



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de conjugados BODIPY-porfirina con potencial aplicación en celdas solares.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA DE ALIMENTOS

PRESENTA

ALISUL ATZIN ISLAS MEJÍA



MÉXICO, D. F.

2014



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

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

SECRETARIO: Profesor: Dr. Héctor García Ortega

1er. SUPLENTE: Profesor: Dra. Nuria Esturau Escofet

2° SUPLENTE: Profesor: Dr. José Norberto Farfán García

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Héctor García Ortega

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. José Norberto Farfán García

SUSTENTANTE:

Alisul Atzin Islas Mejía

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	4
I.1 BODIPYs	4
I.1.1 Síntesis	5
I.1.2 Reactividad	6
I.1.3 Estructura molecular	7
I.1.4 Propiedades y aplicaciones	9
I.2 Porfirinas	10
I.2.1 Síntesis	11
I.2.2 Reactividad	14
I.2.3 Estructura molecular	14
I.2.4 Propiedades y aplicaciones	15
I.3 Celdas Solares	17
I.4 Compuestos BODIPY-Porfirina conjugados	18
OBJETIVO GENERAL	20
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
II.1 Reactivos	21
II.2 Instrumentación	21
II.3 Síntesis de BODIPYs	22
II.4 Síntesis de Porfirinas	28

II.5 Síntesis de compuestos BODIPY-Porfirina conjugados	30
CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
III.1 Síntesis y análisis de BODIPYs	32
III.2 Síntesis y análisis de Porfirinas	54
III.3 Síntesis y análisis de compuestos BODIPY-Porfirina conjugados	61
CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFÍA	68

RESUMEN

En este trabajo se describe la ruta de síntesis para compuestos BODIPY-porfirina conjugados, así como la caracterización de los intermedios y productos finales obtenidos.

Primero se realizó la síntesis de los etinil-BODIPYs: *meso*-(4-etinilfenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno y *meso*-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno, estas síntesis consistieron de 4 pasos. La primera etapa fue la obtención del dipirrometano correspondiente, la segunda fue la obtención del BODIPY, la tercera consistió en el acoplamiento cruzado carbono-carbono tipo Sonogashira sobre el BODIPY bromado, y en la última se realizó la desprotección del BODIPY acoplado al TMS para la obtención del etinil-BODIPY.

Asimismo, se llevó a cabo la síntesis de las porfirinas: *meso*-tetrakis(4-bromofenil)porfirina y *meso*-tetrakis(4-bromofenil)porfirinato de zinc(II), la cual consistió en dos pasos. La primera etapa fue la obtención de la porfirina como base libre, y la segunda concernió a la metalación de ésta.

Por último, se efectuó la síntesis de los compuestos BODIPY-porfirina conjugados, conformada por una etapa, que fue el acoplamiento cruzado carbono-carbono tipo Sonogashira entre el etinil-BODIPY y la porfirina metalada halogenada en la periferia.

Cada uno de los compuestos obtenidos fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , para los que lo requirieron RMN de ^{11}B y ^{19}F , así como HSQC, este último experimento bidimensional nos permitió llevar a cabo la asignación correcta entre ^1H y ^{13}C ; mediante este método se analizaron los cambios de desplazamiento de los grupos reactivos involucrados. También se realizó la espectroscopia de Infrarrojo (IR), la cual nos ayudó a observar la presencia de los grupos funcionales en los diferentes compuestos, y la espectroscopia de UV-Vis, la que nos permitió conocer la longitud onda (λ) a la que los diferentes compuestos absorben.

Con la síntesis de estos compuestos conjugados se combinan las propiedades de dos familias de colorantes con importantes propiedades ópticas que son estudiadas por su aplicación en la elaboración de celdas solares orgánicas.

INTRODUCCIÓN.

Los pigmentos sensibilizadores de celdas solares (DSSCs por su nombre en inglés) han recibido considerable atención como una alternativa de bajo costo comparadas a las celdas convencionales basadas en silicio. Las celdas fotoelectroquímicas emplean pigmentos moleculares que sensibilizan una alta superficie de contacto, electrodos mesoporosos que consisten en materiales semiconductores transparentes, como el TiO_2 . Los esfuerzos por mejorar la eficiencia de las celdas se han centrado en los tres componentes principales de DSSCs: el pigmento, el transportador redox y el electrodo semiconductor.^[1] El diseño de estos colorantes consiste en seleccionar los pigmentos particulares, así como, la planificación de su estructura tridimensional. Las cuestiones relacionadas a la selección de las moléculas incluye su estructura electrónica (espacio y ordenamiento de los orbitales de energía, distribución de la densidad electrónica), sus propiedades fotofísicas (longitudes de onda e intensidad de absorción, tiempos de vida del estado excitado) y la compatibilidad de los métodos de síntesis y purificación.^[2]

Se han buscado numerosos compuestos orgánicos para mejorar la eficiencia de las celdas, entre los cuales se encuentran las porfirinas y actualmente se ha considerado a la familia del difluoro-boroindaceno (4,4-difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indaceno, abreviado como *F-BODIPY*), debido a que estas moléculas se basan en el patrón de media porfirina, se encuentran coordinadas con el difluoroboro y son uno de los fluoróforos más versátiles.^[3]

Asimismo, las porfirinas son una clase de compuestos macrocíclicos de origen natural que juegan un rol importante en el metabolismo de organismos vivos, en especial los complejos de derivados porfirínicos metalados, ya que, son parte medular en actividades biológicas como por ejemplo: los complejos con hierro en las hemoproteínas, complejos con magnesio en la clorofila y complejos con cobalto en la vitamina B_{12} (figura 1).^[4]

Las porfirinas son el centro de atención de distintos campos de investigación. Muchos de los derivados porfirínicos han sido usados para la conversión de energía solar, que toma lugar en la sensibilización del espectro como semiconductor de la banda gap,^[5] además desde el punto de vista químico su importancia está relacionada con su fotoquímica, sus propiedades redox, sus propiedades quelantes y su flexibilidad conformacional.^[6]

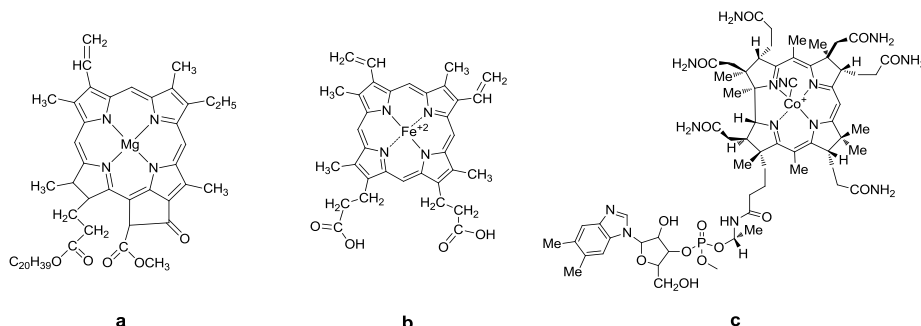


Figura 1. (a) Estructura química de la clorofila, (b) Estructura química del grupo hemo, (c) Estructura química de la vitamina B₁₂.

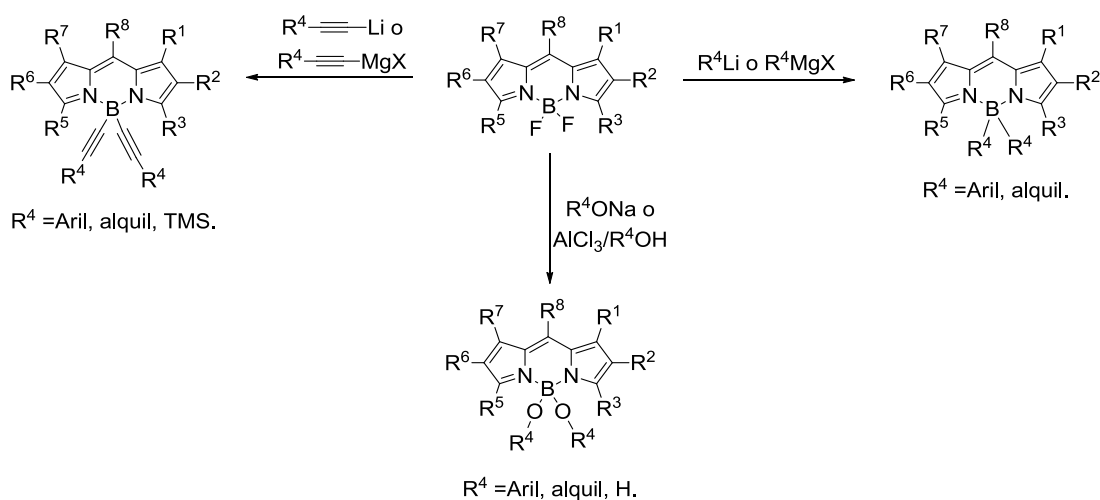
Por otro lado, la familia de los BODIPYs en las últimas décadas ganó gran popularidad entre la comunidad científica,^[3b] se han reportado en varias publicaciones el uso de BODIPYs en dispositivos fotoelectrónicos; como por ejemplo en matrices acarreadoras de luz y sistemas antena, que actúan como inyector o acarreador de energía los cuales captan la luz y la llevan a un centro de reacción específico.^[7] Sus propiedades fotofísicas básicas de los derivados de BODIPYs dependen en gran manera de sus grupos sustituyentes, así como del tipo de grupos en la posición *meso*. La emisión de un pigmento BODIPY es relativamente intensa, y en general es directamente proporcional a la longitud de onda de absorción.

Una arquitectura deseable para la eficiente recolección de luz emplea un gran número de pigmentos que absorban la luz y transfieran la energía directamente al aceptor. Los BODIPYs y las porfirinas presentan absorciones de luz complementarias. Los BODIPYs absorben aproximadamente en los 500 nm y las porfirinas lo hacen la región comprendida entre 390-425 nm, y moderadamente entre 480-700 nm. La absorción en la región azul-verde del espectro de los colorantes BODIPYs permite mejorar las propiedades de absorción del pigmento de las matrices asociadas en la aplicación como captadores de luz y facilita la excitación relativamente selectiva del pigmento en presencia de una base libre de porfirina o metaloporfirina para su aplicación en dispositivos fotónicos moleculares.^[2]

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

I.1 BODIPYs.

Los 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, abreviado como BODIPY también conocido como F-BODIPY, representan una familia de fluoróforos extremadamente versátiles, el primer compuesto fue descubierto en 1968 por Treibs y Kreuzer,^[8] aunque la atención que se les dio fue extremadamente pequeña y fue hasta finales de la década de los ochentas, cuando la potencial aplicación de estos colorantes fue reconocida. El reciente desarrollo de los colorantes BODIPY no fluorados permite la introducción de términos suplementarios para la abreviación de estos sistemas, es decir, especificar la naturaleza del sustituyente 4,4': F para flúor; C para carbociclo, E para etnil, O para oxígeno (esquema 1). Los compuestos derivados de BODIPYs exhiben bandas de absorción y emisión en el rojo e infrarrojo cercano (>650 nm) características que son bastante deseadas tanto en ciencia de los materiales como en biotecnología. Las propiedades espectroscópicas de absorción y fluorescencia de los miembros de la familia de los BODIPYs se encuentran altamente influenciadas por la deslocalización electrónica alrededor de la cianina central y de manera modesta, por las características del donador y aceptor que se encuentren en el pirrol.^[3a]

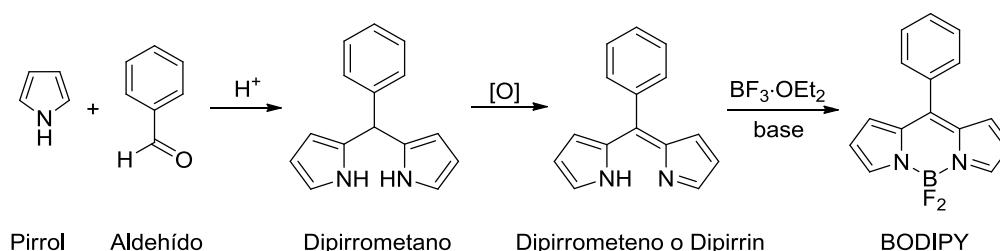


Esquema 1. Métodos para la introducción de sustituyentes en el boro.

I.1.1 Síntesis.

Debido al interés en los sistemas BODIPY se han establecido varias estrategias de síntesis, justificadas por la enorme variedad de aplicaciones encontradas para los compuestos derivados de BODIPY.^[9]

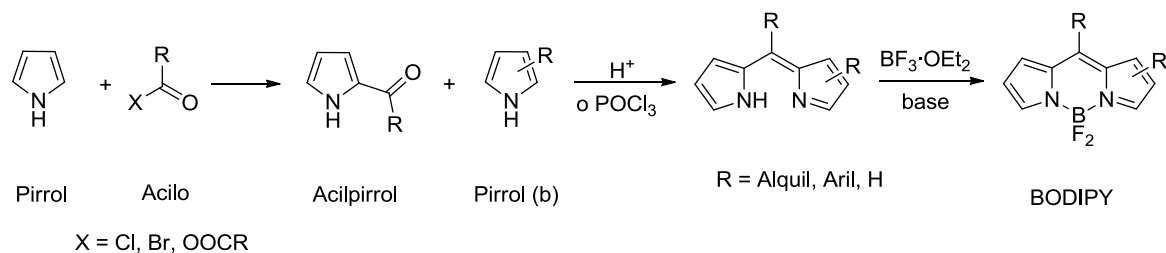
Los enfoques de síntesis del núcleo de difluoroborodipirrometeno están basados en gran parte en la química conocida a partir de estudios de porfirinas. La condensación de aldehídos con pirrol catalizada por ácido proporciona dipirrometanos, reacción que originalmente fue desarrollada para la síntesis de ciertos tipos de porfirinas (esquema 2). Una primera ruta para pirrol no sustituido, se lleva a cabo normalmente usando pirrol como disolvente para prevenir la polimerización. Los dipirrometanos son compuestos más inestables, son sensibles a la luz, al aire y ácidos, es preferible que se use inmediatamente después de su preparación. La oxidación del dipirrometano produce dipirrometeno, también conocido como dipirrin, esta oxidación puede llevarse a cabo con DDQ (2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona) o *p*-cloranil (2,3,5,6-tetracloro-*p*-benzoquinona), este último proporciona condiciones de reacción más suaves. Una vez obtenido el dipirrin se somete a condiciones básicas y eterato de trifluoruro de boro produciendo complejos de difluoruro de boro (BODIPY) en buenos rendimientos.^[10]



Esquema 2. Condensación de pirrol con benzaldehído, produciéndose el dipirrometano, su posterior oxidación y por último la formación del BODIPY.

Una segunda ruta usada para la obtención de colorantes BODIPY es la condensación de pirrol con un equivalente acilo (esquema 3). El intermediario acilpirrol usualmente no se aísla, debido a que puede reaccionar bajo condiciones ácidas en presencia de un exceso de pirrol para formar una sal dipirrinio. El equivalente acilo puede ser un cloruro de ácido, un anhídrido ácido o un ortoéster. Una ventaja de este método radica en la síntesis de dipirrometenos asimétricos, porque al aislar el acilpirrol puede combinarse con un segundo

pirrol en una condensación ácida, aplicando un exceso de base y eterato de trifluoruro de boro se produce el colorante BODIPY.



Esquema 3. Síntesis de colorantes BODIPY a través de la acilación del pirrol.

La ramificación de la posición 8 o *meso*, es una de las opciones recurrentes para la construcción o extensión de la conjugación de dichos colorantes, debido a que la síntesis es de manera directa, la cual es a partir de aldehídos aromáticos o equivalentes acilo.^[11]

I.1.2 Reactividad.

Entre los materiales que han llamado la atención se encuentran los polímeros funcionalizados con tiofeno, debido a sus aplicaciones en conductividad y en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs), su alta conductividad les proporciona excelentes características como órganos transistores de capa fina. Los tiofenos se encuentran entre las unidades más prometedoras para enlazarse a centros cromóforos para proveer propiedades ópticas interesantes. La unión de subunidades de tiofeno sobre BODIPYs resulta en una variación batocrómica de las longitudes de onda de absorción y emisión,^[12] en la figura 2 se muestra un ejemplo de la variación de las propiedades de colorantes BODIPY sin y con moléculas tiofenos como sustituyentes.

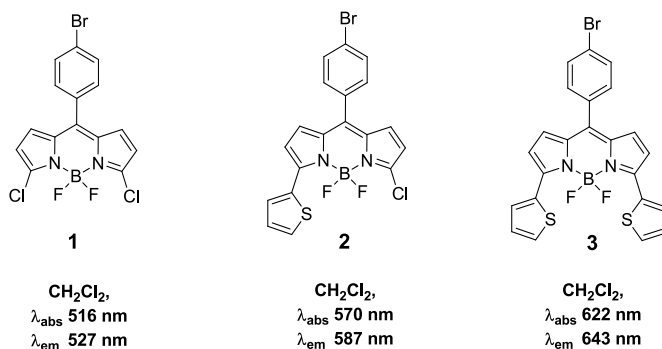
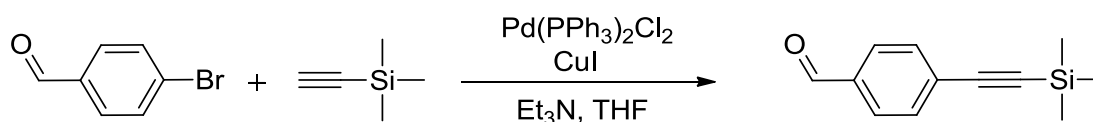


Figura 2. Ejemplos de colorantes BODIPYs sin y con sustituyentes tiofeno.

Actualmente, las investigaciones se han enfocado en la obtención de derivados de BODIPYs aumentando el grado de conjugación de los electrones π . La presencia de un átomo de halógeno directamente unido al núcleo del BODIPY o unido a un anillo aromático de la posición *meso*, facilita la extensión de la longitud de conjugación y la síntesis de estructuras más sofisticadas a través del uso de reacciones de acoplamiento entre las que podemos encontrar las catalizadas por paladio.^[13] Uno de los métodos más sencillos para la síntesis de arilalquinos y eninos es el acoplamiento catalizado por paladio de alquinos terminales con haluros de arilo o alquenilo, este método fue descrito por primera vez por Sonogashira *et. al.*, en 1975.^[14] Esta reacción se lleva a cabo con cantidades catalíticas de complejo de paladio(II), yoduro de cobre(I) y una amina (Et_3N o DIPA)^[15] en THF como disolvente.



Esquema 4. Reacción de Sonogashira.

I.1.3 Estructura molecular.

La estructura básica de los BODIPYs consiste en dos anillos de pirrol unidos por un grupo meteno y a un grupo BF_2 , este tipo de estructura es comúnmente descrita como boradiazaindaceno por su analogía con el anillo tricíclico indaceno; así mismo, por su similitud con los sistemas porfirínicos la posición 8 frecuentemente es referida como sitio *meso*. La numeración IUPAC para los colorantes BODIPY es diferente de los dipirrometenos, esto puede generar confusión. Sin embargo, los términos α , β y *meso*, son usados de la misma manera (figura 3).^[16]

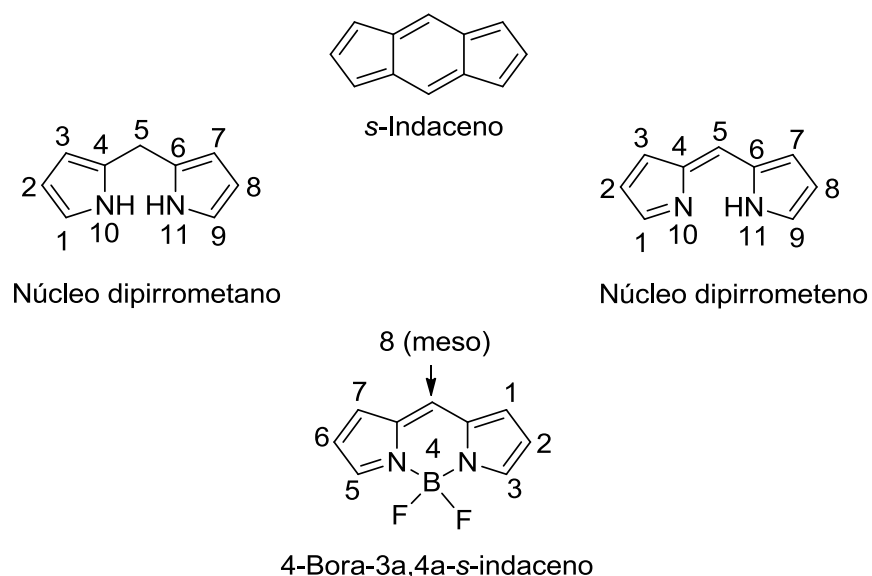
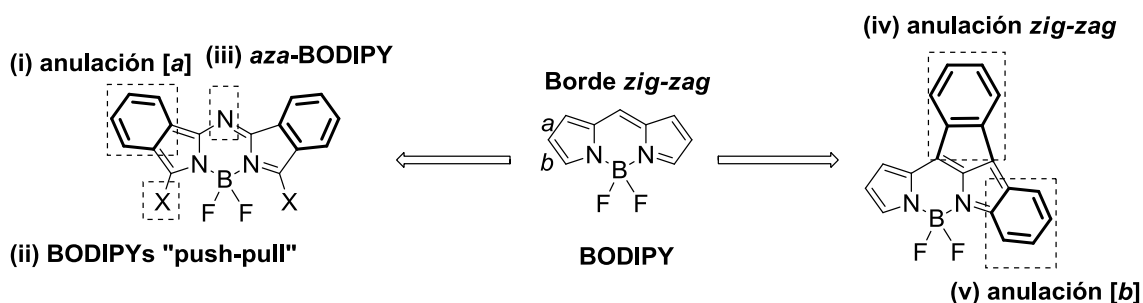


Figura 3. Esquema numérico usado para la estructura de BODIPY.

La alta capacidad de fluorescencia de estos sistemas es una consecuencia del cromóforo. El grupo BF_2 actúa como enlace de unión, proporcionando una rígida deslocalización del sistema- π . Este grupo no participa en la aromaticidad del sistema- π , pero evita cualquier flujo del ciclo de electrones alrededor del anillo cromóforo.^[7]

El estudio de esta familia de compuestos ha dirigido las investigaciones a la construcción de sistemas que presenten absorción y emisión batocrómica en el espectro de luz, de esta manera se han desarrollado varios métodos que permiten la modificación del esqueleto original, entre los que podemos encontrar (esquema 5), (i) benzoanulación en el enlace *a* del BODIPY por el reemplazamiento del pirrol con isoindol; (ii) por la funcionalización en la posición *a* del pirrol para generar motivos “donador-aceptor”; (iii) reemplazar el átomo de carbono de la posición *meso* por un átomo de nitrógeno, por ejemplo, para la formación de aza-BODIPYs; (iv) la fusión de anillos aromáticos en el borde zig-zag del BODIPY; y (v) por la anulación del enlace *b* del BODIPY reemplazando el anillo del pirrol con benzofuro[2,3-*b*]pirroltianafteno[2,3-*b*]pirrol y unidades de pirrol fusionados con fenilo.^[17]



Esquema 5. Muestra varios acercamientos de las modificaciones sobre esqueleto BODIPY para dirigir la absorción y emisión a mayores longitudes de onda.

I.1.4 Propiedades y aplicaciones.

Las propiedades fotofísicas básicas de los derivados de BODIPY dependen en gran medida de los sustituyentes R, su patrón de sustitución, así como el grupo sustituyente en la posición *meso*.

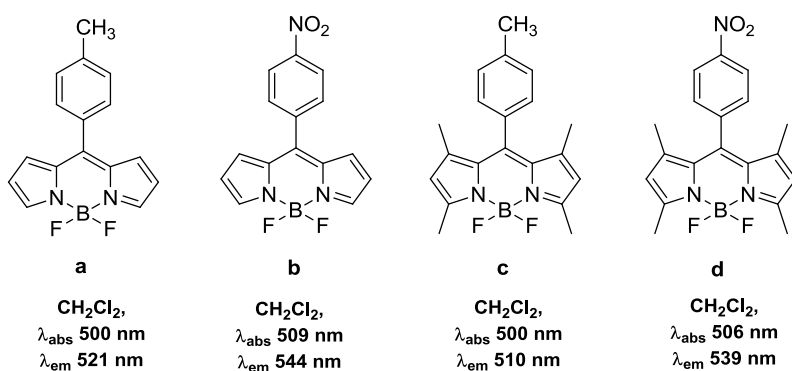


Figura 4. Ejemplos de pigmentos BODIPY con diferente patrón de sustitución y sustituyentes en posición *meso*.

Los BODIPYs funcionan como trampas de electrones (radicales libres) generados eléctricamente y para estados cuarteto del espín-polarizado. La excelente estabilidad,^[18] alto rendimiento de fluorescencia,^[10,19] la despreciable formación del estado triplete, su intenso perfil de absorción que va de 500 a 700 nm, amplios coeficientes de extensión molar (siendo típicamente en la región de 40000 a 110000 M⁻¹cm⁻¹),^[3b] buena solubilidad, resistencia hacia la auto-agregación en disolución y su robusta química han añadido gran interés a estos pigmentos.

Los posibles usos de pigmentos basados en BODIPYs son como marcadores biológicos, dispositivos electroluminiscentes, como pigmentos láser moldeables, potenciales

candidatos como concentradores solares en estado sólido, interruptores moleculares, sondas cromogénicas, sensores de cationes, agentes liberadores de fármacos, películas electroluminiscentes, colectores de luz y sensibilizadores para celdas solares.^[18]

También son usados en terapia fotodinámica, ya que cumplen con muchas características ideales para los fotosensibilizadores, incluyendo sus altos coeficientes de extinción, insensibilidad al ambiente, entre otras. Se han realizado varios estudios enfocados a las modificaciones en el núcleo del BODIPY para facilitar la generación de oxígeno singlete.^[20]

Estos colorantes también son comúnmente empleados como marcadores fluorescentes para membranas celulares, que pueden conjugarse fácilmente con diversos sistemas, a fin de realizar un seguimiento de los patrones de migración celulares.^[19]

Sus propiedades espectroscópicas y fotofísicas, tienen una aplicación importante en fotónica. Probablemente los BODIPYs son los más usados en colorantes láser en la región verde/roja del espectro de luz visible.^[7]

El efecto antena más importante observado en unidades poliaromáticas es como auxiliares colectores de luz que han sido extendidos para incluir el uso de BODIPYs como colector primario de fotones, en lugar de usarlo como aceptor terminal.^[9] Se han sintetizado muchos derivados de estos sistemas para el estudio de la transferencia de energía y su potencial uso en la tecnología de concentración de luz solar. Este núcleo es un punto central para la transferencia de energía, ya que los fotones capturados por los grupos funcionales eventualmente migran hacia el núcleo BODIPY, a través de una vía rápida de transferencia de energía, esta cascada de fotones es sostenida por un gradiente de energía creada por grupos como el fluoreno, pireno y perileno.^[3b]

I.2 PORFIRINAS.

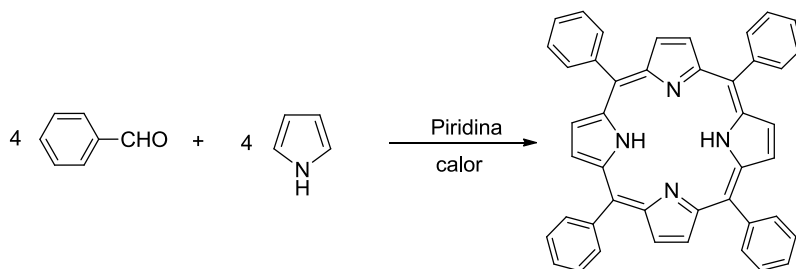
Porfirinas, es el nombre de una familia de compuestos intensamente coloridos, el origen etimológico de la palabra "porfirina" se deriva del griego "*porphura*" y fue usada para describir el color púrpura. La primera estructura macrocíclica de la porfirina fue propuesta por Küster en 1912,^[21] la cual no fue aceptada por Hans Fischer,^[22] considerado el padre moderno de la química de las porfirinas, porque ese anillo se consideraba intrínsecamente inestable, no fue hasta 1929 cuando Fischer y colaboradores lograron la síntesis total de

grupo hemo,^[23] que confirmó esta estructura por difracción de rayos-X, finalmente esta estructura fue aceptada. Fischer comenzó entonces a idear rutas sintéticas para la obtención de este tipo de compuestos.

Las porfirinas naturales son compuestos macrocíclicos, los cuales juegan un papel importante en el metabolismo de organismos vivos. En especial los complejos porfirina-metal juegan un papel importante en actividades biológicas, como el complejo de hierro en las hemoproteínas, los complejos de magnesio en la clorofila y de cobalto en la vitamina B₁₂ (figura 1). Los complejos de muchos metales con varias porfirinas han sido extensamente estudiados con la finalidad de entender la formación biosintética y la actividad biológica de compuestos naturales. Los derivados de las porfirinas juegan un papel esencial en procesos biológicos tal como la fotosíntesis, transporte y almacenamiento de oxígeno.^[24]

I.2.1 Síntesis de porfirinas.

