



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE INTERMEDIARIOS PORFIRÍNICOS CON POSIBLE APLICACIÓN EN SISTEMAS
FOTOVOLTAICOS**

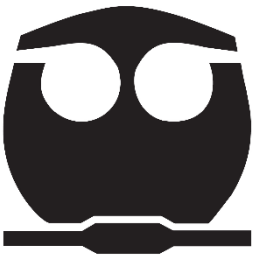
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

JORGE ERNESTO DEL ÁNGEL ORTIZ



Ciudad Universitaria, CDMX

2017



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: **Profesor: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet**

VOCAL: **Profesor: M. en C. Blas Flores Pérez**

SECRETARIO: **Profesor: Dr. Héctor García Ortega**

1er. SUPLENTE: **Profesor: M. en C. Margarita Romero Ávila**

2° SUPLENTE: **Profesor: M. en C. Javier Ordóñez Hernández**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, LABORATORIO 225.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Héctor García Ortega

SUSTENTANTE:

Jorge Ernesto del Ángel Ortiz

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química por el apoyo brindado a través del *Programa de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (PAIP) 5000-9112*.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	4
I.1 Porfirinas	4
I.2 Síntesis de porfirinas	5
I.3 Porfirinas a partir de pirrol	6
I.4 Porfirinas mediante precursores dipirrólicos	7
I.5 Reactividad	8
I.6 Celdas solares	9
OBJETIVO GENERAL	18
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
II.1 Reactivos	19
II.2 Instrumentación	19
II.3 Metodología	20
II.3.1 Síntesis de <i>meso</i> -(4-bromofenil)dipirrometano	20
II.3.2 Síntesis de <i>meso</i> -(4-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-s-indaceno	21
II.3.3 Síntesis de 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina	22
II.3.4 Síntesis de 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirinato de zinc(II)	23

II.3.5 Síntesis de 5,15-bis(4-dodeciloifenil)-10,20-bis(1,1'-bifenil-4-carboxilato de metilo)porfirina	24
II.3.6 Síntesis de 5,15-bis(4-dodeciloifenil)-10,20-bis(1 <i>H</i> -indol-3-il)porfirina	26
II.3.7 Síntesis de 5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirina	27
II.3.8 Síntesis de 5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirinato de zinc(II)	28
CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
III.1 Síntesis de BODIPY	30
III.2 Síntesis de porfirinas	39
III.2.1 Síntesis porfirina 2a	39
III.2.2 Síntesis porfirina 2azn	47
III.2.3 Síntesis porfirina 2b	52
III.2.4 Síntesis porfirina 2c	57
III.2.5 Síntesis porfirina 2d	62
III.2.6 Síntesis porfirina 2dz_n	65
III.2.7 Síntesis porfirina 2e	69
CONCLUSIONES	71
BIBLIOGRAFÍA	75

RESUMEN.

En este trabajo de tesis se describe la ruta sintética que se realizó para obtener algunas porfirinas, moléculas utilizadas para la fabricación de celdas solares fotovoltaicas orgánicas, debido a que absorben a una longitud de onda adecuada para la conversión de fotones en energía eléctrica.

Para la síntesis del BODIPY y de todas las porfirinas se empezó con la obtención de sus correspondientes dipirrometanos, el primero que se sintetizó fue el *meso*-(4-bromofenil)dipirrometano. El 2,2'-((4-(dodeciloxi)fenil)metileno)bis(1*H*-pirrol) ya se había sintetizado anteriormente en el laboratorio y se retomó para la elaboración de nuevas porfirinas.

Ya obtenido el dipirrometano se procedió a sintetizar la 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina, seguida de su metalación con acetato de zinc, la cual se corroboró con la desaparición de las señales de los hidrógenos N-H en el espectro de RMN ^1H .

Posteriormente se sintetizaron las porfirinas 5,15-bis(4-(dodeciloxi)fenil)-10,20-bis(1,1'-bifenil-4-carboxilato de metilo)porfirina, 5,15-bis(4-(dodeciloxi)fenil)-10,20-bis(1*H*-indol-3-il)porfirina usando como materia prima el 2,2'-((4-(dodeciloxi)fenil)metileno)bis(1*H*-pirrol).

Cada uno de los compuestos obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y para el caso del BODIPY también con RMN ^{19}F . Para las porfirinas se realizó la espectroscopia de UV-Vis con el fin de conocer la longitud de onda (λ) a la que estas moléculas absorben.

INTRODUCCIÓN.

Las energías renovables solucionarán muchos de los problemas ambientales. La producción, transformación y consumo final de altas cantidades de energía es la causa principal de la degradación ambiental. El consumo está muy desproporcionadamente repartido, pues los países de la OCDE, con el 15% de la población mundial, consumen el 60% de la energía, este último factor debería tomarse en cuenta a la hora de repartir responsabilidades de la crisis ambiental [1].

El agotamiento de los recursos son el mayor problema que enfrenta la humanidad, por lo que a corto plazo la prioridad es incrementar la eficiencia energética, pero ésta tiene límites económicos y termodinámicos, en consecuencia, a largo plazo solo el desarrollo de las energías renovables permitirá resolver los grandes retos del futuro. Las energías renovables son las únicas soluciones sostenibles y la energía nuclear, de fisión o de fusión, solo agravarían la situación y conducirían a un camino sin salida [1-2].

El desarrollo de celdas solares orgánicas estables proporciona una nueva vía, tanto para la exploración de la energía solar como para satisfacer la demanda cada vez más elevada de tecnología para fabricar equipos sofisticados. Las materias orgánicas presentan ventajas desde el punto de vista de los costos de fabricación, ya que para la fabricación de las celdas inorgánicas se requieren entre otras cosas un cuarto limpio el cual controla la cantidad de partículas del aire, temperatura, humedad, flujo de aire, presión interior del aire, iluminación, siendo estos sistemas sumamente caros de mantener; además se mejora el posible impacto en la seguridad medioambiental, comparado con sus homólogos inorgánicos que en su proceso de manufactura se tienen emisiones como el CO₂ y de que, después de su vida útil (20 años), se tienen residuos como el telurio de cadmio y el plomo, además que los dispositivos con componentes orgánicos podrían llegar a tener una descomposición natural,

así como la posibilidad de producir dispositivos flexibles, capaces de ser adaptados a diferentes formas, para hacer más práctico su uso [2–3].

Las celdas solares que utilizan materiales orgánicos pueden clasificarse en dos tipos fundamentales:

- Basadas en películas de materiales semiconductores sensibilizadas por colorantes.

- Basadas exclusivamente en materiales orgánicos tanto moleculares como poliméricos.

Las celdas Basadas en películas de materiales semiconductores, sensibilizadas por colorantes, tienen como base una capa mesoporosa compuesta por una red de nanopartículas de TiO_2 , que se han agregado para conseguir conductividad eléctrica. Adherida a este film nano cristalino se encuentra una monocapa de un colorante que presenta transferencia de carga. La fotooxidación de este último conduce a la inyección de un electrón en la banda de conducción del óxido. El colorante vuelve a su estado original mediante la donación de un electrón por parte de un electrolito [2].

Las celdas exclusivas en materiales orgánicos tanto moleculares como poliméricos son de gran interés debido a su ligereza, bajo costo y a la posibilidad de fabricar películas finas de estos materiales sobre superficies relativamente grandes. Se han utilizado distintas configuraciones de células como las denominadas heterouniones p-n, conteniendo tanto materiales moleculares como poliméricos [2].

Una de las ventajas que tienen los compuestos orgánicos es la versatilidad con la que se puede realizar modificaciones estructurales que permitan modular las propiedades deseadas [4].

CAPÍTULO I. Antecedentes.

I.1 Porfirinas.

Las porfirinas son macrociclos con una coloración roja o morada muy intensa, son pigmentos fluorescentes de fuentes naturales o artificiales, teniendo en común un macrociclo sustituido conformado por cuatro pirroles, unidos por cuatro puentes metino, que en su centro tienen 20 átomos de carbono y 4 átomos de nitrógeno [5]. Siendo la más sencilla la porfina, pero eso no limita las múltiples posibilidades que podemos generar al sintetizar porfirinas (Figura 1).

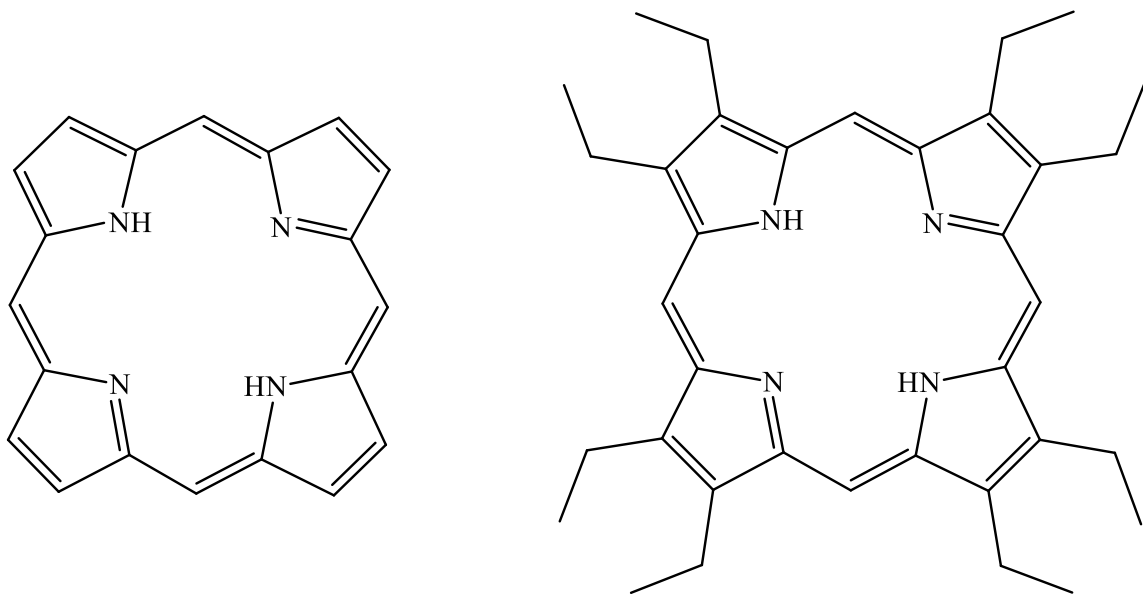


Figura 1. Porfina y 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetilporfirina (OEP).

La nomenclatura IUPAC que fue introducida en 1979 y concretada en 1987, numera todos los átomos del macrociclo (Figura 2), además de incorporar información estructural. Se utiliza el sufijo porfirina, y la numeración de los grupos sustituyentes depende de donde se encuentre el de mayor prioridad, de esta manera se puede asignar el carbono 1.

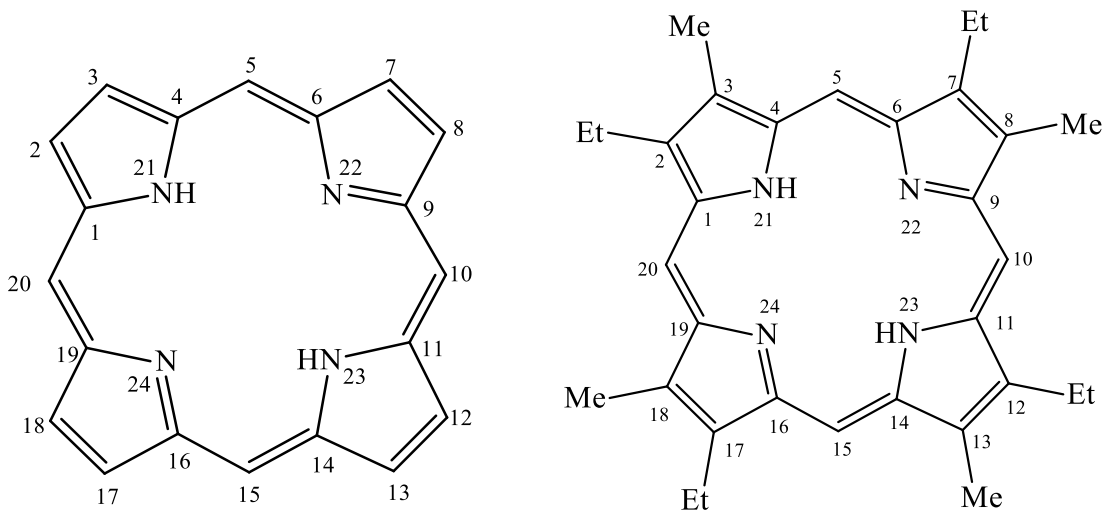
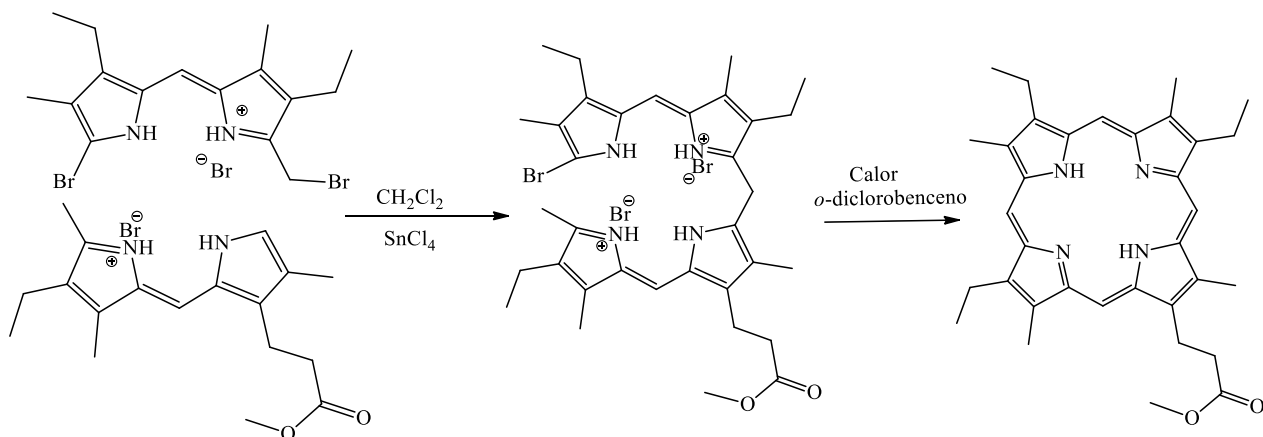


Figura 2. Numeración en la porfirina. Ejemplo 2,7,12,17-tetraetil-3,8,13,18-tetrametilporfirina.

I.2 Síntesis de porfirinas.

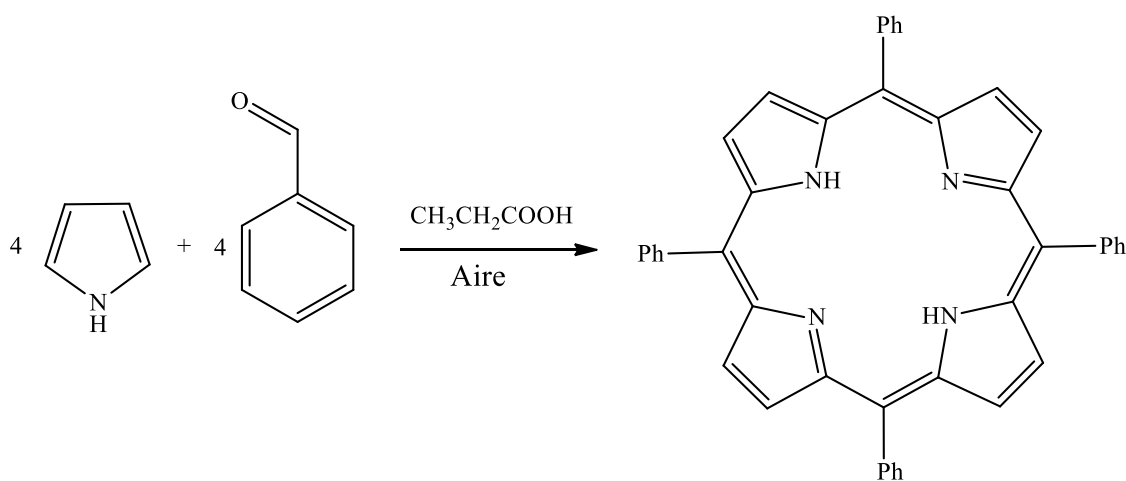
Los macrociclos con estructura tetrapirrólica de las porfirinas fue sugerida en 1912 por Küster, y por ese tiempo Hans Fischer pensó que un anillo como ése era muy grande para ser estable. Y no fue sino hasta 1929, cuando Fischer y su escuela de química en Múnich lograron la síntesis total del grupo hemo. Después Fischer ideó muchas rutas de síntesis de porfirinas a partir de pirrol y compuestos dipirrólicos llamados dipirrometenos. Para esta síntesis los dos dipirrometenos deben unirse mediante una reacción de Friedel-Crafts, el paso final para la formación de la porfirina requiere de calentamiento a reflujo 1,2-diclorobenceno por 3 o 4 semanas. (Esquema 1) [5].



Esquema 1. Reacción propuesta de Fischer con dipirrometenos.

I.3 Porfirinas a partir de pirrol.

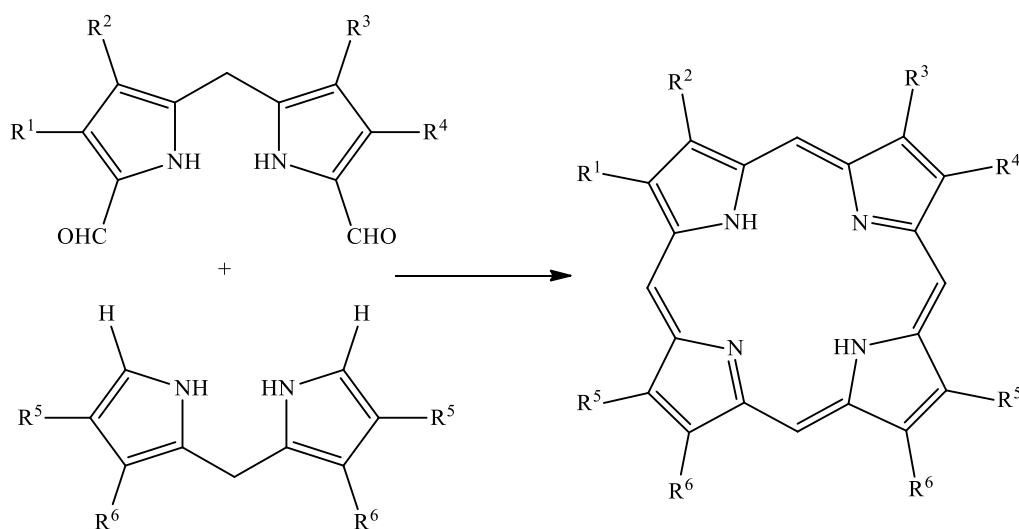
En 1939, Rothmund reportó que había condensado más de 25 compuestos entre alifáticos, aromáticos, y aldehídos heterocíclicos con pirrol para formar porfirinas. Poco después describió la reacción de pirrol con acetaldehído, propionaldehído, butanal, benzaldehído y furfuraldehído [6]. La reacción entre pirrol y benzaldehído es la más simple de realizar y se hace mediante el calentamiento a reflujo de pirrol con benzaldehído en ácido propiónico (Esquema 2) [7].



Esquema 2. Reacción de Rothmund para la síntesis de la *meso*-tetrafenilporfirina (TPP).

I.4 Porfirinas mediante precursores dipirrólicos.

Los tres tipos principales de precursores dipirrólicos son: dipirrometenos, dipirrometanos y dipirrilcetonas [5-8]. En estos sistemas se restringe la simetría de la porfirina, ya que ésta se forma al condensar dos de estas secciones dipirrólicas intermediarias. En 1960, MacDonald publicó su síntesis de porfirinas usando 5,5'-diformildipirrilmetano y condensándolo con dipirrometanos 5,5'-disustituídos con la ayuda de una catálisis ácida (ácido yodhídrico o ácido *p*-toluensulfónico). Las ventajas de la reacción de MacDonald es que, al ser una técnica sintética más suave, permite que se hagan porfirinas con sustituyentes complejos y más lábiles (Esquema 3) [6].



Esquema 3. Método de MacDonald para la síntesis de porfirinas a partir de dipirrilmetanos.

I.5 Reactividad.

Para empezar las porfirinas son moléculas aromáticas, por esta característica comparten algunas de las reacciones de sustitución electrofílica aromática como la nitración, halogenación, sulfonación, formilación y acilación, entre otras. Las porfirinas difieren de otras moléculas aromáticas como el benceno, debido a que tienen dos sitios diferentes en donde se puede llevar a cabo la sustitución electrofílica, ya sea en la posición *meso* o en la posición β -pirrólica (Figura 3), el sitio es activado dependiendo de qué tan electronegativa es la porfirina, esto puede ser controlado por el metal que se encuentre coordinado con los nitrógenos del centro de la molécula. Si se introducen centros metálicos divalentes se genera un ligante electronegativo lo que favorece la sustitución en la posición *meso*. Dependiendo del centro metálico aumenta su carácter electronegativo de la siguiente manera $MgP > ZnP > CuP > NiP > PdP$. Por otro lado, los metales con estado de oxidación electrofílico o porfirinas bases libres tienden a desactivar la posición *meso* y activan la posición β -pirrólica [5].

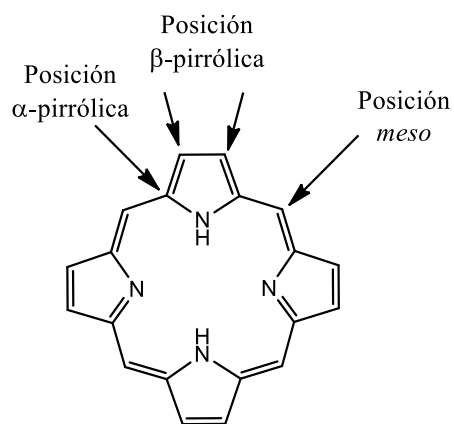


Figura 3. Porfirina base libre indicando las posiciones α , β y *meso*.

I.6 Celdas solares.

A nivel mundial, las reservas de los combustibles fósiles (petróleo particularmente), muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas, tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar.

Las celdas solares, también conocidas como celdas fotovoltaicas, son dispositivos basados en materiales que pueden convertir la energía solar directamente en energía eléctrica. Becquerel fue el primero en descubrir este efecto en 1839, cuando la luz solar que incidía en un electrodo de AgCl en una solución de electrolito inducía un voltaje. [9] Cuarenta y cuatro años después, Fritts creó el primer dispositivo hecho con láminas de selenio con un poder de conversión del 1% [10]. En 1954, Pearson logró una eficiencia del 6% [11].

En la actualidad, los paneles basados en silicio han mostrado un rendimiento del 24.7% a nivel laboratorio, valor que es muy cercano al máximo teórico del 29%. Actualmente, se tiene una eficiencia de conversión oscilante de 25% para las células basadas en cristales de Si y del 28% para películas delgadas de GaAs [3]. En el caso de las celdas fotovoltaicas inorgánicas, que se pueden obtener comercialmente, se han observado valores de eficiencia de alrededor del 20% bajo condiciones simuladas de iluminación solar y de 15% bajo condiciones reales [12].

Por otra parte, estas celdas son caras y requieren de mucha energía en su proceso de fabricación, mientras que su forma rígida les limita la aplicación. Afortunadamente, el campo de los materiales captadores de luz es actualmente sometido a un gran crecimiento y una

rica variedad de otras tecnologías que están luchando para emerger [13]. Se conoce que una tecnología de bajo costo como las OPV podría llegar a ser competitivas con otras fuentes de energía con una eficiencia de alrededor del 7% y una vida media de 7 años. Las eficiencias de conversión de dispositivos con tecnología de última generación están ahora en el 9.1% para las celdas con polímeros-fullerenos (Figura 3) [14].

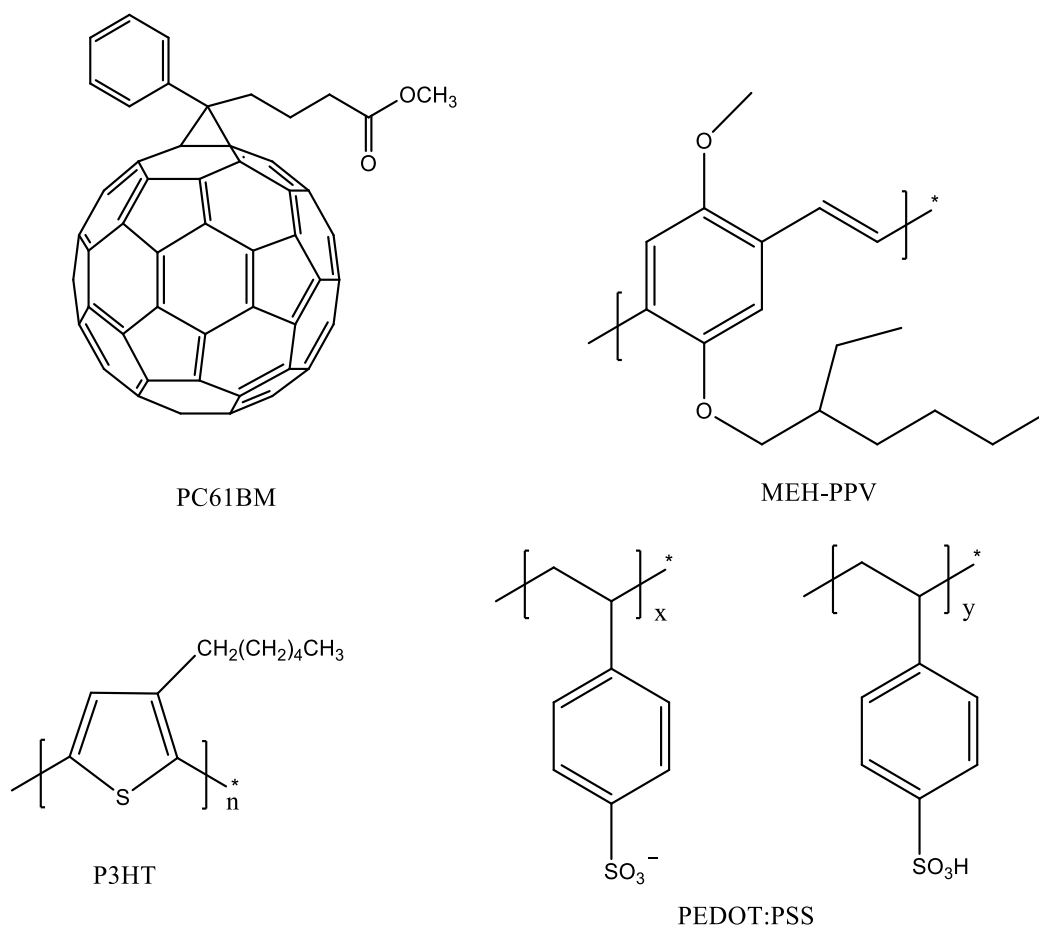


Figura 4. Estructura química de los polímeros MEH-PPV, P3HT, PEDOT:PSS, así como el fullereno PC61BM, usados para fabricar celdas solares voltaicas.

