



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE SISTEMAS DIPORFIRÍNICOS

TESIS

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.A. ANDRÉS BORJA MIRANDA

TUTOR:

**DR. MARCOS MARTÍNEZ GARCÍA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Ciudad Universitaria, CDMx, Enero, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

H. Jurado

Presidente Dr. Serguei Fomine

Vocal Dr. José Alfredo Vázquez Martínez

Vocal Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

Vocal Dr. Héctor García Ortega

Secretario Dr. Alejandro Cordero Vargas

Lugar dónde se realizó el trabajo: Instituto de Química, UNAM, laboratorio
6-C

Asesor: Dr. Marcos Martínez García

Índice

	Página
Introducción	5
Abreviaturas	6
1. Antecedentes	7
1.1 Porfirinas.....	7
1.2 Síntesis.....	13
1.2.1 Síntesis de sistemas diporfirínicos.....	16
1.3 Aplicaciones.....	19
1.4 Sistemas π -conjugado.....	24
1.4.1 Síntesis.....	28
1.4.2 Aplicaciones.....	30
1.5 Celdas Solares.....	32
2. Objetivos Generales	36
2.1 Objetivos Particulares.....	36
3. Equipo Utilizado	37
3.1 Reactivos y disolventes.....	38
4. Desarrollo Experimental	39
4.1 Síntesis de los sistemas π -conjugados.....	39
4.1.1 Síntesis de 4-(4-clorometil)estirilfenilmetanol.....	39
4.1.2 Síntesis de 1,2-bis(4-clorometil)fenileno.....	40
4.1.3 Síntesis de 1,4-bis (4-hidroximetil)estirilbenceno.....	41
4.1.4 Síntesis de 1,4-bis (4-clorometil)estirilbenceno.....	42
4.2 Síntesis de Porfirinas.....	43
4.2.1 Síntesis de porfirina base libre	43
4.2.2 Síntesis de porfirina con cobre.....	44
4.3 Síntesis de sistemas diporfirínicos.....	45
4.3.1 Síntesis de dímero porfirínico base libre	

de primera generación	45
4.3.2 Síntesis de dímero porfirínico base libre de segunda generación	46
4.3.3 Síntesis de dímero porfirínico de primera generación con cobre	47
4.3.4 Síntesis de dímero porfirínico de segunda generación con cobre	49
5. Discusión de resultados.....	50
5.1 Síntesis de sistemas π -conjugados. Acoplamiento Heck..	51
5.2 Reacción de cloración.....	54
5.3 Síntesis de la porfirina base libre.....	59
5.4 Síntesis de la porfirina con cobre.....	63
5.5 Síntesis de sistemas diporfirínicos.....	65
5.5.1 Síntesis de dímero porfirínico base libre de primera generación 14	65
5.5.2 Síntesis del dímero porfirínico base libre de segunda generación 15	67
5.5.3 Síntesis del dímero porfirínico de primera generación con cobre 16	70
5.5.4 Síntesis de dímero de segunda generación con cobre 17	71
6. Estudios de absorción y emisión.....	74
6.1 Absorción y emisión de los sistemas π -conjugados.....	74
6.2 Absorción y emisión de porfirinas base libre y metalada...75	
6.3 Absorción y emisión de dímeros porfirínicos base libre....77	
6.4 Absorción y emisión de dímeros porfirínicos con cobre....79	
6.5 Rendimiento cuántico.....	81
7. Resonancia Paramagnética Electrónica	81
8. Estudios de fotoconductividad	86
9. Conclusiones.....	93
10. Referencias.....	94

Introducción

Las porfirinas han sido compuestos de importancia para la comunidad científica, tanto desde el punto de vista biológico como de la investigación para la generación de nuevos materiales capaces de imitar la habilidad de las plantas para absorber luz y convertirla en energía; sin embargo, el reto que se tiene hoy son rutas de síntesis efectivas que mejoren rendimientos, con el firme propósito de producir este tipo de compuestos de forma masiva.

Por su parte, los sistemas π -conjugados, son compuestos con propiedades luminiscentes ya estudiadas, y que están presentes en muchos compuestos tanto naturales como sintéticos; no obstante, uno de los problemas y desventajas que poseen este tipo de compuestos es la baja solubilidad de los mismos en disolventes orgánicos, lo cual dificulta en ocasiones su caracterización y también sus posibles aplicaciones.

Con base en lo antes mencionado, en el presente trabajo de investigación se propone la síntesis de dímeros porfirínicos unidos mediante sistemas π -conjugados, creando sistemas con propiedades luminiscentes únicas.

En el primer capítulo, se abordaran algunos antecedentes acerca de las porfirinas y sistemas π -conjugados, así como la síntesis de dímeros porfirínicos y sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia.

En el segundo capítulo, se encuentra la metodología utilizada para la obtención de todos los compuestos, seguida del análisis de cada sistema diporfirínico obtenido, así como la inserción de cobre en los sistemas.

Por último se contemplan estudios adicionales como resonancia paramagnética electrónica, absorción, emisión y estudios de conductividad para determinar cuál dímero tiene mejor desempeño.

Abreviaturas

°C	Grado Celsius
¹³C	Carbono 13
AcOEt	Acetato de etilo
CH₂Cl₂	Diclorometano
Pd(AcO)₂	Acetato de paladio (II)
ToP	Tri ortotoluilfosfina
¹H	Hidrógeno
IR	Infrarrojo
mmol	Milimol
MHz	Mega hertz
Hz	Hertz
nm	Nanómetros
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
Uv-vis	Ultravioleta visible
EPR	Electronic Paramagnetic Resonance
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PPV	Polifenilvinileno
TPP	Tetrafenilporfirina

1. Antecedentes

1.1 Porfirinas

Desde su descubrimiento, las porfirinas han sido de interés científico tanto en el ámbito biológico como en el área de materiales, por su capacidad para captación y liberación de energía. La palabra porfirina proviene del griego “porphyreos” que significa púrpura, utilizado para referirse a todo aquello que poseía el color morado¹. Actualmente, las porfirinas son utilizadas como sensibilizadores para fototerapia y varios complejos con metales muestran una interesante y versátil química en el área de pigmentos.

Para comprender un poco la química inmersa en la síntesis y aplicación de las porfirinas, se requiere inicialmente saber de dónde provienen. La porfirina es un macrociclo formado por cuatro unidades de pirrol, el cual a su vez es un heterociclo de cinco miembros, que posee seis electrones π en su estructura **Figura 1**.

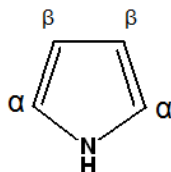


Figura 1. Estructura de Pirrol

Si se conectan dos moléculas de pirrol por medio de las posiciones α mediante un puente metino, y una posterior oxidación, se obtiene una especie llamada dipirrometeno. Ésta es una unidad fundamental para la formación de porfirinas. La estructura básica de la porfirina consiste en cuatro anillos de pirrol unidos por puentes metino **Figura 2**.

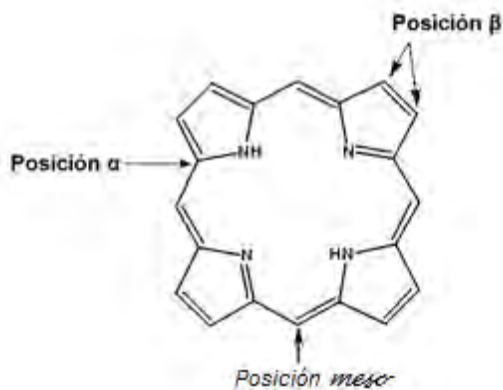


Figura 2. Posiciones α , β , y *meso* de porfirina

Los enlaces dobles centrales en el macrociclo son necesariamente Z , aunque en cadena abierta puede adoptar también configuración E . La conformación más estable en solución es usualmente la Z^2 .

El macrociclo porfirínico contiene dos unidades de pirrol ricas en electrones, con un protón en el nitrógeno (N-H) y dos deficientes de electrones, donde el nitrógeno carece de hidrógeno; dichos protones, se encuentran en equilibrio constante. El macrociclo porfirínico posee 22 electrones π en total **Figura 3**; no obstante, sólo 18 de ellos entran en la deslocalización electrónica³.

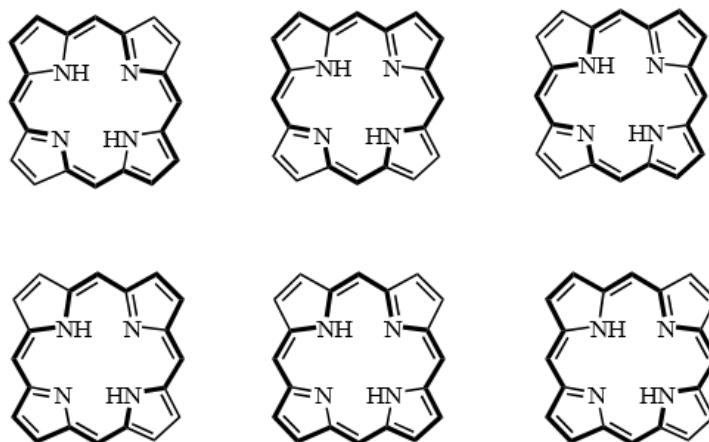


Figura 3. Porfirinas y su deslocalización electrónica

En años anteriores, se han hecho mediciones utilizando rayos X, donde se indica que la estructura más probable es aquella en la que los átomos de hidrógeno unidos a nitrógeno están opuestos, ya que se vio que, así se evitan las fuerzas de van der Waals, repulsión que ocurriría si dichos hidrógenos se encontraran en anillos contiguos.

La primera alusión histórica a las porfirinas, se refiere a la observación efectuada por Scherer en 1841, quien trató de encontrar una razón del porqué del color de la sangre ⁴.

La primera propuesta estructural para la porfirina como macrociclo, fue propuesta por Küster en 1912⁵, sin embargo Fischer no estaba de acuerdo con la estructura propuesta, y no fue sino hasta 1929 que Fischer y colaboradores realizan la primera síntesis total de lo que hoy en día se conoce como grupo hemo⁶.

Durante la primera parte de este siglo, y especialmente hablando de los 1920's y 1930's, la síntesis de porfirinas fue de gran impacto, por lo que se comenzaron a averiguar diversas maneras de obtención de porfirinas⁷, y no fue hasta inicios de 1930, que Hoppe Seyler en 1924 le da el nombre porfirinas a compuestos que originalmente se habían llamado hematoporfirinas⁸, y más tarde "The Commission on the Nomenclature of Biological Chemistry" numeró los átomos de la porfirina **Figura 4**, incluyendo a los nitrógenos, con el fin de poder nombrar los nuevos compuestos que se fueran obteniendo⁹.

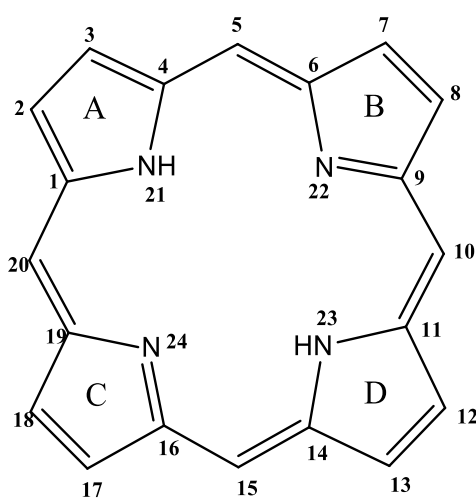


Figura 4. Estructura de porfirina

Al mismo tiempo, Fischer se dio a la tarea de poner nombres a las porfirinas ya con la numeración de cada átomo de la estructura de porfirina, debido a que anteriormente se solían llamar a los compuestos con nombres triviales haciendo alusión a la procedencia de los mismos; el caso más conocido es la uroporfirina, utilizado para el compuesto aislado de la orina de personas que sufrían de un padecimiento llamado porfiria, deficiencia de enzimas involucradas en el metabolismo para la formación del grupo hemo.

Una de las propiedades que más llaman la atención de las porfirinas es su capacidad de absorber luz. Esto se puede apreciar si en disolución se colocan bajo luz ultravioleta (UV), distinguiendo una peculiar fluorescencia roja. Dicha absorción de luz, lleva a la formación de especies reactivas de oxígeno por medio de mecanismos fotoquímicos.

En espectroscopia UV-visible, las principales bandas de absorción tienen coeficientes de extinción muy elevados.

La intensa banda que absorbe alrededor de 400 nm, llamada banda Soret o en algunos casos “banda b”, es característica de la conjugación del macrociclo y desaparece con su ruptura. Las porfirinas presentan también en el espectro de UV **Figura 5**, cuatro bandas satélites (bandas Q) que van desde 500-700 nm, que se numeran del IV al I, en donde la absorción es $IV > III > II > I$ a lo que se denomina espectro de tipo “etio”. La relación entre las bandas Soret y la banda Q número I es de 50:1 ¹⁰.

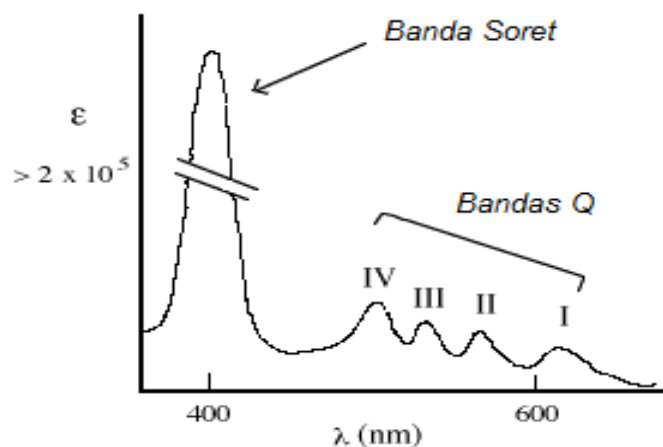


Figura 5. Espectro UV-vis de porfirinas.

En el contexto de la importancia de estos compuestos, es relevante la capacidad de los mismos de poderse coordinar con diferentes metales, siendo el hierro, cobalto y el magnesio, de los metales más utilizados para la metalación de las porfirinas¹¹. Entre los compuestos que se encuentran en la naturaleza con estas características, se encuentran la clorofila, pigmento que aporta el color verde a las plantas, la vitamina B12, también llamada cobalamina el cual es un compuesto de esencial importancia para el funcionamiento del cerebro, y la hemoglobina, cuya principal función de transporte de oxígeno es bien sabida¹² **Figura 6**.

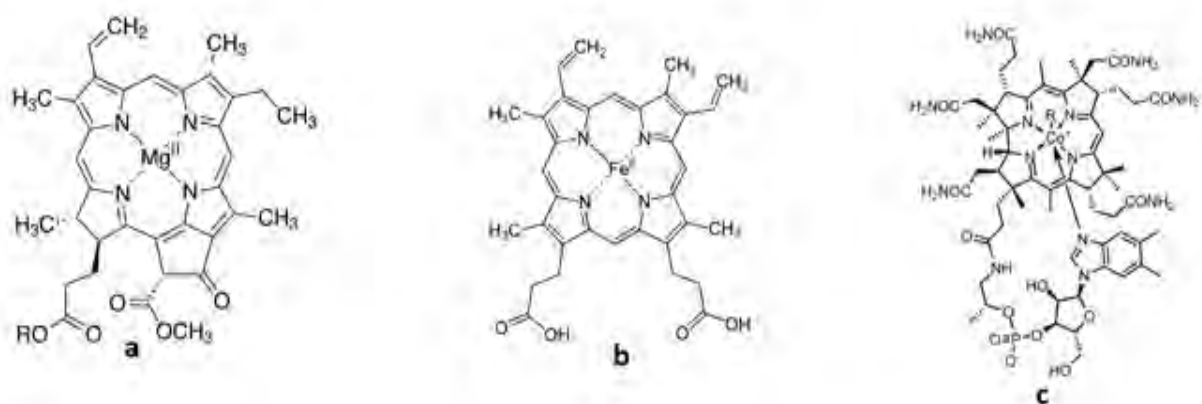


Figura 6. a) Estructura de la clorofila; b) Estructura de la hemoglobina; c) Estructura de la Vitamina B12

Las porfirinas tienen la capacidad de quelar algunos iones metálicos, por lo que han sido estudiadas también desde el punto de vista de la química organometálica, fisicoquímica y química teórica, gracias a que son compuestos altamente simétricos y a sus propiedades fluorescentes.

La complejación con metales más rápida ocurre con metales divalentes. Complejos con iones de baja electronegatividad como Mg^{2+} , Ca^{2+} y Pb^{2+} son obtenidos por reflujo en piridina, aquellos de mediana electronegatividad y radio iónico como Zn^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} son incorporados con mezclas de cloroformo/metanol, mientras que aquellos con propiedades óxido-reductoras como son Pd^{2+} , Pt^{2+} , Al^{3+} son mejor

incorporados con ácido acético; en tal caso, son activados y luego son oxidados por el aire.

La mayoría de las reacciones de metalación **Figura 7**, son reversibles en medio ácido, excepto los complejos formados con Ni, Pd y Pt¹³.

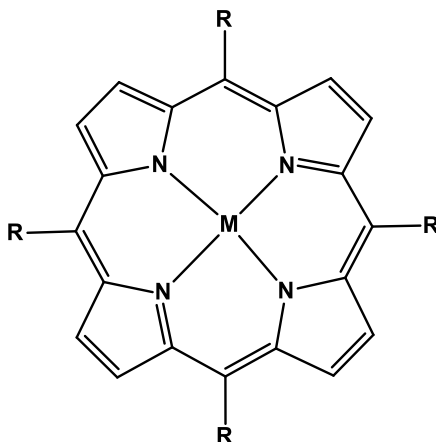


Figura 7. Porphirina metalada

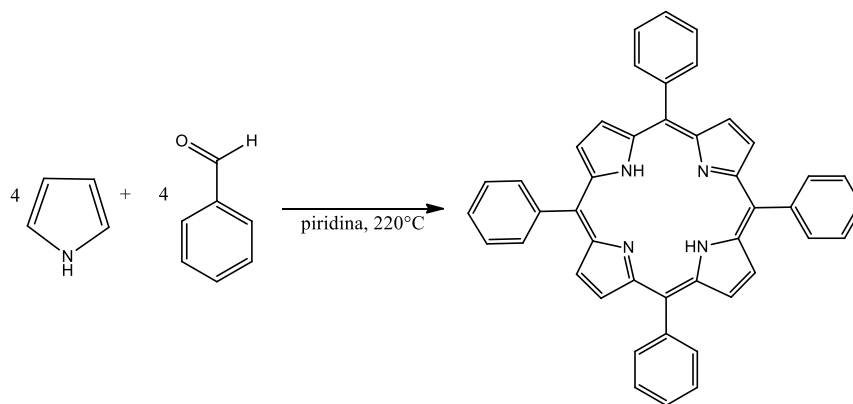
La transición electrónica de porfirinas y metaloporfirinas es la $\pi-\pi^*$ asociada con el macrociclo porfirínico.

Las porfirinas base libre en el espectro de emisión presentan picos de fluorescencia, uno alrededor de λ_{emis} 650 nm, correspondiente a energías singulete y fosforescencia y otro cerca de los λ_{emis} 750 nm correspondiente a energías triplete. Las energías de metaloporfirinas son más grandes que las porfirinas no metaladas y por tanto ocurren a longitudes de onda más bajas¹⁴, alrededor de 390 nm.

1.2 Síntesis

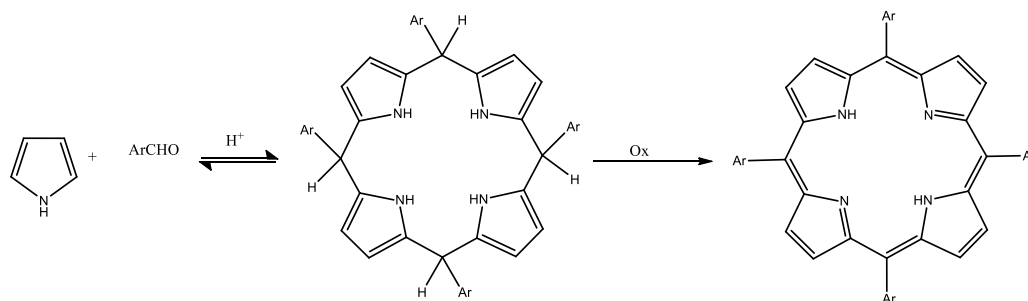
En las últimas décadas, una gran cantidad de grupos de investigación alrededor del mundo se han dado a la tarea de innovar y optimizar la síntesis de porfirinas.

La primera porfirina sintetizada fue la tetrafenilporfirina (TPP, por sus siglas en inglés), preparada por Rothemund a partir de la condensación de pirrol y benzaldehído, utilizando piridina como disolvente a 220°C¹⁵ **Esquema 1**.



Esquema 1. Síntesis de porfirina de Rothemund

El modo más sencillo de obtener porfirinas fue reportado por Lindsey en 1986, poniendo a reflujo una mezcla diluida de benzaldehído-pirrol en ácido propiónico **Esquema 2**¹⁶. En esta síntesis, se formaba primero el porfirinógeno, el cual era oxidado después a porfirina.



Esquema 2. Síntesis de porfirinas de Lindsey

La reacción ocurre ya que reaccionan dos extremos del tetrámero. En el caso de los dímeros y trímeros, éstos no se pueden doblar para ciclarse, por lo que prácticamente se forma el tetrámero como único producto¹⁷.

Con esta información, se han empleado una gran variedad de aldehídos para formar porfirinas¹⁸. Más tarde, en el año de 1948, Rothmund reporta la complejación de porfirinas con diferentes metales, utilizando las sales correspondientes de los metales¹⁹.

Antes que Lindsey propusiera la mejor manera de obtener porfirinas simétricas, mejorando el rendimiento de las primeras síntesis, en 1967, Adler y colaboradores, decidieron utilizar benzaldehído, pirrol y ácido propiónico para la síntesis de porfirinas, obteniendo un rendimiento del 20%, ésta metodología sería mejorada por Lindsey en 1984 para la obtención de la porfirina simétrica tetrafenílica con rendimientos de hasta el 40%²⁰.

Con base en la información recopilada hasta ese momento, se inició la síntesis de más porfirinas, agregando más de un tipo de aldehídos, obteniéndose mezclas de productos. **Figura 8**

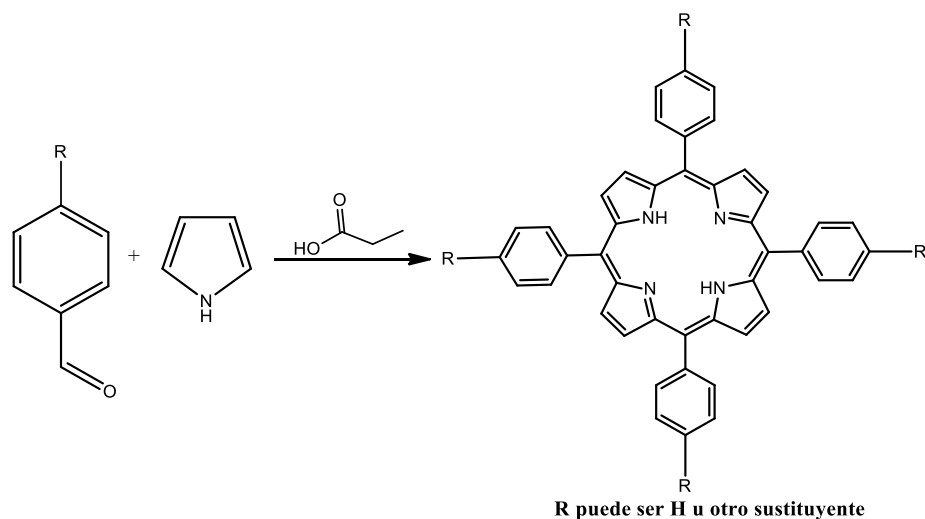


Figura 8. Porphirinas obtenidas con aldehídos diferentes

También se han sintetizado porfirinas no sustituidas en posición *meso*, pero sí sustituidas en posiciones 2 y 3 del pirrol. Para ello, se sintetiza primero el pirrol correspondiente sustituido y después se realiza la ya conocida condensación; sin embargo, este tipo de reacciones tardan demasiado tiempo, y rendimientos bajos que oscilaban alrededor del 11%.

Otro método dentro de los utilizados para síntesis de porfirinas, consiste en utilizar dos unidades de pirrol y condensarlas, obteniendo un derivado dipirrólico y después realizar la condensación para obtener la porfirina; no obstante, la síntesis sólo es viable para sintetizar porfirinas centro simétricas.

Adicionalmente, otro método también utilizado por Fischer y su grupo de colaboradores en Munich fue utilizar dipirrometeno **Figura 9**.

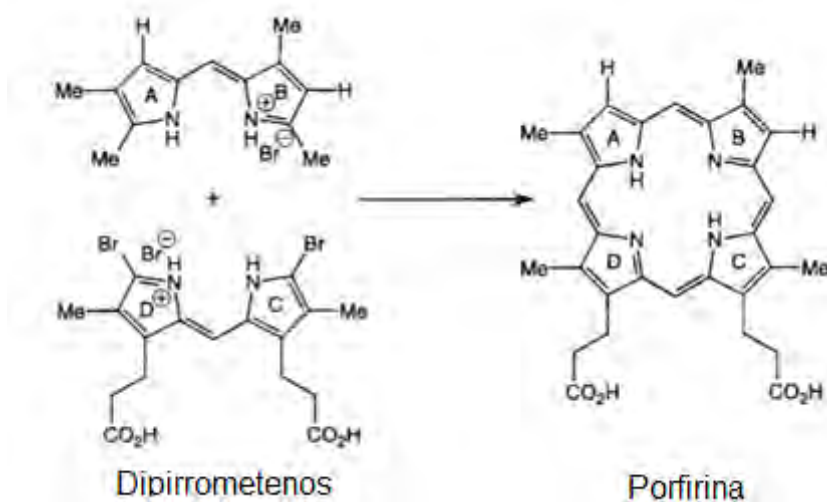


Figura 9. Síntesis de porfirina a partir de dipirrometenos

La síntesis con dipirrometenos incluía calentamiento muy drástico, por lo que dicha metodología fue modificada hasta obtener rendimientos cercanos al 50%, utilizando ácido fórmico²¹.

1.2.1 Síntesis de sistemas diporfirínicos

En los últimos años, en el marco de la síntesis de porfirinas, se han utilizado conectores de diferente naturaleza con el fin de unir varias porfirinas o para obtener, a partir de ellas, sistemas donador-aceptor, con resultados favorables y motivadores **Figura 10** ^{22,23}.

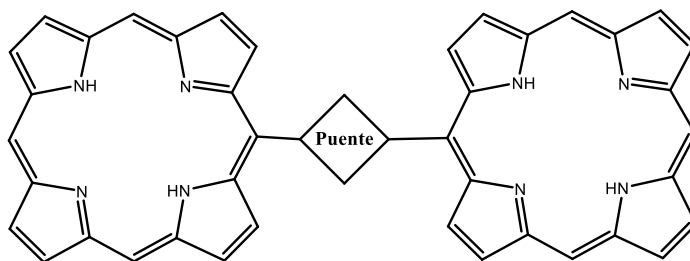


Figura 10. Dímero de porfirina unido mediante puente

El objetivo de la unión covalentemente de porfirinas a través de una gran variedad de compuestos, como son alquinos, alquenos, compuestos aromáticos o heterocíclidos entre otros, es mejorar la transferencia de electrones a lo largo de la estructura formada, con ayuda de los “puentes” en posiciones *meso* de las porfirinas. Estos dímeros porfirínicos se han obtenido en su mayoría por catálisis con metales de transición.

El primer dímero porfirínico obtenido fue aquel cuyo puente era formado por un 1,3-butadieno y fue reportado por Johnsen y Arnold en 1978²⁴, pero no es hasta finales de la década de los 90's que se investigaron sus propiedades ópticas y electroquímicas²⁵. **Figura 11.**



Figura 11. Primer dímero sintetizado por Arnold.

Ya con el conocimiento de la viabilidad para sintetizar dímeros utilizando porfirinas y diferentes compuestos puente, se sintetizaron varios compuestos análogos a los sintetizados por Arnold.

Como ya se mencionó, se han sintetizado dímeros utilizando alquinos como puente; no obstante, aquellos dímeros unidos mediante eteno y sus derivados no han sido explorados a profundidad debido a complicaciones asociadas con isomerismo *cis/trans*.

Una de las pocas síntesis reportadas, donde las porfirinas han sido unidas mediante enlaces dobles, se reportó que fue obtenida por dimerización con catálisis ácida, dando como resultado la mezcla de isómeros geométricos 1:1 *E:Z*.

^{26,27} **Figura 12**

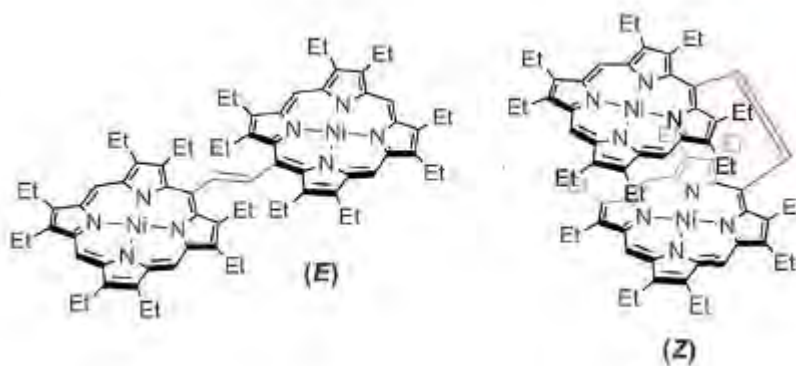


Figura 12. Diporfirinas obtenidas por dimerización catalizada por ácido.

