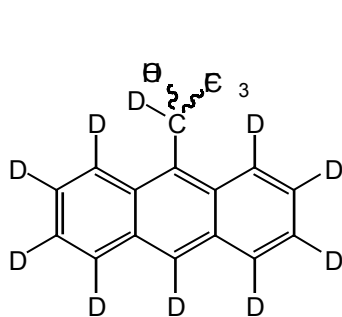


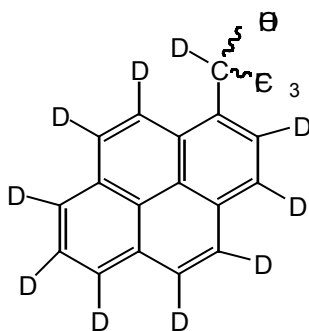
## 17 SÍNTESI DE COMPOSTOS AROMÀTICS DEUTERATS

Com ja s'ha dit en la introducció i precedents, en el nostre grup de recerca es treballa en diferents vies que el que pretenen és millorar els agents de solvatació quirals que existeixen al mercat. Una de les idees més recents i que ha donat molt bons resultats ha estat la síntesi i estudi de compostos que no presentin senyals en l'espectre de protó i que per tant no interfereixin amb els senyals del solut a observar. Aquest objectiu s'ha assolit, substituint els àtoms d'hidrogen per àtoms de deuteri en CSA que hagin resultats eficaços, com és el cas de les estructures que es presenten a continuació:



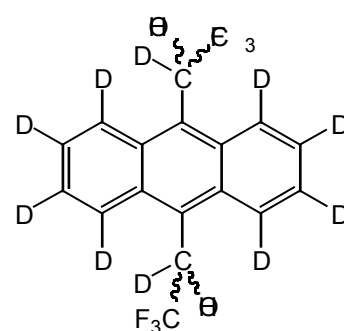
1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol  
perdeuterat

14



1-(1-pirenil)-2,2,2-trifluoroetanol  
perdeuterat

15



1,1-bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol  
perdeuterat

16

La síntesi d'aquests compostos té lloc a partir del perdeutero-antracè<sup>1</sup> i perdeutero-pirè.<sup>2</sup> Una revisió bibliogràfica ens va fer veure que no existeixen massa compostos aromàtics deuterats i dels que hi ha, tan sols una petita part són comercials. A més a més, cal remarcar que els compostos comercials perdeuterats tenen un preu força elevat. Tots aquests fets, ens van suggerir la possibilitat de dur a terme la deuteració de compostos policíclics aromàtics fusionats i d'altres derivats útils com a productes de partida en la síntesi de CSA deuterats.

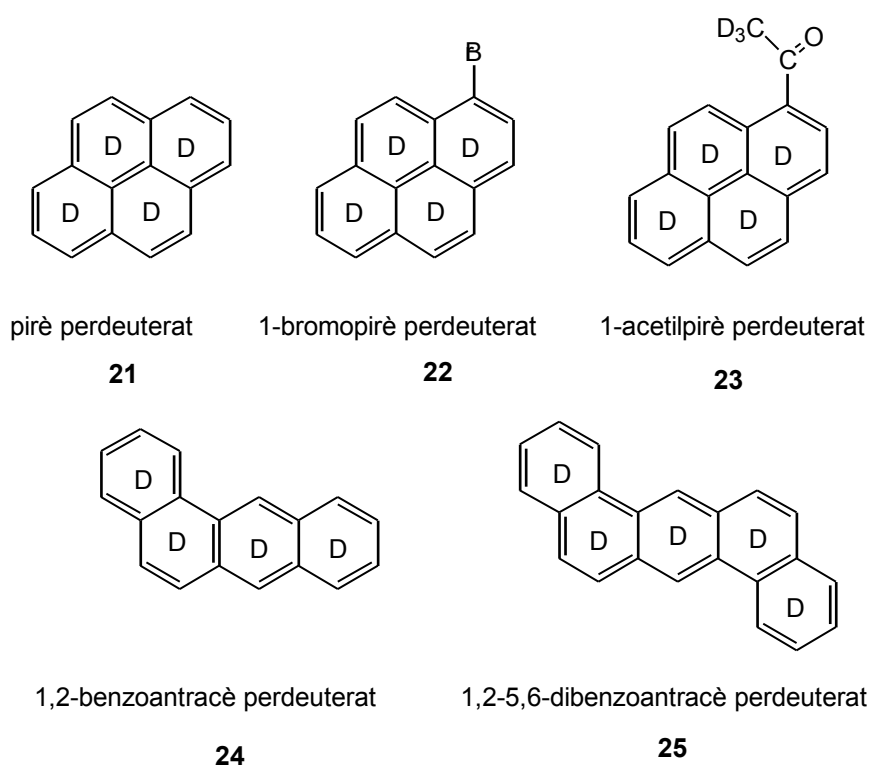
Amb la finalitat d'aprendre i aplicar tècniques en deuteració, es va realitzar una estada de tres mesos en els laboratoris del professor Thomas Junk, a la Northeast Louisiana University (Monroe, USA). L'any 1996 el professor Thomas Junk va posar a punt un

<sup>1</sup> Gil, J.; Virgili, A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7274.

<sup>2</sup> Muñoz, A.; Sánchez, M; Junk, T.; Virgili, A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5069.

mètode per preparar productes aromàtics deuterats homo- i heterocíclics.<sup>3</sup> Aquest mètode es basa en un intercanvi isotòpic (H-D) en D<sub>2</sub>O, medi bàsic i condicions supercrítiques. Els rendiments obtinguts pels diferents substrats assajats són molt bons i el % de deuteració aconseguit en la majoria de casos és elevat. La metodologia desenvolupada pel professor Junk implica treballar a altes pressions i temperatura.

Així, durant aquesta estada es va aprendre a treballar en aquestes condicions i es van intentar obtenir els següents compostos:



**Figura 17-1:** Compostos que s'han intentat sintetitzar.

A continuació es descriuran les vies sintètiques utilitzades en la deuteració o intents de deuteració dels diferents substrats estudiats.

El seguiment de les diferents reaccions va tenir lloc amb un aparell de gasos (Tre-metrics 9001) acoblat a un masses (Finnigan Mat, DPC).

<sup>3</sup> Junk, T.; Catallo, W. J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3445.