El esqueleto porfirínico básico puede ser sintetizado por varias rutas basadas en reacciones de condensación entre aldehídos, pirroles, dipirrometanos o precursores similares bajo condiciones ácidas y posteriormente la oxidación. La primera síntesis de porfirina, tetrafenilporfirina (TPP por su nombre en inglés, esquema 6), fue realizada en 1936 por Rothmund,^[25] usando benzaldehído y pirrol, usando como disolvente piridina en una ampollita sellada a 220°C con un rendimiento del 5%. Desde ese tiempo, una gran variedad de porfirinas simétricas y asimétricas han sido preparadas.^[26]

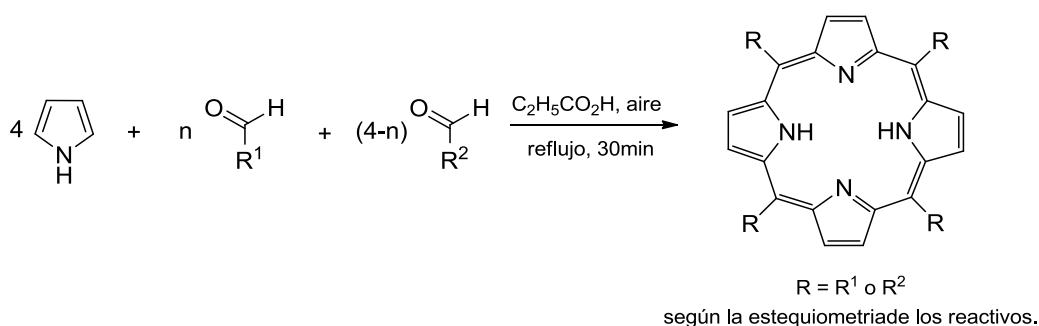


Esquema 6. Método de Rothmund aplicado a la síntesis de la *meso*-tetrafenilporfirina.

En 1967, Adler y colaboradores mejoraron significativamente la síntesis de porfirinas por la condensación de aldehídos y pirroles. La reacción se llevó a cabo por la condensación de benzaldehído y pirrol bajo reflujo de ácido propiónico, en un reactor abierto al aire libre para la formación de la *meso*-tetrafenilporfirina con un rendimiento mayor del 20%.^[27] El método de Adler usa condiciones de reacción más suaves, en comparación a las usadas por Ruthemund, habilitando el uso de una mayor variedad de aldehídos y por lo tanto, la síntesis de una gran variedad de *meso*-tetraarilporfirinas simétricas.^[28]

En 1975, Little adaptó este método a la síntesis de *meso*-arilporfirinas asimétricas, el cual es conocido como “aldehídos mixtos” en el cual se lleva a cabo la condensación de dos aldehídos diferentes y pirrol a reflujo de ácido propiónico (esquema 7).^[29]

Dependiendo de las cantidades estequiométricas de los reactivos utilizados, la reacción conduce a la formación de varias porfirinas sustituidas con uno, dos, tres o cuatro grupos idénticos. Por ejemplo, la condensación de dos aldehídos (A y B) y pirrol en proporciones 3:1 conduce a la síntesis de 6 porfirinas que se pueden identificar como: A₄ (para porfirinas formadas a partir de cuatro moléculas del aldehído A), A₃B (para porfirinas conformadas a partir de tres moléculas de A y una de B), *cis*-A₂B₂ y *trans*-A₂B₂ (para los isómeros *cis* y *trans* de la porfirina formada por dos unidades de A y dos unidades de B), AB₃ y B₄.



Esquema 7. Método de los aldehídos mixtos.

Las porfirinas simétricas son sintetizadas más fácilmente que las asimétricas, su síntesis está basada en la condensación de pirrol y aldehído bajo diversas condiciones de reacción.^[26] La elección del método de síntesis está determinada por la naturaleza y tipo de sustituyente que serán incorporados dentro de la molécula de porfirina. Considerando

la naturaleza del sustituyente y el método elegido se obtienen diferentes tipos de porfirinas (figura 5).

El primer tipo de porfirinas incluye a aquellas que constan de sustituyentes idénticos en las posiciones β de los anillos pirrólicos y sustituyentes simétricos en las posiciones *meso* del anillo porfirínico (figura 5.1). Estos compuestos son usualmente preparados en un solo paso por la condensación de cuatro moléculas idénticas de pirrol con cuatro moléculas de un aldehído.

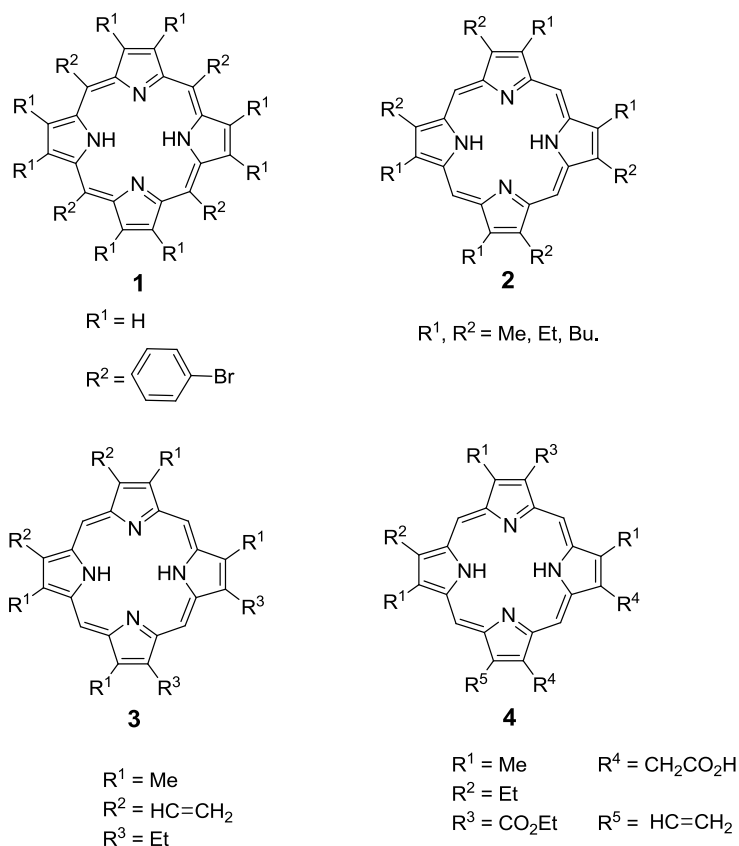


Figura 5. Tipos de porfirinas.

El segundo tipo de porfirinas (figura 5.2) están conformadas por una estructura más compleja que retiene ciertas características de simetría. Estos compuestos son sintetizados vía intermedios como dipirrometanos, dipirrometenos y pirrocetonas; ya que estas moléculas contienen dos diferentes sustituyentes, cuatro productos isoméricos pueden ser obtenidos.

El tercer grupo incluye porfirinas (figura 5.3) que contienen tres sustituyentes diferentes y dos fragmentos dipirrólicos simétricos. En algunos casos los dipirroles pueden ser usados como precursores de este tipo porfirinas.

El cuarto grupo de porfirinas (figura 5.4) consta de más de tres sustituyentes. Su síntesis es precedida por la formación de moléculas tetrapirrónicas lineales que son cerradas en su correspondiente forma cíclica en la etapa final.^[30]

I.2.2 Reactividad.

Las porfirinas son macrociclos que cuentan con dos sitios diferentes donde la sustitución electrofílica puede tomar lugar dependiendo de la reactividad: la posición *meso* y la posición β -pirrólica, dependiendo de la electronegatividad de la porfirina se activará una posición u otra. Esto se puede controlar con la coordinación de un metal con los átomos de nitrógeno centrales. Por lo tanto, la introducción de metales divalentes centrales producirá ligantes electronegativos en la porfirina (cuyo grado de electronegatividad se encuentra en el orden: MgP > ZnP > CuP > NiP > PdP), en consecuencia estos complejos serán sustituidos en la posición *meso*. Por otro lado, los metales en estado de oxidación electrofílicos (por ejemplo Sn^{IV}) o porfirina como base libre tienden a desactivar los carbonos *meso* y activan las posiciones β -pirrónicas para el ataque electrofílico.^[24]

I.2.3 Estructura molecular.

El macrociclo porfirínico está basado en un anillo de 16 átomos que contienen cuatro átomos de nitrógeno (cuatro unidades pirrónicas). Son macrociclos que contienen átomos de carbono con hibridación sp^2 como puentes *meso* o puentes metino, en su estructura (figura 6a). El esqueleto base es completamente aromático y esta aromaticidad se debe, según a la regla de Hückel, al sistema de 18 electrones π (figura 6c).^[26]

El macrociclo porfirínico es un ligante tetradentado en donde el espacio disponible para coordinar un metal tiene un diámetro máximo de aproximadamente 3.7 Å (figura 6b).^[4]

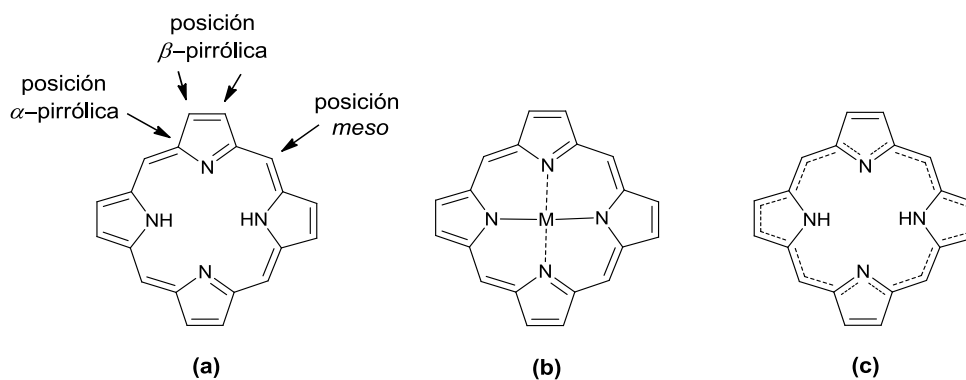


Figura 6. (a) Porphirina base libre; (b) Porphirina metalada; (c) Representación del sistema aromático con los 18 electrones π .

La nomenclatura más usada para estos sistemas tetrapirrólicos ha sido la de Fischer (figura 7a), ya que es una manera simple de numerar, pero se considera incompleta, por lo tanto se ha optado por otro esquema numérico de 1-24 (figura 7b).

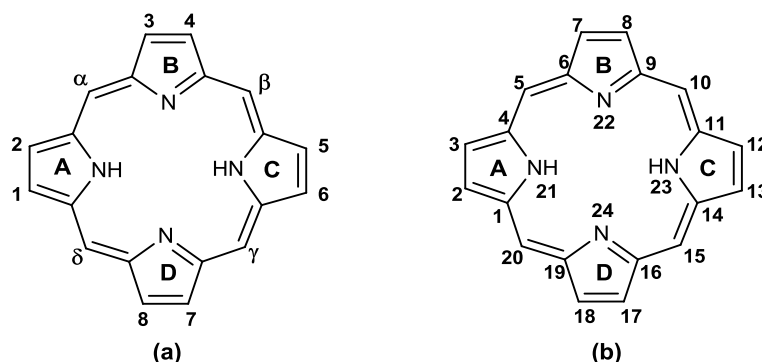


Figura 7. (a) Numeración de Fischer; (b) Esquema 1-24.

En el esquema numérico 1-24 las posiciones 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 y 18 son comúnmente referidas como las posiciones β -pirrólicas. De manera similar las posiciones 1, 4, 6, 9, 11, 14, 16 y 19 son llamadas posiciones α -pirrólicas, mientras que las posiciones 5, 10, 15 y 20 son generalmente representadas como las posiciones *meso* (figura 6a).^[31]

1.2.4 Propiedades y aplicaciones.

Las porfirinas son reactivos cromogénicos muy sensibles. La base libre y sus quelatos^[4,32] metalados generalmente muestran bandas de absorción características delgadas e intensas que aparecen en las regiones del ultravioleta cercano y visible, siendo las responsables de sus colores intensos. Las porfirinas base libre presentan una absorción

intensa entre 390-425 nm, dependiendo si se encuentra sustituida la posición β o *meso*, llamada banda B (o banda Soret) que se encuentra entre dos o cuatro bandas débiles, llamadas bandas Q, situadas entre 480-700 nm. El número y la intensidad de estas bandas viene determinada por la sustitución periférica de la porfirina y si ésta está metalada o no.^[24]

Por su alta actividad fotoquímica y redox, el núcleo porfirínico es atractivo para la síntesis de compuestos que contengan sitios adicionales para el reconocimiento de iones, tales como el Zn, formando un complejo en la cavidad del macrociclo, produciendo reactivos activos que posean una actividad redox selectiva para aniones.

Dentro de las aplicaciones biológicas de estos pigmentos se encuentra la terapia fotodinámica, que implica la administración de un agente fotosensibilizante (localizador del tumor) seguido por la activación del agente por la emisión de una longitud de onda específica que resulta en una secuencia de procesos fotoquímicos y fotobiológicos que causa daño irreversible a los tejidos tumorales. El sello de la terapia fotodinámica es el estrés oxidativo intracelular mediado por especies reactivas del oxígeno (oxígeno singlete).

Debido a que las células cancerígenas pueden tener un mayor requisito de colesterol para la biosíntesis de la membrana celular, éstas pueden regular la expresión del receptor de lipoproteínas de baja densidad. Es conocido que las lipoproteínas son los principales acarreadores de porfirinas lipofílicas dentro del torrente sanguíneo y por lo tanto pueden ser un medio de entrada de estos compuestos a las células y pueden ser usados como agentes fotosensibilizantes en la terapia fotodinámica.^[26]

Las porfirinas también se encuentran como un punto clave en campos de investigación como lo son la conversión de energía solar en electricidad o energía química,^[33] catálisis, espectroscopia y el desarrollo de compuestos organometálicos.^[34] Las porfirinas con subunidades atractivas en materiales, ya que son acarreadores eficientes de luz debido a sus bandas de absorción y a sus propiedades fotoquímicas y redox, estas propiedades pueden mejorarse con la modificación de los sustituyentes de la periferia o de la complejación con metales. Derivados porfirínicos han sido utilizados en la conversión de energía solar, ya que sensibilizan el amplio espectro de la banda gap en semiconductores. La diferencia de energía entre el borde de la banda de conducción de un semiconductor

de tipo n y el potencial de oxidación del colorante adsorbido excitado, proporciona una fuerza motriz para la inyección de carga foto-inducida.^[5]

I.3 CELDAS SOLARES.

En la búsqueda de fuentes alternas de energía, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más familiar usa celdas solares basadas en silicio en las cuales la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través de un efecto fotovoltaico. En este momento, estas celdas solares han mostrado un gran desarrollo y se han obtenido eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20%, sin embargo, el alto costo de la producción ha imposibilitado su amplio uso. Actualmente, la posibilidad de emplear materiales orgánicos en la fabricación de celdas solares ha sido considerada como una alternativa por diversos grupos de investigación.^[35] La atracción hacia este campo es debida a la capacidad de modificar la estructura química de manera que se puedan modificar directamente las propiedades de los materiales cuando son depositados en forma de una película delgada.^[36] La estructura electrónica de todos los semiconductores orgánicos está basada en la conjugación de los electrones- π . Un sistema conjugado está basado en una alteración de los enlaces sencillos y dobles carbono-carbono. Los enlaces sencillos están conformados por un par de electrones, mientras que los enlaces dobles contienen un enlace σ y un enlace π , los electrones π son más móviles que los electrones σ y pueden saltar de un sitio a otro entre los átomos de carbono gracias a la superposición mutua de los orbitales π a lo largo de la trayectoria de conjugación, que provoca que la densidad electrónica esté deslocalizada sobre el esqueleto conjugado. Este sistema de electrones π es esencial en las características electrónicas de materiales orgánicos: absorción y emisión de luz, transporte y generación de carga.^[37]

La relación entre la estructura y las propiedades de las moléculas orgánicas ayudan a comprender las propiedades de los dispositivos fotónicos existentes y predecir los materiales conjuntos ideales para su uso en la siguiente generación de dispositivos electrónicos.

El uso de compuestos orgánicos como materiales activos en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos abren paso a un gran número de métodos eficientes y de bajo costo útiles

para su fabricación y en algunos casos, estructuras complicadas que sean accesibles por métodos convencionales utilizando semiconductores convencionales.^[36]

Los retos principales para las celdas orgánicas fotovoltaicas (OPVs) son el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción de los costos de fabricación y alcanzar un mayor tiempo de vida.

I.4 COMPUESTOS BODIPY-PORFIRINA CONJUGADOS.

El desarrollo de dispositivos moleculares fotónicos eficientes ha llevado al diseño y síntesis de nuevos pigmentos sensibilizadores de celdas solares, como alternativas para las celdas solares basadas en silicio, como son pigmentos que absorban o emitan luz en la región infrarrojo cercano (NIR) del espectro en un rango de 700 a 2000 nm.

En la aplicación de estos compuestos para OPVs, los materiales orgánicos deben ser buenos acarreadores de luz, no sólo en el rango UV/Vis del espectro, sino también en el rango del infrarrojo cercano, ya que el 50% de la energía de radiación solar se encuentra en la región del IR.^[38]

Las cuestiones implicadas en la selección de estos pigmentos incluye la estructura electrónica) separación entre los orbitales de energía, distribución de la densidad electrónica), propiedades fotofísicas (longitud de onda de absorción e intensidad, duración del estado excitado), y compatibilidad con los métodos de síntesis y su purificación.^[2]

En años pasados los investigadores han trabajado en la síntesis de derivados BODIPY-porfirina conjugados como los compuestos 1 y 2 (figura 8). El diseño se basa en la siguientes consideraciones: 1) El núcleo del BODIPY proporciona una buena geometría “zig-zag” para la fusión de una unidad aromática (por ejemplo, la porfirina) en las posiciones *meso* y β . 2) El carácter electroattractor del átomo de boro puede disminuir el nivel de energía del HOMO en el colorante fusionado. 3) Ya que el BODIPY posee una alta reactividad y puede someterse a reacciones de sustitución electrofílica, se puede realizar la fusión de unidades dobles e incluso múltiples de BODIPY en el núcleo porfirínico.

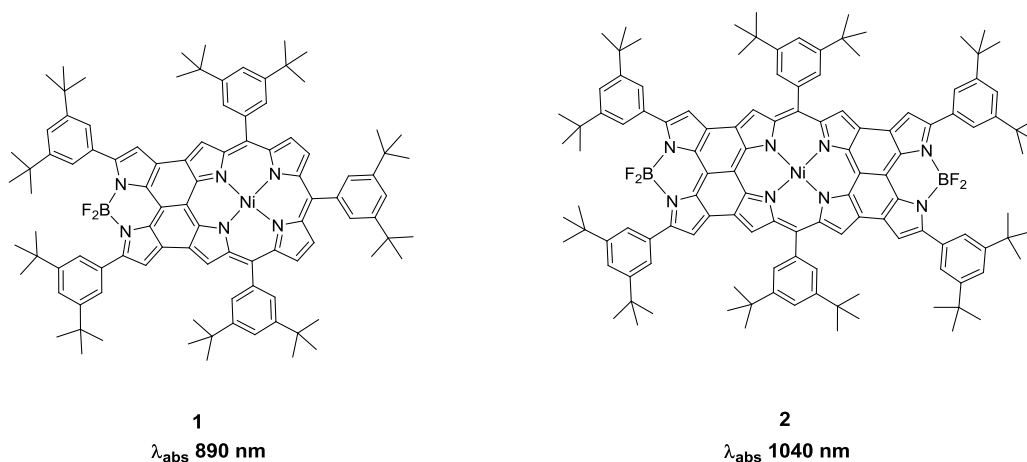


Figura 8. Estructuras de compuestos BODIPY-porfirina conjugados.

Estas moléculas (figura 8) presentan una excelente fotoestabilidad, así como una intensa absorción en el IR cercano (debida a la extensión de la conjugación en el núcleo porfirínico), junto con el comportamiento redox anfotérico (oxidación reversible y ondas de reducción), sugieren que estos colorantes BODIPY-porfirina conjugados pueden ser usados como bloques para la construcción de dispositivos fotovoltaicos en el futuro.^[38]

OBJETIVO GENERAL.

- Diseñar y sintetizar sistemas cromóforos que presenten una alta absorción y que a su vez esta absorción se presente en un amplio intervalo de la región visible del espectro.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar y purificar derivados BODIPY-porfirina conjugados como candidatos potenciales para ser probados en celdas solares.
- Purificar y caracterizar espectroscópicamente cada uno de los compuestos, tanto intermediarios como finales.

CAPÍTULO II. Desarrollo experimental.

II.1 Reactivos.

Los reactivos utilizados fueron: pirrol, *p*-bromobenzaldehído, 5-bromo-2-tiofenocarboxaldehído, ácido trifluoroacético, 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona, etiniltrimetilsilano, cloruro de bistrifenilfosfina paladio(II), yoduro de cobre(I), diisopropilamina, trietilamina, eterato de trifluoruro de boro, dimetilformamida, acetato de zinc, ácido propiónico, adquiridos comercialmente de Aldrich.

II.2 Instrumentación.

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

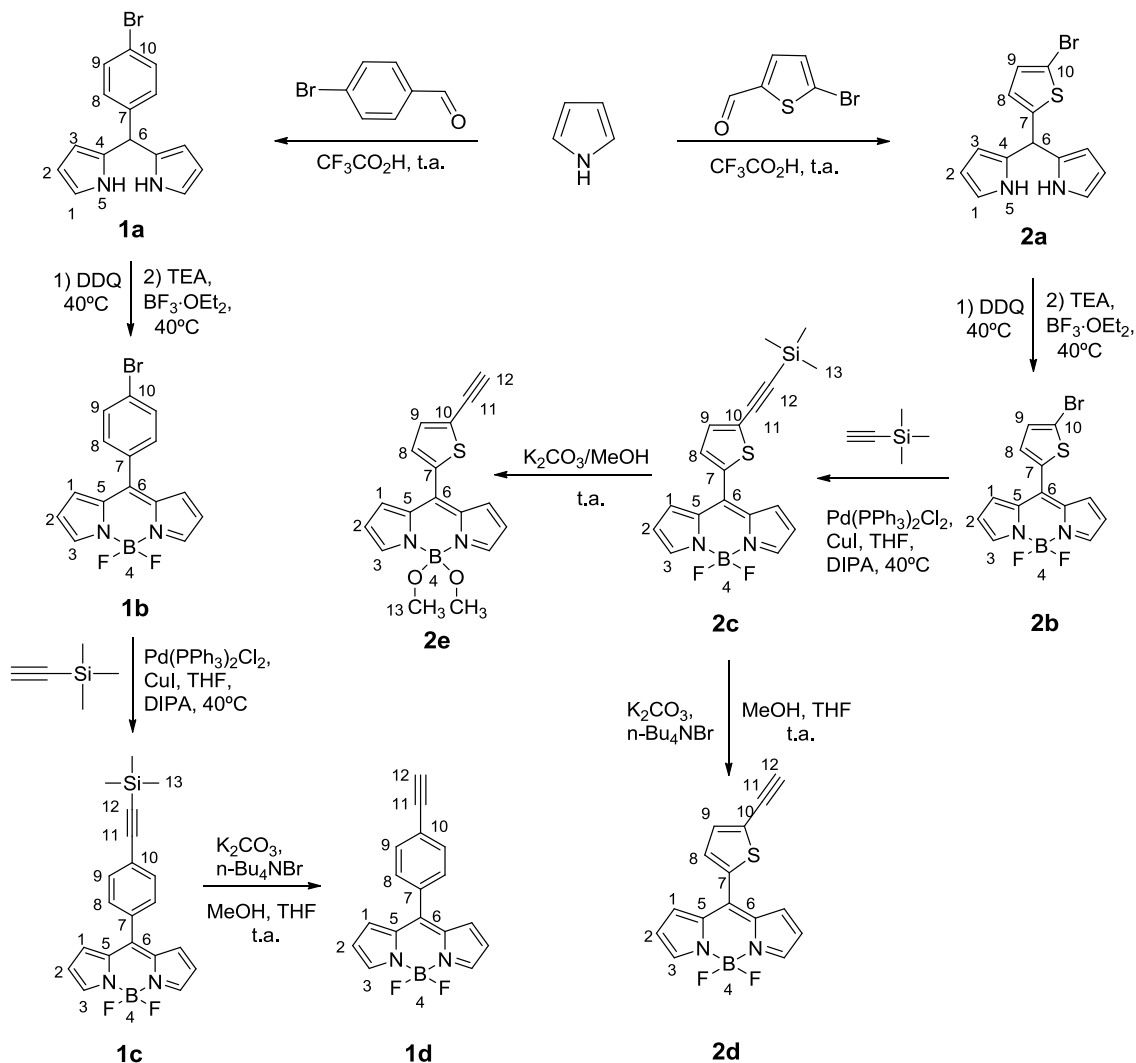
Los espectros de IR se determinaron en un espectrofotómetro modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-FIR, marca Perkin Elmer.

Los espectros de UV-Vis se determinaron en un espectrofotómetro UV/Vis modelo Spectrometer Lambda 2, marca Perkin Elmer.

Para la espectrometría de masas (EM) se utilizó un espectrómetro de marca Thermo Electron modelo: DFS (Double Focus Sector). La detección de iones positivos e introducción directa fue por impacto electrónico (IE), utilizando una sonda con una velocidad de calentamiento de 100 °C/min.

La espectroscopia RMN ¹H, ¹³C y de dos dimensiones se obtuvieron en el equipo Espectrómetro VARIAN modelo MR, 400 MHz; la espectroscopia RMN ¹⁹F se determinó en el espectrómetro VARIAN modelo Unity Inova 300 MHz; la espectroscopia de RMN ¹¹B se obtuvo en el espectrómetro VARIAN modelo VNMRS, 400 MHz. Los desplazamientos químicos están reportados en δ (ppm), referidos a Si(CH₃)₄, usando como disolvente CDCl₃.

II.3 Síntesis de BODIPYs.



Esquema 8. Ruta sintética para la obtención BODIPYs.

Síntesis de dipirrometanos.

meso-(4-bromofenil)dipirrometano **1a**.

Se colocaron en un matraz bola 2.00 g (10.9 mmol) de *p*-bromobenzaldehído y 4.5 mL (64.9 mmol) de pirrol, entonces esta mezcla se burbujeo con N_2 durante 5 min, posteriormente se añadió el ácido trifluoroacético 0.1 mL (1.3 mmol), la reacción fue mantenida en agitación a temperatura ambiente por 30 min, la reacción se siguió por cromatografía en capa fina, una vez consumido el aldehído de partida se realizó una

extracción con una disolución de NaOH (0.1M) y CH₂Cl₂, se recuperó la fase orgánica, el exceso de pirrol fue azeotropado con EtOH hasta sequedad mediante un rotavapor a presión reducida, por último se soportó en celita para su posterior purificación vía cromatografía en columna con sistema Hexano:AcOEt:TEA (9:1:0.5),^[5] entonces se obtuvo el dipirrometano **1a** como un sólido de color café tenue, con un rendimiento del 93%, pf: 116-118°C. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.91 (s, 2H, H-5), 7.43 (dt, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 2H, H-9), 7.08 (dt, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 2H, H-8), 6.70 (ddd, *J* = 4.2, 2.7, 1.6 Hz, 2H, H-1), 6.16 (dd, *J* = 6.0, 2.7 Hz, 2H, H-2), 5.88-5.90 (m, 2H, H-3), 5.43 (s, 1H, H-6). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 141.3 (C-7), 132.0 (C-4), 131.8 (C-9), 130.3 (C-8), 121.0 (C-10), 117.6 (C-1), 108.7 (C-2), 107.6 (C-3), 43.6 (C-6). AR-EM masa calculada para C₁₅H₁₅BrN₂ 300.0262; encontrada *m/z* 300.0278. Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura.^[39]

meso-(4-bromotiofenil)dipirrometano **2a**.

La obtención del compuesto **2a** se llevó a cabo de manera semejante al compuesto **1a**. A partir de 2.00 g (10.5 mmol) del 5-bromotiofen-2-carboxaldehído y 4.3 mL (62.8 mmol) de pirrol. Se obtuvo el compuesto **2a** como un sólido café tenue, con un rendimiento del 57%, pf: se descompone. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.99 (s, 2H, H-5), 6.89 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H, H-9), 6.72 (ddd, *J* = 4.2, 2.7, 1.6 Hz, 2H, H-1), 6.64 (dd, *J* = 3.7, 1.0 Hz, 1H, H-8), 6.17 (dd, *J* = 6.0, 3.1 Hz, 2H, H-2), 6.05-6.07 (m, 2H, H-3), 5.65 (s, 1H, H-6). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 147.4 (C-7), 131.1 (C-4), 129.4 (C-9), 125.8 (C-8), 117.6 (C-1), 111.1 (C-10), 108.6 (C-2), 107.2 (C-3), 39.4 (C-6). AR-EM masa calculada para C₁₃H₁₃BrN₂S 305.9826; encontrada *m/z* 305.9802. La información espectroscópica concuerda con la reportada en la literatura.^[40]

Síntesis de BODIPYs.

meso-(4-bromofenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno **1b**.