La diferencia entre los isómeros antes mencionados radica en que el isómero (*E*) presenta un desplazamiento de la banda Soret hacia el rojo, mientras que el isómero (*Z*) presenta un desplazamiento de la banda Soret hacia el azul, atribuido a la estructura cara-cara que se observa en la **figura 12**.

Por otra parte, recientemente se ha reportado la síntesis de sistemas diporfirínicos fusionados con bicíclo y heterocíclo, los cuales se encuentran unidos covalentemente ya sea en posiciones *meso-meso* o β - β de las porfirinas.^{28, 29}. No obstante, análogamente también se han sintetizado compuestos en los que los puentes se encuentran unidos β -*meso*^{30, 31} **Figura 13**

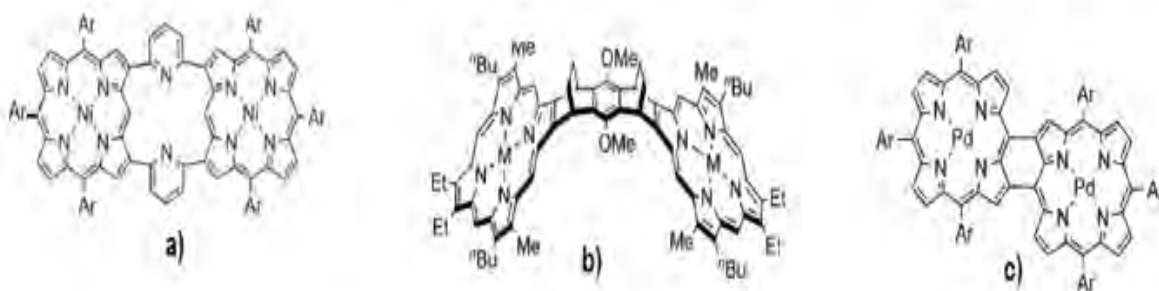


Figura 13. a) Diporfirina puentada β - β , b) Diporfirina puentada por bicíclo,
c) Diporfirina puentada *meso*- β

También se ha intentado sintetizar dímeros con grupos electroattractores, como el pentafluorobenceno, disminuyendo así el apilamiento π - π e incrementando la estabilidad de los dímeros, evitando a su vez la oxidación.

Se han reportado también, estudios tanto electroquímicos como de fluorescencia de sistemas diporfirínicos, arreglos de dímeros cíclicos y en otros casos triporfirínicos también cíclicos^{32,33}, conocidos como cajas moleculares **Figura 14-a**, las cuales pueden almacenar otras moléculas y en tal caso también deformarse estructuralmente por medio de fuerzas débiles porfirina-sustrato, y de hecho existe un complejo reportado de un dímero de porfirina coordinado con Rh, el cual a su

vez funciona como molécula anfitrión de C_{60} también conocido como fullereno³⁴
Figura 14-b.

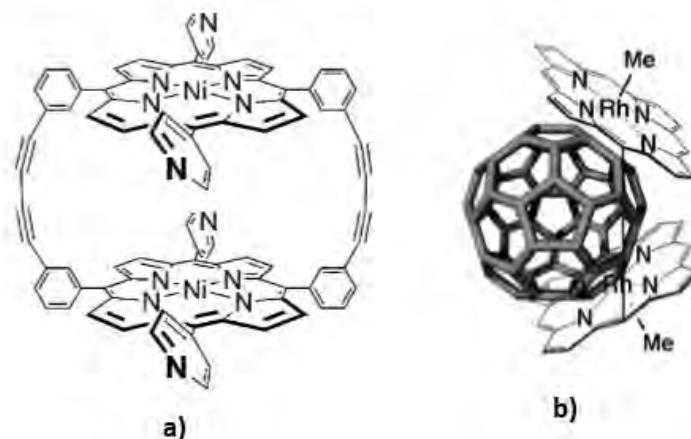


Figura 14. a) Dímero cíclico de porfirina **b)** Dímero como anfitrión de C_{60} .

La investigación en cuanto a la síntesis de porfirinas corresponde es muy variada, sin embargo, al ser dímeros conjugados de gran masa molecular, no es sorprendente que la mayoría de ellos sean poco solubles e incluso insolubles en disolventes orgánicos, por lo que investigadores se han dado a la tarea de sintetizar derivados poliméricos de porfirina solubles en disolventes orgánicos, sin afectar las propiedades electroquímicas, por las cuales son de gran importancia para la comunidad científica^{35,36}.

1.3 Aplicaciones

Ya que las funciones en la naturaleza de las porfirinas es la absorción de energía en el caso de la clorofila, y el transporte de oxígeno en el caso de la hemoglobina, a nivel nacional e internacional, los investigadores intentan reproducir estas propiedades pero con las porfirinas sintetizadas. Simultáneamente, se buscan otras aplicaciones para las porfirinas.

La aplicación probablemente más estudiada de las porfirinas es como agentes absorbentes de luz en celdas solares para generación de energía eléctrica. Estas porfirinas presentan sustituyentes como el antraceno, fluoreno, BODIPY's, tiofeno, compuestos push pull entre otros, como grupos capaces de aumentar la eficiencia de las porfirinas en las celdas solares ^{37,38} **Figura 15.**

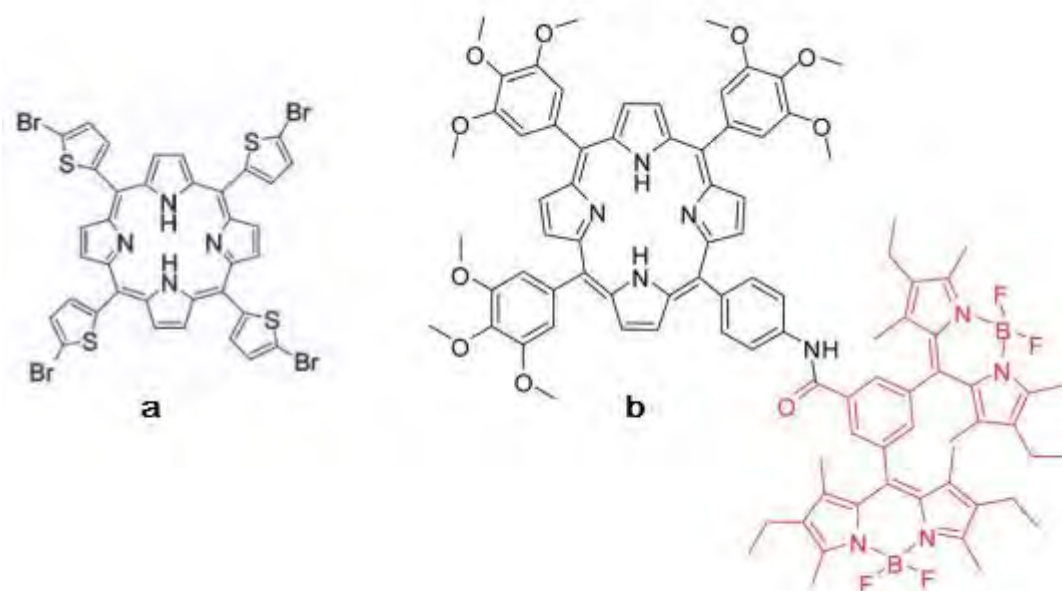


Figura 15. a) Porfirina con tiofeno, b) porfirina con BODIPY

También se han encontrado porfirinas que se utilizan como agentes para terapia fotodinámica. Se han probado por estudios recientes, tres diferentes dímeros de porfirina. Estos fueron administrados a ratones con fibrosarcoma, los resultados fueron favorables y se intenta relacionar la estructura de los pigmentos con la selectividad para tipos de tumores diferentes³⁹.

En la figura 16 se muestran dímeros porfirínicos con una actividad mayor a la de la fotofrina II, compuesto utilizado para terapia fotodinámica, teniendo como ventaja la estabilidad ante la exposición a la luz, a diferencia de la fotofrina II, ya que esta al tener una vida media elevada, tarda más en eliminarse y el paciente debe resguardarse de la luz.

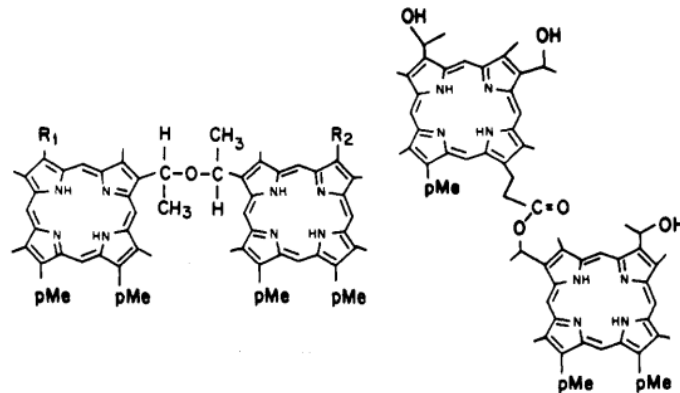


Figura 16. Dímeros porfirínicos utilizados en terapia fotodinámica

A las porfirinas fluoro y clorofenílicas se les han realizado estudios en el área de la farmacéutica, con buenos resultados como antiinflamatorios y antiartríticos⁴⁰

Figura 17.

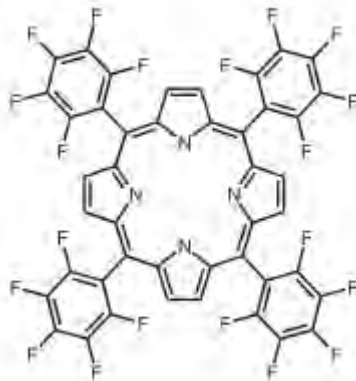


Figura 17. Porphirina fluorada utilizada como antiinflamatorio

Las porfirinas por sí solas, han sido objeto de estudio gracias a sus propiedades físicas y electroquímicas, es por ello que han sido utilizadas en el desarrollo de materiales con aplicación hacia la biociencia y la tecnología.

El campo al que se le da más importancia tanto al monómero porfirínico como a dímeros y oligómeros de porfirina es en la investigación dedicada al desarrollo de materiales electrónicos, fotocatalíticos, y conversores luz-energía, como es el caso de las celdas solares.

Se han reportado nanomateriales obtenidos a partir de dímeros de porfirina coordinados con cobalto (II), en donde se hace importante hincapié en que la formación de diferentes materiales como nanoalambres, nanofibras, y nanoaglomerados dependen de las condiciones externas como fuerza iónica, pH, temperatura, disolvente, etc, por lo que se han manipulado condiciones para generar diferentes nanoestructuras convenientes para diferentes objetivos ⁴¹.

Es sabido también, que un dímero porfirínico, al ser irradiado, puede estar seguido de diferentes procesos entre las unidades, por un lado puede existir una transferencia de energía (**Figura 18**), aunque también puede haber transferencia de electrones o en su defecto una combinación de ambos procesos; el tipo de mecanismo dependerá del tipo de dímero que se forme; es decir si es heteroléptico u homoléptico, en otras palabras todos los sustituyentes unidos al ligante son diferentes (heteroléptico) o todos son iguales (homoléptico). ⁴²

Muchos modelos sintéticos de fotosíntesis, utilizan dímeros porfirínicos los cuales están unidos a través de grupos conectores como bifenilos, alcanos, alquenos, alquinos y heterociclos aromáticos. ⁴³

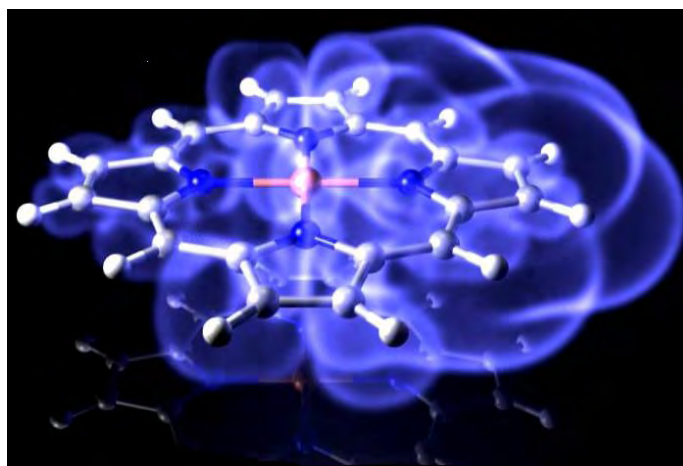


Figura 18. Transferencia de energía a través de porfirina.

Aunque se han estudiado las propiedades luminiscentes de las porfirinas monoméricas así como de las diporfirinas, se ha visto que es más factible fotoinducir la transferencia de energía a través de porfirinas coordinadas con

metales que las porfirinas base libre; se han encontrado pocos ejemplos en la literatura donde porfirinas sin coordinar son capaces de direccionar la transferencia de energía. Es por ello, que se ha encontrado que también las porfirinas asimétricas han sido una buena herramienta como modelo para entender el modo en el que se transfiere la energía así como el rendimiento y la dirección de la misma⁴⁴.

Una de las aplicaciones, no tan comunes como las luminiscentes en biomedicina, es una técnica llamada terapia fotodinámica⁴⁵, el cual es un tratamiento que erradica infecciones bacterianas de tejidos humanos a través de la generación de compuestos cito-tóxicos activados por la luz **Figura 19**.

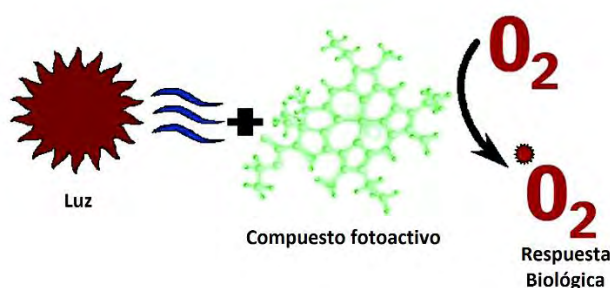


Figura 19. Mecanismo de terapia fotodinámica.

Existen dos procesos por los cuales puede llevarse a cabo la terapia fotodinámica, el proceso tipo I por transferencia de electrones y de tipo II por transferencia de energía. La mayoría de los fotosensibilizadores son tetrapirroles o porfirinoides, los cuales causan la muerte celular al transferir energía hacia el oxígeno, del estado basal hacia el estado excitado, generando especies reactivas de oxígeno; es decir radicales libres.

Una terapia fotodinámica eficiente requiere de una buena combinación algunos factores, entre ellos se mencionan, una buena absorción de luz en longitudes de onda en la que se penetre efectivamente el tejido, un alto rendimiento cuántico (ϕ), para la generación de oxígeno singulete, una buena farmacocinética y localización de regiones donde es más vulnerable la célula a las especies reactivas de oxígeno.⁴⁶

1.4 Sistemas π -conjugados

Desde tiempo atrás, es bien sabido que un sistema π conjugado es un compuesto orgánico que posee en su estructura enlaces covalentes simples y dobles alternados que provocan lo que hoy es conocido como deslocalización electrónica **Figura 20**. Esta deslocalización electrónica, que no es más que el movimiento de los electrones de valencia a través de los orbitales p del compuesto, incrementa la estabilidad de la molécula, dándole propiedades únicas⁴⁷.

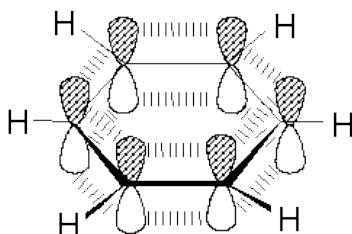


Figura 20. Ejemplo de sistema π conjugado (Benceno)

La conjugación, también existe en otro tipo de compuestos que no necesariamente poseen enlaces dobles y sencillos alternados, sino que cuentan en su estructura con átomos diferentes a carbono; es decir heteroátomos, la única condición es que exista un átomo con un orbital p adyacente al enlace doble para que se dé la deslocalización. Es por ello que heterociclos como el pirrol, furano y tiofeno son considerados también como sistemas conjugados.

En la naturaleza existen muchos compuestos que poseen sistemas π -conjugados con gran cantidad de enlaces dobles, y una de las características que cabe mencionar de ellos, es que son compuestos coloridos ya que son capaces de absorber fotones de diferentes longitudes de onda. Estas propiedades pueden ser cuantificadas fácilmente con espectroscopia ultravioleta -visible **Figura 21**.

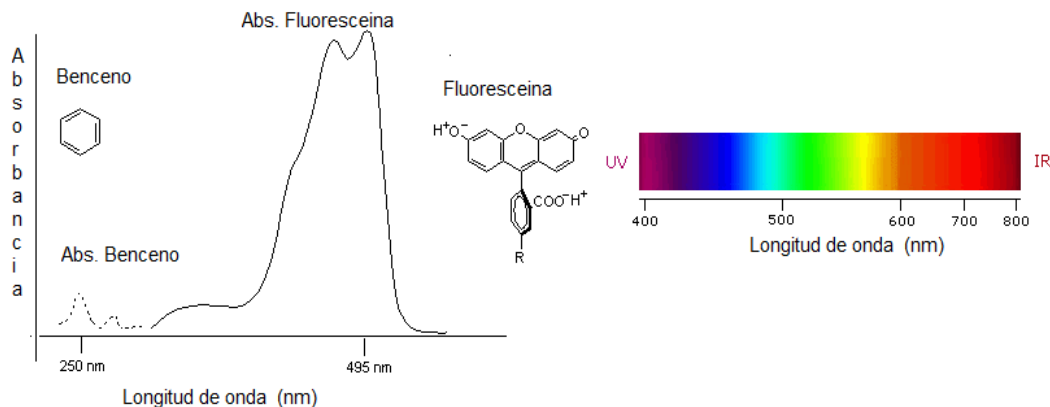


Figura 21. Espectroscopia UV-vis. Ejemplos benceno y fluoresceína

Entre los compuestos con sistemas π -conjugados que son de interés en la naturaleza y en la industria se encuentran la vitamina A, también conocido como retinol, cuya función se ha atribuido a la liberación de pigmentos para el buen funcionamiento de la retina, ⁴⁸ el caroteno, de la familia de los terpenos y muy conocido como pigmento que aporta el color naranja a las zanahorias, y el ácido carmínico, extraído de la cochinilla y utilizado ampliamente en la industria alimentaria y cosmética como colorante **Figura 22.**

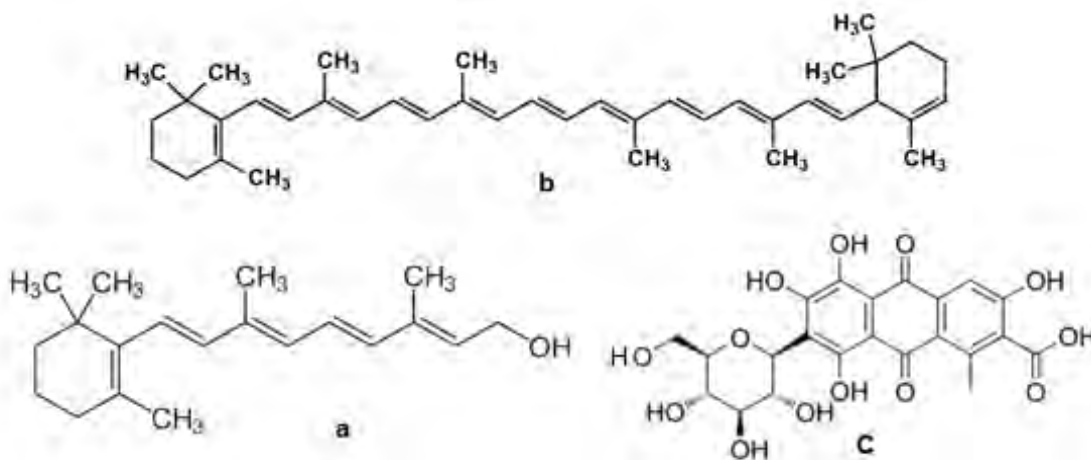


Figura 22. a) Retinol (vit.A), b) Caroteno, c) Ácido carmínico

Por otro lado, resultan importantes también los polímeros y oligómeros conjugados.

Los polímeros orgánicos conjugados son la clase de materiales que se han sintetizado en años recientes y que poseen no sólo las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores tradicionales, sino que también tienen grandes ventajas en cuanto a proceso y mecánica de polímeros se refiere. Estos compuestos han sido ampliamente utilizados en el área de materiales para la generación de sistemas con propiedades optoelectrónicas y fotovoltaicas con miras a crear nuevos dispositivos captadores de energía⁴⁹.

Uno de los polímeros más utilizados es el polifenilenvinileno **Figura 23** (PPV, por sus siglas en inglés). Este polímero ha sido estudiado arduamente por su fuerte luminiscencia de alrededor de 2.2 eV, útil en fotoelectrónica para el desarrollo de diodos emisores de luz (LED's) reportado por Burroughes en la década de los 90's^{50,51}.

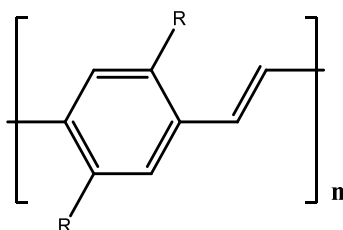


Figura 23. Polifenilenvinileno (PPV)

Los materiales orgánicos son usualmente depositados por técnicas de deposición al vacío; sin embargo, el reto con este tipo de polímeros es obtener un alineamiento favorable, permitiendo una buena eficiencia de transporte de carga a través del medio semiconductor⁵². Los semiconductores (polímeros u oligopolímeros conjugados) más utilizados son entre otros, el pentaceno, rubreno, tiofenos, derivados de fulvaleno y polifenilenvinileno **Figura 24** ^{53,54}.

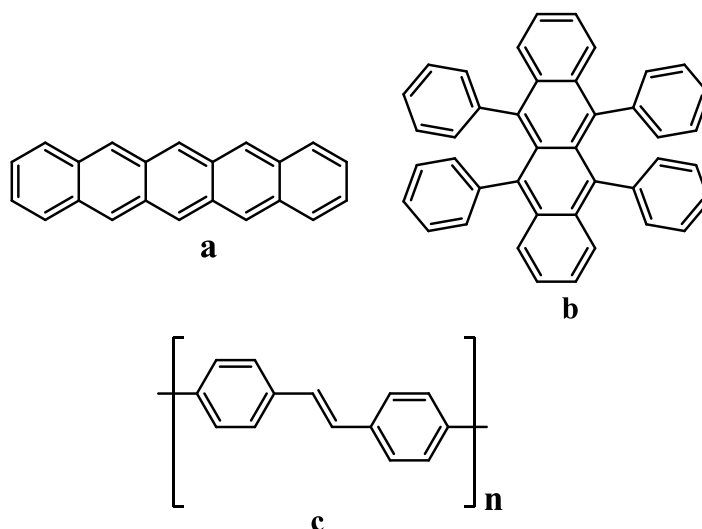


Figura 24. a) Pentaceno, b) Fulvaleno, c) Polifenilenvinileno

En el caso de estos polímeros, no se habían hecho películas ni monocapas de derivados no funcionalizados ya que se tenía el problema de la baja solubilidad en disolventes orgánicos; sin embargo la solución fue la incorporación de grupos alquilo o alcoxi a los extremos de los compuestos conjugados, lo cual los hace compatibles con disolventes orgánicos. Así, también a medida que iba aumentando el largo de la cadena, la fotoluminiscencia también aumentaba **Figura 25**.

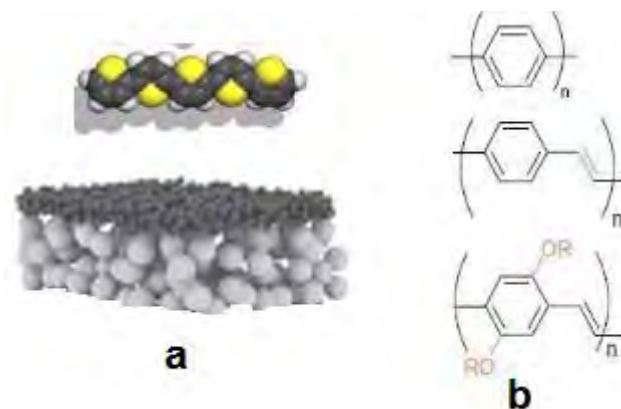


Figura 25. a) Monocapa realizada con polímero conjugado, b) Polímeros conjugados más comunes

1.4.1 Síntesis

De las metodologías que se conocen para la síntesis de sistemas π -conjugados, y en particular de polímeros conjugados, se encuentran la polimerización de monómeros, un buen ejemplo es la síntesis de polímero de poliacetileno por medio de catálisis con metales de transición⁵⁵.

Se han sintetizado varios análogos de polímeros con diferentes monómeros; sin embargo, el problema que ha existido desde que se inició la síntesis de estos compuestos es la baja solubilidad en disolventes orgánicos, por lo cual fue de crucial importancia la incorporación de otros grupos que le pudieran dar la solubilidad a los polímeros para su posterior utilización en la fabricación de monocapas destinadas a la investigación en materiales optoelectrónicos **Figura 26**⁵⁶.

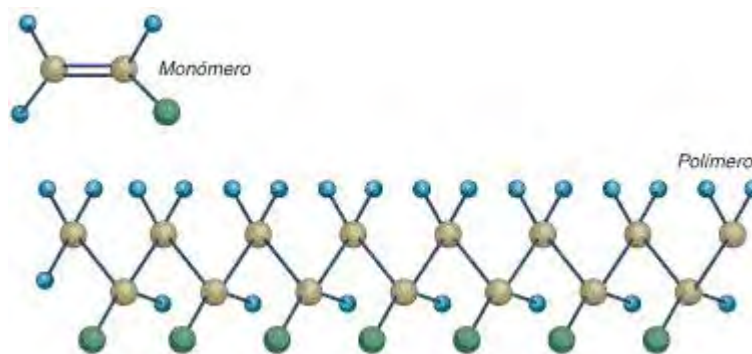
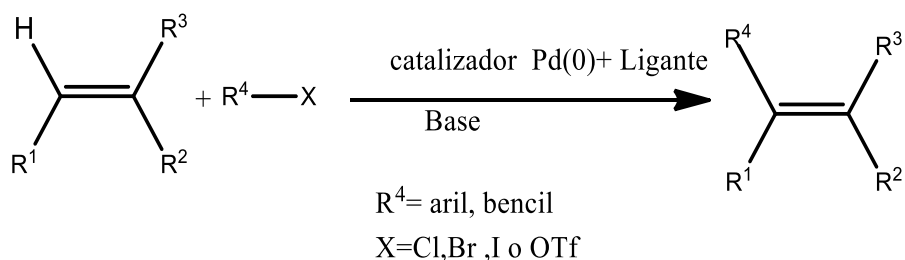


Figura 26. Estructura de un polímero en forma general.

Por otro lado, se han explorado reacciones para la obtención de sistemas π -conjugado, por ejemplo la reacción de Heck.

La reacción de Heck se ha utilizado en síntesis total de productos naturales; es definida como un acoplamiento carbono-carbono catalizado por paladio (0). Se trata de una reacción entre un halogenuro insaturado o un triflato con un alqueno, en presencia de una base y un catalizador de paladio **Esquema 4**.



Esquema 4. Reacción de acoplamiento de Heck

Los primeros ejemplos de reacción de Heck fueron reportados independientemente por Mizoroki y Heck **Figura 27** en los años de 1971 y 1972 respectivamente^{57, 58}.

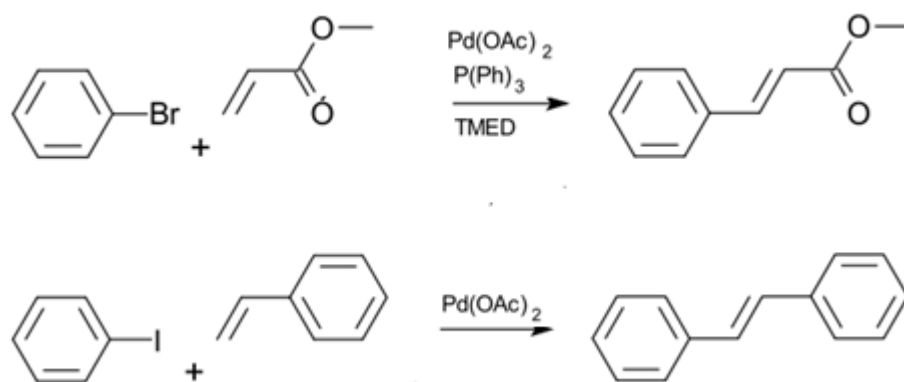


Figura 27. Síntesis de sistemas π -conjugados por reacción de Heck

Existen otras reacciones catalizadas por paladio, algunas son consideradas como variaciones de la reacción de Heck. Ejemplos de éstas son reacción de Stille, Sonogashira, Tsuji-Trost, Negishi y Suzuki; ésta última también ampliamente utilizada para la obtención de dienos conjugados y sistemas de polienos de alta pureza isomérica. A esta reacción en particular, se le han encontrado varias ventajas, por mencionar algunas, la fácil preparación de compuestos de organoboro y su estabilidad, las condiciones suaves y la formación de subproductos no tóxicos.

