Cryst. Growth Des.*, **2013**, 13, 3498-3504.

12. ACRONYMS

AcO ⁻	Acetat
AcOH	Àcid acètic
AcONa	Acetat de sodi
ACW	Sentit de gir antihorari
AFM	Microscòpia de Força Atòmica
CW	Sentit de gir horari
DC	Dicroisme circular
DMSO	Dimetilsulfòxid
H ₂ P	Porfirina en forma de base lliure
H ₃ P ⁺	Porfirina monoprotonada
H ₄ P ²⁺	Porfirina amb l'anell protonat
H ₅ P ³⁺	Porfirina amb l'anell i el grup amino extern protonats
MSA	Àcid metansulfònic
TFG	Treball de final de grau
UV-Vis	Ultraviolat Visible

APPENDICES

APPENDIX 1: TABLES OF VALUES TO DETERMINE pK_A

Corba	Abs (420 nm)	- log [MSA]	$[H_4P^{2+}/H_2P]$	$\log[H_4P^{2+}/H_2P]$
0	1,58	--	0	--
1	1,50	3,65	0,07	-1,17
2	1,40	3,35	0,15	-0,82
3	1,31	3,17	0,26	-0,59
4	1,21	3,05	0,38	-0,42
5	1,14	2,95	0,49	-0,31
6	1,04	2,91	0,67	-0,18
7	0,86	2,71	1,15	0,06
8	0,77	2,61	1,50	0,17
9	0,70	2,53	1,83	0,26
10	0,65	2,43	2,22	0,35
11	0,57	2,35	2,97	0,47
12	0,52	2,29	3,53	0,55
13	0,52	2,23	3,62	0,56
14	0,43	2,11	5,70	0,76
15	0,39	2,02	7,36	0,87
16	0,34	1,88	10,97	1,04
17	0,31	1,78	15,54	1,19
18	0,22	--	∞	--

Taula 2. Valors numèrics de la H_2TPPS_4 en DMSO, calculats a 420 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 8.

Corba	Abs (449 nm)	- log [MSA]	[H ₄ P ²⁺ /H ₂ P]	log[H ₄ P ²⁺ /H ₂ P]
0	0,01	--	0	--
1	0,05	3,65	0,04	-1,44
2	0,12	3,35	0,11	-0,97
3	0,19	3,17	0,20	-0,70
4	0,26	3,05	0,31	-0,51
5	0,32	2,95	0,41	-0,39
6	0,40	2,91	0,57	-0,25
7	0,55	2,71	1,04	0,02
8	0,62	2,61	1,36	0,13
9	0,68	2,53	1,68	0,23
10	0,71	2,43	1,89	0,28
11	0,77	2,35	2,54	0,40
12	0,81	2,29	3,03	0,48
13	0,81	2,23	3,01	0,48
14	0,90	2,11	5,03	0,70
15	0,94	2,02	6,83	0,83
16	0,99	1,88	11,85	1,07
17	1,02	1,78	20,07	1,30
18	1,07	--	∞	--

Taula 3. Valors numèrics de la H₂TPPS₄ en DMSO, calculats a 449 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 8.

Corba	Abs (420 nm)	- log [MSA]	[H ₄ P ²⁺ /H ₂ P]	log[H ₄ P ²⁺ /H ₂ P]
0	1,42	--	0	--
1	1,40	3,65	0,02	-1,72
2	1,33	3,22	0,09	-1,06
3	1,28	3,01	0,14	-0,86
4	1,23	2,87	0,19	-0,72
5	1,12	2,68	0,34	-0,46

6	1,03	2,55	0,48	-0,31
7	0,94	2,45	0,66	-0,18
8	0,88	2,37	0,83	-0,08
9	0,82	2,30	1,00	0,001
10	0,77	2,24	1,20	0,08
11	0,72	2,19	1,39	0,14
12	0,56	2,00	2,55	0,41
13	0,50	1,90	3,32	0,52
14	0,46	1,82	4,09	0,61
15	0,40	1,73	5,58	0,75
16	0,36	1,65	7,27	0,86
17	0,34	1,59	8,88	0,95
18	0,31	1,51	11,94	1,08
19	0,22	--	∞	--

Taula 4. Valors numèrics de la H_2TPPS_3 en DMSO, calculats a 420 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 11.