Se disolvieron en un matraz bola 2.94 g (9.8 mmol) de **1a** con CH₂Cl₂ anhidro, y se adicionaron 2.40 g (11.0 mmol) de DDQ, entonces esta mezcla se burbujeó con N₂ por 5 min, posteriormente se mantuvo en agitación a 40 °C en reflujo por 30 min, terminado el

tiempo se colocó el matraz en un baño de hielo y se adicionaron 7.5 mL (41.8 mmol) de trietilamina (TEA) y 16.8 mL (141.8 mmol) de eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$), tras la adición la mezcla se mantuvo nuevamente a reflujo por 30 min, la reacción se siguió por cromatografía en capa fina, la formación del BODIPY se observó como una mancha anaranjada intensa, posteriormente se añadió agua y se filtró a vacío, el sólido fue lavado con CH_2Cl_2 , después se realizaron extracciones con agua y CH_2Cl_2 (3x60 mL), se recuperó la fase orgánica, por último se soportó en celita para su posterior purificación vía cromatografía en columna con un sistema Hexano:AcOEt (95:5),^[41] se obtuvo el BODIPY **1b** como un sólido verde que presenta brillo, con un rendimiento del 32%, pf: 182-184 °C. IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3140 (C-H_{ar}), 1569 (C-C_{ar}), 1384 (B-N), 1074 (B-F). UV-Vis (λ , nm): 352, 564. RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.96 (s, 2H, H-3), 7.69 (dt, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 2H, H-9), 7.45 (dt, $J = 8.5, 1.8$ Hz, 2H, H-8), 6.91 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, H-1), 6.56 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H, H-2). RMN ^{13}C [100.5 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 145.9 (C-7), 144.7(C-3), 134.8(C-6), 132.7(C-5), 132.0(C-8, C-9), 131.5(C-1), 125.7(C-10), 118.9(C-2). AR-EM masa calculada para $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BBrF}_2\text{N}_2$ 346.0088; encontrada m/z 346.0050. Los datos espectroscópicos concuerdan con los reportados en la literatura.^[42]

meso-(5-bromotiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno **2b**.

El compuesto **2b** se obtuvo de manera similar al compuesto **1b**. A partir de 3.07 g de **2a**, 2.50 g (11.0 mmol) de DDQ, 5.8 mL (41.8 mmol) de TEA y 17.5 mL (141.8 mmol) de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, el BODIPY se obtuvo como un sólido verde brillante, con un rendimiento del 32%, pf: 102-104 °C. IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3106 (C-H_{ar}), 1544 (C-C_{ar}), 1386 (B-N), 1076 (B-F). UV-Vis (λ , nm): 245, 416, 517. RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.93 (s, 2H, H-3), 7.32 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, H-9), 7.23-7.26 (m, 3H, H-1, H-8), 6.58 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H, H-2). RMN ^{13}C [100.5 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 144.5(C-3), 138.1 (C-7), 136.0 (C-6), 134.2 (C-5), 133.2(C-9), 131.4(C-1, C-8), 119.3(C-10), 119.0 (C-2). AR-EM masa calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{BBrF}_2\text{N}_2\text{S}$ 351.9653; encontrada m/z 351.9630. La información espectroscópica coincide con la reportada en la literatura.^[43]

Síntesis de BODIPYs acoplados a TMS.

meso-(4-(trimetilsilil)etnil)fenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno **1c**.

A continuación se realizó una reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Sonogashira entre el BODIPY y el etniltrimetilsilano (TMS). Para esto se necesitaron condiciones anhidras de reacción, en un matraz bola se disolvieron 1.20 g (3.47 mmol) de **1b**, 122.0 mg (0.17 mmol) de Pd(PPh₃)₂Cl₂ y 164.70 mg (0.89 mmol) de CuI en 30 mL de THF, la mezcla se burbujeó con N₂ mientras se adicionaron los reactivos, posteriormente se cerró el sistema y se añadieron 2.41 mL (17.2 mmol) de TMS y 2.43 mL (30.1 mmol) de diisopropilamina (DIPA), esta última se adicionó lentamente y se observó oscurecimiento del color de la mezcla de reacción, posteriormente la mezcla se mantuvo en agitación a una temperatura de 40 °C por 2 h, la reacción se siguió por cromatografía en capa fina, concluida la reacción se realizó una extracción con CH₂Cl₂ (30 mL) y una disolución saturada de NH₄Cl (20 mL), se recuperó la fase orgánica y se soportó en celita para su posterior purificación mediante cromatografía en columna con un sistema de elución Hexano:AcOEt (95:5),^[44] entonces el compuesto **1c** se obtuvo como un sólido verde oscuro brillante, con un rendimiento del 65%, pf: 112-116 °C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 2157 (C-C_{alq}), 1556 (C-C_{ar}), 1474 (CH₃), 1386 (B-N), 1256 (Si-CH₃), 1081 (B-F), 840 (Si(CH₃)₃). UV-Vis (λ , nm): 236, 369, 504. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 7.95 (s, 2H, H-3), 7.62 (dt, J = 8.4, 1.5 Hz, 2H, H-9), 7.52 (dt, J = 8.4, 1.5 Hz, 2H, H-8), 6.90 (d, J = 4.2 Hz, 2H, H-1), 6.56 (dd, J = 4.1, 1.1 Hz, 2H, H-2), 0.29 (s, 9H, H-13). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 146.5 (C-7), 144.5 (C-3), 134.8 (C-6), 133.8 (C-5), 132.1 (C-9), 131.5 (C-1), 130.5 (C-8), 126.1 (C-10), 118.8 (C-2), 103.9 (C-11), 97.8 (C-12), 0.01 (C-13). RMN ¹⁹F [282.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): -102.43 (q, J_{B-F} = 59.4 Hz). Los datos espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura.^[44]

meso-(5-(trimetilsilil)etnil)tiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno **2c**.

El BODIPY **2c** fue sintetizado de manera similar al compuesto **1c**. A partir de 2.02 g (5.72 mmol) del BODIPY **2b**, 2.4 mL (17.2 mmol) de TMS, 200.9 mg (0.29 mmol) de Pd(PPh₃)₂Cl₂, 161.9 mg (0.85 mmol) de CuI, 2.4 mL (30.1 mmol) de DIPA en 50 mL de THF, se obtuvo como un sólido verde oscuro con brillo metálico, con un rendimiento del 28%, pf: 100-102 °C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3109 (C-H_{ar}), 2149 (C-C_{etnil}), 1534 (C-H_{yar}), 1382

(B-N), 1258 (Si-CH₃), 1074 (B-F), 839 (Si-(CH₃)₃). UV-Vis (λ , nm): 279, 442, 517. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 7.92 (s, 2H, H-3), 7.41 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-8), 7.34 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-9), 7.25 (d, J = 4.0 Hz, 2H, H-1), 6.58 (d, J = 3.1 Hz, 2H, H-2), 0.29 (s, 9H, H-13). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 144.3 (C-3), 138.4 (C-7), 135.5 (C-6), 134.4 (C-5), 133.3 (C-9), 132.7 (C-8), 131.4 (C-1), 129.5 (C-10), 118.9 (C-2), 104.0 (C-12), 96.2 (C-11), 0.17 (C-13). RMN ¹¹B [128 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 0.17 (t, J_{B-F} = 29.0 Hz). RMN ¹⁹F [228.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): -149.8 (q, J_{B-F} = 57.2 Hz).

Desprotección de BODIPYs.

meso-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-dimetoxi-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno **2e**.

El compuesto **2e** se sintetizó a partir de la desprotección de 250.0 mg (0.7 mmol) de **2c** y 40 mL de una disolución saturada de K₂CO₃/MeOH, la reacción se siguió por cromatografía en capa fina cada 15 min durante una hora, se detuvo cuando ya no se observó avance, posteriormente se evaporó el MeOH y la mezcla se redisolvió con CH₂Cl₂ y AcOEt, se separó la disolución de las sales por medio de una filtración a gravedad, por último el compuesto se soportó en celita para su posterior purificación por cromatografía en columna con un sistema de elución Hexano:Acetona (6:4),^[45] se obtuvo un compuesto verde metálico con un rendimiento del 42 %, pf: 106-108 °C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3146 (C-H_{etnil}), 2089 (C-C_{etnil}), 1532 (B-N), 1381 (B-O). UV-Vis (λ , nm): 271, 406, 517. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 7.88 (s, 2H, H-3), 7.43 (d, J = 3.8 Hz, 1H, H-8), 7.39 (d, J = 3.8 Hz, 1H, H-9), 7.24 (dd, J = 4.3, 1.0 Hz, 2H, H-1), 6.58 (dd, J = 4.3, 1.8 Hz, 2H, H-2), 3.57 (s, 1H, H-12), 3.09 (s, 6H, H-13). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 144.8 (C-3), 137.6 (C-7), 136.5 (C-6), 135.3 (C-5), 133.6 (C-9), 132.1 (C-8), 130.2 (C-1), 127.3 (C-10), 118.4 (C-2), 84.8 (C-12), 76.0 (C-11), 50.0 (C-13). RMN ¹¹B [128 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 2.18 (s).

meso-(4-etinilfenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno **1d**.

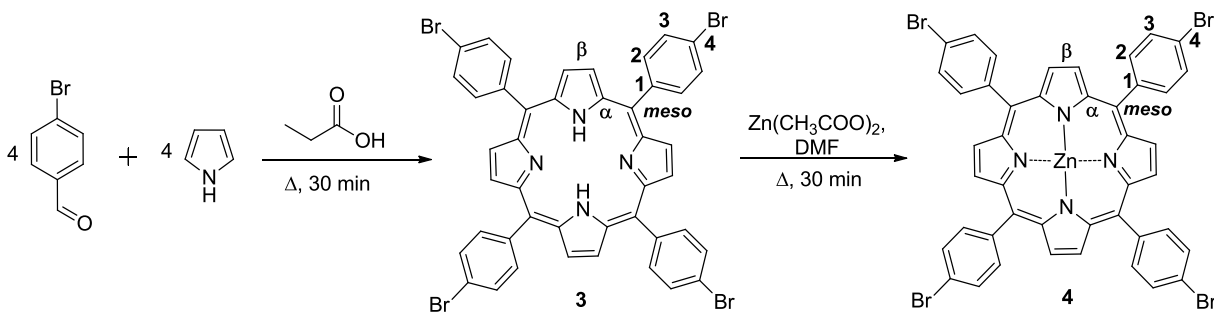
La reacción de desprotección para los compuestos **1c** o **2c** se realizó en condiciones distintas a la mencionada previamente. Se llevó a cabo en un matraz bola, disolviendo 0.27 g (0.7 mmol) de **1c** en 20 mL de THF, 0.13 g (1.0 mmol) de K₂CO₃ y 0.64 g (1.9 mmol) de *n*-Bu₄NBr, posteriormente la mezcla se colocó en agitación y se adicionaron lentamente 2.1 mL (92.1 mmol) de MeOH, la reacción se siguió por cromatografía en capa fina cada 15 min durante una hora, hasta que no se observó avance, una vez terminada la reacción se realizó una extracción con CH₂Cl₂ (10 mL), y H₂O (20 mL), se recuperó la fase orgánica, por último se soportó en celita para su posterior purificación vía cromatografía en columna.^[46] Se obtuvo el compuesto **1d** como un sólido verde oscuro con brillo metálico con un rendimiento del 98%, pf: 178 °C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3298 (C-H_{etnil}), 1385 (B-N), 1080 (B-F), 743 (C-H_{pirrol}). UV-Vis (λ , nm): 245, 360, 505. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 7.95 (s, 2H, H-3), 7.65 (dt, J = 8.3, 1.8 Hz, 2H, H-9), 7.54 (dt, J = 8.3, 1.8 Hz, 2H, H-8), 6.91 (d, J = 4.1 Hz, 2H, H-1), 6.56 (d, J = 3.8 Hz, 2H, H-2), 3.26 (s, 1H, H-12). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 146.2 (C-7), 144.5 (C-3), 134.7 (C-6), 134.0 (C-5), 132.1 (C-9), 131.4 (C-1), 130.4 (C-8), 124.9 (C-10), 118.8 (C-2), 82.5 (C-12), 79.9 (C-11). RMN ¹¹B [128 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 1.68 (t, J_{B-F} = 31.3 Hz). RMN ¹⁹F [228.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): -145.01 (q, J_{B-F} = 58.2 Hz). La información espectroscópica corresponde a la reportada en la literatura.^[47]

meso-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno **2d**.

El BODIPY **2d** fue obtenido de manera similar al BODIPY **1d**. A partir de 0.32 g (0.9 mmol) de **2c** y 2.1 mL (53.4 mmol) de MeOH, 0.14 g (1.1 mmol) de K₂CO₃ y 0.07 g (0.2 mmol) de *n*-Bu₄NBr en 19.2 mL de THF, como un sólido verde oscuro que presentó brillo metálico, con un rendimiento del 98%, pf: 154-156 °C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3277 (C-H_{etnil}), 2102 (C-C_{etnil}), 1530 (B-N), 1384 (B-F). UV-Vis (λ , nm): 270, 426, 516. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 7.93 (s, 2H, H-3), 7.42 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-8), 7.39 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-9), 7.25 (d, J = 4.3 Hz, 2H, H-1), 6.58 (d, J = 3.5 Hz, 2H, H-2), 3.58 (s, 1H, H-12). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 144.4 (C-3), 138.1 (C-7), 135.7 (C-6), 134.3 (C-5), 133.7 (C-9), 132.4 (C-8), 131.3 (C-1), 127.9 (C-10), 118.8 (C-2), 85.1 (C-12), 75.7 (C-11). RMN ¹¹B

[128 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 2.42 (t, $J_{B-F} = 31.1$ Hz). RMN ¹⁹F [228.5 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -145.1 (q, $J_{B-F} = 58.02$ Hz).

II.4 Síntesis de porfirinas.



Esquema 9. Síntesis de porfirinas como base libre y metalada con Zn.

Síntesis de porfirina base libre.

meso-tetrakis(4-bromofenil)porfirina **3**.

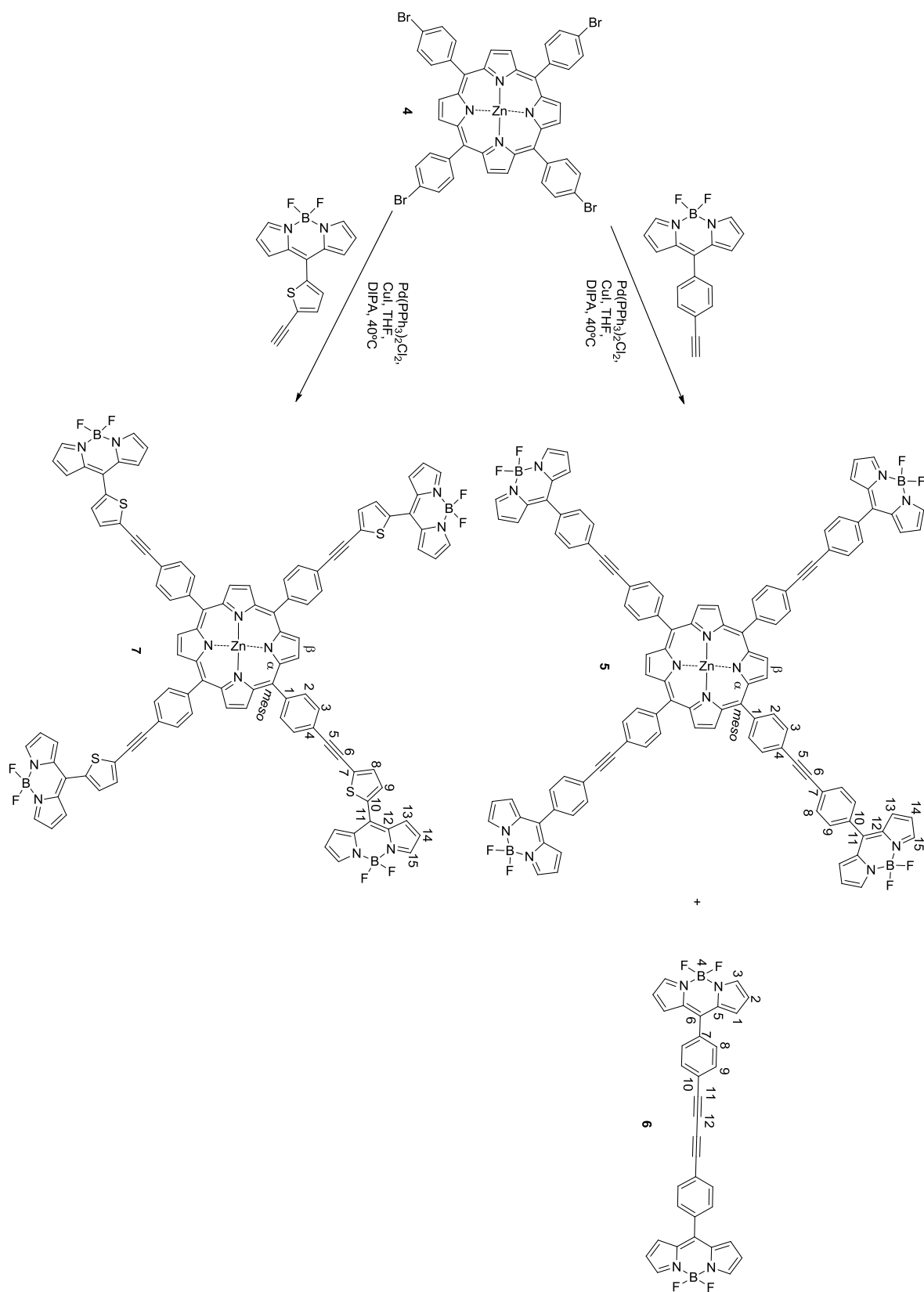
Para la síntesis de porfirinas sustituidas en la posición *meso* se colocó en un matraz bola 184.0 mL de ácido propiónico el cual fue calentado hasta el reflujo, en este punto se adicionaron de manera simultánea 3.1 mL (45.0 mmol) de pirrol y 8.30 g (44.9 mmol) de *p*-bromobenzaldehído, posteriormente se dejaron en agitación y calentamiento por 30 min. Concluido el tiempo la reacción se retiró del calentamiento y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, entonces se realizó una filtración y el sólido separado se lavó con H₂O para retirar el exceso de ácido propiónico. El sólido se purificó por recristalización por par de disolventes (CH₂Cl₂:MeOH),^[48] se obtuvo el compuesto **3** con un rendimiento del 25%, pf: >300 °C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3316 (N-H), 1473 (C-C_{ar}), 797 (C-N). UV-Vis (λ , nm): 419, 515, 550, 590, 646. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 8.83 (s, 8H, H-β), 8.05 (dt, $J = 8.5, 2.0$ Hz, 8H, H-3), 7.9 (dt, $J = 8.5, 2.0$ Hz, 8H, H-2), -2.87 (s, 2H, N-H). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 140.8 (C-1), 135.8 (C-3), 131.1 (C-β), 130.0 (C-2), 123.0 (C-4), 119.0 (C-*meso*). Los resultados espectroscópicos coinciden con los reportados en la literatura.^[49]

Síntesis de la porfirina metalada.

meso-Tetrakis(4-bromofenil)porfirinato de zinc(II) **4**.

La porfirina base libre (2.0 g, 2.2 mmol) se colocó en un matraz bola junto con 2.0g (9.1 mmol) de acetato de zinc y se disolvió con 45 mL DMF, se mantuvo en agitación a reflujo por 30 min. Concluido el tiempo se añadió H₂O y se dejó en reposo por un día para favorecer la precipitación de la porfirina, después el sólido se filtró y se dejó secar,^[48] se obtuvo el compuesto **4** con un rendimiento del 98.2%, pf: >300 °C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3061 (C-H_{ar}), 1479 (C-C_{ar}), 998 (N-Zn), 797 (C-N). UV-Vis (λ , nm): 423, 551. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 8.95 (s, 8H, H- β), 8.08 (dt, J = 8.4, 2.0 Hz, 8H, H-3), 7.91 (dt, J = 8.4, 2.0 Hz, 8H, H-2). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 150.0 (C- α), 141.5 (C-1), 135.7 (C-3), 132.1 (C- β), 129.8 (C-2), 122.4 (C-4), 120.0 (C-*meso*). Los datos de la caracterización corresponden con los reportados en la literatura.^[49]

II.5 Síntesis de conjugados BODIPY-Porfirina.



Esquema 10. Síntesis de compuestos BODIPY-porfirina conjugados.

meso-tetrakis(4-[*meso*-(4-etinilfenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-*s*-indaceno]fenil)porfirinato de zinc(II) **5**.

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo en condiciones anhidras, adicionando 0.1 g (0.1 mmol) de **4** a un matraz bola y se disolvió con THF (20 mL), posteriormente se adicionaron 14.1 mg (0.02 mmol) de Pd(PPh₃)₂Cl₂, 7.7 mg (0.04 mmol) de CuI y 58.8 mg (0.20 mmol) de **2d**, se burbujeó con N₂ mientras se adicionaron los reactivos y se añadieron 30 mL más de THF, posteriormente se cerró el sistema y se agregaron 0.04 mL (0.30 mmol) de DIPA, esta última se adicionó lentamente. Se colocó en agitación a reflujo de THF por una noche, se siguió la reacción por cromatografía en capa fina, así mismo se hizo una extracción con CH₂Cl₂ (30 mL) y una disolución saturada de NH₄Cl (20 mL), se recuperó la fase orgánica, por último se soportó en celita para su posterior purificación por cromatografía en columna con un sistema Hexano:Acetona (6:4).^[14] El compuesto **5** no se logró aislar.

meso-tetrakis(4-[*meso*-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-*s*-indaceno]fenil)porfirinato de zinc(II) **7**.

El compuesto **7** se sintetizó de manera similar al compuesto **5**. A partir de 0.1 g (0.1 mmol) de **4** y 60.0 mg (0.20 mmol) de **2d**. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 8.95 (s, 8H, H-β), 8.08 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H, H-3), 7.96 (s, 8H, H-15), 7.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 8H, H-2), 7.60 (d, *J* = 3.9 Hz, 4H, H-9), 7.48 (d, *J* = 3.9 Hz, 4H, H-8), 7.32 (dd, *J* = 12.2, 4.5 Hz, 8H, H-13), 6.60 (m, 8H, H-14).

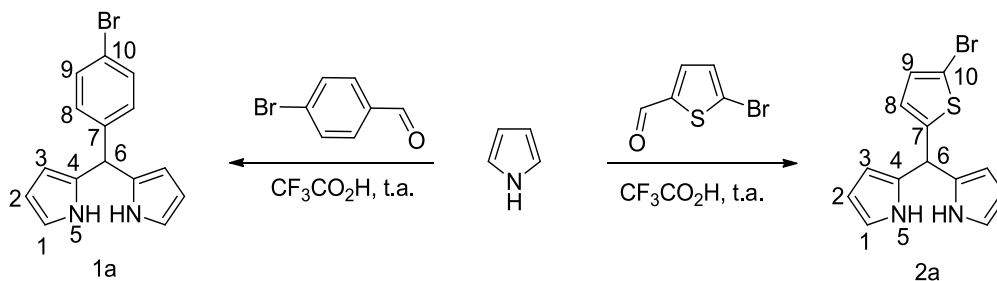
En la síntesis de los derivados también se obtuvo el compuesto que resulta del homoacoplamiento de Glaser que es el compuesto **6** 1,4-bis(4-(*meso*-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-*s*-indaceno)fenil)buta-1,3-diino, pf: 254-256°C. IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3119 (C-H_{ar}), 1599 (C-C_{ar}), 1554 (C-H_{γar}), 1385 (B-N), 1075 (B-F). UV-Vis (λ, nm): 245, 390 y 507. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 7.90 (s, 4H, H-3), 7.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, H-9), 7.52 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, H-8), 6.86 (d, *J* = 4.0 Hz, 4H, H.1), 6.50 (d, *J* = 2.9 Hz, 4H, H-2). RMN ¹³C [100.5 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 145.8 (C-7), 144.6 (C-3), 134.7 (C-6), 132.5 (C-9), 131.3 (C-1), 130.6 (C-8), 124.3 (C-5), 118.9 (C-2, C-10), 81.6 (C-12), 76.2 (C-11). RMN ¹¹B [128 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): 0.24 (t, *J*_{B-F} = 28.7 Hz). RMN ¹⁹F [228.5 MHz, CDCl₃] (δ, ppm): -146.66 (q, *J*_{B-F} = 57.4 Hz).

CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

III.1 Síntesis y análisis de BODIPYs.

La síntesis de los BODIPY **1d** y **2d** se llevó a cabo mediante una síntesis de cuatro pasos como se muestra en el esquema 8, para caracterizar los compuestos finales e intermediarios se utilizaron técnicas espectroscópicas como RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{11}B y RMN ^{19}F , así como la correlación entre ^{13}C - ^1H HSQC, también se usaron técnicas como la espectroscopia de IR y UV-Vis, ya que de acuerdo a la literatura los BODIPYs absorben en una longitud de onda entre 500-700 nm.^[3b,10]

El primer paso de síntesis consistió en la reacción entre *p*-bromobenzaldehído o el 5-bromotiofen-2-carboxaldehído, en presencia de 6 equivalentes de pirrol y 0.1 equivalentes de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, en agitación y a temperatura ambiente durante 30 min, la reacción se siguió por cromatografía en capa fina, una vez consumido el aldehído se realizó una extracción con una disolución de NaOH, se recuperó la fase orgánica, se retiró el exceso de pirrol y se soportó en celita para su purificación por cromatografía en columna (esquema 11).



Esquema 11. Síntesis de dipirrometanos **1a** y **2a**.

En el espectro de RMN ^1H para los compuestos **1a** y **2a** se observan siete señales, seis de ellas en la región aromática del espectro; de éstas, cuatro pertenecen al anillo pirrólico, dos a los hidrógenos del fenilo de la posición *meso* del dipirrometano, la última se debe al único hidrógeno alifático presente en estos compuestos.

Para ambos sistemas **1a** y **2a**, el fragmento correspondiente al núcleo de dipirrometano genera cuatro señales, mismos que presentan una ligera variación de desplazamiento químico entre sí, debido al sustituyente en la posición *meso*: podemos observar en 6.70 (**1a**) y 6.72 (**2a**) ppm una señal con una multiplicidad ddd correspondiente al H-1, en 6.16

(**1a**) y 6.17 (**2a**) ppm para H-2, como una señal dd, los H-3 presentan un desplazamiento entre 5.88-5.90 (**1a**) y 6.05-6.07 (**2a**) ppm, por último las señales del NH del anillo pirrólico en 7.91 (**1a**) y 7.99 (**2a**) ppm y ésta se observa como una señal simple. El compuesto **1a** presenta un sistema AA'BB' debido a que el anillo de fenilo está sustituido en posición *p*-y sus señales se observan en 7.08 ppm para el H-8 y 7.43 ppm para el H-9. En el caso del dipirrometano **2a** el cual se encuentra unido a un anillo de tiofeno, se observa como un sistema AB con desplazamientos químicos de 6.64 ppm para el H-8 y 6.89 ppm para el H-9. Por último tenemos la señal alifática presente en las moléculas que se observa como una señal simple a campo alto en 5.43 para **1a** y 5.65 para **2a** ppm.

En RMN ^{13}C los desplazamientos químicos que presentan los núcleos son similares para ambos compuestos, dipirrometano **1a** y **2a**. Observamos la presencia de una señal correspondiente al carbono cuaternario C-4 en 132.0 (**1a**) y 131.1 (**2a**) ppm, la presencia de tres señales en la región aromática: para el C-1 se muestra un desplazamiento químico de 117.6 para **1a** y **2a** ppm, para el C-2, una señal en 108.7 (**1a**) y 108.6 (**2a**) ppm, y la señal perteneciente al C-3 en 107.6 (**1a**) y 107.2 (**2a**) ppm. Asimismo, se observa una señal correspondiente al C-6 carbono *meso* en 43.6 (**1a**) y 39.4 (**2a**) ppm. Debido a que el sustituyente *meso* es diferente en ambos sistemas, el desplazamiento químico varía de manera significativa de un compuesto respecto al otro. Así, tenemos en **1a** un sustituyente fenilo, mientras que para **2a** es un anillo de tiofeno, entonces el C-7 siendo un carbono cuaternario aparece en 141.3 ppm para **1a** y en 147.4 ppm para **2a**, para el C-8 en 130.3 (**1a**) y 125.8 (**2a**) ppm, el C-9 se observa en 131.8 (**1a**) y 129.4 (**2a**) ppm, por último encontramos una señal que corresponde al C-10, carbono cuaternario que en ambos sistemas se encuentra unido a un átomo de Br, en el compuesto **2a** se observa en 111.1 ppm, mientras que en **1a** aparece en 121.0 ppm.

Para poder realizar la asignación correcta de los hidrógenos y carbonos presentes en la molécula se usó un espectro de correlación HSQC (heteronuclear single quantum coherence), el cual nos brinda información referente al acoplamiento a un enlace y se muestra en la figura 11, donde se observa la correlación entre las señales de ^1H y ^{13}C .

A manera de ejemplo se muestra la espectroscopia de RMN ^1H , RMN ^{13}C y HSQC realizada al compuesto **2a**, figuras 9-11. Los desplazamientos químicos para RMN ^1H y ^{13}C se desglosan en las tablas 1 y 2, en éstas se puede observar la variación del

desplazamiento según el sustituyente presente en la posición *meso* del núcleo de dipirrometano.

