

Vniver4dad NacionaL AvFnyma de Mexico



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE QUÍMICA

Tesis

# Estudio de la asociación de porfirinas 5,15-diaril sustituidas

# QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

# PRESENTA

# VICENTE ROSAS GÓMEZ

MÉXICO, D. F.

2007



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. Jurado asignado:

Presidente:	Prof. Patricia Elizalde Galván.
Vocal:	Prof. Jaime Medina Oropeza.
Secretario:	Prof. Héctor García Ortega.
1. <sup>er</sup> Suplente:	Prof. José Manuel Méndez Stivalet.
2.° Suplente:	Prof. Josefina Elizalde Torres.

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

Asesor:

Dr. Héctor García Ortega

Sustentante:

Vicente Rosas Gómez

## AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo.

Al Dr. Héctor García Ortega por su asesoría en la realización de la tesis.

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

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

Agradecemos al Colegio de Profesores de la Facultad de Química de la UNAM y a la sección 024 de la Asociación Autónoma del Personal Académico de la UNAM por el apoyo otorgado para la realización de esta tesis a través de la Cátedra "Jacobo Gómez Lara" (2006-2).

Este trabajo se presentó en el XLII Congreso Mexicano de Química, realizado en Guadalajara, Jalisco, del 22 al 26 de septiembre de 2007.

#### Dedicatorias

A mis padres con todo mi cariño y gratitud, Juan Rosas Barrón e Irene Gómez Jarillo, quienes me enseñaron que con esfuerzo se pueden alcanzar todos los objetivos y por seguir creyendo en mi.

A mis hermanos Claudia, Chucho y Arturo, por el apoyo recibido durante mi desarrollo profesional.

A mis sobrinas Tania, Monserrat, Lizeth y Nicolle.

A mis amigos del laboratorio Octavio y Alberto, por sus constantes consejos.

A todos los amigos que he conocido en la Facultad, por los buenos momentos que hemos compartido.

# Índice.

1. Introducción.	
2. Antecedentes.	6
2.1. Obtención de porfirinas a partir de la tetramerización del pirrol.	6
2.1.2. A partir de dipirrometenos.	6
2.1.3. A partir de dipirrometanos.	7
2.1.4. A partir de dipirrometanos <i>meso</i> -sustituidos.	8
2.2. Obtención de los intermediarios dipirrólicos.	9
2.2.1. Dipirrometenos.	9
2.2.2. Dipirrometanos.	10
2.2.3. Pirrocetonas.	10
2.2.4. Dipirrilmetanos <i>meso</i> -sustituidos.	11
2.3. Espectroscopia UV/Vis de porfirinas.	13
2.4. Formación de agregados.	18
3. Objetivos.	22

4. Resultados y discusión.	23
4.1. Síntesis.	23
4.1.1. Interpretación de espectros de IR y RMN- <sup>1</sup> H.	29
4.2. Espectroscopia de UV/Vis.	48
5. Desarrollo experimental.	91
6. Conclusiones.	99
7. Bibliografía.	100

#### 1. INTRODUCCIÓN.

Las porfirinas y metaloporfirinas tienen una amplia aplicación en diferentes campos, particularmente aplicaciones en optoelectrónica. Por ejemplo, la fácil sustitución de la periferia de varias porfirinas ha generado una serie de cristales líquidos inusuales. La porfirina como ligando sirve como una plataforma con la cual se pueden obtener materiales con propiedades que incluyen momentos dipolares arandes así como polarizabilidades e hiperpolarizabilidades. Las propiedades de óptica no lineal de estos materiales son de especial interés en parte por la transferencia de energía debido a un control molecular así como por su potencial aplicación en comunicaciones ópticas, almacenaje de datos y procesamiento de señales electro-ópticas. La estabilidad de los radicales mono y dicatiónicos de la sistemas interesantes para porfirina hacen de éstos procesos de fotoionización. Las porfirinas sólidas son frecuentemente muy porosas y como consecuencia han generado un interés para ser utilizadas como mallas moleculares o catalizadores sólidos selectivos<sup>1</sup>.

El sistema conjugado de electrones  $\pi$  de las moléculas de porfirina es de interés debido a su pequeña diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO. La luz que absorbe y que emite le da características electrónicas y fotónicas deseables y se presta a las aplicaciones como un compuesto artificial tipo antena en la captación de luz solar para convertirla a corriente eléctrica. Varias moléculas covalentemente ligadas de multiporfirina se han sintetizado para uso potencial como alambres eléctricos<sup>2</sup>, puertas optoelectrónicas<sup>3</sup>, en óptica no lineal<sup>4</sup> y antenas recolectoras de luz<sup>5</sup>.

Las porfirinas son compuestos cíclicos formados por la unión de cuatro anillos pirrólicos unidos por puentes metino (-HC=, figura 1). Una propiedad de las porfirinas es la de formar complejos con iones metálicos unidos a los átomos de nitrógeno de los anillos pirrólicos. Ejemplos son las ferroporfirinas, tales como el grupo hemo de la hemoglobina, y la clorofila, porfirina que contiene magnesio y forma el pigmento fotosintético de los vegetales.

**Figura 1.** Molécula de porfina. Los anillos se designan con los números I, II, III y IV. Las posiciones en donde pueden efectuarse sustituciones están numeradas como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 (carbonos  $\beta$ ). Los puentes metino (-HC=) se designan con las letras  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ .



En la naturaleza, las metaloporfirinas se encuentran conjugadas a las proteínas para formar diferentes compuestos importantes en los procesos biológicos. Estos incluyen los siguientes: **Hemoglobinas:** son ferroporfirinas unidas a una proteína globina. Estas proteínas conjugadas poseen la propiedad de combinarse de manera reversible con el oxígeno. Sirven como medio de transporte de oxígeno en la sangre. **Mioglobinas:** son pigmentos respiratorios que existen en las células musculares de los vertebrados e invertebrados. Una molécula de mioglobina es semejante a una subunidad de hemoglobina. **Catalasas:** son enzimas con porfirinas férricas que degradan el peróxido de hidrógeno. **Triptófano pirrolasa:** es una enzima ferroporfirinaproteina que cataliza la oxidación del triptófano a formil quinurenina.

Las porfirinas que existen en la naturaleza son compuestos en los que los ocho átomos numerados de hidrógeno, han sido sustituidos por diversas cadenas laterales en el núcleo de la porfirina. Como un medio sencillo para mostrar estas sustituciones, Fischer<sup>6</sup> propuso una fórmula corta para representar la molécula de porfirina en la que se omiten los puentes metino en la que cada anillo pirrólico se presenta como una cruz rectangular con la posición de los ocho sustituyentes como se ilustra en la figura 2. **Figura 2.** Representación de Fischer para algunas porfirinas (A [acetato] = -CH<sub>2</sub>COOH; P [propionato] = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH; M [metilo] = -CH<sub>3</sub>; V [vinilo] = -CH=CH<sub>2</sub>).



Por ejemplo, hay cinco clases de clorofilas en la naturaleza que difieren muy poco en estructura molecular. La clorofila a se presenta en las plantas verdes superiores, algas y algunos protozoarios; la clorofila b también se encuentra en las plantas verdes superiores y algas; la clorofila c se localiza en las algas cafés, diatomeas y dinoflagelados y la clorofila d se presenta en las algas rojas; además hay una bacteroclorofila que se halla en bacterias fotosintéticas. La clorofila a (Fig. 3), que ha sido la más estudiada, está formada por cuatro anillos pirrólicos unidos entre si; estos forman una porfirina con un fitilo como cadena lateral larga en uno de los anillos y un átomo de magnesio formando un complejo con los anillos pirrólicos<sup>7</sup>.





El entender la función que tienen y pueden tener las porfirinas en varios sistemas hace de esta un área de estudio muy interesante. Por ejemplo, dos de las porfirinas más vitales son la hemoglobina y la clorofila. Sin la hemoglobina que transporta el oxígeno en la sangre y sin la clorofila que absorbe la energía para llevar a cabo la fotosíntesis, la vida no existiría como la conocemos.

2. Antecedentes.

2.1. Obtención de porfirinas a partir de la tetramerización del pirrol.

Quizás la ruta más famosa de polimerización de pirrol para obtener porfirinas implica la síntesis de tetraarilporfirinas como la 5,10,15,20tetrafenilporfirina (2), (Esquema 1) a partir de la reacción del pirrol (1) con el benzaldehído, desarrollada primeramente por Rothemund, después modificada por Alder, Longo y sus colaboradores y finalmente optimizada por el grupo de Lindsey<sup>8</sup>. Con esta ruta sintética se obtienen generalmente rendimientos buenos de porfirinas *meso*-tetrasustituidas.



Esquema 1.

#### 2.1.2. A partir de dipirrometenos.

Casi todos lo relacionado con la síntesis de porfirinas fue desarrollado en Munich por H. Fischer y sus colaboradores. Buenos rendimientos de  $\beta$ porfirinas (4) pueden obtenerse por autocondensación del 1-bromo-9metildipirrometeno (3) disuelto en un ácido orgánico (como succínico, tartárico, etc.) y temperaturas superiores a 200 °C<sup>9</sup> (Esquema 2).



Esquema 2.

#### 2.1.3. A partir de dipirrometanos.

El éxito de Fischer con dipirrometanos eclipsó la síntesis de porfirinas hasta entonces usada. Por un gran tiempo se creyó que los dipirrometanos eran muy inestables en presencia de reactivos ácidos para ser usados como precursores de porfirinas. La brecha en la síntesis de porfirinas provenientes de dipirrometanos inició con el método de MacDonald en el que el 1,9-diformildipirrometano (5) pudo ser condensado con él mismo o con su ácido 1,9-dicarboxílico (6) en presencia de un ácido (usualmente ácido yodhídrico) para producir la porfirina correspondiente (éster octametílico de la uroporfirina III) con un rendimientos del 60 %<sup>10</sup> (Esquema 3).



Esquema 3.

## 2.1.4. A partir de dipirrometanos meso-sustituidos.

La continuación del trabajo de R. W. Boyle y sus colaboradores fue la síntesis de la 5,15-difenilporfirina (10), partiendo del 5-fenildipirrometano (8) y ortoformato de metilo (9) y ácido tricloroacético<sup>11</sup> (Esquema 4). Este método es bueno para la obtención de porfirinas 5,15-disustituidas.



Esquema 4.

De las síntesis más prometedoras para obtener porfirinas con patrones de sustitución específicos es a partir de compuestos dipirrólicos, por lo que el estudio de obtención de este tipo de compuestos también es muy importante.

### 2.2. Obtención de los intermediarios dipirrólicos.

## 2.2.1. Dipirrometenos.

Los dipirrometenos (13) son compuestos usados extensamente como intermediarios en la síntesis de porfirinas. El método más eficiente y comúnmente usado para la síntesis de dipirrometenos asimétricos es la reacción catalizada por ácido de la condensación del 2-formil pirrol (11) con un pirrol 2-insustituido (12)<sup>12</sup> (Esquema 5).



La sal de dipirrometeno (13) es frecuentemente producida con buenos rendimientos.

## 2.2.2. Dipirrometanos.

Los pirrometanos asimétricamente sustituidos (15), pueden ser preparados por la condensación del 2-acetoximetilpirrol (14) con el pirrol (1) en metanol o ácido acético conteniendo una cantidad catalítica (<0.1 equivalentes) de ácido p-toluensulfónico<sup>13</sup> (Esquema 6).



Esquema 6.