Corba	Abs (448 nm)	- log [MSA]	$[H_4P^{2+}/H_2P]$	$\log[H_4P^{2+}/H_2P]$
0	0,004	--	0	--
1	0,017	3,65	0,01	-1,88
2	0,047	3,22	0,05	-1,32
3	0,081	3,01	0,09	-1,06
4	0,11	2,87	0,13	-0,89
5	0,21	2,68	0,27	-0,57
6	0,27	2,55	0,39	-0,41
7	0,34	2,44	0,55	-0,25
8	0,40	2,36	0,72	-0,15
9	0,45	2,29	0,86	-0,06
10	0,50	2,23	1,08	0,03
11	0,54	2,18	1,27	0,10

12	0,69	1,99	2,54	0,40
13	0,74	1,89	3,44	0,54
14	0,78	1,81	4,33	0,64
15	0,83	1,72	6,40	0,81
16	0,86	1,64	8,71	0,94
17	0,88	1,57	10,89	1,04
18	0,94	1,49	60,14	1,78
19	0,96	--	∞	--

Taula 5. Valors numèrics de la H₂TPPS₃ en DMSO, calculats a 448 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 11.

Corba	Abs (420 nm)	- log MSA	[H ₃ P ⁺ + H ₄ P ²⁺ /H ₂ P]	log[H ₂ P/H ₃ P ⁺]
0	1,90	--	0,00	--
1	2,05	4,65	-0,11	#iNUM!
2	2,15	4,35	-0,17	#iNUM!
3	2,22	4,17	-0,21	#iNUM!
4	2,26	4,05	-0,23	#iNUM!
5	2,22	3,87	-0,21	#iNUM!
6	2,15	3,65	-0,17	#iNUM!
7	2,04	3,47	-0,10	#iNUM!
8	1,84	3,25	0,05	-1,34
9	1,69	3,11	0,20	-0,69
10	1,57	3,00	0,36	-0,44
11	1,48	2,91	0,51	-0,30
12	1,36	2,80	0,76	-0,12
13	1,28	2,71	0,99	0,00
14	1,21	2,42	1,25	0,10
15	1,14	2,20	1,59	0,20
16	1,05	2,00	2,15	0,33
17	1,00	1,87	2,65	0,42

18	0,97	1,76	2,97	0,47
19	0,89	1,38	4,34	0,64
20	0,84	1,18	5,94	0,77
21	0,81	1,04	7,63	0,88
22	0,76	0,85	12,00	1,08
23	0,73	0,72	18,60	1,27
24	0,70	0,71	34,30	1,54
25	0,66	--	∞	--

Taula 6. Valors numèrics de la $H_2TPPS_3-NH_2$ en DMSO, calculats a 420 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 14. Tot i que hi ha dues tendències diferents en la valoració espectrofotomètrica, el càlcul dels dos pK_a aparent dels 2 àtoms de nitrogen pirrolenínics per separat no és viable; es pren el valor de absorbància de l'addició 0 com a valor en el qual hi ha 100% base lliure i el valor d'absorbància de l'addició 25 com a valor en el qual hi ha 100% de l'espècie diprotonada.

Corba	Abs (664 nm)	- log [MSA]	$[H_5P^{3+}/H_4P^{2+}]$	$\log[H_4P^{2+}/H_5P^{3+}]$
22	0,09	--	0,00	--
23	0,09	0,72	0,02	-1,75
24	0,10	0,71	0,04	-1,41
25	0,11	0,68	0,08	-1,11
26	0,12	0,63	0,19	-0,71
27	0,14	0,57	0,34	-0,46
28	0,17	0,50	0,63	-0,20
29	0,19	0,44	0,92	-0,04
30	0,20	0,38	1,24	0,09
31	0,22	0,34	1,57	0,20
32	0,23	0,29	1,96	0,29
33	0,24	0,25	3,06	0,49
34	0,26	0,18	4,31	0,63
35	0,27	0,10	8,09	0,91
36	0,28	0,03	10,94	1,04

37	0,28	-0,03	15,40	1,19
38	0,29	-0,11	30,86	1,49
39	0,29	-0,19	73,64	1,87
40	0,30	--	∞	--

Taula 7. Valors numèrics de la $\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{-NH}_2$ en DMSO, calculats a 664 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 14. Permeten estimar el valor de pK_{a5} aparent.

