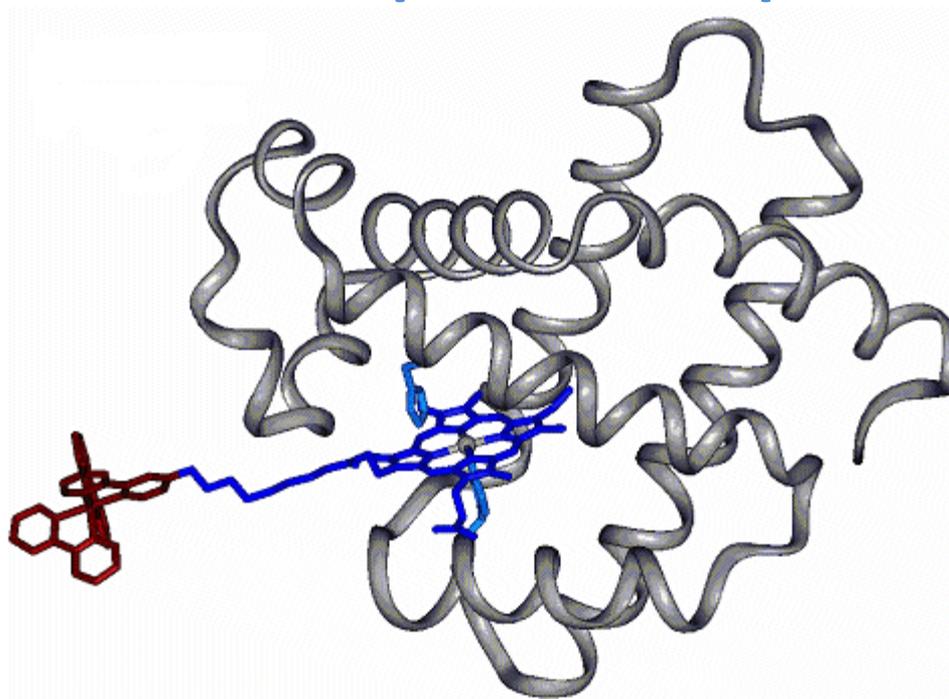


II Reunión de Jóvenes Cristalógrafos, 29 septiembre – 1 octubre 2010, Bilbao

## Auto-ensamblaje de unidades porfirínicas para la obtención de dispositivos supramoleculares

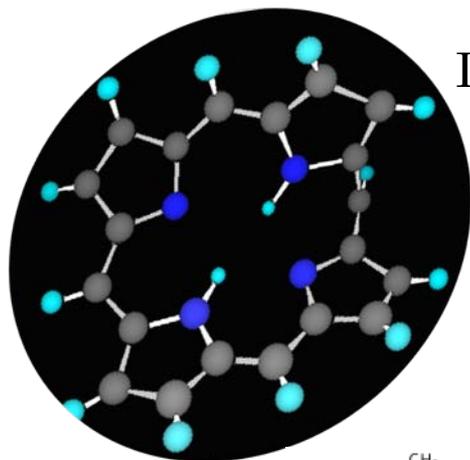


A. Fidalgo, B. Bazán, G. Barandika, M. K. Urriaga y M. I. Arriortua

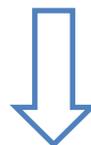
# ÍNDICE DE CONTENIDOS

- Introducción
- Objetivos
- Caracterización de reactivos
- Síntesis y caracterización
- Resultados y discusión
- Conclusiones