#### 2.2.3. Pirrocetonas.

El método de elección para la síntesis de pirrocetonas no simétricas (17) es la condensación del complejo de cloruro de fosfarilo y la N,N-dimetil carboxamida (16) con un pirrol 2-insustituido, seguido de una hidrólisis para la obtención de la pirrocetona la cual se obtiene generalmente con buenos rendimientos<sup>14</sup> (Esquema 7).

Sal de Imina



Esquema 7.

### 2.2.4. Dipirrilmetanos meso-sustituidos.

El trabajo realizado por Chang-Hee y Jonathan S. Lindsey consistió en la obtención de varios compuestos sustituidos en la posición 5 del dipirrilmetano (19) partiendo de la reacción entre aldehídos (18) y pirrol en exceso (1) y en ausencia de disolvente a temperatura ambiente catalizado por TFA<sup>15</sup> (Esquema 8).



#### Esquema 8.

Todos los métodos usados en la condensación de dos intermediarios pirrólicos tienen restricciones simétricas inherentes; así, esta ruta es limitada

para la síntesis de porfirinas que son centro simétricamente sustituidas (producidas por la autocondensación de compuestos dipirrólicos) o porfirinas que poseen simetría en una o en ambas mitades de la molécula.

En el contexto de esta tesis es de interés la síntesis de porfirinas 5,15-diaril sustituidas, por lo cual parece ser que el mejor método de obtención de este tipo de porfirinas se basa en la condensación de un dipirrilmetano y un aldehído. En general, este método es versátil ya que se pueden obtener diferentes patrones de sustitución alrededor del anillo porfirínico dependiendo de la sustitución en el dipirrilmetano y el aldehído utilizados<sup>16</sup> (Esquema 9).





### 2.3. Espectroscopia UV/Vis de porfirinas.

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





Estudios previos con la *meso*-tetrafenilporfirina reportan un cambio hacia el rojo de la banda Soret de la porfirina diprotonada sobre la porfirina base libre (H<sub>2</sub>TTP) debido al incremento de la conjugación anillo fenílico-porfirina base libre resultado de la distorsión y una coplanaridad más favorable en todo el sistema porfirina-anillos fenílicos en el dicatión de la porfirina (H<sub>4</sub>TPP<sup>2+</sup>)<sup>17,18</sup>.



Estructuras de  $H_2TPP$  y  $H_4TPP^{2+}$  determinadas por difracción de rayos  $X^{19}$ .

Estos estudios demostraron que la estructura que adopta el anillo de porfirina depende en gran parte del pH del medio, esta estructura y la disposición en el espacio de los sustituyentes en las posiciones *meso* y en la periferia del macrociclo son claves en el proceso de homoasociación de estos compuestos.

Una forma de estudiar este fenómeno es utilizando la técnica de UV/Vis. Una de las características de las porfirinas es que poseen un sistema de electrones  $\pi$  fuertemente conjugado, estas moléculas absorben en el campo del visible y presentan un espectro de absorción muy característico. Este resulta de las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y se compone de una banda intensa ( $\epsilon$ > 100000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) entre 390 y 430 nanómetros (UV cercano) que corresponde a la banda Soret o banda B y otras cuatro bandas llamadas bandas Q situadas entre 480 y 700 nanómetros (visible) de intensidad diez a veinte veces menor que la banda Soret. La región del espectro situado en el campo del visible, es generalmente sensible a las variaciones en estructuras e informa sobre la sustitución del macrociclo. De hecho, las cuatro bandas Q, numeradas de I a IV con base a su energía, tienen una intensidad relativa que varía notablemente según la naturaleza y la posición de los sustituyentes<sup>20</sup>.

**Figura 5.** Bandas Q de espectros de absorción de 4 principales tipos de porfirina base libre<sup>21</sup>.



Para el caso de las porfirinas metaladas o protonadas, el número de bandas de absorción en el campo del visible se reduce a dos. Las dos bandas Q son nombradas como  $\alpha$  y  $\beta$ .

Figura 6: Bandas Q de espectros de absorción de la octaetilporfirina metalada: (a) Ni (II), (b) Zn (II), (c) Cd (II).



La sustitución del macrociclo en este caso tiene muy poca influencia sobre la intensidad relativa de las bandas  $\alpha$  y  $\beta$ . En cambio, la naturaleza del ion metálico unido, y por lo tanto la mayor o menor estabilidad del complejo porfirina-metal, genera importantes modificaciones del espectro en las intensidades de estas dos bandas. En efecto una relación de las intensidades de las señales  $\alpha/\beta$ > 1 indica generalmente la presencia de un metal implicado en un complejo plano y estable con la porfirina (es el caso por ejemplo con Ni (II) o también Zn (II)). Por el contrario, cuando el metal puede ser sustituido fácilmente por dos protones, se observa una relación  $\alpha/\beta < 1$  (por ejemplo con Cd (II)).

Gouterman<sup>20</sup> desarrolló en los años 60 una teoría que permite explicar el perfil de los espectros electrónicos de los macrociclos tetrapirrólicos. La teoría de Gouterman se llama "modelo del cuatro orbitales" porque considera solamente a los dos orbitales moleculares de mayor energía ocupados y los dos orbitales moleculares de menor energía desocupados (HOMO) y (LUMO) (Figura 7). Otros modelos más satisfactorios ahora lo han desplazado pero el enfoque de los cuatro orbitales sigue siendo siempre la mejor introducción a la teoría de los espectros de Ultravioleta-Visible de las porfirinas. Gouterman, basándose en los grandes principios de la teoría de los polienos cíclicos, que por sí sola no permite explicar las variaciones del espectro UV inducidas por variaciones del esqueleto de la porfirina, dio un significado físico satisfactorio a la teoría de Hückel que se aplicó a los macrociclos tetrapirrólicos por primera vez por Longuet-Higgins. Este último había obtenido por el cálculo dos orbitales HOMO no degenerados, llamados  $a_{1u}$  y  $a_{2u}$  por razones de simetría (nombradas respectivamente  $b_2$  y  $b_1$  por Gouterman), y un par de orbitales LUMO degenerados llamadas  $e_{\alpha}$  (nombrados  $c_1$  y  $c_2$  por Gouterman).

**Figura 7.** Representación esquemática de los orbitales moleculares HOMO y LUMO en el caso de la simetría  $D_{4h}$ .



Gouterman postula que los dos orbitales HOMO  $b_1$  y  $b_2$  son orbitales degenerados. Así pues, el modelo de los cuatro orbitales, teniendo en cuenta las vibraciones moleculares del macrociclo y el concepto de las transiciones de dipolos permite prever el número y la intensidad relativa de las bandas Q (Esquema 10).





Esquema 10.

Es decir, en las porfirinas base libre es de esperarse cuatro bandas de intensidades diferentes, y en las porfirinas metaladas sólo se observaran dos bandas de intensidad similar.

### 2.4. Formación de agregados.

La auto-asociación de colorantes en disolución o en interfase sólidolíquido es un fenómeno con frecuencia encontrado en la química de colorantes debido a la fuerte interacción intermolecular de las fuerzas de atracción de van der Waals. Los agregados en la disolución exhiben cambios distintos en la banda de absorción con respecto a las especies monoméricas. A partir de los cambios espectrales, se pueden proponer varios patrones de agregación para los colorantes en diversos medios. Los cambios batocrómicos corresponden a agregados J<sup>22</sup> (J por Jelly, uno de los primeros que investigaron estos cambios) y los cambios hipsocrómicos corresponden a agregados H<sup>23</sup> (H por hipsocrómico). Los agregados se han explicado en términos de la teoría de acoplamiento excitónico molecular, es decir, el acoplamiento de los momentos de transición de los constituyentes de la molécula del colorante<sup>24</sup>. El comportamiento de la agregación de los colorantes de cianina se ha estudiado extensamente desde que se conoció que son los colorantes con mejor auto-asociación.

El agregado J de las cianinas, con vire hacia el rojo, es el colorante comercial más importante por su sensibilidad espectral en fotografía. En estos colorantes se presenta la formación de los agregados H y J, estos están compuestos de moléculas de colorante apiladas plano con plano y cabezacola formando cristales de colorantes de dos dimensiones. Así, la molécula de colorante, acorde a la teoría de acoplamiento excitónico, se ve como un punto de dipolo y el estado de excitación de los agregados de colorante se ve en dos niveles a través de la interacción de la transición de los dipolos (Figura 8).

**Figura 8.** Representación esquemática de la relación de arreglos de cromóforo y cambio espectral basado en la teoría de acoplamiento excitónico.



La molécula de colorante se puede agregar de manera paralela apilándose plano con plano de la misma forma que un emparedado con un arreglo llamado tipo H, o bien, apilarse cabeza-cola con un arreglo llamado tipo J. Una transición al estado superior en los agregados paralelos que tienen momentos paralelos de transición y a un estado más bajo en un arreglo cabeza-cola con momentos perpendiculares de transición conduce a cambios hipsocrómicos (azul) y batocrómicos (rojo) respectivamente (Figura 8). El ángulo entre la línea central de una columna de la molécula de colorante y el eje largo de las moléculas paralelas se llama "ángulo de deslizamiento"  $\alpha$ . Un ángulo de deslizamiento molecular ( $\alpha < 55^{\circ}$ ) deriva en un cambio batocrómico (agregado J), y un deslizamiento pequeño ( $\alpha > 55^{\circ}$ ) deriva en un cambio hipsocrómico (agregado H). El modelo de acoplamiento excitónico es válido sólo cuando las interacciones entre los orbitales que constituyen las moléculas es insignificante<sup>25</sup>. Estudios extensos sobre los agregados H y J han dado lugar a proponer que estos agregados existen como un ensamble unidimensional que podría estar superpuesto<sup>26</sup> (arreglo forma de ladrillos pegados o tipo escalera) (Figura 9).

**Figura 9.** Representación esquemática de diferentes arreglos de colorantes de cianinas en superficies sólidas y disolución.



El modelo de enladrillado fue propuesto por Maskasky basado en el estudio de agregados J sobre colorantes de polimetina en granos de haluro de plata por microscopía de fluorescencia polarizada<sup>27</sup>. Sheppard<sup>28</sup> propuso que los cambios espectrales observados son debidos a la agregación molecular reversible. La tendencia de las moléculas de colorante a agregarse depende de la estructura del colorante y también del medio ambiente, tales como micelas, micro emulsiones, pH, fuerza iónica, concentración, polaridad del disolvente, electrolito, y parámetros de temperatura. Generalmente, la auto-asociación del colorante en disolución depende directamente de la concentración del colorante, adición de electrolito y cambios de la temperatura.

Se ha visto en el caso de las porfirinas, que dependiendo del tipo de agregados que formen pueden tener aplicaciones diferentes. Por ejemplo si una porfirina forma agregados H no presenta fluorescencia, pero si esta forma agregados J habrá entonces fluorescencia.

# 3. Objetivos.

- Síntetizar compuestos del tipo 5,15-diarilporfirinas con base al siguiente esquema sintético:



- Caracterizar los compuestos obtenidos por espectroscopia de RMN e IR.

- Estudiar por UV/Vis el comportamiento de las porfirinas obtenidas en la formación de agregados.

#### 4. Resultados y Discusión.

#### 4.1. Síntesis.

La síntesis de los productos se realizó en dos pasos, el primero fue la obtención del dipirrilmetano mediante la condensación de pirrol y paraformaldehído en medio ácido, seguido de una segunda condensación de dos moléculas de dipirrilmetano y dos moléculas del arilaldehído correspondiente para obtener el porfirinógeno disustituido, posteriormente se lleva a cabo la oxidación del porfirinógeno con 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona (DDQ) para formar la 5,15-diarilporfirina (Esquema 11).