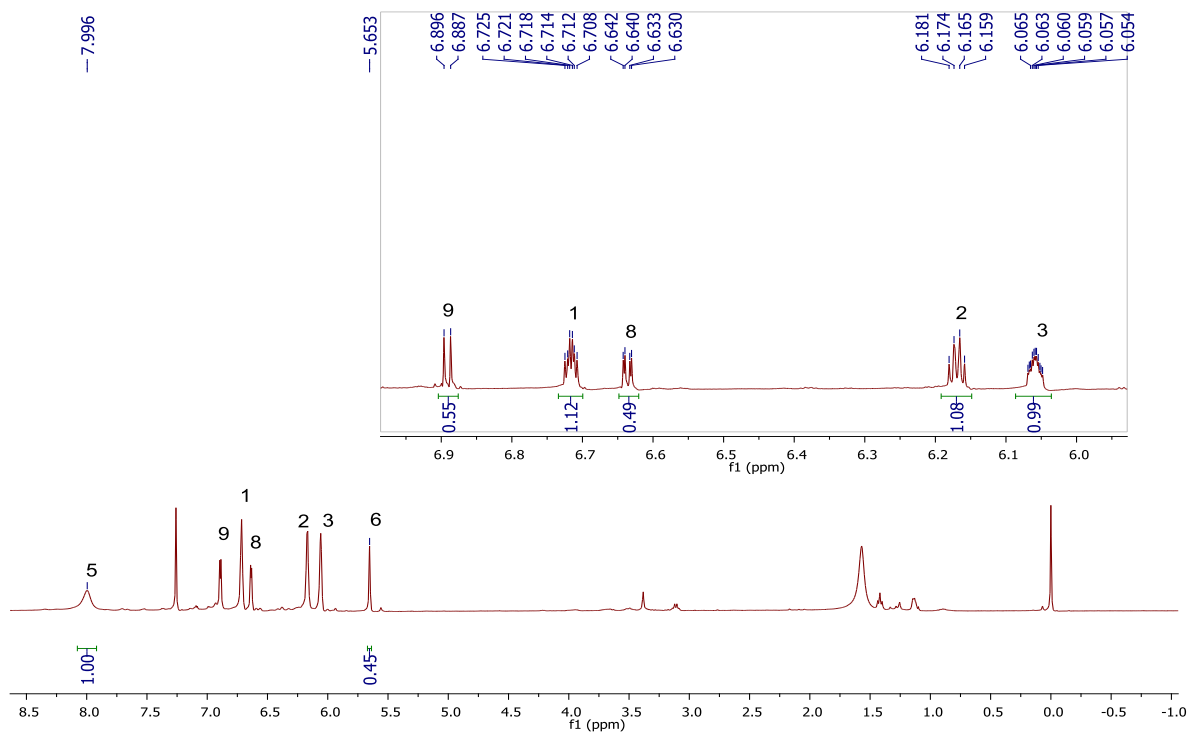


Figura 9. Espectro de RMN ¹H [400 MHz en CDCl₃] del compuesto 2a.

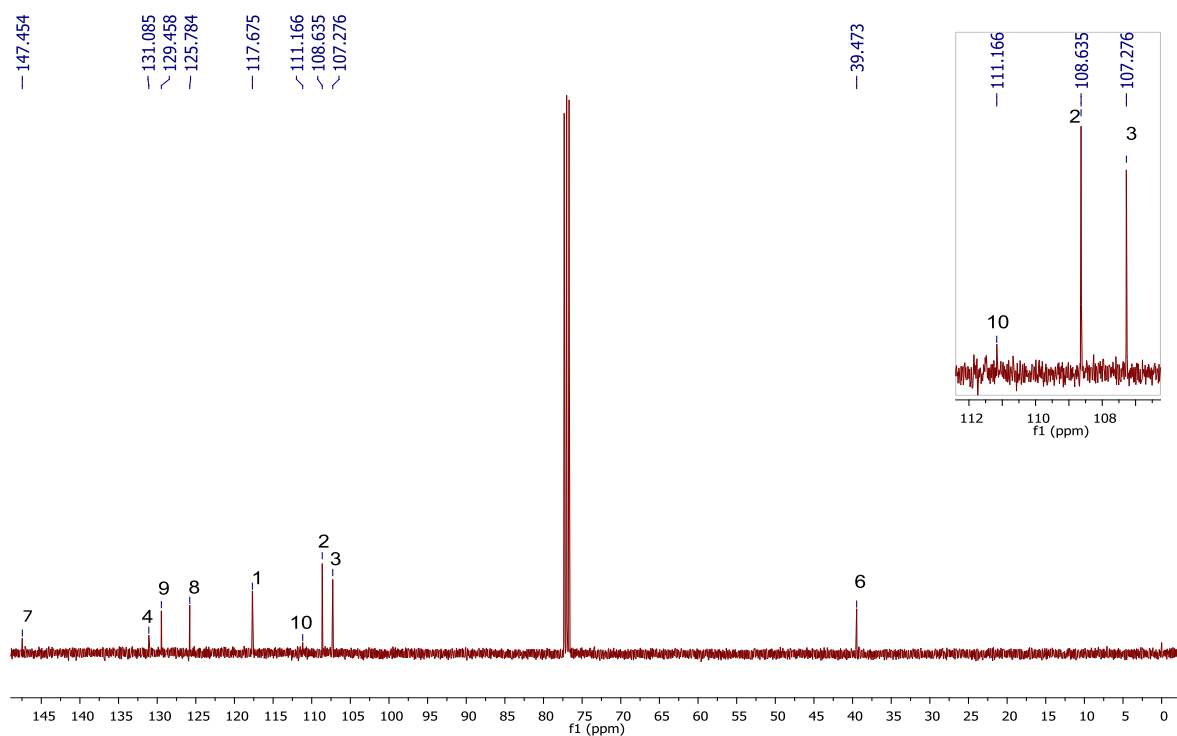


Figura 10. Espectro de RMN ¹³C [100.5 MHz en CDCl₃] del compuesto 2a.

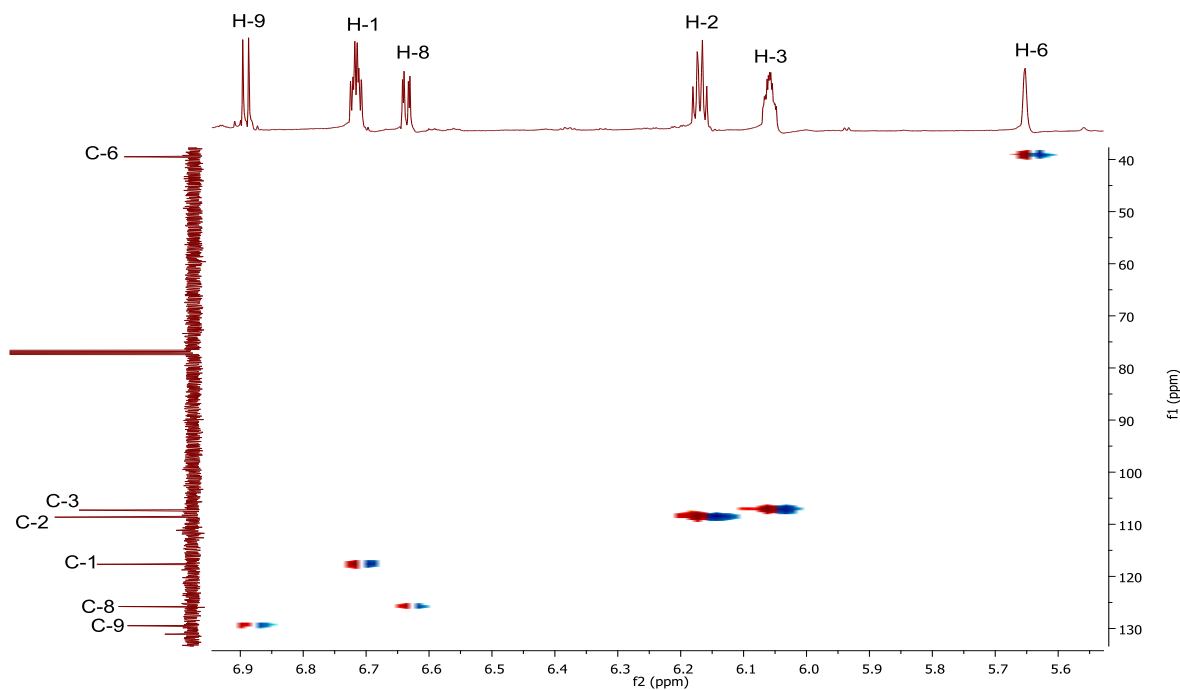


Figura 11. Espectro HSQC que muestra la correlación entre ^1H y ^{13}C del compuesto **2a**.

Compuesto	H-1	H-2	H-3	H-5	H-6	H-8	H-9
1a	6.70, 2H, ddd, $J = 4.2$, 2.7, 1.6 Hz	6.16, 2H, dd, $J = 6.0$, 2.7 Hz	5.88-5.90, 2H, m	7.91, 2H, s	5.43, 1H, s	7.08, 2H, dt, $J = 8.5$, 1.9 Hz	7.43, 2H, dt, $J = 8.5$, 1.9 Hz
2a	6.72, 2H, ddd, $J = 4.2$, 2.7, 1.5 Hz	6.17, 2H, dd, $J = 6.0$, 3.1 Hz	6.05-6.07, 2H, m	7.99, 2H, s	5.65, 1H, s	6.64, 1H, dd, $J = 3.7$, 1.0 Hz	6.89, 1H, d, $J = 3.7$ Hz

Tabla 1. RMN ^1H . Desplazamiento químico en ppm de los dipirrometanos **1a** y **2a**.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
1a	117.6	108.7	107.6	132.0	43.6	141.3	130.3	131.8	121.0
2a	117.6	108.6	107.2	131.1	39.4	147.4	125.8	129.4	111.1

Tabla 2. RMN ^{13}C Desplazamiento químico en ppm de los dipirrometanos **1a** y **2a**.

Compuesto	H-1	H-2	H-3	H-8	H-9
1b	6.91, 2H, d, $J = 4.2$ Hz	6.56, 2H, d, $J = 4.1$ Hz	7.96, 2H, s	7.45, 2H, dt, $J = 8.5, 1.8$ Hz	7.69, 2H, dt, $J = 8.5, 1.8$ Hz
1c	6.90, 2H, d, $J = 4.2$	6.56, 2H, dd, $J = 4.1, 1.1$ Hz	7.95, 2H, s	7.52 2H, dt, $J = 8.4, 1.5$ Hz	7.62, 2H, dt, $J = 8.5, 1.5$ Hz
1d	6.91, 2H, d, $J = 4.1$ Hz	6.56, 2H, d, $J = 3.8$ Hz	7.95, 2H, s	7.54, 2H, dt, $J = 8.3, 1.8$ Hz	7.65, 2H, dt, $J = 8.3, 1.8$ Hz
1c 1d	0.29 (H-13, 9H, s) 3.26 (H-12, 1H, s)				

Tabla 3. RMN ¹H. Desplazamiento químico en ppm de los BODIPYs **1b-1d**.

Compuesto	H-1	H-2	H-3	H-8	H-9
2b	7.23-7.26, 3H, m	6.58, 2H, d, $J = 2.8$ Hz	7.93 2H, s	7.23-7.26 3H, m	7.32 1H, d, $J = 3.9$
2c	7.25 2H, d, $J = 4.0$	6.58 2H, d, $J = 3.1$	7.92 2H, s	7.41 1H, d, $J = 3.9$	7.34 1H, d, $J = 3.9$
2d	7.25 2H, d, $J = 4.3$	6.58 2H, d, $J = 3.5$	7.93 2H, s	7.42 1H, d, $J = 3.9$	7.39 1H, d, $J = 3.9$
2e	7.24 2H, dd, $J = 4.3, 1.0$	6.58 2H, dd, $J = 4.3, 1.8$	7.88 2H, s	7.43 1H, d, $J = 3.8$	7.39 1H, d, $J = 3.8$
2c 2d 2e	0.29 (H-13, 9H, s) 3.58 (H-12, 1H, s) 3.57 (H-12, 1H, s), 3.09 (H-13, 6H, s)				

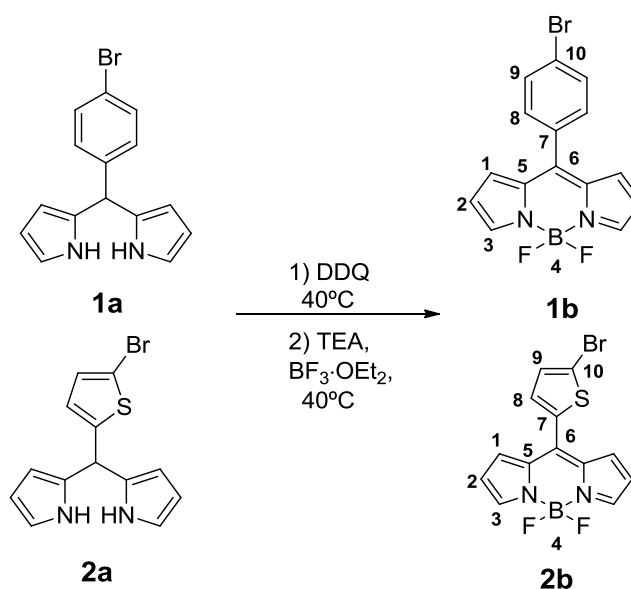
Tabla 4. RMN ¹H. Desplazamiento químico en ppm de los BODIPYs **2b-2e**.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
1b	131.5	118.9	144.7	132.7	134.8	145.9	132.0	132.0	125.7
1c	131.5	118.8	144.5	133.8	134.8	146.5	130.5	132.1	126.1
1d	131.4	118.8	144.5	134.0	134.7	146.2	130.4	132.1	124.9
1c 1d	103.6 (C-11), 97.6 (C-12), 0.01 (C-13) 82.5 (C-12), 79.9 (C-11)								

Tabla 5. RMN ¹³C. Desplazamiento químico en ppm del núcleo de los BODIPYs **1b-1d**.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
2b	131.4	119.0	144.5	134.2	136.0	138.1	131.4	133.2	119.3
2c	131.4	118.9	144.3	134.4	135.5	138.4	132.7	133.3	129.5
2d	131.3	118.8	144.3	134.3	135.7	138.1	132.4	133.7	127.9
2e	130.2	118.4	144.8	135.3	136.5	137.6	132.1	133.6	127.3
2c	104.0 (C-12), 96.2 (C-11), 0.2 (C-13)								
2d	85.12 (C-12), 75.7 (C-11)								
2e	84.8 (C-12), 76.0 (C-11), 50.0 (C-13)								

Tabla 6. RMN ^{13}C . Desplazamiento químico en ppm del núcleo de BODIPY **2b-2e**.



Esquema 12. Formación de los BODIPYs **1b** y **2b**.

En el segundo paso de síntesis (esquema 12) se llevó a cabo la oxidación de los dipirrometanos **1a** o **2a** en presencia de DDQ en CH_2Cl_2 anhidro y posteriormente se adicionó TEA y $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ para la obtención de los colorantes **1b** o **2b** respectivamente.

En la RMN ^1H de **1b** y **2b** se observan 5 señales en la región aromática y no siete como en el caso de los dipirrometanos, ya que al oxidar la molécula de dipirrometano se forma un enlace doble entre el C-5 y C-6 del núcleo de dipirrometano y la señal del H-6 ya no se observa, además al coordinarse el átomo de B con los átomos de N de los anillos pirrólicos la señal de NH se pierde. De las cinco señales presentes en los espectros de estos compuestos, tres de ellas pertenecen al anillo pirrólico: para H-3, que es el más

cercano al enlace N-B, se observa a campo bajo como una señal simple que integra para dos hidrógenos a 7.96 (**1b**) y 7.93 (**2b**) ppm; asimismo en 6.56 (**1b**) y 6.58 (**2b**) ppm aparece la señal del H-2; por último en un desplazamiento de 6.91 (**1b**) ppm encontramos una señal doble para el H-1, en el caso del compuesto **2b** para este mismo hidrógeno, se observa una señal múltiple con un desplazamiento químico de 7.23-7.26 ppm, debido a que el H-8 también presenta un desplazamiento similar y las señales se superponen; en 7.32 (**2b**) ppm encontramos la señal del H-9. Para el caso del compuesto **1b** se observan dos señales con un multiplicidad dt, propio de un sistema tipo AA'BB' en 7.45 ppm para H-8, y en 7.69 ppm para H-9.

En la RMN¹³C encontramos 9 señales, de las cuáles se observan cuatro carbonos cuaternarios, dos pertenecen al núcleo del BODIPY en 132.7 (**1b**) y 134.2 (**2b**) ppm para C-5, en 134.8 (**1b**) y 136.0 (**2b**) ppm para C-6, los carbonos restantes corresponden al sustituyente de la posición *meso* en 145.9 (**1b**) y 138.1 (**2b**) ppm para C-7, en 125.7 (**1b**) y 119.3 (**2b**) ppm para C-10. De las cinco señales restantes tres corresponden al anillo pirrólico y aparecen en 131.5 (**1b**) y 131.4 (**2b**) ppm para C-1, en 118.9 (**1b**) y 119.0 (**2b**) ppm para C-2 y en 144.7 (**1b**) y 144.5 (**2b**) ppm se encuentra el C-3. Las dos últimas señales corresponden al anillo que forma parte del sustituyente en la posición *meso* del núcleo en 132.0 (**1b**) y 131.4 (**2b**) ppm para C-8 y en 132.0 (**1b**) y 133.2 (**2b**) ppm tenemos al C-9.

También fueron caracterizados por espectroscopia de IR y UV-Vis. En el espectro de IR se observan la presencia del enlace B-N en 1384 (**1b**) y 1386 (**2b**) cm⁻¹ y del enlace B-F en 1074 (**1b**) y 1076 (**2b**) cm⁻¹. En el caso del espectro de UV-Vis el compuesto **1b** presenta dos bandas de absorción una en 352 nm y en 564 nm. El compuesto **2b** presenta tres bandas de absorción en 245, 416 y 517 nm. A modo de ejemplo se muestran los espectros del compuesto **2b** figuras 12-16.

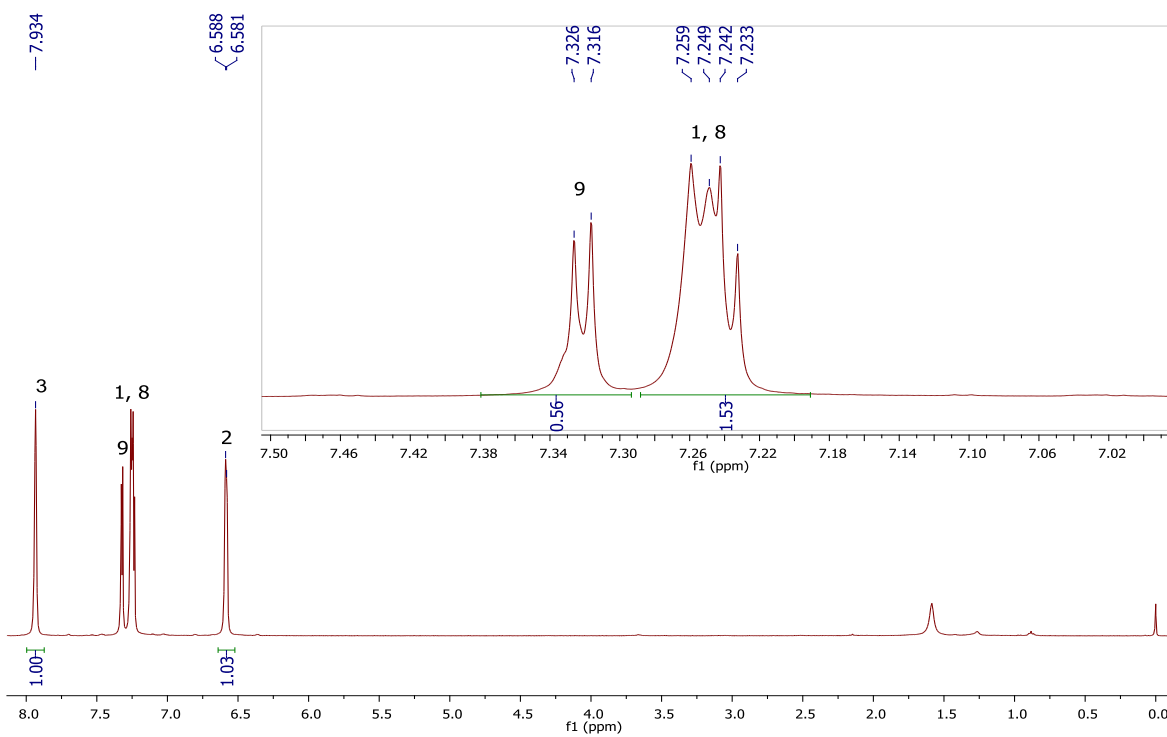


Figura 12. Espectro de RMN ^1H [400 MHz en CDCl_3] para el compuesto **2b**.

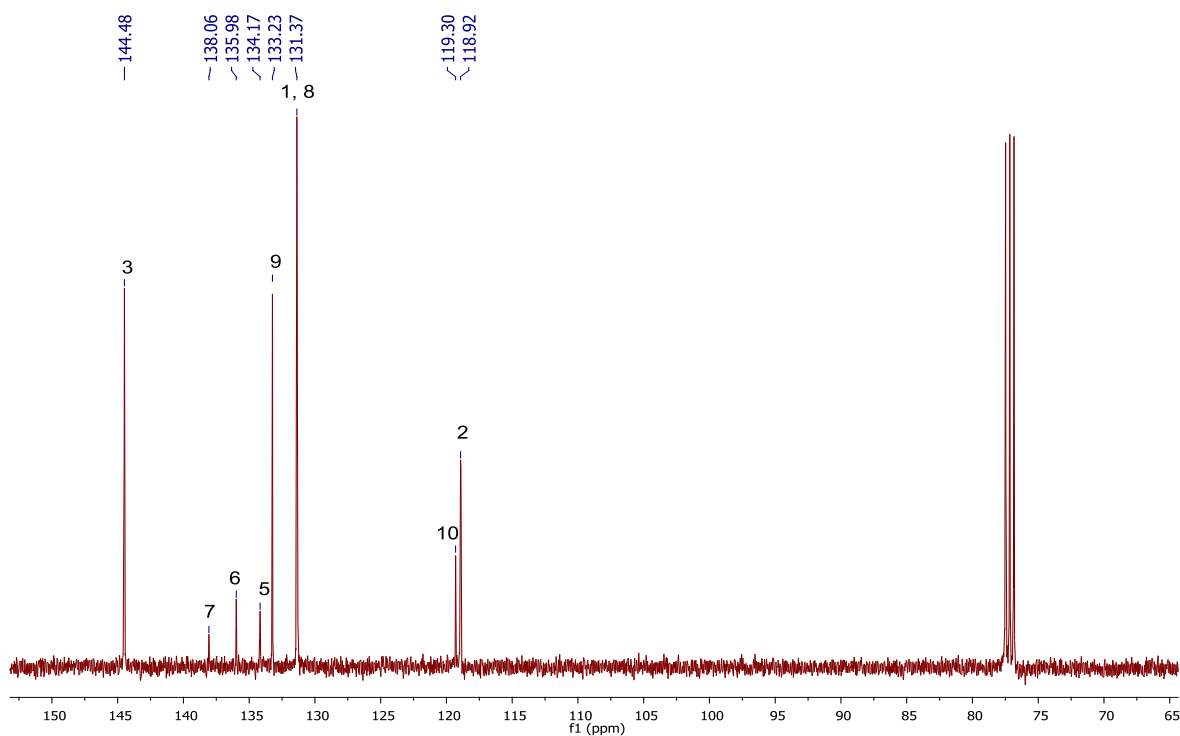


Figura 13. Espectro de RMN ^{13}C [100.5 MHz en CDCl_3] para el compuesto **2b**.

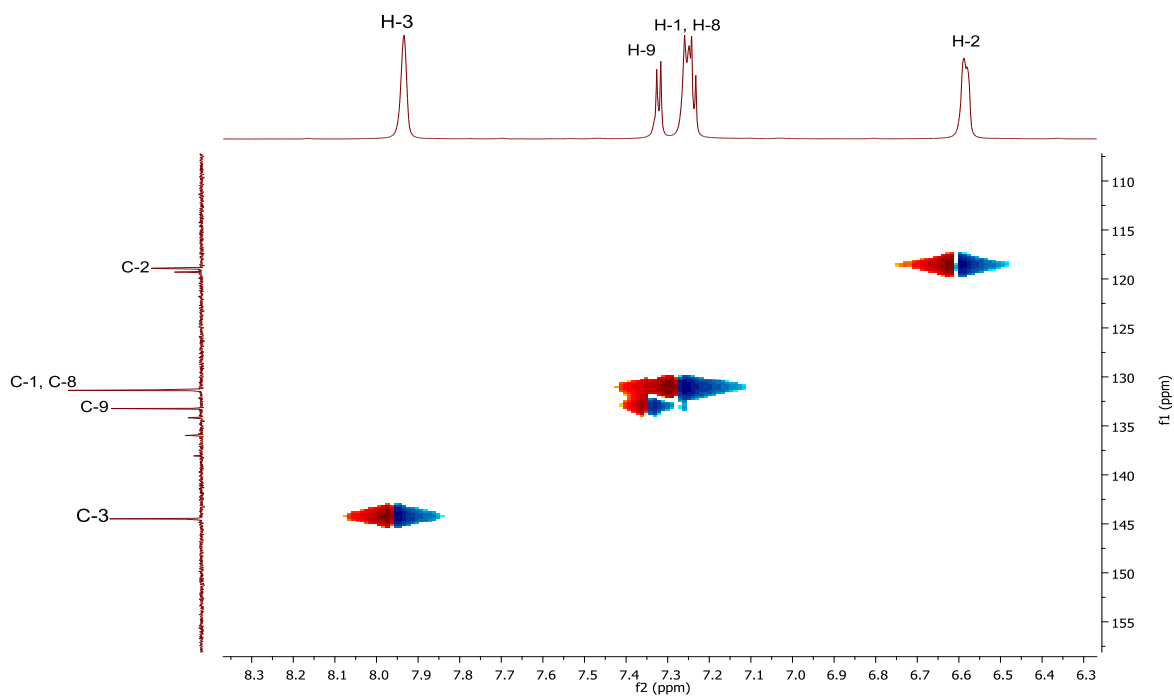


Figura 14. Espectro HSQC que muestra la correlación entre ^1H y ^{13}C de **2b**.

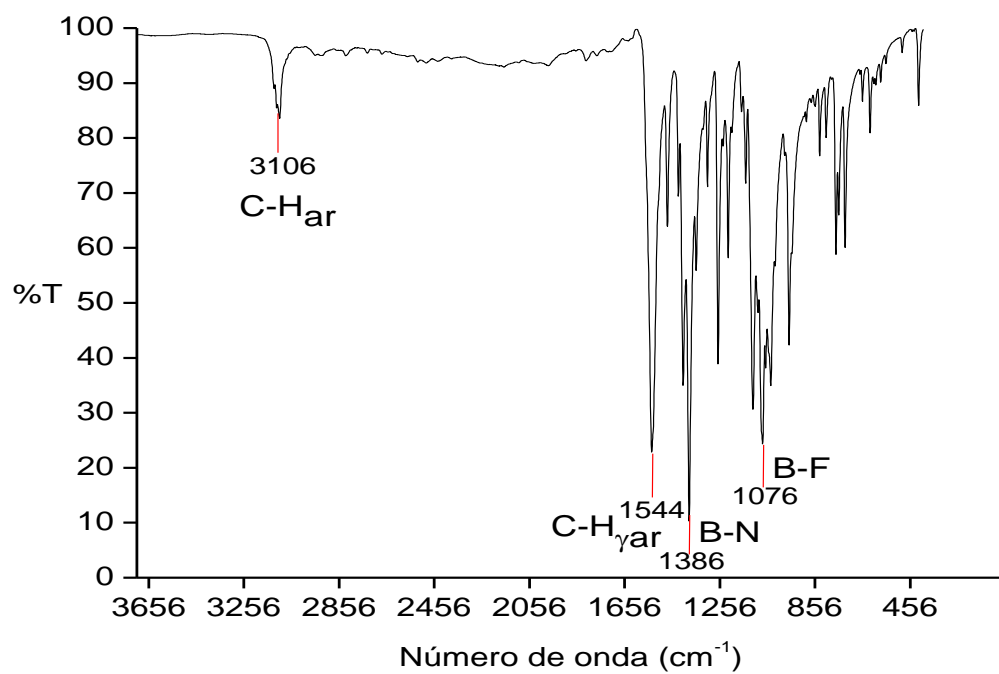


Figura 15. Espectro de IR del compuesto **2b**.