1.4.2 Aplicaciones

De las muchas aplicaciones que han tenido los compuestos π -conjugados, han sido en primera instancia extraídos de productos naturales, los pigmentos que conocemos y que además tienen colores fuertes e intensos, como el α -caroteno y el ácido carmínico ya antes mencionados, son ejemplos de este particular grupo de compuestos. Sin embargo existen también más campos en el medio científico en donde los sistemas π -conjugado juegan un papel importante. Tal es el caso de la aplicación de estos como sensores químicos y biosensores.

Los biosensores en particular, son una subclase de sensores que reaccionan selectiva y reversiblemente con sustancias químicas o iones que provocan una señal dependiente de la concentración del analito. La señal que se genera puede ser eléctrica, calorimétrica u óptica. La síntesis y estudio de los sensores y biosensores tiene su auge en 1962 cuando se generó un electrodo que podía medir la concentración de glucosa en sangre durante una cirugía cardiovascular; desde entonces ha sido posible la detección de diferentes compuestos como drogas, metabolitos, moléculas pequeñas, proteínas, polisacáridos entre otros

Figura 28 ^{59,60}.

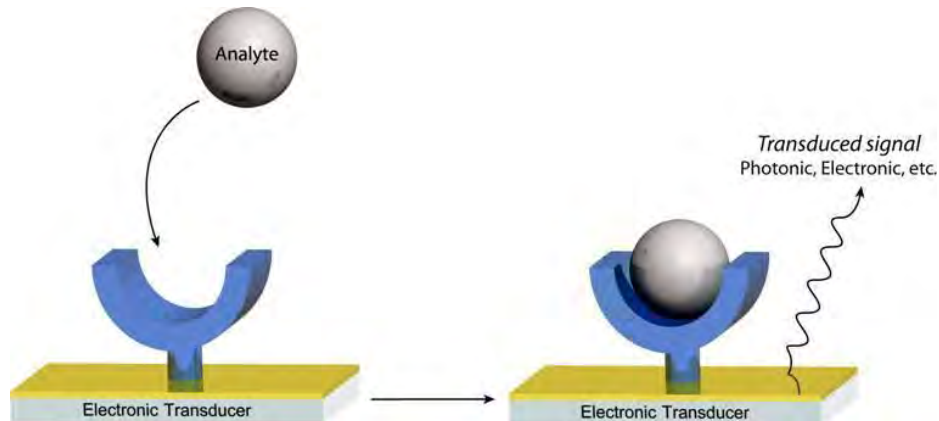


Figura 28. Esquema general de biosensor

Dentro de las perspectivas que se esperan a futuro para los sensores es deseable poder crear sistemas multicomplejos que no arrojen falsos positivos o negativos, también que sean selectivos y sensibles para así poder tener límites de detección muy bajos. Adicionalmente, se espera poder hacer ensayos con muestras “naturales”; es decir sin tratamientos previos como orina, saliva, entre otros.

Por otro lado, es importante remarcar el hecho de que los dispositivos orgánicos fotovoltaicos también son basados en polímeros con electrones π -deslocalizados conjugados, éste tipo de materiales han sido de interés gracias a su flexibilidad y potencial de procesamiento⁶¹.

Es bien sabido que los polímeros que contienen en su estructura sistemas π -conjugado, pueden ofrecer un buen solapamiento de su absorción con respecto al espectro solar, por lo cual no es extraño que exista un acarreamiento y movilidad de carga debido a interacciones π - π en la molécula⁶².

En este aspecto, por más de treinta años se han estudiado gran cantidad de conceptos, materiales y formas de obtener celdas solares orgánicas con mejores eficiencias. En los últimos años, se han alcanzado eficiencias entre el 4-5% en celdas solares por medio de la utilización de capas delgadas o monocapas de compuestos orgánicos **Figura 29**⁶³.



Figura 29. Película (monocapa) de compuesto orgánico en celda solar

El estudio de las celdas solares resulta interesante debido al fenómeno fotofísico que involucra, y desde un punto de vista económico también ha sido una buena

alternativa para la obtención de diferentes dispositivos electrónicos; sin embargo existen tres aspectos importantes que sin duda podrían limitar la eficiencia en lo que corresponde a conversión de energía en dispositivos fotovoltaicos.

El primero está relacionado con la absorción de luz en la capa y si ésta es uniforme o no, posteriormente se toma en cuenta también la generación de portadores de carga y finalmente, pero no menos importante, el transporte de carga⁶⁴.

Uno de los tantos dispositivos electrónicos que se han estudiado recientemente son los llamados OLED's, por sus siglas en inglés Organic Light Emitting Diodes, éstos son materiales optoelectrónicos que poseen compuestos orgánicos capaces de absorber luz y que son clasificados de diferentes maneras dependiendo de criterios como el tipo de compuesto orgánico utilizado y en la mayoría de las veces se toman en cuenta compuestos con sistemas π -conjugados y/o sus derivados, es por ello que los sistemas conjugados son de importancia, en adición a otras ventajas que tienen como su pureza y estabilidad.

Entre las ventajas que presentan los OLED's en la industria de los materiales es que tiene una alta luminiscencia utilizando un voltaje bajo y la auto-emisión de luz, sin contar su obtención de forma económica⁶⁵.

1.5 Celdas solares

El objetivo y motivación por la cual miles de investigadores alrededor del mundo realizan estudios para obtener celdas fotovoltaicas cada vez más eficientes, radica en la obtención de energía a partir de materiales disponibles y económicos, para poder en un futuro cercano producirlos de manera masiva alrededor del mundo y así aprovechar energía proveniente de otras fuentes naturales⁶⁶. Es por ello que se han implementado nuevas tecnologías, procesos y materiales alternativos para llegar a la creación de celdas solares; un ejemplo de ello es la impresión digital de plantillas con diversos materiales como es ITO por sus siglas en inglés (Indium Tin Oxide), PEDOT: PSS también por sus siglas en inglés, 3,4-ethylenedioxythiophene:Poly(4-styrene-sulphonate), todos ellos conductores muy utilizados en la fabricación de celdas solares orgánicas. **Figura 30**⁶⁷.

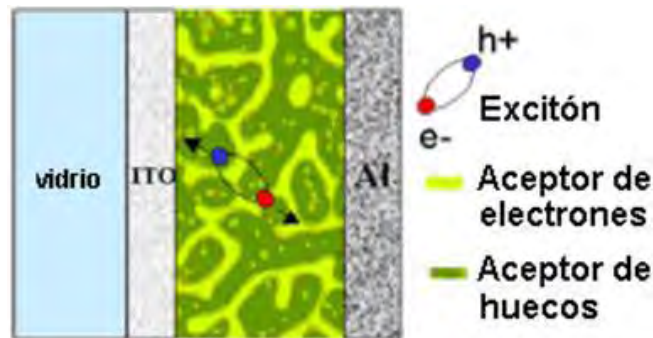


Figura 30. Composición de celda solar orgánica

En muchos casos la nanotecnología juega un papel importante en la elaboración de nanomateriales, como nano fibras y nanoalambres **Figura 31**, que están cubiertos con polímeros sobre las celdas solares y así aumentar la eficiencia de las mismas⁶⁸. Algunas técnicas de obtención de estos nanomateriales como nanolitografía, nanoimpresión y técnicas nanofluídicas han sido muy citadas en la actualidad⁶⁹.

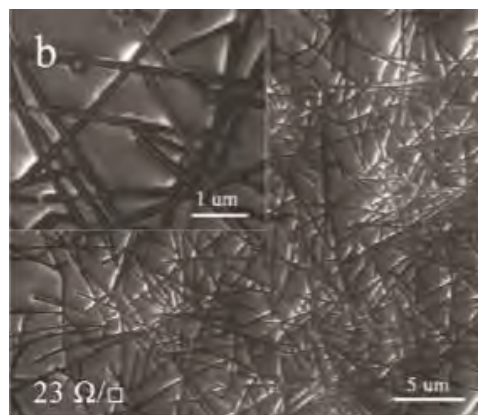


Figura 31. Nanoalambres cubiertos por polímero conductor sobre celda solar.

Aunque es bien sabido que tanto moléculas altamente conjugadas como sistemas π -conjugados, porfirinas y otros macrociclos son buenos transportadores de energía, también nos hemos visto obligados a tomar en cuenta que moléculas pequeñas como polifenilvinileno y otros sistemas π -conjugados pequeños, son eficientes pero al contacto con el aire, su efectividad baja ya que el oxígeno que se encuentra en el ambiente reacciona con los enlaces dobles del material,

generando compuestos carbonílicos y bajando por ende la eficiencia de las celdas, es por ello que se han desarrollado técnicas de encapsulación de estos compuestos impermeables a oxígeno y otras especies reactivas que puedan dañar la celda fotovoltaica.⁷⁰

En otra situación también se ha llegado a recubrir las celdas fotovoltaicas con grafeno, y se ha visto que con hasta tres recubrimientos aún se tiene una buena conductividad y protección del material.⁷¹ Cabe mencionar que existen algunos aspectos fundamentales en la realización de celdas fotovoltaicas como es el grosor de la capa del compuesto orgánico sobre el polímero conductor, también la cantidad de muestra que se utiliza para hacer la celda y el tamaño de la misma ya que la eficiencia también va en función del área en la cual se esté evaluando la efectividad y por último el almacenamiento de las celdas ya que al dejarlas totalmente descubiertas es probable enfrentarnos a la degradación del compuesto orgánico, lo cual también disminuye la eficiencia razonablemente.

Con el fin de estandarizar y tener una variable menos en la preparación de celdas solares es que se ha recurrido a métodos más específicos para la deposición del material orgánico en la superficie polimérica, uno de ellos es la deposición química por vapor (CVD, por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition), utilizado para producir productos de alta pureza y capas muy delgadas. Otro de ellos y probablemente el más utilizado en el área de los materiales, es el llamado *spin coating*, un método de deposición en el cual se deposita el compuesto en solución mientras una plataforma gira a velocidades bajas, con el fin de tener una capa uniforme del compuesto sobre la superficie **Figura 32.**⁷²



Figura 32. Deposición por *Spín Coating*

Gracias a la demanda que ha tenido la obtención de celdas fotovoltaicas y la necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía y mejorar la que ya está en proceso, es que investigadores han dado un siguiente paso hacia la obtención de 3 dispositivos fotovoltaicos conectados en serie con una superficie de 11 cm^2 ; en una superficie ITO/vidrio que pueden competir con algunas celdas ya probadas, teniendo un tiempo de duración de 6000 h u 8 meses ⁷³.

Con base en lo antes mencionado sobre las propiedades luminiscentes únicas de las porfirinas, la capacidad de los sistemas π -conjugados para absorber y emitir luz y las aplicaciones de los sistemas diporfirínicos, es que en el presente trabajo de investigación nos propusimos los siguientes objetivos.

2. Objetivos Generales

- Realizar la síntesis de dímeros porfirínicos con sistemas π -conjugados para ser empleados como dispositivos optoelectrónicos.

2.1 Objetivos particulares

- Realizar la síntesis de los sistemas π -conjugados con dos y tres moléculas de estireno en su estructura. (primera y segunda generación)
- Unir las dos porfirinas con los sistemas π -conjugados para obtener los dímeros
- Evaluar la eficiencia por medio de estudios de absorción, emisión y conductividad para determinar su posible aplicación en celdas solares.

3. Equipo Utilizado

Resonancia Magnética Nuclear.

Bruker Avance	300 MHz
JEOL Eclipse	300 MHz
Bruker Avance III	400 MHz
Referencia	¹ H Tetrametil silano (TMS, 0.00 ppm)
Disolvente	Cloroformo Deuterado

Espectrofotometría de UV-vis y Fluorescencia

Espectrofotómetro SHIMADZU UV 160U

Espectrofotómetro Cary 50 Bio

Fluorímetro Cary Eclipse

Espectrometría de masas

Espectrómetro de masas JEOL JMS AX505 HA.

MALDI-TOF; Flex-PC, microflex

Resonancia Paramagnética Electrónica

Jeol JES-TE300

Conductimetría

Keithley 2400

3.1 Reactivos y Disolventes

1,4- Dioxano	Aldrich
Acetato de Cobre (II)	Aldrich
Acetato de Etilo	
Acetato de Paladio (II)	Aldrich
Acetona	
Agua	
Alúmina	Merck 70-230
Carbonato de Potasio	Aldrich
Cloroformo Deuterado	Aldrich
Cloruro de Aluminio	Aldrich
Diclorometano	
Dimetilformamida	Aldrich
Hexano	
Metanol	
Trietilamina	Aldrich
Tri- <i>o</i> -Toluilfosfina (ToP)	Aldrich
Yoduro de Potasio	Aldrich

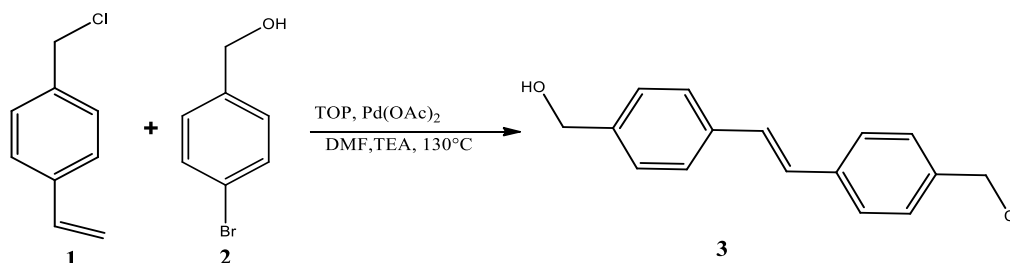
El acetato de etilo, acetona, hexano y diclorometano, fueron purificados por medio de destilación simple utilizando como agente desecante hidróxido de potasio en el caso de el acetato de etilo, cloruro de calcio para la acetona, diclorometano y metanol.

4. Desarrollo Experimental

4.1 Síntesis de los sistemas π -conjugados

4.1.1 Síntesis del 4-(4-clorometil) estirilfenilmetanol **3**.

En un matr az bola de 100 mL, se colocaron 1 mL (5.34 mmol) de 1-clorometil-4-vinilbenceno **1**, 1 g (5.34 mmol) de alcohol 4-bromobenc lico **2**, 0.25 g (0.65 mmol) de tri-*o*-toluilsfosfina (ToP), acetato de paladio en cantidades catalíticas en 20 mL de DMF y 5 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante, calentando a 130 C y bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina y al desaparecer uno de los reactivos se par  la reacción. Se purificó por cromatografía en columna con sílicagel 70-230 utilizando como eluyente mezcla de hexano-AcOEt en relación 8:2, obteniéndose un sólido color crema, 0.75 g (55% rendimiento).



Esquema 5. Síntesis del 4-(4-clorometil) estirilfenilmetanol **3**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm; 318

FTIR (KBr) ν cm⁻¹; 3292 (OH), 3022 (HC=), 1734, 1596-1361, 1223,969

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm; 1.60 (an, 1H, OH), 4.71 (s, 2H, CH₂-Cl), 5.11 (s, 2H, CH₂OH), 7.17 (d, 2H, J=16.4 Hz, HC=CH,), 7.36 (d, 2H, J= 8.4 Hz, Ar), 7.37 (d, 2H, J= 8.4 Hz, Ar), 7.50 (d, 2H, J= 8.4 Hz, Ar), 7.52 (d, 2H, J= 8 Hz, Ar).

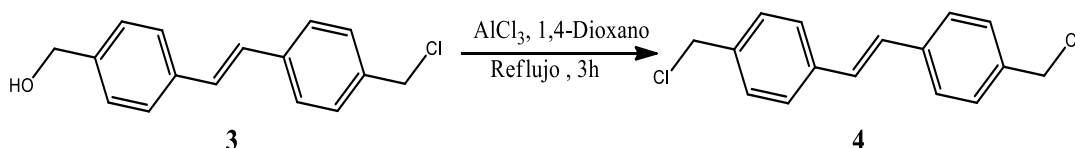
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ ppm; 65.1 (CH₂Cl), 66.0 (CH₂-OH), 126.7 (CH=CH), 127.2 (Ar), 128.1 (Ar), 128.7 (Ar), 135.2 (C_{ipso},vinil), 136.61 (C_{ipso} vinil), 137.3 (C_{ipso} CH₂OH), 140.0 (C_{ipso} CH₂-Cl).

IE-Ms (m/z); 258; M+1+Na

Punto de fusión 143-144

4.1.2 Síntesis de 1,2-bis (4-clorometil) fenileno **4**.

En un matraz de dos bocas de 50 mL se colocaron 0.2 g (0.75 mmol) de 4-(4-clorometil) estililfenilmetanol **3**, se disolvió en 10 mL de 1,4-dioxano. A la disolución se le agregaron 0.1 g (0.77 mmol) de cloruro de aluminio y se dejó en agitación y reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Se detuvo la reacción y se realizó extracción con acetato de etilo y agua. La fase orgánica fue separada y secada con sulfato de sodio para después evaporar el disolvente. Se obtuvieron 0.148 g (74% rendimiento) del compuesto **4** como un sólido amarillo.



Esquema 6. Síntesis del compuesto **4**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm; 317, 230, 205, 217

FTIR (KBr) ν cm⁻¹; 3023, 1752, 1352-1602, 964

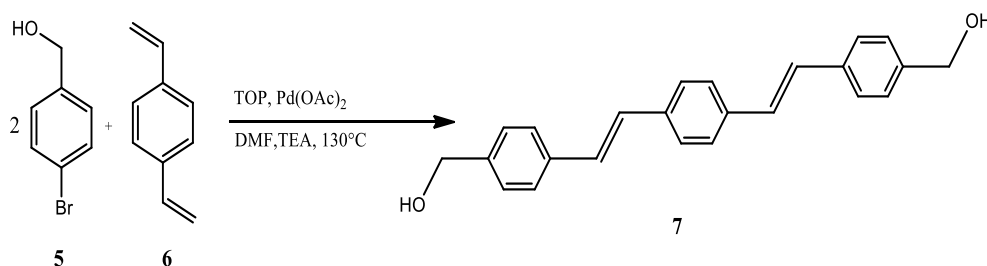
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm; 4.65 (s, 4H, CH₂Cl), 7.09 (s, 2H, HC=CH), 7.38 (d, 4H, J=12 Hz, Ar), 7.47 (d, 4H, J= 12 Hz, Ar)

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm; 45.6 (CH₂-Cl), 126.4 (HC=CH), 128.6 (Ar), 136.5 (C_{ipso}-HC=CH), 136.9 (C_{ipso} CH₂Cl).

IE-Ms (m/z); 276

4.1.3 Síntesis del 1,4-bis (4-hidroximetil) estirilbenceno **7**.

En un matr az bola de 100 mL, se colocaron 2 mL (15 mmol, 0.9 g/mL) de divinil benceno **6**, 1.5 g (8 mmol) de alcohol 4-bromo bencílico **5**, 0.8 g (3 mmol) de ToP, y acetato de paladio en cantidades catalíticas en 20 mL de DMF y 5 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante, calentando a 130  C y bajo atmósfera de nitrógeno durante 48 horas. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina y al desaparecer uno de los reactivos se par  la reacción. Después de llevar a sequedad la mezcla de reacción y hacer una filtración por percolación, se obtuvo un sólido amarillo, el cual se purificó por medio de cromatografía en capa delgada preparativa y se eluyó con un sistema 1:1 diclorometano- hexano. Se obtuvieron 0.236 g un sólido amarillento con un rendimiento de 46.1%.



Esquema 7. Síntesis de 1,4-bis (4-hidroximetil)estirilbenceno **7**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm; 206, 217, 130, 301, 307, 312.

FTIR (KBr) ν cm⁻¹; 3316, 3121, 2923, 1596, 999, 966.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm; 1.71 (an, 2H, OH), 4.70 (s, 4H, CH₂OH), 7.07 (d, 2H, J= 16.4 Hz, CH=CH), 7.08 (d, 2H, J= 16 Hz, HC=CH) 7.20 (d, 8H J= 8.4 Hz, Ar), 7.44 (d, 4H, J=8.4 Hz, Ar)

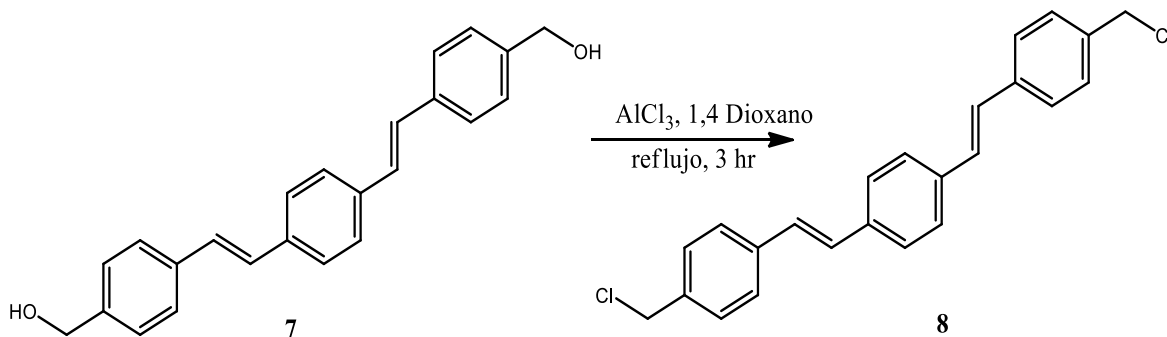
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz,) δ ppm; 65.1 (CH₂OH), 126.5 (Ar), 126.5 (Ar), 126.6 (Ar), 127.3 (CH=CH), 128.2 (CH=CH), 128.0 (Ar ipso), 128.6 (Ar ipso), 128.9 (Ar ipso).

IE-Ms (m/z); 341

Punto de fusión ( C) 119-120

4.1.4 Síntesis del 1,4-bis(4-clorometil)estirilbenceno **8**.

En un matraz de dos bocas de 50 mL se colocaron 0.236 g (0.69 mmol) de 1,4-bis(4-hidroximetil)estirilbenceno **7**, se disolvió en 10 mL de 1,4-dioxano. A la disolución se le agregaron 0.1 g (0.77 mmol) de cloruro de aluminio y se dejó en agitación constante y reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina y al notar la ausencia de una de las materias primas se realizó una extracción con acetato de etilo y agua. La fase orgánica fue separada y secada con sulfato de sodio para después evaporar el disolvente a vacío. Se obtuvieron 0.162 g (68% rendimiento) del compuesto **12** como un semisólido amarillo.



Esquema 8. Síntesis del 1,4-bis (4-clorometil)estirilbenceno **8**.

Datos espectroscópicos

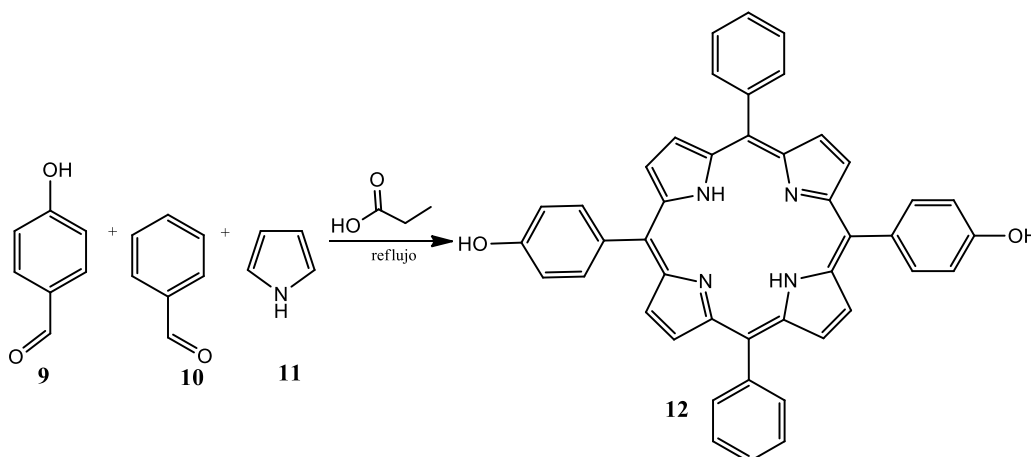
RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm; 4.59 (s, 4H, CH₂Cl), 7.05 (d, 2H, J=16.2 Hz, HC=CH) 7.07 (d, 2H, J= 16.2 Hz, HC=CH), 7.39 (d, 4H, J= 8.4 Hz, Ar), 7.43 (s, 4H, Ar), 7.52 (d, 4H, J= 8.4 Hz, Ar).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm; 46.2 (CH₂-Cl), 127.7 (Ar), 128.3 (Ar), 129.1 (HC=CH), 129.7 (Ar _{ipso} alqueno), 130.5 (Ar _{ipso}CH₂-Cl)

4.2 Síntesis de las porfirinas

4.2.1 Síntesis de porfirina base libre **12**.

En un matraz bola de 100 mL se colocaron 1 mL (9.4 mmol) de benzaldehído **10**, 1.15 g (9.4 mmol) de 4-hidroxibenzaldehído **9** y 2.6 mL (37.6 mmol) de pirrol **11** en 15 mL de ácido propiónico. La mezcla de reacción se mantuvo a 155°C y agitación constante durante 24 h. y fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de una de las materias primas se detuvo la reacción, se lavó con agua caliente para quitar el exceso de ácido propiónico y el sólido resultante se purificó mediante cromatografía en columna con sílicagel 70-230, utilizando como eluyente diclorometano y acetato de etilo, obteniéndose un sólido morado con un rendimiento del 4.5 %, (0.044g).



Esquema 9. Síntesis de la porfirina base libre **12**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm; 420, 517, 552, 591, 649

FTIR (KBr) ν cm⁻¹; 3319, 3029, 1210, 847

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm; -2.7 (s, 2H, NH), 1.23 (an, 2H, OH) 7.29 (d, 4H, Ar, J=8.7 Hz, Ar), 7.53 (d, 4H, J= 8.7 Hz, Ar), 7.72 (m, 2H, Ar), 8.13 (d, 4H, J= 8.7 Hz, Ar), 8.53 (d, 4H, J= 8.4 Hz Ar), 8.83, (d, 4H, J= 2.4 Hz, β -pirrol), 8.23 (d, 4H, J= 2.4 Hz, β -pirrol)

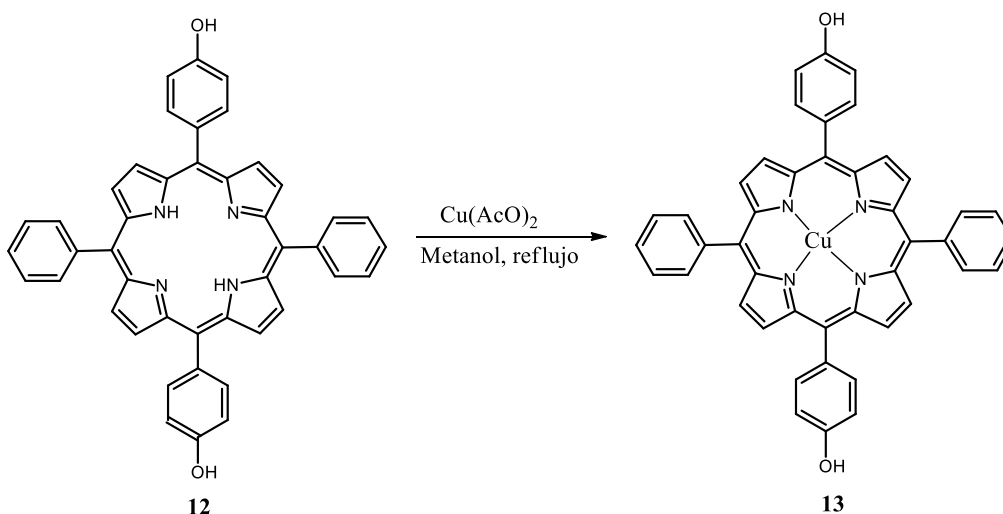
RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz) δ ppm; 114.7 ($\text{Ar}_{\text{orto-OH}}$), 128.1 (Ar_{para}), 128.3 (Ar_{meta}), 129.0 ($\text{Ar}_{\text{meta-OH}}$), 134.6 (β -pirrólicos), 140.4 (Ar_{ipso}), 145.9 (Ar_{ipso}), 146.1 (α -pirrólicos), 148.2 (metino), 157.8 (Ar_{ipso}).

MALDI-TOF-MS (m/z); 646

Punto de fusión; $>300^\circ\text{C}$

4.2.2 Síntesis de porfirina con cobre **13**.

En un matraz bola de 100 mL se colocaron 0.140 g (0.21 mmol) de porfirina **12** y 0.04 g (0.21 mmol) de acetato de cobre (II) en 30 mL de metanol seco. La mezcla se dejó en agitación constante y a reflujo durante cuatro horas. Una vez transcurrido el tiempo, se le agrego agua y se dejó en reposo por 10 minutos. Observándose un precipitado color negro, el cual fue filtrado por percolación en sílica. El disolvente fue removido por destilación al vacío, obteniéndose 0.132 g (94%) de compuesto **13** como un sólido púrpura.