Esquema 11.

La condensación de pirroles con aldehídos catalizada por ácido tiene lugar fácilmente para conducir a 2-pirrililcarbinoles que no se aíslan normalmente sino que se deshidratan con facilidad para dar cationes 2alquilidenpirrolio que son muy electrófilos y pueden reaccionar con otra molécula de pirrol. Si las posiciones 2 y 5 están sustituidas, no hay reacción. Si ninguno esta sustituido, se obtienen polímeros lineales.

El mecanismo de reacción para la síntesis del dipirrilmetano se detalla en los esquemas 12a y 12b. Lo que sucede primero es la sustitución electrofílica aromática en la posición 2 del pirrol por el grupo carbonilo del formaldehído. La posterior protonación del alcohol formado y con la perdida de éste se obtiene el catión 2-metilidenpirrolio, el cual es el nuevo electrófilo que lleva a cabo otra sustitución electrofílica aromática en la posición 2 de otra molécula de pirrol (Esquema 12a y b).





Esquema 12b.

El mecanismo que explica la formación del porfirinógeno inicia con una sustitución electrofílica aromática en la posición 2 del dipirrilmetano por el grupo carbonilo del arilaldehído. Con la posterior protonación del alcohol formado y la perdida de éste como agua, se obtiene el catión 2-metilidendipirrolio el cual es una molécula con un nuevo centro electrofílico por un lado y por el otro tiene un anillo pirrólico que puede sufrir una sustitución electrofílica aromática. Por medio de estas reacciones se lleva a cabo la condensación tipo MacDonald de 2 moléculas del catión 2-metilidendipirrolio para la formación del porfirinógeno correspondiente (Esquema 13).



Esquema 13.

El mecanismo de reacción para la oxidación del porfirinógeno se detalla en el esquema 14. Finalmente con la adición de DDQ se lleva a cabo la oxidación del porfirinógeno formado y se obtienen las 5,15-diarilporfirinas. Primeramente se efectúa la eliminación de un hidruro del porfirinógeno, el cual es transferido a un oxígeno de la quinona y a continuación una transferencia de un protón al ión fenolato. Esta misma secuencia de reacción se repite dos veces más para la obtención final de la porfirina y la hidroquinona.



Esquema 14.

Las porfirinas obtenidas se enlistan en la tabla 1:



 Tabla 1. Rendimientos de compuestos obtenidos.

R	Rendimiento %	R	Rendimiento %
СНО	32	о-Сно	4
Вг — СНО	6	Л-СНО	
	46	Сно О <sub>2</sub> N	2
СНО	6	О2N-СНО	
CHO O- O-	10	CHO	2

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por RMN-<sup>1</sup>H, IR y UV/Vis.

# 4.1.1. Interpretación de espectros de IR y RMN-<sup>1</sup>H.

La interpretación de los espectros de IR y RMN-<sup>1</sup>H para cada uno de los compuestos obtenidos se detalla a continuación.



Espectro de IR del dipirrilmetano.

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

Grupo funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )	
N-H	3331	
C-H Alifático	2896	
C-H Pirrol	724	


#### Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del dipirrilmetano.

La señal de los hidrógenos unidos al C<sub>6</sub> aparece a 3.78 ppm, integra para dos hidrógenos y es un singulete debido a que no presenta acoplamiento con otros hidrógenos. La señal para los hidrógenos unidos al C<sub>4</sub> aparece a 5.70 ppm, integra para dos hidrógenos, es un multiplete pero no se pudieron medir las constantes de acoplamiento. La señal para los hidrógenos unidos al C<sub>3</sub> aparecen a 5.85 ppm, integra para dos hidrógenos y es una señal doble de doble de doblete, con constantes de acoplamiento J<sub>32,31,34</sub>= 2.4-3.0 Hz. La señal para los hidrógenos unidos al C<sub>2</sub> aparece como un doble de doble de doblete a 6.55 ppm, integra para dos hidrógenos y tiene constantes de acoplamiento J<sub>24</sub>= 1.8 Hz, J<sub>23,25</sub>= 2.5-2.7 Hz. El hidrógeno unido al nitrógeno da una señal ancha a 10.48 ppm.

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-C <sub>6</sub> , 2 H	3.78, s, <b>CH<sub>2</sub></b>
H-C <sub>4</sub> , 2 H	5.70, m, <b>CH</b>
H-C <sub>3</sub> , 2 H	5.85, ddd, <b>CH</b>
H-C <sub>2</sub> , 2 H	6.55, ddd, <b>CH</b>
H-N, 2 H	10.48, sa, <b>N-H</b>

Espectro de IR para la 5,15-difenilporfirina.



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

Grupo funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3446
Ar-H, C-H pirrol	3038, 785
C=N	1481
H-C=C-H	953
C-H Pirrol	732



#### Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-difenilporfirina.

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H para las 5,15-difenilporfirinas base libre está constituido por señales para cuatro tipos de hidrógenos, las cuales corresponden a los H-N pirrólicos entre -4.0 y -2.7 ppm que aparecen a campo alto debido a la protección de la corriente anular aromática de la porfirina, dos señales de los hidrógenos del fenilo entre 7.0-9.0 ppm, dos señales para los H- $\beta$  pirrólicos entre 9.0-10.0 ppm y una señal para los H-*meso* alrededor de 10 ppm.

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	-3.07 sa, <b>H-N</b>
H-C <sub>23,24,25</sub> , 6H	7.84 m, <b>C-H</b>
H-C <sub>22,26</sub> , 4H	8.31, dd, <b>C-H</b>
H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	9.12, d, <b>C-H</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.42, d, <b>C-H</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.34, s, <b>C-H</b>



Espectro de IR para la 5,15-bis(p-bromofenil)porfirina.

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

Grupo Funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3261,
Ar-H, C-H pirrol	3095, 793
Ar-Br	1667
C=N	1479
C-H pirrol	738



### Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina.

Aquí cabe señalar que además de las señales esperadas para los hidrógenos *meso-* y  $\beta$ -pirrólicos también se observan las señales correspondientes para los hidrógenos del fenilo con el patrón esperado para un sistema *p*-sustituido

En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observan los siguientes desplazamientos:

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	-3.17, sa, <b>H-N</b>
H-C <sub>23,25</sub> , 4H	7.96, d, <b>C-H</b>
H-C <sub>22,26</sub> , 4H	8.15, d, <b>C-H</b>
H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	9.6, d, <b>C-H</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.42, d, <b>C-H</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.35, s, <b>C-H</b>

Espectro de IR para la 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina.



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

Grupo Funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3439
Ar-H, C-H pirrol	3095, 795
O-CH <sub>3</sub>	2930, 1505
C=N	1461
Ar-C-O-CH <sub>3</sub>	1205, 1032
C-H pirrol	743



#### Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina.

Las señales observadas siguen el patrón esperado para estos compuestos, excepto los hidrógenos unidos al C<sub>26</sub>, las señales para estos aparecen como dos dobletes con constantes J<sub>p</sub>=0.9 Hz. Esto indica que no son químicamente iguales. Lo cual se sugiere que los anillos de fenilo no se encuentran exactamente en la misma posición respecto al anillo de porfirina, lo cual hace que el ambiente químico alrededor de estos hidrógenos sea diferente, es decir, la corriente anular aromática de la porfirina no causa el mismo efecto sobre estos hidrógenos.

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	3.07, sa, <b>H-N</b>
H <sub>3</sub> C-O-C <sub>22,24,25</sub> , 18H	3.48, 3.92, 4.18 3, s, <b>C-O-CH<sub>3</sub></b>
H-C <sub>23</sub> , 2H	6.98, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>26</sub> , 2H	7.62, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	9.02, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.32, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.20, s, <b>H-C</b>





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

Grupo Funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3522, 2919
C-H alifático	2919
C=C estiramiento en Ar-OH	1517
O-H	1418, 3253
Ar-C-O-CH <sub>3</sub>	1255, 1033
Ar-H	776
C-H Pirrol	743



## Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina.

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H es el esperado para este compuesto y presenta las siguientes señales:

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	-3.68, sa, <b>H-N</b>
H <sub>3</sub> C-O, 6H	3.70, s, <b>C-O-CH<sub>3</sub></b>
H-C <sub>26</sub> , 2H	6.78, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>25</sub> , 2H	7.15 d, <b>H-C</b>
H-C <sub>22</sub> , 2H	7.36, s, <b>H-C</b>
H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	8.64, d, <b>H-C</b>
H-O-C <sub>24</sub> , 2H	9.07, s, <b>O-H</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.13, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.08, s, <b>H-C</b>





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

Grupo Funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3441
Ar-H, C-H pirrol	3095,2930, 790
O-CH <sub>3</sub>	2930, 1469
C-O-C	1259
C-0	1090
C-H Pirrol	734



#### Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina.

Las señales observadas son las esperadas para este compuesto, pero además se observa que para los hidrógenos de los anillos fenílicos se ven afectados de manera diferente para la corriente anular aromática de la porfirina lo que hace que tengan un ambiente químico diferente.

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	-3.12, sa, <b>H-N</b>
H <sub>3</sub> C-O-C <sub>23</sub> , 6H	3.16, s, <b>C-O-CH<sub>3</sub></b>
H <sub>3</sub> C-O-C <sub>22</sub> , 6H	4.16, s, <b>C-O-CH<sub>3</sub></b>
H-C <sub>24,25</sub> , 4H	7.45, m, <b>H-C</b>
H-C <sub>26</sub> , 2H	7.70, m, <b>H-C</b>
H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	9.05, d, , <b>H-C</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.13, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.08, s, <b>H-C</b>



Espectro de IR de la 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina.

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

Grupo Funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3425
C-H alifático	2924
O-CH <sub>3</sub>	1500
C-O-C	1247
Ar-H	790
C-H Pirrol	741



## Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina.

El espectro muestra el patrón esperado para las señales de los hidrógenos para este compuesto y son las siguientes:

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	-3.06, sa, <b>H-N</b>
H-O-C <sub>24</sub> , 6H	4.14, m, <b>C-O-CH₃</b>
H-C <sub>23,25</sub> , 4H	7.35, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>22,26</sub> , 4H	8.19, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	9.11, d, , <b>H-C</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.40, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.31, s, <b>H-C</b>



Espectro de IR de la 5,15-bis(3-nitrofenil)porfirina.

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

Grupo Funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H Pirrol	3280, 2922
Ar-H	3085
NO <sub>2</sub>	1541, 1348
Ar-H	794
C-H Pirrol	732



# Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-bis(3-nitrofenil)porfirina.

En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H para este compuesto se observan las siguientes señales.

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	-3.15, sa, <b>H-N</b>
H-C <sub>25</sub> , 4H	8.02, m, <b>H-C</b>
H-C <sub>26</sub> , 2H	8.62, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>24</sub> , 2H	8.73, m, <b>H-C</b>
2H H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	9.00, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>22</sub> , 2H	9.15, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.47, d, <b>H-C</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.41, s, <b>H-C</b>





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

Grupo Funcional	Desplazamiento (cm <sup>-1</sup> )
N-H	3276, 2921
Ar-H	3036, 1243, 787
H-C=C-H Pireno	1502
C-H Pirrol	747



Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la 5,15-dipirenilporfirina.