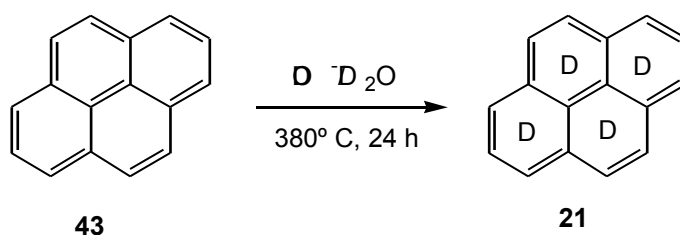
### 17.1.1 Síntesi del pirè perdeuterat **21** i d'altres derivats

A la bibliografia<sup>4</sup> existeixen una gran varietat de mètodes útils per deutarar compostos orgànics, tots ells basats en l'intercanvi isotòpic H-D.

En el nostre cas es va creure que el mètode més adient per l'obtenció del pirè deuterat **21** a escala preparativa era l'intercanvi de deuteri en condicions supercrítiques (SDE, *supercritical deuterium exchange*). La font de deuteris és l'aigua deuterada (D<sub>2</sub>O), per tant el cost del procés és relativament baix.

Aquest mètode es fonamenta en el dràstic increment de l'acidesa dels protons en compostos aromàtics i aromàtics alquilats en condicions supercrítiques i en medi aquós<sup>5</sup> (376°, 221 bar).

Es va fer reaccionar, dins d'una autoclau especial, el producte amb NaOD i D<sub>2</sub>O i es va escalfar a temperatures elevades.



**Esquema 17-1:** Condicions utilitzades en la deuteració del pirè.

El rendiment de la reacció va ser del 96% després de la purificació del producte per cromatografia en columna flash de gel de sílice.

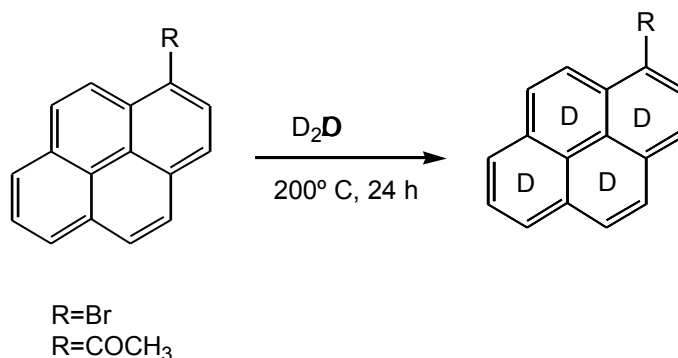
Un cop aconseguit el pirè deuterat es va decidir assajar la deuteració amb molècules funcionalitzades. Així, es va provar de deutarar l'1-bromopirè **22** i l'1-acetilpirè **23**. Disposar d'aquestes molècules ens va semblar interessant per tal de facilitar la introducció de nous grups funcionals, com per exemple alcohols, amines, etc. presents generalment en els CSA que es desenvolupen en el nostre grup de recerca.

<sup>4</sup> a) *Isotopes in the Physical and Biomedical Sciences. Volume 1. Labelled Compounds (part A)*, ed. Buncl, E., Jones, J. R., Elsevier, New York, **1987**. b) Junk, T.; Catallo, W. J. *Chem. Soc. Reviews* **1997**, 26, 401.

<sup>5</sup> Yao, J.; Evilia, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11229.

En aquesta ocasió no es va creure convenient realitzar la deuteració en condicions supercrítiques per la possible descomposició de la molècula i es van assajar mètodes més suaus.

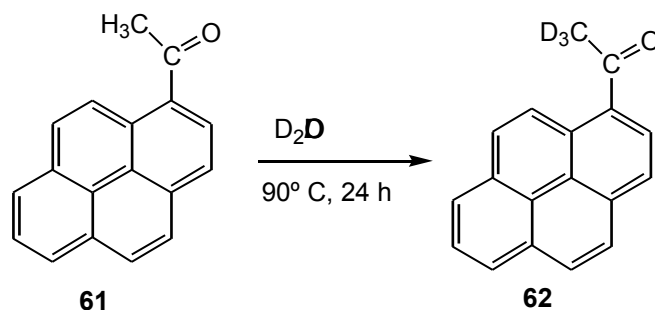
En primer lloc, es va provar la deuteració a escala analítica, de **22** i **23** en condicions àcides i escalfant fins a 200 °C.



**Esquema 17-2**

En el cas de l'1-bromopirè **22** es donava la deuteració parcial de la molècula però la reacció era molt bruta i per l'1-acetilpirè **23** el producte descomponia donant un 90% de pirè més un 10% d'altres productes.

Veient aquests resultats es va decidir realitzar una nova prova amb l'1-acetilpirè a temperatures menys elevades (90 °C, D<sub>2</sub>O/DCl) i amb reactius protonats, per tal de constatar si el producte era estable sota aquestes condicions. En l'anàlisi del cru de reacció es va veure que no hi havia descomposició. Per tant es va assajar la síntesi, aquest cop amb els reactius deuterats.



**Esquema 17-3**

Aquest procés sintètic va donar lloc únicament a la deuteració del grup metil.

Després d'aquests intents es va decidir no seguir amb l'obtenció d'aquests compostos i utilitzar el pirè com a producte inicial en l'elaboració dels CSA perdeuterats d'interès en el nostre grup. Anna Muñoz en la seva Tesi Doctoral va utilitzar aquest pirè deuterat en la síntesi del 2,2,2-trifluoro-1-(1-pirenil)etanol perdeuterat **15**.

### 17.1.2 Síntesi de l'1,2-benzoantracè perdeuterat **24**

La deuteració de l'1,2-benzoantracè **24** no es va iniciar amb el procés de deuteració SDE, perquè es va creure que la molècula no seria prou estable per aguantar les dràstiques condicions que implica aquest mètode. Així, es va preferir començar l'estudi assajant la deuteració en condicions àcides i amb diclorur d'etilalumini.

Es van realitzar diferents experiments partint de l'1,2-benzoantracè totalment protonat **63**. La (Taula 17-1) resumeix les condicions de reacció per cada prova i els resultats obtinguts en cada cas.