Esquema 10. Síntesis de la porfirina con cobre **13**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH_2Cl_2) λ nm; 416, 539

FTIR (KBr) ν cm^{-1} ; 3323, 3056, 2923, 2852, 1212, 848.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ ppm; 2.01 (an, 2H, OH) , 7.55 (d, 4H, J= 8.4 Hz, Ar), 7.65 (d, 4H, J= 8.1 Hz, Ar), 7.90 (d, 4H, J=8.4 Hz, Ar), 7.91 (d, 4H, J= 8.4 Hz, Ar), 7.93 (m, 2H, Ar), 8.87(s, 4H, β-pirrol), 8.94 (s, 4H, β-pirrol)

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ ppm; 113.3 (Ar_{orto-OH}) ,126.3 (Ar_{para}) ,126.9 (Ar_{meta}),129.0(Ar_{meta-OH}), 135.9 (β-pirrolícos), 137.3 (Ar_{ipso}), 145.9 (Ar_{ipso}), 156.0 (Ar_{ipso}),167.4(α- pirrolícos), 172.8 (metino)

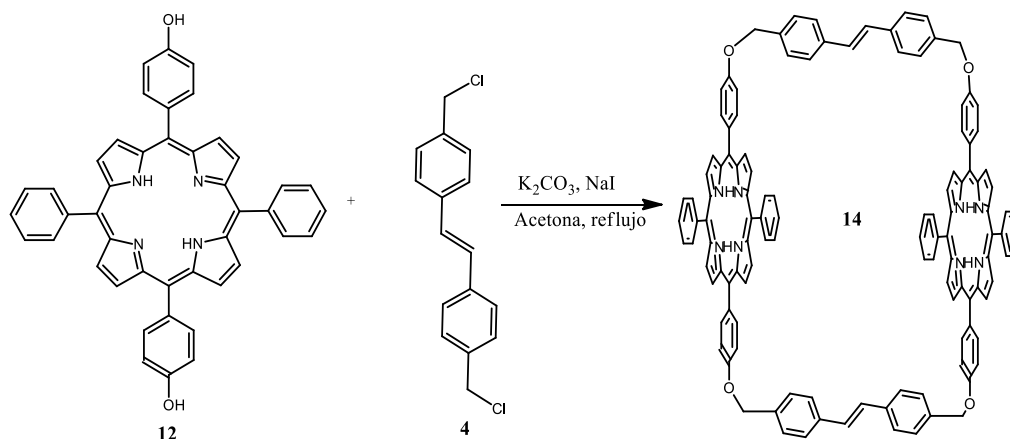
MALDI-TOF-Ms (m/z); 707

Punto de fusión; >300°C

4.3 Síntesis de los sistemas diporfirínicos

4.3.1 Síntesis del dímero porfirínico base libre de primera generación **14**.

En un matríz bola de 100 mL se colocaron 0.047 g (0.072 mmol) de la porfirina **12**, 1 g de carbonato de potasio, 0.040 g (0.145 mmol) del compuesto **4**, 0.02 g de yoduro de sodio y en 30 mL de acetona seca. La mezcla mantuvo en agitación constante y a reflujo durante 48 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactantes se detuvo la reacción, se filtró al vacío y se evaporó el disolvente. Se obtuvieron 0.04 g (85% rendimiento) del dímero porfirínico base libre **14** como un sólido morado.



Esquema 11. Síntesis de dímero porfirínico base libre de primera generación **14**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm; 261, 420, 440, 516, 537, 590.

FTIR (KBr) ν cm⁻¹; 3316, 2954, 2922, 2853, 1731, 873.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm; -2.94 (s, 4H, NH), 5.54 (s, 8H, CH₂-O-), 7.07 (d, 8H, J= 8.4 Hz, Ar_{orto}(OH)), 7.15 (d, 4H, J= 15.6 Hz ,HC=CH), 7.46 (d, 8H, J= 8 Hz, Ar_{meta}), 7.58 (d, 8H, J= 8 Hz Ar_{orto}), 7.74 (m, 4H, Ar_{para})7.78 (d, 8H, J= 8.4 Hz, Ar_{meta}), 8.17 (d, 8H, J= 8.8 Hz, Ar_{orto}), 8.7 (d,8H, J=4.8 Hz, β-pirrol) ,8.80 (d, 8H, J=8.8 Hz, Ar_{meta}), 8.86 (d, 8H, J=4.8 Hz, β-pirrol).

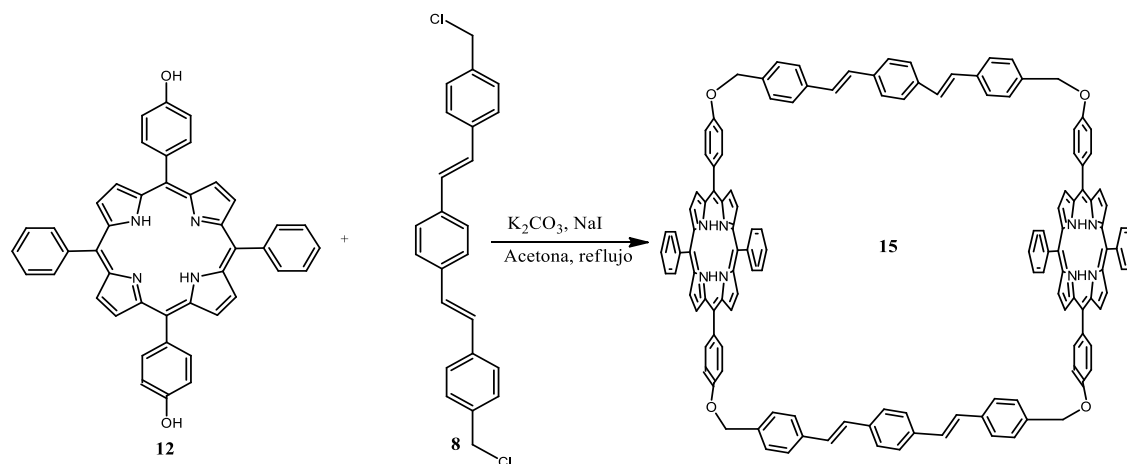
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ ppm; 27.7 (CH₂-O), 116.1 (Ar_{orto}OH), 117.0 (Ar_{ipso}), 124.2 (Ar_{orto} C=C), 124.6 (C=C), 125.7 (Ar_{meta}C=C), 126.5 (Ar_{ipso}C=C), 128.7 (Ar_{meta}O), 132.3 (β-pirrol), 132.5 (Ar), 133.3 (Ar_{ipso}), 133.7 (Ar_{ipso}), 135.0 (α-pirrol), 140.2 (meso), 154.0 (Ar_{ipso})

MALDI-TOF-Ms (m/z); 1700

Punto de fusión; > 300°C

4.3.2 Síntesis de dímero porfirínico base libre de segunda generación **15**.

En un matríz bola de 100 mL se colocaron y 0.05 g (0.077 mmol) de porfirina **12**, 1 g de carbonato de potasio, 0.162 g (0.42 mmol) de compuesto **8**, 0.03 g de yoduro de sodio y en 30 mL de acetona seca. La mezcla se mantuvo en agitación constante y a reflujo durante 48 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se detuvo la reacción, se filtró al vacío y se evaporó el disolvente. Se obtuvieron 0.038 g (76% rendimiento) de dímero porfirínico **15** como sólido morado.



Esquema 12. Síntesis de la dímero porfirínico base libre de segunda generación **15**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm; 318, 416, 520, 559, 637.

FTIR (KBr) ν cm⁻¹; 3529, 3318, 3024, 2924, 2708, 2606, 2533, 1603, 752.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm; -2.76 (an, 4H, NH), 5.31 (s, 8H, CH₂-O), 7.15 (d, 8H, J= 7.6 Hz, Ar_{orto}), 7.19 (d, 4H, J= 16 Hz, HC=CH), 7.22 (d, 8H, J= 7.6 Hz, Ar_{orto}), 7.32(d, 4H, J= 17.6 Hz, HC=CH), 7.48 (d, 8H, J= 8 Hz, Ar_{meta}) 7.61 (m, 4H, Ar_{para}), 7.75 (s, 16H, Ar), 8.12 (d, 8H, J= 8.4 Hz, Ar_{meta}), 8.21 (d, 8H, J=7.6 Hz, Ar_{orto}), 8.83 (d,8H,J= 4Hz, β -pirrol), 8.88 (d,8H,J=4,4 Hz, β -pirrol).

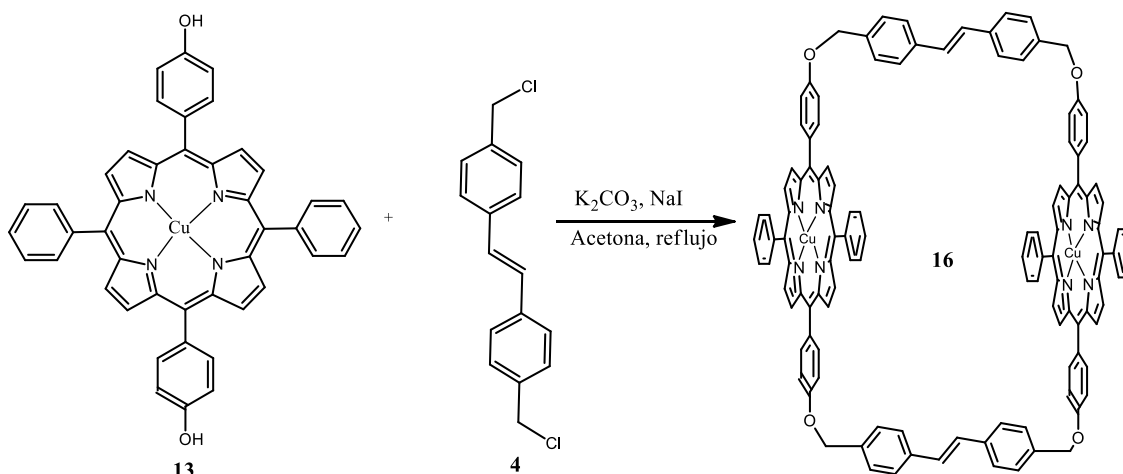
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ ppm; 70.1 (CH₂-O), 113.1 (Ar_{orto}), 113.6 (β -pirrol), 119.9 (C_{meso}), 123.9 (Ar_{orto}), 126.6 (Ar), 127.6 (Ar_{meta}), 128.1 (Ar_{orto}), 134.5 (Ar_{meta}), 134.8 (Ar_{metino}), 134.9 (Ar_{ipso}), 135.6 (C=C), 142.2 (Ar_{ipso}), 144.6 (Ar_{ipso}), 155.4 (Ar_{ipso}), 158.6 (α -pirrol).

MALDI-TOF-Ms (m/z); 1906; M/2=953.

Punto de fusión; >300°C.

4.3.3 Síntesis del dímero porfirínico de primera generación con cobre **16**.

En un matr az bola de 100 mL se colocaron 0.05 g (0.077 mmol) de porfirina **13**, 1 g de carbonato de potasio, 0.03 g de yoduro de sodio y 0.021 g (0.077 mmol) de compuesto **4** y 30 mL de acetona seca. La mezcla se mantuvo en agitación constante y a reflujo durante 48 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se detuvo la reacción, se filtró al vacío y se evaporó el disolvente. Se obtuvieron 0.043 g (86% rendimiento) de dímero porfirínico **16** como un sólido morado.



Esquema 13. Síntesis del dímero de porfirina con cobre **16**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH₂Cl₂) λ nm; 321, 417, 450, 540.

FTIR (KBr) ν cm⁻¹; 3434, 3023, 2922, 2853, 1722, 965, 755.

RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ ppm; 5.44 (s, 8H, CH₂O), 7.06 (d, 4H, J=16.4 Hz, HC=CH), 7.14 (d, 8H, J=8.8Hz, Ar_{meta}), 7.16 (d, 8H, J= 8.4Hz, Ar_{orto}), 7.35 (d, 8H, J= 7.2 Hz, Ar_{orto}), 7.42 (d, 8H, J= 7.2 Hz, Ar_{meta}), 7.6 (m, 4H, Ar_{para}), 7.76 (d, 8H, J= 8.4 Hz, Ar_{orto}), 7.88 (d, 8H, J= 7.2 Hz, Ar_{meta}), 8.09 (an, 8H, β -pirrol), 8.15(an,8H, β -pirrol)

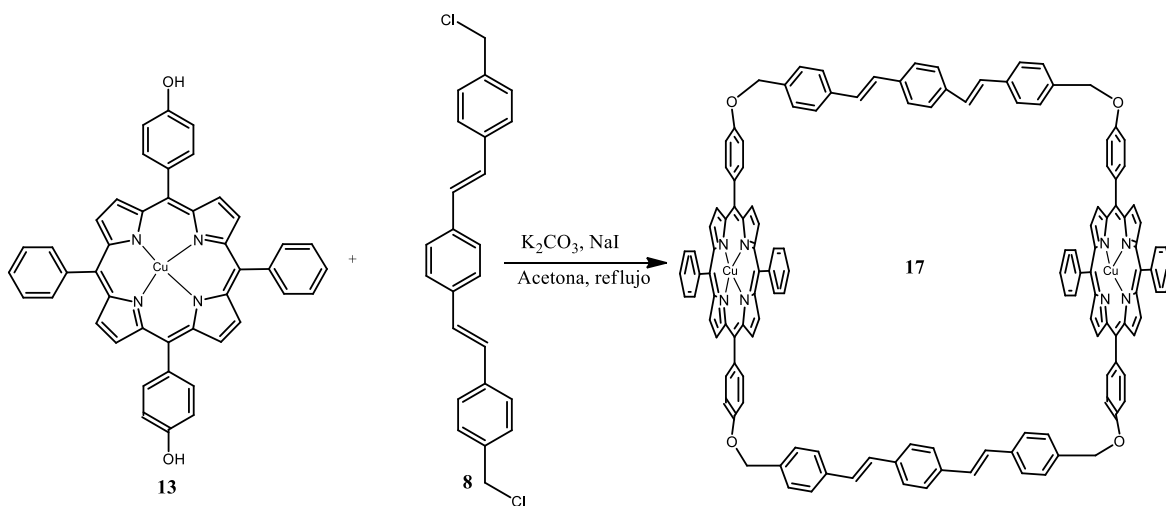
RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) δ ppm; 29.7 (CH₂-O), 126.0 (Ar_{orto}), 126.9 (Ar_{meta}), 127.0 (Ar), 127.3 (C=C), 128.6 (Ar_{orto}), 128.8 (α -pirrol), 129.1 (Ar_{meta}), 130.2 (Ar_{ipso}), 130.6 (β -pirrol), 130.2 (Ar_{ipso}), 130.8 (Ar_{ipso}), 135.8 (Ar_{ipso}), 138.8 (Ar_{ipso}), 155.8 (Ar_{ipso})

MALDI-TOF-Ms (m/z); 1823 M/2Z=911.

Punto de fusión; >300°C.

4.3.4 Síntesis del dímero porfirínico de segunda generación con cobre **17**.

En un matr az bola de 100 mL se colocaron 0.07 g (0.099 mmol) de porfirina **13**, 1 g de carbonato de potasio, 0.07 g (0.037 mmol) de compuesto **8**, 0.03 g de yoduro de sodio y 30 mL de acetona seca. La mezcla se mantuvo en agitación constante y a reflujo durante 48 horas. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina y cuando se observó la ausencia de uno de los reactivos se detuvo la reacción, se filtró al vacío y se evaporó el disolvente. Se obtuvieron 0.055 g (78 % rendimiento) de dímero porfirínico **17** como un sólido morado.



Esquema 14. Síntesis del dímero de porfirina con cobre **17**.

Datos espectroscópicos

UV-vis (CH_2Cl_2) λ nm; 319, 417, 527.

FTIR (KBr) ν cm^{-1} ; 3317, 3023, 2923, 2862, 966, 706.

RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz) δ ppm; 4.71(s, 8H, CH_2O), 7.09 (d, 8H, $J=7.6$ Hz, Ar_{orto}), 7.10 (d, 4H, $J=16.4$ Hz, $HC=CH$), 7.13 (d, 8H, $J=8.4$ Hz, Ar_{orto}), 7.15 (d, 4H, $J=16.4$ Hz, $HC=CH$), 7.19 (d, 8H, $J=8.8$ Hz, Ar_{meta}), 7.35 (d, 8H, $J=7.2$ Hz, Ar_{orto}), 7.41(d, 8H, $J=7.6$ Hz, Ar_{meta}), 7.43 (d, 8H, $J=7.6$ Hz, Ar_{meta}), 7.45 (m, 4H, Ar_{para}), 8.55 (d, 8H, $J=2.4$ Hz, β -pirrol), 8.79 (d, 8H, $J=2$ Hz, β -pirrol), 8.85 (d, 8H, $J=7.2$ Hz, Ar_{orto})

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz) δ ppm; 68.1 (CH_2-O), 99.9 (Ar_{orto}), 113.7 (β pirrol), 126.7 (Ar_{orto}), 127.4 (meso), 128.7 (Ar_{orto}), 128.8 (Ar_{meta}), 129.0 (Ar_{orto}), 130.9 (Ar_{meta}),

134.1 (C=C), 135.2 (Ar_{para}), 136.7 (Ar_{ipso}), 137.3 (Ar_{ipso}), 137.6 (Ar_{ipso}), 141.5 (Ar_{ipso}), 167.7 (α -pirrol).

MALDI-TOF-MS (m/z); 2026.

Punto de fusión; >300°C.

5. Discusión de resultados

Los sistemas π -conjugados son compuestos que poseen en su estructura enlaces covalentes simples y dobles alternados en los cuales existe un movimiento de los electrones de valencia a través de los orbitales p del compuesto, lo que incrementa la estabilidad de la molécula, dándole propiedades únicas.

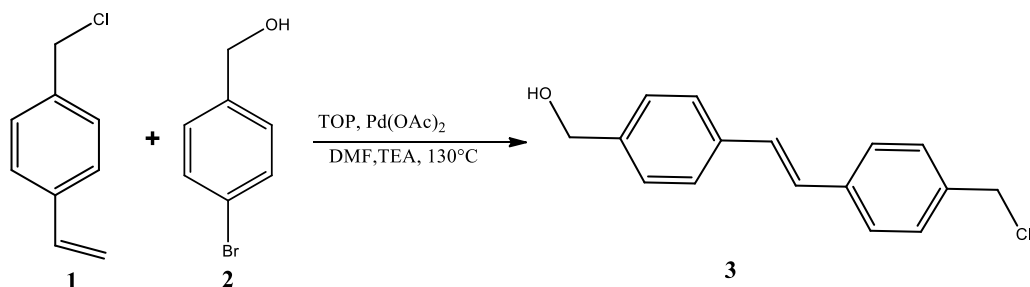
En la naturaleza existen muchos compuestos que poseen sistemas π -conjugados, éstos generalmente presentan una coloración ya que son capaces de absorber fotones de diferentes longitudes de onda, y son de gran interés para la industria por sus aplicaciones.

Los polímeros orgánicos conjugados son la clase de materiales que se han sintetizado en años recientes y que poseen no sólo las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores tradicionales. Uno de los polímeros más utilizados es el polifenilenvinileno (PPV, por sus siglas en inglés). Y una ruta de síntesis más empleada para obtener estos compuestos es la reacción de Heck.

La reacción de Heck es definida como un acoplamiento carbono-carbono catalizado por paladio Pd (0). Se trata de una reacción entre un halogenuro insaturado o un triflato con un alqueno, en presencia de una base y un catalizador de paladio. El presente trabajo de investigación se inició con la síntesis de los sistemas π -conjugados de polivinilfenileno.

5.1 Síntesis de Sistemas π -conjugado. Acoplamiento Heck

El 4-(4-(clorometil) estirilfenil)metanol **3** se obtuvo a partir de una reacción de acoplamiento tipo Heck. En ella se empleó el 4-bromo bencilalcohol **2** y el clorometil-4-vinilbenceno **1**, en presencia de tri o-toluilfosfina, Pd(OAc)₂ y trietilamina en DMF como disolvente, de acuerdo con el **esquema 1**, obteniéndose el compuesto **3** con un rendimiento del 55 %.



Esquema 1. Síntesis del 4-(4-(clorometil)estiril)fenil)metanol **3**.

El compuesto **3** fue caracterizado inicialmente por RMN-¹H (Figura 1), en donde se puede observar a 1.6 ppm una señal ancha correspondiente al hidrógeno unido a oxígeno, a 4.71 ppm un singulete, correspondiente a los hidrógenos del CH₂ unidos a cloro, a 5.11 ppm se observa otro singulete correspondiente a hidrógenos de CH₂ unidos a oxígeno. A 7.17 ppm se observa un doblete asignado a los protones del doble enlace con una constante de acoplamiento de J= 16.4 Hz. A 7.36 ppm y a 7.37 ppm se observan dos doblete asignados a los hidrógenos de los anillos aromáticos con constantes de acoplamiento J= 8.4Hz en ambos casos, de igual manera se observan dos dobletes a 7.50 ppm y otro a 7.52 ppm, con constantes de acoplamiento J= 8.4 Hz y J= 8 Hz correspondientes a hidrógenos de anillo aromático.

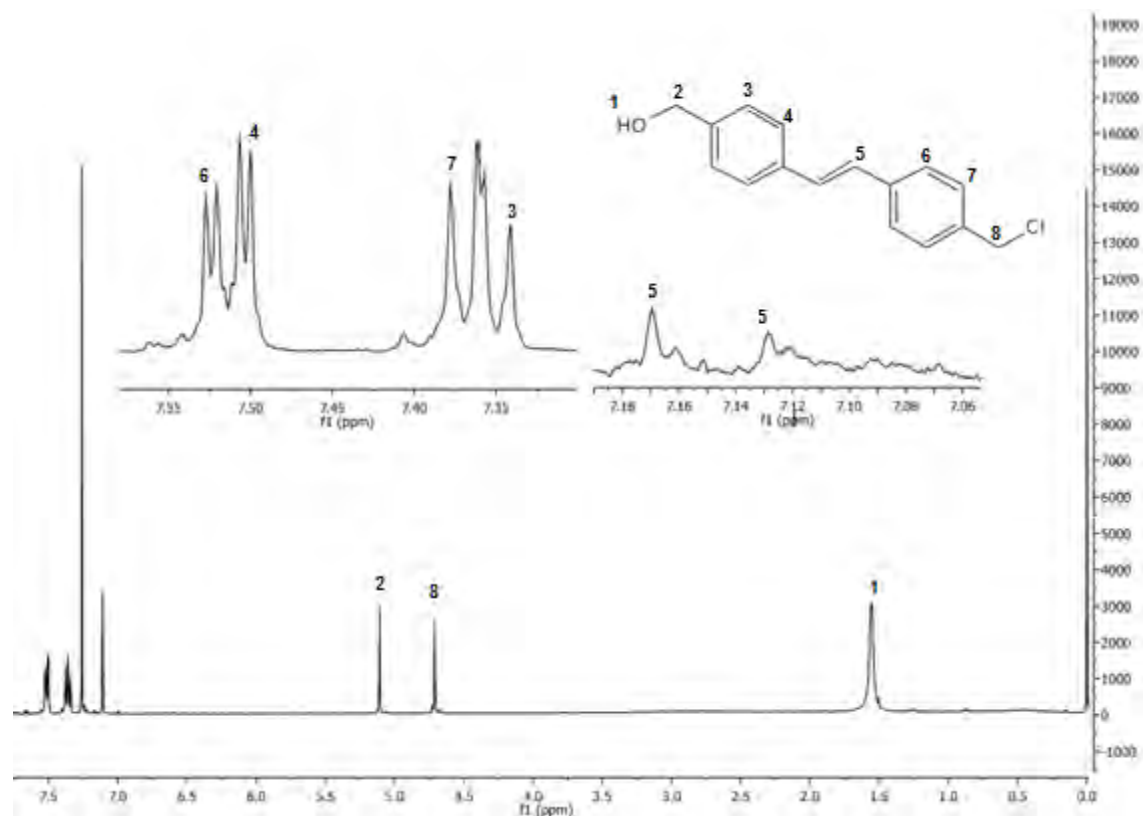
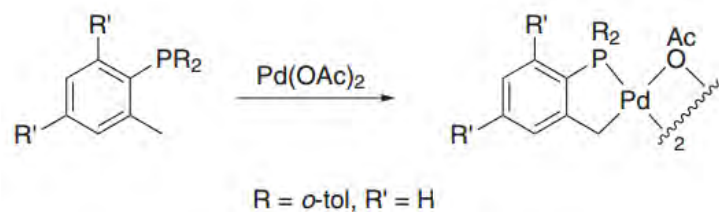


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3**.

El mecanismo de reacción para la obtención del compuesto **3** se muestra en la Figura 2. Se trata de una reacción de acoplamiento cruzado tipo Heck, en donde se utiliza un ligante tri *o*-toluilsulfina, que a su vez funciona como estabilizante de la especie activa de Pd(0). En éste caso específico, la tri *o*-toluilsulfina no puede reducir al Pd(OAc)₂ a Pd(0) en DMF o THF; en su lugar sucede una activación del enlace C-H del tolueno, dando lugar a la formación de un paladaciclo (especie activa de Pd(0)), reportado por Hermann en 1995 **Esquema 2** ^{74,75}.

El Pd (0) entra al ciclo catalítico, siguiendo las etapas de adición oxidativa, inserción y una β -eliminación.



Esquema 2. Formación de Paladaciclo

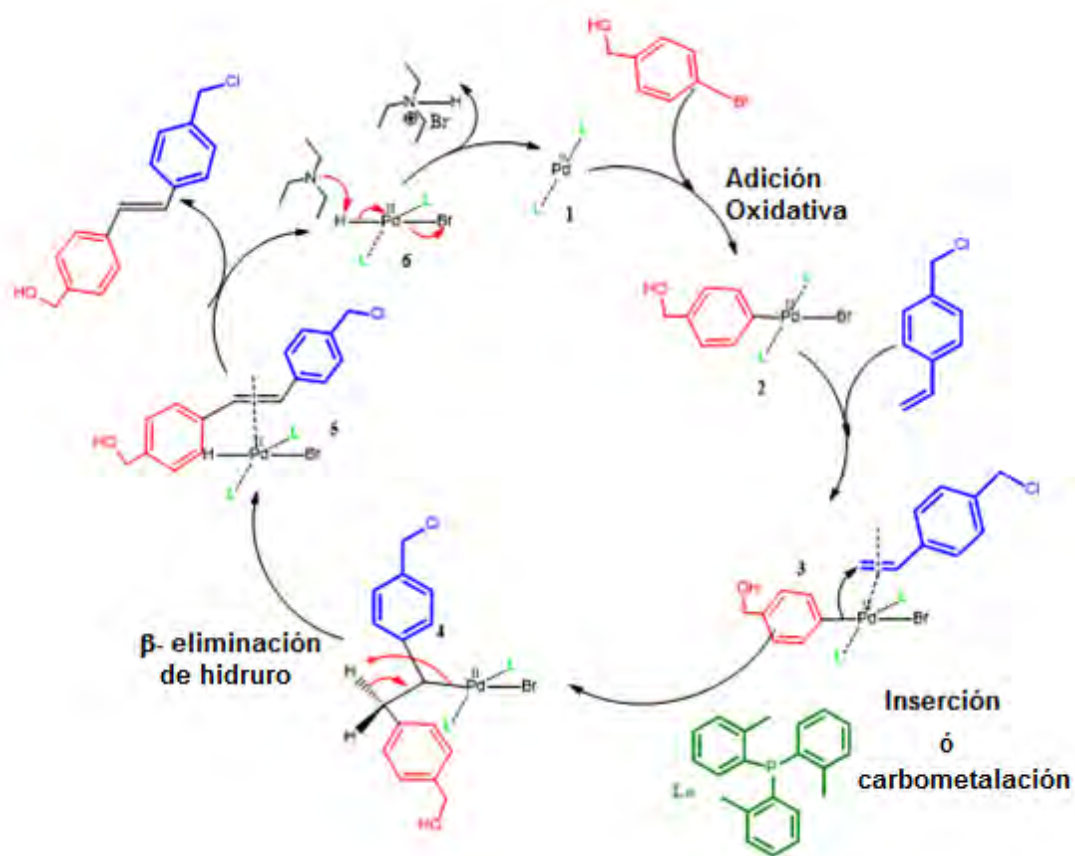
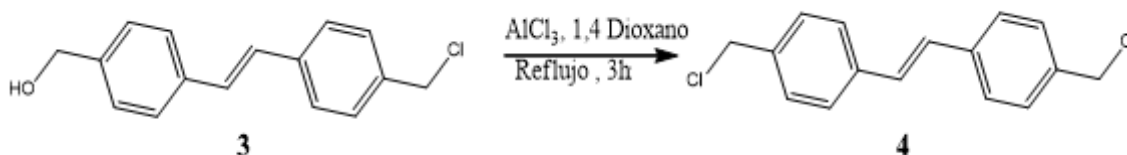


Figura 2. Mecanismo de la reacción de Heck.

Una vez caracterizado el compuesto **3** se procedió a realizar la reacción de halogenación.

5.2 Reacción de cloración

El compuesto 1,2-bis (4-clorometil) fenileteno **4** fue obtenido por medio de una reacción de cloración, a partir del 4-(4-clorometil)estirilfenil metanol **3**, con AlCl_3 y 1,4-dioxano como disolvente con un rendimiento del 74 % **Esquema 3**.



Esquema 3. Síntesis del compuesto **4**.

El compuesto **4** fue caracterizado en primera instancia por RMN ^{13}C , **Figura 3**, en donde se puede observar a 45.6 ppm una señal correspondiente al carbono de CH_2 unido a cloro; a 126.4 ppm una señal asignada a los carbonos aromáticos en posición orto al CH_2Cl ; a 128.2 ppm una señal debida a los carbonos vinílicos; a 128.6 ppm una señal correspondiente los carbonos de los anillos aromáticos en posición orto al doble enlace, a 136.51 ppm una señal correspondiente al carbono ipso unido a enlace doble y por último a 136.95 ppm una señal correspondiente al carbono ipso unido a CH_2Cl .