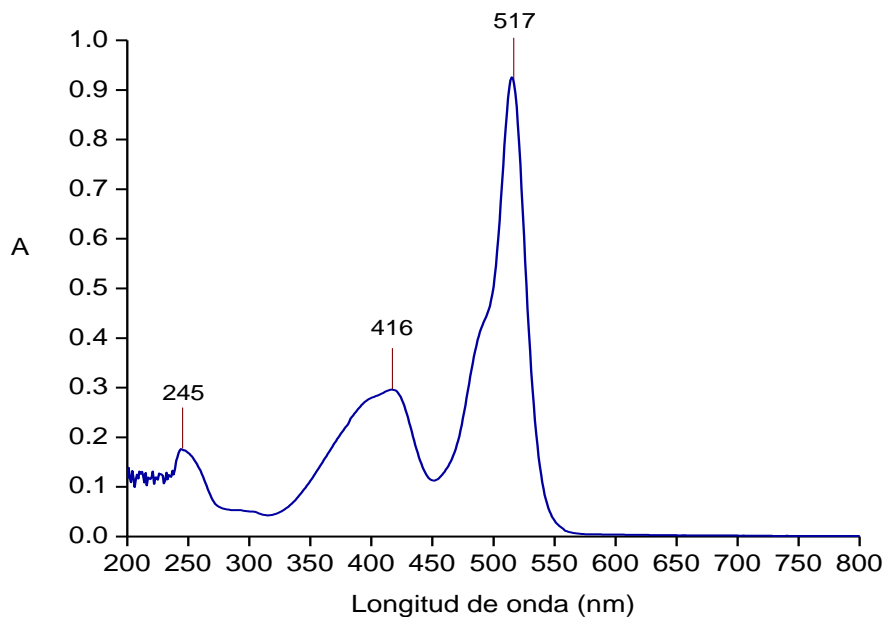
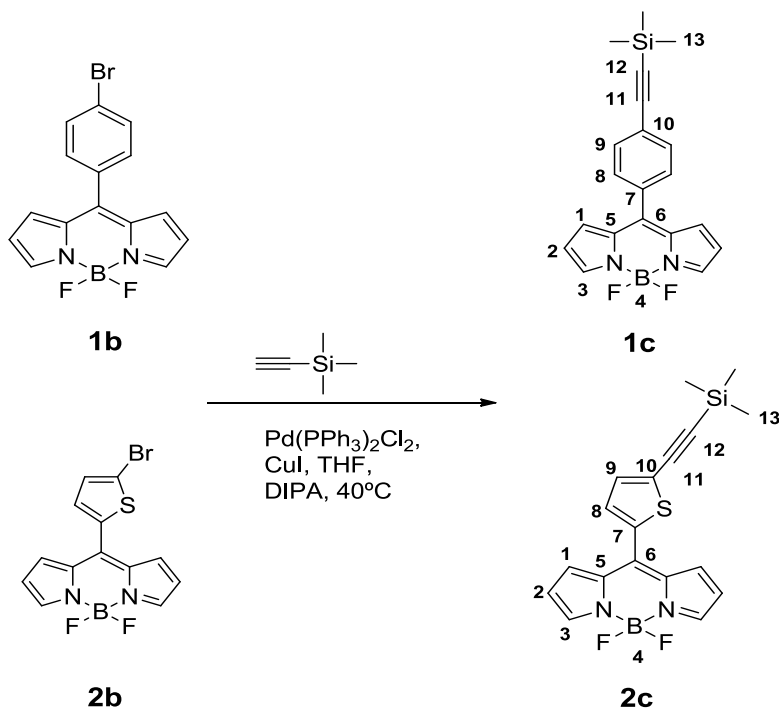


Figura 16. Espectro UV-Vis donde se observan las bandas de absorción del compuesto **2b**.



Esquema 13. Reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Sonogashira entre **1b** o **2b** y TMS.

Para obtener los BODIPYs **1c** y **2c** se hicieron reaccionar los compuestos **1b** o **2b** respectivamente, con etiniltrimetilsilano (TMS) bajo condiciones de Sonogashira como se

muestra en el esquema 13. Debido a que en las siguientes etapas hacia la obtención del compuesto porfirínico sólo sufre cambios el anillo que se encuentra como sustituyente en la posición *meso* del BODIPY, es decir, el esqueleto principal del colorante no muestra cambios significativos en RMN, nos centraremos en la funcionalidad del fenilo o tiofeno según sea el caso. El espectro de RMN ^1H de los compuestos **1c** y **2c** muestra seis señales, una de éstas se encuentra en la región alifática del espectro a 0.29 ppm, en **1c** y **2c**, y se observa como una señal simple que integra para nueve hidrógenos, que corresponden al H-13 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], resultado del acoplamiento cruzado. Los desplazamientos químicos para los cinco hidrógenos restantes, en **1c** y **2c**, no varían significativamente, comparados a las señales de los BODIPYs **1b** y **2b** funcionalizados con el Br en la periferia, tal como se muestra en las tablas 3 y 4.

En el caso de RMN ^{13}C se observan doce señales, nueve de ellas corresponden al núcleo de BODIPY y al anillo de fenilo o de tiofeno, según sea el compuesto, dos de las señales restantes son las que corresponden a los carbonos que forman el enlace triple en: 103.6 (**1c**) y 96.2 (**2c**) ppm para C-11 y 97.6 (**1c**) y 104.0 (**2c**) ppm para C-12; la última señal corresponde a los metilos unidos al átomo de silicio C-13, en 0.01 (**1c**) y 0.17 (**2c**) ppm. También se realizó RMN ^{11}B , el espectro presenta una señal triple en 0.17 ppm para el compuesto **2c**, en donde se percibe el acoplamiento que tienen con los átomos de F. Así mismo se determinó la RMN ^{19}F donde se observa una señal cuádruple en -102.4 (**1c**) y -149.8 (**2c**).

Para realizar una asignación adecuada de los hidrógenos y carbonos presentes en la molécula se usó un espectro de correlación HSQC.

En el espectro de IR observamos la presencia del grupo Si-CH₃ en 1256 (**1c**) y 1258 (**2c**) cm⁻¹; en 841 (**1c**) y 839 (**2c**) cm⁻¹ la banda correspondiente a Si-(CH₃)₃, además de las bandas representativas para el núcleo BODIPY. En el espectro de UV-Vis para el compuesto **1c** se observan tres bandas de absorción en 236, 369 y 504 nm, en comparación con el compuesto **1b** que sólo presenta dos bandas de absorción. En el caso del compuesto **2c** presenta tres bandas, al igual que el compuesto **2b**, pero a una longitud mayor las bandas se presentan en 279, 442 y 517 nm. Se muestran los espectros del compuesto **2c** a manera de ejemplo figuras 17-22.

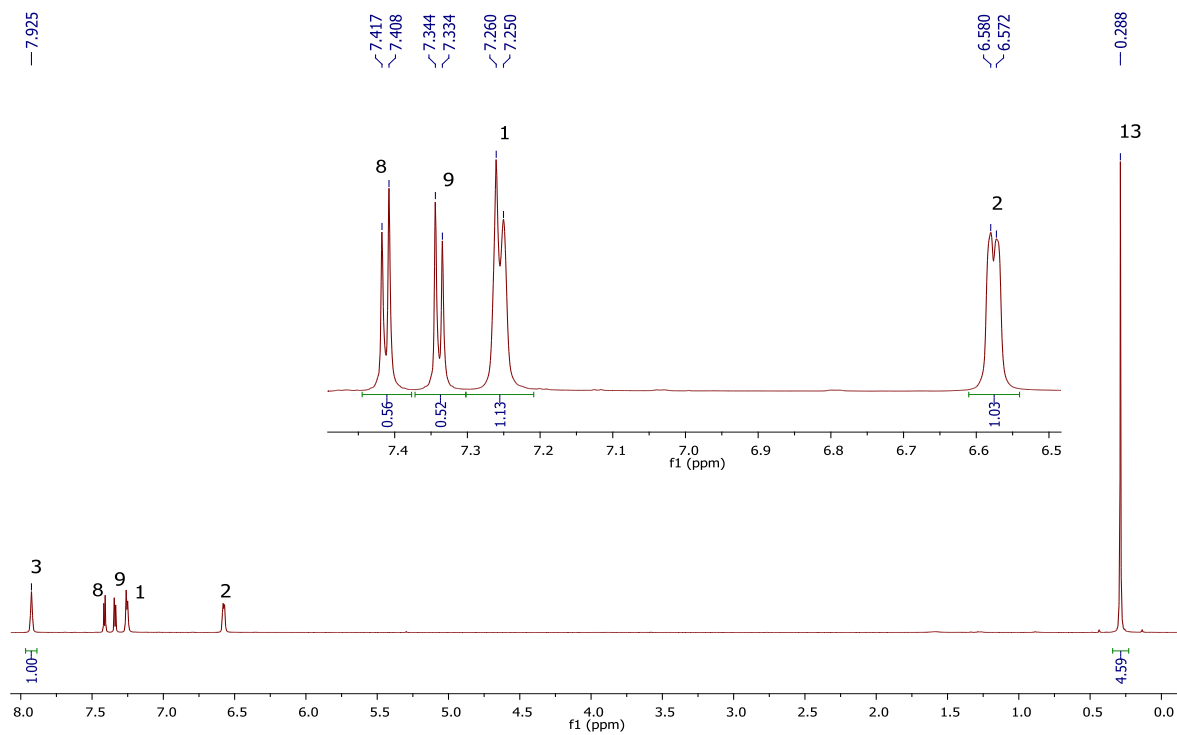


Figura 17. Espectros de RMN ^1H [400 MHz en CDCl_3] del compuesto **2c**.

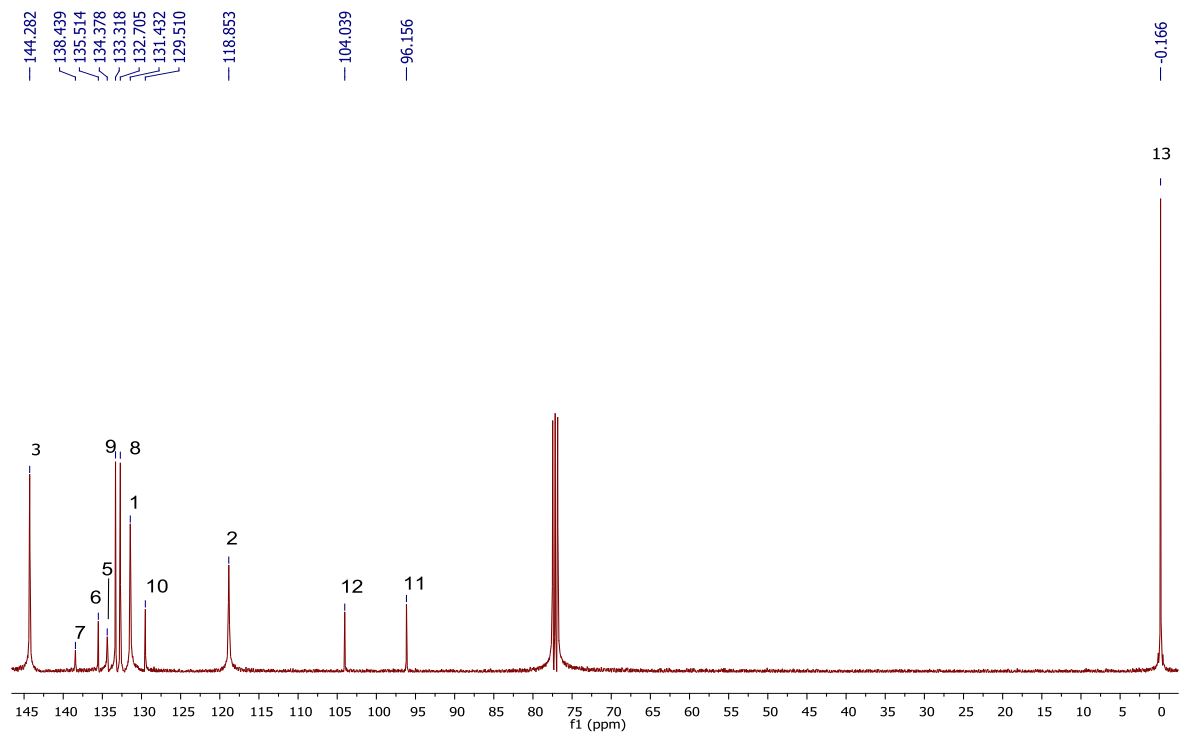


Figura 18. Espectros de RMN ^{13}C [100.5 MHz en CDCl_3] para el compuesto **2c**.

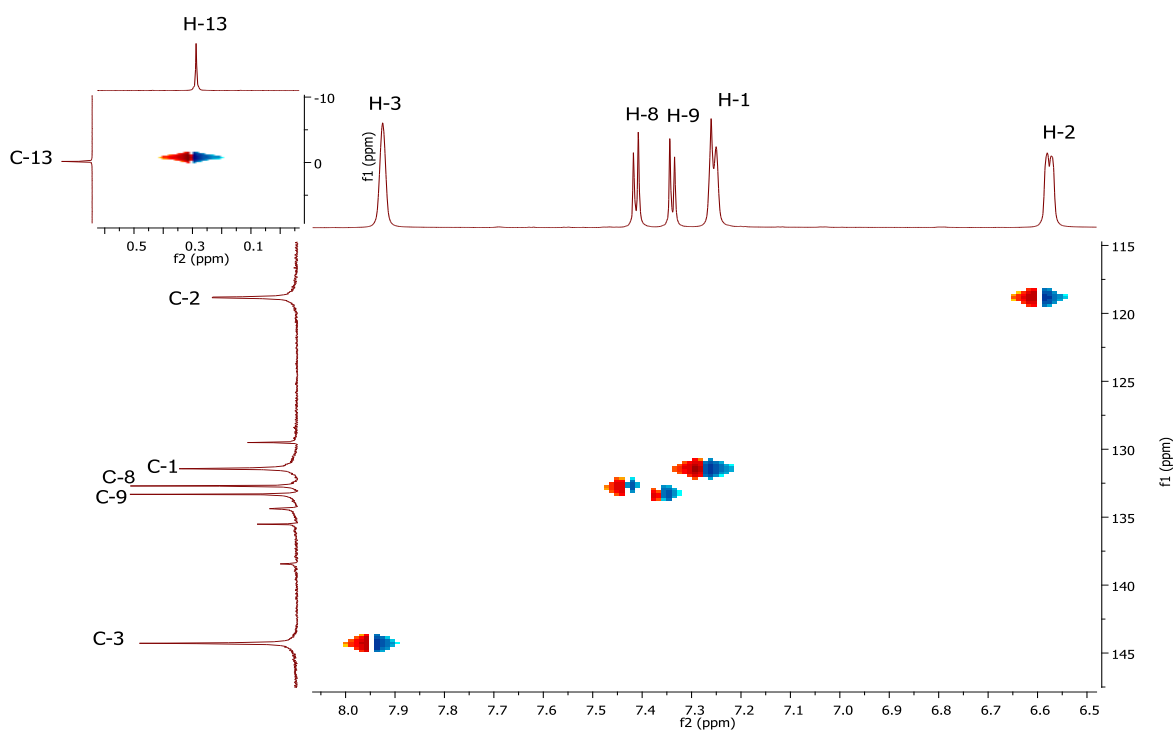


Figura 19. Espectro HSQC que muestra la correlación entre ^1H y ^{13}C del compuesto 2c.

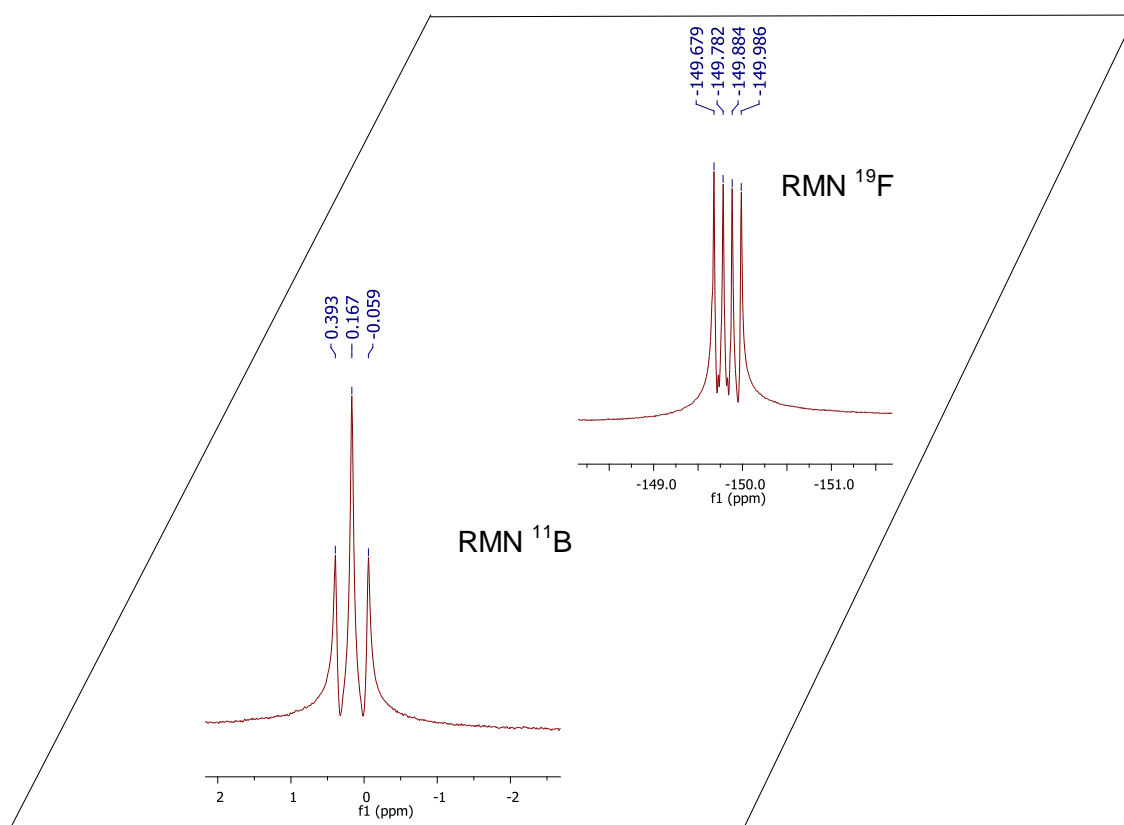


Figura 20. Espectros de RMN ^{11}B [128 MHz en CDCl_3] y RMN ^{19}F [128.5 MHz en CDCl_3] del compuesto 2c.

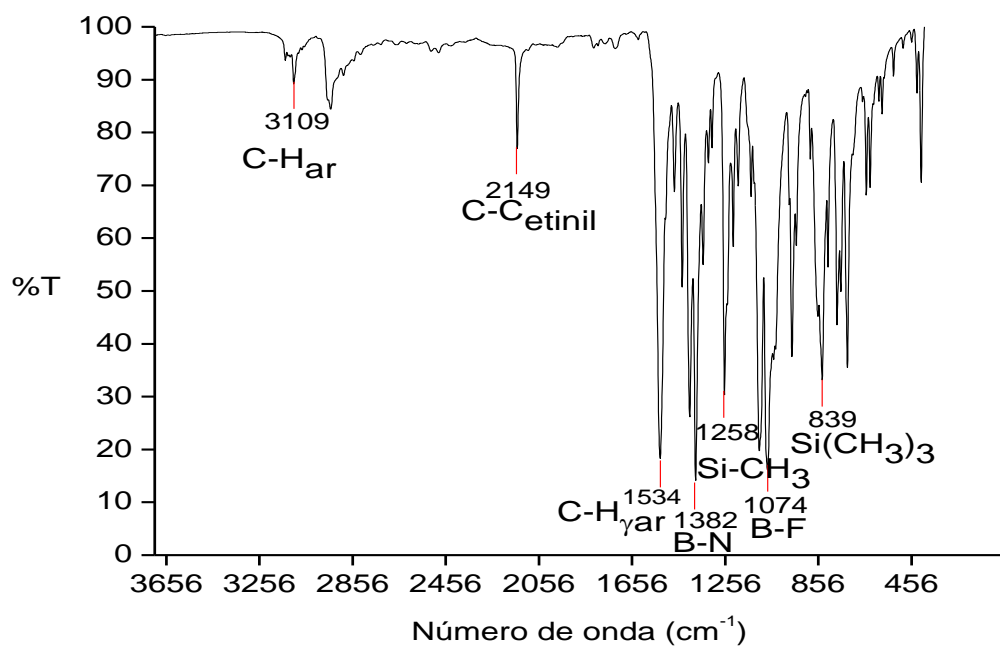


Figura 21. Espectro IR donde se observan los grupos principales del compuesto **2c**.

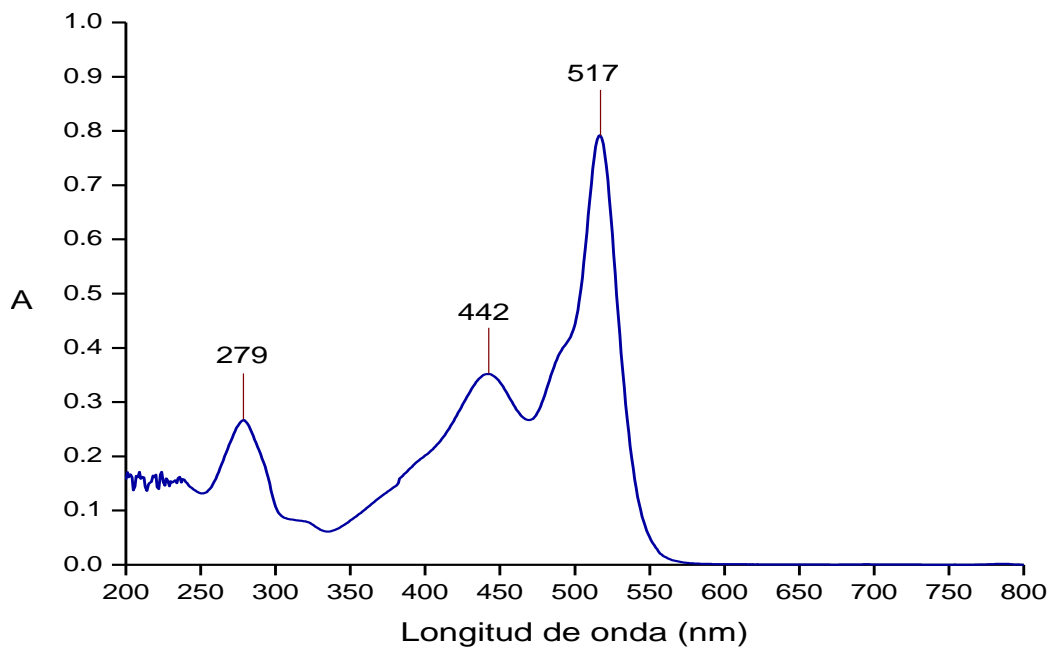
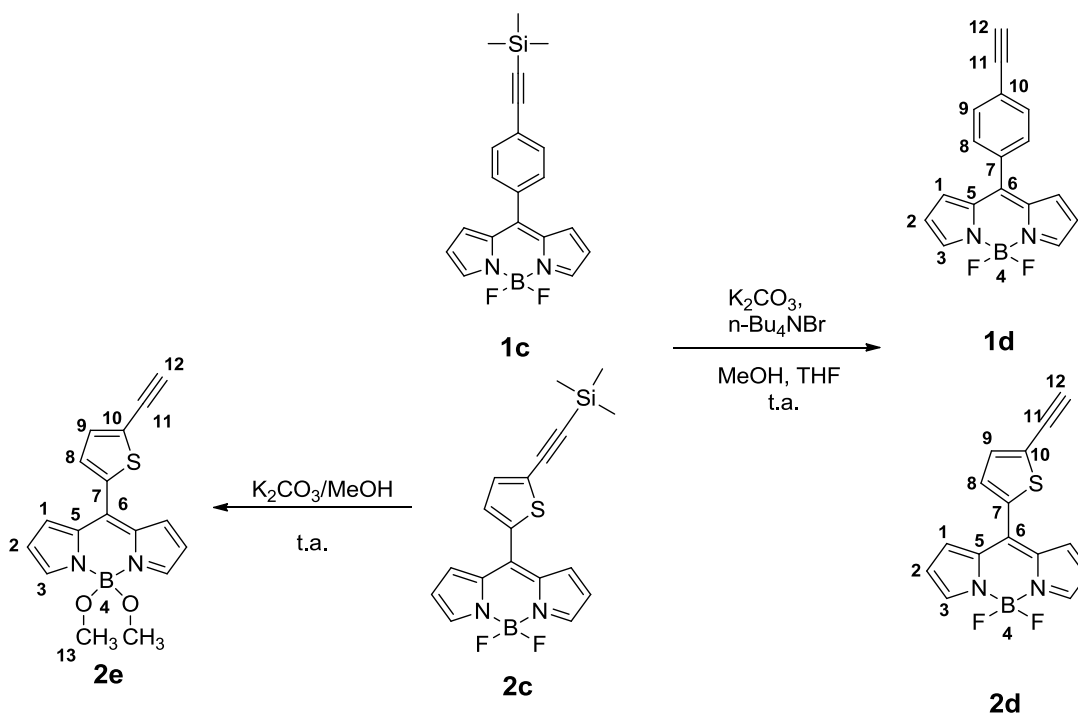


Figura 22. Espectro UV-Vis donde se observan las bandas de absorción del compuesto **2c**.



Esquema 14. Desprotección de los compuestos **1c** y **2c** para la obtención de BODIPYs **1d** y **2d**.

Cabe mencionar, que para la última parte de la síntesis de los BODIPYs lo primero que se intentó para la desprotección del BODIPY **2c** fue el uso de una disolución saturada de K_2CO_3 en MeOH, obteniéndose un O-BODIPY, el *meso*-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-dimetoxi-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno **2e**, el cual fue difícil de purificar ya que se descompone fácilmente. En el espectro de RMN ^1H se presentan siete señales, cinco señales se localizan en la zona aromática en: 7.88 ppm para H-3 como una señal simple, las señales del anillo pirrólico se presentan en 7.24 ppm para H-1 y 6.58 ppm para H-2, las señales del sistema AB del tiofeno se encuentran en 7.39 ppm para H-9 y 7.43 ppm para H-8, en la región alifática se observa la presencia del hidrógeno del etinil (H-12) en 3.57 ppm, asimismo aparece la señal para los hidrógenos del metoxilo (H-13) que está enlazado al átomo de boro y se observa como una señal simple que integra para 6 hidrógenos en 3.09 ppm.

En el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **2e** se presentan las señales generadas por el núcleo del BODIPY sin variación significativa, en el caso del C-11 la señal se observa en 76.0 ppm, sufriendo un cambio hacia campo alto de 20.6 ppm; el C-12 se encuentra en 84.8 ppm, el cual se desplazó 19.2 ppm hacia campo alto, esto es debido a la pérdida del etiniltrimetilsilano. Por las condiciones utilizadas en esta desprotección observamos la

ausencia de átomos de flúor debido a la sustitución por -OCH₃, entonces en 50.0 ppm se observa una señal adicional generada por este último. En RMN ¹¹B se observa una señal simple en 2.18 ppm, lo que nos indica que el átomo de boro no se encuentra acoplado con los átomos de F.

Para realizar la asignación correcta de los hidrógenos y carbonos presentes en la molécula se usó un espectro de correlación HSQC. Los espectros de esta molécula se presentan en las figuras 23-27.

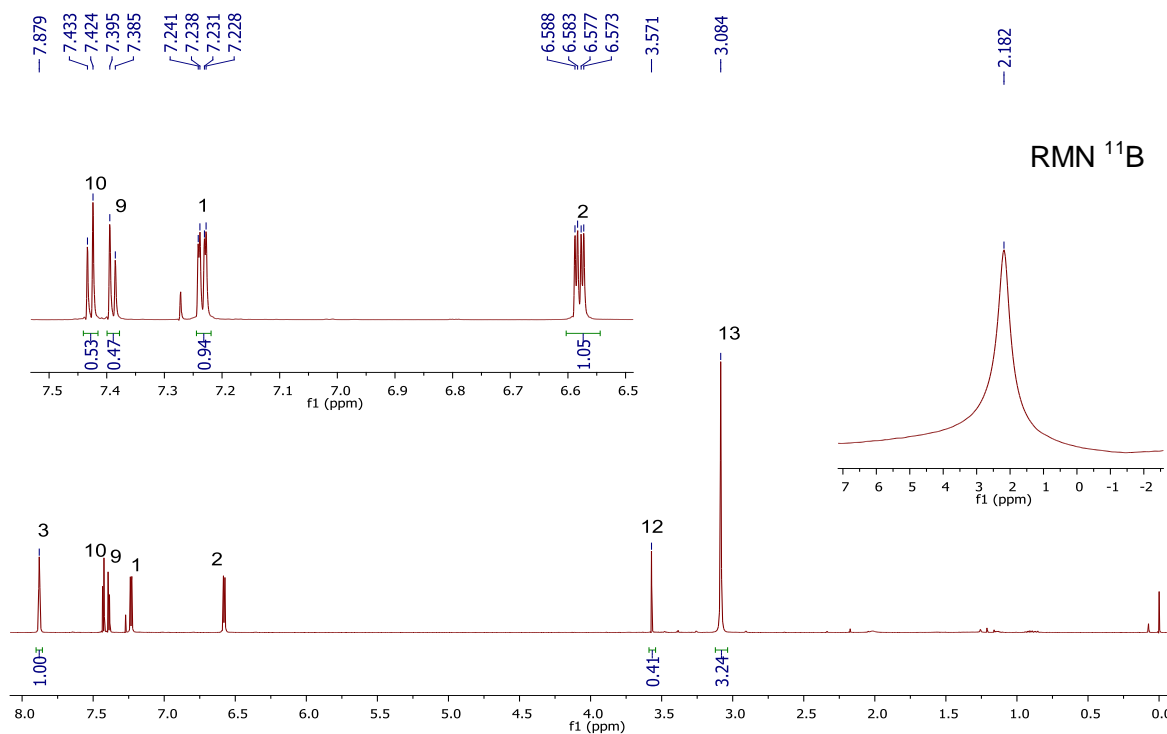


Figura 23. Espectro de RMN ¹H [400 MHz en CDCl₃] y RMN ¹¹B [128 MHz en CDCl₃] para el compuesto **2e**.