La primera celda inorgánica reportada por Charles Fritts estaba compuesta por una capa de oro, que actuaba como electrodo de trabajo y servía para recolectar las cargas positivas fotogeneradas (huecos); otra capa de hierro actuaba como electrodo de pequeña función

de trabajo y colectaba las cargas negativas fotogeneradas (electrones). En este caso, el par electrón /hueco puede disociarse fácilmente por efecto térmico a temperatura ambiente, generando las especies electrón y hueco que pueden difundirse a los electrodos por efecto de un campo creado por la diferente función de trabajo de los electrodos metálicos [15] (Figura 4).

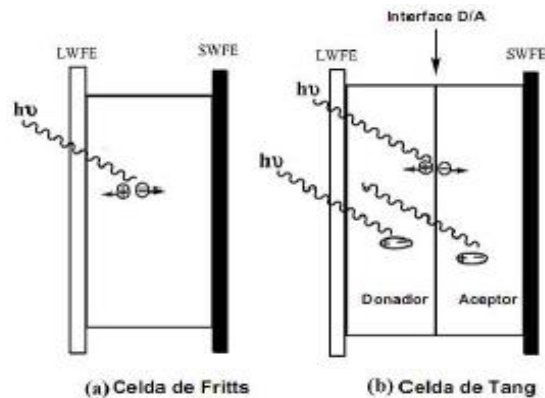


Figura 5. Ejemplo de a) una celda típica inorgánica y b) una celda típica orgánica.

En comparación, en la primera celda solar orgánica ilustrada en la figura anterior (celda de Tang), un fotón golpea una unidad orgánica (por ejemplo, derivados de poliofeno o porfirinas) y genera un par electrón /hueco llamado “excitón”. Este par puede requerir una energía mayor a la que proporciona la temperatura ambiente, también llamada energía de excitación enlazado, necesaria para disociar el par electrón/hueco [11]. Un excitón neutro puede difundirse aleatoriamente a cualquier dirección y no sería suficiente para generar propiedades fotovoltaicas. Sin embargo, si dos materiales orgánicos con diferente orbital molecular frontera están presentes y en contacto directo uno con otro, es posible disociar al par electrón/hueco y generar un electrón y un hueco libre. Para que esto suceda es

necesario que uno de los materiales tenga un pequeño potencial de ionización (donador) y el otro material tenga una gran afinidad electrónica (aceptor) [15].

Cuando un excitón fotogenerado se difunde a la interface donador/aceptor, si el excitón estuviera del lado del donador, el electrón sería rápidamente transferido al LUMO del aceptor dirigido por la diferencia en energía entre orbitales LUMO, entre donador y aceptor.

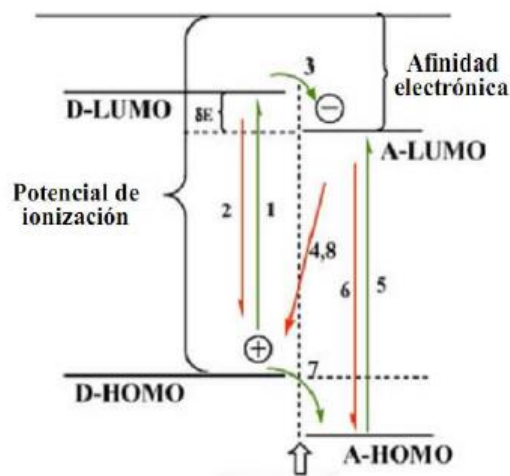


Figura 6. Esquema de orbitales frontera, separación de cargas y recombinación fotoinducidas en un sistema fotovoltaico donador/aceptor orgánico [15].

Si el excitón estuviera del lado del aceptor, el hueco en el HOMO del aceptor saltaría rápidamente al HOMO del donador dirigido por la diferencia en energía entre los orbitales HOMO del aceptor y del donador. Por lo tanto, un excitón se convierte en un electrón libre (en el LUMO del aceptor) y en un hueco libre (en el HOMO del donador) resultando en una separación de cargas. Ahora los electrones y huecos liberados pueden difundirse separadamente a sus respectivos electrodos, deseablemente en fases separadas de donador y aceptor; así la posibilidad de la recombinación de las especies electrón-hueco se podría minimizar [11].

En un dispositivo fotovoltaico orgánico, la eficiencia de conversión está limitada por los siguientes cinco pasos:

1. Absorción del fotón y generación del excitón.
2. Difusión del excitón a la interface donador/aceptor.
3. Disociación del excitón o generación de acarreadores de cargas a la interface donador/aceptor.
4. Difusión de los acarreadores a sus respectivos electrodos.
5. Recolección de cargas en los electrodos.

Actualmente no existen reportes en los que se hayan optimizado estos pasos, por lo que no es sorprendente que la eficiencia de conversión de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos este muy por debajo de sus contrapartes inorgánicos.

Para utilizar la energía solar se requiere de poder capturarla, convertirla y almacenarla. La captura y conversión de la energía solar se puede lograr con sistemas fotovoltaicos. Una de las alternativas para el almacenamiento de la energía solar es imitando a la naturaleza en un proceso de fotosíntesis artificial.

Considerando la capacidad energética del sol, México se localiza geográficamente entre los 14° y 33° de latitud septentrional, situación que resulta ideal para el aprovechamiento de la energía solar, ya que la irradiación global media diaria en el territorio nacional es de

alrededor de 5.5 kWh/m², colocando al país dentro de los primeros lugares en el mundo (Figura 6), por lo que resulta fundamental la aplicación de tecnologías que fomenten el aprovechamiento sostenible de la energía solar en nuestro país [16].

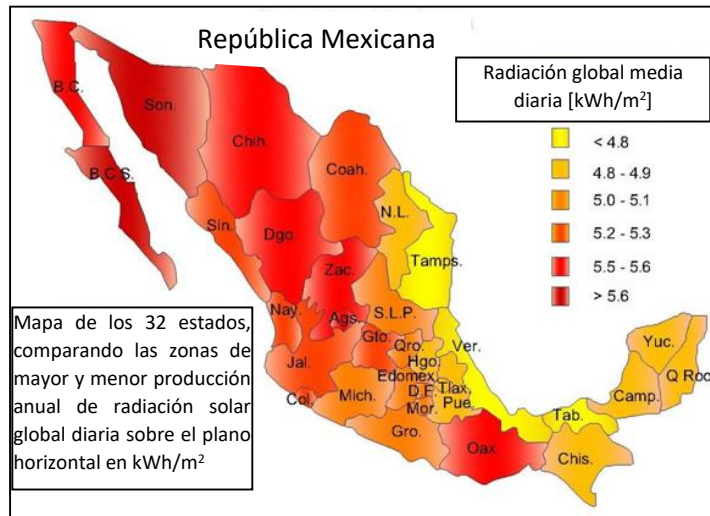


Figura 7. Mapa de la República Mexicana de la radiación global media diaria. [Ing. Manuel Muñoz Herrera. Datos: Servicio Meteorológico Nacional]

Uno de los procesos clave para la captura de fotones y convertir la energía solar, es la separación de cargas eficientemente en distancias macroscópicas, sin usar materiales semiconductores caros y altamente puros. Este esfuerzo requiere el desarrollo de nuevos compuestos y materiales. La química asumirá un papel especial en este esfuerzo, porque los nuevos materiales deberán servir para capturar y convertir la energía solar, aunque esto será un esfuerzo conjunto con la biología, la ingeniería, la ciencia de materiales y la física, para poder diseñar sistemas o dispositivos fotovoltaicos eficientes para realizar este proceso [17].

La conversión de energía solar en energía química es uno de los procesos fundamentales para el origen y la permanencia de la vida en este planeta; en este proceso ciertas moléculas, como las proteínas, las porfirinas y otros cromóforos han jugado un papel importante. En particular, la clorofila (una porfirina) atrapa la luz solar para sintetizar moléculas que almacenan la energía química para ser distribuida en los diferentes procesos biológicos. Este fenómeno natural ha inspirado a investigadores de varias disciplinas y de este esfuerzo una de las investigaciones que han tenido éxito fue la “hoja artificial” desarrollada por Nocera [18].

Las porfirinas como fotosensibilizadores en las celdas solares con colorantes-sensibilizadores (DSSC, *dye-sensitized solar cell*, por sus siglas en inglés) son particularmente interesantes, debido a los niveles de energía apropiados del LUMO y del HOMO, a la absorción fuerte de la banda Soret en la región de 400-450 nm, y a las absorciones de las bandas Q en la región de 500-700 nm. Si estos compuestos tienen sustituyentes apropiados en las posiciones *meso* o *beta*, permitirían adaptar una respuesta espectroscópica, potencial electroquímico, que reflejarían la eficiencia de estos compuestos en celdas solares [19]. De las estructuras porfirínicas que han tenido mayor eficiencia (11-12%) en la conversión de la energía solar a eléctrica son las obtenidas por Grätzel, la eficiencia de la celda solar decae un 10-15% después de 220 h expuestas al sol a 30 °C [20-21].

Las porfirinas que han dado la más alta eficiencia contienen en su estructura un grupo donador y un grupo aceptor separado por un sistema π . En la figura 7 se muestran sistemas porfirínicos donde el sustituyente diarilamina actúa como el donador, el derivado del ácido etinilbenzoico como aceptor y la porfirina como puente- π .

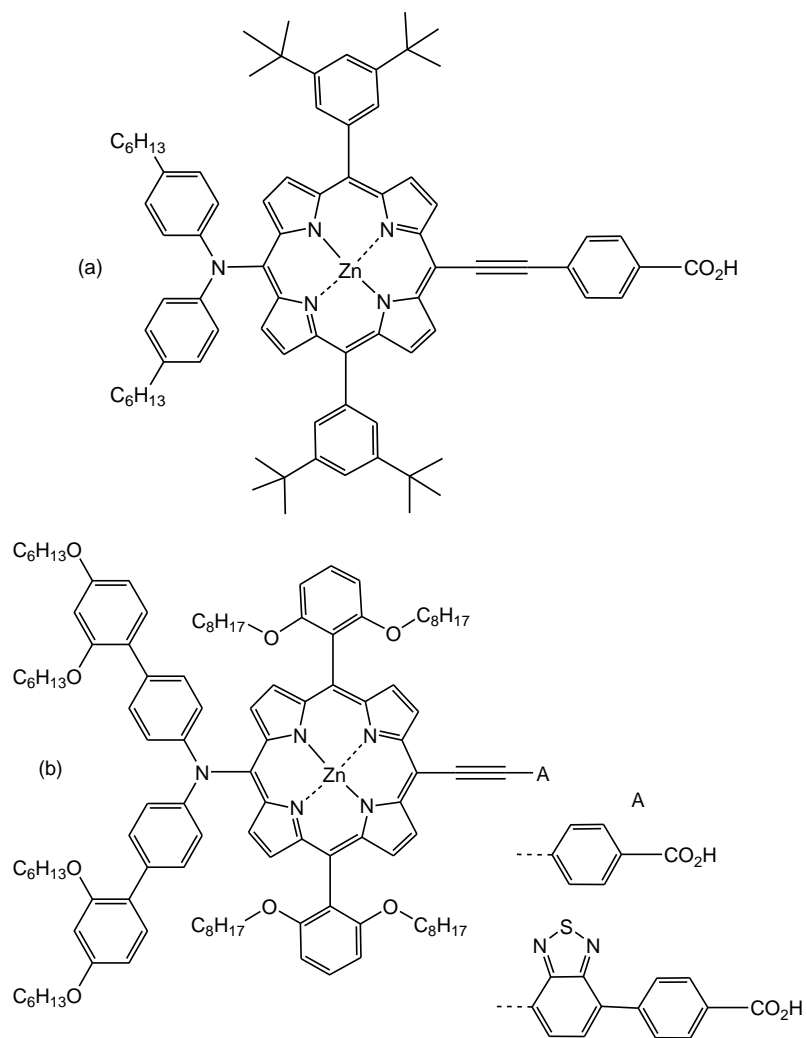


Figura 8 (a) y (b). Sensibilizadores utilizados en celdas solares con eficiencias 11-12% en la conversión de energía solar a eléctrica.

La preparación de nuevas porfirinas para mejorar la eficiencia de las celdas solares consiste en unir grupos diferentes al núcleo de la porfirina para evitar descomposición de los componentes de la celda solar al exponerse por largo tiempo a la luz o al calor, y que además estos grupos aumenten la respuesta del sensibilizador a la absorción de la energía solar. La aplicación de estos sistemas requiere de investigación interdisciplinaria entre la química orgánica, química teórica, física, óptica, ciencia de materiales y nanociencia, entre

otras, que para lograr un desarrollo tecnológico deben de trabajar unidos [22]. Como un primer paso está el proponer nuevas estructuras y síntesis de moléculas que tengan las características para ser posibles candidatas en la fabricación de celdas solares.

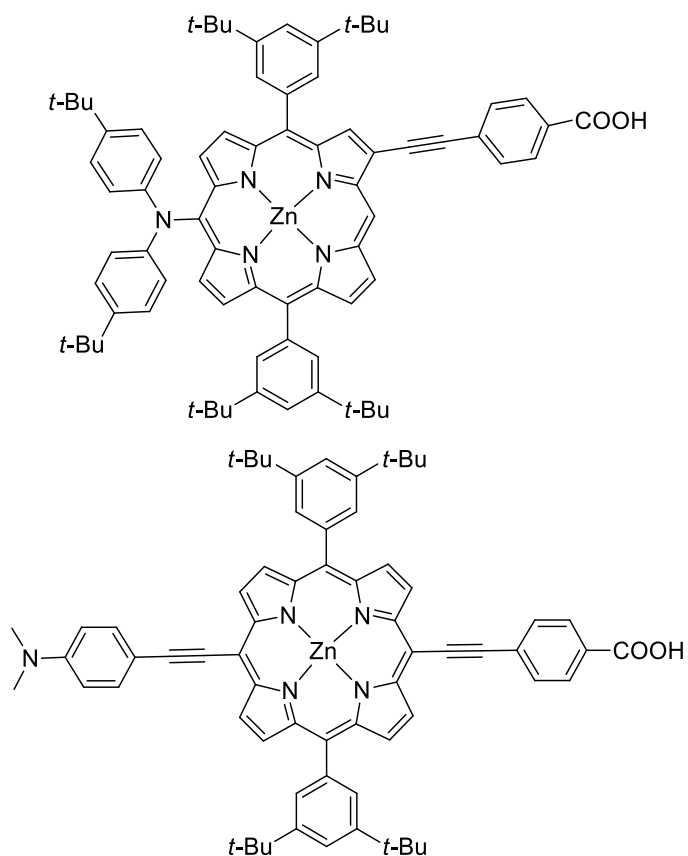


Figura 9. Ejemplos porfirinas utilizadas para celdas solare fotovoltaicas.

OBJETIVO GENERAL

Diseñar y sintetizar porfirinas con sustituyentes donador-aceptor, que permitan direccionar la transferencia de carga del estado excitado para su posible aplicación en sistemas fotovoltaicos, para mejorar la eficiencia de las celdas solares orgánicas donde éstos son el componente activo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar una serie de intermediarios porfirínicos, modificando los sustituyentes en las posiciones *meso* de la porfirina.

Realizar la metilación con Zn(II) de algunas de estas porfirinas.

Caracterizar espectroscópicamente estos compuestos.

CAPÍTULO II. Desarrollo experimental.

II.1 Reactivos.

Los reactivos utilizados son los siguientes: pirrol, 4-bromobenzaldehído, 2,4,5-trimetoxibenzaldehído, ácido trifluoroacético, hidróxido de sodio, trietilamina, 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona, eterato de trifluoruro de boro, acetato de zinc, bicarbonato de potasio, yoduro de potasio, 4'-formil-[1,1'-bifenil]-4-carboxilato de metilo, 1*H*-indol-3-carbaldehído, 1-bromododecano, adquiridos comercialmente, así como los disolventes utilizados.

II.2 Instrumentación.

El punto de fusión de los compuestos se determinó en un equipo Electrothermal marca Mel-Temp®.

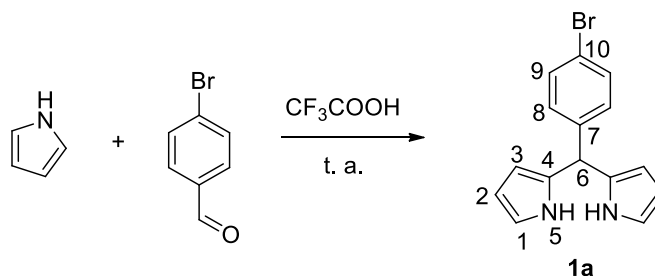
Los espectros de UV-Vis se determinaron en un espectrómetro marca Dynamica modelo Halo XB-10.

La espectroscopia de resonancia nuclear magnética (RMN) ^1H , ^{13}C , ^{19}F fueron obtenidos mediante los siguientes espectrómetros: Espectrómetro VARIAN modelo MR, 400 MHz, Espectrómetro VARIAN modelo VNMRS, 400 MHz y el espectrofotómetro VARIAN modelo Unity Inova 300 MHz. Los desplazamientos químicos se reportan en ppm. Las muestras se prepararon utilizando dimetil sulfóxido deuterado (DMSO- d_6), cloroformo deuterado (CDCl_3) y metanol deuterado (CD_3OD).

II.3 Metodología.

II.3.1 Síntesis del *meso*-(4-bromofenil)dipirrometano (**1a**).

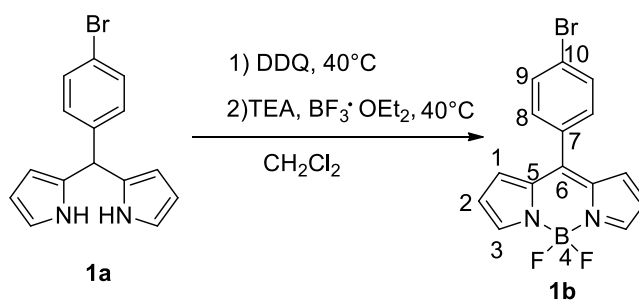
En un matraz de 100 mL se colocó 2 g (10.9 mmol) de 4-bromobenzaldehído y 4.5 mL (65 mmol) de pirrol, se colocó la barra de agitación y se burbujeó N₂ por 10 min, posteriormente se cerró el sistema y se adaptó un globo cargado con N₂. Se colocó en agitación a temperatura ambiente, se midieron 0.15 mL (1.9 mmol) de ácido trifluoroacético y se adicionaron gota a gota. La reacción se mantuvo en agitación y a temperatura ambiente, se siguió el proceso de la reacción por cromatografía de capa fina (CCF), pasados 60 min se notó el completo consumo del aldehído, por lo que se prosiguió a realizar una extracción mediante la adición de 40 mL de CH₂Cl₂ y de 40 mL de una disolución saturada de NaOH y se recuperó la fase orgánica. El exceso de pirrol fue azeotropado con EtOH hasta estar completamente seco, mediante un rotaevaporador a presión reducida, ya para finalizar se soportó el crudo en celita. Se procedió a la purificación mediante cromatografía en columna, utilizando gradientes de polaridad a partir de hexano, aumentando la polaridad a razón de 1 mL de AcOEt por cada 99 mL de hexano para hacer un total de 100 mL adicionando 0.5 mL de trietilamina por cada 100 mL de mezcla, hasta llegar a un sistema hexano:AcOEt:trietilamina (90:10:5). Se obtuvo un producto cristalino de color amarillo, con un rendimiento del 70%. pf: 123-125 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.90 (s, 2H, H-1), 7.49 (dt, *J* = 8.42, 2.0 Hz, 2H, H-9), 7.13 (dt, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 2H, H-8), 6.75 (m, 2H, H-2), 6.17 (dd, *J* = 3.36, 2.68 Hz, 2H, H-3), 5.93 (m, 2H, H-4), 5.47 (s, 1H, H-6). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 141.2 (C-7), 131.9 (C-5), 131.7 (C-9), 130.1 (C-8), 120.8 (C-10), 117.5 (C-2), 108.5 (C-3), 107.5 (C-4), 43.5 (C-6).



Esquema 4. Síntesis del *meso*-(4-bromofenil)dipirrometano (**1a**).

II.3.2 Síntesis del *meso*-(4-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-s-indaceno (**1b**).

En un matraz bola de 250 mL se colocaron, 20 mL de CH₂Cl₂ destilado, 1 g (3.32mmol) de **1a** y 0.81 g (3.56 mmol) de DDQ (5,6-diciano-2,3-dicloro-*p*-benzoquinona), a continuación, esta mezcla se burbujeó con N₂ durante 10 min, posteriormente se mantuvo en agitación con calentamiento a reflujo por 2 horas, concluido este tiempo se colocó el matraz en baño de hielo-agua y se le adicionaron 2 mL de trietilamina (14 mmol) y 5.7 mL (44 mmol) de eterato de trifluoruro de boro, ya con estos reactivos adicionados se continuó el reflujo por 1 h. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina, al notarse una mancha de color rojizo en la placa y cambio de coloración en la mezcla de reacción, se agregaron 50 mL de agua destilada y se filtró a vacío. El sólido se disolvió con 30 mL de CH₂Cl₂ y se realizaron 4 extracciones con agua y CH₂Cl₂, se recuperó la fase orgánica, se soportó en celita para su posterior purificación, mediante una cromatografía en columna, utilizando un sistema hexano:AcOEt (95:5). Se obtuvo un sólido color verde brillante con un rendimiento del 32%.
 pf: 181-183 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.94 (s, 2H, H-3), 7.67 (dt, 2H, *J* = 2.1, 2.2, 4.3 Hz, H-9), 7.43 (dt, 2H, *J* = 1.8, 2.4, 4.2 Hz, H-8), 6.89 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz, H-1), 6.55 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz, H-2) RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 145.8 (C-7), 144.6 (C-3), 134.7 (C-6), 132.6 (C-10), 131.8 (C-9), 131.8 (C-8), 131.3 (C-5), 125.5 (C-1), 118.8 (C-2). RMN ¹⁹F [128.2 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -145.98 (q, *J* = 27, 30, 90 Hz).

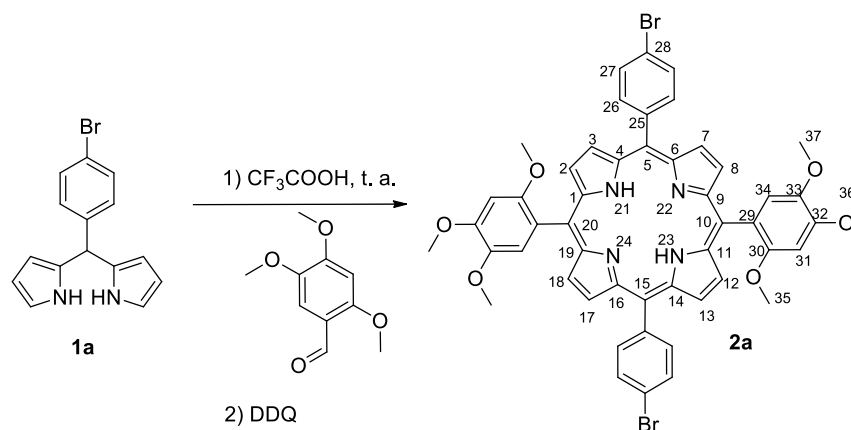


Esquema 5. Síntesis del *meso*-(4-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-s-indaceno (**1b**).

II.3.3 Síntesis de la 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(1,2,4-trimetoxifenil)porfirina (**2a**).

En un matraz redondo de 1 L seco se disolvió 2 g (6.4 mmol) de **1a**, junto con 1.5 g (7.6 mmol) del 2,4,5-trimetoxibenzaldehído en 600 mL de CH₂Cl₂ anhidro; se colocó una barra de agitación y se burbujeó la mezcla con N₂ durante 10 min, el sistema fue cerrado y se le adaptaron 2 globos con N₂, se colocó en agitación y de manera controlada se agregaron, gota a gota, 0.55 mL (7.18 mmol) de ácido trifluoroacético, la reacción se siguió por CCF y transcurridas 3 h se observó la total desaparición de las materias primas. A la mezcla de reacción se le adicionaron 1.5 mg (6.5 mmol) de DDQ, después de esta adición se agitó por 1 h más, pasado este tiempo se le agregaron 12 mL de trietilamina y se dejó en agitación vigorosa por 30 min. Se evaporó el disolvente y se soportó en celita, se continuó con la purificación mediante cromatografía en columna, empezando por un sistema hexano:AcOEt (9:1), posteriormente se pasó a hexano:AcOEt (8:2), para continuar se utilizó un gradiente de polaridad empezando con hexano:CH₂Cl₂ (9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1), en el último sistema se obtuvieron 2 compuestos los cuales presentaban características similares a los del compuesto deseado, al terminar de colectar estos compuestos se utilizó CH₂Cl₂ para terminar la columna. Juntando los dos compuestos principales se realizó otra columna utilizando el mismo gradiente de polaridad, pero en este caso se aumentó la cantidad de

sílica gel, de este proceso se separaron los dos compuestos siendo el de mayor polaridad el compuesto deseado. Se obtuvo un producto cristalino de color morado metálico con un rendimiento del 60%. $p_f > 380\text{ }^\circ\text{C}$. RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.86 (m, 2H, H-13), 8.86 (m, 2H, H-12), 8.04 (m, 2H, H-26), 7.87 (dt, 2H, $J = 2.4, 1.8, 2.1, 1.5$ Hz, H-27), 7.57 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz, H-34), 6.97 (d, 1H, $J = 1.5$ Hz, H-31), 4.20 (s, 3H, H-35), 3.91 (s, 3H, H-37), 3.52 (s, 3H, H-36), 3.49 (s, 3H, H-36), -2.75 (s, 1H, H-21). RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 153.8 (C-30), 150.0, 141.9 (C-32), 141.1 (C-33), 135.8 (C-27), 130.9 (C-29), 129.8 (C-26), 128.8 (C-25), 124.5, 124.0, 122.4 (C-3), 119.1 (C-2), 118.1, 116.1 (C-28), 97.9 (C-34), 97.7 (C-31), 57.2 (C-35, 36, 37), 56.6 (C-35, 36, 37), 56.4 (C-35, 36, 37).

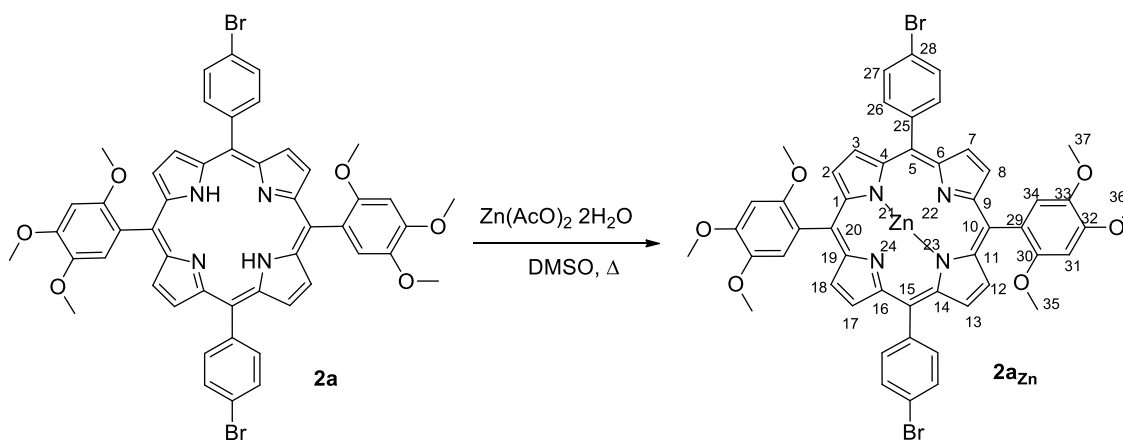


Esquema 6. Síntesis de la 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(1,2,4-trimetoxifenil)porfirina (**2a**).