Corba	Abs (449 nm)	- log [MSA]	$[\text{H}_5\text{P}^{3+}/\text{H}_4\text{P}^{2+}]$	$\log[\text{H}_4\text{P}^{2+}/\text{H}_5\text{P}^{3+}]$
22	0,68	--	0,00	--
23	0,71	0,72	0,02	-1,67
24	0,74	0,71	0,04	-1,41
25	0,77	0,68	0,06	-1,21
26	0,83	0,63	0,10	-0,99
27	0,96	0,57	0,22	-0,65
28	1,11	0,50	0,38	-0,42
29	1,30	0,44	0,67	-0,17
30	1,44	0,38	0,97	-0,01
31	1,56	0,34	1,31	0,12
32	1,64	0,29	1,66	0,22
33	1,72	0,25	2,08	0,32
34	1,86	0,18	3,26	0,51
35	1,96	0,10	4,81	0,68
36	2,06	0,03	8,33	0,92
37	2,10	-0,03	11,44	1,06
38	2,15	-0,11	20,34	1,31
39	2,20	-0,19	53,68	1,73
40	2,23	---	∞	--

Taula 8. Valors numèrics de la $\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{-NH}_2$ en DMSO, calculats a 449 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 14. Permeten estimar el valor de pK_{a5} aparent.

Corba	Abs (415 nm)	$-\log 2[\text{H}_2\text{SO}_4]$	$[\text{H}_4\text{P}^{2+}/\text{H}_2\text{P}]$	$\log[\text{H}_4\text{P}^{2+}/\text{H}_2\text{P}]$
0	0,45	--	0	--
1	0,44	6,29	0,03	-1,54
2	0,43	5,82	0,08	-1,07
3	0,42	5,59	0,11	-0,97
4	0,41	5,49	0,17	-0,76
5	0,39	5,27	0,29	-0,54
6	0,35	5,13	0,49	-0,31
7	0,34	5,02	0,64	-0,19
8	0,31	4,94	0,9	-0,04
9	0,29	4,87	1,16	0,06
10	0,27	4,81	1,49	0,17
11	0,26	4,76	1,86	0,27
12	0,24	4,71	2,29	0,36
13	0,23	4,67	2,95	0,47
14	0,22	4,64	3,83	0,58
15	0,21	4,38	4,84	0,68
16	0,18	4,32	9,52	0,98
17	0,17	4,27	17,5	1,24
18	0,16	4,21	35,8	1,55
19	0,16	4,09	67,0	1,83
20	0,15	--	∞	--

Taula 9. Valors numèrics de la $\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{-NH}_2$ en H_2O , calculats a 415 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 19, permeten calcular els valors de $\text{pK}_{\text{a}3}$ i $\text{pK}_{\text{a}4}$.

Corba	Abs (433 nm)	$-\log 2[\text{H}_2\text{SO}_4]$	$[\text{H}_5\text{P}^{3+}/\text{H}_4\text{P}^{2+}]$	$\log[\text{H}_5\text{P}^{3+}/\text{H}_4\text{P}^{2+}]$
21	0,21	--	0	--
22	0,23	3,56	0,06	-1,19
23	0,24	3,47	0,09	-1,04
24	0,26	3,35	0,18	-0,75

25	0,27	3,26	0,25	-0,61
26	0,30	3,12	0,41	-0,38
27	0,33	3,01	0,61	-0,22
28	0,34	2,93	0,73	-0,14
29	0,36	2,82	0,93	-0,03
30	0,39	2,65	1,49	0,17
31	0,41	2,54	1,87	0,27
32	0,44	2,34	3,08	0,49
33	0,48	2,10	7,15	0,85
34	0,49	1,95	12,6	1,10
35	0,51	1,75	36,5	1,56
36	0,52	--	∞	--

Taula 10. Valors numèrics de la $\text{H}_2\text{TPPS}_3\text{-NH}_2$ en H_2O , calculats a 433 nm, obtinguts a partir de les corbes de la figura 19, permeten calcular el valor de pK_{a5} .