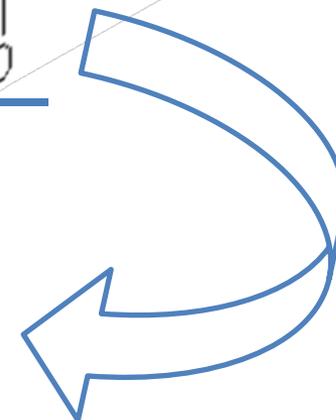
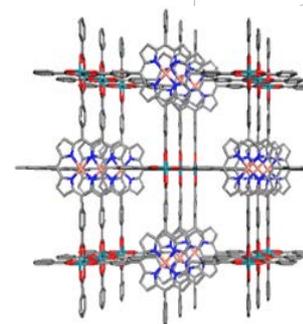
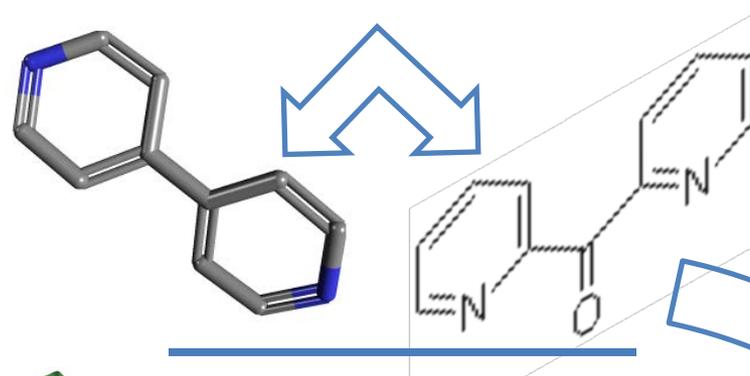
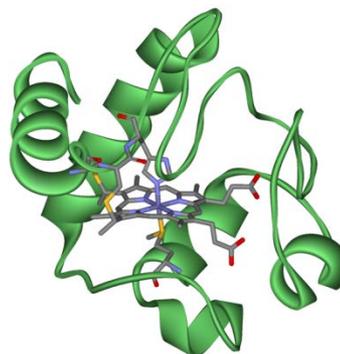
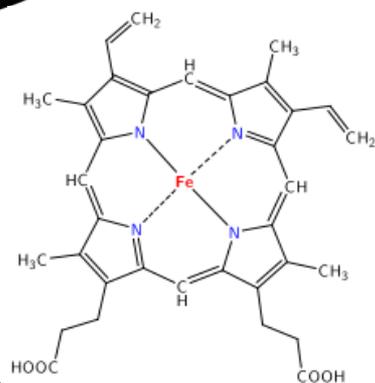
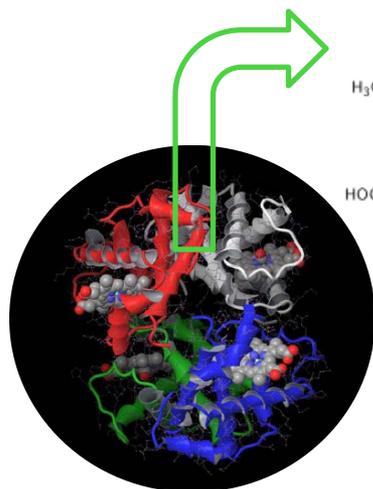
# INTRODUCCIÓN



Las porfirinas son macrociclos tetrapirrólicos

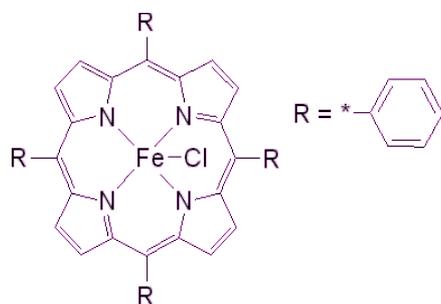


Forman entidades supramoleculares que se coordinan a ligandos axiales o a ligandos externos de los macrociclos

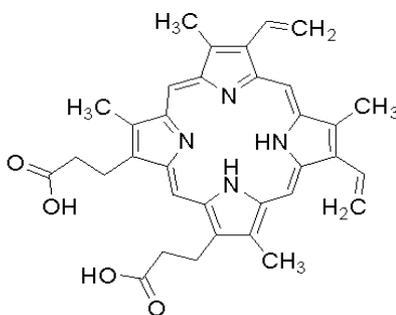


# OBJETIVOS

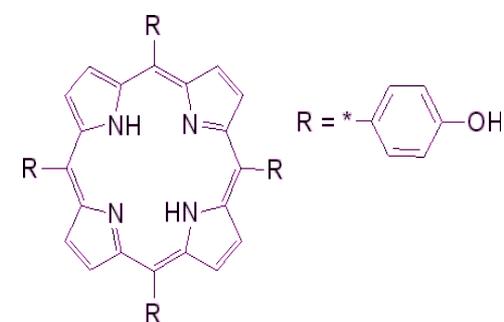
## 5 Porfirinas de diferentes características



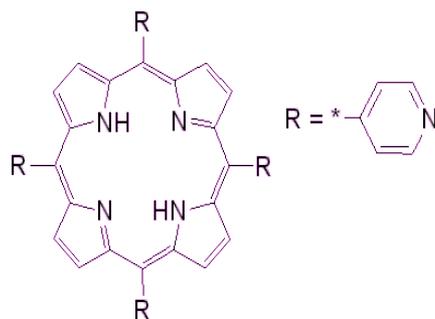
*Meso*-tetra-4-fenil porfirina cloruro de hierro (III) (FeP-ph)