II.3.4 Síntesis del 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(1,2,4-trimetoxifenil)porfirinato de zinc(II) (**2azn**).

En un matraz de 250 mL se le disolvieron: 1 g (1.05 mmol) de **2a** y 1 g de acetato de zinc dihidratado en 140 mL de DMSO y se colocó con calentamiento a reflujo por 3 h. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina y al notarse la formación de un compuesto con distinta polaridad, se agregaron 50 mL de agua y se procedió a filtrar, se repitió este proceso

hasta no observar una suspensión en las aguas madres. Se obtuvo un polvo color rojo con un rendimiento del 99%. RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.85 (m, 2H, H-3,), 8.07 (d, 4H, $J = 7.2$ Hz, H-26), 7.89 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, H-27), 7.59 (s, 1H, H-34), 6.98 (s, 1H, H-31), 4.20 (s, 3H, H-37), 3.09 (s, 3H, H-36), 3.52 (t, 3H, $J = 8.4, 10.2$ Hz, H-35). RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 153.7 (C-30), 150.6, 149.6, 142.2 (C-32), 141.7 (C-33), 135.8 (C-27), 131.9 (C-29), 131.9 (C-26), 129.6 (C-25), 124.3, 124.0, 123.3 (C-3), 131.9 (C-2), 119.0 (C-28), 97.4 (C-33, 34), 56.5 (C-35, 36, 37). UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$: 420 nm.

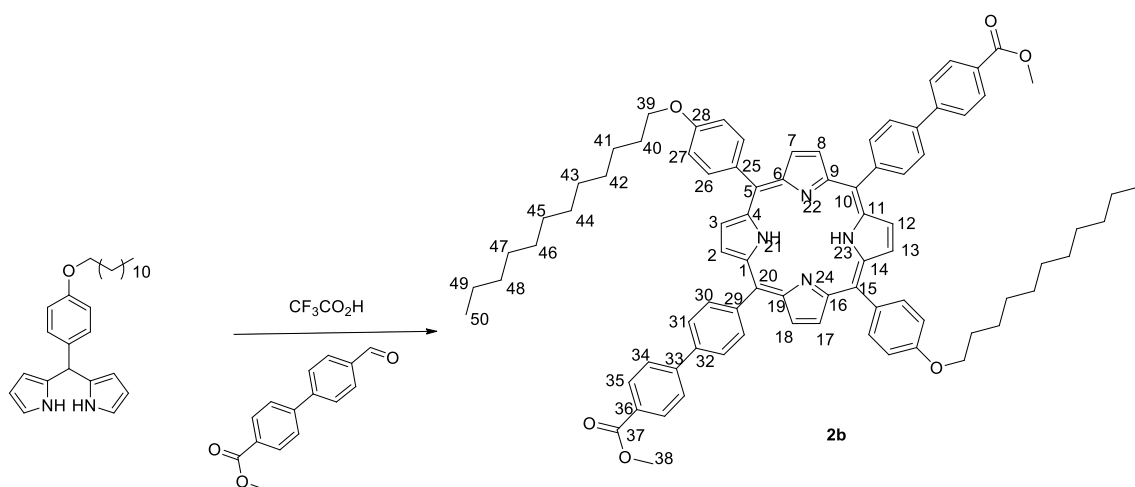


Esquema 7. Síntesis del 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(1,2,4-trimetoxifenil)porfirinato de zinc(II) (**2azn**).

II.3.5 Síntesis de la 5,15-bis(4-dodeciloifenil)-10,20-bis(1,1'-bifenil-4-carboxilato de metilo)porfirina (**2b**).

Utilizando la técnica para la elaboración de porfirinas, se colocaron 0.500 g (1.23 mmol) de 2,2'-((4-(dodeciloxi)fenil)metilen)bis(1*H*-pirrol) y 0.245 g (1.23 mmol) de 4'-formil-[1,1'-bifenil]-4-carboxilato de metilo en un matraz redondo seco de 1 L, se agregaron 600 mL de CH_2Cl_2 anhidro y se burbujeo la mezcla de reacción con N_2 por 10 min. Se cerró el sistema, se colocó en agitación, con la ayuda de una jeringa se agregó 0.015 mL (0.19 mmol) de

ácido trifluoroacético y se dejó en agitación por 20 h. La reacción se siguió mediante ccf, pasado este tiempo se agregó 0.340 g (1.5 mmol) de DDQ y se agitó por 1 h más; al pasar este tiempo se agregó 4 mL de trietilamina. Se evaporó el disolvente mediante destilación a vacío y se soportó en celita, y se procedió a su purificación mediante CC utilizando un gradiente de polaridad empezando un sistema (9:1) Hex:CH₂Cl₂, (8:2) Hex:CH₂Cl₂, (7:3) Hex:CH₂Cl₂, (6:4) Hex:CH₂Cl₂, (1:1) Hex:CH₂Cl₂, (4:6) Hex:CH₂Cl₂, (3:7) Hex:CH₂Cl₂, (2:8) Hex:CH₂Cl₂, (1:9) Hex:CH₂Cl₂ hasta llegar a usar solamente CH₂Cl₂. Se obtuvo un producto cristalino morado metálico con un rendimiento del 45%. *mp* > 300 °C. RMN ¹H [300 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 8.87 (s, 2H, H-35), 8.87 (m, 2H, H-35), 8.28 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz, H-3), 8.24 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, H-34), 8.09 (m, 2H, H-26), 7.97 (s, 1H, H-30), 7.97 (d, 1H, *J* = 13.6 Hz, H-31), 7.25 (s, 2H, H-27), 4.21 (t, 2H, *J* = 13.2, 6.6 Hz, H-39), 4.00 (s, 1H, H-38), 1.96 (q, 2H, *J* = 6.0, 7.2, 9.6, 27.6 Hz, H-40), 1.61 (q, 2H, *J* = 5.2, 9.6, 30.4, 12.0 Hz, H-41), 1.31 (m, 27H, H-41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49), 0.89 (t, 4H, *J* = 5.6, 6.4 Hz, H-50). RMN ¹³C [75 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 167.1 (C-37), 159.0, 158.9 (C-28), 145.3, 142.3, 139.0, 135.7 (C-26), 135.2, 134.3, 130.3 (C-35), 129.1, 127.2 (C-34), 125.5 (C-31), 120.2, 120.0 (C-30), 119.8, 118.9, 112.7 (C-27), 68.3 (C-39), 52.2 (C-38), 31.9 (C-40), 29.7 y 29.6 (C-41, 42, 43, 44, 45, 46, 47), 26.2 (C-48), 22.7 (C-49), 14.2 (C-50). UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{máx}: 420 nm.

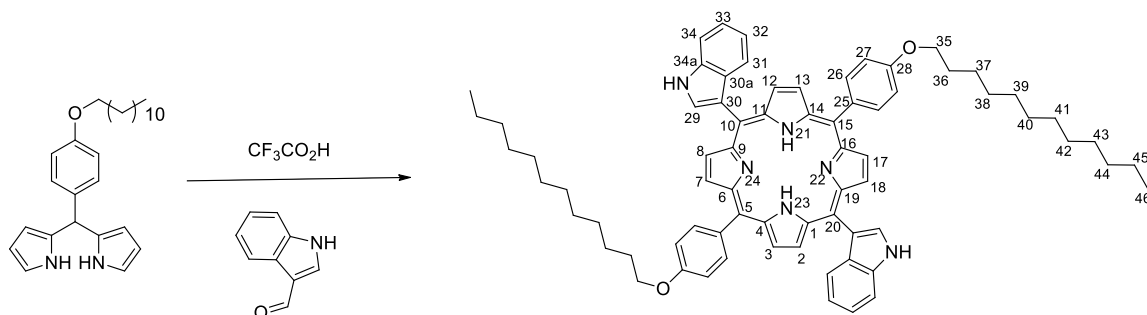


Esquema 8. Síntesis de 5,15-bis(4-dodeciloxifenil)-10,20-bis(1,1'-bifenil-4-carboxilato de metilo)porfirina (**2b**).

II.3.6 Síntesis de la 5,15-bis(4-dodeciloxifenil)-10,20-bis(1*H*-indol-3-il)porfirina (**2c**).

En un matraz redondo seco de 1 L, se colocaron 0.500 g (1.3 mmol) de 2,2'-((4-dodeciloxifenil)metilen)bis(1*H*-pirrol) y 0.190 g (1.3 mmol) de 1*H*-indol-3-carbaldehído, se agregaron 600 mL de CH₂Cl₂ anhidro, se burbujeó la mezcla de reacción con N₂ por 10 min, se cerró el sistema, se colocó en agitación, con la ayuda de una jeringa se agregó 0.015 mL (0.19 mmol) de ácido trifluoroacético y se dejó en agitación por 20 h. La reacción se siguió mediante ccf, transcurridas 2 h se observó la total desaparición de las materias primas, a la reacción se le adicionaron 1.5 mg (6.5 mmol) de DDQ, después de esta adición se agitó por 1 h más pasado este tiempo se agregó 4 mL de trietilamina. Se evaporó el disolvente mediante destilación a vacío y se soportó en celita y se procedió a su purificación mediante CC utilizando un gradiente de polaridad empezando un sistema (9:1) Hex:CH₂Cl₂, (8:2) Hex:CH₂Cl₂, (7:3) Hex:CH₂Cl₂, (6:4) Hex:CH₂Cl₂, (1:1) Hex:CH₂Cl₂, (4:6) Hex:CH₂Cl₂, (3:7) Hex:CH₂Cl₂, (2:8) Hex:CH₂Cl₂, (1:9) Hex:CH₂Cl₂ hasta llegar a usar solamente CH₂Cl₂. Se obtuvo un producto cristalino morado metálico con un rendimiento del 51%. *pf* > 300 °C.

RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 9.31 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz, H-2), 9.04 (d, 2H, $J = 4.5$ Hz, H-3), 8.90 (dt, 2H, $J = 3.6, 1.2$ Hz, H-31), 8.86 (s, 1H, H-29), 8.14 (s, 2H, H-34), 8.09 (dt, 2H, $J = 8.7, 2.7$ Hz, H-26), 7.75 (t, 2H, $J = 8.5$ Hz, H-32), 7.27 (dt, 4H, $J = 1.8, 2.4, 6.6$ Hz, H-27), 7.19 (m, 2H, H-33), 4.24 (t, 4H, $J = 6.7$ Hz, H-35), 1.97 (q, 3H, H-36), 1.62 (m, 3H, H-37), 1.30 (s, 15H, H-38, 39, 40, 41, 42, 43, 44), 0.89 (t, 3H, $J = 6.6, 12.6$ Hz, H-46), -2.74 (s, H1, H-21). RMN ^{13}C [75 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 158.9 (C-28), 135.6 (C-26), 134.5(C-3, 7, 29), 131.2 (C-1, 4, 6, 9), 119.8 (C-31, 32, 33), 113.9 (C-5, 10), 112.9 (C-2, 8), 112.7 (C-27), 112.6 (C-34), 68.3 (C-35), 31.9 (C-44), 29.7 (C-36, 38, 39, 40), 29.5 (C-41, 42, 43), 26.3 (C-37), 22.7 (C-45), 14.1 (C-46). UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$: 422 nm.



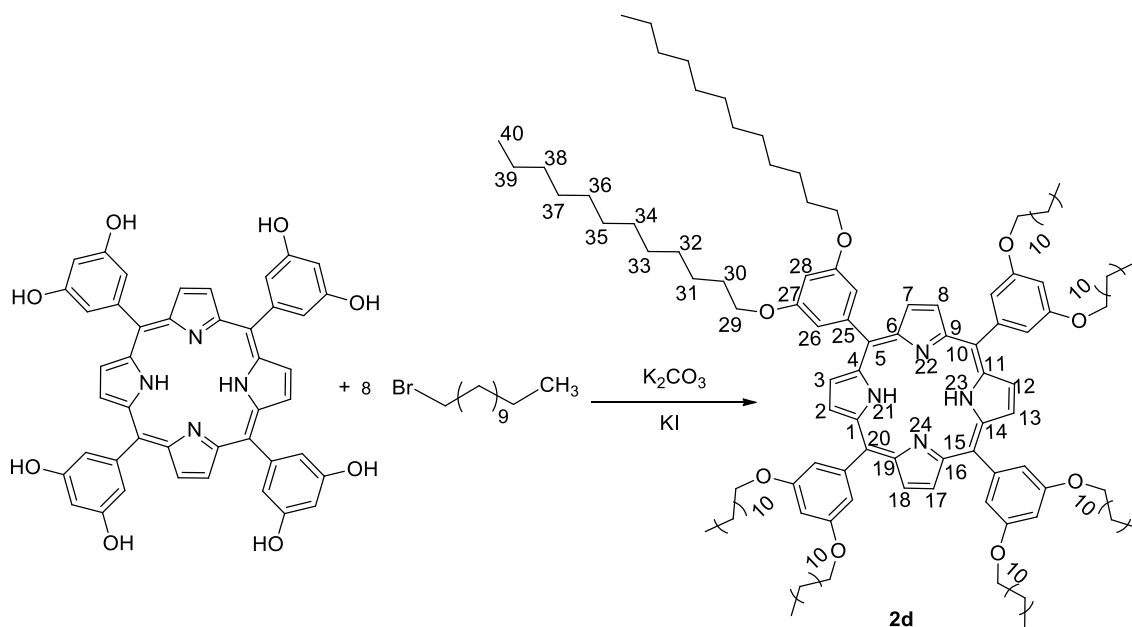
Esquema 9. Síntesis de la 5,15-bis(4-dodeciloxyfenil)-10,20-bis(1*H*-indol-3-il)porfirina (**2c**).

II.3.7 Síntesis de la 5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirina (**2d**).

En un matraz redondo de fondo plano de 250 mL se le colocaron 0.2 g (0.27 mmol) de porfirina 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dihidroxi)fenil)porfirina, 0.37 g (26 mmol) de carbonato de potasio, 0.92 mL (32 mmol) de 1-bromododecano y una punta de espátula de yoduro de potasio, se agregó 100 mL de acetona destilada, la mezcla se colocó a reflujo por 18 h, pasado este tiempo se notó la formación de un precipitado color óxido, se dejó enfriar la

mezcla y se procedió a filtrar, el precipitado se lavó con acetona fría y CH_2Cl_2 . Se obtuvo 0.480 g de producto como un polvo rojizo con un rendimiento del 85%. $\text{pf} > 300\text{ }^\circ\text{C}$.

RMN ^1H [300 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 9.00 (s, 2H, H-2), 8.32 (s, 1H, H-1), 7.18 (m, 2H, H-26), 6.76 (t, 1H, $J = 2.4, 4.8$ Hz, H-28), 4.55 (s, 15H, H-32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39), 2.16 (s, 1H, H-29), 1.98 (s, 1H, H-30), 131.2 (m, 3H, H-31, 40). UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}}$: 417 nm.

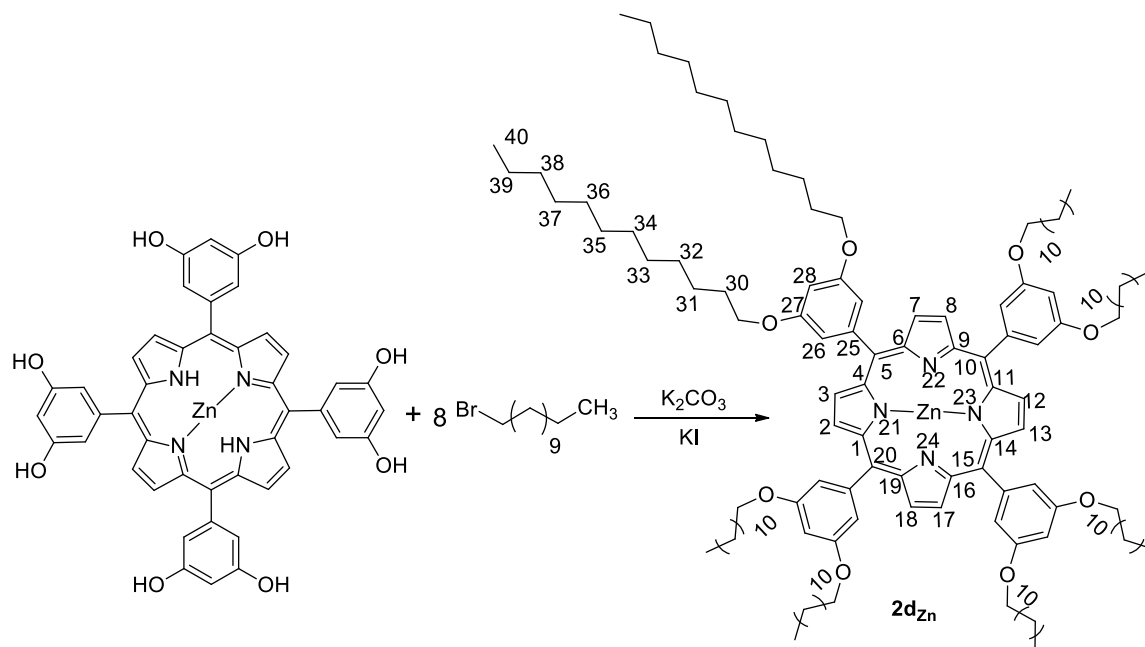


Esquema 10. Síntesis de la 5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirina (**2d**).

II.3.8 Síntesis del 5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirinato de zinc(II) (**2d_{Zn}**).

En un matraz redondo de fondo plano de 100 mL se le colocaron 0.03 g (0.03 mmol) de 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dihidroxifenil)porfirinato de zinc(II), 0.05 g (0.03 mmol) de carbonato de potasio, 0.3 mL (1.2 mmol) de 1-bromododecano y una punta de espátula de yoduro de potasio, se agregó 100 mL de acetona destilada, la mezcla se colocó a reflujo por 18 h, pasado este tiempo se notó la formación de un precipitado color óxido, se dejó enfriar la mezcla y se procedió a filtrar, el precipitado se lavó con acetona fría y CH_2Cl_2 , Se obtuvo

0.048 g un producto polvo rojizo con un rendimiento del 55.7%. $pf > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 8.96 (s, 2H, H-2), 7.12 (d, 2H, $J = 2.4\text{ Hz}$, H-26), 6.72 (t, 1H, $J = 4.0$, 2.0 Hz, H-28), 4.00 (m, 15H, H-32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39), 2.18 (s, 2H, H-29), 2.00 (s, 1H, H-30), 1.28 (m, 3H, H-31, 40). UV-Vis (MeOH): $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$: 422 nm.

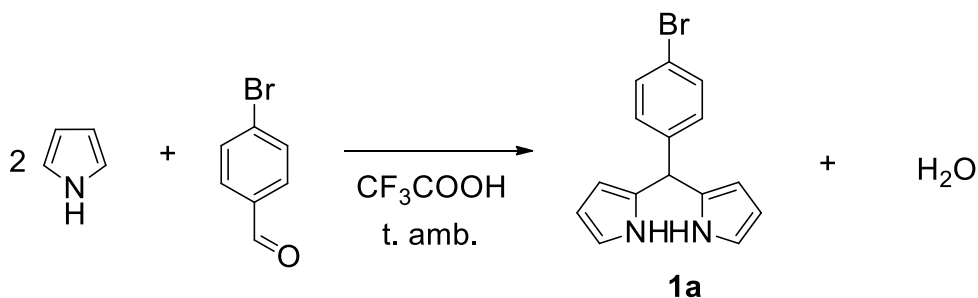


Esquema 11. Síntesis del 5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirinato de zinc(II) (**2dz**).

CAPÍTULO III. Análisis de resultados.

III.1 Síntesis del BODIPY (1b).

La síntesis del compuesto *meso*-(4-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-s-indaceno (**1b**) se realizó en dos pasos. El primero consistió en la obtención del compuesto *meso*-(4-bromofenil)dipirrometano (**1a**).

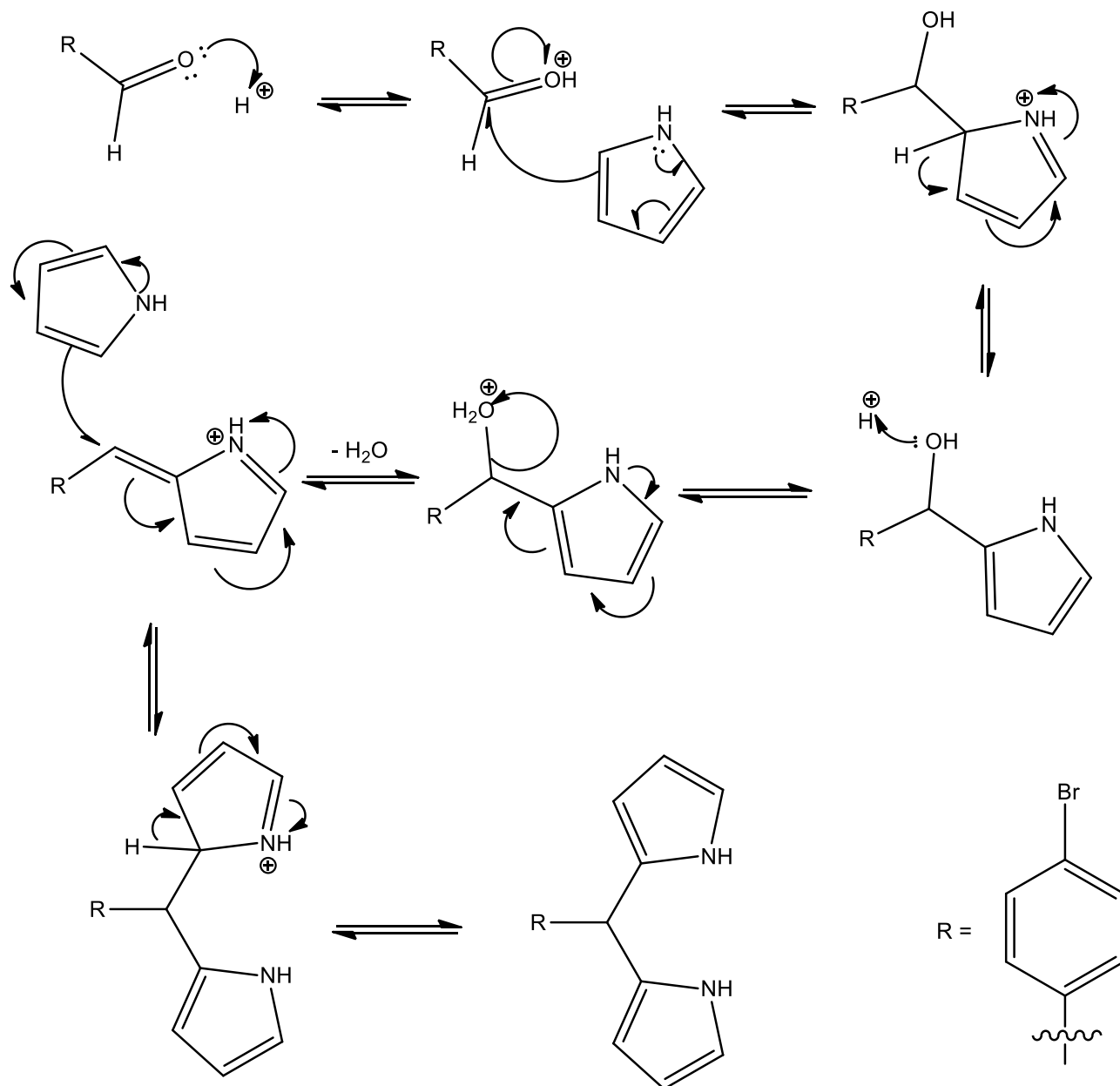


Esquema 12. Síntesis del compuesto **1a**.

Para esta síntesis se hizo reaccionar el 4-bromobenzaldehído con un exceso de pirrol (6.5 equivalentes), ya que también sirve como disolvente, utilizando $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ como catalizador, en agitación y temperatura ambiente por 60 min, tiempo en el cual ya no se observó el reactivo limitante por CCF. La purificación del producto se realizó por cromatografía en columna.

El mecanismo de esta reacción es una sustitución electrofílica aromática ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) en el pirrol. Primero se protona el oxígeno del aldehído, y esto hace que el carbono de ese grupo sea más electrofílico. El ataque del carbono en posición dos del pirrol a este electrófilo y la

posterior recuperación de la aromaticidad, por pérdida de un protón, genera el aril(1*H*-pirrol-2-il)metanol. La deshidratación de este alcohol genera un nuevo electrófilo que es atacado por otra molécula de pirrol, a través de una S_EAr genera el dipirrometano correspondiente.



Mecanismo 1. Síntesis de dipirrometanos.

La caracterización del compuesto **1a** se hizo por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN ^1H para este compuesto se observaron siete señales entre 5.40-8.20 ppm, cinco de ellas se encontraron en la región donde aparecen los hidrógenos de sistemas aromáticos, 3 pertenecientes a los hidrógenos de los anillos pirrólicos y dos señales pertenecientes a los hidrógenos del fenilo, y cada una integra para dos hidrógenos; la señal que se encuentra a campo más bajo pertenece a los hidrógenos unidos al nitrógeno, e integra para dos hidrógenos; la señal a campo más alto integra para un hidrógeno y corresponde al único hidrógeno alifático.

Las cuatro señales de los anillos pirrólicos son: en 6.75 ppm una señal como multiplete que corresponde a los H-1; en 6.17 ppm una señal con multiplicidad doble de doble la cual corresponde a los H-2; en 5.93 ppm se presentó otra señal como multiplete la cual corresponde a los H-3; también se observa una señal ancha en 7.95 ppm la cual corresponde a los protones N-H (o H-5). Para las señales de los hidrógenos del fenilo se observaron dos señales, en 7.49 y 7.13 ppm se observa dos dobletes que corresponden a H-9 y a H-8 respectivamente. Por último, se observó una señal en 5.45 ppm como singulete que fue asignado a H-6.

