



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE DERIVADOS DE BODIPYS PARA SU POSIBLE
APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICA**

PRESENTA

MÓNICA FARFÁN PAREDES



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: Dr. Fernando León Cedeño

SECRETARIO: Profesor: Dr. José Norberto Farfán García

1er. SUPLENTE: Profesor: Dr. Héctor García Ortega

2° SUPLENTE: Profesor: M. en C. Margarita Romero Ávila

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, LABORATORIO 201**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Norberto Farfán García

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Margarita Romero Ávila

SUSTENTANTE:

Mónica Farfán Paredes

ÍNDICE

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| I. Abreviaturas y Símbolos | 1 |
| II. Introducción | 3 |
| III. Antecedentes | 4 |
| 1. Dipirrometano | 6 |
| 1.1. Síntesis | 6 |
| 1.2. Reactividad | 8 |
| 2. BODIPY | 9 |
| 2.1. Historia y estructura del BODIPY | 9 |
| 2.2. Síntesis de BODIPYs | 10 |
| 2.3. Reactividad | 11 |
| 2.4. Propiedades | 15 |
| 2.5. Aplicaciones | 16 |
| 3. Celdas Solares | 16 |
| 3.1. Celdas solares orgánicas | 17 |
| 3.2. Funcionamiento | 18 |
| 3.3. Ventajas de las celdas orgánicas | 20 |
| IV. Objetivos Generales | 22 |
| V. Hipótesis | 22 |
| VI. Metodología Experimental | 22 |
| VII. Resultados y Análisis | 23 |
| VIII. Conclusiones | 41 |
| IX. Procedimiento Experimental | 42 |
| X. Anexo | 49 |
| XI. Referencias | 55 |

I. ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

| | |
|------------------------------------|--|
| BODIPY | Boro dipirrometeno |
| OPVs | Celdas fotovoltaicas orgánicas |
| PSC | Celdas solares de polímeros |
| OSC | Celdas solares de oligómeros |
| DSSC | Celdas solares sensibilizadas por colorante |
| BHJ | Heterounión en bulto |
| MEH-PPV | Poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilvinileno) |
| ITO | Óxido de indio y estaño |
| BF ₃ ·Et ₂ O | Eterato de trifluoruro de boro |
| p-TsOH | Ácido para toluensulfónico |
| TFA | Ácido trifluoroacético |
| Ac ₂ O | Anhídrido acético |
| DDQ | 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona |
| THF | Tetrahidrofurano |
| DMSO | Dimetil sulfóxido |
| NBS | N-bromosuccinimida |
| AcOEt | Acetato de etilo |
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| COSY | Espectroscopía de correlación ¹ H- ¹ H |
| HSQC | Espectroscopía heteronuclear a un enlace |
| FTIR | Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier |
| ATR | Reflectancia total atenuada |
| UV/Vis | Ultravioleta/Visible |
| EM | Espectrometría de masas |
| IE | Impacto electrónico |
| CG | Cromatografía de gases |
| EMAR | Espectrometría de masas de alta resolución |
| ESI-TOF | Ionización de electro spray por tiempo de vuelo |

| | |
|-----------|------------------------|
| Rf | Factor de retención |
| % | Porcentaje |
| Hz | Hertzio |
| °C | Grados Celsius |
| δ | Desplazamiento químico |
| ppm | Partes por millón |
| λ | Longitud de onda |
| nm | Nanómetros |
| ν | Número de onda |

II. INTRODUCCIÓN

Uno de los retos de hoy en día dentro de la comunidad científica, es el de lograr el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de aprovechar las fuentes de energía disponibles al máximo y cuidando al planeta del impacto ambiental. En adición, la complejidad de estos sistemas y procesos a menudo requieren de programas multidisciplinarios que conectan las interfaces entre la química y otras disciplinas. Así mismo, es importante conocer y desarrollar nuevas estrategias para minimizar el impacto relacionado con las actividades energéticas. La química, con su enfoque a nivel molecular, juega un papel importante al atender los procesos y requerimientos necesarios para llevar a cabo la conversión de energía.

Hoy en día las técnicas de síntesis y caracterización de materiales moleculares, han hecho esto una meta posible. Nuestro interés es el de desarrollar nuevos materiales capaces de absorber la energía solar y convertirla en energía útil para satisfacer las necesidades energéticas durante los siguientes años. Dentro de los materiales orgánicos que se han estudiado, la familia del 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno, conocido comúnmente como BODIPY, ha sido de gran interés en los últimos años debido a sus excelentes propiedades, entre las cuales destacan una alta estabilidad fotoquímica y buena solubilidad. Con base a la química de estos compuestos, en este trabajo se ha planteado como objetivo sintetizar nuevos derivados que hagan más versátil su modificación para crear sistemas más complejos y estos puedan ser estudiados para su uso en la creación de nuevos dispositivos.

La extensión de la conjugación en estas moléculas, o la introducción de grupos que permitan tener una estructura tipo donador/aceptor pueden resultar favorables para incrementar propiedades como los coeficientes de absorción y el buen transporte de carga, lo que lleva a pensar que estos compuestos pueden ser potenciales candidatos para su uso como sensibilizadores en celdas solares orgánicas.

III. ANTECEDENTES

Las fuentes de energía que se utilizan hoy en día provienen principalmente de combustibles fósiles como el petróleo, carbón y gas natural. A excepción de algunas energías como la nuclear, las restantes son generadas de manera directa o indirecta por el sol. Por lo anterior, es muy importante encontrar metodologías adecuadas para transformar la energía solar en energía útil de manera eficiente y de bajo costo. Una de las aproximaciones más exitosas han sido las celdas solares, siendo éstas los dispositivos más prometedores en la búsqueda de fuentes de energía renovables y sustentables.¹ En los últimos años se han desarrollado diversos materiales orgánicos (polímeros, oligómeros), cuyas propiedades optoelectrónicas les han permitido ser usados para hacer más eficientes a estos dispositivos.

Una de las propiedades más interesantes que han mostrado los materiales orgánicos ha sido la fotoconductividad, la cual fue observada sobre el antraceno a principios del siglo XX. A principios de los años 1960's se descubrieron algunos tintes comunes que tenían propiedades semiconductoras como el azul de metileno, que tiempo después se colocaron entre los primeros materiales orgánicos que presentaron el efecto fotovoltaico, efecto que también fue observado en muchas moléculas biológicas importantes como los carotenos, la clorofila, y las porfirinas, además de otras estructuras relacionadas como las ftalocianinas (Figura 1).

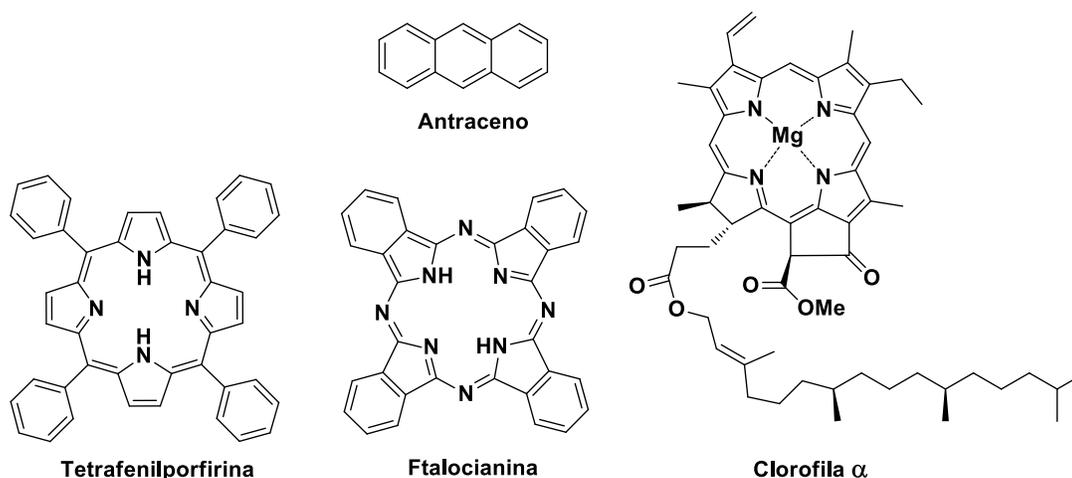


Figura 1. Moléculas orgánicas que han mostrado efecto fotovoltaico.

Las porfirinas y algunos polímeros orgánicos fueron los primeros compuestos en ser estudiados y que presentaban el efecto fotovoltaico, entre los que se encuentran el poli(vinilcarbazol), el polinitruro de azufre, el poliacetileno² y el poli(3-alkiltiofeno) (Figura 2).³

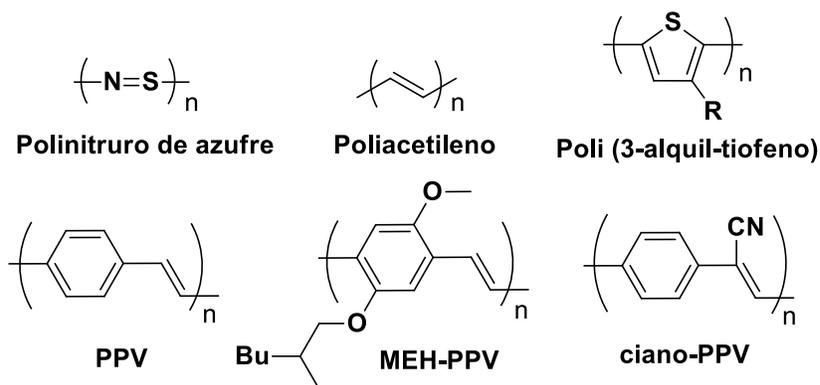


Figura 2. Algunos polímeros conjugados investigados en celdas orgánicas. Abajo están el polifenilvinileno (PPV), el poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilvinileno) (MEH-PPV) y el ciano-PPV.

Recientemente se han investigado una familia de compuestos análogos a las porfirinas, estos compuestos son los colorantes de BODIPY, que han presentado excepcionales propiedades semiconductoras que han permitido su aplicación como sensibilizadores de celdas solares orgánicas (Figura 3).⁴

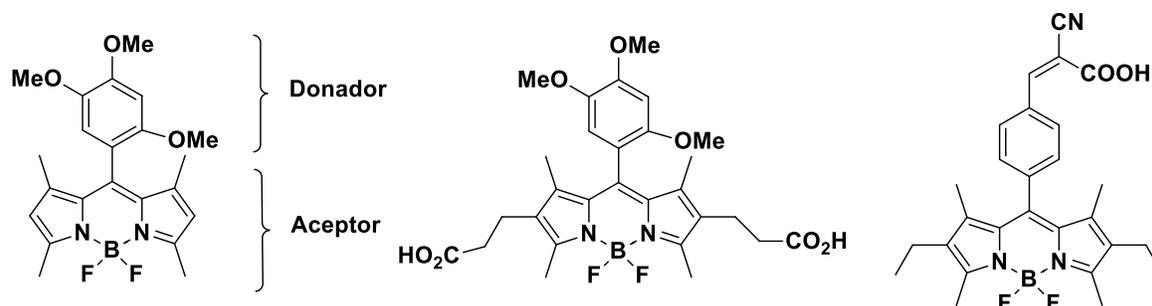
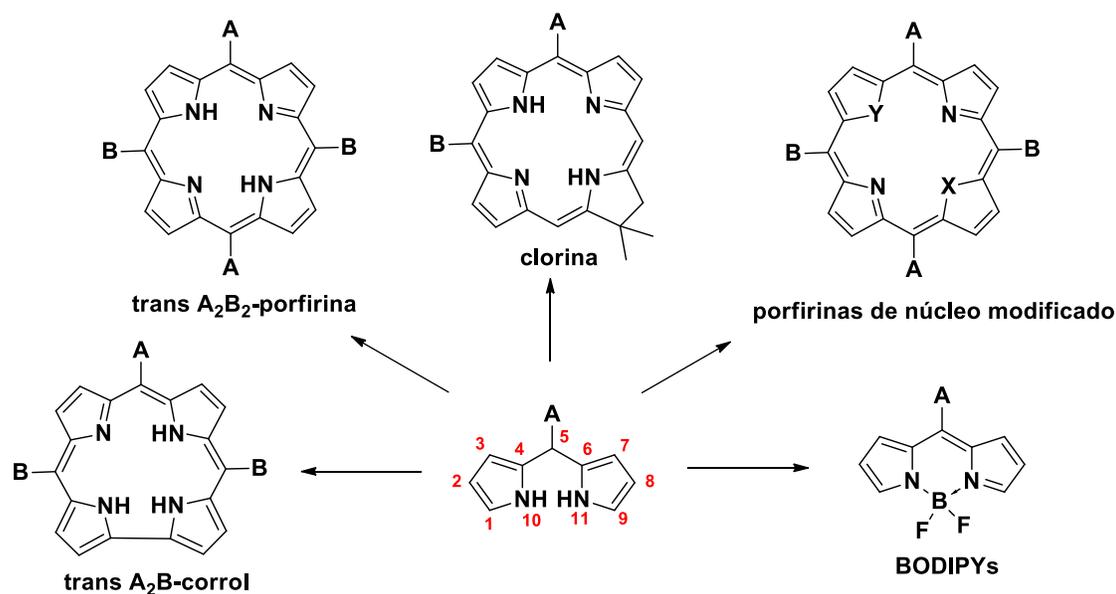


Figura 3. Ejemplos de algunos BODIPYs

1. Dipirrometano

Los dipirrometanos constituyen importantes bloques de construcción en la síntesis de porfirinas, corroles, clorinas, porfidimetenos, colorantes de BODIPY y complejos dipirrinato (Esquema 1).^{5,6}



Esquema 1. Dipirrometano como bloque de construcción de materiales orgánicos.

1.1 Síntesis

La síntesis directa de los dipirrometanos a partir de aldehídos y el pirrol, resulta en una mezcla de oligopirrometanos difícil de separar, además de la formación de un dipirrometano con un pirrol sustituido en C-3 (Figura 4).⁷

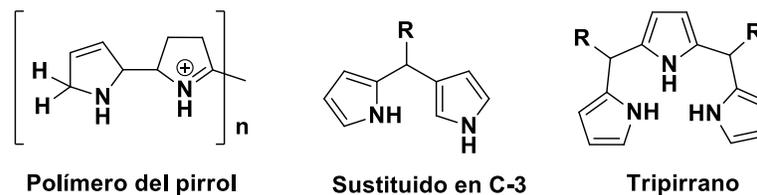
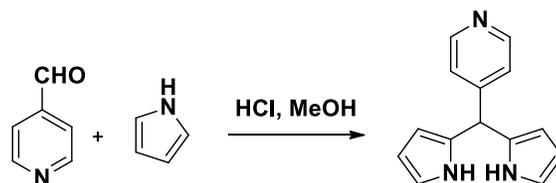


Figura 4. Subproductos de la síntesis de dipirrometano

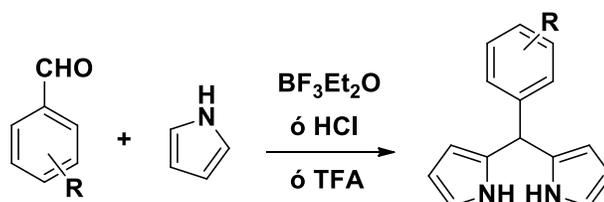
La primera síntesis descrita para dipirrometanos sustituidos en posición C-5 fue utilizando catálisis ácida (HCl) con la 4-piridincarboxaldehído (Esquema 2).⁸



Esquema 2. Síntesis del 5-(pirid-4-il)dipirrometano

Posteriormente, se propuso el uso de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como catalizador para la reacción entre aldehídos y el pirrol en CH_2Cl_2 . Usando un exceso de pirrol es posible aumentar el rendimiento de esta reacción cuando se utiliza este tipo de catalizador.⁹ Utilizando cantidades estequiométricas del pirrol y el aldehído en presencia de ácido acético, se obtuvieron los dipirrometanos entre un 15-45 % de rendimiento. De igual manera, el uso de p-TsOH como catalizador en exceso de pirrol en metanol produce el mismo efecto.

Posteriormente se describió un estudio sobre la formación de dipirrometanos a partir de aldehídos aromáticos utilizando TFA como catalizador. El uso de un exceso de pirrol y sin disolvente produjo la eliminación de subproductos como el tripirrano y el tetrapirrano, obteniendo los dipirrometanos 5-sustituidos en rendimientos de 49 a 76 %.⁸



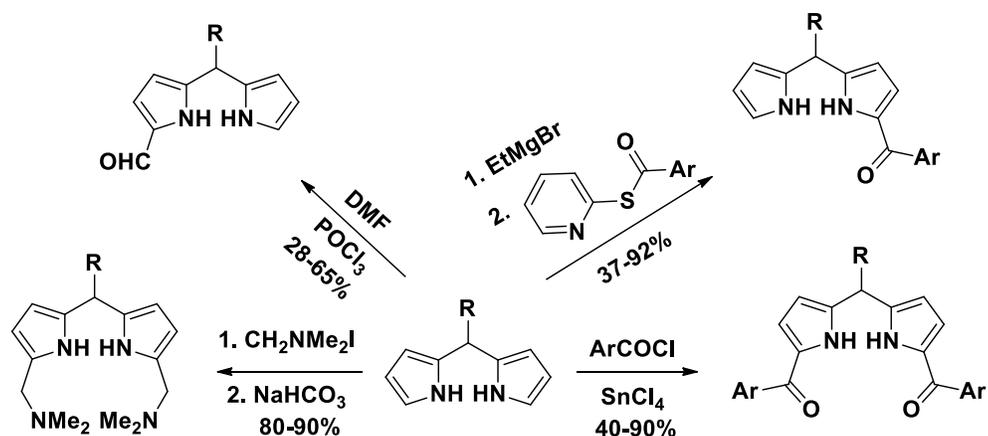
Esquema 3. Reacción entre aldehídos aromáticos y pirrol catalizada por diferentes ácidos.

Los aldehídos no son los únicos sustratos que pueden ser utilizados en la síntesis de los dipirrometanos. Se han descrito otros métodos como la utilización de carbamatos cíclicos⁸ o la síntesis con acetales y InCl_3 como catalizador.¹⁰ En la síntesis de los dipirrometanos también se ha estudiado el uso de resinas de intercambio iónico como catálisis heterogénea.¹¹ La condensación se puede llevar a cabo a temperatura ambiente entre varios aldehídos aromáticos con un exceso de pirrol, produciendo los dipirrometanos en altos rendimientos.

1.2 Reactividad

El dipirrometano al contar con una gran densidad electrónica puede experimentar algunas reacciones de sustitución electrofílica aromática. Esta característica presente en el dipirrometano permite que se lleven a cabo procesos tales como la reacción de Mannich,¹² la reacción de Vilsmeier y la reacción de Friedel-Crafts (Esquema 4).¹³ Los agentes oxidantes y/o ácidos utilizados en estas transformaciones pueden oxidar o provocar la descomposición acidolítica de los dipirrometanos correspondientes.

La estabilidad de los dipirrometanos al medio ácido, depende fuertemente del sustituyente en la posición C-5. Los dipirrometanos con grupos voluminosos y sustituyentes electroattractores son significativamente más resistentes que los que poseen un simple grupo fenilo.⁸

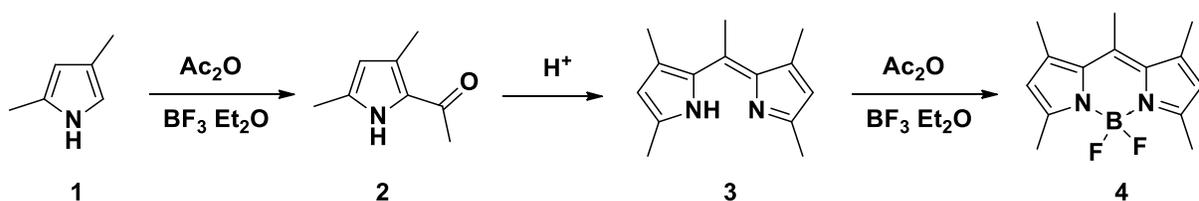


Esquema 4. Reacciones que experimentan los dipirrometanos

2. BODIPY

2.1 Historia y estructura del BODIPY

Dentro de los compuestos orgánicos que han funcionado como fluoróforos versátiles se encuentra la familia del boro dipirrometeno mejor conocido como BODIPY. El primer BODIPY conocido en la historia fue sintetizado por Treibs y Kreuzer en 1968, a través de la acilación del 2,4-dimetilpirrol **1** con anhídrido acético y $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como catalizador ácido de Lewis, resultó en la formación de un compuesto altamente fluorescente **4**, muy diferente al pirrol acilado **2** esperado. El compuesto se formó por una condensación con catálisis ácida de los pirroles **1** y **2** para producir el dipirrometeno **3**, seguida de la formación del complejo con la unidad de difluoruro de boro, dando lugar al BODIPY **4** (Esquema 5).¹⁴



Esquema 5. Primera síntesis realizada para la obtención del BODIPY **4**

La estructura básica del BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno) se muestra en la figura 5.¹⁵ Dado que el dipirrometano precursor y el BODIPY no siguen la misma numeración, se usa también la nomenclatura de las posiciones α - y β - para las posiciones adyacentes al pirrol.