APPENDIX 2: ADDITIONAL CD RESULTS

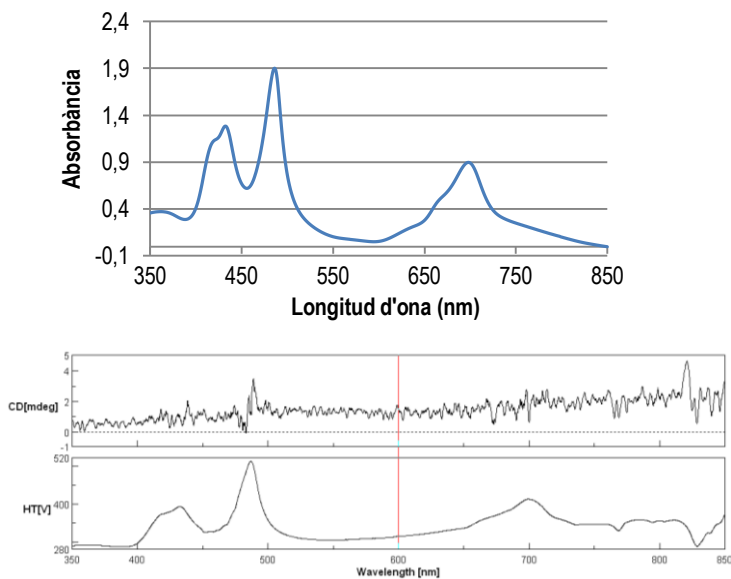


Figura A2-1. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 2 d'una solució de porfirina ($3 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat (HCl 10^{-1} M).

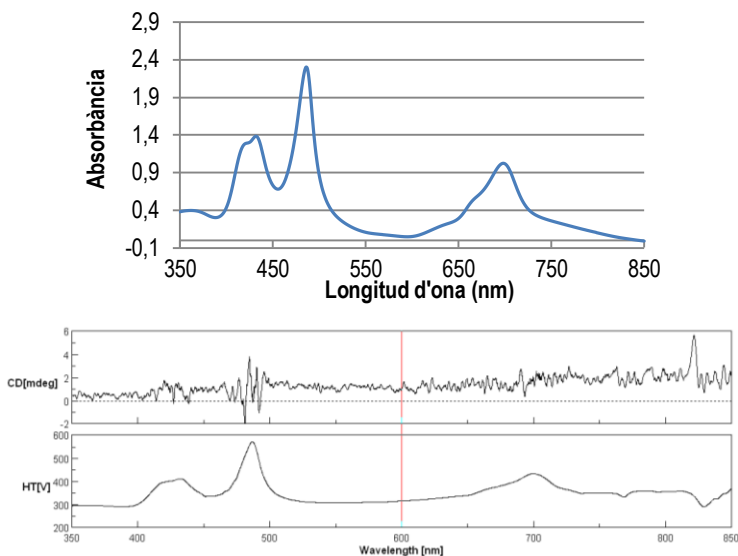


Figura A2-2. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 3 d'una solució de porfirina ($3 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat ($\text{HCl } 10^{-1}$ M).