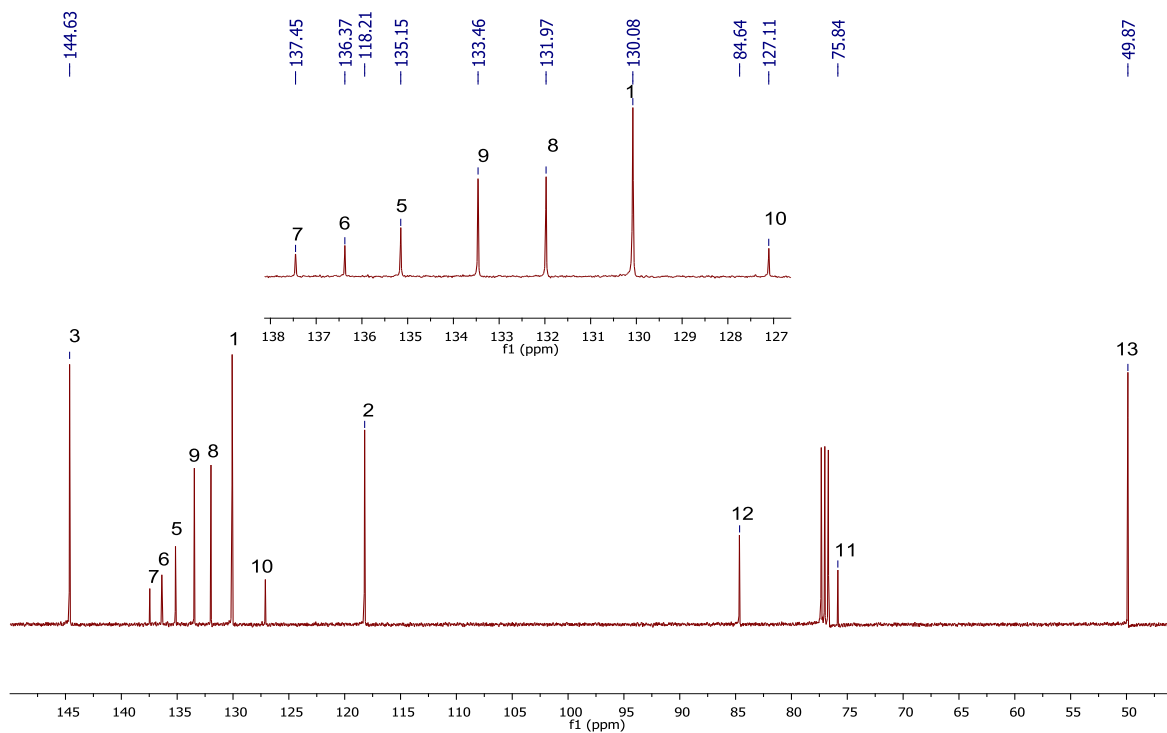
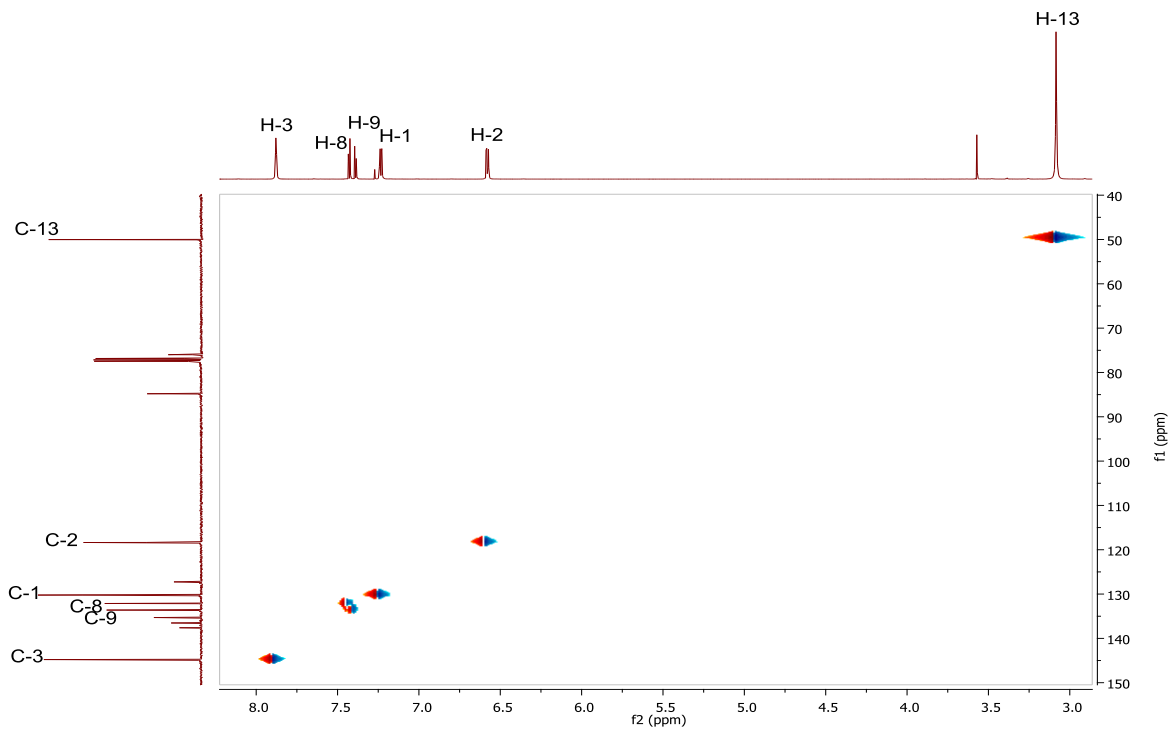


Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C [100.5 MHz en CDCl_3] para el compuesto **2e**.



25. Espectro de HSQC que muestra la correlación entre ^1H y ^{13}C del compuesto **2e**.

Figura

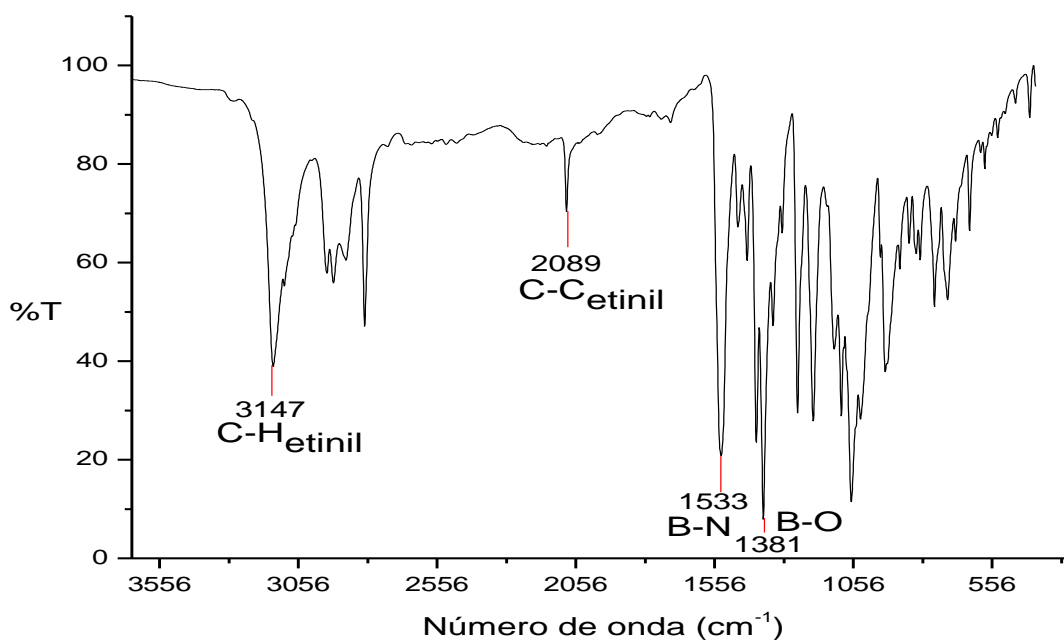


Figura 26. Espectro IR donde se observan los grupos principales del compuesto **2e**.

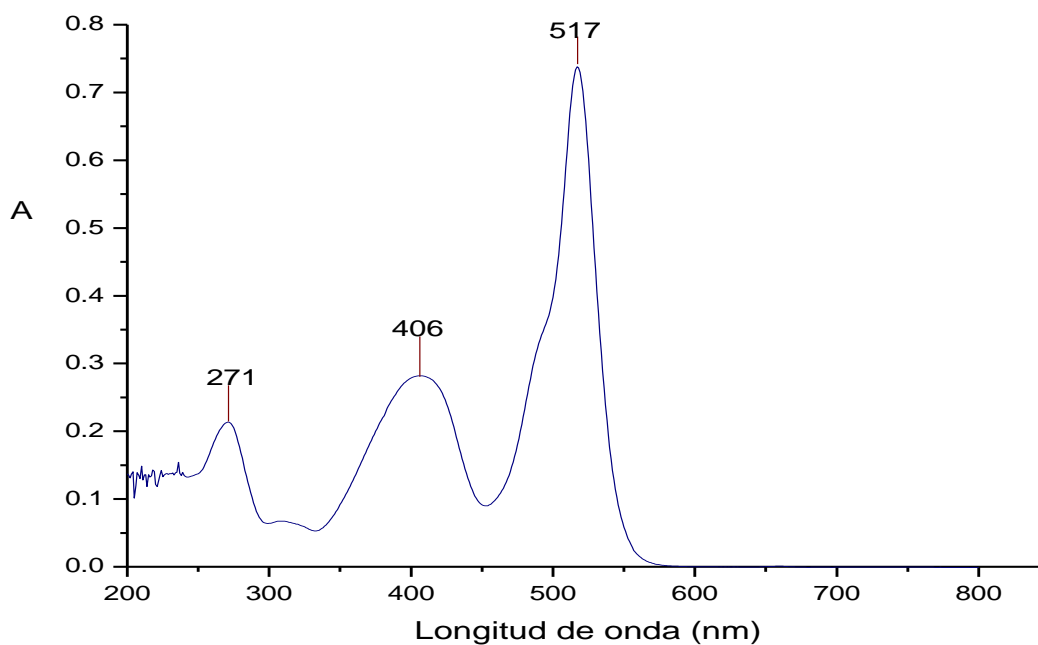


Figura 27. Espectro UV-Vis donde se observan las bandas de absorción del compuesto **2e**.

Para poder obtener los compuestos **1d** y **2d** se llevó a cabo la desprotección de los compuestos **1c** y **2c** en presencia de K_2CO_3 , $n-Bu_4NBr$, MeOH y THF como disolvente, la

reacción se siguió por cromatografía en capa fina cada quince minutos hasta que no se observó avance.

En RMN ^1H para ambos compuestos, **1d** y **2d**, las señales del núcleo BODIPY, así como del fenilo o tiofeno respectivamente, se presentan sin variación significativa, sin embargo, en la región alifática del espectro se encuentra una señal en 3.26 (**1d**) y 3.58 (**2d**) ppm para H-12, esta señal se muestra como una señal simple que corresponde al hidrógeno del grupo etinil. Las señales pertenecientes al sistema AA'BB' o AB y al núcleo BODIPY se pueden observar en las tablas 3 y 4.

En el caso de RMN ^{13}C para los BODIPYs **1d** y **2d** se observa en la región alifática las señales correspondientes al C-11 en 79.9 (**1d**) y 75.7 (**2d**) ppm y el C-12 en 82.5 (**1d**) y 85.1 (**2d**) ppm, pertenecientes al grupo etinil; las señales del núcleo BODIPY, sus sustituyentes fenilo o tiofeno según sea el caso se mantienen sin variación, mismos que se pueden observar en las tablas 5-6. Para realizar la asignación correcta de los hidrógenos y carbonos presentes en la molécula se usó un espectro de correlación HSQC.

Para confirmar la presencia de los átomos de boro se llevó a cabo la espectroscopia de RMN ^{11}B que se muestra como una señal triple en 1.68 (**1d**) y 2.42 (**2d**) ppm, esta multiplicidad nos indica que el átomo de B se está acoplado con los átomos de F dado que se realizó RMN ^{19}F donde se puede observar una señal cuádruple en -145.01 (**1d**) y -145.10 (**2d**) ppm por el acoplamiento de éste con el boro.

En el espectro de IR también se encuentran los grupos funcionales más relevantes: en 3298 (**1d**) y 3277 (**2d**) cm^{-1} para el grupo C-H del etinil; 1385 (**1d**) y 1530 (**2d**) cm^{-1} para B-N; 1080 (**1d**) y 1384 (**2d**) cm^{-1} para B-F. En UV-Vis ambos compuestos presentan tres bandas de absorción: el compuesto **1d** en 249, 360, 505 nm, y el compuesto **2d** en 270, 426, 516 nm. A manera de ejemplo se presentan los espectros del compuesto **2d** en las figuras 28-33.

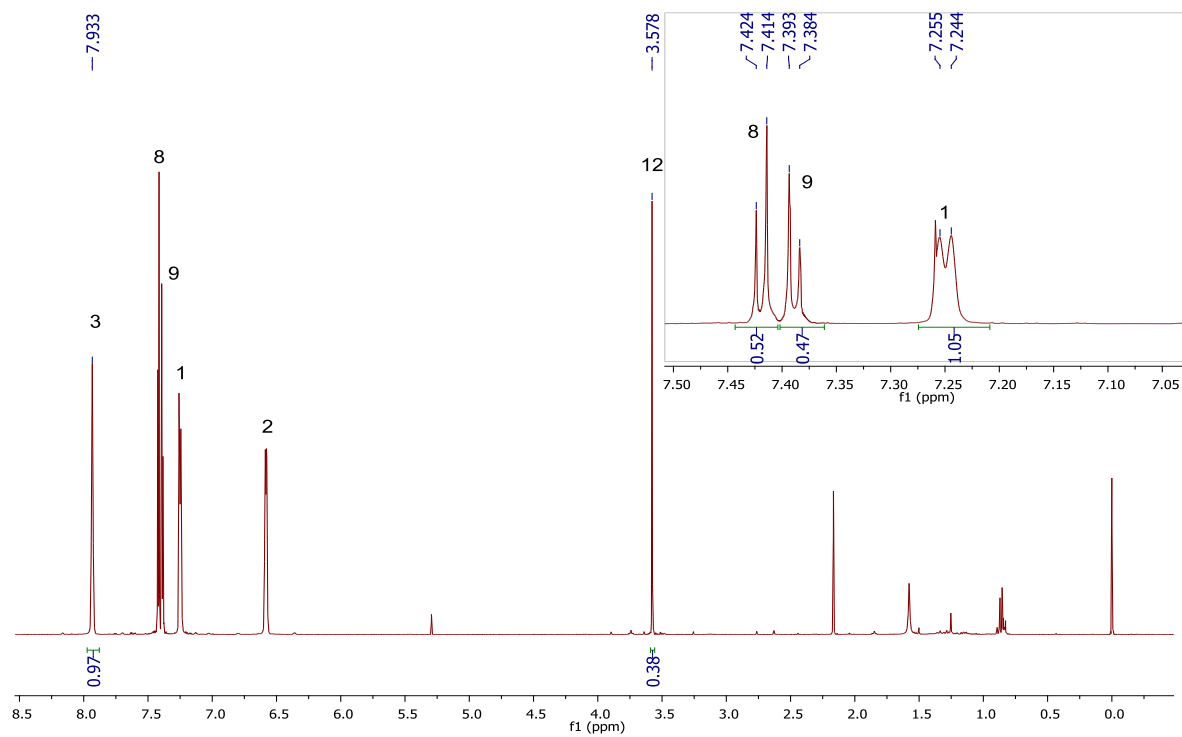


Figura 28. Espectro de RMN ^1H [400 MHz en CDCl_3] del compuesto **2d**.

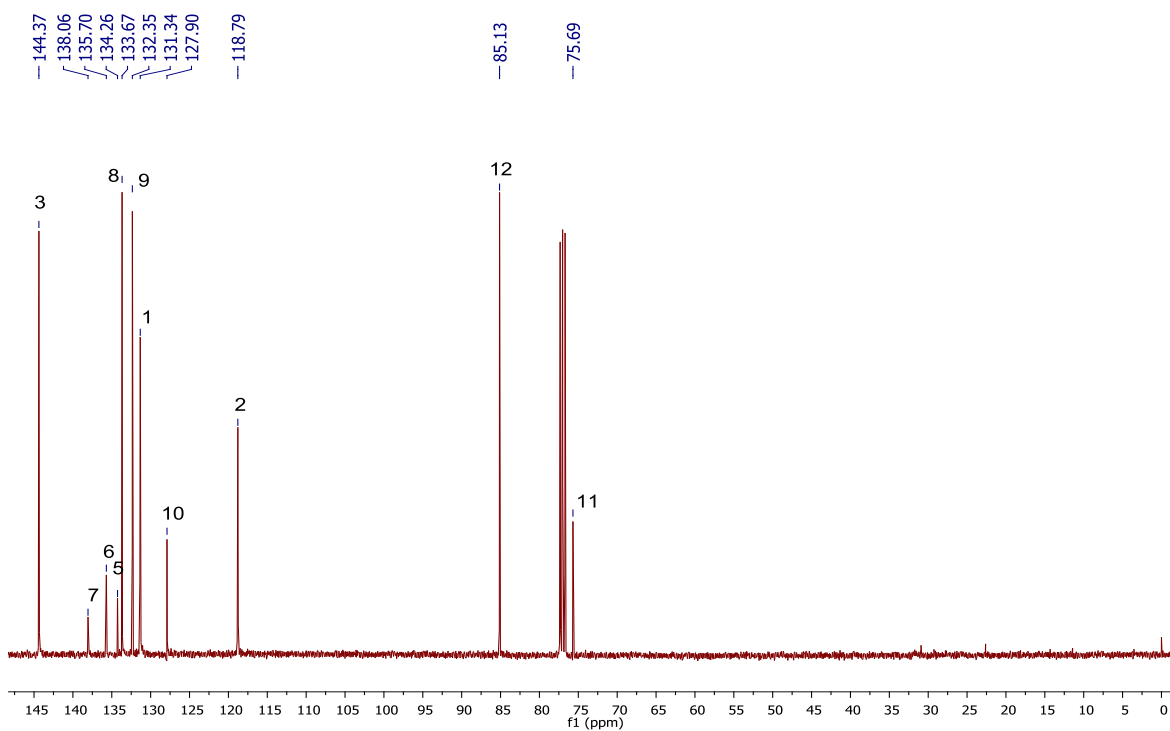


Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C [100.5 MHz en CDCl_3] del compuesto **2d**.

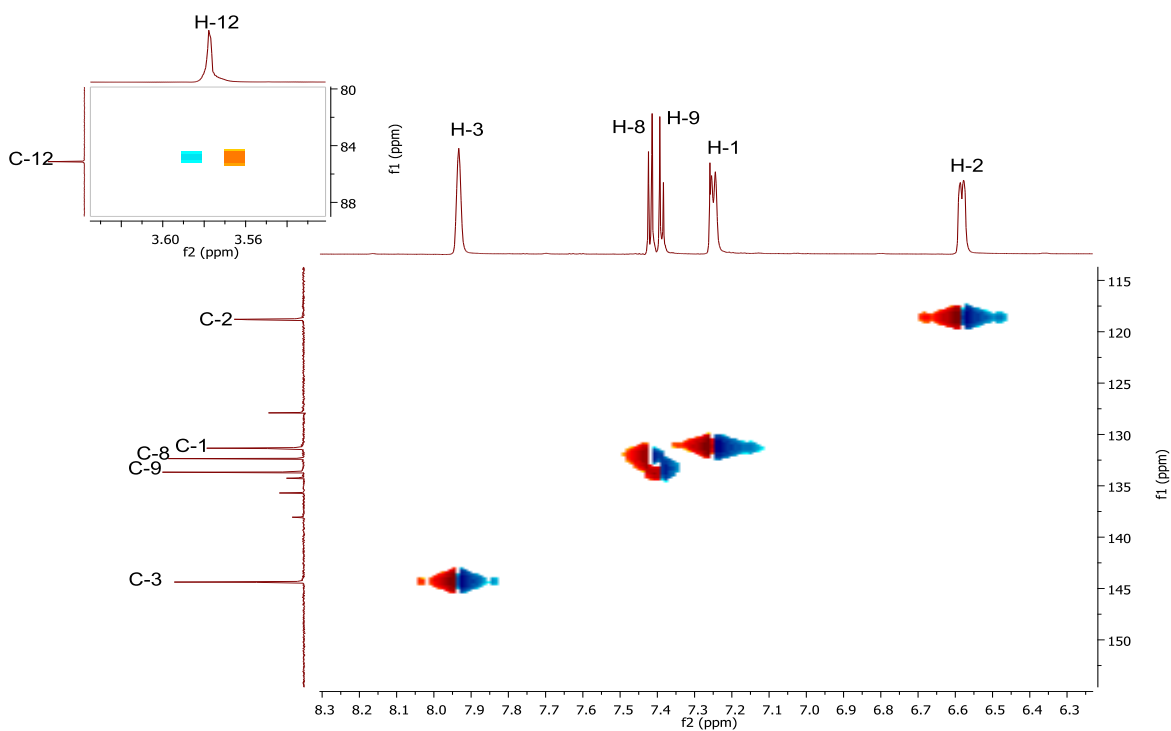


Figura 30. Espectro de HSQC que muestra la correlación entre ^1H y ^{13}C del compuesto **2d**.

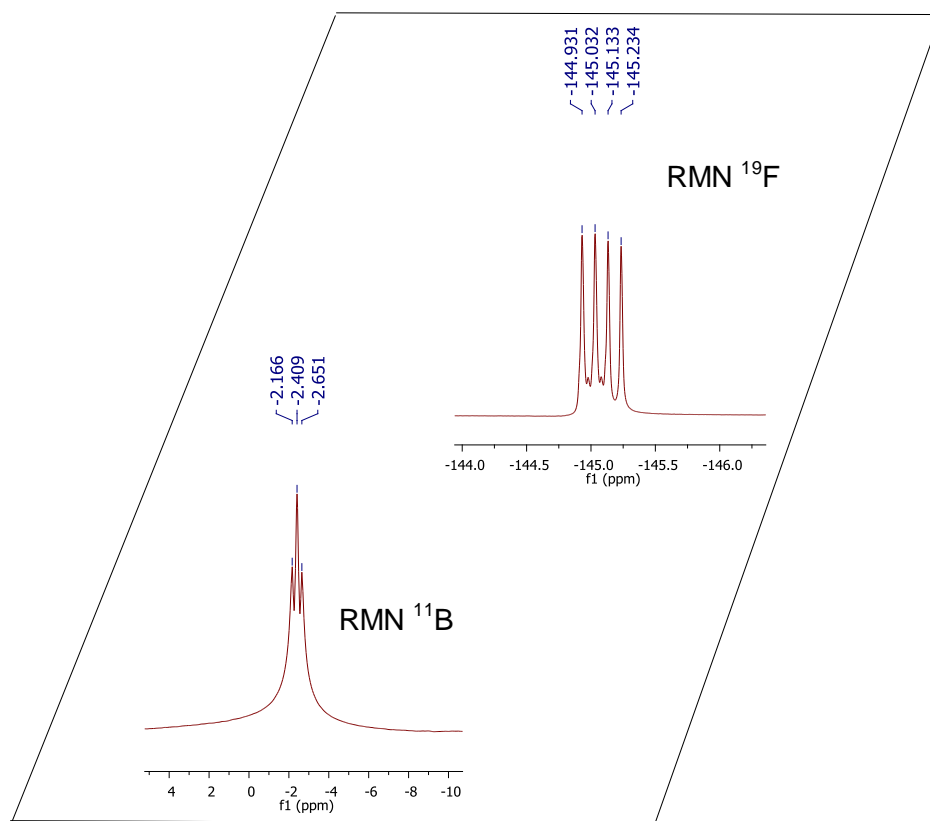


Figura 31. Espectros de RMN ^{11}B [128 MHz en CDCl_3] y RMN ^{19}F [128.5 MHz en CDCl_3] para el compuesto **2d**.

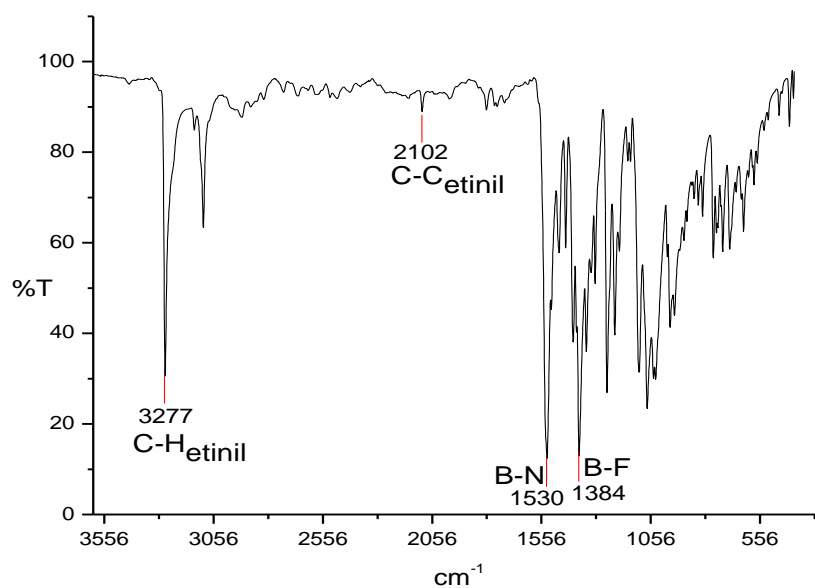


Figura 32. Espectro IR del compuesto 2d.

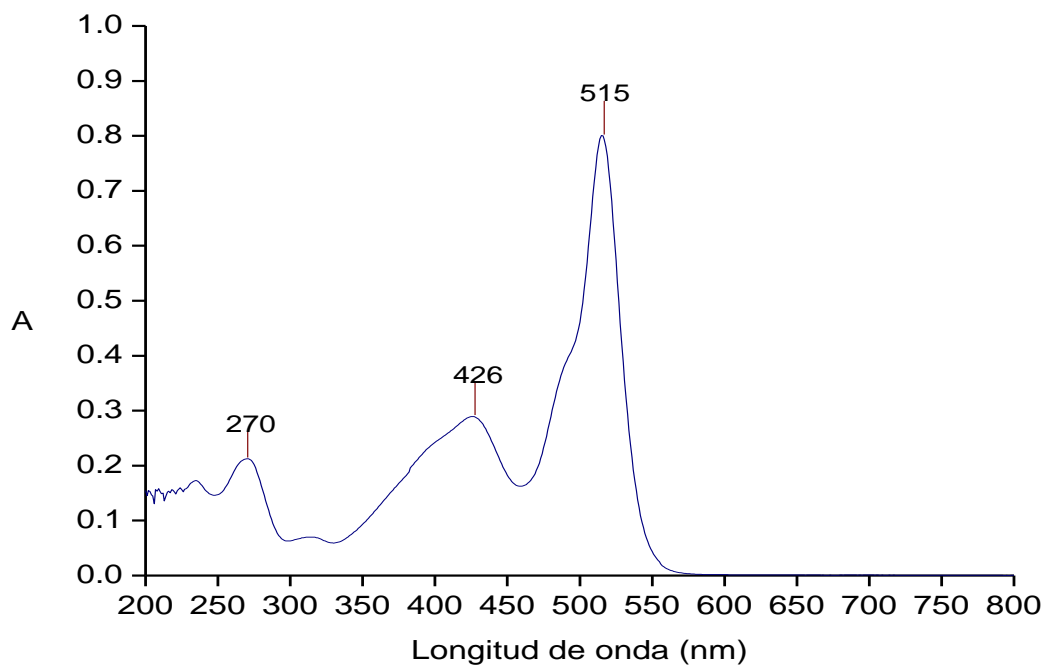
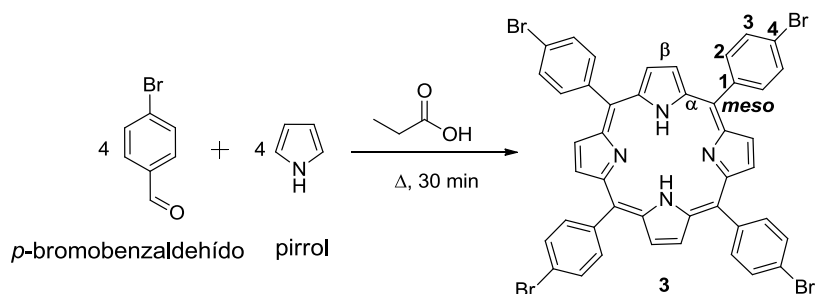


Figura 33. Espectro UV-Vis donde se observan las bandas de absorción del compuesto 2d.

III.2 Síntesis y análisis de Porfirinas.



