



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de tetraarilporfirinas.

Tesis

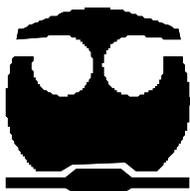
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS**

PRESENTA

Luis Alberto Juárez Rodríguez

MÉXICO, D. F.

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado

Presidente: Prof. Ernestina Cervera Flores
Vocal: Prof. José Manuel Méndez Stivalet
Secretario: Prof. Héctor García Ortega
1.^{er} Suplente Prof. Patricia Elizalde Galván
2.^o Suplente Prof. Margarita Romero Ávila

Sitio en donde se desarrolló el tema: Laboratorio 225, Departamento de Química Orgánica, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Asesor:

Dr. Héctor García Ortega

Sustentante.

Luis Alberto Juárez Rodríguez

Agradecimientos

A la M. en C Margarita Romero, a la Q. Alejandrina Acosta y a la Q. Marisela Gutiérrez, por la obtención de los espectros para esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química, al Departamento de Química Orgánica, por haberme dado la oportunidad de laborara en sus instalaciones y de formarme como un universitario.

A un ser divino que me acompañó a lo largo de la carrera que sin tenerlo físicamente presente logró ayudarme en mis reflexiones y en mis decisiones, a ese ser llamado Dios.

Al Dr. Héctor García Ortega por su asesoría para la tesis, así como sus regaños a tiempo para poder crecer como profesional y como persona y por su amistad que me brindo.

Agradecemos a DGAPA el apoyo brindado a través del proyecto PAPIIT-IN226805.

Este trabajo se presento en el XLIV Congreso Mexicano de Química, realizado en Puebla, Puebla, del 26 al 30 de Septiembre del 2009.

DEDICATORIAS

A ese ser tan poderoso conocido como Dios, porque gracias a mi creencia en él, tuve a otro amigo a mi lado en el cual me apoye para salir adelante en los malos momentos.

A mi padre, con todo el cariño y amor que le tengo, Luis Juárez Nava, que sin pedirme nada a cambio me brindó su ayuda y sabios consejos.

A mis amigos de toda la carrera Hugo, Polo, Karla, Claudia, Renato, Joaquín y María.

A mis amigos de carrera Mariel, Magali, Carlos, César, Benjamín, Rocke, Jessi.

A mis hermanos Francisco y Norma.

A mis sobrinos Francisco, Jenny, Alejandra, Beatriz y Evelin.

A mis amigos del laboratorio 225, Vicente, Elba y Octavio por todos sus consejos y los buenos momentos que compartimos.

A todos los profesores y amigos que he conocido en la Facultad.

A mí, por nunca darme por vencido, por luchar por los objetivos que me fije y por saber que uno mismo tiene la convicción de hacer lo que en verdad quiere.

En especial a dos mujeres que para mi son las más importantes en mi vida por sus sabios consejos y por su apoyo incondicional en las situaciones buenas y malas.

La primera mi madre, sin la cual no podría haber concluido mis estudios, la cual me motivó y me enseñó a no darme por vencido.

Por último a la mujer que ha cambiado mi vida, mi novia y futura esposa Adelita, a la cual le agradezco sus comprensiones, ayuda, consejos, todo lo bello que me ha brindado. La cual sin pedir nada a cambio me ha motivado y ayudado a seguir con este sueño que se ha convertido en una realidad. Por la cual lucho día a día para seguir con este gran amor que nos tenemos.

Gracias UNAM, por haberme dado la oportunidad de crecer en ti.

Gracias a todos, no los olvidare.

Gracias amor por todo lo bello que he vivido contigo.....

Adela esto es por ti mi princesa hermosa te amo.....

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Porphirinas	3
2.2. Espectroscopia de UV/Vis	4
2.3. Espectroscopia de RMN ^1H	8
2.4. Espectrometría de masas	10
2.4.1 FAB (Bombardeos de átomos rápidos)	10
2.5. Homoasociación de porfirinas	11
2.6. Síntesis de porfirinas	16
2.6.1. A partir de la tetramerización del pirrol	16
2.6.2. A partir del método de aldehídos mixtos	17
2.6.3. A partir del método de Lindsey	17
2.6.4. A partir del método de Woodward y MacDonald	18
2.6.5. A partir de dipirrometenos	19

2.6.6. A partir de dipirrometanos <i>meso</i> -sustituidos	19
2.7. Aplicaciones	20
3. Objetivos	23
4. Resultados y discusión	24
4.1. Síntesis	24
4.2. Mecanismo de reacción de la formación del porfirinógeno	25
4.3. Mecanismo de reacción de la oxidación del porfirinógeno con oxígeno	26
4.4. Interpretación de los espectros de RMN ¹ H, IR, EM y UV/Vis	27
4.4.1. Caracterización de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, TPP	27
4.4.2. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-bromofenil)porfirina, T(4-BrP)P	31
4.4.3. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-bromofenil)porfirina de cobre, T(4-BrP)PCu	35
4.4.4. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3-nitrofenil)porfirina, T(3-NO ₂ P)P	39
4.4.5. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(2,3-dimetoxifenil)porfirina, T(2,3-dMeOP)P	40
4.4.6. Caracterización de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina de zinc, TPPZn	44

4.4.7. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina, T(2,4,5-tMeOP)P	48
4.4.8. Caracterización de la sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4- sulfonatofenil)porfirina, TPPS ₄	52
4.4.9. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3,5-dimetoxifenil)porfirina, T(3,5-dMeOP)P	56
4.4.10. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-hidroxifenil)porfirina, T(4HOP)P	60
4.4.11. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-metoxifenil)porfirina, T(4-MeOP)P	64
4.4.12. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3,5-dihidroxifenil)porfirina, T(3,5-dHOP)P	68
4.4.13. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3,5-bis-aliloxifenil)porfirina de zinc, T(3,5-bAlilOP)PZn	72
4.5. Análisis de de la formación de agregados	77
5. Desarrollo experimental	79
6. Conclusiones	86
7. Bibliografía	87

1. Introducción

En el presente trabajo se reporta una síntesis de tetraarilporfirinas en la cual se utilizan como reactivos principales el pirrol y algunos aldehídos aromáticos con distintos sustituyentes. Además se sintetizaron algunas metaloporfirinas utilizando los acetatos metálicos de Zn^{2+} y Cu^{2+} .

Tanto las tetraarilporfirinas como las metaloporfirinas se purificaron por cromatografía en columna y se caracterizaron por los distintos métodos espectroscópicos como son: UV/Vis, IR, RMN- 1H y EM, para poder tener las distintas características estructurales de dichos compuestos.

Las porfirinas naturales son compuestos tetrapirrólicos con sustituyentes en las posiciones beta, los cuales son regularmente alifáticos. En la naturaleza las podemos encontrar como parte del grupo hemo en la sangre, teniendo como metal central al Fe^{2+} , en la clorofila teniendo como metal central al Mg^{2+} , y también en la vitamina B_{12} teniendo como metal central al Co^{2+} . Todas estas porfirinas desempeñan funciones elementales para los seres vivos, sin las cuales no podríamos vivir.

Actualmente, la síntesis de tetraarilporfirinas ha cobrado mucha importancia debido a las distintas aplicaciones que se les ha encontrado. Las porfirinas y las metaloporfirinas *meso*-sustituidas son componentes estructurales importantes en el diseño y preparación de sistemas modelo en química biomimética y en materiales. El control sintético que se tenga sobre las entidades moleculares unidas a la periferia de la porfirina facilitará el diseño y síntesis de las mismas para aplicaciones específicas.

Las porfirinas han sido usadas como sistemas modelo para estudiar la transferencia de carga y la fotoactivación *in vivo* de precursores de algunos fármacos y también han sido utilizadas en diodos orgánicos de emisión de luz.

Las porfirinas ofrecen la posibilidad de tener diversos sustituyentes y en distintos patrones específicos alrededor de la periferia del macrociclo. Estas porfirinas ofrecen dos tipos de

sustitución, las de las posiciones β -pirrónicas, que requieren la introducción de sustituyentes en la síntesis previa de las unidades pirrónicas, y la de las posiciones puente, denominadas *meso*, que pueden ser sustituidas en el proceso de síntesis del anillo. Las porfirinas β -sustituidas tienen la ventaja de su similitud con las porfirinas de origen biológico mientras que las *meso*-sustituidas no tienen contraparte biológica directa pero pueden obtenerse sintéticamente y potencialmente pueden tener una gran variedad de aplicaciones.

Además, las porfirinas tienen la característica de formar agregados. Entender la agregación de porfirinas es un paso previo al estudio de sus aplicaciones prácticas. Se sabe que la agregación depende de diversos factores tales como la concentración, el pH, la fuerza iónica, la temperatura y el disolvente, y que es consecuencia directa del sistema planar π de las porfirinas.

La generación de agregados de porfirina se debe a interacciones electrostáticas, de transferencia de carga, de van der Waals y de solvatación. Por ejemplo, en medio acuoso las interacciones hidrofóbicas juegan un papel muy importante en las interacciones π - π , y en el caso de porfirinas que presentan cargas puntuales en la periferia del macrociclo la interacción electrostática es la que más influye. Hay varios tipos de interacciones que originan la agregación de porfirinas, por ejemplo, interacciones π - π débiles en porfirinas base libre, interacciones fuertes π - π en metaloporfirinas, e interacciones de ciertos grupos funcionales de las cadenas laterales con los metales centrales de porfirinas y clorofilas.

La base de muchas aplicaciones de las tetraarilporfirinas, son los compuestos a realizar y es por eso que tienen mucha importancia las metodologías de síntesis de tetraarilporfirinas y metalotetraarilporfirinas *meso*-sustituidas.

2. Antecedentes

2.1. Porphirinas.

La estructura base de las porfirinas consiste en cuatro anillos pirrólicos unidos entre sí por puentes metilénicos que constituyen una estructura tetrapirrólica conocida como porfina. El químico alemán Hans Fischer hace 30 años propuso una forma de nomenclatura para las porfirinas que actualmente sigue vigente^[1] (Figura 1).

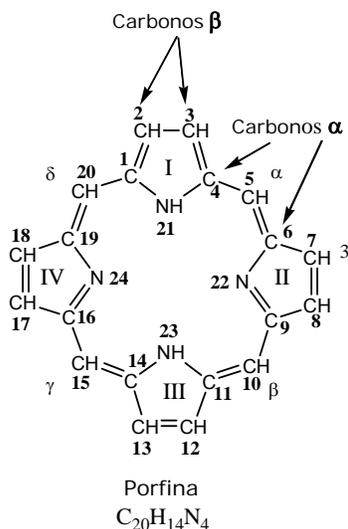


Figura 1. Numeración aceptada para las porfirinas.

El esqueleto básico de las porfirinas es aromático, el cual cumple con la regla de Hückel al contar con un sistema conjugado de 18 electrones π (Figura 2), por lo cual este macrociclo es muy estable y de muy alta coloración.

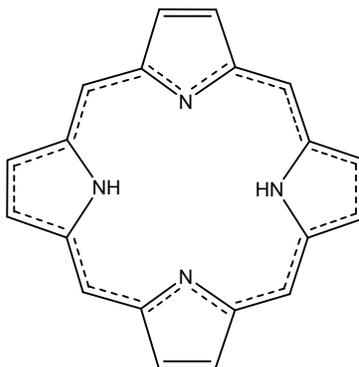


Figura 2. Representación de la aromaticidad de la porfina.

Las porfirinas y metaloporfirinas *meso*-tetraarilsustituidas son componentes estructurales importantes en el diseño y preparación de sistemas modelo en química biomimética y en materiales, ofrecen la posibilidad de tener diversos sustituyentes y en distintos patrones específicos alrededor de la periferia del macrociclo (Figura 3).

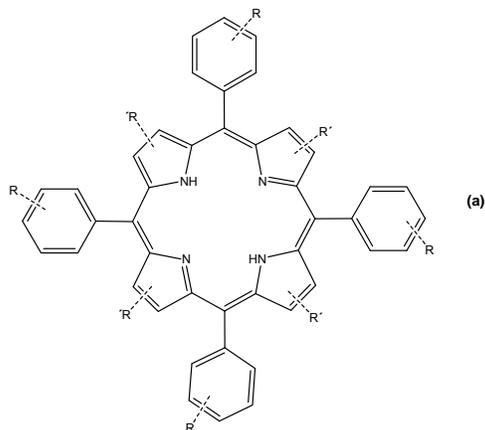


Figura 3. a) Representación de la *meso*-tetraarilporfirina.

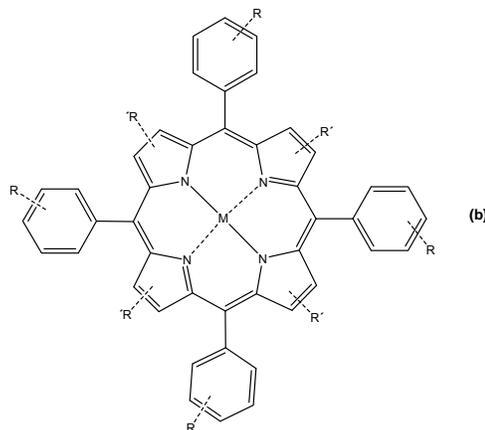


Figura 3. b) Representación de la *meso*-metalotetraarilporfirina.

2.2. Espectroscopia de UV/Vis.

La estructura de la porfirina es dependiente del pH del medio, se puede encontrar como base libre, dicatión o dianión. En medio muy básico se pueden llegar a desprotonar los dos N-H del pirrol y en medio muy ácido se pueden protonar los dos N pirrólicos de la base libre (Figura 4).

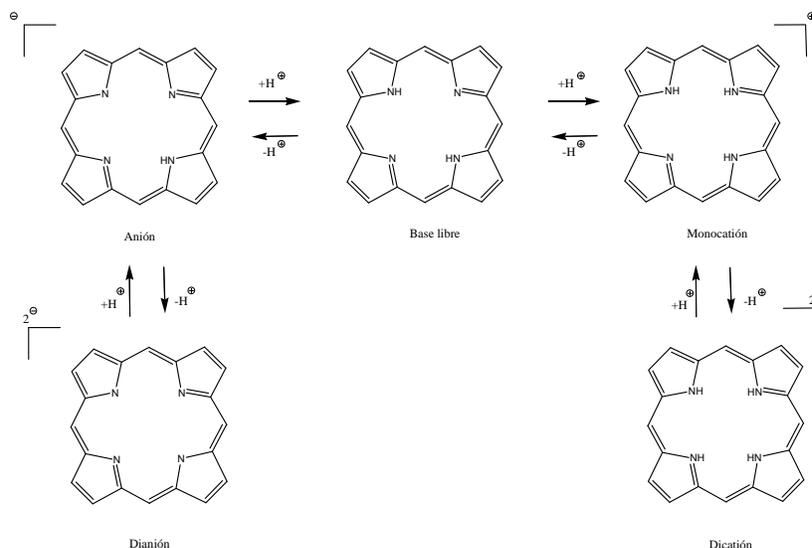


Figura 4. Estructura de las porfirinas en función del pH.

Estudios previos con la *meso*-tetrafenilporfirinas reportan un cambio hacia el rojo de la banda Soret de la porfirina diprotonada (H_4TPP^{2+}) sobre la porfirina base libre (H_2TTP) debido al incremento de la conjugación anillo fenílico-anillo porfirínico resultado de la distorsión y una coplanaridad más favorable en todo el sistema porfirina-anillos fenílicos en el dicatión de la porfirina (H_4TPP^{2+})^[2,3].

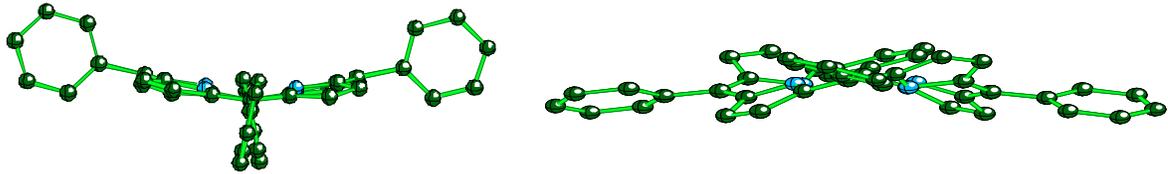


Figura 5. Estructuras de H_2TTP y H_4TPP^{2+} determinadas por rayos X.

Debido a que las porfirinas cuentan con un sistema conjugado de electrones π muy estables, estas moléculas absorben en el espectro del visible. La banda de absorción de estas moléculas se encuentra en el rango de 390 a 430 nm y es conocida como banda Soret, la cual es muy intensa, y cuatro bandas que se encuentran en el rango de 480 a 700 nm llamadas bandas Q, que resultan de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tiene cuatro bandas Q que se enumeran del I al IV comenzando con el nivel más bajo de energía, su intensidad es relativa y varía considerablemente en función de su naturaleza y la posición de sus sustituyentes^[4]. Por ejemplo, se pueden observar cuatro tipos de espectros llamados, etio, rodo, oxorodo y filo^[5], los cuales se muestran a continuación:

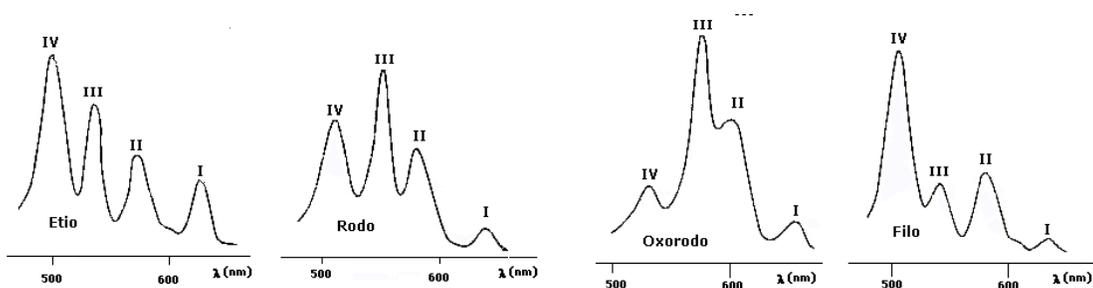


Figura 6. Perfiles de las bandas Q para los cuatro principales tipos de espectros de absorción para porfirinas base libre.

En el caso de las porfirinas metaladas el número de las bandas Q de absorción en el espectro visible se reduce sólo a dos. A continuación se muestran algunos ejemplos del perfil de bandas Q para porfirinas (a) Ni (II), (b) Zn (II), (c) Cd (II).

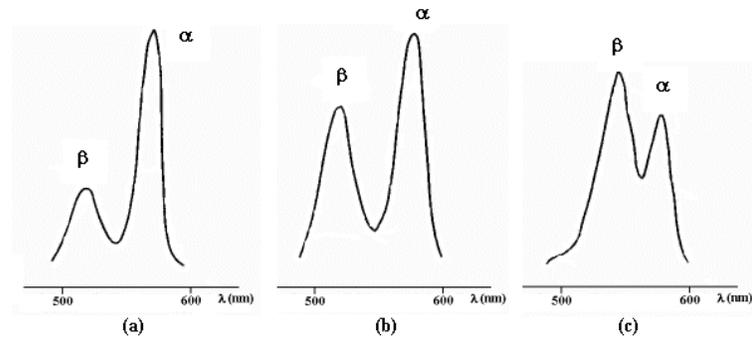


Figura 7. Perfil de bandas Q para porfirinas metaladas.

En los años 60, Gouterman^[4] desarrolló una teoría para explicar el perfil de los espectros electrónicos de las porfirinas llamada “modelo de los cuatro orbitales” la cual consideraba solamente a los dos orbitales moleculares de mayor energía ocupados y los dos orbitales moleculares de menor energía desocupados (HOMO y LUMO) actualmente existe otros modelos que son más satisfactorios y por lo cual lo han desplazado. Sin embargo, esta teoría es la mejor para comenzar el estudio de ultravioleta/visible de las porfirinas.

Gouterman se basó en los principios en la teoría de los polienos cíclicos, la cual por si sola no permite explicar las variaciones del espectro UV inducidas por variaciones del esqueleto de las porfirinas, pero dio un significado físico satisfactorio a la teoría de Hückel que se aplicó a los macrociclos tetrapirrólicos por primera vez por Longuet–Higgins^[4]. Este último, obtuvo mediante el cálculo dos orbitales HOMO no degenerados , a los que llamo a_{1u} y a_{2u} por razones de simetría (nombradas respectivamente b_2 y b_1 por Gouterman), y un par de orbitales LUMO degenerados llamados e_g (nombradas c_1 y c_2 por Gouterman).

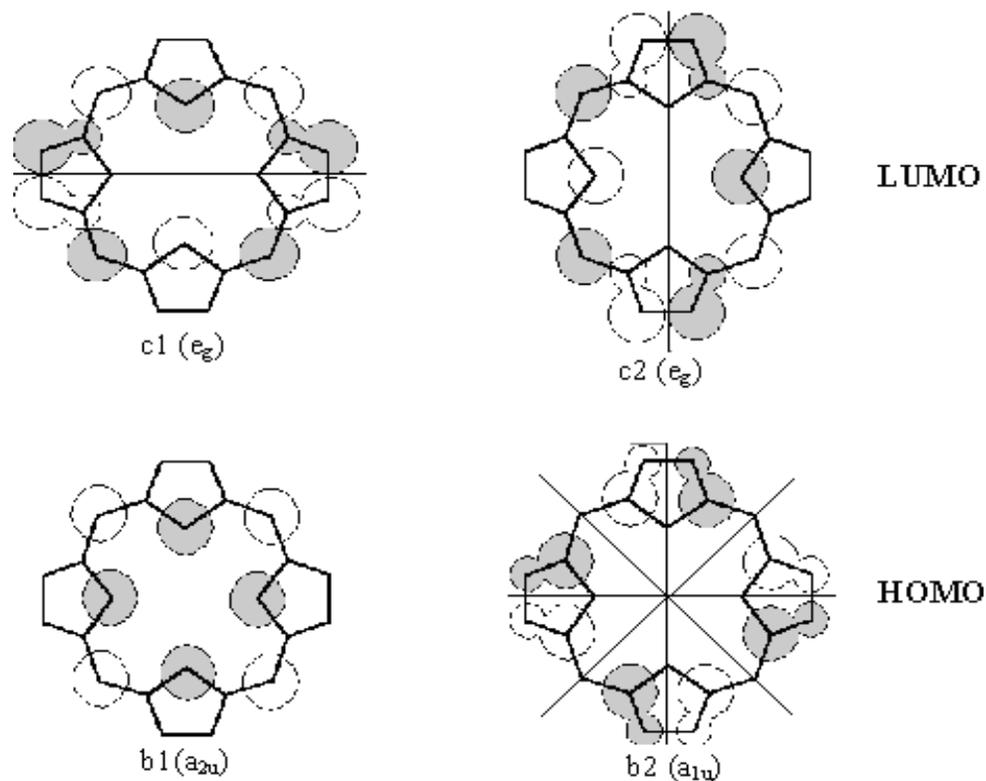
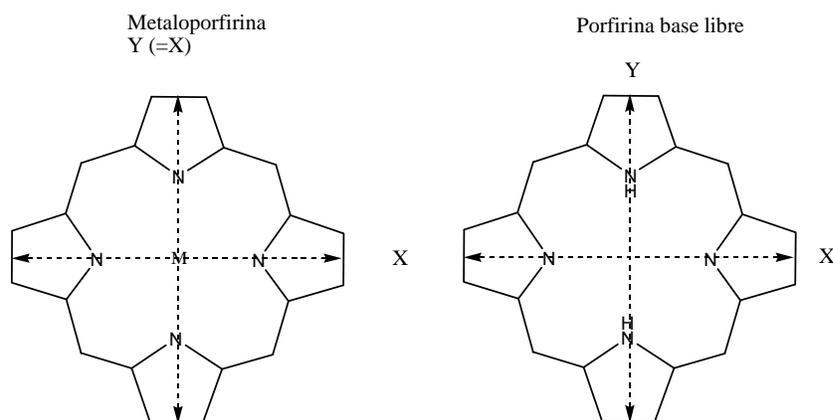
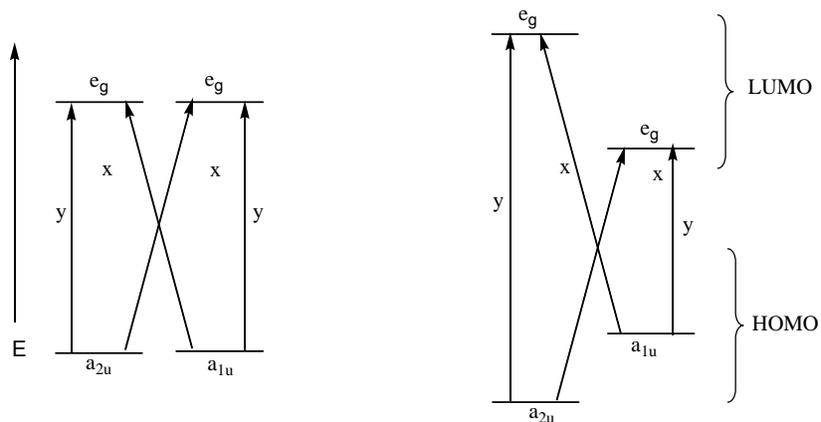


Figura 8. Representación esquemática de los orbitales moleculares HOMO y LUMO en el caso de la simetría D_{4h} .

Gouterman postula que los dos orbitales HOMO b_1 y b_2 son orbitales degenerados. A si pues, el modelo de los cuatro orbitales, teniendo en cuenta las vibraciones moleculares del macrociclo y el concepto de las transiciones de dipolos, permite prever el número y la intensidad relativa de las bandas Q en las porfirinas base libre y en las metaloporfirinas (Esquema 1).



Esquema 1. Representación de los orbitales HOMO y LUMO según Gouterman.

Es decir, en las porfirinas base libre es de esperarse cuatro bandas Q de diferente intensidad, y en las porfirinas metaladas sólo se observan dos bandas de intensidad similar.

2.3. Espectroscopia de RMN ^1H .

La resonancia magnética nuclear de hidrógeno se aplica al macrociclo de las porfirinas lo cual proporciona un espectro muy característico. El ciclo inducido por el campo magnético nuclear requerido genera un campo magnético con anisotropía de cono con un eje perpendicular al plano de la porfirina (Figura 9). Así, los hidrógenos situados en el interior del cono están protegidos, mientras que los protones fuera del cono están débilmente protegidos^[7].

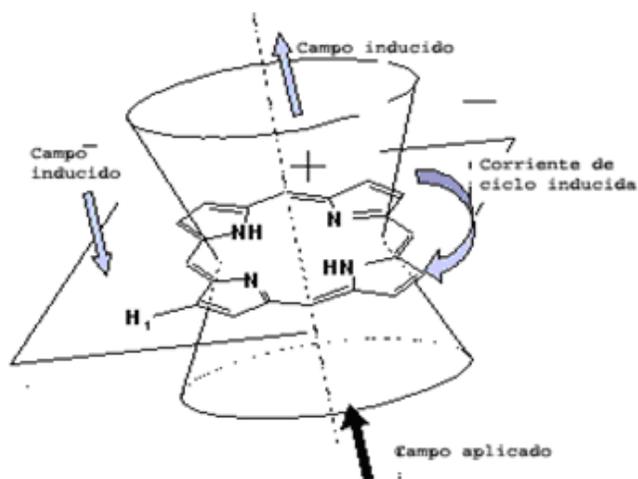


Figura 9. Anisotropía de cono magnética de una porfirina.

La resonancia magnética de hidrógeno se utiliza para la caracterización de las porfirinas debido a que muestran un espectro muy característico. El espectro de RMN ^1H de la porfirina más simple sin sustituyentes, porfirina, consta de 3 señales las cuales se encuentra en -3.76, 9.74 y 10.50 ppm. Estas señales se asignan a los hidrógenos respectivos, ligados a los átomos de nitrógeno, los hidrógenos β -pirrólicos y los hidrógenos en posición *meso*, metilenos.

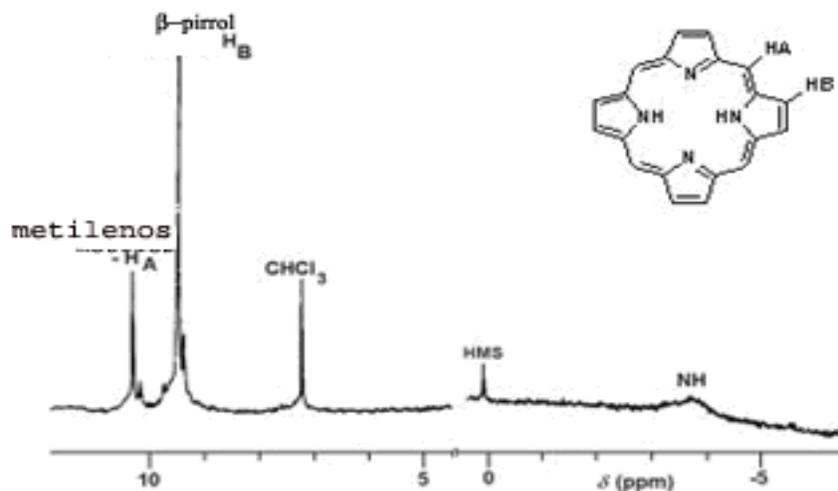


Figura 10. Espectro de RMN ^1H de la porfirina en CDCl_3 .

La protonación del macrociclo tetrapirrólico y la metalación afectan significativamente al espectro de RMN ^1H , esto se ve muy claro en la metalación, principalmente porque desaparece la señal del N-H del anillo porfirínico^[6].

2.4. Espectrometría de masas.

Las porfirinas entre otras cosas se caracterizan por su muy baja volatilidad, por lo general las técnicas de ionización no son las técnicas más adecuadas para su estudio de espectrometría de masas de estos compuestos. Por lo que la técnica más utilizada es FAB.

2.4.1. FAB (Bombardeo de átomos rápidos).

Este tipo de espectrometría es utilizada para moléculas de naturaleza polar o polaridad intermedia y moléculas termolábiles, el intervalo de medida para este método es de 50 hasta 2500 umas. El compuesto regularmente se mezcla con una matriz líquida (que generalmente es glicerina) por lo que es preferible que la muestra sea soluble en un disolvente miscible con ésta como es el caso de CH_2Cl_2 , MeOH, acetona y agua^[8]. Sobre la disolución se hace incidir un flujo de átomos (Xe, Ar) con elevada energía cinética, lográndose extraer iones y partículas neutras hacia la fase gaseosa^[9].

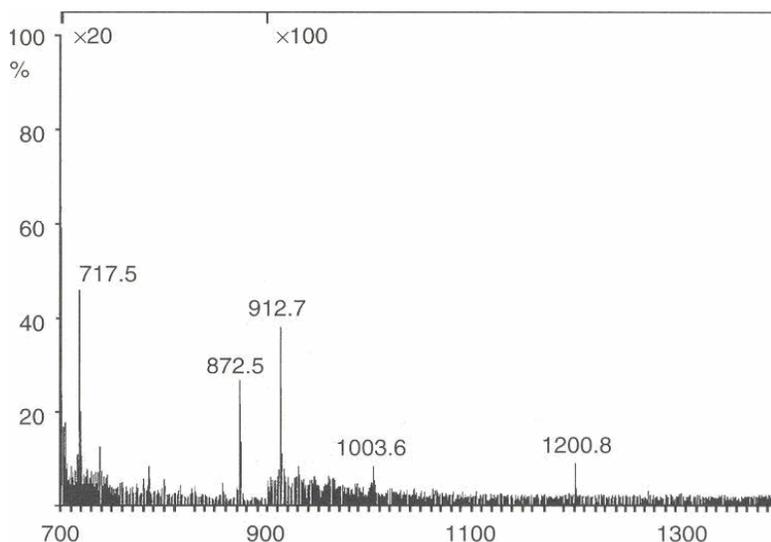


Figura11. Ejemplo de espectro de masas obtenidos con la técnica de FAB de una mezcla de cinco péptidos^[9].

La técnica de FAB es una técnica de ionización blanda y no induce mucha fragmentación en la molécula aunque en algunas ocasiones sí puede existir abundancia de iones fragmento. Se pueden detectar iones positivos y negativos.

El siguiente diagrama muestra como funciona un aparato de FAB. Inicialmente ocurre la ionización del argón, estos iones son acelerados y en la cámara de intercambio el choque de los iones con átomos de argón genera el flujo de átomos rápidos:

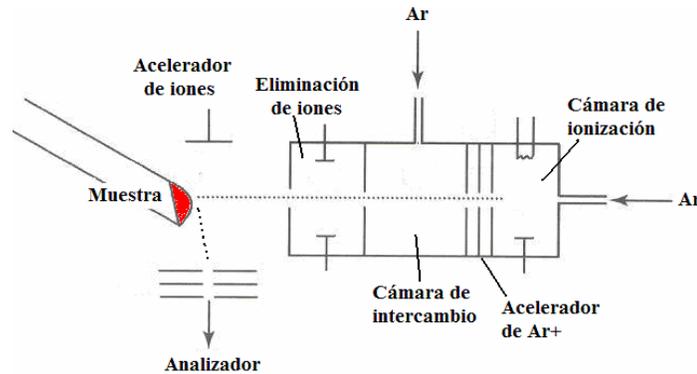


Figura 12. Funcionamiento de un equipo de EM utilizando la técnica de FAB^[9].