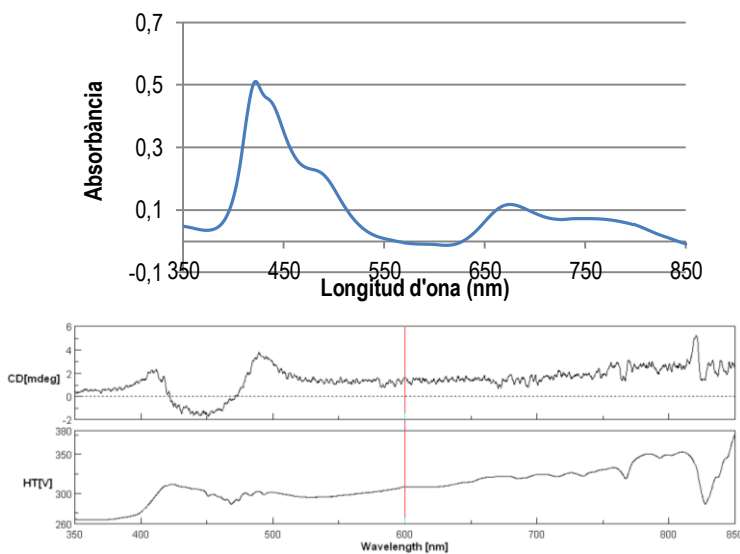


Figura A2-3. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 d'una solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat, després d'estar 8 dies en agitació ACW.

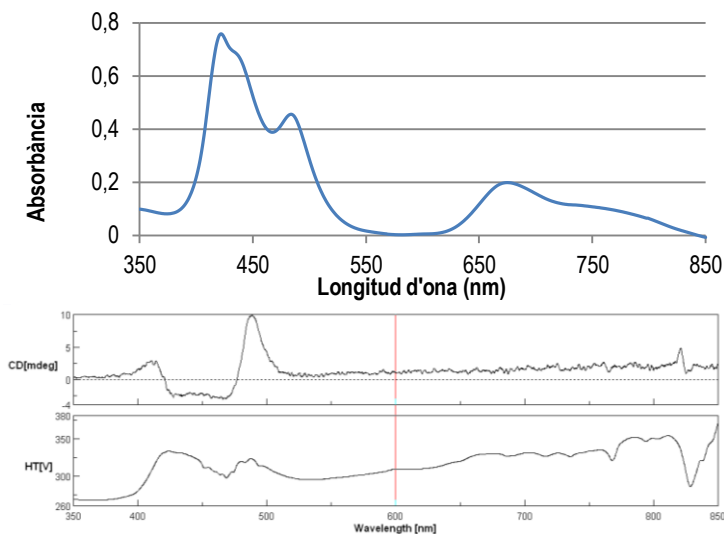


Figura A2-4. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 2 d'una solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat (HCl 10^{-4} M), després d'estar 8 dies en agitació ACW.

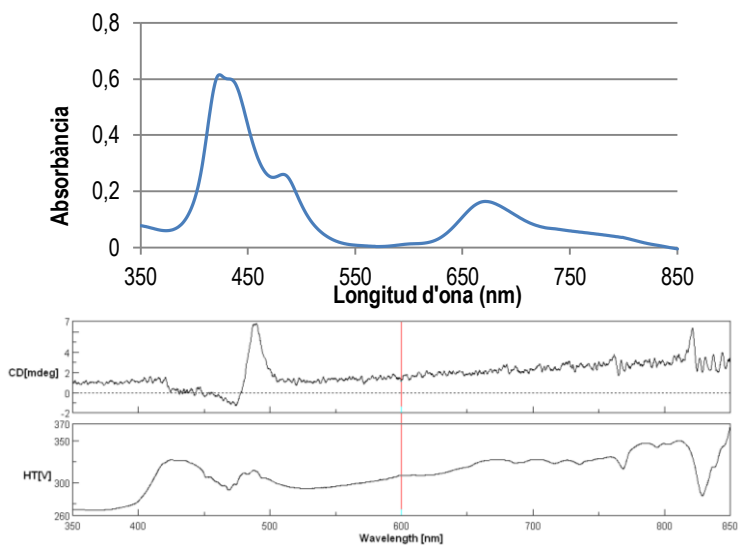


Figura A2-5. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 1 d'una solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre aigua i acidificant posteriorment amb HCl 10^{-2} M, després d'estar 8 dies en agitació ACW.