En el espectro RMN-<sup>1</sup>H se observan los siguientes desplazamientos, y debido a la complejidad de las señales del sustituyente pirenilo, estas fueron asignadas por medio de la ayuda de tablas y son las siguientes. Aunque para estar seguro de que la asignación es la correcta para el sustituyente pirenilo se deberían de hacer otros experimentos de RMN.

Hidrógenos	Desplazamiento (ppm)
H-N, 2H	-2.77, sa, <b>H-N</b>
H-C <sub>25</sub> , 2H	7.48, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>27</sub> , 2H	7.73, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>24</sub> , 2H	8.13, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>23,30</sub> , 4H	8.38, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>26</sub> , 2H	8.47, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>29</sub> , 2H	8.60, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>3,7,13,17</sub> , 4H	8.75, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>22</sub> , 2H	8.88, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>2,8,12,18</sub> , 4H	9.31, sa, <b>H-C</b>
H-C <sub>10,20</sub> , 2H	10.33, s, <b>H-C</b>

Con base a los resultados obtenidos respecto a la síntesis y caracterización podemos decir que:

Con el método utilizado se pudieron sintetizar varias 5,15diarilporfirinas, sin embargo los rendimientos obtenidos no son muy buenos. Esto implica que se debe seguir investigando las condiciones de reacción para hacer de éste un buen método sintético al mejorar los rendimientos finales.

Los bajos rendimientos obtenidos en la síntesis utilizada, en general se atribuye a que también se forman varios subproductos como clorinas, porfirinas *N*-invertidas, oligómeros que no pueden ciclar y otros productos cíclicos análogos estructuralmente a la porfirina. Aunado a esto, en muchos casos se presentaron problemas de solubilidad en la purificación de los productos.

Algunas modificaciones a estudiar deben de ser los efectos que causen la temperatura, tiempo, disolvente, catalizador ácido y concentración de reactivos, además del tipo de aldehído utilizado, ya que algunos grupos funcionales en él pueden ser sensibles a las condiciones de reacción.

25

#### 4.2. Espectroscopia de UV/Vis.

Los espectros de absorción de las 5,15-diarilporfirinas se realizaron utilizando un rango de concentraciones entre  $10^{-8}$  a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, en celdas de cuarzo de 1.0 0.5 y 0.1 cm. Los espectros obtenidos en condiciones neutras se obtuvieron sólo solubilizando los compuestos en el disolvente indicado, y en condiciones ácidas además se le adicionaron 2-3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. A concentraciones de  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> se observó que sólo había presencia de especies no asociadas por lo que se utilizó esta concentración para favorecer el proceso de asociación por desolvatación al aumentar la polaridad del disolvente adicionando metanol. Las porfirinas sintetizadas son solubles en CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y DMF por lo menos para formar disoluciones de concentración de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

**Figura 4.1.1.** Espectros de absorción de la 5,15-difenilporfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en medio neutro y ácido.



La 5,15-difenilporfirina, H<sub>2</sub>DPP, es soluble en diclorometano y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 406 nm y sus respectivas bandas Q a 502, 536, 572 y 628 nm, que es característico en las porfirinas base libre con simetría  $D_{2h}$ . A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la 5,15-difenilporfirina presenta una banda Soret a 430 nm y dos bandas Q a 576 y 624 nm respectivamente, lo cual es característica de los espectros de absorción de las porfirinas metaladas o protonadas con simetría  $D_{4h}$  y en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 24 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie  $H_4DPP^{2+}$ .

**Figura 4.1.2.** Absorbancia=f(Concentración) para la 5,15-difenilporfirina en medio neutro y ácido.



En la figura 4.1.2 se presentan los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret en función de la concentración, se observa que la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de 5X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, tanto en condiciones neutras como ácidas, lo cual nos indica que hasta esa concentración estamos seguros que tenemos la especie  $H_2DPP$  y  $H_4DPP^{2+}$  respectivamente, sin la presencia de agregados.





En medio neutro se observa que al aumentar la concentración hay un desplazamiento hipsocrómico de la banda Soret y una disminución de  $\varepsilon$ . Esto indica que a concentraciones mayores de  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> empezamos a detectar la formación de agregados tipo H. Mientras que en medio ácido sólo se observa la disminución de  $\varepsilon$  al aumentar la concentración, lo cual indica que hay una disminución en la concentración de la especie monomérica y como el pH es un factor que incrementa la formación de los agregados podemos decir que se han formado agregados a pesar que no se observe un desplazamiento en la banda Soret pero si un aumento en el ancho de la banda a media altura.

**Figura 4.1.4.** Espectros de absorción de la 5,15-difenilporfirina,  $C=1X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes  $CH_2CI_2$ : MeOH en medio neutro.



Mezcla de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 60:40 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
А	406	502, 536, 572, 628
E	402	500, 532, 572, 628

En los espectros de absorción de la  $H_2DPP$  en diferentes mezclas de  $CH_2CI_2$ : MeOH, el comportamiento es similar al que se tiene a diferentes concentraciones en medio neutro. En ambos casos la  $H_2DPP$  tiende a formar agregados tipo H, pero los que se forman al ir aumentando la polaridad del disolvente son agregados más ordenados. Se observa en la figura 4.1.4 de la 5,15-difenilporfirina,  $H_2DPP$ , disuelta en mezclas de disolventes a pH neutro, que presenta un desplazamiento de 4 nm hacia el azul en la banda Soret, 406 nm en (A) y 402 nm en (E), y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 0-4 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H, es decir, al aumentar la polaridad del disolvente se induce la formación de agregados cara-cara de la  $H_2DPP$ .

**Figura 4.1.5.** Espectros de absorción de la 5,15-difenilporfirina,  $C=1X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>: MeOH en medio ácido.



Mezcla de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 60:40 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{max}$ (nm)
А	430	576, 624
E	420	568, 614

En los espectros de absorción de la  $H_4DPP^{2+}$  en diferentes mezclas de  $CH_2CI_2$ :MeOH, la formación de agregados tipo H se observa con mayor claridad que los obtenidos para esta especie utilizando sólo un disolvente. Se observa en la figura 4.1.5 de la 5,15-difenilporfirina, disuelta en mezclas de disolventes a pH ácido,  $H_4DPP^{2+}$ , que presenta un desplazamiento de 10 nm hacia el azul en la banda Soret, 430 nm en (A) y 420 nm en (E), y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 8-10 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H cara-cara, es decir, que al aumentar la

polaridad del disolvente y al estar en un medio ácido se favorece la formación de agregados tipo H más ordenados.



**Figura 4.2.1.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina, C=1X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en medio neutro y ácido.

Medio	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{max}$ (nm)
Neutro	408	502, 534, 574, 628
Ácido	432	578, 624

La 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina, H<sub>2</sub>D(4-BrP)P, es soluble en cloroformo y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 408 nm y sus respectivas bandas Q a 502, 534 574 y 628 nm, que es característico en las porfirinas base libre con simetría D<sub>2h</sub>. A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina presenta una banda Soret a 432 nm y dos bandas Q a 578 y 624 nm respectivamente, lo cual es característico de los espectros de absorción de las porfirinas metaladas o protonadas con simetría D<sub>4h</sub>, y en la cual hay un desplazamiento

hacia el rojo de 24 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie  $H_4D(4-BrP)P^{2+}$ .

**Figura 4.2.2.** Absorbancia=f(Concentración) para la 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina en medio neutro y ácido.



Se observa que para los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret, la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de 1X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, tanto a pH neutro como en medio ácido, lo cual nos indica que a esta concentración todavía no hay formación de agregados.

**Figura 3.2.3.** Coeficiente de extinción a diferentes concentraciones para la  $H_2D(4$ -BrP)P en medio neutro y ácido.



En medio neutro y ácido se observa que al aumentar la concentración el coeficiente de extinción disminuye, lo cual indica que hay una disminución en la concentración de la especie monomérica y un aumento en la especie de agregados, como el pH es un factor que incrementa la formación de los agregados podemos decir que se han formado agregados a pesar que no se observe un desplazamiento significativo en la banda Soret pero si un aumento en el ancho de la banda a media altura.



0.005

0.000

450

400

350

0.2

0.1

0.0



Longitud de onda [nm]

480

500

500

520

540

550

560

580

600

600

650

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	408	502, 534, 574, 628
E	402	500, 532, 574, 628

En los espectros de absorción de la  $H_2D(4-BrP)P$  en diferentes mezclas de CHCl<sub>3</sub>:MeOH, el comportamiento que se observa es que al aumentar la polaridad del disolvente se presenta la formación de homoasociados con mayor carácter H que los formados al aumentar la concentración. Se observa en la figura 4.2.4 de la  $H_2D(4-BrP)P$  disuelta en mezclas de disolventes a pH neutro, que presenta un desplazamiento hacia el azul de 6 nm en la banda Soret, de 408 nm en (A) a 402 nm en (E), y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 0-2 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H. Es decir al aumentar la polaridad del disolvente se induce la formación de agregados cara-cara de la  $H_2D(4-BrP)P$ .

**Figura 4.2.5.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio ácido.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 60:40 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Medio ácido	Banda Soret $\lambda_{máx}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
А	432	578, 624
E	424	570, 614

En los espectros de absorción de la  $H_4D(4-BrP)P^{2+}$  en diferentes mezclas de CHCl<sub>3</sub>:MeOH, la formación de agregados tipo H se observa con mayor claridad que los obtenidos para estas mismas condiciones en medio acido ya que es mayor el desplazamiento de la banda Soret en medio ácido. Se observa en la figura 4.2.5 de la  $H_4D(4-BrP)P^{2+}$  disuelta en mezclas de disolventes a pH ácido, que presenta un desplazamiento hacia el azul de 8 nm en la banda Soret, de 432 nm en (A) a 424 nm en (E), y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 8-10 nm hacia el azul lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H cara-cara, es decir, que al aumentar la polaridad del disolvente y al estar en un medio ácido se favorece la formación de agregados tipo H.

**Figura 4.3.1.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina, C=5X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en medio neutro y ácido.



La 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina,  $H_2D(2,4,5-TOMeP)P$ , es soluble en cloroformo y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 410 nm y sus respectivas bandas Q a 504, 540, 578 y 632 nm, que es característico en las porfirinas con simetría  $D_{2h}$ . A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina presenta dos bandas Soret a 416 de mayor intensidad y a 446 nm de menor intensidad y dos bandas Q a 592 y 650 nm respectivamente, lo cual es característico de los espectros de absorción de las porfirinas con simetría  $D_{4h}$ , y en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 36 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie  $H_4D(2,4,5-TOMeP)P^{2+}$  y de la formación de agregados tipo J de la misma.





En la figura 4.3.2 se observa que los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret, la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de 1X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, tanto en medio neutro como en medio ácido.

**Figura 4.3.3.** Coeficiente de extinción a diferentes concentraciones para la  $H_2D(2,4,5-TOMeP)P$  en medio neutro y ácido.



Tanto en medio neutro como en medio ácido se observa que el coeficiente de extinción cambia al aumentar la concentración. En medio neutro el valor de  $\varepsilon$  aumenta al aumentar la concentración, lo que indica que se formaron agregados con un mayor coeficiente de extinción que la especie monomérica. En medio ácido el  $\varepsilon$  disminuye indicando que hay una menor concentración de la especie monomérica y por lo tanto empiezan a formarse agregados. Como el pH es un factor que incrementa la formación de los agregados podemos decir que se han formado agregados a pesar que no se observe un desplazamiento significativo en la banda Soret pero si un aumento en la anchura de la banda a media altura.