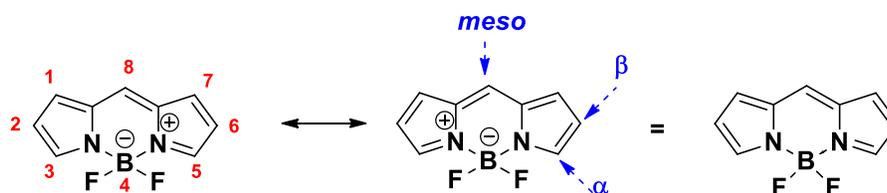
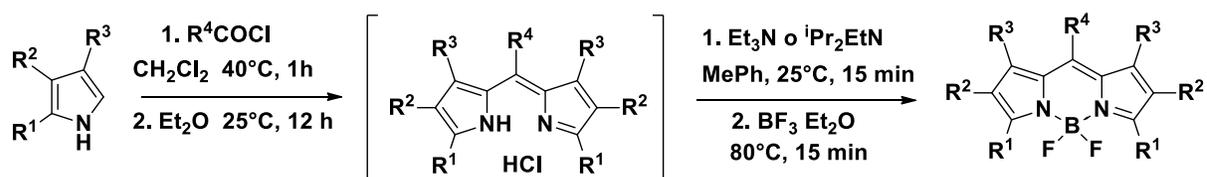


Figura 5. Estructura básica del BODIPY. La posición 8 es conocida también como posición *meso*.

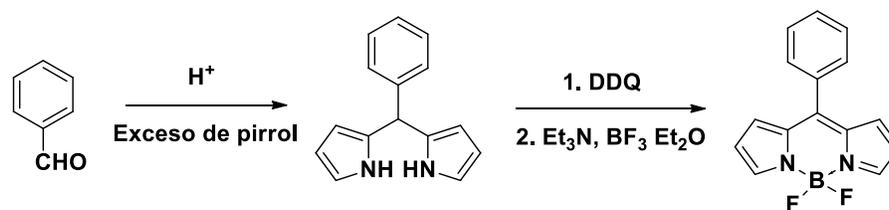
2.2 Síntesis de BODIPYs

Los BODIPYs *meso* sustituidos se preparan a partir de la condensación de cloruros de acilo con pirroles. Esta síntesis involucra un intermediario inestable que es el clorhidrato de dipirrometeno, que generalmente no se aísla para la síntesis del BODIPY (Esquema 6).¹⁵



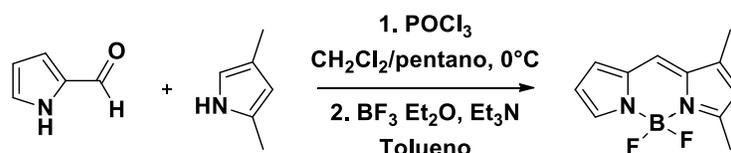
Esquema 6. Reacción de haluros de acilo con pirrol para la síntesis de BODIPYs sustituidos.

Otra metodología para prepararlos es a partir del pirrol con aldehídos aromáticos. En esta síntesis se parte del dipirrometano vía condensación ácida,⁵ para su posterior oxidación, la cual puede ser llevada a cabo con oxidantes tales como p-cloranil o DDQ (2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona), y al igual que en el caso anterior no se aísla el compuesto oxidado, sino que se agrega en un siguiente paso una base (Et₃N) y el BF₃·Et₂O para la coordinación con el boro (Esquema 7).¹⁶



Esquema 7. Reacción de obtención de BODIPYs sustituidos en posición *meso*.

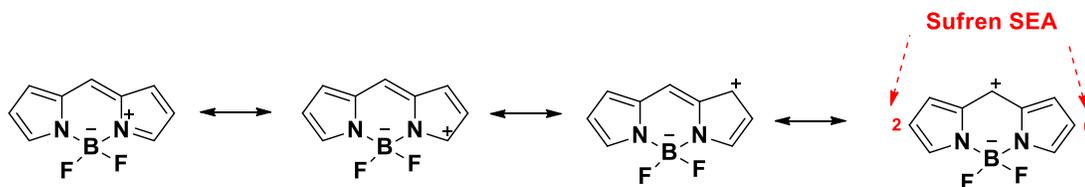
La síntesis de BODIPYs asimétricos se lleva a cabo a partir de pirroles sustituidos con grupos carbonilo los cuales a través de una condensación mediada con un ácido de Lewis con otro fragmento de pirrol permiten obtener estos compuestos.¹⁵



Esquema 8. Síntesis de BODIPYs asimétricos.

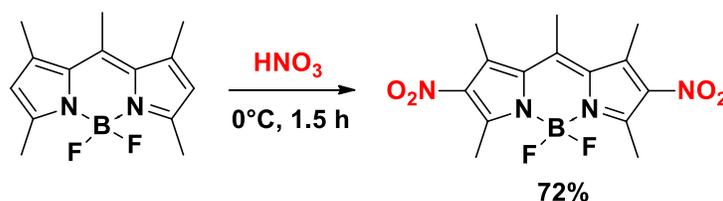
2.3 Reactividad

Las posiciones C-2 y C-6 en el núcleo de BODIPY son aquellas que se encuentran menos deficientes de densidad electrónica, por lo cual son susceptibles de ataques electrofílicos (Esquema 9).



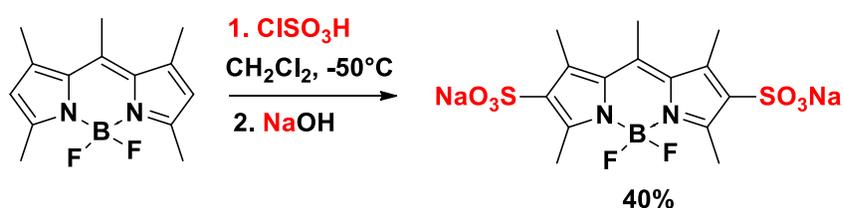
Esquema 9. Estructuras resonantes del BODIPY.

La nitración del BODIPY puede ocurrir con un tratamiento de ácido nítrico a 0°C para obtener el 2,6-dinitro-BODIPY correspondiente. La introducción de los grupos nitro reduce drásticamente el rendimiento cuántico de fluorescencia.¹⁷



Esquema 10. Reacción de nitración de un BODIPY

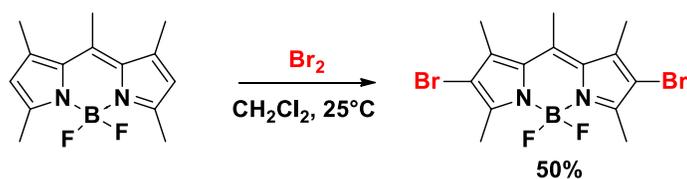
Otra de las reacciones de sustitución electrofílica que puede sufrir el núcleo del BODIPY es la sulfonación. El tratamiento del BODIPY penta-metil sustituido con ácido clorosulfónico, seguido de la adición de base lleva a obtener el producto sulfonado (Esquema 11). El compuesto mono sustituido puede obtenerse usando sólo un equivalente de ácido.¹⁷ Este compuesto es altamente fluorescente en agua y metanol además de que posee una excelente estabilidad comparado con su precursor.



Esquema 11. Reacción de sulfonación sobre BODIPYs.

La reacción de halogenación sobre el núcleo de BODIPY ocurre preferentemente en las posiciones C-2 y C-6. La reacción de bromación del 1,3,5,7,8-pentametil-BODIPY mediante la adición de bromo¹⁷ o bien la yodación del 1,3,5,7-tetrametil-BODIPY mediante la adición de yodo con ácido yódico se dan en rendimientos moderados a buenos (Esquema 12).¹⁸

a) Bromación

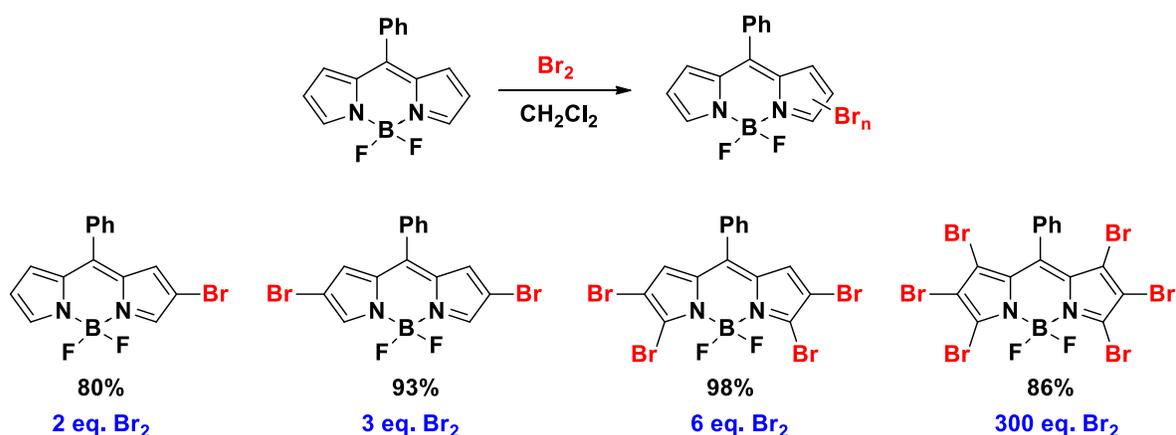


b) Yodación



Esquema 12. Reacciones de (a) bromación y (b) yodación sobre BODIPYs.

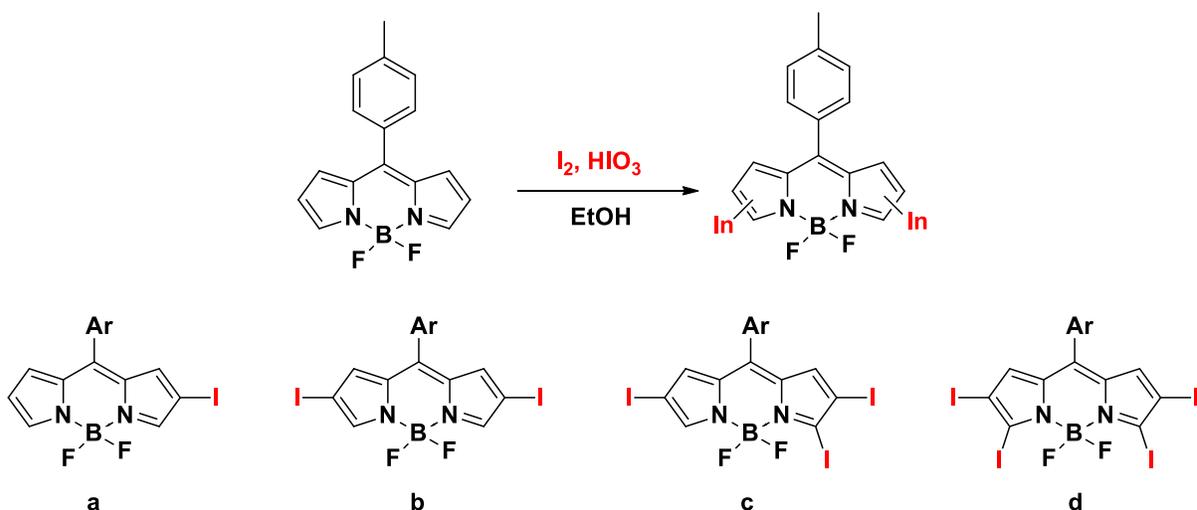
La bromación del meso-fenilBODIPY se puede realizar por pasos, bromando las diferentes posiciones de la periferia, controlando la cantidad de bromo adicionado y el tiempo de reacción.¹⁹



Esquema 13. La bromación del meso-fenilBODIPY primero toma lugar en las posiciones C-2/C-6, después en la C-3/C-5 y eventualmente en C1/C7.

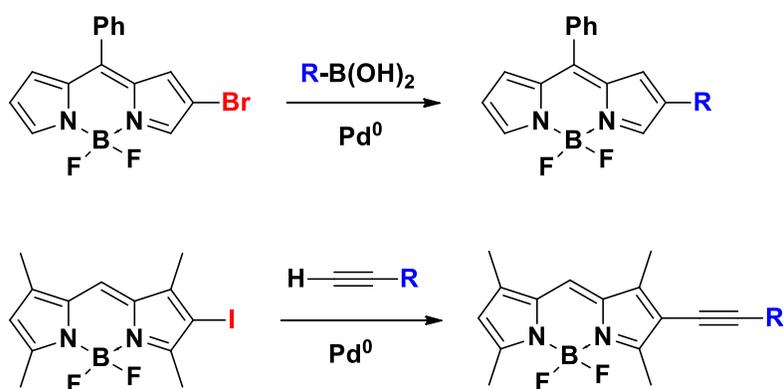
Estudios teórico-prácticos sobre la yodación del BODIPY con diferentes grados de sustitución, utilizando una proporción BODIPY/ I_2 / HIO_3 de 1:1:0.8 muestran que se obtiene el BODIPY monohalogenado **a**, con 1.0:2.5:2.0 se obtiene una mezcla de **a** y **b**, con 1.0:3.5:3.0 se obtiene la mezcla de **b**, **c** y **d**, cuando se utiliza una proporción 1.0:4.5:4.0 únicamente se obtiene **d** (Esquema 14).²⁰

La introducción de halógenos en el esqueleto del BODIPY causa desplazamientos hacia el rojo en la absorción (efecto batocrómico) y emisión máxima de UV, disminuyendo los rendimientos cuánticos de fluorescencia a través del efecto del átomo pesado.^{15,18}



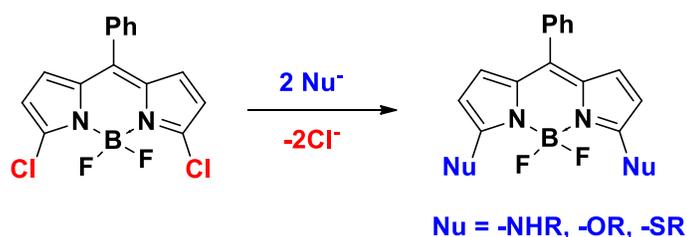
Esquema 14. Productos polihalogenados del BODIPY obtenidos con diferentes proporciones de I_2/HIO_3 .

Los BODIPYs sustituidos con halógenos se han utilizado como precursores de moléculas más complejas, ya que es posible extender la conjugación a través de reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio (Esquema 15). Entre las que podemos encontrar a Sonogashira,²¹ Suzuki²² y Heck.²³



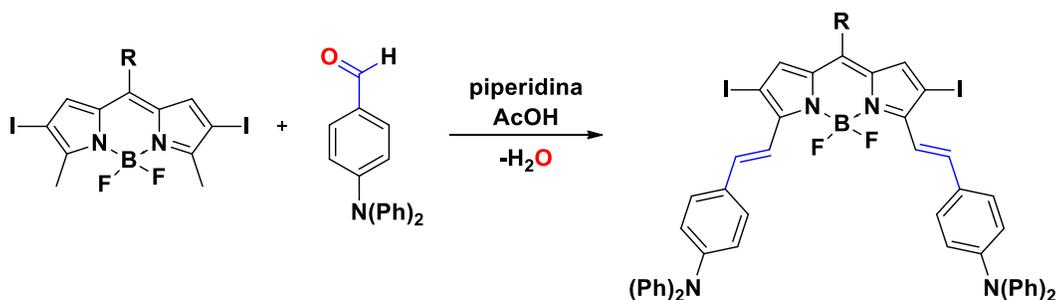
Esquema 15. Reacciones de acoplamiento catalizadas por Pd sobre el núcleo de BODIPY.

La presencia de buenos grupos salientes en las posiciones C-3/C-5 del BODIPY, permiten la fácil introducción de grupos amino, alcoxi o tiol mediante reacciones de sustitución nucleofílica (Esquema 16).²⁴



Esquema 16. Ejemplo de sustitución nucleofílica en las posiciones C-3/C-5 del núcleo de BODIPY.

Un BODIPY sustituido con grupos metilo en las posiciones C-3/C-5 puede ser sujeto a modificaciones químicas en el átomo de carbono del metilo mediante reacciones ácido/base debido a su fuerte carácter nucleofílico, extendiendo así la conjugación de la molécula. La desprotonación de los metilos se puede llevar a cabo en condiciones suaves y el carbanión intermediario puede agregarse rápidamente a un aldehído aromático rico en electrones generando así un grupo estirilo (Esquema 17).^{24,25}



Esquema 17. Ejemplo de una reacción de activación de los grupos metilo en las posiciones C-3/C-5.

2.4 Propiedades

Debido a sus excepcionales propiedades tanto químicas como espectroscópicas, los BODIPYs atrajeron interés en el campo de la optoelectrónica, la química y la biología.²⁶ Dentro de sus propiedades foto-espectrales se encuentran sus altos

coeficientes de absorción y rendimientos cuánticos de fluorescencia, además presentan buena foto-estabilidad química, buena solubilidad, escasa formación del estado triplete y propiedades electroquímicas que les permiten ser oxidados o reducidos.²⁷⁻³⁰

La absorción y las propiedades espectroscópicas de fluorescencia de los BODIPYs son el resultado de la extensa deslocalización electrónica alrededor del fragmento central. La conjugación de los electrones π corre a lo largo del esqueleto y puede ser extendida por la introducción de grupos apropiados dentro de la periferia o por la unión de unidades conjugadas a uno o ambos fragmentos del pirrol.²⁴

2.5 Aplicaciones

Los BODIPYs se han utilizado para pruebas de fluorescencia en el estudio de membranas,³¹ como sensores colorimétricos³² y pruebas de pH,³³ como interruptores fluorescentes,³⁴ como quimiosensores,³⁵ como foto-sensibilizadores¹⁸ para su aplicación en terapia fotodinámica,³⁶ en pruebas en liberación de fármacos³⁷ y como cromóforos sensibilizadores para celdas solares orgánicas.^{25,38}

3. Celdas Solares

Los dispositivos capaces de transformar la energía solar en energía eléctrica se conocen como celdas solares. La primera celda solar fue elaborada por Charles Fritts (Figura 6), quien recubrió un semiconductor de selenio con una fina capa de oro (la cual era transparente a la luz). La eficiencia en la conversión de energía del dispositivo estuvo entre el 1 y 2 %.³⁹

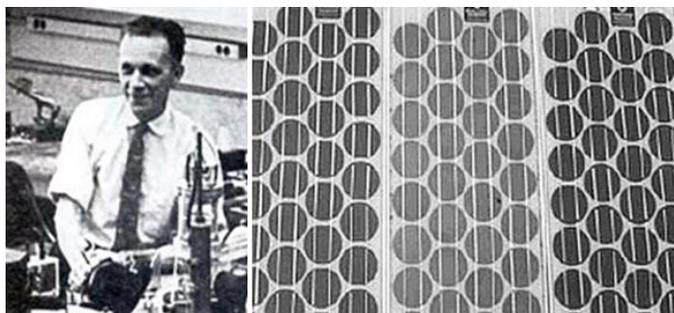


Figura 6. Retrato de Charles Fritts y a la derecha la primera celda solar.

Las celdas solares hechas a base de materiales inorgánicos han sido ampliamente estudiadas y utilizadas como fuentes de poder en aplicaciones satelitales.⁴⁰ Las celdas inorgánicas están hechas a base de materiales cristalinos como silicio dopado con fósforo, seleniuro de cobre dopado con sulfuro de cadmio y de arseniuro de galio. Una ventaja de utilizar estos materiales es su durabilidad. Sin embargo, para la producción en masa de estos sistemas fotovoltaicos, el costo de los sistemas basados en silicio cristalino podría llegar a ser muy alto, además de que los procesos de manufactura requieren de elevadas temperaturas (1500°C) ya que se necesita una pureza del silicio de grado solar (99.9999%).

3.1 Celdas Solares Orgánicas

Recientemente, con el desarrollo de las tecnologías fotovoltaicas orgánicas, llamadas OPVs por sus siglas en inglés (Organic Photovoltaics), varios tipos de celdas solares a base de materiales orgánicos han sido fabricadas con materiales flexibles y a bajo costo.⁴¹

Las celdas solares se clasifican de acuerdo al semiconductor orgánico utilizado: celdas solares hechas a base de polímeros³ PSC (Polymer Solar Cell), las hechas a base de oligómeros OSC (Oligomer Solar Cell)⁴² y las celdas solares híbridas conocidas como DSSC (Dye Sensitized Solar Cells).⁴³

Se requirieron muchos años de búsqueda en los materiales orgánicos para aumentar la eficiencia de 0.1% a 3.5% en 2005.⁴⁴ En los subsecuentes 5 años se observó un rápido incremento en la eficiencia, hasta del 8.3% para sistemas fotovoltaicos fabricados a base de moléculas pequeñas (como derivados del benzotiadiazol y derivados de ftalocianinas) y los de polímeros (como polímeros del tiofeno).⁴⁵ Recientemente se ha alcanzado alrededor de un 10% en eficiencia.⁴⁶

3.2 Funcionamiento

El fenómeno mediante el cual funciona una celda solar se conoce como efecto fotovoltaico, descubierto a mediados del siglo XIX (1839) por Edmond Becquerel.⁴⁷

El efecto fotovoltaico es la transformación parcial de la energía luminosa en energía eléctrica. La conversión de la radiación solar en energía eléctrica tiene lugar en la celda fotovoltaica, que es el elemento base del proceso de transformación. Dicho efecto se presenta en los semiconductores cuando se tiene una barrera de energía – un campo electrostático producido en forma artificial dentro del dispositivo, que separa las cargas eléctricas en positivas (huecos) y negativas (electrones) producidas por la luz absorbida-, este tipo de barrera puede aparecer en ambos lados de la interface entre dos semiconductores.⁴⁸

Las moléculas que poseen un sistema deslocalizado pueden absorber la luz del sol, foto-generando cargas y transportándolas. La organización del material semiconductor es crítica pues los enlaces deben ser lo suficientemente cercanos para permitir el transporte de carga.⁴¹

En particular para las celdas solares orgánicas, el efecto fotovoltaico ocurre de la siguiente manera (Figura 7):⁴¹

- (a) Incidencia de la radiación solar que provoca la absorción de fotones por el material.
- (b) Formación del excitón (par electrón/hueco).
- (c) Difusión del excitón hacia la interfase para la separación de cargas.
- (d) Transporte de cargas hacia los electrodos.