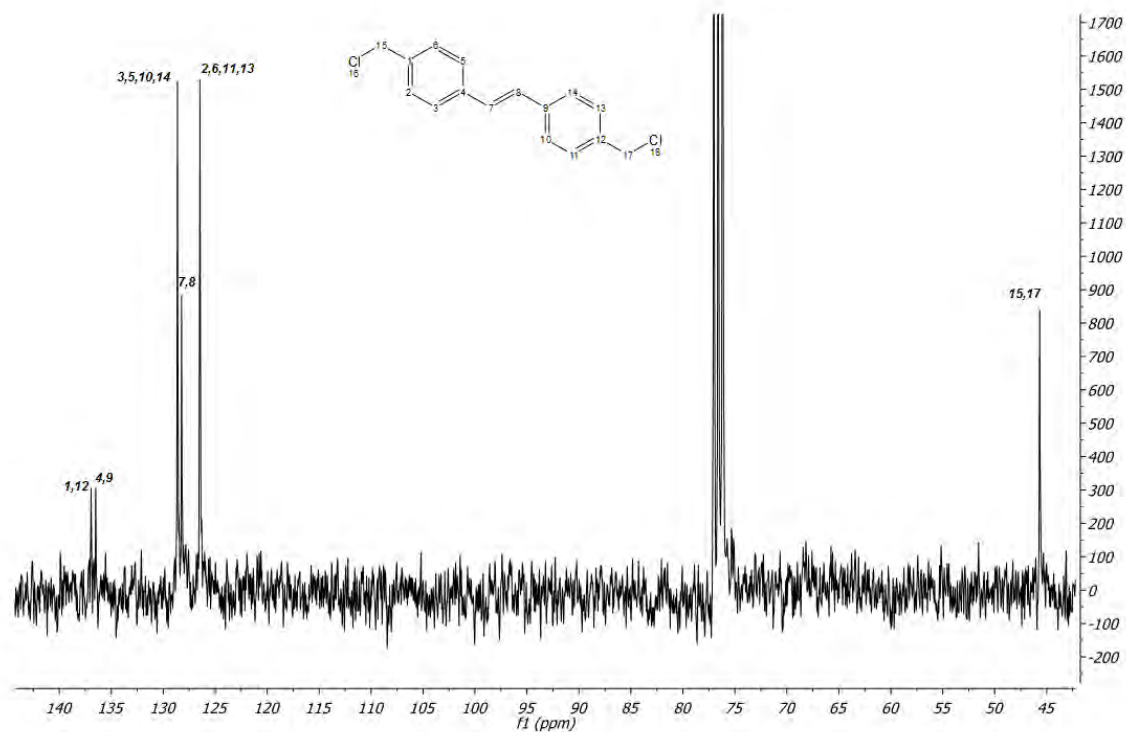


Figura 3. Espectro de RMN-¹³C de compuesto **4**

El mecanismo de reacción de la cloración se puede observar en la **Figura 5**, donde se inicia con un ataque del oxígeno al aluminio del AlCl₃, para formar un complejo, liberando a un ión cloruro, el cual al final hace un ataque nucleofílico sobre el carbono que soporta al oxígeno junto con todo el complejo con aluminio, obteniéndose al final el compuesto clorado **4**.

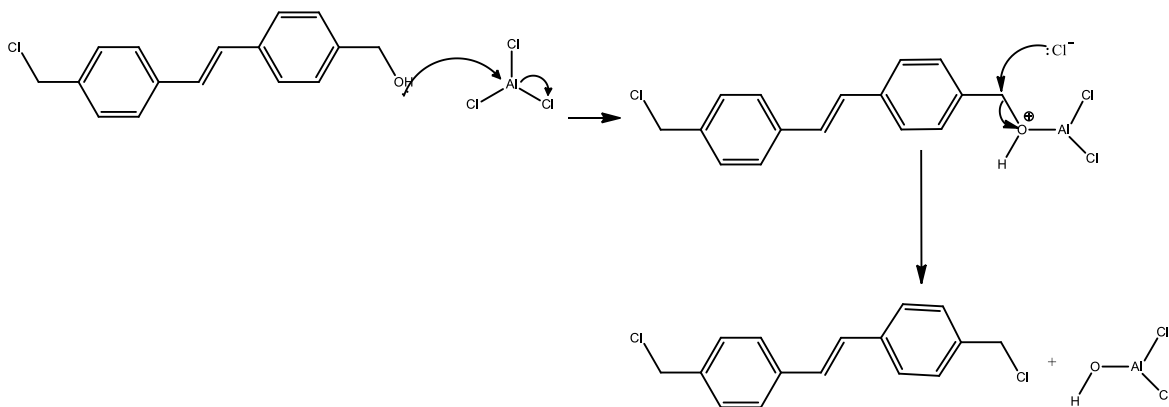
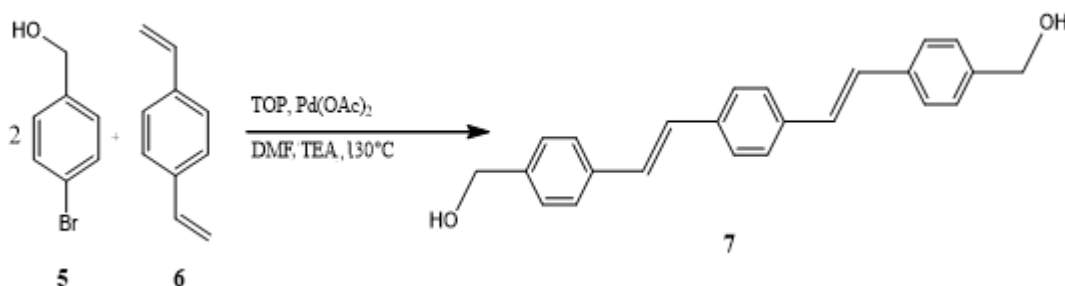


Figura 4. Mecanismo de reacción de la cloración.

Una vez caracterizado el compuesto **4** se procedió a realizar la síntesis del sistema π -conjugado de segunda generación.

El compuesto **7** (Esquema 3), se obtuvo por medio de una reacción de acoplamiento cruzado tipo Heck utilizando divinil benceno y p-bromobencil alcohol como materias primas. Se utilizó como disolvente dimetilformamida (DMF), tri-*o*-toluilsfosfina y Pd (OAc)₂ como catalizador y trietilamina como base, obteniéndose el compuesto **7** como sólido amarillo con un rendimiento de 46.1%.



Esquema 4. Síntesis del compuesto **7**.

El compuesto **7**, se caracterizó inicialmente por espectrometría de masas (Figura 5), donde se puede observar a 341 el ion molecular, correspondiente a la masa molecular del compuesto, mientras que a 238 m/z se observa la pérdida de uno de los anillos aromáticos unidos junto con CH₂OH y por último a 179 m/z la pérdida de estireno.

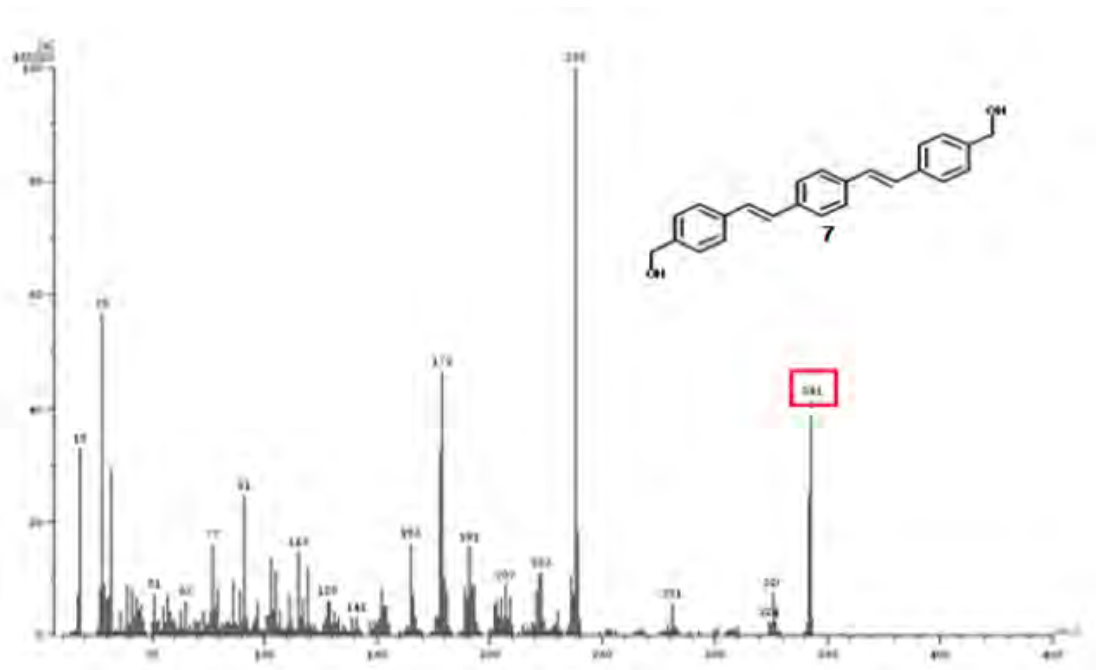
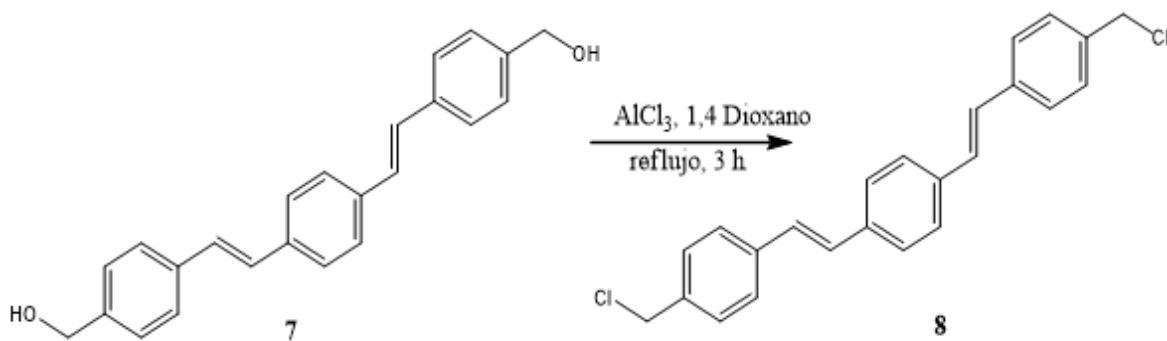


Figura 5. Espectro de masas del compuesto **7**.

Por otro lado, se obtuvo el sistema π -conjugado **8** a partir del diol **7** por medio de una reacción de cloración con AlCl_3 utilizando como disolvente 1,4-dioxano a reflujo y en agitación constante durante 3 horas. Obteniéndose el compuesto **8** con un rendimiento del 68 %, como un semisólido amarillo, **Esquema 5**.



Esquema 5. Síntesis del compuesto **8**.

El compuesto **8**, fue caracterizado por Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno. En el espectro **Figura 6**, se puede observar a 4.59 ppm un singulete correspondiente a los hidrógenos unidos al carbono de $\text{CH}_2\text{-Cl}$, un singulete a 7.10 ppm correspondiente a los protones de los alquenos, a 7.39 ppm un doblete

correspondiente a los hidrógenos del anillo aromático con una constante de acoplamiento $J = 8.4$ Hz, posteriormente se observa un singulete a 7.43 ppm correspondiente a los hidrógenos del anillo aromático situado en medio, y a 7.52 ppm un doblete correspondiente a los hidrógenos en posición meta al CH_2Cl con constante de acoplamiento $J = 8.4$ Hz.

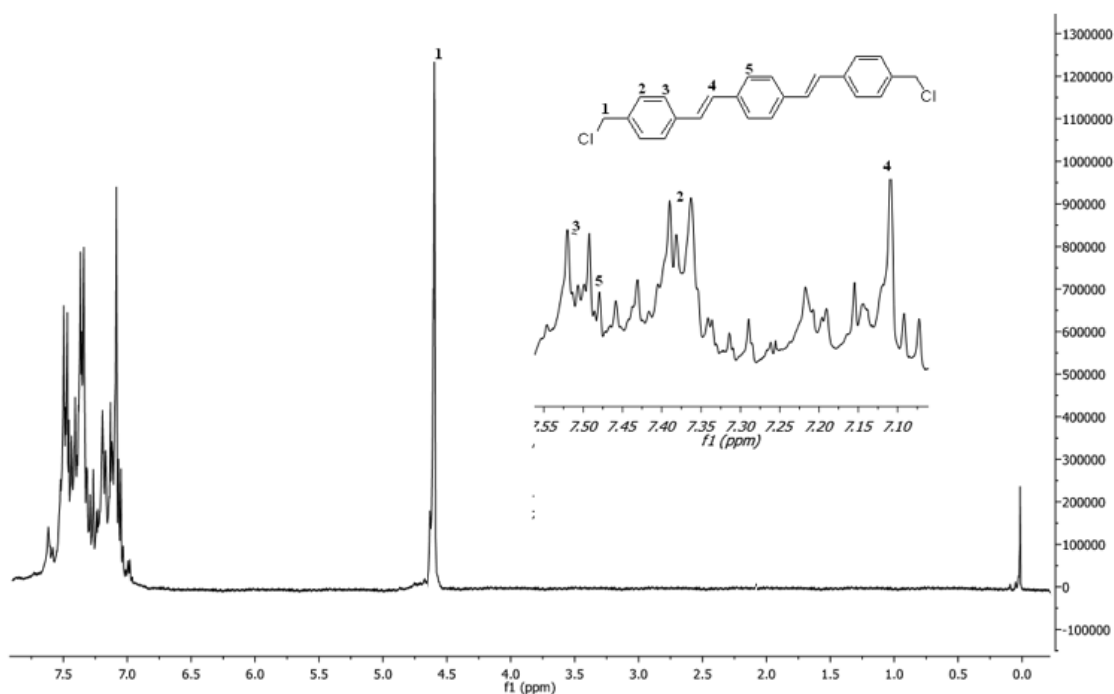
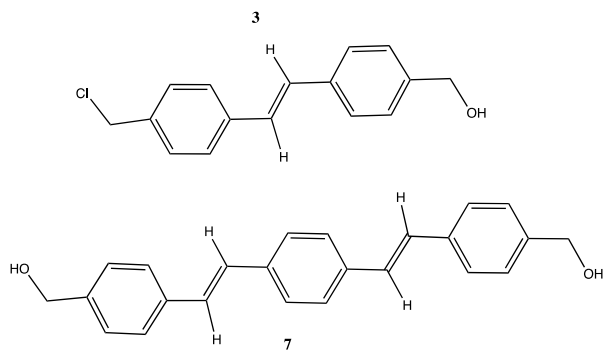


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8**

Los sistemas π -conjugados fueron sintetizados con buenos rendimientos del 45-80 %. Para realizar la cloración del sistema π -conjugado se empleó el AlCl_3 ya que se observó un bajo rendimiento cuando se empleaba el cloruro de tionilo.

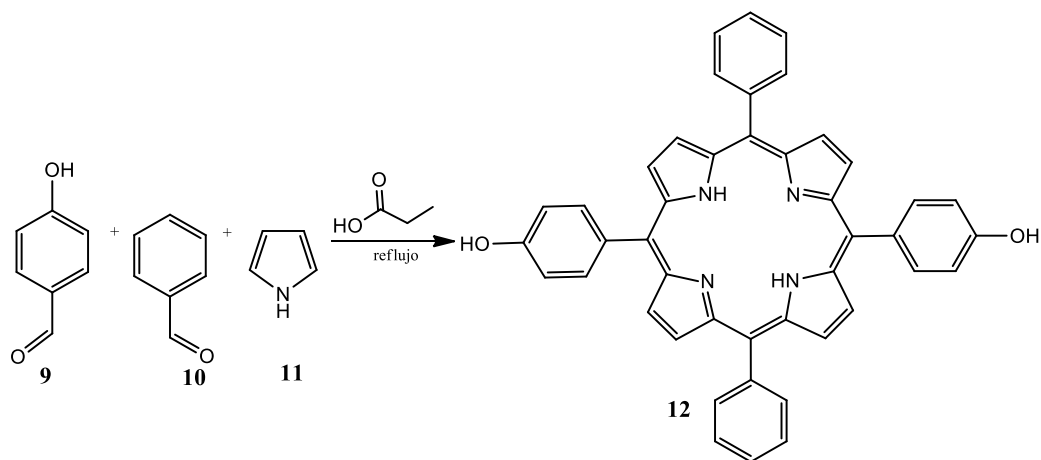
De acuerdo con los espectros de RMN de ^1H en donde se observa un doblete en el caso del compuesto **3**, y dos dobletes para el compuesto **7** con constantes de acoplamiento de $J = 16$ Hz, es posible concluir que la reacción de Heck es estereoselectiva ya que se obtiene solamente el isómero con configuración *trans*.



5.3 Síntesis de la porfirina base libre

Desde 1967 cuando se publicó la síntesis mejorada de porfirinas por Adler y colaboradores, ésta se ha realizado de la misma manera con aldehídos, pirrol y ácido propiónico, hasta el momento existen una gran cantidad de metodologías tendientes a obtener mejores rendimientos, sin embargo estos no han sido muy altos. En el presente trabajo de investigación nosotros empleamos la metodología de Adler para obtener las porfirinas.

El compuesto **12** se obtuvo a partir de una reacción de condensación utilizando pirrol, benzaldehído y 4-hidroxibenzaldehído en presencia de ácido propiónico a 150°C y agitación constante. Se obtuvieron seis compuestos los cuales se purificaron por cromatografía en columna, obteniéndose el compuesto **12** con un rendimiento de 4.5% **Esquema 6**.



Esquema 6. Síntesis de porfirina base libre **12**.

El compuesto **12** fue caracterizado inicialmente por UV-visible (Figura 7), en el espectro podemos observar una banda intensa a 420 nm correspondiente a la banda B, también llamada banda Soret, y a 517, 552, 591 y 649nm las bandas Q, características de las porfirinas.

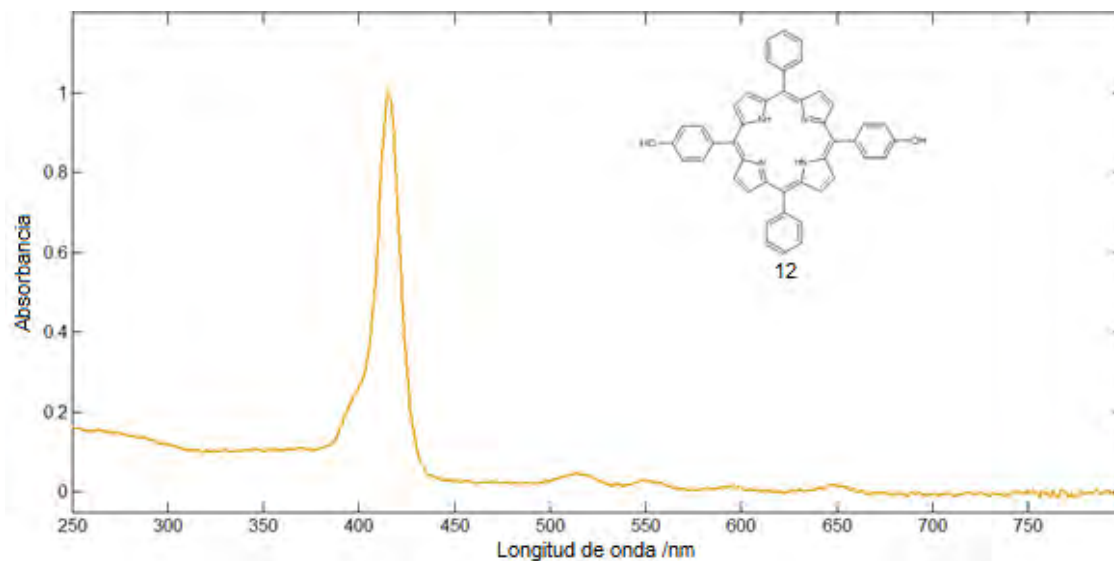


Figura 7. Espectro de UV- visible del compuesto **12**

Este mismo compuesto fue cristalizado en nuestro grupo de investigación y se obtuvieron cristales de la calidad necesaria para realizar estudios de difracción de rayos-X y en la figura 8 se presenta la celda cristalina del compuesto **12**. Como se puede observar la porfirina no es totalmente plana y presenta una curvatura debida probablemente a la presencia de los grupos hidroxilo en su estructura. **Figura 8**

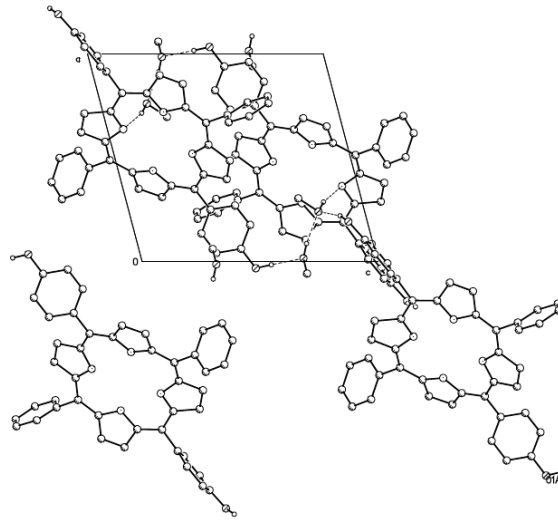


Figura 8. Difracción de rayos-X del compuesto **12**

El mecanismo de reacción por el cual se obtienen las porfirinas es una condensación entre el pirrol y diferentes aldehídos en medio ácido. El primer paso, es la protonación del aldehído, el cual, después es atacado por el carbono del pirrol de la posición 2. Posteriormente, hay un paso de deshidratación, otra molécula de pirrol ataca para formar el dipirrol, éste paso se repite tres veces hasta obtener el porfirinógeno, el cual se oxida con el aire y obteniendo la porfirina. En la **figura 9** se muestra el mecanismo de reacción.

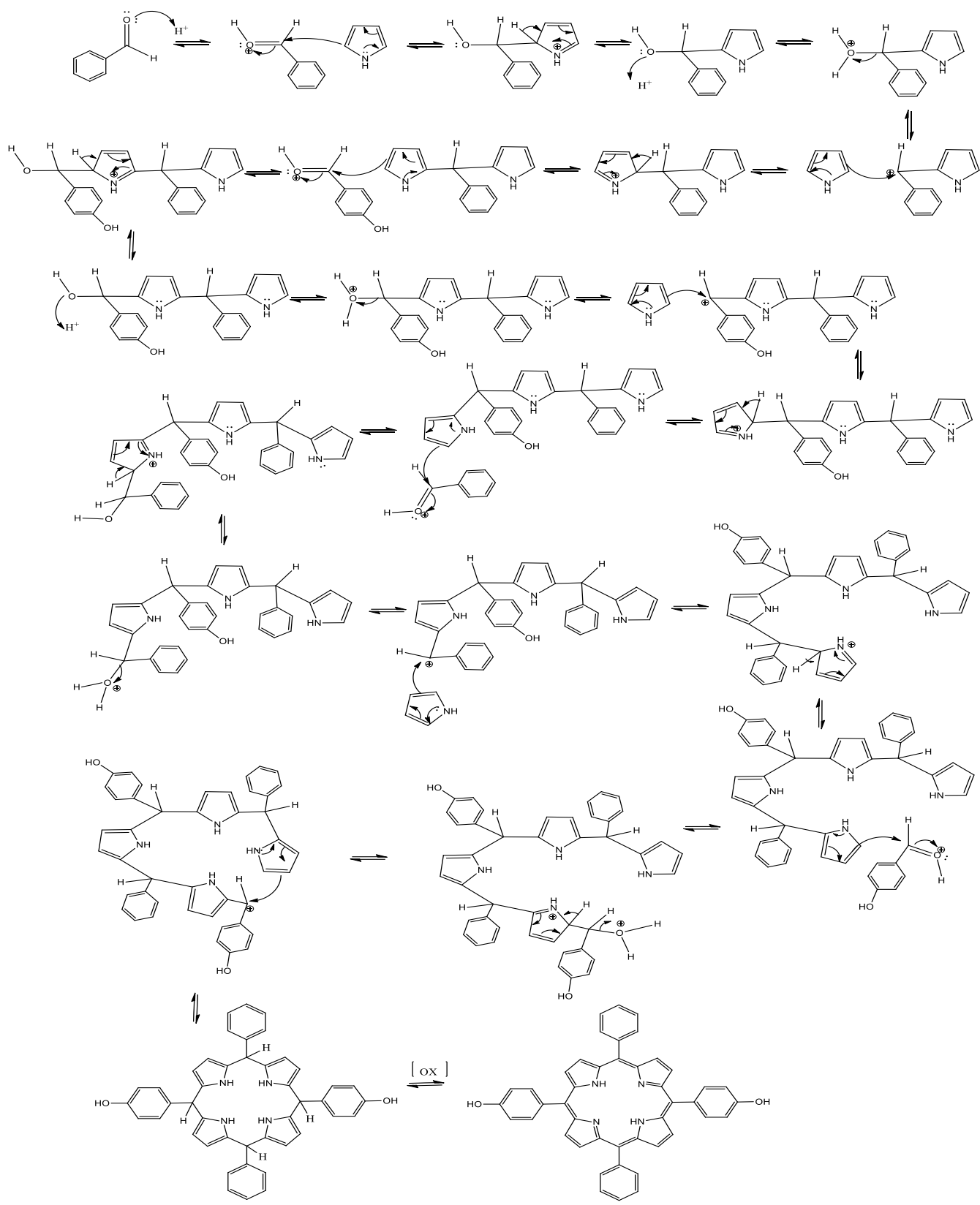
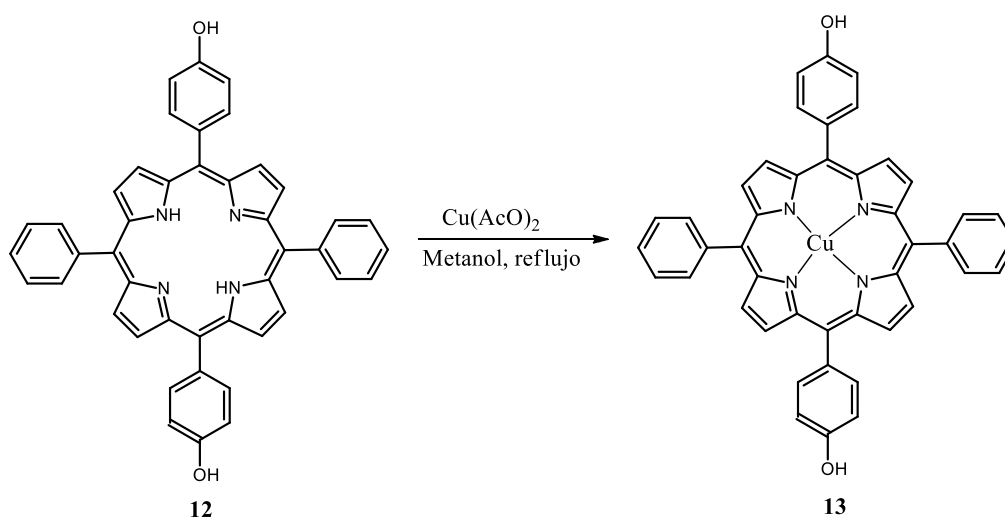


Figura 9. Mecanismo de formación de la porfirina

5.4 Síntesis de la porfirina con cobre

Una vez obtenida la porfirina base libre, compuesto **12**, se procedió a la metalación para obtener el compuesto **13** con acetato de cobre $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ en metanol seco a reflujo (Esquema 6). La mezcla de reacción se dejó en agitación constante y reflujo durante 4 horas, al término se obtuvo un sólido purpura con un rendimiento del 94%.



Esquema 7. Síntesis de la porfirina con cobre **13**

El compuesto **13** fue caracterizado inicialmente por espectrometría de masas, utilizando MALDI-TOF como técnica **Figura 10** y ácido 2,5-dihidroxibenzoico como matriz.

En el espectro se observa a 707.4 m/z el ion molecular, correspondiente a la masa molecular del compuesto **13**, y a 647 m/z una señal asignada a la pérdida del cobre de la molécula.