**Figura 4.3.4.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio neutro.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 60:40 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	410	504, 540, 578, 632
E	404	502, 536, 574, 628

figura Se 4.3.4 observa en la de la 5,15-bis(2,4,5- $H_2D(2,4,5-TOMeP)P$ , trimetoxifenil)porfirina, disuelta en mezclas de disolventes CHCl<sub>3</sub>: MeOH a pH neutro, que presenta un desplazamiento de 6 nm en la banda Soret, de 410 nm en (A) a 404 nm en (E), hacia el azul y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 2-6 nm hacia el azul (desplazamiento hipsocrómico) lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H, es decir, al aumentar la polaridad del disolvente se induce la formación de los agregados cara-cara tipo H de la  $H_2D(2,4,5-TOMeP)P$ .

**Figura 4.3.5.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio ácido.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>: MeOH: 90:10 (A), 70:30 (B), 50:50 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	416, 446	592, 648
E	404, 470	588, 644

Se figura 4.3.5 de observa en la la 5,15-bis(2,4,5trimetoxifenil)porfirina a pH ácido,  $H_4D(2,4,5-TOMeP)P^{2+}$ , y disuelta en mezclas de disolventes CHCl<sub>3</sub>: MeOH, que al aumentar la polaridad presentan la aparición de nuevas bandas Soret hacia el rojo, desplazamiento batocrómico, formándose agregados tipo J, cabeza-cola. En las bandas Q y en la banda Soret de mayor intensidad se observa un desplazamiento hacia el azul (de 12 nm para la banda Soret) indicando la formación de agregados tipo H. En esta porfirina se hace presente la influencia de los sustituyentes del anillo bencénico, lo cual da como resultado un agregado tipo enladrillado que es el resultado de la mezcla de agregados H y J.

**Figura 4.4.1.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, C=1X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en medio neutro y ácido.



Medio	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{max}$ (nm)
Neutro	412	504, 542, 578, 636
Ácido	416, 452	548, 598, 652

La 5,15-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina,  $H_2D(4-OH-3-OMeP)P$ , es soluble en dimetilformamida, y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 412 nm y sus respectivas bandas Q a 504, 542, 578 y 636 nm, que es característico en las porfirinas base libre. A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la  $H_4D(4-OH-3-OMeP)P^{2+}$ presenta dos bandas Soret a 416 y 452 nm y tres bandas Q a 548, 598 y 652 nm respectivamente, lo cual indica que en estas condiciones tenemos presente tanto la especie neutra,  $H_2D(4-OH-3-OMeP)P$ , como la especie ácida,  $H_4D(3-OH-4-OMeP)P^{2+}$ . Esto indica que el disolvente también juega un papel importante para tener una especie u otra.





En la figura 4.4.2 se observa que en los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret, la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de  $1X10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> a pH neutro y de  $5X10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> en medio ácido.

# **Figura 4.4.3.** Coeficiente de extinción a diferentes concentraciones para la 5,15-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil) porfirina en medio neutro y ácido.



En medio neutro y ácido se observa que al aumentar la concentración el coeficiente de extinción disminuye al aumentar la concentración, lo cual indica que hay una disminución en la concentración de la especie monomérica y por lo tanto un aumento en la especie de agregados, además de que el ancho de la banda a media altura aumenta al aumentar la concentración.

43
**Figura 4.4.4.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(4-hidroxi-3metoxifenil)porfirina,  $C=1X10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ , en mezcla de disolventes DMF:H<sub>2</sub>O en medio neutro.



Mezcla de disolventes

Mezcla de disolventes, DMF:H<sub>2</sub>O, 100:0 (A), 70:30 (B), 50:50 (C), 40:60 (D), 10:90 (E).

Medio neutro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	412	504, 542, 578, 636
E	416, 468	500, 532, 572, 628

En los espectros de absorción de la H<sub>2</sub>D(4-OH-3-OMeP)P en diferentes mezclas de DMF:H<sub>2</sub>O, el comportamiento es similar al que se tiene a diferentes concentraciones en medio neutro hasta la mezcla de disolventes C y después de esa mezcla al aumentar la polaridad se observa la aparición de una nueva señal a 468 nm hacia el rojo lo cual indica la aparición de los agregados tipo J. Hay un desplazamiento de 4 y 56 nm en la banda Soret, de 412 nm en (A) a 416 y 468 nm en (E), hacia el rojo, lo cual es indicativo de que se tienen agregados tipo J.

**Figura 4.4.5.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(4-hidroxi-3metoxifenil)porfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ , en mezcla de disolventes DMF:H<sub>2</sub>O en medio ácido.



Mezcla de disolventes DMF:H<sub>2</sub>O: 90:10 (A), 80:20 (B), 60:40 (C), 40:60 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
А	412	504, 542, 580, 636
E	432	524, 546, 584, 636

Se observa en la figura 4.4.5 de la 5,15-bis(4-hidroxi-3metoxifenil)porfirina, disuelta en mezclas de disolventes DMF:H<sub>2</sub>O a pH ácido, que no ocurre la protonación de la especie base libre, pero al aumentar la polaridad del disolvente la porfirina se protona y se presenta un desplazamiento de 20 nm en la banda Soret, de 412 nm en (A) a 432 nm en (E), hacia el rojo y en las bandas Q en donde se esperarían sólo dos bandas aparecen 4 tal como en la especie base libre. Esto se interpreta como una mezcla de las especies  $H_2D(4-OH-3-OMeP)P$  y  $H_4D(4-OH-3-OMe)P^{2+}$ , ya que se observan sólo las bandas de absorción de ambas especies.

**Figura 4.5.1.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina, C=1X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en medio neutro y ácido.



Medio	Banda Soret $\lambda_{máx}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Neutro	408	502, 534, 574, 628
Ácido	434	576, 622

La 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina,  $H_2D(2,3-DOMeP)P$ , es soluble en cloroformo y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 408 nm y sus respectivas bandas Q a 502, 534, 574 y 628 nm, que es característico estas porfirinas. A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina presenta una banda Soret a 434 nm y dos bandas Q a 576 y 622 nm respectivamente, lo cual es característica de los espectros de absorción de las porfirinas protonadas, y en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 26 nm respecto al espectro en

medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie  $H_4D(2,3-DOMeP)P^{2+}$ .

Figura 4.5.2. Absorbancia=f(Concentración) para la 5,15-bis(2,3-



En la figura 4.5.2 se observa que en los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret, la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de 1X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> tanto a pH neutro como a pH ácido.

**Figura 4.5.3.** Coeficiente de extinción a diferentes concentraciones para la 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina en medio neutro y ácido.



En medio neutro y ácido se observa que el coeficiente de extinción disminuye al aumentar la concentración, lo cual indica que hay una disminución en la concentración de la especie monomérica y por lo tanto la formación de los agregados que no tienen un ordenamiento definido.

**Figura 4.5.4.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(2,3dimetoxifenil)porfirina,  $C=1X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio neutro.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 50:50 (C), 20:80 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	408	502, 534, 574, 628
E	402	498, 530, 572, 626

Se observa en la figura 4.5.4 de la 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina, H<sub>2</sub>D(2,3-DOMeP)P, disuelta en mezclas de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH a pH neutro, que presenta un desplazamiento hipsocrómico de 6 nm en la banda Soret, de 408 nm en (A) a 402 nm en (E), y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 2-4 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H, es decir, al aumentar la polaridad del disolvente se induce la formación de los agregados cara-cara de la  $H_2D(2,3-DOMeP)P$ .

**Figura 4.5.5.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(2,3dimetoxifenil)porfirina,  $C=1X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio ácido.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 50:50 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Medio ácido	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{max}$ (nm)
А	434	576, 622
E	420	564, 612

En los espectros de absorción de la  $H_4D(2,3-DOMeP)P^{2+}$  en diferentes mezclas de CHCl<sub>3</sub>:MeOH, la formación de agregados tipo H se observa con mayor claridad que los obtenidos para estas mismas condiciones en medio ácido. Se observa en la figura 4.5.5 de la 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina que presenta un desplazamiento de 14 nm en la banda Soret, de 434 nm en (A) a 420 nm en (E), hacia el azul y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 10-12 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H cara-cara, es decir que al aumentar la polaridad del disolvente y al estar en un medio ácido se favorece la formación de agregados tipo H para esta especie.



**Figura 4.6.1.** Espectros de absorción de UV/Vis de la 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina, C=1X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en medio neutro y ácido.

Medio	Banda Soret $\lambda_{máx}$	Bandas Q $\lambda_{máx}$
Neutro	410	506, 540, 576, 632
Ácido	444	588, 636

5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina,  $H_2D(4-OMeP)P_1$ es soluble La en cloroformo y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 410 nm y sus respectivas bandas Q a 506, 540, 576 y 632 nm. A pH ácido el se observa aue espectro de absorción de la 5,15-bis(*p*- metoxifenil)porfirina presenta una banda Soret a 444 nm y dos bandas Q a 588 y 636 nm respectivamente y en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 34 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie  $H_4D(4-OMeP)P^{2+}$ .

**Figura 4.6.2.** Absorbancia=f(Concentración) para la 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina en medio neutro y ácido.



En la figura 4.6.2 se observa que en los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret, la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de 5X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> a pH neutro, al igual que en condiciones ácidas.

**Figura 4.6.3.** Coeficiente de extinción a diferentes concentraciones para la  $H_2D(4-OMeP)P$  en medio neutro y acido.



En ambos casos se observa que el coeficiente de extinción disminuye al aumentar la concentración, lo cual indica que hay una disminución en la concentración de la especie monomérica lo que se atribuye a la formación de los agregados, a pesar que no se observe un desplazamiento en la banda Soret pero si un aumento en el ancho de la banda a media altura.

**Figura 4.6.4.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio neutro.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 50:50 (C), 20:80 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	410	506, 540, 576, 632
E	405	502, 538, 574, 632

En los espectros de absorción de la  $H_2D(4-OMeP)P$  en diferentes mezclas de CHCl<sub>3</sub>:MeOH a pH neutro, se observa que presenta un desplazamiento de 5 nm en la banda Soret, de 410 nm en (A) a 405 nm en (E), hacia el azul y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 2-4 nm lo cual es indicativo de que se ha inducido la formación de agregados caracara de la  $H_2D(4-OMeP)P$ .

**Figura 4.6.5.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(p-metoxifenil)porfirina, C=5X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio ácido.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 50:50 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
A	445	588, 636
E	438	580, 632

Se observa en la figura 4.6.5 de la 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina a pH ácido ( $H_4D(4-OMeP)P^{2+}$ ), disuelta en mezclas de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH a pH ácido, que presenta un desplazamiento de 7 nm en la banda Soret, de 445 nm en (A) a 438 nm en (E), hacia el azul y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 4-8 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H.





La 5,15-bis(*m*-nitrofenil)porfirina,  $H_2D(3-NP)P$ , es soluble en cloroformo y su espectro de absorción a pH neutro presenta una banda Soret a 408 nm y sus respectivas bandas Q a 502, 536, 572 y 630 nm, que es característico en las porfirinas base libre. A pH ácido se observa que el espectro de absorción de la 5,15-bis(*m*-nitrofenil)porfirina presenta una banda Soret de mayor intensidad a 430 nm y dos bandas Q a 574 y 620 nm respectivamente, y en la cual hay un desplazamiento hacia el rojo de 24 nm respecto al espectro en medio neutro lo cual indica la formación de la nueva especie  $H_4D(3-NP)P^{2+}$ .