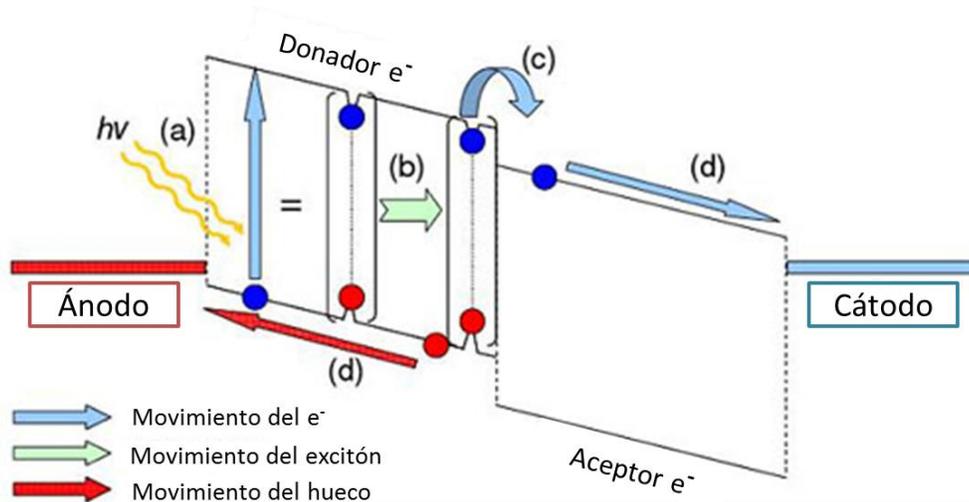


Figura 7. Representación del efecto fotovoltaico

Existen dos tipos de arquitecturas preferentes para la construcción de celdas solares. Estas son: la arquitectura de bicapa y la de heterounión en bulto conocida como BHJ por sus siglas en inglés (Bulk Heterojunction). La principal diferencia entre ambas radica que en la de bicapa se coloca sobre el electrodo de vidrio una capa del donador y luego una del aceptor, seguido del electrodo metálico. En cambio, en la de heterounión en bulto, la capa activa se encuentra fusionada combinando al material donador con el aceptor. El óxido de indio y estaño llamado ITO por sus siglas en inglés (Indium-Tin Oxide) es usado casi siempre en los laboratorios de investigación como ánodo debido a que puede ser obtenido comercialmente como capas conductoras transparentes sobre platinas de vidrio. En la figura 8 se muestra un ejemplo de las arquitecturas, en donde el donador es el MEH-PPV y el material aceptor es el fullereno C_{60} .⁴⁹

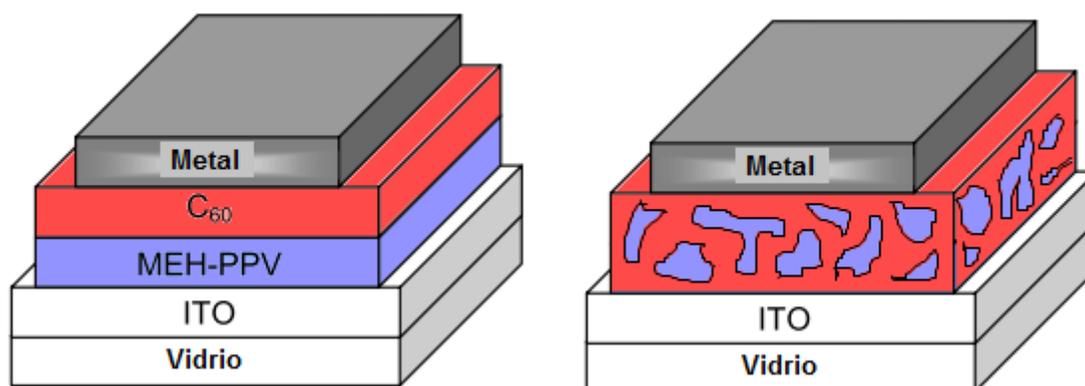


Figura 8. Esquemas representativos de arquitecturas (izquierda) bicapa y (derecha) heterounión en bulbo utilizadas en la construcción de celdas solares.

Además de utilizar metales como cátodo en la construcción de las celdas solares, se ha desarrollado también una arquitectura usando metal de Wood como sustituto del aluminio. El metal de Wood es una aleación de Pb/Bi/Cd/Sn en proporciones 25%, 50%, 12.5% y 12.5% respectivamente. Usando éste como cátodo se puede fabricar una celda de manera rápida y mediante un proceso más barato.^{50,51}

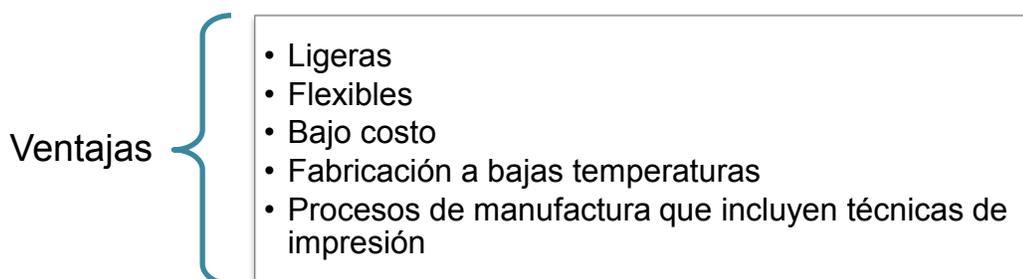
Resulta de gran importancia conocer las propiedades electrónicas de los materiales que son usados como donador/aceptor, ya que es necesario que el semiconductor pueda llevar a cabo de manera efectiva el transporte de carga. Las características electroquímicas de las moléculas pequeñas como los derivados de BODIPY muestran excelente reversibilidad durante la oxidación y la reducción, lo que lleva a pensar que el núcleo del BODIPY es capaz de estabilizar tanto un electrón adicional como un hueco.⁵²

3.3 Ventajas de las Celdas Solares Orgánicas

Las primeras celdas solares que se fabricaron fueron hechas a base de materiales inorgánicos como el silicio. Estas celdas, al ser elaboradas con materiales cristalinos, son muy rígidas y pesadas, además de que su fabricación es muy costosa y no se ha logrado una alta rentabilidad. Las moléculas orgánicas ofrecen

ventajas en cuanto a que pueden ser depositadas sobre materiales flexibles y mediante técnicas de impresión a bajas temperaturas.

Los nuevos materiales orgánicos, las arquitecturas, las nanotecnologías, los métodos de deposición, los electrodos, la morfología y el grosor, son sólo algunos ejemplos de los campos en donde continúa la investigación para el desarrollo de las celdas solares orgánicas.⁵¹ Los logros que se han obtenido hasta ahora dentro de la investigación y el desarrollo de este tipo de tecnologías, permiten desglosar las siguientes ventajas:



Comparados con los semiconductores tradicionales, las moléculas orgánicas ofrecen una considerable mejora en el diseño debido a que pueden fabricarse en diferente color haciendo una ligera modificación en sus propiedades químicas.⁴¹

Una extensa cantidad de estudios están siendo desarrollados para incrementar las eficiencias de conversión, entre ellos la arquitectura de las celdas y los métodos de fabricación, demostrando que las OPVs tienen grandes posibilidades de ser la siguiente generación de celdas solares.⁵¹

IV. OBJETIVOS GENERALES

- Síntesis y caracterización de derivados bromados de BODIPYs
- Determinar su posible aplicación en celdas solares orgánicas.

Objetivos particulares

- Síntesis y caracterización del dipirrometano con un tiofeno en la posición meso y su correspondiente BODIPY.
- Síntesis y caracterización de BODIPYs bromados en posiciones α y β .
- Caracterización de los compuestos obtenidos mediante técnicas como: RMN en disolución, FTIR, UV/Vis y espectrometría de masas.

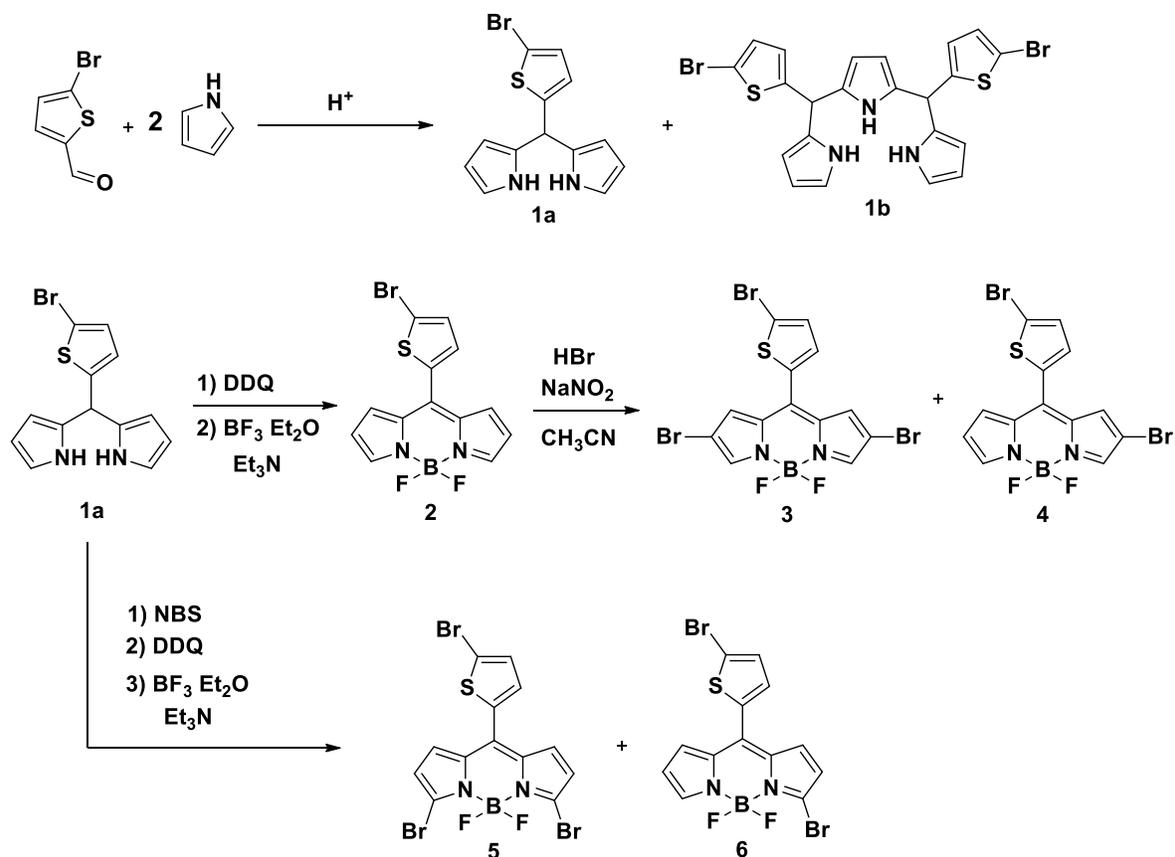
V. HIPÓTESIS

- Si se introduce un halógeno como lo es el bromo en el núcleo del BODIPY entonces esto pueden provocar un cambio en la $\lambda_{\text{máx}}$ de absorción del cromóforo.

VI. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La obtención de los derivados bromados de BODIPYs consiste en una primera etapa de formación del dipirrometano precursor, la cual se propone como una condensación en medio ácido de pirrol y el tiofencarboxaldehído. Posteriormente, la reacción de bromación sobre éste último, así como sobre el núcleo de BODIPY producirá los derivados bromados en posiciones α y β , respectivamente.

La propuesta de síntesis para la obtención de los derivados bromados de BODIPYs se encuentra desglosada en el esquema 18.



Esquema 18. Esquema general de reacciones

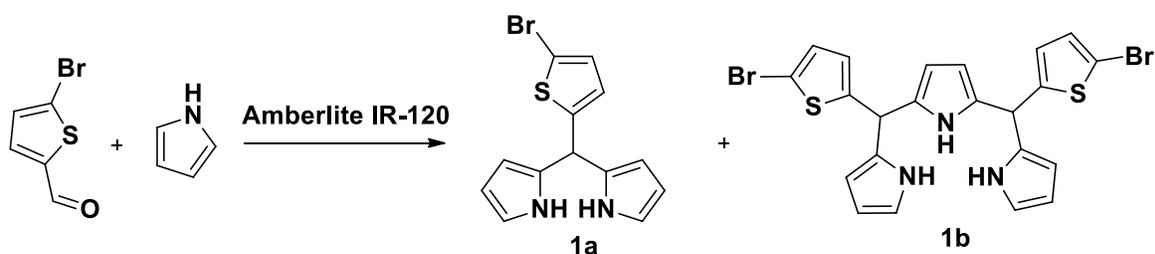
VII. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La obtención de los derivados bromados de BODIPYs se realizó a partir del dipirrometano de tiofeno **1a** correspondiente. Esta reacción se llevó a cabo mediante una condensación en medio ácido de acuerdo a lo reportado en la literatura: $BF_3 \cdot Et_2O$,⁹ TFA,⁵³ HCl ,⁸ adicionalmente la reacción se realizó en fase heterogénea con resina de intercambio iónico.¹¹ Los diferentes ácidos empleados y la temperatura de reacción se encuentran en la tabla 1. La reacción de condensación produce una mezcla de subproductos, entre ellos el dipirano sustituido en C-3 y polímeros del pirrol, lo que reduce el rendimiento del dipirrometano deseado. Al disminuir la temperatura de la reacción a $0^\circ C$ en el caso de $BF_3 \cdot Et_2O$ y TFA se observó un aumento considerable en el rendimiento del compuesto **1a**.

| Ácido | T (°C) | Rendimiento (%) |
|------------------------------------|----------|-----------------|
| BF ₃ ·Et ₂ O | 22 | 5 |
| BF ₃ ·Et ₂ O | 0 | 28 |
| CF ₃ COOH | 22 | 4.5 |
| CF₃COOH | 0 | 40 |
| HCl | 0 | 10.5 |
| Resina Amberlite IR-120 | 22 | 30 |

Tabla 1. Optimización de la reacción de condensación para la obtención del dipirrometano. La temperatura ambiente se muestra como un promedio de 22°C.

Al utilizar la resina de intercambio iónico se observó que únicamente se obtenían dos productos, el dipirrometano **1a** y el tripirrano **1b** (Esquema 19), los cuales se caracterizaron vía resonancia magnética nuclear (RMN) en solución.



Esquema 19. Reacción de obtención del dipirrometano **1a** y el tripirrano **1b**.

El dipirrometano **1a** se obtuvo con un rendimiento del 40%. El producto puro fue obtenido como un sólido color verde, soluble en CH₂Cl₂, con un punto de fusión de 90-92°C. Se encontró que el compuesto sublima al elevar la temperatura, además de que es inestable en disolución y muy sensible al medio ácido de la sílice gel de la columna de purificación. El espectro de RMN ¹H mostró señales en δ = 6.91 ppm y 6.63 ppm, las que corresponden a los hidrógenos meta del tiofeno el cual se encuentra ahora unido al dipirrometano, el hidrógeno de la posición meso apareció en δ = 5.64 ppm (Figura 9).

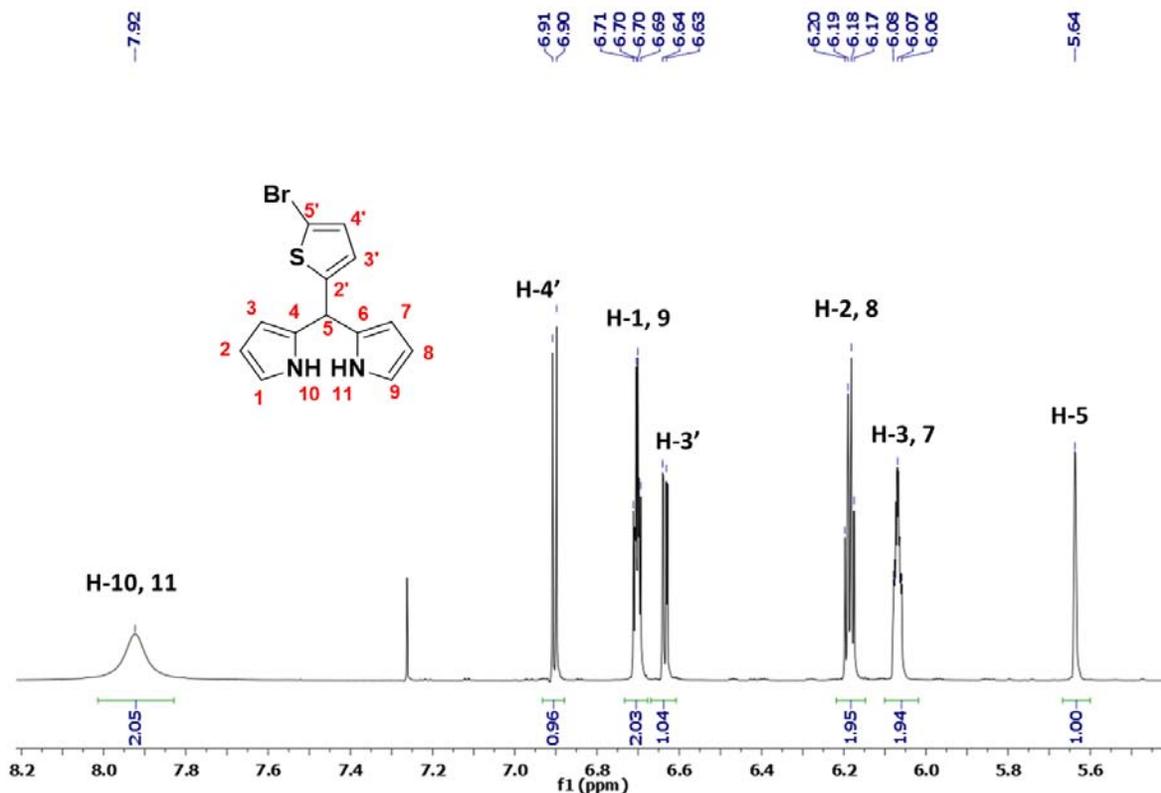


Figura 9. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del dipirrometano **1a**

El tripirrano **1b** se obtuvo con un rendimiento del 14%. El producto puro se obtuvo como un sólido negro, soluble en CH_2Cl_2 , con punto de fusión de 107-108 °C. Por la estructura que tiene, se puede considerar como precursor de porfirinas asimétricas o subporfirinas.⁵⁴ En el espectro de RMN ^1H (Figura 10), únicamente observamos 9 señales debido a la simetría de la molécula. Se pudieron apreciar dos bandas anchas en $\delta = 7.97$ ppm y 7.80 ppm, la primera corresponde a los hidrógenos unidos a nitrógeno (H-15 y H-17), la señal en $\delta = 7.8$ ppm corresponde al hidrógeno unido al nitrógeno del pirrol central (H-16). En $\delta = 5.95$ ppm hay una señal doble que corresponde a los hidrógenos β del pirrol central (H-7 y H-8). En el espectro COSY se pudo observar una correlación entre estos hidrógenos y H-16. Los estudios de espectrometría de masas (Impacto electrónico) mostraron un peso molecular de 547 m/z, además de que se pudo observar el patrón isotópico de la presencia de los bromos.