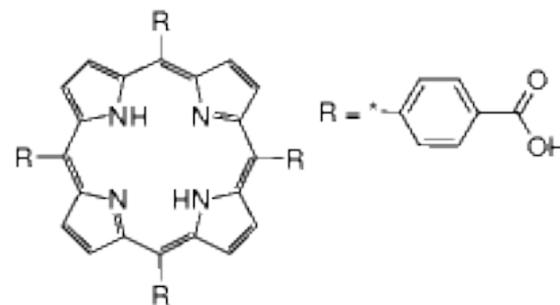
Protoporfina IX (P-p)



*Meso*-tetra-4-hidroxifenilporfirina (P-ph)



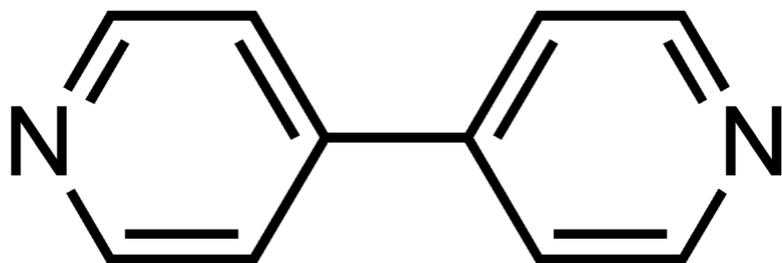
*Meso*-tetra-4-N-piridilporfirina (P-py)



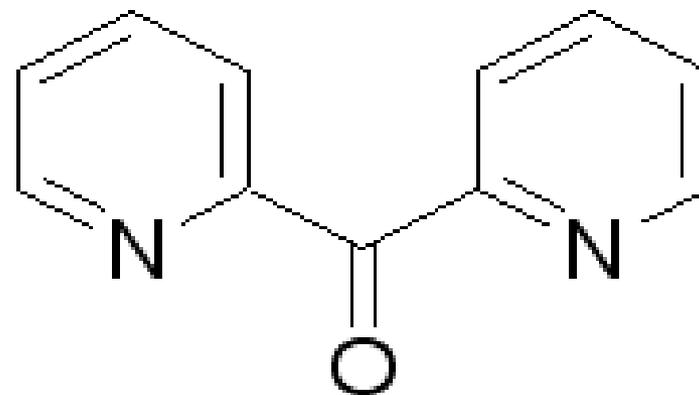
*Meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina (P-ca)

# OBJETIVOS

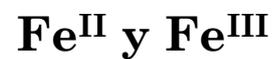
## 2 ligandos dipiridínicos



4,4'-bipiridina (bipy)

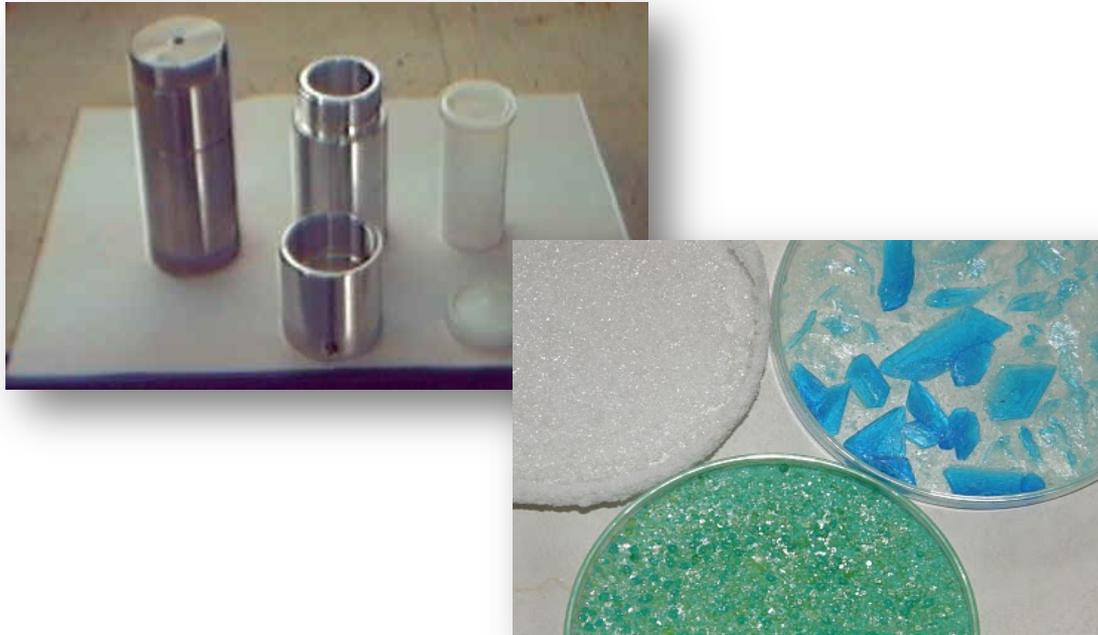


Di-2-piridil cetona (dpk)