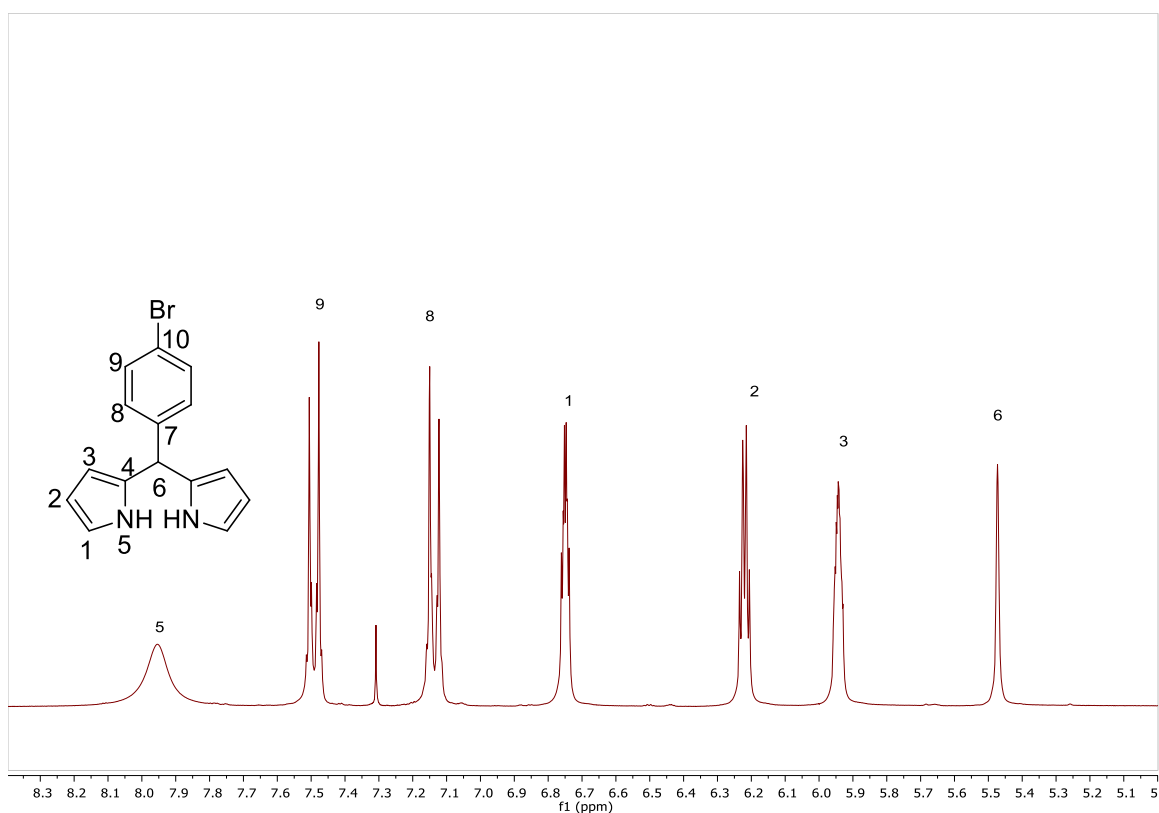


Figura 10. Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] del compuesto **1a**.

En el espectro de RMN ^{13}C observamos nueve señales, tres de ellas de baja intensidad que corresponden a los carbonos que no están unidos a hidrógeno; la primera en 141.2 ppm para el carbono C-7, la segunda en 131.9 ppm la cual se asignó al C-4, y la tercera para el C-10 unido con el bromo la encontramos en 120.8 ppm. Además, en esta misma región de los carbonos aromáticos se observa la presencia de otras señales correspondientes al fenilo en 131.7 ppm para C-9 y en 130.1 ppm para el C-8. También se observaron tres señales correspondientes a los carbonos del pirrol, la primera se encuentra en 117.5 ppm que corresponde a C-1, seguida de la señal para C-2 en 108.5 ppm y de la señal para C-3 en 107.5 ppm. Por último, se encuentra la señal del carbono *meso* C-6 en 43.5 ppm.

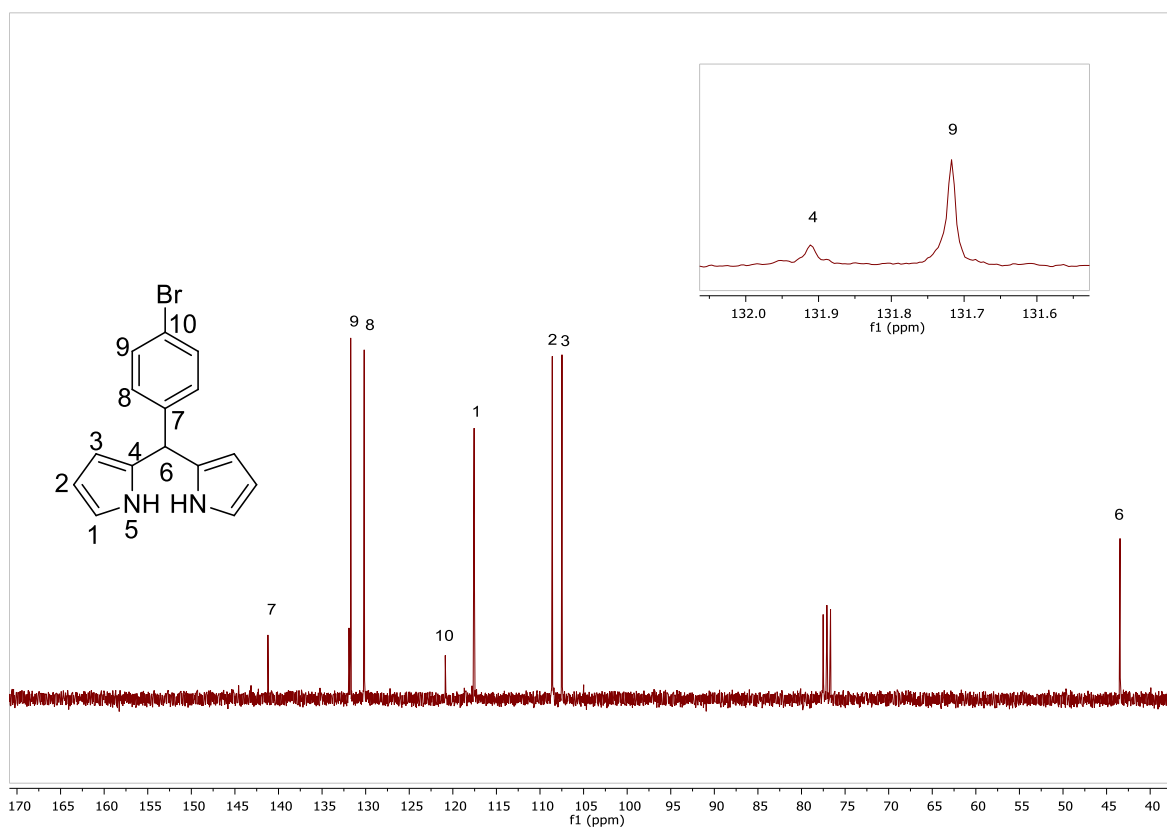
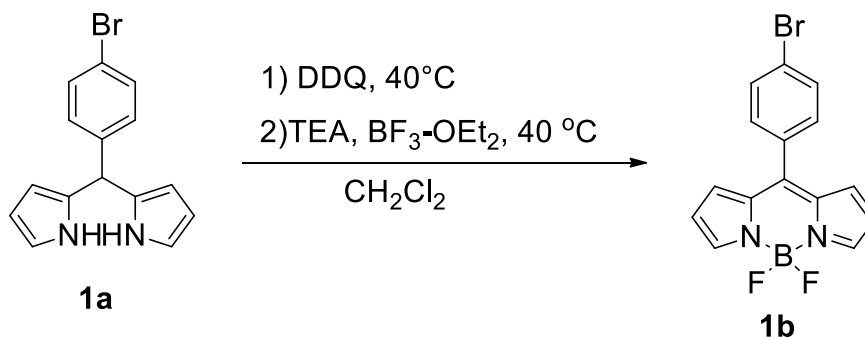


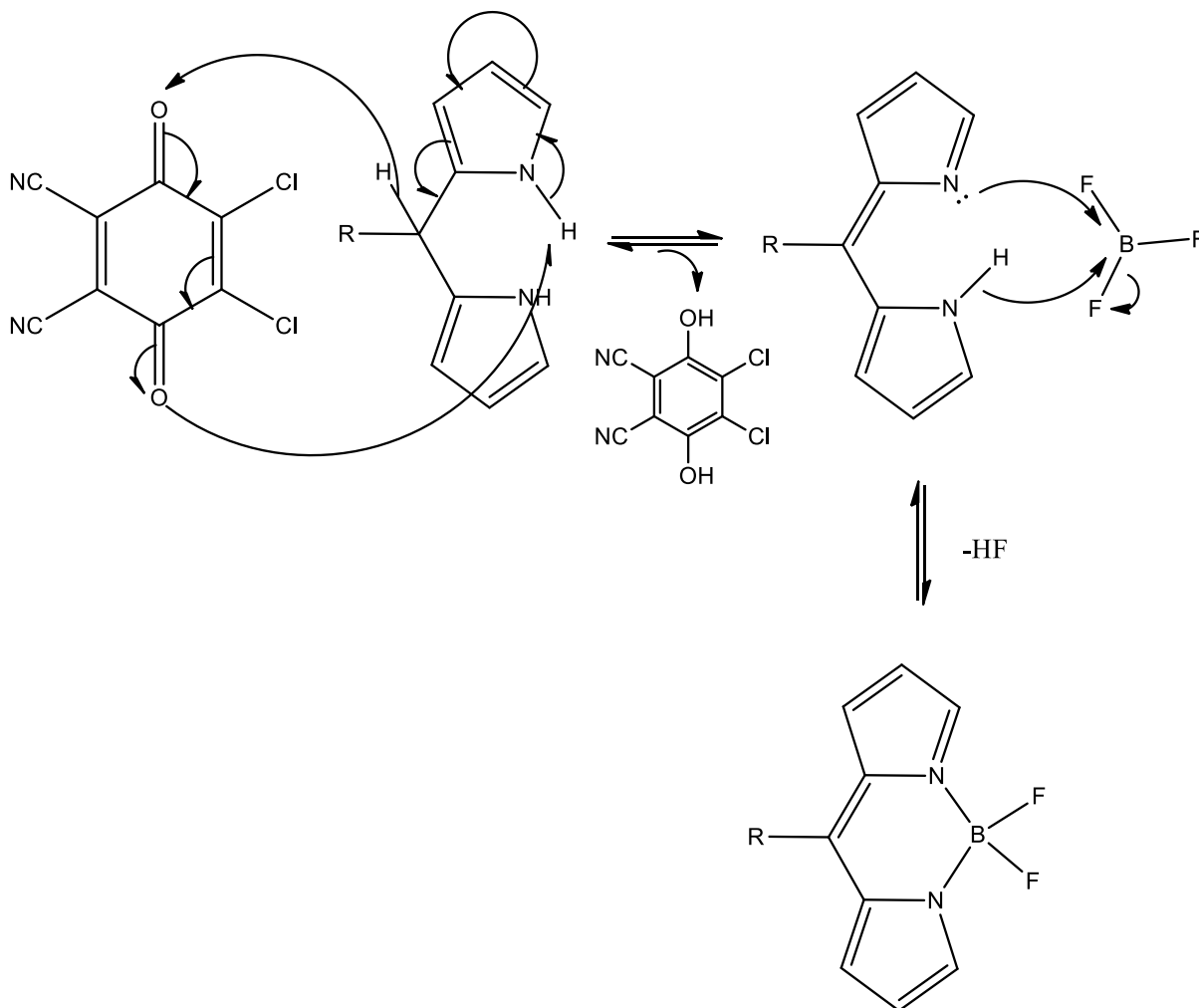
Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3] del compuesto **1a**.

La síntesis del BODIPY **1b** se llevó a cabo con la oxidación del dipirrometano **1a** en presencia de DDQ para la formación del dipirrometeno correspondiente, el cual no se aisló, pero se hizo reaccionar con el trifluoruro de boro para formar el compuesto objetivo.



Esquema 12. Síntesis del compuesto **1b**.

Esta reacción se lleva a cabo mediante un mecanismo de oxidación-reducción con DDQ. En donde el dipirrometano se oxida al dipirrometeno y la benzoquinona se reduce a la hidroquinona. La formación del BODIPY ocurre a través del ataque de los dos nitrógenos del dipirrometeno al trifluoruro de boro, este ataque se ve favorecido porque el átomo de boro en este compuesto es un buen ácido de Lewis.



Mecanismo 2. Síntesis del BODIPY.

La caracterización del compuesto **1b** se hizo por RMN ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN ^1H para este compuesto, a diferencia de su antecesor, sólo presentó 5 señales, lo cual nos indica que hay dos tipos de hidrógenos menos y esto concuerda con la estructura del producto esperado, ya no se observan H-6 ni los hidrógenos unidos a nitrógeno, además de que una de las señales integra para la misma cantidad de hidrógenos. De estas cinco señales que se observaron, se pudo distinguir fácilmente las tres señales que corresponden a los hidrógenos de los anillos pirrólicos, y las dos señales que son para el anillo fenílico.

De campo alto hacia campo bajo, la primera señal aparece en 7.94 ppm y se asignó a los H-3, esta señal es ancha y se atribuye a que los protones H-3 son diferentes para cada anillo de pirrol y esto hace que las señales se combinen dándole esta forma. Después siguen las 2 señales de los hidrógenos del fenilo, las cuales se encuentran en 7.67 ppm, asignada a los H-9, y en 7.43 ppm, asignada a los H-8, ambas señales presentaron una multiplicidad de "dt". En 6.89 ppm se observa una señal con multiplicidad "d" que se asignó a los H-1; y por último encontramos una señal en 6.55 ppm con multiplicidad "d" y se asignó a los H-2.

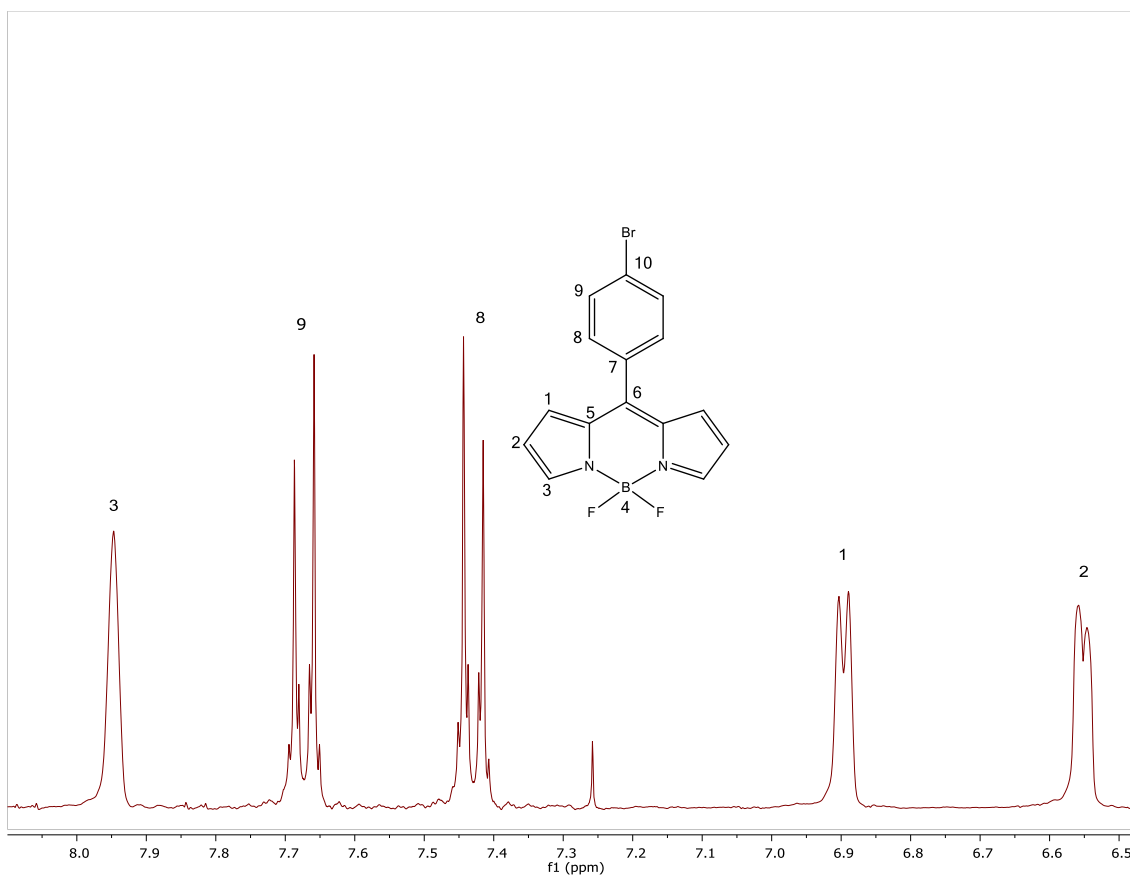


Figura 13. Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] del compuesto **1b**.

En la RMN ^{13}C el espectro presentó 9 señales, la primera se encuentra en 145.8 ppm y pertenece a un carbono cuaternario del benceno C-7, en 144.6 ppm encontramos la señal perteneciente a C-3 del anillo pirrólico; en 134.7 ppm encontramos una señal del carbono terciario, C-6, en 132.6 ppm encontramos la señal del carbono del benceno unido al bromo, C-10, a continuación se hallaron dos señales muy juntas la primera, en 131.8 ppm y la segunda en 131.8 ppm, las cuales se asocian a las señales C-9 y C-8, en 131.3 aparece una señal un poco ancha perteneciente al C-5, esto se debe a la diferencia de ambas señales, ya que uno de los carbonos se encuentra formando un doble enlace con su vecino C-1 y el otro se encuentra formando el doble enlace con su vecino C-6, en 125.5 ppm

encontramos la señal de C-1, por último en este espectro encontramos la señal para C-2 en 118.9 ppm.

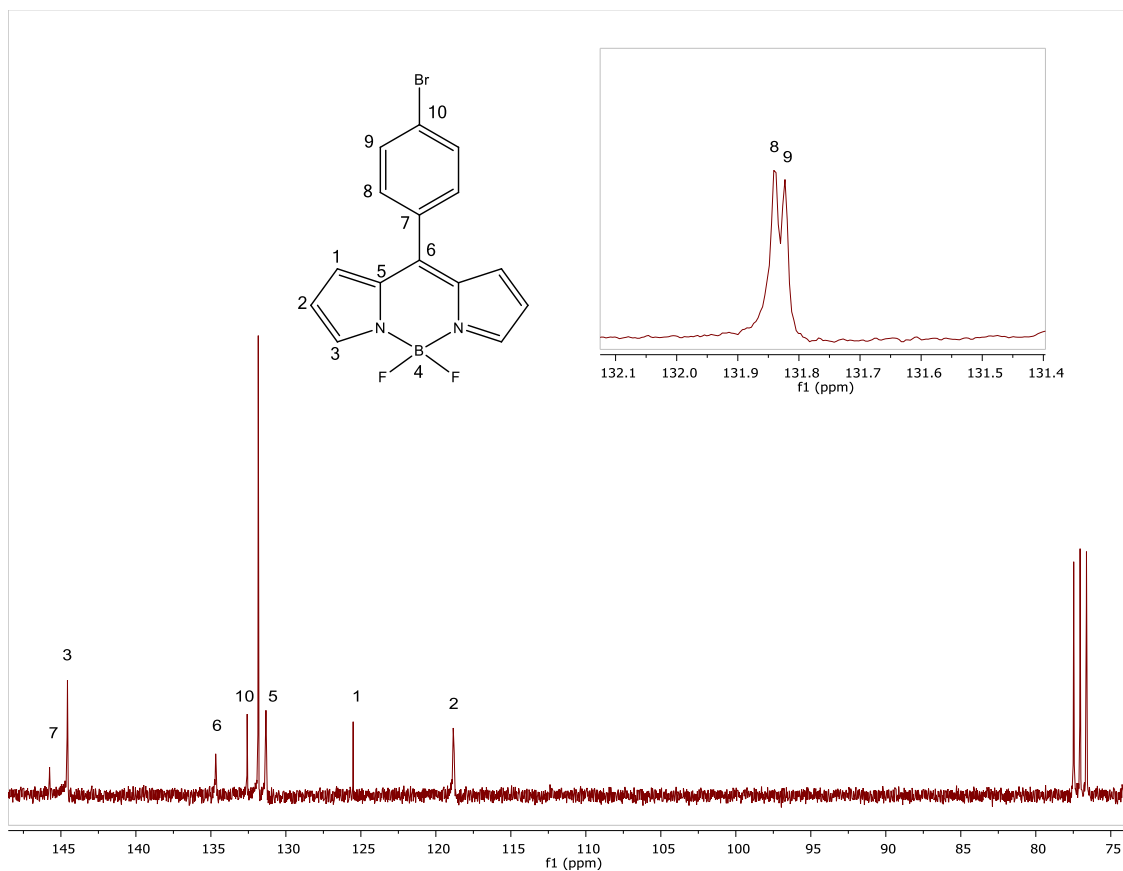


Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3] del compuesto **1b**.

En la RMN ^{19}F se observó una sola señal en -145.00 ppm, la cual tiene una multiplicidad “q”, lo cual lo corroboramos al sacar las constantes de acoplamiento J de las señales, la cual fue de 27 Hz para todos los picos del espectro. La forma de esta señal y este valor de J son típicos para los sistemas BODIPY [23].

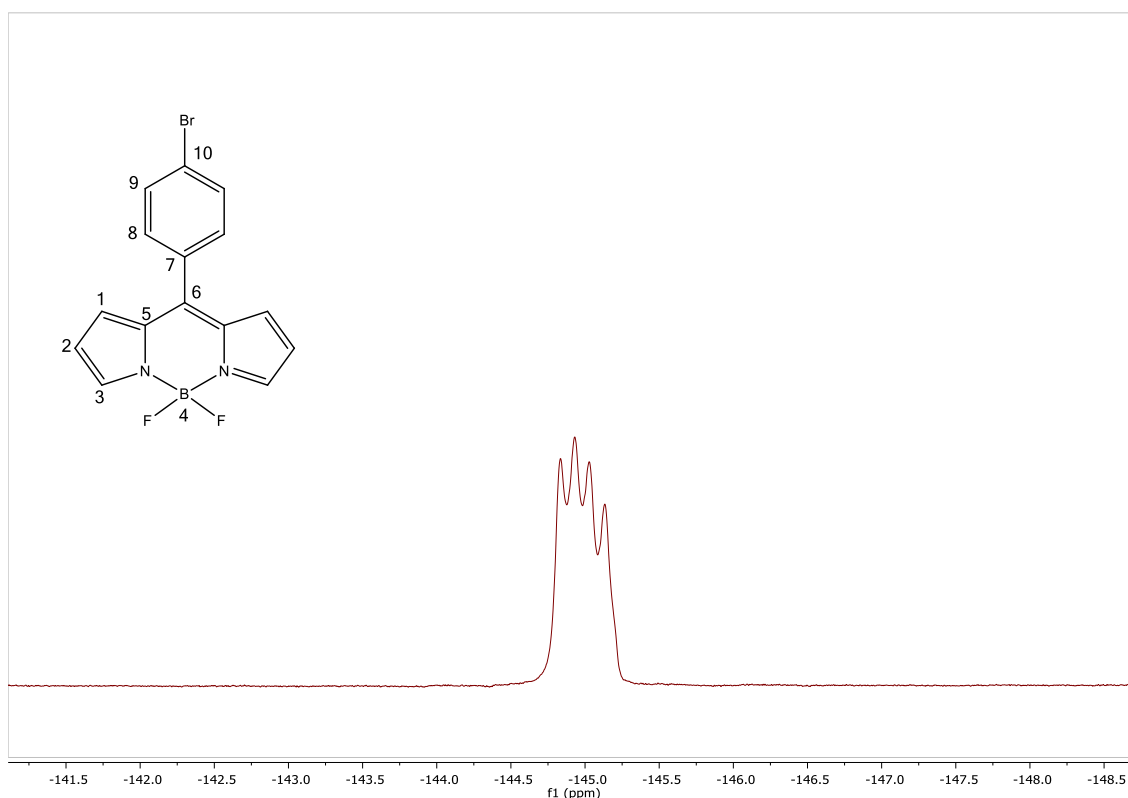
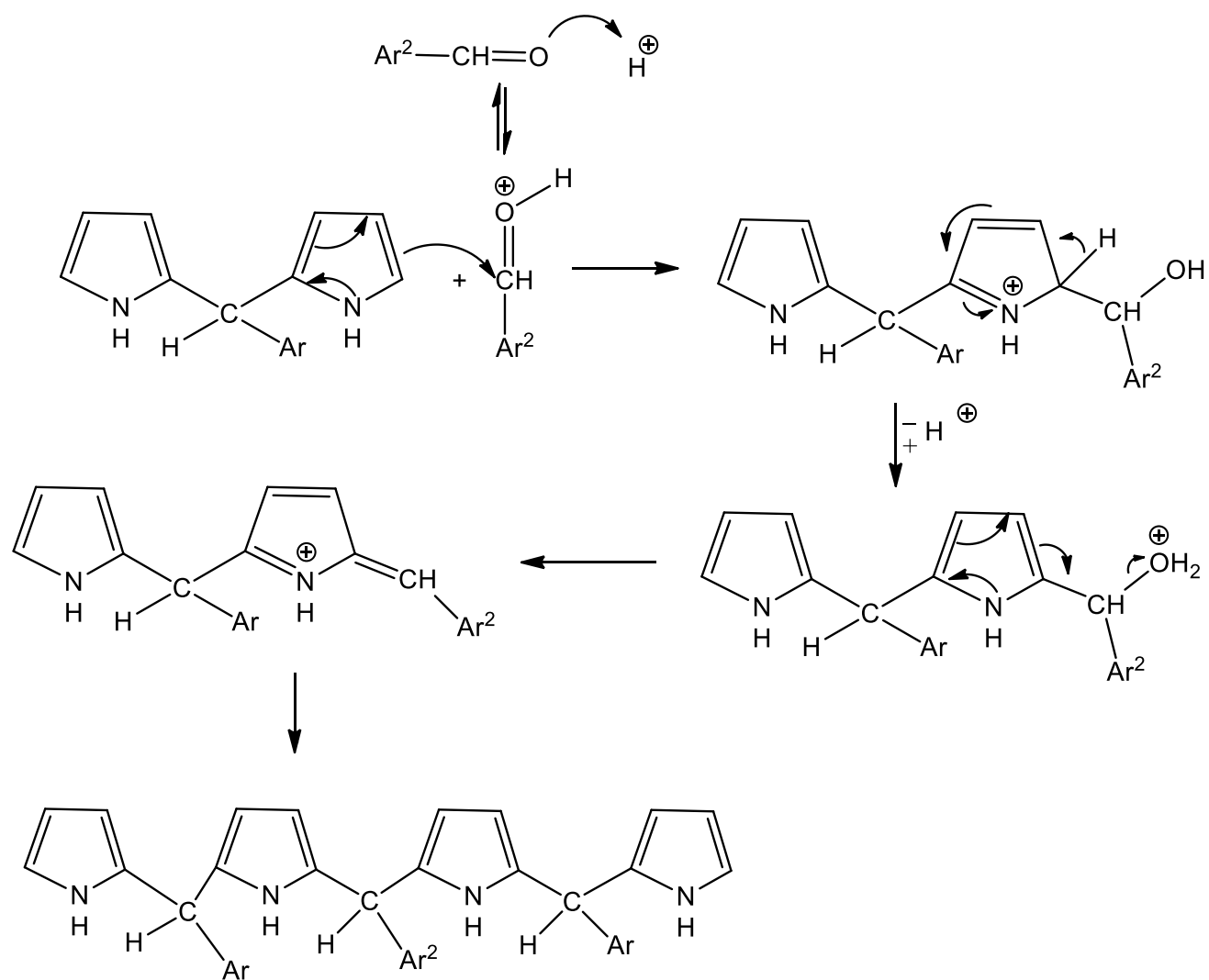


Figura 15. Espectro de RMN ^{19}F [282.2 MHz, CDCl_3] del compuesto **1b**.