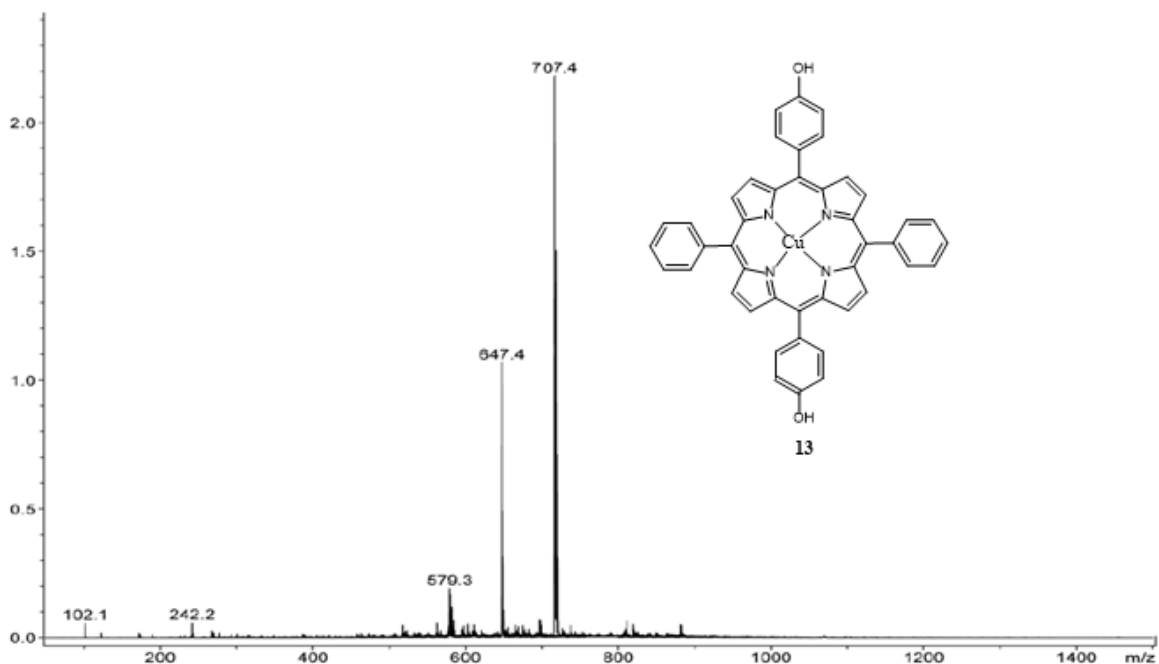


Figura 10. Espectro de masas de porfirina con cobre **13**

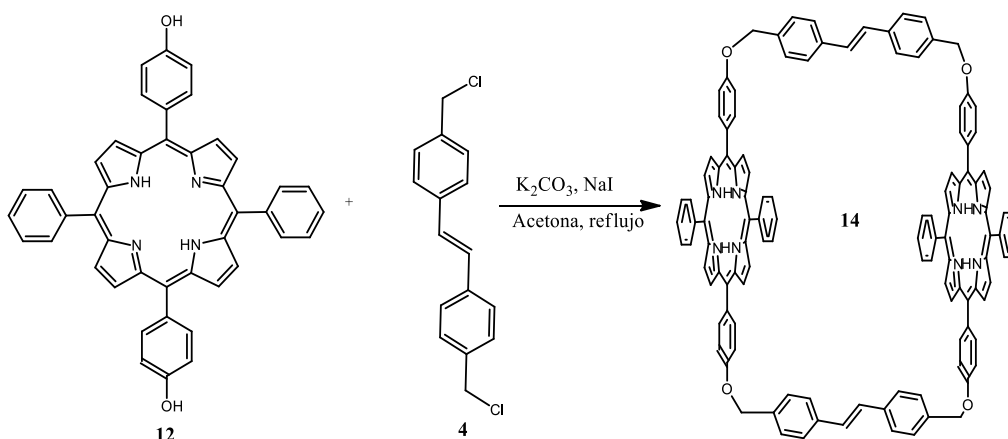
De acuerdo con los datos espectroscópicos es posible concluir que se obtuvieron las porfirinas, base libre y metalada con buenos rendimientos; de igual manera por difracción de rayos-X se observaron interacciones de tipo π - π intermoleculares y la formación puentes de hidrógeno

Una vez obtenidos y caracterizados los sistemas π -conjugados y las porfirinas base libre y metalada se procedió a la síntesis de los dímeros de primera y segunda generación.

5.5 Síntesis de sistemas diporfirínicos

5.5.1 Síntesis de dímero porfirínico base libre de primera generación **14**

Por otra parte el compuesto **14**, fue obtenido a partir de una reacción de Williamson entre el sistema π -conjugado (Compuesto **4**) y la porfirina base libre compuesto **12**, en presencia de K_2CO_3 , y acetona seca como disolvente. Obteniéndose el compuesto **14** con un rendimiento del 85 % (Esquema 7).



Esquema 8. Síntesis del dímero porfirínico base libre de primera generación **14**

El compuesto **14**, fue caracterizado inicialmente por espectrometría de masas Desorción/ionización láser asistida por una matriz por sus siglas en inglés MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption /Ionization Time of Flight), en cuyo espectro se puede observar a 1699 m/z el ion molecular correspondiente a la masa molecular (M-1) del sistema diporfirínico **Figura 11**.

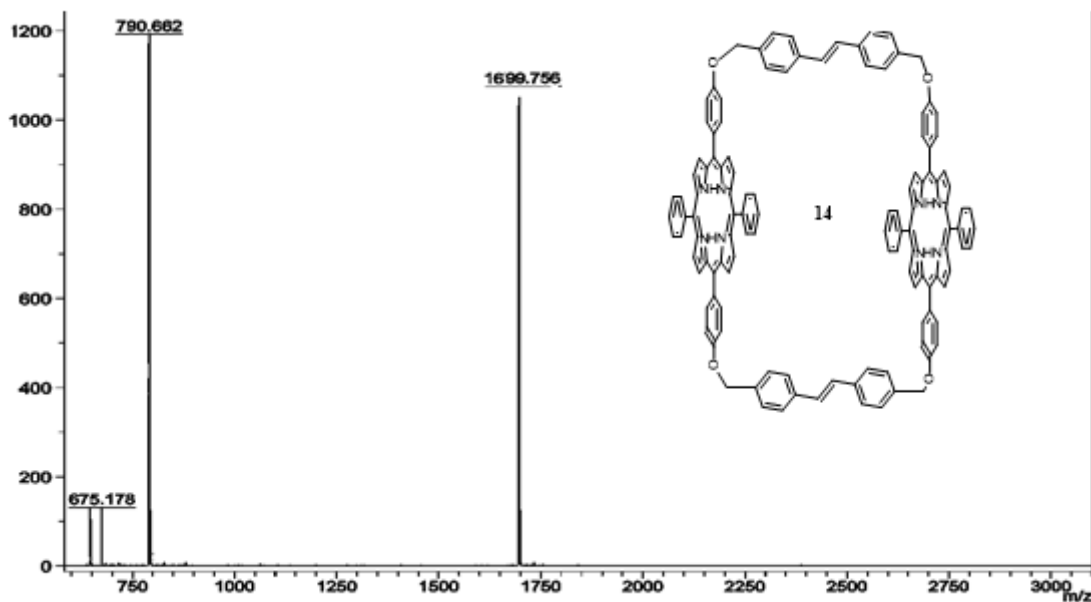


Figura 11. Espectro de masas del dímero porfirínico base libre de primera generación **14**.

El mecanismo de reacción de formación de éteres de Williamson, consiste en una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular, en el cual el K_2CO_3 abstrae el hidrógeno del fenol unido a la porfirina y posteriormente éste ataca nucleofílicamente al carbono en posición bencílica del sistema π -conjugado, provocando la salida del cloro ya que es buen grupo saliente **Figura 12**.

El mecanismo se lleva a cabo 4 veces con dos moléculas diferentes del sistema π conjugado y dos porfirinas dihidroxiladas para formar el compuesto **14**.

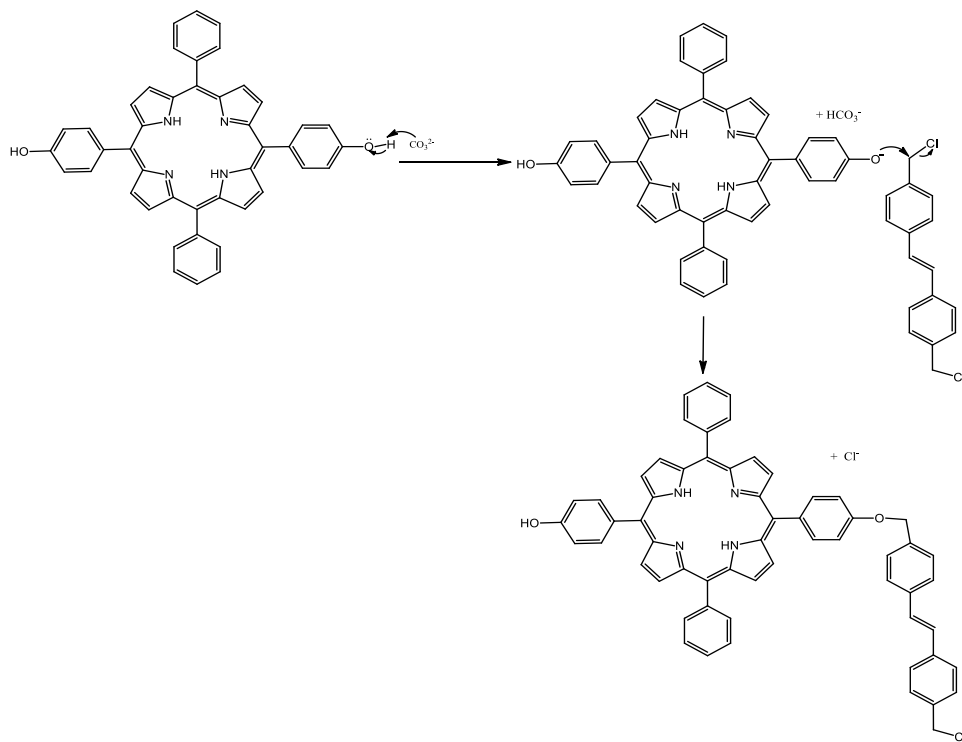
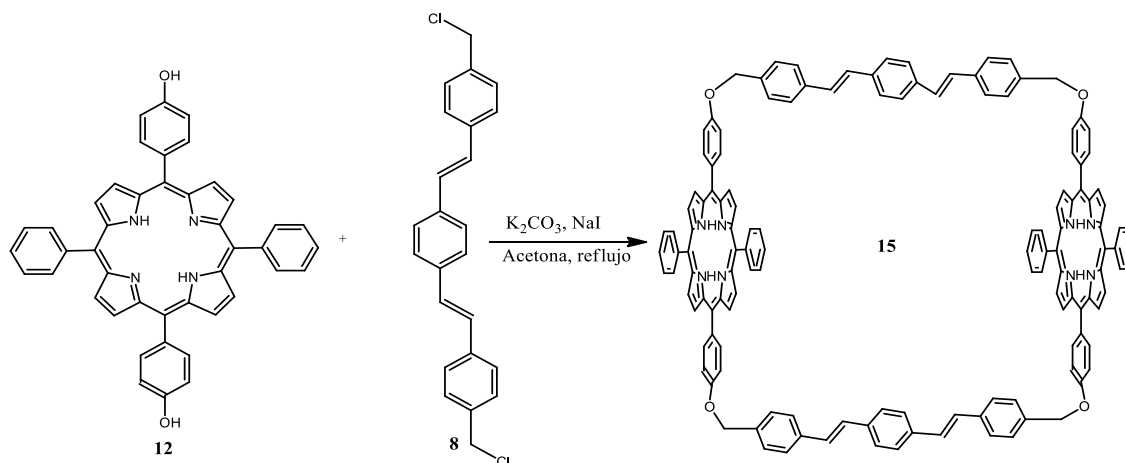


Figura 12. Mecanismo de reacción de formación de éteres de Williamson.

5.5.2 Síntesis del dímero porfirínico de segunda generación **15**

El compuesto **15** fue obtenido empleando la misma reacción de eterificación de Williamson, utilizando el sistema π -conjugado (compuesto **8**) y la porfirina dihidroxilada **12**, en presencia de K_2CO_3 , NaI y acetona seca como disolvente. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y agitación constante durante 48 h. Se obtuvo el compuesto **15** con un rendimiento del 76%. **Figura 14.**



Esquema 9. Síntesis de la díporfirina de segunda generación base libre **15**.

El compuesto **15** fue caracterizado inicialmente por RMN ^{13}C (Figura 15), en el espectro podemos observar a 70.0 ppm una señal correspondiente al carbono CH_2 unido a oxígeno; a 113.0 ppm una señal correspondiente a los carbonos aromáticos orto al oxígeno; a 113.5 ppm una señal referente a los carbonos β -pirrólicos, a 119.8 ppm una señal para el carbono en posición *meso*; a 123.8 ppm una señal correspondiente a los carbonos aromáticos orto al enlace doble; a 126.5 ppm una señal correspondiente a los carbonos orto y meta del anillo aromático central; a 126.8 ppm una señal correspondiente a los carbonos de anillo aromático en posición meta a la porfirina, mientras que a 127.5 ppm se encuentra la señal asignada a los carbonos aromáticos en posición orto a la porfirina. A 128.0 ppm se observa una señal correspondiente a los carbonos del anillo aromático en posición meta al oxígeno, a 128.1 ppm una señal correspondiente al anillo aromático en posición para. Por otra parte a 134.4 ppm se observa una señal correspondiente a los carbonos del enlace doble, mientras que a 130.7 ppm se observa una señal correspondiente al carbono ipso unido a la porfirina, a 137.1 ppm una señal correspondiente al carbono ipso unido al alqueno, a 142.1 ppm la señal asignada al carbono ipso de la posición *meso*, y finalmente una señal a 144.5 ppm correspondientes al carbono ipso unido a CH_2-O y a 158.5 ppm para los carbonos α -pirrólicos.

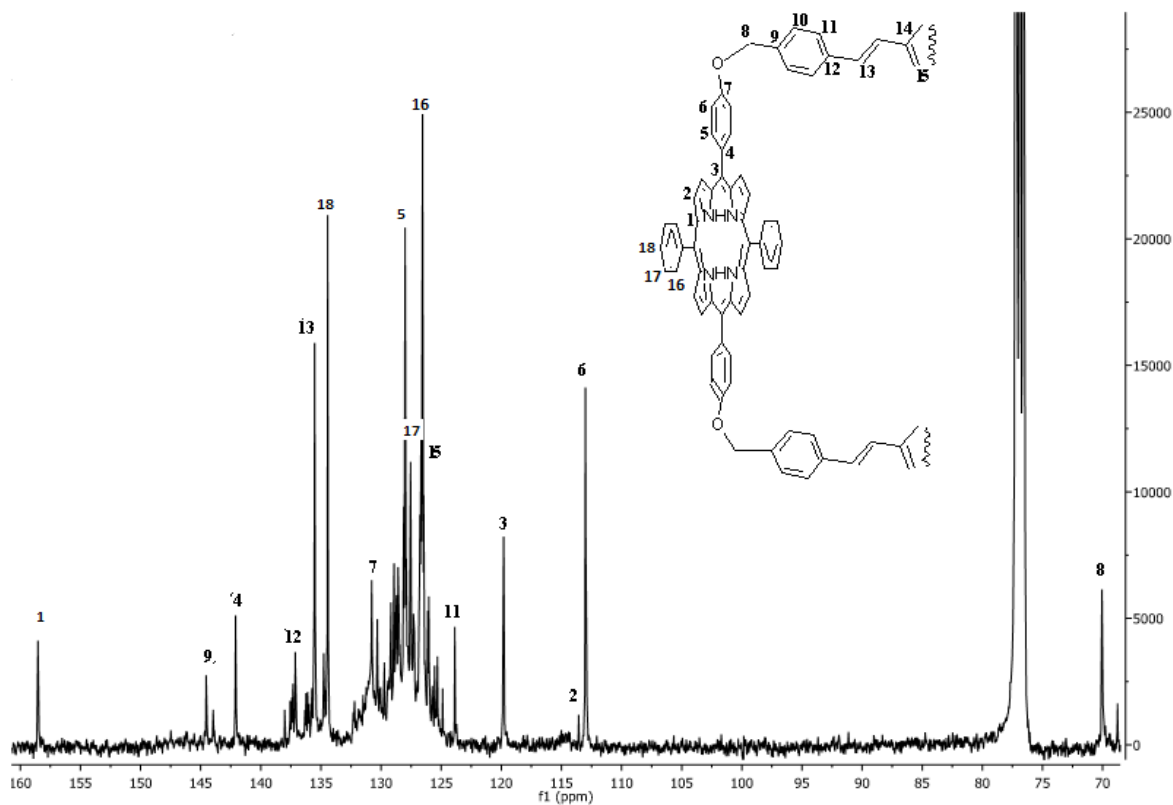
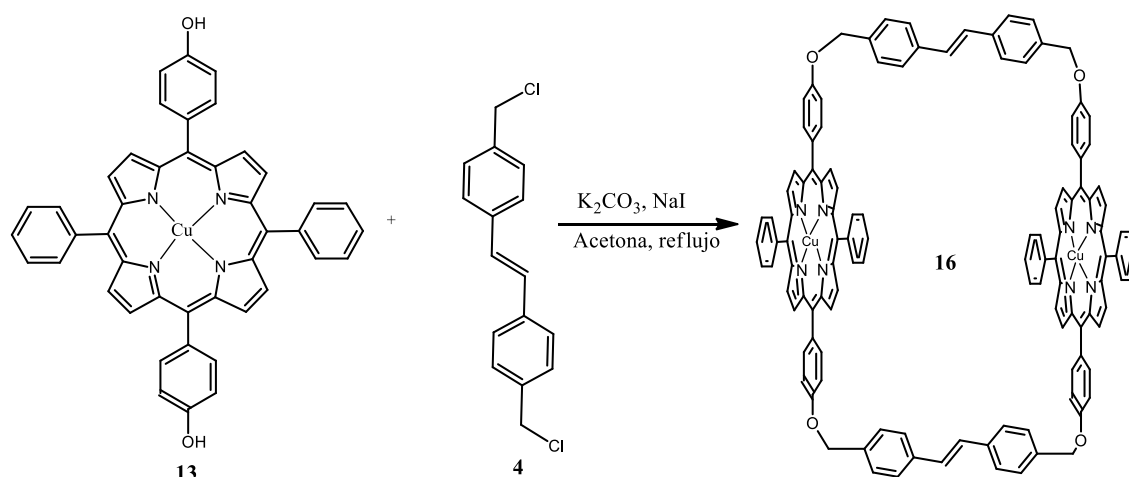


Figura 12. Espectro de RMN- ^{13}C de la diporfirina base libre de segunda generación **15**

Con base en los resultados de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C es posible concluir que los sistemas π -conjugados no cambian su stereoquímica y siguen siendo trans y que las moléculas de porfirina se encuentran colocadas cara a cara ya que se observan pequeños desplazamientos de las señales de RMN de ^{13}C para los anillos aromáticos tanto del sistema π -conjugado como para los anillos aromáticos no sustituidos de la porfirina

5.5.3 Síntesis de dímero porfirínico de primera generación con cobre **16**

El compuesto **16** fue obtenido a partir de la porfirina **13** y el compuesto **4** en presencia de K_2CO_3 y acetona seca a reflujo y agitación constante. Se obtuvo el compuesto **16** con un rendimiento del 86% como un sólido morado.



Esquema 10. Síntesis de la diporfirina de primera generación con cobre **16**

El compuesto **15** fue caracterizado inicialmente por espectroscopía de infrarrojo **Figura 13**, en donde se puede observar a 3434 cm^{-1} una banda correspondiente a los alquenos, mientras que a 3023 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a los hidrógenos β -pirrólicos de la porfirina, también a 2922 y 2853 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de anillos aromáticos y a 965 cm^{-1} una banda característica de alquenos en posición trans.

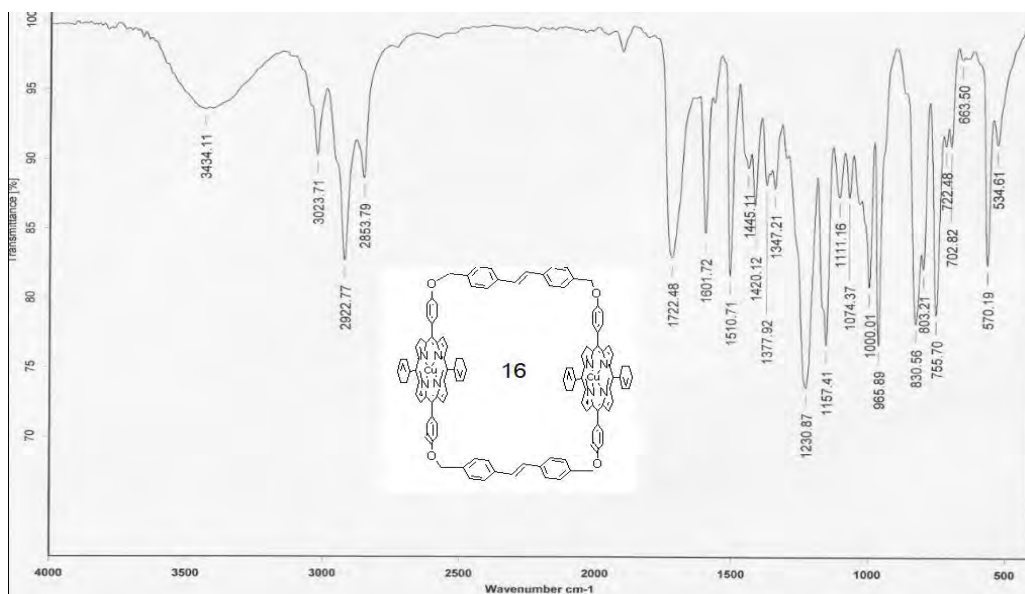
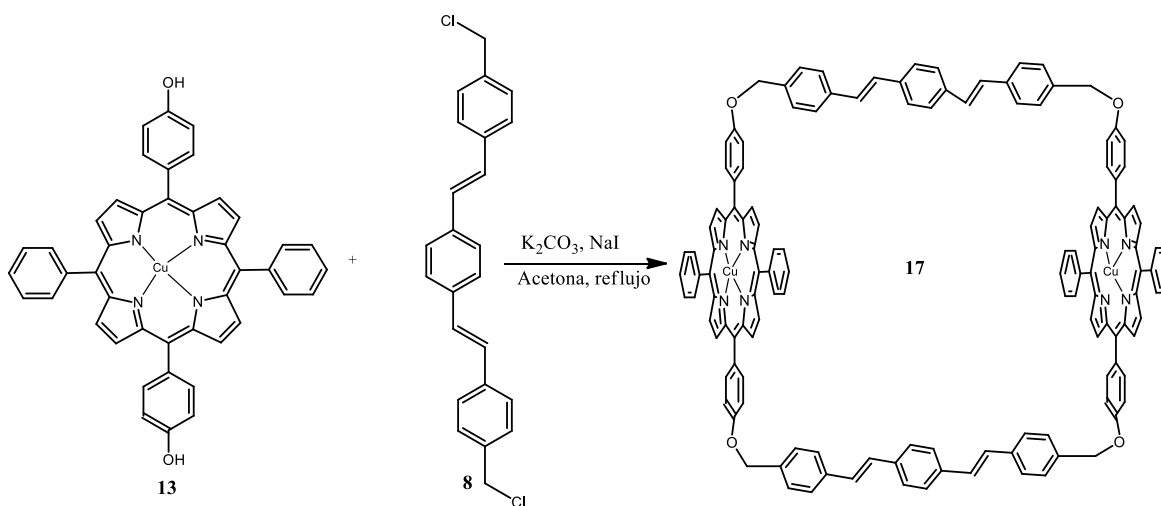


Figura 13. Espectro de FTIR del dímoro porfirínico de primera generación con cobre **16**.

5.5.4 Síntesis de dímoro porfirínico de segunda generación con cobre **17**

Por otro lado, el compuesto **17**, se obtuvo a partir de una reacción de Williamson **Figura 20**, entre la porfirina coordinada con cobre **13** y el sistema π -conjugado **8**. La reacción se mantuvo bajo reflujo y agitación constante durante 48 horas, obteniéndose el compuesto **17** con un rendimiento de 78%.



Esquema 11. Síntesis de la diporfirina de segunda generación con cobre **17**

El compuesto **17** fue caracterizado en principio por RMN ^1H **Figura 14**, en dónde se puede observar a 4.71 ppm un singulete correspondiente los hidrógenos de los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$; a 7.10 ppm y 7.15 ppm dos dobletes con constantes de acoplamiento $J= 16.4$ Hz correspondientes a los hidrógenos del alqueno con isomería trans. Por otro lado a 7.09 ppm se observa un doblete correspondiente a los hidrógenos del anillo aromático en posición orto al oxígeno con una constante de acoplamiento $J= 7.6$ Hz; a 7.13 ppm una señal correspondiente a hidrógenos de anillo aromático en posición orto a la porfirina con una constante de acoplamiento $J= 8.4$ Hz, mientras que a 7.19 ppm se observa un doblete correspondiente a los hidrógenos aromáticos en posición meta a la porfirina con $J= 8.8$ MHz; a 7.43 ppm se un doblete con $J= 7.6$ Hz correspondiente a los hidrógenos aromáticos en posición orto a los grupos $\text{CH}_2\text{O-}$, y a 7.45 ppm una señal correspondiente al metino en posición para con respecto a la porfirina. A 8.55 ppm se observa un doblete con constante de acoplamiento $J= 2.4$ Hz, correspondiente a los hidrógenos β del pirrol, mientras que a 8.79 una señal correspondiente a otro de los hidrógenos en posición β de la porfirina y finalmente a 8.85 se observa un doblete con $J= 7.2$ Hz correspondiente a los hidrógenos aromáticos en posición *orto* a los alquenos.

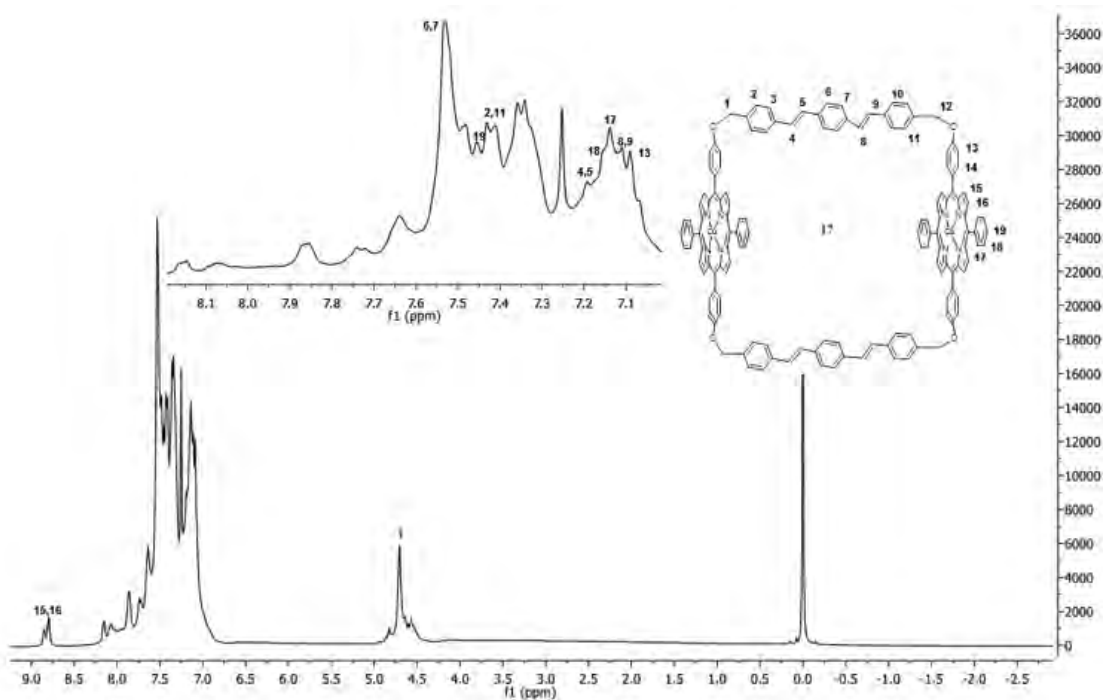


Figura 14. RMN ^1H en CHCl_3 de la bisporfirina de segunda generación con cobre **17**.

Con base en los resultados obtenidos de la resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , se puede concluir que, la amplitud de las señales y los desplazamientos de la parte del sistema π -conjugado se pueden atribuir a la formación de conglomerados y a partir de los resultados de espectrometría de masas, que la síntesis de los sistemas diporfirínicos metalados de primera y segunda generación se realizó de manera satisfactoria.

6. Estudios de Absorción y emisión

6.1 Absorción de los sistemas π -conjugados

Se realizaron los estudios de absorción y emisión para los sistemas π -conjugados utilizando como disolvente metanol grado HPLC a una concentración de 1×10^{-6} mol/L. En la figura 15A y 15B, se observan los espectros de absorción (línea continua) y de emisión (línea segmentada) para los compuesto **3** y **7**. Para el caso del compuesto **3** (Figura 15A) se observa un máximo a 317 nm, correspondiente a las transiciones π - π^* de los anillos aromáticos y alquenos presentes y un máximo de emisión a 363 nm. Para el caso del compuesto **7** se observa un máximo de absorción a 312 nm y un máximo de emisión a 393 nm **Figura 15B**.