Esquema 15. Síntesis de la porfirina *meso*-tetrakis(4-bromofenil)porfirina.

Para la formación de la porfirina se utilizó ácido propiónico con calentamiento a reflujo y posteriormente se añadieron cuatro equivalentes tanto de pirrol como de *p*-bromobenzaldehído (esquema 15). Debido a la simetría presentada por la porfirina en los espectros de RMN ¹H y ¹³C sólo se observa la cuarta parte de la molécula.

En el espectro de RMN ¹H se observan cuatro señales, una de ellas se encuentra en la región alifática del espectro como una señal simple que integra para dos hidrógenos en - 2.87 ppm correspondiente al NH, las tres señales restantes que se presentan en la región aromática en 8.83 ppm como una señal simple para H-β, el sistema AA'BB' del fenilo se encuentra en 8.05 ppm para H-3 y 7.90 ppm para H-2.

En el espectro de RMN ¹³C se observan seis señales, dos de éstas pertenecen a los carbonos C-β y C-*meso* en 131.1 y 119.0 ppm, respectivamente. Las señales del sustituyente en *meso* generan las cuatro señales restantes en 140.8 ppm se observan el carbono cuaternarios C-1 y C-4 en 123.0 ppm, los C-2 y C-3 aparecen en 130.0 y 135.0 ppm respectivamente

En el espectro de IR se observan cuatro bandas representativas en 3316 cm⁻¹ para N-H, 3076 cm⁻¹ para C-H_{ar}, 1473 cm⁻¹ para C-C_{ar}, y C-N en 796 cm⁻¹. En el espectro de UV-Vis la banda Soret absorbe en 419 nm, y se presentan cuatro bandas Q en 515, 550, 590, 646 nm. En las figuras 34-37 se muestran los espectros para este compuesto.

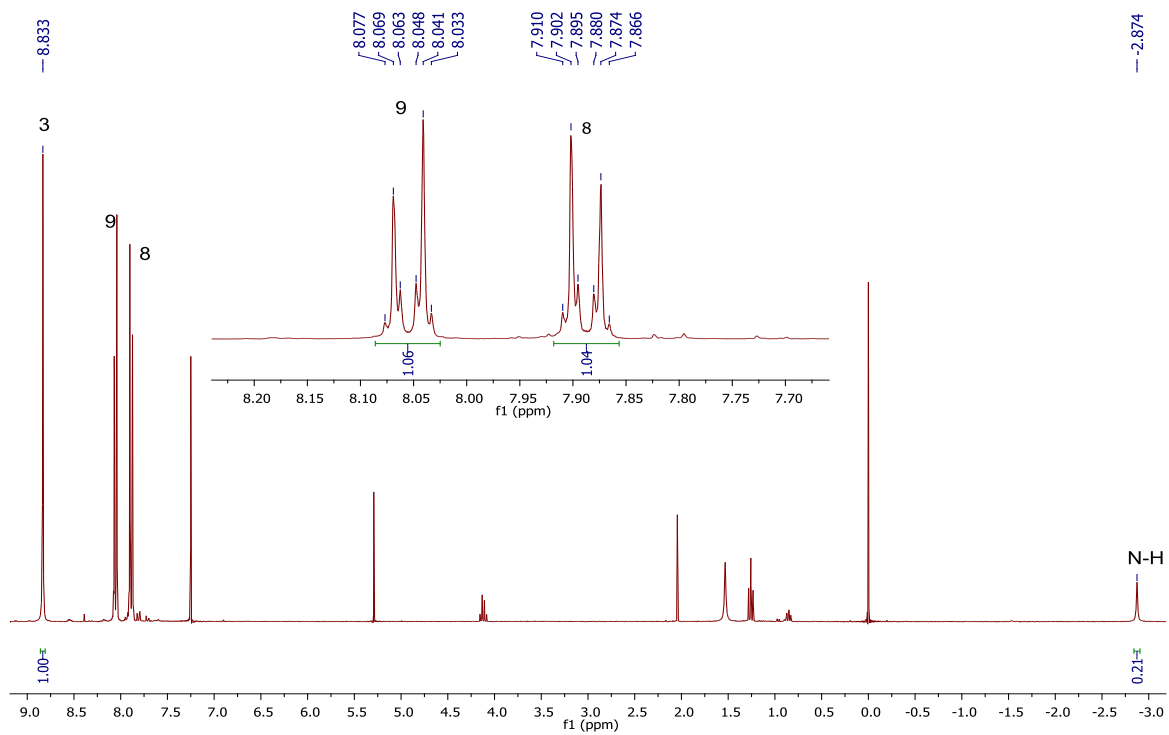


Figura 34. Espectro de RMN ^1H [400 MHz en CDCl_3] para la porfirina 3.

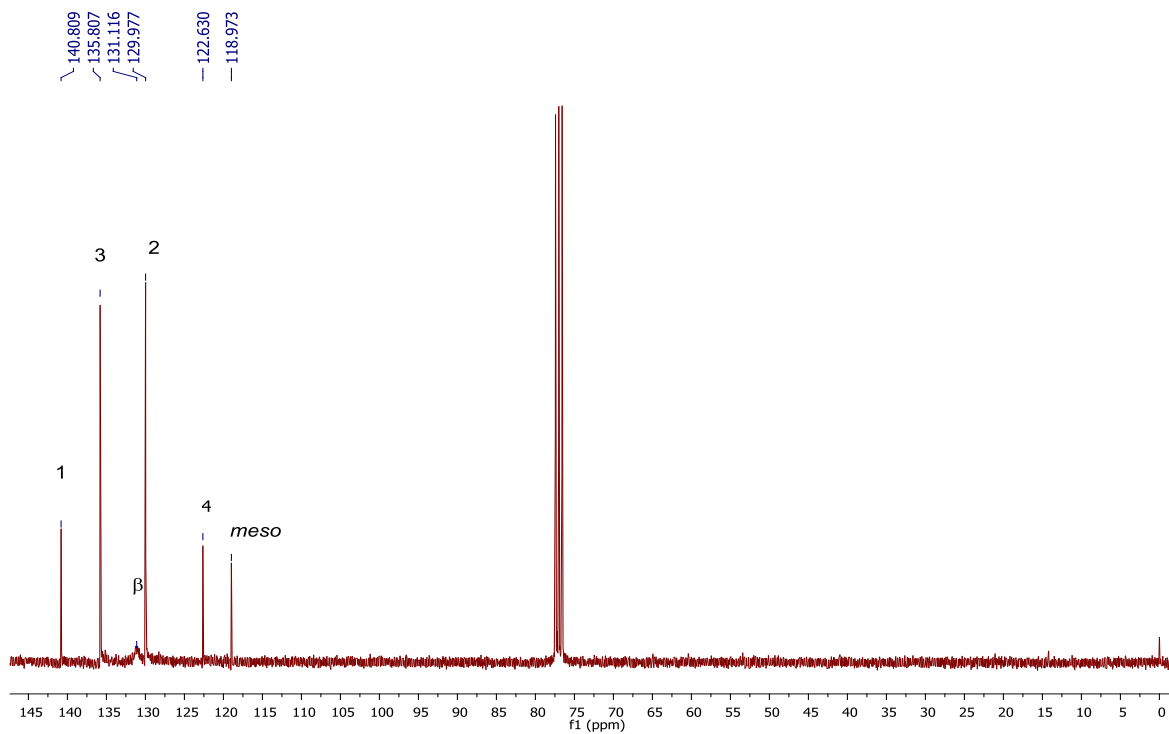


Figura 35. Espectro de RMN ^{13}C [100.5 MHz en CDCl_3] para la porfirina 3.

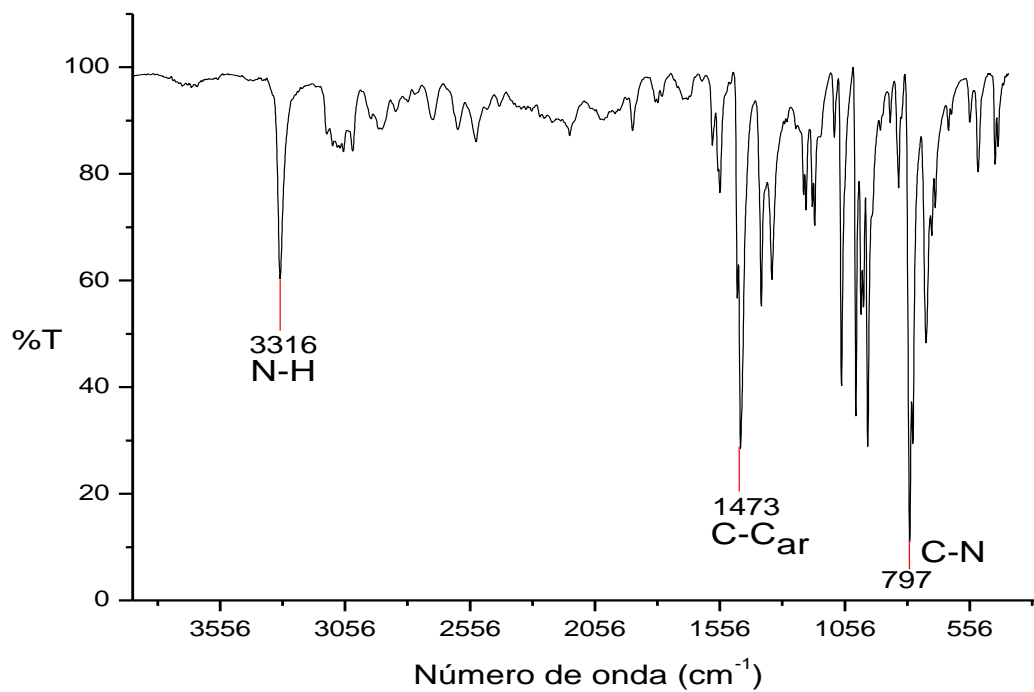


Figura 36. Espectro IR del compuesto 3.

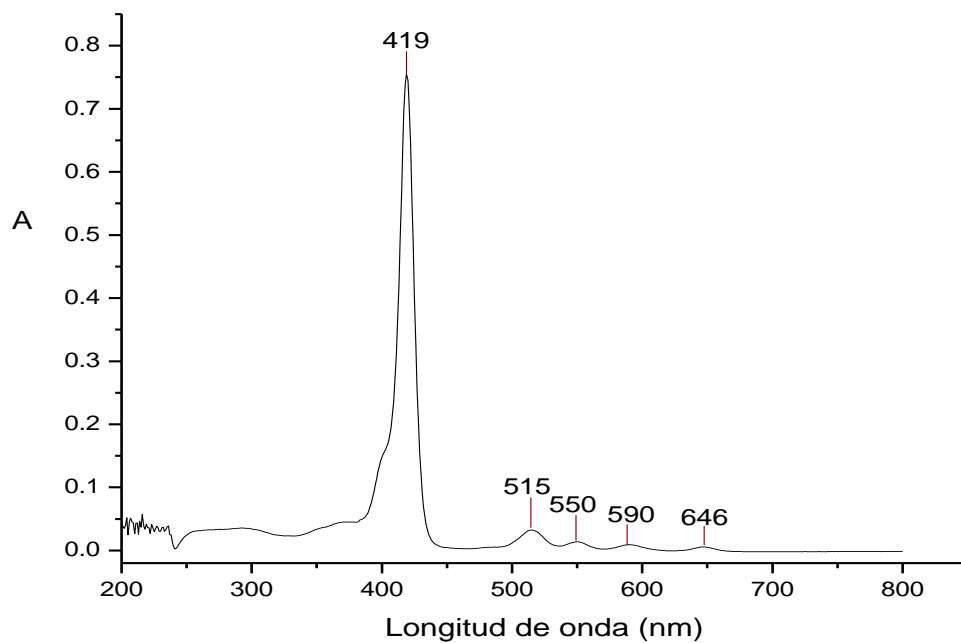
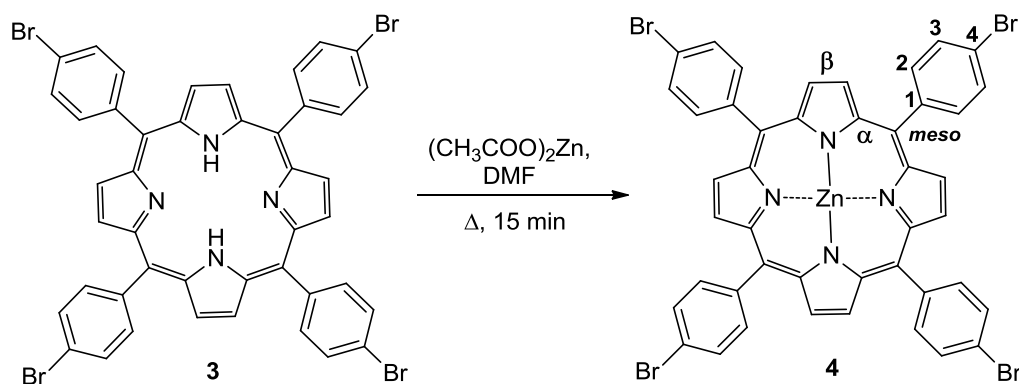


Figura 37. Espectro UV-Vis del compuesto 3.

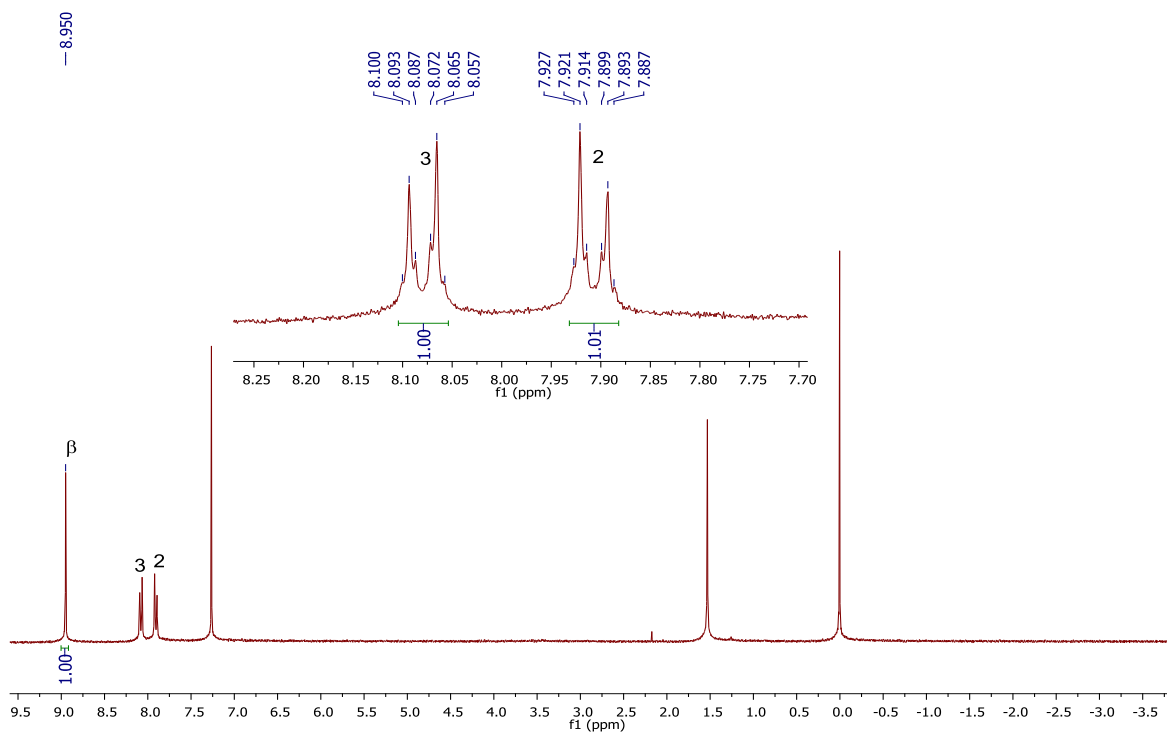


Esquema 16. Reacción de metalación de la porfirina **3** para obtener la porfirina **4**.

Para la metalación del compuesto **3**, éste y el acetato de zinc se disolvieron con DMF a reflujo, así se obtuvo la porfirina **4** (esquema 16). En el espectro de RMN ^1H para la porfirina metalada se pierde la señal perteneciente al NH ; las señales H- β y las correspondientes al sustituyente en la posición *meso* no presentan variación significativa, esto se puede apreciar en la tabla 7.

En el espectro de RMN ^{13}C en 150.0 ppm se observa la señal C- α , que no se puede apreciar para el macrociclo **3**, las señales H- β y las correspondientes al sustituyente en la posición *meso* no presentan variación significativa, esto se puede apreciar en la tabla 8.

En el espectro de IR la banda presente en 3316 cm^{-1} para la porfirina **3** ya no aparece en el compuesto **4**, debido a la coordinación del átomo de N con Zn, y la banda correspondiente a dicho enlace se encuentra en 998 cm^{-1} ; ^[50] en 3061 cm^{-1} se encuentra la banda del C-H_{ar}, en 1470 cm^{-1} para C-C_{ar} y en 797 cm^{-1} se encuentra la banda del grupo C-N. En el espectro de UV-Vis se observa un aumento de 3.88 nm en la banda Soret respecto a la λ_{abs} de la porfirina **3**, con una λ_{abs} de 423 nm y λ_{abs} de 551 nm para la banda Q. Los espectros de este compuesto se muestran en las figuras 38-41.



Espectro 38. Espectro de RMN ^1H [400 MHz en CDCl_3] para la porfirina 4.

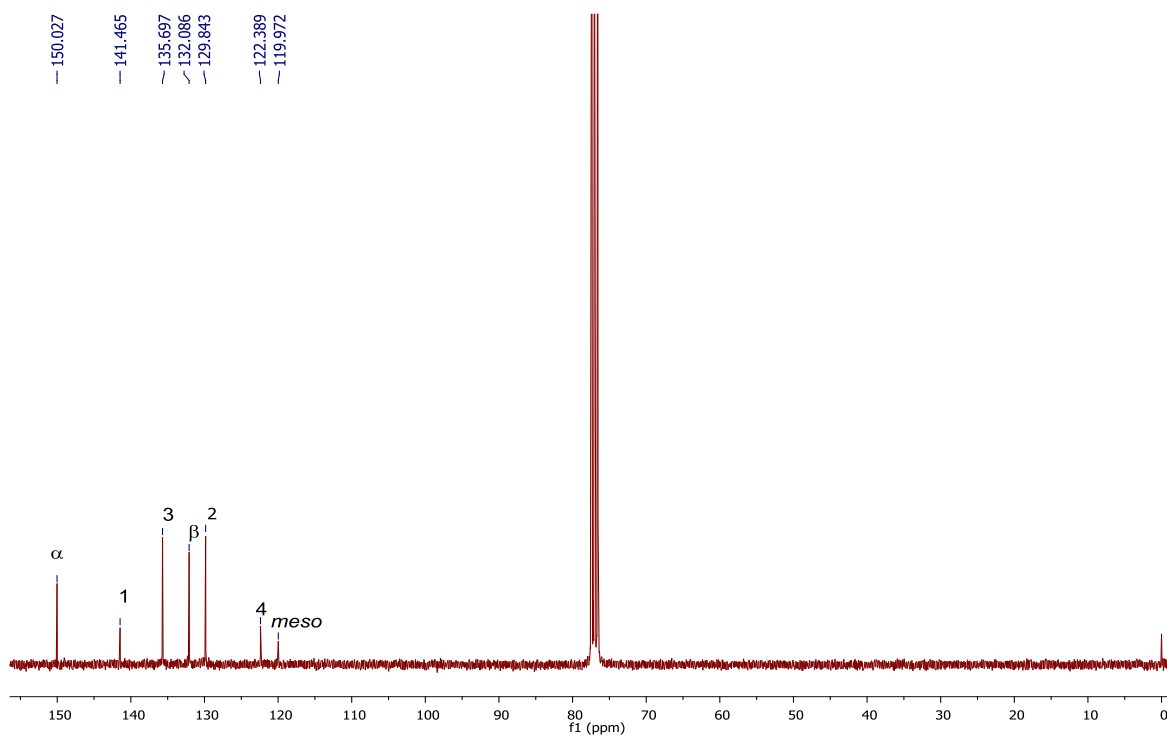


Figura 39. Espectro de RMN ^{13}C [100.5 MHz en CDCl_3] para la porfirina 4.

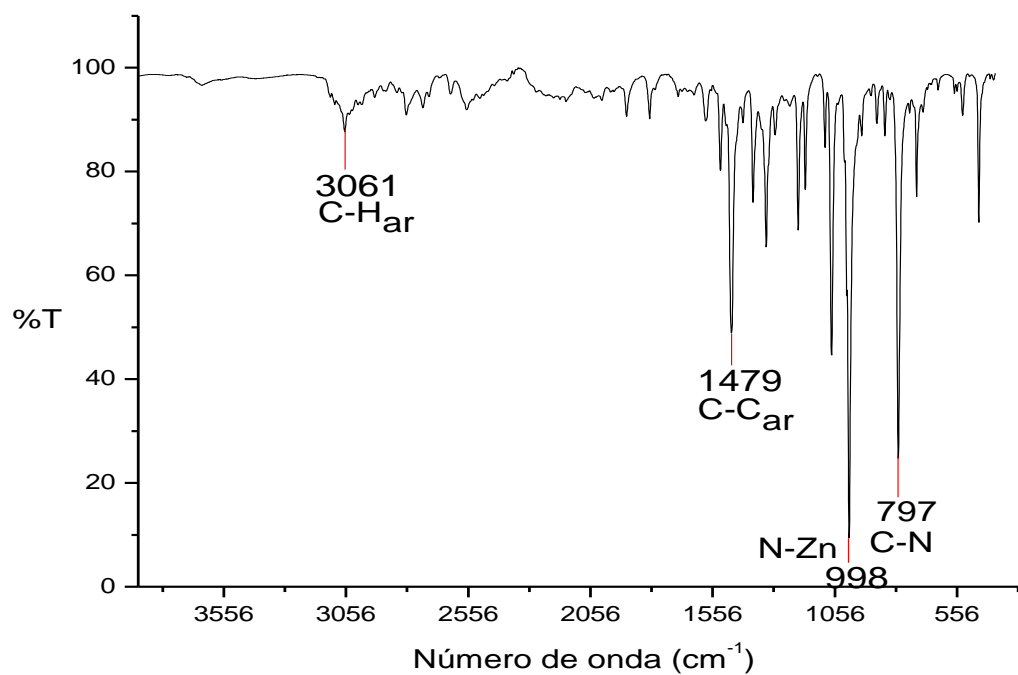


Figura 40. Espectro IR donde se observan los grupos principales del compuesto **4**.

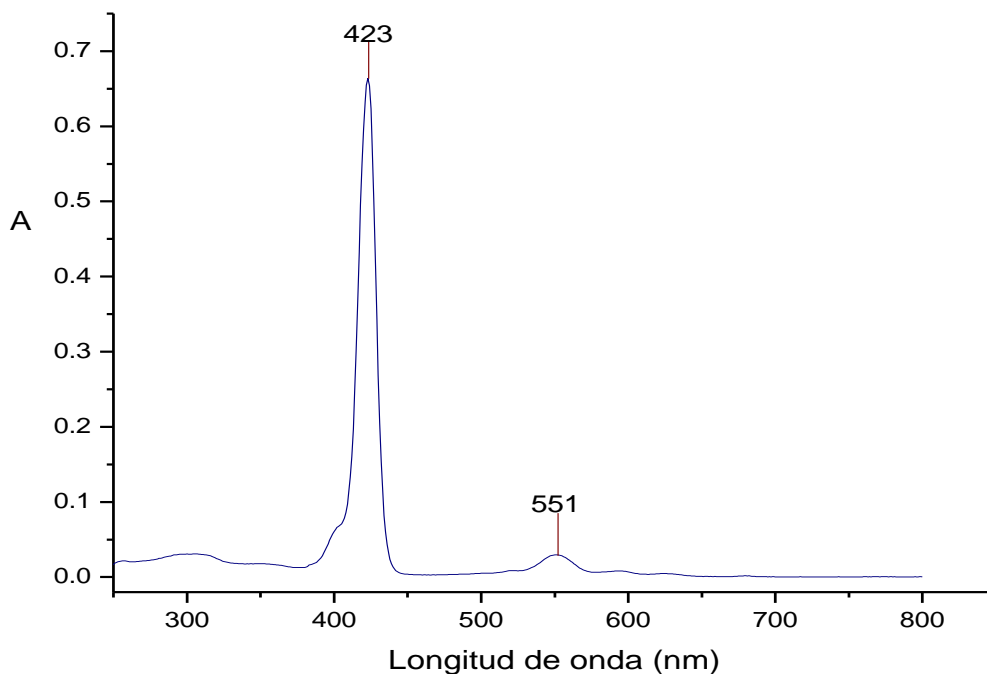


Figura 41. Espectro UV-Vis donde se observan las bandas de absorción del compuesto **4**.

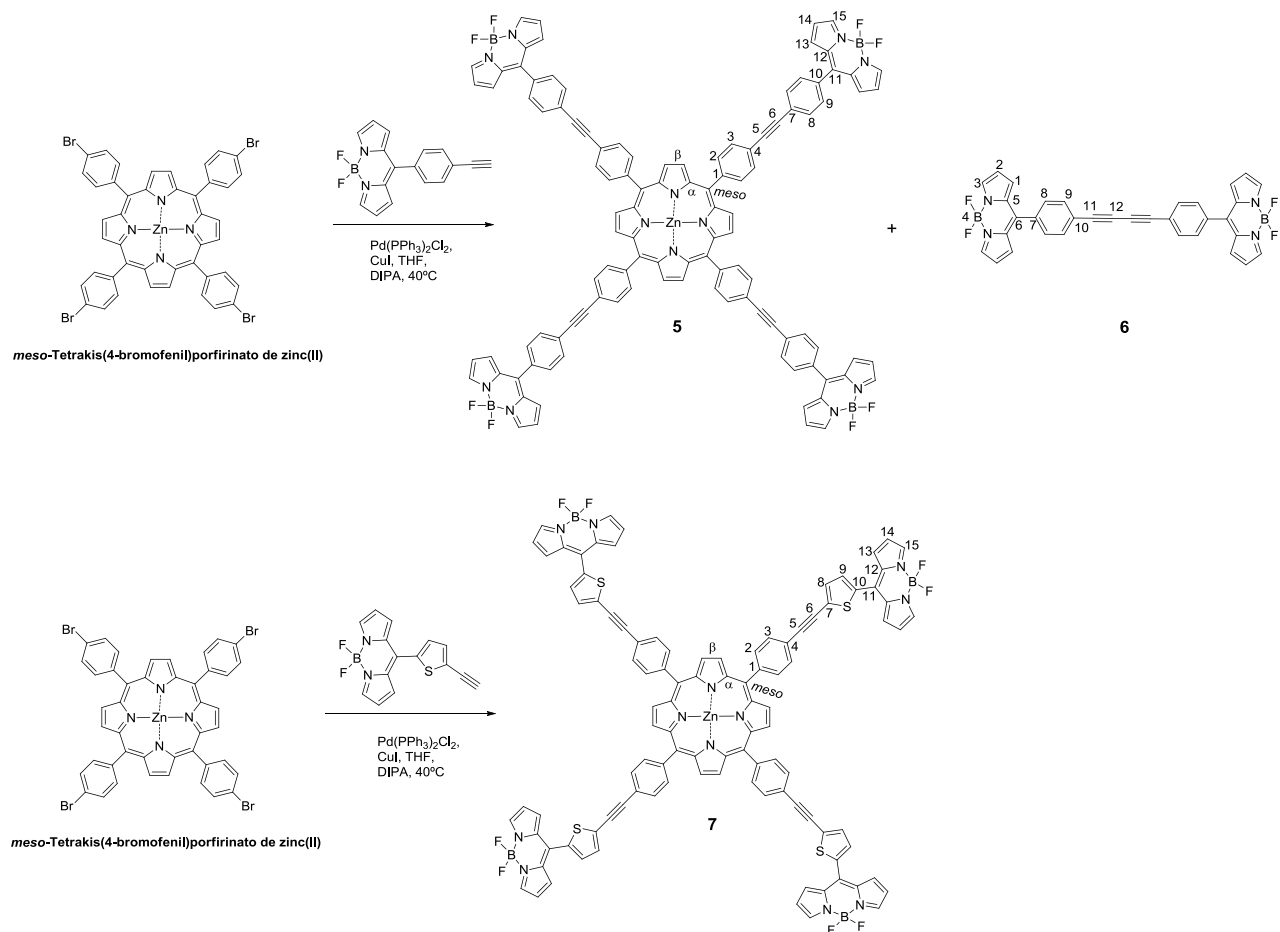
Compuesto	H-β	NH	H-2	H-3
3	8.83, 8H, s	-2.87, 2H, s	7.89, 8H, dt, <i>J</i> = 8.5, 2.4 Hz	8.06, 8H, dt, <i>J</i> = 8.5, 2.4 Hz
4	8.95, 8H, s	---	7.91, 8H, dt, <i>J</i> = 8.4, 2.0 Hz	8.08, 8H, dt, <i>J</i> = 8.4, 2.0 Hz

Tabla 7. RMN ¹H. Desplazamiento químico en ppm de las porfirinas **3** y **4**.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
3	140.8	130.0	120.0	140.8	131.2	135.8	119.0	135.8	122.6
4	122.4	135.7	135.7	122.4	141.5	120.0	129.8	132.1	150.0

Tabla 8. RMN ¹³C. Desplazamiento químico en ppm de las porfirinas **3** y **4**.