Prova	Pes de <b>63</b> (mg)	Temperatura (° C)	Temps (h)	Mètode	Resultat
<b>1</b>	10	250	12	D <sub>2</sub> O/DCl	Deuteració i certa descomposició
<b>2</b>	10	200	24	D <sub>2</sub> O/DCl	Deuteració
<b>3</b>	10	200	24	D <sub>2</sub> O /D <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Deuteració
<b>4</b>	10	60	8	Benzè-d <sub>6</sub> /EtAlCl <sub>2</sub>	Deuteració i reducció parcial
<b>5</b>	10	25	8	Benzè-d <sub>6</sub> /EtAlCl <sub>2</sub>	Deuteració i reducció parcial

**Taula 17-1:** Proves realitzades per l'obtenció de l'1,2-benzoantracè perdeuterat **24**.

L'anàlisi del cru de reacció en les proves 3 i 4 van demostrar la presència d'un compost amb pes molecular 244. Aquest pes correspon a un compost amb fórmula molecular C<sub>18</sub>D<sub>14</sub>, de manera que hi ha hagut una reducció parcial d'algun dels anells de l'1,2-benzoantracè. Les posicions menys aromàtiques en aquest compost i per tant les més susceptibles a reduir-se són les posicions quatre i cinc, així creiem que el producte que s'obté en aquests dos experiments és:

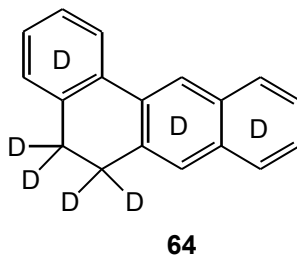


Figura 17-2

Tenint en compte els resultats mostrats en la Taula 17-1, sembla ser que les millors condicions per obtenir la deuteració del compost en estudi, són utilitzant com a reactius  $D_2O/DCI$  o  $D_2O /D_2SO_4$  i treballant a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (proves 2 i 3). Com que normalment l'àcid sulfúric dóna lloc a subproductes d'oxidació es va decidir abordar la síntesi de 100 mg d'1,2-dibenzoantracè en les condicions testades en la prova 2.

Malauradament, en utilitzar més quantitat de mostra el resultat va variar, obtenint-se només l'intercanvi de 2 protons per dos deuteris i no la deuteració total esperada.

Creiem que aquest fet pot ser degut a la baixa solubilitat d'aquest compost en aigua, per tant una possible solució a aquest problema seria emprar un cosolvent que afavorís el contacte entre el compost a deutar i el reactiu.

### 17.1.3 Síntesi de l'1,2-5,6-dibenzoantracè perdeuterat **25**

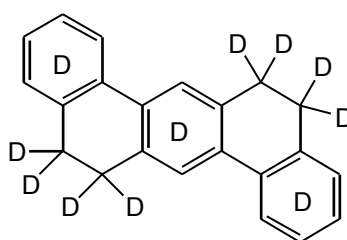
Paral·lelament a l'estudi dut a terme pel producte anterior, es van realitzar un seguit d'experiments per tal d'obtenir l'1,2-5,6-dibenzoantracè perdeuterat **25**, els quals queden recollits en la següent taula:

Prova	Pes de 65 (mg)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Temps (h)	Mètode	Resultat
1	10	250	12	$D_2O/DCI$	Deuteració i força descomposició
2	10	200	24	$D_2O/DCI$	S'observa un rang de deuteració molt ampli
3	10	60	8	$Benz\text{-}d_6/EtAlCl_2$	Deuteració i reducció parcial

4	10	25	8	Benzè-d <sub>6</sub> /EtAlCl <sub>2</sub>	Deuteració i reducció parcial
---	----	----	---	---	-------------------------------

**Taula 17-2:** Proves realitzades per l'obtenció de l'1,2-5,6-dibenzoantracè perdeuterat. **65** és l'1,2-5,6 dibenzoantracè protonat.

Una vegada més la utilització de diclorur d'etilalumini en el sí de benzè-d<sup>6</sup> com a font de deuteris, dóna lloc a productes de reducció. En aquest cas, però el compost obtingut ha estat el que es presenta a continuació:



66

Figura 17-3

En aquesta ocasió, el fet de treballar amb D<sub>2</sub>O/HCl i a 200° C, tot i aportar el millor resultat, no es pot considerar com un bon mètode per obtenir quantitats importants de **25**. En l'anàlisi del cru d'aquesta prova, per cromatografia de gasos-masses, es detecta un rang molt ampli de deuteració amb pics que corresponen a pesos moleculars de 278 a 292. La causa d'això creiem que pot ser novament la baixa solubilitat del compost aromàtic de partida en aigua, que aquest cop ja es mostra en condicions analítiques.

Com a resum en l'intent de deuteració de l'1,2-benzoantracè i de l'1,2-5,6-dibenzoantracè podem dir que ens hem trobat bàsicament amb dos inconvenients:

- en un cas la reducció parcial dels anells aromàtics
- i en l'altre la baixa solubilitat dels compostos aromàtics de partida en aigua.

La solució a aquests problemes podria ser:

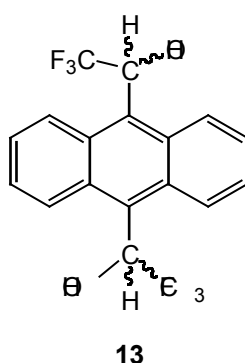
- en primer lloc la rearomatització d'aquests compostos
- la utilització d'un cosolvent que augmenti la superfície de contacte entre el producte de partida i el reactiu que actua com a font de deuteris.

Cal mencionar que aquestes dues opcions van ser tractades per Sandra Almer, per tal de completar l'estudi iniciat en aquesta Tesi Doctoral, en la seva estada a la Northeast Louisiana University.



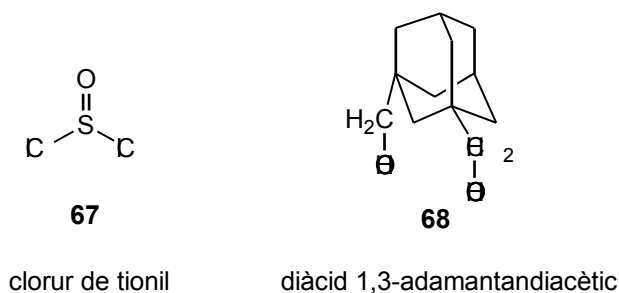
## 18 INTRODUCCIÓ A LES CAVITATS QUIRALS TIPUS PIRKLE

L'obtenció de l' , '-bis(trifluorometil)-9,10-antracendimetanol, un agent de solvatació difuncional altament efectiu, sintetitzat per Marta Pomares durant la realització de la seva tesi doctoral, va obrir una nova *via* d'estudi dins el nostre grup de treball basada en la preparació de macrocicles. El fet de disposar d'un compost difuncional ens va fer pensar en la possibilitat de dur a terme reaccions dobles sobre aquesta molècula. Així, el resultat d'aquestes reaccions podien constituir el primer pas en la formació d'un dímer, un macrocicle o un polímer.