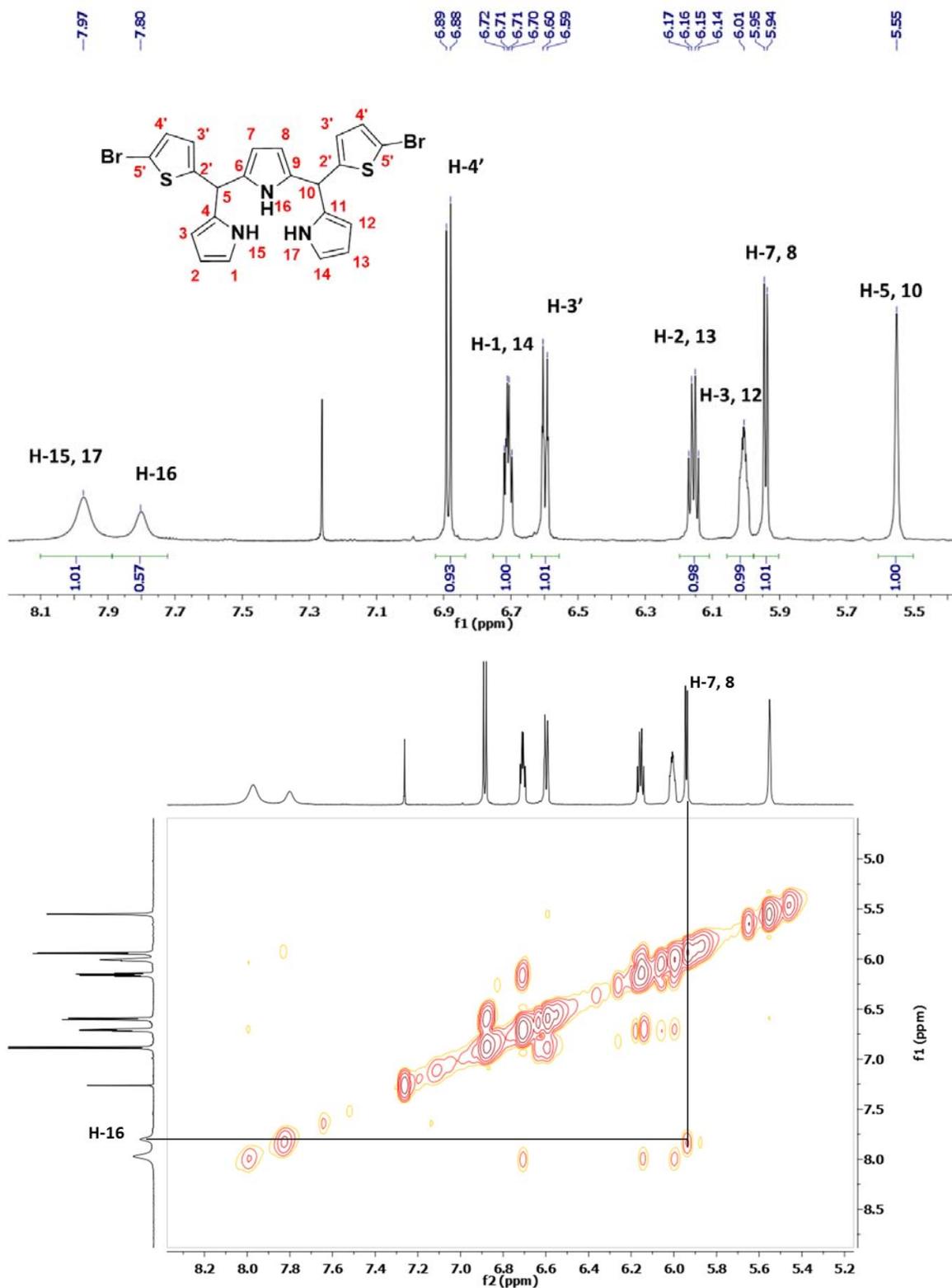
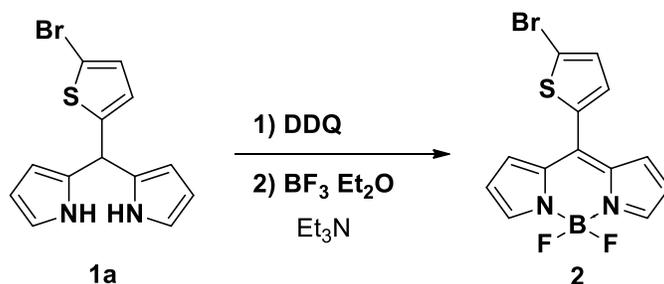


Figura 10. Espectros de RMN ^1H y COSY del tripirano **1b** usando CDCl_3 como disolvente.

El dipirrometano **1a** sirvió de materia prima para obtener el primer BODIPY **2**, mediante una reacción de oxidación con DDQ, para posteriormente adicionar $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ y Et_3N produciendo la coordinación con el boro (Esquema 20).



Esquema 20. Síntesis del BODIPY **2**

El BODIPY **2** fue obtenido con un rendimiento del 55%. El producto puro se obtuvo como un sólido cristalino de color verde metálico, soluble en CH_2Cl_2 , acetona y metanol, con un punto de fusión de 108-109 °C. El compuesto presentó una alta solubilidad formando disoluciones color rojo. Es estable en disolución y bajo luz UV se observa fluorescente. En el espectro de RMN ^1H se observó la desaparición de la señal en $\delta = 5.64$ ppm, que correspondía al hidrógeno de la posición meso, lo cual demostró que se obtuvo el compuesto oxidado, además la desaparición de la señal en $\delta = 7.92$ ppm que correspondía a los hidrógenos unidos al nitrógeno del pirrol, mostró que se encuentra coordinado el boro. Las señales obtenidas concuerdan con lo reportado en la literatura.⁵⁵ En el espectro HSQC (Figura 11) se pudo apreciar que los hidrógenos γ (H-1, 7) y uno de los hidrógenos del tiofeno (H-3') tenían sus correspondientes carbonos en el mismo desplazamiento químico.

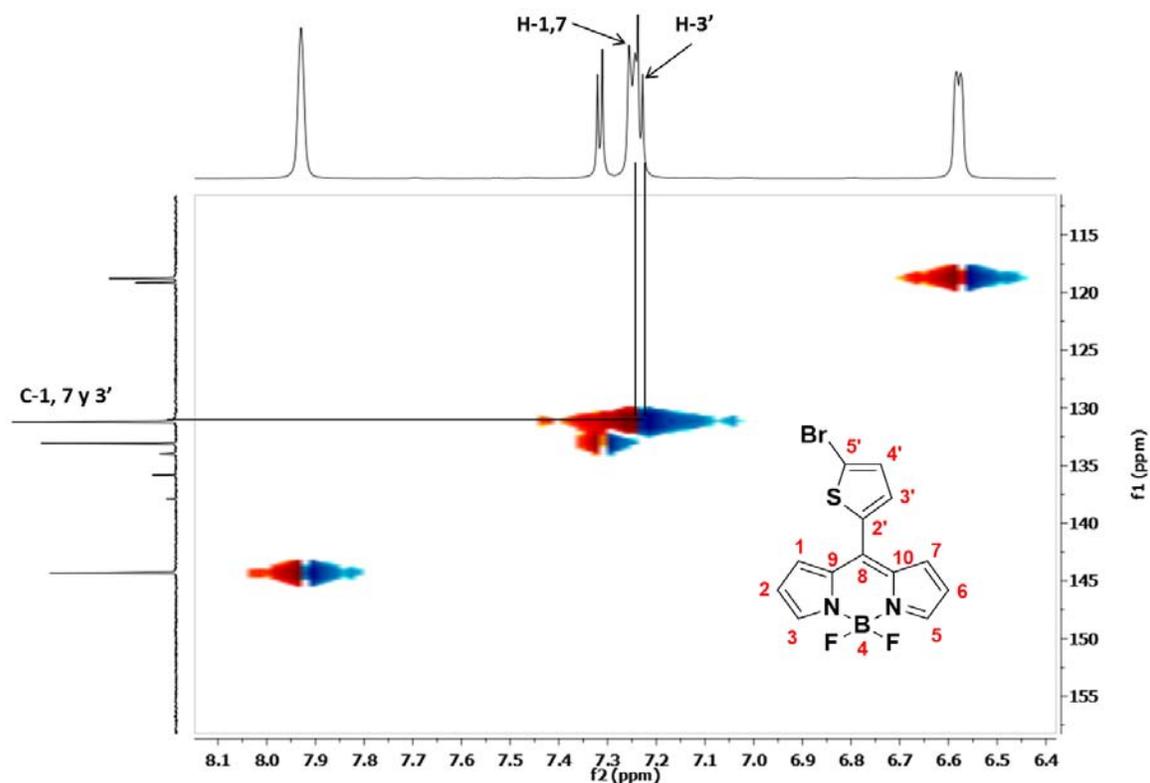
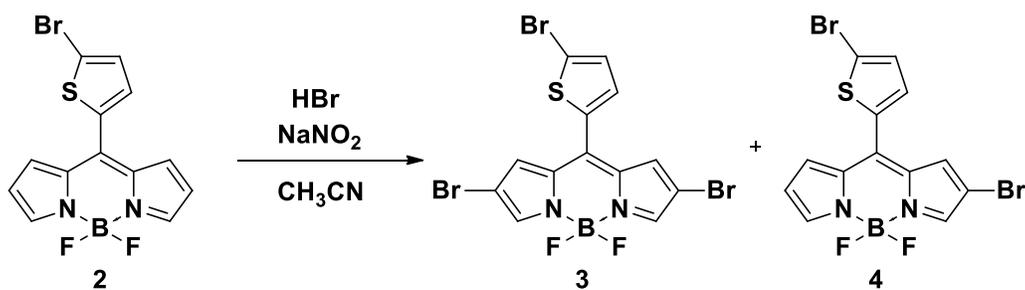


Figura 11. Espectro HSQC en CDCl_3 del BODIPY 2.

El BODIPY 2 se sometió a una reacción de bromación, usando HBr en presencia de NaNO_2 (Esquema 21), en lugar de utilizar Br_2 como se ha reportado en la literatura.¹⁹ Las ventajas que tiene esta metodología empleada son la generación *in situ* y además de que facilita la manipulación de los reactivos.



Esquema 21. Síntesis de los BODIPYs bromados en posiciones β

Inicialmente a una disolución del BODIPY **2** en CH₃CN se le adicionó NaNO₂ en cantidad catalítica (5%), posteriormente se adicionó el HBr y se dejó en agitación durante 2.5 h. Por medio de un análisis por cromatografía en capa fina nunca se observó el consumo total de la materia prima, por lo que la reacción se detuvo en este tiempo. En la cromatografía en capa fina se observaron tres manchas con un R_f muy similar, la más polar de ellas correspondía a la materia prima. El primer producto obtenido de la purificación fue el BODIPY **3**, posteriormente se obtuvo el BODIPY **4** como producto mayoritario. Ambos compuestos fueron caracterizados por RMN en disolución.

El BODIPY **3** se obtuvo con un rendimiento del 9%. El producto puro fue obtenido como un sólido cristalino de color dorado, soluble en hexano, CH₂Cl₂ y acetona. Su punto de fusión de 166-167 °C. Es estable en disolución y una vez disuelto es color magenta, además de que presentó fluorescencia bajo la luz UV. Dada la simetría del BODIPY únicamente se observaron 4 señales en el espectro de RMN ¹H (Figura 12).

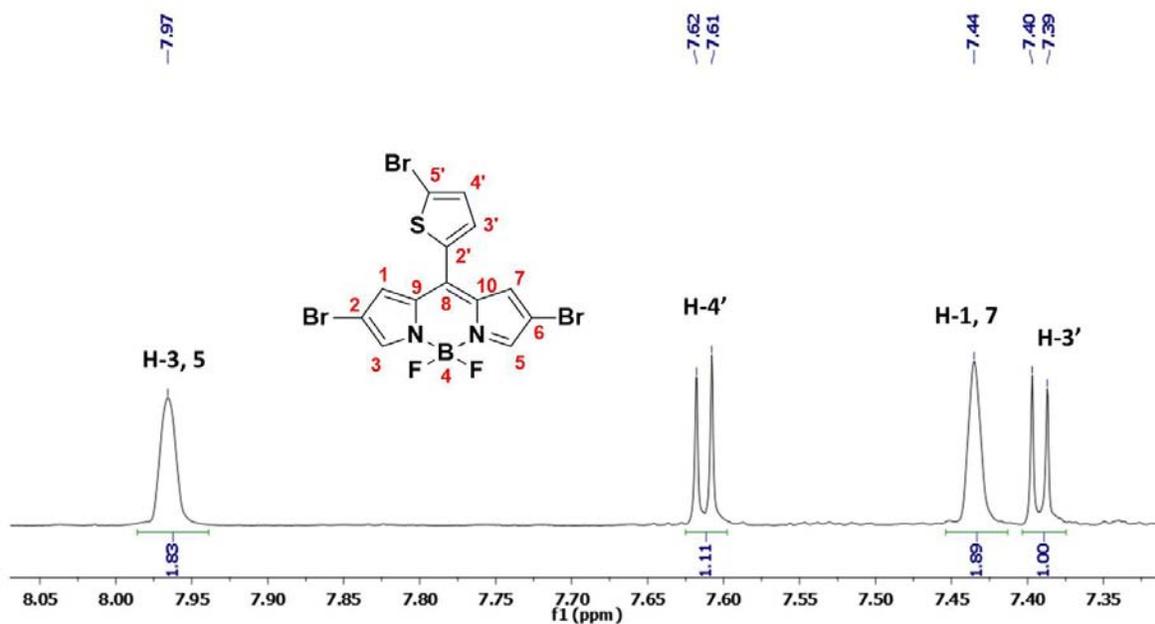


Figura 12. Espectro de RMN ¹H en acetona-d₆ del BODIPY **3**.

El BODIPY **4** se obtuvo con un rendimiento del 48%. El producto puro fue obtenido como un sólido cristalino color dorado, soluble en hexano, CH_2Cl_2 y acetona. Su punto de fusión de 179-180 °C. Es estable en disolución y una vez disuelto es color rojo, también presentó fluorescencia bajo la luz UV. En el espectro de RMN ^1H se pudieron observar 7 señales, a pesar de que entre $\delta = 7.34 - 7.31$ ppm se traslaparon dos señales (Figura 13), una de ellas corresponde a un hidrógeno del tiofeno (H-4') y la otra a uno de los hidrógenos del fragmento del BODIPY (H-7), adicionalmente entre $\delta = 7.26 - 7.25$ ppm se observó traslapada la señal del otro hidrógeno del tiofeno (H-3') y la señal del disolvente.

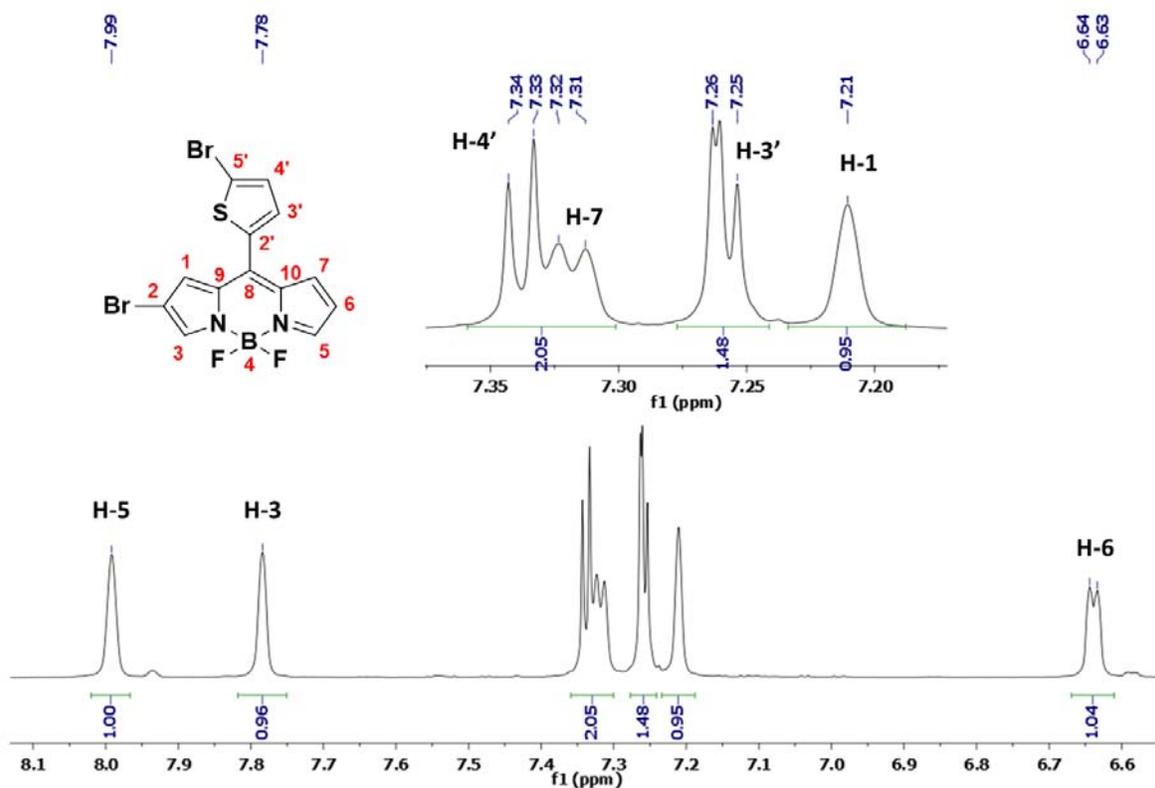


Figura 13. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 del BODIPY **4**.

En RMN de ^{19}F y ^{11}B , el flúor se observó como una señal cuádruple en $\delta = -145.16$ ppm $J = 28$ Hz y el boro como una señal triple en $\delta = -2.69$ ppm $J = 28$ Hz (Figura 14).

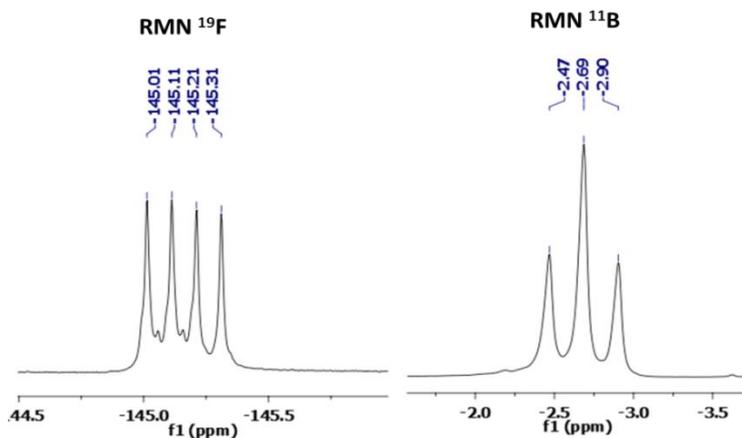


Figura 14. Señales de RMN ^{19}F y RMN ^{11}B pertenecientes al BODIPY 4.

En el espectro de HSQC (Figura 15) del compuesto se pudo observar que, a diferencia del caso del BODIPY 2, las señales de uno de los hidrógenos del fragmento del BODIPY (H-7) y una del tiofeno (H-4') tienen sus correspondientes carbonos en desplazamientos químicos diferentes.

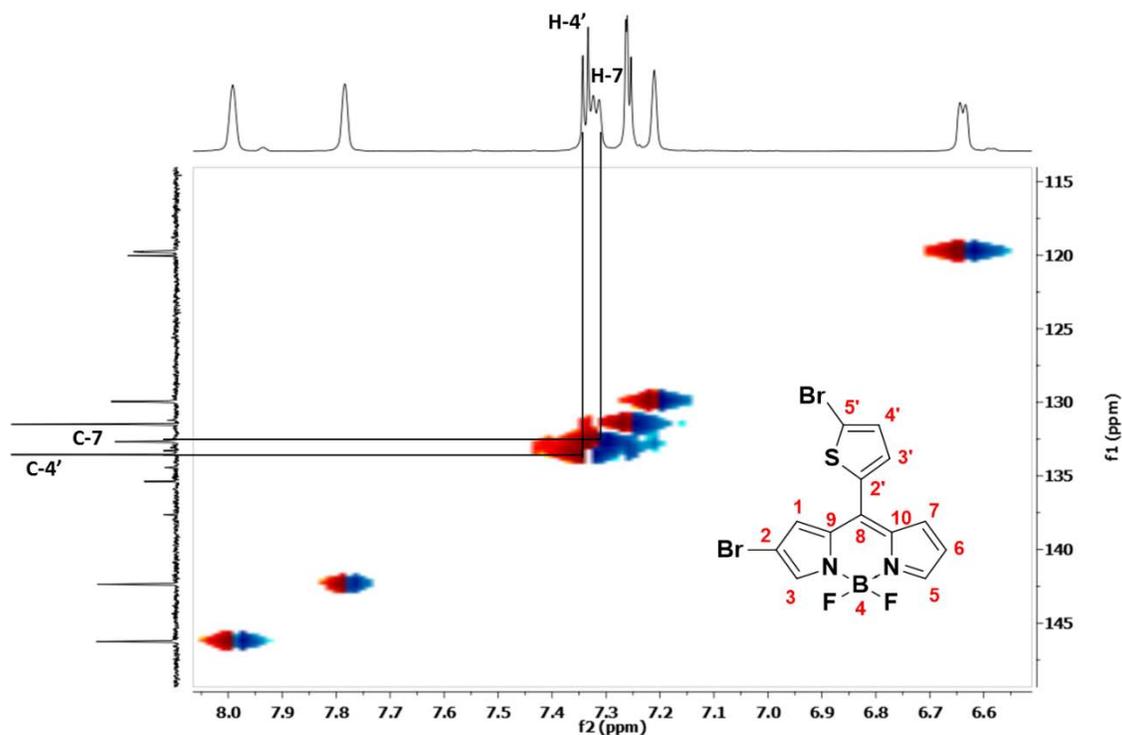
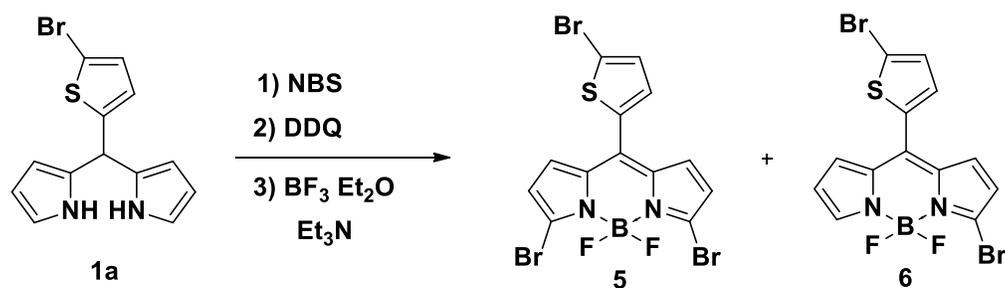


Figura 15. Espectro de HSQC del BODIPY 4.