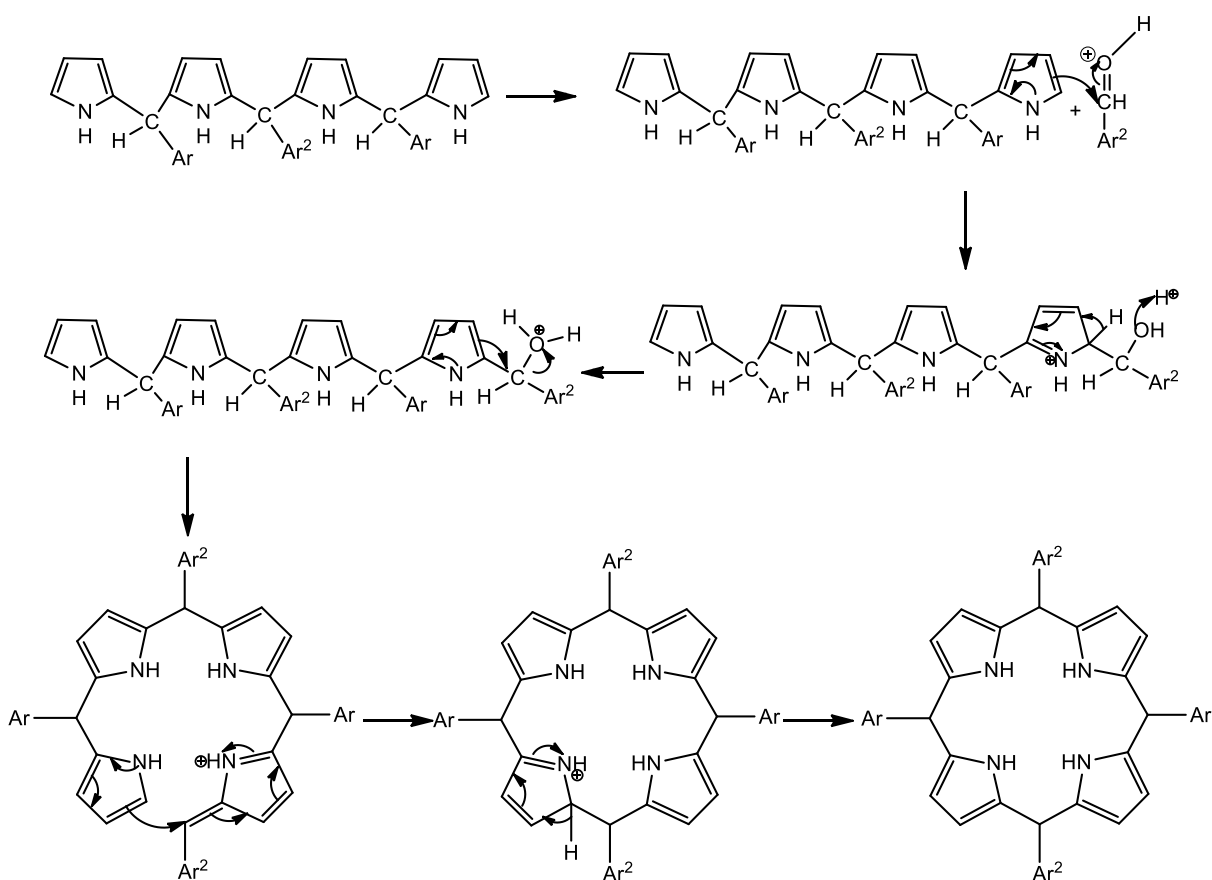
III.2 Síntesis de la porfirinas (**2a**, **2a_{Zn}**, **2b**, **2c**, **2d**, **2d_{Zn}**).

III.2.1 Para la síntesis de la 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(1,2,4-trimetoxifenil)porfirina (**2a**), se empezó nuevamente con la formación del dipirrometano **1a**, usando un equivalente, tanto del dipirrometano como del aldehído, correspondiente se realizó la condensación que nos permitió obtener esta porfirina, la cual se purificó soportándola en celita y procediendo a realizar una cromatografía en columna y utilizando un gradiente de polaridad. Debido a la simetría presente en esta molécula, en los espectros de RMN para ^1H y ^{13}C , sólo se observan la mitad de las señales correspondientes a esta molécula.

Para esta reacción, en la primera parte del mecanismo de reacción se realiza la formación del porfirinógeno, mediante la sustitución electrofílica aromática en la posición 2 del dipirrometano 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 dipirrometano. 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. Esta reacción se realiza en un medio rico en disolvente (disolución diluida), para favorecer esta ciclación y reducir la probabilidad de polimerización.

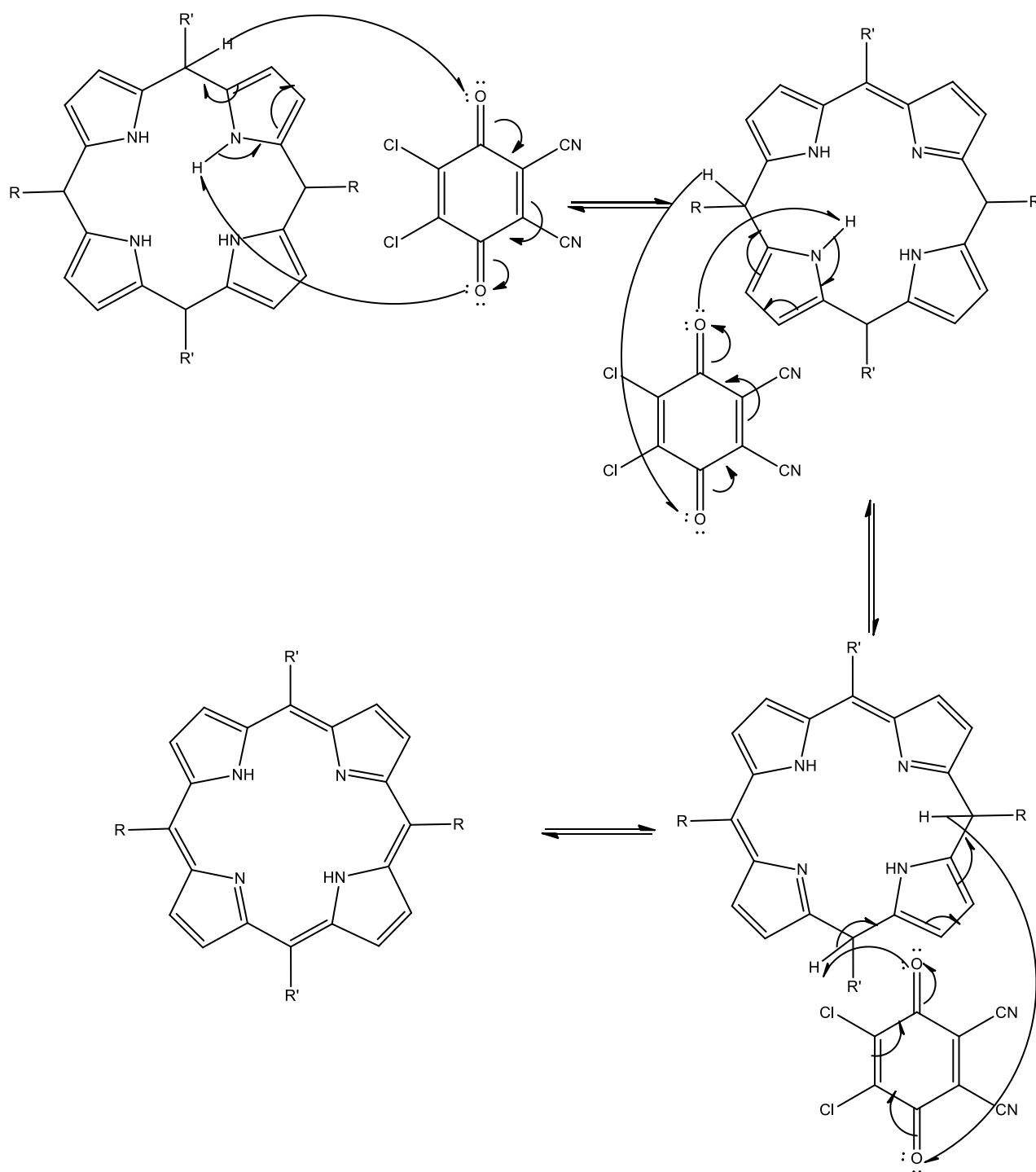


Mecanismo 3a. Formación de las tetraarilporfirinas primera parte.

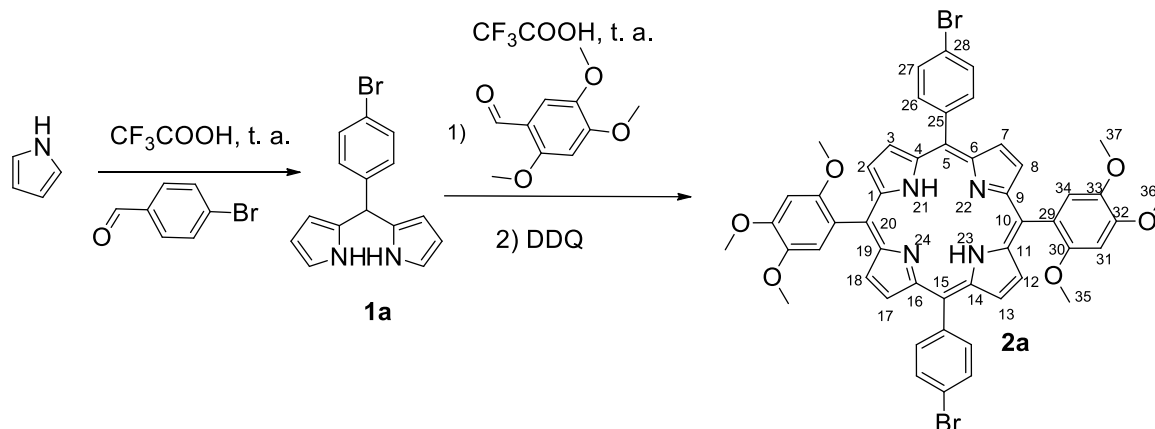


Mecanismo 3a. Formación de las tetraarilporfirinas segunda parte.

Ya formado el porfirinógeno se realiza la oxidación con DDQ, probablemente se abstrae el hidrógeno del nitrógeno, seguido del reacomodo de los dobles enlaces hasta eliminar el hidrógeno en posición *meso*, el cual sale en forma de hidruro. Este proceso se repite dos veces más. En este paso de la reacción, el porfirinógeno pierde átomos de hidrógeno, que son transferidos a los oxígenos de la benzoquinona, lo que da como resultado la completa aromatización de dicho sistema.



Mecanismo 3b. Formación de las tetraarilporfirinas tercera parte.



Esquema 13. Síntesis del compuesto **2a**.

En el espectro de RMN ^1H se observaron dos señales juntas en la región de los aromáticos, en 8.86 ppm, las cuales se identificaron como “multipletes” y ambas integraron para 4 hidrógenos, el análisis sugiere que estas señales corresponden a los hidrógenos de los carbonos 13 y 12 correspondientes a los dos hidrógenos del pirrol. En 8.04 ppm se observó una señal que integró para 2 hidrógenos y se presentó como “multiplete” de igual manera en la región de los aromáticos, para este caso se asignaron para los hidrógenos del carbono en la posición 26; en 7.87 ppm se observó una señal que integró para dos hidrógenos y se presentó como un “doble de triples”; con el cálculo de las constantes de acoplamiento, J , se corroboró esta multiplicidad, y esta señal se asignó a los hidrógenos presentes en el carbono 27. En 7.57 ppm se observó un “doblete” en la región aromática, esta señal fue asignada al hidrógeno proveniente de carbono 34. Para terminar, en la región de los aromáticos se observó una señal de un “doblete” a 6.97 ppm, la cual se determinó que corresponde al hidrógeno del carbono 31.

En la región de los alifáticos se observaron 4 señales "singuletes", las cuales corresponderían a las señales de los tres metoxilos que presenta la porfirina; el primer pico se observó en 4.20 ppm, el cual integró para 3 hidrógenos y lo asignamos a los hidrógenos del carbono 36, el segundo "singulete" los observamos en 3.91 ppm, de igual manera integró para 3 hidrógenos y fue asignado a los hidrógenos del carbono en posición 37, y por último se observaron 2 picos muy cercanos, uno 3.52 ppm y el otro en 3.49 ppm, los cuales al integrarlos arrojaron un valor para tres hidrógenos, esta señal se asignó a los hidrógenos del metoxilo del carbono 36.

Para terminar, el análisis de RMN ^1H mostró un singulete en -2.75 ppm, el cual integró para 1 y esta señal es característica para los hidrógenos del nitrógeno en la posición 21 y 23.

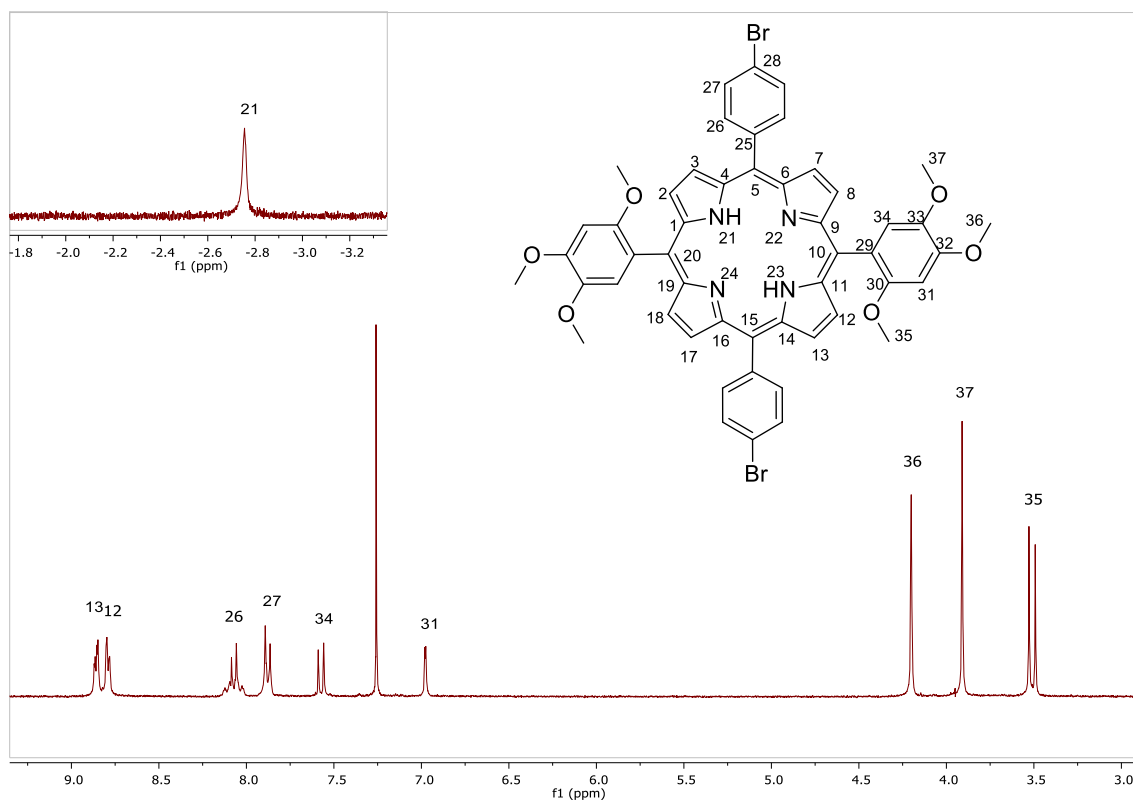


Figura 16. Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] del compuesto **2a**.

En el espectro de RMN ^{13}C se presentaron varias señales de las cuales dieciséis se presentaron en la región aromática del espectro, la primera se presentó en 153.8 ppm, C-

30; en 141.9 ppm se encuentra la señal para C-32; en 141.1 ppm encontramos la señal para C-33; en 135.8 ppm se presentó la señal para C-27; en 130.9 ppm se presentó la señal para C-29; en 129.8 ppm se presentó la señal para C-26; en 128.8 se presentó la señal para C-25; en 122.4 ppm se presentó la señal para C-3; en 119.1 ppm se presentó la señal para C-2; en 116.1 ppm se presentó la última señal de la región de los aromáticos que corresponde a la señal C-28. La asignación se realizó con ayuda de los programas de simulación y con los datos previamente obtenidos en el grupo de trabajo con compuestos similares. De esta zona del espectro no pudimos asignar correctamente cuatro señales. Las señales en 97.9 y 97.7 ppm, se asignaron a los carbonos C-34 y C-32, respectivamente. Por último, en la región de los alifáticos encontramos tres señales en 57.2, 56.6 y 56.3 ppm se asignaron a los carbonos C-36, 37 y 35, respectivamente.

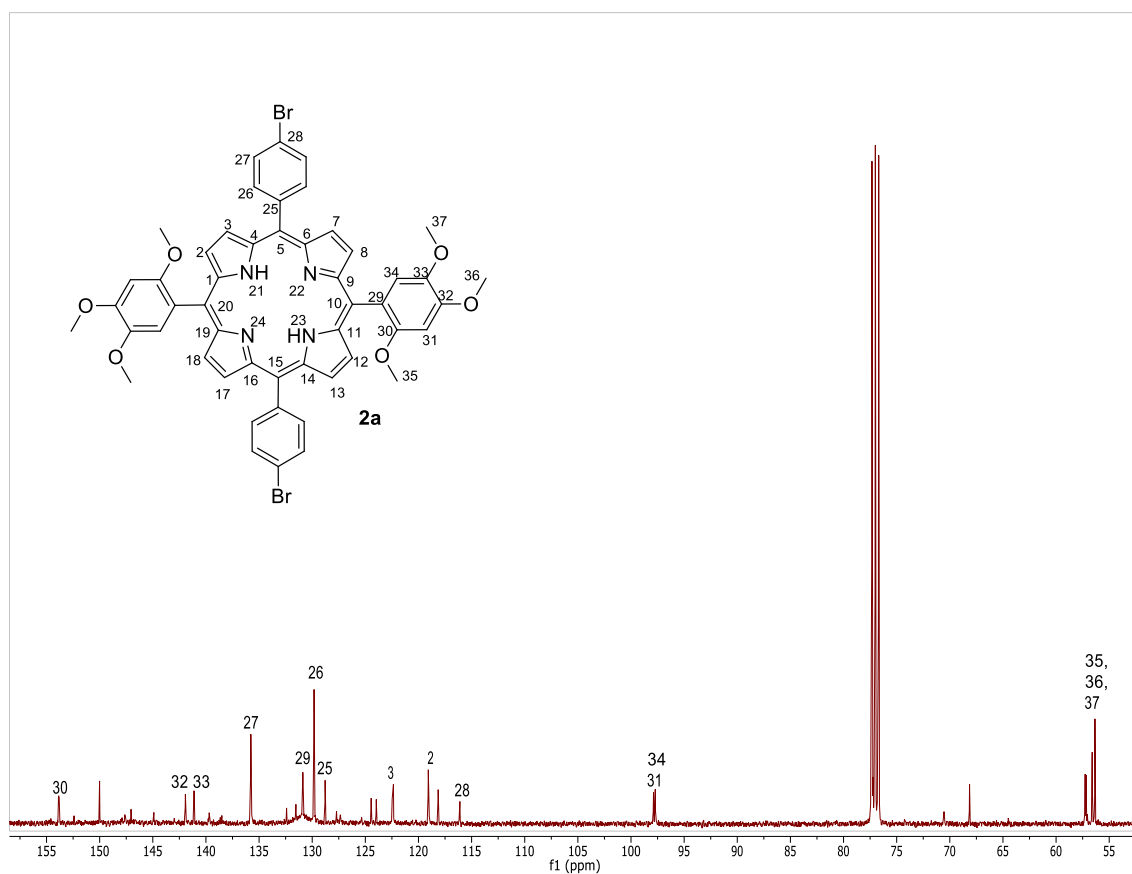
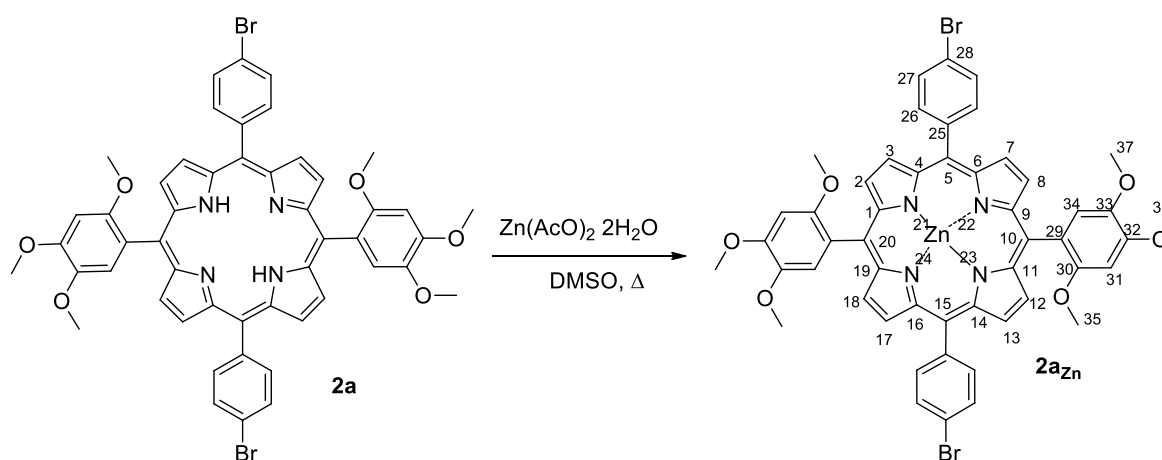


Figura 17. Espectro de RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3] del compuesto **2a**.

III.2.2 Para la obtención del 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirinato de zinc(II) (**2azn**), se realizó una reacción de coordinación utilizando la porfirina como ligante tipo pinza y el átomo de zinc con estado de oxidación II. Para la reacción se utilizaron la 10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(1,2,4-trimetoxifenil)porfirina y el acetato de zinc(II) disueltos en DMSO con calentamiento a reflujo por 2 h, obteniéndose el compuesto como un sólido de color rojizo.



Esquema 14. Síntesis del compuesto **2azn**.

En el espectro de RMN ^1H se observaron 8 señales, de las cuales 5 pertenecen a la región aromática; de campo alto hacia campo bajo, la primera señal en aparecer está en 8.85, ppm que corresponde al H-3, se presentó con un multiplete e integró para 2 hidrógenos; en 8.07 ppm se observó una señal con multiplicidad de “d”, que integró para 4 hidrógenos y corresponde a la señal de H-26; en 7.89 ppm se observó una señal con multiplicidad de “d” que integró para 2 hidrógenos y corresponde a la señal de H-27; en 7.59 ppm se presentó

una señal como un singulete, que integró para 1H y corresponde a la señal de H-34; en 6.98 ppm se presentó otro singulete que integró para 1H y corresponde a la señal de H-31.

En la región alifática se observaron 3 señales, la primera señal se observó en 4.20 ppm como un singulete, que integró para 3 hidrógenos y se asignó al H-37; en 3.09 ppm se observó otro singulete, el cual integró para 3 hidrógenos y corresponde a H-36, y finalmente en 3.52 ppm se observó una señal con multiplicidad "t", la cual integró para 3 hidrógenos y se asignó al H-35.

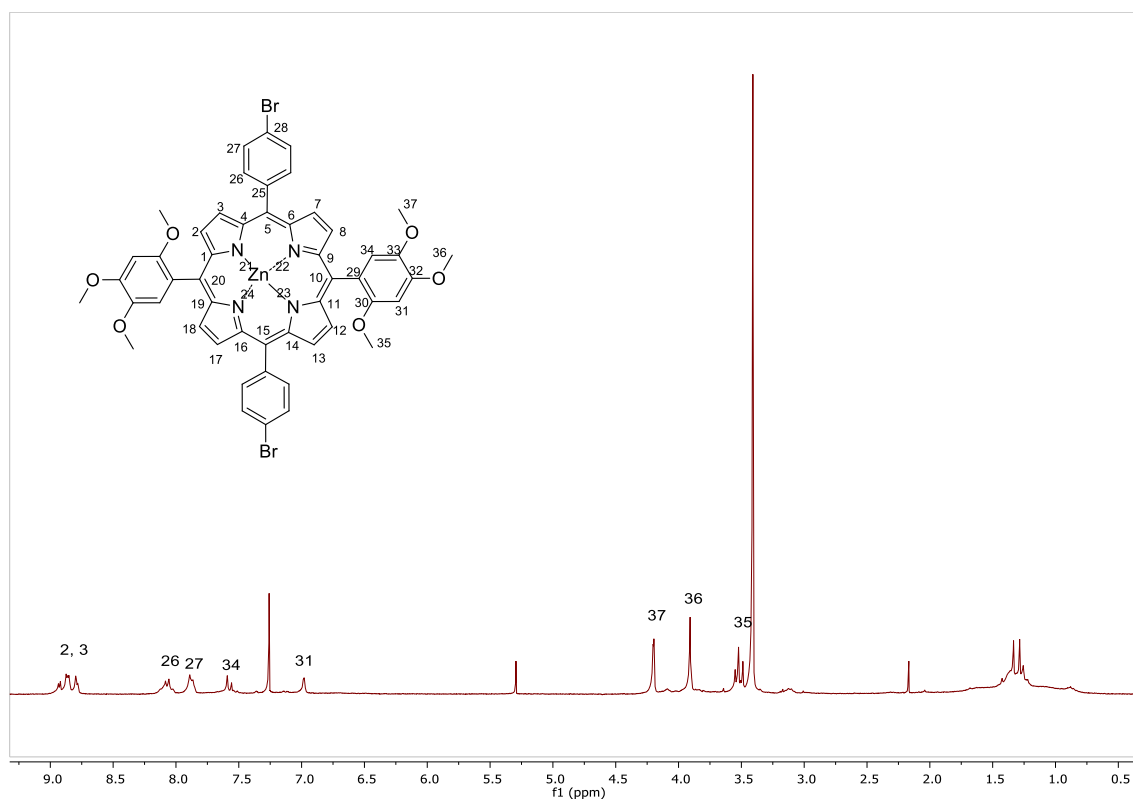


Figura 18. Espectro de RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] del compuesto **2a_{Zn}**.

En el espectro de RMN ^{13}C se observan 17 señales, la primer señal se presentó en 153.7 ppm y corresponde a la señal C-30, en 142.1 ppm se observó la señal que corresponde a C-32, en 141.7 ppm se observó la señal que corresponde a C-33, en 131.9 ppm se observó la señal que corresponde a C-2, en 131.9 ppm se observó la señal que corresponde a C-29, en 131.9 ppm se observó la señal que corresponde a C-26, en 129.6 ppm se observó la señal que corresponde a C-25, en 123.7 se observó la señal que corresponde a C-2, en 123.3 ppm se observó la señal que corresponde a C-3, en 119.0 ppm se observó la señal que corresponde a C-28, en 97.4 ppm se observó la señal que corresponde a C-34, en 97.4 ppm se observó la señal que corresponde a C-33, en 56.5 ppm se observaron las señales C-35, C-36, C-37. Las cuatro señales faltantes no logramos identificarlas con precisión por el gran número de señales posibles.