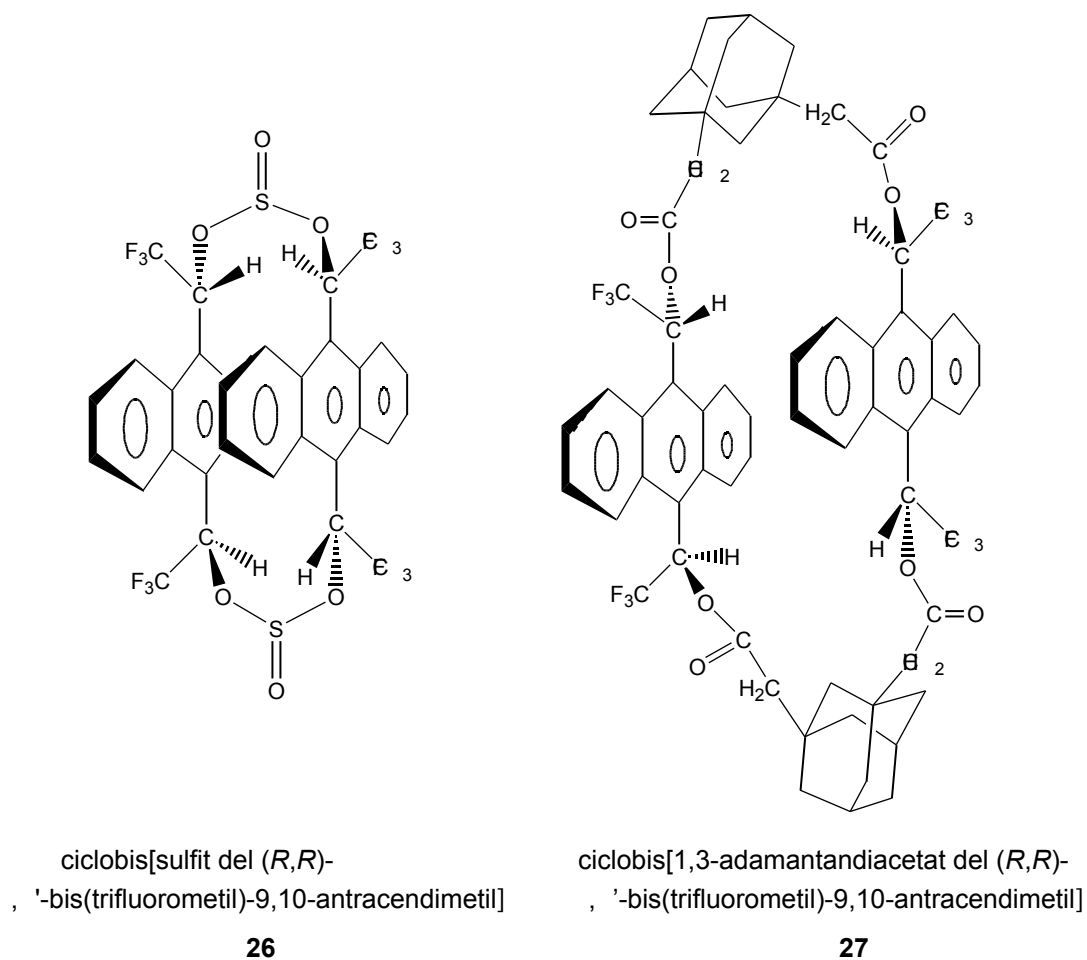
El compost **13** disposa de dos grups alcohol en la seva estructura, els quals són susceptibles de reaccionar amb grups àcids o clorurs d'àcids i donar lloc a èsters. Coneguda la facilitat de formació de l'enllaç O-S en derivats sulfits, es va considerar interessant obtenir informació dels derivats de l'alcohol **13** amb clorur de tionil. Per altra banda, es va pensar també, en la reacció entre el bisalcohol **13** i el diàcid 1,3-adamantandiacètic (Figura 18-1). Aquest últim compost ja ha estat utilitzat altres vegades en la formació de macrocicles.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> a) Karle, I. L.; Ranganathan, D.; Haridas, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6903. b) Ranganathan, D.; Haridas, V.; Madhusudanan, K. P.; Roy, R.; Nagaraj, R. John, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11578. c) Ranganathan, D.; Haridas, V.; Karle, I. L. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6643.



**Figura 18-1**

L'elecció d'aquestes dues molècules com a "espaciadors" donaven lloc a la creació de dos macrocicles on la grandària de la cavitat era totalment diferent i la flexibilitat del cicle resultant també. Per tant, ens vam plantejar la síntesi i l'estudi dels compostos **26** i **27** com a possibles iniciadors d'aquesta línia.

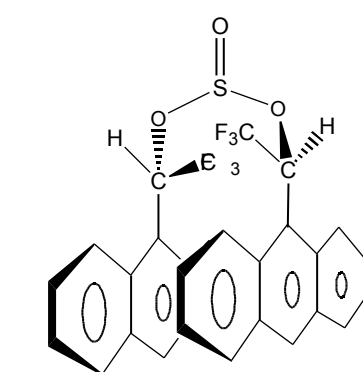


La preparació de derivats d'aquest tipus, és a dir, amb una cavitat delimitada per anells aromàtics pot aportar, a part de l'evident acomodació d'un *guest* dins de la cavitat, la

creació de camps magnètics puntuals en l'interior del macrocicle que poden ser responsables de l'enantiodiferenciació per RMN. Com s'ha dit en la introducció, les ciclodextrines són compostos altament eficaços en la resolució de mostres racèmiques *via* cromatografia on la separació depèn bàsicament de l'estabilitat del complex *host-guest* format. En canvi, la seva capacitat enantiodiferenciadora no és tant potent en RMN. Segurament aquest fet és degut a la manca d'anells aromàtics, que són els que generen l'anisotropia de camp magnètic i per tant la diferenciació en el camp efectiu generat en cada punt de l'espai.

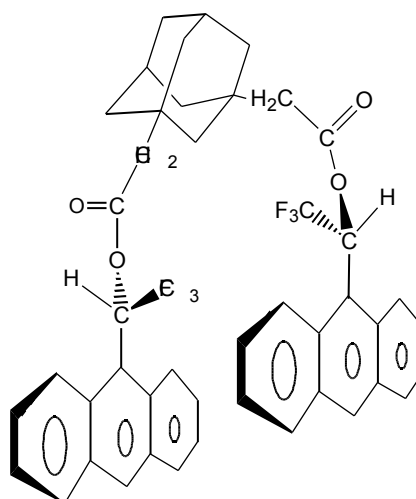
Per altra banda, la formació d'aquests macrocicles presenten un inconvenient. Degut a la generació d'enllaços èster es perden els protons metínic capaços de formar ponts d'hidrogen i per tant d'afavorir l'associació amb un possible *guest*. De totes maneres creiem que la falta d'aquest punt d'ancoratge pot ser compensada per l'estabilitat afegida deguda a la formació d'un complex d'inclusió. Tot i així, s'ha pensat en sintetitzar, més endavant, macrocicles on el compost que faci d'"espaciador" disposi de grups funcionals que permetin crear noves interaccions amb el *guest*.