**Figura 4.7.2.** Absorbancia=f(Concentración) para la 5,15-bis(*m*-nitrofenil)porfirina en medio neutro y ácido.



En la figura 4.7.2 se observa que en los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret, la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones mayores de 5X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, tanto en condiciones neutras como en condiciones ácidas.

**Figura 4.7.3.** Coeficiente de extinción a diferentes concentraciones para la H<sub>2</sub>D(3-NP)P en medio neutro y ácido.



En ambos casos se observa una disminución del coeficiente de extinción lo que indica que hay una disminución en la concentración de la especie monomérica y presencia de agregados, aunque para estos últimos no se pueda definir que geometría presentan. **Figura 4.7.4.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(*m*-nitrofenil)porfirina, C=5X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio neutro.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 100:0 (A), 60:40 (B), 50:50 (C), 40:60 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
А	408	502, 536, 574, 630
E	402	500, 534, 572, 630

Se observa en los espectros de UV/Vis de la 5,15-bis(*m*-nitrofenil)porfirina, disuelta en mezclas de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH a pH neutro, que presenta un desplazamiento de 6 nm en la banda Soret, de 408 nm en (A) a 402 nm en (E), hacia el azul lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H de esta porfirina al aumentar la polaridad del disolvente (Fig. 4.7.4).

**Figura 4.7.5.** Espectros de absorción de la 5,15-bis(*m*-nitrofenil)porfirina, C=5X10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCI<sub>3</sub>:MeOH en medio ácido.



Mezcla de disolventes / H<sup>+</sup>

Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>: MeOH: 100:0 (A), 80:20 (B), 50:50 (C), 30:70 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	430	574, 620
E	418	568, 612

En los espectros de absorción de la H<sub>2</sub>D(3-NP)P en diferentes mezclas de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio ácido, la formación de agregados tipo H se observa con mayor claridad que los obtenidos para estas mismas condiciones en medio neutro. También se observa que los espectros obtenidos en medio ácido presentan un desplazamiento hipsocrómico de 12 nm en la banda Soret, de 430 nm en (A) a 418 nm en (E), y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 6-8 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H cara-cara, es decir que al aumentar la polaridad del

disolvente y al estar en un medio ácido se favorece la formación de agregados tipo H.





Medio	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Neutro	414	506, 540, 576, 632
Ácido	424	580, 646

La 5,15-dipirenilporfirina, H<sub>2</sub>DPyrP, es soluble en cloroformo a pH neutro su espectro de absorbancia presenta una banda Soret a 414 nm y sus respectivas bandas Q a 506, 540, 576 y 632 nm, que es característico en las porfirinas con simetría  $D_{2h}$ . A pH ácido se observa el espectro de absorción de la 5,15-dipirenilporfirina que presenta una banda Soret a 424 nm de menor intensidad y dos bandas Q a 580 y 646 nm respectivamente, y en la cual hay un desplazamiento batocrómico de 10 nm respecto al espectro en medio neutro, lo cual indica la formación de la nueva especie H<sub>4</sub>DPyrP<sup>2+</sup>.

**Figura 4.8.2.** Absorbancia=f(Concentración) para la 5,15dipirenilporfirina en medio neutro y ácido.



En la figura 4.8.2 se observa que en los valores de absorbancia correspondientes a la banda Soret, la linearidad de la ley de Lambert-Beer deja de cumplirse a concentraciones entre 5X10<sup>-5</sup> y 1X10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> a pH neutro, al igual que en condiciones ácidas.





En medio neutro y ácido se observa que al aumentar la concentración disminuye el coeficiente de extinción lo cual indica una disminución en la concentración de la H<sub>2</sub>DPyrP y por lo tanto la formación de agregados. En medio ácido se observa un desplazamiento batocrómico que indica que hay formación de agregados J de la especie  $H_4DPyrP^{2+}$ . El rango en donde empiezan a formarse los agregados se aprecia mejor en la figura 4.8.3, y en el cual se ve que a partir de concentraciones mayores a 5X10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> el coeficiente de extinción disminuye.

**Figura 4.8.4.** Espectros de absorción de la 5,15-dipirenilporfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio neutro.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 90:10 (A), 80:20 (B), 60:40 (C), 30:70 (D), 20:80 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{max}$ (nm)
А	414	506, 540, 576, 632
C	412	496, 540, 576, 630

61

En los espectros de absorción de la H<sub>2</sub>DPyrP en diferentes mezclas de CHCl<sub>3</sub>:MeOH, el comportamiento es similar al que se tiene a diferentes concentraciones en medio neutro hasta la mezcla C, en las restantes las bandas Q ya son poco claras. En ambos casos la H<sub>2</sub>DPyrP tiende a formar agregados. Se observa en la figura 4.8.4 de la 5,15-dipirenilporfirina, disuelta en mezclas de disolventes a pH neutro, que presenta un desplazamiento hacia el azul de 2 nm en la banda Soret, de 414 nm en (A) a 412 nm en (C) y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 2-10 nm lo cual es indicativo de que esta porfirina tiende a formar agregados tipo H al aumentar la polaridad del disolvente.

**Figura 4.8.5.** Espectros de absorción de la 5,15-dipirenilporfirina,  $C=5X10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, en mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH en medio ácido.



Mezcla de disolventes CHCl<sub>3</sub>:MeOH: 90:10 (A), 60:40 (B), 30:70 (C), 20:80 (D), 10:90 (E).

Espectro	Banda Soret $\lambda_{max}$ (nm)	Bandas Q $\lambda_{máx}$ (nm)
Α	424	580, 646
E	416	574, 638

En los espectros de absorción de la  $H_4DPyrP^{2+}$  en diferentes mezclas de CHCl<sub>3</sub>:MeOH, la formación de agregados tipo H se observa con mayor claridad que los obtenidos para estas mismas condiciones en medio neutro. Se observa en la figura 4.8.5 de la  $H_4DPyrP^{2+}$  que los espectros presentan un desplazamiento hacia el azul de 8 nm de la banda Soret, de 424 nm en (A) a 416 nm en (E), y en las bandas Q se observa un desplazamiento de 6-8 nm lo cual es indicativo de que se han formado agregados tipo H cara-cara, es decir, que al aumentar la polaridad del disolvente y al estar en un medio ácido se favorece la formación de agregados tipo H de esta porfirina.

	λ <sub>máx</sub>	$\lambda_{máx}$	Concentración	Forma agregados =	Forma agregados =
Porfirina	(nm)	(nm)	máxima	f (concentración)	f (polaridad)
	monómero	agregado	(mol L <sup>-1</sup> )		
H <sub>2</sub> DPP	406	402	5X10⁻⁵	H (poco definidos)	H(+)
$H_4 DPP^{2+}$	430	420	5X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(++)
H <sub>2</sub> D(4-BrP)P	408	402	1X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(+)
$H_4D(4-BrP)P^{2+}$	432	424	1X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(++)
H <sub>2</sub> D(2,4,5-TOMeP)P	410	404	1X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(+)
$H_4D(2,4,5-TOMeP)P^{2+}$	416, 446	404, 470	1X10 <sup>-5</sup>	J (poco definidos)	H y J(+)
H <sub>2</sub> D(4-OH-3-OMeP)P	412	468	1X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	J (poco definidos)
H <sub>4</sub> D(4-OH-3-OMeP)P <sup>2+</sup>	452		5X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	
H <sub>2</sub> D(2,3-DOMeP)P	408	402	1X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(+)
$H_4D(2,3-DOMeP)P^{2+}$	434	420	1X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(++)
H <sub>2</sub> D(4-OMeP)P	410	405	5X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(+)
$H_4D(4-OMeP)P^{2+}$	445	438	5X10 <sup>-5</sup>	H (poco definidos)	H(+)
H <sub>2</sub> D(3-NP)P	408	402	5X10⁻⁵	H (poco definidos)	H(+)
$H_4D(3-NP)P^{2+}$	430	418	1X10-⁵	H (poco definidos)	H(++)
H <sub>2</sub> D(PyrP)P	414	412	5x10⁻⁵	H (poco definidos)	H(+)
H <sub>4</sub> D(PyrP)P <sup>2+</sup>	424	416	5X10 <sup>-5</sup>	J (poco definidos)	H(++)

 Tabla 2. Resultados obtenidos de los estudios de UV/Vis para las porfirinas estudiadas.

+ Indica el grado de ordenamiento de los agregados en medio neutro y ácido respecto a esa porfirina.

El proceso de asociación se puede favorecer por varios factores experimentales como por ejemplo la concentración, la fuerza iónica, la temperatura y el disolvente. Y en el caso de las porfirinas la agregación es consecuencia directa de su sistema  $\pi$  plano y las interacciones que la favorecen son las interacciones de van der Waals, interacciones electrostáticas, energía de inducción, transferencia de carga y desolvatación. En este trabajo se utilizaron la concentración, la protonación, las interacciones de van der Waals y la desolvatación para realizar el estudio por UV/Vis de la homoasociación de las 5,15-diarilporfirinas obtenidas.

En primer lugar, se obtuvieron los espectros de absorción de las porfirinas base libre, y los cuales presentaron las bandas características para compuestos con simetría  $D_{2h}$ , una banda Soret y cuatro bandas Q. La protonación de dichas porfirinas indujo cambios estructurales significativos, es decir, el conjunto formado por el macrociclo de porfirina más los sustituyentes arilos adopta una disposición más plana y desde el punto de vista espectroscópico podemos decir que adopta una simetría  $D_{4h}$ , observando en este caso espectros de absorción con sólo dos bandas Q y una banda Soret de menor energía a la obtenida en medio neutro.

En los espectros de UV/Vis obtenidos por aumento de la concentración para las porfirinas estudiadas, tanto en medio neutro como ácido, se observa que la mayoría de ellas no presentan una modificación marcada de la energía de la banda Soret; sólo se detecta un ensanchamiento de la banda con disminución del valor de épsilon ( $\varepsilon$ ), lo cual excluye una geometría definida de los agregados H. El aumento de la concentración origina un ordenamiento de las moléculas planas de las porfirinas en apilamientos paralelos entre los planos de la porfirina y en donde las porfirinas se encuentren desplazadas una respecto a la otra debido a las interacciones de van der Waals y electrostáticas. Sólo la H<sub>4</sub>D(2,4,5-TOMeP)P<sup>2+</sup> y la H<sub>4</sub>D(PyrP)P<sup>2+</sup> formaron

65

agregados J con geometría poco definida y esto puede atribuirse al tamaño de los sustituyentes arilos.

En todos los casos se observó que la concentración máxima en donde todavía tenemos especies sin asociarse está alrededor de concentraciones de 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, es decir, que por arriba de concentraciones de 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> se favorece el proceso de asociación para estos compuestos.

La obtención de agregados con geometría más definida se ve favorecida al aumentar la polaridad del disolvente y por lo tanto la disminución de la solubilidad de los compuestos. Esto se observó porque se obtuvieron espectros de absorción con nuevas bandas Soret debido a la formación de los asociados. Esto quiere decir que las interacciones de puente de hidrógeno que pueden ocurrir entre los nitrógenos pirrólicos juegan un papel importante ocasionando es un mayor ordenamiento entre los homoasociados de tipo H que se detectaron para la mayoría de las porfirinas utilizadas. En la H<sub>4</sub>D(2,4,5-TOMeP)P<sup>2+</sup> además de detectarse asociados H también se detectaron asociados tipo J, atribuyéndose esto a la formación de asociados tipo enladrillado o a la presencia de ambos asociados. La H<sub>2</sub>D(4-OH-3-OMeP)P formó asociados tipo J poco definidos y esto puede atribuirse a que el sustituyente hidroxilo del arilo también puede estar formando puentes de hidrógeno con los nitrógenos del anillo porfirínico.