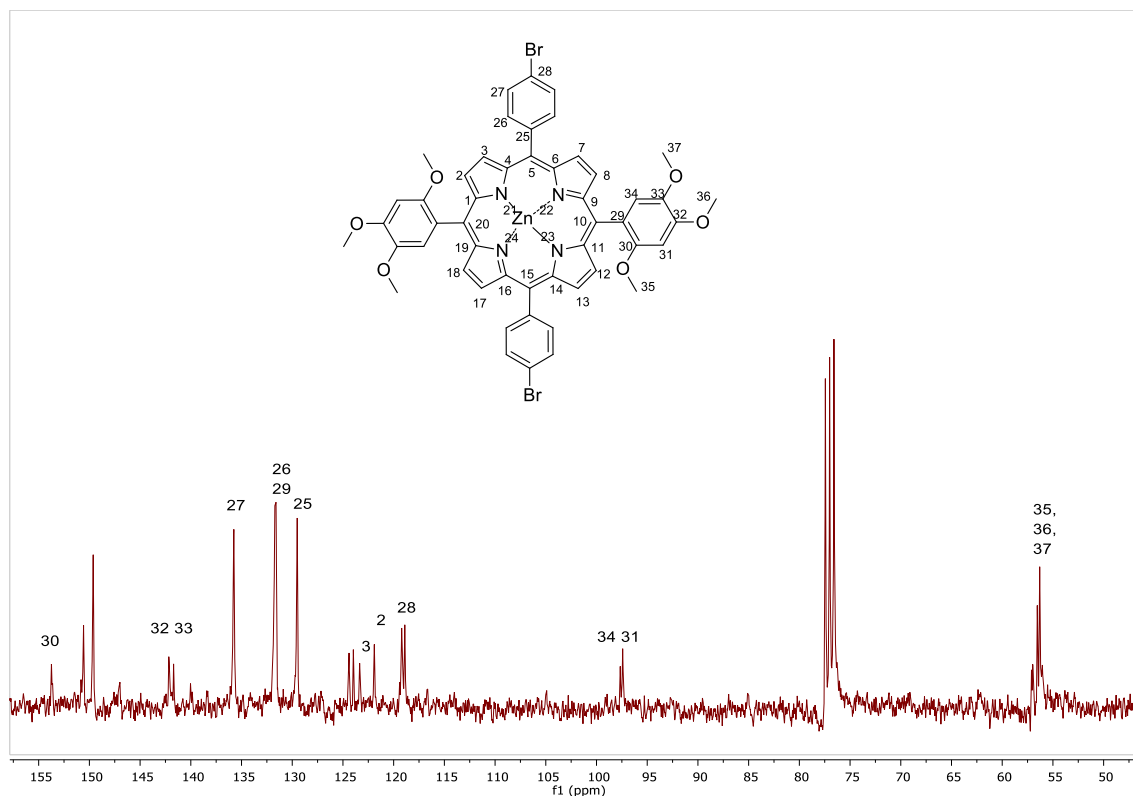


Figura 19. Espectro de RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3] del compuesto **2azn**.

En el espectro de UV-Vis se observó la banda de Soret que absorbe para 420 nm. Siguiendo la ley de Lambert-Beer se notó un aumento en la absorción con respecto a la concentración en el rango de trabajo ($0.5 \cdot 10^{-7}$ M, $1 \cdot 10^{-7}$ M, $0.5 \cdot 10^{-6}$ M, $1 \cdot 10^{-6}$ M, $0.5 \cdot 10^{-5}$ M, $1 \cdot 10^{-5}$ M, $0.5 \cdot 10^{-4}$ M, $1 \cdot 10^{-4}$ M, $0.5 \cdot 10^{-3}$ M, $1 \cdot 10^{-3}$ M).

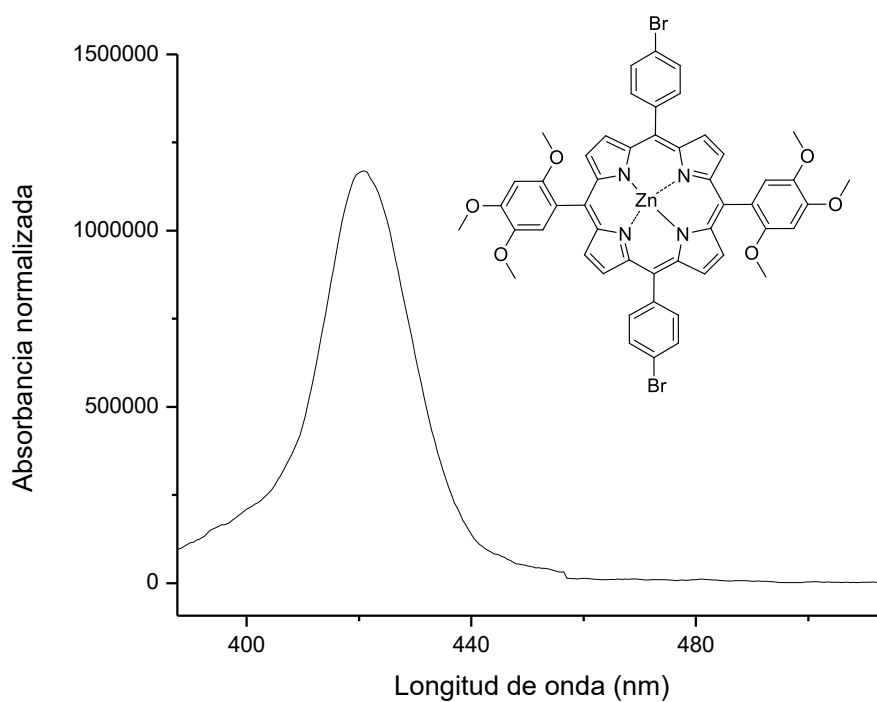


Figura 20. Espectro de UV-Vis [CH₂Cl₂] del compuesto **2a_{zn}**.

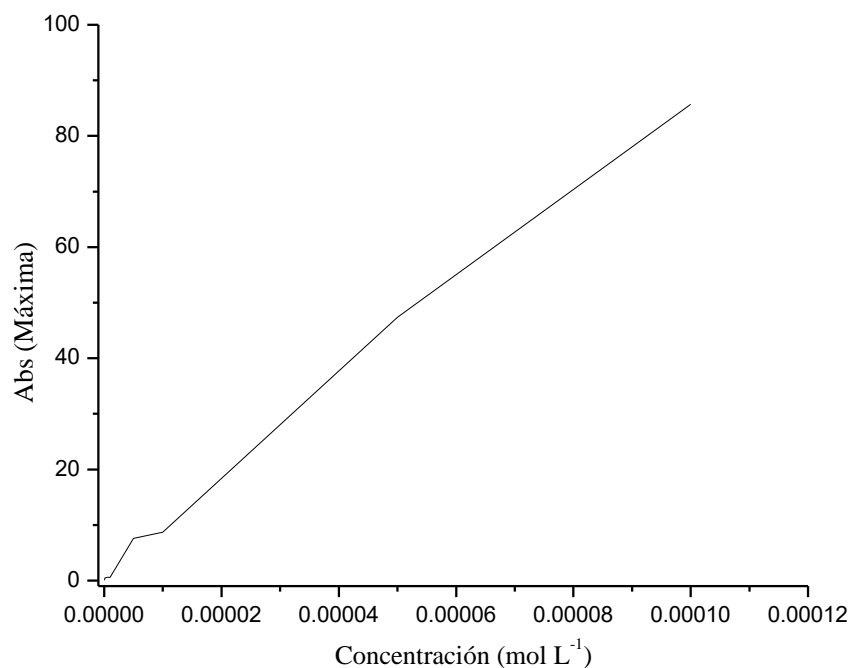
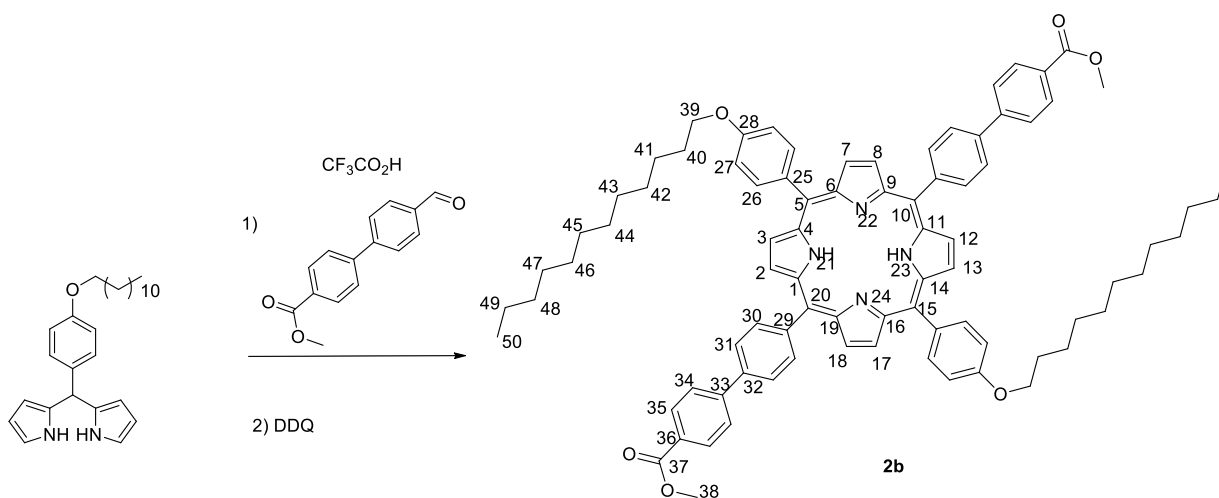


Figura 21. Absorbancia en UV-Vis [CH₂Cl₂] en función de la concentración para el compuesto **2azn**.

III.2.3 Síntesis de la 5,15-bis(4-dodeciloxifenil)-10,20-bis(1,1'-bifenil-4-carboxilato de metilo)porfirina (**2b**).



Esquema 15. Síntesis del compuesto **2b**.

Para la obtención de esta porfirina se utilizó un equivalente de 2,2'-((4-(dodeciloxi)fenil)metilen)bis(1*H*-pirrol) y un equivalente de 4'-formil-[1,1'-bifenil]-4-carboxilato de metilo disueltos en CH₂Cl₂ anhidro, utilizando ácido trifluoroacético como catalizador. Debido a la simetría de esta molécula en la resonancia tanto de ¹H y ¹³C sólo se observa la mitad de las señales correspondientes a esta molécula.

En el espectro de RMN ¹H se observan 8 señales en la región de los aromáticos, la primera señal que aparece como un singulete en 8.87 ppm integró para dos hidrógenos y corresponde a la señal del H-35; la segunda señal en forma de multiplete aparece también en 8.87 ppm, sobrepuesta a la primer señal, e integró para dos hidrógenos y se asignó al H-35; en 8.28 ppm se presentó un “doblete”, el cual integró para 2 hidrógenos y corresponde a H-3; en 8.24 ppm se presentó un “doblete”, que integró para 1H y corresponde a H-34; en 8.09 ppm se observó la señal para H-26, la cual es un multiplete, que integró para dos hidrógenos; en 7.97 ppm se presentó la señal de H-30 como un multiplete que integró para un hidrógeno; en 7.97 ppm se presentó la señal para H-31, esta señal se encontró sobrepuesta sobre la señal anterior y presentó una multiplicidad de “d” e integró para un hidrógeno; en 7.25 ppm se observó la señal en forma de singulete para H-27 e integró para dos hidrógenos.

En la región de los alifáticos se encontraron 5 señales, la primera señal corresponde a H-39, se presentó en 4.21 ppm como un triplete e integró para dos hidrógenos, en 4.00 ppm se observó la señal de H-38 como un singulete e integró para un hidrógeno; en 1.96 ppm se presentó la señal de H-40 con una multiplicidad de “q” e integró para dos hidrógenos; en 1.61 ppm se observó la señal de H-41 con una multiplicidad de “q” e integró para dos

hidrógenos; en 1.31 ppm se presentó la señal para una amplio número de hidrógenos presentes en la cadena alifática de esta molécula (H-41, H-42, H-43, H-44, H-45, H-46, H-47, H-48 y H-49), por esto se puede corroborar el multiplete y la integración del pico de 27H, por último se presentó la señal de H-50 como un triplete e integró para cuatro hidrógenos.

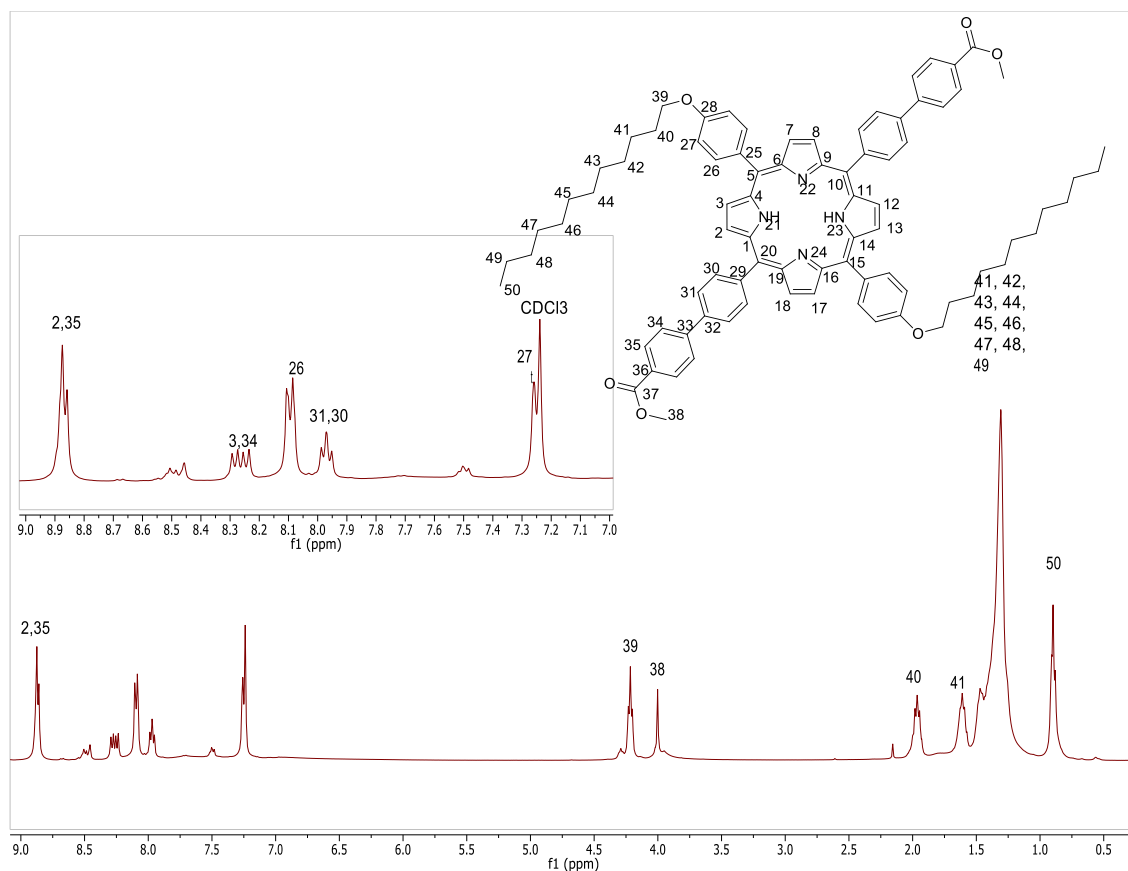


Figura 22. Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] del compuesto **2b**.

En los espectros de RNM de ^{13}C se observaron las señales en la región de los aromáticos y por motivos de superposición no se pudieron asignar todas claramente, pero las señales más intensas sí. La primera se presentó en 167.1 ppm para el C-37, en 158.9 ppm se observó la señal de C-28, en 135.7 ppm se observó la señal de C-26, en 130.3 ppm se

observó la señal para C-35, en 127.2 ppm se observó la señal para C-34, en 125.5 ppm se observó la señal de C-31, en 120.0 ppm se observó la señal para C-30, en 112.3 ppm se observó la señal para C-27.

En la región de los alifáticos se observaron 8 señales, de éstas, la primera aparece en 68.3 ppm y corresponde a C-39, en 52.2 ppm se observó la señal de C-38, en 31.9 ppm se observó la señal de C-40, en 29.7 y 29.6 se observaron las señales de C-41, 42, 43, 44, 45, 46 y 47, en 26.2 ppm se observó la señal de C-48, en 227.7 se observó la señal de C-49 y por último en 14.2 ppm se observó la señal de C-50.

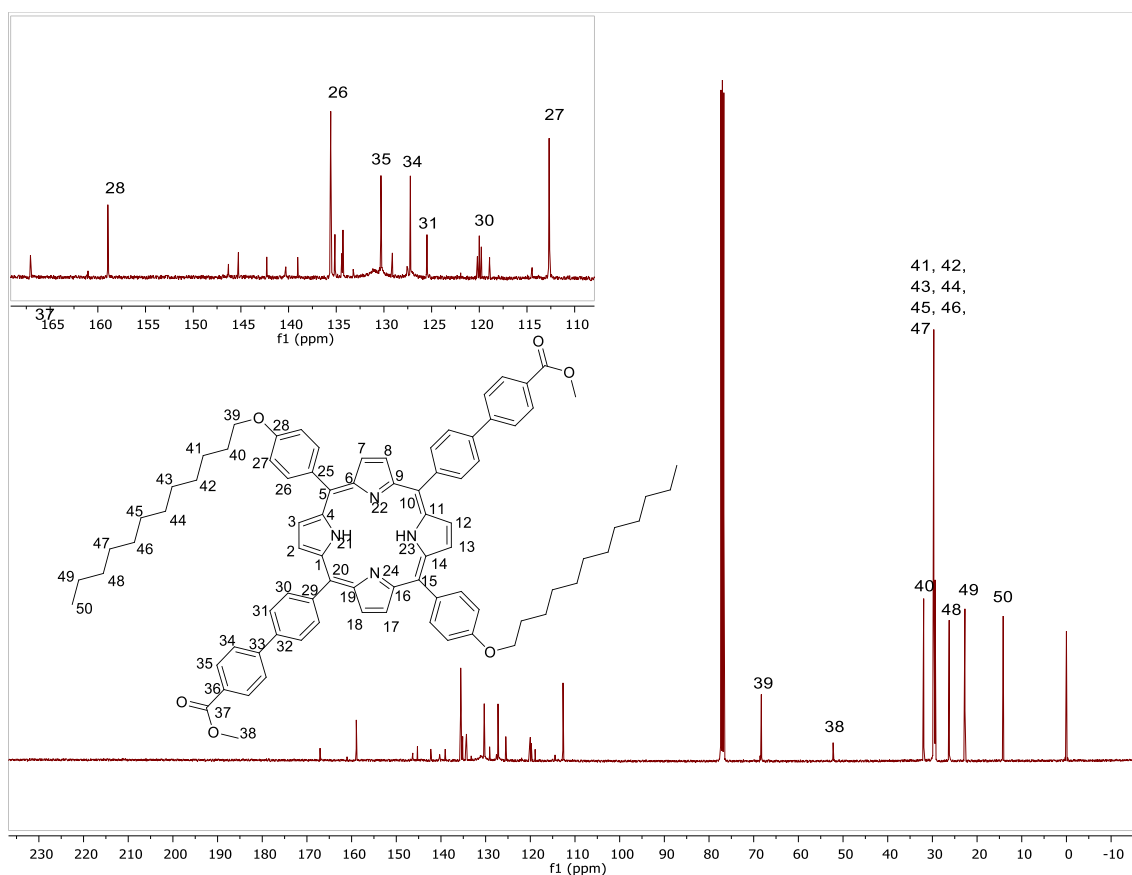


Figura 23. Espectro de RMN ¹³C [100 MHz, CDCl₃] del compuesto **2b**.

En el espectro de UV-Vis se observó la banda de Soret de absorción en 419 nm. Siguiendo la regla de Lambert-Beer se notó un aumento en la absorción con respecto a la concentración, la ϵ presenta un primer decaimiento ligero y posteriormente un aumento con relación a la concentración.

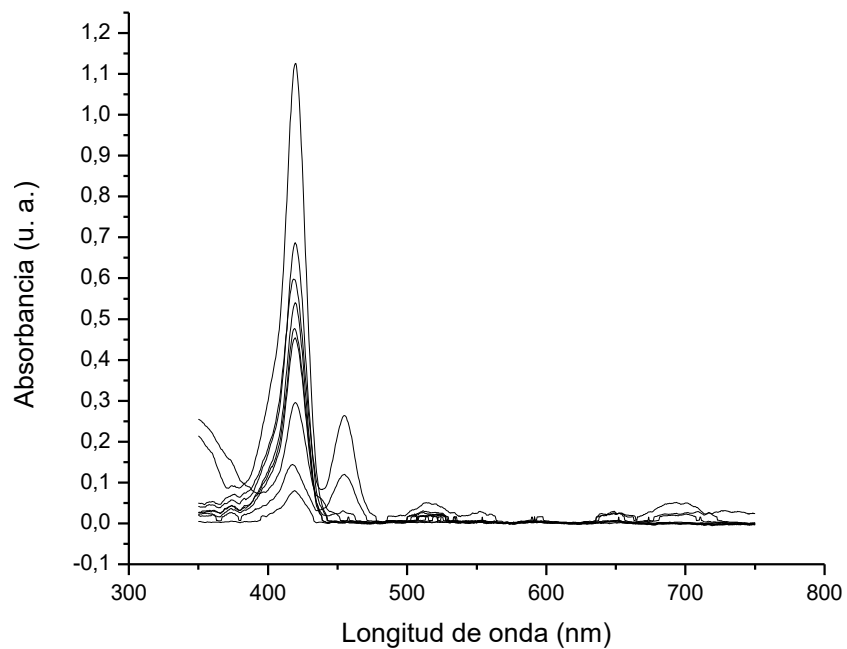


Figura 24. Espectro de UV-Vis [CH₂Cl₂] del compuesto **2b**.

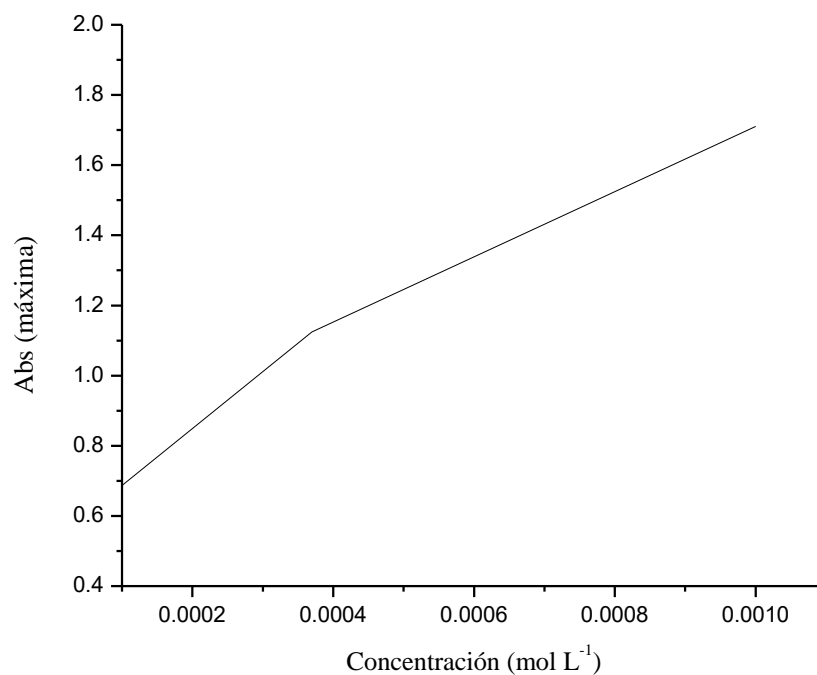
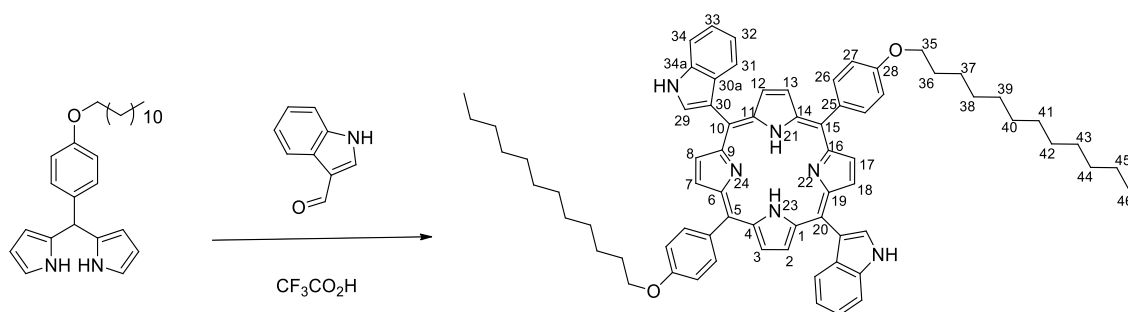


Figura 25. Espectro de UV-Vis [CH₂Cl₂] del compuesto **2b**.

III.2.4 Síntesis de la 5,15-bis(4-dodeciloxifenil)-10,20-bis(1*H*-indol-3-il)porfirina (**2c**).

Para la formación de esta porfirina se utilizó un equivalente de 2,2'-((4-(dodeciloxi)fenil)metilen)bis(1*H*-pirrol) y un equivalente de indol-3-carboxaldehído, utilizando ácido trifluoroacético como catalizador. Al igual que en las porfirinas anteriores en la resonancia, tanto de ¹H y ¹³C, sólo se observa la mitad de las señales, debido a la simetría de la molécula.



Esquema 16. Síntesis del compuesto **2c**.

En el espectro de RMN ^1H se observaron 16 señales, de éstas, 9 pertenecen a la fracción aromática de la molécula, las primeras dos señales corresponden a los dos hidrógenos disponibles de los pirroles que forman la porfirina, aparecen en 9.31 ppm la cual presentó una multiplicidad de “d”; en 9.04 ppm encontramos la señal para el H-3, que presentó una multiplicidad de “d” e integró también para dos hidrógenos.

En la región aromática se presentaron las señales para el indol, en 8.90 ppm la señal para el H-31, la cual se presentó como “dt” e integró para dos hidrógenos; en 8.86 ppm se presentó la señal para el H-29, con una multiplicidad de “s” e integró para un hidrógeno; en 8.14 ppm se presentó la señal para el H-34, en 7.75 ppm se observó la señal para el H-32, que presentó una multiplicidad de “t” e integró para dos hidrógenos, en 7.19 ppm encontramos la señal para el H-33, ésta presentó una multiplicidad de “m” e integró para dos hidrógenos. Para las señales del fenilo en posición 5 y 15, fueron asignadas las que se encontraron en 8.09 ppm para el H-26, la cual integró para dos hidrógenos, y la de 7.27 ppm asignada al H-27, la cual integró para cuatro hidrógenos, ambas presentaron multiplicidad de “dt”.