La síntesi i l'estudi d'aquests compostos es va abordar tenint en compte una sèrie de factors. Evidentment el fet d'introduir-nos en la química macrocíclica per primera vegada ens va fer actuar amb precaució i realitzar un estudi previ amb compostos més senzills. Així doncs, ens vam proposar en primer lloc, sintetitzar els derivats sense ciclar i a més a més utilitzar, enlloc de l'alcohol **13**, un compost model assequible comercialment com és l'alcohol de Pirkle en la seva forma enantiopura.



sulfít del  
di [(S)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetil]

**69**



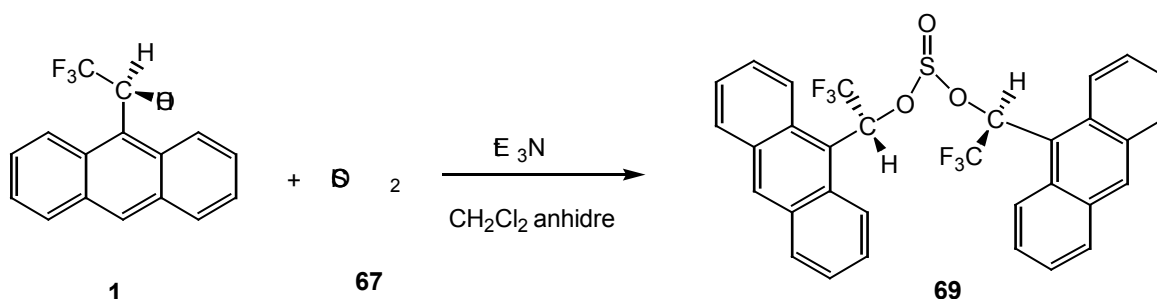
1,3-adamantandiacetat de l'  
(S)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetil

**70**

## 19 SÍNTESI DEL SULFIT DEL DI[(S)-1-(9-ANTRIL)-2,2,2-TRIFLUOROETIL]. ESTUDI ESPECTRAL I CONFORMACIONAL

### 19.1 SÍNTESI DEL SULFIT DEL DI[(S)-1-(9-ANTRIL)-2,2,2-TRIFLUOROETIL] 69

Un repàs bibliogràfic ens va remetre a una sèrie d'articles<sup>1</sup> on la síntesi d'èsters de sulfit simètricament disubstituïts es duia a terme a partir de la reacció entre un alcohol i el clorur de tionil. Així, la reacció entre 2 mols de clorur de tionil per 1 mol del (S)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetanol **1** en el sí de clorur de metilè i en presència de trietilamina va donar lloc al sulfit objectiu **69** amb un rendiment del 56%.<sup>2</sup>



Esquema 19-1: Síntesi del sulfit del di[(S)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetil].

### 19.2 ESTUDI ESTRUCTURAL I ESPECTRAL DEL SULFIT DEL DI[(S)-1-(9-ANTRIL)-2,2,2-TRIFLUOROETIL] 69

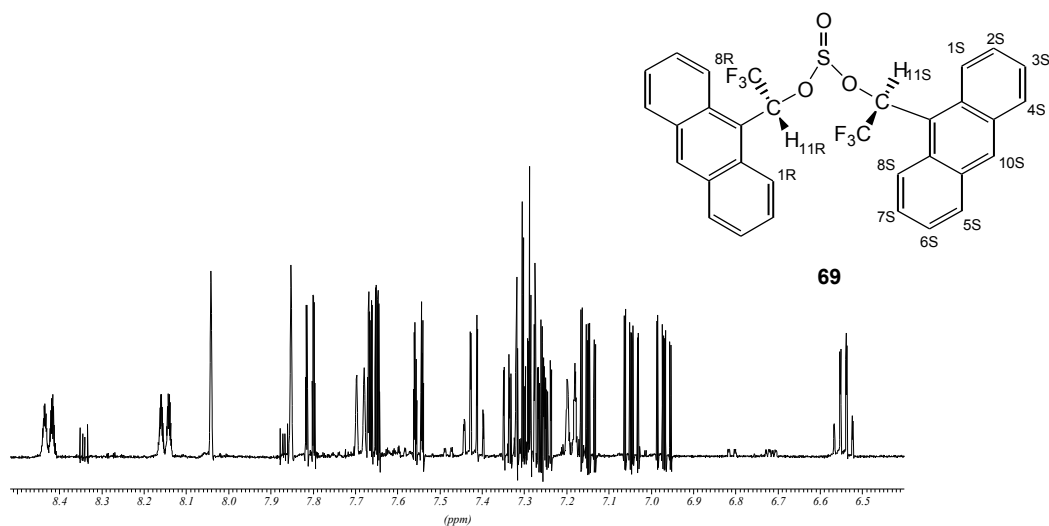
#### 19.2.1 Assignació de l'espectre de <sup>1</sup>H RMN

Donada la disposició piramidal que adopta el grup sulfit en l'espai, l'àtom de sofre pot esdevenir quiral o bé proquiral depenent de si aquest àtom es troba simètricament o asimètricament substituït. En el nostre cas, els dos substituents són idèntics i a més a més són homoquirals (S) per tant el nucli de sofre és un centre proquiral. Aquest fet converteix els dos anells antracènics en diastereotòpics, de manera que en l'espectre de protó els senyals seran anisocrons.