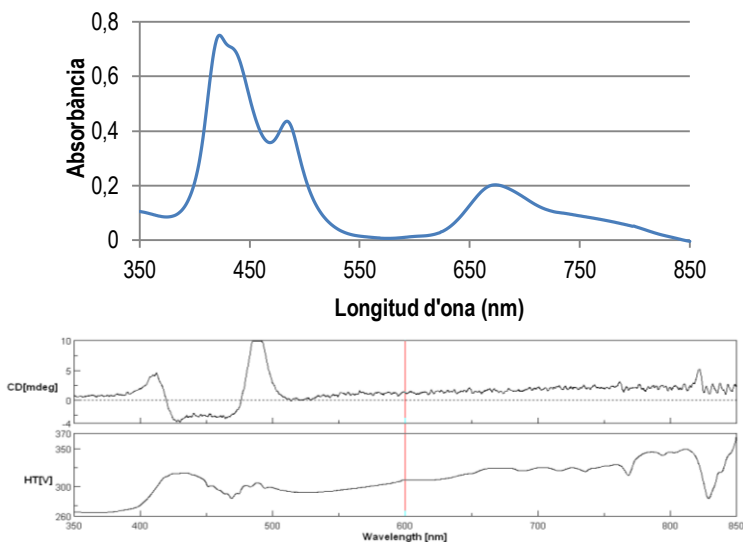


Figura A2-6. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 2 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre aigua i acidificant posteriorment amb HCl 10^{-2} M, després d'estar 8 dies en agitació ACW.

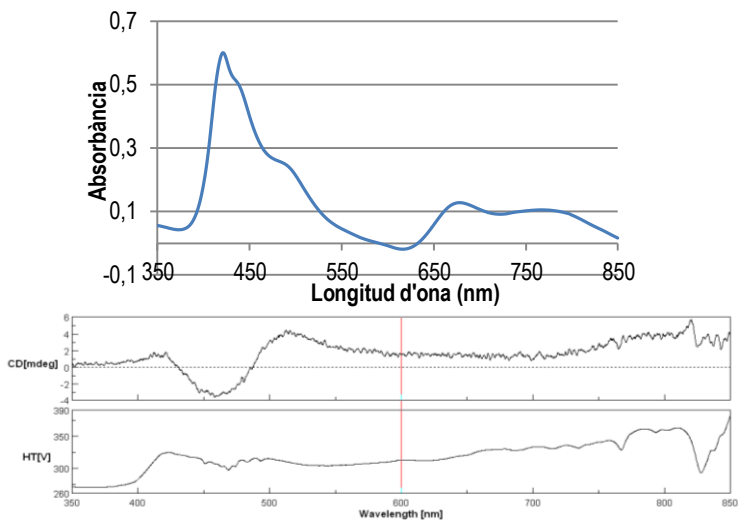


Figura A2-7. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 2 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre dissolvent acidificat (HCl 10^{-4} M), després d'estar 8 dies en agitació CW.

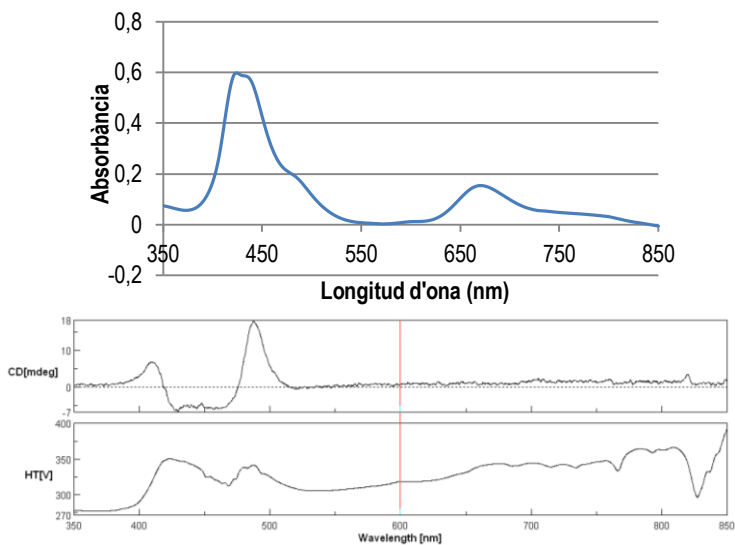


Figura A2-8. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 2 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M), preparada afegint la porfirina sobre aigua i acidificant posteriorment amb HCl 10^{-2} M, després d'estar 8 dies en agitació CW.