2.5. Homoasociación de porfirinas.

Entender la agregación de estos compuestos permite evaluar su efecto en las propiedades de sistemas complejos y es inevitable para la búsqueda de aplicaciones.

Tenemos como ejemplos: El estudio del autoensamblaje de porfirinoides en la formación de los sistemas fotosintéticos naturales^[10,11], el estudio de la agregación de fármacos que resulta de suma importancia en cuanto a la eficiencia de los mismos^[12], y en el diseño de cromóforos para la terapia fotodinámica^[13,14].

El fenómeno de homoasociación tiene lugar cuando las interacciones entre las moléculas de soluto llegan a ser energéticamente más favorables que las interacciones entre las moléculas de soluto y disolvente. La formación de estos agregados puede ser reversible, el equilibrio depende de muchos factores experimentales^[15,16,17] como los son: concentración, pH, disolvente, fuerza iónica y temperatura.

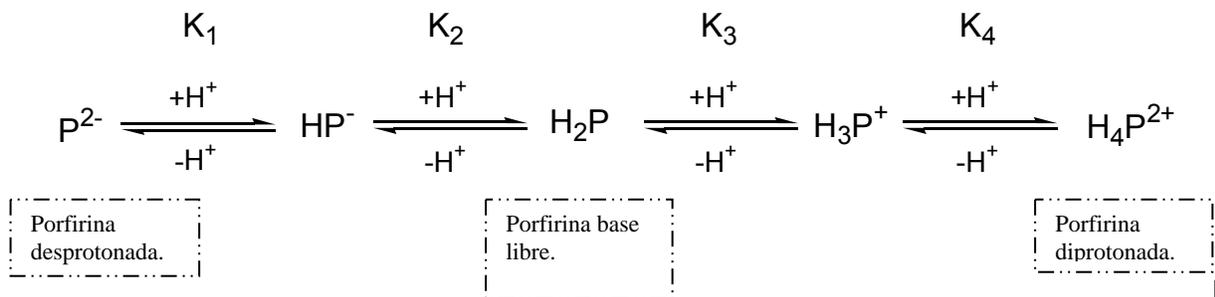
La agregación de las porfirinas es consecuencia directa del sistema plano π y de la presencia de los nitrógenos del anillo de la porfirina y de sustituyentes en la periferia de la misma.

Las interacciones que generan agregación en las porfirinas son las siguientes^[18,19].

- a) Interacciones de van der Waals
- b) Interacciones electrostáticas
- c) Transferencia de cargas
- d) Desolvatación (interacciones hidrofóbicas)
- e) Interacciones por puentes de hidrógeno

En cuanto a la temperatura, el aumento de ésta favorece el desplazamiento del equilibrio hacia el monómero, excepto en el caso de sistemas en donde las interacciones hidrofóbicas son las más importantes, en estos sistemas el aumento de la temperatura favorece la agregación.

El pH es quizás el parámetro más importante para la formación de agregados, la base libre es la especie predominante en pH neutro (H_2P). Mientras que en un medio básico se pueden llegar a desprotonar los dos hidrógenos pertenecientes a los nitrógenos (pK_1 y pK_2). En medio ácido se produce la protonación de los dos nitrógenos de tipo pirrólicos (pK_3 y pK_4) para formarse la especie monomérica diácida, un dicatión, generalmente los valores de pK_3 y pK_4 se diferencian muy poco un ejemplo es el caso de la Na_2TPPS_4 los cuales se encuentran en un intervalo de 4.8-4.9^[17,20,21].



Figura

13. Diagrama de las especies predominantes de las porfirinas según el pH.

En general, los protones centrales de las porfirinas en su forma base libre sufren una rápida tautomerización a temperatura ambiente y se sabe que los tautómeros con hidrógenos internos adyacentes (tautómeros *cis*) son menos estables que los tautómeros *trans* con los H-N opuestos, pero son intermediarios en el mecanismo de transferencia de protón en el equilibrio tautomérico de porfirinas^[22,23] (Figura15).

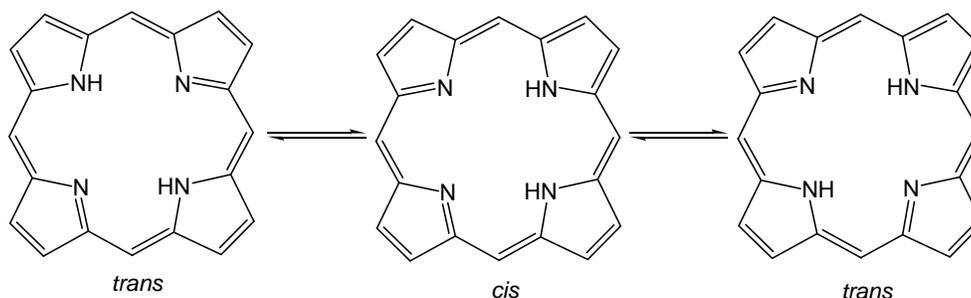


Figura 14. Mecanismo de transferencia intramolecular del protón NH en porfirinas.

La desprotonación o metalación no modifican de manera significativa la estructura respecto a la de la forma base libre, sin embargo, la protonación de ésta si induce cambios estructurales significativos.

La homoasociación de porfirinas ha sido estudiada desde hace muchos años, y ésta puede ocurrir tanto en estado sólido como en disolución. En disolución, debido al gran tamaño del área del macrociclo y a su planaridad existen mayores interacciones de apilamientos lo cual favorece la formación de agregados. Los grupos iónicos tales como grupos sulfonato, carboxilato, imino o amonio hacen que la molécula de la porfirina sea soluble en agua^[24].

En 1973^[24] Alexander estudio capas monomoleculares de varias porfirinas sobre una superficie de agua (capa de Lagmuir). A partir de estos estudios llego a la conclusión de que las moléculas de las protoporfirinas IX están orientadas verticalmente y empaquetadas cara a cara. Bergeron^[25] comprobó la validez de estos estudios y realizó un nuevo estudio sobre los cambios espectrales que acompañaban a la formación de agregados de las porfirinas. La técnica utilizada para la detección de formación de agregados es UV/Vis.

De los cambios observados con respecto a la especie no asociada, los agregados que se tienden a formar son llamados H (cara a cara) y agregados J (lado a lado) según el desplazamiento hipsocrómico o batocrómico de la banda de absorción electrónica^[26,27]. Estos dos tipos de homoasociación presentan propiedades fotofísicas y electrónicas muy distintas. Hunter y Sanders^[17] propusieron que las atracciones π - π son las interacciones dominantes en la geometría cara a cara mientras que las atracciones π - σ dominan en la geometría lado a lado.

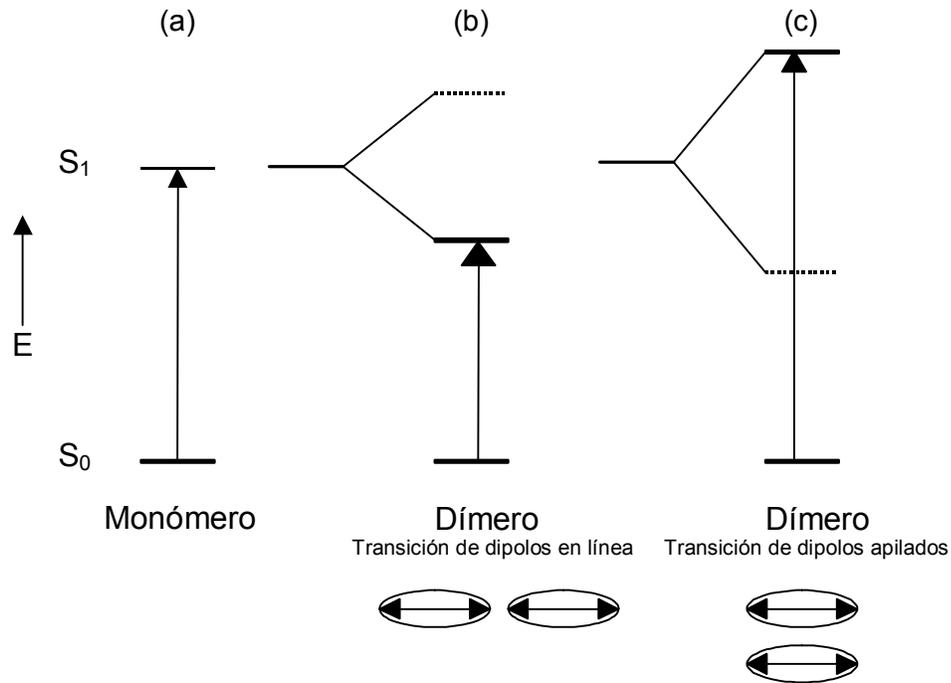


Figura 15. Representación esquemática de la relación de arreglos cromóforo y cambio espectral basado en la teoría de acoplamiento excitónico^[28].

La formación de apilamientos de porfirinas con geometría poco definida se manifiesta en la desviación de la ley de Lambert-Beer e incrementos en la amplitud de las bandas de absorción^[11,15]. Cuando se da esta agregación de geometría no definida se produce un ensanchamiento de la banda Soret (banda B, $S_0 \rightarrow S_2$) y una disminución en el valor de epsilon (ϵ) a la longitud de absorción máxima.

Se han propuesto diversos modelos que relacionan los espectros de UV/Vis con la estructura de los agregados de las porfirinas^[18,29]. Como se observa en la (Figura16) para las *meso*-tetraquissulfonatofenilporfirinas se ha propuesto una diferenciación entre este tipo de agregados dependiendo del ángulo θ de aproximación entre dichas porfirinas.

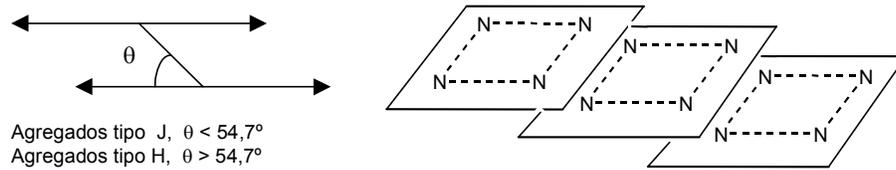


Figura 16. Representación esquemática del modelo de interacción en los homooasociados de *meso*-tetraquissulfonatofenilporfirinas.

Estudios extensos sobre los agregados H y J han dado lugar a proponer que estos agregados existen como un ensamble unidimensional que podría estar superpuesto^[30] (arreglo forma de ladrillo pegados o tipos de escaleras).



Figura 17. Representación esquemática de diferentes arreglos de colorantes de cianinas en superficies sólidas y en disolución.

El modelo de enladrillado fue propuesto por Maskasky basado en el estudio de agregados J sobre colorantes de polimetina en granos de haluro de plata por microscopía de fluorescencia polarizada^[31]. Sheppard^[32] propuso que los cambios espectrales observados son debido a la agregación molecular reversible. Generalmente la autoasociación del colorante en disolución depende directamente de la concentración del colorante, adición del electrolito y cambios en la temperatura.

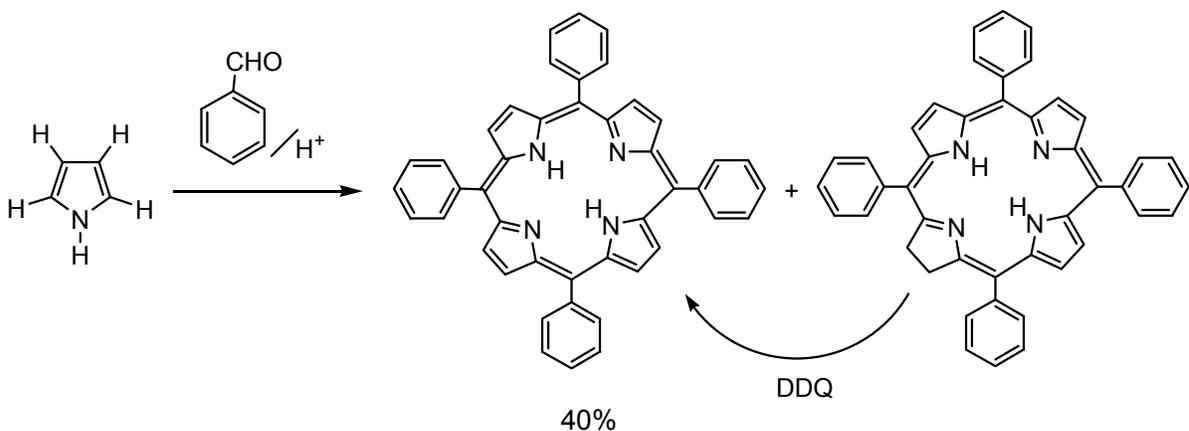
En el caso de las porfirinas y dependiendo del tipo de agregaciones, éstas tienen diferentes aplicaciones. Por ejemplo, una porfirina al formar agregados tipo H no presenta fluorescencia, mientras que si forma agregados tipo J habrá entonces fluorescencia.

Comparando la agregación en disolventes orgánicos y agua, observamos que en medio acuoso el efecto hidrofóbico o de solvatación adquiere una mayor importancia favoreciendo interacciones π - π . Por otra parte, en el caso de las porfirinas de carga puntual en la periferia del macrociclo, adquieren una mayor importancia las interacciones electrostáticas y de puentes de hidrógeno. Además, en este último caso se pueden presentar interacciones intermoleculares fuertes con el centro de otras moléculas de porfirinas, por ejemplo, actuando como un ligando axial de una metaloporfirina o neutralizando una carga positiva (catión metálico o nitrógenos protonados en medios ácidos) o una carga negativa (nitrógenos desprotonados en medios básicos).

2.6. Síntesis de porfirinas.

2.6.1. A partir de la tetramerización del pirrol.

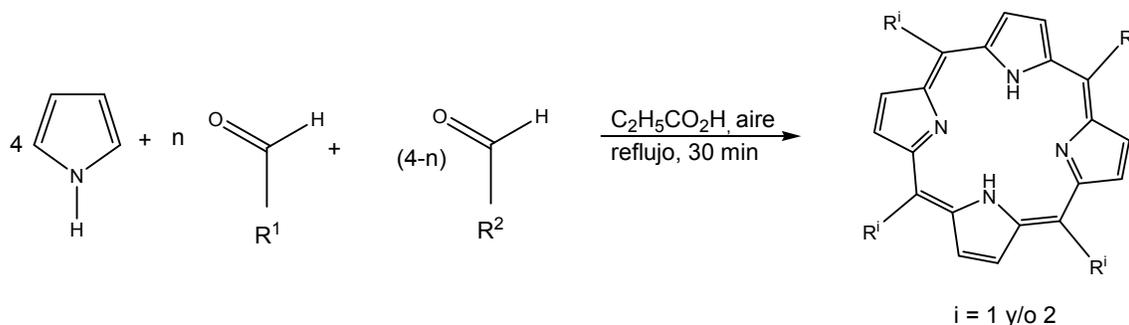
Quizá la ruta más famosa para obtener porfirinas es la síntesis de tetraarilporfirinas como la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina (Esquema 2) a partir de la reacción del pirrol con el benzaldehído, desarrollada primeramente por Rothmund, después modificada por Alder, Longo y sus colaboradores y finalmente optimizada por el grupo de Lindsey^[33].



Esquema 2. Síntesis de la tetrafenilporfirina.

2.6.2. A partir del método de aldehídos mixtos.

En 1975, Little^[34] adaptó este método para la síntesis de las *meso*-arilporfirinas no simétricas. Este método de mezcla de aldehídos se realiza colocando ácido propiónico a reflujo, una vez alcanzado esto, agregar el pirrol y los dos aldehídos correspondientes.

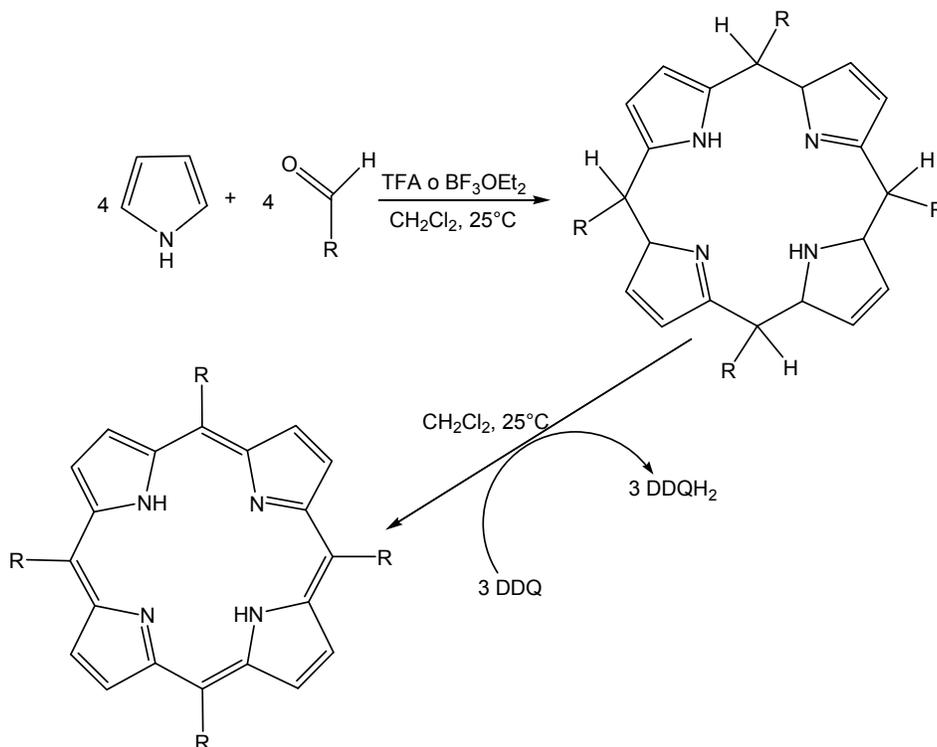


Esquema 3. Síntesis de tetraarilporfirinas con aldehídos mixtos.

2.6.3. A partir del método de Lindsey.

En 1985 Gonsalve^[35] colocó una mezcla de pirrol con un alquilaldehído en presencia de ácido trifluoroacético como catalizador y con acción de un oxidante se obtiene una *meso*-tetraarilporfirina con un buen rendimiento.

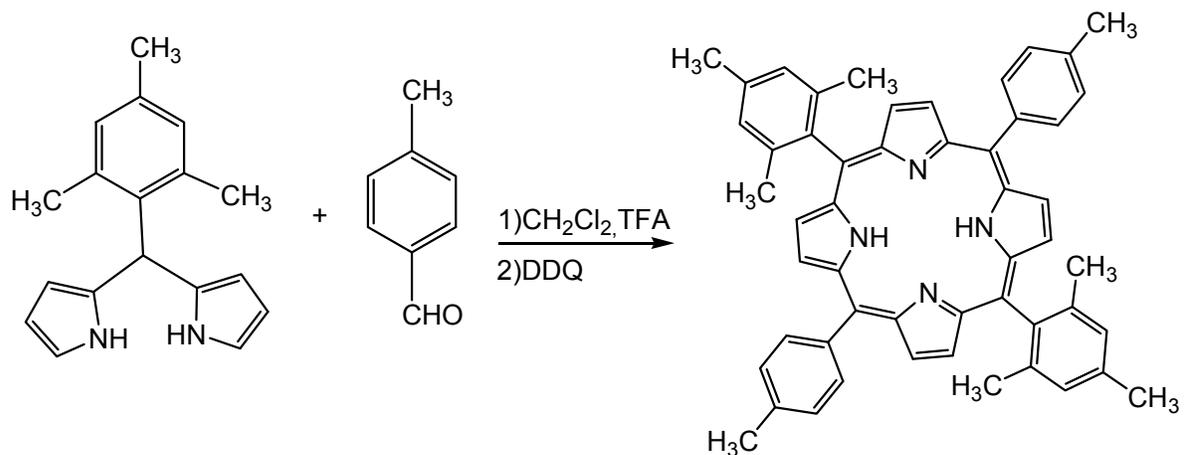
Con la aplicación del método de Lindsey^[36] se ha logrado sintetizar un gran número de tetraarilporfirinas. Utilizando rigurosamente diclorometano anhidro bajo corriente de argón y en presencia de un catalizador (ácido de Lewis) posteriormente una oxidación de la quinona se obtiene la tetrafenilporfirina correspondiente con un rendimiento del 46 %.



Esquema 4. Síntesis de porfirinas de Lindsey.

2.6.4. A partir del método de Woodward y MacDonald.

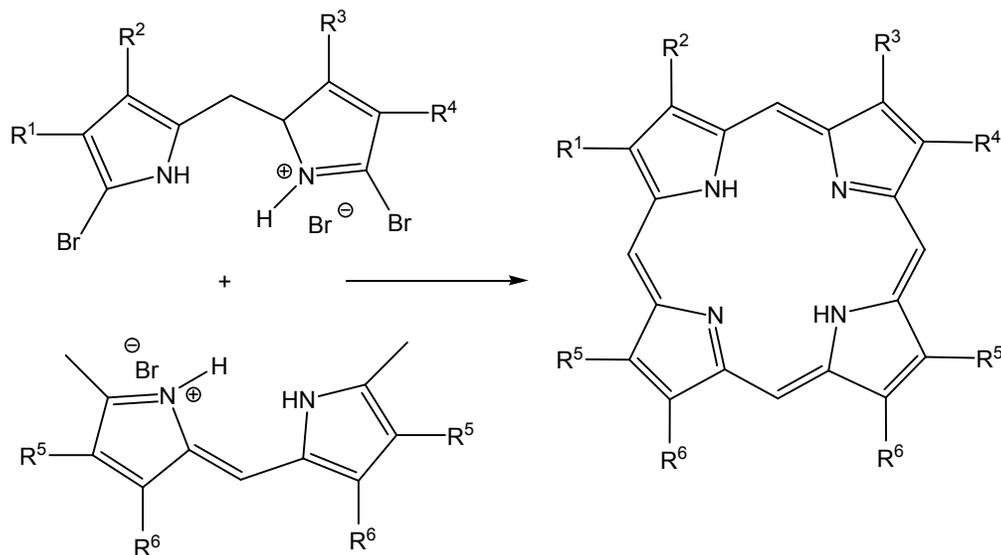
Otra forma para la obtención de tetrafenilporfirinas es mediante precursores de tipo dipirrimetanos y aldehídos aromáticos. El método de MacDonald es conocido como el método 2+2, este método en un principio se orientó para la formación de porfirinógenos que en segundo paso son oxidados por una quinona para la obtención de las tetraarilporfirinas correspondientes. En años recientes, Lindsey llevó a cabo un estudio detallado de esta reacción para la obtención de porfirinas específicas *trans* utilizando dipirrometanos congestionados^[37], como es el caso del mesitildipirrometano, obteniéndose de esta forma la 5,15-dimesitil-10,20-bis(4-metilfenil)porfirina con un rendimiento del 48%, sin observarse la presencia de la formación del isómero *cis*.



Esquema 5. Síntesis de MacDonald.

2.6.5. A partir de dipirrometenos.

Este método fue realizado por Fischer y sus colaboradores. Buenos rendimientos de β -porfirinas^[38] pueden obtenerse mediante la autocondensación del 1-bromo-9-metildipirrometeno^[39] en una mezcla orgánica en ácido como medio de reacción (por ejemplo ácido succínico) a temperaturas mayores de 200° C.

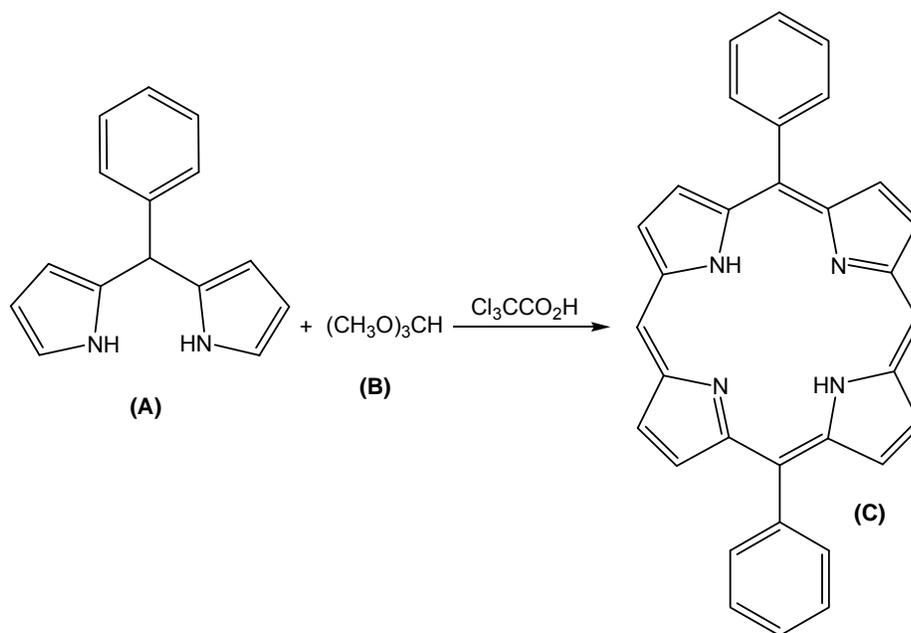


Esquema 6. Síntesis de porfirinas mediante dipirrometenos.

2.6.6. A partir de dipirrometanos *meso*-sustituidos.

La continuación del trabajo de R. W. Boyle y colaboradores^[40] fue la síntesis de 5,15-difenilporfirinas (C), partiendo del fenildipirrometano (A) y ortoformato de metilo (B) en

presencia de ácido tricloroacético. Este método es bueno para la obtención de porfirinas 5,15-difenilsustituidas y la reacción se ejemplifica en el Esquema 7.



Esquema 7. Síntesis de diarilporfirinas mediante dipirrometanos *meso*-sustituidos.

2.7. Aplicaciones.

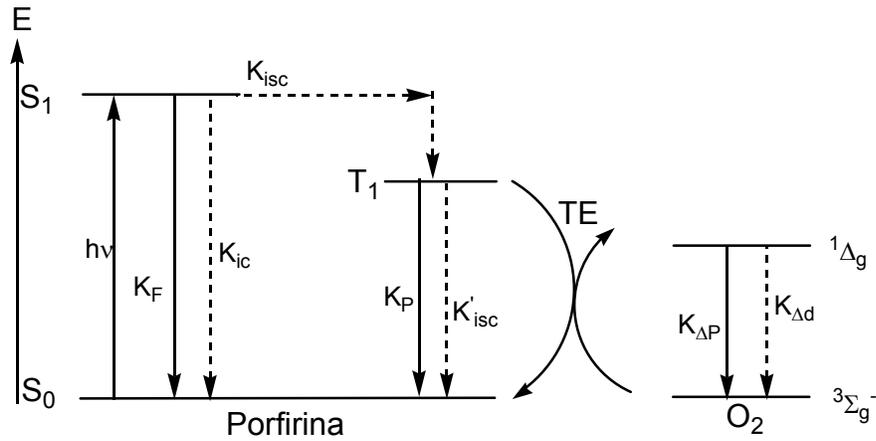
Las aplicaciones encontradas para las porfirinas derivan de sus propiedades fotofísicas y electroquímicas, además de su increíble estabilidad y su estructura rígida. Entre la gama de aplicaciones se encuentran que actúan como catalizadores, sensores, biosensores, actuadores y aplicaciones terapéuticas, estas propiedades se controlan mediante la adición de diversas moléculas a los macrociclos y aprovechando la homoasociación que presentan^[40].

Una de las áreas de interés de las porfirinas es en el campo de la nanoelectrónica y nanofotónica debido a que estudios realizados a los cristales de las porfirinas han demostrado que tienen propiedades conductoras, semiconductoras, además de mostrar propiedades fotoconductoras y de óptica no lineal. Se han logrado construir una diversidad de nanopartículas como, tubos, esferas, alambres y hojas^[41].

Otro ejemplo de la aplicación de las porfirinas es el arreglo de sensores basados en metaloporfirinas, en este tipo de sensores la molécula que se quiere detectar produce un cambio en la señal calorimétrica en las metaloproteínas situadas en un arreglo de tintes. Esta técnica es muy utilizada para detectar sustancias volátiles como alcoholes, ácidos carboxílicos, aminas, éteres, tioles entre otras^[40].

Un campo de reciente aplicación es lo que se conoce como PDT (terapia fotodinámica por sus siglas en inglés), en donde empleando una combinación de luz visible y la fotosensibilidad del fármaco, se logra una respuesta terapéutica en enfermedades de la piel. Esto se logra debido a que la porfirina se concentra en las células tumorales, posteriormente se realiza una radiación en presencia de oxígeno generando la destrucción de dichas células cancerígenas^[42].

Las porfirinas son utilizadas como fotosensibilizadores debido a que puede cumplir con las características principales de estos, ya que son capaces de localizarse específicamente en el tejido afectado, tienen distribución homogénea en el tejido blanco, tiene carácter lipofílico, lo cual le ayuda a poderse difundir a través de la membrana biológica, son rápidas para llegar en el tejido afectado, tienen vida media corta por lo cual se pueden eliminar rápidamente, activarse a longitudes de onda alrededor de 650 nm, tienen alto rendimiento para la producción de oxígeno singlete, además de que la porfirina en general no es muy tóxica. Otros fotosensibilizadores utilizados además de las porfirinas son ftalocianinas, porfinas, clorinas, ácidos δ -aminolevulínicos y porficeos. Además de la terapia fotodinámica las porfirinas también son utilizadas para combatir enfermedades tales como aterosclerosis y artritis reumatoide^[42].



Esquema 8. Diagrama cualitativo de los niveles de energía para fotosensibilización de oxígeno molecular.