# OBJETIVOS

## Metodologías de síntesis



Metodologías clásicas

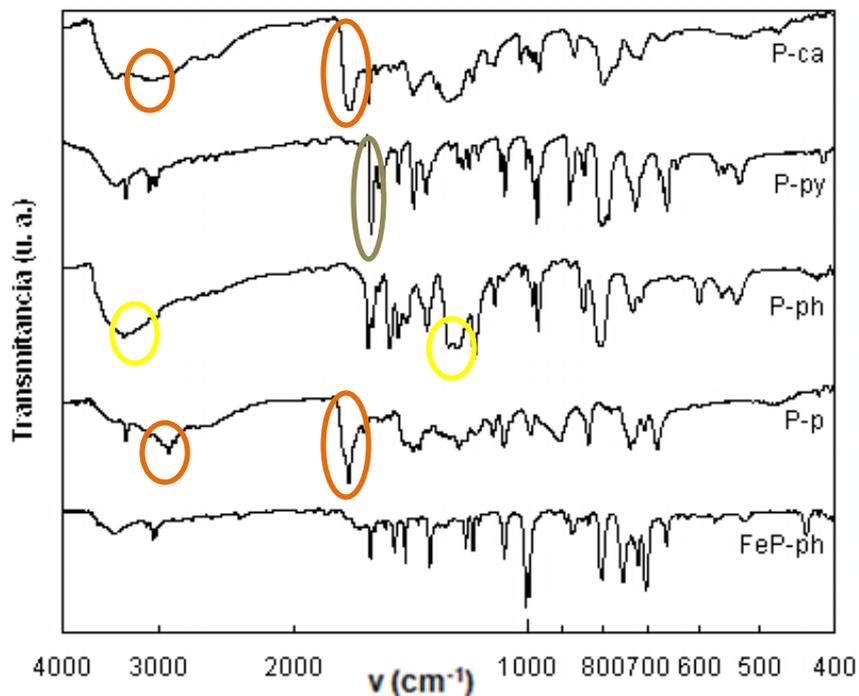


Metodología alternativa

# CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS

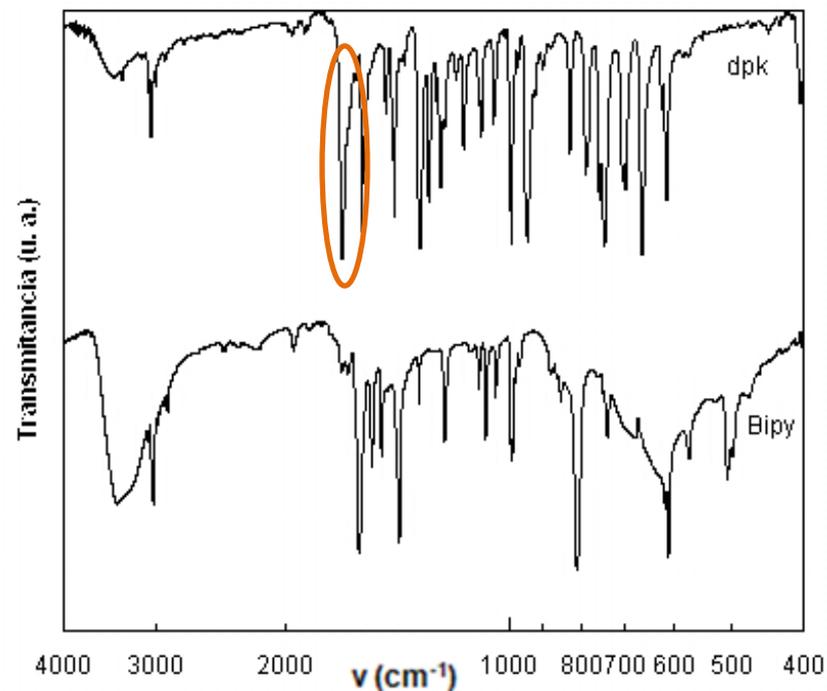
## Espectroscopía de IR

Porfirinas



P-ca: *Meso*-tetra-4-carboxifenilporfirina, P-py: *Meso*-tetra-4-*N*-piridilporfirina, P-ph: *Meso*-tetra-4-hidroxifenilporfirina, P-p: Protoporfina IX y FeP-ph: *Meso*-tetra-4-fenil porfirina cloruro de hierro (III)