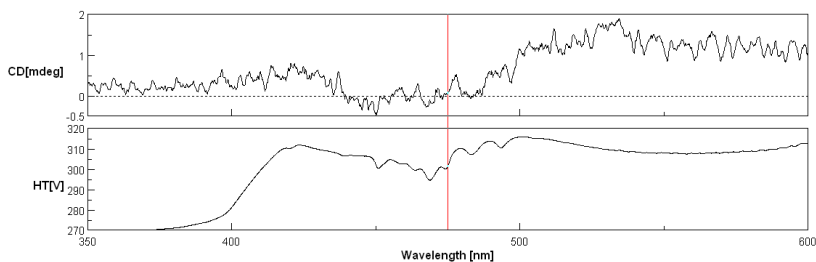


Figura A2-9. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 2 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 6 cicles de corrents de gasos.

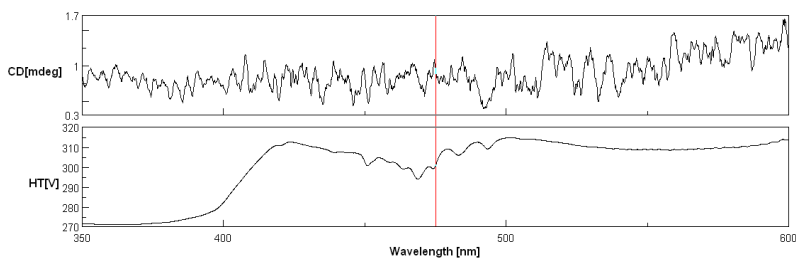


Figura A2-10. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 3 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 6 cicles de corrents de gasos.

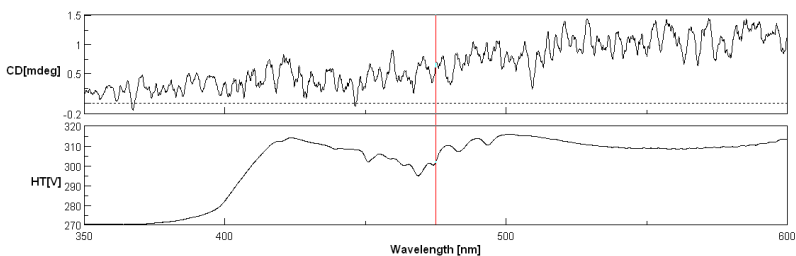


Figura A2-11. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 4 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 4 cicles de corrents de gasos.

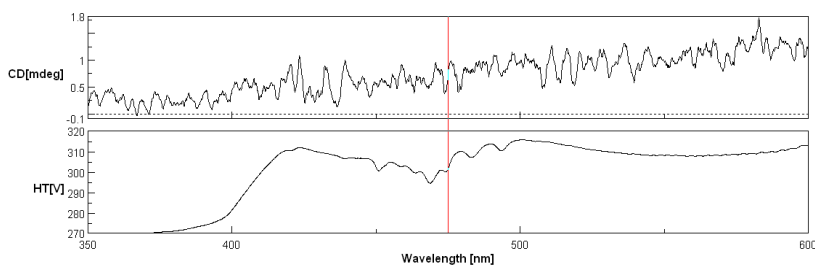


Figura A2-12. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 5 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 4 cicles de corrents de gasos.