A continuación se detalla el esquema 8

- 1) La porfirina absorbe luz y se activa pasando a su estado triplete, T_1 :

$$\text{Porfirina} + h\nu \rightarrow \text{Porfirina (S}_1\text{)}$$

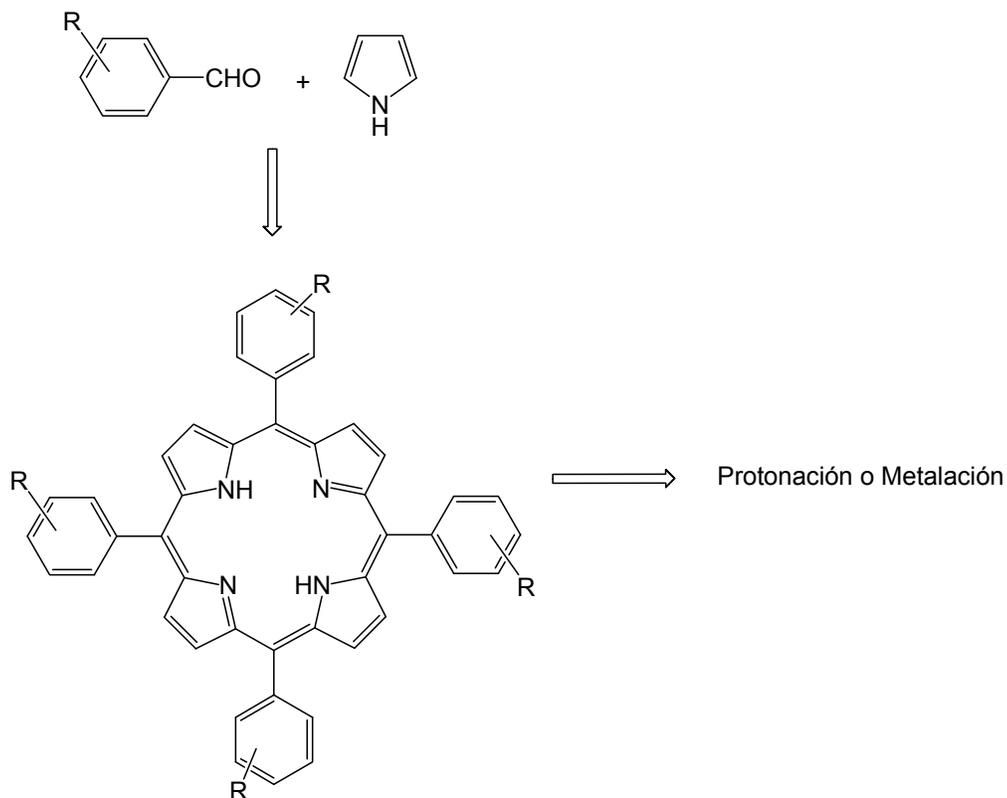
$$\text{Porfirina (S}_1\text{)} \rightarrow \text{Porfirina (T}_1\text{)}$$
- 2) La porfirina activada traspasa la energía luminosa a la molécula de oxígeno creando oxígeno singlete.

$$\text{Porfirina (T}_1\text{)} + \text{O}_2 ({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O}_2 ({}^1\Delta_g) + \text{Porfirina (S}_0\text{)}$$
- 3) El oxígeno singlete reacciona con otras sustancias intracelulares, produciendo radicales libres y muerte de las células.

$$\text{O}_2 ({}^1\Delta_g) + \text{Célula} \rightarrow \text{Destrucción de las células y/o envejecimiento de la célula}$$

3. Objetivos

- ❖ Sintetizar compuestos del tipo 5,10,15,20-tetraarilporfirinas y 5,10,15,20-tetraarilporfirinas metaladas con base en el siguiente esquema de síntesis:

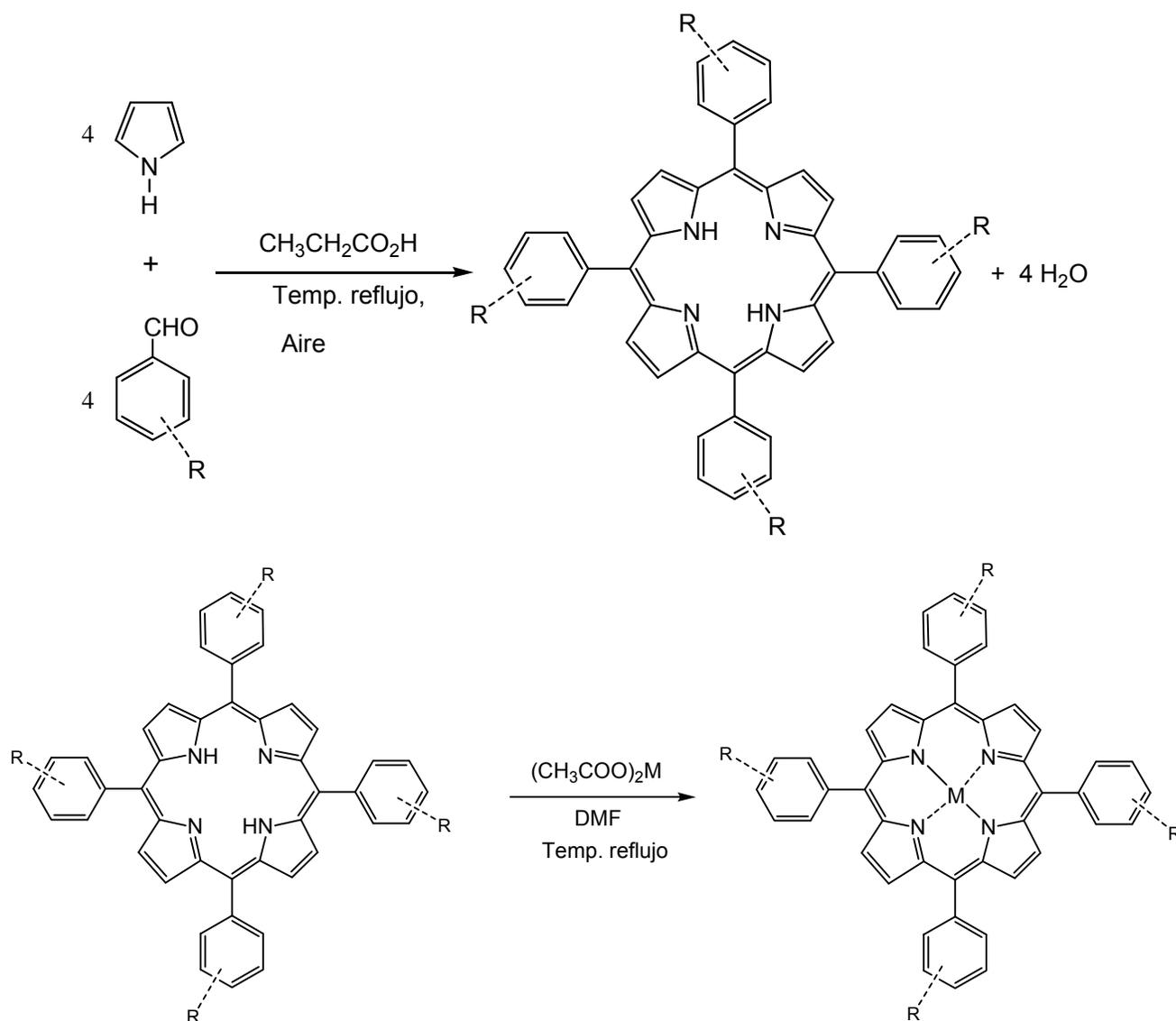


- ❖ Caracterizar los compuestos obtenidos por espectroscopia de RMN ¹H, IR y espectrometría de masas (EM).
- ❖ Estudiar mediante UV/Vis el comportamiento que presentan estas estructuras en la formación de agregados utilizando como parámetros el pH y la solubilidad.

4. Resultados y discusión

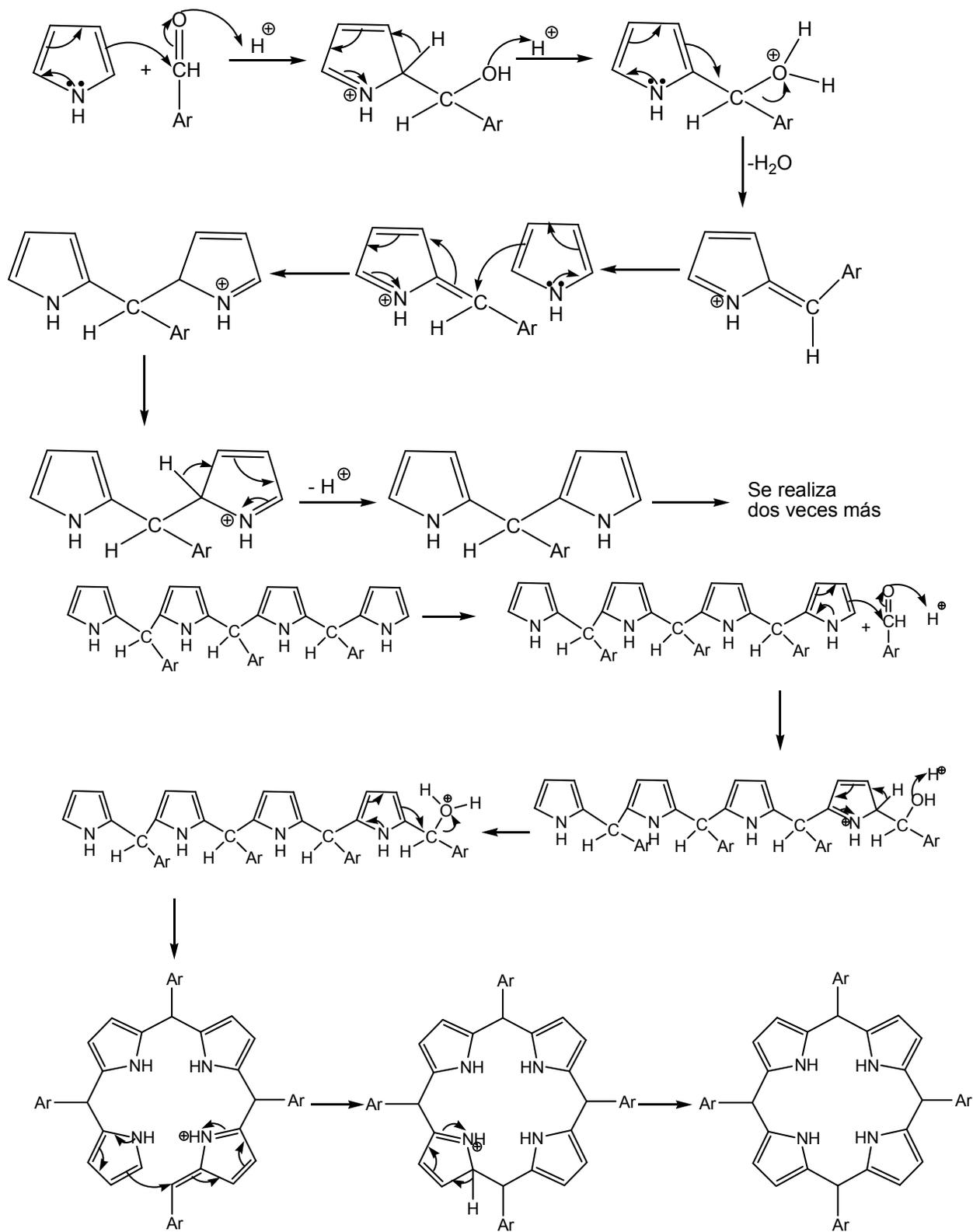
4.1. Síntesis.

La síntesis de los productos se realizó en dos pasos, el primero fue la obtención de las tetraarilporfirinas mediante la condensación en medio ácido del pirrol con benzaldehídos sustituidos. La oxidación de estos compuestos se realizó con ayuda del oxígeno presente en el medio, para formar las porfirinas 5,10,15,20-tetraarilporfirinas correspondientes. Posteriormente se realizó una metalación con algunas tetraarilporfirinas y acetatos metálicos de (Zn^{2+} y Cu^{2+}).



Esquema 9. Síntesis de tetraarilporfirinas y metalotetraarilporfirinas.

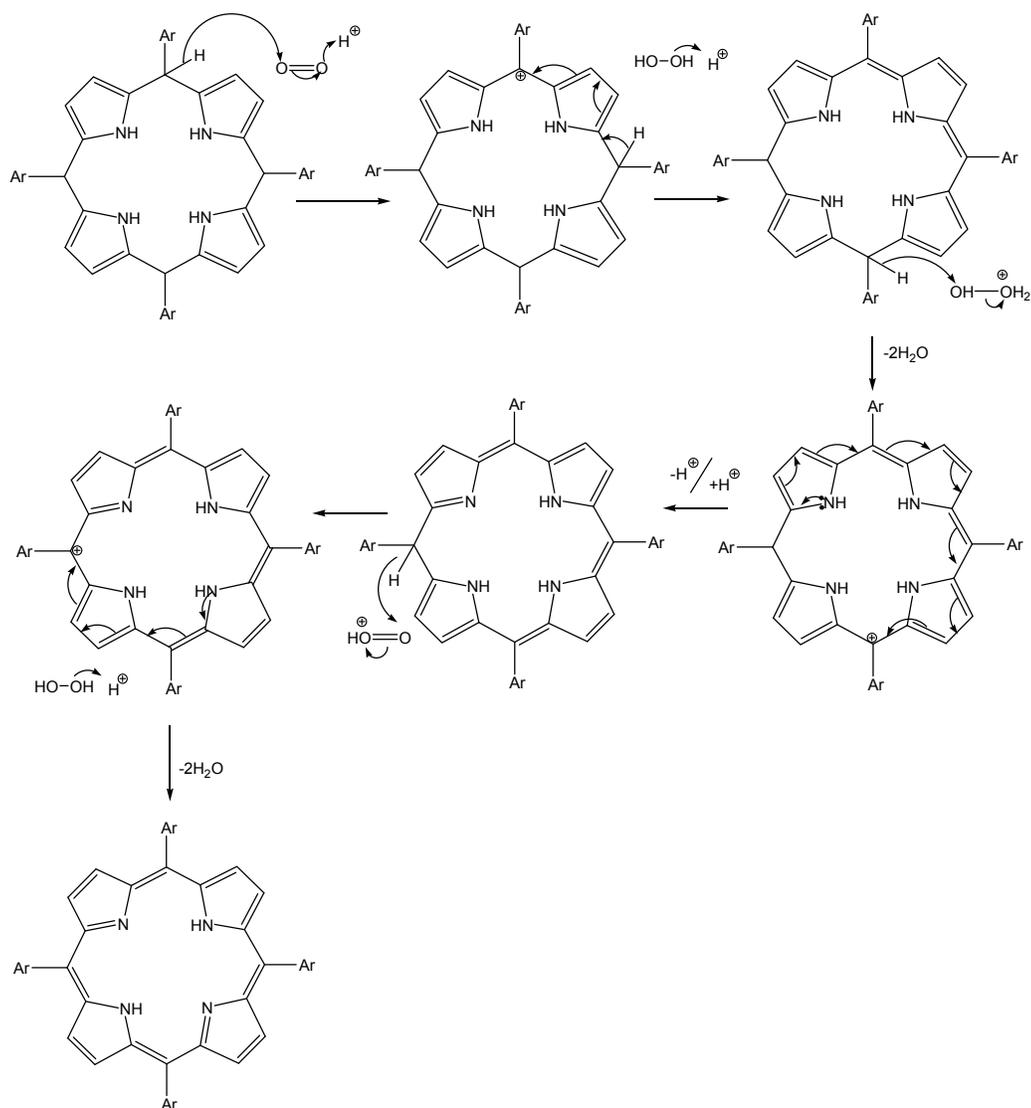
4.2. Mecanismo de reacción de la formación del porfirinógeno.



Esquema 10. Mecanismo de formación de las tetraarilporfirinas primera parte.

En la primera parte de este mecanismo de reacción se realiza la formación del porfirinógeno mediante la sustitución electrofílica aromática en la posición 2 del pirrol por el grupo carbonilo del arilaldehído. Posteriormente la protonación del alcohol formado genera un nuevo catión al eliminarse agua, el cual se convierte en un nuevo electrófilo para llevarse a cabo una nueva reacción electrofílica aromática en la posición 2 de otra molécula de pirrol. Este mecanismo se repite hasta la obtención de 4 unidades pirrónicas unidas a través de puentes metino, esta estructura cicliza para formar el porfirinógeno a través de una última reacción de sustitución electrofílica aromática.

4.3. Mecanismo de reacción de la oxidación del porfirinógeno con oxígeno.



Esquema 11. Mecanismo de la oxidación de las tetraarilporfirinas segunda parte.

El mecanismo de reacción para la oxidación del porfirinógeno se detalla en el mecanismo del esquema 11, empleando oxígeno como el agente oxidante del porfirinógeno y con lo cual se obtienen las 5,10,15,20-tetraarilporfirinas. En este paso de la reacción el porfirinógeno pierde átomos de hidrógeno que son transferidos al oxígeno lo que da como resultado la completa aromatización de dicho sistema.

4.4. Interpretación de los espectros de RMN ^1H , IR, EM y UV/Vis.

4.4.1. Caracterización de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina, TPP.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. $> 300^\circ\text{C}$, rendimiento de la reacción 72%.

Espectro de RMN ^1H .

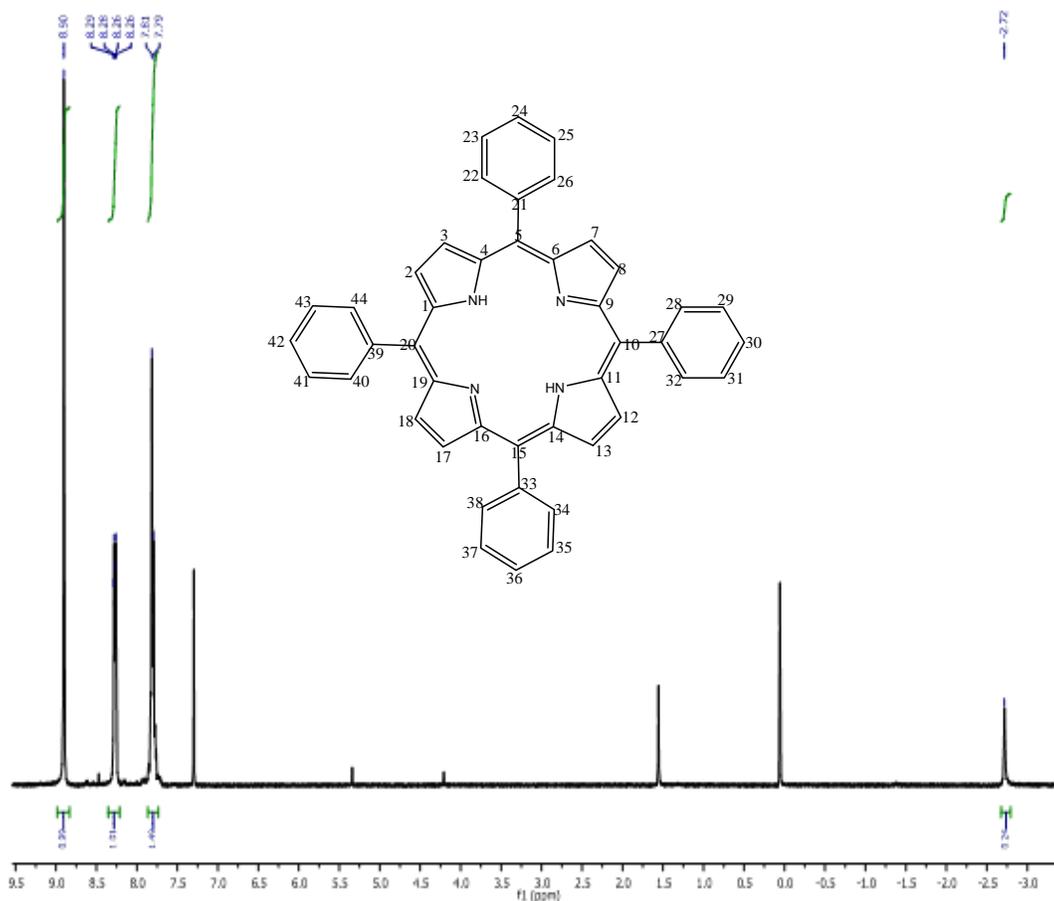


Figura 18. Espectro de RMN ^1H de la TPP.

El espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) para la TPP está constituido por señales para cuatro tipos de hidrógenos, las cuales corresponden a un singlete para los H-N pirrólicos a -2.72 ppm que aparecen a campo alto debido a la protección de la corriente anular

aromática de la porfirina; dos señales para los hidrógenos del fenilo, un multiplete a 7.80 ppm que corresponde a los hidrógenos *meta* y *para* e integra para 12 hidrógenos y un doblete en 8.27 ppm con una $J = 6.0$ Hz y que integra para 8 hidrógenos; y finalmente un singulete a 8.90 ppm que integra para los 8 hidrógenos β -pirrólicos. Estos datos concuerdan para la estructura de la TPP.

Espectro de IR.

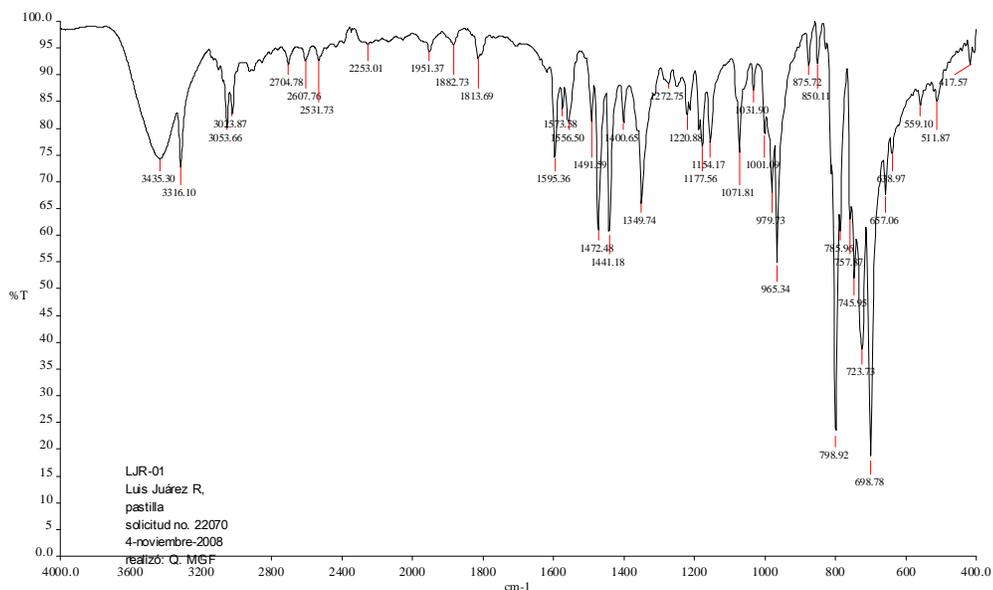


Figura 19. Espectro de IR de la TPP.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
N-H	3316
Ar-H, monosustitución, C-H pirrol	3053, 798 y 745, 785
C=N	1491
C-H pirrol	723
C=C	965

Tabla 1. Grupos funcionales en el espectro de IR de la TPP.

Espectro de masas.

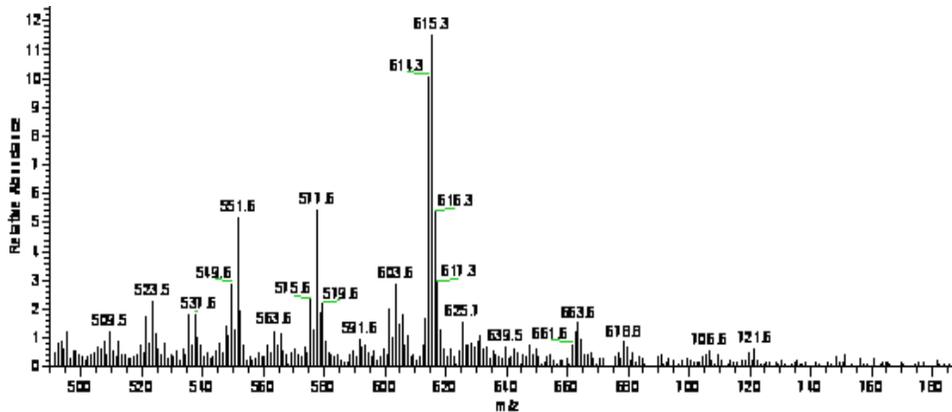


Figura 20. Espectro de masas de la TPP.

El espectro de masas muestra un pico base de 615 m/z y un pico de 614 m/z que corresponden con la masa de la TPP.

Espectro de UV/Vis.

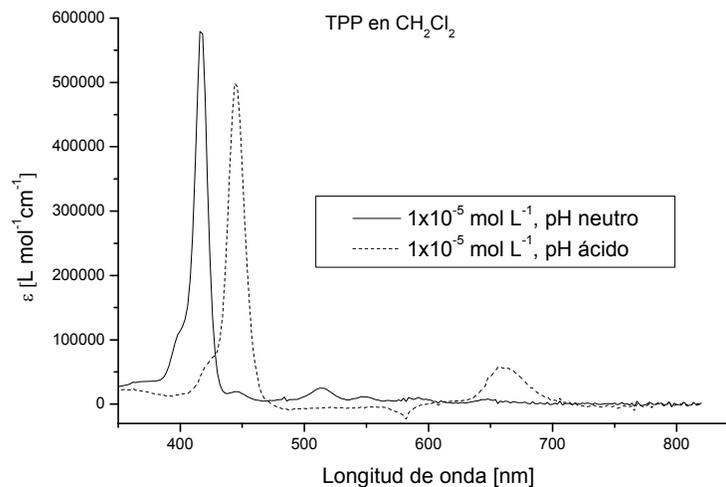


Figura 21. Espectro de UV/Vis de la TPP a pH neutro y ácido.

La TPP es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 416 nm y 4 bandas Q. A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la TPP presenta una banda Soret a 444 nm y dos bandas Q, lo cual es característica de los espectros de absorción de las porfirinas protonadas, en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 28 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie H₂TPP²⁺.

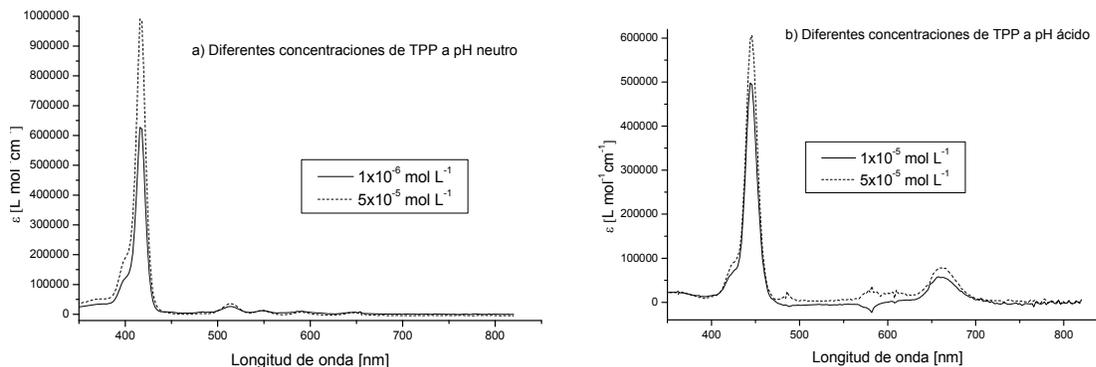


Figura 22. Espectros de UV/Vis de la TPP a diferentes concentraciones: a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, tanto en condiciones neutras como ácidas, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros de que tenemos las especies TPP y $\text{H}_2\text{TPP}^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

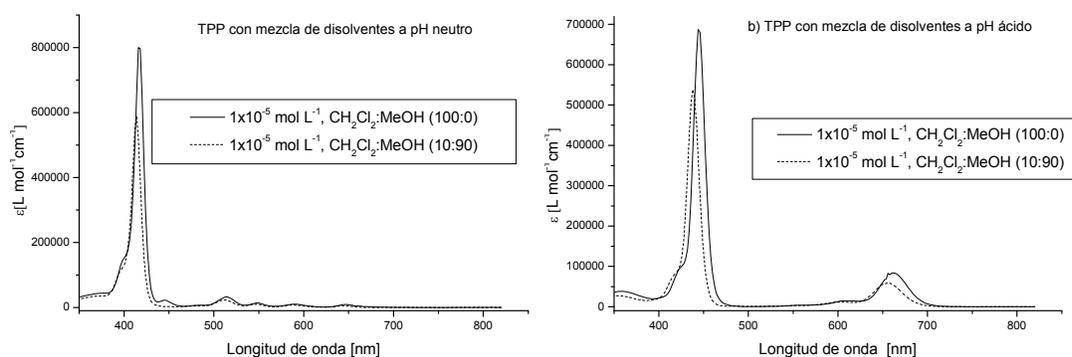


Figura 23. Espectros de UV/Vis de la TPP a diferente solubilidad: a) pH neutro, b) pH ácido.

En los espectros de absorción de la TPP en diferentes mezclas de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, tanto en medio neutro y ácido, presentan un comportamiento similar. La TPP tiende a formar agregados tipo H, pero los que se forman en medio ácido son agregados H más ordenados ya que hay un mayor desplazamiento hipsocrómico de la banda Soret. Teniendo un desplazamiento de 2 nm en medio neutro mientras que en medio ácido es de 6 nm.

4.4.2. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-bromofenil)porfirina, T(4-BrP)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 52%.

Espectro de RMN ^1H .

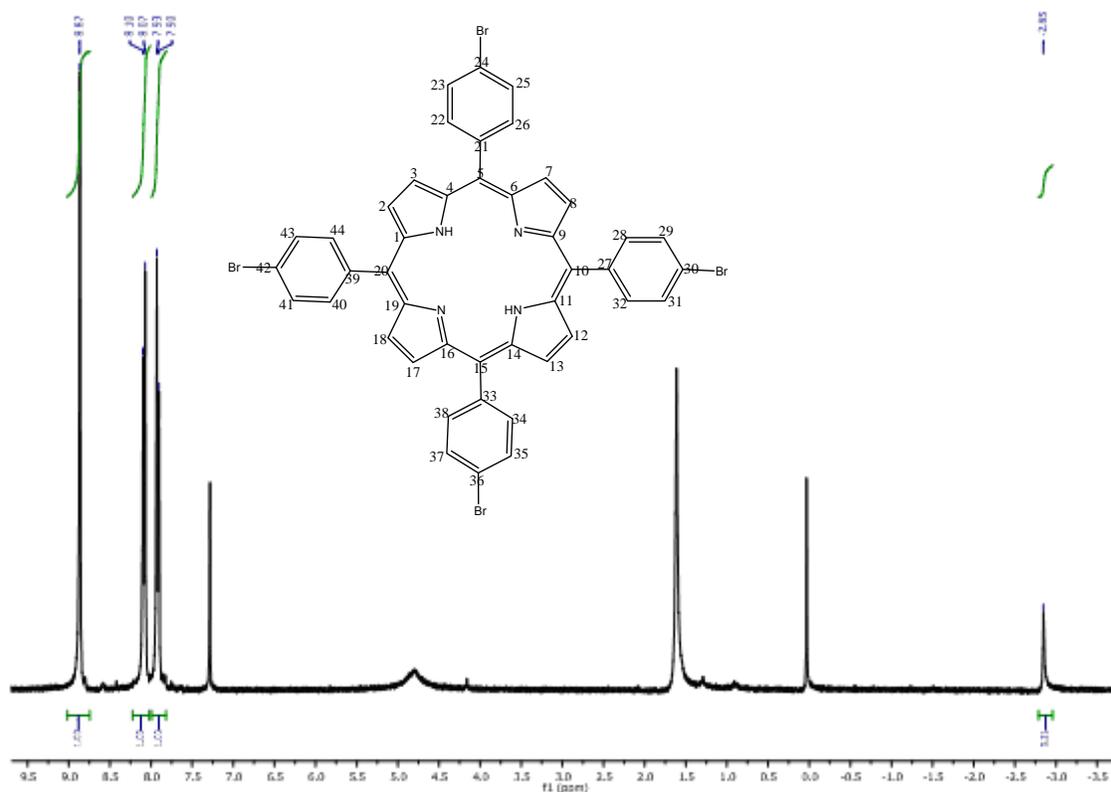


Figura 24. Espectro de RMN ^1H de la T(4-BrP)P.

El espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) para la T(4-BrP)P se observan 4 tipos de señales, las cuales corresponden a un singlete a 8.87 ppm que integra para los 8 hidrógenos β -pirrólicos; dos señales para los hidrógenos del fenilo y cada una integra para 8 hidrógenos, un doblete a 8.08 ppm con una $J = 8.1$ Hz que corresponde a los hidrógenos *orto*, y otro doblete a 7.91 ppm con una $J = 8.1$ Hz que corresponde a los hidrógenos *meta*. Finalmente un singlete para los H-N pirrólicos a -2.85 ppm que aparecen a campo alto. Esto nos indicó que se obtuvo a la porfirina T(4-BrP)P.

Espectro de IR.

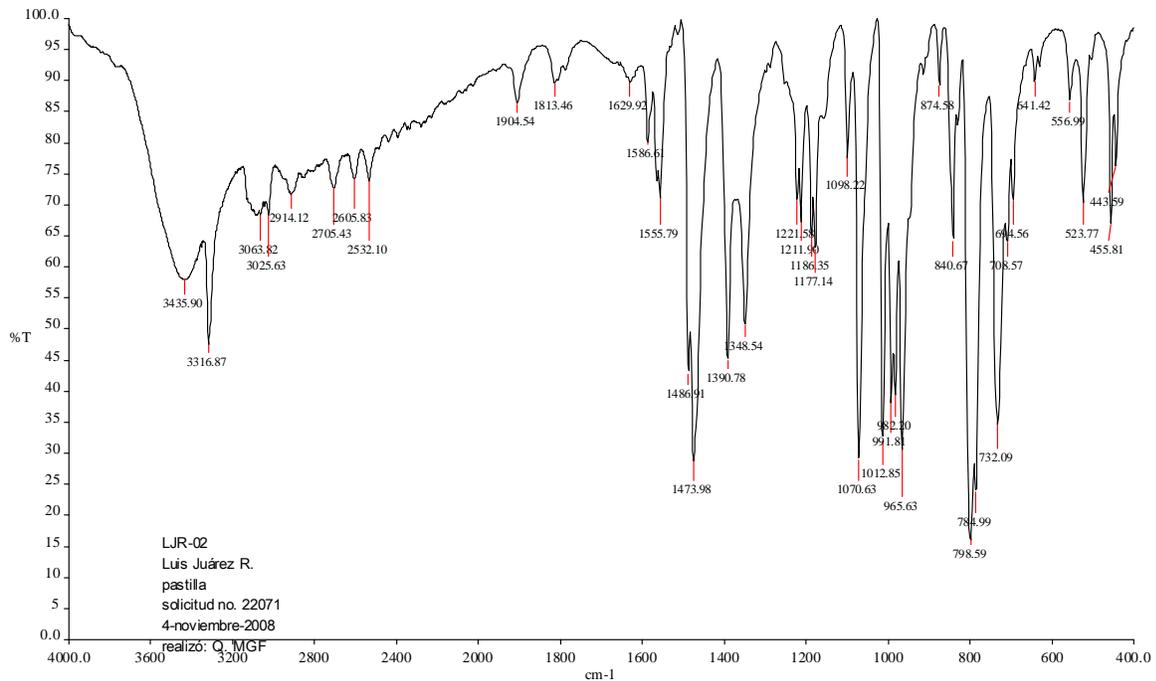


Figura 25. Espectro de IR de la T(4-BrP)P

Con el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
N-H	3316
Ar-H, torsión, <i>para</i> -disustitución, C-H pirrol	3063, 840, 1813 y 1964, 785
C=N	1468
C=C-	965
C-H pirrol	732
Ar-Br	1629

Tabla 2. Grupos funcionales en el espectro de IR de la T(4-BrP)P.