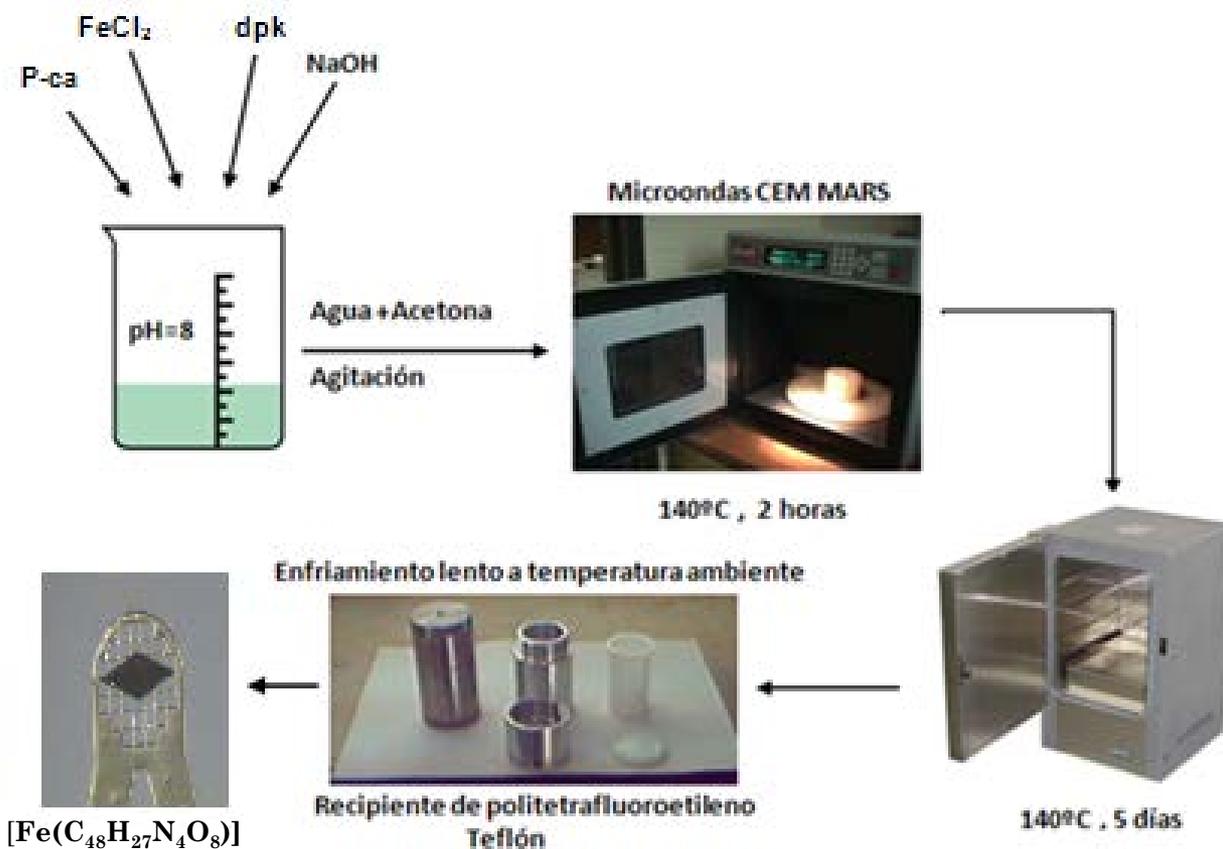
Ligandos orgánicos



Bipy: 4,4'-bipiridina, dpk: Di-2-piridil cetona

# EXPERIMENTAL

## Síntesis



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## **-Espectroscopía de IR**

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## - Difracción de rayos X en monocristal