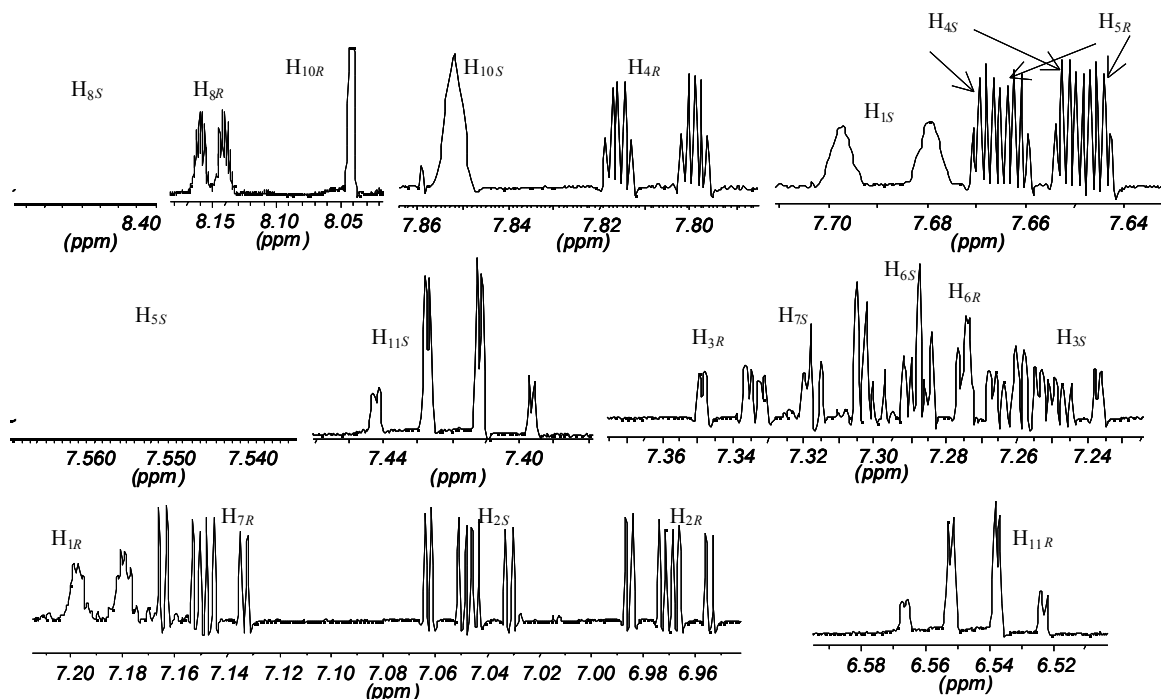
<sup>1</sup> Van Woerden, H. F. *Chem. Rev.* **1963**, 63, 557.

<sup>2</sup> Sánchez, M; Maestre, I.; Jaime, C.; Virgili, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 1737.

L'espectre de  $^1\text{H}$  RMN del sulfit del di[(*S*)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetil] (Espectre 19-1 i Espectre 19-2) presenta un gran nombre de senyals, tots ells concentrats en la zona aromàtica.

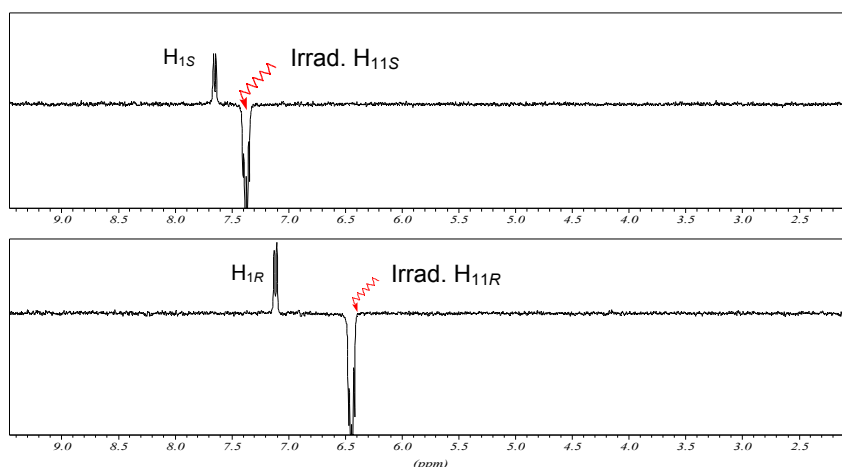


**Espectre 19-1:** Espectre de  $^1\text{H}$  RMN de **69** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz i 32 scans d'adquisició.



**Espectre 19-2:** Ampliacions de l'espectre de  $^1\text{H}$  RMN de **69** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  enregistrat en un aparell de 500 MHz i amb 32 scans d'adquisició.

L'elucidació es va iniciar a través del NOE observat sobre els  $H_{1R}$  i  $H_{1S}$  en irradiar selectivament els  $H_{11R}$  i  $H_{11S}$ , els quals apareixen en forma de quadruplet (Espectre 19-3). Un cop assignats aquests quatre protons i gràcies a l'ajut d'un experiment bidimensional COSY s'han pogut correlacionar la resta de protons amb el seu valor de .



**Espectre 19-3:** Efectes NOE observats en irradiar els dos protons  $H_{11}$  de **69** en  $CD_2Cl_2$ .

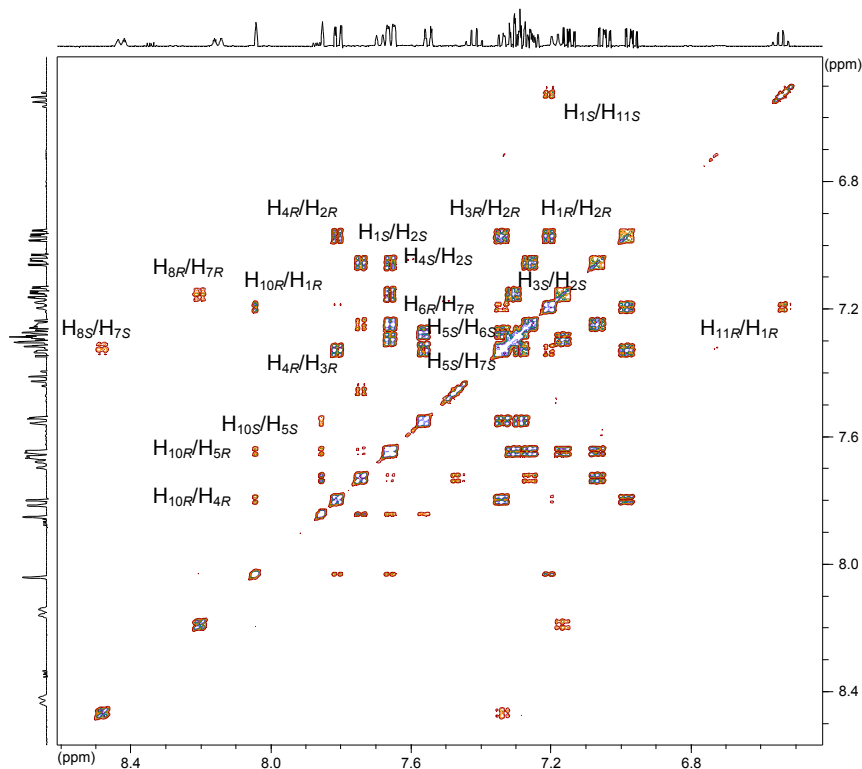
La Taula 19-1 recull el desplaçament químic i la multiplicitat de tots els protons\* de **69**:

Protó	$H_{8S}$	$H_{8R}$	$H_{10R}$	$H_{10S}$	$H_{4R}$	$H_{1S}$	$H_{4S}$ i $H_{5R}$	$H_{5S}$	$H_{11S}$
$\delta$ ppm	8.43	8.15	8.04	7.85	7.81	7.69	7.66	7.55	7.42
Multip.	dddd	dddd	s	s	dddd	d	dddd	dddd	qd

Protó	$H_{3S}$	$H_{7S}$	$H_{3R}$	$H_{6S}$ i $H_{6R}$	$H_{1R}$	$H_{7R}$	$H_{2S}$	$H_{2R}$	$H_{11R}$
$\delta$ ppm	7.33	7.30	7.25	7.24-7.30	7.19	7.15	7.05	6.97	6.54
Multip.	ddd	ddd	ddd	m	ddd	ddd	ddd	ddd	qd

**Taula 19-1:** Desplaçaments químics i multiplicitat de les bandes dels senyals de protó del sulfid del di[(S)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetil] **69** en  $CD_2Cl_2$  i a una temperatura de 300K.