Espectro de Masas.

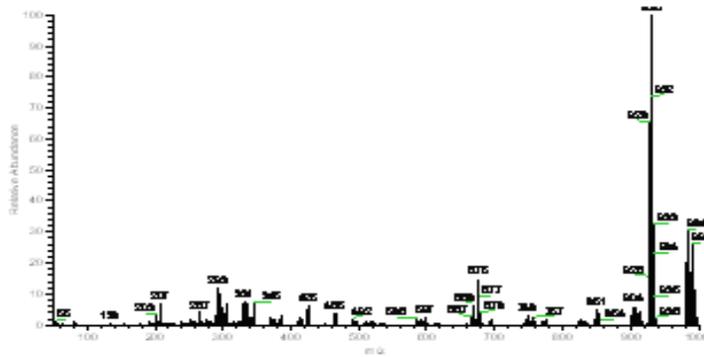


Figura 26. Espectro de masas de la T(4-BrP)P.

El espectro de masas muestra un pico base de 930 m/z el cual también es el ion molecular y puede asignarse a la masa de la T(4-BrP)P.

Espectro de UV/Vis.

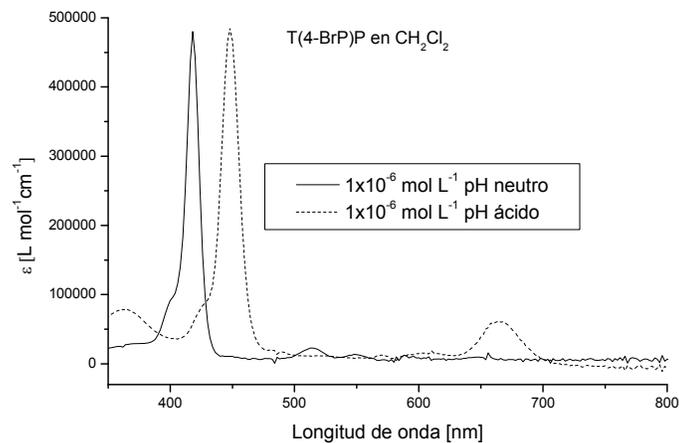


Figura 27. Espectro de UV/Vis de la T(4-BrP)P a diferente pH.

La T(4-BrP)P es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 418 nm. A pH ácido se observa que la banda Soret aparece a 448 nm, un desplazamiento hacia el rojo de 30 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual nos indica que en medio ácido está presente la nueva especie $H_2T(4-BrP)P^{2+}$.

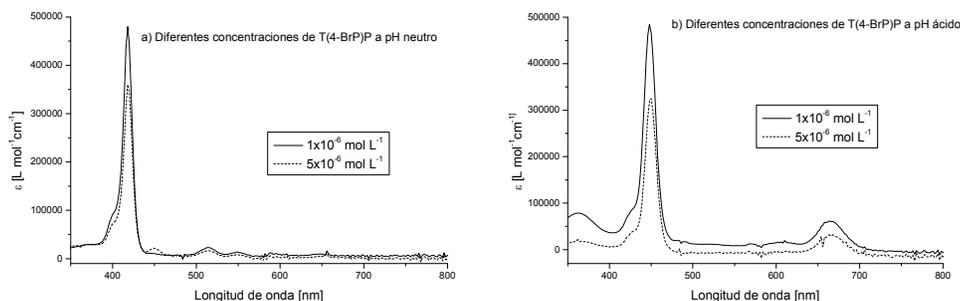


Figura 28. Espectros de UV/Vis de la T(4-BrP)P a diferentes concentraciones: a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, tanto en condiciones neutras como ácidas, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros de que tenemos las especies T(4-BrP)P y $\text{H}_2\text{T(4-BrP)P}^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

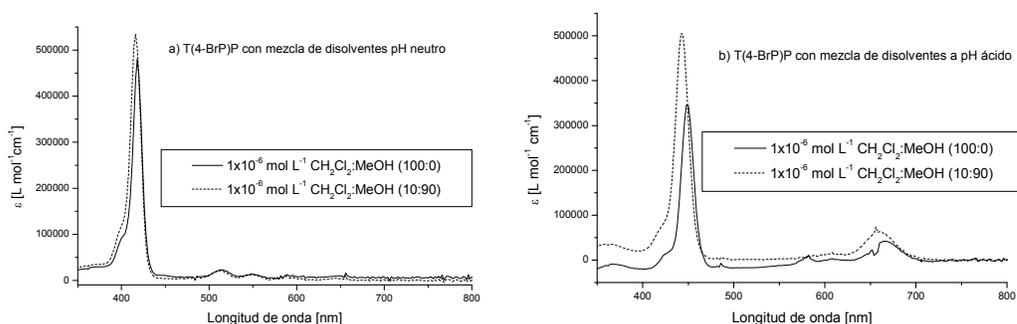


Figura 29. Espectros de UV/Vis de la T(4-BrP)P a diferente solubilidad: a) pH neutro, b) pH ácido.

En los espectros de absorción de la T(4-BrP)P en diferentes mezclas de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, tanto en medio neutro y ácido, presentan un comportamiento similar. La T(4-BrP)P tiende a formar agregados tipo H, pero los que se forman en medio ácido son agregados H más ordenados, ya que hay un mayor desplazamiento hipsocrómico en la banda Soret. En medio neutro el desplazamiento fue de 2 nm mientras que en medio ácido fue de 10 nm.

4.4.3. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-bromofenil)porfirina de cobre, T(4-BrP)PCu.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 50 %.

Espectro de RMN ^1H .

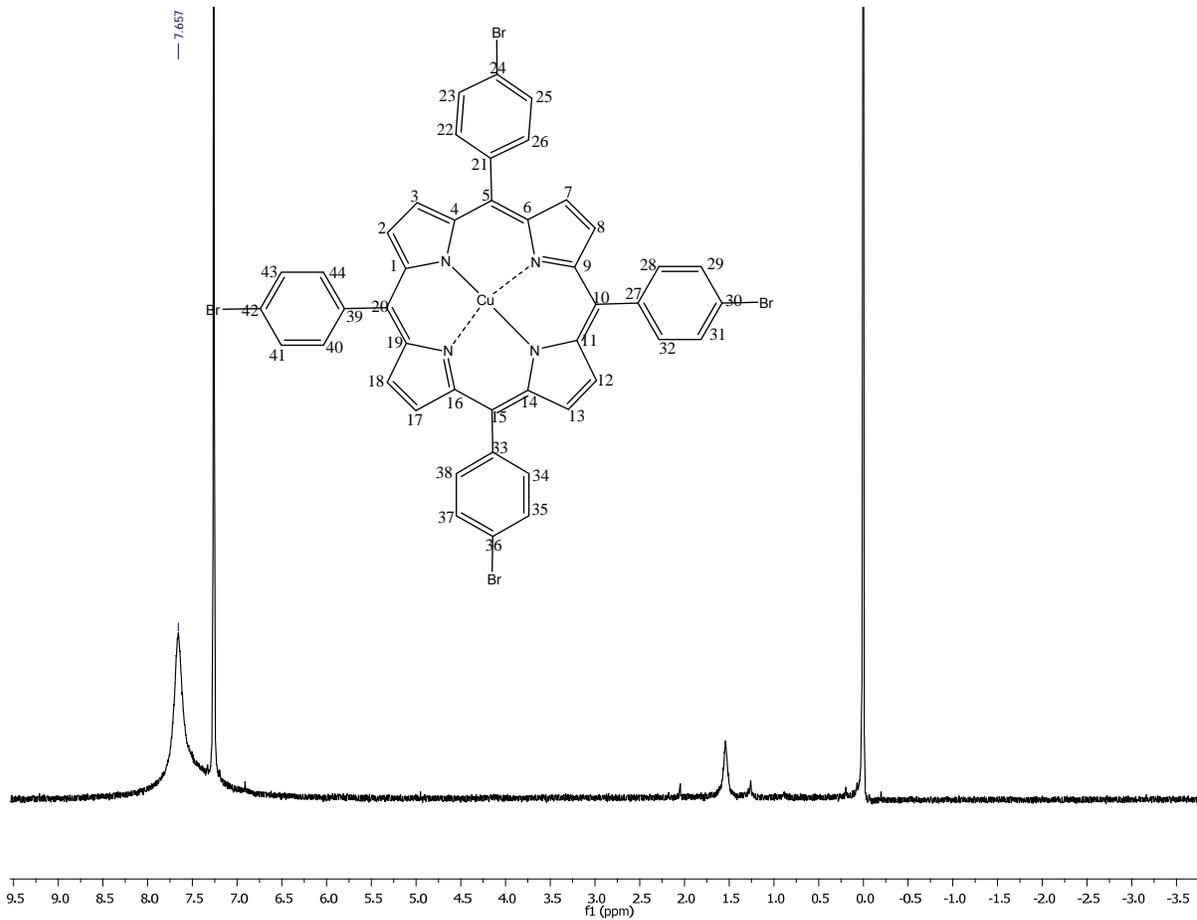


Figura 30. Espectro de RMN ^1H de la T(4-BrP)PCu.

El espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) para la T(4-BrP)PCu está constituido por una sola señal ancha a 7.66 ppm para todos los hidrógenos presentes en la molécula, y no se observa la señal de los N-H a campo alto, lo que significa que se llevó a cabo completamente la reacción de metalación.

Espectro de IR.

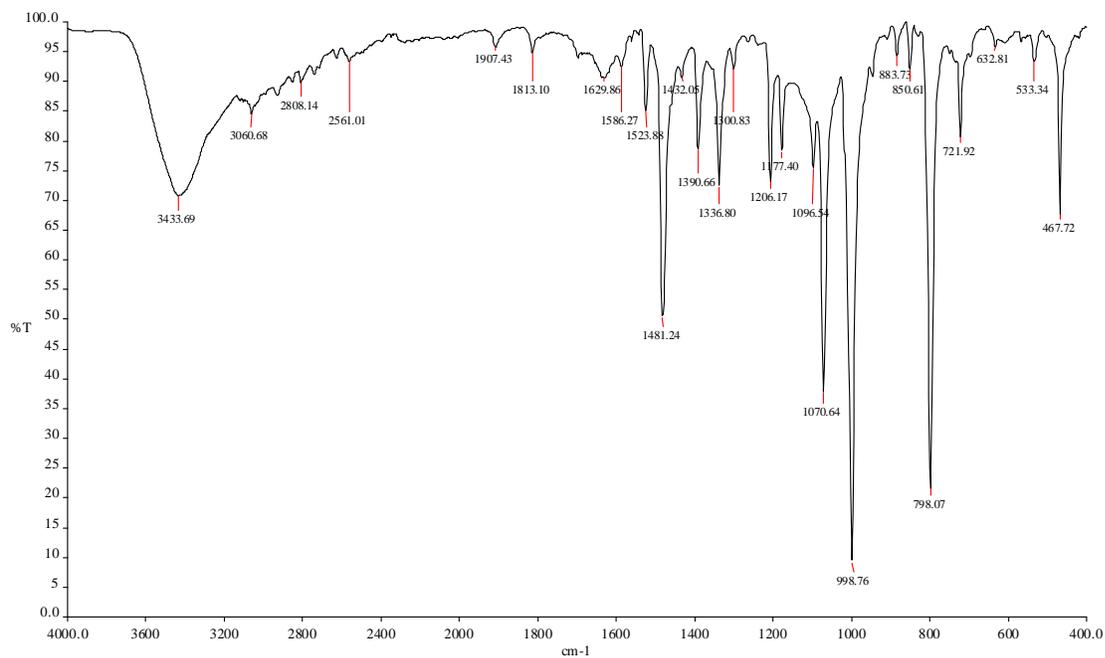


Figura 31. Espectro de IR de la T(4-BrP)PCu.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm^{-1})
Ar-H, torsión, <i>p</i> -disustitución	3024, 747, 1903
C=N	1483
C-H pirrol	719
=C-H	962
Ar-Br	1631
N-Cu	474

Tabla 3. Grupos funcionales en el espectro de IR de la T(4-BrP)PCu.

Espectro de UV/Vis.

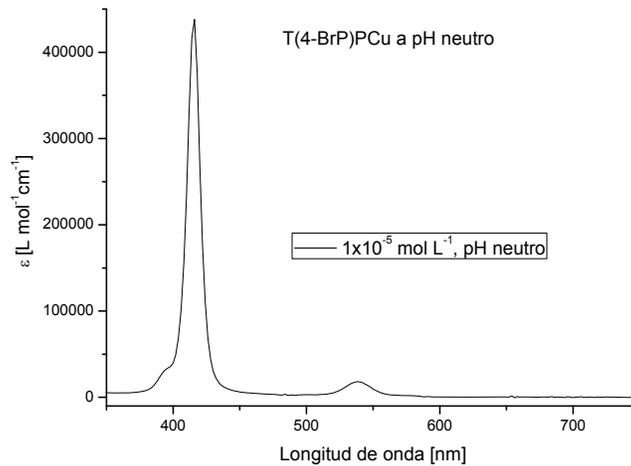


Figura 32. Espectro de UV/Vis de la T(4-BrP)PCu a pH neutro.

La T(4-BrP)PCu es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 416 nm y una banda Q.

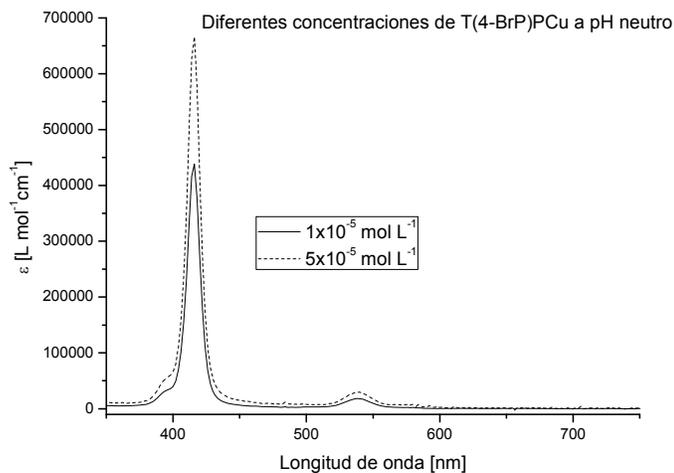


Figura 33. Espectro de UV/Vis de la T(4-BrP)PCu a diferentes concentraciones y pH neutro.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración para esta metaloporfirina deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, en condiciones neutras, lo cual nos indica que la especie T(4-BrP)PCu no se agrega por debajo de esa concentración. Con estos espectros no pudimos determinar el tipo de agregados que se forman ya que no hubo un desplazamiento de la banda Soret pero si una amplitud de la banda a media altura.

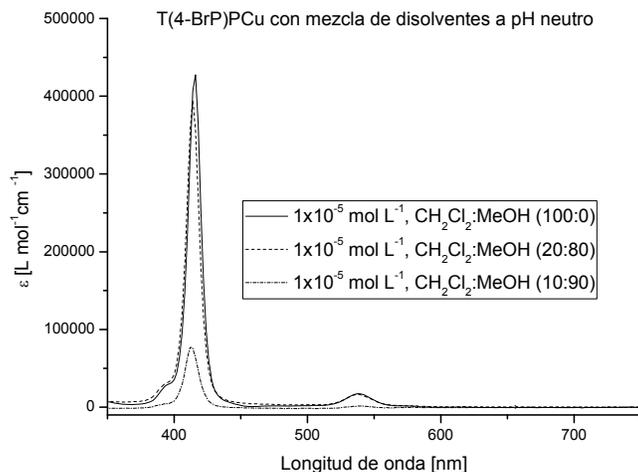


Figura 34. Espectro de UV/Vis de la T(4-BrP)PCu a diferentes solubilidad y pH neutro.

En los espectros de absorción de la T(4-BrP)PCu en diferentes mezclas de CH₂Cl₂:MeOH y en medio neutro, presentan un ligero desplazamiento hipsocrómico, lo cual es indicio de formación de agregados tipo H. Al disminuir su solubilidad empieza a precipitarse pero se sigue detectando los agregados H solubles en el medio.

4.4.4. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3-nitrofenil)porfirina, T(3-NO₂P)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 15%.

Espectro de RMN ¹H.

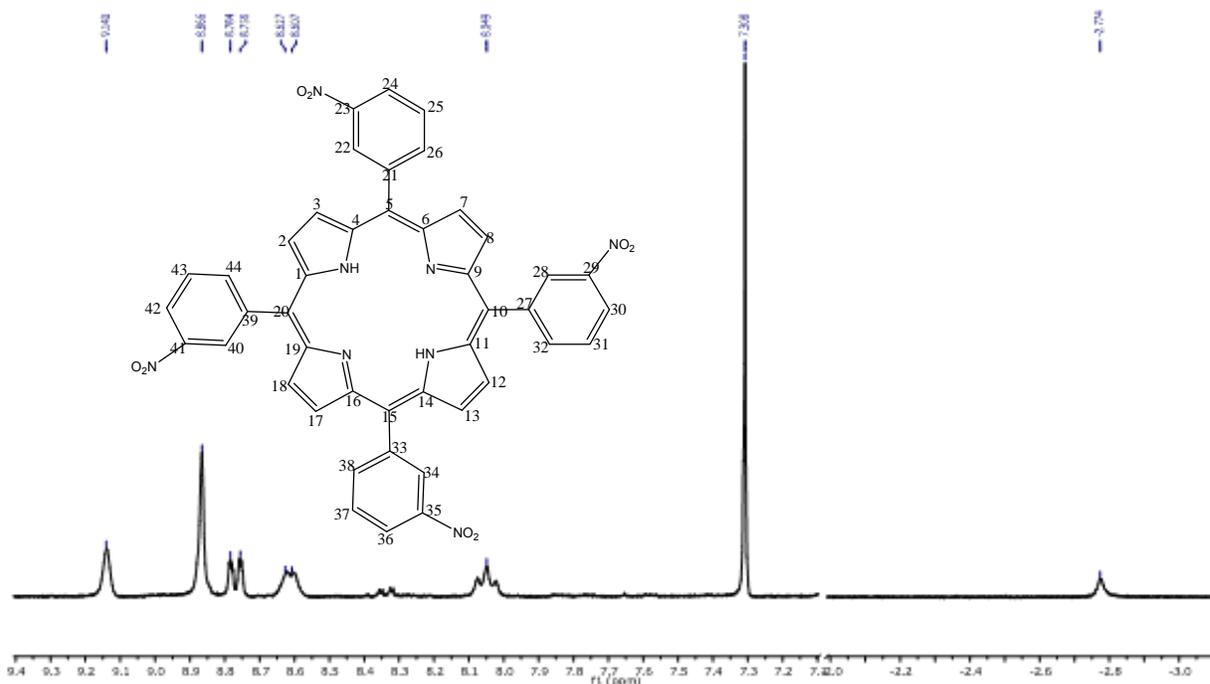


Figura 35. Espectro de RMN ¹H de la T(3-NO₂P)P.

El espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) para la T(3-NO₂P)P se encuentra constituida por señales para 6 tipos de hidrógenos las cuales corresponde a un singulete para los H-N pirrólicos a -2.77 ppm, que aparecen a campo alto debido a la protección de la corriente anular aromática de la porfirina. Cuatro señales para los hidrógenos del fenilo, un triplete a 8.05 ppm que corresponde a los hidrógenos *para* que integra para 4 hidrógenos, un doblete a 8.61 ppm con una J=6.0 Hz que corresponde a los hidrógenos *meta* e integran para 4 hidrógenos, un doble de dobles a 8.76 ppm con una J = 8.4 Hz que corresponde a los hidrógenos *orto* que se encuentran entre más alejados del grupo nitro e integra para 4 hidrógenos, un singulete a 9.16 ppm para los hidrógenos *orto* y que integra para 4 hidrógenos, finalmente un singulete a 8.88 ppm que integra para los hidrógenos β-pirrólicos. Con esto se pudo comprobar que se obtuvo la T(3-NO₂P).

4.4.5. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(2,3-dimetoxifenil)porfirina, T(2,3-dMeOP)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 48%.

Espectro de RMN ^1H .

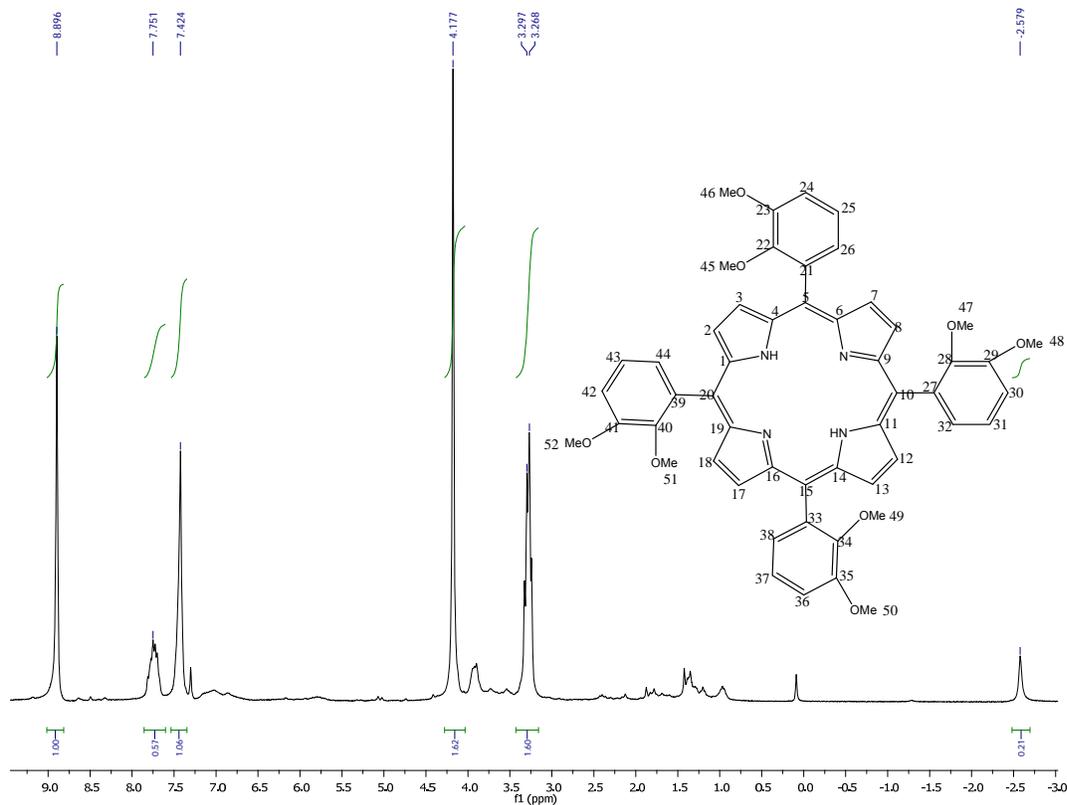


Figura 36. Espectro de RMN ^1H de la T(2,3-dMeOP)P.

El espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) para la T(2,3-dMeOP)P está constituido por señales para 6 tipos de hidrógenos, las cuales corresponden a dos señales para los sustituyentes metoxilo, un singlete a 3.28 ppm que integran para los hidrógenos que se encuentran en el metoxilo de la posición *meta* e integran para 12 hidrógenos, un singlete a 4.12 ppm que integra para los hidrógenos de los metoxilos en la posición *orto* e integran para 12 hidrógenos, dos señales para los hidrógenos del fenilo, un singlete a 7.24 ppm que integra para los hidrógenos *orto* y *meta* e integran para 8 hidrógenos, una señal ancha a 7.75 ppm para los hidrógenos *para* e integra para 4 hidrógenos, un singlete a 8.89 ppm que integra para los 8 hidrógenos β -pirrólicos, y finalmente un singlete que aparece a campo alto para los H-N pirrólicos a -2.58 ppm que. Con estos datos se pudo observa que se tiene la T(2,3-dMeOP)P.

Espectro de IR.

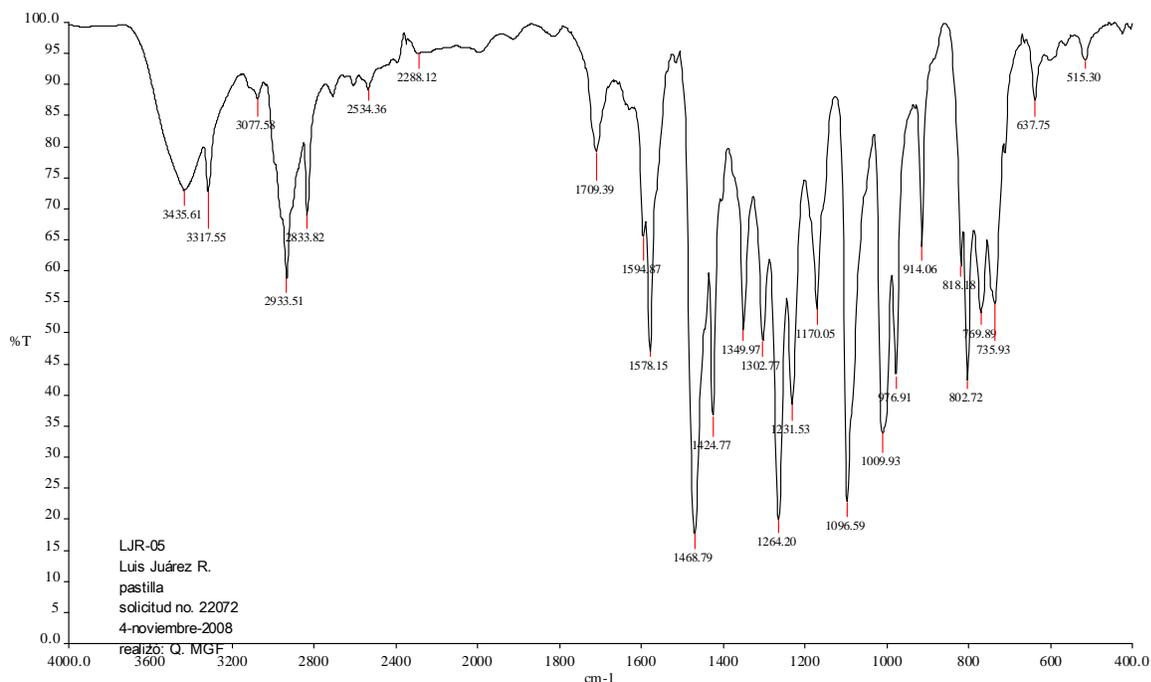


Figura 37. Espectro de IR de la T(2,3-dMeOP)P.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
N-H	3317
Ar-H, C-H pirrol	30769
C=N	1469
C-H pirrol	735
=C-H	976
Ar-OMe	2833

Tabla 4. Grupos funcionales del espectro de IR de la T(2,3-dMeOP)P.

Espectro de masas.

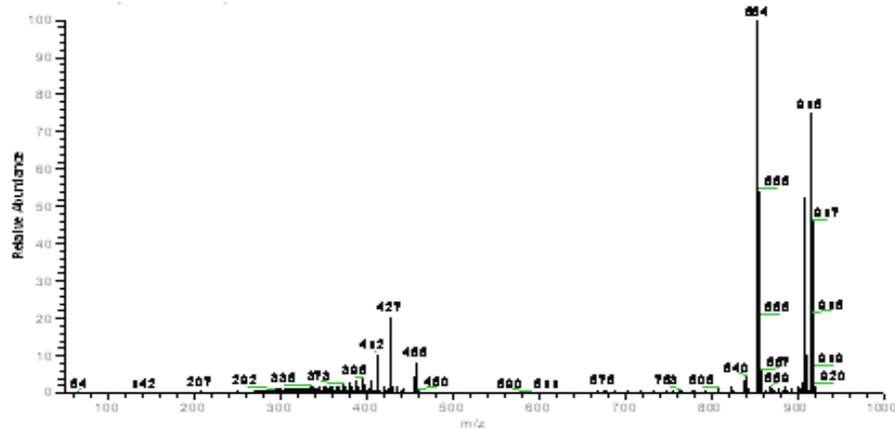


Figura 38. Espectro de masas de la T(2,3-dMeOP)P.

El espectro muestra un pico base de 854 m/z el cual es el ion molecular y que corresponde con la masa de la T(2,3-dMeOP)P.

Espectro de UV/Vis.

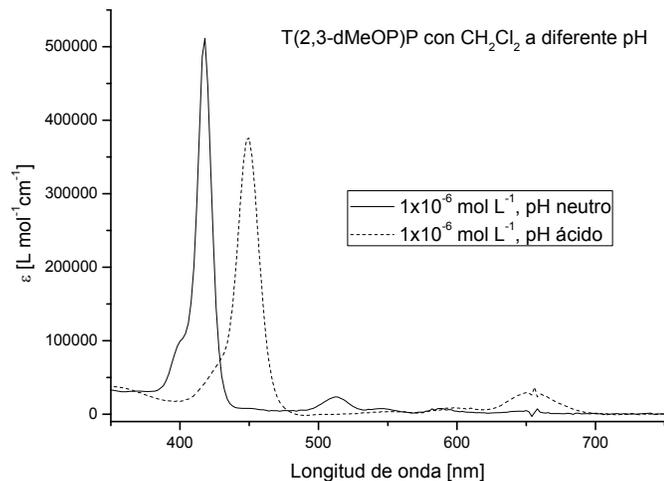


Figura 39. Espectro de UV/Vis de la T(2,3-dMeOP)P a diferente pH.

La T(2,3-dMeOP)P es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 418 nm y cuatro bandas Q. A pH ácido se observa que el espectro de la T(2,3-dMeOP)P presenta una banda Soret a 450 nm, lo cual es característico de las porfirinas protonadas, en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 32 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie $H_2T(2,3-dMeOP)P^{2+}$.

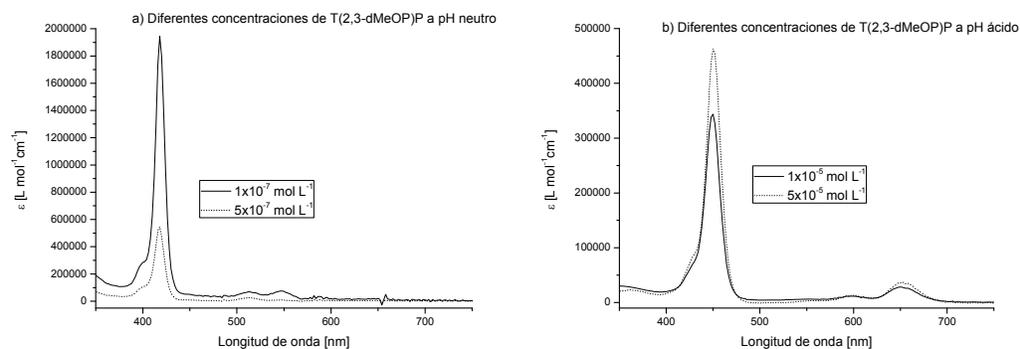


Figura 40. Espectros de UV/Vis de la T(2,3-dMeOP)P a diferente concentración:
a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones neutras, y en $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones ácidas, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros que tenemos la especie T(2,3-dMeOP)P y $\text{H}_2\text{T}(2,3\text{-dMeOP})\text{P}^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

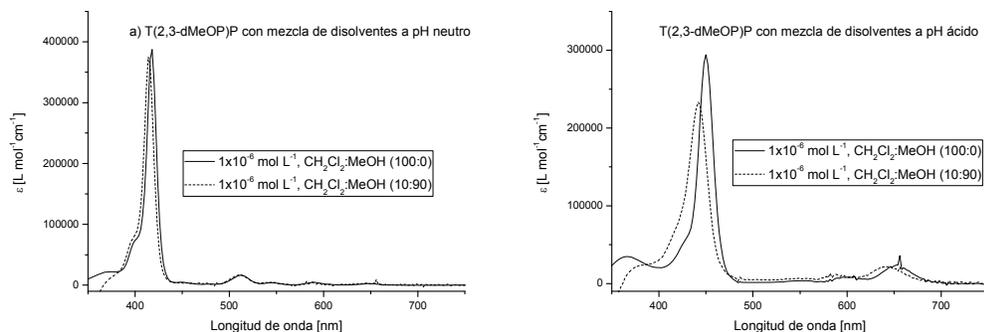


Figura 41. Espectros de UV/Vis de la T(2,3-dMeOP)P a diferente solubilidad:
a) pH neutro, b) pH ácido.

En los espectros de absorción de la T(2,3-dMeOP)P en diferentes mezclas de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, tanto en medio neutro y ácido, presentan un comportamiento similar. La T(2,3-dMeOP)P tiende a formar agregados tipo H, pero los que se forman en medio ácido son agregados más ordenados ya que hay un mayor desplazamiento hipsocrómico en la banda Soret, de 10 nm.

4.4.6. Caracterización de la 5,10,15,20-tetrafenilporfirina de zinc, TPPZn.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 60%.

Espectro de RMN ^1H .