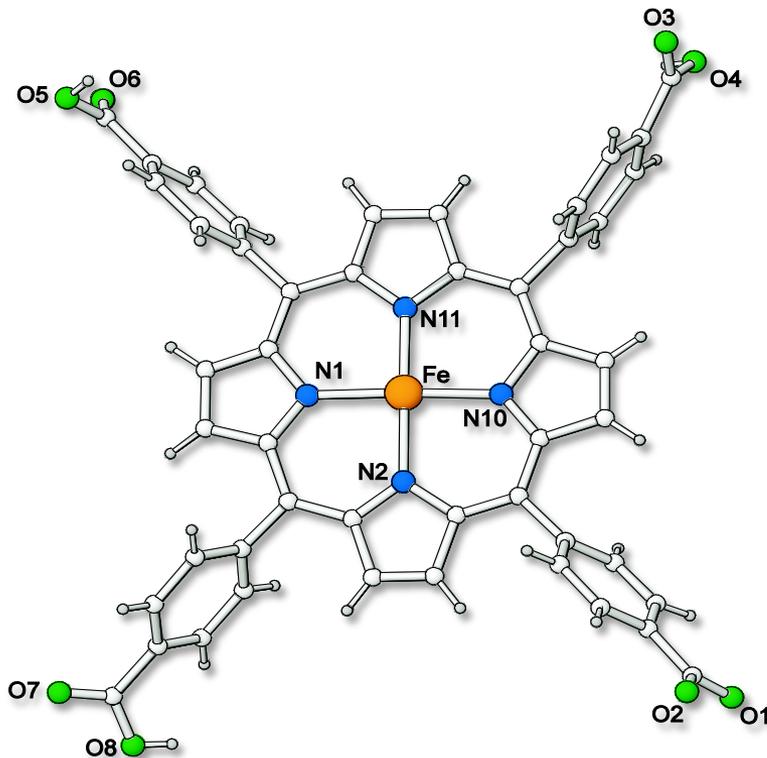
Fórmula	$C_{48} H_{27} N_4 Fe O_8$
Masa Molecular	843.59
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial (n°.)	$P2_1$ (n. 4)
a, Å	11.0925(13)
b, Å	8.8930(10)
c, Å	20.112(2)
$\beta$ , °	103.066(12)
V, Å <sup>3</sup>	1932.6 (2)
Z	2
$\rho_{calc}$ , gr.cm <sup>-3</sup>	1.45
F(000)	866
<b>Toma de datos</b>	
Difractometro	Oxford Diffraction XCALIBUR2
Temperatura, K	293
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	0.455
Radiación, $\lambda$ (Mo K $\alpha$ ), Å	0.7107
Dimensión del cristal, mm	0.37x0.16x0.005
Intervalo de $\theta$ , °	3.00< $\theta$ <23.99
Intervalo h, k, l	-12<=h<=12, -9<=k<=10, -11<=l<=22
Nº de reflexiones medidas	5930
R (int)	0.0291
Nº de reflexiones independientes	5184
Nº de reflexiones observadas	
[ $I \geq 4\sigma(I)$ ]	2654
<b>Afinamiento</b>	
Datos/Restricciones/Parámetros	5184 / 586 / 554
Factores de acuerdo [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1=0.0444 wR2=0.0650
Factores de acuerdo	
[Todos los datos]	R1=0.0971 wR2=0.0727
Pico de densidad residual, e.Å <sup>-3</sup>	0.535, -0.275



Difractometro Oxford Diffraction XCALIBUR2

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## - Estructura cristalina de $[\text{Fe}(\text{C}_{48}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_8)]$



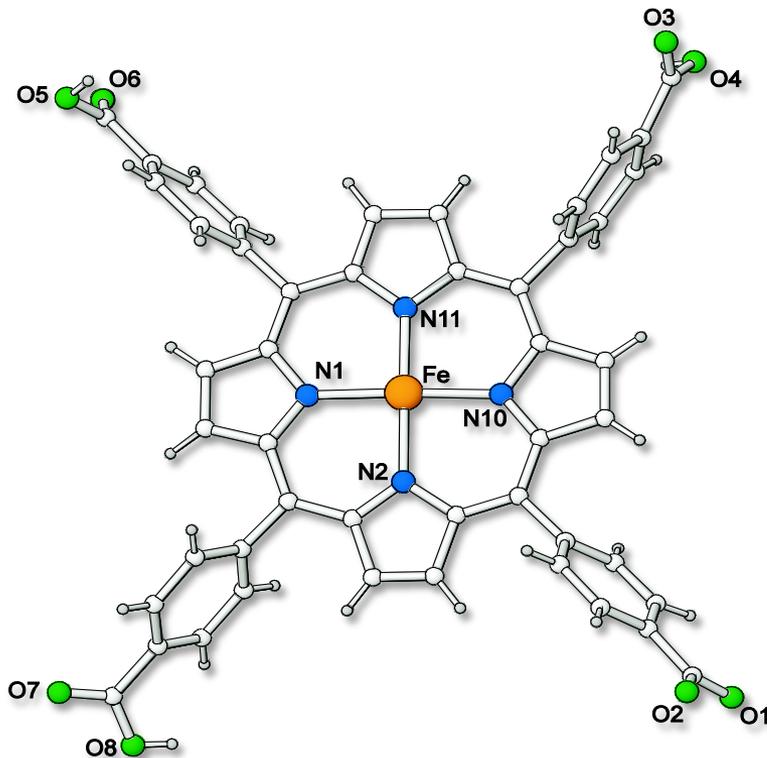
### Distancias:

$$\begin{aligned}d(\text{Fe}-\text{N1}) &= 2.0493(6) \text{ \AA} \\d(\text{Fe}-\text{N2}) &= 2.0461(6) \text{ \AA} \\d(\text{Fe}-\text{N10}) &= 2.0493(5) \text{ \AA} \\d(\text{Fe}-\text{N11}) &= 2.0162(6) \text{ \AA} \\d(\text{Fe}-\text{O2}) &= 1.9822(5) \text{ \AA} \\d(\text{Fe}-\text{O6}) &= 2.2991(5) \text{ \AA}\end{aligned}$$