Los BODIPYs **3** y **4** que tienen bromadas las posiciones β son susceptibles de ser funcionalizados vía acoplamientos C-C catalizados por paladio, siendo posible obtener derivados asimétricos con propiedades interesantes. Para llevar a cabo la bromación en posiciones α con el objetivo de aumentar la conjugación del sistema, es necesario llevar a cabo la reacción de halogenación sobre el dipirrometano, previo a la oxidación y coordinación con el boro. Esto debido a que la reactividad del dipirrometano permite que las reacciones de sustitución electrofílica se lleven a cabo sobre estas posiciones como se describió con anterioridad. Debido a que el dipirrometano **1a** es inestable en medio ácido, la reacción de bromación se hizo con NBS previo a la oxidación y coordinación con el boro (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis de los BODIPYs **5** y **6** bromados en posiciones α

Por cromatografía en capa fina se pudieron determinar dos compuestos como productos de la reacción. La separación y purificación por cromatografía en columna permitió aislar el más polar de ellos. El espectro de RMN ^1H de este producto mostró tres señales en la parte aromática, comportamiento que se esperaba para el BODIPY tribromado. Esto se corroboró con el espectro de RMN ^{13}C , donde se observaron 9 señales. El BODIPY resultó tener una consistencia similar a una película, la cual requirió de ser disuelta para su manipulación durante la caracterización. Desafortunadamente en disolución resultó ser inestable, por lo que se decidió repetir la reacción e inmediatamente después de su purificación, enviarse a RMN en disolución.

En el espectro HSQC (Figura 16) se pudo notar que la señal múltiple de hidrógeno que aparece en $\delta = 7.20$ ppm pertenece a los dos hidrógenos del tiofeno (H-3', H-4') ya que se observaron los dos carbonos de estas señales en desplazamientos químicos diferentes.

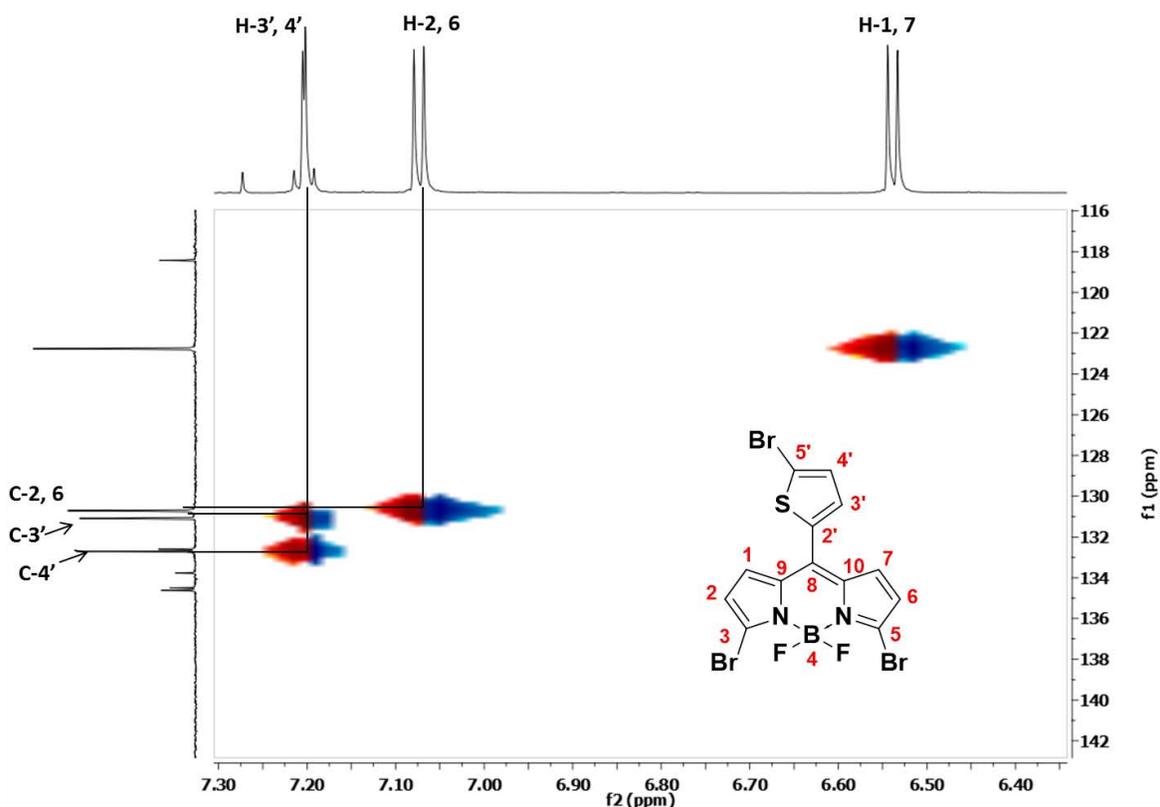


Figura 16. Espectro HSQC del BODIPY bromado en posiciones α

En el espectro de RMN ^{19}F del BODIPY se observó una señal cuádruple que era indicativo del acoplamiento del flúor con boro. En RMN ^{11}B la señal que se observó correspondía a un doble, esto indicaba que únicamente se encontraba acoplado a un sólo flúor. Al analizar el espectro de infrarrojo (Figura 17) se observó una banda ancha en 3405.7 cm^{-1} y una banda intensa en 1374.7 cm^{-1} correspondientes a un estiramiento B(OH), esto demostró que el flúor fue reemplazado por un OH.

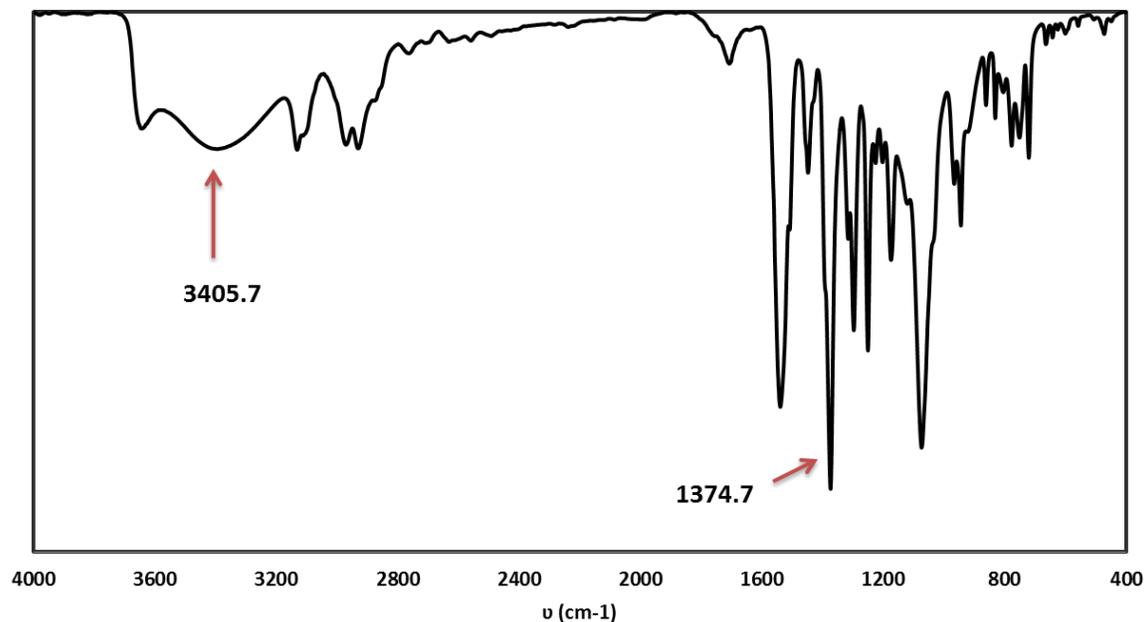


Figura 17. Espectro de IR del compuesto problema.

Demostrando de esta manera la obtención del BODIPY **7** que contiene un grupo hidroxilo en lugar de un átomo de flúor (Figura 18).

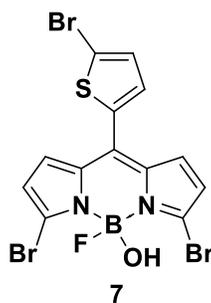


Figura 18. Estructura del BODIPY **7** bromado en posiciones α

Para corroborar la obtención del BODIPY **7** se realizó un experimento de RMN ^1H usando DMSO-d_6 como disolvente (Figura 19). En el espectro se observó una señal en $\delta = 4.7$ ppm la cual correspondió al hidrógeno del grupo hidroxilo. Analizando el procedimiento experimental se determinó que el intercambio se produjo durante los lavados con agua.

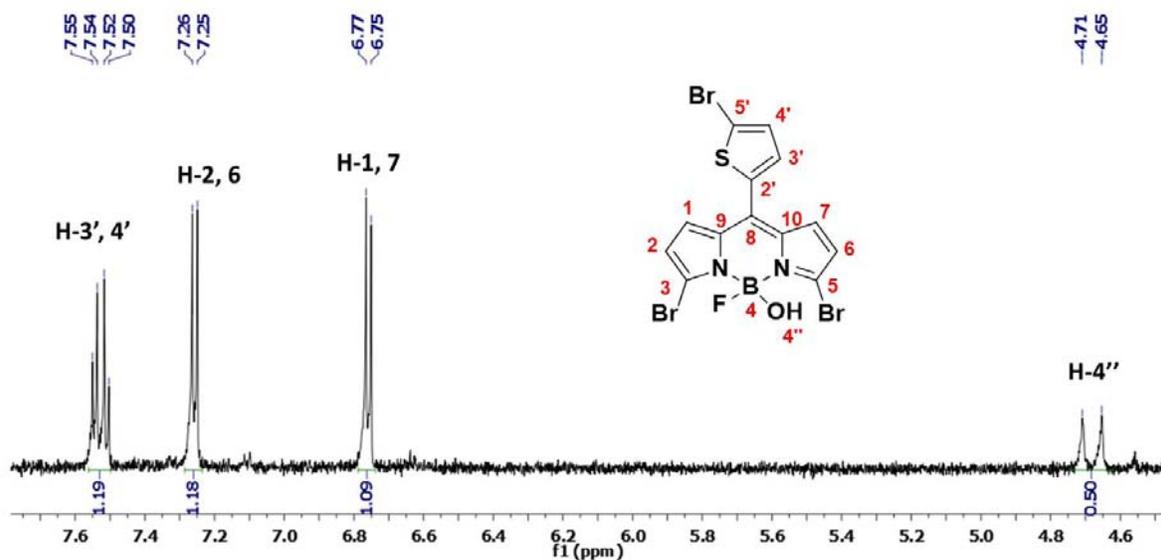


Figura 19. Espectro de RMN ^1H en DMSO-d_6 del BODIPY 7

Después de haber resuelto la estructura de este compuesto y observar que no era estable en disolución, se continuó trabajando con el producto menos polar de la reacción. Después de varias purificaciones por cromatografía en columna y al observar que la RMN ^1H no arrojaba los resultados esperados, se mandó a RMN ^{19}F y se observaron dos señales cuádruples, indicando la presencia de dos flúor diferentes (Figura 20).

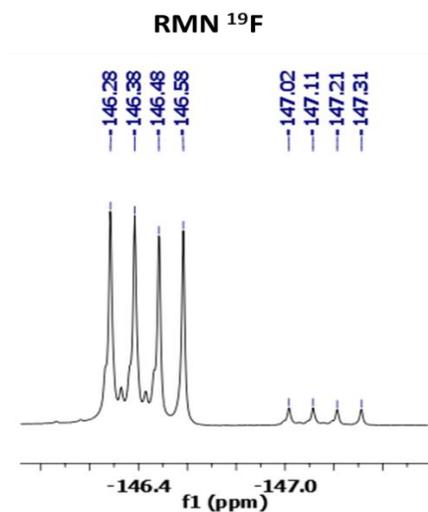
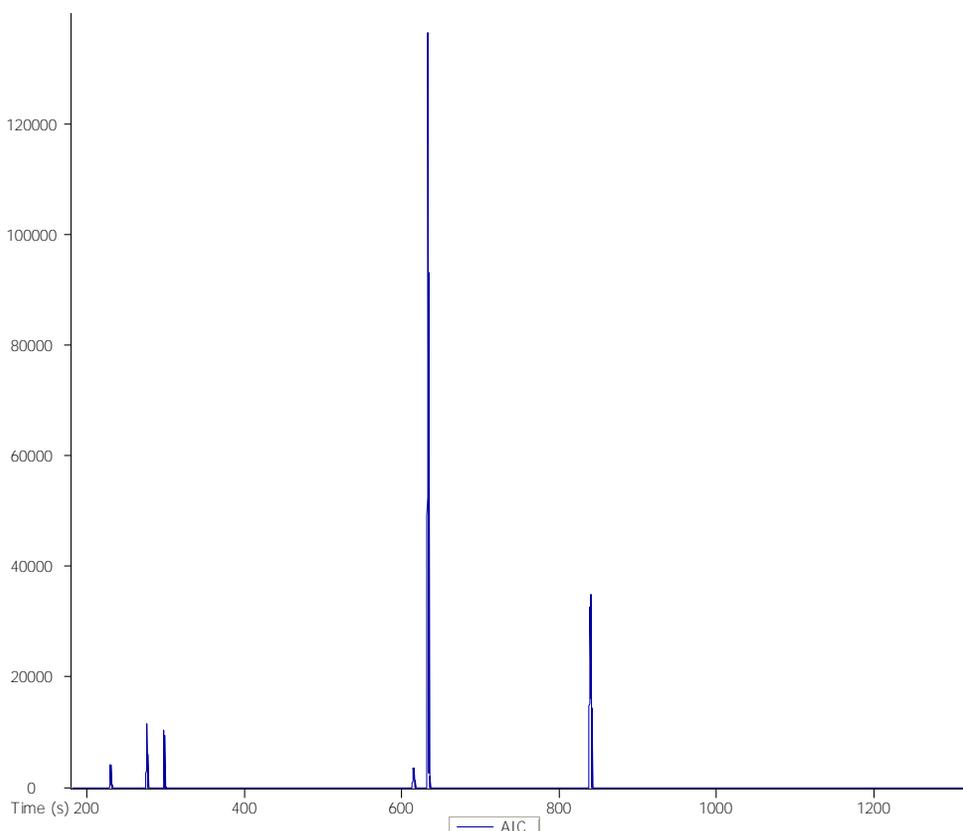


Figura 20. Espectro de RMN ^{19}F para el producto menos polar de la reacción

Debido a que no se observó la presencia de otro producto por cromatografía en columna, se realizó un estudio de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (Gráfica 1). Se observaron dos picos intensos en el cromatograma correspondiente con diferentes tiempos de retención, 633 s y 840 s, respectivamente.



Gráfica 1. Cromatograma del compuesto menos polar de la reacción de bromación

En los espectros de masas (Figura 21) se pudo observar que el primer pico tenía una masa de 432, lo cual correspondía con el peso molecular esperado para el BODIPY dibromado **6**, el segundo pico tuvo una masa de 510, lo cual concuerda con el peso molecular del BODIPY tribromado **5**.

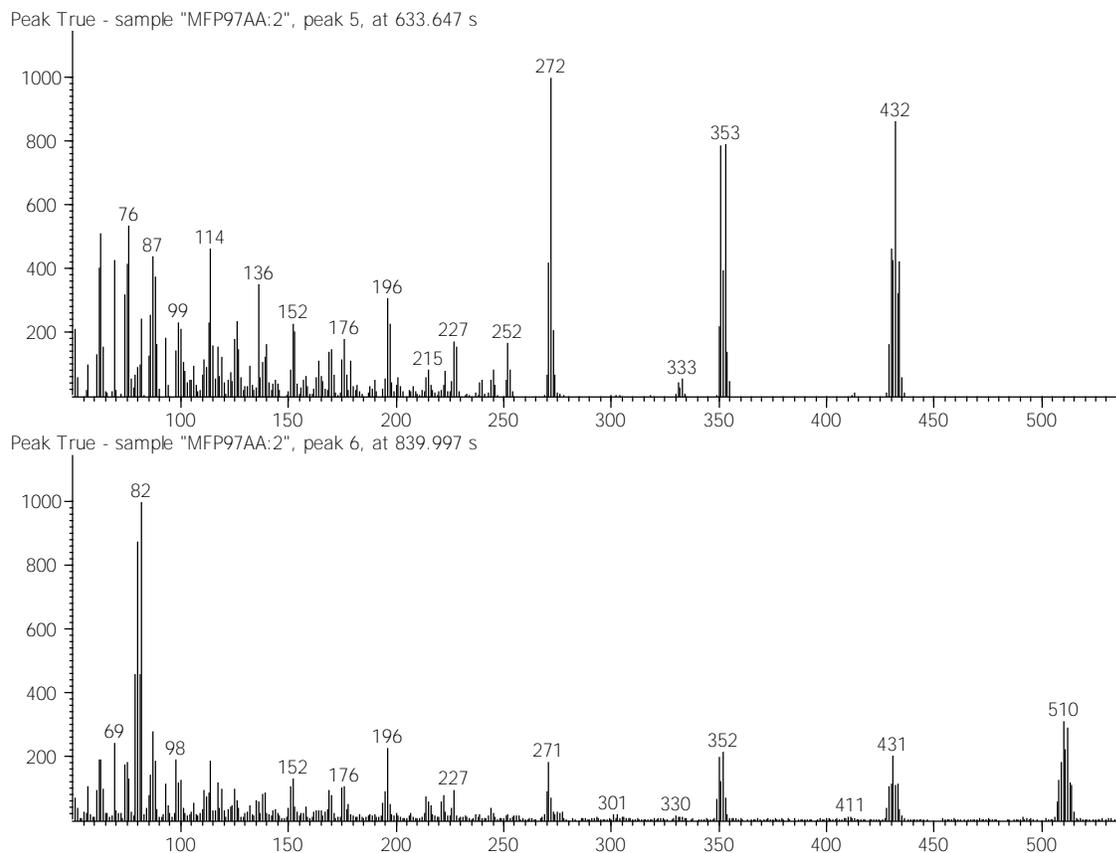


Figura 21. Espectrometría de masas de cada compuesto obtenido por CG.

Estos resultados demostraron que se obtuvo una mezcla de ambos compuestos en una proporción aproximada de 3:1, entre el BODIPY **6** y el BODIPY **5**, que no fue posible separarlos. La mezcla se obtuvo como un aceite de color verde metálico, soluble en CH_2Cl_2 , acetona, AcOEt y metanol. Presentó ligera fluorescencia bajo la luz UV.

Tratando de optimizar la reacción para la obtención del BODIPY **6** como producto principal, se repitió utilizando un equivalente de NBS. De igual manera se decidió hacer otra con cuatro equivalentes de NBS para ver si se lograba obtener el BODIPY **5** como producto mayoritario.

De la prueba con un equivalente se observaron también dos señales de flúor diferentes, lo que significa que se obtuvo una mezcla de dos BODIPYs, el BODIPY **2** y el BODIPY **6**, lo cual se corroboró por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Figura 22).