En la región de los alifáticos encontramos 4 señales, la primera de estas señales aparece en 4.24 ppm y se asignó al H-35, que presentó una multiplicidad de “t” e integró para cuatro hidrógenos, en 1.62 ppm observamos la señal para el H-37, la cual integró para tres hidrógenos y presentó una multiplicidad de “m”; en 1.30 ppm observamos la señal para los H-38, H-39, H-40, H-41, H-42, H-43 y H-44, que en conjunto integraron para quince hidrógenos, con una multiplicidad de “sa”; en 0.89 ppm se observó la señal del H-46, que integró para tres hidrógenos y presentó una multiplicidad de “t”. Por último, se observó en -2.74 ppm la señal para el H-21 que integró para un hidrógeno y presentó una multiplicidad de “s”.

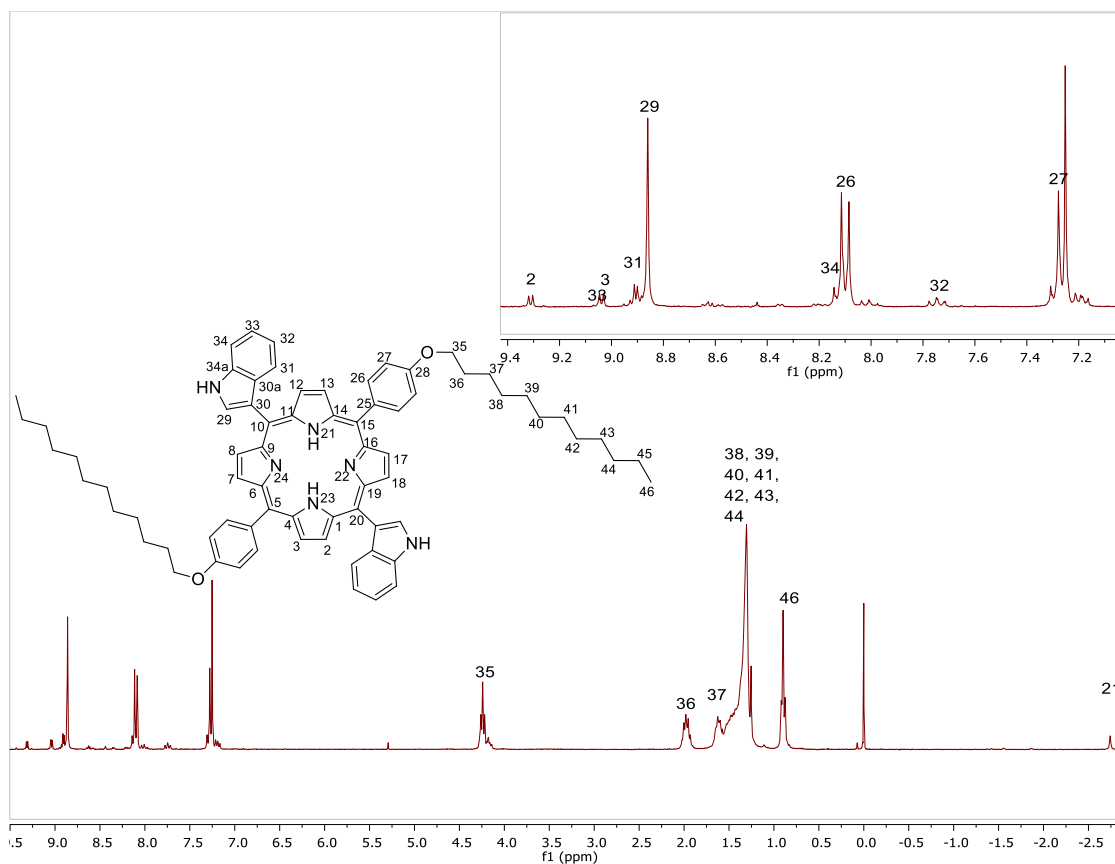


Figura 26. Espectro de RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] del compuesto **2c**.

Para la RMN ^{13}C se observaron 16 señales, cayendo 9 señales en la región aromática, la primera señal se observa en 158.9 ppm y se asignó a C-28; en 135.6 ppm se observa la señal C-26, en 134.5 ppm se observan las señales C-3, C-7, C-29, en 131.2 ppm se observan las señales C-1, C-4, C-6, C-9; en 119.8 ppm se observan las señales C-31, C-32, C-33; en 113.9 ppm se observan las señales C-5, C-10; en 112.9 ppm se observan las señales C-2, C-8; en 112.7 ppm observa la señal C-27; en 112.6 ppm observa la señal C-34.

En la región de los alifáticos se observan 7 señales, en 68.3 ppm para C-35, en 31.9 ppm se observa la señal C-44, en 29.7 ppm se observan las señales C-36, C-38, C-39, C-40; en 29.5 ppm se observan las señales C-41, C-42, C-43; en 26.3 ppm se observa la señal C-37; en 22.7 ppm se observa la señal C-45; en 14.1 ppm se observa la señal C-46.

En el espectro de UV-Vis se observó la banda de Soret de absorción en 422 nm. Siguiendo la regla de Lambert-Beer se notó un aumento en la absorción con relación en la concentración, la ϵ presenta un ligero decaimiento exponencial con el aumento de la concentración.

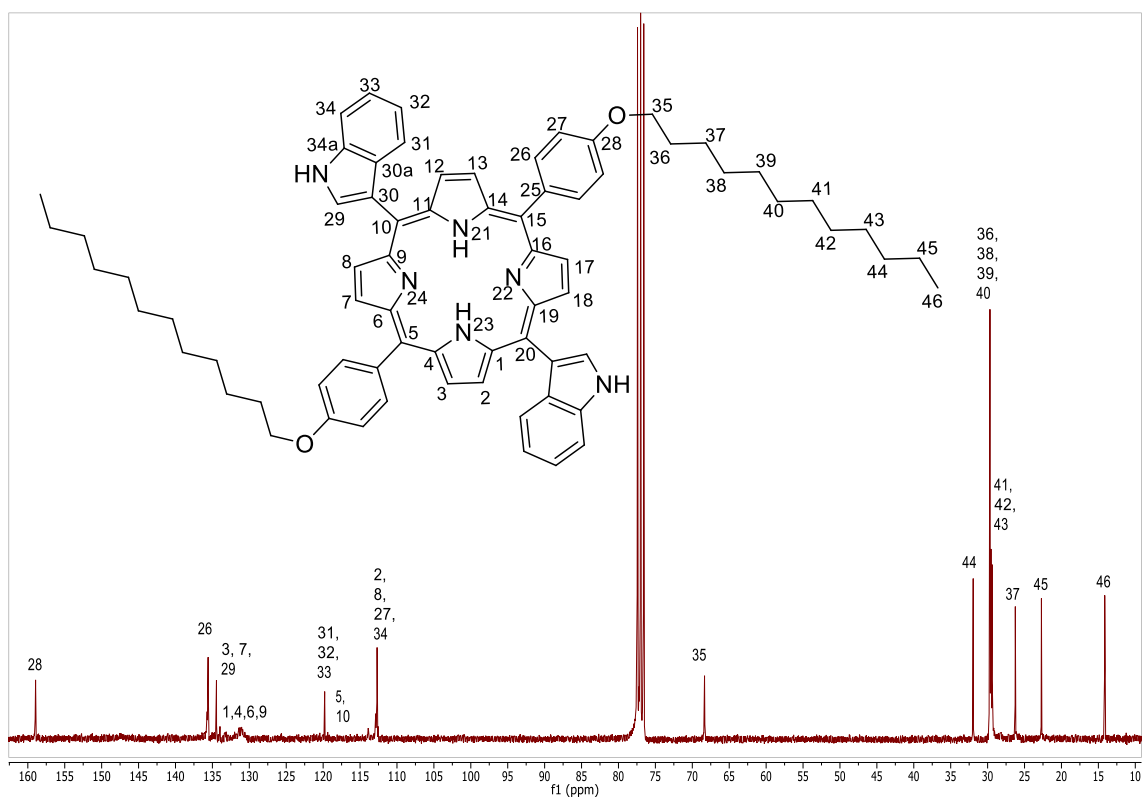


Figura 27. Espectro de RMN ^{13}C [100 MHz, CDCl_3] del compuesto **2c**.

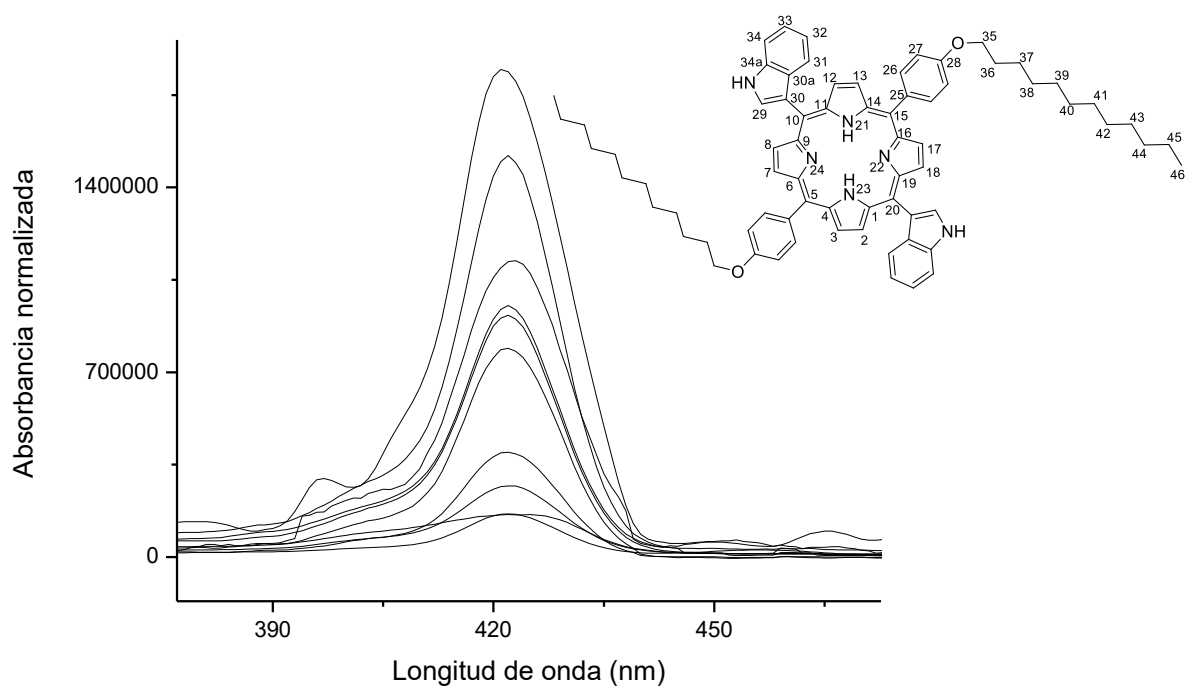


Figura 28. Espectro de UV-Vis [CH_2Cl_2] del compuesto **2c**.

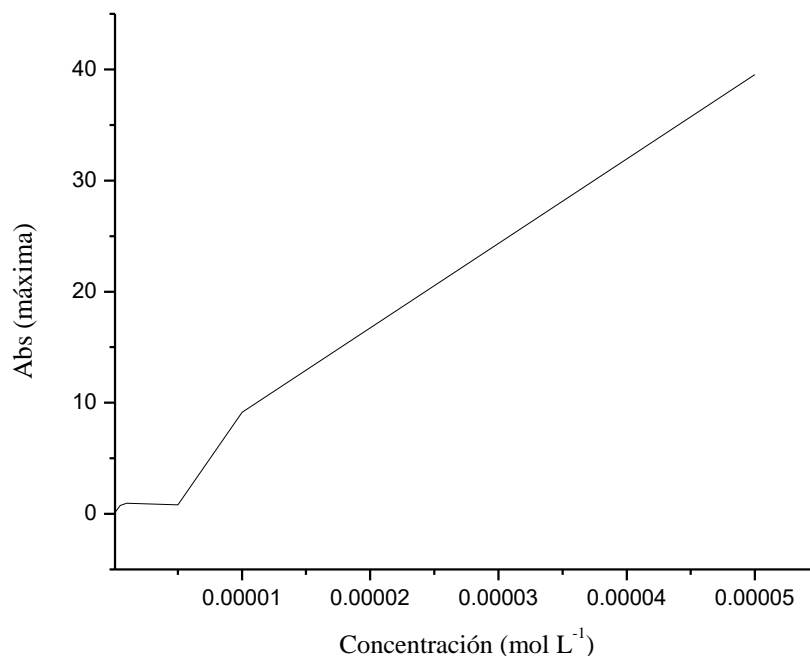
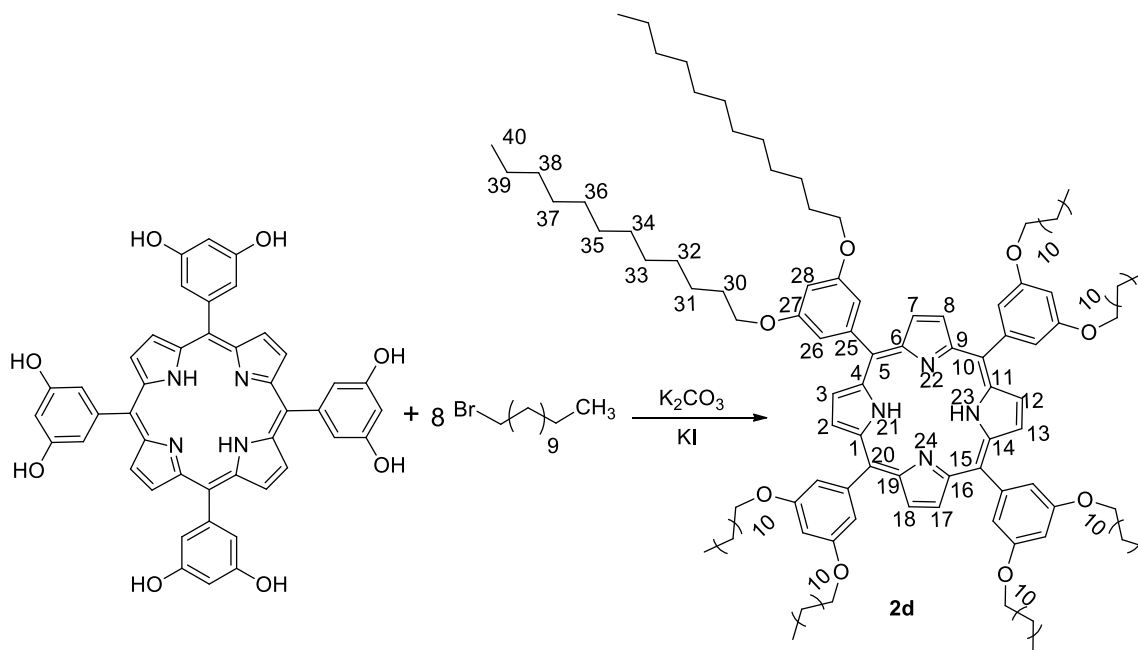


Figura 29. Espectro de UV-Vis [CH₂Cl₂] del compuesto **2c**.

III.2.5 Síntesis de la 5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirina (**2d**).

En un matraz redondo de fondo plano de 250 mL se le colocó 0.2 g (0.27 mmol) de la 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dihidroxifenil)porfirina, 0.37 g (26 mmol) de carbonato de potasio, 0.92 mL (32 mmol) de 1-bromododecano y una punta de espátula de yoduro de potasio, se agregaron 100 mL de acetona destilada, la mezcla se colocó a reflujo por 18 h, pasado este tiempo se notó la formación de un precipitado color rojo óxido, se dejó enfriar la mezcla y se procedió a filtrar, el precipitado se lavó con acetona fría y CH₂Cl₂.



Esquema 17. Síntesis del compuesto **2d**.

En el espectro de RMN ^1H se observaron 8 señales. La primera se presentó en 9.00 ppm y se asignó al H-2, que presentó una multiplicidad de “s” e integró para dos hidrógenos; en 7.18 ppm encontramos la señal del H-26, que presentó una multiplicidad de “m” e integró también para dos hidrógenos; en 6.76 ppm se observó la señal del H-28, que presentó una multiplicidad de “t” e integró para un hidrógeno; en 4.55 ppm se observó la señal para los H-32, H-33, H-34, H-35, H-36, H-37, H-38, H-39; que se presentó como una señal ancha, integró para quince hidrógenos; en 2.16 ppm se observó la señal del H-26, que presentó una multiplicidad de “s” e integró para dos hidrógenos; en 1.98 ppm se observó la señal del H-30, que presentó una multiplicidad de “s” e integró para un hidrógeno; en 1.32 ppm se observó la señal del H-31, que presentó una multiplicidad de “s” e integró para tres hidrógenos, en 1.30 ppm se observó la señal del H-40, que presentó una multiplicidad de “s” e integró también para tres hidrógenos.

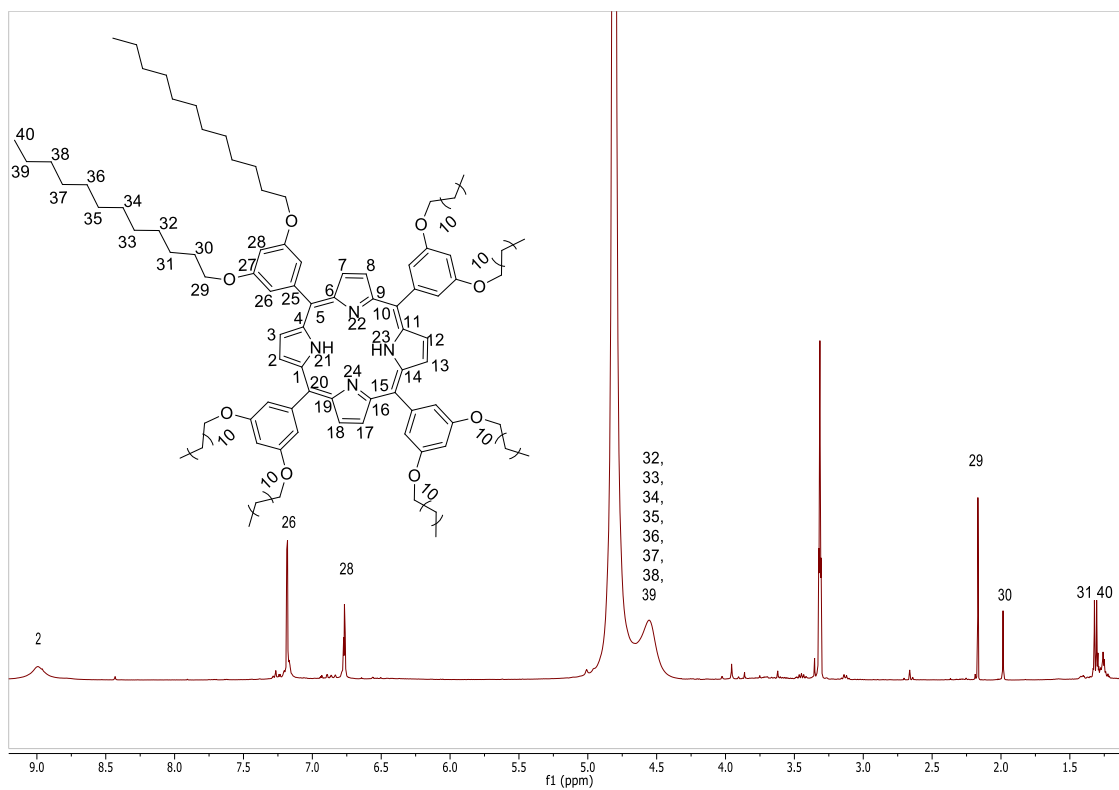


Figura 30. Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CD_3OD] del compuesto **2d**.

En el espectro de UV-Vis se observó la banda de Soret en 416 nm. Siguiendo la regla de Lambert-Beer, se notó un aumento hasta cierto punto en la absorción, la ϵ presenta un ligero decaimiento con el aumento de la concentración.

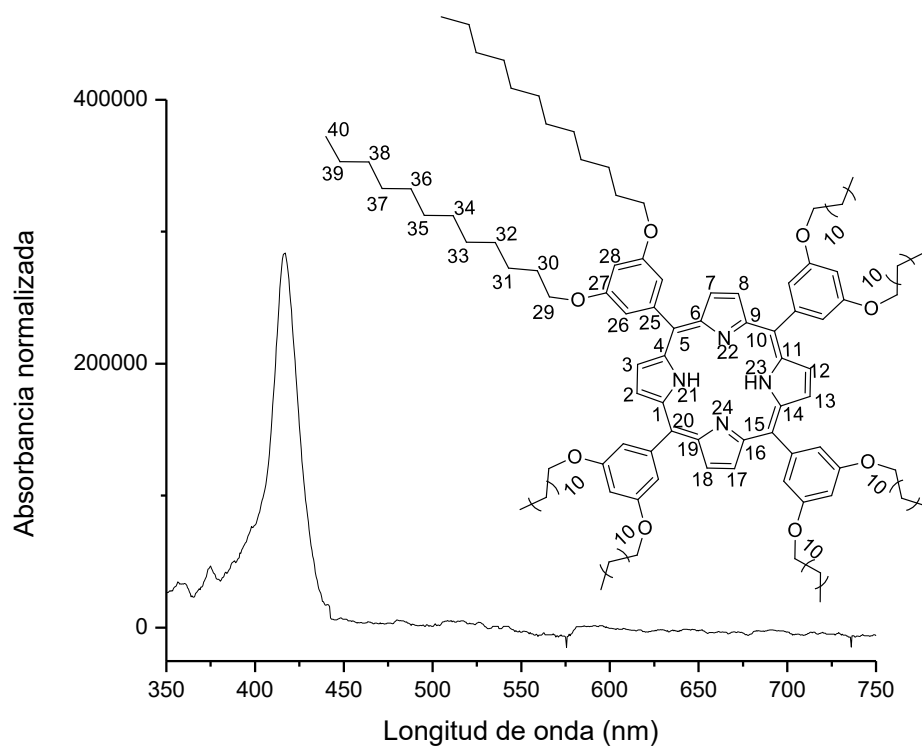


Figura 31. Espectro de UV-Vis [MeOH] del compuesto **2d**.

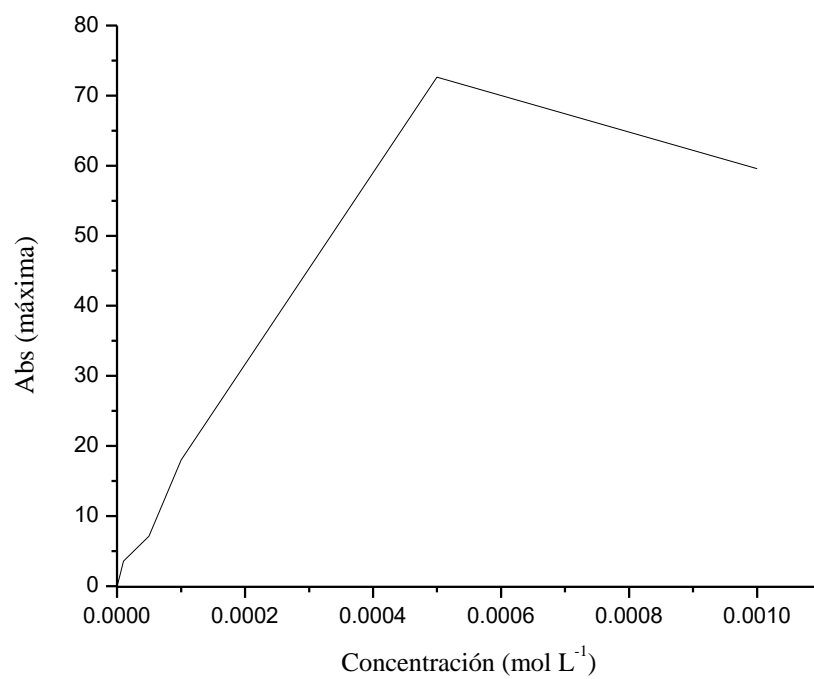
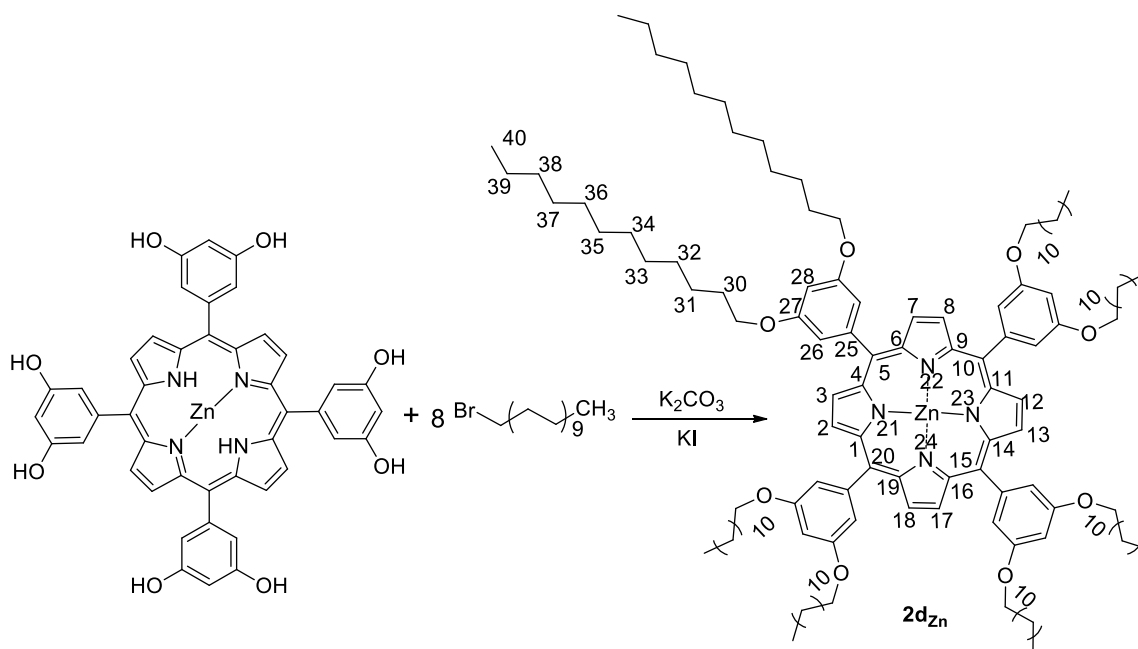


Figura 32. Espectro de UV-Vis [MeOH] del compuesto **2d**.

III.2.6 Síntesis del 5,10,15,20-tetrakis(1,3-bis(dodeciloxi)fenil)porfirinato de zinc(II) (**2d_{zn}**).



Esquema 18. Síntesis del compuesto **2d_{zn}**.

Se partió del 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dihidroxifenil)porfirinato de zinc, 0.05 g de carbonato de potasio, 0.3 mL de 1-bromododecano y una punta de espátula de yoduro de potasio, con calentamiento a reflujo de acetona por 18 h. Se formó un precipitado de color rojo óxido que fue lavado con acetona fría y CH₂Cl₂. Al ser una molécula simétrica la integración de las señales de RMN ¹H corresponde a un cuarto de los hidrógenos totales.