**El  $\text{Fe}^{\text{II}}$  se oxida a  $\text{Fe}^{\text{III}}$**

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## - Estructura cristalina de $[\text{Fe}(\text{C}_{48}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_8)]$

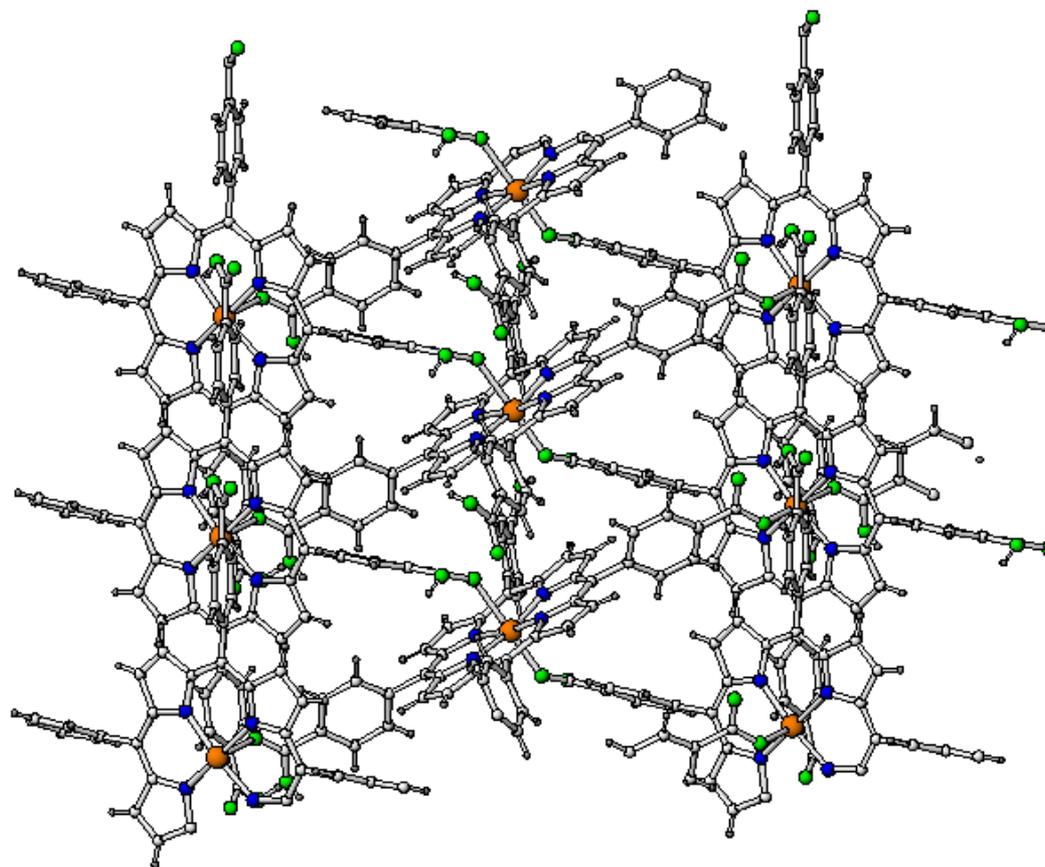


O1 (carbonilo)	-0.70
O2(carboxilo)	-0.15
O3 (carbonilo)	-0.69
O4 (carboxilo)	-0.14
O5 (carbonilo)	-0.69
O6 (carboxilo)	-0.14
O7 (carbonilo)	-0.69
O8 (carboxilo)	-0.14
N1(pirrónico)	0.39
N2 (imínico)	-0.41
N10(pirrónico)	0.38
N11 (imínico)	-0.51