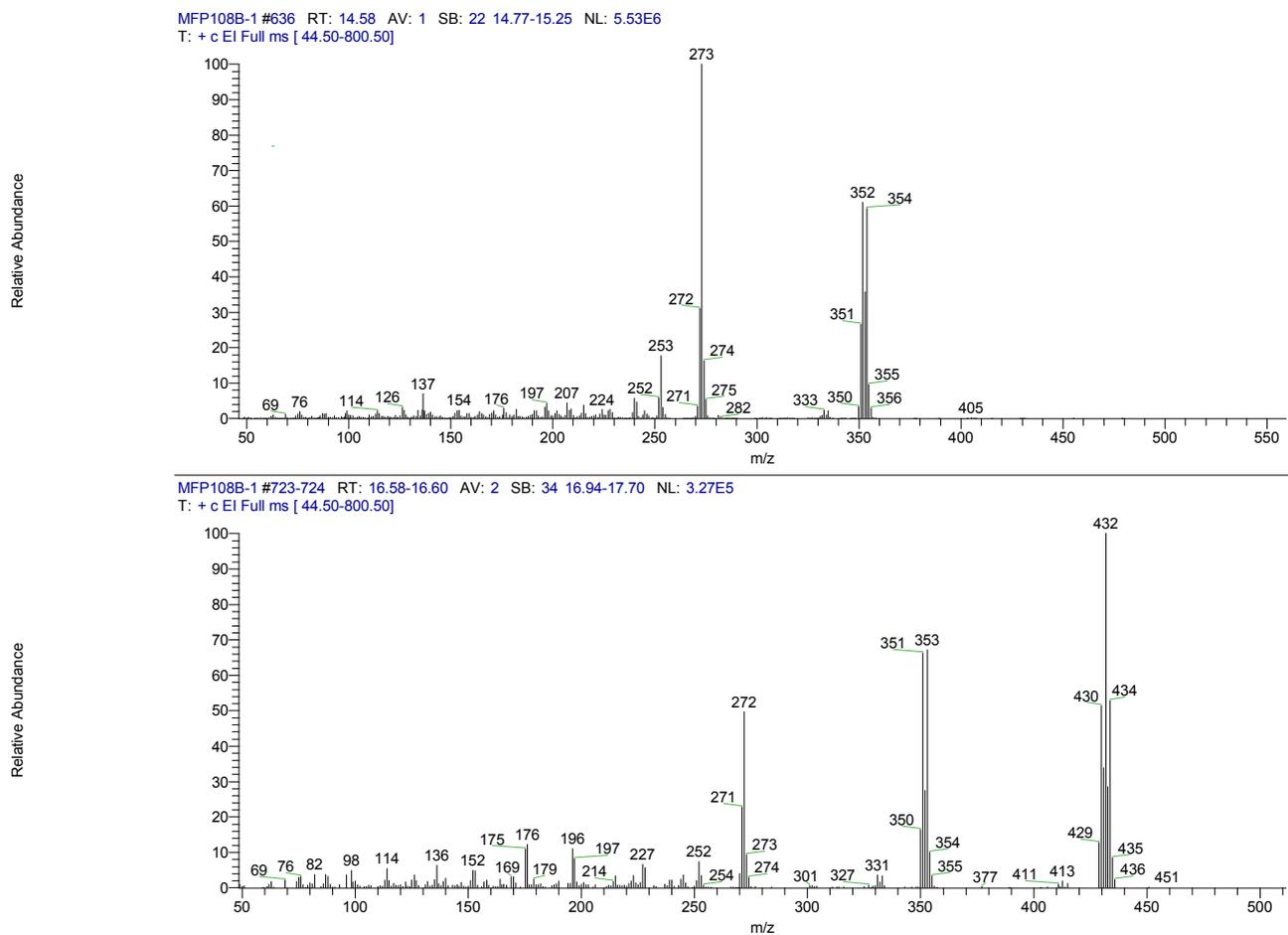
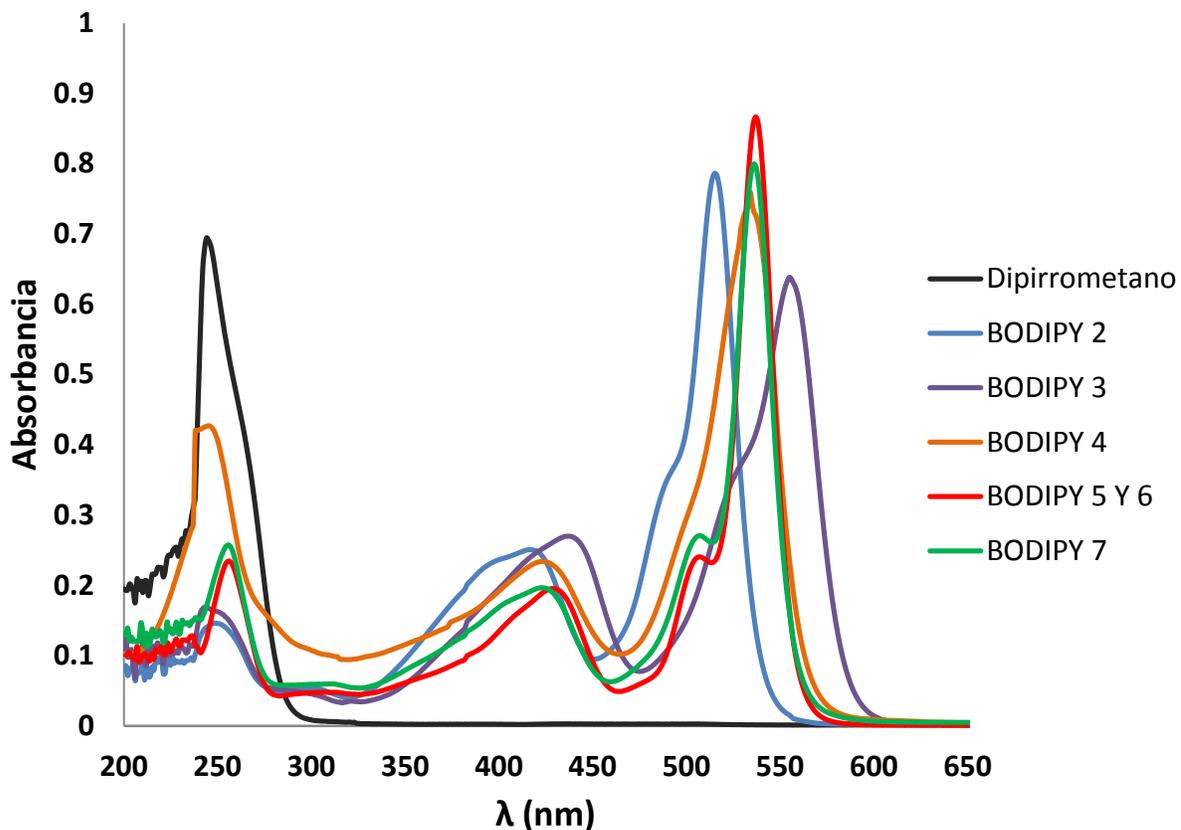


Figura 22. Espectrometría de masas de los BODIPYs **2** y **6** separados por cromatografía de gases.

A los BODIPYs obtenidos se les determinó su absorbancia en UV/Vis (Gráfica 2) y se compararon con la absorbancia máxima del dipirrometano. Tanto el dipirrometano **1a** como los BODIPYs **2**, **3**, **4** y **7** se lograron aislar, únicamente la curva en rojo corresponde a una absorbancia de la mezcla de los BODIPYs **5** y **6**.



Gráfica 2. Espectro de UV/Vis de los compuestos obtenidos.

Como se puede observar en la gráfica 2, el dipirrometano presentó una absorción máxima alrededor de $\lambda = 244$ nm, al compararlo con las absorbancias de los BODIPYs, se observa que hay un desplazamiento considerable en la longitud de onda, ya que todos absorben por arriba de 500 nm.

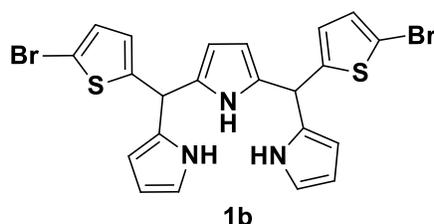
| Compuesto | Absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) |
|-------------------------|---------------------------------------|
| Dipirrometano 1a | 244.2 |
| BODIPY 2 | 515.3 |
| BODIPY 3 | 555.1 |
| BODIPY 4 | 534.1 |
| BODIPY 5 y 6 | 536.9 |
| BODIPY 7 | 536.2 |

Tabla 2. Absorbancias máximas de los compuestos obtenidos

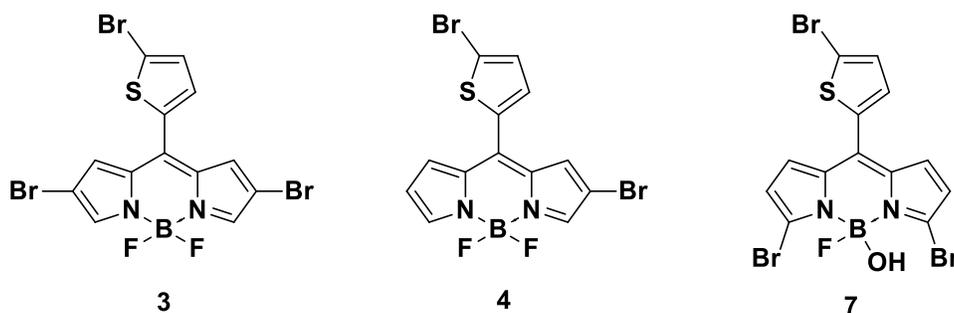
En la tabla 2 se encuentra la absorbancia máxima de cada compuesto, el BODIPY con la menor longitud de onda es el BODIPY **2**, mientras que para el BODIPY **3**, se observó que la longitud de onda incrementa, este desplazamiento batocrómico es muy favorable para que los compuestos sintetizados actúen como semiconductores en la fabricación de celdas solares, ya que se busca que presenten absorciones alrededor del infrarrojo cercano.

VIII. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis del precursor dipirrometano sustituido con un bromotiofeno en posición meso (**1a**). La reacción de obtención se optimizó hasta lograr rendimientos moderados utilizando TFA como catalizador y una proporción pirrol/aldehído (5:1) a 0°C.
- Se aisló y caracterizó el tripirrano **1b** obtenido como subproducto en la reacción de condensación en resina de intercambio iónico.



- Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de tres derivados bromados de BODIPYS **3**, **4** y **7** en rendimientos moderados.



- Al comparar la absorbancia máxima del dipirrometano precursor con los datos que se obtuvieron al medir las absorbancias de los derivados bromados de BODIPYs, se observó un cambio batocrómico entre el BODIPY **2** y los BODIPYs bromados, obteniendo un $\lambda_{\text{máx}} = 555.1$ nm para el BODIPY **3**.

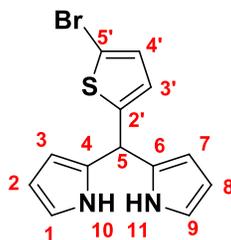
IX. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

-Instrumentación

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se determinaron con un espectrómetro VARIAN Unity Inova, las señales se encuentran reportadas en δ (ppm) referido al TMS. Los espectros de IR fueron realizados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 400 FT-IR/FT-FIR con accesorio de muestreo ATR universal, las señales se encuentran en número de onda ν (cm^{-1}). Para los espectros de absorción UV/Vis se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 2 y las gráficas se encuentran en absorción contra λ (nm). Para la espectrometría de masas (EM) se utilizó un espectrómetro de marca Thermo Electron modelo DFS (Double Focus Sector), se utilizó la técnica de detección de iones positivos por introducción directa de impacto electrónico (IE) y la separación por cromatografía de gases se llevó a cabo en el Trace GC Ultra.

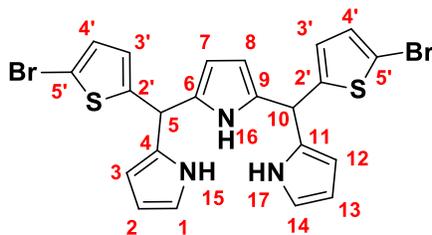
-Reactivos

Los reactivos que se utilizaron fueron comercialmente asequibles (Aldrich) y se utilizaron sin purificar: el 5-bromo-2-tiofencarboxaldehído, pirrol, ácido trifluoroacético (TFA), Resina de intercambio iónico Amberlite IR-120, N-bromosuccinimida (NBS), 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ), eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), trietilamina (Et_3N), ácido bromhídrico (HBr), nitrito de sodio (NaNO_2). La purificación de los productos se llevó a cabo con sílica gel de 70 – 230 mayas (0.063 – 0.200 mm).

-Técnicas experimentales*Síntesis del meso-(5'-bromotiofen-2'-il)-dipirrometano (1a)*

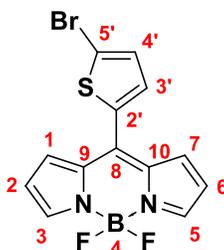
En un matraz de fondo redondo de 25 mL se colocó 5-bromotiofen-2-carboxaldehído (0.7 mL, 5.5 mmol), pirrol (2.0 mL, 27.6 mmol) en baño de hielo y agitación magnética. Posteriormente se adicionó TFA (70 μ L) y se agitó por 15 min. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al término de la misma se evaporó el disolvente. El crudo de reacción se disolvió en AcOEt (15 mL) y se lavó con H₂O (3 x 10 mL). El extracto orgánico final se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación por cromatografía en columna con sílica gel usando un sistema de elución hexano/éter (95:5) permitió obtener el compuesto **1a** como un sólido verde (0.68 g, 40 %). Punto de fusión (hexano/éter): 90 – 92 °C. FTIR-ATR (ν , cm⁻¹): 3384, 3104, 3070, 3040, 2970, 2507, 1754, 1670, 1606, 1559, 1427, 1254, 1088, 1025, 965, 769, 729, 551. UV/Vis (λ , nm): 244.2. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 7.94 (br, 2H, H-10,11), 6.88 (d, J = 3.8 Hz, 1H, H-4'), 6.72 (td, J = 2.7, 1.6 Hz, 2H, H-1,9), 6.65 (dd, J = 3.7, 1.0 Hz, 1H, H-3'), 6.17 (dd, J = 6.0, 2.7 Hz, 2H, H-2,8), 6.04 (dddd, J = 3.6, 2.6, 1.5, 0.9 Hz, 2H, H-3,7), 5.63 (s, 1H, H-5). RMN ¹³C [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 147.4, 131.1, 129.4, 125.8, 117.7, 111.1, 108.6, 107.3, 39.4.

Síntesis del 5,10-di-(5'-bromotiofen-2'-il)-tripirrano (1b)



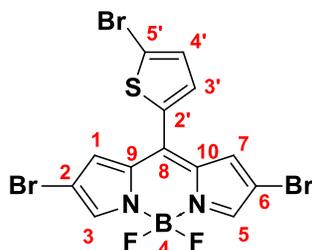
En un matraz de fondo redondo de 50 mL se colocó 5-bromotiofen-2-carboxaldehído (1.86 mL, 14.9 mmol) y pirrol (11 mL, 155 mmol). Se adicionó la resina Amberlite IR-120 (2 g) y se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente por 20 horas. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al término de la reacción, se evaporó el disolvente. La purificación por cromatografía en columna con sílica gel usando un sistema de elución hexano/éter (9:1) permitió obtener el compuesto **1b** como un sólido negro (0.58 g, 14%). Punto de fusión (hexano/éter): 107 – 108 °C. FTIR-ATR (ν , cm^{-1}): 3385, 3359, 3104, 1559, 1427, 1255, 1088, 1026, 965, 729, 559, 551. UV/Vis (λ , nm): 244.2. RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.97 (s, 2H, H-15,17), 7.80 (s, 1H, H-16), 6.89 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H, H-4'), 6.70 (td, $J = 2.7, 1.6$ Hz, 2H, H-1,14), 6.59 (dt, $J = 3.7, 0.9$ Hz, 2H, H-3'), 6.15 (dd, $J = 6.0, 2.7$ Hz, 2H, H-2,13), 5.99 (m, 2H, H-3,12), 5.94 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H, H-7,8), 5.55 (s, 2H, H-5,10). RMN ^{13}C [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 147.3, 131.3, 130.8, 129.4, 125.7, 117.7, 111.2, 108.6, 107.6, 107.3, 39.5. EM (IE): 547 (M^+), 160

Síntesis del 4,4-difluoro-8-(5'-bromotiofen-2'-il)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (2)



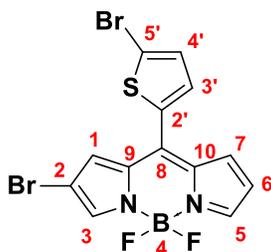
En un matraz de fondo redondo de 100 mL se colocó una disolución del dipirrometano **1a** (0.50 g, 1.6 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a la cual se adicionó DDQ (0.37 g, 1.6 mmol) bajo agitación magnética por una hora. Posteriormente se adicionó BF₃·Et₂O (8 mL, 63 mmol) seguido de Et₃N (9.1 mL, 65 mmol) en agitación magnética por 40 min. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al término de la misma, se diluyó la mezcla de reacción con metanol (30 mL) y se evaporó el disolvente. La purificación por cromatografía en columna de sílica gel utilizando un sistema de elución hexano/acetona (95:5) permitió obtener el compuesto **2** como un sólido cristalino color verde metálico (0.318 g, 55%). Punto de fusión (hexano/acetona): 108-109 °C. FTIR-ATR (ν , cm⁻¹): 3105, 1543, 1410, 1385, 1263, 1118, 1077, 965, 768, 729. UV/Vis (λ , nm): 515.2. RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 7.94 (br, 2H, H-3,5), 7.31 (d, J = 4.2 Hz, 1H, H-4'), 7.26 – 7.23 (m, 3H, H-1, 7, 3'), 6.59 (d, J = 6.6 Hz, 2H, H-2, 6). RMN ¹³C [400 MHz, CDCl₃] (δ , ppm): 144.3, 135.8, 134.1, 133.1, 131.3, 131.2, 119.2, 118.8, 118.8. EM (IE): 352 (M⁺), 273

Síntesis del 2,6-dibromo-8-(5'-bromotiofen-2'-il)-BODIPY (3)



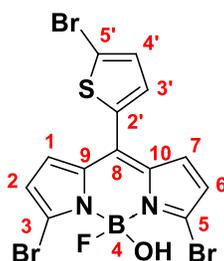
En un matraz de fondo redondo de 50 mL se colocó el BODIPY **2** (50 mg, 0.14 mmol) junto con CH₃CN (30 mL) en agitación magnética. Se adicionó NaNO₂ (5% en mol) y posteriormente el HBr (26 µL, 3 mmol) con atmósfera de oxígeno en agitación constante. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al cabo de 2.5 horas, la mezcla de reacción se diluyó en AcOEt (20 mL) y se lavó con NaCl_{sat} (3 X 10 mL). El extracto orgánico final se secó con Na₂SO₄ anhidro y se evaporó el disolvente. La purificación por cromatografía en columna de sílica gel utilizando un sistema de elución hexano/acetona (99.8:0.2), permitió obtener el compuesto **3** como un sólido cristalino color dorado (7 mg, 9%). Punto de fusión (hexano/acetona): 166 - 167 °C. FTIR-ATR (ν , cm⁻¹): 2962, 1257, 1080, 1009, 787. UV/Vis (λ , nm): 555. RMN ¹H [400 MHz, acetona-d₆] (δ , ppm): 7.97 (s, 2H, H-3,5), 7.61 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-4'), 7.44 (s, 2H, H-1,7), 7.39 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H-3'). RMN ¹³C [400 MHz, acetona-d₆] (δ , ppm) 144.2, 138.7, 135.8, 134.7, 133.7, 132.6, 131.6, 120.6, 107.0. EM (IE): 510 (M⁺), 431, 350, 271

Síntesis del 2-bromo-8-(5'-bromotiofen-2'-il)-BODIPY (**4**)



La síntesis del compuesto **4** se realizó con el mismo procedimiento descrito para el BODIPY **3**. La purificación mediante cromatografía en columna de sílica gel usando un sistema de elución hexano/acetona (99.8:0.2) permitió la obtención del BODIPY **4** como un sólido cristalino color dorado (31 mg, 48%). Punto de fusión (hexano/acetona): 179 – 180 °C. FTIR-ATR (ν , cm^{-1}): 3118, 2928, 1531, 1474, 1401, 1355, 1253, 1232, 1082, 1049, 1024, 964. UV/Vis (λ , nm): 534. RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.99 (s, 1H, H-5), 7.78 (s, 1H, H-3), 7.33 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H-4'), 7.32 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H-7), 7.27 – 7.25 (m, 1H, H-3'), 7.21 (s, 1H, H-1), 6.64 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H-6). RMN ^{13}C [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 146.2, 142.4, 137.6, 135.4, 134.4, 133.5, 133.3, 132.7, 131.5, 129.9, 120.0, 119.8, 106.3. EMAR (ESI-TOF) Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BN}_2\text{FSBr}_2$: 410.8768, encontrado: 410.8771, error 0.7514 ppm.