\* Els valors de les constants d'acoblament (J) es troben descrites a la part experimental i en aquests cas no s'han tornat a repetir.

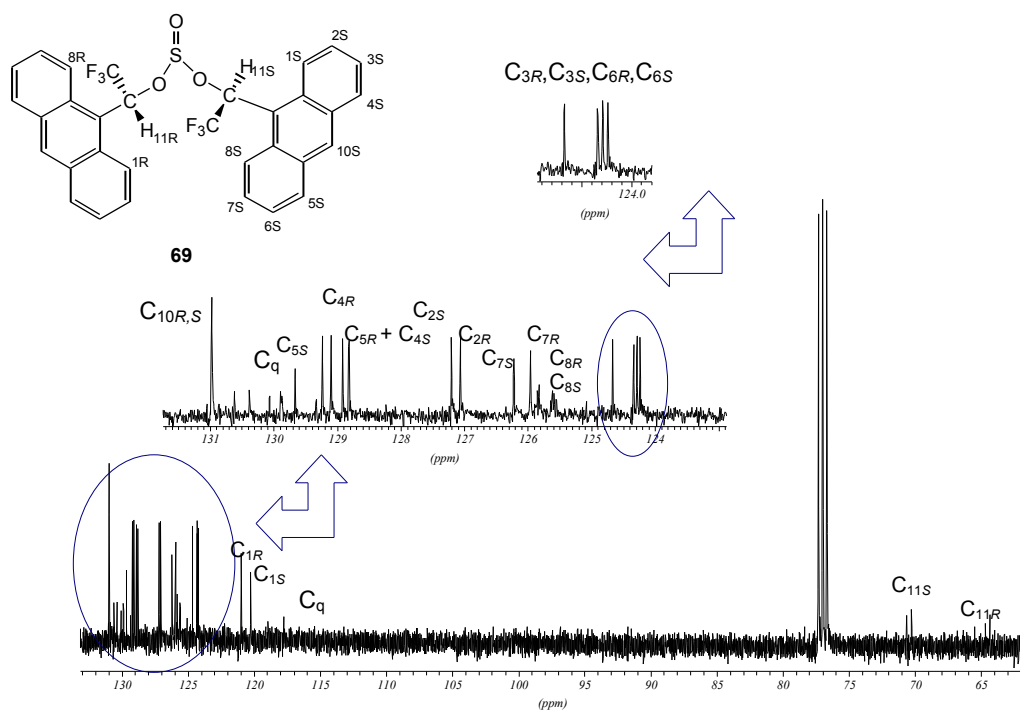


**Espectre 19-4:** Espectre COSY del sulfit de di[(S)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetil] **69** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz,  $T=300\text{K}$ .

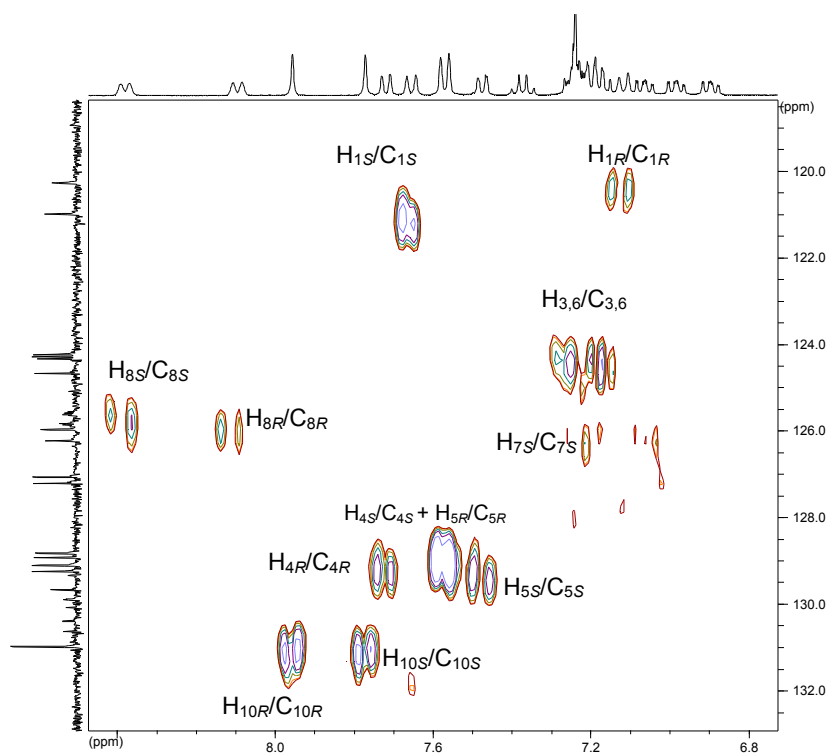
### 19.2.2 Assignació de l'espectre de $^{13}\text{C}$ RMN

Per tal de dur a terme l'assignació dels carbonis del sulfit del di[(S)-1-(9-antril)-2,2,2-trifluoroetil] ha calgut enregistrar, a més de l'espectre de carboni corresponent (Espectre 19-5), un espectre bidimensional HMQC.

Els carbonis units a protó s'han assignat emprant l'espectre HMQC (Espectre 19-6) Aquest mateix espectre ha servit per identificar els carbonis quaternaris, ja que es corresponen amb els senyals de carboni que no mostren pics de correlació H-C.