**Desprotonación asimétrica**

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

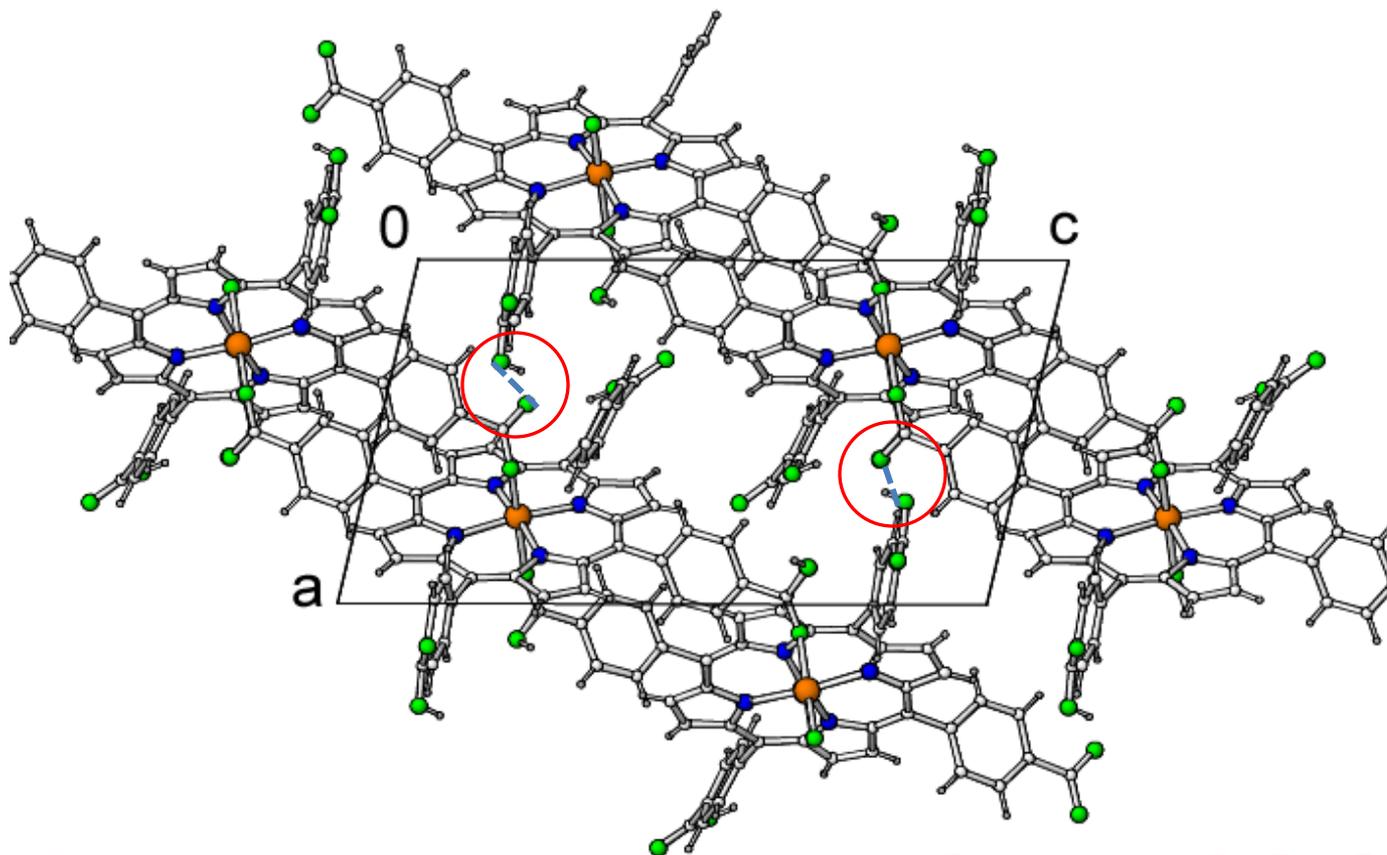
## - Estructura cristalina de $[\text{Fe}(\text{C}_{48}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_8)]$



**Unidades 2D quirales**

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## - Estructura cristalina de $[\text{Fe}(\text{C}_{48}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_8)]$



**La estructura 3D preserva la quiralidad.**

## CONCLUSIONES

1. La dificultad que presenta la disolución de porfirinas puede superarse mediante el uso de varias combinaciones de codisolventes y de la calefacción por microondas.
2. La desprotonación asimétrica de la porfirina P-ca no se puede desligar de la oxidación del hierro(II) a hierro(III).
3. El compuesto  $[\text{Fe}(\text{P-ca})]$  presenta un esqueleto 2D quiral cuyo apilamiento 3D preserva la quiralidad.

# AGRADECIMIENTOS

- Dras. G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urtiaga y M. I. Arriortua
- Ministerio de Educación y Ciencia (MAT2007-60400)
- Gobierno Vasco (Consejería de Educación, Universidades e Investigación, Grupos Consolidados, IT-177-07)
- UPV/EHU su beca de personal investigador en formación
- Soporte técnico de SGIker por las medidas realizadas

***Eskerrik asko zuen arretagatik***