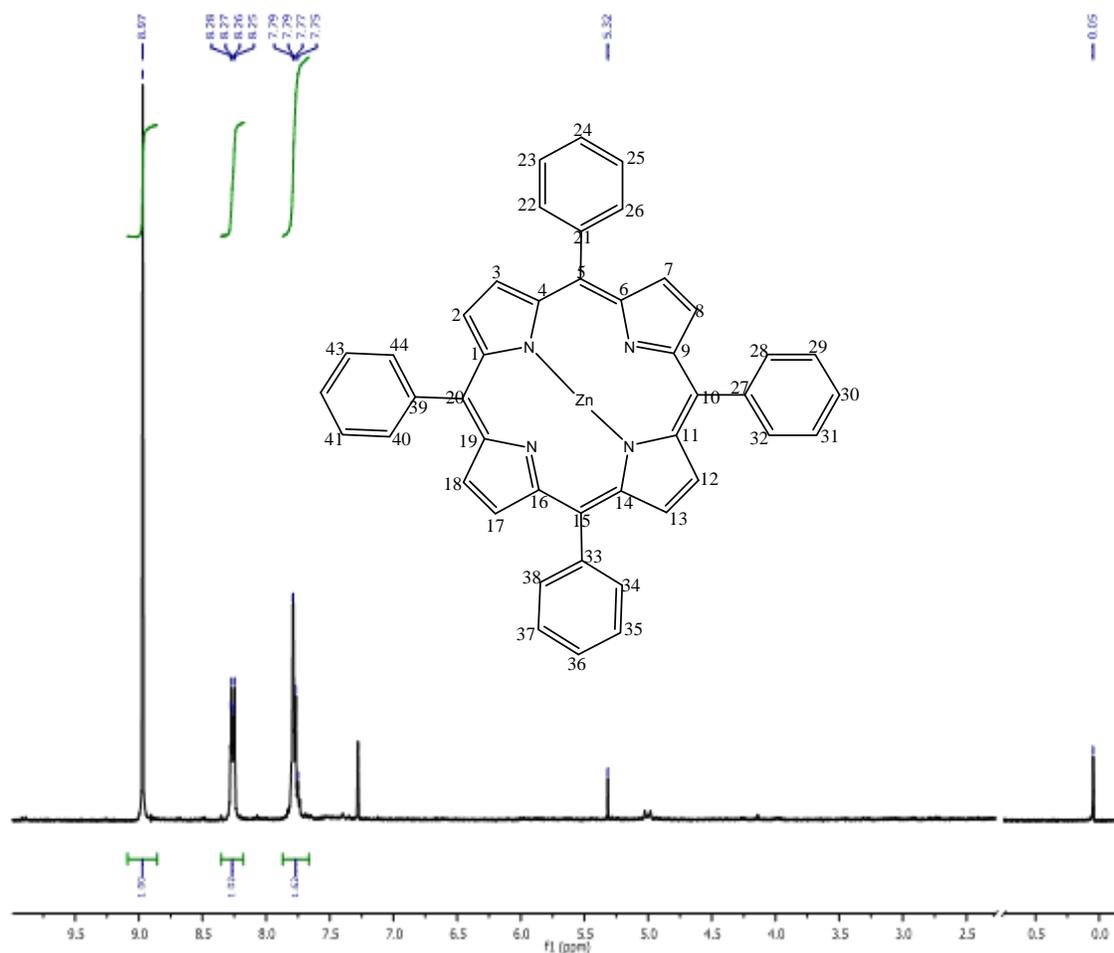


Figura 42. Espectro de RMN ^1H de la TPPZn.

El espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) para la TPPZn está constituido por señales para tres tipos de hidrógenos, un singulete a 8.97 ppm que integra para los 8 hidrógenos β -pirrólicos; dos señales para los hidrógenos del fenilo, un multiplete a 7.77 ppm que corresponde a los hidrógenos *meta* y *para* y el cual integra para 12 hidrógenos, otro multiplete a 8.26 ppm que corresponde a los hidrógenos *orto* y el cual integra para 8 hidrógenos, además de que no se observa la señal por los N-H. Con esto se pudo comprobar la estructura de la porfirina TPPZn.

Espectro de IR.

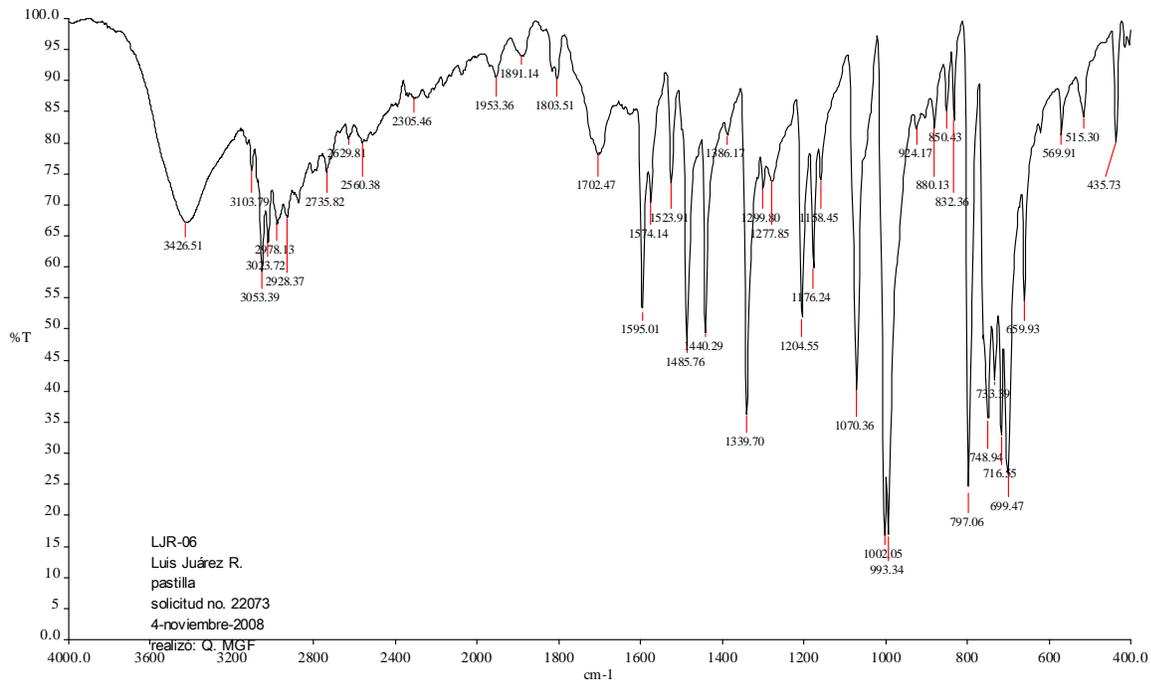


Figura 43. Espectro de IR de la TPPZn.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm^{-1})
Ar-H, torsión, monosustitución, C-H pirrol	3053, (733-716), 797
C=N	1485
C-H pirrol	748
=C-H	965
N-Zn	4357

Tabla 5. Grupos funcionales de la TPPZn.

Espectro de masas.

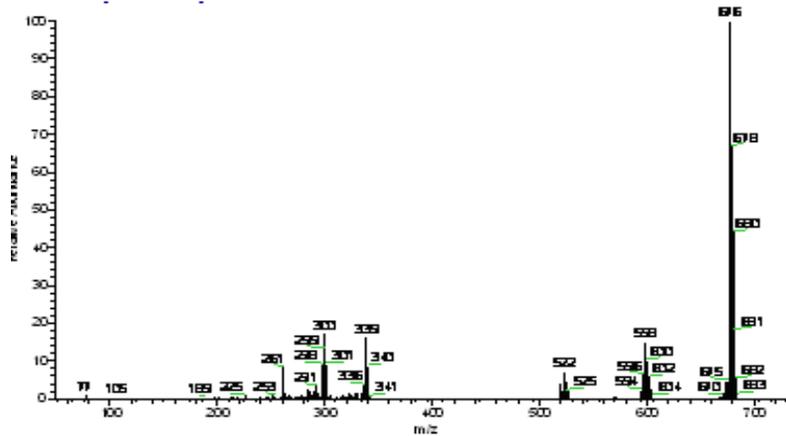


Figura 44. Espectro de masas de la TPPZn.

El espectro de masas muestra un pico base de 676 m/z el cual también es el ion molecular y corresponde con la masa de la TPPZn.

Espectro de UV/Vis.

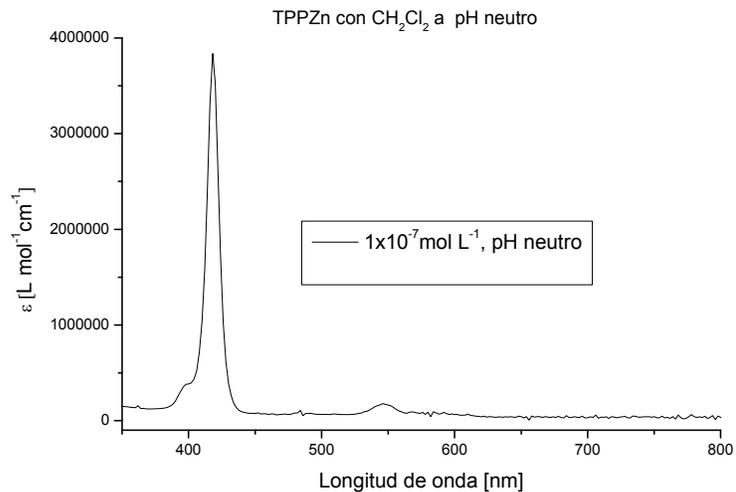


Figura 45. Espectro de UV/Vis de la TPPZn a pH neutro.

La TPPZn es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 418 nm y dos bandas Q, lo cual es característico de las metaloporfirinas.

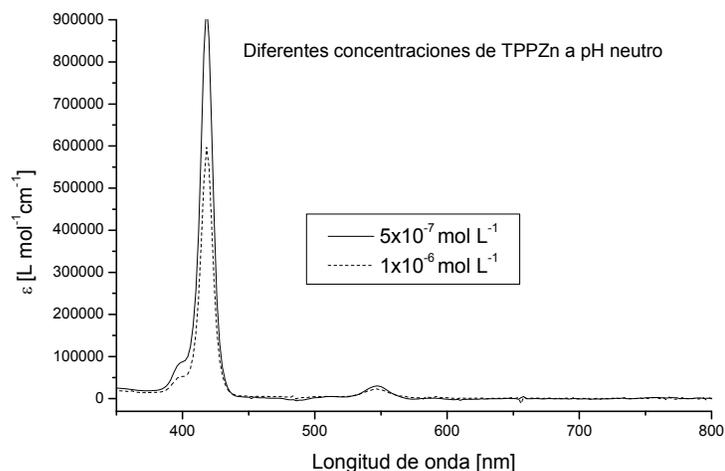


Figura 46. Espectros de UV/Vis de la TPPZn a pH neutro a diferentes concentraciones.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, en condiciones neutras, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros que tenemos la especie TPPZn, sin la presencia de agregados.

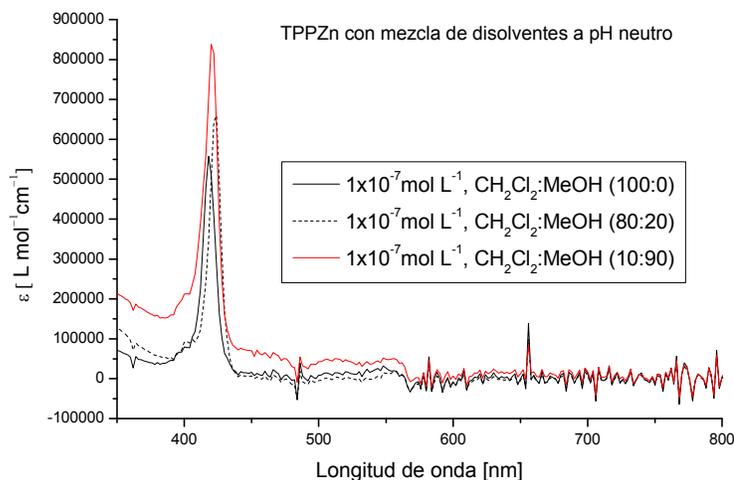


Figura 47. Espectros de UV/Vis de la TPPZn a pH neutro a diferente solubilidad.

En los espectros de absorción de la TPPZn en diferentes mezclas de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, en medio neutro, presentan un comportamiento diferente. La TPPZn comienza a formar agregados tipo J pero al llegar a la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (10:90) se

observa la formación de agregados tipo H, lo cual nos indica que esta porfirina tiende a formar agregados de tipo enladrillado.

4.4.7. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina, T(2,4,5-tMeOP)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 50%.

Espectro de RMN ¹H.

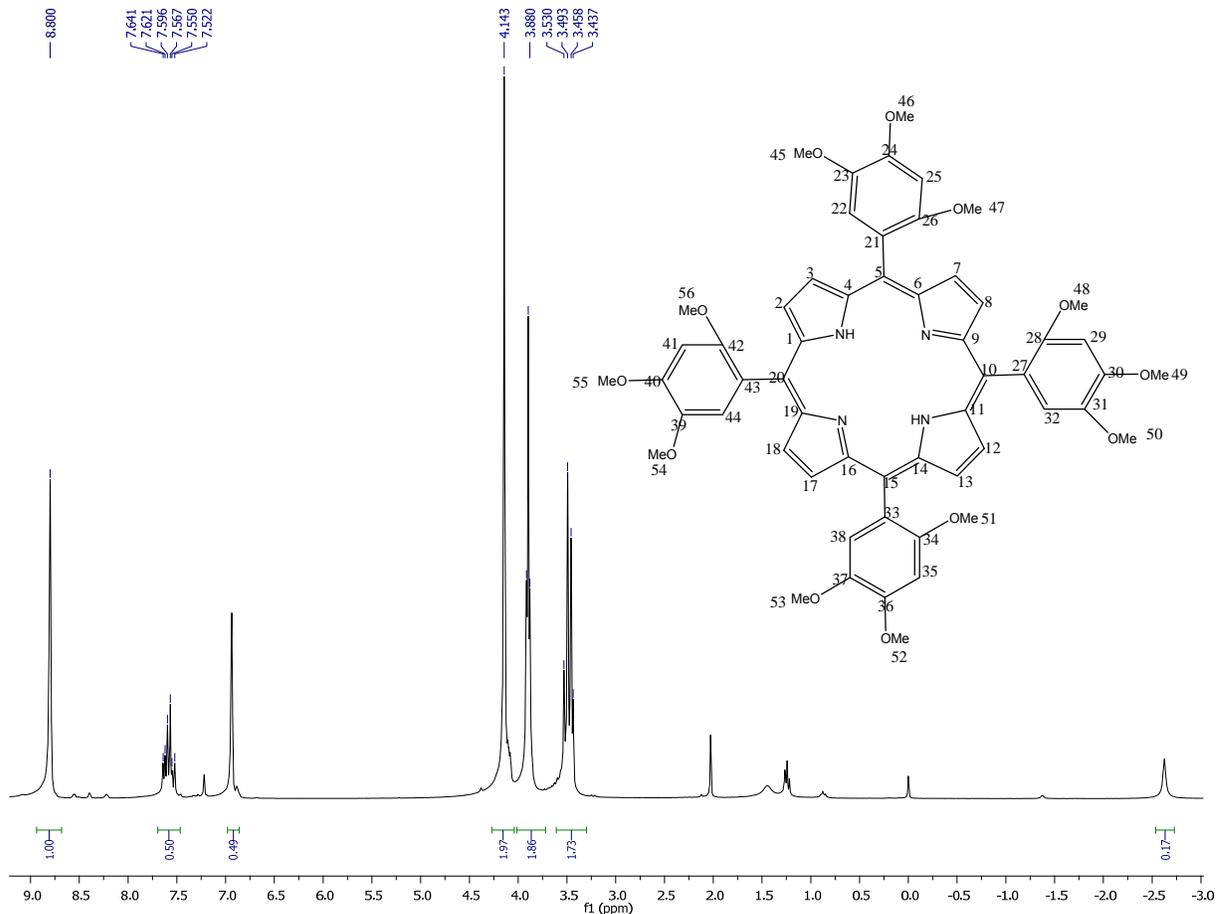


Figura 48. Espectro de RMN ¹H de la T(2,4,5-tMeOP)P.

El espectro de RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz) para la T(2,4,5-tMeOP)P base libre está constituido por señales para 7 tipos de hidrógenos las cuales corresponden a un singulete para los H-N pirrólicos a -2.8; dos señales para los hidrógenos del fenilo, un multiplete a 7.58 ppm que integra para 4 hidrógenos y se asignó a los hidrógenos *meta*, un singulete a 6.93 ppm que integra para los 4 hidrógenos *orto*, tres señales para los sustituyentes metoxi, multiplete a 3.48 ppm para los hidrógenos de los metilos que se encuentran en la

posición *orto* e integran para 12 hidrógenos , un triplete a 3.88 ppm para los hidrógenos de los metilos que se encuentran en la posición *para* e integran para 12 hidrógenos; un singulete a 4.41 ppm para los hidrógenos de los metilos que se encuentran en la posición *meta* e integra para 12 hidrógenos; y finalmente un singulete a 8.80 ppm para los 8 hidrógenos β -pirrólicos. Con estos datos se pudo observa que se obtuvo la T(2,4,5-tMeOP)P.

Espectro de IR.

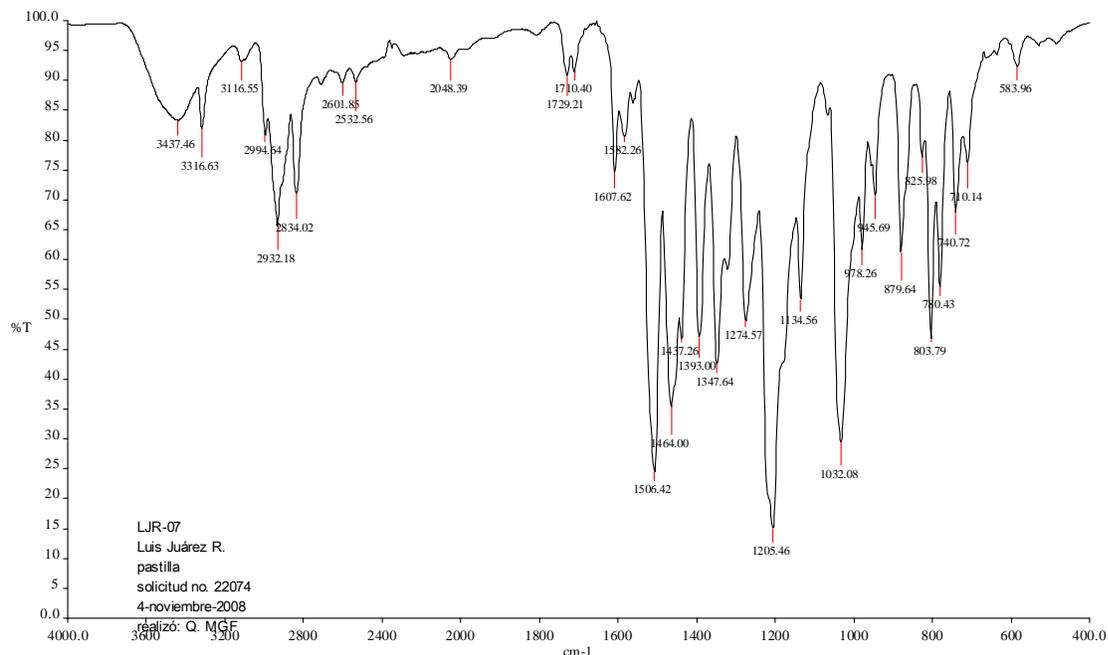


Figura 49. Espectro de IR de la T(2,4,5-tMeOP)P.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm^{-1})
N-H	3316
Ar-H, torsión ,C-H pirrol	3116, 780
C=N	1464
C-H pirrol	740
=C-H	978
Ar-OMe	2834

Tabla 6. Grupos funcionales del espectro de IR de la T(2,4,5-tMeOP)P.

Espectro de masas.

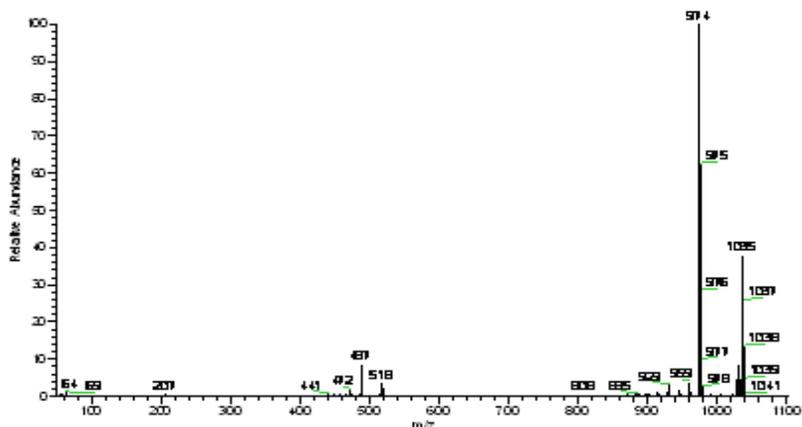


Figura 50. Espectro de masas de la T(2,4,5-tMeOP)P.

El espectro muestra un pico base de 974 m/z el cual también es el ion molecular y corresponde con la masa de la T(2,4,5-tMeOP)P.

Espectro de UV/Vis.

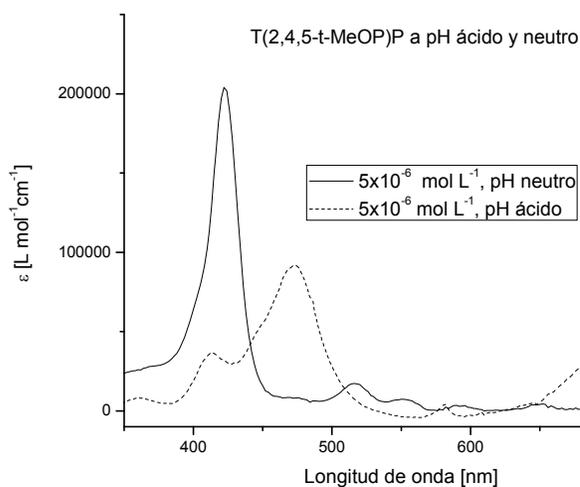


Figura 51. Espectro de UV/Vis para la T(2,4,5-tMeOP)P a diferente pH.

La T(2,4,5-tMeOP)P es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 422 nm y cuatro bandas Q. A pH ácido se observa que el espectro de la T(2,4,5-tMeOP)P presenta una banda Soret a 472 nm y una banda Q, lo cuál es característico de las porfirinas protonadas, con un desplazamiento hacia el rojo de

50 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie $H_2T(2,4,5-tMeOP)P^{2+}$.

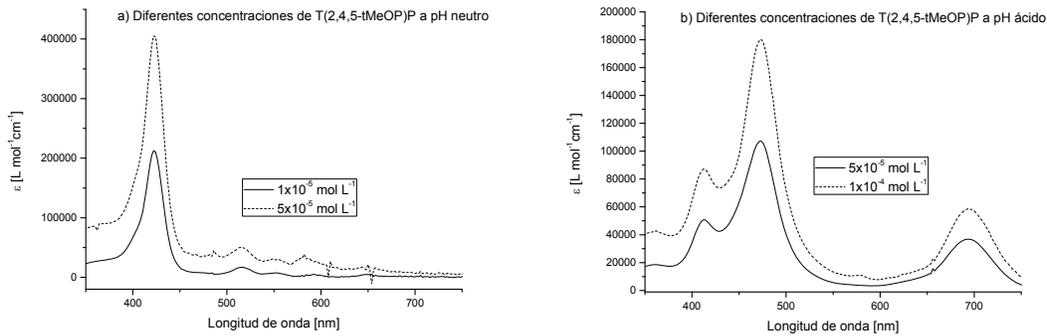


Figura 52. Espectros de UV/Vis de la T(2,4,5-tMeOP)P a diferente concentración:
a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones neutras, y a $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones ácidas, lo cual nos indica que hasta esas concentraciones estamos seguros que tenemos la especie T(2,4,5-tMeOP)P y $H_2T(2,4,5-tMeOP)P^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

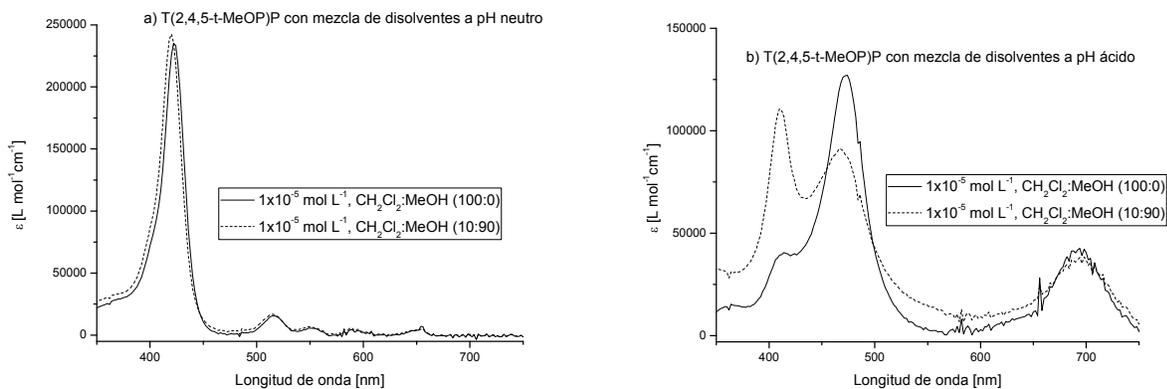


Figura 53. Espectros de UV/Vis de la T(2,4,5-tMeOP)P a diferente solubilidad:
a) pH neutro, b) pH ácido.

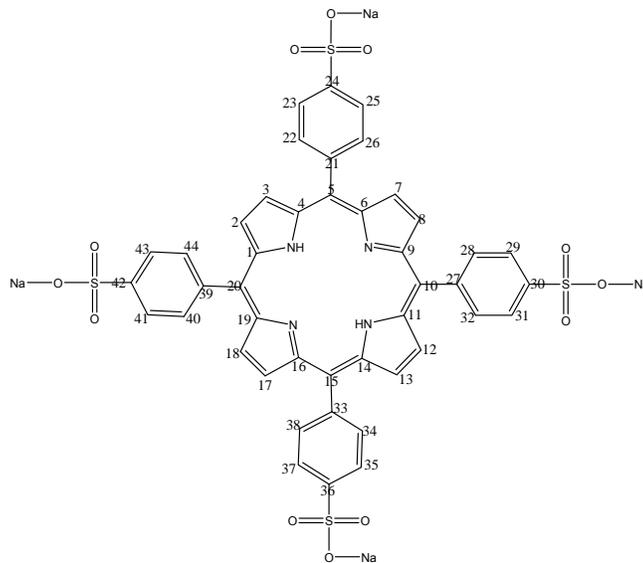
En los espectros de absorción de la T(2,4,5-tMeOP)P en diferentes mezclas de $CH_2Cl_2:MeOH$, tanto en medio neutro y ácido, presentan un comportamiento similar. La T(2,4,5-tMeOP)P tiende a formar agregados tipo H, pero los que se forman en medio ácido

son agregados más ordenados ya que hay un mayor desplazamiento hipsocrómico de la banda Soret.

4.4.8. Caracterización de la sal tetrasódica de la 5,10,15,20-tetraquis(4-sulfonato-fenil)porfirina, TPPS₄.

Sólido de coloración morado oscuro, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 80%.

Espectro de RMN ¹H.



El espectro de RMN ¹H en D₂O para este compuesto da una baja resolución y sólo se observan señales muy anchas. Este problema podría resolverse realizando el espectro de RMN ¹H a temperaturas mayores a la del ambiente o usando algún reactivo que ayude a la resolución de las señales. Particularmente para esta porfirina la presencia de equilibrios monómero-agregados en agua es muy factible y esto es lo que impide que se pueda obtener un buen espectro a las concentraciones de trabajo. Sin embargo pudimos saber que se obtuvo el compuesto porque es un compuesto soluble en agua y el espectro de UV/Vis concuerda con el reportado en la literatura para este compuesto^[35].

Espectro de IR.

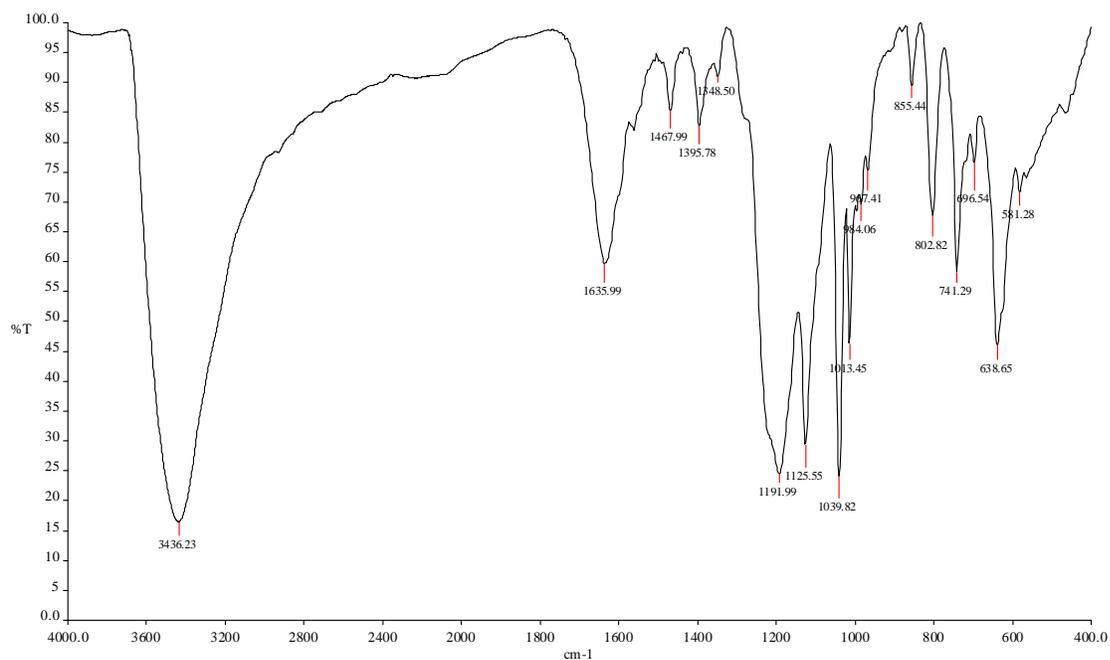


Figura 54. Espectro de IR de la TPPS₄.

Grupo funcional	ν , (cm ⁻¹)
C=N	1468
C-H pirrol	741
=C-H	1013
Ar-SO ₃	1192

Tabla 7. Grupos funcionales del espectro de IR de la TPPS₄.

La señal de hidratación de la porfirina es muy grande por lo cual no permite observar las señales Ar-H y N-H, pero se logran ver los grupos funcionales indicados en la tabla 7.

Espectro de UV/Vis.

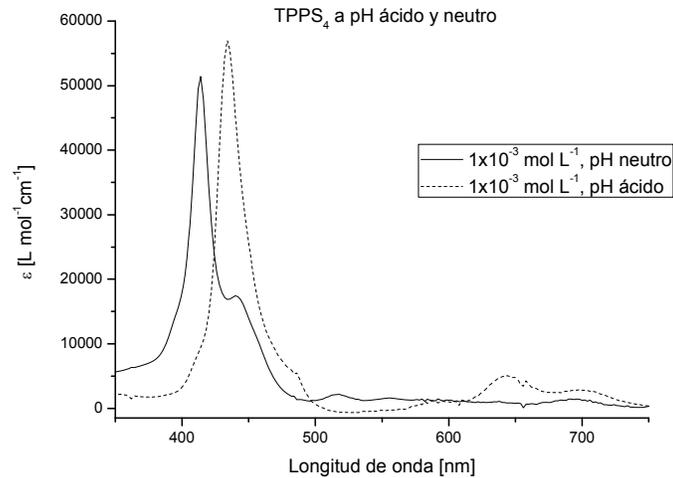


Figura 55. Espectro de UV/Vis de la TPPS₄ a diferente pH.

La TPPS₄ es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 414 nm. A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la TPPS₄ presenta una banda Soret a 434 nm y una banda Q, lo cual es característica de los espectros de absorción de las porfirinas protonadas, en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 20 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie H₂TPPS₄²⁺.