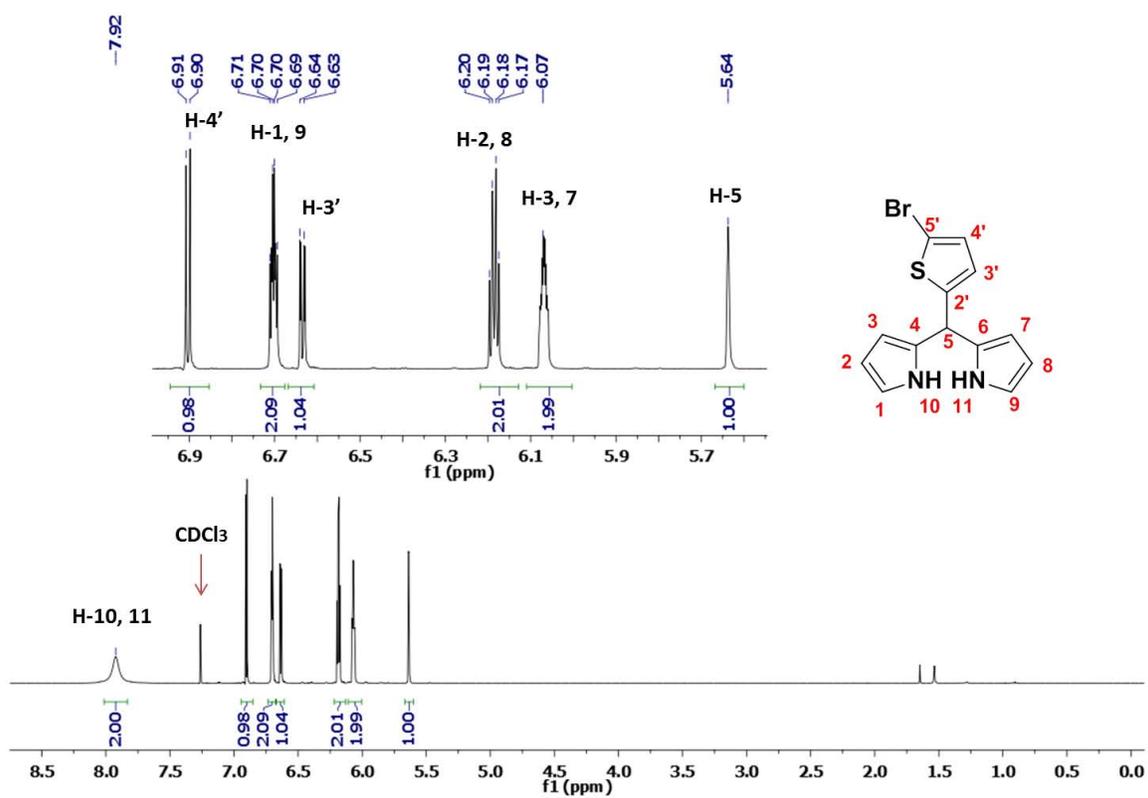
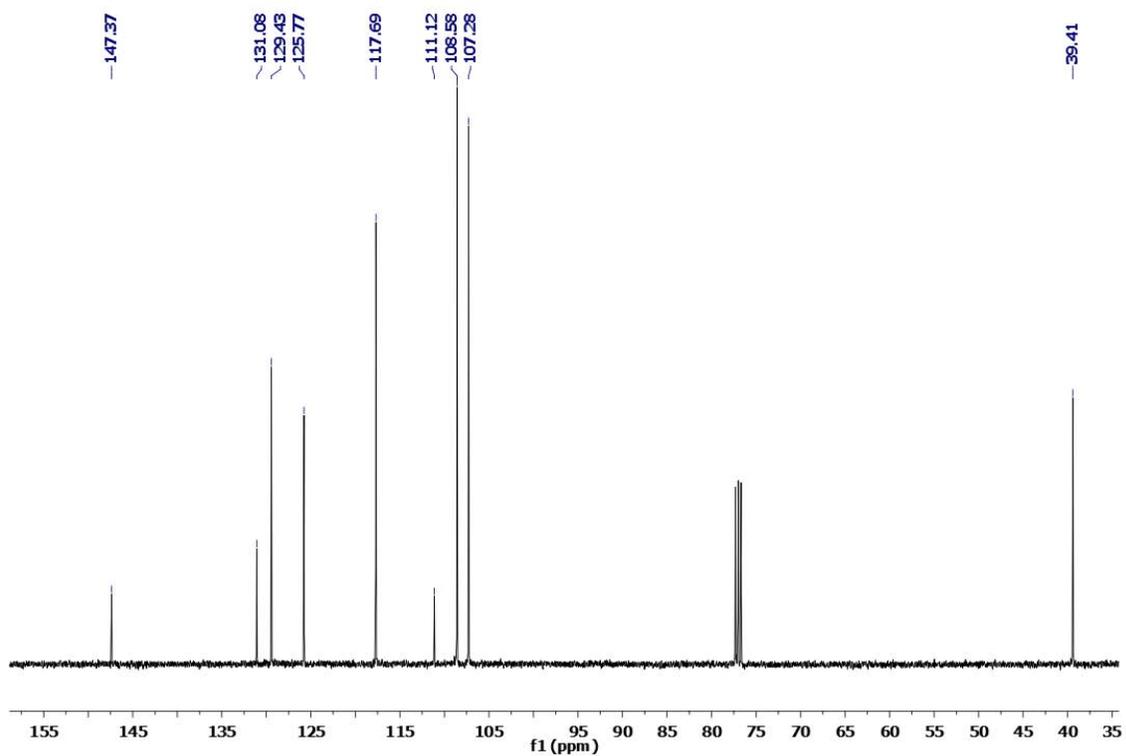
Síntesis del 3,5-dibromo-4-fluoro-4-hidroxi-8-(5'-bromotiofen-2'-il)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno (**7**)

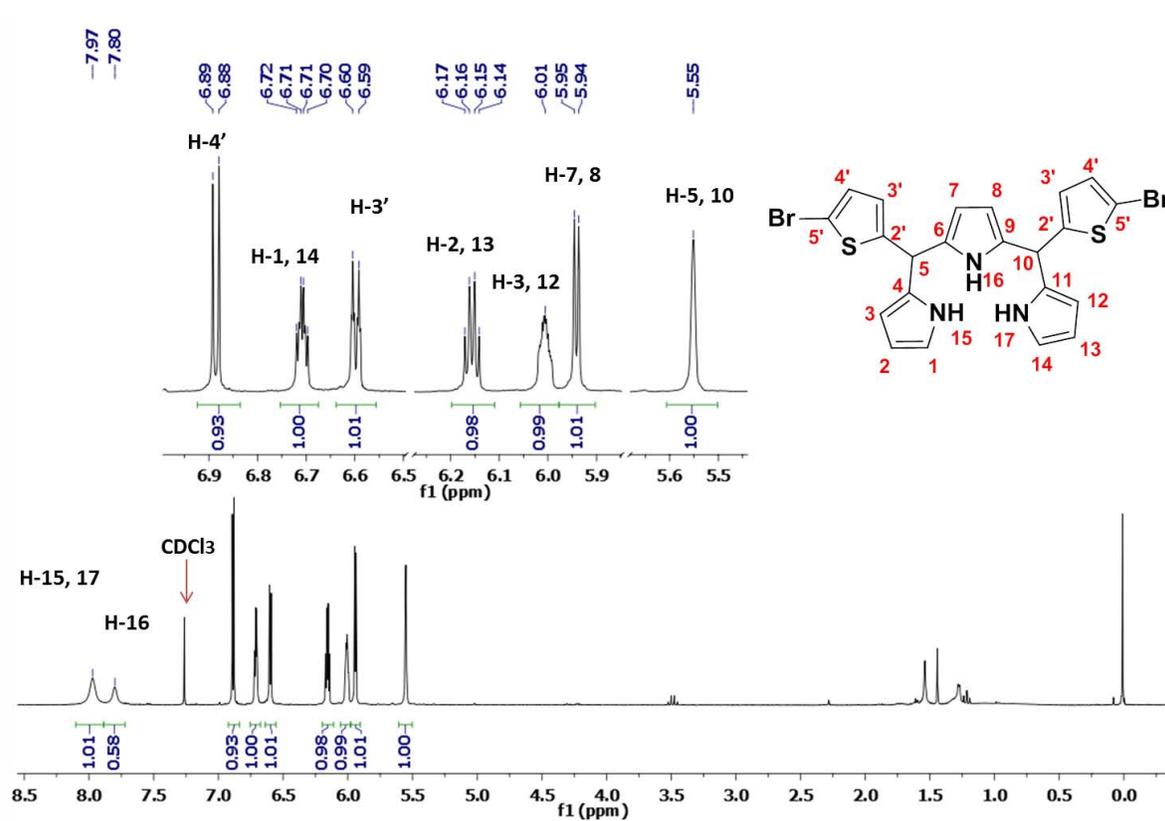
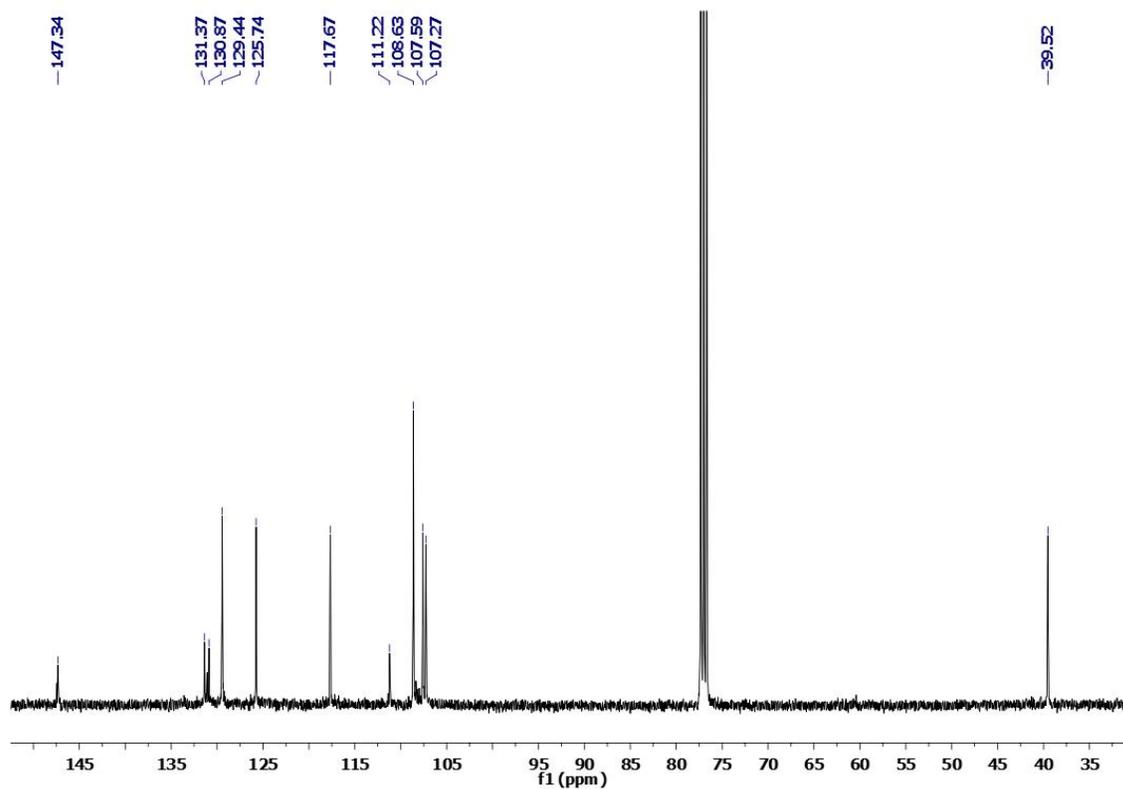


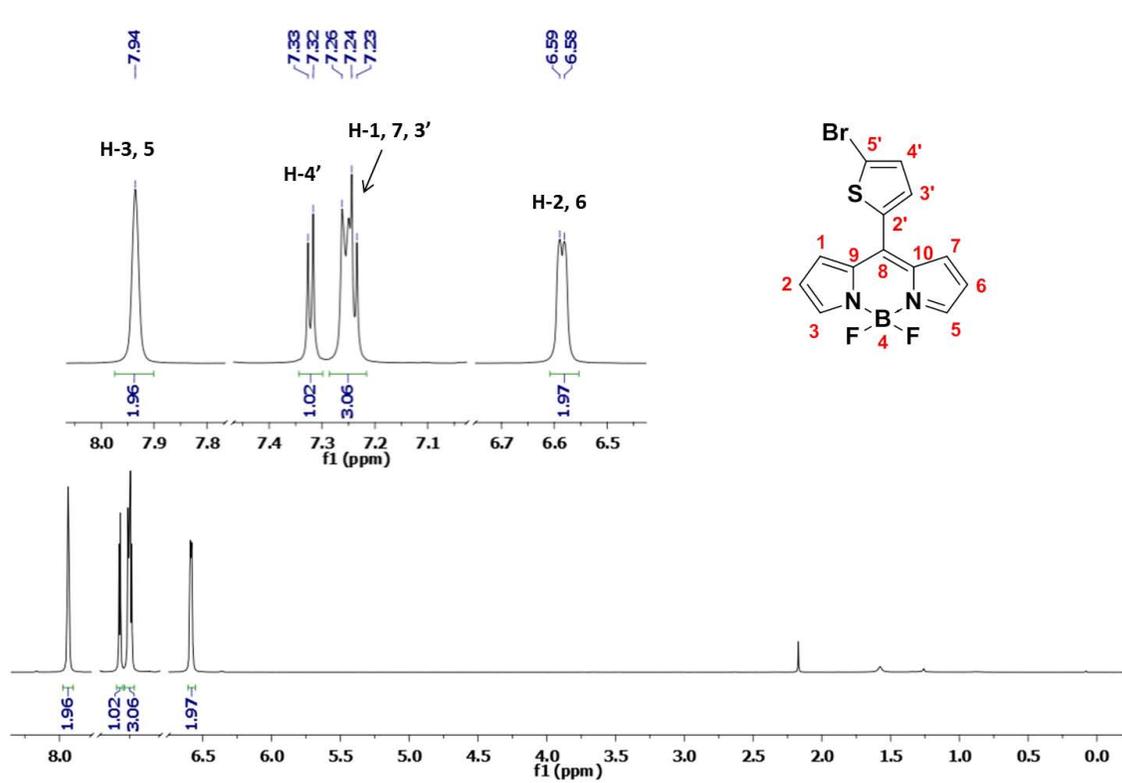
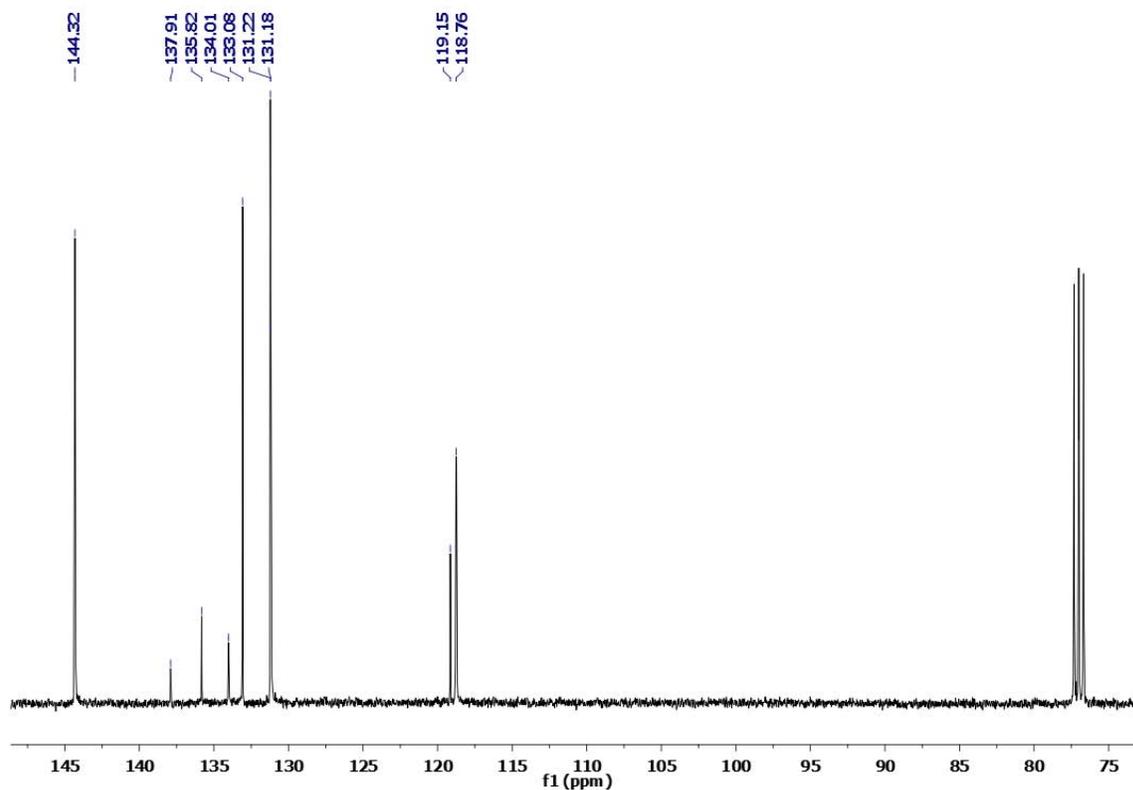
En un matraz de fondo redondo de 100 mL se colocó el dipirrometano **1a** (0.5 g, 1.6 mmol) en THF seco (15 mL) bajo atmosfera de nitrógeno y baño de hielo

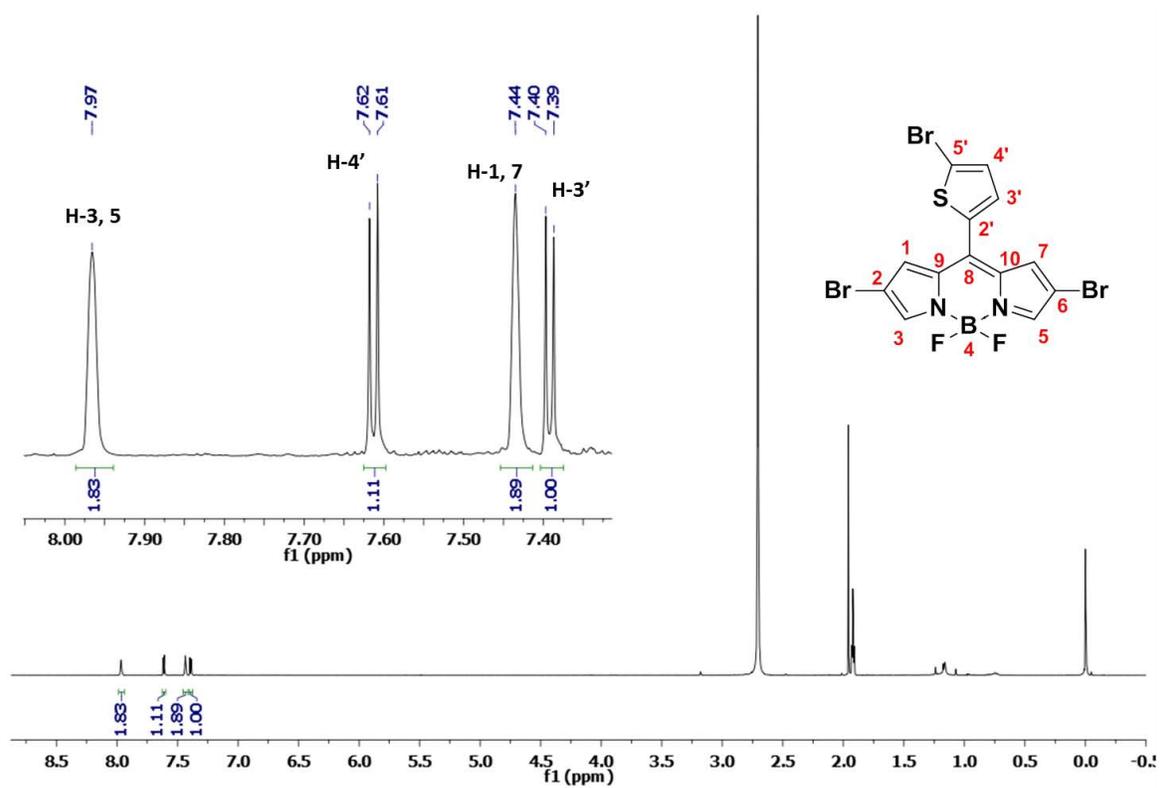
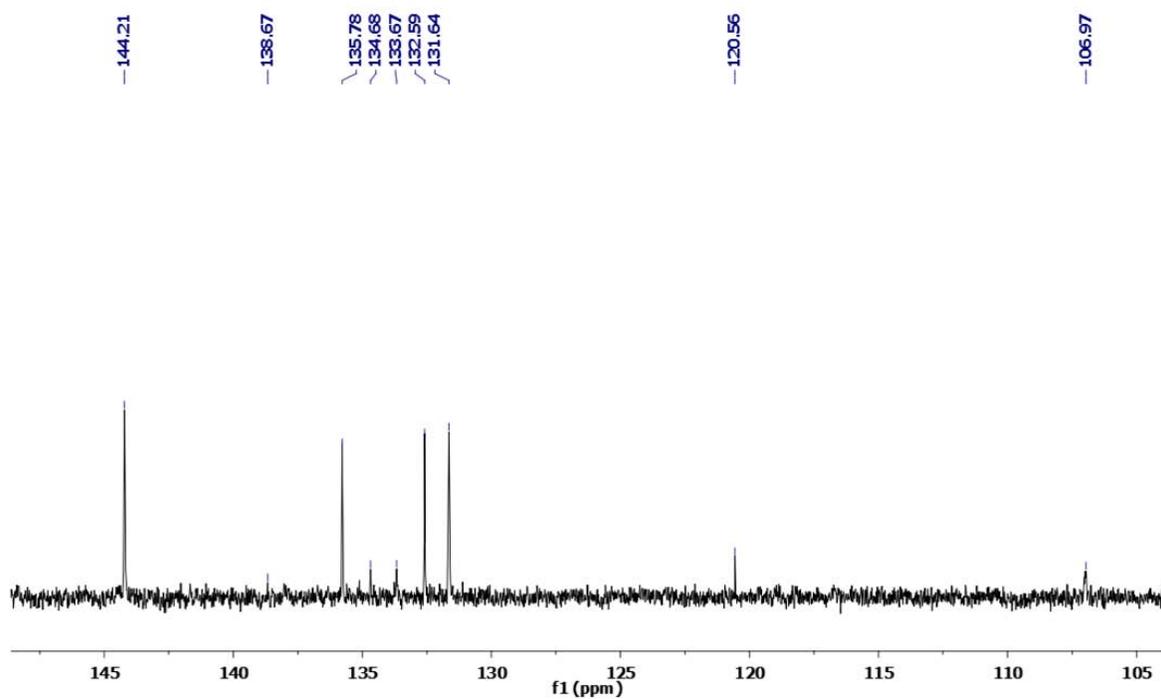
seco/acetona. En un segundo matraz se colocó NBS (0.6 g, 3.25 mmol) en THF seco (10 mL) bajo las mismas condiciones. La disolución de NBS en THF se transfirió al matraz que contenía el compuesto **1a** bajo agitación magnética durante 1 hora. Posteriormente la mezcla de reacción se pasó por una columna de sílica gel usando CH_2Cl_2 (50 mL) como sistema de elución y el eluato colectado se evaporó hasta concentrar. Una vez hecho esto se adicionó DDQ (0.37 g, 1.62 mmol) en agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente. Después de 1 hora de reacción, se agregó $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1 mL, 8 mmol) y al cabo de 10 minutos se hizo la adición de Et_3N (0.7 mL, 5 mmol) bajo agitación magnética por 1 hora a temperatura ambiente. Posterior a la hora de reacción se llevó a reflujo por 15 min. El seguimiento de la reacción se realizó mediante cromatografía en capa fina. Al término de la reacción, la mezcla se diluyó en CH_2Cl_2 (50 mL) y se lavó con NaCl_{sat} (3 x 10 mL). El extracto orgánico final se secó con Na_2SO_4 anhidro y se evaporó a sequedad. La purificación del producto crudo se llevó a cabo por cromatografía en columna con sílica gel con un sistema de elución hexano/acetona (99:1) que permitió obtener el compuesto **7** como un aceite rojo (0.3 g, 33.3%). FTIR-ATR (ν , cm^{-1}): 3638, 3405, 2969, 2930, 1707, 1540, 1374, 1298, 1251, 1075, 967, 944. UV/Vis (λ , nm): 536. RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 7.22 – 7.18 (m, 2H, H-3',4'), 7.07 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H-2,6), 6.54 (d, J = 4.6 Hz, 2H, H-1,7). RMN ^{13}C [400 MHz, CDCl_3] (δ , ppm): 134.6, 134.5, 133.8, 132.7, 132.6, 131.1, 130.7, 122.8, 118.4. EMAR (ESI-TOF) Calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{BBr}_3\text{FN}_2\text{S}$: 488.7873, encontrado: 488.7877, error 0.3177 ppm