III.3 Síntesis y análisis de los compuestos BODIPY-Porfirina conjugados.



Esquema 17. Reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Sonogashira para la formación de los compuestos BODIPY-porfirina conjugados.

Para la formación de los compuestos BODIPY-porfirina conjugados la reacción se realizó bajo condiciones anhidras, por cada equivalente de la porfirina **4** se adicionaron 2 equivalentes del BODIPY **1d** o **2d**, 5% mol de Pd(PPh₃)₂Cl₂, 5% mol de CuI y 3 equivalentes de DIPA. Mas, en la reacción de síntesis para obtener el compuesto conjugado **5**, se obtuvo el compuesto **6**, que es el resultado del homocoplamiento de Glaser. En los espectros de RMN ¹H y ¹³C sólo se observa la mitad de la molécula debido a que presenta simetría. En el espectro de RMN ¹H se presentan cinco señales en la región aromática del espectro, el sistema AA'BB' del fenilo se encuentra en 7.64 y 7.52 ppm para H-9 y H-8, respectivamente; en 7.90 ppm para H-3, 6.86 ppm para H-1, 6.50 ppm para H-2.

En el caso de RMN ^{13}C se presentan 10 señales, las señales que se encuentran en 132.5 y 130.6 ppm para C-9 y C-8, respectivamente, son correspondientes al sistema AA'BB'; a 81.6 y 76.2 ppm para C-12 y C-11 son los carbonos que conforman al enlace triple; a 145.8 (C-7), 134.7 (C-6) y 124.3 (C-5) ppm se encuentran los carbonos cuaternarios; la señal de C-10 se traslapa con la señal de C-2 en 118.9 ppm; 144.6 ppm para C-3 y 131.3 ppm para C-1.

También se sacaron los espectros de RMN ^{11}B y ^{19}F , en el caso de RMN ^{11}B se observa una señal triple en 0.24 ppm, la cual nos muestra que hay acoplamiento entre los átomos de B y F, este acoplamiento y la presencia de F se muestran en RMN ^{19}F en -146.66 ppm. Las figuras 42-45 muestran los espectros de las técnicas de RMN y HSQC para este compuesto.

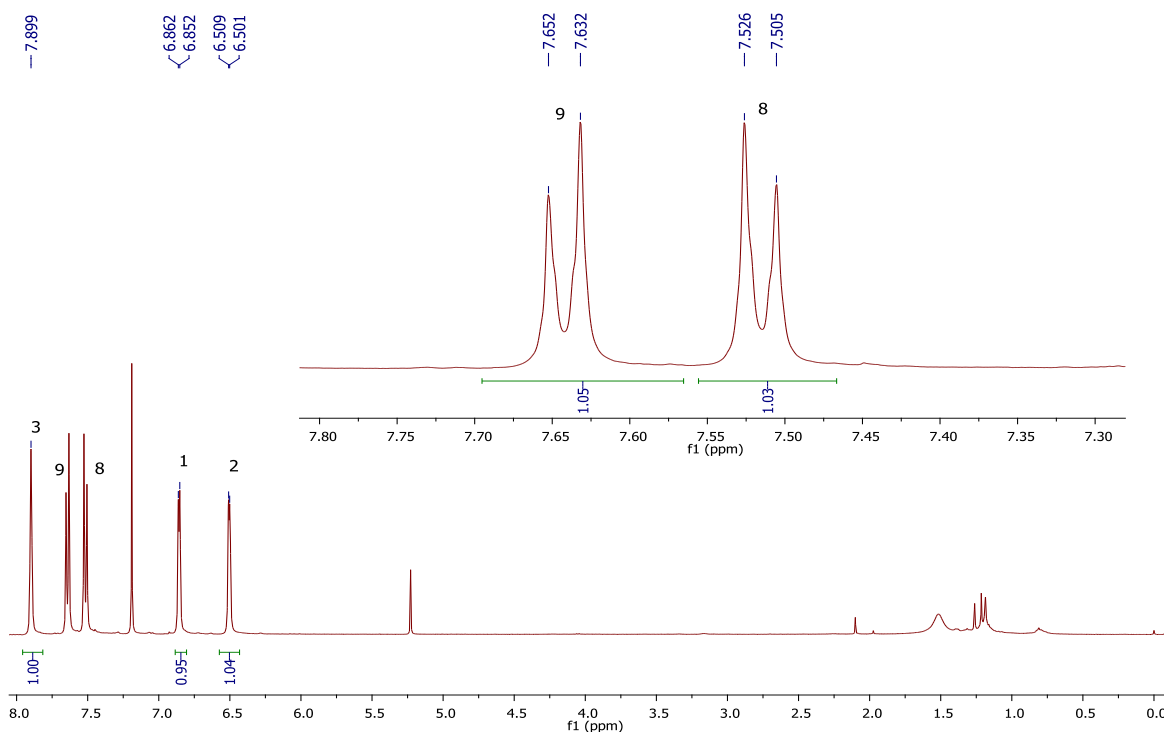


Figura 42. Espectro de RMN ^1H [400 MHz en CDCl_3] para el compuesto **6**.

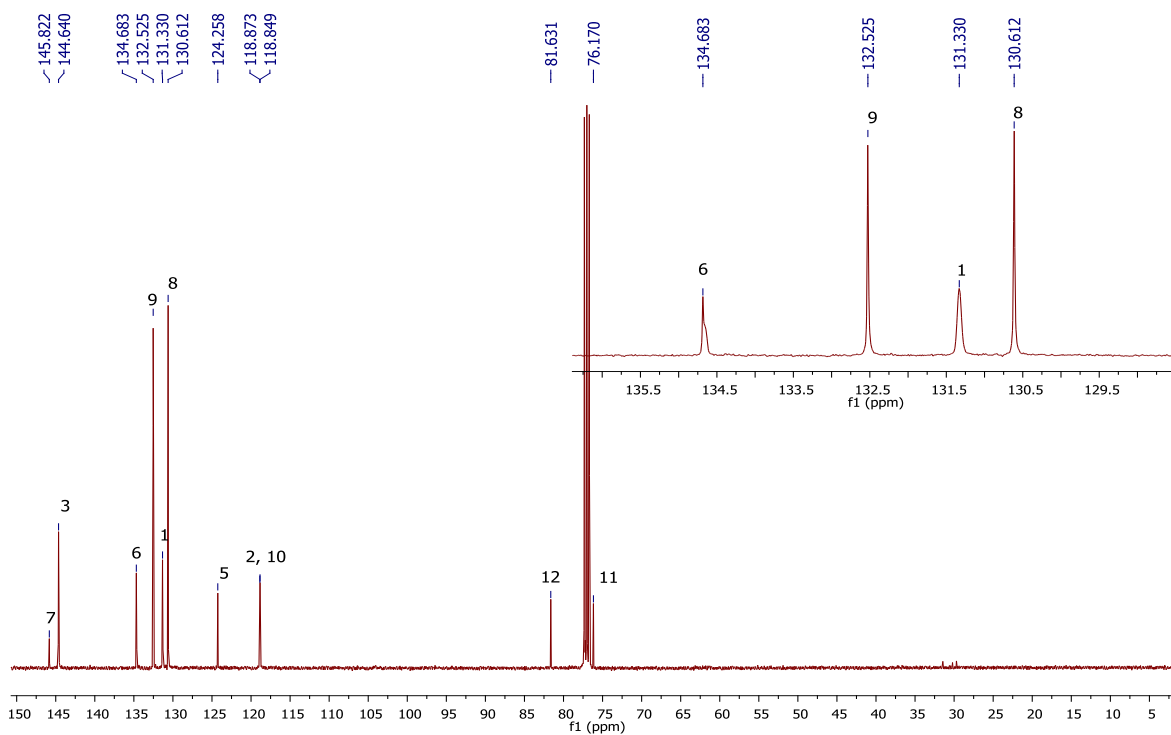


Figura 43. Espectro de RMN ^{13}C [400 MHz en CDCl_3] para el compuesto 6.

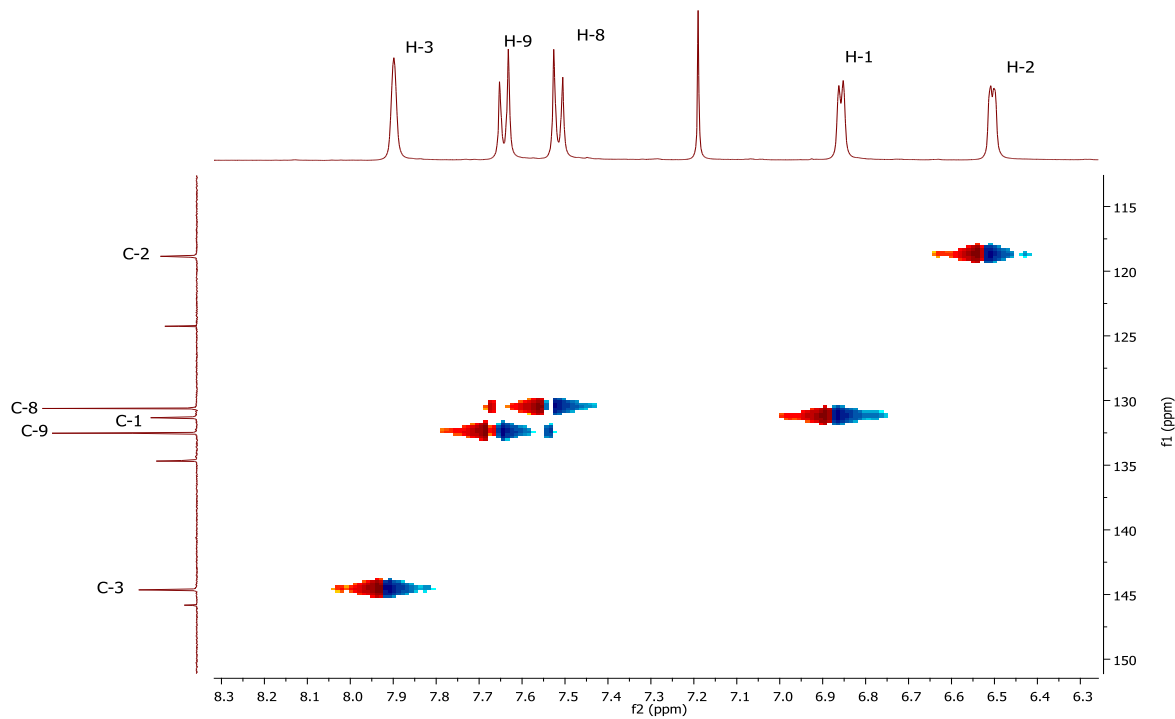


Figura 44. Espectro de HSQC que muestra la correlación entre ^1H y ^{13}C del compuesto 6.

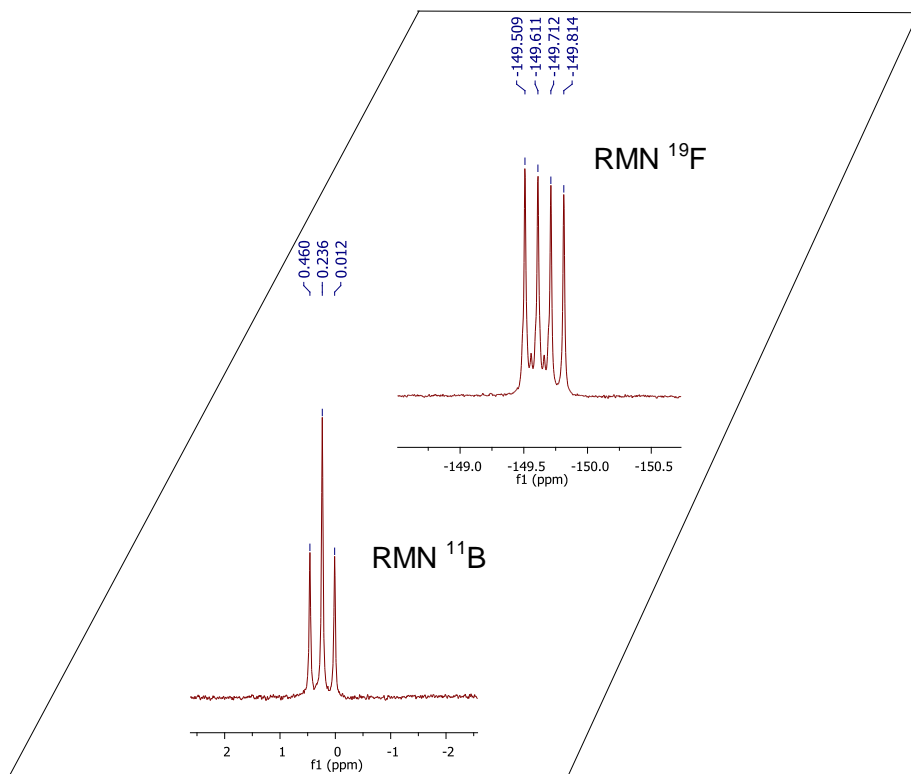


Figura 45. Espectros de RMN ^{11}B [128 MHz en CDCl_3] y RMN ^{19}F [128.5 MHz en CDCl_3] para el compuesto 6.

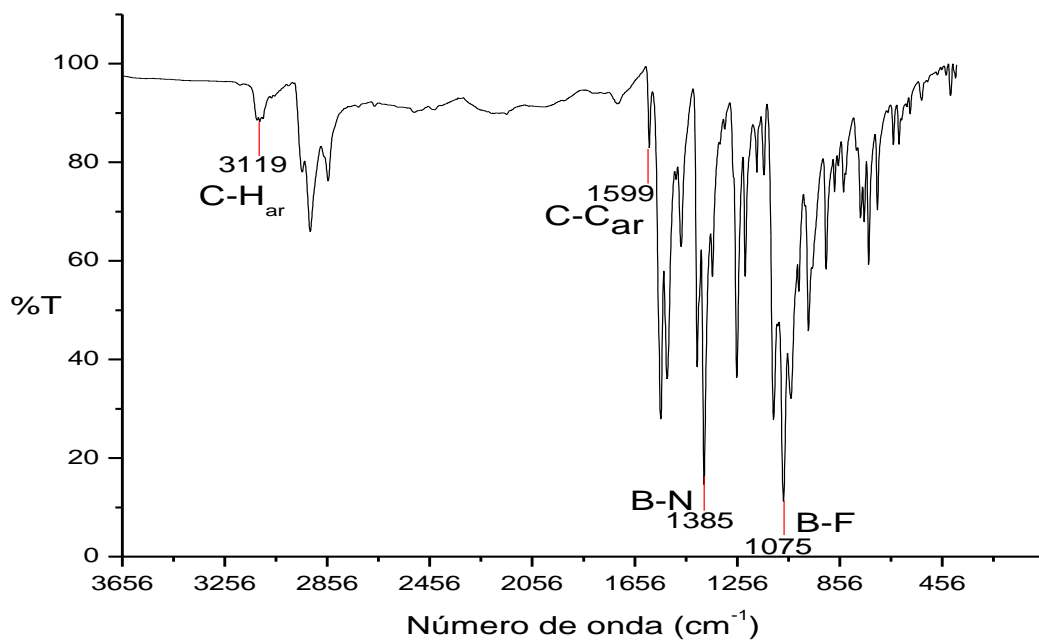


Figura 47. Espectro IR del compuesto 6.

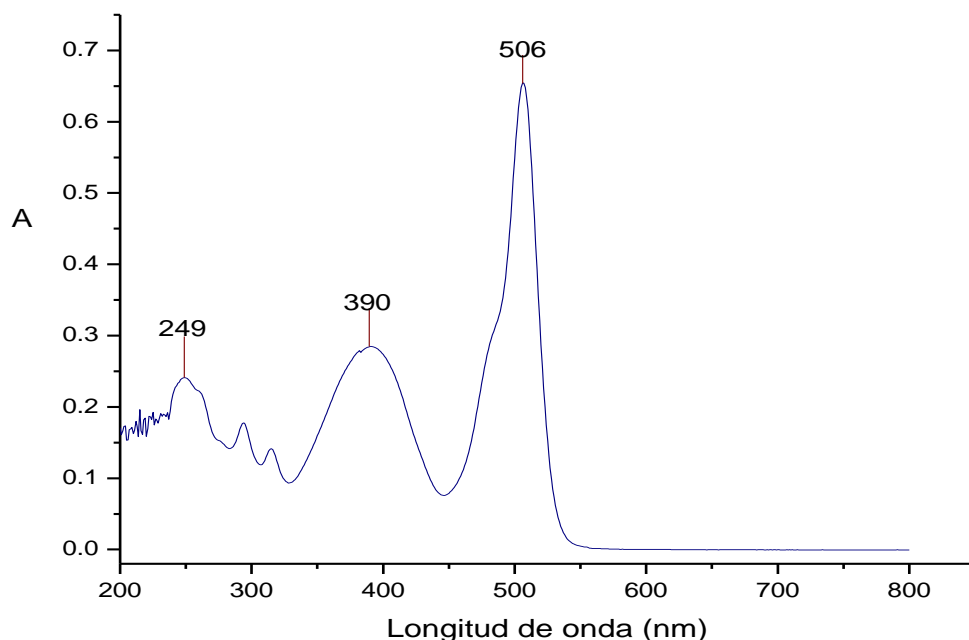


Figura 48. Espectro UV-Vis donde se observan las bandas de absorción del compuesto **6**.

Igualmente se realizó espectroscopia de IR y UV-Vis. El espectro de IR nos muestra en 3119 cm^{-1} las bandas del grupo C-H_{ar} , en 1599 cm^{-1} para el grupo C-C_{ar} , en 1385 cm^{-1} para B-N y 1075 cm^{-1} para B-F. En el espectro de UV-Vis se observan tres bandas de absorción en 249, 390 y 506 nm. Comparado con el compuesto **1d**, en el compuesto **6** disminuye la absorción de las primeras dos bandas de absorción, pero la última banda presenta un aumento en la absorción por 1.25 nm. Las figuras 46 y 47 muestran los espectros de IR y UV-Vis para este compuesto.

En el caso del compuesto **7** la purificación fue complicada y sólo se obtuvo muestra para realizar el análisis de RMN ^1H , para el núcleo porfirínico las señales se presentan en 8.95 ppm para H- β como una señal simple; en 8.08 ppm para H-2 y 7.90 ppm para H-1, que son los hidrógenos del sistema AA'BB' del fenilo, para el segmento del BODIPY se presentan cinco señales: en 7.96 ppm para el H-14, en 7.32 ppm para H-12 y en 6.60 ppm para H-13, que son los hidrógenos del anillo pirrólico; en 7.60 ppm para H-8 y en 7.48 ppm para H-7, correspondientes al sistema AB del tiofeno. El espectro de RMN ^1H se muestra en la figura 48.

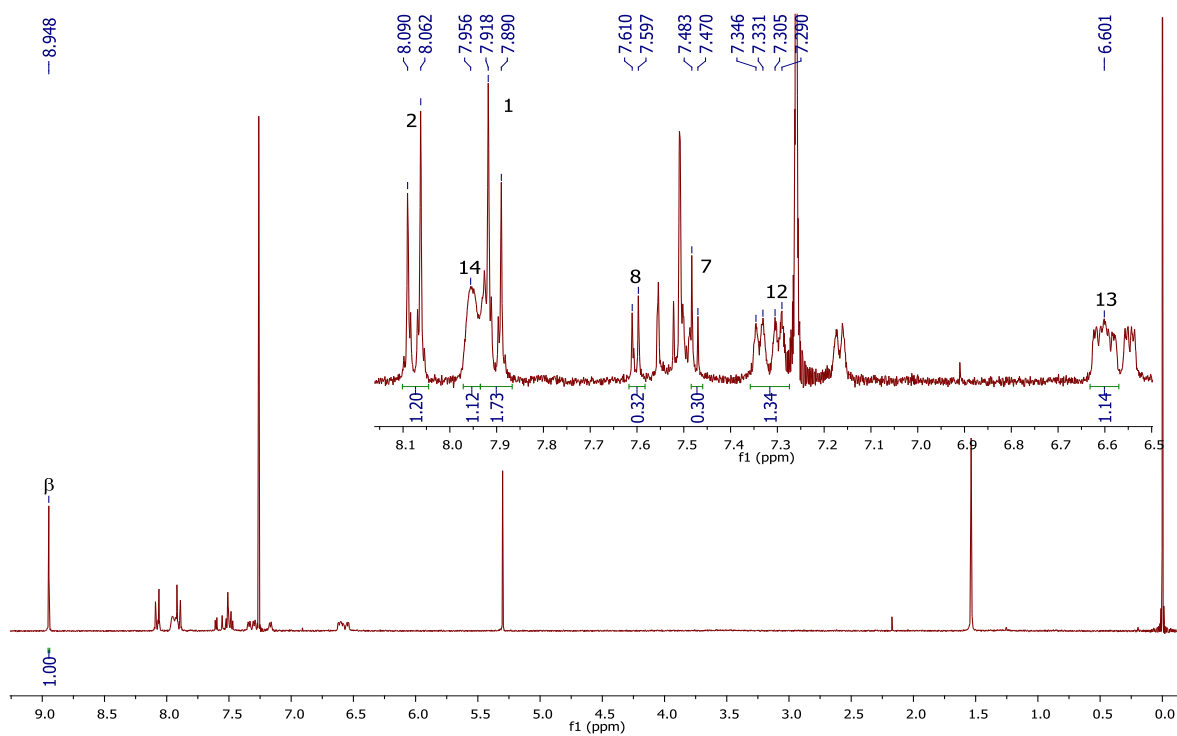
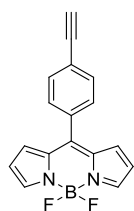


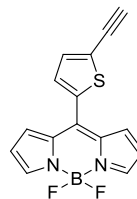
Figura 48. Espectro de RMN ^1H [400 MHz en CDCl_3] para el compuesto **7**.

CONCLUSIONES.

Se sintetizó, optimizó, y caracterizó por medio de técnicas como RMN, IR y UV-Vis, a los compuestos intermediarios de la síntesis propuesta, como es el caso de la reacción de desprotección de los compuestos **1c** y **2c**, para la obtención de etinil-BODIPYs como lo son **1d** y **2d**, donde la técnica de desprotección fue optimizada mejorando los rendimientos.

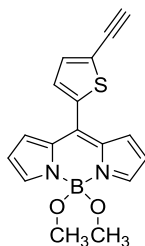


1d meso-(4-etinilfenil)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno



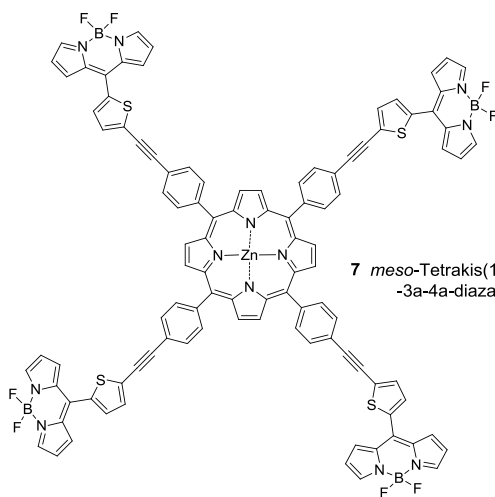
2d meso-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno

Dentro de los pasos de síntesis para obtener el etinil-BODIPY, se obtuvo un O-BODIPY, el cual puede ser estudiado para conocer la variación en la absorción respecto a los F-BODIPY al ser conjugados con un núcleo porfirínico.



2e meso-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-dimetoxi-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno

Se sintetizó y caracterizó por RMN ^1H un nuevo compuesto BODIPY-porfirina conjugado (**7**), aunque no se logró determinar la absorción que presenta este compuesto.



7 meso-Tetrakis(11-(5-etiniltiofen-2-il)-4,4-difluoro-4-bora-3a-4a-diaza-s-indaceno)porfirinato de zinc(II)

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C. Y. Lee, J. T. Hupp, *Langmuir*, **2010**, 26, 3760-3765.
- [2] F. Li, S. I. Yang, Y. Ciringh, J. Seth, C. H. Martin III, D. L. Sing, D. Kim, R. R. Birge, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10001-10017.
- [3] (a) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184-1201, (b) A. C. Benniston, G. Copley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 4124-4131.
- [4] M. Biesaga, K. Pyrżyńska, M. Trojanowicz, *Talanta*, **2000**, 51, 209-224.
- [5] F. Fungo, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber, E. N. Durantini, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 645-650.
- [6] M. O. Senge, Y. M. Shaker, M. Pinteá, C. Ryppa, S. S. Hatscher, A. Ryan, Y. Sergeeva, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 237-258.
- [7] J. Bañuelos, F. López-Arbeloa, T. Arbeloa, V. Martínez, I. López-Arbeloa, *Applied Science Innovations Pvt. Ltd.* **2012**, 641-677.
- [8] A. Treibs, F. H. Kreuzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 208-223.
- [9] R. Ziessel, A. Harriman, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 611-631.
- [10] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 1130-1172.
- [11] V. Leen, P. Yuan, L. Wang, N. Boens, W. Dehaen, *Org. Lett.* **2012**, 14, 6150-6153.
- [12] S. Rihn, P. Retailleau, N. Bugsaliewicz, A. De Nicola, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 7008-7013.
- [13] (a) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442-4489. (b) W. M. Sharman, J. E. Van Lier, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2000**, 4, 441-453.
- [14] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- [15] S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8551-8553.
- [16] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891-4932.
- [17] Y. Ni, W. Zeng, K. W. Huang, J. Wu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1217-1219.
- [18] R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman, *New J. Chem.* **2007**, 31, 496-501.

- [19] B. C. Popere, A. M. Della Pelle, S. Thayumanavan, *Macromolecules*, **2011**, 44, 4767-4776.
- [20] A. Kamkaew, H. L. Siang, B. L. Hong, V. K. Lik, Y. C. Lip, K. Burgess, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 77-88.
- [21] W. Küster, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1912**, 82, 463-483.
- [22] H. Fischer, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1915**, 95, 34-60.
- [23] H. Fischer, K. Zeile, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1929**, 468, 98-116.
- [24] L. R. Milgrom, *The colours of life*, Oxford University Press, New York, **1997**, 1-249.
- [25] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 625-627.
- [26] V. Král, J. Králová, R. Kaplánek, T. Bríza, P. Martásek, *Physiol. Res.* **2006**, 55, 3-26.
- [27] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- [28] M. J. Crossley, P. Thordarson, J. P. Bannerman, P. J. Maynard, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **1998**, 2, 511-516.
- [29] R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 12, 343-349.
- [30] N. Z. Mamardashvili, O. A. Golubchikov, *Russ. Chem. Reviews*, **2000**, 69, 307-323.
- [31] J. E. Merritt, K. L. Loening, *Eur. J. Biochem.* **1980**, 108, 1-30.
- [32] S. Rodríguez, G. de la Torre, T. Torres, *An. R. Soc. Esp. Quím.* **2003**, 84-98.
- [33] K. F. Cheng, C. M. Drian, K. Grohmann, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2075-2083.
- [34] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 827-836.
- [35] O. Barbosa García, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortíz, M. Rodríguez, E. Pérez-Gutiérrez, M. A. Meneses-Nava, J. L. Pichardo, N. Ornelas, P. L. López de Alba, *Acta Universitaria*, **2012**, 22, 36-48.
- [36] S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 923-925.
- [37] A. M. Bagher, *Sustainable Energy*, **2014**, 3, 85-90.

- [38] C. Jiao, L. Zhu, J. Wu, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6610-6614.
- [39] L. Zoli, P. G. Cozzi, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 218-220.
- [40] J.-M. You, H. Jeong, H. Seo, S. Jeon, *Sens. Actuators B*, **2010**, 146, 160-164.
- [41] T. K. Khan, R. R. S. Pissurlenkar, M. S. Shaikh, M. Ravikanth, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 697, 65-73.
- [42] E. Peña-Cabrera, A. Aguilar-Aguilar, M. González-Domínguez, E. Lager, Rubí Zamudio-Vázquez, Jazmín Godoy-Vargas, F. Villanueva-García, *Org. Lett.* **2007**, 9, 3985-3987.
- [43] Y. Fu, Q. He, D. Zhu, Y. Wang, Y. Gao, H. Cao, J. Cheng, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11266-11268.
- [44] M. Benstead, G. A. Rosser, A. Beeby, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10, 992-999.
- [45] L. Liu, W. Y. Wong, Y. W. Lam, W. Y. Tam, *Inorg.Chim. Acta*, **2007**, 360, 109-121.
- [46] Z. Yin, A. Y.-Y. Tam, K. M.-C.Wong, C. H. Tao, B. Li, C.-T.Poon, L. Wu, V. W.-W. Yam, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11340-11350.
- [47] M. Benstead, G. A. Rosser, A. Beeby, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10, 992-999.
- [48] F. León-Cedeño, M. Menes-Arzate, H. García-Ortega, *Revista Cubana de Química*, **2006**, 18, 140-143.
- [49] E. H. Cho, S. H. Chae, K. Kim, S. J. Lee, J. Joo, *Synth. Met.* **2012**, 162, 813-819.
- [50] B. Minaev, M. Lindgren, *Sensors*, **2009**, 9, 1937-1966.