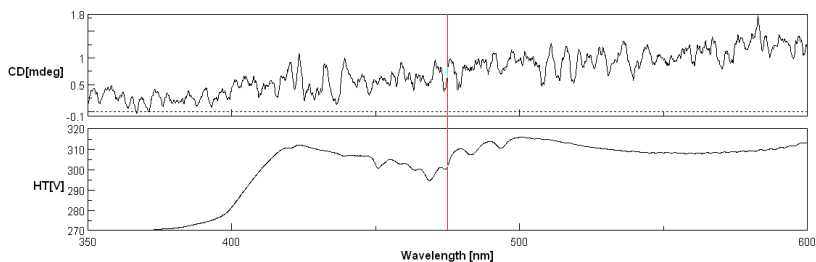


Figura A2-13. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 6 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 4 cicles de corrents de gasos.

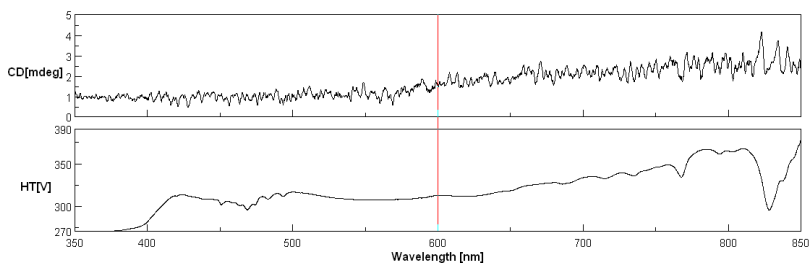


Figura A2-14. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 7 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 4 cicles de corrents de gasos.

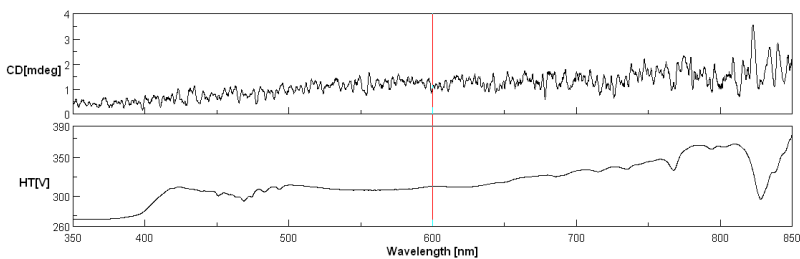


Figura A2-15. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 8 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 2 cicles de corrents de gasos.

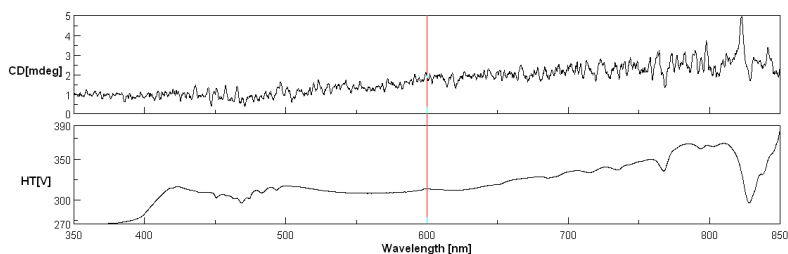


Figura A2-16. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 9 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 2 cicles de corrents de gasos.

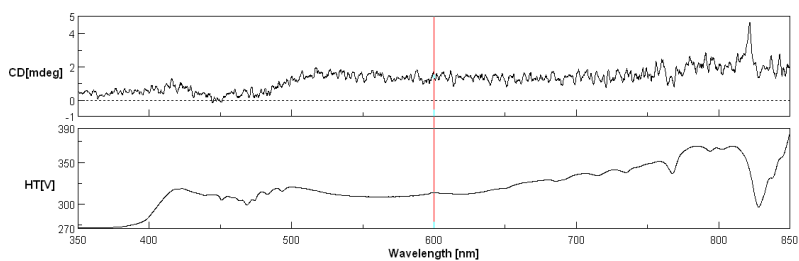


Figura A2-17. Espectres UV-Vis i de DC de la rèplica 10 de solució de porfirina ($1 \cdot 10^{-5}$ M) i NaCl 0,1 M, sobre la que s'han realitzat 2 cicles de corrents de gasos.