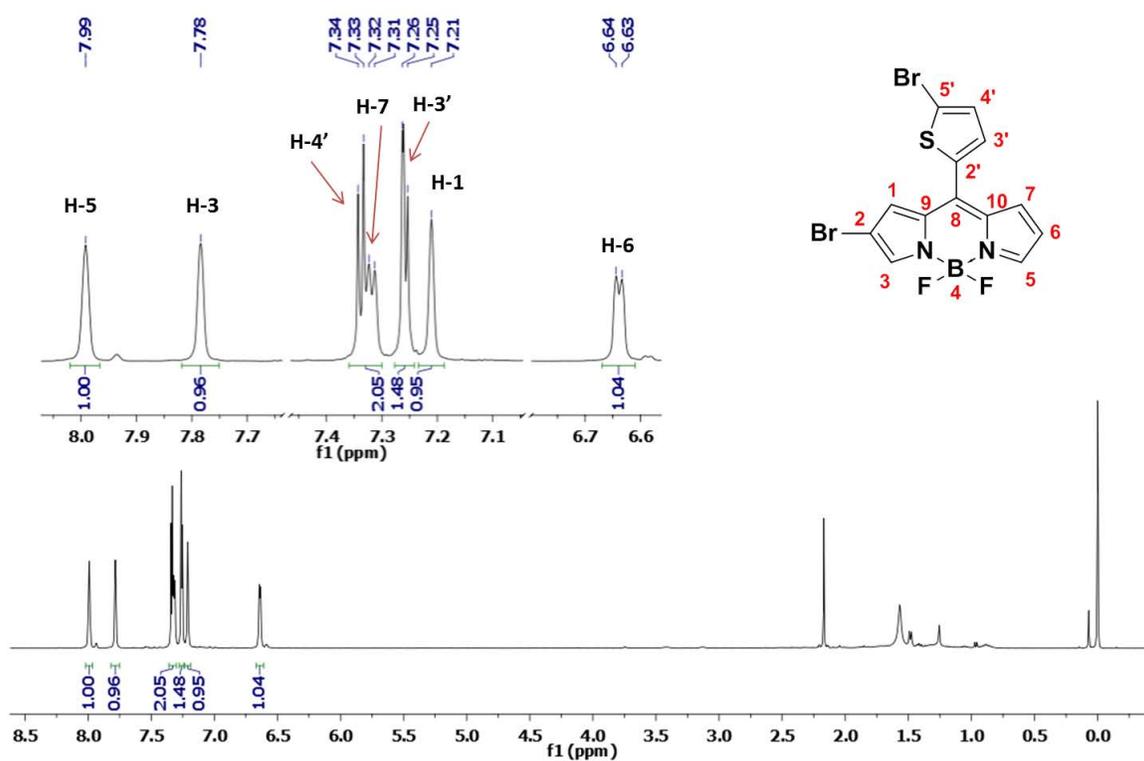
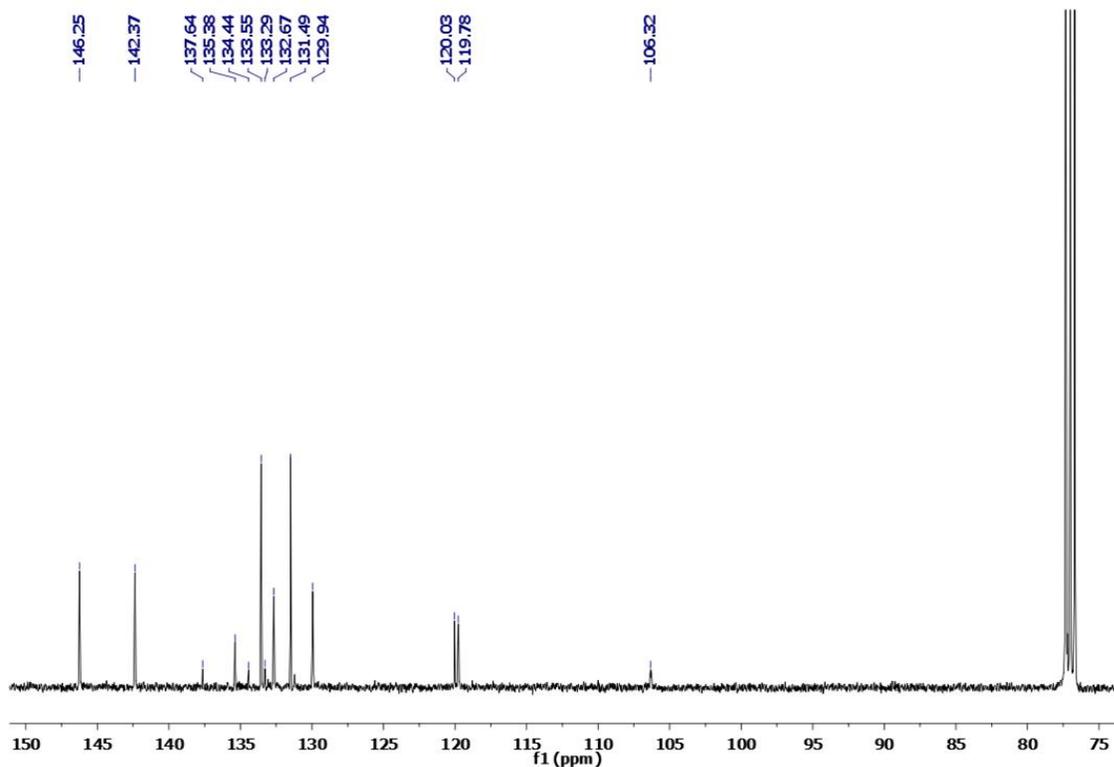
X. ANEXO

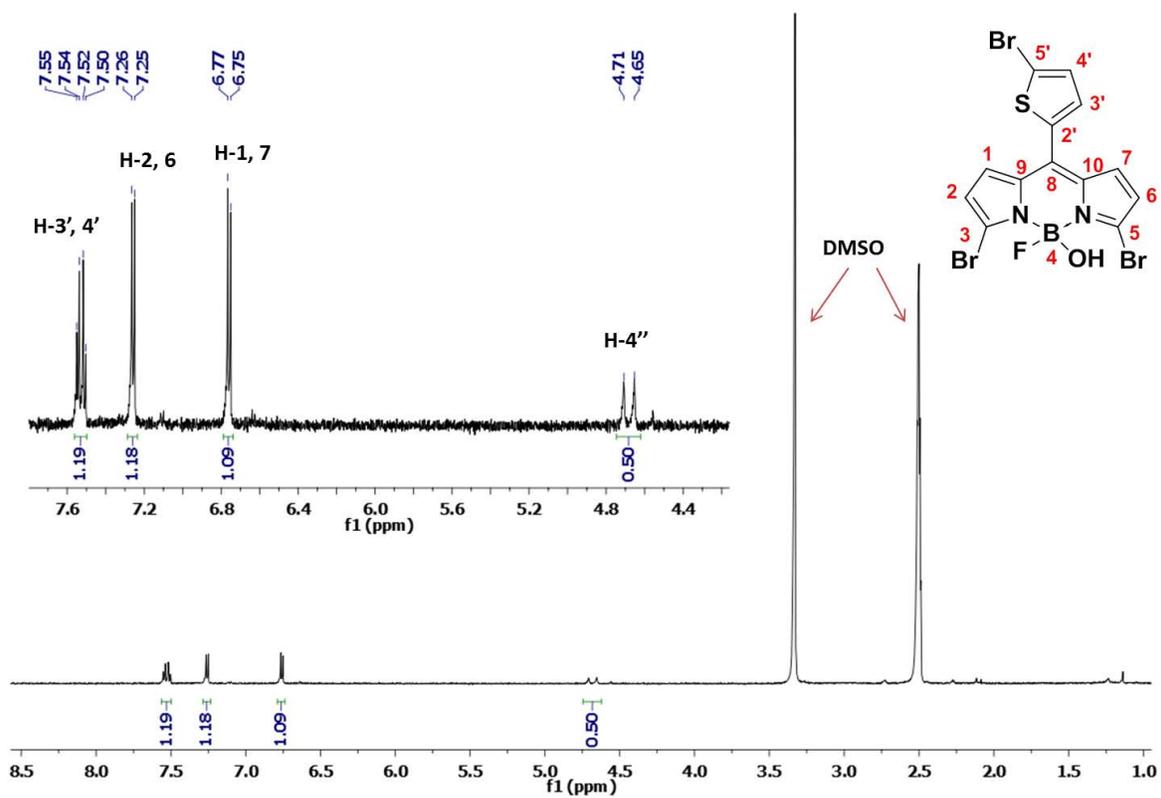
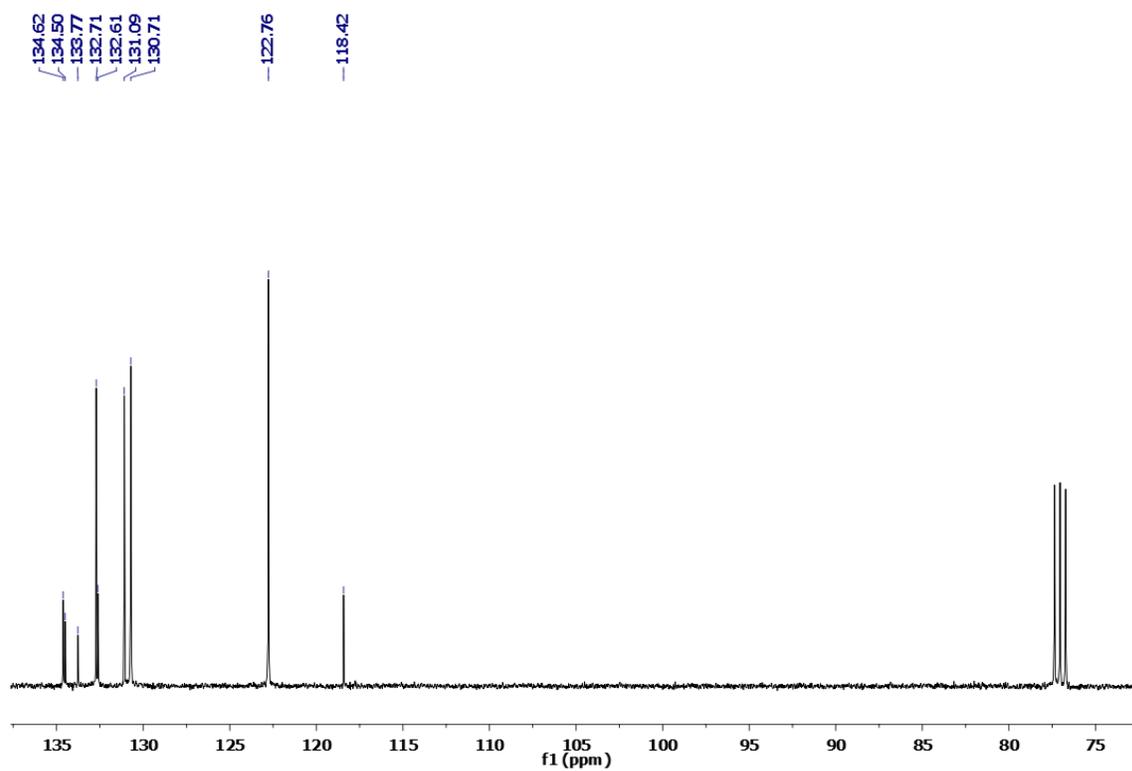
Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] del dipirrometano **1a**Espectro de RMN ^{13}C [400 MHz, CDCl_3] del dipirrometano **1a**

Espectro de RMN ¹H [400 MHz, CDCl₃] del tripirano **1b**Espectro de RMN ¹³C [400 MHz, CDCl₃] del tripirano **1b**

Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] del BODIPY 2Espectro de RMN ^{13}C [400 MHz, CDCl_3] del BODIPY 2

Espectro de RMN ^1H [400 MHz, acetona- d_6] del BODIPY 3Espectro de RMN ^{13}C [400 MHz, acetona- d_6] del BODIPY 3

Espectro de RMN ^1H [400 MHz, CDCl_3] del BODIPY 4Espectro de RMN ^{13}C [400 MHz, CDCl_3] del BODIPY 4

Espectro de RMN ¹H [400 MHz, DMSO-d₆] del BODIPY 7Espectro de RMN ¹³C [400 MHz, CDCl₃] del BODIPY 7

XI. Referencias

- (1) Luque, A. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 031301.
- (2) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (3) Subramaniyan, S.; Xin, H.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *44*, 6245–6248.
- (4) Singh, S. P.; Gayathri, T. *European J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 4689–4707.
- (5) Littler, B. J.; Miller, M. a; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391–1396.
- (6) Flint, D. L.; Fowler, R. L.; Lesaulnier, T. D.; Long, A. C.; O'Brien, A. Y.; Geier, G. R. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 553–563.
- (7) Ka, J.; Lee, C. *Tetrahedron* **2000**, *41*, 4609–4613.
- (8) Gryko, D. T.; Gryko, D.; Lee, C.-H. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3780–3789.
- (9) Khan, T. K.; Pissurlenkar, R. R. S.; Shaikh, M. S.; Ravikanth, M. J. *Organomet. Chem.* **2012**, *697*, 65–73.
- (10) Carcel, C. M.; Laha, J. K.; Loewe, R. S.; Thamyongkit, P.; Schweikart, K.; Misra, V.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Carolina, N. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6739–6750.
- (11) Singh, K.; Sharma, S.; Sharma, A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, *347*, 34–37.
- (12) Fan, D.; Taniguchi, M.; Yao, Z.; Dhanalekshmi, S.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10291–10302.
- (13) Tamaru, S.; Yu, L.; Youngblood, W. J.; Muthukumaran, K.; Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 765–777.
- (14) Treibs, A.; Kreuzer, F.-H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223.
- (15) Loudet, A.; Burgess, K. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- (16) Wagner, R. W.; Lindsey, J. S. *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1373–1380.
- (17) Shah, M.; Thangaraj, K.; Soong, M. L.; Wohlford, L. T.; Boyer, J. H.; Politzer, I. R.; Pavlopoulos, T. G. *Heteroat. Chem.* **1990**, *1*, 389.

- (18) Yogo, T.; Urano, Y.; Ishitsuka, Y.; Maniwa, F.; Nagano, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12162–12163.
- (19) Jiao, L.; Pang, W.; Zhou, J.; Wei, Y.; Mu, X.; Bai, G.; Hao, E. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9988–9996.
- (20) Ortiz, M. J.; Agarrabeitia, A. R.; Duran-Sampedro, G.; Bañuelos Prieto, J.; Lopez, T. A.; Massad, W.; Montejano, H.; García, N.; Lopez Arbeloa, I. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 1153–1162.
- (21) Li, P.; Wang, L.; Li, H. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8633–8640.
- (22) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168.
- (23) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- (24) Ulrich, G.; Ziesel, R.; Harriman, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 1184–1201.
- (25) Kolemen, S.; Bozdemir, O. A.; Cakmak, Y.; Barin, G.; Erten-Ela, S.; Marszalek, M.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Akkaya, E. U. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 949.
- (26) Bergström, F.; Mikhalyov, I.; Hägglöf, P.; Wortmann, R.; Ny, T.; Johansson, L. B. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 196–204.
- (27) Karolin, J.; Nyz, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7801–7806.
- (28) Burghart, A.; Kim, H.; Welch, M. B.; Thoresen, L. H.; Reibenspies, J.; Burgess, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7813–7819.
- (29) Ziesel, R.; Ulrich, G.; Harriman, A. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496.
- (30) Poirel, A.; De Nicola, A.; Retailleau, P.; Ziesel, R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7512–7525.
- (31) Boldyrev, I. a.; Zhai, X.; Momsen, M. M.; Brockman, H. L.; Brown, R. E.; Molotkovsky, J. G. *J. Lipid Res.* **2007**, *48*, 1518–1532.
- (32) Ekmekci, Z.; Yilmaz, M. D.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 461–464.
- (33) Baruah, M.; Qin, W.; Basarić, N.; De Borggraeve, W. M.; Boens, N. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4152–4157.
- (34) Guo, H.; Jing, Y.; Yuan, X.; Ji, S.; Zhao, J.; Li, X.; Kan, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 3844–3853.

- (35) Benniston, A. C.; Copley, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4124–4131.
- (36) Kamkaew, A.; Lim, S. H.; Lee, H. B.; Kiew, L. V.; Chung, L. Y.; Burgess, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77–88.
- (37) McCusker, C.; Carroll, J. B.; Rotello, V. M. *Chem. Commun. (Camb)*. **2005**, *1*, 996–998.
- (38) Mueller, T.; Gresser, R.; Leo, K.; Riede, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *99*, 176–181.
- (39) Fritts, C. *Van Nostrands Engineering Magazine* *32*. 1885, pp. 388–395.
- (40) Tamasi, M. J. L. *Celdas Solares para Uso Espacial : Optimización de Procesos y Caracterización*, Universidad Nacional de General San Martín, 2003, pp. 2–10.
- (41) Fthenakis, A. A. and V. *Third Generation Photovoltaics*; Fthenakis, V., Ed.; InTech, 2012.
- (42) Gregg, B. a.; Hanna, M. C. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3605.
- (43) Erten-Ela, S.; Yilmaz, M. D.; Icli, B.; Dede, Y.; Icli, S.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3299–3302.
- (44) Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 33–36.
- (45) Gregg, B. A. *MRS Bull.* **2011**, *30*, 20–22.
- (46) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovoltaics* **2012**, *20*, 12–20.
- (47) Gasquet, H. L. *Conversión de la Luz Solar en Energía Eléctrica Manual Teórico y Práctico sobre los Sistemas Fotovoltaicos*; Solartronic: México, 2004; Vol. 52.
- (48) Gurevich; Lira, Y. y G. M. M. *Fenómenos de contacto y sus aplicaciones en celdas solares*; Fondo de Cultura Economica, 2013.
- (49) Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 125–146.

- (50) Salinas, J. F.; Maldonado, J. L.; Ramos-Ortíz, G.; Rodríguez, M.; Meneses-Nava, M. A.; Barbosa-García, O.; Santillan, R.; Farfán, N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 595–601.
- (51) Salto, C.; Salinas, J. F.; Maldonado, J. L.; Ramos-Ortíz, G.; Rodríguez, M.; Meneses-Nava, M. A.; Barbosa-García, O.; Del Oso, J. A.; Ortiz-Gutiérrez, M. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 2412–2416.
- (52) Popere, B. C.; Pelle, A. M. Della; Thayumanavan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *44*, 4767–4776.
- (53) You, J. M.; Jeong, H.; Seo, H.; Jeon, S. *Sensors Actuators, B Chem.* **2010**, *146*, 160–164.
- (54) Tanaka, T.; Kitano, M.; Hayashi, S.; Aratani, N.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2694–2697.
- (55) Lager, E.; Liu, J.; Tang, B. Z. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2053–2058.