**Espectre 19-5:** Espectre de carboni de **69** en  $\text{CDCl}_3$  a 300K. Inclou un parell d'ampliacions.



**Espectre 19-6:** Espectre HMQC de **69** en  $\text{CDCl}_3$  a 300K.

Així, la informació extreta d'aquests experiments es troba resumida en la següent taula:



Carboni	C <sub>10R</sub> i C <sub>10S</sub>	C <sub>q</sub>			C <sub>5S</sub>	C <sub>4R</sub>	C <sub>4S</sub> i C <sub>5R</sub>	
δ (ppm)	130.98	130.62, 130.38, 130.07 129.89, 129.67, 129.33			129.24	129.10	128.92, 128.82	

Carboni	C <sub>2S</sub>	C <sub>2R</sub>	C <sub>7S</sub>	C <sub>7R</sub>	C <sub>8R</sub>	C <sub>8S</sub>	C <sub>3S</sub> , C <sub>3R</sub> , C <sub>6S</sub> , C <sub>6R</sub>	C <sub>1R</sub>
δ (ppm)	127.21	127.07	126.23	125.96	125.83	125.62	124.67, 124.334 124.19, 124.24	121.00

Carboni	C <sub>1S</sub>	C <sub>q</sub>	C <sub>11S</sub>	C <sub>11R</sub>
δ (ppm)	120.28	118.95, 117.78	70.30	64.43

Taula 19-2: Desplaçaments químics dels carbonis de **69** en CDCl<sub>3</sub>.

### 19.3 ESTUDI CONFORMACIONAL DEL SULFIT DEL DI[(S)-1-(9-ANTRIL)-2,2,2-TRIFLUOROETIL] **69**

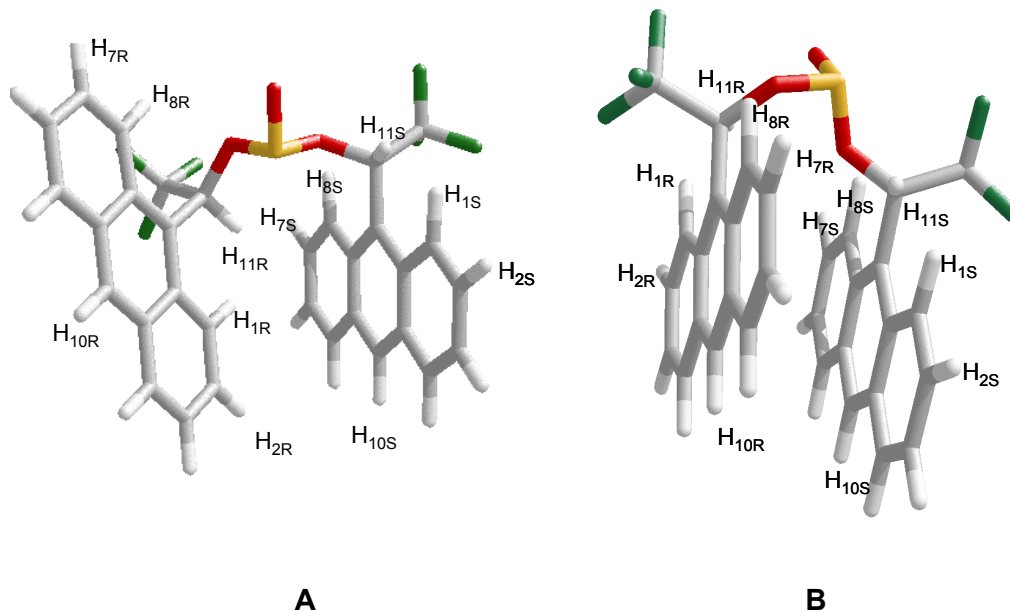
L'espectre de <sup>1</sup>H RMN d'aquesta molècula mostra que existeix un grau molt elevat d'anisocronia en algunes parelles de protons com és el cas de H<sub>11</sub> i de H<sub>1</sub> (Taula 19-3). Un comportament equivalent s'observa en el desplaçament químic dels carbonis.

El grau de diferenciació de dos grups o nuclis diastereotòpics depèn bàsicament de la diferència en l'entorn químic i magnètic a que aquests estan sotmesos. En el nostre cas, els dos anells antracènics són idèntics per tant cada parella de protons diastereotòpics té un entorn químic similar. Així doncs, l'única explicació a aquest fet podria trobar-se en la conformació adoptada per aquesta molècula.

H <sub>n</sub>	Desplaçament químic /ppm			
	H <sub>R</sub> <b>69</b>	H <sub>S</sub> <b>69</b>	H <b>1</b>	( H <sub>S</sub> - H <sub>R</sub> )
1	7,189	7,688	8.960	0,499
2	6,970	7,047	7.578	0,077
3	7,334	7,252	7.508	-0,082
4	7,807	7,659	8.060	-0,148
5	7,564	7,550	8.060	-0,014
6	-	-	7.508	-
7	7,149	7,301	7.578	0,152
8	8,150	8,426	8.180	0,276
10	8,041	7,852	8.586	-0,189
11	6,545	7,414	6.720	0,869

**Taula 19-3:** Desplaçaments químics de **69** i de l'alcohol de Pirkle **1**. Increments de per **69**.

Per tal de conèixer quina era la conformació més estable del compost **69**, Itziar Maestre, va realitzar un estudi teòric aplicant la mecànica i la dinàmica molecular. Com a resultat es van obtenir dos mínims energètics representats en la (Figura 19-1).



**Figura 19-1:** Representació de les dues conformacions més estables adoptades per **69**.

En un dels mínims (A) els dos anells antracènics presenten una disposició en forma de T, mentre que en B es situen en paral·lel. Les dues conformacions mostren una certa estabilització per associació *-stacking* o per un apropament perpendicular dels anells d'antracè, però es troba que A és 7 kJ/mol més estable que B. Aquesta diferència energètica representa una població relativa de 95:4. Per tant, segons aquestes dades podem considerar l'existència d'un sol confòrmer (A) per la molècula estudiada.

Aquest confòrmer preferent, A, explica perfectament la diferenciació observada experimentalment en l'espectre de protó.

L'increment de  $\delta$  que presenten les parelles etiquetades com a  $H_{11}$  i  $H_1$ , és degut a que el  $H_{11R}$  i el  $H_{1R}$  pateixen un fort efecte apantallant de l'anell antracènic *proS*, així aquests dos protons apareixen a  $\delta$  molt més baixes que els corresponents protons *proS*. Pel que fa al  $H_{7R}$  i al  $H_{8R}$  també observem una  $\delta$  més alta per aquests protons que pels corresponents  $H_{7S}$  i  $H_{8S}$ , en aquesta ocasió l'efecte s'atribueix a l'anisotropia del grup S=O. Per contra,  $H_{4R}$  i  $H_{10R}$  sofreixen un desapantallament respecte  $H_{4S}$  i  $H_{10S}$  probablement com a conseqüència de la gran distància que hi ha entre aquests protons *R* i l'anell antracènic *proS*, responsable de l'apantallament en els altres casos.