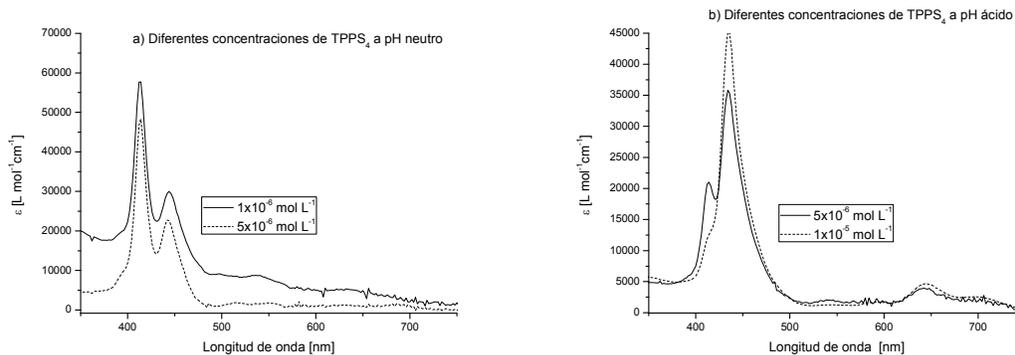


Figura 56. Espectros de UV/Vis de la TPPS₄ a diferente concentración:

a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer, a concentraciones mayores de 5x10⁻⁶ mol L⁻¹ en condiciones neutras y a 1x10⁻⁵ mol L⁻¹ en condiciones ácidas, lo cual nos indica que hasta

esas concentraciones estamos seguros que tenemos la especie TPPS_4 y $\text{H}_2\text{TPPS}_4^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

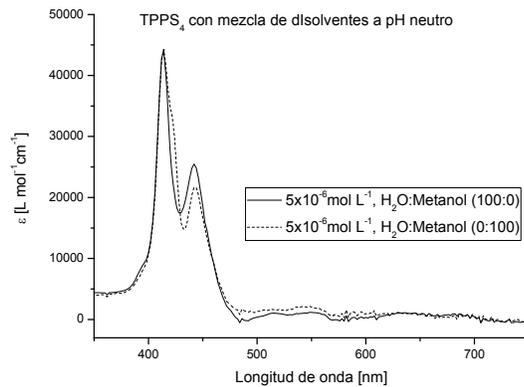


Figura 57. Espectro de UV/Vis de la TPPS_4 con mezcla de disolvente a pH neutro.

En el espectro de absorción de la TPPS_4 en diferentes mezclas de agua:MeOH, en medio neutro, presentan un cierto comportamiento. La TPPS_4 no muestra una formación de agregados debido a que no existe un desplazamiento característico en la banda Soret, Se observa un pequeño desplazamiento que podría indicar la formación de agregado tipo J, sin embargo, no es tan evidente su comportamiento.

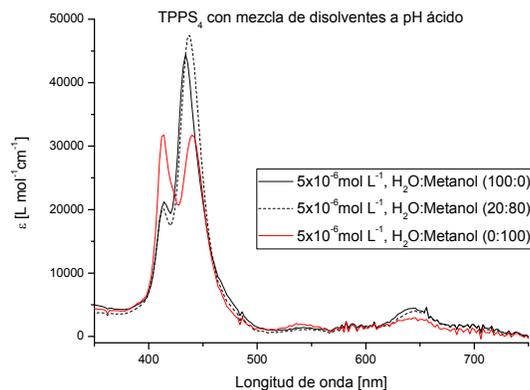


Figura 58. Espectro de UV/Vis de la TPPS_4 con mezcla de disolvente a pH ácido.

En los espectros de absorción de la TPPS_4 en diferentes mezclas de agua:MeOH, en medio ácido, presentan un comportamiento diferente la TPPS_4 comienza a formar agregados tipo J, mientras que al llegar a la mezcla de disolventes agua:MeOH (10:90) se observa la formación de agregados tipo H. Lo cual indica que se forman a agregados de tipo enladrillados.

4.4.9. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3,5-dimetoxifenil)porfirina, T(3,5-dMeOP)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 20%.

Espectro de RMN ¹H.

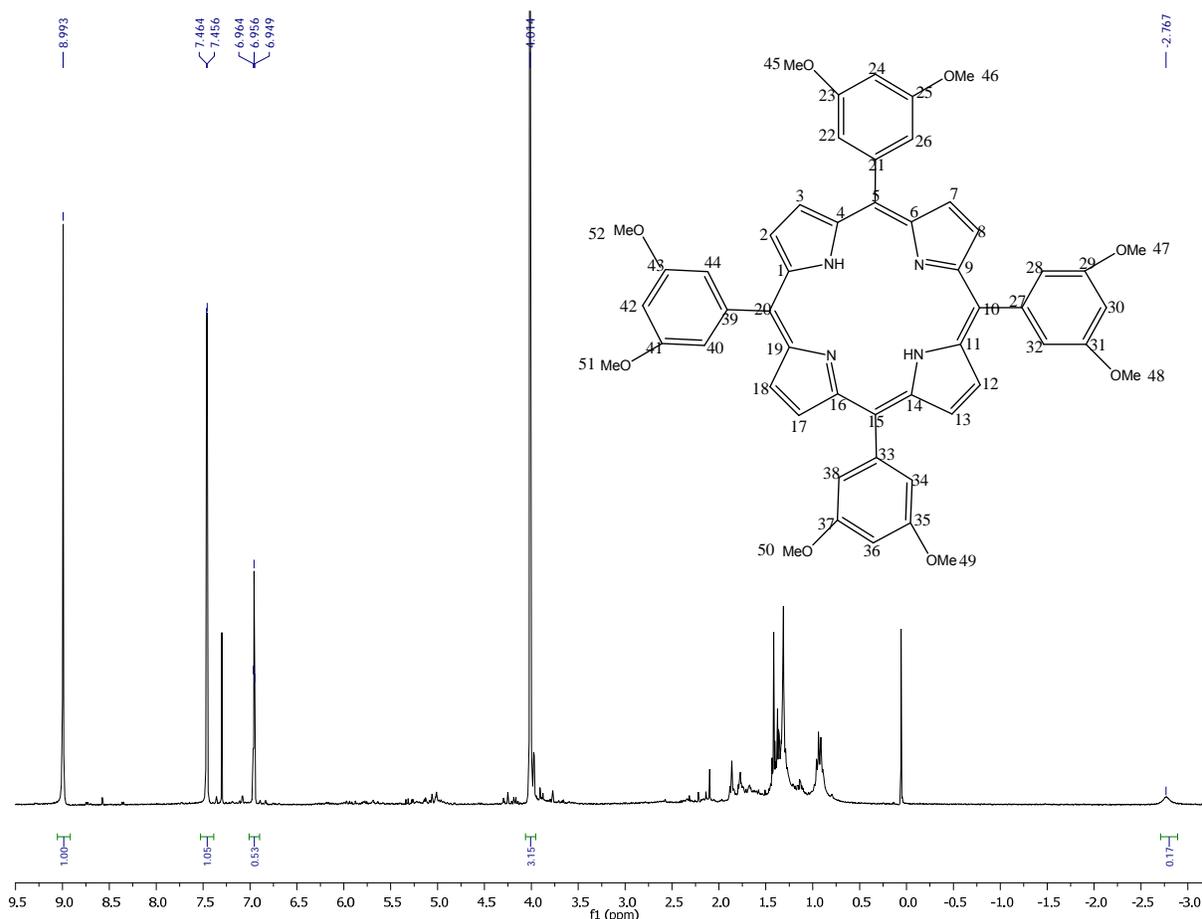


Figura 59. Espectro de la T(3,5-dMeOP)P.

El espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) para la T(3,5-dMeOP)P está constituido por señales para 5 tipos de hidrógenos, las cuales corresponden a una señal singulete para los sustituyentes metoxi a 4.01 ppm y que integra para 24 hidrógenos, un singulete a 8.98 ppm asignados los 8 hidrógenos β-pirrólicos, un singulete para los H-N pirrólicos a -2.84 ppm que aparecen a campo alto. Finalmente dos señales para los hidrógenos del fenilo, un doblete a 6.89 ppm para los hidrógenos en posición *para* e integran para 4 hidrógenos, un doblete a 7.40 ppm para los hidrógenos *orto* e integra 8 hidrógenos. Con estos datos se pudo obtener la estructura de la T(3,5-dMeOP)P.

Espectro de IR.

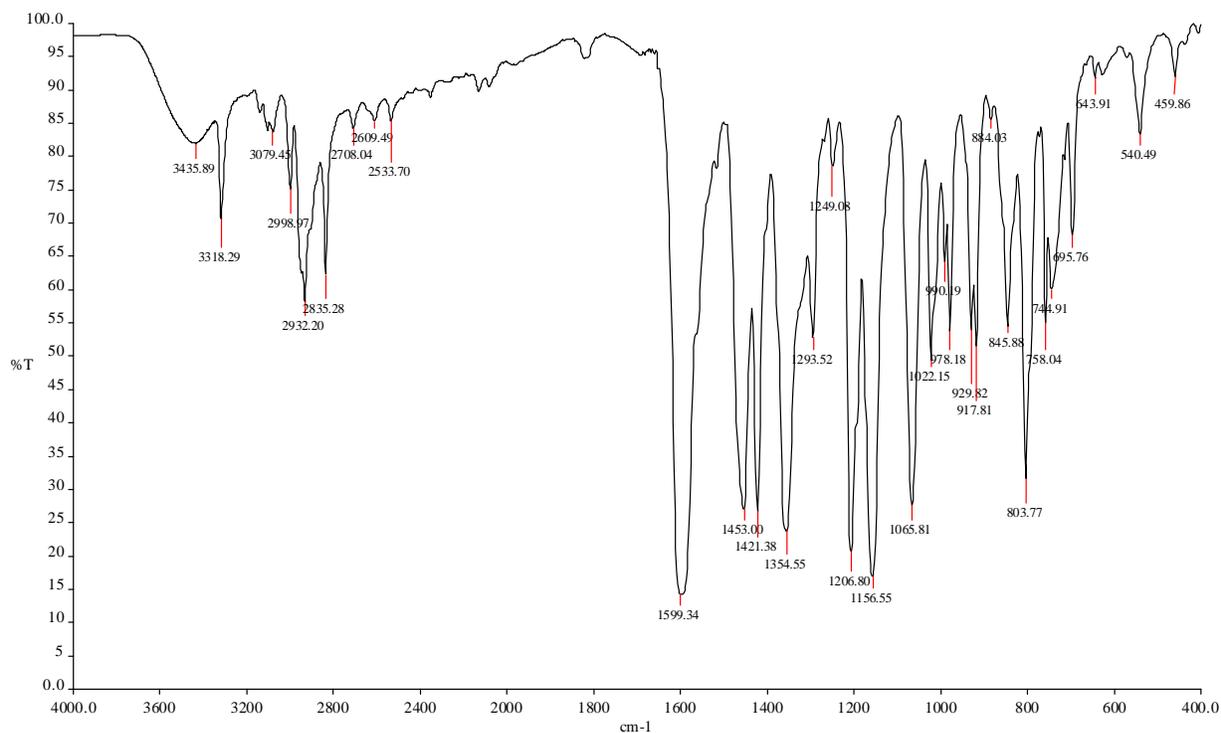


Figura 60. Espectro de IR de la T(3,5-dMeOP)P.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν , (cm ⁻¹)
N-H	3318
Ar-H, C-H pirrol	3079, 803
C=N	1453
C-H pirrol	745
=C-H	978
Ar-OMe	2835

Tabla 8. Grupos funcionales del espectro de IR de la T(3,5-dMeOP)P.

Espectro de masas.

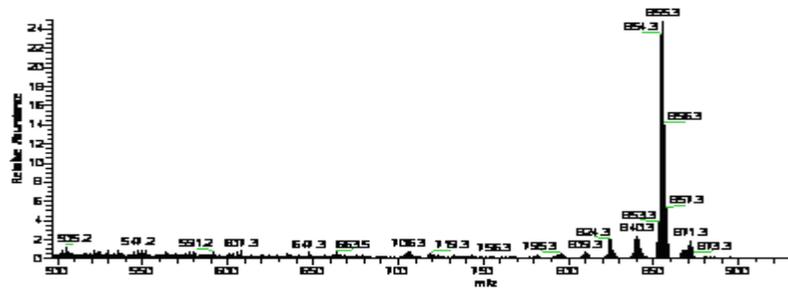


Figura 61. Espectro de masas de la T(3,5-dMeOP)P.

El espectro de masas muestra un pico base a 855.3 m/z y un ion molecular a 871.3 m/z, el cual corresponde con la masa de la T(3,5-dMeOP)P.

Espectro de UV/Vis.

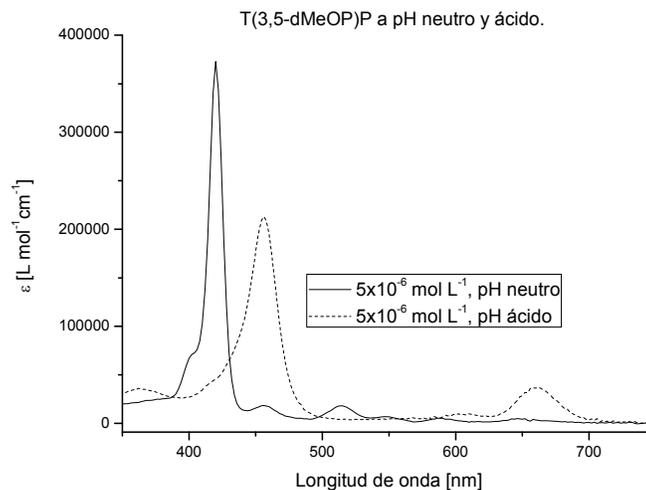


Figura 62. Espectro de la T(3,5-dMeOP)P a diferente pH.

La T(3,5-dMeOP)P es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 420 nm y cuatro bandas Q. A pH ácido se observa que el espectro de la T(3,5-dMeOP)P presenta una banda Soret a 458 nm y una banda Q, lo cual es característico de las porfirinas protonadas, y en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 38 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie $H_2T(3,5-dMeOP)P^{2+}$.

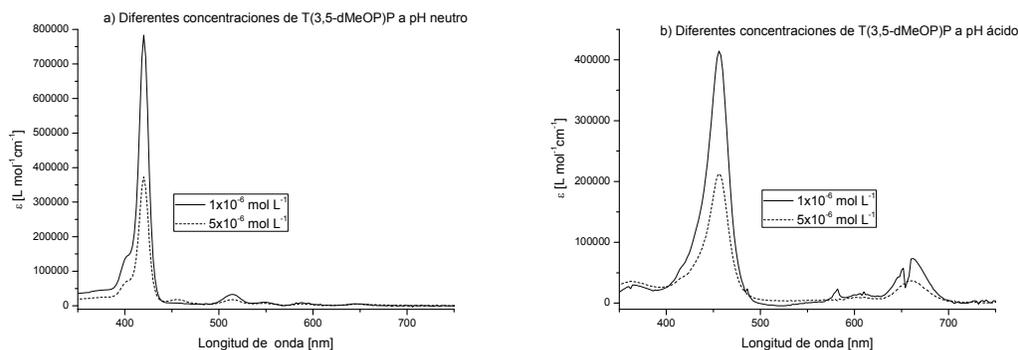


Figura 63. Espectros de UV/Vis de la T(3,5-dMeOP)P a diferente concentración:
a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, tanto en condiciones neutras como ácidas, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros que tenemos la especie T(3,5-dMeOP)P y $\text{H}_2\text{T}(3,5\text{-dMeOP})\text{P}^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.}

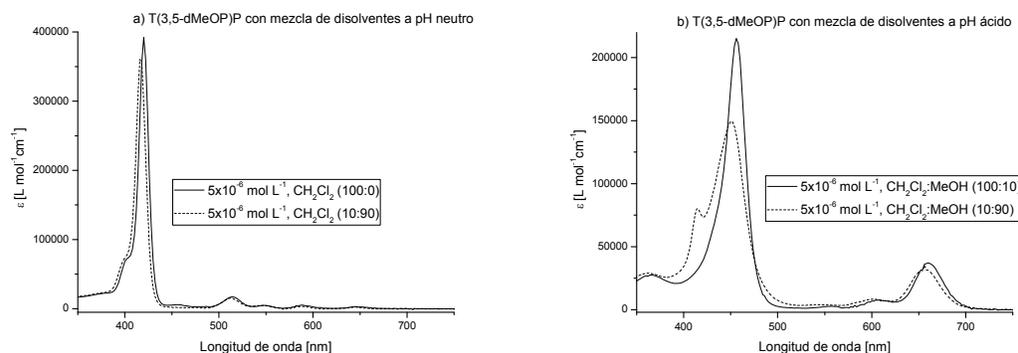


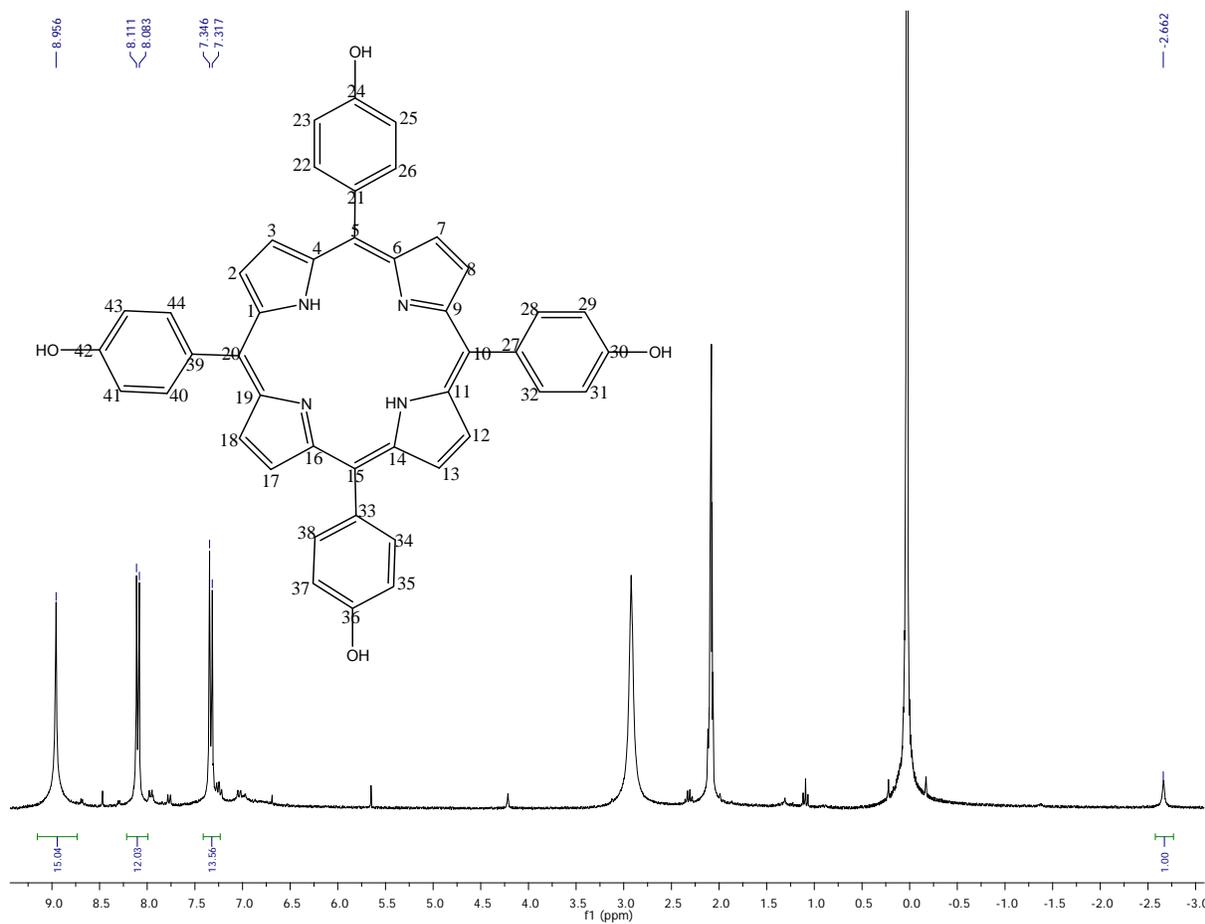
Figura 64. Espectros de UV/Vis de la T(3,5-dMeOP)P a diferente solubilidad:
a) pH neutro, b) pH ácido.

En los espectros de absorción de la T(3,5-dMeOP)P en diferentes mezclas de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, tanto en medio neutro y ácido, presentan un comportamiento similar. La T(3,5-dMeOP)P tiende a formar agregados tipo H, pero los que se forman en medio ácido son agregados más ordenados ya que hay un mayor desplazamiento hipsocrómico en la banda Soret, de 8 nm.

4.4.10. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-hidroxifenil)porfirina, T(4-HOP)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 45%.

Espectro de RMN ^1H .



Figur

a 65. Espectro de RMN ^1H de la T(4-HOP)P.

El espectro de RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) para la T(4-HOP)P está constituido por señales para 5 tipos de hidrógenos, las cuales corresponde a una señal ancha a 3.00 ppm para los H del los grupos OH, un singulete a 8.92 ppm que integra para los 8 hidrógenos β -pirrólicos, un singulete para los H-N pirrólicos a -2.66 ppm que aparecen a campo alto , dos señales para los hidrógenos del fenilo, un doblete a 7.33 ppm con una $J=8.7$ Hz que integra para los hidrógenos *meta* e integra para 8 hidrógenos, un doblete a 8.09 ppm con una $J=8.4$ Hz para los hidrógenos *orto* e integra para 8 hidrógenos. Estos datos concuerdan con la estructura de la T(4-HOP)P.

Espectro de IR.

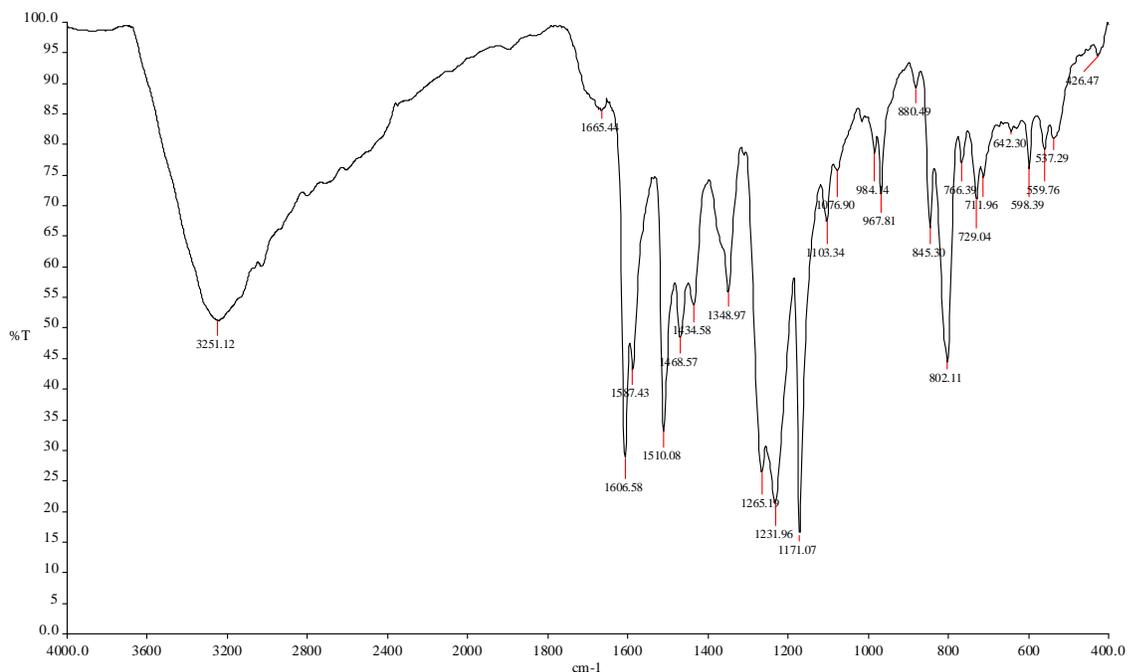


Figura 66. Espectro de IR de la T(4-HOP)P.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm^{-1})
N-H	*
Ar-H, C-H pirrol	*
C=N	1468
C-H pirrol	729
=C-H	967
Ar-OH	3251

Tabla 9. Grupos funcionales en el espectro de IR de la T(4-HOP) P.

*La señal del alcohol es muy intensa y no permite ver las señales, de estos dos grupos.

Espectro de masas.

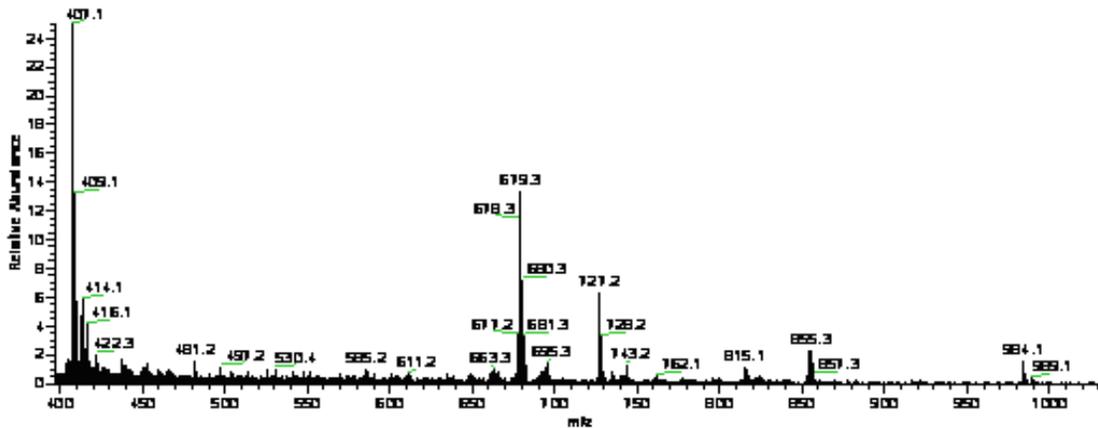


Figura 67. Espectro de masas de la T(4-HOP)P.

El espectro de masas muestra un pico base a 679.3 m/z y un ion molecular a 678.3 m/z que corresponde con la masa de la T(4-HOP)P.

Espectro de UV/Vis.

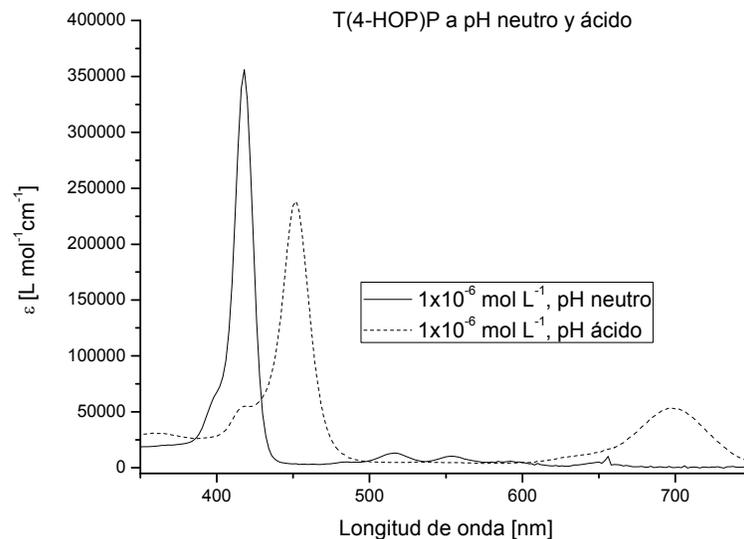


Figura 68. Espectro de absorción de la T(4-HOP)P a diferente pH.

La T(4-HOP)P es soluble en metanol y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 416 nm y cuatro bandas Q. A pH ácido se observa que el espectro de la T(4-HOP)P presenta una banda Soret a 452 nm y dos bandas Q, lo cual es característico de las porfirinas protonadas, y en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 36 nm

respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie $H_2T(4-HOP)P^{2+}$.

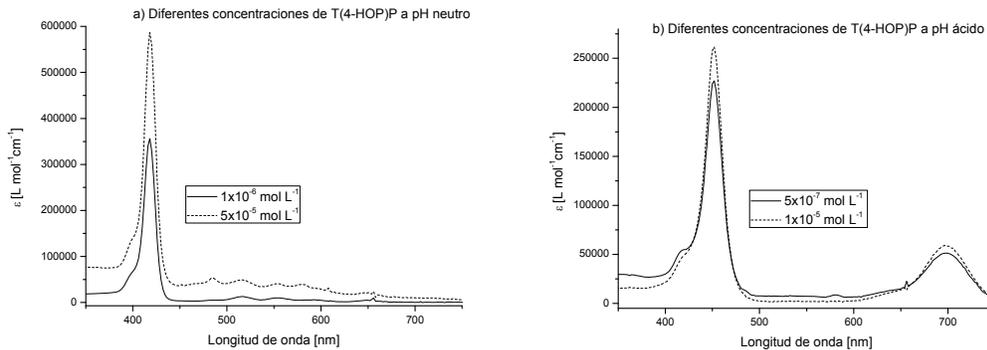


Figura 69. Espectros de UV/Vis de la T(4-HOP)P a diferente concentración: a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones neutras, y a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones ácidas, lo cual nos indica que hasta esa concentraciones estamos seguros que tenemos la especie T(4-HOP)P y $H_2T(4-HOP)P^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

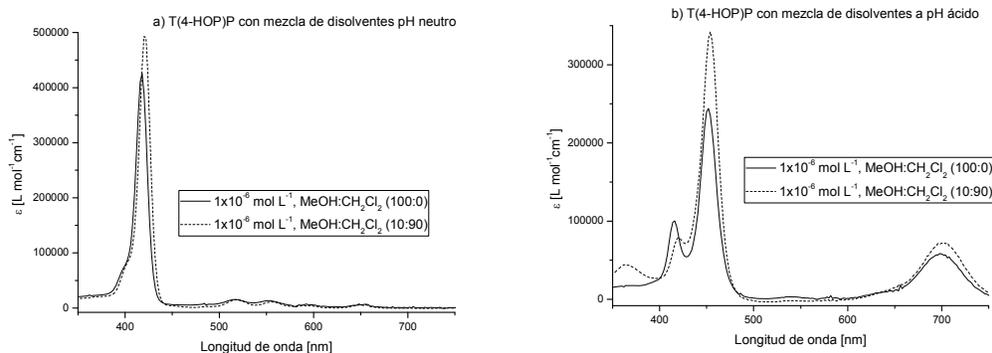


Figura 70. Espectros de UV/Vis de la T(4-HOP)P a diferente solubilidad: a) pH neutro, b) pH ácido.

En los espectros de absorción de la T(4-HOP)P en diferentes mezclas de $MeOH:CH_2Cl_2$, tanto en medio neutro y ácido, presentan un comportamiento similar. La T(4-HOP)P tiende a formar agregados tipo J, pero los que se forman en medio ácido son agregados más ordenados ya que hay un mayor desplazamiento batocrómico en la banda Soret.

4.4.11. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(4-metoxifenil)porfirina, T(4-MeOP)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 23%.

Espectro de RMN ^1H .

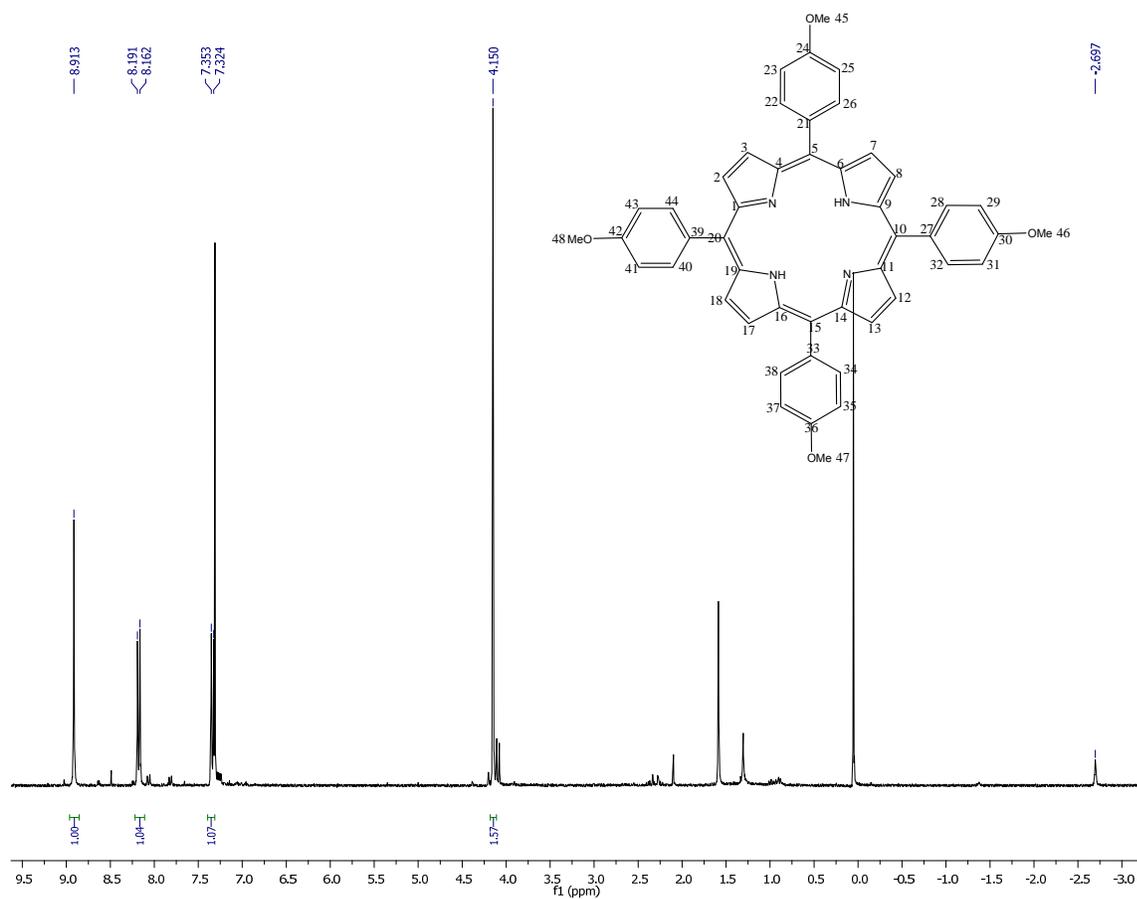


Figura 71. Espectro de RMN ^1H de la T(4-MeOP)P.

El espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) para la T(4-MeOP)P base libre está constituido por señales para 5 tipos de hidrógenos, las cuales corresponde a dos señales para los hidrógenos del fenilo, un doblete a 7.34 ppm con una $J=8.7$ Hz para los hidrógenos en la posición *meta* e integran para 8 hidrógenos, un doblete a 8.18 ppm con una $J=8.7$ Hz para los hidrógenos en la posición *orto* e integra para 8 hidrógenos; un singulete para los H-N pirrólicos a -2.70 ppm que aparecen a campo alto, un singulete a 8.91 ppm que integra para los 8 hidrógenos β -pirrólicos y una señal para los sustituyentes metoxi como un singulete a 4.15 ppm e integra para 12 hidrógenos. Con estos datos se pudo comprobar que se obtuvo la T(4-MeOP)P.

Espectro de IR.

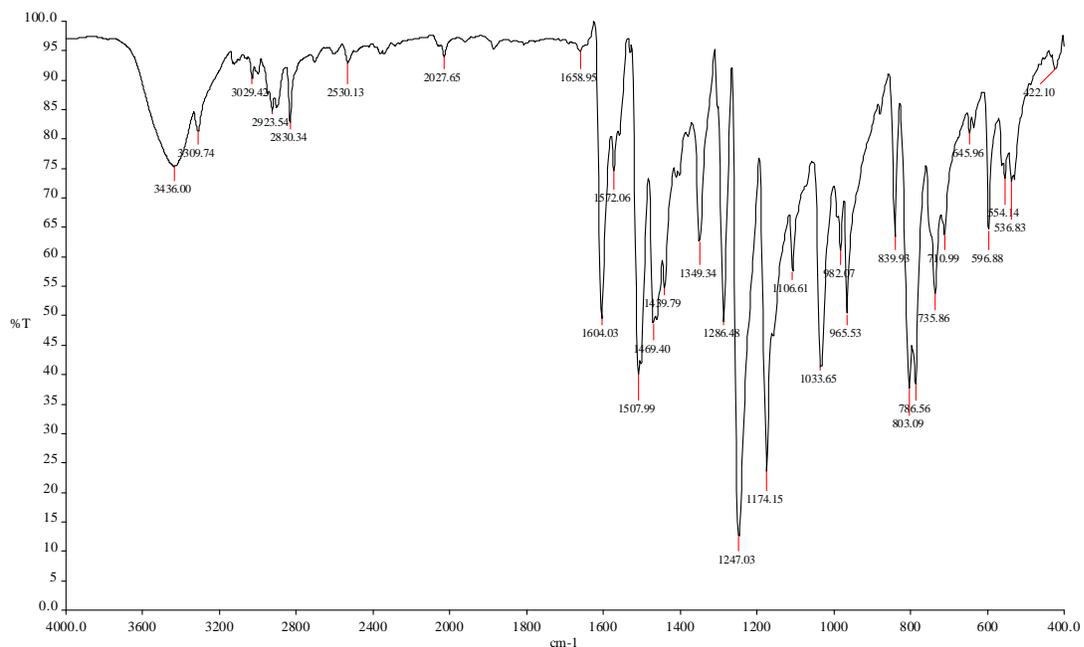


Figura 72. Espectro de IR de la T(4-MeOP)P.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm^{-1})
N-H	3309
Ar-H, C-H pirrol	3029, 786
C=N	1469
C-H pirrol	735
=C-H	965
Ar-OH	2830

Tabla 10. Grupos funcionales en el espectro de IR de la T(4-MeOP)P.

Espectro de masas.

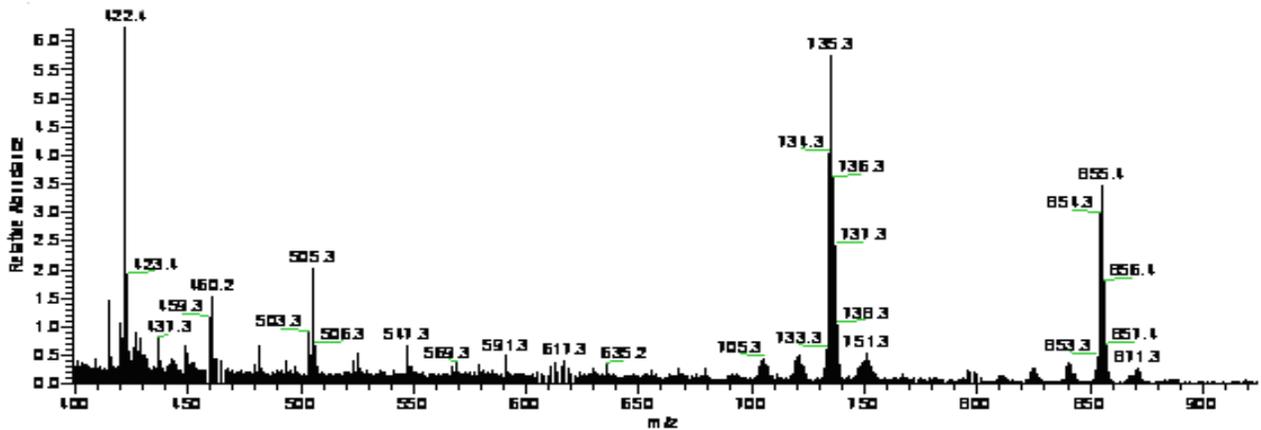


Figura 73. Espectro de masas de la T(4-MeOP)P.

El espectro de masas muestra un pico base a 735.3 m/z y un ion molecular a 734.3 m/z que corresponde con la masas de la T(4-MeOP)P.

Espectro de UV/Vis.

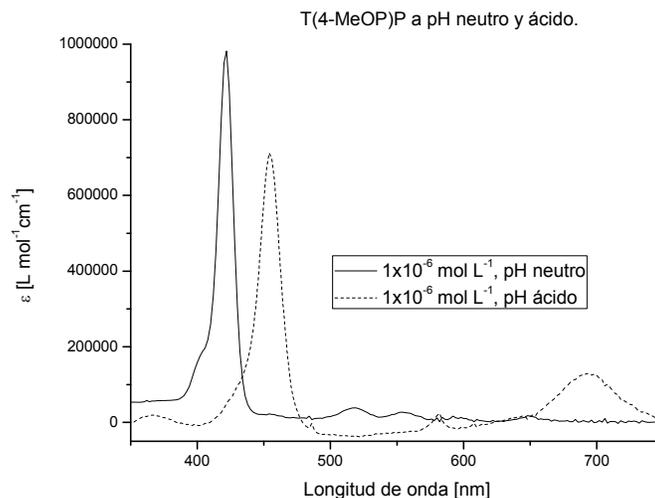


Figura 74. Espectro de UV/Vis de la T(4-MeOP)P a diferente pH.

La T(4-MeOP)P es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 420 nm y cuatro bandas Q. A pH ácido se observa que el espectro de la T(4-MeOP)P presenta una banda Soret a 454 nm y una banda Q, lo cual es característico de las porfirinas protonadas, en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 34 nm respecto al espectro en medio neutro, lo que nos indica la formación de la nueva especie $H_2T(4-MeOP)P^{2+}$.

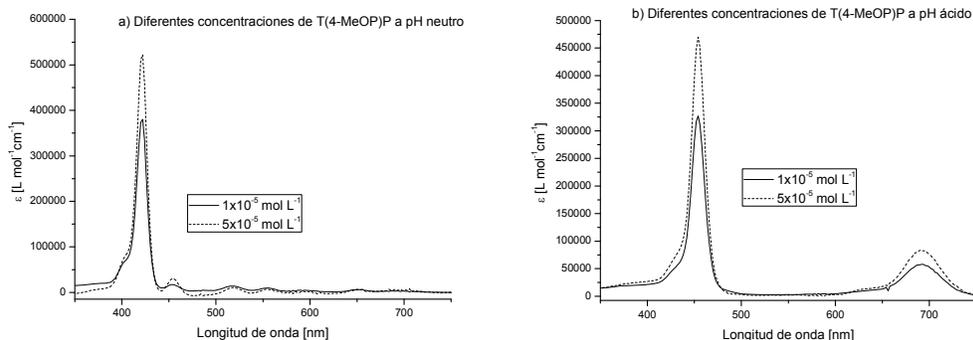


Figura 75. Espectros de UV/Vis de la T(4-MeOP)P a diferente concentración:
a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, tanto en condiciones neutras como ácidas, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros que tenemos las especies T(4-MeOP)P y $\text{H}_2\text{T}(4\text{-MeOP})\text{P}^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

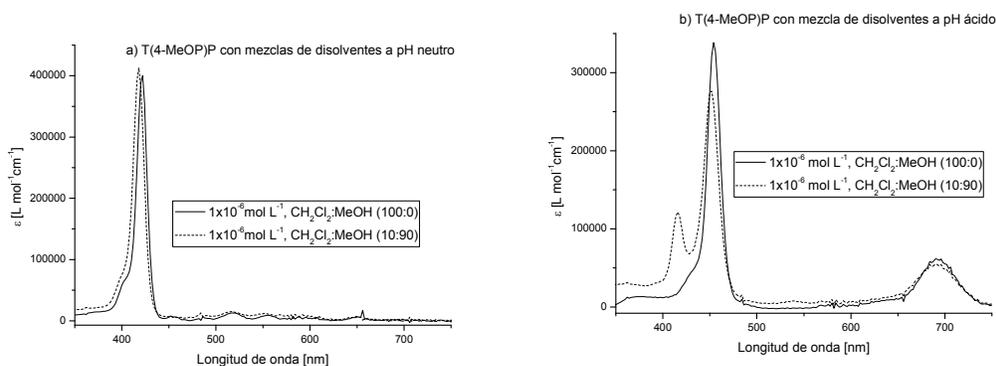


Figura 76. Espectros de UV/Vis de la T(4-MeOP)P a diferente solubilidad:
a) pH neutro, b) pH ácido.

En los espectros de absorción de la T(4-MeOP)P en diferentes mezclas de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$, tanto en medio neutro y ácido, presentan un comportamiento similar. La T(4-MeOP)P tiende a formar agregados tipo H, pero los que se forman en medio ácido son agregados más ordenados ya que hay un mayor desplazamiento hipsocrómico de 6 nm en la banda Soret.

4.4.12. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3,5-dihidroxifenil)porfirina, T(3,5-dHOP)P.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 92%.

Espectro de RMN ^1H .

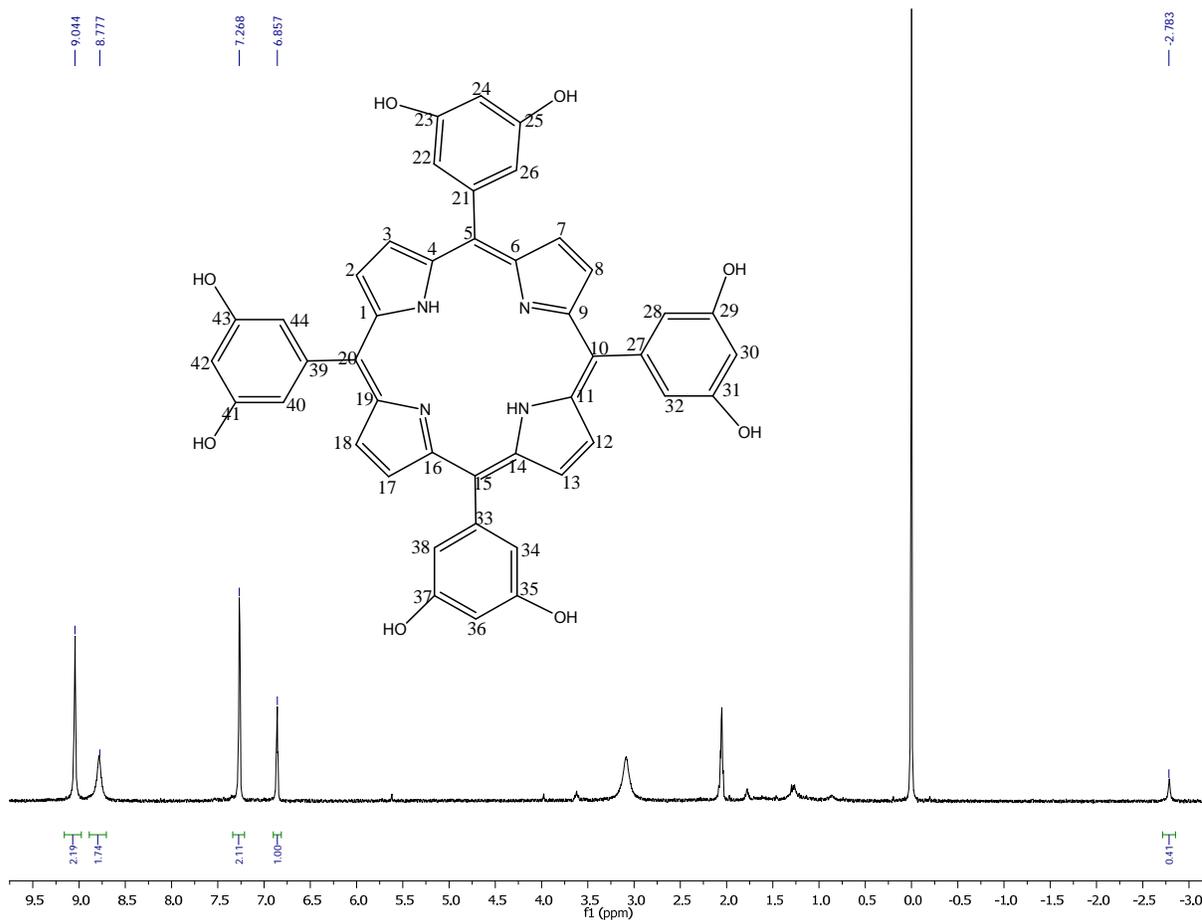


Figura 77. Espectro de RMN ^1H de la T(3,5-dHOP)P.

El espectro de RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz) para la T(3,5-dHOP)P base libre está constituido por señales para 5 tipos de hidrógenos, las cuales corresponde a un singulete a 9.04 ppm que integra para los 8 hidrógenos β -pirrólicos; un singulete para los H-N pirrólicos a -2.78 ppm que aparecen a campo alto; una señal ancha a 8.77 ppm para los hidrógenos del grupo O-H e integra para 8 hidrógenos, finalmente dos señales para los hidrógenos del fenilo, un singulete a 6.86 ppm para los hidrógenos en la posición *para* e integra para 4 hidrógenos; un singulete a 7.27 ppm para los hidrógenos en la posición *orto* e integra para 8 hidrógenos. Con estos datos se pudo comprobar la estructura de la T(3,5-dHOP)P.

Espectro de IR.

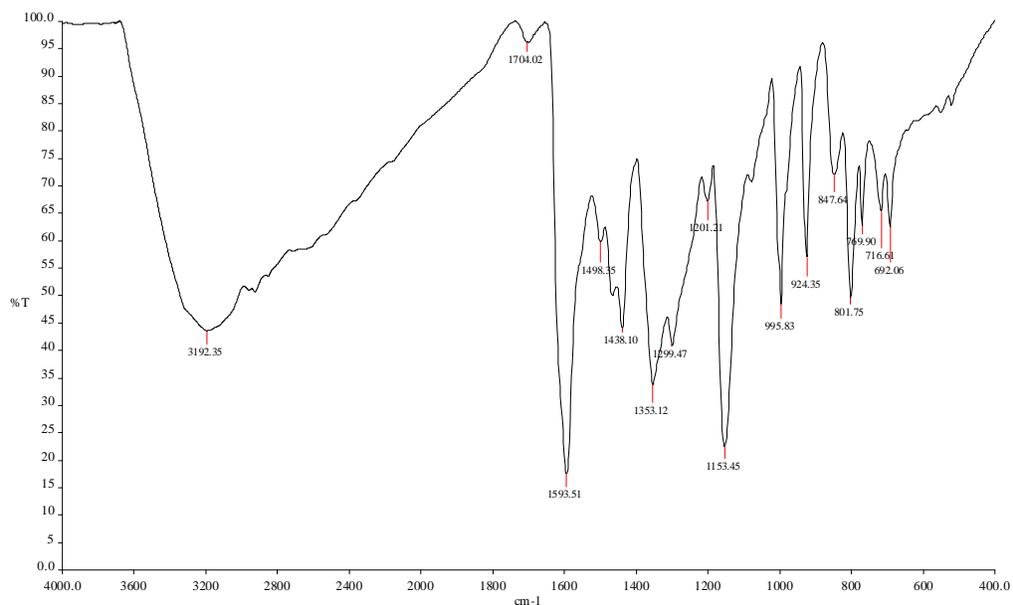


Figura 78. Espectro de IR de la T(3,5-dHOP)P.

En el espectro de infrarrojo se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm^{-1})
N-H	*
Ar-H, C-H pirrol	*
C=N	1438
C-H pirrol	716
=C-H	995
ArO-H	3192

Tabla 11. Grupos funcionales en el espectro de IR de la T(3,5-dHOP)P.

*La señal del alcohol es muy intensa y no permite ver las dos señales.

Espectro de masas.

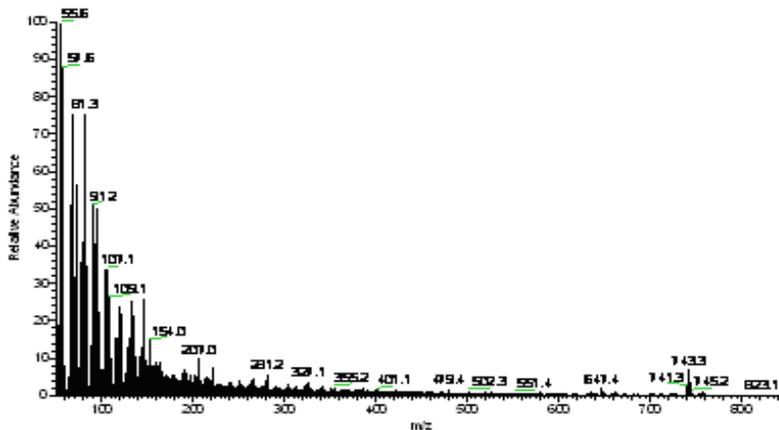


Figura 79. Espectro de masas de la T(3,5-dHOP)P.

El espectro de masas muestra un pico base a 743.3 m/z y un ion molecular a 741.3 m/z que corresponde con la masa de la T(3,5-dHOP)P.

Espectro de UV/Vis.

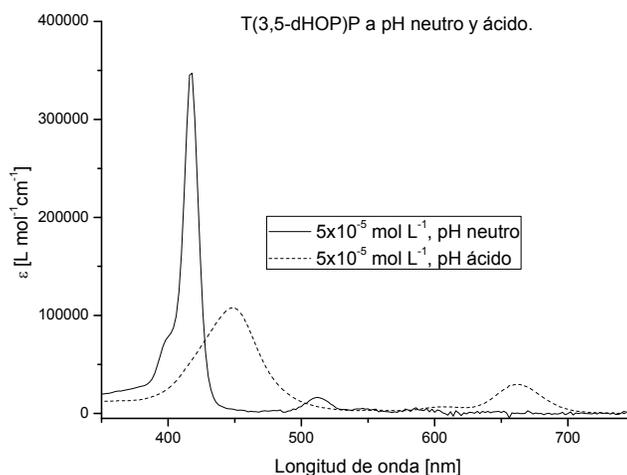


Figura 80. Espectros de UV/Vis de la T(3,5-dHOP)P a diferente pH.

La T(3,5-dHOP)P es soluble en metanol y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 416 nm y dos bandas Q. A pH ácido se observa que el espectro de la T(3,5-dHOP)P presenta una banda Soret a 450 nm y una banda Q, lo cual es característico de las porfirinas protonadas, en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 34 nm respecto al espectro en medio neutro, indicando la formación de la nueva especie $H_2T(3,5-dHOP)P^{2+}$.

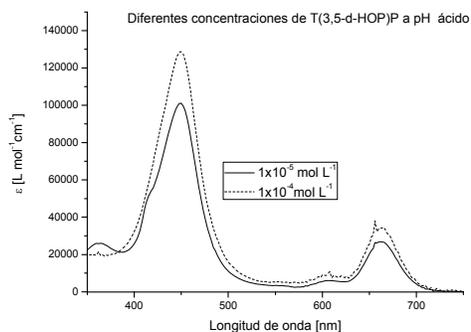
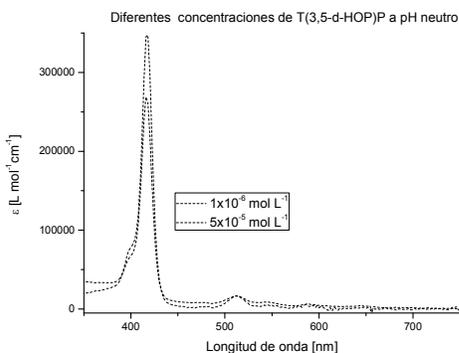


Figura 81. Espectros de UV/Vis de la T(3,5-HOP)P a diferente concentración:
a) pH neutro, b) pH ácido.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones neutras y $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en condiciones ácidas, lo cual nos indica que hasta esas concentraciones estamos seguros que tenemos las especies T(3,5-dHOP)P y $\text{H}_2\text{T}(3,5\text{-dHOP})\text{P}^{2+}$ respectivamente, sin la presencia de agregados.

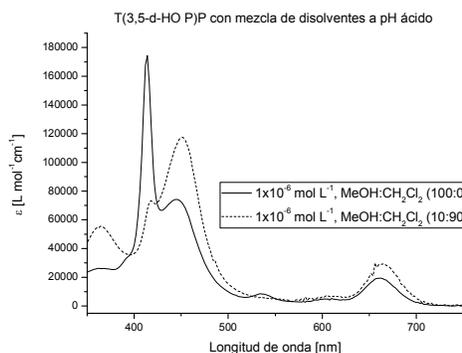
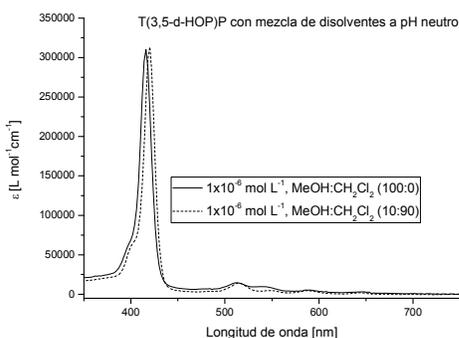


Figura 82. Espectros de UV/Vis de la T(4-MeOP)P a diferente solubilidad:
a) pH neutro, b) pH ácido.

En los espectros de absorción de la T(3,5-dHOP)P en diferentes mezclas de MeOH:CH₂Cl₂, en medio neutro se observa que se empiezan a formar agregados de tipo J debido a que existe un desplazamiento batocrómico de la banda Soret. Pero en medio ácido comienza a formar agregados tipo H, ya que aparece una nueva banda a una longitud de onda menor.

4.4.13. Caracterización de la 5,10,15,20-tetra(3,5-bis-aliloxifenil)porfirina de zinc, T(3,5-bAlilOP)PZn.

Sólido de coloración morado metálico, p. f. > 300 °C, rendimiento de la reacción 70%.

Espectro de RMN ¹H.

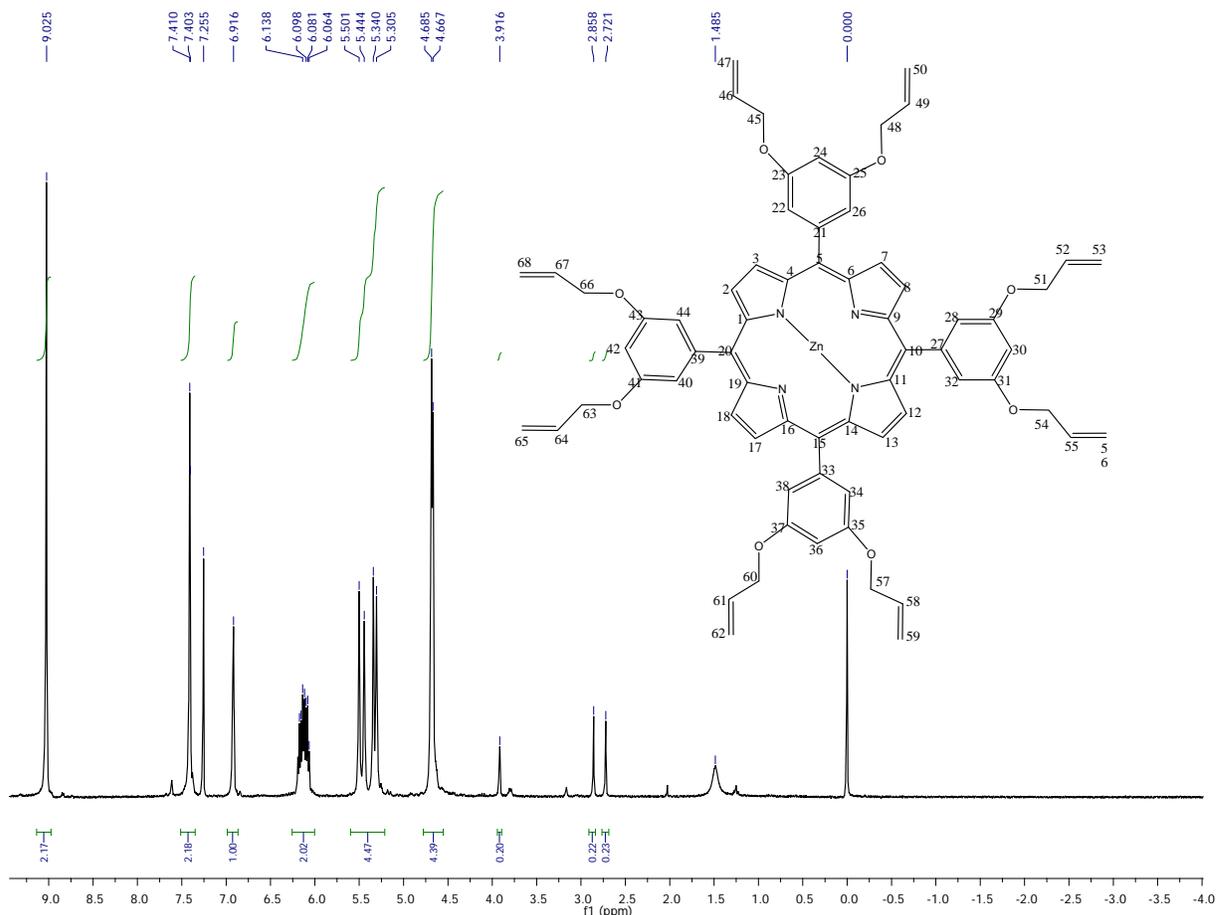


Figura 83. Espectro de RMN ¹H de la T(3,5-bAlilOP)PZn.

El espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) para la T(3,5-bAlilOP)PZn está constituido por señales para 6 tipos de hidrógenos, dos señales para los hidrógenos del fenilo, un singulete a 6.92 ppm que integran para los hidrógenos en la posición *para* e integran para 4 hidrógenos, un singulete a 7.41 ppm que integra para los 8 hidrógenos en la posición *meta*, 3 señales para los sustituyentes del grupo fenilo en la posición *meta*, un singulete a 4.68 ppm que integra para el metileno presente e integra para 16 hidrógenos, un doblete a 5.32 ppm con una J =10.5 Hz y que integra para los 8 hidrógenos del alqueno en el C_{46,49,52,55,58,61,64,67}, un doblete a 5.48 ppm con una J =17.1 Hz y que integra para los 8

hidrógenos *cis* del alqueno, un multiplete a 6.10 ppm que integra para los 8 hidrógenos *trans* y finalmente un singulete a 9.03 ppm que integra para los hidrógenos β-pirrólicos. Con estos datos se pudo comprobar que se obtuvo la T(3,5-bAlilOP)PZn.

Espectro de IR.

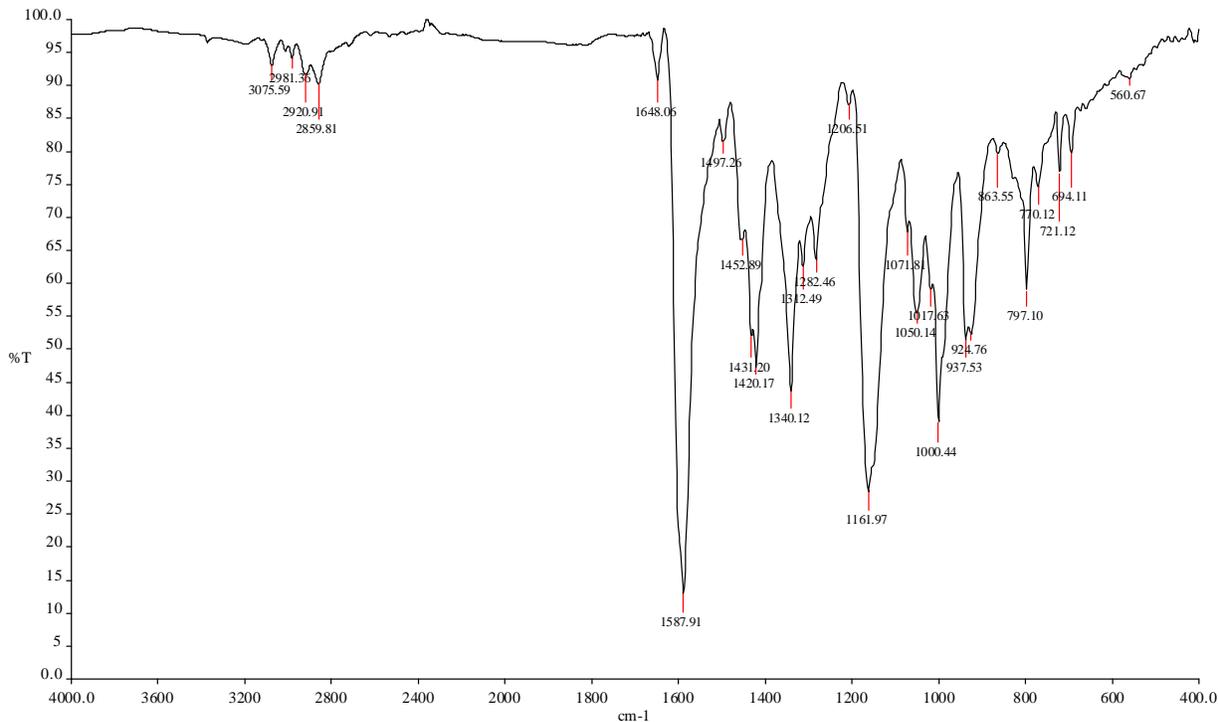


Figura 84. Espectro de IR de la T(3,5-bAlilOP)PZn.

En el espectro de IR se lograron identificar las siguientes bandas para los grupos funcionales indicados:

Grupo funcional	ν (cm ⁻¹)
Ar-H, C-H pirrol	3075,797
C=N	1587
C=C	1587
C-H pirrol	721
=C-H	1000
C-H ₂	2981
O-CH ₂	2859
Ar-O	1161

Tabla 12. Grupos funcionales en el espectro de IR de la T(3,5-bAlilOP)PZn.

Espectro de UV/Vis.

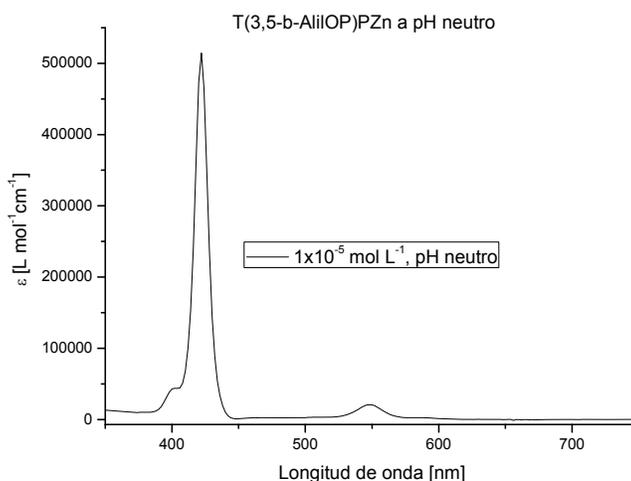


Figura 85. Espectro de UV/Vis de T(3,5-bAlilOP)PZn a pH neutro.