En el espectro de RMN ¹H se observaron 8 señales. La primera aparece en 8.96 ppm, que corresponde a la señal del H-2 del pirrol, presentó una multiplicidad de “s” e integró para dos hidrógenos; la segunda en 7.12 ppm, que corresponde a la señal H-26 del fenilo y presentó una multiplicidad de “d”; la tercera aparece en 6.72 ppm y corresponde a la señal H-28 del hidrógeno en posición *para* del fenilo, presentó una multiplicidad de “t”. En la región

de los alifáticos se observaron 5 señales, la primera en 4.00 ppm que corresponde a las señales de los hidrógenos 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, que integraron para quince hidrógenos y se presentaron con multiplicidad de “m”; en 2.18 ppm hay una señal para el H-29, la cual integró para dos hidrógenos y presentó una multiplicidad de “s”; en 2.00 ppm se encuentra la señal de H-30, que presentó una multiplicidad de “s” e integró para un hidrógeno; por último se presentaron las señales de H-31 y H-40, las cuales se observaron en 1.28 ppm con una multiplicidad de “m” e integraron para tres hidrógenos.

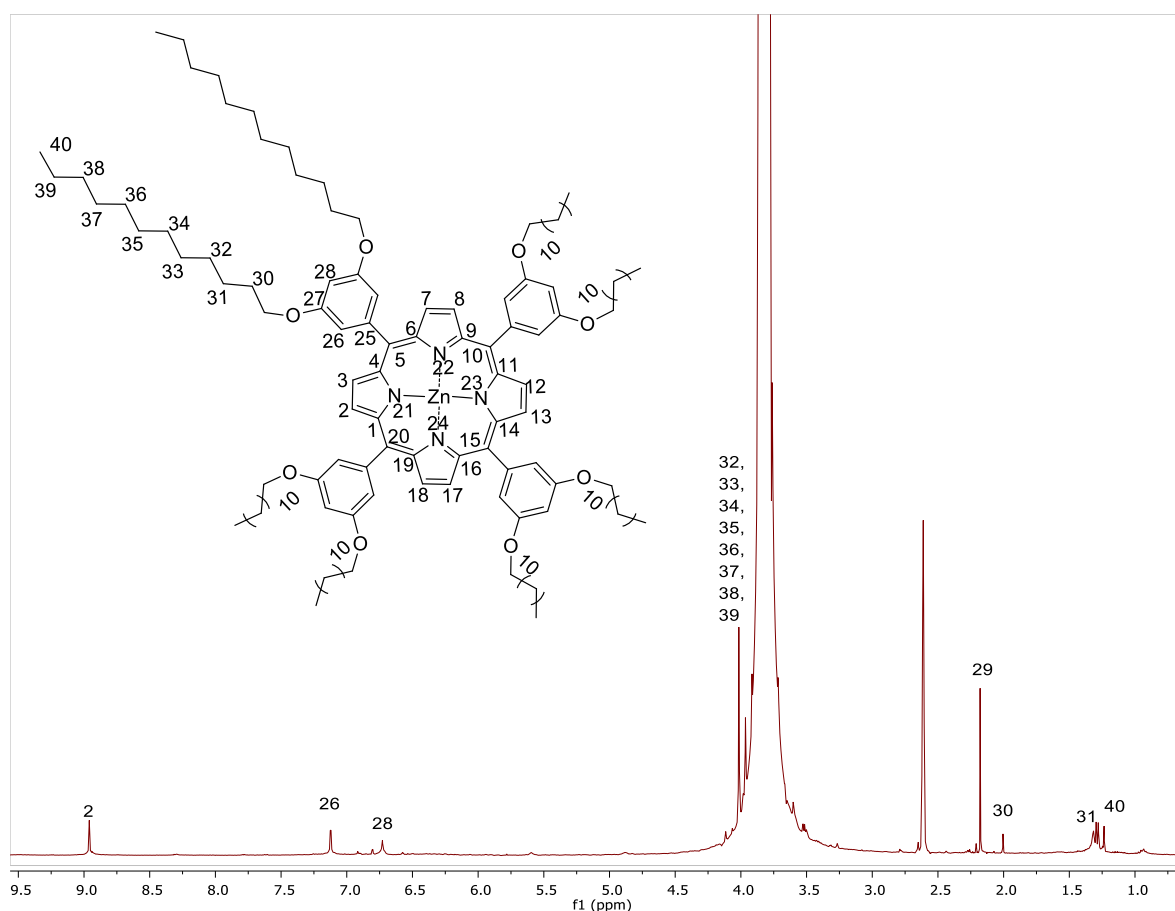


Figura 33. Espectro de RMN ^1H [400 MHz, DMSO- d_6] del compuesto $2d_{\text{zn}}$.

En el espectro de UV-Vis se observó la banda de Soret en 422 nm. Siguiendo la regla de Lambert-Beer, se notó un aumento lineal de la absorción con respecto a la concentración.

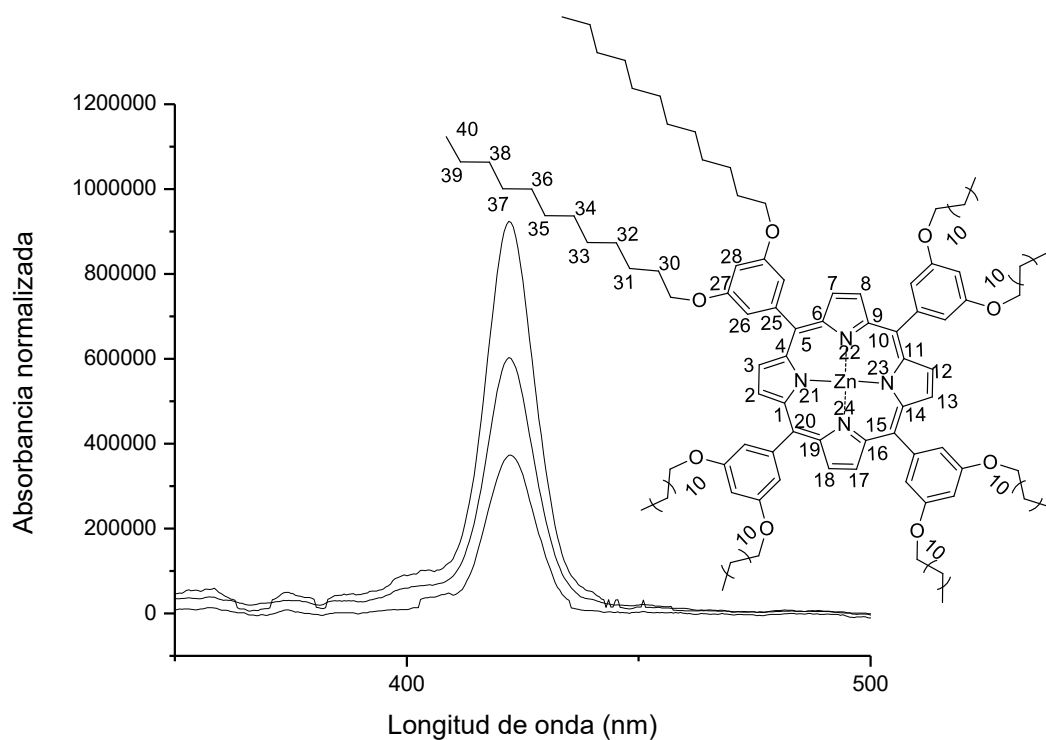


Figura 34. Espectro de UV-Vis [MeOH] del compuesto **2d_{zn}**.

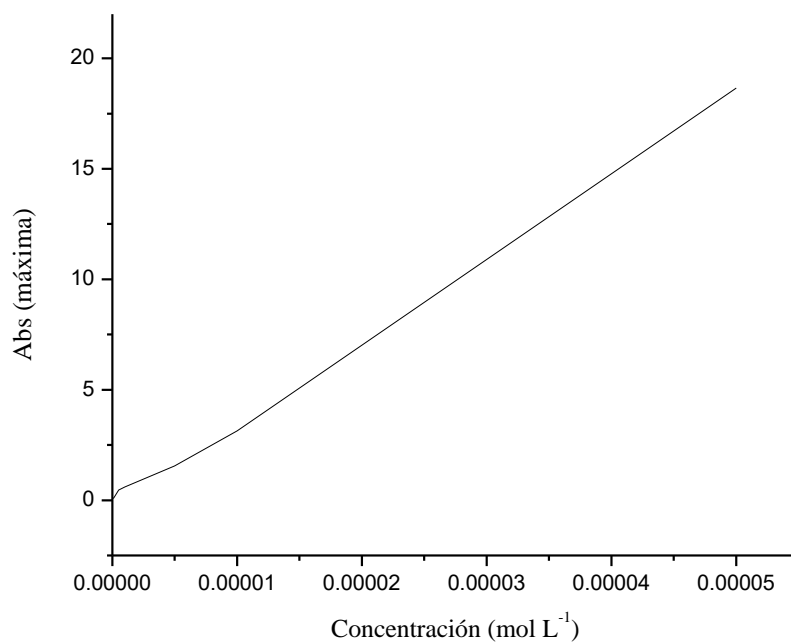
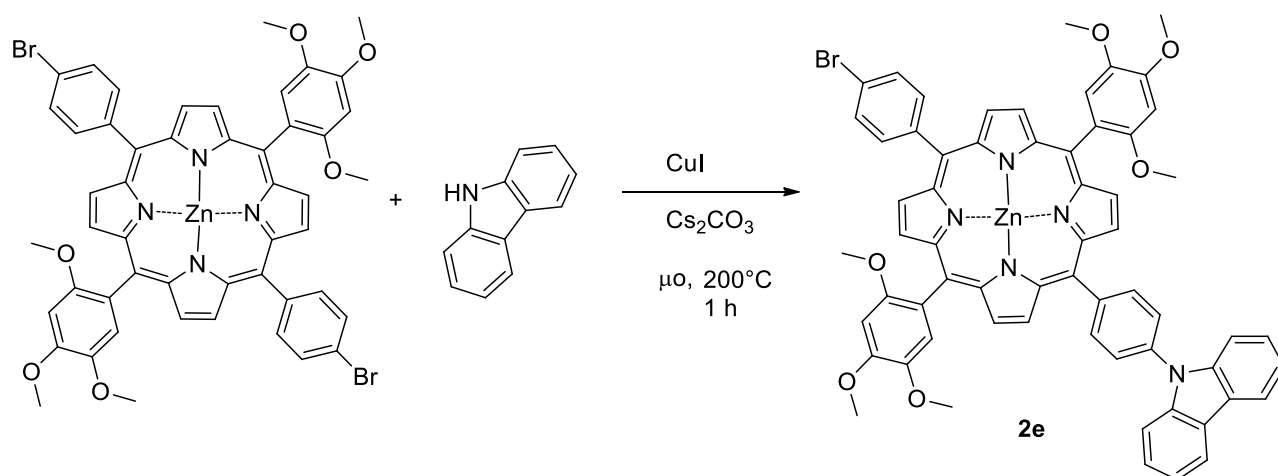


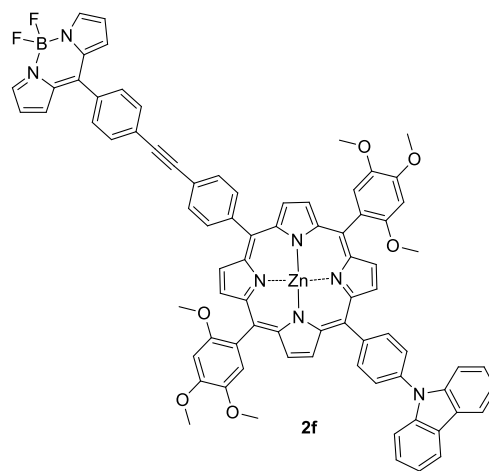
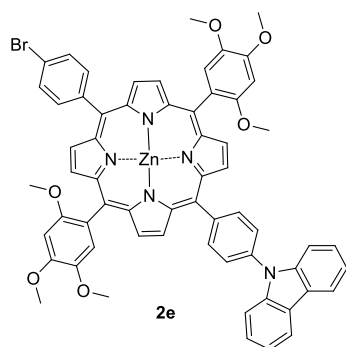
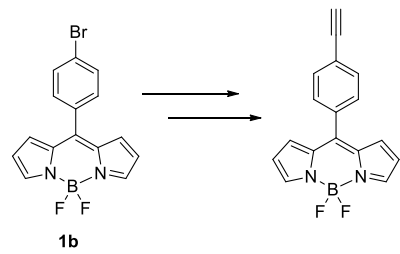
Figura 35. Espectro de UV-Vis [MeOH] del compuesto **2d_{zn}**.

III.2.7 Síntesis del 5-(4-bromofenil)-15-(4-(carbazol-9-il)fenil)-10,20-bis(2,4,5-trimetoxifenil) porfirinato de zinc(II) (**2e**).



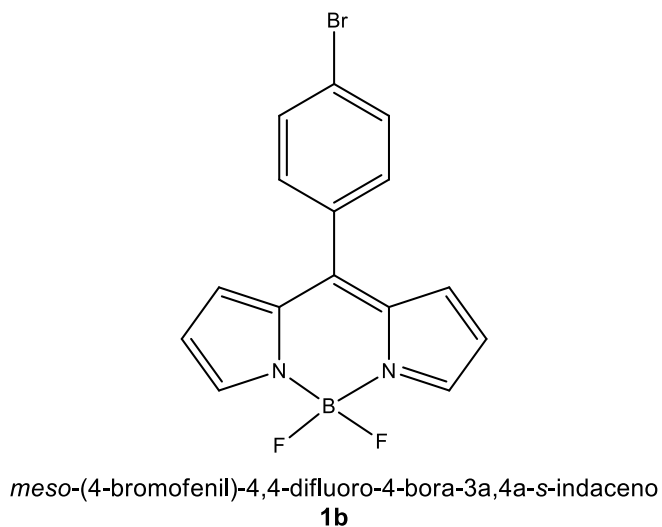
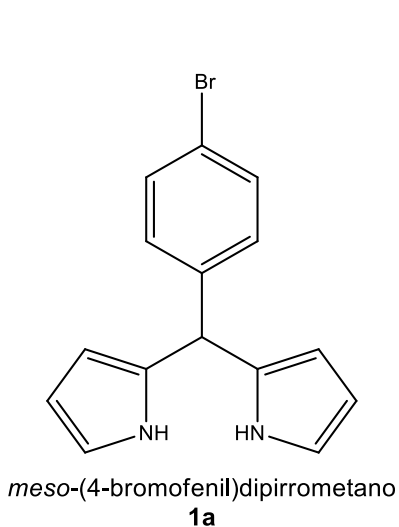
Se intentó realizar la síntesis del 5-(4-bromofenil)-15-(4-(carbazol-9-il)fenil)-10,20-bis(2,4,5-trimetoxifenil) porfirinato de zinc(II), vía un acoplamiento de Ullmann, esta reacción se planteó realizarla en microondas utilizando un tubo de teflón donde se colocaron los catalizadores (CuI y Cs₂CO₃), el carbazol y la porfirina, siguiendo la metodología reportada para una reacción similar [24], sin embargo no se logró la obtención de dicho compuesto por cuestiones técnicas.

La intención de esta última parte era la obtención de la porfirina **2f**, a través de un acoplamiento tipo Sonogashira [25], un compuesto donde el sustituyente carbazol actuara como el donador, el derivado BODIPY como aceptor y la porfirina como puente-π.

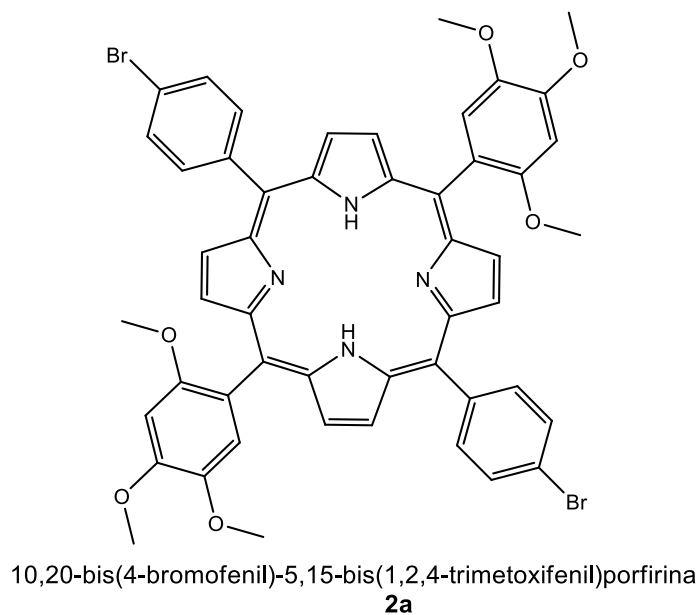


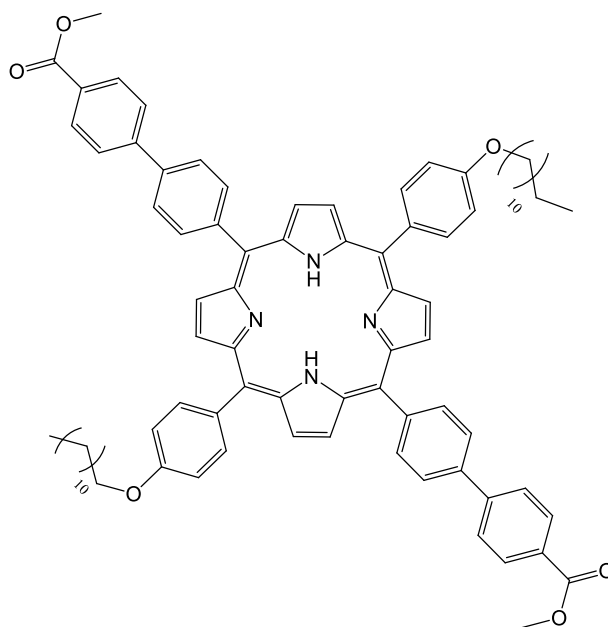
CONCLUSIONES.

Se lograron sintetizar y caracterizar, por medio de RMN, a los compuestos intermediarios de las síntesis propuestas, **1a** y **1b**.

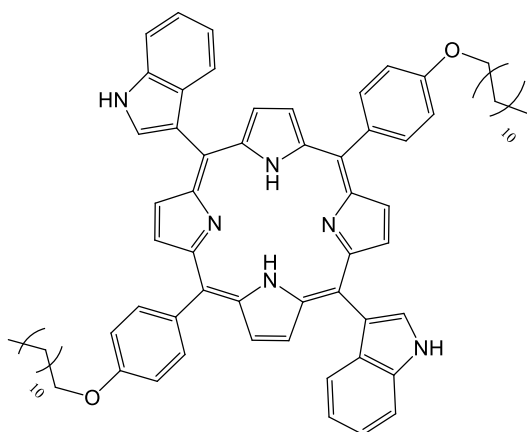


Se sintetizaron y se caracterizaron por RMN (^1H y ^{13}C) y por UV-Vis, 6 nuevos compuestos porfirínicos **2a**, **2a_{zn}**, **2b**, **2c**, **2d**, **2d_{zn}**.

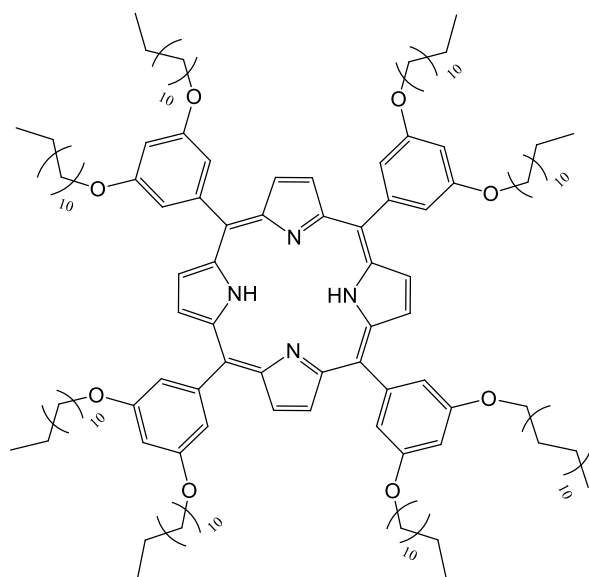




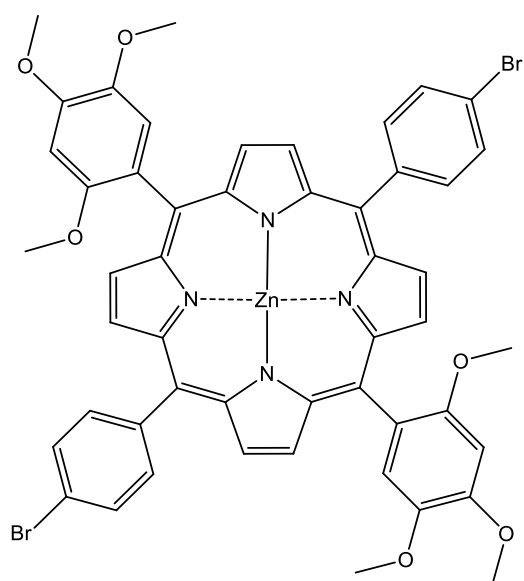
5,15-bis(4-dodeciloifenil)-10,20-bis(1,1'-bifenil-4-carboxilato de metilo)porfirina
2b



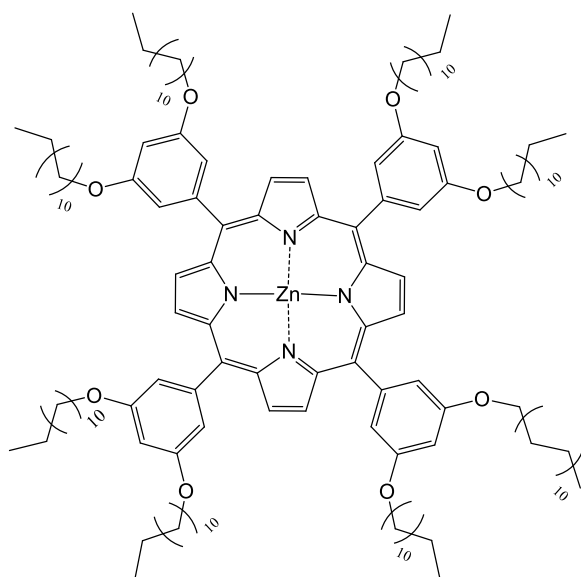
5,15-bis(4-dodeciloifenil)-10,20-bis(1*H*-indol-3-il)porfirina
2c



5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirina
2d



10,20-bis(4-bromofenil)-5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirinato de zinc(II)
2a_{zn}



5,10,15,20-tetrakis(3,5-bis(dodeciloxi)fenil)porfirinato de zinc(II)
2d_{Zn}

Todas las porfirinas fueron probadas para determinar la absorción que presentan estos compuestos, el análisis de UV-Vis nos mostró que la absorción máxima corresponde a la banda Soret, y que las absorciones para la generación de las bandas Q no son muy fuertes. Esto indica que dichos compuestos no son tan adecuados para su posible aplicación en celdas solares típicas orgánicas, pero si para celdas solares de tipo Grätzel.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Santamarta Flórez, J.; Las energías renovables son el futuro; Eficiencia Energética y Energías Renovables, boletín del IDAE. **2004**, Números 1, 2, 3, 4, 5 y 6., pág. 34-40.
2. Segura, J. L.; Gómez R.; Martín León N.; Células solares de plástico: Un reto para los nuevos materiales orgánicos del siglo XXI; *An. Quím. RSEQ* **2001**, 1, 5-11.
3. Barbosa-García, O.; Maldonado, J. L.; Ramos-Ortiz, G.; Rodríguez, M.; Pérez-Gutiérrez, E.; Meneses-Nava, M. A.; Pichardo, J. L.; Ornelas, N.; López de Alba, P. L.; Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable - Organic solar cells as a renewable energy source; *Acta Universitaria* **2012**, 22, 36-48.
4. Pérez Gutiérrez E.; Maldonado Rivera J. L.; Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas; *Entreciencias* **2013**, 1(1), 21-29.
5. Milgrom, L. R.; *The Colours of Life*, Oxford University Press, NY, **1997**, 1-249.
6. Dolphin, D.; *The Porphyrins*; Vol. 1, Academic Press; N. Y.; **1978-1979**.
7. Smith, K.; Development of porphyrin syntheses; *New J. Chem.* **2016**, 40, 5644-5649.
8. Littler, B.; Miller, M.; Hung, C.; Wagner, R.; O'Shea, D.; Boyle, P.; Lindsey, J.; Dipyrromethanes, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1391-1396.
9. Williams, R.; Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 1505-1514.
10. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L.; A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power; *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676-677.
11. Li, C.; Lui, M.; Pschirer, G. N.; Baumgarten, M.; Müllen, K.; Polyphenylene - based materials for organic photovoltaics; *Chem. Rev.* **2010**, 110(11), 6817-6855.

12. Assender, H.; Barkhouse, A.; Photovoltaic polymer materials; photochemistry and photophysics of polymer materials, **2010**, chapt. 8, 271-307.
13. Grätzel, M.; Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells; *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42(11), 1788–1798.
14. Vasilopoulou, M.; Douvas, A. M.; Georgiadou, D. G.; Constantoudis, V.; Davazoglou, D.; Kennou, S.; Palilis, L. C.; Daphnomili, D.; Coutsolelos, A. G.; Argitis, P.; Large work function shift of organic semiconductors inducing enhanced interfacial electron transfer in organic optoelectronics enabled by porphyrin aggregated nanostructures; *Nano Res.* **2014**, 7(5); 679-693.
15. Sun, S.; Fan, Z.; Wang, Y.; Haliburton, J.; Organic solar cell optimizations; *J. Mater. Sci.* **2005**, 40(6); 1429-1443.
16. a) Secretaría de Energía; Diario Oficial **2009**. Decreto por el que se aprueba el Programa Especial para el Aprovechamiento de Energías Renovables 2009-2012.
b) Secretaría de Energía. Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026. Págs. 81-84, México, **2012**. http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/PER_2012-2026.pdf.
17. US Department of Energy Office of Science; *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*, **2005**. http://www.er.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rpt.pdf.
18. Reece, S. Y.; Hamel, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J.; Nocera, D. G.; Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts, *Science* **2011**, 334, 645.
19. Panda, M. K.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G.; Porphyrins in bio-inspired transformations: light-harvesting to solar cell; *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2601.
20. Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, Md. K.; Wei-Guang Diao, E.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Porphyrin-sensitized solar

cells with cobalt(II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency; *Science* **2011**, 334, 629.

21. Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M.; *Nat. Chem.* **2014**, 6, 242.
22. Lee, C.-H.; Lindsey, J. S.; One-flask synthesis of *meso*-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks; *Tetrahedron* **1994**, 50, 11427.
23. Xochitiotzi-Flores, E.; Islas-Mejía, A.; García-Ortega, H.; Romero-Ávila, M.; Méndez-Stivalet, J. M.; Carreón-Castro, M. P.; Santillan, R.; Maldonado-Domínguez, M.; Arcos-Ramos, R.; Farfán, N.; On the structure of *meso*-substituted F-BODIPYs and their assembly in molecular crystal an experimental-theoretical approach; *J. Organomet. Chem.* 2016, 85, 148-157.
24. Jae Kwan, K.; Joong Hyun C.; Young-Sil R.; Se Hwan O.; Eul Kgun Y.; *N*-Arylation of carbazole by microwave-assisted ligand-free catalytic CuI reaction; *Tetrahedron* **2011**, 67, 4820-4825.
25. Thorand S.; Krause, N.; Improved procedures for the palladium-catalyzed coupling of terminal alkynes with aryl bromides (Sonogashira coupling) *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8551-8553.