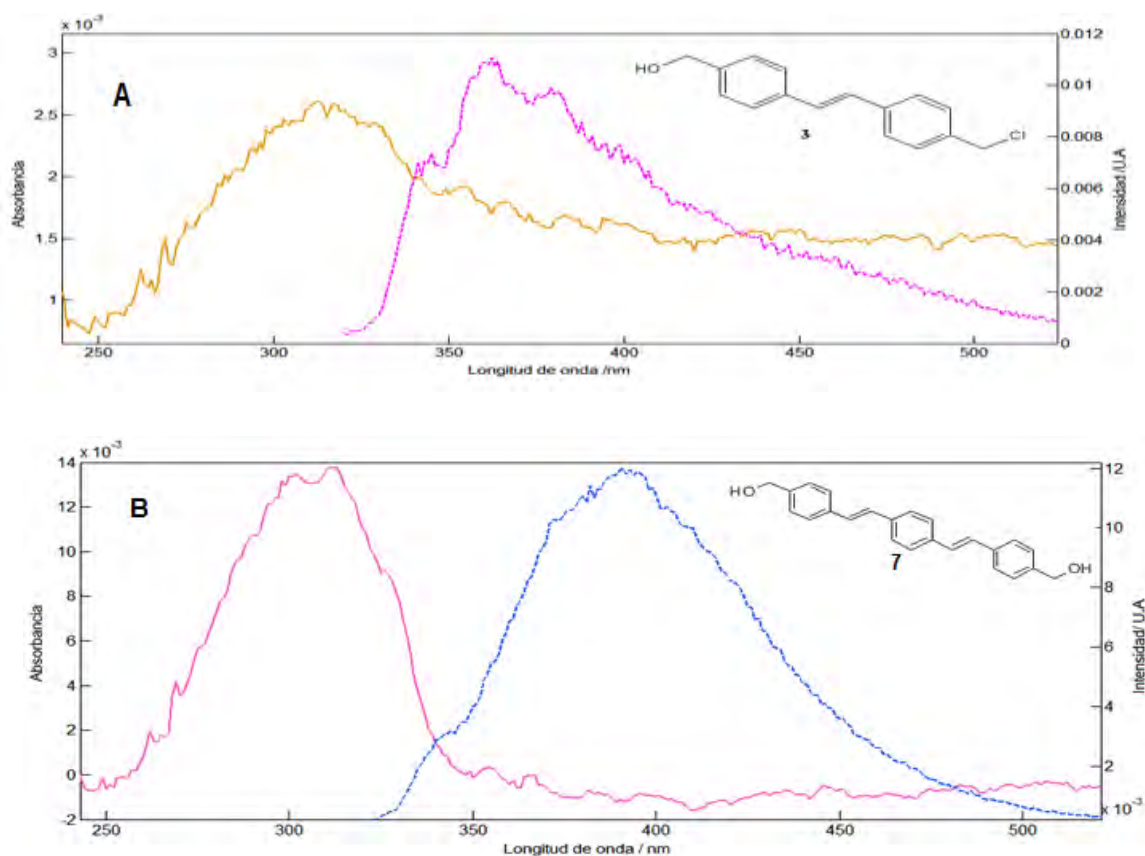


Figura 15. Absorciones (línea continua) y emisiones (línea segmentada) de compuestos **3** y **7**. (λ excitación= 310 nm, concentración: 1.0×10^{-6} mol/L)

Una comparación entre las absorciones de los sistemas π -conjugados compuestos **3** y **7** indica un desplazamiento conforme aumenta la conjugación del sistema y para el caso de las emisiones se observa un desplazamiento también, congruente con el aumento de la conjugación en la molécula.

6.2 Absorción y emisión de la porfirina base libre y metalada

Por otro lado, se realizaron también los estudios de absorción y emisión a los compuestos **12** y **13**, monómero de la porfirina base libre y porfirina coordinada con cobre respectivamente. En la **Figura 16A y 16B**, se observa los espectros de absorción (línea continua) y emisión (línea segmentada). Para el caso del compuesto **12** (Figura 15A) en el espectro de absorción se observa una banda a 415 nm característica de las porfirinas, la llamada Soret, debida a las transiciones S_0-S_1 . También se pueden observar 4 bandas de menor intensidad a 520, 550, 600 y 650 nm, denominadas bandas Q. En el espectro de emisión, cuando es excitada en la banda Soret a 415 nm, se observan dos bandas a 654 nm y a 725 nm la banda Soret y la Q respectivamente.

En el caso de la porfirina metalada compuesto **13** **Figura 16B**, en el espectro de absorción se observa a 415 nm la banda Soret debida a las transiciones S_0-S_2 y dos banda Q, de menor intensidad a 540 nm y a 610 nm. La presencia de dos bandas Q, son asociadas a niveles vibracionales $0 \rightarrow 0$ y $0 \rightarrow 1$, ya que la diferencia de energía es imperceptible.

En cuanto en el espectro de emisión del compuesto **13** (línea segmentada), se observan la banda Soret a 654 nm y a 720 nm la banda Q.

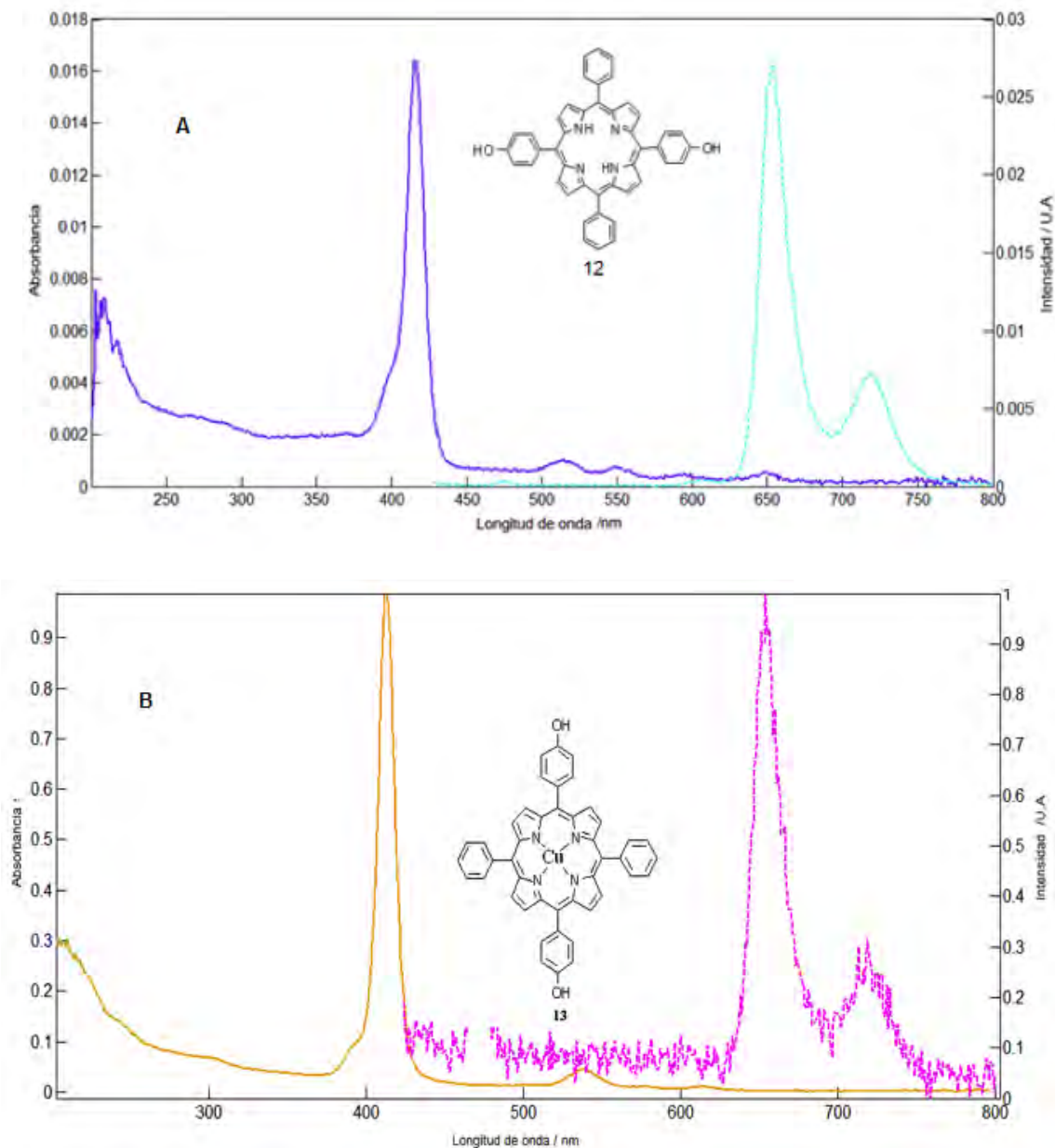


Figura 16. c

Como se puede observar para los espectros de absorción y emisión para las porfirinas **12** y **13**, no hay desplazamientos significativos en los máximos de absorción y emisión, lo que sí es significativo son las bandas Q se ven que disminuidas en número y desplazadas hacia el rojo, debido a que en el caso de la porfirina con cobre, se debe a niveles vibracionales Q ($0 \rightarrow 0$) y Q ($0 \rightarrow 1$) de una transición monoeléctronica.

6.3 Absorción y emisión de los dímeros porfirínicos base libre

En el caso del compuesto **14**, en el espectro de absorción se observa una banda ancha desde 203 a 300, correspondiente a los sistemas π -conjugados, mientras que a 415 nm se observa la banda correspondiente a la transición S_0 - S_1 de la banda Soret, las bandas a 515, 555 y a 650 nm. En el espectro de emisión, al excitar a 415 nm, se observan dos bandas a 650 nm y a 720 nm (Figura 17).

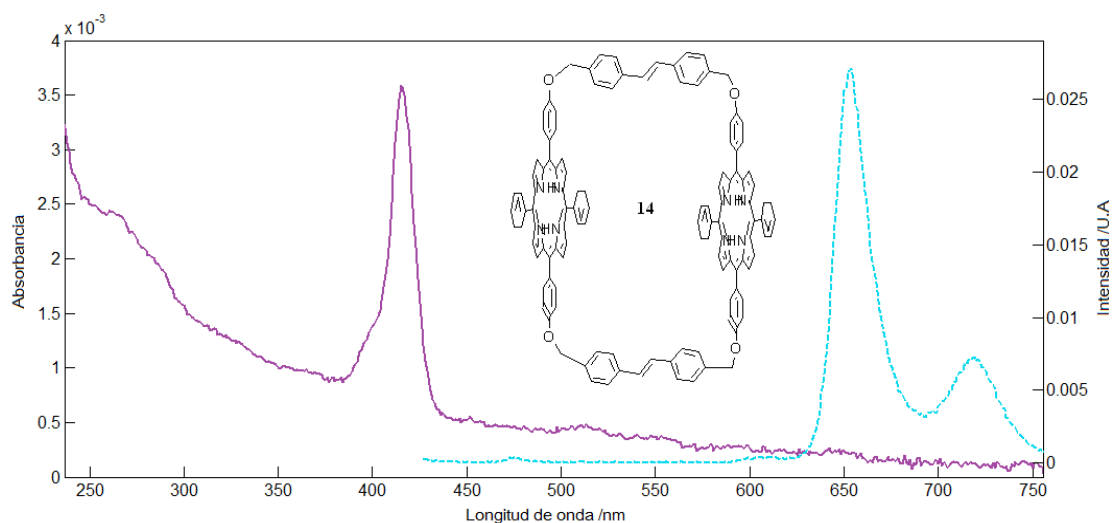


Figura 17. Absorción (línea continua) y Emisión (línea punteada) de dímero porfirínico **14**. ($\lambda_{\text{excitación}} = 415 \text{ nm}$, Concentración $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ en metanol)

En el caso del compuesto **15**, en el espectro de absorción, se observa una banda ancha alrededor de 200-300 nm, debida a el sistema π -conjugado de alquenos y aromáticos presentes en la molécula, la banda de absorción a 415 nm correspondiente y característica de la banda Soret de las porfirinas; a 514 y 555 se observan dos bandas muy disminuidas correspondientes a las bandas Q de la porfirina.

Al excitar a 415 nm, se observan dos bandas de emisión a 652 nm y a 721 nm **Figura 18.**

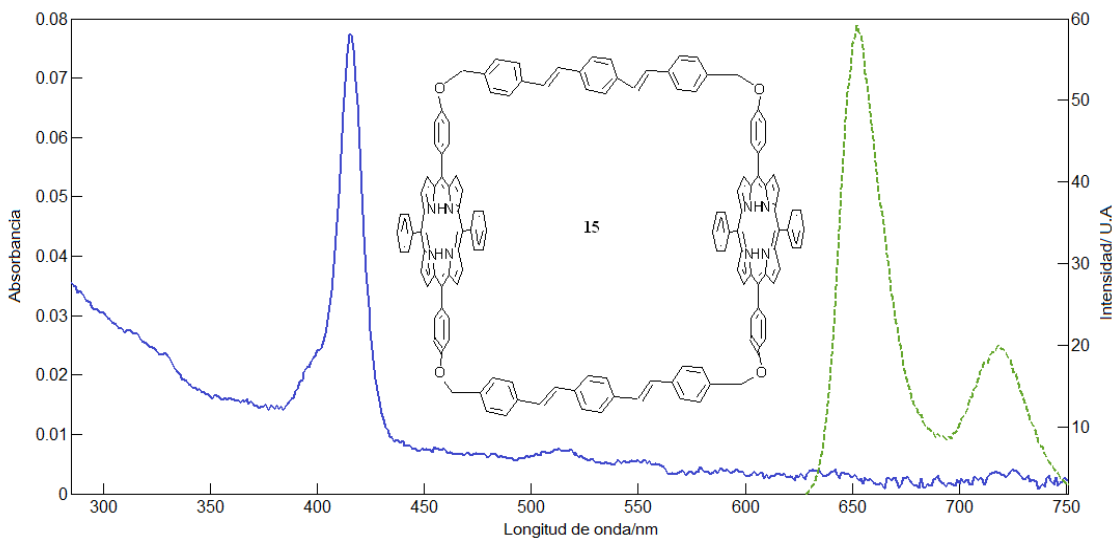


Figura 18. Absorción (línea continua) y Emisión (línea punteada) de dímoro porfirínico **15**. ($\lambda_{\text{excitación}} = 415\text{nm}$, Concentración, $1 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$, en metanol)

Como se puede observar de los espectros de absorción y emisión para los compuestos **14** y **15** son muy parecidos, a los espectros de absorción y emisión de la porfirina **13**, la banda Soret no sufre prácticamente ningún desplazamiento, mientras que las bandas Q se ven disminuidas no sólo en tamaño sino también en número, esta disminución puede ser ocasionada por la unión covalente del sistema π -conjugado. El espectro de excitación también es muy similar, lo que indica una excelente transferencia de electrones entre el sistema π -conjugado y las porfirinas. Es importante mencionar que el apagamiento del sistema π -conjugado ocurre ya que no se observa ninguna banda de emisión del sistema π -conjugado lo que confirma una buena comunicación entre las porfirinas del dímoro.

6.4 Absorción y emisión de los dímeros porfirínicos con cobre

Para el dímero porfirínico **16** con cobre, se observa en absorción (línea continua), una banda ancha de 200 a 310 nm correspondiente a los alquenos y anillos aromáticos presentes en la molécula por ser transiciones $\pi\text{-}\pi^*$, se observa también una banda de absorción a 415 nm, correspondiente a la banda Soret de las porfirinas, y también a 540 se observa una banda Q. Cuando es excitada a 415 nm, se observan dos bandas a 656 nm y a 720 nm (Figura 19).

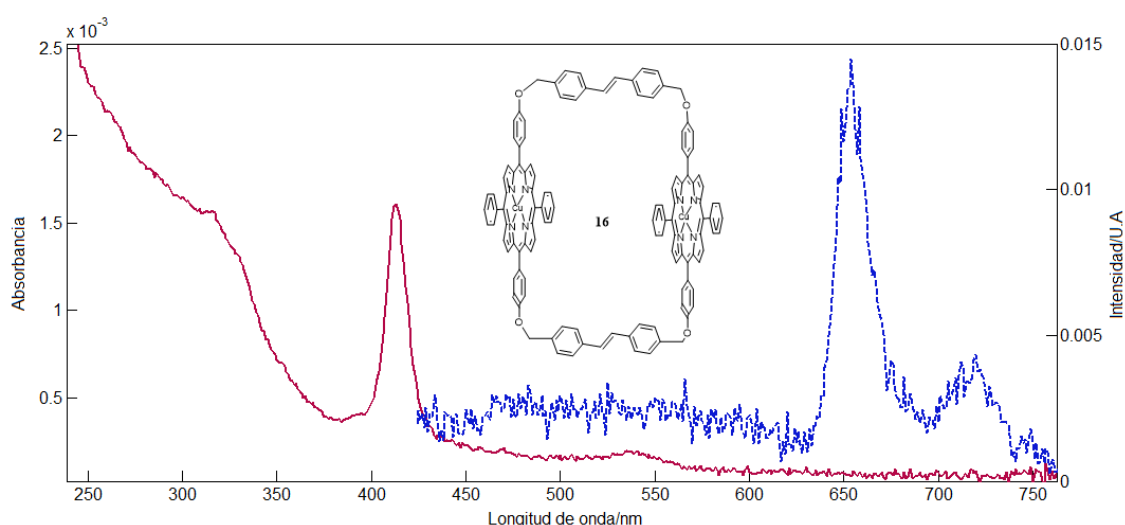


Figura 19. Absorción (línea continua) y Emisión (línea punteada) del dímero porfirínico con cobre **16**. ($\lambda_{\text{excitación}} = 415 \text{ nm}$, Concentración $3.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, en metanol)

Por otra parte, para el dímero porfirínico **17** con cobre, se observa en absorción (línea continua), una banda ancha de 250 a 400 nm correspondiente a los alquenos y anillos aromáticos presentes en la molécula por ser transiciones $\pi\text{-}\pi^*$, se observa también una banda de absorción muy disminuida a 415 nm, correspondiente a la banda Soret de las porfirinas y las bandas Q aparece sólo una alrededor de 550 nm.

Cuando se excita a 415 nm, se observa un desplazamiento de todas las bandas, la banda Soret se desplaza hasta 655 nm, y aun se observa una señal correspondiente a la Q a 720 nm. **Figura 20**

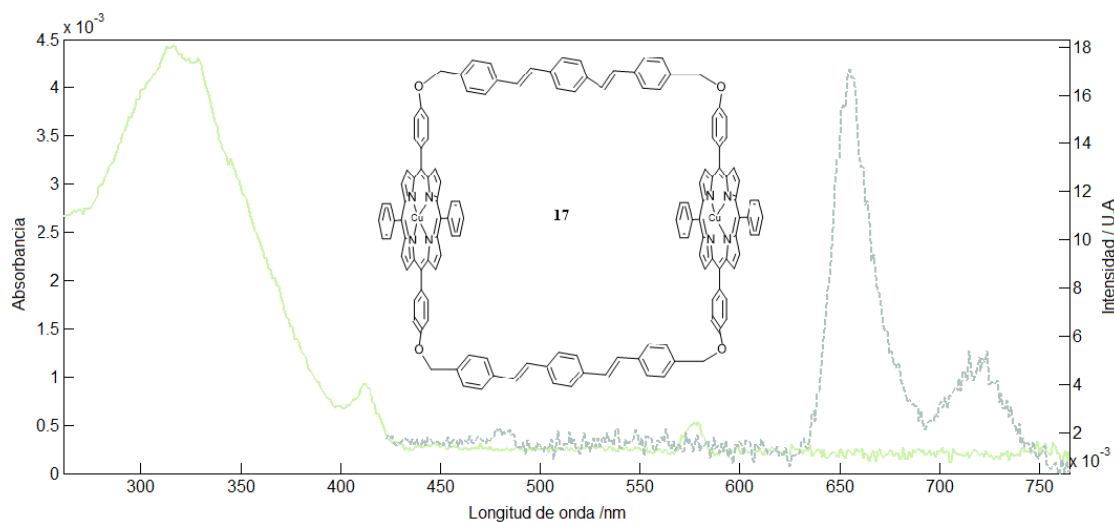


Figura 20. Absorción (línea continua) y Emisión (línea punteada) del dímero porfirina con cobre **17** ($\lambda_{\text{excitación}} = 415 \text{ nm}$, Concentración $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, en metanol)

Como se puede observar de los espectros de absorción y emisión para los compuestos **16** y **17** son parecidos, a los espectros de absorción y emisión de la porfirina **14**, sin embargo en los dímeros de primera y segunda generación no es posible observar las 2 bandas Q que se observaban en el caso de la porfirina con cobre **14**. La banda Soret no sufre prácticamente ningún desplazamiento, sólo cambia en intensidad, mientras que las bandas Q se ven disminuidas no sólo en tamaño sino también en número, disminución asociada a niveles vibracionales $Q_{(0 \rightarrow 0)}$ y $Q_{(0 \rightarrow 1)}$. El espectro de excitación también es muy similar lo que indica una excelente transferencia de electrones entre el sistema π -conjugado y las porfirinas. Es importante mencionar el papel que juega el cobre en todos los casos, se traduce en cambios en las propiedades del mismo.

6.5 Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico, también conocida como eficacia cuántica es definida como la relación que existe entre las moléculas que emiten fluorescencia y el número total de moléculas excitadas. Aquellas moléculas que son muy fluorescentes, en ocasiones tienden a tener rendimientos cuánticos cercanos a la unidad. El rendimiento cuántico se simboliza ϕ .

Para el cálculo de rendimiento cuántico, se utilizó el software “a | e Uv-vis-IR spectral analysis”, dicho software, basa el cálculo de rendimiento cuántico en la siguiente ecuación:

$$\phi \text{ muestra} = \phi \text{ std} \frac{(\text{Abs std} * \text{Emis muestra})}{(\text{Emis std} * \text{Abs muestra})} \left(\frac{n_{\text{ muestra}}}{n_{\text{ std}}} \right)^2$$

Donde:

ϕ muestra = rendimiento cuántico de la muestra

ϕ std = rendimiento cuántico del estándar

Abs std = es la absorción del estándar

Emis std = es la emisión de luz (fluorescencia) del estándar

Abs muestra = es la absorción del muestra

Emis muestra = es la emisión de luz (fluorescencia) de la muestra

$n_{\text{ std}}$ = índice de refracción del disolvente estándar

$n_{\text{ muestra}}$ = índice de refracción del disolvente en la muestra

En este caso se utilizó Sulfato de Quinina como estándar en una solución de ácido sulfúrico 0.1 M. El índice de refracción utilizado fue de 1.34 y el rendimiento cuántico del Sulfato de Quinina fue de 0.54.

En la **Tabla 1** se muestran datos de rendimiento cuántico en cada caso, así como la energía de banda gap calculada y desplazamiento de Stokes.

Tabla 1. Resumen de datos de compuestos **12, 13, 14, 15, 16 y 17**

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	E_{bg} (eV)	ξ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Desplazamiento Stokes (nm)	λ_{emis} (nm)	Φ_f (%)
12	415	2.92	1.7E-06	239	654	2.30
13	413	2.96	3.8E-06	241	654	2.95
14	416	2.90	3.9E-07	238	654	3.38
15	416	2.92	2.7E-07	238	654	2.93
16	413	2.95	1.1 E-07	240	653	3.02
17	413	2.91	1.9E-07	242	655	1.08

Tomando en cuenta los datos anteriores, observamos que comparando los compuestos **12** y **13**, monómero de porfirina base libre y la porfirina con cobre la energía de la banda gap pasa de 2.92 eV para el compuesto **12** cambia a 2.96 para el compuesto **13**, y el rendimiento cuántico aumenta de 2.30 a 2.95 eV.

Cuando se compara el monómero de la porfirina coordinada **12** con el dímero porfirínico **14**, se observa que la banda gap baja de 2.92 a 2.90 eV, mientras que el rendimiento cuántico aumenta de 2.30 a 3.38.

Cuando se compara el monómero de la porfirina **12** con el dímero porfirínico **15**, se observa que la banda gap se mantiene constante de 2.92 eV, mientras que el rendimiento cuántico aumenta de 2.30 a 3.93.

Cuando se compara el monómero de porfirina coordinada con cobre **13** con el dímero porfirínico de primera generación con cobre **16**, se observa que la banda gap baja de 2.96 a 2.95 eV, mientras que el rendimiento cuántico aumenta de 2.95 a 3.02.

El aumento de los rendimientos cuánticos puede estar asociado a un aumento en la transferencia de electrones y una reorganización estructural a causa del tamaño de los sistemas π -conjugados.

Cuando se compara el monómero de porfirina con cobre **13** con el **17**, dímero porfirínico de segunda generación metalado se observa que la energía de banda gap baja de 2.96 a 2.91, mientras que el rendimiento cuántico también baja considerablemente de 2.95 a 1.08.

Cuando se compara la banda gap de las diporfirinas **14** y **16**, se observa un aumento de 2.90 a 2.95 eV respectivamente, sin embargo se observa una disminución en el rendimiento cuántico de 3.08 para el compuesto **14**, a 3.02 para el compuesto **16**.

Para el caso de las porfirinas **15** y **17**, se observa una disminución de 2.92 para el compuesto **15** a 2.91 eV para el compuesto **17**, y para el caso del rendimiento cuántico también se observa una disminución de 2.98 a 1.08 respectivamente.

Esta disminución de los rendimientos cuánticos puede asociarse a una perturbación estérica de no planaridad de las porfirinas, asociado con una disminución de los estados S_1 por la interconversión interna de los estados S_1-S_0 .

7. Resonancia Paramagnética Electrónica

La Resonancia Paramagnética Electrónica, EPR por sus siglas en inglés, es una técnica que permite saber si una especie tiene electrones no apareados. Si la muestra tiene un carácter paramagnético y también se puede obtener un estudio detallado de la simetría y/o distribución electrónica de un ión paramagnético. Algunas de las aplicaciones de EPR involucran generación de radicales libres, procesos redox, reacciones poliméricas, semiconductores, reacciones enzimáticas, cinéticas de reacción, entre otras. En la **Figura 3** se muestra un espectro de resonancia paramagnética electrónica para Cu (II), donde la g es una constante análoga al desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear, y A es una constante equivalente a la constante de acoplamiento en RMN.

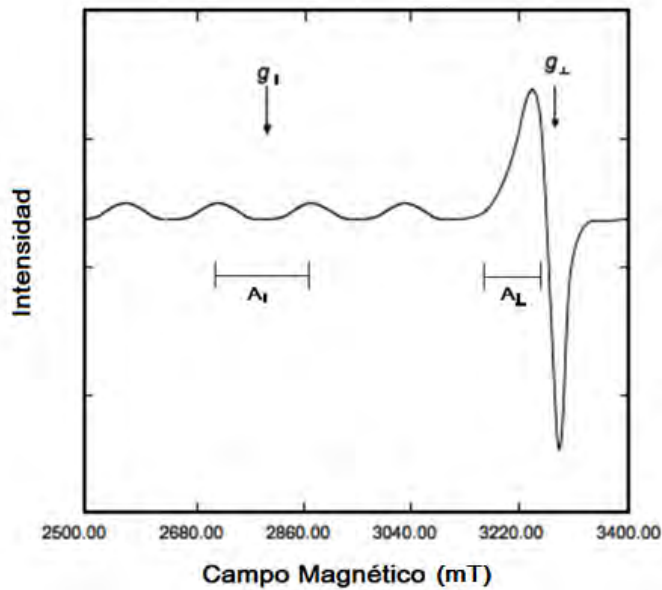


Figura 3. Espectro de EPR para Cu (II)

Las porfirinas tienen electrones π deslocalizados, las señales de EPR son generadas por las interacciones entre las porfirinas; en el caso de las porfirinas metaladas, el electrón desapareado del metal que está coordinado a la porfirina es el que aporta las señales. En la **Figura 4** se observa el espectro de EPR para el compuesto **14**

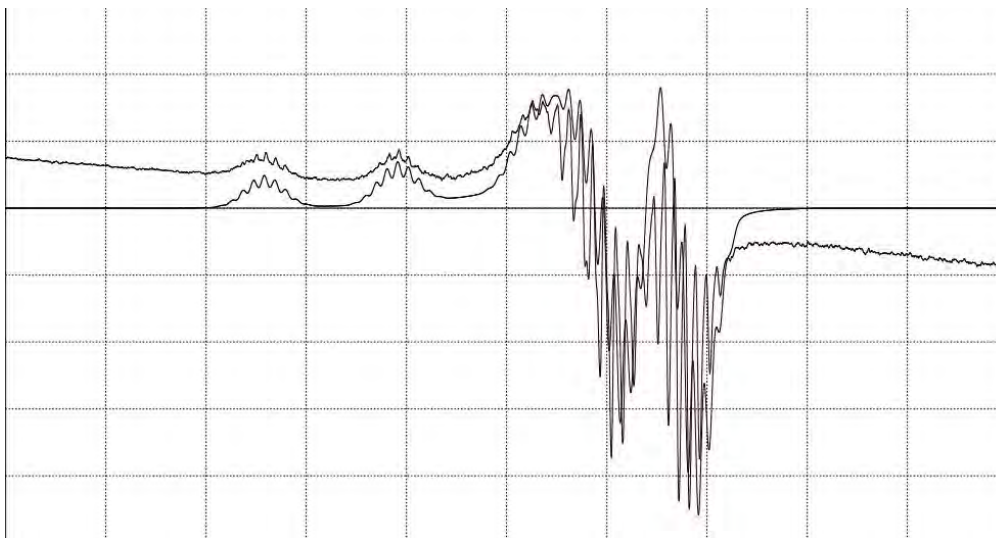


Figura 4. Espectro de EPR del compuesto **14**

El complejo Cu (II)-porfirina muestra un comportamiento anisotrópico típico para Cu (II). La estructura hiperfina es obtenida del contacto entre los electrones deslocalizados de la porfirina y el espín nuclear $I_{Cu} = 3/2$, los datos de los espectros simulados de los compuestos **14**, **16** y **17** se muestran en la **Tabla 2**.

Adicionalmente en los espectros se observa una estructura hiperfina, la cual se puede observar debido al acoplamiento del cobre con los nitrógenos de la porfirina $I_N = 1$.

La distorsión tetraedral que tiene frecuentemente una geometría cuadrada plana del Cu (II) está dada por la relación $f = g_{||} / A_{||}$. Un valor de f en el rango de 100-120 es típico para las señales de un complejo de Cu con geometría cuadrada plana, sin embargo si este valor aumenta a 150, significa una mínima distorsión de la geometría plana y al subir más, aproximadamente entre 180-250, demuestra una distorsión muy fuerte de la geometría plana cuadrada. En general, al distorsionarse la geometría de los sistemas, los complejos se vuelven más tetraédricos cuando los valores de $g_{||}$ y g_{iso} aumentan y los de A disminuyen.