66



**Figura 4.9.** Modelos propuestos para los asociados H (a) y J (b) de las 5,15-diarilporfirinas.

Las propiedades fotofísicas de los asociados J (en línea) o H (apilados) presentan diferencias. La asociación en línea presenta espectros de fluorescencia normales pero en el caso de agregación por apilamiento la fluorescencia es improbable puesto que la desactivación no radiante del estado excitado al estado excitado de menor energía resultaría en una desactivación radiante (fluorescencia) prohibida por simetría al estado fundamental. El tiempo de vida más largo de este último estado excitado propicia el cruce de intersistemas al estado triplete, por lo cual es de esperarse un aumento de la fosforescencia y por lo tanto de la capacidad fotosensibilizadora. Este fenómeno es importante en sistemas donde toda la energía recibida tiene que emitirse para realizar un proceso, como en el caso de la fotosíntesis o de la terapia fotodinámica, de los cuales los asociados H son los de mayor utilidad en este tipo de procesos porque realizan procesos eficientes al emitir la mayor cantidad de energía absorbida y la meta de este tipo de estudios es la obtención de redes supramoleculares de porfirinas ordenadas ya que para entender la actividad química, biológica y farmacológica de sistemas complejos se requiere del conocimiento del estado de asociación molecular de los componentes del sistema.

### 5. Desarrollo Experimental.

La caracterización de los productos sintetizados fue realizada en los siguientes equipos:

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se obtuvieron en un espectrofotómetro *Varian Unity Inova* empleando una frecuencia de 300 MHz utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los espectros de UV/Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro *Hewlett Packard 8452A* con celdas de cuarzo de 1.0, 0.5 y 0.1 cm. En el estudio de UV/Vis en medio neutro los compuestos se solubilizaron en el disolvente indicado, y a los obtenidos en medio ácido se le adicionaron además 2-3 gotas de ácido clorhídrico concentrado. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro *Perkin-Elmer FITR 1605* y las determinaciones se realizaron en pastilla de KBr. Las cromatografías en columna fueron realizadas con sílica gel (Merck, 230-400 mesh). El pirrol fue destilado a presión reducida. El diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) fue secado con NaH y destilado con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a presión atmosférica. Todos los reactivos fueron obtenidos en Aldrich.

#### Síntesis del dipirrilmetano.

En un matraz bola de 250 mL equipado con agitador magnético, se colocaron 100 mL de una mezcla de ácido acético glacial: metanol (3:1), y se agregaron 50 mL (721 mmol) de pirrol recién destilado y 1 g (33.33 mmol) de paraformaldehído. La mezcla se dejó agitando durante 20 horas a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. Pasando este tiempo la mezcla de reacción se diluyó con 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se lavó con H<sub>2</sub>O (100 mL X 2), y con una disolución de NaOH 0.1 mol L<sup>-1</sup> (100 mL X 2), y finalmente con H<sub>2</sub>O (100 mL X 2). La fase orgánica se separó y se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se evaporó el disolvente obteniéndose un líquido negro, que contiene pirrol sin reaccionar, el cual fue removido por destilación al vacío a temperatura ambiente. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de acetato de etilo: hexano: trietil amina, 30: 70: 1. El dipirrilmetano se obtuvo como un sólido blanco, con un rendimiento del 40 %.

Punto de fusión= 64 °C.

**RMN-<sup>1</sup>H** (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): 3.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.70 (m, 2H, H-C<sub>4</sub>), 5.85 (ddd, 2H, H-C<sub>3</sub>, J<sub>32, 31</sub>=2.4-3 Hz, J<sub>34</sub>= 3 Hz), 6.55 (ddd, 2H, H-C<sub>2</sub>, J<sub>24</sub> = 1.8 Hz, J<sub>23</sub> = 2.7 Hz, J<sub>21</sub>=2.5 Hz), 10.48 (sa, 2H, H-N).

IR (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 3331 (N-H), 2896 (C-H alifático), 724 (C-H pirrol).

#### Síntesis de la 5,15-difenilporfirina.

En un matraz de 1 L, equipado con agitador magnético se colocaron 800 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se agregaron 0.584 g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.415 mL (4 mmol) de benzaldehído y 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético. Esta disolución se dejó agitando durante 20 horas a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno y en la oscuridad. Después de este tiempo se agregaron 1.589 g (7 mmol) de DDQ y la disolución se calentó a reflujo durante una hora. La mezcla de reacción se dejó enfriar y el disolvente se evaporó al vacío. El sólido obtenido se lavó con agua caliente, se filtró y se absorbió en celita para purificarse por cromatografía en columna, utilizando como eluyente una mezcla de hexano: acetato de etilo (30:70). Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 32%.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-**<sup>1</sup>**H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): -3.07 (sa, 2H, H-N), 7.84 (m, 6H, H-C<sub>23,24,25</sub>), 8.31(dd, 4H, H-C<sub>22,26</sub>, J=2.1Hz, J<sub>o</sub>=6.4 Hz), 9.12 (d, 4H, H-C<sub>3,7,13.17</sub>, J=4.8 Hz), 9.42 (d, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>, J=4.8 Hz), 10.34 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\lambda_{máx}$ ): 406, 502, 536, 572, 628 nm,  $\epsilon$ = 348282 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{máx}$ ): 432, 578, 624,  $\epsilon$ =374828 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**IR** (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 1500-1568, (Ar. monosustituido), 3446 (N-H), 3038, 785 (Ar-H, C-H pirrol), 953 (C=C), 732 (C-H).

# Síntesis de la 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina.

Se siguió la misma técnica que se describe para la obtención de la 5,15-difenilporfirina con las siguientes cantidades: 800 mL de  $CH_2CI_2$ , 0.584 g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.740 g (4 mmol) de 4-bromobenzaldehído, 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético, 1.589 g (7 mmol) de DDQ. Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 6%.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): -3.17 (sa, 2H, H-N), 7.96 (d, 4H, H-C<sub>23,25</sub>, J=8.1 Hz), 8.15 (d, 4H, H-C<sub>22,26</sub>, J=8.4 Hz), 9.6 (d, 4H, H-C<sub>3,7,13,17</sub>, J=4.5 Hz), 9.42 (d, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>, J=4.8 Hz), 10.35 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (CHCI<sub>3</sub>,  $\lambda_{max}$ ): 408, 502, 534, 574, 628 nm,  $\epsilon$ = 883053 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (CHCI<sub>3</sub>/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{max}$ ): 432, 578, 624 nm,  $\epsilon$ =917918 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

IR (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 1700-1760 (Ar *p*-disustituido), 3261 (N-H), 3095, 793 (C<sub>Ar</sub>-H, C-H pirrol), 1479 (C=N), 1067 (C<sub>Ar</sub>-Br), 738 (C-H pirrol).

## Síntesis de la 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina.

Se siguió la misma técnica que se describe para la obtención de la 5,15-difenilporfirina con las siguientes cantidades: 800 mL de  $CH_2CI_2$ , 0.584 g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.784 g (4 mmol) de 2,4,5-trimetoxibenzaldehído, 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético y 1.589 g (7 mmol) de DDQ. Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 46%.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): -3.07 (sa, 2H, H-N), 3.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>O-C<sub>22</sub>), 3.92 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>24</sub>), 4.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>25</sub>), 6.98 (d, 2H, H-C<sub>23</sub>, J<sub>p</sub>=0.9 Hz), 7.62 (d, 2H H-C<sub>26</sub>, J<sub>p</sub>=0.9 Hz), 9.02 (d, 4H, H-C<sub>3,7,13,17</sub>, J=4.5 Hz), 9.32 (d, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>, J=4.6 Hz), 10.20 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{máx}$ ): 410, 504, 540, 578, 632 nm,  $\epsilon$ = 246988 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (CHCl<sub>3</sub>/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{máx}$ ): 416, 446, 592, 650 nm,  $\epsilon$ =118557 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

IR (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 1670-1600 (Arilo tetrasustituido), 3439 (N-H), 3095, 795 (C<sub>Ar</sub>-H, C-H pirrol), 2930, 1505 (O-CH<sub>3</sub>), 1461 (C=N), 1205, 1032 (C<sub>Ar</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 743 (C-H pirrol).

### Síntesis de la 5,15-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina.

Se siguió la misma técnica que se describe para la obtención de la 5,15-difenilporfirina con las siguientes cantidades: 800 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.584

g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.608 g (4 mmol) de 4-hidroxi-3metoxibenzaldehído, 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético y 1.589 g (7 mmol) de DDQ. Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 6 %.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-**<sup>1</sup>**H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): -3.68 (sa, 2H, H-N), 3.70 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>23</sub>), 6.78 (d, 2H, H-C<sub>26</sub>, J<sub>o</sub>=7.8 Hz), 7.15 (d, 2H, H-C<sub>25</sub>, J<sub>o</sub>=8.1 Hz), 7.36 (s, 2H, H-C<sub>22</sub>), 8.64 (d, 4H, H-C<sub>3,7,13.17</sub>, J=4.8 Hz), 9.07 (s, 2H, H-O-C<sub>24</sub>), 9.13 (d, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>, J=4.5 Hz), 10.08 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (DMF,  $\lambda_{máx}$ ): 412, 504, 542, 578, 636 nm,  $\epsilon$ =709357 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (DMF/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{máx}$ ): 416, 452, 548, 598, 652 nm,  $\epsilon$ =347373 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

IR (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 1680-1660 (Ar. trisustituido), 3522 (N-H),
 3253, 1418 (O-H), 2919 (C-H alifático), 1517 (C=C estiramiento), 1255,
 1033 (C<sub>Ar</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 776 (C<sub>Ar</sub>-H), 743 (C-H pirrol).

# Síntesis de la 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina.

Se siguió la misma técnica que se describe para la obtención de la 5,15-difenilporfirina con las siguientes cantidades: 800 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.584 g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.664 g (4 mmol) de 2,3-dimetoxibenzaldehído, 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético y 1.589 g (7 mmol) de DDQ. Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 10 %.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-**<sup>1</sup>**H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): -3.12 (sa, 2H, H-N), 3.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>23</sub>), 4.16 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>22</sub>), 7.45 (m, 4H H-C<sub>24,25</sub>), 7.70 (m, 2H, H-C<sub>26</sub>), 9.05 (d 4H, H-C<sub>3,7,13,17</sub>, J=4.8 Hz), 9.35 (d, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>, J=4.5 Hz), 10.27 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{máx}$ ): 408, 502, 534, 574, 628 nm,  $\epsilon$ = 1023270 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (CHCl<sub>3</sub>/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{máx}$ ): 434, 576, 622 nm,  $\epsilon$ = 1048860 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

IR (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 1700-1650 (Ar. trisustituido), 3441 (N-H), 3095, 2930, 790 (C<sub>Ar</sub>-H, C-H pirrol), 2930, 1469 (O-CH<sub>3</sub>), 1259 (C-O-C), 1090 (C-O), 734 (C-H pirrol).