La T(3,5-bAlilOP)PZn es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 422 nm y una banda Q.

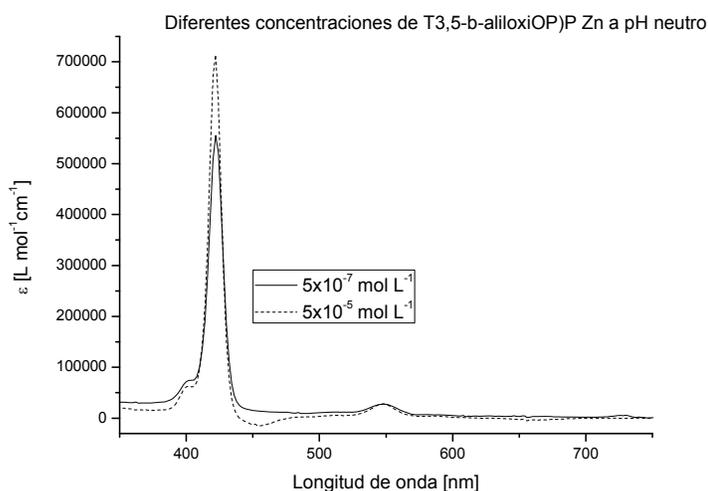


Figura 86. Espectro de UV/Vis de la T(3,5-bAlilOP)PZn a pH neutro a diferente concentración.

Al realizar los espectros a diferentes concentraciones se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración deja de cumplirse la ley de Lambert-Beer a concentraciones mayores de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, en condiciones neutras, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros que se encuentra la especie T(3,5-bAlilOP)PZn sin agregarse.

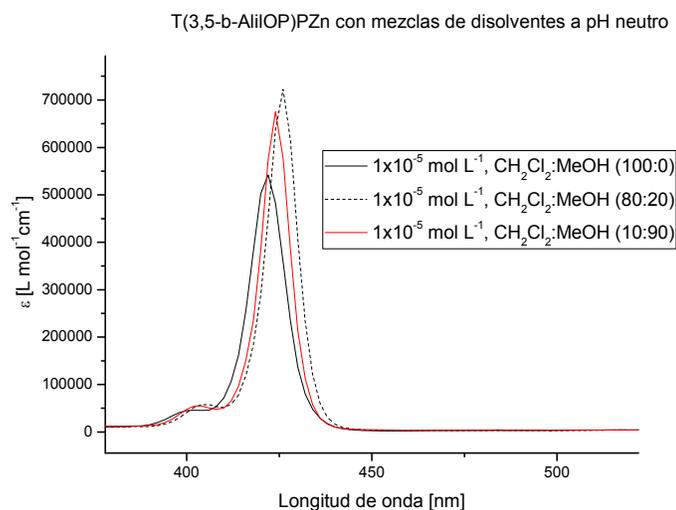


Figura 87. Espectro de UV/Vis de la T(3,5-bAlilOP)PZn a pH neutro a diferente solubilidad.

En el espectro de absorción de la T(3,5-bAlilOP)PZn en diferentes mezclas de CH₂Cl₂:MeOH, en medio neutro, se observa que al ir aumentando la polaridad del disolvente se empiezan a formar agregados de tipo J, pero en un medio muy polar se observa la formación de agregados tipo H, lo cual nos indica que esta porfirina tiende a formar agregados de tipo de enladrillado.

Resumen de las longitud de ondas obtenidas de las diversas porfirinas sintetizadas.

Porfirinas	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) monómero	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm) agregado	Concentración Máxima (mol L ⁻¹)	Formación de Agregados en función de la polaridad
TPP	416	414	5x10 ⁻⁵	H (+)
TPP/H ⁺	444	438	5x10 ⁻⁵	H (++)
T(4-BrP)P	418	416	5x10 ⁻⁶	H (+)
T(4-BrP)P/H ⁺	448	444	5x10 ⁻⁶	H (+++)
T(4-BrP)PCu	416	414	5x10 ⁻⁵	H (+++)
T(2,3-dMeOP)P	418	414	5x10 ⁻⁷	H (+)
T(2,3-dMeOP)P/H ⁺	450	442	5x10 ⁻⁵	H (++)
TPPZn	418	424/420	1x10 ⁻⁶	J/H (++)
T(2,4,5-tMeOP)P	422	418	5x10 ⁻⁵	H (+)
T(2,4,5-tMeOP)P/H ⁺	472	410	1x10 ⁻⁴	H (+++)
TPPS ₄	414		5x10 ⁻⁶	H (+)
TPPS ₄ /H ⁺	434		1x10 ⁻⁵	H (+)
T(3,5-dMeOP)P	420	416	5x10 ⁻⁶	H (+)
T(3,5-dMeOP)P/H ⁺	458	452	5x10 ⁻⁶	H (++)
T(4-HOP)P	416	420	5x10 ⁻⁵	J (+)
T(4-HOP)P/H ⁺	452	456	1x10 ⁻⁵	J (++)
T(4-MeOP)P	420	418	5x10 ⁻⁵	H (+)
T(4-MeOP)P/H ⁺	454	452	5x10 ⁻⁵	H (++)
T(3,5-dHOP)P	416	420	5x10 ⁻⁵	J (+)
T(3,5-dHOP)P/H ⁺	450	452	1x10 ⁻⁴	J (+++)
T(3,5-bAlilOP)PZn	422	426/424	5x10 ⁻⁵	J/H (++)

Tabla 13. Resultados obtenidos de los estudios de UV/Vis de las tetraarilporfirinas y metalotetraarilporfirinas estudiadas.

(+ Indica el grado de ordenamiento de los agregados)

4.5. Análisis de de la formación de agregados.

El proceso de asociación de las tetraarilporfirinas se puede favorecer por varios factores experimentales como son: concentración, pH, disolvente, fuerza iónica y temperatura. En caso de las porfirinas, la agregación se debe al sistema π plano que presenta y por las interacciones que las favorecen las cuales son: interacciones de van der Waals, interacciones electrostáticas, energía de inducción, transferencia de carga y desolvatación.

En el presente trabajo se emplearon como criterios experimentales la concentración, el pH, interacciones de van der Waals y la desolvatación para realizar estudios de UV/Vis y observar la homoasociación de las porfirinas 5,10,15,20-tetraarilporfirinas y de 3 metalotetraarilporfirinas sintetizadas.

En primera instancia se obtuvieron los espectros de absorción de las porfirinas base libre, los cuales presentan las bandas características con Simetría D_{2h} , una banda Soret y cuatro bandas Q. La protonación de estas porfirinas trajo consigo cambios estructurales significativos, el conjunto de la porfina más los sustituyentes adoptan una posición más plana y desde el punto de vista espectroscópico podemos decir que adopta una simetría D_{4h} observándose en la mayoría de los espectros dos bandas Q y una banda Soret de menor energía con respecto a la obtenida en pH neutro.

En los espectros de UV/Vis realizados incrementando la concentración en las porfirinas de estudio, en medio neutro y ácido, se observa que éstas no presentan una modificación significativa de la energía que corresponde a la banda Soret; sólo se detecta un ligero desplazamiento hipsocrómico y un ensanchamiento de la banda con disminución del valor de ϵ , lo cual excluye una geometría definida de los agregados H. El incremento de la concentración origina un ordenamiento de las moléculas planas de las porfirinas en apilamientos paralelos entre los planos de la porfina y en donde las porfirinas se encuentran desplazadas una respecto a la otra debido a las interacciones de van der Waals e interacciones electrostáticas. Las porfirinas que presentaron agregados con geometría tipo J fueron las T(4-HOP)P y la T(3,5-dHOP)P, esto se puede deber a las

sustituyentes -OH de dichas porfirinas, sin embargo estos agregados fueron poco definidos.

En cuanto a los agregados del tipo de ladrillo (J/H), dos de las porfirinas estudiadas mostraron este comportamiento como fueron el caso de T(3,5-bAlilOP)PZn y la TPPZn, pero la geometría que presentan es poco definida.

En la mayoría de los caso se observa que la concentración máxima en la cual todavía no tenemos especies asociadas es $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, es decir, por arriba de dicha concentración se favorece el proceso de asociación para este tipo de compuestos.

La obtención de agregados más definidos se ve altamente favorecido por el aumento de la polaridad del disolvente lo cual involucra que exista una disminución de la solubilidad de los compuestos. Esto ocurre ya que se observan espectros de absorción con nuevas bandas Soret, (lo cual indica un desplazamiento) debido a la formación de los asociados. Esto quiere decir que las interacciones de puentes de hidrógeno que pueden ocurrir entre los nitrógenos pirrólicos juega un papel muy importante ocasionando que ocurra un mayor ordenamiento en las asociaciones de tipo que se formaron en la mayoría de los compuestos sintetizados.

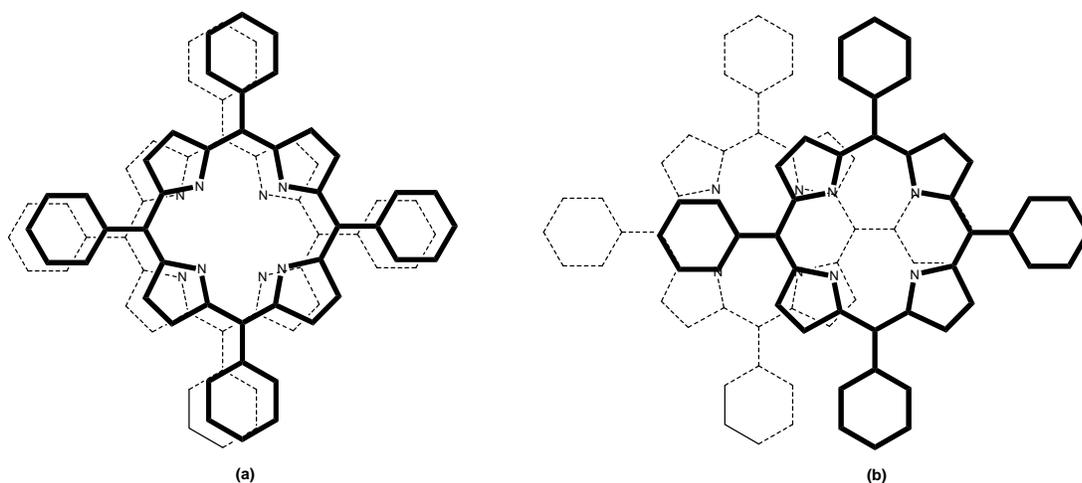


Figura 88. Modelos propuestos para los asociados (a) H y (b) J de las 5,10,15,20-tetraarilporfirinas.

5. Desarrollo experimental

Para la caracterización de los compuestos sintetizados fueron utilizados los siguientes equipos:

Los espectros de RMN¹H se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian Unity Inova empleando una frecuencia de 300 MHz utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los espectros de UV/Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8452A con celdas de cuarzo con un paso de luz de 1.0, 0.5, 0.1 y 0.01 cm. Se emplearon concentraciones de 1×10^{-3} mol L⁻¹ hasta concentraciones de 1×10^{-8} mol L⁻¹. En el estudio de UV/Vis en medio neutro los compuestos se solubilizaron en el disolvente indicado CH₂Cl₂ y MeOH, mientras que a los obtenidos en medio ácido se les agregó de 2-4 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer FITR SPECTRUM RXI y las determinaciones se realizaron en pastilla de KBr. Los espectros de masas se obtuvieron en un Espectrómetro Thermo-Electron, Modelo: DFS (Double Focus Sector), empleando para impacto electrónico una sonda para introducción directa con velocidad de calentamiento, y para FAB un bombardeo con iones de cesio, utilizando una temperatura de la cámara menor a 50 °C con detección de iones positivos y negativos. Las cromatografías en columna fueron realizadas en sílica gel (Merck, 230400 mesh). El pirrol fue purificado mediante una destilación fraccionada. El diclorometano (CH₂Cl₂) y metanol (MeOH) empleado fueron de grado QP. Todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich.

Procedimiento general de la obtención de las 5,10,15,20-tetraarilporfirinas.

Se colocan de 15-20 mL de ácido propiónico en un matraz bola de 100 mL acoplado a un refrigerante Liebig y con agitación magnética, se calienta a reflujo el ácido propiónico. Utilizando pipetas Pasteur, se adicionan simultáneamente por el refrigerante el pirrol y el arilaldehído correspondiente, procurando minimizar el exceso momentáneo de alguno de los reactivos (nota: es importante que se inicie la adición de los reactivos en el momento en que se encuentre a reflujo el ácido propiónico). La reacción se calienta por 30 minutos, una vez alcanzado este tiempo se enfría a temperatura ambiente. La obtención de los productos se realiza de algunas de las siguientes formas:

(CH₂Cl₂/H⁺, λ_{máx}): 444 y 658 nm, ε = 597140 L mol⁻¹ cm⁻¹.

EM-FAB⁺ (m/z, %): Pico base 615.3 (11.4), ion molecular 614.3 (10.4).

Preparación de la T(4-BrP)P.

Se utilizaron 0.328 g (4.89 mmol) de pirrol y 0.882 g (4.89 mmol) de 4-bromobenzaldehído. Se realizaron las técnicas “a” y “d” para obtener el producto. El producto se purificó mediante una cristalización por par de disolventes empleando CH₂Cl₂: acetona.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): -2.85 (s, 2H, H-N), 7.91 (d, 8H, H-C_{23,25,29,31,35, 37,41,43}, J = 8.09 Hz), 8.08 (d, 8H, H-C_{22,26,28,32,34,38,40,44}, J = 8.1 Hz), 8.87 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR (Pastilla KBr, ν, cm⁻¹): N-H 3316, Ar-H torsión 1,4 *p*-disustitución 3063 (1813, 1964), =C-H 965, C-H pirrol 732, Ar-Br 1629.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{máx}): 418, 450, 514, 548 y 656 nm, ε = 48000 L mol⁻¹ cm⁻¹.

(CH₂Cl₂/H⁺, λ_{máx}): 448, 570 y 664 nm, ε = 484510 L mol⁻¹ cm⁻¹.

EM-EI (m/z, %): Pico base, ion molecular 930 (98).

Preparación de la T(4-BrP)PCu.

Se utilizaron 150 mg de T(4-BrTP)P y 150 mg de acetato de cobre (II).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.66, una sola señal ancha para todos los hidrógenos presentes en la molécula.

IR (Pastilla KBr, ν, cm⁻¹): N-H 33316, Ar-H torsión 1,4 *p*-disustitución 3024 (747, 1903), =C-H 962, C-H pirrol 719, Ar-Br 1631, N-Cu 474.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{máx}): 416 y 538 nm, ε = 666309 L mol⁻¹ cm⁻¹.

Preparación de la T(3-NO₂P)P.

Se colocaron 0.328 g (4.80 mmol) de pirrol y 0.725 g (4.80 mmol) de 3-nitro-benzaldehído. Se empleó la técnica “a” para obtener el producto. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna, para este compuesto se realizaron tres columnas de sílica gel empleando hexano:acetato de etilo como eluyentes en diferentes proporciones.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): -2.77 (s, 2H, H-N), 8.05 (t, 4H, H-C_{24,30,36,40}), 8.607 (d, 4H, H-C_{23,29,37,41}, J = 6.0 Hz), 8.76 (dd, 4H, H-C_{22,28,38,42}, J = 8.4 Hz), 8.88 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}), 9.16 (s, 4H, H-C_{26,32,34,44}).

La T(3-NO₂P)P fue la única porfirina a la que solamente se le realizó la prueba de RMN ¹H debido al bajo rendimiento obtenido.

Preparación de la T(2,3-dMeOP)P.

Se utilizaron 0.628 g (9.36 mmol) de pirrol y 1.550 g (9.36 mmol) de 2,3-dimetoxibenzaldehído. Se empleó la metodología “a” para obtener el producto. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna de sílica gel. Se utilizaron dos columnas para su purificación empleando como eluyentes hexano:acetato de etilo.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): -2.56 (s, 2H, H-N), 3.28 (d, 12H, H-C_{45,48,49,52}), 4.12 (s, 12H, H-C_{46,47,50,51}), 7.42 (s, 8H, H-C_{25,26,28,29,37,38,39,44}), 7.75 (s, 4H, H-C_{24,30,36,40}), 8.90 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR (Pastilla KBr, ν, cm⁻¹): N-H 3317, Ar-H 3077, C=N 1469, C-H pirrol 735, =C-H 976, Ar-OMe 2833.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{máx}): 418, 512 y 548 nm, ε = 544920 L mol⁻¹ cm⁻¹.

(CH₂Cl₂/H⁺, λ_{máx}): 450, 598 y 652 nm, ε = 462680 L mol⁻¹ cm⁻¹.

EM-EI (m/z, %): Pico base, ion molecular 854 (98).

Preparación del complejo metálico TPPZn.

Se emplearon 200 mg de TPP y 200 mg de acetato de zinc. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna de sílica gel utilizando como eluyentes hexano:acetato de etilo.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 7.77 (m, 12H, H-C_{23,24,25,29,30,31,35,36,37,41,42,43}), 8.26 (m, 8H, H-C_{22,26,28,32,34,38,40,44}), 8.97 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR (Pastilla KBr, ν, cm⁻¹): Ar-H 3053, C=N 1485, C-H pirrol 748, =C-H 965, N-Zn 435.

UV/Vis (CH₂Cl₂, λ_{máx}): 418, 549 nm, ε = 939980 L mol⁻¹ cm⁻¹.

EM-EI (m/z, %): Pico base, ion molecular 676 (98).

Preparación de la T(2,4,5-tMeOP)P.

Se emplearon 1.365 g (0.20 mmol) de pirrol y 3.033 g (0.20 mmol) de 2,4,5-trimetoxibenzaldehído. Se utilizó la técnica “a” para obtener dicha porfirina. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna. Para este compuesto se emplearon dos columnas de sílica gel utilizando como eluyentes hexano:acetato de etilo.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): -2.80 (s, 2H, H-N), 3.47 (m, 12H, H-C_{45,48,51,54}), 3.88 (t, 12H, H-C_{46,49,52,55}), 4.41 (s, 12H, H-C_{47,50,53,56}), 7.58 (t, 4H, H-C_{23,29,35,41}), 6.94 (s, 12H, H-C_{26,32,38,44}), 8.80 (s, 8H, H-C_{2,37,8,12,13,17,18}).

IR (Pastilla KBr, ν , cm^{-1}): N-H 3316, Ar-H 3116, C=N 1464, C-H pirrol 740, =C-H 978, Ar-OMe 2834.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$): 422, 486, 516, 552, 582 nm, $\epsilon = 212643 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}^+$, $\lambda_{\text{máx}}$): 472 y 694 nm, $\epsilon = 107192 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EM-EI (m/z, %): Pico base, ion molecular 974 (98).

Preparación de la TPPS₄.

Se colocaron 100 mg (0.62 mmol) de TPP, se adicionó ácido sulfúrico al 96% (10 mL), la mezcla de reacción se calentó a reflujo y con agitación magnética por un día. La muestra de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con agua fría, se neutralizó con Na_2CO_3 y se extrajo con diclorometano para separar la TPP que no haya reaccionado. La fase acuosa se evaporó al vacío y el residuo se disolvió en metanol. Se evapora el metanol con ayuda de un rotaevaporador y el producto crudo se purificó mediante cuatro cromatografías en columna en fase reversa con el fin de eliminar las sales inorgánicas presentes utilizando como eluyente agua. Se realizó una última cromatografía en columna en fase normal utilizando metanol:acetato de etilo como eluyentes en una proporción (70:30).

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm):

IR pastilla (KBr, ν , cm^{-1}): C=N 1468, C-H pirrol 741, =C-H 1013, Ar-SO₃ 1191. La señal de hidratación de la porfirina es muy grande por lo que no permite observar las señales Ar-H y N-H.

UV/Vis (H_2O , $\lambda_{\text{máx}}$): 414 y 444 (formación de agregados) nm, $\epsilon = 57708 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

($\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, $\lambda_{\text{máx}}$): 434, 648 y 412 (formación de agregados) nm, $\epsilon = 35789 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Preparación de la T(4-HOP)P.

Se utilizaron 0.328 g (4.89 mmol) de pirrol y 0.509 g (4.89 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído. Se empleó la técnica "b" para obtener la porfirina. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna de sílica gel empleando como eluyentes hexano:acetato de etilo.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): -2.66 (s, 2H, H-N), 7.33 (d, 8H, H-C_{23,25,29,31,35,37,41,43}, J = 8.7 Hz), 8.09 (d, 8H, H-C_{22,26,28,32,34,38,40,44}, J = 8.4 Hz), 8.92 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR pastilla (KBr, ν , cm^{-1}): C=N 1468, C-H pirrol 729, =C-H 967, Ar-OH 3251. Las señales del N-H y Ar-H no se logran observar debido a que la banda característica del alcohol es muy intensa.

UV/Vis (MeOH, $\lambda_{\text{máx}}$): 416, 484, 516, 554 y 580 nm, $\epsilon = 547888 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

(MeOH/ H^+ , $\lambda_{\text{máx}}$): 452, 580 y 698 nm, $\epsilon = 261579 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EM-FAB⁺ (m/z, %): Pico base 679 (14), ion molecular 678 (12).

Preparación del complejo metálico T(3,5-bAlilOP)PZn.

Se utilizaron 200 mg de T(3,5-bAlilOP)P y 200 mg de acetato de zinc.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 4.67 (s, 16H, H-C_{45,48,51,54,57,60,63,66}), 5.32 (d, 8H, H-C_{47,50,53,56,59,62,65,68}, J = 10.5 Hz), 5.47 (d, 8H, H-C_{47,50,53,56,59,62,65,68}, J = 17.1 Hz), 6.09 (m, 16H, H-C_{46,49,52,55,58,61,64,67}), 6.91 (s, 4H, H-C_{24,30,36,42}), 7.40 (s, 8H, H-C_{22,26,28,32,34,38,40,44}), 9.02 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR pastilla (KBr, ν , cm^{-1}): Ar-H 3057, C=N 1587, C=C 1587, C-H pirrol 721, =C-H 1000, CH₂ 2981, O-CH₂ 2859, Ar-O 1161.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$): 422 y 548 nm, $\epsilon = 713570 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Las siguientes porfirinas fueron facilitadas por la M. en C. Elba Xochitlotzi Flores.

T(4-MeOP)P.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): -2.69 (s, 2H, H-N), 4.15 (s, 12H, H-C_{45,46,47,48}), 7.35 (d, 8H, H-C_{23,25,29,31,35,37,39,41}), 4.17 (d, 8H, H-C_{22,26,28,32,34,38,42,44}), 8.91 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR pastilla (KBr, ν , cm^{-1}): N-H 3309, Ar-H 3029, C=N 1469, C-H pirrol, =C-H 965.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$): 420, 454, 518, 556 y 588 nm, $\epsilon = 30438 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}^+$, $\lambda_{\text{máx}}$): 454 y 692 nm, $\epsilon = 469848 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EM-FAB⁺ (m/z, %): Pico base 735 (6), ion molecular 734 (4).

T(3,5-dMeOP)P.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): -2.84 (s, 2H, H-N), 3.94 (s, 24H, H-C_{45,46,47,48,49,50,51,52}), 6.88 (s, 4H, H-C_{24,30,36,42}), 7.40 (s, 8H, H-C_{22,26,28,32,34,38,40,44}), 8.98 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR pastilla (KBr, ν , cm^{-1}): N-H 3318, Ar-H 3079, C=N 1453, C-H pirrol 745, =C-H 978, Ar-OMe 2835.

UV/Vis (CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{máx}}$): 420, 456, 514, 548 y 588 nm, $\epsilon = 783360 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}^+$, $\lambda_{\text{máx}}$): 458 y 662 nm, $\epsilon = 407378 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EM-FAB⁺ (m/z, %): Pico base 855 (24), ion molecular 871 (2).

T(3,5-dHOP)P.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): -2.78 (s, 2H, H-N), 6.85 (s, 4H, H-C_{24,30,36,40}), 7.26 (s, 8H, H-C_{22,26,28,32,34,38,40,44}), 8.77 (s, 8H, H-C_{23,25,29,31,35,37,41,43}), 9.04 (s, 8H, H-C_{2,3,7,8,12,13,17,18}).

IR pastilla (KBr, ν , cm^{-1}): C=N 1438, C-H pirrol 716, =C-H 995, Ar-OH 3192. La señal N-H y Ar-H no se logra ver debido a que la es muy intensa.

UV/Vis (MeOH, $\lambda_{\text{máx}}$): 416, 512 y 546 nm, $\epsilon = 345309 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

(MeOH/ H^+ , $\lambda_{\text{máx}}$): 450 y 662 nm, $\epsilon = 128775 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

EM-FAB⁺ (m/z, %): Pico base 55.6 (100), ion molecular 741 (6).

6. Conclusiones

Se obtuvieron 10 tetraarilporfirinas (TPP, T(4-BrP)P, T(3-NO₂P)P, T(2,3-dMeOP)P, T(2,4,5-tMeOP)P, TPPS₄, T(3,5-dMeOP)P, T(4-HOP)P, T(4-MeOP)P, T(3,5-dHOP)P y 3 metalotetraarilporfirinas T(4-BrP)PZn, T(3,5-bAlilOP)PZn, TPPZn, con rendimientos de 72%, 50%, 15%, 50%, 50%, 80%, 21%, 45%, 23%, 92%, 50%, 70% y 50% respectivamente.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por RMN ¹H, IR, EM y UV/Vis, logrando así corroborar su estructura.

Los estudios realizados por UV/Vis muestran que por debajo de la concentración de 1×10^{-6} mol L⁻¹ se cumplen con la ley de Lambert-Beer, lográndose observar solamente la presencia de la especie monomérica sin presentar agregados. Se observa que para las 12 porfirinas existe un desplazamiento batocrómico (hacia el rojo) en medios ácidos.

La mayoría de las porfirinas muestran agregados del tipo H, siendo la T(4-HOP)P y la T(3,5-dHOP)P las únicas que muestran agregados del tipo J, mientras que para el caso de las T(3,5-bAlilOP)P y TPPZn muestran agregados de tipo ladrillo (J/H).

En presencia de un pH ácido y menor solubilidad los agregados que se forman tienen mayor orden.

7. Bibliografía

- [1]H. Fischer, H. Orth, *Die Chemie des Pyrrols, 1934-1940, vol. I-III*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig Die Chemie des Pyrrols.
- [2]E. B. Fleischer, A. Stone; *J. Chem. Soc. Commun.* **1967**, 332.
- [3]A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2735.
- [4]M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138-163. Spectra of porphyrins.
- [5]K. M. Smith, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam, **1975**, 910.
- [6]G. V. Ponomarev, V. V. Borovkov, K. Sugiura, Y. Sakata, A. M. Shul'ga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34(13), 2153-2156. Synthesis and properties of *cis*-1,2-bis(octaethylporphyrinyl)ethylene.
- [7]J. M. Craig, *The Porphyrins Handbook*, Vol. 5 (NMR and EPR), K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard Eds., 1999. NMR Spectroscopy of Diamagnetic Porphyrins.
- [8]R. D. Braun. Introduction to Instrumental Analysis. McGraw-Hill Book Company. 1987, 647-651.
- [9] M. Barber, R. S. Bardoli, R. D. Sedwick. *J. Chem. Soc. Commun.* 1981, 15,325.
- [10]S. M. Grayson, J. M. C. Frécher, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819-3867.
- [11]S. Hecht, J. M. C. Frécher, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6959-6960.
- [12]E. Buhleir, W. Wehner, F. Vögtle, *Synthesis* **1978**, 155-158.
- [13]M. J. Jean, D. A. Fréchet; A. Tomalia, *Dendrimers and other dendritic polymers*, Wiley Series in Polymer Science **2001**, 3-40.

- [14]K. Shi-Zhao, X. S. Long, D. Goujun , W. Peng, F. Qinghua, W. Chen, W. Lijun, B. Chunli, *Chemical Physics Letters* **2003**, 542-547.
- [15]C. A. Shalley, F. Vögtle, *Dendrimer V*, Applications in Materials and Life Sciences Board, **2006**, 221.
- [16]O. Oliveira, A. Dhanabankn Modern Physicochemical Researche on Langmuir Monolayers. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, 221-293.
- [17]A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir Blodgett to Self-Assembly, **1991**, 101-108.
- [18]KSV Instruments LTD. Introduction Manual For Windows 95/98/NT/**2000**.KSV 5000, 8-19.
- [19]R. Gareth, Langmuir-Blodgett Films. Plenum Publishing Corporation, **1990**, 18-25.
- [20]J. Torrent y J. Ánto. Brewster Angle Microscope. Basic principles and applications. UPC.2006.
- [21]P. E. Tippens, Física. Conceptos y aplicaciones, sexta Ed. McGraw-Hill, **2001**, 775-778.
- [22]E. Baca, M. Chacon, W. Lopera, M. E. Gómez, P. Prieto, J. Heiras, R. Di Leo, P. Román, A. M. Cucolo, Planar-type tunel juntions with $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ + high-temperature super conducting electrodes and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$ + Artificial barriers, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 2788.
- [23]S. H. Maron, C. F. Prutton, Principles of Physical Chemistry, McMillan Company, **1994**, 813-829.
- [24]L. G. Wade, Organic Chemistry, Third Edition, Prentice Hall, USA, **1987**, 694-699.

- [25] a) E. J. E. Barder, M. Bourée, P. Dimier, Elkaim size in microcrystalline silicon: Correlation between atomic force microscopy, UV reflectometry, ellipsometry and X-ray diffractometry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 198-200; 867-870. b) G. R. Jones, M. Jacson, K. O. Grady, Determinations of grain size distributions in thin films, *Journal of Non-Cristalline Solid*, **1999**, 193, 75-78.
- [26] S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3819-3867.
- [27] Gao Huajin and Wiliam D . Nix. Surface roughening of heteroepitaxial thin film. *Annu. Rev . Mater. Sci*, 1999, 29, 173-209.
- [28] G. Huajian, W. D. Nix, Surface roughening of heteroepitaxial thin films. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, 29, 173-209.
- [29] W. J. Harrison, D. L. Mateer, G. J. T. Tiddy, Liquid-crystalline j-aggregates formed by aqueous ionic cyanine dyes. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2310.
- [30] a) J. E. Maskasky, Molecular orientation of individual J aggregates on gelatin-grown AgBr tabular microcrystals *Langmuir*, 1991, 7, 407. (b) J. E. Orientation of individual J-aggregates on cubic AgCl and AgBr emulsion grains Maskasky, *Imaging. Sci.* 1991, 35, 29-39.
- [31] V. Rosas Gómez, Estudio de la asociación de porfirinas 5,15-diarilsustituidas. Tesis licenciatura, Facultad de Química, 2007, 21.
- [32] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827.
- [33] R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. The Synthesis of some substituted tetraarylporphyrins*, *Heterocycl. Chem.*, **1975**, 12(2), 343-349.
- [34] A. M. A. R. Gonsalves, M. M. Pereira, *J. Heterocycl. Chem.*, **1985**, 22(3), 931-933. A new look into the Rothmund meso-tetraalkyl and tetraarylporphyrin synthesis.

- [35] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, Synthesis of tetraphenylporphyrins under very mild conditions, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27(41), 4969-4970.
- [36] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey, Investigation of Conditions Giving Minimal Scrambling in the Synthesis of *trans*-Porphyrins from Dipyrromethanes and Aldehydes, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64(8), 2864-2872.
- [37] a) M. Terazima, H. Shimizu, A. Osuka, The third-order nonlinear optical properties of porphyrin oligomers, *J. Appl. Phys.* 1997, 81, 2946. b) T. E. O. Screen, J. R. G. Thorne, R. G. Denning, D. G. Bucknall, H. I. Anderson, Amplified optical nonlinearity in a self-assembled double-strand conjugated porphyrin polymer ladder, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9712.
- [38] a) R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, Molecular optoelectronic gates, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3996. b) A. Ambroise, R. W. Wagner, P. D. Rao, J. A. Riggs, P. Hascoat, J. R. Diers, J. Seht, R. K. Lammi, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, Design and synthesis of porphyrin-based optoelectronic gates, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1023.
- [39] J. E. Crossley, M. J. Kloster, E. A. O Rear III, M. K. Peters, *Tetrahedron* **1982**, 38, 27.
- [40] C. M. Drain, J. T. Hupp, K. S. Suslick, M. R. Wasielewski, X. A. Chen, Perspective on four new porphyrin-based functional materials and devices, *J. Porph. Phthal.* **2002**, 6, 243-258.
- [41] C. J. Medforth, Z. Wang, K. E. Martin, Y. Song, J. L. Jacobsen, J. A. Shelnutt, Self-assembled porphyrin nanostructures, *Chemical Communications* 47, **2009**, 7261-7277.
- [42] V. Kral, J. Kralova, R. Kaplanek, T. Briza, P. Martasek, Quo vadis porphyrin chemistry, *Physiol. Res.* **2006**, 2:S3-S26.