Tabla 2. Datos de EPR para compuestos **14**, **16** y **17** en solución, acetona a 77K

Compuesto	$g_{ }$	g_L	$A_{ }$	A_L	G_{iso}	AN	$A_{ }$	A_L	g_{iso}	A_{iso}	F
14	2.187	2.036	20.15	2.15	2.086	1.6	205.73	20.43	2.086	82.2	106.3
16	2.186	2.06	20.9	2.15	2.102	1.6	213.29	20.67	2.102	84.88	102.4
17	2.187	2.062	20.15	1.612	2.103	1.61	205.73	15.51	2.103	78.92	106.3

En cuanto al compuesto **14** y **17**, porfirina base libre y dímero porfirinico de segunda generación con cobre respectivamente, no hay diferencias significativas en la distorsión tetraedral, ya que los valores de F son 106.3 en ambos casos, lo cual indica una geometría cuadrada plana y aunque el valor de F del compuesto **16** es un poco diferente a los otros dos presentados, la geometría en los tres casos es cuadrada plana.

También los valores de g_{iso} (2.08 a 2.10) y A_{iso} (78 a 85) son consistentes para afirmar una geometría cuadrada plana.

8. Pruebas de fotoconductividad.

Las pruebas de conductividad se realizaron con un equipo Keithley 2400 para la recolección de datos. Las celdas utilizadas fueron realizadas en el laboratorio de un tamaño estándar de 13.52 cm^2 , utilizando dos puntas para la medición. Las mediciones a las celdas se realizaron primero solas (sin compuesto), después con compuesto sin luz y posteriormente con compuesto expuesta a la luz proveniente de un foco de 23 Watts. **Figura 1.**

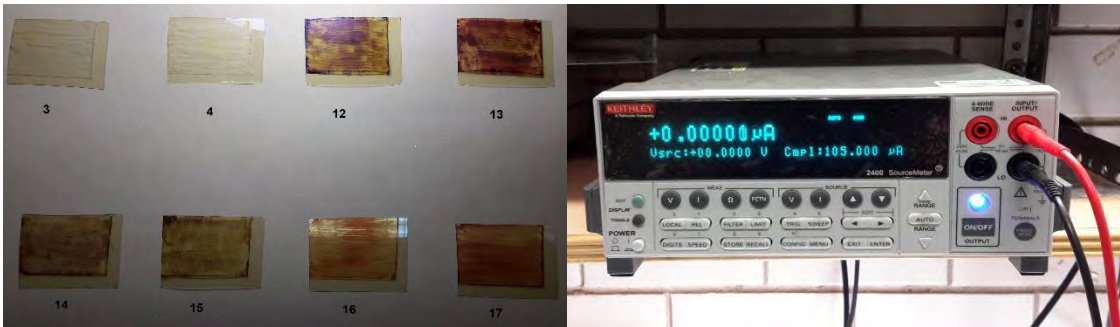


Figura 21. Celdas realizadas en el laboratorio y equipo utilizado.

Se utilizaron los siguientes parámetros:

Swweep type: linear

Start voltaje:-0.3V

Stop Voltage: 0.5

Step Voltage: 0.08

Of steps: 101

Voltage range: Auto

Current Limit: 1

Delay(s): 0.1

Tomando siempre en cuenta la medición de la corriente y el voltaje.

Para la medición de la conductividad de las celdas realizadas en el laboratorio se calculó primero el *fill factor* la cual es definida como la fracción de la máxima potencia comparada con la potencia ideal y se calcula con base en la ecuación (1).

$$(1) \text{ ff} = \frac{J_{mp} \cdot V_{mp}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Donde:

J_{mp} =Máximo poder de corriente

V_{mp} =Máximo poder de voltaje

J_{sc} = densidad de fotocorriente

V_{oc} =fotovoltaje de circuito abierto

Los parámetros mencionados son obtenidos a partir del gráfico Corriente vs Voltaje como se observa en la **Figura 22**, Fill factor calculado para la porfirina dihidroxilada en presencia de luz.

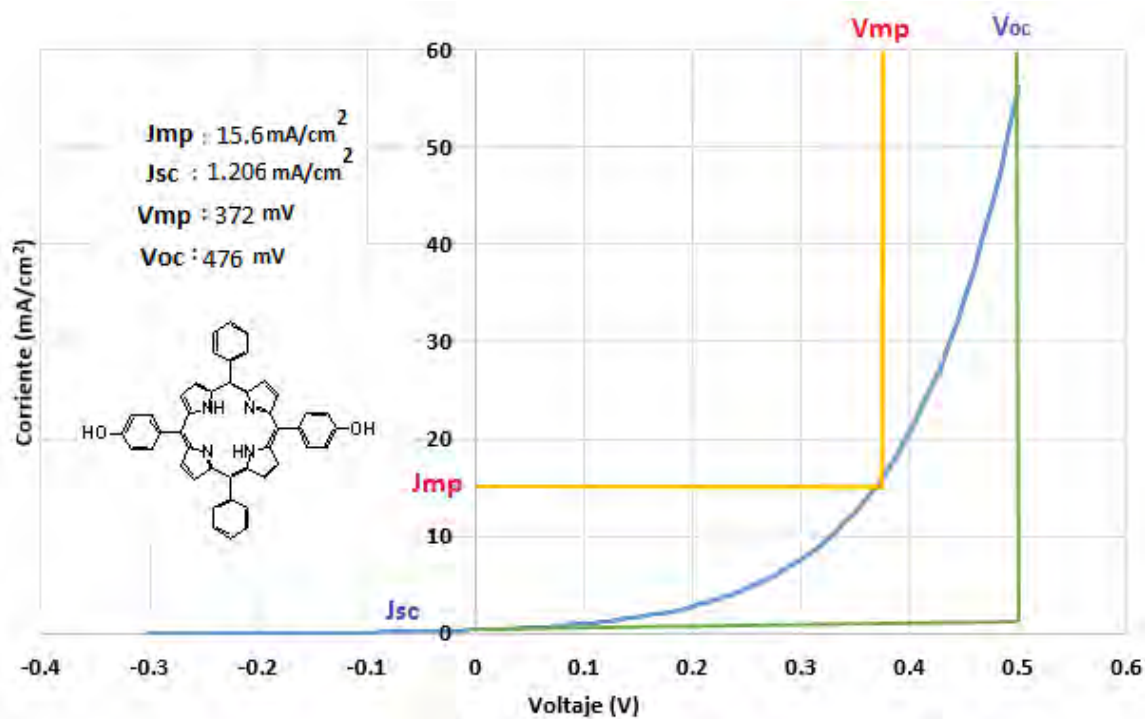


Figura 22. Curva Corriente- Voltaje para celda solar de porfirina dihidroxilada, compuesto **12**

Ya obtenido el *fill factor*, la eficiencia (η) es calculada como se aprecia en la ecuación (2).

$$(2) \eta = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot ff}{P_{in}}$$

Donde:

η = Eficiencia (%)

J_{sc} = densidad fotocorriente (mA/cm²)

V_{oc} = fotovoltaje de circuito abierto (mV)

P_{in} = Potencia de la fuente luminosa

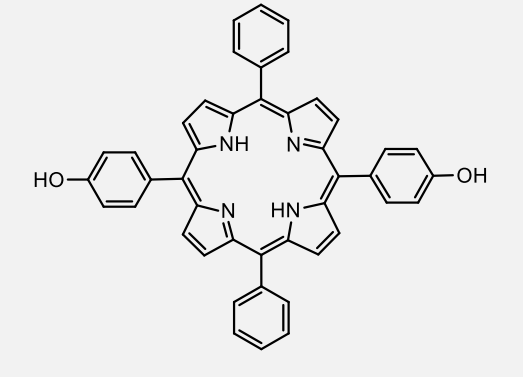
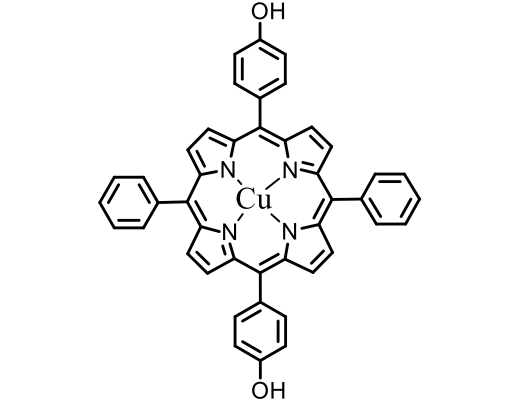
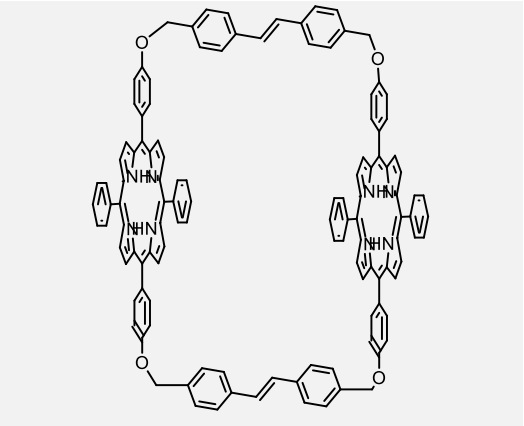
La P_{in} , es calculada dividiendo la potencia en mW del foco utilizado para el experimento entre el área de la celda en cm².

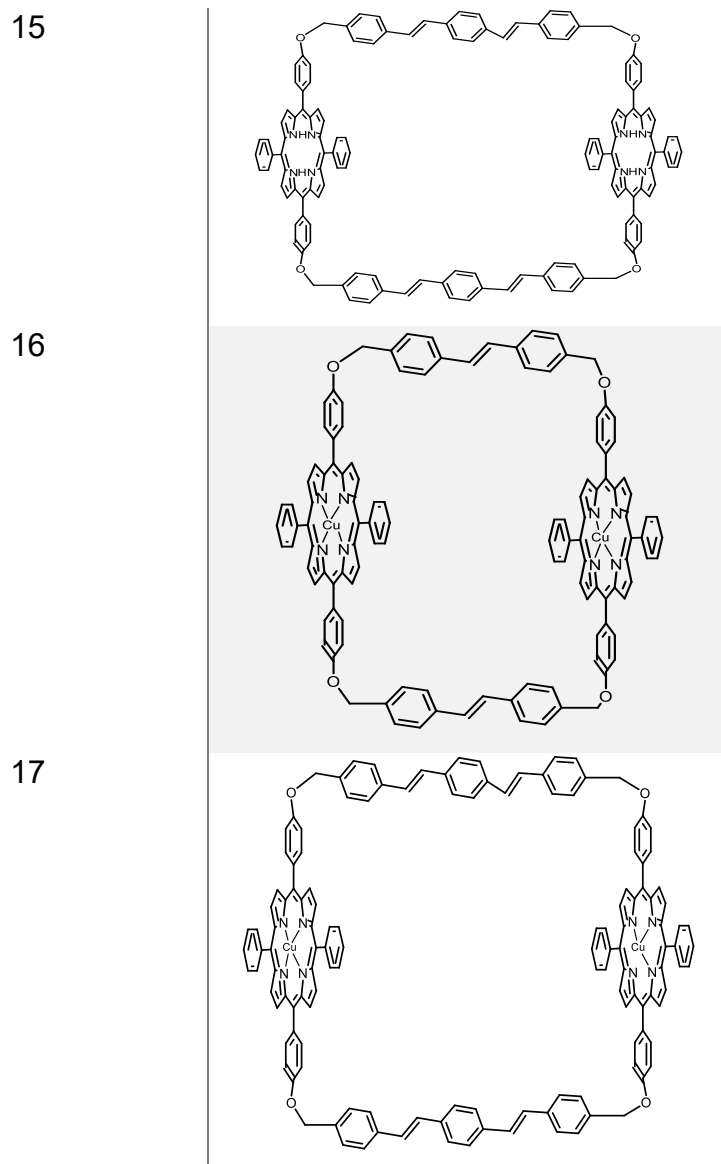
De esta forma se llegaron a los siguientes resultados para los compuestos **12, 13, 14, 15, 16** y **17**. Se presenta a continuación una tabla con los datos de curva corriente- voltaje para cada uno de los compuestos.

Tabla 3. Datos de eficiencia de celdas solar para compuestos **12, 13, 14, 15 , 16** y **17**.

Compuesto	Jmp (mA/cm ²)	Jsc (mA/cm ²)	Vmp (mV)	Voc (mV)	Ff	Eficiencia η (%)
12	15.6	1.206	372	476	10.10	3.41
13	19.34	1.62	348	476	8.72	3.95
14	21.81	1.62	348	476	9.84	4.46
15	19.36	1.27	332	452	11.19	3.77
16	19.16	1.36	348	476	10.29	3.91
17	14.49	1.12	372	500	9.62	3.16

Se presenta a continuación un resumen de los compuestos estudiados para conductividad.

Compuesto	Estructura
12	
13	
14	

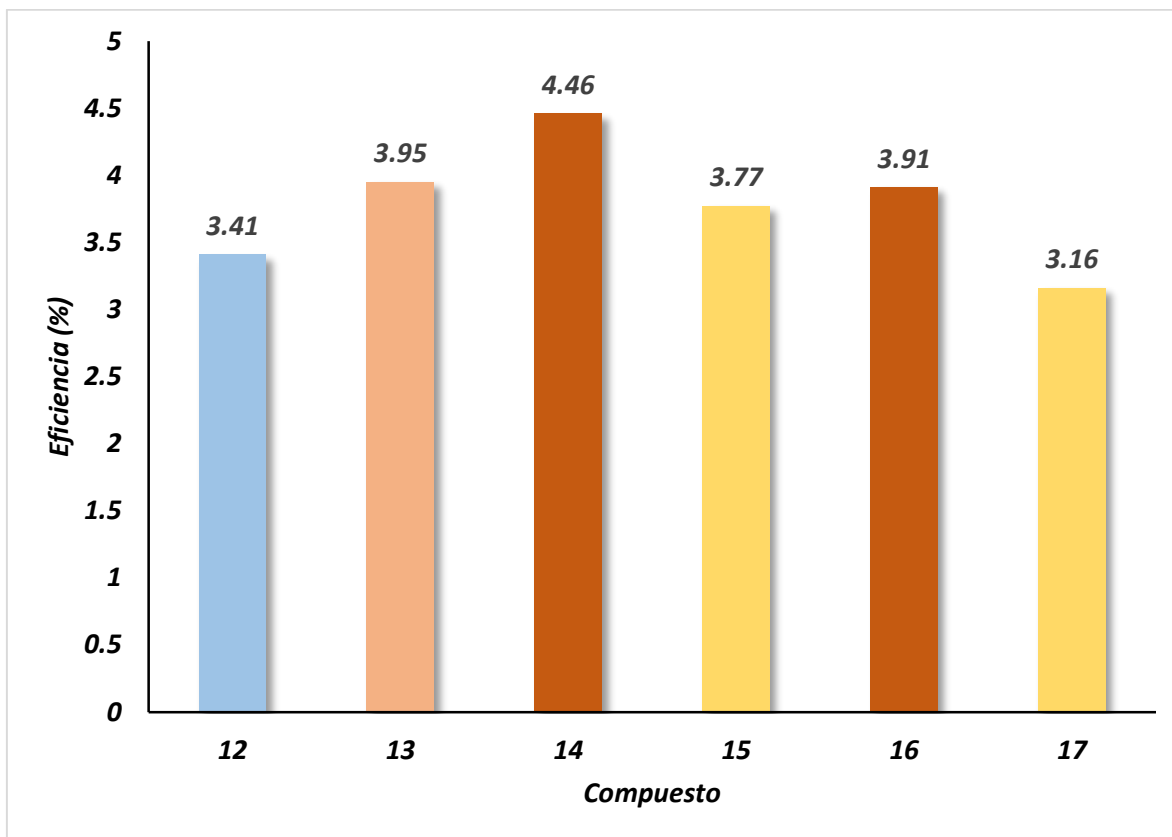


Como puede observarse en la **Tabla 3**, comparando las eficiencias obtenidas el compuesto **14**, sistema diporfirínico que contiene un sistema π -conjugado de dos anillos bencénicos en su estructura, es el que tiene una mayor eficiencia (4.46%), con respecto al compuesto **12** (3.41%) porfirina base libre. El comportamiento es debido a la buena comunicación existente entre los sistemas π -conjugado y la porfirina; sin embargo, dicho comportamiento cambia al ser comparado con el mismo dímero porfirínico en el cual la porfirina se encuentra coordinada con cobre (compuesto **16**), con una eficiencia del 3.91%.

Al comparar el compuesto **13**, porfirina coordinada con cobre, con el compuesto **16**, se puede notar un leve comportamiento decreciente en la eficiencia; sin embargo, no hay que dejar de lado que la eficiencia aumenta si se compara globalmente a los compuestos **12**, **13**, **14** y **16**, en donde los compuestos **12** y **13** corresponden a las porfirinas dihidroxiladas libre y coordinada y los compuestos **14** (4.46%) y **16** (3.91%) corresponden al dímero porfirínico base libre y coordinado ambos de primera generación respectivamente.

Al comparar las eficiencias de los compuestos **12**, **13**, **15** y **17**, donde el compuesto **12** es la porfirina dihidroxilada base libre, el compuesto **15** el dímero porfirínico base libre de segunda generación, el **13** y el **17** son los análogos coordinados con cobre, la diferencia de eficiencias es notable al coordinarse con cobre, especialmente hablando de los compuestos **13** (3.95%) y **17** (3.16%), porfirina coordinada con cobre y dímero porfirínico de segunda generación coordinado con cobre respectivamente, lo cual es debido a la buena comunicación existente entre los sistemas π -conjugado y la porfirina; no obstante la eficiencia baja al insertar el metal de igual forma que sucedió en el caso de los compuestos **14** y **16**. Las diferencias entre las eficiencias, en general también pueden ser debidas a la forma en la que se prepara la celda, sin embargo, la razón por la cual la eficiencia es mejor cuando las porfirinas están como bases libres en el caso de los dímeros puede deberse en gran parte a la pérdida de planaridad del sistema y también a formación de agregados con otras moléculas de porfirina, además de que en estado sólido la eficiencia en conductividad de los compuestos es diferente comparado con la eficiencia en solución.

En la **gráfica 1**, se muestra el resumen de las eficiencias obtenidas para cada compuesto.



Gráfica 1. Eficiencia calculada para compuestos **12, 13, 14, 15, 16 y 17.**

9. Conclusiones

- Se sintetizaron y caracterizaron los sistemas π -conjugados lineales de primera y segunda generación.
- Con base en los resultados de RMN de ^1H y ^{13}C se confirmó que se obtuvo la porfirina con dos grupos fenólicos en posición *transy meso*.
- Con base en los resultados de RMN ^1H , ^{13}C , FTIR, espectrometría de masas, UV-visible se confirmó que se obtuvieron los dímeros porfirínicos de primera y segunda generación base libre y con Cu.
- Por estudios de absorción y emisión de los dímeros porfirínicos sin metal y metaladas se determinó que existe una buena transferencia de electrones entre el sistema π -conjugado y las porfirinas.
- Con base en los resultados de EPR se determinó la geometría de los complejos de Cu (II)-porfirina, presentando una estructura cuadrada plana en todos los sistemas diporfirínicos.
- Con base en los resultados de conductividad se confirmó que los sistemas diporfirínicos pueden ser empleados como celdas solares. De los sistemas diporfirínicos, el compuesto de primera generación **14** resultó ser el mejor, con mayor conductividad y mejor rendimiento cuántico.

10. Referencias

1. Diccionario médico –biológico, histórico y etimológico. Universidad de Salamanca, **2007**.
2. Braun, J., Kocher, M., Schalabach., Wehrle,B.,H-H *J. Am. Chem. Soc.*, 116, **1994**,6593
3. Falk, H. Grubmayr, K., Marko, M. Srpinge, ver-lag, *New York, Chem.*, **1989**, 120, 771.
4. Columbo, Marta, Cornejo, Verónica. *Errores innatos en el metabolismo del niño*. Segunda Edición, Editorial Universitaria. Chile, **1999**,547
5. W. Küster, Hoppe-Seyler's. *Physiol. Chem.* 82, **1912**463.
6. H. Fischer, Hoppe-Seyler's *Z., Physiol. Chem.* 95, **1915**, 34.
7. Cavaleiro, José, A., Smith, Kevin, M., *Rev. Port. Quím.*, 31,**1989**, 29
8. F. Hoppe-Seyler, *Z. Physiol. Chem.* 1,**1877**, 121
9. Commission on the Nomenclature of Biological Chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5581 and Rule V-15.2, **1960**.
10. Cardini, C. E. *Bioquímica General.*, Editorial el ateneo, **1983**, 266.
11. Michael R. M., *A historical introduction to porphyrin and chlorophyll synthesis*, chapter 1, **2006**.
12. Milgram, L. *The colours of life*, University of Oxford, New York, **1997**, 1.
13. Fuhrop, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 90: **1968**, 3875.
14. Hopf, F.R., Whitten, D., G., Elsevier, Amsterdam, *Photochemistry of porphyrin*,**1975**,667
15. Rothmund, P., Menotti R., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, **1936**,625
16. Lindsey ,*J. Tetrahedron Letters*, 27,41,**1986**, 4969
17. Fuhrhop M., Leingis., *Ann. Chemm*, **1974**,1450
18. Rothmund, P., Menotti,A. R., *J. Am.Chem.Soc.*,63, **1941**,267.
19. Rothmund, P., Menotti, A. R., *J. Am.Chem.Soc.*,70, **1948**,1808.
20. Adler, A.D., Longo,F.R., Finarelli,J.D., Goldmacher,J., *J. Org.Chem.*, 32,**1967**,476.
21. Smith, K., Cavaleiro, J., *Rev.Port.Quim.*31, **1989**, 29.

22. Wasielewski, M.R, *Chem. Rev*, 92, **1992**,435.
23. Gust ,D., Moore, T.A, Moore, Ana, L. *Acc. Chem. Res.*, 26, **1993**, 198
24. Arnold, D.P., Johnson, A. W., Mahendran, M. J., *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans, 35,**1978**,366
25. Arnold, D. P., Nitschinsk, L. J., *Tetrahedron*, 48, **1992**, 8781.
26. J. Anabuki, Tokuji, S., Aratani, N., Osuka, A. *Org. Lett*, 14, **2012**, 2778.
27. Arnold D.P, Johnson, A. W., Mahendran, M. J., *J. Chem. Soc.* Perkin Trans, **1977**, 1643.
28. Banala, S., Huber,R.G., Müller, T., Fechtel, M., Klaus R., *Chem. Commun*, 48, **2012**, 4359.
29. Saeed, A., David M. Forkey, Marilyn M. Olmstead, L., *Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 1261.
30. L.Jaquinod, D. J. Nurco, M. G. H. Vicente, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 11295.
31. D. Bonifaz. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42,**2003**,4966
32. Y. Nakamura, Naoki,A., Hiroshi, S. ,Akiniko, T. , Tomoji, K., Takuya, M. Zin Zeok,Y. Deok, Yun J., *J. Am. Chem. Soc.* 128, **2006**, 4119.
33. Hirofumi N., Yuichi S., Hidemitsu U., Yoshinori N., *Chem. Eur. J.* 16,**2010**,11611
34. Anderson H, Bashal, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 33, **1994**, 423.
35. Aratani, N. Dogo. K. *Accounts of Chemical research*,42,**2009**,1922
36. Kang,P.J.,Chen,J., Ryun, L. Woo, S., Woo, P., Shinokubo,H., Osuka,A., *J. Phys. Chem. C*,113, 52, **2009**,21956
37. Lu-Lin Li and Eric Wei-Guang Diao, *Chem. Soc. Rev.*, 42,**2013**, 291
38. Arounaguiry, Ambroise, Wagner, R. W.,Dharma,R.P.,Riggs,J.A.,Hascoat,P., Diers, J. R., Seth, J. Lammi, R.K., Bocian D.F., Holten, D., Lindsey, J.S. *Chem. Mater.*, 3, **2001**, 1023.
39. Maria A. F. Faustino, I., Maria G. P, *Photochemistry and Photobiology*, 72, **2000**, 217.
40. Castro, J. A., Zapata, J.R., Hernández, M. A., Campos, X., N., Pérez., G., S., Pérez, G., C., *Bioorg. Med. Chem.* 23, **2015**, 2529.
41. X. M. Guo, Bin G., Kang C., Fei W., *J. Inorgánica Chimica Acta*, 363, **2010**, 317.

42. Karl M. K., Ning Guo., Caemelbecke, E.V., Froiio, A., Paloesse, R., Monti, D., Tagliatesta, P., Boschi, T., Prodi, L., Bolletta, F., Zacheroni, N., *Inorg. Chem.*, 37, **1998**, 2358.
43. Bensasson, R. V.; Land, E. J., Morre, A. L., Crouch, R. L., Dirks, G., Moore, T. A., *J. Nature*, 290, **1981**, 329.
44. Paolesse, R.; Pandey, R. K., G D' Arcangelo., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, **1996**, 3869.
45. Kuimova, Marina K., Hazel A.C, *Org. Biomol. Chem.*, 7, **2009**, 889.
46. Eichler, J., Knof, J. *Environ. Biophys.*, 14, **1977**, 239
47. March, J. and Smith Michael B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Sixth Edition, **2007**, 32.
48. Grater H. *Int. J. Vitam Nutr.* 67, 6, **1997**, 71-90.
49. Zhang Xiao-Zhoua, Wang Yu-weib, *Adv. Mat. Res.* 989, **2014**, 121.
50. Burroughes J.H. Bradley DDC, Bradley, Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay ,K., Friend, R. H., *J. Nature*, 347, **1990**, 539-541.
51. Huny, Shim, Jun, *J. Adv. Polym. Sci.*, 158, **2002**, 195.
52. Hao, Pang, Viela, F., Forgie, J., Wright, Iain. Mc Entee, G., Cortizo D., *Adv. Mater.*, 19, **2007**, 4438.
53. Haik, M., Klauk, H., Zschieschang, U., Schmid, G., Ponomarenko, S., *Adv. Mater.* 15, **2003**, 917.
54. Haik, M., Klauk, H., Zschieschang, U., Schmid, G., Wolfgang, R.S. *J. Appl. Phys.*, 93, **2003**, 2977.
55. Known, S.K., *Journal of Polymer Science .Part A: Polymer Chemistry*, 36, **1998**, 949.
56. Guojie, W., Fong-Wu., Li, M., Tian, W., Chen, X., Shen, Jiacong. *J. App. Polym. Sci.*, 78, **2000**, 2180.
57. Mizoroki, T., Mori, K., Ozaki, A., *Chem. Soc. Jpn.* 44, **1971**, 581.
58. Heck, R.F., Nolley, J. P., Jr., *J. Org. Chem*, 37, **1972**, 2320.
59. McQuade, D.T, Paulen, A. E., Swager, T.M., *Chem. Rev*, 100, **2000**, 2537.
60. Thomas, S.W., Joly, G.D., Swager, T.M., *Chem. Rev.*, 107, **2007**, 1339.

61. Owczarczyk, Z. R., Braumedeer, W. A., Garcia, A., Larsen, R., Nardes, A.M., Kopidakis, N., Ginley, D.S., Olson, D.C., *Macromolecules*, 46, **2013**, 1350.
62. Zhang Y., Zoy, J. *Macromolecules*, 43, **2012**, 5427.
63. Brabec. C, J., Sariciftci, N. S., Hummelen, J.C., *Adv. Funct. Mat.*, 11, **2001**, 15.
64. Forrest S.R., *MRS. Bulletin*, 30, **2005**, 28.
65. Qu, B., Chen, Z., Xiao, L., Luo, F., Gong, Q., *Front Optoelectron, China*, 2, **2009**, 92.
66. Galagan, Y., Rubing, J.M., Andriessen, R., Fan, C., Blom, P.Kroon, J.M., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, **2011**, 1339.
67. Galagan, Y., Conen, E. W., Sabik, S., Gorter, H., Barink, M., Veenstra, S.C., Kroon, J.M., Andriessen, R., Blom, P.W., *Solar Energy Materials & Solar Cells* 104, **2012**, 32.
68. Yang, L., Zhang, T., Zhou, H., Price, S.C., Willey, B.J., You, W., *J. Am. Chem. Soc. Appl. Mater. Interf.*, 3, **2011**, 4075
69. Willey, VCH, Verlag, GmbH & Co, Weinheim, *Chem. Phys.*, 12, **2011**, 2373.
70. Dennler, G., Lungenschmied, C., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., Latreche, M., Czeremuszkin, G., Wertheimer, M. R., *Thin Solid Films*, 349, **2006**, 511.
71. Liu, Z., Li, J., Yan, F., *Adv. Mater.* 25, **2013**, 4296.
72. Scriven, L.E., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121, **1988**, 717.
73. Lungenschmied, C, Dennler, G., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S., Glatthaar, M., Meyer, T., Meyer, A., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, **2007**, 379.
74. Hermann, W.A., Brossmer, C., Ofele, K., Reisinger C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, **1995**, 1844.
75. Dupont, J., Pfeffer, M., *Palladacycles: Synthesis, characterization and applications*. Willey VCH, Alemania, **2008**, pp. 22-29.