# Síntesis de la 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina.

Se siguió la misma técnica que se describe para la obtención de la 5,15-difenilporfirina con las siguientes cantidades: 800 mL de  $CH_2CI_2$ , 0.584 g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.544 g (4 mmol) de *p*-metoxibenzaldehído, 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético y 1.589 g (7 mmol) de DDQ. Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 4 %.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-**<sup>1</sup>**H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): -3.06 (sa, 2H, H-N), 4.14 (m, 6H, CH<sub>3</sub>-O-C<sub>24</sub>), 7.35 (d, 4H, H-C<sub>23,25</sub>, J<sub>o</sub>=9 Hz), 8.19 (d, 4H, H-C<sub>22,26</sub>, J<sub>o</sub>=8.7 Hz), 9.11 (d, 4H, H-C<sub>3,7,13,17</sub>, J=4.8 Hz), 9.40 (d, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>, J=4.8 Hz), 10.31 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{máx}$ ): 410, 506, 540, 576, 632 nm,  $\epsilon$ = 291188 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (CHCl<sub>3</sub>/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{máx}$ ): 444, 588, 636 nm,  $\epsilon$ = 1023270 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**IR** (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 1600-1560 (Ar. p-disustituido), 3425 (N-H), 2924 (C-H alifático), 1500 (O-CH<sub>3</sub>), 1247 (C-O-C), 790 (C<sub>Ar</sub>-H), 741 (C-H pirrol).

### Síntesis de la 5,15-bis(3-nitrofenil)porfirina.

Se siguió la misma técnica que se describe para la obtención de la 5,15-difenilporfirina con las siguientes cantidades: 0.584 g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.604 g (4 mmol) de *m*-nitrobenzaldehído, 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético y 1.589 g (7 mmol) de DDQ. Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 2 %.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-**<sup>1</sup>**H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz,  $\delta$  ppm): -3.15 (sa, 2H, H-N), 8.02 (m, 4H, H-C<sub>25</sub>), 8.62 (d, 2H, H-C<sub>26</sub>, J=8.7 Hz) 8.73 (d, 2H, H-C<sub>24</sub>, J=8.1 Hz), 9.00 (d, 4H, H-C<sub>3,7,13.17</sub>, J=4.8 Hz), 9.15 (s, 2H, H-C<sub>22</sub>), 9.47 (d, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>, J=4.5 Hz), 10.41 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{máx}$ ): 408, 502, 536, 576, 630 nm,  $\epsilon$ = 267266 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (CHCl<sub>3</sub>/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{máx}$ ): 430, 574, 620 nm,  $\epsilon$ = 389664 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**IR** (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 3280 (N-H), 3085 (C<sub>Ar</sub>-H), 1541,1348 (C<sub>Ar</sub>-NO<sub>2</sub>), 794 (C<sub>Ar</sub>-H), 732 (C-H pirrol).

## Síntesis de la 5,15-dipirenilporfirina.

Se siguió la misma técnica que se describe para la obtención de la 5,15-difenilporfirina con las siguientes cantidades: 0.584 g (4 mmol) de dipirrilmetano, 0.881 g (4 mmol) de 1-pirencarboxaldehído, 0.5 mL (6 mmol) de ácido trifluoroacético y 1.589 g (7 mmol) de DDQ. Se obtuvo como un sólido de color púrpura con rendimiento del 2 %.

Punto de fusión > 300 °C.

**RMN-**<sup>1</sup>**H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ ppm): -2.77 (sa, 2H, H-N), 7.48 (sa, 2H, C<sub>25</sub>), 7.73 (sa, 2H, H-C<sub>27</sub>), 8.13 (sa, 4H, H-C<sub>28,24</sub>), 8.38 (sa, 4H, H-C<sub>23,30</sub>), 8.47 (sa, 2H, H-C<sub>26</sub>), 8.60 (sa, 2H, H-C<sub>29</sub>), 8.75 (sa, 4H, H-C<sub>3,7,13,17</sub>), 8.88 (sa, 2H, H-C<sub>22</sub>), 9.31 (sa, 4H, H-C<sub>2,8,12,18</sub>), 10.33 (s, 2H, H-C<sub>10,20</sub>).

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{máx}$ ): 414, 506, 540, 576, 632 nm,  $\epsilon$ = 171993 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. (CHCl<sub>3</sub>/H<sup>+</sup>,  $\lambda_{máx}$ ): 424, 580, 646 nm,  $\epsilon$ = 137012 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**IR** (Pastilla KBr, cm<sup>-1</sup>): 3276, 2921 (N-H), 3036, 1243, 787 (C<sub>Ar</sub>-H), 1502 (H-C=C-H pireno), 747 (C-H pirrol).

### 6. Conclusiones.

- Se obtuvieron las siguientes porfirinas: 5,15-difenilporfirina, 5,15-bis(*p*-bromofenil)porfirina, 5,15-bis(2,4,5-trimetoxifenil)porfirina, 5,15-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina, 5,15-bis(2,3-dimetoxifenil)porfirina, 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina, 5,15-bis(*m*-nitrofenil)porfirina y 5,15-bis(*p*-metoxifenil)porfirina. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por IR, RMN-<sup>1</sup>H y UV/Vis.

 El método sintético utilizado permite obtener porfirinas 5,15-diaril sustituidas pero deben optimizarse las condiciones de reacción para lograr obtener mejores rendimientos.

- Los estudios realizados por UV/Vis demostraron que a concentraciones mayores de 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> se favorece la formación de agregados de la porfirinas estudiadas, tanto en medio neutro como en medio ácido.

- La mayoría de las porfirinas estudiadas forma agregados H, excepto  $H_4D(2,4,5-TOMeP)P^{2+}$ ,  $H_2D(4-OH-3-OMeP)P$  y  $H_4D(PyrP)P^{2+}$  que pueden formar agregados H o J según sea la forma de obtención de estos.

 La mejor forma de obtener agregados H con geometría definida de estas porfirinas es la realizada por desolvatación en función de la polaridad del disolvente. La formación de asociados en función de la concentración da como resultado asociados de geometría H poco definidos para las porfirinas estudiadas.

## 7. Bibliografía.

- 1. Chou, J.-H.; Kosal, M. E.; Nalwa, H. S.; Rakow, N. A.; Suslick, K. S.; *The Porphyrin Handbook*, Vol. 6, pp. 43-131; Academic Press, New York, 2000.
- 2. (a) Anderson, H. L.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1999, 2323. (b) Anderson, H. L.; Martin, S. J.; Bradley, D. D. C.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 655. (c) Bothner-By, A. A.; Dadok, J.; Johnson, T. E.; Lindsey, J. S.; J. Phys. Chem. 1996, 100, 17551. (c) Osuka, A.; Shimidzu, H.; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 135. (d) Tsuda, A.; Furuta, H.; Osuka, A.; Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2549. (e) Aratani, N.; Osuka, A.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 2001, 74, 1361. (f) Tsuda, A.; Osuka, A.; Science 2001, 293, 79.
- 3. (a) Wagner, R. W.; Lindsey, J. S.; Seth, J.; Palaniappan, V.; Bocian, D. F.; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3996. (b) Ambroise, A.; Wagner, R. W.; Rao, P. D.; Riggs, J. A.; Hascoat, P.; Diers, J. R.; Seth, J.; Lammi, R. K.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S.; *Chem. Mater.* 2001, 13, 1023.
- 4.a) Terazima, M.; Shimizu, H.; Osuka, A.; J. Appl. Phys. 1997, 81, 2946.
  (b) Kuebler, S. M.; Denning, R. G.; Anderson, H. L.; J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 339.
  (c) Screen, T. E. O.; Thorne, J. R. G.; Denning, R. G.; Bucknall, D. G.; Anderson, H. L.; J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9712.
- 5. (a) Li, J.; Lindsey, J. S.; *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9101. (b) Choi, M.-S.;
  Aida, T.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I.; *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 2667. (c)
  Choi, M.-S.; Aida, T.; Yamazaki, T.; Yamazaki, I.; *Angew. Chem., Int. Ed.*2001, 40, 3194.
- 6. Murria, R. K.; *Bioquímica de Harper*, pág. 393; décima edición, El Manual Moderno S. A. de C. V., México, 1994.

- 7.Loewy, A. G.; Estructura y Función Celular, pág. 369, tercera impresión, Compañía Editorial Continental S. A, México, 1977.
- 8. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz,
  A. M.; J. Org. Chem. 1987, 52, 827.
- **9.** (a) Fischer, H.; Klaver, J.; *Ann. Chem.* **1926**, 448, 178. (b) Fischer. H.; Friedrich, H.; Lamatsch, W.; Morgenroth, K.; *Ann. Chem.* **1928**, 466, 169.
- 10. (a) Cavaleiro, J. A. C.; Rocha Gonsalves, A. M. d'A.; Kenner, G. W.; Smith, K. M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1 1974, 1771. (b) Cavaleiro, J. A. C.; Kenner, G. W.; Smith, K. M.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1 1974, 1188.
- Crossley, J. E.; Kloset, M. J.; O'Rear III, E. A.; Peters, M. K.; *Tetrahedron* 1982, 38, 27.
- Fischer, H.; Orth, H.; *Die Chemie des Pyrrols*, Vol. II, Part I, Akademische Verlagsgesellchaft, Leipzig, 1937.
- 13. Cavaleiro, J. A. S.; Rocha Gonsalves, A. M. d'A.; Kenner, G. W.; Smith,
  K. M.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1 1973, 2471.
- Ballantine, J. A.; Jackson, A. H.; Kenner, G. W.; McGillivray, G.; *Tetrahedron* 1966, 22 (Suppl. 1), 241.
- **15.** Lee, C.-H.; Lindsey, J. S.; *Tetrahedron* **1994**, 50, 11427-11440.
- 16. (a) Geies III, G. R.; Lindsey J. S.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*2001, 677. (b) Brückner, C.; Briñas, R. P.; *Tetrahedron* 2002, 58, 4375.
- 17. Fleischer, E. B.; Stone, A.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 332.
- 18. Stone, A.; Fleischer, E. B.; J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, 2735.
- 19. (a) Hamor, M. J.; Hamor, T. A.; Hoard, J. L.; *J. Amer. Chem. Soc.*1964, 86, 1938. (b) Stone, A.; Fleischer, E. B.; *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 2735.
- **20.** Gouterman, M.; J. Mol. Spectrosc. **1961**, 6, 138.
- Smith, K. M.; *Porphyrins and Metalloporphyrins*, pág. 910, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- 22. (a) Jelly, E. E.; *Nature* 1936, 138, 1009. (b) Scheibe, G.; *Angew. Chem.* 1936, 49, 563.
- 23. Brooker, L. G. S.; White, F. L.; Heseltine, D. W.; Keyes, G. H.; Dent, S. G.; van Lare, E. J.; *J. Photogr. Sci.* 1953, 1, 173.
- 24. (a) McRae, E. G.; Kasha, M.; J. Chem Phys. 1958, 28, 721. (b) Kasha, M.; Rawis, H. R.; El-Bayoumi, M. A.; Pure Appl. Chem. 1965, 11, 371.
- 25. (a) Burshtein, K. Y.; *Chem, Phys. Lett.* 1995, 219, 195. (b) Gudipati,
  M. S.; *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 8, 9750.
- 26. Harrison, W. J.; Mateer, D. L.; Tiddy, G. J. T.; *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 2310.
- 27. (a) Maskasky, J. E.; Langmuir 1991, 7, 407. (b) Maskasky, J. E.; J. Imaging Sci. 1991, 35, 29.
- 28. Sheppard, S. E.; Proc. R. Soc. (London) A 1990, 82, 256.